

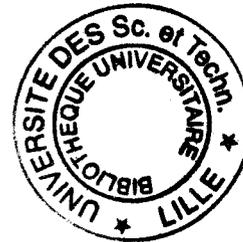
T

juin 2000 5861

50376
1997
47

N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

discipline :

Lasers, Molécules, Rayonnements Atmosphériques

par

Thierry TAUNAY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE LA PHOTOSENSIBILITE DE VERRES ET DE FIBRES DOPES PAR DES IONS DE TERRE RARE OU PAR DE L'OXYDE DE GERMANIUM

Soutenue le 4 Février 1997 devant la commission d'examen :

D. DANGOISSE	Professeur, Université de Lille1	Président
B. JACQUIER	Directeur de Recherche au CNRS Université Claude-Bernard, Lyon	Rapporteur
M. MONERIE	Ingénieur en Chef, Lab/RIO/TSO CNET Lannion B	Rapporteur
P. CORDIER	Professeur, Université de Lille1	Examineur
B. POUMELLEC	Chargé de Recherche au CNRS Université de Paris-Sud, Orsay	Examineur
P. BERNAGE	Professeur, Université de Lille1	Co-Directeur de thèse
P. NIAY	Professeur, Université de Lille1	Co-Directeur de thèse

PLAN DU MEMOIRE DE THESE

CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE II

DESCRIPTIONS DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II-A : INTRODUCTION

II-B : INSCRIPTION DES RESEAUX DE BRAGG DANS LES FIBRES ET VERRES DOPES

II-B-1 : Montage interférométrique à miroir plan

II-B-2 : Montage utilisant un masque de phase

II-C : MESURE DES VARIATIONS D'INDICE PHOTOINDUITES LORS DE LA PHOTOINSCRIPTION DES RESEAUX

III-C-1 : Méthodes utilisées pour mesurer les variations d'indice photoinduites dans les fibres

III-C-1-1 : Principe des mesures

III-C-1-2 : Montages expérimentaux utilisés pour déterminer les caractéristiques spectrales des réseaux de Bragg inscrits dans des fibres optiques

II-C-2 : Méthode utilisée pour mesurer les variations d'indice photoinduites dans le coeur des préformes ou dans les verres

II-C-2-1 : Principe des mesures

II-C-2-2 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'efficacité de diffraction de réseaux de Bragg inscrits dans le coeur des préformes ou dans les verres.

II-D : CHARGEMENT DES FIBRES OU DES LAMES DE PREFORME EN HYDROGENE MOLECULAIRE A HAUTE PRESSION

II-D-1: Méthodologie

II-D-2: Dispositif expérimental

II-E : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES POUR DETERMINER L'ORIGINE DE LA PHOTOSENSIBILITE DANS LES VERRES ET FIBRES DOPES PAR DES IONS DE TERRE RARE

II-E-1 : Montage utilisé pour mesurer les variations du coefficient d'absorption en fonction du temps d'insolation

II-E-1-1 : Principe de la méthode de mesure

II-E-1-2 : Montage optique utilisé pour la mesure de $\Delta\alpha(\lambda)$ dans les fibres optiques - Domaine spectral étudié : 400 nm - 800 nm

II-E-1-3 : Montage utilisé pour la mesure de $\alpha(\lambda)$ ($D(\lambda)$) et de $\Delta\alpha(\lambda)$ dans des lames minces - Domaine spectral étudié : 200 nm - 400 nm

II-E-2 : Enregistrement de spectres d'excitation et de réflexion dans le VUV (domaine spectral étudié : 100 nm - 300 nm) - Dispositifs expérimentaux

II-E-2-1 : Introduction - Objectif de l'étude

II-E-2-2 - Description des éléments constitutifs du dispositif expérimental.

II-E-2-3 - Protocole expérimental d'enregistrement des spectres.

II-E-3 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser l'état de surface de verres massifs dans lesquels des réseaux ont été inscrits.

II-E-3-1 : Le microscope à champ de force atomique: présentation et mode de fonctionnement

II-E-3-2 : Profilométrie optique : Microscope à balayage de phase.

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE D'EFFETS PHOTOREFRACTIFS DANS DES VERRES ET FIBRES DE COMPOSITIONS VARIEES NE CONTENANT PAS D'OXYDE DE GERMANIUM

III-A. INTRODUCTION

III-B. PHOTOSENSIBILISATION DE VERRES OU FIBRES FLUORES PAR DOPAGE EN IONS CERIUM

III-B-1 Caractéristiques des verres et fibres fluorés utilisés dans l'étude :

III-B-2 Mise en évidence d'un effet photoréfractif dans des verres en ZBLAN dopés par des ions cérium

III-B-3 Optimisation de la photosensibilité des verres ZBLAN dopés par du cérium en fonction des conditions expérimentales : fluence par impulsion, longueur d'onde du laser de pompe, concentration en ions cérium.

III-B-4 Recherche d'un effet photoréfractif dans des verres fluorés de composition variée

III-B-5 Relevé de dynamiques d'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres fluorées de composition ZBLALi

III-B-6 Etude de la permanence de réseaux de Bragg inscrits dans des fibres en ZBLALi dopées par des ions cérium.

III-B-6-a : Etude de l'évolution temporelle de la puissance seuil d'un laser à fibre en ZBLALi dont la cavité est fermée par un réseau de Bragg et un miroir diélectrique.

III-B-6-b Tests de vieillissement accéléré de réseaux de Bragg inscrits dans des fibres en ZBLALi dopées par du cérium.

III-B-7 : Conclusion :

III-C: PHOTOSENSIBILISATION DE FIBRES ALUMINOSILICATES DOPEES AVEC DES IONS DE TERRE RARE PAR CHARGEMENT DES FIBRES EN HYDROGENE.

III-C-1 : Introduction

III-C-2 : Caractéristiques des fibres aluminosilicates utilisées dans l'étude

III-C-3 : Etude préliminaire de la photosensibilité de la fibre FPA527Ce non chargée en hydrogène

III-C-4 : Mise en évidence de l'augmentation de la photosensibilité de la fibre aluminosilicate FPA 527Ce par chargement avec de l'hydrogène moléculaire à haute pression - Optimisation des paramètres de l'inscription

III-C-5 : Essais d'inscription de réseaux dans une fibre aluminosilicate chargée en hydrogène. Le coeur de la fibre n'est pas codopé par des ions de terre rare

III-C-6 : Mise en évidence d'une photosensibilisation de fibres aluminosilicates codopées par des ions terbium, thulium ou erbium sous l'effet du chargement de la fibre avec de l'hydrogène.

III-C-6-a : Etude de la photosensibilité des fibres aluminosilicates dopées par des ions terbium

III-C-6-b : Etude de la photosensibilité des fibres aluminosilicates dopées par des ions thulium et erbium

III-C-7 : Etude de la permanence des réseaux photoinscrits dans des fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare

III-C-7-1 : Etude de la stabilité des réseaux à température ambiante

III-C-7-1-a : Etude de la permanence de la photosensibilité dans la fibre FPA527Ce - Influence des conditions d'inscriptions

III-C-7-1-b : Etude de la permanence de la photosensibilité dans la fibre FA496Tb - Influence des conditions d'inscriptions

III-C-7-1-c: Etude de la permanence de la photosensibilité dans les fibres FPA488Er et FPA601Tm

III-C-7-2 : Vieillissement accéléré de réseaux inscrits dans les fibres aluminosilicates codopées par des ions de terre rare: destruction thermique isochrone

III-C-7-2-a : Objectifs de l'étude :

III-C-7-2-b : Méthodologie :

III-C-7-2-c : Expériences

III-C-7-2-d : Résultats

III-C-8 : Conclusions

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE

DES MECANISMES

DE LA PHOTOSENSIBILITE DE TYPE IIA

IV- A : INTRODUCTION

IV-B : DYNAMIQUES D'INSCRIPTIONS DE RESEAUX DE BRAGG DANS DES PREFORMES GERMANOSILICATES ET LES FIBRES CORRESPONDANTES

IV-B-1: Objectif de l'étude

IV-B-2: Méthodologie

IV-B-3 : Résultats des expériences d'inscription

IV-C-3: Discussion

IV-C: INFLUENCE D'UNE ELONGATION DE LA FIBRE SUR LES DYNAMIQUES DE FORMATION DES RESEAUX DE TYPE I ET DE TYPE IIA

IV-C-1: « Bragg inscriptions within strained monomode high NA germania doped-fibres : Part I experimentation »

IV-C-2 Recherche d'une photosensibilité de type IIA dans les fibres aluminosilicates dopées par des ions cérium

IV-D: CONCLUSION DE L'ETUDE

CHAPITRE V :

ETUDE DE LA CONTRIBUTION DES MECANISMES DE LA PHOTOLENSIBILITE DANS LES VERRES ET FIBRES DOPES

V-A: INTRODUCTION

V-B : PRINCIPES PHYSIQUES DES MODELES UTILISES POUR RENDRE COMPTE DE LA PHOTOLENSIBILITE DES FIBRES ET VERRES ETUDIES DANS LE MEMOIRE.

V-B-1 - Le modèle des centres colorés

V-B-2 : Modèle de densification photoélastique

V-C: UTILISATION DE LA RELATION DE KRAMERS-KRONIG POUR DETERMINER LA CONTRIBUTION DES CENTRES COLORES AUX AMPLITUDES DE MODULATION D'INDICE CREEES DANS LES FIBRES OU VERRES DOPES

V-C-1 : Objectifs de l'étude et méthodologie

V-C-2: Dynamiques de formation de spectres d'excès de pertes dans des fibres ou verres dopés. Etude de ces dynamiques en fonction de différents paramètres.

V-C-2-a: Etude de l'effet d'une insolation ultraviolette sur la transparence entre 200 nm et 800 nm de verres et fibres fluorozirconates dopés par des ions cérium - Dynamiques d'excès de pertes et influence de la concentration des dopants.

V-C-2-b : Etude des dynamiques d'évolution de l'absorption induite dans des fibres et préformes aluminosilicates dopées par des ions de cérium. Le chargement en hydrogène de l'échantillon constitue le paramètre de l'étude.

V-C-2-c: Comparaison des dynamiques de formation de spectres d'excès de pertes dans le visible en cours d'insolation de fibres germanosilicates FPG2034 placées ou non sous traction

V-C-3 : Vers un calcul plus rigoureux de la contribution des centres colorés à l'amplitude de modulation d'indice créée en insolant la fibre par un champ de franges ultraviolettes : Application de la méthode dans le cas particulier des spectres d'excès de pertes relevés dans les fibres en ZBLALi ou les fibres aluminosilicates hydrogénées dopées par des ions de cérium.

V-C-3-a: Principe de la méthode

V-C-3-b: Exemples d'utilisation de la méthode

V-C-3-c: Discussion

V-C-4 : Conclusions de l'étude

V.D : EXAMEN DE L'ETAT DE SURFACE DE LAMES DE PREFORMES DANS LESQUELLES DES RESEAUX ONT ETE INSCRITS - MISE EN EVIDENCE D'UN PHENOMENE DE DENSIFICATION ASSOCIE A L'INSCRIPTION DES RESEAUX.

V.D.1 - Introduction

V-D-2 : Inspection de l'état de surface de lames en ZBLAN dans lesquelles des réseaux ont été inscrits

V-D-3 : Inspection de l'état de surface de lames aluminosilicates dopées par des ions de terres rares (terres rares = Ce, Tb) dans lesquelles des réseaux ont été inscrits - Effets de l'hydrogénation sur l'amplitude de la densification

V-D-4 : Comparaison entre les évolutions normalisées de l'amplitude de modulation d'indice et de la profondeur de la vallée des réseaux R4 et R5 au cours de cycles d'élévation thermique isochrones : les réseaux R4 et R5 ont été inscrits dans le coeur d'une lame à faces parallèles découpées dans une préforme aluminosilicate hydrogénée.

V-D-5 : Estimation de la contribution de densification et de l'effet photoélastique à modulation d'indice de réfraction créée par l'inscription des réseaux de Bragg dans les lames

V-E : CONCLUSION DU CHAPITRE V

CHAPITRE VI

CONCLUSION DU MEMOIRE DE THESE

ANNEXE A

Mise en évidence d'une photosensibilisation dans des fibres aluminosilicates dopées par des ions terbium par un chargement en hydrogène sous haute pression.

ANNEXE B

Expériences de spectroscopie d'absorption dans le domaine infra-rouge de fibres aluminosilicates dopées par des ions cérium

Résultats préliminaires

ANNEXE C

Expériences de spectroscopie d'excitation dans l'ultraviolet du vide dans des préformes germanosilicates

Résultats préliminaires

ANNEXE D

Attribution des bandes d'absorptions photoinduites par l'insolation ultraviolette dans les verres et fibres aluminosilicates et fluorozirconates dopés par des ions cérium

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'indice de réfraction d'un verre de silice exposé à une radiation électromagnétique peut être modifié de façon permanente à condition que l'insolation soit réalisée dans des conditions expérimentales convenablement choisies. La variation d'indice constitue la signature de la photosensibilité du verre [1].

Cet effet a été mis en évidence pour la première fois en 1978 dans une fibre germanosilicate par le groupe de K.O. Hill [2]. En 1989, G. Meltz et al ont proposé une méthode simple d'inscription de réseaux dans les fibres germanosilicates [3]: la méthode holographique, qui consiste à insoler latéralement le coeur de la fibre, au travers de la gaine, par un champ de franges ultraviolettes.

Les variations d'indice obtenues (quelques 10^{-4}) dans l'expérience originale, permettaient d'envisager des applications variées dans les domaines des communications optiques, des lasers à fibre ou des capteurs. De ce fait, une activité de recherche intense s'est développée dans les nombreux laboratoires concernés par ces sujets. Une partie importante des travaux a été consacrée à l'étude des mécanismes de la photosensibilité. En effet, l'origine physique des changements d'indice restait inexplicée et de nombreuses questions se posaient sur la stabilité de la photosensibilité et sur les moyens à mettre en oeuvre pour en augmenter l'ordre de grandeur. La méthode d'inscription de G. Meltz et al. permettait d'aborder cette étude sans pour autant avoir recours, pour mesurer les changements d'indice photoinduits, à l'usage de méthodes interférométriques: l'amplitude de la modulation d'indice photoinduite peut se déduire simplement de la mesure de la réflectivité des réseaux.

De ce fait, la photosensibilité d'une fibre (ou d'un verre) se définit le plus souvent par la donnée de l'amplitude de modulation maximale obtenue lors de l'inscription de réseaux fabriqués dans des conditions expérimentales qui sont à chaque fois précisées. A défaut d'une normalisation rigoureuse de ces conditions la plupart de ces auteurs choisissent d'indiquer l'amplitude maximale de modulation obtenue dans des conditions raisonnables d'insolation (durée de l'insolation < 1 heure, fluence ou irradiance respectivement inférieures à 400 mJ/cm^2 ou à 100 W/cm^2). Nous suivons cette démarche dans ce mémoire.

Une autre avancée significative dans le domaine de la photosensibilité a été publiée en mars 1993 par P.J. Lemaire et al [4]. Ces chercheurs ont montré qu'il est possible d'augmenter la photosensibilité des fibres germanosilicates par environ deux ordres de grandeur, à condition de faire diffuser dans le coeur de la fibre, préalablement à l'insolation, de l'hydrogène moléculaire sous haute pression ($P \approx 50 \text{ atm} - 500 \text{ atm}$). Grâce à ce procédé, il devenait possible de créer des modulations d'indice de plusieurs 10^{-3} dans des fibres à usage de télécommunication. Toutefois, les mécanismes de l'augmentation de cette photosensibilité restaient là encore non complètement élucidés.

A mon arrivée au L.D.M.P. en septembre 1993, il m'a été proposé d'étudier les mécanismes de la photosensibilité des verres. A cette époque, la plupart des travaux sur ce sujet faisaient référence à des fibres ou à des verres en silicate dopé à l'oxyde de germanium. Seules quelques publications traitaient de la photosensibilité de verres ou de fibres silicates codopés par des éléments autres que l'oxyde de germanium : des verres multicomposants dopés par divers ions de terres rares (Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) [5][6], des fibres aluminosilicates codopées par des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} ou par des ions Ce^{3+} [7][8], des guides en silice dopée par de l'oxyde de titane [9] ou des guides borosilicates fabriqués par échange ionique ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$) et préinsolés par un rayonnement gamma [10]. Cependant l'amplitude des modulations d'indice obtenue avec ces matériaux, le plus souvent inférieur à 10^{-4} , les rendait peu compétitifs par comparaison avec les verres germanosilicates.

L'examen de la bibliographie nous a amené à nous poser un certain nombre de questions. En premier lieu, nous nous sommes demandés si la photosensibilité constitue une propriété générale partagée par d'autres types de verres. Pour apporter un élément de réponse à cette question, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'étude des verres et fibres fluorés de composition ZBLAN, HBLAN et ZBLALi. Ce choix s'explique par l'intérêt que présentent ces matériaux du point de vue des télécommunications et du fonctionnement de lasers à fibre mais aussi pour des motifs plus fondamentaux exposés plus en détail dans le chapitre III de ce mémoire. Nous avons ensuite cherché à établir si le procédé d'augmentation de la photosensibilité des verres germanosilicates par diffusion d'hydrogène s'applique à d'autres types de verre que les verres germanosilicates. La réponse à cette question n'était pas triviale. En effet P.J. Lemaire et al. ont attribué l'augmentation de la photosensibilité à une réaction photochimique entre l'hydrogène moléculaire et tous les atomes de germanium insérés dans la matrice silicate [4]. Nous avons décidé de nous

consacrer à l'étude de la photosensibilisation par hydrogénation de verres et fibres aluminosilicates codopés par des ions de terre rare. Les raisons de ce choix particulier sont explicitées dans le chapitre III du mémoire.

Les expériences d'inscription de réseaux dans des fibres fluorées ou dans les fibres alumino-silicates ont montré que les dynamiques de croissance sont monotones en fonction de la durée de l'insolation. Ce comportement s'avère différent de celui qui est relevé dans des fibres germanosilicates fortement dopées à l'oxyde de germanium. En effet, en 1993, les chercheurs du laboratoire ont montré pour la première fois que des dynamiques de croissance complexes peuvent apparaître dans ces fibres [11]. Un modèle phénoménologique qui suppose la coexistence de deux types de photosensibilité a été élaboré afin de rendre compte de ce comportement. Dans ce modèle la photosensibilité de type I conduit à une variation positive de l'indice, la photosensibilité de type IIA à une diminution de l'indice. Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette différence en étudiant plus en détail les conditions d'apparition des réseaux de type II A dans les fibres germanosilicates. Nous nous sommes intéressés au paramètre particulier que constitue l'état de tension axiale de la fibre. Le choix de ce paramètre résulte d'une comparaison entre les dynamiques d'inscription de réseaux dans des lames à faces parallèles découpées dans des préformes et dans des fibres tirées de ces préformes.

Nos expériences ont permis de mettre en évidence la photosensibilité de nouveaux types de verre. Pour étudier l'origine des changements d'indice photoinduits, nous avons procédé par analogie avec les travaux précédemment réalisés sur les verres et fibres germanosilicates. D'une façon générale, la forme différenciée de la relation de Lorenz-Lorentz nous enseigne que tout changement d'indice résulte d'un changement de la polarisabilité du milieu et le cas échéant d'un changement de densité du matériau [12].

La relation d'inversion de Kramers-Kronig permet de calculer le changement d'indice du matériau à une longueur d'onde donnée à partir des variations photoinduites du coefficient d'absorption. Cette relation a été largement utilisée lors des études réalisées dans les verres germanosilicates [13] [14]. Son utilisation constitue une étape initiale indispensable et fournit une explication de nature phénoménologique au phénomène de photosensibilité. Elle nécessite d'enregistrer des spectres d'excès de pertes dans un domaine spectral aussi large que possible. Nous avons systématiquement effectué ce type d'analyse avec les verres fluorés et les verres aluminosilicates. Nous avons toutefois

montré que son utilisation pour rendre compte des modulations d'indice créées lors de l'inscription de réseaux de Bragg nécessitent des précautions particulières¹.

Le modèle de densification des verres germanosilicates sous l'effet de l'insolation a été proposé dès 1990 [15]. Cette suggestion résulte d'expériences réalisées en 1986 par C. Fiori et R.A.B. Devine [16]. Ces auteurs ont montré qu'un film de silice pure se densifie sous l'effet d'une insolation par une radiation issue d'un laser à KrF ($\lambda_p=248$ nm). C. Fiori et R.A.B. Devine ont émis l'hypothèse selon laquelle la densification provient d'une modification photoinduite de l'ordre à courte distance. Cette explication de nature microscopique n'a toutefois pas été étayée par d'autres expériences. Les premières mises en évidence du phénomène de densification dans les verres germanosilicates ont été effectuées indépendamment par P. Cordier et al. et B. Poumellec et al. en 1994 [17][18]. B. Poumellec et al. ont à cette époque proposé un modèle de «densification photoélastique» qui permet de calculer la variation d'indice correspondant aux changements d'état créés dans des lames de préformes germanosilicates par l'inscription du réseau [19]. Le modèle prend en compte les contributions apportées par la modification de la densité et par le changement de polarisabilité qui résulte de l'effet photoélastique. Nous avons de ce fait utilisé ces travaux en cherchant à établir si les inscriptions de réseaux dans les verres fluorés ou dans les verres aluminosilicates codopés par des ions de terre rare provoquent des phénomènes de densification analogues à ceux observés dans les verres germanosilicates. Nous avons utilisé le modèle de «densification photoélastique» (lorsque les observations se sont révélées concluantes) pour estimer la part qui revient à ce type de mécanisme dans l'explication de la photosensibilité des verres faisant l'objet de notre étude.

Le mémoire est organisé de la façon suivante

Dans le chapitre II, nous effectuons une description générale des différents montages expérimentaux utilisés dans nos travaux : bancs d'inscription de réseaux dans des fibres et des lames de préforme, moyens spectroscopiques mis en oeuvre pour les caractériser, dispositif employé pour charger les fibres et les verres en hydrogène moléculaire, moyens de spectroscopie ou de microscopie utilisés pour procéder à l'étude des mécanismes de la photosensibilité de ces verres. Nous discutons également des principes et des limitations des différentes méthodes de mesure utilisées.

¹ Une étude similaire a été effectuée par B. Leconte dans le cas particulier de fibres germanosilicates

Le chapitre III est consacré à la présentation des expériences destinées à mettre en évidence la photosensibilité des verres et fibres fluorés ou aluminosilicates codopés par des ions de terre rare. Les résultats des tests de vieillissement accéléré des réseaux photoinscrits dans ces matériaux sont également présentés.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'effet d'une contrainte axiale, appliquée sur la fibre, sur la dynamique d'inscription de réseaux dans des fibres germanosilicates fortement dopées à l'oxyde de germanium. Cette étude résulte de résultats d'inscription de réseaux dans des lames à faces parallèles découpées dans des préformes fortement dopées à l'oxyde de germanium que nous présentons dans la première partie de ce chapitre. L'aspect monotone des dynamiques d'inscription des réseaux inscrits dans ces préformes a suscité des expériences nouvelles d'inscription de réseaux dans des fibres germanosilicates mises en traction. Nous avons exposé les résultats de ces expériences sous la forme d'un article accepté pour publication. La dernière partie du chapitre est consacrée à la présentation d'expériences analogues effectuées dans des fibres aluminosilicates ou dans des fibres germanosilicates hydrogénées ou non.

Le chapitre V est relatif à nos travaux traitant de l'étude des mécanismes de la photosensibilité des fibres et verres présentés dans le chapitre III. Notre contribution sur ce sujet a, en premier lieu, porté sur l'enregistrement de spectres d'excès de pertes induits par insolation des différents échantillons dans lesquels une photosensibilité avait été mise en évidence. Ces spectres ont été enregistrés en fonction du temps d'insolation dans une gamme spectrale aussi étendue que possible en fonction des moyens dont dispose le laboratoire. Des expériences préliminaires ont également été effectuées au LURE à Orsay afin d'étendre la gamme spectrale analysée vers l'ultraviolet du vide. Des premiers résultats relatifs à des verres germanosilicates sont présentés dans l'annexe C. La relation de Kramers-Kronig a été utilisée selon le protocole mis au point au laboratoire de façon à estimer la contribution des variations du spectre d'absorption à la modulation d'indice. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'examen de la surface de lames et de préformes dans lesquelles des réseaux holographiques ont été inscrits. Ces examens ont été réalisés au moyen d'un microscope à champ de forces atomiques et d'un microscope à balayage de phase associé à un microscope optique. L'objectif poursuivi dans cette étude a consisté à rechercher si les phénomènes de densification observés dans les verres germanosilicates pouvaient être mis en évidence dans d'autres types de verres. Nous discutons ensuite des implications des différents résultats présentés dans le chapitre.

La conclusion du mémoire est présentée dans le chapitre VI.

Références du Chapitre I :

- [1]: K.O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D.C. Johnson
« Photosensitivity in optical fibers »
Ann. Rev. Mater. Sci., vol 23, p.125-157, (1993)
- [2]: K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson, B.S. Kawasaki
« Photosensitivity in optical fiber waveguides : application to reflection filter fabrication »
Appl. Phys. Lett., vol. 32, p. 647-649, (1978)
- [3]: G. Meltz, W.W. Morey, W.H. Glenn
« Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method »
Opt. Lett., vol. 14, N°15, p. 823-825, (1989)
- [4]: P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi, W.A. Reed
« High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity in GeO₂ doped optical fibers »
Elec. Lett., vol. 29, N° 13, p. 1191-1193, (1993)
- [5]: G.M. Williams, J.A. Ruller, E.J. Friebele
« Permanent photoinduced refractive index changes in rare earth doped glasses »
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 244, p. 59-64, Materials Research Society Ed., (1992)
- [6]: E.G. Behrens, R.C. Powell, D.H. Blackburn
« Characteristics of laser-induced gratings in Pr³⁺ and Eu³⁺-doped silicate glasses »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 7, N° 8, p. 1437-1444, (1990)
- [7]: K.O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D.C. Johnson, T.F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart, K. Oh
« Photosensitivity in Eu²⁺ :Al₂O₃-doped-core fiber : Preliminary results and application to mode converters »
OFC'91, PD 3-1, p. 14-17 (1991).

- [8]: M.M. Broer, R.L. Cone, J.R. Simpson
 « Ultraviolet-induced distributed-feedback gratings in Ce³⁺-doped silica optical fibers »
 Opt. Lett., vol. 16, N° 18, p. 1391-1393 (1991)
- [9]: Y. Hibino, M. Abe, T. Kominato, Y. Ohmori
 « Photoinduced refractive-index changes in TiO₂-doped silica optical waveguides on silicon substrate »
 Elec. Lett., vol. 27, N° 24, p. 2294-2295, (1991)
- [10]: J.E. Roman, K.A. Winick
 « Photowritten gratings in ion-exchanged glass waveguides »
 Opt. Lett., vol 18, N°10, p.808-810, (1993)
- [11]: M. Douay, W.X. Xie, E. Fertein, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, T. Georges
 « Behaviors of spectral transmissions of photorefractive filters written in germania doped fibers: writing and erasing experiments »
 in Photosensitivity and Self-Organization in Optical Fibers and Waveguides, F. Ouellette, Editor, Proc. SPIE 2044, p. 88-112, (1993)
- [12]: D. Barbier, M. Green, S.J. Madden
 « Waveguide fabrication for integrated optics by electron beam irradiation of silica »
 J. of Light. Tech., vol 9, N°6, p. 715-720, (1991)
- [13]: R.M. Atkins, P.J. Lemaire, T. Erdogan, V. Mizrahi
 « Mechanisms of enhanced UV photosensitivity via hydrogen loading in germanosilicate glasses »
 Elec. Lett., vol. 29, N° 14, p. 1234-1235, (1993)
- [14]: R.M. Atkins, V. Mizrahi, T. Erdogan
 « 248 nm induced vacuum UV spectral changes in optical fibre preform cores : support for a colour centre model of photosensitivity »
 Elec. Lett., vol. 29, N° 4, p. 385-387, (1993)

- [15]: J.P. Bernardin, N.M. Lawandy
«Dynamics of the formation of Bragg gratings in germanosilicate optical fibers»
Opt. Comm., vol 79, p. 194-199, (1990)
- [16]: C. Fiori, R.A.B. Devine
« Ultraviolet irradiation induced compaction and photobleaching in amorphous thermal SiO₂ »
Mat. Res. Soc. Symp., vol 61, p. 188-195, (1986)
- [17]: P. Cordier, J.C. Doukhan, E. Fertein, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, T. Georges
« TEM characterization of densification associated to Bragg grating inscription in a germanosilicate optical fibre preform »
Opt. Comm., vol 111, p. 269-276, (1994)
- [18]: B. Poumellec, P. Guenot, I. Riant, P. Sansonetti, P. Niay, P. Bernage, J.F. Bayon
«UV induced densification during Bragg grating inscription in Ge:Si O₂ preforms»
Opt. Mater., vol 3, p. 441-449 , (1995)
- [19]: B. Poumellec, P. Niay, M. Douay, J.F. Bayon
« The UV induced refractive index grating in Ge:SiO₂ preforms: additional CW experiments and the macroscopic origin of the change in index »
J. of Phys. D: Appl. Phys., vol 29, p. 1842-1856, (1996)

CHAPITRE II

DESCRIPTIONS DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II-A : INTRODUCTION

La photosensibilité des verres silicates est largement exploitée pour photoinscrire des composants à réseaux dans le coeur de fibres, dans des verres massifs ou dans des guides planaires [1], [2], [3]. Compte tenu de la diversité des composants réalisés de nombreuses méthodes spécifiques ont été mises au point pour les fabriquer et les caractériser. A mon arrivée au laboratoire un grand nombre de montages expérimentaux nécessaires à mes expériences avaient été réalisés par mes prédécesseurs. Ces montages et leurs protocoles d'utilisation ont été décrits en détail dans les mémoires de thèse ou de DEA de S. Legoubin, de E. Fertein ou de B. Leconte [4] [5] [6].

Il s'est avéré cependant nécessaire, pour mener à bien nos travaux, de développer de nouvelles techniques expérimentales. Ainsi nous avons décidé de construire une enceinte destinée au chargement en hydrogène de fibres ou de préformes. Par ailleurs les dispositifs expérimentaux disponibles au laboratoire se sont révélés insuffisants à la réalisation de certaines expériences. Des collaborations ont donc été établies avec les laboratoires compétents dans les domaines concernés. Nous avons, de ce fait, participé à des expériences mettant en oeuvre le rayonnement synchrotron à LURE en collaboration avec B. Poumellec. Les examens de la surfaces de préformes dans lesquelles des réseaux ont été inscrits ont été réalisées soit par microscopie à champ de force atomique (collaboration avec C. Mathieu et Da Costa du CRUAL de Lens), soit par microscopie interférométrique à balayage de phase (collaboration avec B. Poumellec ou avec la société Photonetics).

Dans le but de simplifier la lecture de notre mémoire, nous nous proposons dans ce chapitre de décrire brièvement les montages optiques utilisés pour inscrire les réseaux. La mesure de leurs caractéristiques spectrales permet de déduire les variations d'indice photoinduites . Nous rappelons le principe de ces mesures ainsi que la précision et la sensibilité que l'on peut attendre. Nous renvoyons le lecteur intéressé par une présentation plus exhaustive aux références [4] [5] [6]. Nous décrivons le schéma du système utilisé pour charger les

fibres et préformes en hydrogène. Nous rappelons quelques notions relatives à la diffusion de ce gaz dans un verre afin de préciser les temps caractéristiques de saturation de la solubilité de l'hydrogène. Nous présentons les montages utilisés pour procéder à l'enregistrement des spectres d'absorption induite dans la gamme spectrale { 200 nm - 800 nm }. Ces montages sont adaptés à une étude dynamique des excès de pertes en cours d'insolation ainsi qu'à l'examen de leurs relaxations. Nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés au LURE ainsi que l'objectif des expériences effectuées. Nous rappelons enfin les principes et les performances des différentes techniques de microscopie que nous avons utilisées pour caractériser l'état de surface de verres insolés.

II-B : INSCRIPTION DES RESEAUX DE BRAGG DANS LES FIBRES ET VERRES DOPES

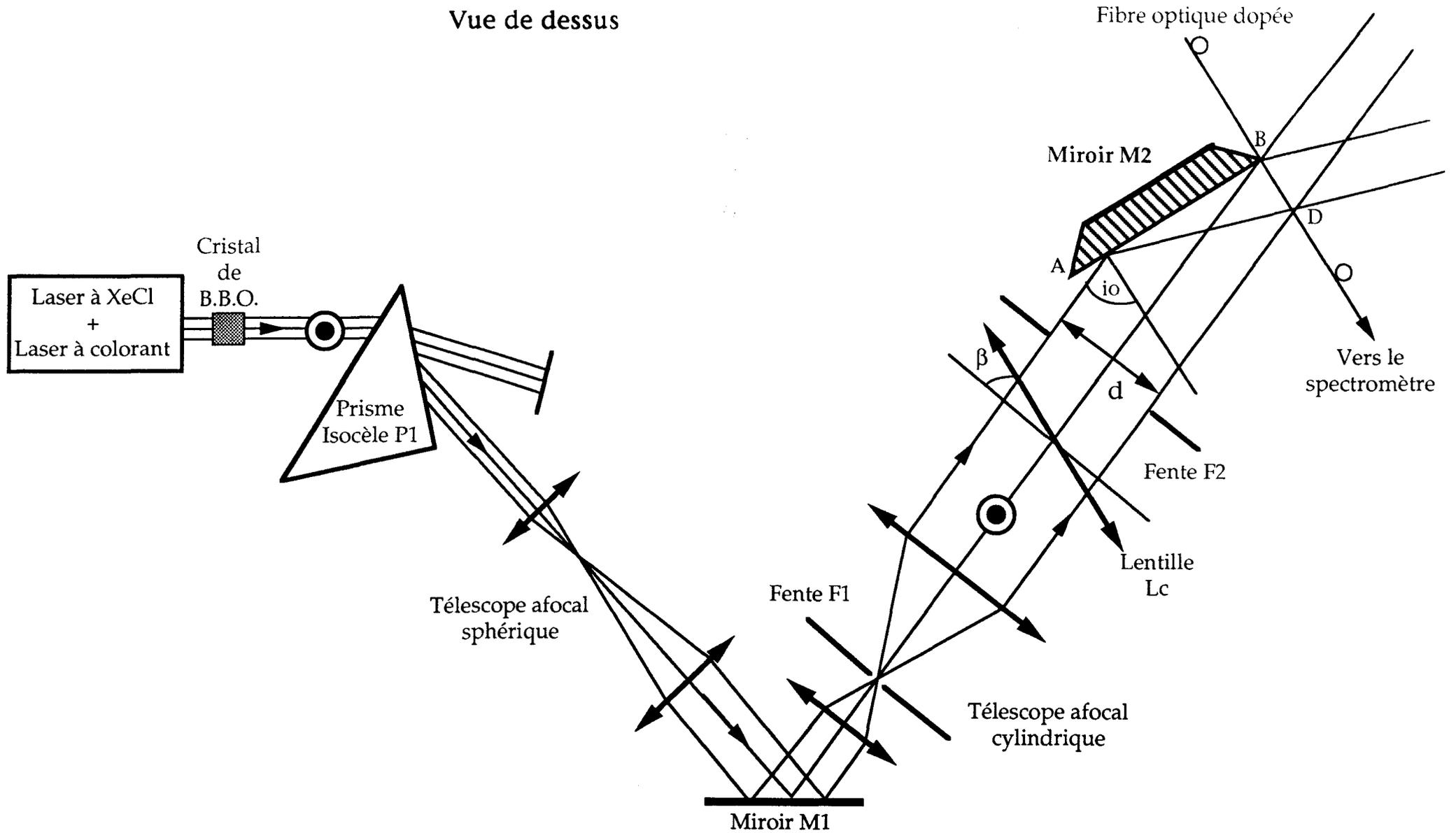
Le principe de la méthode de photoinscription de réseaux de Bragg dans des fibres consiste à insoler latéralement le cœur de la fibre, au travers des gaines mécanique et optique, par un système de franges d'interférences à deux ondes. Dans le cas de l'inscription de réseaux dans le cœur de préformes ou dans des verres épais, l'inscription est réalisée suivant un principe similaire: la partie photosensible du matériau est irradiée directement par le système de franges sans qu'il soit nécessaire de faire passer le rayonnement ultraviolet au travers des gaines mécanique et optique. La longueur d'onde du laser utilisé pour produire les franges constitue un paramètre des expériences. Elle se situe dans le domaine ultraviolet ($\lambda < 300 \text{ nm}$). Deux types de montages ont été utilisés pour procéder aux photoinscriptions de réseaux. Le premier montage fait appel à un interféromètre de type miroir de Lloyd; dans le second montage, les franges sont obtenues au moyen d'un masque de phase.

II-B-1 : Montage interférométrique à miroir plan

Le schéma du montage interférométrique à miroir est représenté sur la figure *II-1*. L'interféromètre fonctionne selon le principe suivant : le front de l'onde issue d'un laser ultraviolet est divisé par un miroir plan de façon à produire un système de franges d'interférences à deux ondes. L'ordre d'interférences est nul sur l'arête du miroir si bien que la visibilité des franges est proche de 1 au voisinage de cette arête. Cette condition est partout vérifiée si les faisceaux qui interfèrent ont la même amplitude. Le laser ultraviolet fonctionne en régime pulsé (durée de l'impulsion: 17 ns, taux de répétition compris

Figure II-1 :Montage expérimental utilisé pour inscrire des réseaux de Bragg

Vue de dessus



entre 1 Hz et 50 Hz). Sa longueur d'onde λ_p peut être accordée continûment entre 235 nm et 300 nm. Cette radiation est produite au moyen d'un laser à colorant pompé par un laser à excimère XeCl (système LPX100 ⊕ LPD300 de la société Lambda Physics). La fréquence du laser visible est doublée au moyen d'un cristal de B.B.O. suivant une méthode angulaire d'adaptation des vitesses de phase de type I [7]. Le cristal de B.B.O. est disposé de façon à ce que l'état de polarisation rectiligne du faisceau ultraviolet soit parallèle à l'arête B du miroir M_2 disposé verticalement par construction du montage interférométrique. En sortie du cristal, les radiations ultraviolette et visible sont séparées spatialement au moyen d'un prisme rectangle isocèle en silice pure. Après passage dans ce prisme, les dimensions latérales du faisceau ultraviolet sont augmentées à l'aide d'un système de deux télescopes afocaux. Le premier télescope, constitué par deux lentilles sphériques convergentes, présente un facteur de grandissement égal à 5. Le deuxième télescope est réalisé par l'association de deux lentilles cylindriques convergentes de génératrices verticales. Ce dispositif permet d'obtenir un grandissement G du faisceau dans la direction horizontale perpendiculaire à l'axe optique du montage. Suivant les distances focales des lentilles cylindriques choisies pour former le second télescope, le grandissement G peut varier de 4 à 60. Une fente verticale F_1 à ouverture variable est placée dans le plan focal des deux lentilles cylindriques. Cette fente réalise un filtre spatial qui améliore la cohérence du faisceau ultraviolet. Après passage dans le télescope cylindrique, le faisceau ultraviolet est focalisé sur la fibre au moyen d'une lentille cylindrique L_C de génératrice horizontale. La hauteur du faisceau ultraviolet incident sur la fibre est estimée à l'aide de différentes méthodes: sa valeur probable est de l'ordre de 15 μm dans le montage que nous utilisons. Suivant les conditions expérimentales, la fluence par impulsion incidente sur la fibre peut varier de quelques mJ/cm^2 à $1 \text{ J}/\text{cm}^2$.

Avant chaque insolation, le revêtement protecteur en polymère de la fibre est enlevé par une attaque chimique effectuée sur une longueur qui correspond à la partie de la fibre dans laquelle le réseau doit être inscrit. La fibre est placée dans des rainures en V, d'axe horizontal, perpendiculairement au plan du miroir M_2 . La fibre est maintenue fixe dans les rainures au moyen d'aimants permanents ou au moyen de pièces mécaniques de fixation.

L'axe optique du faisceau est incident en B sur le miroir. Le miroir M_2 sépare le faisceau UV en deux demi faisceaux égaux qui interfèrent au niveau de la fibre pour former un système de franges rectilignes perpendiculaires à l'axe de la fibre. L'ensemble miroir plan, supports de fibre est placé sur une platine de rotation d'axe vertical qui coïncide avec l'arête verticale B du miroir. La rotation

de cette platine est pilotée par micro-ordinateur. Le choix de l'angle d'incidence i_0 du faisceau UV sur le miroir fixe l'interfrange Λ du système de franges, et donc la longueur d'onde de Bragg λ_B du réseau dans le premier ordre de diffraction:

$$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2 \cos i_0} \quad \{ II-1 \}$$

$$\lambda_B = 2 n_{\text{eff}}(\lambda_B) \Lambda \quad \{ II-2-a \}$$

Dans les relations { II-1 } { II-2-a }, $n_{\text{eff}}(\lambda_B)$ désigne l'indice effectif du mode qui se propage dans la fibre, et λ_p la longueur d'onde du laser de pompe.

La lentille cylindrique de focalisation est inclinée d'un angle β par rapport à la normale à l'axe optique de façon à ce que son plan de focalisation soit parallèle à la fibre.

$$\beta = \frac{\pi}{2} - i_0 \quad \{ II-3 \}$$

Une fente F_2 rectiligne verticale d'ouverture variable d permet de limiter l'extension latérale du faisceau ultraviolet incident sur le miroir M_2 et par conséquent la longueur L de fibre insolée.

$$L = \frac{d}{2 \sin i_0} \quad \{ II-4 \}$$

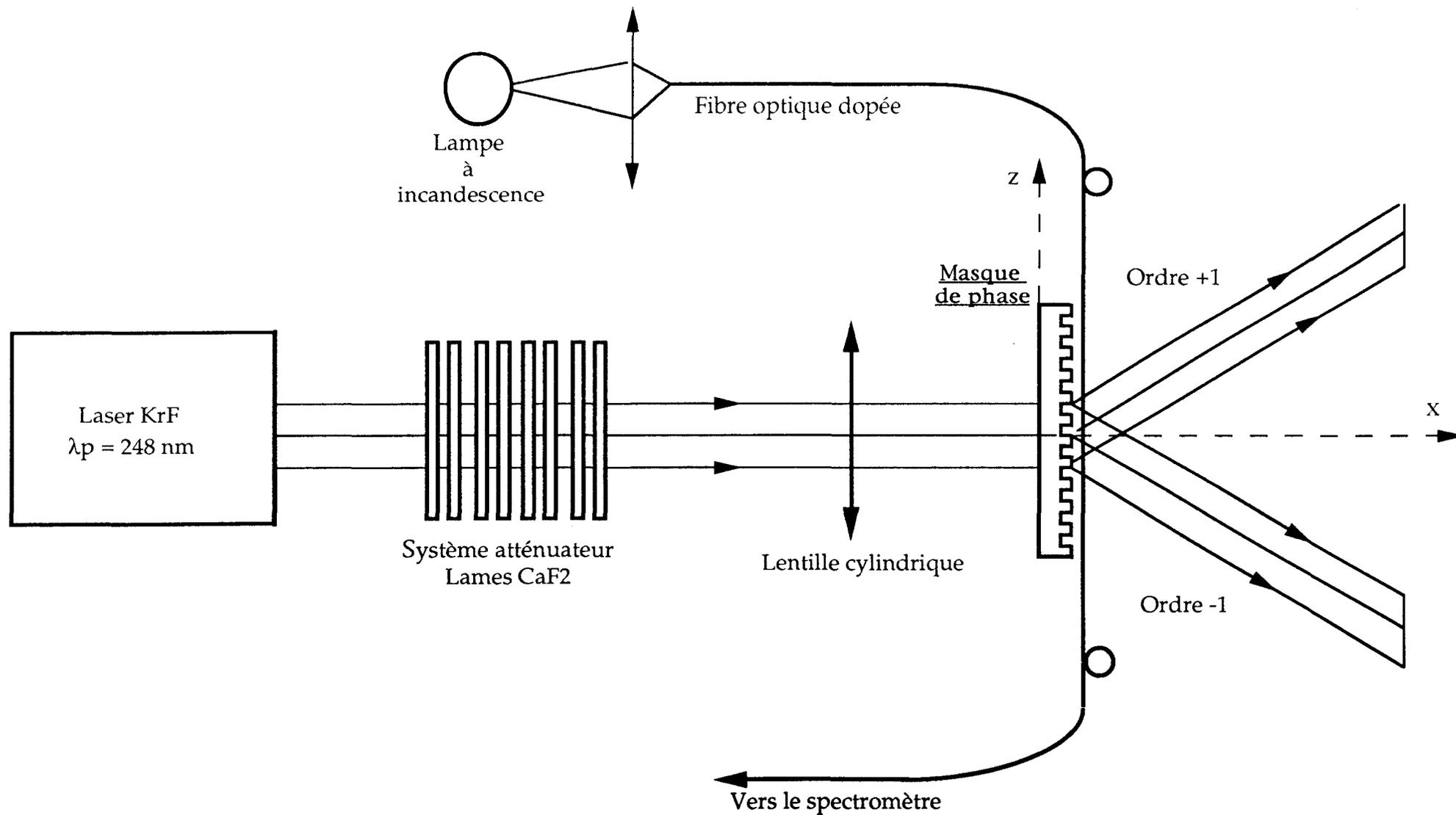
Un second montage analogue à celui de la figure II-2 a été réalisé au laboratoire. Dans ce montage, le laser de pompe ultraviolet ($\lambda_p = 244$ nm) est un laser fonctionnant en régime continu (Laser FRED de la société Coherent).

II-B-2 : Montage utilisant un masque de phase

Le schéma du montage d'inscription utilisant un masque de phase est représenté sur la figure II-2. Le masque de phase est constitué d'une lame à faces parallèles dans laquelle d'étroites bandes rectangulaires ont été gravées [8]. Le masque de phase est éclairé sous incidence normale par le faisceau ultraviolet issu d'un laser à excimère à KrF.

Ce laser (LEXTRA 50 de la société Lambda Physics) fonctionne en régime d'impulsions (durée de l'impulsion: 20 ns, taux de répétition maximum: 30 Hz)

Figure II-2: Schéma du montage expérimental utilisant un masque de phase pour inscrire des réseaux de Bragg dans des fibres optiques dopées



et émet une radiation non polarisée de longueur d'onde $\lambda_p = 248 \text{ nm}$. Après passage au travers du masque, les ondes diffractées dans les différents ordres créent un champ de franges. La structure spatiale du champ d'interférences peut présenter une forme plus ou moins complexe suivant la répartition d'intensité entre les différents ordres diffractés [8] [9]. Le masque utilisé dans nos expériences a été fabriqué par la société Lasiris Inc. Il présente les caractéristiques suivantes :

- période des traits : $2p = 1\,073 \text{ nm}$
- profondeur de la gravure optimisée pour que l'efficacité de diffraction dans l'ordre zéro soit inférieure à 1 % : $e = \frac{\lambda_p}{2(n-1)} \approx 0.24 \mu\text{m}$
- efficacité de diffraction dans les ordres 1 et -1 égale à 35 %.

L'interférence entre les faisceaux diffractés dans les ordres 1 et -1 conduit à une distribution sinusoidale de période p dans la direction \vec{oz} perpendiculaire aux traits du masque et située dans son plan. La longueur d'onde de Bragg du réseau inscrit par ce champ d'interférences se déduit de la relation { II- 5 }.

$$\lambda_B = 2 n_{\text{eff}} p ; \lambda_B \approx 1.56 \mu\text{m} \quad \{\text{II- 5}\}$$

En réalité, il est nécessaire pour calculer la distribution spatiale de l'énergie lumineuse de tenir compte de l'interférence entre tous les faisceaux diffractés par le masque. Le calcul montre que cette distribution n'est pas sinusoidale dans la direction \vec{oz} et qu'elle est modulée dans la direction \vec{ox} perpendiculaire au plan du masque . Par ailleurs, la structure de l'onde émise par le laser KrF n'est pas plane. De ce fait la visibilité du champ d'interférences est inférieure à un [9].

La fibre fixée dans ses supports est orientée parallèlement à \vec{oz} . Afin d'éviter que la fibre de diamètre $125 \mu\text{m}$ ne soit en contact avec ce dernier, l'axe de la fibre est disposé à une distance d'environ $140 \mu\text{m}$ du plan du masque. Le faisceau ultraviolet est focalisé au moyen d'une lentille cylindrique L_c dont la génératrice est parallèle à \vec{oz} . La hauteur du spot ultraviolet de forme approximativement rectangulaire est égale à $200 \mu\text{m}$ au niveau de l'axe de la fibre.

Un ensemble de lames à faces parallèles en CaF_2 peut être utilisé pour atténuer l'énergie délivrée par le laser ultraviolet et faire ainsi varier la fluence par pulse incidente sur la fibre sans qu'il soit nécessaire pour cela de modifier la position de la lentille de focalisation ni la haute tension servant à exciter la décharge du laser.

II-C : MESURE DES VARIATIONS D'INDICE PHOTOINDUITES LORS DE LA PHOTOINSCRIPTION DES RESEAUX

III-C-1 : Méthodes utilisées pour mesurer les variations d'indice photoinduites dans les fibres

III-C-1-1 : Principe des mesures

La méthode utilisée pour déterminer les variations d'indice photoinduites dans les fibres consiste à mesurer les caractéristiques spectrales d'un réseau de Bragg inscrit dans la fibre. La mesure porte sur la détermination de la réflectivité spectrale du réseau $R(\lambda)$ au voisinage de la longueur d'onde de Bragg λ_B mesurée dans l'ordre un, et sur la valeur de λ_B . Lorsque l'interprétation des expériences le nécessite, il peut s'avérer utile de mesurer simultanément les réflectivités spectrales du réseau dans les ordres un et deux.

En réalité, cette méthode ne permet de déterminer la variation d'indice photoinduite $\Delta n(z)$ le long de l'axe z de la fibre que de façon indirecte et approchée. En effet, les lois qui relient $\Delta n(z)$ aux conditions d'insolation (fluence, temps d'insolation) ne sont pas parfaitement clarifiées, si bien que nous avons été conduits à formuler un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où la longueur des réseaux est courte (2 à 3 mm) devant la dimension horizontale du spot obtenu en sortie du télescope à lentilles cylindriques (typiquement 10 mm). Nous supposons que l'éclairement de la fibre $I(z)$ varie de façon sinusoidale selon la relation { II-6 }.

$$I(z) = I_0 \left(1 + V \cos \frac{2\pi z}{\Lambda} \right) \quad \{ \text{II-6} \}$$

Dans la relation { II-6 }, V désigne la visibilité du système de franges supposée indépendante de z . Nous supposons également que la photosensibilité de la fibre est constante le long de l'axe oz . De ce fait, la variation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}(z)$ peut être assimilée à une fonction périodique sur la longueur L du réseau

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{mod}}(z) &= \Delta n(z - \Lambda) & \forall z \in [0, L] & \{ \text{II-7} \} \\ &= 0 & z \leq 0, z \geq L & \end{aligned}$$

$\Delta n_{\text{mod}}(z)$ peut être développé en série de Fourier suivant la relation { II-8 } :

$$\Delta n_{\text{mod}}(z) = \Delta n'_0 + \Delta n'_1 \cos \left(\frac{2\pi z}{\Lambda} + \beta_1 \right) + \Delta n'_2 \cos \left(\frac{4\pi z}{\Lambda} + \beta_2 \right) + \dots \quad \{ \text{II-8} \}$$

Dans { II-8 }, les termes $\Delta n'_0$, $\Delta n'_1$, $\Delta n'_2$ représentent respectivement les amplitudes des termes ¹ d'ordre 0, 1 et 2 alors que β_1 et β_2 désignent les phases des réseaux d'indice de périodes respectives Λ et $\Lambda/2$. Les quantités $\Delta n'_0$, $\Delta n'_1$ et $\Delta n'_2$ se déduisent des mesures alors que les phases β_1 et β_2 restent indéterminées.

La fibre dans laquelle nous inscrivons le réseau est assimilée à une fibre monomode à saut d'indice caractérisée par ses indices de coeur et de gaine optique soient respectivement n_1 et n_2 . Le diamètre du coeur de la fibre est égal à $2a$. Nous supposons que n_1 est très voisin de n_2 (approximation de faible guidance). L'indice effectif n_{eff} du mode LP_{01} qui se propage dans la fibre se déduit de la relation approchée { II-9 } [11].

$$n_{\text{eff}} \approx n_2 \left(1 + \left(1 - \left(\frac{u}{V} \right)^2 \right) \Delta \right) \quad \{ \text{II-9} \}$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{n_1 - n_2}{n_2} \ll 1$$

Dans { II-9 }, u et V désignent respectivement la constante de propagation transverse et la fréquence normalisée du mode dans le coeur de la fibre.

$$V^2 = k^2 a^2 (n_1^2 - n_2^2) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \{ \text{II-10} \}$$

La proportion de puissance optique qui se propage dans le coeur de la fibre en référence à la puissance optique totale est désignée par $\eta(V)$. $\eta(V)$ se déduit de la relation {II-11} [12].

$$\eta(V) = 1 - \left(\frac{u}{V} \right)^2 \left\{ 1 - \left(\frac{K_0(v)}{K_1(v)} \right)^2 \right\} \quad \{ \text{II-11} \}$$

où $K_0(v)$ et $K_1(v)$ sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées d'ordre 0 et 1. K_0 et K_1 sont fonctions de la constante de décroissance exponentielle du mode dans la gaine (désignée par v). De façon rigoureuse les valeurs u et v ($u^2 + v^2 = V^2$) se déduisent de la résolution de l'équation caractéristique [12].

¹ $\Delta n'_0$, $\Delta n'_1$ et $\Delta n'_2$ ne sont pas fonctions de z . Notons que P. Krug et al viennent de décrire une méthode de mesure de $\Delta n'_1$ utilisable dans le cas de réseaux non homogènes (tels que par exemple des réseaux de longueur comparable à celle du spot ultraviolet) [10].

Une expression approchée de u en fonction V est donnée par la relation { II-12 } [11].

$$u = \left\{ V^2 - (1.1428V - 0.996)^2 \right\}^{1/2} \quad 1.5 \leq V \leq 2.4 \quad \text{\{ II-12 \}}$$

Les valeurs des amplitudes de modulation d'indice $\Delta n'_1$ et $\Delta n'_2$ peuvent être calculées à partir de la mesure des réflectivités maximales R_{\max} des réseaux mesurées respectivement dans les ordres 1 et 2. (Ces réflectivités sont mesurées aux longueurs d'onde de Bragg λ_{B1} et λ_{B2} définies par les relations { II-2-b } et { II-2-c }).

$$\lambda_{B1} = 2 n_{\text{eff}}(\lambda_{B1}) \cdot \Lambda \quad \text{\{ II-2-b \}}$$

$$\lambda_{B2} = n_{\text{eff}}(\lambda_{B2}) \cdot \Lambda \quad \text{\{ II-2-c \}}$$

L'expression analytique de R_{\max} . a été établie par Lam et Garside dans l'approximation de la faible guidance [13].

$$R_{\max.} = \tanh^2 \left(\frac{\pi \eta(V)L}{\lambda_B} \Delta n_{\text{mod}} \right) \quad \text{\{ II-13 \}}$$

avec $\Delta n_{\text{mod}} = \Delta n'_1$ ou $\Delta n'_2$ pour $\lambda_B = \lambda_{B1}$ ou λ_{B2}

Comme l'a montré E. Fertein dans son mémoire de thèse [5], la précision sur la détermination de Δn_{mod} devient très faible dès lors que la réflectivité du réseau prend des valeurs supérieures à 0.9. Une façon plus précise de procéder consiste dans ce cas à mesurer la largeur de la courbe de réflectivité spectrale $R(\lambda)$ (ou de transmission spectrale $T(\lambda) = 1 - R(\lambda)$) du réseau dans l'ordre un.

$$\Delta \lambda^{\text{FW}} = \frac{\lambda_{B1}}{n_1 L} \left\{ \lambda_{B1}^2 + (\Delta n_{\text{mod}} \eta(V)L)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{\{ II-14 \}}$$

Dans { II-14 }, $\Delta \lambda^{\text{FW}}$ représente la largeur totale de la courbe définie en considérant les zéros situés de part et d'autre de λ_B [1]

La mesure de la translation de la longueur d'onde de Bragg du réseau, $\delta \lambda_{B1}$, créée par l'insolation, permet d'estimer la variation d'indice moyen du coeur de la fibre $\Delta n'_0$. Nous désignons par $\lambda_{B1}(0)$ et $\lambda_{B1}(N)$ les longueurs d'onde de Bragg du réseau, respectivement au début de l'insolation et après N tirs.

$$\delta \lambda_{B1} = \lambda_{B1}(N) - \lambda_{B1}(0) \quad \text{\{ II-15 \}}$$

Une forme différenciée des relations { II-2 } { II-5 } permet de calculer $\delta\lambda_{B1}$ en fonction de la variation d'indice effectif δn_{eff} .

$$\frac{\delta\lambda_{B1}}{\lambda_{B1}} = \frac{\delta n_{eff}}{n_{eff}} \quad \{ II-16-a \}$$

La variation d'indice effectif résulte d'une variation d'indice moyen du coeur de la fibre $\Delta n'_O$. δn_{eff} et $\Delta n'_O$ sont reliées par la relation approchée { II-16-b } :

$$\delta n_{eff} \cong \Delta n'_O \{0.996 + v\} \frac{V}{V^2} \quad \{ II-16-b \}$$

avec $1.5 \leq V \leq 2.4$

Ordres de grandeur sur la précision de la mesure de Δn_{mod} :

Pour un réseau long de 2 mm inscrit à $\lambda_B = 1.335 \mu m$ et de pouvoir réflecteur $R=0.8$, la précision sur la mesure de Δn_{mod} est égale à $\delta(\Delta n_{mod})=1.7 \times 10^{-5}$ pour une intégrale de recouvrement $\eta(V)= 0.7$. De même on admet que le pouvoir de réflexion minimum que l'on peut détecter est $R=0.03$, cette valeur correspond à une valeur minimale de Δn_{mod} égale à 5×10^{-5}

II-C-1-2 : Montages expérimentaux utilisés pour déterminer les caractéristiques spectrales des réseaux de Bragg inscrits dans des fibres optiques

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés dans nos expériences.

Le premier montage est représenté sur la figure II-3 Il permet d'enregistrer la transmission spectrale $T(\lambda)$ de la fibre dans laquelle le réseau est inscrit au voisinage de λ_B . Le flux lumineux issu d'une source à large spectre d'émission (lampe à filament de tungstène ou source super-luminescente) est injecté dans le coeur de la fibre. En sortie de fibre, le flux lumineux est modulé à l'aide d'un modulateur mécanique, puis est dispersé par un spectromètre de pouvoir de résolution théorique élevé ($\lambda/\Delta\lambda=240\ 000$). Après dispersion par le spectromètre, le signal est détecté au moyen d'un système constitué par un détecteur, un amplificateur à détection synchrone, puis est enregistré en fonction de la longueur d'onde. Suivant que la longueur d'onde de Bragg du réseau se situe dans le visible ($\lambda < 800 \text{ nm}$) ou le proche infrarouge ($800 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$), le

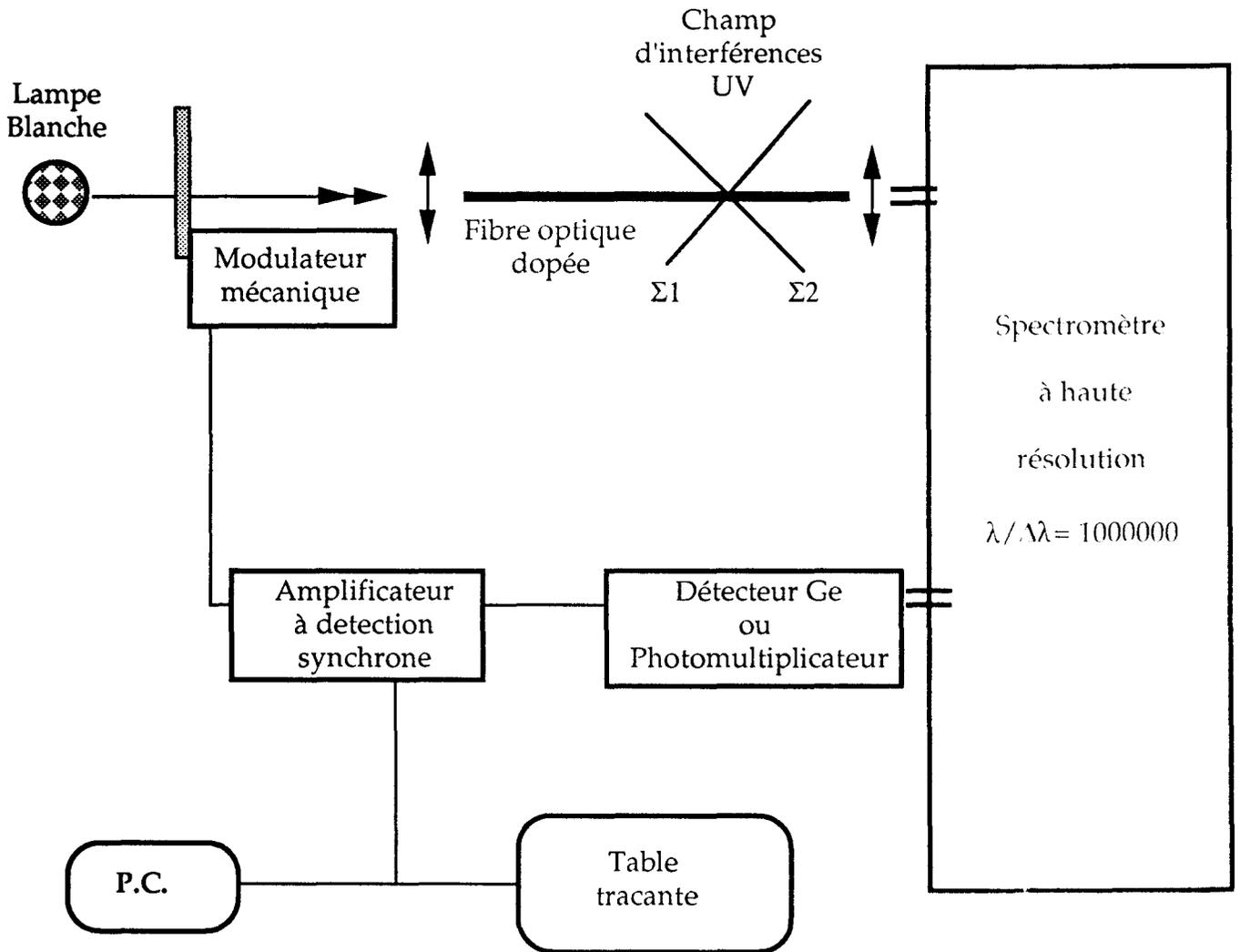
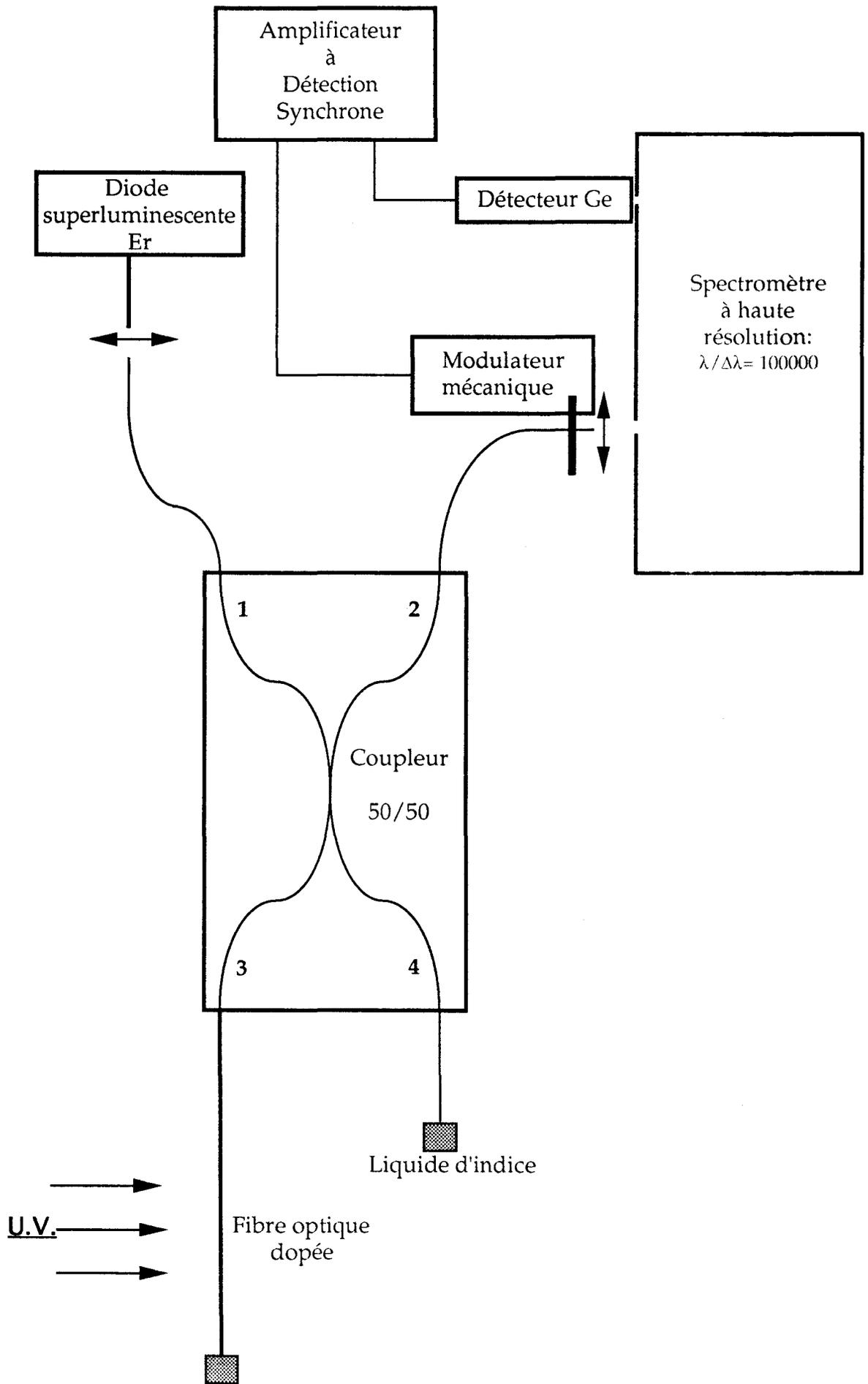


Figure II-3: Banc de caractérisation du profil spectral des réseaux de Bragg en transmission

Figure II-4: Dispositif expérimental utilisé pour déterminer les caractéristiques spectrales de réseaux de Bragg en réflexion



détecteur est constitué par un photomultiplicateur ou par un détecteur au germanium refroidi par de l'azote liquide. Il s'est parfois avéré nécessaire d'enregistrer simultanément les transmittances d'un réseau dans les ordres 1 et 2, c'est à dire dans les domaines infrarouge et visible. Dans ce cas, une lame séparatrice transparente pour les radiations infrarouges et réfléchissante pour les radiations visibles a été placée en sortie de fibre afin de séparer spatialement les radiations qui correspondent aux domaines spectraux analysés. Un deuxième ensemble {spectromètre-système de détection-enregistreur} est associé au premier afin de mener à bien les deux analyses simultanément.

Le montage représenté sur la figure II-4 permet l'enregistrement directe de la réflectivité spectrale des réseaux $R(\lambda)$ en unités arbitraires. Ce montage est utilisé afin de mesurer l'évolution de la réflectivité spectrale de réseaux faiblement réflecteurs. En effet, le montage représenté sur la figure II-3 (méthode de détection sur fond blanc) conduit à une sensibilité de détection pour l'amplitude de modulation de l'ordre de 2×10^{-5} . Le montage de la figure II-4 (méthode de détection sur fond noir) permet d'obtenir une sensibilité de détection de l'ordre de quelques 10^{-6} . Le flux lumineux issu d'une source superluminescente est injecté dans le port 1 d'un coupleur deux vers deux (3 dB par port). La source superluminescente est constituée d'une fibre dopée à l'erbium pompée par une radiation de longueur d'onde 980 nm issue d'un laser solide. Le flux lumineux de la source dont le maximum d'intensité se situe vers $1.53 \mu\text{m}$ présente une intensité suffisante pour qu'elle puisse être utilisée dans une gamme spectrale comprise entre $1.51 \mu\text{m}$ et $1.565 \mu\text{m}$. La fibre dans laquelle le réseau est inscrit est assemblée par fusion à la fibre du port 3. Le flux lumineux issu du port 2 du coupleur (flux réfléchi par le réseau et flux rétrodiffusé par la fibre) est analysé par un système analogue à celui décrit précédemment. Les extrémités libres des fibres correspondant aux ports 3 et 4 sont placées dans un liquide d'indice afin de minimiser l'effet des réflexions parasites

A la fin de l'insolation, lorsque la réflectivité du réseau est maximale, le montage de la figure II-3 est utilisé afin de mesurer $T(\lambda)$. Cette opération permet de calibrer de façon absolue les enregistrements effectués précédemment sous réserve de validité de la relation { II- 17 }:

$$R(\lambda) = 1 - T(\lambda) \quad \{ \text{II- 17} \}$$

II-C-2 : Méthode utilisée pour mesurer les variations d'indice photoinduites dans le coeur des préformes ou dans les verres

II-C-2-1 : Principe des mesures

La méthode utilisée pour déterminer les variations d'indice photoinduites dans le coeur des préformes ou dans les verres consiste à mesurer l'efficacité de diffraction d'hologrammes inscrits dans ces échantillons [14]. Ces réseaux sont inscrits à l'aide du montage holographique (Fig. II-1). Le faisceau sonde utilisé pour mesurer l'efficacité de diffraction η est issu d'un laser He-Ne monomode transverse, polarisé rectilignement, de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm.

On définit le paramètre Q qui permet de distinguer le régime de diffraction de Raman-Nath de celui de Bragg [15]. Le paramètre Q s'exprime suivant la relation { II-18 } :

$$Q = \frac{2\pi d\lambda}{(n\Lambda)^2} \quad \{ \text{II-18} \}$$

Dans { II-18 }, d représente l'épaisseur de l'échantillon, n l'indice du matériau. Une valeur de $Q > 10$ correspond à un réseau de type Bragg [15]. Dans la plupart de nos expériences, l'hologramme peut être assimilé à un réseau d'indice d'épaisseur équivalente d. L'ordre de grandeur typique de d est de 100 μm . Le pas des franges d'interférences utilisées pour inscrire le réseau est typiquement égal à 1 μm si bien que Q est égal à 175. Le régime de diffraction correspond donc le plus souvent au régime de Bragg.

L'angle d'incidence du faisceau de sonde sur l'échantillon est désigné par θ_e . L'efficacité de diffraction η du réseau est maximale lorsque θ_e vérifie la condition de Bragg { II-19 } :

$$\sin \theta_e = \frac{\lambda}{2\Lambda} \quad \{ \text{II-19} \}$$

La relation { II-19 } montre qu'à un pas du réseau $\Lambda = 1$ μm correspond une valeur de θ_e égale à 18° 30'

Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un réseau présentant un profil d'indice parfaitement sinusoïdal. L'amplitude de modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}(\lambda = 633 \text{ nm})$ se déduit de la mesure de l'efficacité de diffraction maximale η_{max} à partir de la relation { II-20 } [14], [16]:

$$\eta_{\text{max}} = \frac{I_{-1}}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n_{\text{mod}} d}{\lambda \cos \theta} \right) \quad \{ \text{II-20} \}$$
$$\sin \theta_e = n \sin \theta$$

Dans la relation { II-20 }, I_0 et I_1 représentent respectivement l'intensité du faisceau incident et l'intensité du faisceau diffracté par le réseau. Cette expression a été établie dans l'hypothèse où l'absorption et la variation d'absorption (créée par l'insolation ultraviolette) sont négligeables à $\lambda = 633$ nm. La validité de cette approximation se trouve vérifiée dans la plupart des verres étudiés.

Ainsi, par exemple, la variation de coefficient d'absorption $\Delta\alpha(633 \text{ nm})$ créée par l'insolation entre une frange brillante et une frange sombre reste inférieure à 1 cm^{-1} . Le terme correctif à η_{\max} introduit par la prise en compte de ce réseau d'absorption $\eta_{\max}^{\text{abs}} = \sinh^2 \left(\frac{\Delta\alpha d}{2 \cos \theta} \right)$ est de l'ordre de 2.5×10^{-5} . Compte tenu de la précision des mesures de η_{\max} ($\pm 10\%$) et des valeurs de η_{\max} ($\geq 10^{-3}$), le terme η_{\max}^{abs} s'avère le plus souvent négligeable.

La mesure de la sélectivité angulaire du réseau permet d'estimer l'épaisseur équivalente d_{eq} du réseau. Un léger écart $\frac{1}{2} \Delta\theta_e$ à l'incidence de Bragg fait chuter l'efficacité de diffraction à zéro [14]:

$$\Delta\theta_e = \frac{2\Lambda n}{d_{\text{eq}}} \left(\frac{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta_e}{n^2}}}{\lambda \cos \theta_e} \right) \approx \frac{2\Lambda n}{d_{\text{eq}}} \quad \{ \text{II-21} \}$$

Dans la relation { II-21 }, $\Delta\theta_e$ représente la variation d'angle d'incidence correspondant aux deux passages par zéro de η , situés de part et d'autre de l'incidence de Bragg.

L'inscription d'hologrammes dans les préformes germanosilicates ou aluminosilicates s'accompagne le plus souvent de la création d'une corrugation de périodicité Λ apparaissant au fond d'une vallée. Des ordres de grandeurs de l'amplitude de la corrugation sont présentés dans la référence [17]. La profondeur de la corrugation s'avère la plus souvent inférieure à 10 nm pour un réseau présentant une efficacité de diffraction $\eta_{\max} = 0.2$ [17]. La corrugation peut être assimilée à un réseau mince (régime de diffraction de Raman-Nath) diffractant le flux lumineux incident dans différents ordres. L'efficacité maximale de diffraction η^{tg} (tg= thin grating) de ce réseau mince dans l'ordre -1 peut être estimée à l'aide de la relation { II-22 } [15]

$$\eta^{\text{tg}} = \left(\frac{\pi}{\lambda} \frac{\Delta d}{\cos \theta} (n-1) \right)^2 \frac{1}{4} \quad \{ \text{II-22} \}$$

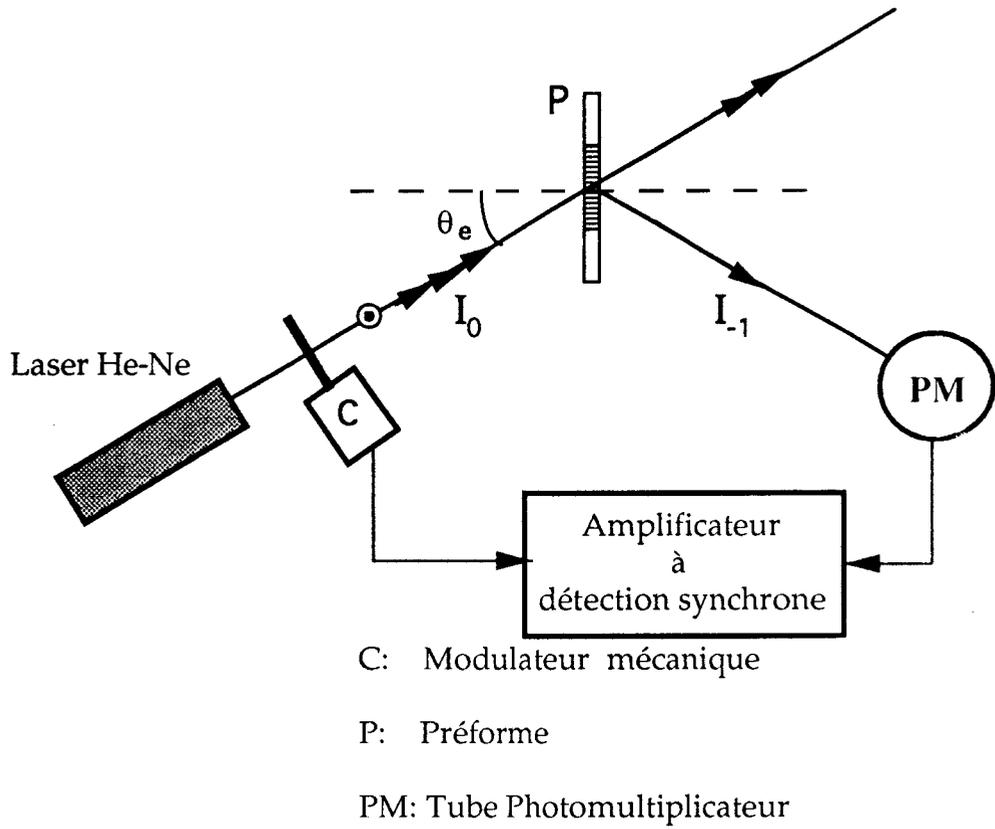


Figure II-5: Dispositif expérimental utilisé pour enregistrer l'efficacité de diffraction d'un réseau de Bragg dans une lame mince

Une application numérique montre que η^{tg} est inférieure à 10^{-4} . La contribution de η^{tg} reste négligeable devant l'ordre de grandeur de l'efficacité des réseaux d'indice de Bragg mesurée optiquement ($10^{-3} < \eta_{max.} < 1$). Dans ces conditions nous n'avons pas pris en compte l'influence de η^{tg} dans le calcul de Δn_{mod} .

La précision sur la mesure de η est égale à $\pm 10\%$, cette valeur conduit pour des réseaux présentant une efficacité de diffraction $\eta = 10^{-3}$ à une incertitude sur la valeur de Δn_{mod} : $\delta(\Delta_{mod}) < 3 \times 10^{-6}$

II-C-2-2: Dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'efficacité de diffraction de réseaux de Bragg inscrits dans le coeur des préformes ou dans les verres.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'efficacité de diffraction des réseaux est représenté sur la figure *Fig. II-5*. Le faisceau issu d'un laser He-Ne polarisé linéairement, orthogonalement au plan d'incidence (polarisation TE) est focalisé sur l'échantillon. Son intensité est modulée à l'aide d'un modulateur mécanique.

Un système de lentilles cylindriques dont les génératrices sont croisées est disposé sur le trajet du faisceau incident de façon à ajuster les dimensions du spot de focalisation à celles du réseau. La forme du spot est gaussienne elliptique ($2W_x = 15 \mu m$; $2W_y = 500 \mu m$) (\vec{Ox} = direction parallèle aux traits, \vec{Oy} = direction située dans le plan de la lame perpendiculaire aux traits). Par souci de clarification nous n'avons pas représentés les lentilles sur la figure.

Les puissances optiques incidentes et diffractées sont détectées au moyen d'un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur à détection synchrone délivrant une tension continue proportionnelle au flux lumineux reçu par le détecteur. Lors de la mesure de la puissance optique incidente, des filtres d'atténuation calibrée sont placés devant le photomultiplicateur de façon à ce que la puissance optique soit comparable à la puissance optique diffractée.

II-D : CHARGEMENT DES FIBRES OU DES LAMES DE PREFORME EN HYDROGENE MOLECULAIRE A HAUTE PRESSION

II-D-1: Méthodologie

Pour faire diffuser de l'hydrogène dans le coeur de fibres ou dans des lames à faces parallèles découpées dans des préformes, il suffit de placer les échantillons à étudier (fibres ou préformes) dans une enceinte étanche contenant de l'hydrogène sous haute pression. Les conditions de pression et de température déterminent la concentration à saturation d'hydrogène diffusé dans l'échantillon. A condition d'admettre que l'hydrogène ne réagit pas avec la matrice vitreuse, l'évolution de la pression partielle d'hydrogène en un point du matériau peut être décrite en fonction du temps d'immersion dans la cuve, grâce aux lois classiques de la diffusion. D'après les références [18] et [19] qui traitent le cas particulier des fibres germanosilicates, cette hypothèse semble raisonnable si la température de l'enceinte reste inférieure à 100°C et si les temps d'immersion sont limités à quelques mois. Dans le cas contraire des réactions chimiques sont susceptibles de se produire. Celles-ci se manifestent par des modifications irréversibles du spectre d'absorption du matériau dans l'infrarouge (vers $\lambda \approx 1.39 \mu\text{m}$ par exemple) ou l'ultraviolet ($\lambda < 250 \text{ nm}$) [20]. Ces modifications proviennent de formation de groupements « hydroxyles » ou de défauts attribués à des lacunes d'oxygène [20]. Le chargement en hydrogène moléculaire de la fibre provoque l'apparition d'une bande d'absorption située à $1.24 \mu\text{m}$. Cette bande provient d'une transition de l'hydrogène moléculaire autorisée en matrice vitreuse [19]. Lorsque la fibre est retirée de l'enceinte, l'hydrogène moléculaire diffuse vers l'extérieur de la fibre si bien que la bande à $1.24 \mu\text{m}$ s'atténue, son intensité devient négligeable au bout de quelques semaines. Il apparaît donc que lorsque le temps d'immersion d'une fibre est limité à quelques mois à température ambiante, le chargement de la fibre en hydrogène n'introduit pas de modification irréversible notable de son spectre d'absorption.

Le temps $t_{0.95}$ nécessaire pour que la concentration en hydrogène moléculaire du coeur de la fibre atteigne une valeur égale à 95% de sa valeur à saturation peut être estimé à l'aide de la relation { II-23 } [19]

$$t_{0.95} = \frac{0.6b^2}{D_{\text{H}_2}} \quad \{ \text{II-23} \}$$

Dans la relation { II-23 }, b désigne le rayon externe de la fibre ($2b \approx 125 \mu\text{m}$) et D_{H_2} le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau de la fibre supposé homogène. Il est généralement admis que l'ordre de grandeur de $t_{0,95}$ peut être calculé en assimilant la fibre à la silice pure, matériau pour lequel la valeur du coefficient de diffusion s'exprime en fonction de la température à l'aide de la relation { II-24 } [18]

$$D_{\text{H}_2} = 2.83 \times 10^{-4} \exp\left\{\frac{-40190}{RT}\right\} \quad \text{\{ II-24 \}}$$

Dans l'expression { II-24 }, $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ représente la constante molaire des gaz, T la température absolue en Kelvin. D_{H_2} s'exprime en cm^2/s .

Une application numérique effectuée à partir de la relation { II-23 } montre que $t_{0,95}$ est l'ordre de 13 jours. Dans la plupart de nos expériences les échantillons à traiter sont placés dans les cuves d'hydrogénation pendant une durée minimale de 30 jours. La pression dans la cuve est maintenue à 100 atm. Après ce traitement, le coeur de la fibre (ou de la préforme) est « saturé » en hydrogène moléculaire. La valeur à saturation est égale à 116 ppm/atm [19]. 1 ppm de H_2 se définit comme 10^{-6} mole H_2 par mole de SiO_2 . La pression de l'hydrogène présent dans l'enceinte étant égale à 100 atm, nous admettrons donc qu'à saturation la concentration en hydrogène moléculaire est égale à $\approx 2.6 \times 10^{20}$ molécules/ cm^3 .

Après avoir retiré la fibre de l'enceinte, l'expérimentateur dispose de plusieurs jours pour procéder aux insulations sans que la concentration en hydrogène de la fibre soit notablement diminuée. Cette affirmation est illustrée par le graphe de la figure II-6. Cette figure représente l'évolution théorique de la pression en un point de l'axe de la fibre en fonction du temps écoulé depuis la sortie de la cuve. Cette évolution résulte d'un calcul basé sur un modèle de diffusion présenté dans la référence [21] qui conduit à la relation { II-25 }.

$$P(t) = P(t = 0) \left\{ \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{2e^{-D\alpha_n^2 t}}{(\alpha_n b) J_1(\alpha_n b)} \right\} \quad \text{\{ II-25 \}}$$

Dans la relation { II-25 }, α_n représente la $n^{\text{ième}}$ solution de l'équation $J_0(\alpha_n b) = 0$; J_0 et J_1 désignent des fonctions de Bessel d'ordres respectifs 0 et 1.

Il faut noter que la diffusion de l'hydrogène moléculaire en dehors de la fibre se trouve considérablement ralentie si la fibre est maintenue à basse température. Ainsi, lors d'expériences nécessitant des insulations effectuées pendant sur des périodes réparties sur plusieurs jours, la fibre est immergée dans.

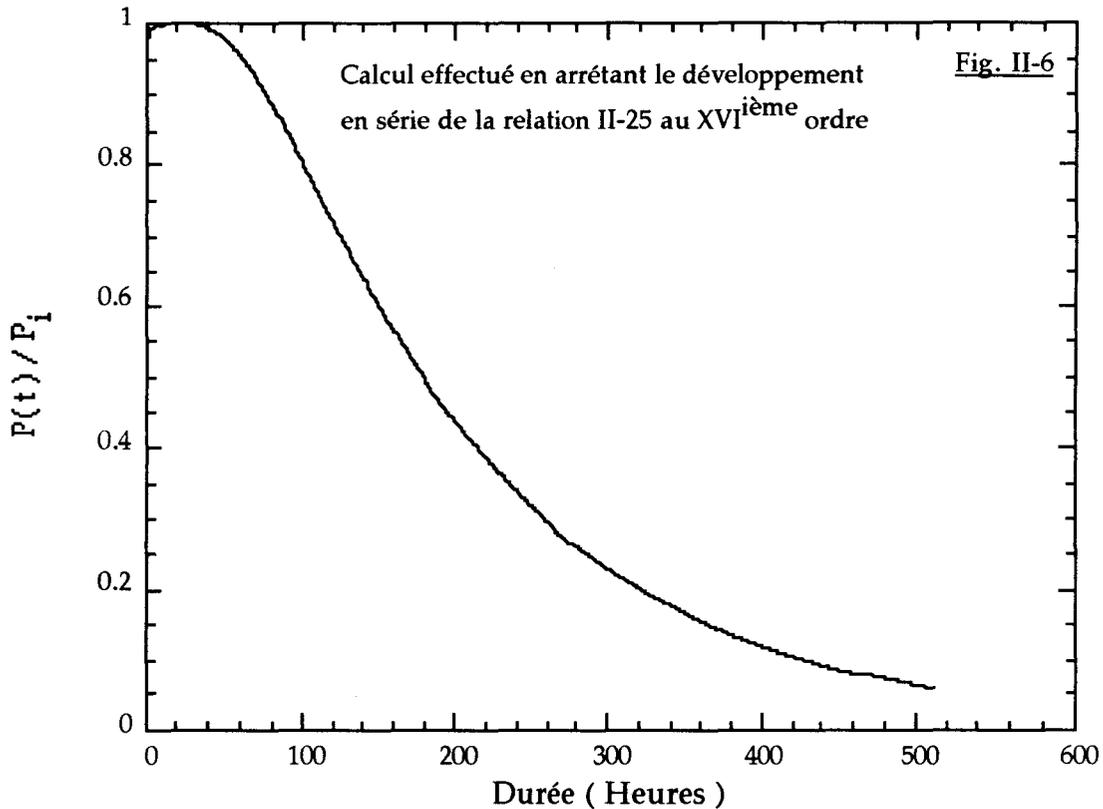


Figure II-6: Evolution de la pression d'hydrogène normalisé présente dans le coeur de la fibre au cours du temps (Hypothèse d'une solubilité infinie)

de l'azote liquide après chaque insolation. Cette procédure permet de conserver une concentration en hydrogène constante.

Si les réseaux sont destinés à des expériences de destruction thermique, un délai de 30 jours entre l'inscription des réseaux et le début des expériences est jugé nécessaire pour que l'on puisse considérer que l'hydrogène moléculaire résiduel n'affecte pas le résultat de ces expériences. A cet effet les fibres dans lesquelles les réseaux sont inscrits sont stockées à température ambiante.

II-D-2: Dispositif expérimental

L'enceinte de chargement a été réalisée par la société AGA selon des plans établis par M. Jean Pesez, ingénieur CNRS au laboratoire. En raison du coût des dispositifs de sécurité nécessaires pour manipuler l'hydrogène, la limite supérieure de pression pour laquelle ce système a été conçu est d'environ 100 atm. Toutefois un manomètre permet d'ajuster la pression d'hydrogène régnant dans l'enceinte. Avant chaque chargement en hydrogène,

une purge par de l'azote permet de minimiser la pression d'oxygène résiduel présent dans la cuve.

II-E : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES POUR DETERMINER L'ORIGINE DE LA PHOTOSENSIBILITE DANS LES VERRES ET FIBRES DOPES PAR DESIONS DE TERRE RARE

Dans l'introduction de notre mémoire, nous avons présenté les deux types de mesures que nous avons réalisées pour déterminer l'origine de la photosensibilité des verres et des fibres faisant l'objet de notre étude. Nous nous sommes en premier lieu proposé d'enregistrer les modifications des spectres d'absorption ultraviolets et/ou visibles induits par l'insolation des échantillons, le paramètre de l'étude étant constitué par la durée de l'insolation. Dans le paragraphe II-E-1 nous décrivons le principe de ces expériences et les montages optiques utilisés au laboratoire pour les réaliser. Les expériences préliminaires réalisées à Orsay (LURE) ont permis d'étendre le champs de nos investigations à l'ultraviolet du vide. Les techniques propres à ce domaine spectral sont différentes de celles utilisées au laboratoire. Les mesures ont porté sur les différences entre des spectres d'excitation dans des lames de préformes dont les conditions d'insolation constituent le paramètre de l'étude. Des problèmes liés à l'instabilité du faisceau ne nous ont pas permis d'enregistrer des résultats reproductibles dans les échantillons aluminosilicates, ceci en raison de la petite taille de leur coeur ($\approx 600 \mu\text{m}$). Par contre des résultats préliminaires dans des verres germanosilicates ont été enregistrés. Ils sont présentés dans l'annexe C du mémoire.

Par ailleurs, nous avons examiné l'état de surface de lames à faces parallèles dans lesquelles des réseaux de Bragg avaient été inscrits. L'objectif de l'étude consistait à détecter la présence de corrugations et à les caractériser. Nous décrivons le principe de fonctionnement et les caractéristiques des microscopes utilisés pour effectuer ces mesures.

II-E-1 : Montage utilisé pour mesurer les variations du coefficient d'absorption en fonction du temps d'insolation

II-E-1-1 : Principe de la méthode de mesure :

Si l'on suppose que l'atténuation du faisceau sonde par la traversée de l'échantillon ne provient que du seul coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$, le coefficient $\alpha(\lambda)$ se déduit de la relation de Beer-Lambert:

$$I_s(\lambda) = T^2(\lambda)I_o(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)L} \quad \text{\{II-26\}}$$

Dans cette équation, les grandeurs $I_s(\lambda)$ et $I_o(\lambda)$ désignent respectivement les puissances optiques après et avant traversée de l'échantillon absorbant. La quantité $T(\lambda)$ représente la transmittance à la longueur d'onde λ du matériau (compte tenu des pertes par réflexion sur les dioptries air/verre). Il apparaît cependant que la prise en compte du seul facteur dissipatif ne rend bien souvent qu'imparfaitement compte des échanges d'énergie rayonnement-matière. Ainsi des phénomènes tels que la fluorescence et/ou la diffusion Rayleigh peuvent perturber la mesure du coefficient $\alpha(\lambda)$. En réalité la mesure porte sur la densité optique $D(\lambda)$ définie par la relation { II-27-a }

$$D(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_o(\lambda)}{I_s(\lambda)} \right) \quad \text{\{II-27-a\}}$$

Si l'on néglige les pertes par réflexion et par diffusion ainsi que la contribution éventuelle de la fluorescence, le coefficient d'absorption d'un échantillon d'épaisseur L se déduit de la relation { II-27-b }

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{L} \ln \left(10^{D(\lambda)} \right) \quad \text{\{II-27-b\}}$$

De façon similaire si l'on suppose que l'insolation ultraviolette du matériau (préforme ou fibre) ne se traduit que par une modification de son spectre d'absorption (absence de création de centres diffusants ou de modification de la géométrie de l'échantillon) le calcul du coefficient d'absorption induite s'effectue à l'aide de l'équation{ II-28 }

$$\Delta\alpha(\lambda, N, t) = \frac{1}{L'} \ln \left(\frac{I_s^e(\lambda)}{I_s^e(\lambda, N, t)} \right) \quad \text{\{II-28\}}$$

Dans cette relation, L' désigne la longueur (ou l'épaisseur) d'échantillon insolée ; $I_s^e(\lambda)$ le signal transmis par la préforme ou la fibre avant insolation ultraviolette et $I_s^N(\lambda, N, t)$ le signal transmis après un temps t lorsque le matériau a été insolé par N impulsions ultraviolettes.

Dans la pratique, afin que les quantités $\alpha(\lambda)$ ($D(\lambda)$) et $\Delta\alpha(\lambda)$ soient significatives il conviendra de prendre soin que les conditions {II-29} soient vérifiées

$$\delta(\alpha(\lambda)) \ll \alpha(\lambda) \quad \{\text{II} - 29 - \text{a}\}$$

$$\delta(\Delta\alpha(\lambda)) \ll \Delta\alpha(\lambda) \quad \{\text{II} - 29 - \text{b}\}$$

Dans {II-29} $\delta(\alpha(\lambda))$ et $\delta(\Delta\alpha(\lambda))$ désignent respectivement les incertitudes sur la mesure des coefficients d'absorption et d'absorption induite. Un calcul simple présenté dans le mémoire de thèse de E. Fertein permet de montrer que les conditions suivantes doivent être vérifiées pour que l'incertitude inhérente à la mesure de la puissance optique conduise à des incertitudes sur les déterminations de $\alpha(\lambda)$ et de $\Delta\alpha(\lambda)$ les plus faibles possibles.

$$L = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \quad \{\text{II} - 30 - \text{a}\}$$

$$L' = \frac{1}{\Delta\alpha(\lambda)} \quad \{\text{II} - 30 - \text{b}\}$$

Il est aussi nécessaire que le rapport signal à bruit soit très supérieure à 1. Suivant la gamme spectrale étudiée, le coefficient d'absorption peut prendre des valeurs extrêmement élevées. Ainsi dans le domaine ultraviolet ([200-400 nm]), $\alpha(\lambda)$ peut atteindre 300 cm^{-1} , dans le domaine visible le coefficient d'absorption est généralement inférieur à 1 cm^{-1} . L'ensemble des contraintes énoncées préalablement nous a conduit à choisir deux types d'échantillons:

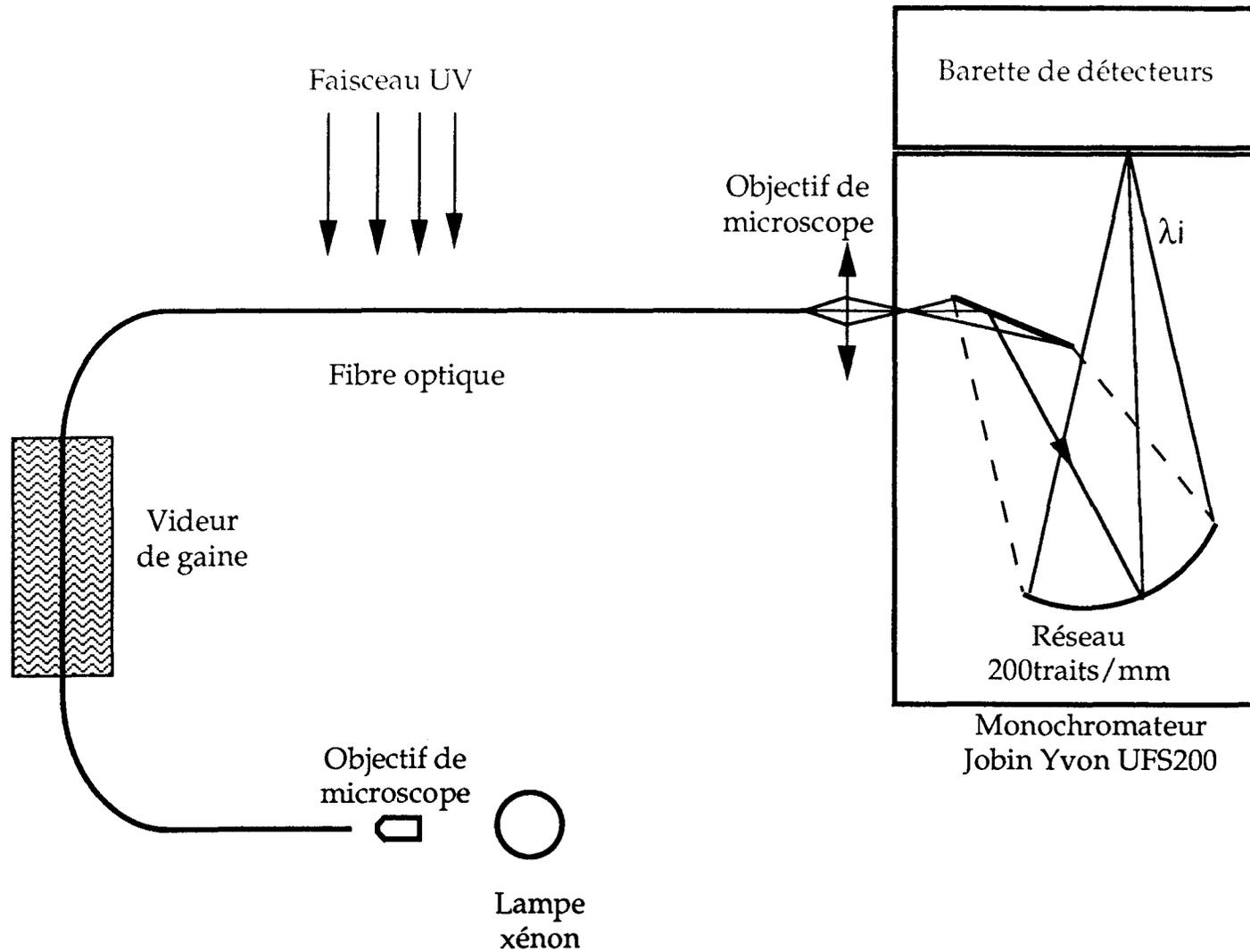
- *Des lames minces à faces parallèles polies optiquement pour des mesures de $\alpha(\lambda)$ ($D(\lambda)$) et $\Delta\alpha(\lambda)$ dans la zone spectrale 200 nm - 400 nm. Suivant le type de matériau étudié l'épaisseur se situe entre 50 et 200 μm .*
- *Des fibres optiques pour la région spectrale 400 nm - 800 nm. La longueur L' à insoler est ici de l'ordre du millimètre.*

II-E-1-2 : Montage optique utilisé pour la mesure de $\Delta\alpha(\lambda)$ dans les fibres optiques - Domaine spectral étudié : 400 nm - 800 nm

Le schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure des coefficients d'atténuation dans le domaine spectral correspondant au domaine visible est représenté sur la figure II-7. Dans ce domaine spectral nous pouvons considérer que les pertes de la fibre avant insolation ultraviolette sont négligeables.

Le flux lumineux issu d'une lampe à Xénon est injecté dans le coeur de la fibre au moyen d'un objectif de microscope X25 placée sur un micropositionneur. Pour éviter qu'une partie du flux lumineux injectée dans la fibre ne soit transmis dans la gaine, la fibre, préalablement dénudée sur une longueur d'environ 15 cm, est placée dans un videur de gaine rempli de liquide d'indice afin d'éliminer les

Figure II-7: Montage expérimental utilisé pour enregistrer les variations d'absorption induites dans les fibres optiques lors d'une insolation uniforme par un faisceau ultraviolet



modes de gaine. Le faisceau transmis par le coeur de la fibre est injecté dans un spectromètre Jobin-Yvon UFS200 basse résolution ($\Delta\lambda_{\text{résolue}} = 2 \text{ nm}$). Ainsi, le flux lumineux est dispersé par un réseau holographique concave puis converti en tension électrique au moyen d'un analyseur multicanal constitué d'une barrette de détecteurs en silicium comportant 1024 pixels (système OMA2000 de la société Princeton).

L'enregistrement du spectre de transmission de la fibre dans la gamme 400 nm - 800 nm est effectué avant le début de l'insolation ultraviolette. Ce spectre noté $I_o^e(\lambda)$ nous sert de référence². La fibre est alors irradiée par une rafale de N tirs. Le spectre $I_S^N(\lambda, N, t)$ de la fibre est enregistré après un laps de temps t par rapport à la fin de la rafale de tirs ($t > 10 \text{ ms}$). Cette précaution est rendue nécessaire par la présence de signaux optiques (fluorescence, lumière parasite) synchrones de l'impulsion laser. Ces signaux optiques sont transmis par la fibre avec le faisceau sonde et sont donc susceptibles de perturber la mesure du spectre de transmission. Un programme de calcul permet de déterminer $\Delta\alpha(\lambda, N, t)$ à partir des mesures de $I_o^e(\lambda)$ et $I_S^N(\lambda, N, t)$ et de la relations { II-28 }

II-E-1-3 : Montage utilisé pour la mesure de $\alpha(\lambda)$ ($D(\lambda)$) et de $\Delta\alpha(\lambda)$
dans des lames minces - Domaine spectral étudié : 200 nm - 400 nm

Le schéma du montage permettant l'enregistrement de spectres dans le domaine spectral 200 nm - 400 nm est représenté sur la figure II-8. La source lumineuse est constituée d'une lampe à deutérium émettant un spectre continu.

Un diaphragme D1 permet de sélectionner la partie la plus homogène du faisceau émis par cette lampe. A l'aide d'une lentille sphérique, le faisceau est légèrement focalisé sur un second diaphragme circulaire D2 dont le diamètre ϕ_{D2} est choisi de façon à ce qu'il soit inférieur au diamètre du coeur de la préforme ($\phi_{D2} = 300 \mu\text{m}$). Le flux lumineux après traversée de l'échantillon est focalisé à l'aide d'une lentille sphérique de focale $f = 30 \text{ mm}$ sur la fente d'entrée de l'ensemble de détection décrit dans le paragraphe précédent. L'alignement des différents éléments du montage est contrôlé tout au long de l'expérience à l'aide du faisceau issu d'un laser He-Ne

² On enregistre en réalité une tension $S(\lambda) = R(\lambda) \times I_s(\lambda)$. $R(\lambda)$ représente la réponse linéaire de la chaîne de mesure

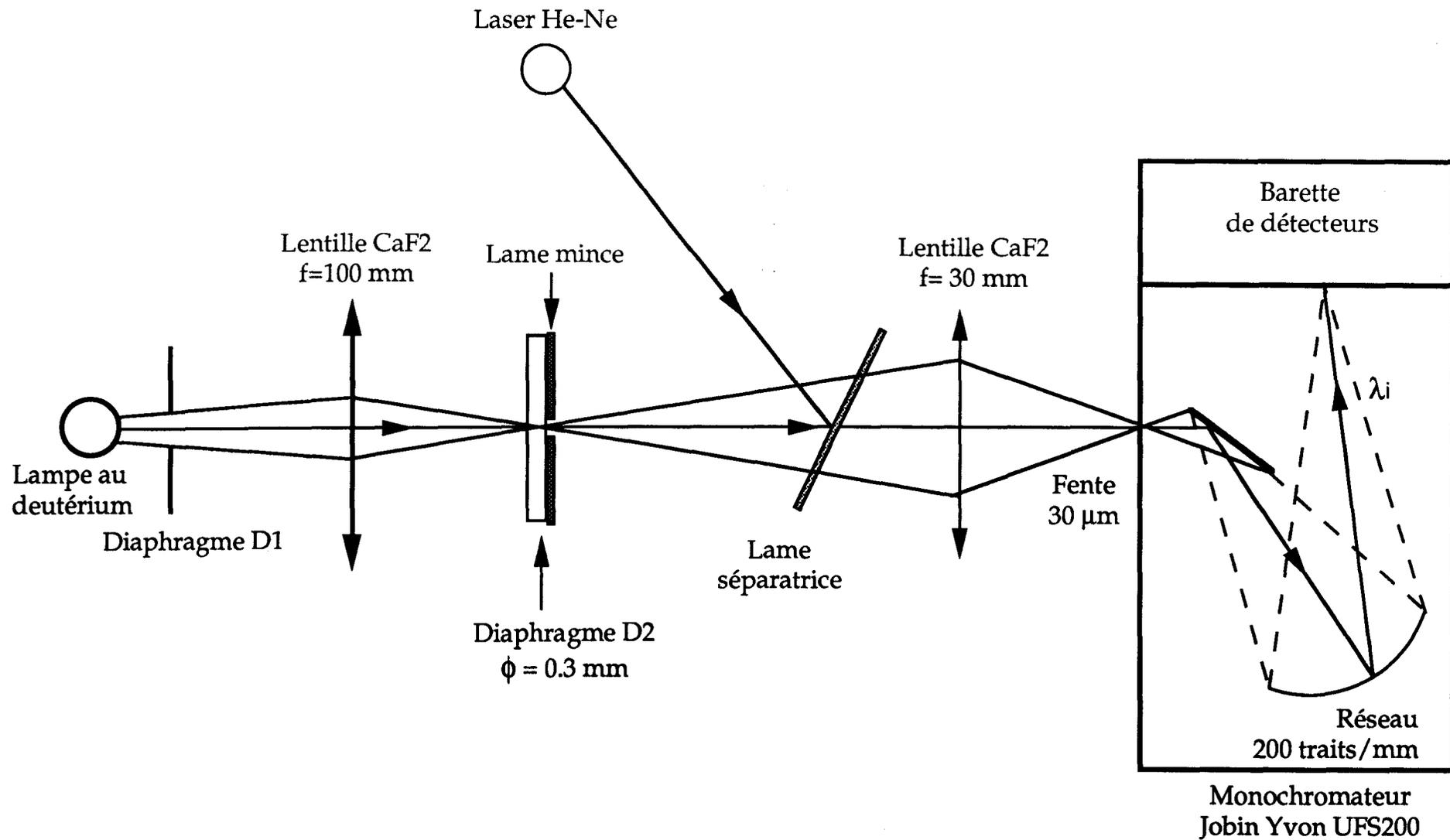


Figure II-8: Dispositif expérimental utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption dans des lames de préformes-Domaine spectral étudié : 200 - 400 nm

Le spectre de référence, noté $I_0(\lambda)$, est obtenu en enregistrant le flux lumineux dans la partie non absorbante de l'échantillon (gaine mécanique). La préforme est alors disposée de façon à ce que le coeur soit en coïncidence avec le trou du diaphragme D2. On enregistre le profil spectral du flux lumineux, noté $I_s(\lambda)$, issu de l'échantillon. La donnée de ces deux quantités nous permet de calculer la densité optique du matériau.

La méthodologie utilisée pour mesurer les variations du coefficient d'absorption au cours d'une insolation ultraviolette est similaire à celle décrite dans le cas de fibres. Le faisceau ultraviolet est maintenant focalisé sur le coeur de la préforme de telle façon que le diamètre du spot ultraviolet incident soit égal au diaphragme D2. Au cours de l'insolation ultraviolette, la préforme se trouve constamment illuminée par le flux de la lampe à Deutérium. On considérera par la suite que l'intensité de la lampe est trop faible pour induire une modification du spectre de transmission ou exciter une fluorescence de l'échantillon. L'intensité du faisceau sonde sur la préforme est estimée à $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ environ.

II-E-2 : Enregistrement de spectres d'excitation et de réflexion dans le VUV (domaine spectral étudié : 100 nm - 300 nm) - Dispositifs expérimentaux

II-E-2-1 : Introduction - Objectif de l'étude

Les dispositifs expérimentaux dont nous disposons au laboratoire ne nous permettent pas de mener à bien des expériences de spectroscopie d'absorption dans un domaine de longueurs d'onde inférieures à 200 nm. Pour nous affranchir de cette limite nous avons entamé une collaboration avec B. Poumellec. Nous nous sommes proposés d'effectuer une série d'expériences au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur l'anneau de stockage de SuperACO. SuperACO délivre un rayonnement synchrotron c'est à dire un rayonnement à spectre continu de forte brillance dans une gamme spectrale qui s'étend des rayons X mous au lointain infrarouge (1 nm à 10 μm). Après passage dans un monochromateur (SA61), la largeur spectrale du rayonnement est réduite à une fraction d'angström. La longueur d'onde peut être continûment accordée entre 30 nm et 300 nm. Dans l'ultraviolet du vide l'absorption des échantillons est très élevée si bien qu'il est nécessaire de disposer d'échantillons d'épaisseur très mince (inférieure à 10 μm) pour réaliser des mesures précises du spectre d'absorption (ou de variation de ce spectre) (relations II-27 et II-28). Par ailleurs le manque d'atténuateurs calibrés dans cette région spectrale rend problématique la mesure des puissances optiques. Il nous a

semblé plus approprié d'utiliser la spectroscopie d'excitation pour mettre en évidence les changements de population de défauts induits par l'inscriptions de réseaux. L'enregistrement du spectre d'excitation s'effectue de la façon suivante: le coeur de la préforme faisant l'objet de l'étude est éclairé par la radiation de longueur accordable issue du monochromateur SA61. Cette radiation excite la fluorescence de l'échantillon. Le signal de fluorescence est dispersé par un monochromateur annexe. La puissance optique contenue dans la région spectrale d'analyse est détectée à l'aide d'un tube photomultiplicateur. Le signal est alors enregistré en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident sur l'échantillon.

II-E-2-2 - Description des éléments constitutifs du dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé se compose de quatre éléments distincts :

- A - La source de lumière
- B - Le monochromateur SA61
- C - L'enceinte d'irradiation des échantillons
- D - Le système de détection.

A - La source lumineuse : Anneau de stockage SuperACO

Le principe de production d'un rayonnement synchrotron repose sur le fait que toute particule chargée, lorsqu'elle est accélérée, émet un rayonnement électromagnétique. La source de rayonnement synchrotron est l'anneau de stockage SuperACO. Des positrons de vitesse relativiste se déplacent sur une trajectoire circulaire. Ces positrons sont produits par un accélérateur linéaire, le LINAC. L'énergie de ces positrons dans l'anneau de SuperACO est égale à 800 MeV. Dans l'anneau de stockage, le faisceau de particules est guidé par des aimants de courbure. Ceux-ci en, déviant les particules, leur donnent une accélération centripète, et provoquent une émission synchrotron.

les principales caractéristiques d'un rayonnement synchrotron sont les suivantes:

- . **Faible divergence** : le rayonnement naturellement polarisé est émis dans un cône de faible ouverture, tangent à l'orbite des positrons.
- . **Spectre large** : la source est continûment accordable des rayons X mous à l'infrarouge.

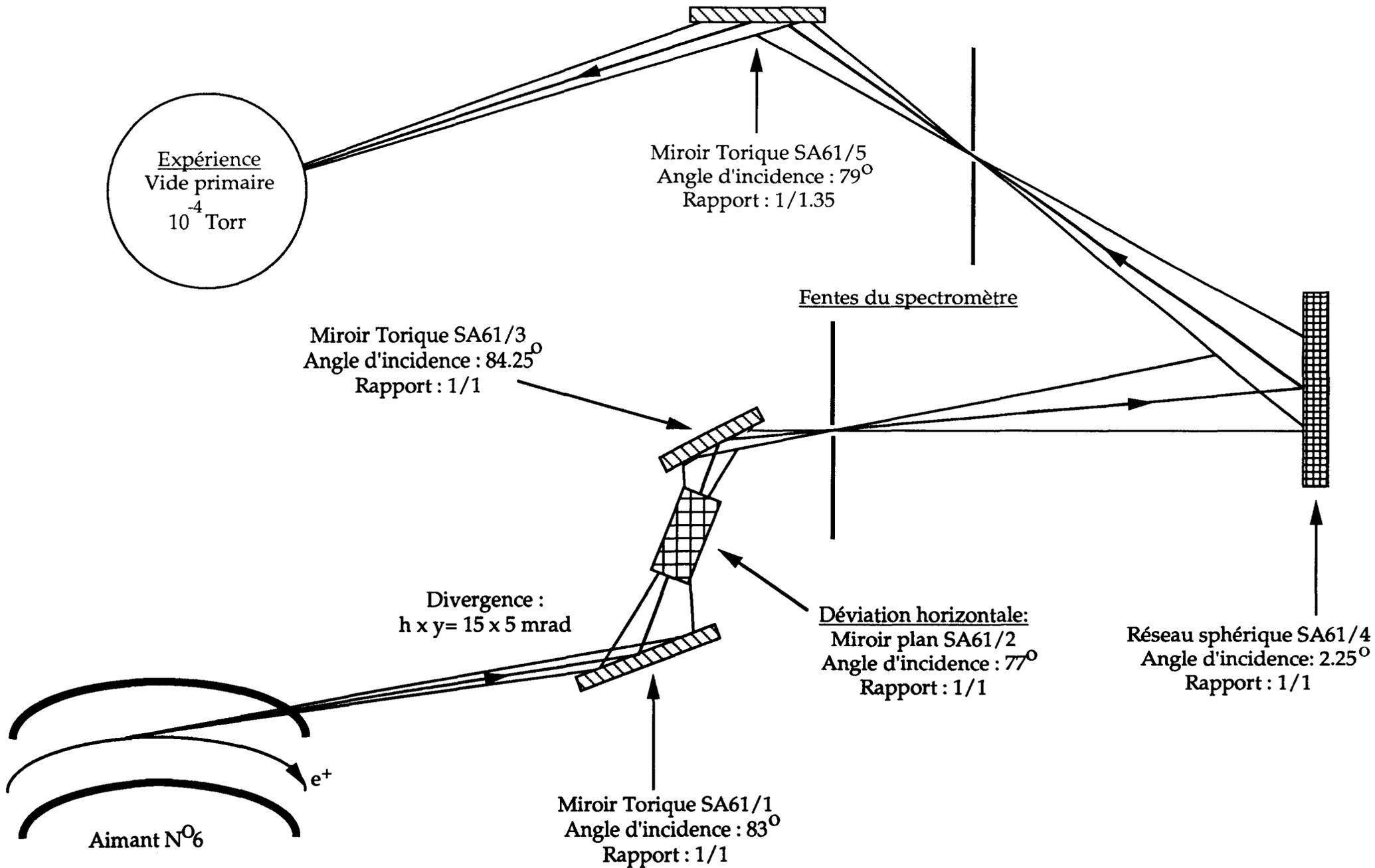


Figure II-9-a : Schéma optique du monochromateur SA61 utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation et de réflexion

. **Forte brillance** : la qualité principale de l'émission synchrotron est son grand nombre de photons contenus dans un cône de faible divergence:

$$1 \cdot 10^{17} \text{ photons/s/mm}^2/\text{mrad}^2$$

B - Monochromateur SA61

Le schéma optique du monochromateur de la ligne SA61 est représenté sur la figure II-9-a. Le faisceau de photons dont les divergences horizontales et verticales sont respectivement égales à 15 et 5 mrad est dévié vers un réseau par trois miroirs disposés en série. Deux miroirs toriques, SA61.1 et SA61.3 assurent une déviation verticale, un miroir plan, SA61.2 assure une déviation horizontale. Les conditions de réflexion du faisceau sur chaque miroir (angle d'incidence, grandissement du faisceau) sont indiquées sur la légende de la figure II-9-a. La largeur spectrale du rayonnement synchrotron est alors réduite par un spectromètre à réseau monté sur un moteur pas à pas. Le réseau (rayon de courbure $R = 500 \text{ mm}$) présente 1200 traits/mm. Son angle de miroitement est calculé pour que l'efficacité de diffraction du réseau soit maximale vers 130 nm. Ce réseau permet d'accorder la longueur d'onde de la radiation synchrotron dans une gamme spectrale comprise entre 30 nm et 300 nm. L'élément spectral résolu de ce spectromètre à réseau est $\Delta\lambda \approx 0.1 \text{ \AA}$ pour $\lambda = 130 \text{ nm}$.

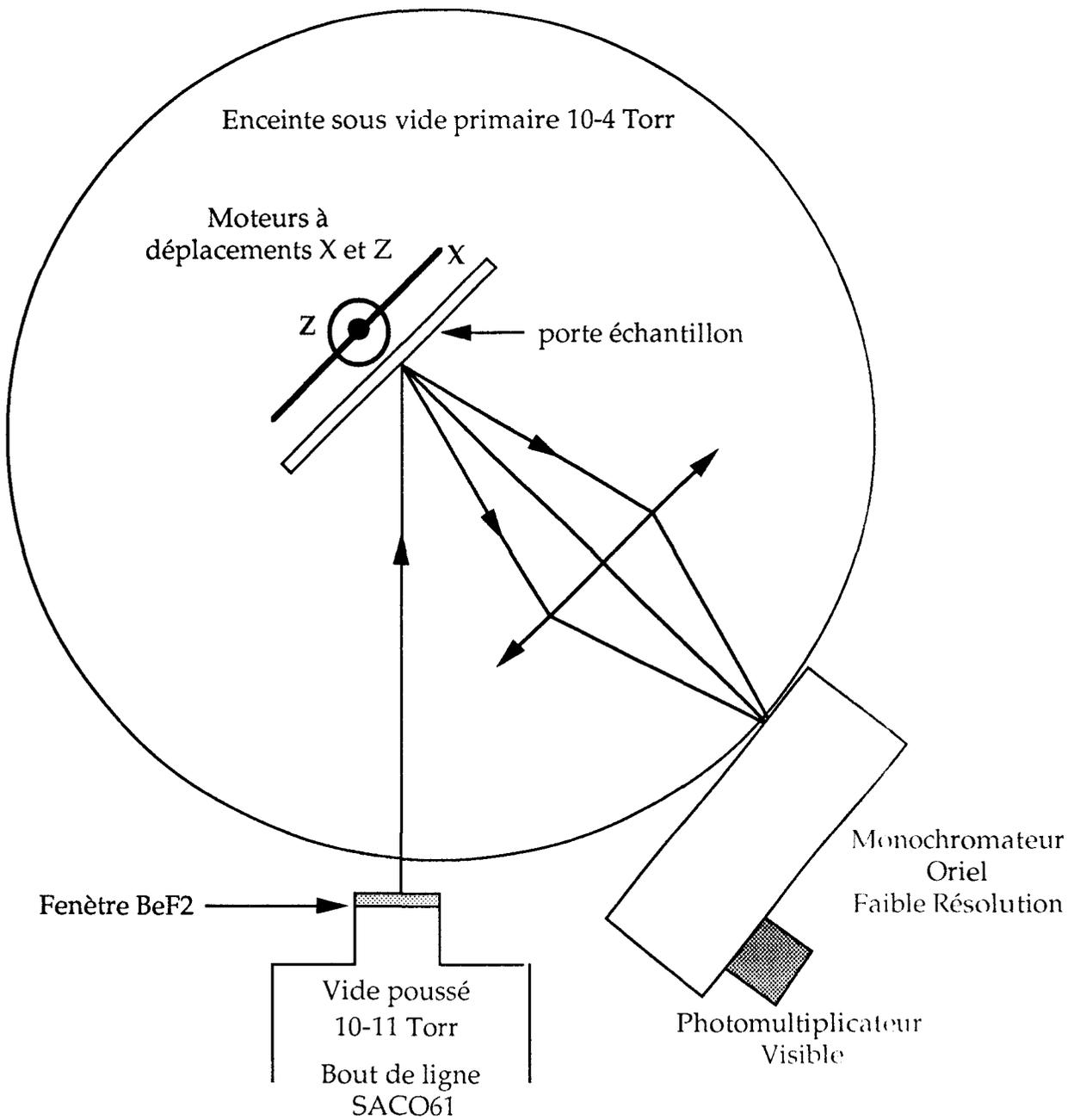
Ce dispositif se termine par une fenêtre en BeF_2 transparente dans tout le domaine spectral étudié. Afin de minimiser les pertes par absorption l'ensemble de la ligne SA61 est placé sous vide poussé $P = 10^{-11} \text{ Torr}$.

C - Enceinte d'irradiation des échantillons.

L'enregistrement de spectres d'excitation (ou de réflexions) dans le domaine du VUV ($\lambda < 190 \text{ nm}$) nécessite de disposer d'une enceinte sous vide afin de minimiser les pertes par absorption dues à l'oxygène de l'air. La figure II-9-b représente le schéma simplifié de l'ensemble du dispositif expérimental d'acquisition.

Les lames de préformes sont disposées verticalement sur un porte-échantillon mobile suivant les directions X et Z à l'aide de deux moteurs. Avant chaque expérience un vide primaire de l'ordre de 10^{-4} Torr est réalisé. Le rayonnement synchrotron issu du monochromateur SA61 est envoyé sur l'échantillon à étudier sous un angle d'incidence égal à 45° .

Figure II-9-b : Dispositif expérimental utilisé pour l'enregistrement de spectres d'excitation



D - Le système de détection.

Une partie du signal de fluorescence du coeur de la préforme excitée est collectée par une lentille sphérique (silice pure ou BK7) puis focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau Oriel à faible résolution (élément spectral résolu: $\Delta\lambda = 0.5 \text{ nm}$), ou elle est dispersée. Le réseau utilisé dans ce monochromateur possède 1200 traits/mm et permet une exploration du domaine spectral 300 nm - 1000 nm. Du fait du faible rendement quantique d'émission des échantillons, les fentes d'entrée/sortie sont élargies afin d'obtenir un rapport Signal/Bruit de l'ordre de 5 dans nos expériences. Dans nos conditions expérimentales nous estimons la valeur $\Delta\lambda_{\text{résolue}}$ à 5 nm. Un tube photomultiplicateur R212 de la société Hamamatsu détecte la puissance optique de fluorescence après dispersion. Après amplification le signal délivré par le photomultiplicateur est numérisé à l'aide d'un convertisseur analogique-digital. Il peut alors être stocké dans la mémoire d'un ordinateur et/ou visualisé directement sur l'écran d'un moniteur.

II-E-2-3 - Protocole expérimental d'enregistrement des spectres.

Le rayonnement délivré par l'anneau de stockage de SuperACO est continûment accordable des X mous à l'infrarouge lointain, cependant son intensité n'est pas constante en fonction de la longueur d'onde. Il convient de normaliser les spectres enregistrés pour chaque échantillon par un spectre de référence. En conséquence chaque spectre d'excitation I_{exc} est normalisé par le spectre d'excitation du salicylate de sodium. Le salicylate présente la propriété de posséder un rendement quantique de fluorescence quasi constant et par voie de conséquence un spectre d'émission presque indépendant de la longueur d'onde du rayonnement d'excitation ($30 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$). On peut alors considérer en première approximation que l'intensité du spectre d'émission du salicylate I_{sal} est proportionnelle au flux de photons du rayonnement synchrotron. Le spectre d'excitation de l'échantillon se déduit alors de la relation

$$I_{\text{Exc}}^{\text{Norm}} = \frac{I_{\text{Exc}}}{I_{\text{Sal}}} \quad \{\text{II-30}\}$$

Dans la relation {II-30} $I_{\text{Exc}}^{\text{Norm}}$ désigne le spectre d'excitation normalisé de l'échantillon.

La procédure d'enregistrement est bien adaptée à la prise de spectres pour des échantillons dont la surface utile est grande (plusieurs m^2). Cependant, dans le cas de préformes, cette procédure se révèle d'une mise en oeuvre délicate

du fait des contraintes techniques imposées par la ligne SACO 61 et des propriétés du rayonnement synchrotron:

i) Le point d'impact du rayonnement synchrotron sur l'échantillon se déplace quand l'ordre de diffraction du monochromateur SA61 passe de l'ordre 0 à l'ordre 1 i.e. dans la gamme spectrale de travail {100 nm - 300 nm}. L'ajustement du point d'impact sur le coeur de la préforme est effectuée en optimisant l'intensité du signal d'une fluorescence par déplacement du support d'échantillon à l'aide des deux moteurs.

ii) Le diamètre ϕ du faisceau synchrotron est, au niveau de l'échantillon, environ égal à 1 mm. Cette condition nécessite de disposer de préformes de diamètre ϕ_c de coeur au minimum égal à 1 mm. En effet la présence de fluorescence ou de réflexion parasites provenant de la gaine optique est susceptible de modifier l'allure des spectres.

iii) L'intensité du rayonnement synchrotron n'est pas constante au cours du temps (Durée de vie des particules dans l'anneau: $\tau \approx 6$ heures). Au cours d'une même expérience les spectres sont enregistrés de façon séquentielle et la durée séparant la prise du spectre du salicylate du spectre d'un échantillon peut atteindre 2 heures. En conséquence notre protocole d'enregistrement conduit à une estimation de la forme du spectre de fluorescence et non à la mesure absolue de son intensité.

II-E-3 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser l'état de surfaces de verres massifs dans lesquels des réseaux ont été inscrits.

II-E-3-1 : Le microscope à champ de force atomique: présentation et mode de fonctionnement

Le microscope à champ de force atomique (AFM) est un appareil qui autorise la mesure de la topographie d'échantillons à une échelle atomique. Sur la figure *II-10* nous avons représenté le principe du système de mesures. Son fonctionnement repose sur la mesure des forces entre une sonde de balayage fixée sur l'extrémité d'une lame de ressort appelée cantilever et les atomes de la surface de l'échantillon. La sonde de balayage est un monocristal dont la pointe

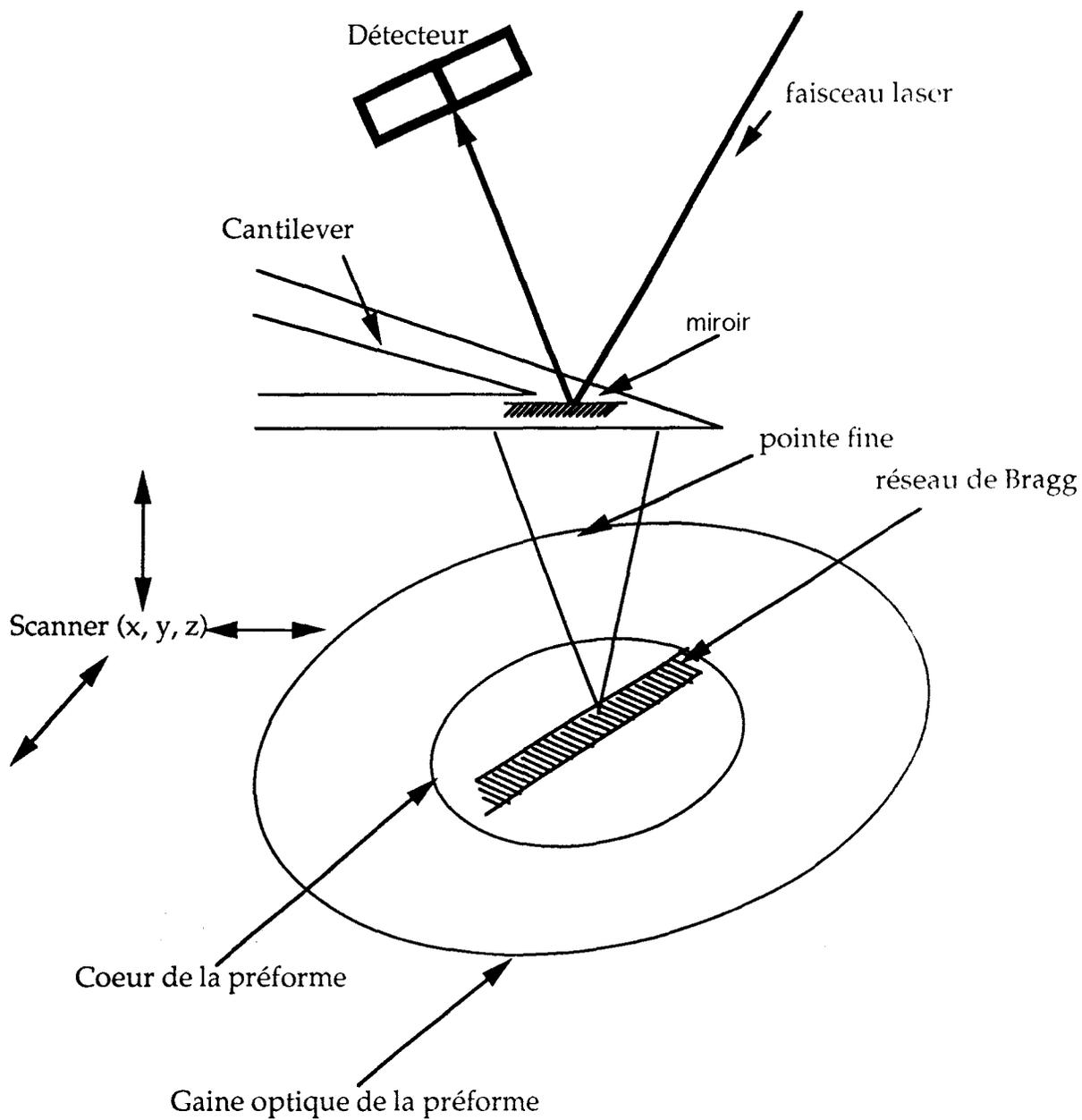


Figure II-10 : Schéma simplifié du système de mesure utilisé dans un microscope à champs de forces atomiques

ultrafine, idéalement constituée d'un seul atome, doit être de dimension inférieure aux détails de la surface de l'échantillon à mesurer.

Les forces de liaison chimique étant de l'ordre de 10^{-8} N pour des solides covalents, *la constante de raideur k du cantilever doit être inférieure à 1 N/m sinon l'échantillon peut être dégradé par la pointe.* De plus le cantilever doit présenter une fréquence de résonance élevée (> 2 kHz) afin de minimiser les effets de vibrations provenant de l'extérieur.

Un des modes d'utilisation standard de l'AFM est le mode contact à force répulsive constante. L'intensité d'un faisceau laser réfléchi par le cantilever est enregistrée par une double photodiode centrée sur le faisceau lorsque le cantilever est à l'équilibre. Toute flexion de la lame produite par les irrégularités de la surface de l'échantillon entraîne une modification de l'intensité enregistrée par les deux photodiodes. Une boucle d'asservissement alimente un quartz piézo-électrique qui permet de maintenir constante la force de la pointe appliquée sur la surface de l'échantillon. Ce sont les variations de tension appliquée au quartz piézo-électrique (proportionnelles aux irrégularités de la surface de l'échantillon) qui sont enregistrées.

Le microscope utilisé dans nos expériences fonctionne en mode contact. Les échantillons sont disposés horizontalement sur le support du microscope. La topographie de l'échantillon est effectuée en balayant sa surface ligne par ligne à une fréquence de balayage de 1 ligne/seconde. Un scanner corrigeant la non-linéarité des cales piézo-électriques nous permet d'obtenir des images de la surface de l'échantillon dont l'aire peut atteindre $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. *Les résolutions horizontales et verticales de l'appareil sont de l'ordre de 0.1 nm et 0.01 nm respectivement.* Ces mesures sont réalisées en collaboration avec A. Da Costa et C. Mathieu du Laboratoire C.R.U.A.L. de Lens.

II-E-3-2 : Profilométrie optique : Microscope à balayage de phase.

Le profilomètre optique est constitué par un interféromètre à deux ondes couplée à un microscope optique. Comme tout système interférométrique, l'appareil mesure la différence de marche entre les points de l'échantillon sous test et une surface d'onde de référence. Le dispositif de balayage de phase associé à un algorithme de minimisation d'écarts par moindres carrés permet d'obtenir une résolution verticale de l'ordre de $\lambda/1000$. A la différence d'un microscope à champ de force atomique, la microscopie par voie interférométrique appartient à la catégorie des méthodes de mesure sans contact. La distance typique entre l'échantillon et l'objectif de microscope est de l'ordre de 5 mm.

Le microscope utilisé est un microscope MicroXAM de la Société Phase Shift Technology. L'utilisation d'un objectif Mirau x40 autorise, sans qu'il soit nécessaire pour cela de prendre une nouvelle phase de référence, l'enregistrements de profils de surface d'aire égale à $165 \times 180 \mu\text{m}^2$. En lumière naturelle, les résolutions horizontales et verticales sont respectivement égales à $1.75 \mu\text{m}$ et 0.1 nm . Les mesures de profilométrie ont été effectuées par M. Douay chez la société Photonetics ou en collaboration avec B. Poumellec de l'Université Paris-Sud.

Références du Chapitre II :

- [1]: W.W. Morey, G. Meltz, W.H. Glenn
« Photoinduced Bragg gratings in optical fibres »
Optics and Photonics News, p. 14-16, (1994)
- [2]: T.A. Strasser, T. Erdogan, A.E. White, V. Mizrahi, P.J. Lemaire
« Ultraviolet laser fabrication of strong, nearly polarization independent Bragg reflectors in germanium-doped silica waveguides on silica substrates »
Appl.Phys.Lett. , vol.65, N°26,p. 3308-3310, (1994)
- [3]: R. Kashyap
« Photosensitive optical fibers: Devices and Applications »
Opt. Fib.Tech. , vol. 1, p. 17-34, (1994)
- [4]: S. Legoubin
« Etude expérimentale et théorique de la réponse spectrale de composants photo-inscrits dans des fibres optiques »
Thèse de doctorat d'Université, Lille, Octobre 1994
- [5]: E. Fertein
« Contribution à l'étude de la photoréfraction dans des fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium »
Thèse de doctorat d'Université, Lille, Février 1995
- [6]: B. Leconte
« Réalisation de filtres de Solc dans des fibres à fortes biréfringence de forme. Inscription de réseaux de Bragg par irradiation transverse à l'aide d'un masque de phase »
Mémoire de D.E.A , Lille, Juin 1994
- [7]: G.D. Boyd, D.A. Kleinman
« Parametric interaction of focused gaussian light beams »
J. Appl. Phys. , N°39, p. 3597, (1968)

- [8]: D.Z. Anderson, V. Mizrahi, T. Erdogan, A.E. White
«Production of in-fibre gratings using a diffractive optical element»
Elec. Lett. , vol.29, N°6, p. 566-568, (1993)
- [9]: P.E. Dyer, R.J. Farley, R. Giedl
«Analysis of grating formation with excimer laser irradiated phase mask»
Opt. Comm. , vol. 115, p. 327-334, (1995)
- [10]: P.A. Krug, R. Stolte, R. Ulrich
« Measurement of index modulation along an optical fiber Bragg grating »
Opt. Lett. , Vol. 20, N°17, p.1767-1769, (1995)
- [11]: L.B. Jeunhomme
« Single Mode Fiber Optics: Principles and applications »
Marcel Dekker Editeur, N.Y. , (1983)
- [12]: J.P. Pocholle
« Caractéristiques de la propagation guidée dans les fibres optiques monomodes »
Revue Technique, Thomson CSF, N°4, p. 881, (1983)
- [13]: D.K.W. Lam, B.K. Garside
«Characterization of single mode optical fiber filters»
Appl. Opt. , vol. 20, N°3, p. 440-445, (1981)
- [14]: S. Mallick
«Effets d'épaisseurs dans les réseaux»
Ecole d'été d'opto-électronique, p. 95-111, (1989)
- [15]: J.W. Goodman
« Introduction to Fourier Optics »
Mc Graw-Hill Editeurs (1968)
- [16]: H. Kogelnik
«Coupled wave theory for thick hologram gratings»
The Bell Sys. Tech. J. , vol. 48, N°9, p. 2909-2947, (1969)

- [17]: B. Poumellec, P. Guénot, P. Sansonetti, I. Riant, P. Niay, P. Bernage, J.F. Bayon,
«UV induced densification during Bragg grating inscription in Ge:SiO₂ preforms»
Opt. Mater. , vol. 4, p. 441-449, (1995)
- [18] J. Stone
«Interactions of hydrogen and deuterium with silica optical fibers: a review»
J. of Light. Techn. , vol. LT5, N°5, p. 712-734, (1987)
- [19]: P.J. Lemaire
«Reliability of optical fibers exposed to hydrogen: prediction of long term loss increases»
Opt. Eng. , vol.30, N°6, p. 780-789, (1991)
- [20]: H. Itoh, Y. Ohmori, M. Nakahara
«Loss increases due to chemical reactions of hydrogen in silica glass optical fibers»
J. of Light. Techn. , vol. LT-3, N°3, p. 1100-1104, (1985)
- [21]: J. Crank
"Mathematics of diffusion"
Oxford, U. Press, London, 1975

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE D'EFFETS PHOTOREFRACTIFS

DANS DES VERRES ET FIBRES

DE COMPOSITIONS VARIEES

NE CONTENANT PAS D'OXYDE DE GERMANIUM

III-A: INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris nos travaux en Octobre 1993, le nombre de verres ou de fibres photosensibles était relativement limité. La plupart des recherches relatives à l'étude de la photosensibilité des verres et fibres faisaient références à des verres germanosilicates [1] [2]. L'ordre de grandeur des variations d'indice obtenues dépassait rarement quelques 10^{-4} dans les fibres à usage de télécommunication non préalablement photosensibilisées par chargement (ou par réaction) avec de l'hydrogène. Seules quelques publications faisaient état de fibres germanosilicates particulièrement photosensibles : fibres à coeur (ou gaine) codopées par du bore [3] [4] dans lesquelles la modulation d'indice créée lors d'une inscription de réseau peut atteindre 2×10^{-3} , ou fibre à usage de télécommunication faiblement dopée en oxyde de germanium ($[\text{GeO}_2 = 3\%]$) [5] pour laquelle une valeur anormalement élevée de la modulation d'indice avait été signalée ($\Delta n'_1 = \Delta n_{\text{mod}} = 1.8 \times 10^{-3}$). Le procédé d'augmentation de la photosensibilité de fibres ou verres germanosilicates par chargement en hydrogène venait d'être publié par P.J. Lemaire et al. [6]. Ces auteurs montraient qu'il est possible, grâce à ce procédé, de créer des variations permanentes d'indice de quelque 10^{-2} dans des fibres germanosilicates commerciales.

Toutefois certaines équipes s'étaient intéressées à la photosensibilité dans des verres et/ou fibres non dopées par de l'oxyde de germanium. Ainsi des fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare s'étaient également révélées photosensibles :

- des fibres dopées par un mélange d'ions $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ pompées par une radiation de longueur d'onde 248 nm en provenance d'un laser pulsé à KrF ($\Delta n_1 = 2 \times 10^{-5}$) [7]

- des fibres dopées par des ions Ce^{3+} pompées par une radiation de longueur d'onde 292 nm ou 266 nm ($\Delta n_{\text{mod}} \leq 1.4 \times 10^{-4}$) [8][9].

De même des modifications permanentes d'indice de réfraction avaient été mises en évidence dans des verres silicates multicomposants codopés par différents ions de terre rare ($\text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) [10][11]. Dans ces expériences, le rayonnement issu de lasers visibles fonctionnant en régime continu pompait une des transitions 4f-4f des ions de terre rare. Les variations permanentes d'indice qui résultaient de ces insulations restaient inférieures à 10^{-5} . D'autres expériences utilisant des lasers continus avaient conduit à des variations d'indice de l'ordre de 10^{-5} dans des films de GeO_2 [12] ou dans des guides planaires en silice dopée par TiO_2 [13]. Ces premiers résultats semblaient peu encourageant car les variations d'indice photoinduites dans ces verres s'avéraient plus petites d'un ordre de grandeur au moins que celles obtenues dans les verres ou fibres germanosilicates.

Devant cette situation, il m'a tout d'abord été demandé de chercher à rendre *photosensibles des verres et fibres fluorés développés par le C.N.E.T.* Il faut remarquer qu'avant nos études, aucune équipe n'avait signalé l'existence d'effets photoréfractifs dans des verres fluorés. Le projet permettait non seulement d'envisager une extension du domaine d'application des réseaux de Bragg mais aussi une meilleure compréhension des mécanismes de la photosensibilité des verres.

En effet, les verres fluorés ZBLAN et ZBLALi dopés par des ions de terres rares constituent d'excellents milieux amplificateurs [14] [15]. Cette constatation résulte des propriétés suivantes. En raison de leur composition riche en atomes lourds, les verres fluorés du type ZBLAN ($\text{ZrF}_4, \text{BaF}_2, \text{LaF}_3, \text{AlF}_3$ et NaF), ZBLALi ($\text{ZrF}_4, \text{BaF}_2, \text{LaF}_3, \text{AlF}_3$ et LiF) et HBLAN ($\text{HfF}_4, \text{BaF}_2, \text{LaF}_3, \text{AlF}_3, \text{NaF}$) sont transparents dans l'infrarouge jusqu'à $3.5 \mu\text{m}$. L'énergie maximale du spectre de

phonons se situe vers 500 cm^{-1} pour le verre ZBLAN alors qu'elle est de l'ordre de 1100 cm^{-1} dans la silice. Cette différence favorise dans les verres fluorés les chemins de désexcitation d'états excités par voie radiative en comparaison des silicates dans lesquelles les probabilités de désexcitation non-radiative par phonons sont plus importantes. Enfin, les concentrations d'ions de terres rares qu'il est possible d'insérer dans les verres fluorés sans formation d'agrégats sont notablement plus importantes que dans les verres silicates (6 à 8% mol) [16]. Il semblait donc important d'être en mesure d'inscrire des réseaux de Bragg directement dans ces fibres amplificatrices afin de réaliser des sources laser ou différents filtres utiles pour les amplificateurs fonctionnant à $1.5\text{ }\mu\text{m}$.

L'étude présentait également un caractère plus fondamental. En effet, à cette époque, le modèle le plus souvent retenu pour rendre compte de la photosensibilité des fibres ou des verres silicates associait les changements d'indices à des variations du spectre d'absorption par une relation de conjugaison de type Kramers-Kronig [17]. Selon ce modèle les modifications du spectre d'absorption proviennent de la formation de centres colorés. Les centres colorés résultent de transferts de charges photoinduits entre des couples donneur/accepteur [18]. Plus précisément, l'insolation des verres germanosilicates par une radiation en résonance avec la bande de défauts à 5 eV induit une rupture de liaisons covalentes des défauts tels que Ge-Si [19] [20]. Cette rupture libère un électron (photoionisation) qui se fixe sur un centre électronégatif proche voisin [20]. Ce schéma rend compte de la formation des défauts paramagnétiques Ge(1), Ge(2) et Ge(E') et de la destruction des défauts diamagnétiques Ge-Si [21] [22].

Dans les verres silicates dopés par des ions de terres rares, il était admis que le pompage résonant de transitions 4f-4f ou 4f-5d provoque la photoionisation des ions excités (par un mécanisme à un ou plusieurs photons) ou favorise des transferts de charge d'un ion du ligand vers un site piège de la matrice vitreuse [23]. Dans le second cas, l'ion de terre rare joue un rôle catalytique. Le modèle de relaxation structurale proposé initialement E.G. Behrens et al. pour rendre compte de la photosensibilité des verres silicates dopés par des terres rares ne semblait pas retenir les faveurs des théoriciens ou se trouvait même controversé [11]. Ce modèle suppose que des phonons de haute énergie sont excités par la relaxation non-radiative des niveaux d'énergie des ions optiquement pompés. L'énergie localisée autour de l'ion excité sert à franchir des barrières de potentiel séparant différentes configurations des ions du ligand. Le modèle suppose que la polarisabilité des ions du ligand se trouve modifiée lors du passage d'une configuration à une autre, ce qui explique les changements d'indice observés. Une

autre version du modèle de relaxation structurale a été proposée à cette époque par M.G. Sceats et al. [24]. Elle consiste à supposer que l'insolation lumineuse permet de relaxer des contraintes tensives figées lors de la fabrication des fibres entre le coeur et la gaine. La relaxation des contraintes tensives et l'effet photoélastique qui en résulte s'accompagne selon ce modèle d'une augmentation de l'indice du coeur de la fibre.

Il nous a donc semblé que les verres fluorés dopés par des ions de terre rare permettaient d'effectuer simplement un test de ces modèles. En effet, nous pensions que le pompage optique d'ions de terres rares insérés dans la matrice vitreuse devait conduire ou non à un effet photoréfractif selon le crédit accordé à chacun des deux modèles de photosensibilité (à condition, bien sûr, d'admettre leur caractère commun à tous les verres). En effet, les transferts vers les phonons de l'énergie électronique des ions excités par pompage optique sont moins fréquents dans les verres fluorés que dans les verres silicates ; l'énergie maximale des phonons est plus basse. Ces différences rendent les phénomènes de relaxation structurale à priori moins probables dans les verres fluorés que dans les silicates. Le nombre de niveaux métastables est plus important dans les verres fluorés que dans les verres silicates. Cette situation peut favoriser dans les verres fluorés des transferts de charges à partir d'états excités. Par ailleurs, la fabrication d'échantillons massifs de verres fluorés permet de disposer d'un verre de composition homogène sans contraintes donc sans que la relaxation de celles-ci puisse être invoquée pour expliquer un effet photoréfractif. Nous avons donc demandé au C.N.E.T. de réaliser des verres fluorés dopés par des ions de terres rares et plus précisément par des ions de cérium.

Le deuxième sujet qui m'a été proposé a consisté à examiner dans quelle mesure le procédé de photosensibilisation des fibres germanosilicates par chargement en hydrogène pouvait être étendu à d'autres types de fibres. Nous avons choisi de nous intéresser aux fibres aluminosilicates dopées par des ions de terres rares. D'autres équipes ont abordé le même sujet en étudiant l'effet de l'hydrogénation sur des fibres phosphosilicates ou alumino-phosphosilicates dopées ou non par des ions de terres rares [25] [26].

Ce thème de recherche présente tout d'abord un intérêt pratique. En effet, les fibres aluminosilicates offrent un certain nombre de caractéristiques intéressantes par rapport aux fibres germanosilicates. L'insertion d'aluminium dans la matrice silicate permet de doper les fibres par des ions de terres rares avec

des concentrations plus importantes (sans formation d'agrégats) que celles obtenues dans les fibres germanosilicates [27]. Cette propriété est utile pour réaliser des lasers ou des amplificateurs optiques. Par ailleurs, le spectre de gain vers $1.55 \mu\text{m}$ d'amplificateurs optiques à ions Er^{3+} réalisés dans des fibres aluminosilicates est plus plat que celui qui correspond à ceux réalisés dans des fibres germanosilicates [28]. L'absence de photosensibilité des fibres aluminosilicates (à l'exception de celles dopées par des ions Ce^{3+} ou Eu^{2+}) constituait un frein au développement des applications de ces fibres. La mise en évidence d'une photosensibilisation des fibres aluminosilicates par chargement en hydrogène présente également un intérêt plus fondamental pour la compréhension des mécanismes de cette photosensibilisation. Le rôle de l'hydrogène dans l'augmentation de la photosensibilité des fibres germanosilicates est en effet mal compris. Il semble toutefois qu'il favorise la rupture sous l'effet de l'insolation de toutes les liaisons qui mettent en jeu des atomes de germanium contenus dans le verre [6]. Au moment où nous avons entamé nos recherches les hypothèses les plus couramment avancées pour rendre compte des mécanismes d'interaction entre l'hydrogène dissous et la matrice germanosilicate étaient d'ordre thermochimiques ou photochimiques [29] [30]. Il était donc intéressant d'examiner si ces mécanismes pouvaient se généraliser à des matrices autres que les matrices germanosilicates.

Le chapitre est organisé de la façon suivante.

Le paragraphe III-B est consacré à l'étude de la photosensibilité des verres fluorés. Dans le paragraphe III-B-1 nous présentons les principales caractéristiques des verres et fibres fluorés utilisés dans notre étude. Nous explicitons les raisons qui nous ont conduits à choisir de les doper avec des ions Ce^{3+} . Dans les paragraphes III-B-2 et III-B-3, nous étudions quelques propriétés de la photosensibilité des verres ZBLAN, c'est-à-dire des premiers échantillons mis à notre disposition par le C.N.E.T.

Dans le paragraphe suivant nous présentons le résultat d'une étude destinée à comparer les efficacités d'inscription de réseaux dans des verres ZBLAN, HBLAN et ZBLALi. Cette étude comparative a été entreprise afin de déterminer laquelle parmi ces trois matrices conduit à la photosensibilité la plus grande : il s'agissait de choisir la composition de la fibre fluorée (composition ZBLALi) la mieux adaptée au relevé des dynamiques d'inscription de réseaux de Bragg. En effet, les caractéristiques mécaniques des fibres fluorées rendent leur

usage délicat. De ce fait nous avons réservé l'usage des fibres en ZBLALi à des expériences pour lesquelles leur utilisation s'avère indispensable. Ainsi par exemple, les mesures d'efficacité des hologrammes inscrits dans les lames fournissent des données qui permettent de calculer l'amplitude de la modulation d'indice mais qui ne permettent pas de déterminer la variation de l'indice moyen. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, la mesure de la variation de la longueur de Bragg au cours de l'inscription du réseau dans la fibre offre un moyen simple d'estimer le signe et l'ordre de grandeur de cette variation [4]. Par ailleurs, les expériences de destruction thermique des réseaux (tests de vieillissement accéléré) sont plus aisées à réaliser lorsque les réseaux sont inscrits dans des fibres que lorsqu'il s'agit d'hologrammes épais dans les lames. Dans le paragraphe III-B-5 nous présentons une étude des variations de la modulation d'indice et de l'indice effectif en fonction du temps d'insolation ainsi que des résultats relatifs à l'influence de la concentration de la fibre en ions Ce^{3+} sur la photosensibilité. La permanence des réseaux a été estimée par différentes expériences décrites dans le paragraphe III-B-6. Les résultats des expériences effectuées pour élucider les mécanismes de la photosensibilité dans ces verres fluorés sont discutés dans le chapitre V du mémoire.

Le paragraphe III-C est consacré à la présentation des expériences de mise en évidence du procédé de la photosensibilisation des fibres aluminosilicates dopées avec des ions de terre rare par chargement des fibres en hydrogène. Les études qui traitent des mécanismes de la photosensibilité de ces fibres sont détaillées dans le chapitre V. Les fibres retenues dans l'étude sont codopées par du cérium, du terbium, du thulium ou de l'erbium. Dans le paragraphe III-C-1, nous expliquons les raisons qui nous ont poussé à choisir ces compositions. Dans le paragraphe III-C-2, nous présentons plus en détail les caractéristiques des fibres. La plus grande partie de nos expériences a été consacrée à la fibre dopée par des ions cérium. Dans le paragraphe III-C-3 nous rendons compte d'expériences effectuées afin de déterminer les caractéristiques de la photosensibilité de cette fibre avant de la traiter par chargement en hydrogène ($\lambda_p \geq 235$ nm). Les études correspondantes ne sont pas présentées pour les fibres dopées par des ions Tb^{3+} , Tm^{3+} ou Er^{3+} puisqu'aucun effet photoréfractif n'a été mis en évidence dans ces fibres avant traitement par l'hydrogène. Nous consacrons le paragraphe III-C-4 à la présentation des résultats obtenus dans la fibre dopée par des ions cérium après traitement par l'hydrogène. Nous présentons des dynamiques d'inscription de réseaux enregistrées en faisant varier des paramètres caractéristiques de l'expérience. Dans le paragraphe III-C-5, nous présentons les résultats d'une expérience destinée à estimer si le codopage

des fibres aluminosilicates par des ions de terre rare est indispensable pour que les fibres soient photosensibles. Les résultats relatifs à la photosensibilisation de la fibre dopée par des ions terbium, ou thulium ou erbium, sont présentés dans le paragraphe III-C-6. L'évaluation de la permanence des effets photoréfractifs s'avère une donnée nécessaire aux futurs concepteurs de composants photoinscrits dans ces fibres. Nous avons de ce fait procédé à des tests de vieillissement accéléré des réseaux. Nous présentons le résultat de ces tests dans le paragraphe III-C-7.

Dans le paragraphe III-C-8, nous présentons les conclusions des expériences de mise en évidence du procédé de photosensibilisation des fibres aluminosilicates codopées par des ions de terres rares en soulignant l'évolution de ce domaine dans le contexte international.

III-B. PHOTOSENSIBILISATION DE VERRES OU FIBRES FLUORES PAR DOPAGE EN IONS CERIUUM

III-B-1: Caractéristiques des verres et fibres fluorés utilisés dans l'étude

Les verres et fibres fluorés utilisés dans notre étude ont été élaborés au C.N.E.T. selon des techniques verrières mises au point par H. Poignant. Les compositions retenues par H. Poignant sont stables et acceptent des taux importants de dopage par des ions de terres rares (typiquement quelques pour cent) [15]. Les principales caractéristiques de ces verres et fibres prototypes sont rassemblées dans les tableaux III-1 et III-2. Dans ces tableaux, les termes HBLAN, ZBLAN et ZBLALi désignent les acronymes de la composition des différents verres. La composition de ces verres exprimée en pourcentage molaire est précisée dans le tableau III-1. Ces différents verres sont dopés par des concentrations en cérium qui varient de 0 à 1% poids.

Les préformes des fibres en verre ZBLALi ont été fabriquées selon la technique de moulage par rotation [16]. Ce procédé de fabrication décrit dans la référence [31] est bien adapté à la réalisation de fibres multimodes. Il est toutefois d'une mise en oeuvre délicate. Il nécessite en effet que la préforme soit refroidie

Nom acronyme du verre	Constituants du verre (% molaire)						
	ZrF ₄	HfF ₄	BaF ₂	AlF ₃	LaF ₃	NaF	LiF
HBLAN	////	54	30	2.5	3.5	10	////
ZBLALi	54	////	30	2.5	3.5	////	10
ZBLAN	54	////	30	2.5	3.5	10	////

Tableau III-1 : Composition des verres fluorés utilisés dans notre étude

avec des vitesses de trempe élevées ($R_c = 1 \text{ K/min}^1$). Malgré cette précaution, des inclusions cristallines ou des défauts tels que des bulles peuvent subsister à l'interface coeur-gaine et au voisinage de l'axe de la préforme [31].

Les fibres sont tirées selon la méthode en usage pour les fibres germanosilicates, la température de tirage se situant vers $350 \text{ }^\circ\text{C}$. A l'exception de la fibre BT170234, toutes les fibres présentent une forme conique. Ces fibres de longueur $AB = 1.5 \text{ m}$ ne sont monomodes ($\lambda = 1.5 \text{ } \mu\text{m}$) qu'à l'extrémité de plus faible diamètre (extrémité A). Les caractéristiques opto-géométriques (diamètre de coeur : \varnothing_c , longueur d'onde de coupure du mode LP_{11} : λ_c) correspondent à cette extrémité. Les réseaux ont été inscrits dans la région de l'extrémité A après que le revêtement en résine d'époxyacrylate destiné à protéger les fibres ait été enlevé à l'aide d'une solution non diluée de Panasolve 160. Du fait de la forme conique de la plupart des fibres, la détermination de la longueur d'onde de coupure du mode LP_{11} à l'emplacement du réseau n'a été effectuée que de façon approchée.

¹ R_c est définie comme étant la vitesse de trempe critique pour laquelle se produit la cristallisation.

Référence de la fibre	Caractéristiques opto-géométriques	Composition de la gaine	Composition § dopant du coeur
P171293	$\Phi_c = 4.9 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 15 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 1.35 \mu\text{m}$	ZBLANY	ZBLALi, [Ce ³⁺]= 1 % poids
BT171293	$\Phi_c = 5 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 15 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 1.38 \mu\text{m}$	ZBLANY	ZBLALi, [Ce ³⁺]= 2 % poids
P080294	$\Phi_c = 3.1 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 15 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 0.83 \mu\text{m}$	ZBLANY	ZBLALi, [Ce ³⁺]= 3 % poids
P210494	$\Phi_c = 3 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 15 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 0.85 \mu\text{m}$	ZBLANY	ZBLALi, [Ce ³⁺]= 4 % poids
PVFCE594	$\Phi_c = 3 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 15 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 0.9 \mu\text{m}$	ZBLANY	ZBLALi, [Ce ³⁺]= 5 % poids
PVFCE94- Er	$\Phi_c = 4.9 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 15 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 1.35 \mu\text{m}$	ZBLANY	ZBLALi [Ce ³⁺]= 1 % poids [Er ³⁺]= 1 % poids

Tableau III-2 : Caractéristiques des fibres fluorées ZBLALi dopées par des ions Ce³⁺ utilisées pour notre étude

Le flux lumineux issu d'une source superluminescente à erbium pouvait être injecté à l'extrémité B des fibres grâce à un système de couplage par connecteurs qui permettait de réduire les manipulations effectuées sur les fibres. Cette précaution s'est avérée très utile en raison de la fragilité des fibres.

Nous avons choisi de doper les verres et le coeur des fibres par des ions cérium. En effet, rappelons que notre objectif consistait à insérer dans la matrice un élément qui puisse fournir des électrons sous l'effet d'une insolation. L'ion cérium est susceptible d'exister dans les degrés d'oxydation 3 ou 4 [32].

Cependant l'examen de la bibliographie révélait que son insertion dans les verres fluorés s'effectue très probablement sous sa forme réduite. En effet, la présence d'ions Ce^{4+} n'a jamais été mise en évidence dans ce type de matériau [31]. Nous avons par ailleurs procédé par analogie avec les observations effectuées par M. Broer et al. lors de l'insolation de fibres aluminosilicates dopées par des ions de cérium [8]. Dans cette expérience, M.M. Broer et al. réalisent le pompage optique d'une bande d'absorption attribuée à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} . A cet effet, ils utilisent un laser fonctionnant en régime pulsé, accordé à une longueur d'onde 292 nm. M.M. Broer et al. observent que le pompage optique provoque un phénomène de photochromisme et crée une variation permanente d'indice de la fibre. Ces auteurs ont attribué cet excès de pertes à la formation de centres colorés résultant de la photoionisation des ions Ce^{3+} [8]. Un phénomène de photochromisme induit dans des cristaux de fluorure dopés par des ions cérium a également été observé par G.J. Pogatshnik et D.S. Hamilton lors de l'insolation du cristal au moyen d'une radiation de longueur d'onde 308 nm [33]. Ce photochromisme a été interprété comme le résultat d'une photoionisation d'ions cérium trivalents par un processus à 2 photons successifs suivie d'un piégeage des électrons libérés par des sites accepteurs. Le modèle suppose que le premier photon porte un électron de l'état fondamental 4f de l'ion Ce^{3+} dans un état excité 5d alors que le deuxième photon amène l'électron 5d dans la bande de conduction.

Les concentrations en ions cérium exprimées en % poids sont indiquées dans les tableaux III-2.

III-B-2 Mise en évidence d'un effet photoréfractif dans des verres en ZBLAN dopés par des ions cérium

Les premières expériences ont consisté à enregistrer le spectre d'absorption de lames en ZBLAN dopées par diverses concentrations en ions cérium. Le montage optique et le principe de l'expérience sont décrits dans le paragraphe II-E-1 du chapitre II. Il s'agissait de localiser la position des bandes d'absorption $4f \rightarrow 5d$ des ions Ce^{3+} afin d'accorder la longueur d'onde du laser de pompe sur l'une de ces transitions. Ces spectres sont représentés sur la figure III-1 pour trois concentrations en ions cérium : les spectres notés A, B, C correspondant à des concentrations en poids égales respectivement à 1 %, 0.5 % et 0 %. Le spectre

C'est plat. La chute de transmission qui correspond à ce spectre peut s'interpréter comme le résultat des pertes par réflexion vitreuse. Les spectres A et B présentent un maximum d'absorption centré vers 245 nm. Le coefficient d'absorption¹ à 245 nm calculé à partir de ce spectre est une fonction croissante approximativement linéaire de la concentration. Deux autres bandes d'absorption centrées respectivement vers 235 nm et 215 nm apparaissent résolues sur la figure III-1.

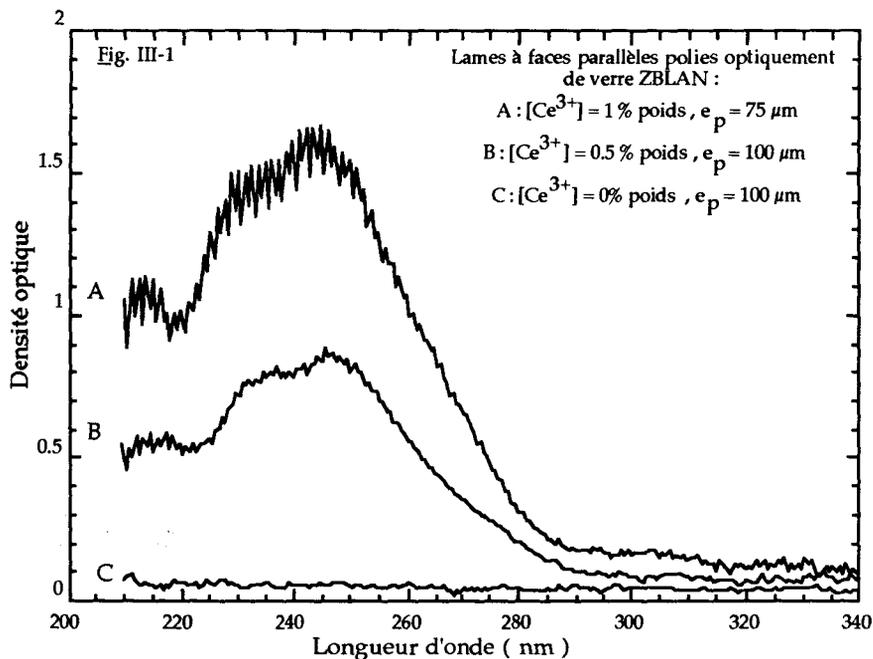


Figure III-1: Spectres d'absorption de lames minces de verres ZBLAN

Nous avons formulé l'hypothèse que ces spectres d'absorption sont caractéristiques de transitions $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice ZBLAN. Nous avons choisi de pomper la transition la plus intense (c'est-à-dire la transition de plus basse énergie) afin de chercher à mettre en évidence un effet photoréfractif dans ces lames. En conséquence, nous avons choisi d'utiliser un laser de pompe fonctionnant en régime pulsé accordé dans la gamme spectrale {235 nm - 250 nm}.

¹ Le calcul du coefficient d'absorption ($\alpha_{\text{lame A}} \approx 500\ \text{cm}^{-1}$, $\alpha_{\text{lame B}} \approx 190\ \text{cm}^{-1}$) a été effectué en supposant que la diffusion est négligeable et que les pertes dues à la réflexion sont identiques pour les trois lames.

Le principe de l'expérience a consisté à inscrire des réseaux et à en mesurer l'efficacité de diffraction. Les premiers essais ont porté sur des lames en ZBLAN dopés par 0.5 % d'ions cérium. Nous ne disposions pas à cette époque de montage optique permettant la mesure de l'évolution de l'efficacité de diffraction des réseaux au cours de leur inscription dans les lames. Le montage de caractérisation des réseaux (figure II-5 du chapitre II) était indépendant du banc d'inscription. Les réseaux ont donc été inscrits « en aveugle » en utilisant le montage interférométrique représenté sur la figure II-1 du chapitre II ($\lambda_p = 246 \text{ nm}$, pas des réseaux $\Lambda = 1 \text{ }\mu\text{m}$).

Les premiers essais se sont révélés concluants. Nous avons donc caractérisé la permanence des réseaux en enregistrant les évolutions de leur efficacité de diffraction au cours du temps après leurs inscriptions. L'efficacité de diffraction est mesurée sous les conditions de résonance de Bragg, c'est-à-dire après que l'angle d'incidence du faisceau issu du laser He-Ne ait été accordé à la condition de Bragg (relation II-19 du chapitre II). Compte-tenu du pas des réseaux ($\Lambda = 1 \text{ }\mu\text{m}$), la valeur de l'angle d'incidence vérifiant cette condition est : $\theta_B^{\text{ext}} = 18^\circ 30'$.

Les figures III-2 représentent des courbes caractéristiques de ces évolutions. Le graphe (ronds noirs) de la figure III-2-a correspond à l'évolution à court terme (quelques heures) de l'efficacité d'un réseau R_1 inscrit par 2×10^5 impulsions. Les autres conditions d'inscription sont rassemblées dans la cartouche de la figure. Quelques minutes après l'arrêt de l'inscription, la lame de verre a été placée sur le banc de caractérisation (figure II-5 du chapitre II) et une efficacité de diffraction η_0 égale à 9.6×10^{-5} a été mesurée. L'efficacité de diffraction chute ensuite de façon monotone pendant la durée de la mesure (14 heures). En fin d'expérience, une légère dérive du montage optique a été mise en évidence puisqu'il s'est avéré possible d'augmenter la valeur de l'efficacité de diffraction du réseau R_1 en optimisant le réglage optique. Les points correspondants sont représentés par des cercles vides sur la figure III-2-a. Après optimisation, l'efficacité η était cependant significativement inférieure à 9.6×10^{-5} . En effet la mesure effectuée après 14 heures nous indique que la valeur de l'efficacité de diffraction n'est plus égale qu'à $0.7\eta_0$. La permanence à long terme des réseaux a été établie par une expérience portant sur plusieurs mois (environ 7 mois) (fig. III-2-b). A cet effet, un réseau noté R_2 a été inscrit par 10^5 impulsions ($F = 450 \text{ mJ/cm}^2$, $\Lambda = 1 \text{ }\mu\text{m}$) puis caractérisé quelques minutes après l'arrêt des tirs ($\eta_0 = 7.2 \times 10^{-5}$). L'efficacité de diffraction a ensuite été mesurée périodiquement pendant 220 jours en optimisant le montage optique pour chaque mesure. Comme le montre la figure III-2-b, l'efficacité de diffraction mesurée dix jours après l'inscription n'est

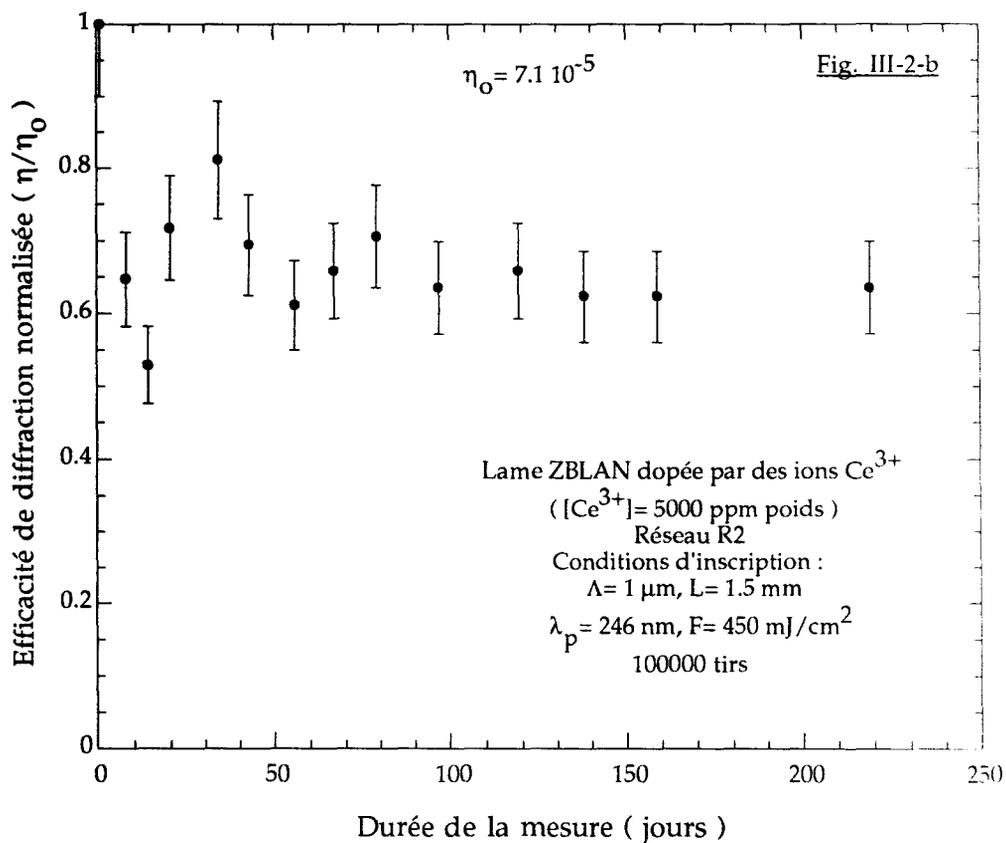
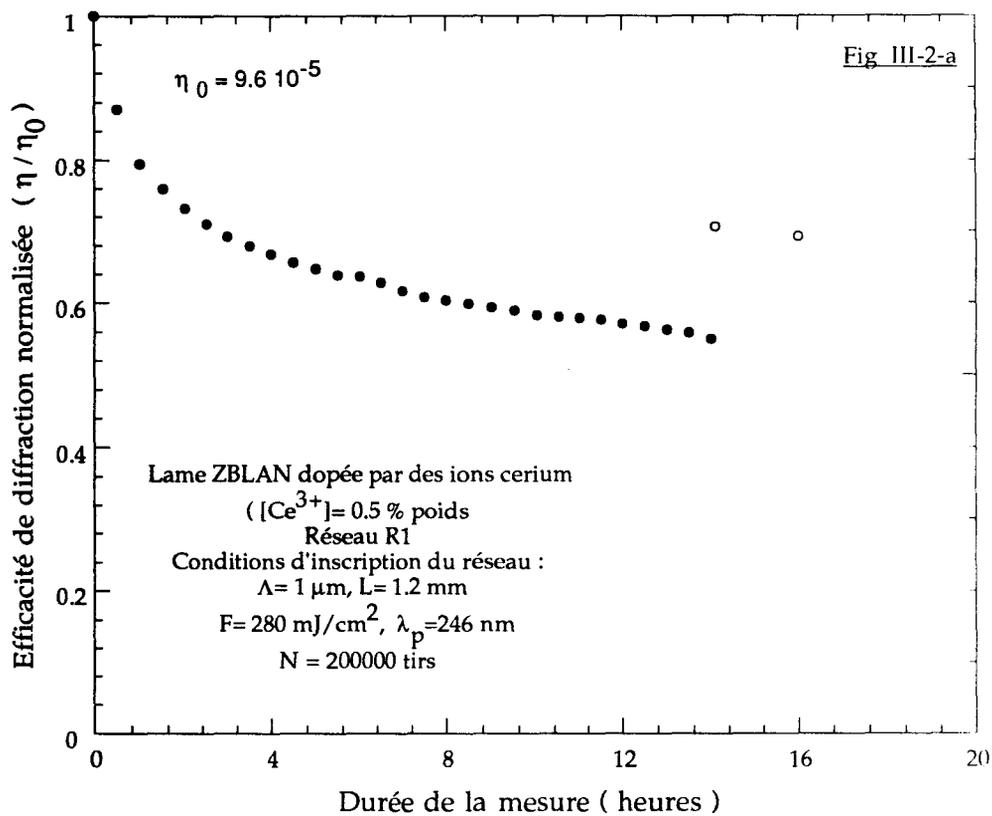


Figure III-2 : Evolution temporelle de l'efficacité de diffraction de réseaux inscrits dans des lames ZBLAN dopées par 5000 ppm d'ions Ce^{3+}

plus égale qu'à $0.65 \eta_0$. A la précision des mesures près ($\Delta\eta = \pm 10\%$), aucune chute significative de η n'a ensuite été observée. Ces résultats nous permettent d'affirmer que la composante permanente de Δn_{mod} contribue au maximum à 80% de la variation d'indice initiale.

Afin de préciser l'origine de ces réseaux de diffraction nous avons procédé aux expériences complémentaires suivantes. Nous avons tout d'abord cherché à établir s'il s'agissait de réseaux minces ou de réseaux épais. Une méthode pour distinguer ces deux types de réseaux consiste à en mesurer la sélectivité angulaire $\Delta\theta_e$ définie au paragraphe II-C-2 du chapitre II. La figure III-3 montre un enregistrement typique de la variation de l'efficacité de diffraction du réseau R_1 (fig. III-2-a) en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. Cette expérience a été

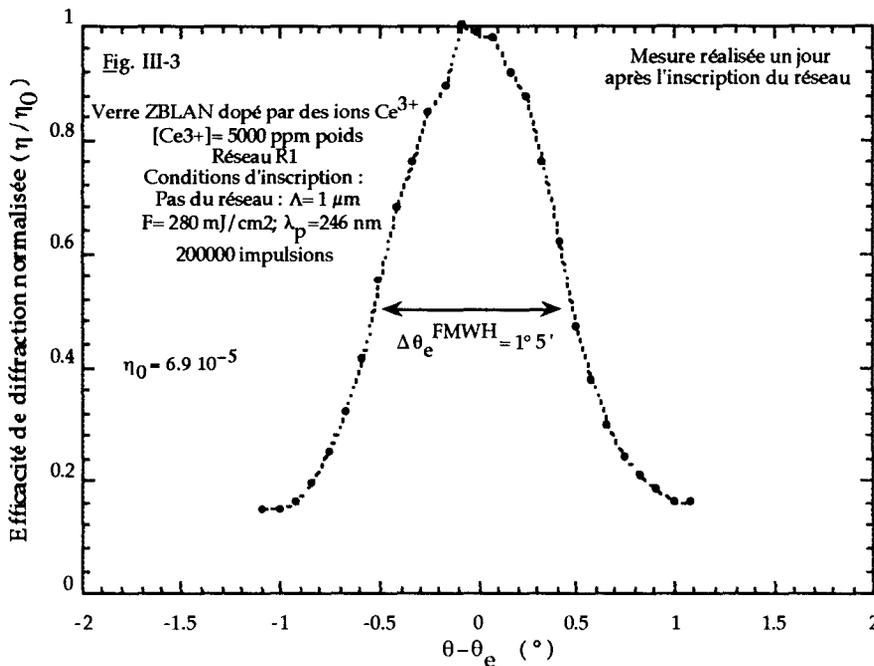


Figure III: Sélectivité angulaire d'un réseau holographique inscrit dans une lame ZBLAN dopée par 0.5% poids de Ce^{3+}

effectuée une journée après l'inscription du réseau R_1 . Comme il apparaît sur la figure III-3, $\Delta\theta_e^{\text{FWHM}} = 65' \pm 5'$. D'après la relation II-21 du chapitre II, l'épaisseur effective du réseau R_1 est égale à $d_{\text{eq}} = 82 \pm 6 \mu\text{m}$. Il faut noter que cette valeur numérique présente le même ordre de grandeur que l'inverse du coefficient d'absorption du matériau à 246 nm ($\frac{1}{\alpha} \approx 54 \mu\text{m}$).

Le fait que les réseaux inscrits dans le verre ZBLAN correspondent à des réseaux épais est en bon accord avec le résultat d'expériences de profilométrie par interférométrie à balayage de phase. Ces mesures ont été réalisées selon la technique expérimentale décrite dans le paragraphe II-E-3 du chapitre II. En effet aucune corrugation¹ significative (sensibilité du système de détection: $\delta h = 0.1 \text{ nm}$) n'a été mise en évidence au cours de ces observations. Des mesures d'absorption induite dans le domaine spectral visible sont présentées dans le paragraphe V-C du chapitre V. L'insolation UV n'induit aucune modification permanente de la transmission à 633 nm de la lame en ZBLAN. Cette observation permet d'exclure l'hypothèse selon laquelle les réseaux inscrits dans les verres en ZBLAN seraient des réseaux d'absorption. Nous avons donc supposé que les réseaux R_1 et R_2 sont des réseaux d'indice épais. La modulation d'indice correspondante Δn_{mod} peut donc se déduire de la mesure de l'efficacité du réseau à l'aide de la relation II-20 (chapitre II). L'ordre de grandeur de Δn_{mod} est typiquement égal à quelques 10^{-5} . ($\Delta n_{\text{mod}} = 2 \times 10^{-5}$ pour le réseau R_1). Le dopage du verre par les ions cérium constitue une condition nécessaire d'observation des réseaux. En effet tous les essais d'inscription de réseaux dans des verres ZBLAN non dopés se sont soldés par un échec. La sensibilité sur la mesure de l'efficacité de diffraction est estimée à 3×10^{-6} . Cette valeur implique que la modulation d'indice est restée dans ces expériences inférieure à 3.5×10^{-6} .

En conclusion, l'insolation par une radiation de longueur d'onde 246 nm d'un verre ZBLAN dopé par des ions cérium crée un réseau de diffraction qui se détruit partiellement à température ambiante. L'efficacité de diffraction n'évolue plus une journée après l'inscription. Sa permanence a été établie 220 jours après l'inscription du réseau. Différentes expériences ont montré qu'il s'agit d'hologrammes épais pour lesquels l'efficacité de diffraction résulte d'une modulation d'indice induite par le pompage optique des ions cérium.

¹ Des phénomènes de photoablation ou de densification provoqués par l'insolation à l'aide du système de franges ultraviolettes sont susceptibles de créer une modulation périodique de la surface du verre assimilable à un réseau mince.

III-B-3 Optimisation de la photosensibilité des verres ZBLAN dopés par du cérium en fonction des conditions expérimentales : fluence par impulsion, longueur d'onde du laser de pompe, concentration en ions cérium.

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer l'influence des conditions d'insolation sur la valeur de la modulation d'indice créée par un nombre N d'impulsions fixe ($N = 10^5$ ou 2×10^5). A cet effet, des réseaux ont été inscrits dans une lame en ZBLAN dopée par des ions Ce^{3+} ($[Ce^{3+}] = 5000$ ppm). L'efficacité de diffraction des réseaux a été mesurée au minimum un jour après l'inscription. Les valeurs de la modulation d'indice qui s'en déduisent correspondent donc à un effet photoréfractif permanent. La figure III-4 représente l'évolution de la modulation d'indice Δn_{mod} photoinduite dans la lame en ZBLAN, en fonction de

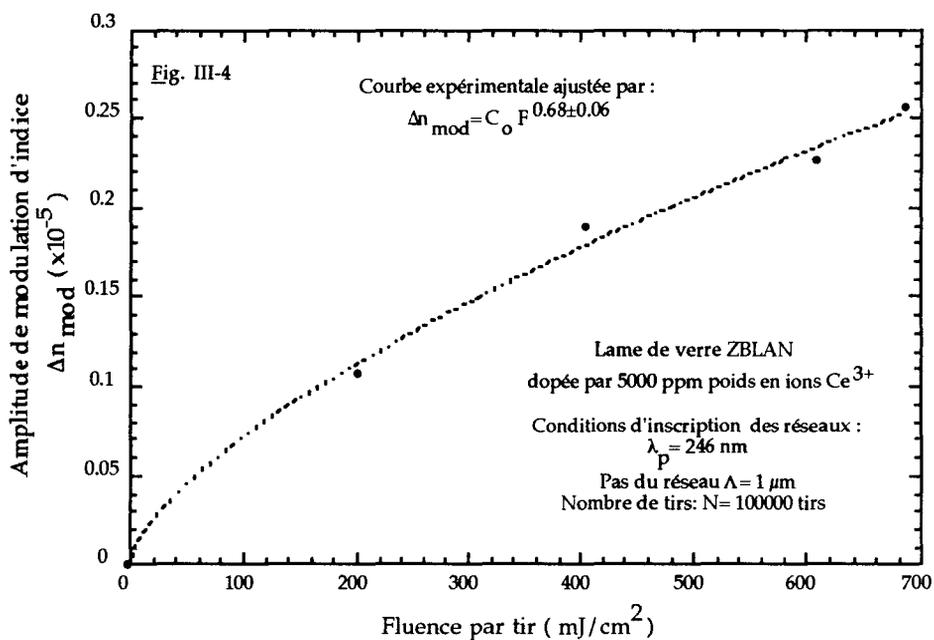


Figure III-4: Evolution de l'amplitude de modulation d'indice Δn_{mod} en fonction de la fluence par tir dans une lame ZBLAN dopée par des ions cérium ($[Ce^{3+}] = 5000$ ppm poids)

la fluence par tir. Dans cette expérience la longueur d'onde du laser de pompe était égale à 246 nm et l'inscription du réseau a été réalisée par 10^5 tirs. Δn_{mod} croît avec la fluence par tir ($0 < F < 685$ mJ/cm^2), cette croissance n'est pas linéaire

N° du réseau	λ_p (nm)	Fluence par impulsion (mJ/cm ²)	Efficacité de diffraction $\eta = I/I_0$	Δn_{mod} (x 10 ⁻⁵)	Δn_{mod} (x 10 ⁻⁵) correspondant à F= 240 mJ/cm ²
A	235	240	1.4 10 ⁻⁵	0.9±0.1	0.9
B	240	240	5.7 10 ⁻⁵	1.8±0.1	1.8
C	244	330	6.3 10 ⁻⁵	1.9±0.1	1.6
D	246	280	6.9 10 ⁻⁵	2.0±0.1	1.85
E	250	570	2.3 10 ⁻⁵	1.15±0.1	0.6

Tableau III-3 : Résultats typiques obtenus lors de la mesure de l'efficacité de diffraction de réseaux holographiques inscrits dans des lames de verres ZBLAN dopés par des ions cérium
La longueur d'onde du laser de pompe constitue le paramètre de l'étude

(e=100 mm, N=2x10⁵ tirs, Pas des réseaux: L=1 mm, [Ce³⁺]= 5000 ppm)
 Les efficacités des réseaux ont été mesurées 30 jours après l'inscription des réseaux
 L'amplitude de modulation a été estimée à l'aide de la relation { II-20 }

puisque'elle peut être représentée par une loi du type :

$$\Delta n_{\text{mod}} \approx F^\alpha \text{ avec } \alpha=0.68 \quad \{ \text{III-1} \}$$

Le tableau III-3 rassemble des résultats typiques obtenus lors de la mesure de l'efficacité de diffraction de réseaux, la longueur d'onde du laser de pompe constituant le paramètre de l'étude. Dans cette expérience, tous les réseaux ont été inscrits par 2×10^5 tirs, toutefois la fluence par impulsion n'a pas été maintenue constante d'une inscription à l'autre. De ce fait, nous avons supposé que la loi d'évolution $\Delta n_{\text{mod}} \approx F^\alpha$ établie précédemment restait correcte dans la gamme de longueur d'onde utilisée {235 nm - 250 nm} pour un nombre d'impulsions égal à 2×10^5 . Nous avons calculé les valeurs de Δn_{mod} en supposant la fluence par impulsion égale à 240 mJ/cm^2 pour chacune des longueurs d'onde du laser de pompe utilisées pour les différentes inscriptions. Les valeurs numériques correspondantes figurent dans la dernière colonne du tableau III-3. A l'examen du tableau III-3, il apparaît que la longueur d'onde du laser de pompe constitue un paramètre critique qui doit être choisie dans la région spectrale {240 nm - 246 nm}. Il faut noter que comme le montre la figure III-1, l'absorption du verre ZBLAN dopé par des ions cérium est maximale dans cette région spectrale.

Nous avons ensuite procédé à l'inscription de réseaux dans des lames dopées par une concentration en cérium double de celle utilisée auparavant ($[\text{Ce}^{3+}] = 1 \%$). Comme il ressort de l'examen des résultats déduits des inscriptions effectuées dans le verre ZBLAN (tableau III-4), le fait de doubler la concentration en Ce^{3+} fait augmenter par quatre l'amplitude de la modulation d'indice. Il faut noter que, comme le montre la figure III-1, le coefficient d'absorption évolue de façon quasi-linéaire avec $[\text{Ce}^{3+}]$.

III-B-4 Recherche d'un effet photoréfractif dans des verres fluorés de composition variée

Il nous a semblé intéressant d'examiner l'influence de la composition de la matrice sur la photosensibilité du verre. Nous avons donc procédé à des inscriptions de réseaux dans des lames en verres de composition HBLAN et ZBLALi. Ces verres étaient dopés par du cérium. Les figures III-5-a et III-5-b représentent des spectres d'absorption respectivement d'une lame en ZBLALi

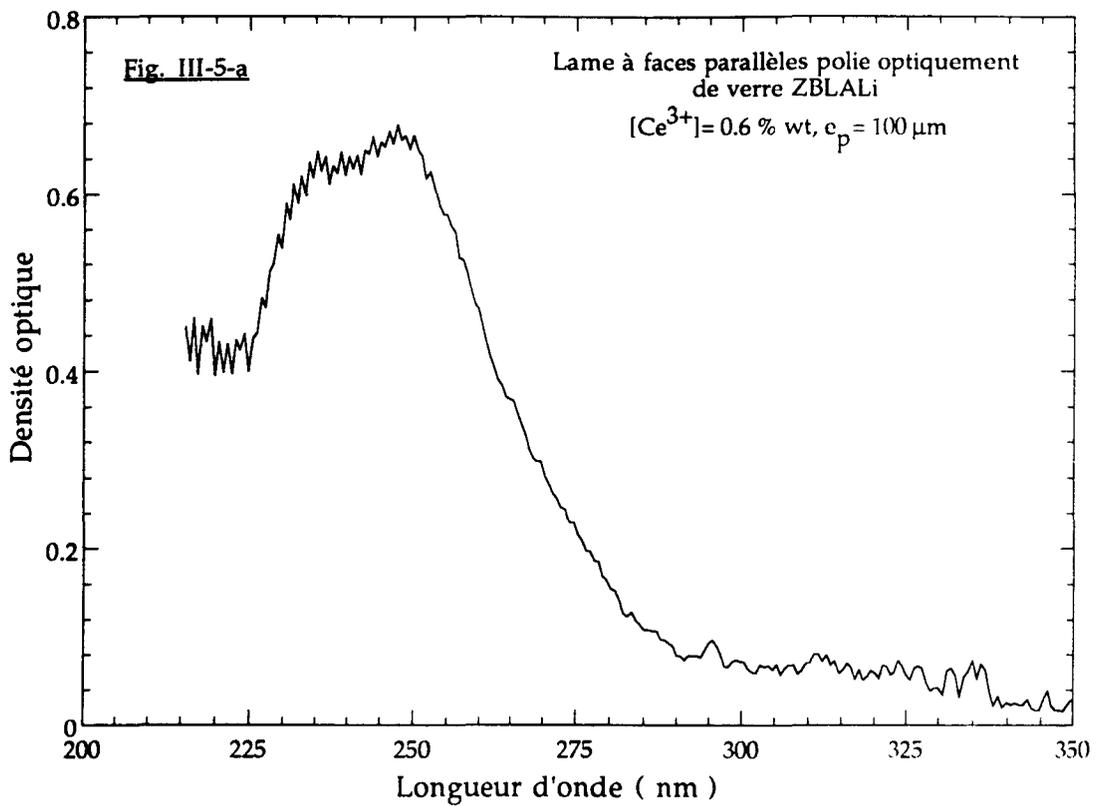


Figure III-5-a : Spectre d'absorption d'une lame mince ZBLALi dopée par 6000 ppm d'ions Ce³⁺

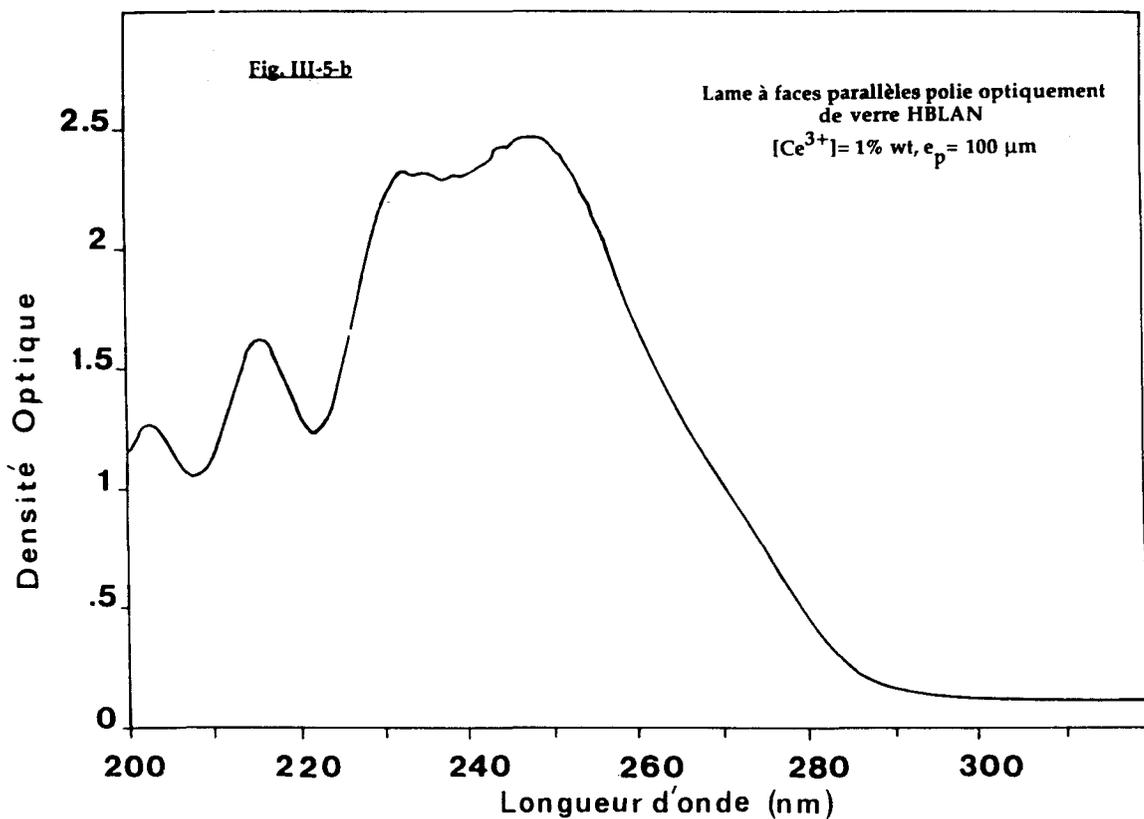


Figure III-5-b: Spectre d'absorption d'une lame de verre HBLAN dopée par 1% en poids d'ions cérium

dopée par 0.6% d'ions cérium et d'une lame en HBLAN dopée par 1% d'ions cérium. L'aspect de ces spectres s'avère qualitativement semblable à celui des spectres notés A et B sur la figure III-1. En conséquence, la longueur d'onde du laser de pompe a été fixée dans la même région spectrale que celle retenue lors des inscriptions de réseaux dans les verres en ZBLAN. Les autres conditions expérimentales ont également été conservées.

Le tableau III-4 rassemble les principaux résultats des expériences d'inscription. Aucun réseau n'a été mis en évidence dans les verres HBLAN non dopés. Les caractéristiques (efficacité de diffraction, sélectivité angulaire) des réseaux inscrits dans le verre HBLAN sont analogues à celles de réseaux inscrits dans le verre ZBLAN à la condition que les concentrations en cérium des deux verres et que les paramètres des inscriptions soient identiques. Comme il apparaît dans le tableau III-4, les réseaux inscrits dans le verre ZBLALi s'avèrent plus efficaces que les réseaux inscrits dans les verres HBLAN et ZBLAN. L'augmentation d'efficacité est supérieure à un ordre de grandeur. Cependant, la nature des réseaux inscrits dans le verre ZBLALi est différente de celle des réseaux inscrits dans les verres contenant du sodium. En effet, la sélectivité angulaire des réseaux inscrits dans le verre contenant du lithium s'est révélée très faible puisque $\Delta\theta_e > 15^\circ$. Ces réseaux se comportent donc comme des réseaux minces. Des observations de la surface des lames dans lesquelles des réseaux ont été inscrits ont été réalisées par microscopie à champ de force atomique (sensibilité de la mesure $\delta h = 0.01$ nm). Aucune corrugation périodique significative de la surface du verre n'a été mise en évidence au cours de ces expériences. Supposons un instant que l'efficacité de diffraction du réseau résulte d'une modulation sinusoidale de la surface du verre. La relation II-22 du chapitre II montre que l'amplitude de la corrugation qui conduit à une efficacité de diffraction égale à 2.6×10^{-2} est égale à 125 nm, valeur largement supérieure à la sensibilité de la mesure. Ce calcul montre donc qu'une modulation photoinduite de la surface des lames ne peut constituer la contribution principale à l'efficacité de diffraction des réseaux compte tenu du résultat négatif des investigations réalisées à l'aide du microscope A.F.M., nous avons donc formulé l'hypothèse que les réseaux inscrits dans les lames en ZBLALi proviennent principalement d'une modulation périodique de l'indice de réfraction du verre qui se produit au voisinage de la surface de la lame sur une épaisseur de quelques microns.

Nous n'avons pas cherché à analyser plus en détail l'origine de la différence de nature entre les réseaux inscrits dans les verres ZBLAN et HBLAN d'une part et les verres ZBLALi d'autre part. Nous avons choisi de poursuivre

Composition du verre		Conditions utilisées pour l'inscription du réseau			Résultats des mesures de l'efficacité de diffraction		
Type de verre	[Ce ³⁺] ppm	λ_p (nm)	Fluence par tir (mJ/cm ²)	Nombre de tirs	$\Delta\theta_e$ (°)	Efficacité de diffraction η	Δn_{mod} (x 10 ⁻⁵)
ZBLAN	0 %	245	240	1. 10 ⁵	///	< 3. 10 ⁻⁶	< 0.35
	0.5%	246	280	2 10 ⁵	1°5'	6.9 10 ⁻⁵	2.0
	1%	246	260	1. 10 ⁵	1°4'	1.1 10 ⁻³	7.9
HBLAN	0 %	245	240	1. 10 ⁵	///	< 3. 10 ⁻⁶	< 0.35
	1 %	246	250	1. 10 ⁵	1°5'	1.1 10 ⁻³	7.9
ZBLALi	0.6%	246	130	1. 10 ⁵	> 15°	2.6 10 ⁻²	non calculable

Tableau III-4 : Résumé des résultats obtenus lors de la mesure de l'efficacité de diffraction de réseaux holographiques inscrits dans des lames de verres ZBLAN, ZBLALi et HBLAN dopés par des ions Ce³⁺

Légende du tableau : λ_p : Longueur d'onde de pompe; Pas du réseau $\Lambda = 1 \mu\text{m}$
 $\Delta\theta_e$: sélectivité angulaire.
Épaisseur des lames : $e = 100 \mu\text{m}$

P.S. : Ces résultats correspondent à des efficacités de diffraction permanentes. La mesure de l'efficacité de diffraction du réseau est effectuée au minimum un jour après l'inscription.

notre étude sur la photosensibilité des verres fluorés de composition ZBLALi en procédant à des essais d'inscription de réseaux dans des fibres fluorées monomodes. Le succès de nos expériences étaye notre hypothèse sur la nature des hologrammes inscrits dans les lames en ZBLALi. En effet la présence d'une gaine en verre ZBLANY transparent dans l'UV (fig. III-1) impose des conditions aux limites peu propices à la création d'une corrugation par photoablation mais ne constitue pas un obstacle à l'inscription d'un réseau d'indice dont l'origine serait liée par exemple à la formation de centres colorés.

III-B-5 : Relevé de dynamiques d'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres fluorées de composition ZBLALi

En raison de la plus grande sensibilité de la méthode, l'expérience a consisté à mesurer l'évolution de la réflectivité relative du réseau au cours des tirs (voir figure II-4 du chapitre II). A la fin des inscriptions les réflectivités R des réseaux ont été déterminées de façon absolue par une mesure¹ de la transmittance T du réseau à la longueur d'onde de Bragg. Le principe de cette détermination suppose la validité de la relation (II-17) ($R = 1 - T$) c'est-à-dire que les différentes sources de pertes à la longueur d'onde de Bragg (pertes par diffusion ou par absorption) sont négligeables. Le déplacement de la longueur d'onde de Bragg des réseaux au cours de l'insolation a été mesurée en référence à la longueur d'onde de Bragg d'un réseau préalablement inscrit dans la fibre. Le pas du système de franges a été choisi de façon à ce que les longueurs d'onde des réseaux soient situées vers $1.55 \mu\text{m}$ c'est-à-dire dans la zone spectrale qui correspond au maximum de brillance de la source superluminescente à erbium utilisée comme faisceau sonde (figure II-4 du chapitre II). Les valeurs numériques de l'amplitude de la modulation d'indice et de la variation d'indice effectif à $1.55 \mu\text{m}$ ont été déterminées respectivement à partir des valeurs de R et de la longueur d'onde de Bragg (relations II-13 et II-16-a).

La figure III-6-a représente l'évolution de la modulation d'indice Δn_{mod} relative à un réseau pendant et après son inscription dans la fibre P171293

¹ Cette dernière mesure a nécessité de déplacer la fibre du banc d'inscription vers le spectromètre.

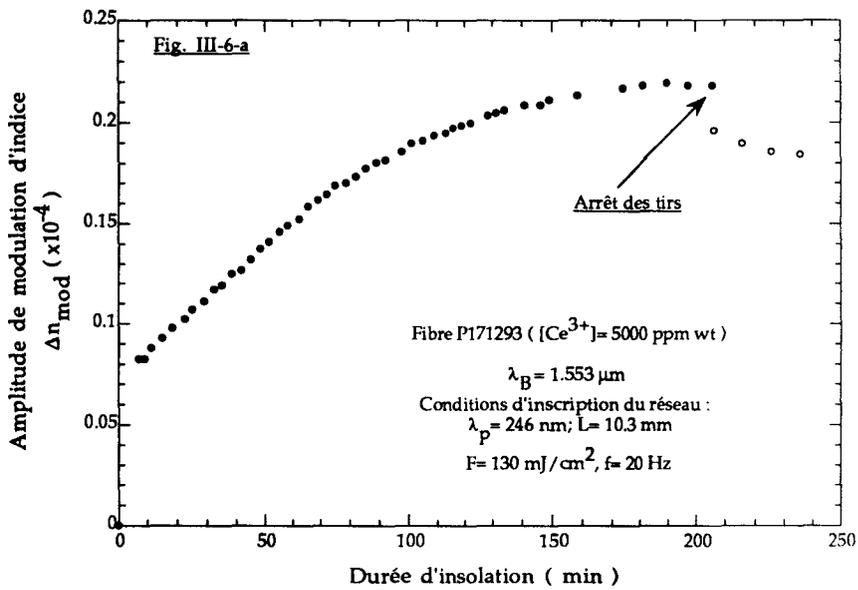


Figure III-6-a : Evolution temporelle de l'amplitude de modulation d'indice calculée à partir du pouvoir de réflexion dans la fibre P171293

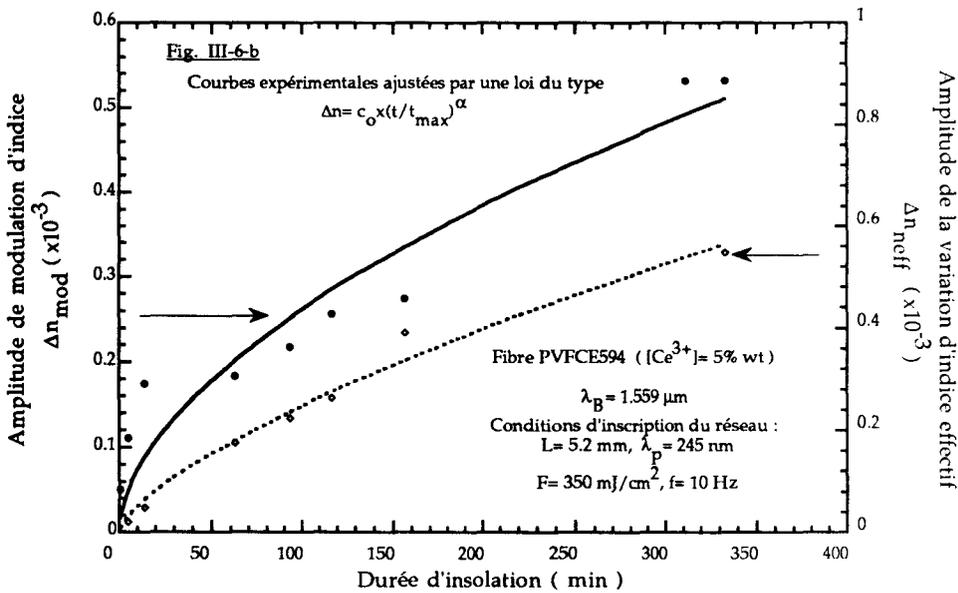


Figure III-6-b : Evolution de l'amplitude de modulation d'indice et de l'indice effectif moyen au cours de l'inscription d'un réseau dans la fibre PVFCE594

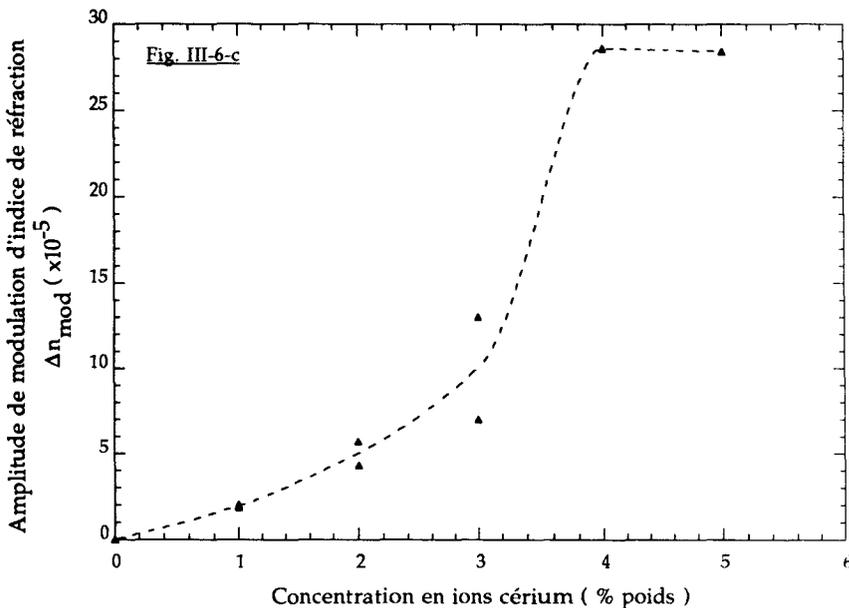


Figure III-6-c : Evolution de l'amplitude de modulation d'indice déduite du pouvoir de réflexion des réseaux avec la concentration en ions cérium

dopée par 1% poids d'ions cérium. Les conditions d'inscription ($\lambda_p = 246$ nm, cadence des tirs 20 Hz, fluence moyenne par tir 130 mJ/cm²) sont indiquées dans la légende de la figure. Elles sont similaires à celles utilisées lors de l'inscription des hologrammes dans les lames. Après une phase de croissance très rapide, la modulation d'indice croît de façon monotone, puis se sature ($\Delta n_{\text{mod}} = 2.2 \times 10^{-5}$) lorsque la durée d'insolation devient supérieure à 160 min (nombre de tirs = 2×10^5). L'arrêt de l'insolation se traduit par une chute rapide de Δn_{mod} qui se produit sur une échelle de temps de l'ordre de 30 secondes¹. Après cette décroissance, Δn_{mod} diminue spontanément plus lentement puis devient stationnaire 40 min après la fin de l'inscription. Comme il apparaît sur la figure III-6-a, la composante transitoire de Δn_{mod} est égale à 3.8×10^{-6} . Au cours de l'inscription du réseau dans la fibre, aucune variation significative de la longueur d'onde de Bragg du réseau n'a été détectée. Compte-tenu de la sensibilité du dispositif de mesure, nous estimons que la variation d'indice effectif induit par l'insolation est restée inférieure à 1.3×10^{-5} . Cet ordre de grandeur implique que la variation de l'indice moyen du coeur est inférieure à 1.8×10^{-5} .

La figure III-6-b représente les évolutions de la modulation d'indice Δn_{mod} et de l'indice effectif Δn_{eff} relatives à un réseau pendant son inscription dans la fibre PVFCE594 dopée par 5% poids de Ce³⁺. La croissance de la modulation d'indice est monotone en fonction de la durée de l'insolation. Comme indiquée par la courbe en trait plein, l'évolution de Δn_{mod} peut être représentée par une loi du type :

$$\Delta n_{\text{mod}} = \Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} \left(\frac{t}{330} \right)^{\alpha} \quad \{ \text{III-2} \}$$

Dans cette expression $\alpha = 0.6 \pm 0.07$ $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 5.3 \times 10^{-4}$, t désigne la durée de l'insolation exprimée en min ($0 < t < 330$ min). Après l'arrêt des tirs, aucune décroissance spontanée significative de la réflectivité du réseau n'a été observée. Cette observation a été répétée pendant une heure, ce qui signifie que la composante transitoire de la modulation d'indice est trop faible pour être détectable. Compte-tenu de la précision de la mesure de la réflectivité, nous pouvons en déduire que cette composante transitoire reste inférieure à 3×10^{-5} . Au cours de l'inscription, la longueur d'onde de Bragg du réseau se translate vers le rouge, ce qui signifie que l'insolation lumineuse provoque une augmentation

¹ Le temps nécessaire à l'enregistrement d'un spectre est de l'ordre de 30 s si bien que nous ne pouvons pas donner plus de précision sur l'allure temporelle de cette décroissance.

Référence de la fibre	[Ce ³⁺] % poids	λ_B (μm)	L' (mm)	Fluence par tir (mJ/cm^2)	Nombre de tirs ($\times 10^4$)	R_{max}	Δn_{mod} ($\times 10^{-5}$)	Δn_{cal} ($\times 10^{-5}$)
P171293	1	1.55	17	250	10	0.25	2	2
		1.56	10	130	25	0.1	2	1.85
BT170294	2	1.552	26	60	20	0.22	2.4	4.3
		1.56	12.5	200	5.3	0.34	3.4	5.7
		1.555	6.2	500	2.5	0.22	5.1	6.7
P080294	3	1.552	26	75	11	0.37	3.4	7
		1.553	12.5	160	6.3	0.38	7.2	13
P210494	4.2	1.553	5	290	11.4	0.8	33.2	28.6
PVFCE594	5	1.559	5.2	350	20	0.95	53	28.5
PVFCE94-Er	1	1.560	26	30	18	0.17	1.0	///

Tableau III-5 : Résultats typiques obtenus lors de l'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres fluorozirconates ZBLALi

La concentration en ions Ce³⁺ constitue le paramètre de l'étude ($\lambda_p = 246 \text{ nm}$)

La mesure du pouvoir de réflexion est réalisée au minimum une heure après l'arrêt des tirs (Régime permanent)

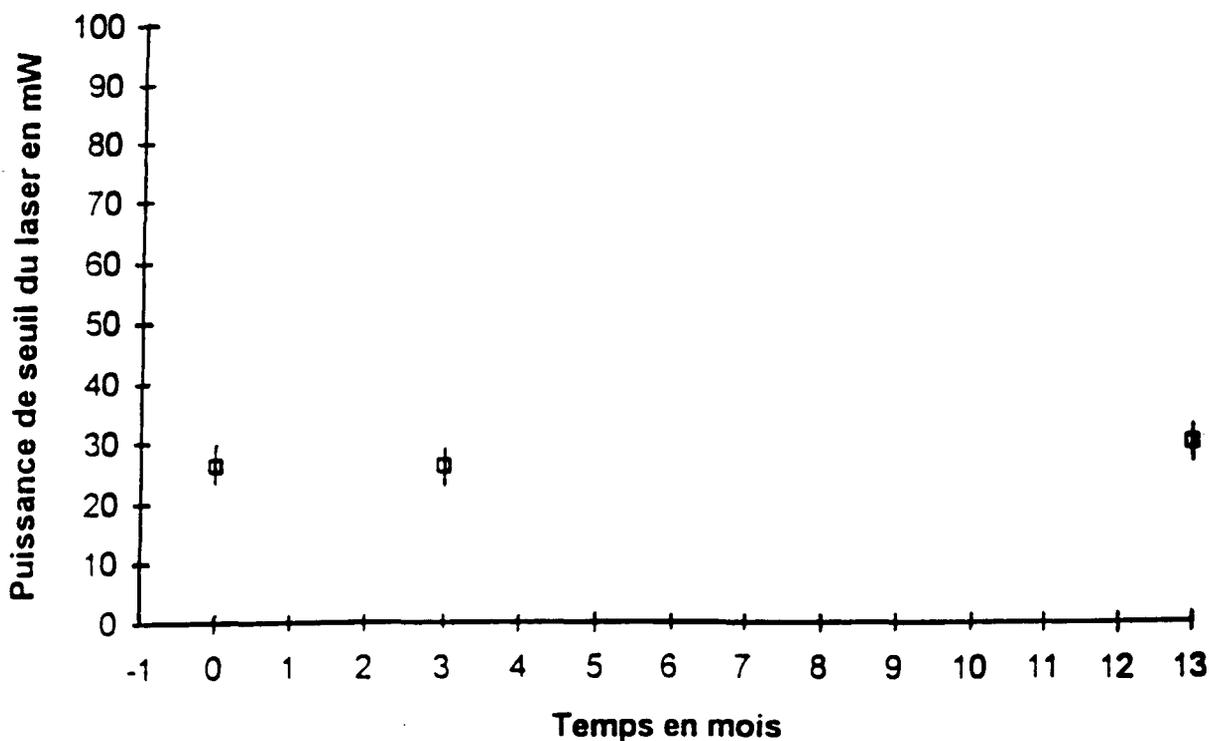


Figure III-7 : Evolution de la puissance seuil du laser
(Durée de la mesure 13 mois)

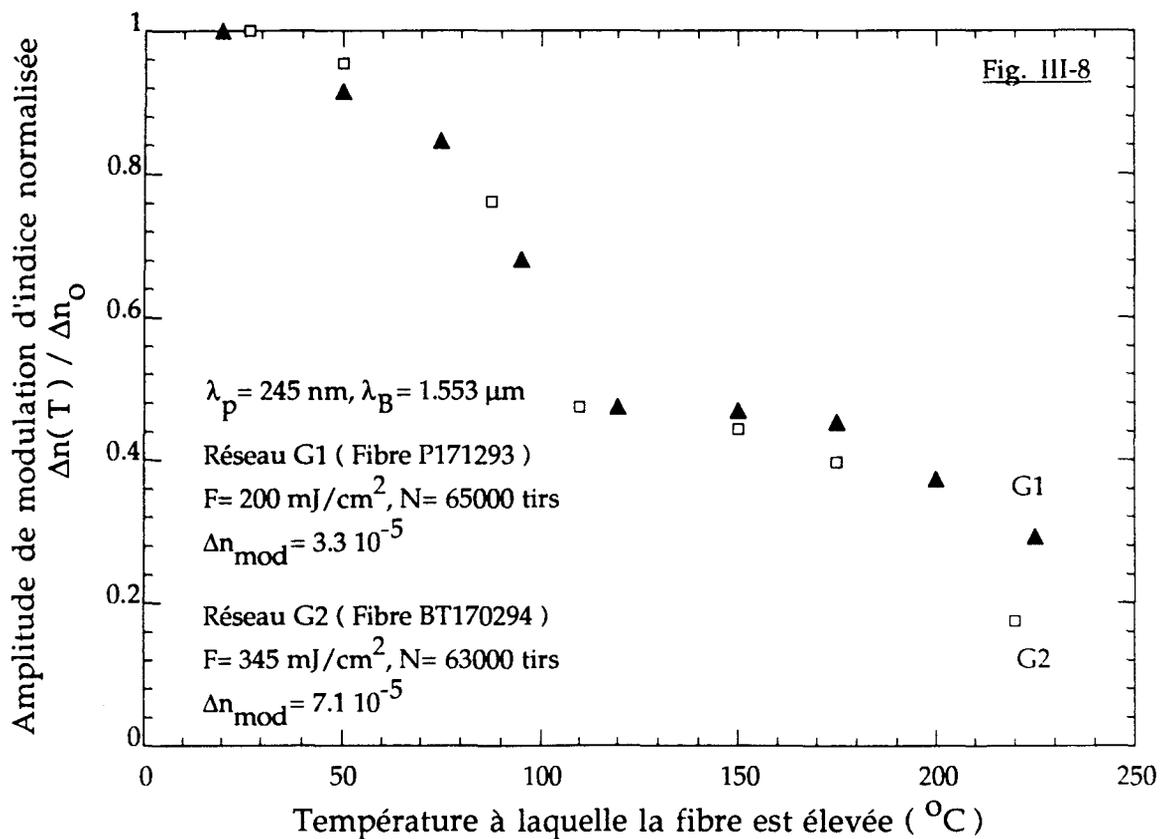


Figure III-8 : Evolution thermique de la modulation d'indice normalisée
de réseaux inscrits dans des fibres ZBLALi dopées par des ions cérium

la réflectivité du réseau à température ambiante [34]. La puissance seuil P_s a ensuite été mesurée dans les laboratoires du C.N.E.T. à des intervalles de temps réguliers sur une période de 13 mois. Ces mesures ont été reportées sur le graphe de la figure III-7. Comme il apparaît sur la figure aucune variation significative de la puissance seuil n'a été détectée pendant cette période de temps. La puissance seuil est proportionnelle au coefficient g de perte totale par passage (relation III-4).

$$P_s \approx \gamma_1 + \frac{1}{2L} \text{Ln} \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \quad \text{\{ III-4 \}}$$

Dans la relation { III-4 }, γ_1 représente le coefficient de pertes de la fibre dû au dopage par de l'erbium estimé à 36.3 dB/km/ppm [16]. La précision sur la mesure de la puissance seuil est de l'ordre de 3 mW. La stabilité de la puissance seuil implique que l'évolution relative du facteur de réflexion R_1 est restée inférieure à 4×10^{-3} ¹. La variation de Δn_{mod} reste donc inférieure à 2×10^{-7} .

III-B-6-b Tests de vieillissement accéléré de réseaux de Bragg inscrits dans des fibres en ZBLALi dopées par du cérium.

Pour procéder à ces tests deux réseaux notés G_1 et G_2 ont été inscrits dans les fibres dopées par 1 % et 2 % d'ions cérium (fibres P171293 et BT170294 respectivement). Les conditions d'inscription de ces réseaux sont rassemblées dans la légende de la figure III-8. La température des fibres a ensuite été progressivement élevée par pallier d'environ 25°C pendant 30 min. Après chaque pallier, la température de la fibre est ramenée à l'ambiante et le spectre de transmission du réseau est enregistré.

La figure III-8 représente l'évolution des modulations d'indice normalisées (qui correspondent aux réseaux G_1 et G_2) en fonction de la température à laquelle les fibres ont été élevées. Bien que les conditions d'inscription des réseaux G_1 et G_2 soient assez différentes, les courbes relatives à chacun de ces réseaux présentent le même aspect. Entre 50°C et 110°C, la modulation d'indice décroît de façon très marquée. Ainsi, à 110°C la modulation d'indice se trouve divisée par un facteur

¹ Le calcul suppose que tous les autres paramètres de l'expérience (efficacité du pompage optique, R_2 , γ_1) sont restés stables.

deux. Entre 110°C et 200°C, la décroissance de la modulation d'indice s'avère plus lente que dans l'intervalle de température précédent. Au-delà de 220°C, c'est-à-dire lorsque la température de la fibre s'approche de la température de transition vitreuse du verre ZBLALi ($T_g \approx 260^\circ\text{C}$), la réflectivité des réseaux devient trop faible pour qu'il soit possible de la mesurer avec nos moyens de spectrométrie.

III-B-7 : Conclusion :

La photosensibilité de différents verres fluorés de type HBLAN, ZBLALi ou ZBLAN dopés par des ions cérium a été étudiée au moyen d'insolations de verres ou de fibres par un système de franges d'interférences ultraviolettes. Ces expériences ont permis la première mise en évidence de l'existence d'une photosensibilité dans des verres et fibres fluorés. La photosensibilité est maximale lorsque la longueur d'onde du laser de pompe est accordé en résonance avec une transition $^2F_{5/2}-5d$ de l'ion Ce^{3+} : $\lambda_p = 246 \text{ nm}$. La composition ZBLALi s'avère la plus photosensible : pour des concentrations en ions cérium supérieures ou égales à 4% poids, l'amplitude de modulation peut atteindre quelque 5×10^{-4} . Les dynamiques d'évolution de la variation d'indice sont monotones en fonction de la durée de l'insolation t . La croissance de l'amplitude de modulation peut être représentée par une loi du type t^α ($0.5 < \alpha < 0.7$). Deux contributions au moins sont responsables des variations d'indices observées. La première composante correspond à une modulation d'indice dont l'amplitude s'atténue pendant une durée caractéristique de l'ordre de 1 heure. La seconde composante semble stable puisqu'à température ambiante aucune évolution significative de l'efficacité des réseaux n'a été observée pendant plusieurs mois. Des tests de vieillissement accéléré ont permis de montrer que la photosensibilité des fibres ZBLALi dopées par ces ions cérium persistent jusqu'à des températures proches de la température de transition vitreuse du verre.

La photosensibilité dans des fibres ZBLALi dopées par du cérium a été mise à profit pour réaliser une cavité laser photoinscrite dans une matrice fluorée.

L'étude des mécanismes de la photosensibilité des verres fluorozirconates dopés par des ions cérium n'a pas été abordée dans ce chapitre. Cette étude sera présentée dans le chapitre V.

L'équipe photonique du L.D.M.P. poursuit actuellement des études sur la photosensibilité dans les verres fluorés dopés par des ions de terre rare. L'idée de

base qui consiste à doper la matrice fluorée par des ions donneurs d'électrons pour y créer une photosensibilité, a été reprise avec succès dans ces travaux. Il a ainsi été récemment découvert que le dopage de guides planaires fluorés PZG (PbF_2 , ZnF_2 , GaF_3) par des ions Ce^{3+} ou Eu^{2+} conduit à des variations d'indices élevées ($\Delta n_{\text{mod}} = 10^{-2} - 10^{-3}$) lorsque ces verres sont insolés par une radiation de longueur d'onde 244 nm.

III-C: PHOTSENSIBILISATION DE FIBRES ALUMINOSILICATES DOPEES AVEC DES IONS DE TERRE RARE PAR CHARGEMENT DES FIBRES EN HYDROGENE.

III-C-1 : Introduction

Notre étude a porté principalement sur une fibre aluminosilicate dopée par du cérium. Ce choix a été motivé par le fait que de nombreux travaux traitant de la photosensibilité de fibres aluminosilicates ou aluminophosphosilicates dopées par des ions cérium avaient déjà été publiés à l'époque où nous avons décidé d'étudier l'influence du chargement en hydrogène sur la photosensibilité de ce type de fibre. Dans ces différents articles, la photosensibilité des fibres est créée par un pompage optique en résonance avec la transition $^2F_{5/2}-5d$ de l'ion cérium Ce^{3+} et les changements d'indice obtenus sont de l'ordre de 10^{-4} [8][9]. Il nous a donc semblé que l'acquisition de nouveaux résultats relatifs à des fibres dopées par des ions cérium rendait plus aisées les comparaisons permettant de faire progresser la compréhension du sujet.

Nous avons ensuite décidé d'examiner si les résultats obtenus avec les fibres dopées par du cérium pouvaient être généralisés à des fibres dopées par d'autres ions de terre rare. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à des fibres dopées par des ions terbium. En effet, bien qu'aucune publication ne fasse alors, à notre connaissance, état d'une mise en évidence d'un effet photoréfractif dans des fibres silicates dopées par du terbium, des effets photochromiques intenses avaient été décrits dans ces fibres [35] [36]. Une photosensibilité faible ($\Delta n_{\text{mod}} \approx 5.5 \times 10^{-7}$) avait été mise en évidence dans un verre multicomposant [10].

Dans la plupart de ces expériences, la radiation du laser de pompe était accordée sur la transition ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ de longueur d'onde située vers 488 nm. Par analogie avec la méthodologie suivie pour induire un effet photoréfractif dans la fibre codopée par du cérium, nous avons cherché à pomper des transitions $4f \rightarrow 5d$ de l'ion terbium Tb^{3+} . En effet, une publication faisait état du fait que le pompage optique de transitions $4f \rightarrow 5d$ d'ions Tb^{3+} insérés dans un verre $Na_2O:3SiO_2$ conduit à la formation de centres colorés [37]. Selon les auteurs de [37], les centres colorés résultent du piégeage d'électrons libérés lors de la photoionisation des ions Tb^{3+} pompés dans l'état électronique $5d$. La disposition relative des niveaux d'énergie caractéristique des ions Tb^{3+} est telle que les transitions $4f \rightarrow 5d$ se situent dans un domaine spectral accessible à notre laser accordable ($E \approx 5.5$ eV) (comme c'est le cas pour l'ion cérium Ce^{3+}). Ces données laissaient espérer que le chargement en hydrogène des fibres codopées par du terbium pouvait augmenter suffisamment leur photosensibilité en stabilisant par exemple les défauts photoinduits, pour que l'on puisse y inscrire des réseaux efficaces. Un raisonnement analogue a été tenu sur l'opportunité du dopage des fibres aluminosilicates par des ions thulium puisque des effets photochromiques avaient été également induits dans des fibres alumino-silicates et germanosilicates dopées par des ions Tm^{3+} par pompage optique en résonance avec une transition $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Tm^{3+} [38]. Nous avons par ailleurs choisi de nous intéresser à des fibres aluminosilicates dopées par des ions erbium. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe III-A de ce chapitre, l'incorporation d'ions Er^{3+} semble intéressante d'un point de vue technologique. Le choix a également été motivé par des raisons plus fondamentales. En effet nous voulions tester le modèle de photoionisation qui, dans sa forme la plus simple suppose que la photosensibilité des fibres est nécessairement liée à l'incorporation d'ions de terres rares susceptibles d'exister sous plusieurs degrés d'oxydation. En effet, contrairement aux ions cérium et terbium, qui peuvent être incorporés dans les verres silicates sous les degrés d'oxydation 3 ou 4, les ions erbium ou thulium ne peuvent s'incorporer dans des matrices silicates que sous le degré d'oxydation 3 [38] [39].

III-C-2 : Caractéristiques des fibres aluminosilicates utilisées dans l'étude

Les principales caractéristiques des six fibres aluminosilicates (paramètres opto-géométriques : diamètre de coeur \varnothing_C , différence d'indice coeur-gaine n_1-n_2 , longueur d'onde de coupure du mode LP_{11} λ_C , nature des dopants du coeur et de la gaine) utilisées dans cette étude sont rassemblées dans le tableau III-6. Les fibres ont été fabriquées au CNET par J.F. Bayon. Le coeur de toutes les fibres a été dopé par de l'oxyde d'aluminium à l'aide d'une méthode MCVD. La concentration en Al_2O_3 est estimée à 0.5% près en mesurant la différence d'indice coeur/gaine de la préforme au moyen d'un analyseur de profil d'indice P104 (York Technologies). Le coeur de la fibre FPA486 ne contient pas d'ions de terre rare. Cette fibre a été utilisée comme référence pour étudier s'il est nécessaire que les fibres aluminosilicates soient dopées par des ions de terre rare pour être photosensibles. Le coeur des cinq autres fibres a été dopé par différents ions de terres rares (cérium, terbium, thulium, ou erbium). La méthode du dopage en solution a été utilisée pour insérer ces ions [40]. Les concentrations en ions de terre rare sont indiquées dans la quatrième colonne du tableau en ppm poids (ppm = part pour million). Elles sont estimées à partir de la mesure de l'intensité d'une bande d'absorption, située entre 0.6 et 1.6 μm , d'une transition 4f-4f de l'ion de terre rare selon une méthode décrite par E. Delevaque [41]. La précision de cette mesure est de l'ordre de 20%.

Un processus de déshydratation des préformes a été employé afin de produire des fibres à faible teneur en radicaux OH. Le procédé consiste à chauffer transversalement la préforme à 1200°C dans la flamme d'un chalumeau pendant une période supérieure à 1 heure. La concentration en radicaux OH résiduels dans les fibres a été estimée en mesurant la part de l'atténuation des fibres vers 1.39 μm provenant de ces radicaux. Celle-ci s'avère en général inférieure à 5 dB/km ce qui signifie que la concentration en radicaux OH est inférieure à 0.13 ppm mole [42]. L'incorporation d'oxyde d'aluminium dans le coeur des fibres permet d'en augmenter l'indice et de minimiser la formation d'agrégats de terres rares [27]. Par ailleurs le codopage par de l'oxyde d'aluminium favorise l'incorporation des ions sous leur forme réduite [32]. De plus au moment de l'étape de déposition du coeur de la préforme dans le barreau tube, un mélange composé d'hydrogène, de chlore et d'oxygène dans les proportions respectives de 5:1/2:1 a été utilisé de préférence au seul oxygène pour minimiser la formation des ions sous leur forme oxydée.

Référence de la fibre	Caractéristiques opto-géométriques de la fibre	Composition de la gaine	Composition du coeur
FPA486	$\Phi_c = 3.7 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 27 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 1.26 \mu\text{m}$	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 17% mol
FPA527Ce	$\Phi_c = 5.2 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 5.2 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 0.74 \mu\text{m}$	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 3% mol [Ce ³⁺]~7000 ppm
FPA601Tm	$\Phi_c = 5.4 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 13 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 1.2 \mu\text{m}$	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 8% mol [Tm ³⁺]= 5000 ppm
FPA488Er	$\Phi_c = 4 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 11 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 0.93 \mu\text{m}$	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 7% mol [Er ³⁺]=1000 ppm
FA496Tb	$\Phi_c = 5.2 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 10.6 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 1.05 \mu\text{m}$	F	Al ₂ O ₃ 7% mol [Tb ³⁺]~5000 ppm
FPA485Tb	$\Phi_c = 2.2 \mu\text{m}$ $n_1 - n_2 = 8.5 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_c = 0.42 \mu\text{m}$	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 5% mol [Tb ³⁺]~1000 ppm

Tableau III-6 : Caractéristiques des fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare utilisées pour notre étude

N.B. : les concentrations en ions de terre rare et Al₂O₃ sont indiquées à respectivement 20% et 0.5% près

Le coeur de la fibre FPA527 Ce est dopée par du cérium avec une concentration de 7000 ppm. Les coeurs des fibres FA496Tb et FPA485Tb sont dopés par du terbium avec des concentrations respectivement égales à 5000 ppm et à 1000 ppm. Le diamètre du coeur de la fibre FPA485Tb est égal à 2.2 μm . Cet ordre de grandeur est comparable à celui des diamètres de coeur des fibres monomodes germanosilicates dans lesquelles nous avons mis en évidence des dynamiques d'inscription de réseaux de type II A [43]. Les coeurs de fibres FPA601Tm et FPA488Er sont dopés par 5000 ppm d'ions Tm³⁺ et 1000 ppm d'ions Er³⁺ respectivement.

III-C-3 : Etude préliminaire de la photosensibilité de la fibre FPA527 Ce non chargée en hydrogène

Nous nous sommes tout d'abord proposé d'optimiser quelques paramètres de la photoinscription de réseaux de Bragg dans la fibre FPA527 Ce non chargée en hydrogène : nature pulsée ou continue du laser de pompe utilisé pour les inscriptions, longueur d'onde des lasers de pompe. L'objectif poursuivi consistait à acquérir des données de références nécessaires pour établir des comparaisons avec les résultats obtenus dans la fibre chargée en hydrogène.

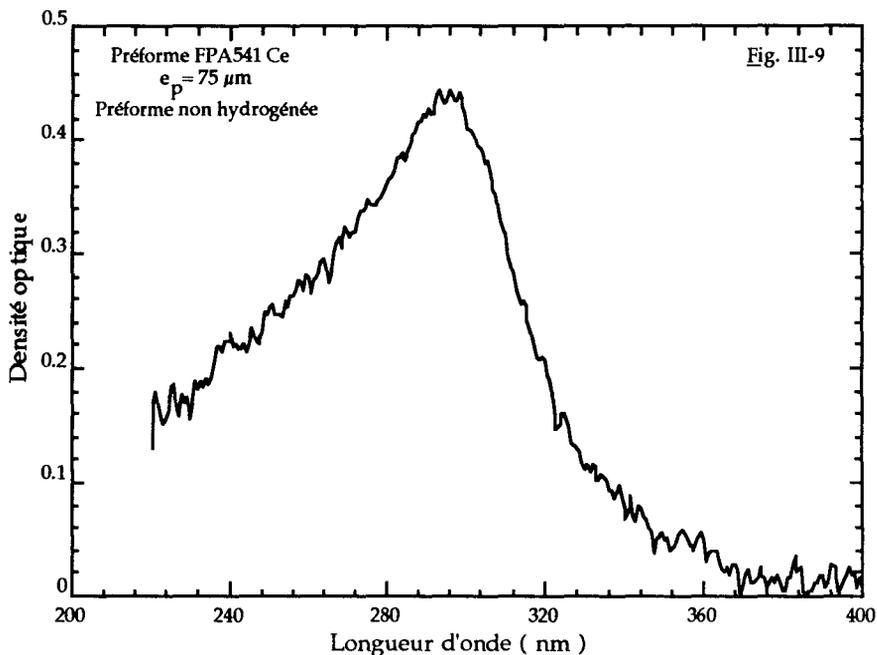


Figure III-9: Spectre d'absorption du coeur de la préforme FPA541Ce

La figure III-9 représente le spectre d'absorption du coeur d'une lame à face parallèles d'épaisseur $75 \mu\text{m}$ découpée dans une préforme aluminosilicate dopée par du cérium. La concentration en cérium du coeur de la préforme était égale à 5000 ppm. La zone spectrale analysée s'étend de 220 nm à 400 nm. Le spectre se compose d'une bande d'absorption intense centrée à environ 290 nm d'allure

dissymétrique¹. L'absorption décroît très rapidement du côté des grandes longueurs d'onde, elle n'est plus détectable vers 370 nm. Du côté des courtes longueurs d'onde, l'aspect du spectre (décroissance lente de l'atténuation) semble indiquer la présence de bandes d'absorption non résolues situées dans le flanc du pic centré à 290 nm.

Après examen de ce spectre, nous avons procédé à des essais d'inscription de réseaux en choisissant les longueurs d'onde des lasers de pompe dans la zone spectrale {240 nm - 300 nm}, c'est à dire dans la région où l'absorption inhérente au dopage du verre aluminosilicate par du cérium reste importante. Dans cette étude préliminaire, le système de franges ultraviolettes était produit par le montage holographique à miroir décrit dans le chapitre II. La longueur d'onde de Bragg était fixée à 1335 nm.

- Les différents essais effectués à l'aide de lasers fonctionnant en régime continu se sont soldés par un échec et ceci bien que les conditions d'insolation correspondant à ces expériences aient été variées. Ces conditions sont résumées dans la première ligne du tableau III-7. L'amplitude de la modulation photoinduite par ces insulations est donc restée inférieure à la sensibilité du système de détection. Cette sensibilité est estimée à 5×10^{-6} compte tenu de la longueur ($L=20$ mm) de fibre insolée au cours de ces essais d'inscription.

- Des réseaux ont ensuite été inscrits en insolant la fibre avec une radiation issue du laser ultraviolet accordable fonctionnant en régime d'impulsions (laser à colorant dont la fréquence est doublée). L'amplitude de la modulation d'indice calculée à partir des réflectivités des réseaux (relation II-13 du chapitre II) est représentée en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe sur la figure III-10. La fluence par tir et le nombre d'impulsions utilisées pour procéder à ces inscriptions étaient respectivement fixés à 250 mJ/cm^2 et à 10^5 . L'examen de la figure III-10 nous montre que la photosensibilité de la fibre FPA527Ce dopée par du cérium est maximale dans une région spectrale comprise entre 255 nm et 265 nm. Nos expériences montrent donc que le maximum de photosensibilité ne se situe pas pour des longueurs d'onde du laser de pompe en résonance avec le maximum de l'absorption attribuée à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} (Fig. III-9).

¹ Le spectre d'un verre aluminosilicate non dopé par des ions de terre rare est présenté dans la référence [44]. Ce spectre est plat dans la zone spectrale qui correspond à celle représentée sur la figure III-9.

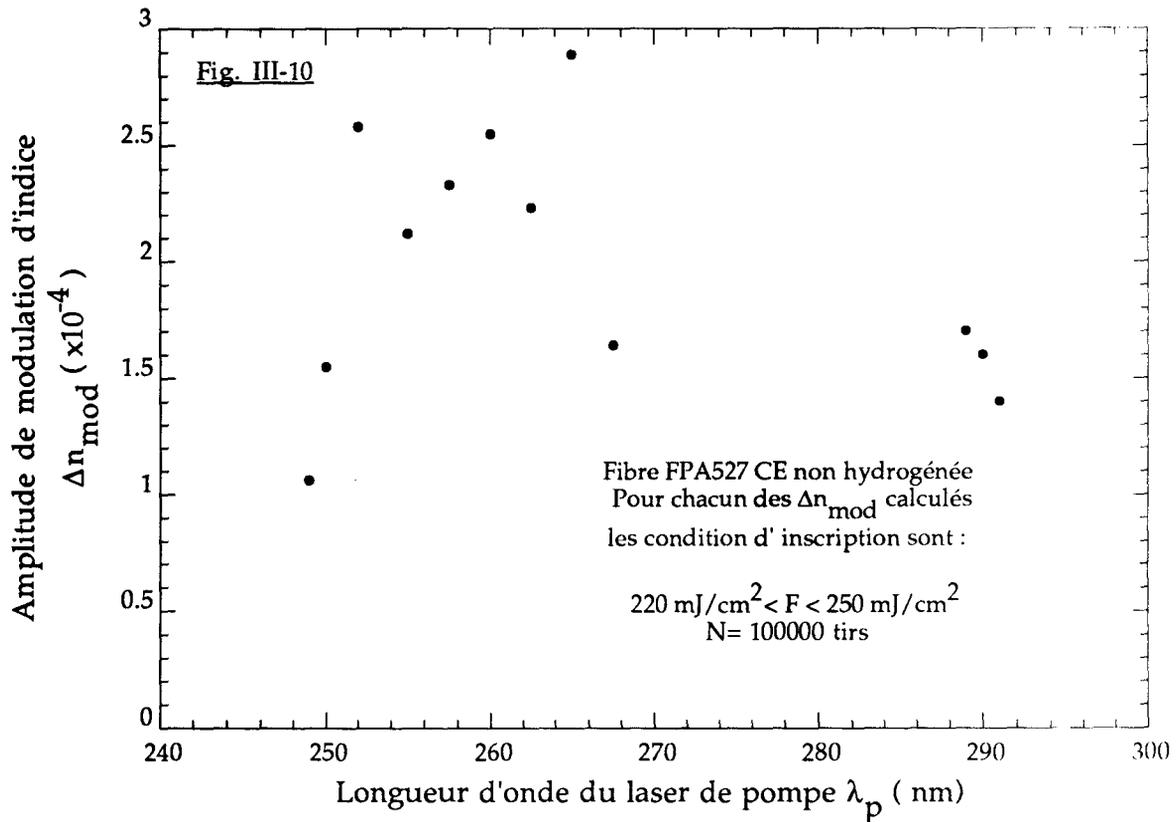


Figure III-10 : Evolution de l'amplitude de modulation d'indice calculée à partir de la rélectivité du réseau.
 La longueur d'onde du laser de pompe constitue le paramètre de l'étude

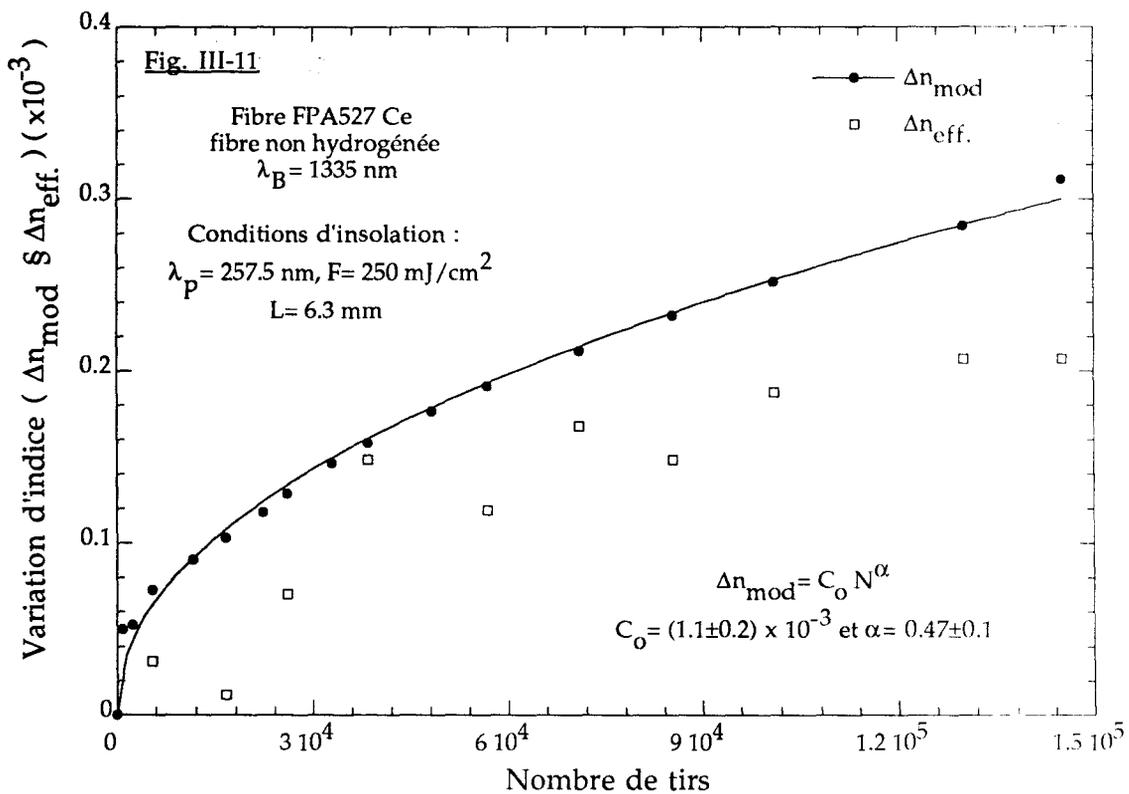


Figure III-11 : Evolution de l'amplitude de modulation d'indice et de l'indice effectif moyen au cours de l'inscription d'un réseau dans le fibre FPA527Ce non hydrogénée

La figure III-11 représente les évolutions de la modulation d'indice et de l'indice effectif du mode fondamental au cours de l'inscription d'un réseau. Dans l'expérience relative à cette figure, la longueur d'onde de Bragg du réseau était mesurée en référence, à celle d'une raie d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}}=1335.6$ nm). La longueur d'onde du laser de pompe était fixée à 257.5 nm et la fluence moyenne par impulsion à 250 mJ/cm². L'amplitude de la modulation d'indice croît de façon monotone avec le nombre d'impulsions. Cette croissance peut être représentée par une loi en puissance du type $\Delta n_{\text{mod}} \approx C_0 N^\alpha$ pour laquelle les paramètres α et C_0 sont ajustés par une méthode de moindres carrés non linéaires. La courbe en trait plein sur la figure III-11 correspond à $\alpha = 0.47$. Au cours de l'insolation, la longueur d'onde de Bragg du réseau se translate vers le rouge de façon monotone. L'inscription de réseau se traduit donc par une augmentation de l'indice effectif. Cependant la précision sur la mesure de la variation d'indice effectif ($\delta(\Delta n_{\text{neff}}) = 2.8 \times 10^{-5}$) se révèle trop faible pour qu'un ajustement significatif des points expérimentaux puisse être réalisé sur une loi en puissance analogue à celle utilisée pour représenter l'évolution de la modulation d'indice. La figure III-11 montre que la modulation d'indice est inférieure à la variation d'indice moyen $\langle \Delta n \rangle$ calculée selon la relation II-16-b. Ainsi par exemple dans les conditions de l'expérience représentée sur la figure III-11, la modulation d'indice mesurée après 10^5 tirs, est égale à $\Delta n_{\text{mod}} = 3.2 \times 10^{-4}$ alors que la variation d'indice moyen du coeur de la fibre est égale à $\langle \Delta n \rangle = 4.5 \cdot 10^{-4}$.

Plusieurs autres remarques concernant les expériences d'inscription de réseaux dans la fibre non chargée en hydrogène, peuvent être formulées. La reproductibilité des expériences a été estimée en procédant à des inscriptions répétées pour lesquelles les conditions d'expériences étaient maintenues fixes (à l'exception toutefois de la partie de la fibre insolée). Il est apparu une dispersion importante des résultats: la différence entre deux valeurs de Δn_{mod} peut atteindre un facteur 1.5. Les valeurs numériques reportées dans le tableau III-7 correspondent à l'effet photoréfractif le plus important mesuré à une longueur d'onde du laser de pompe fixée. L'ordre de grandeur de la modulation d'indice observée lors des inscriptions de réseaux dans la fibre FPA527Ce est comparable quoique légèrement supérieur à celui obtenu par L. Dong et al dans une fibre aluminophosphosilicate développée à l'Université de Southampton [9]. L. Dong montrent que l'insolation ultraviolette ($\lambda_p = 266$ nm) en provenance d'un laser Nd:YAG dont la fréquence est quadruplée conduit à une variation $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 1.4 \times 10^{-4}$ de l'indice d'une fibre dopée par 12000 ppm.

Longueur d'onde du laser de pompe (nm)	Caractéristiques de l'exposition ultraviolette	Fluence (mJ/cm ²) Irradiance (W/cm ²)	Nombre de tirs (10 ³) Durée d'insolation (min)	Δn_{mod} ($\times 10^{-4}$) mesurée à $\lambda_B = 1335 \text{ nm}$	Caractéristiques de l'hydrogénation
244, 257	C.W.	50 W/cm ²	120 min	Aucun réseau détecté $\Delta n_{\text{mod}} < 5 \times 10^{-6}$	Non traitée
275, 300		75 W/cm ²	60 min		
243	Pulsée	60 mJ/cm ²	5.3	$\Delta n_{\text{mod}} = 0.35$	Non traitée
265		250 mJ/cm ²	155	$\Delta n_{\text{mod}} = 3.7$	
290		250 mJ/cm ²	75	$\Delta n_{\text{mod}} = 1.4$	
244	C.W.	100 W/cm ²	60 min	Aucun réseau détecté $\Delta n_{\text{mod}} < 5 \times 10^{-6}$	180 atm
257					2 semaines
240	Pulsée	250 mJ/cm ²	80	$\Delta n_{\text{mod}} = 15$	100 atm
250		240 mJ/cm ²	105	$\Delta n_{\text{mod}} = 8.8$	120 jours
265		200 mJ/cm ²	19	$\Delta n_{\text{mod}} = 4.2$	

Tableau III-7 : Principaux résultats obtenus lors des inscriptions de réseaux de Bragg dans la fibre FPA527Ce hydrogénée ou non

III-C-4 : Mise en évidence de l'augmentation de la photosensibilité de la fibre aluminosilicate FPA 527 Ce par chargement avec de l'hydrogène moléculaire à haute pression - Optimisation des paramètres de l'inscription

Avant toute insolation, des fibres FPA527 Ce ou des lames à faces parallèles découpées dans une préforme FPA541 Ce ont été placées dans des enceintes contenant de l'hydrogène sous forte pression. Dans la plupart des expériences, la pression d'hydrogène a été fixée à la valeur maximale ≈ 100 atm, admissible selon les données techniques fixées par le constructeur de l'enceinte. L'enceinte à hydrogène réalisée au C.N.E.T. permet de charger les fibres en hydrogène sous une pression égale à 180 atm. La durée du séjour dans l'enceinte a été choisie de façon à ce que la concentration en hydrogène moléculaire inséré soit supérieure à 95% de la concentration à saturation (paragraphe II-D du chapitre II). Nous avons ensuite cherché à inscrire des réseaux dans ces fibres (ou dans les lames) hydrogénées suivant une méthodologie analogue à celle utilisée lors de l'étude de la photosensibilité de la fibre non chargée en hydrogène.

Le spectre d'absorption du coeur d'une lame à faces parallèles d'épaisseur $75 \mu\text{m}$ a tout d'abord été enregistré dans la gamme spectrale {220 nm - 400 nm} après que la lame ait été chargée en hydrogène sous une pression de 100 atm pendant 70 jours. Il est ainsi apparu que le traitement ne modifie sensiblement pas le spectre d'absorption du verre aluminosilicate dans la région spectrale analysée (fig. III-9). Nous avons de ce fait décidé de procéder à l'écriture de réseaux en utilisant des lasers de pompe dont la longueur d'onde émission est accordée dans la même région spectrale que ceux utilisés pour inscrire les réseaux dans la fibre non chargée en hydrogène. La longueur d'onde de Bragg des réseaux a été fixée au voisinage de 1335 nm, de façon à disposer de raies d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique nécessaires pour procéder à l'étalonnage en fréquence du spectre des réseaux.

Des essais d'inscription de réseaux ont été effectués au CNET Lannion, par insolation de la fibre à l'aide de radiations issues d'un laser ultraviolet fonctionnant en régime continu (système FRED, radiations de longueur d'onde 244 nm et 257 nm). Bien que la fibre ait été chargée sous une pression d'hydrogène égale à 180 atm, pendant 15 jours, aucune photosensibilité n'a pu être mise en évidence. Les conditions de l'expérience, résumées dans le tableau III-7 sont similaires à celles utilisées lors des essais d'inscription de réseaux dans la fibre non traitée. La photosensibilité de la fibre chargée en hydrogène s'avère

donc insuffisante pour que des réseaux de réflectivité notable puissent y être inscrits avec les lasers UV fonctionnant en régime continu. Cette remarque implique que la variation de modulation d'indice est restée dans ces expériences inférieure à $\delta(\Delta n_{\text{mod}}) = 5 \times 10^{-6}$ (longueur des réseaux: $L = 20$ mm)

Nous avons également étudié les propriétés caractéristiques des inscriptions de réseaux réalisées par insolation de la fibre au moyen d'une radiation issue du laser ultraviolet accordable fonctionnant en régime d'impulsions. *Cette étude a montré que le chargement de la fibre en hydrogène augmente sa photosensibilité et modifie la longueur d'onde du laser de pompe pour laquelle la photosensibilité est optimale.* A titre d'exemple, les résultats d'inscriptions réalisées en utilisant trois longueurs d'onde de pompe différentes (265 nm, 240 nm, 250 nm) sont présentés dans le tableau III-7. La valeur de la modulation d'indice photoinduite par 10^5 impulsions n'est pas maximale pour $\lambda_p = 265$ nm, comme c'est le cas dans la fibre non hydrogénée mais lorsque la longueur d'onde de pompe λ_p est égale à 240 nm. A cette longueur d'onde de pompe ($\lambda_p = 240$ nm), la modulation d'indice créée par 8×10^4 impulsions ($F = 250$ mJ/cm²) atteint 1.5×10^{-3} (à comparer avec $\Delta n_{\text{mod}} = 3.7 \times 10^{-4}$ créé par 1.55×10^5 impulsions par $\lambda_p = 265$ nm dans la fibre non hydrogénée)

Pour des raisons technologiques, nous n'avons pas été en mesure d'insoler la fibre par des radiations de longueur d'onde inférieure à 235 nm. De ce fait, la longueur d'onde de pompe pour laquelle la photosensibilité est optimale n'est pas déterminée. Il faut remarquer que le coefficient d'absorption du verre aluminosilicate codopé par du cérium (Fig. III-9) décroît lorsque la longueur d'onde de pompe passe de 290 nm à 240 nm. Cette remarque indique que, bien que l'existence d'une photosensibilité dans la fibre aluminosilicate nécessite la présence de cérium (ou d'une autre terre rare), l'amplitude de l'effet photoréfractif obtenu dans une fibre chargée en hydrogène n'est pas fonction croissante de l'absorption du verre à la longueur d'onde du laser de pompe.

L'augmentation de photosensibilité qui résulte de l'hydrogénation de la fibre est illustrée sur la figure III-12. Cette figure représente la variation de la modulation d'indice de réfraction relevée en fonction du nombre d'impulsions lors de l'écriture de réseaux dans la fibre hydrogénée et non hydrogénée. Les conditions d'hydrogénation correspondent à une concentration en hydrogène moléculaire dissout dans le coeur de la fibre égale à 1.2% molaire. Les inscriptions

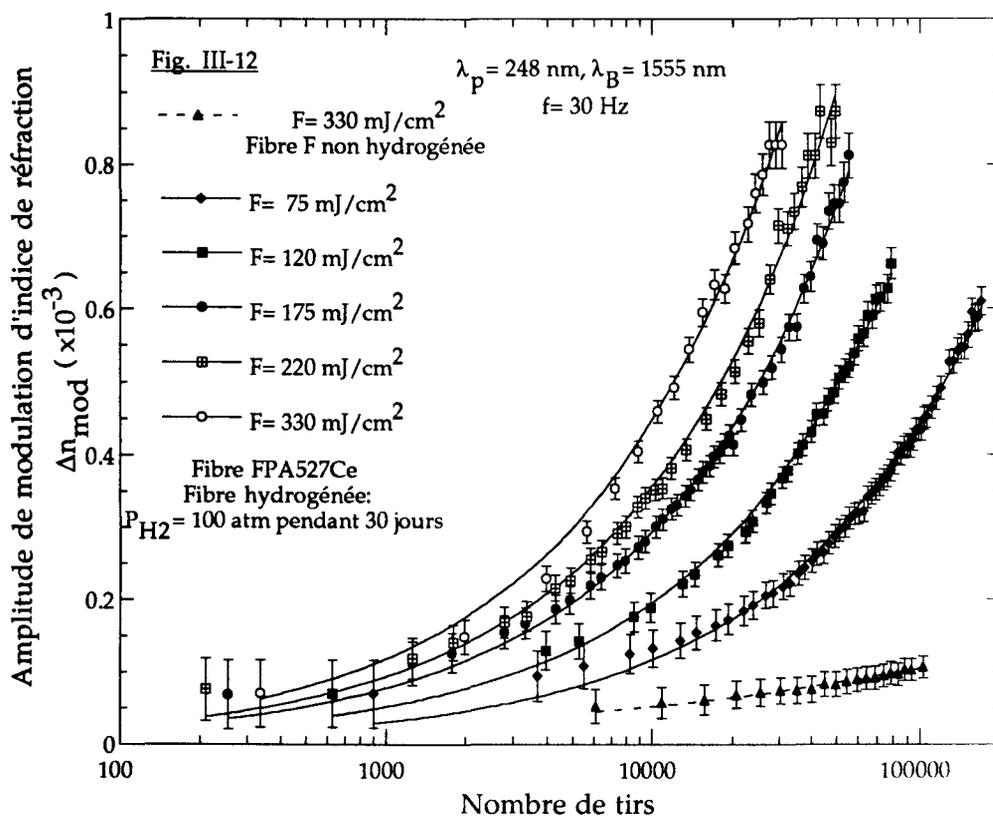


Figure III-12: Evolutions de l'amplitude de modulation d'indice au cours de l'inscription de réseaux dans la fibre FPA527Ce hydrogénée et non hydrogénée. La fluence par tir constitue le paramètre de l'étude

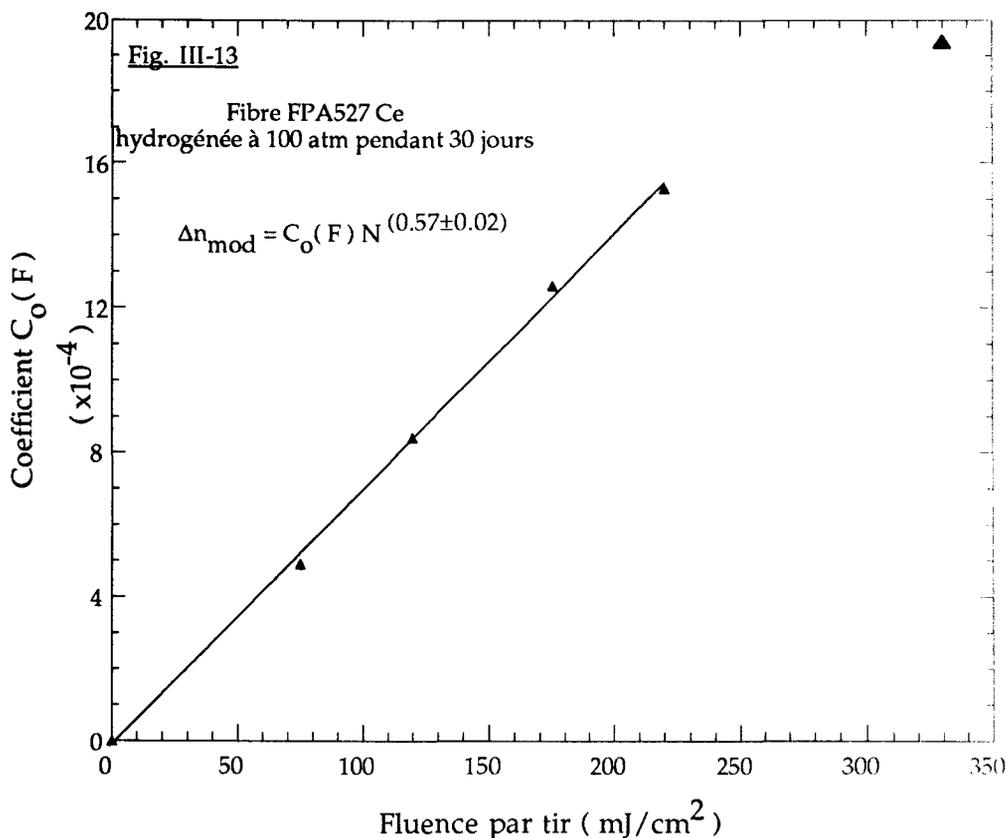


Figure III-13: Dépendance du coefficient C_0 avec la fluence par tir incidente sur la fibre FPA527Ce hydrogénée

ont été réalisées par insolation des fibres avec la radiation issue d'un laser à KrF ($\lambda_p = 248$ nm) au travers d'un masque de phase (Figure II-2 du chapitre II). La longueur d'onde de Bragg des réseaux se situe au voisinage de $\lambda_B = 1555$ nm, la cadence des tirs était fixée à 30 Hz. La fluence moyenne par impulsion F (mJ/cm^2) incidente sur la fibre constituait un paramètre de l'expérience. Ainsi cinq réseaux ont été successivement inscrits dans la fibre hydrogénée en faisant varier F respectivement de $75 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ à $330 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. En raison de la faiblesse de la photosensibilité de la fibre non hydrogénée insolée par une radiation de longueur d'onde 248 nm un seul réseau a été inscrit dans cette fibre en fixant la fluence à une valeur élevée ($F = 330 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). La comparaison des courbes de croissance enregistrées à même fluence par tir dans la fibre hydrogénée et non hydrogénée permet d'apprécier la différence de photosensibilité entre les deux fibres lorsque la longueur d'onde de pompe est égale à $\lambda_p = 248$ nm. Tout comme dans le cas de la fibre non chargée en hydrogène, la réflectivité des réseaux inscrits dans la fibre hydrogénée augmente de façon monotone avec le nombre N d'impulsions incidentes sur la fibre. L'évolution de la modulation d'indice photoinduite dans la fibre hydrogénée peut se représenter en fonction de N par la relation { III-5 }:

$$\Delta n_{\text{mod}} = C_0 N^\alpha \quad \text{\{ III-5 \}}$$

Les coefficients C_0 et α ont été déterminés par une méthode de moindres carrés non linéaire appliquée aux résultats expérimentaux présentés sur la figure III-12. Sur cette figure les courbes en traits pleins et en traits pointillés représentent les résultats de l'ajustement par moindres carrés sur les données obtenues respectivement dans la fibre hydrogénée et non hydrogénée. Dans la gamme de fluence $\{75 \text{ mJ}/\text{cm}^2 < F < 330 \text{ mJ}/\text{cm}^2\}$, α s'est avéré indépendant de F :

$$\alpha = 0.57 \pm 0.02$$

Au contraire le coefficient C_0 augmente de façon monotone avec F . La variation de C_0 en fonction de F est représentée sur la figure III-13. La croissance de C_0 avec la fluence par pulse est sensiblement linéaire jusqu'à $225 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, puis semble s'infléchir si l'on considère le point de fluence $330 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.¹

La figure III-14 représente les évolutions de la modulation d'indice et de l'indice effectif du mode fondamental au cours de l'inscription d'un réseau dans

¹ Des inscriptions de réseaux ont été récemment effectuées avec succès dans le laboratoire en insolant la fibre hydrogénée avec des fluences par tir de l'ordre de quelques mJ/cm^2 . Ces expériences n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'un seuil bas pour la photosensibilité des fibres.

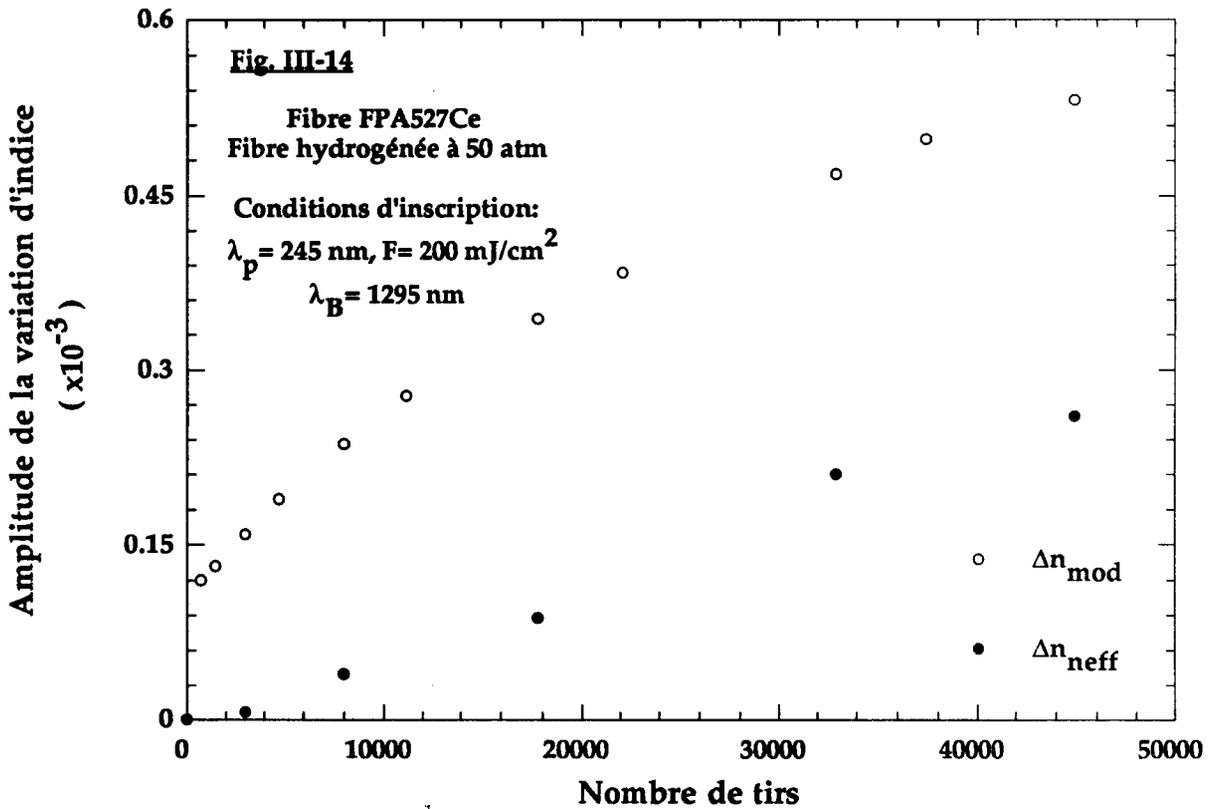


Figure III-14 : Evolution des variations de la modulation d'indice et de l'indice moyen lors de l'inscription d'un réseau dans une fibre FPA527Ce hydrogénée

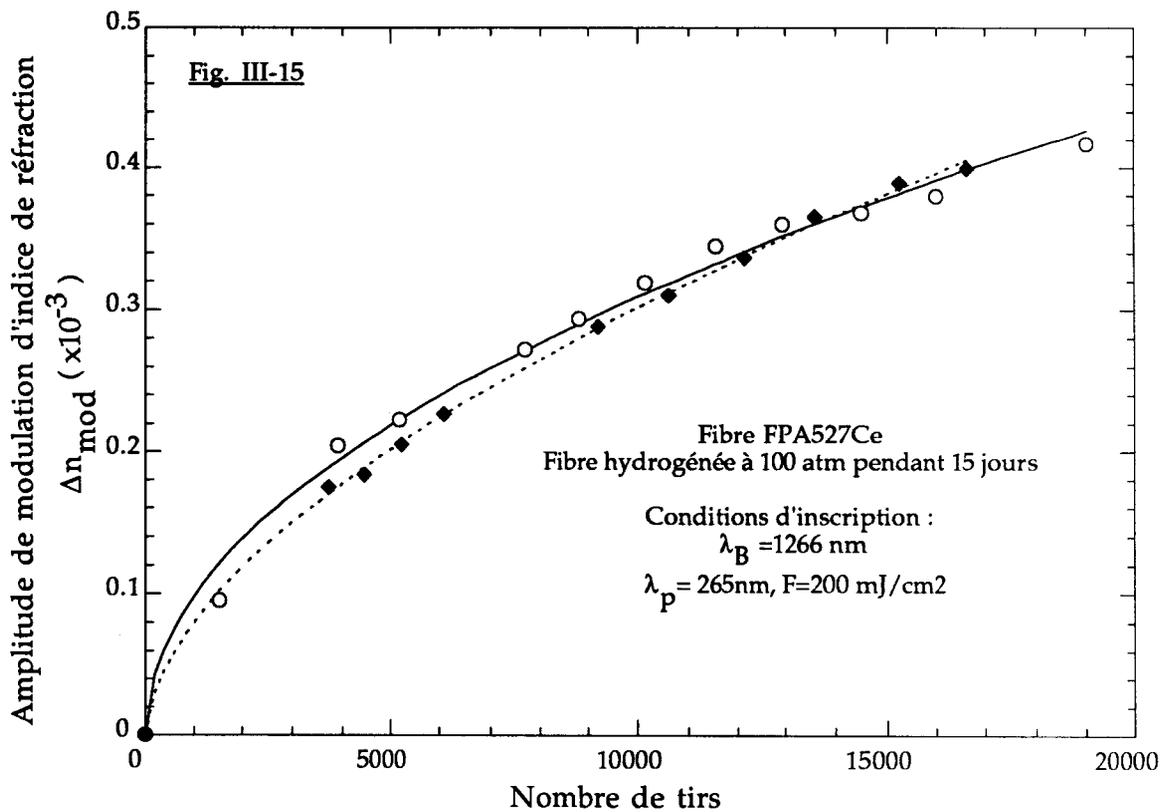


Figure III-15 : Test de validité sur la détermination exacte du paramètre α dans le cas d'une inscription réalisée au moyen du montage holographique

une fibre préalablement chargée avec une pression d'hydrogène égale à 50 atm. L'écriture du réseau est réalisée à l'aide du montage holographique à miroir décrit au paragraphe II-B-1 chapitre II. La longueur d'onde du laser de pompe était fixée à 245 nm et la fluence par impulsion à 200 mJ/cm². Comme dans le cas de la fibre non hydrogénée, la longueur d'onde de Bragg se translate vers le rouge de façon monotone. Ce sens de translation indique que l'indice effectif augmente avec le nombre de tirs. La croissance de l'indice effectif en fonction du nombre de tirs peut être représentée par une loi linéaire comme indiquée par la courbe en pointillées sur la figure III-14. La courbe en trait plein représente l'ajustement de la modulation d'indice à la relation $\Delta n_{\text{mod}} = C_0 N^{0.48}$ fixant son évolution en fonction d'un nombre de tirs. Contrairement à ce qui est observé dans le cas de la fibre non hydrogénée, au début de l'insolation la modulation d'indice s'avère supérieure à l'augmentation de l'indice effectif moyen.

La valeur numérique de l'exposant α de la loi en puissance fixant l'évolution de Δn_{mod} en fonction de N sur la figure III-14 ($\alpha = 0.44$) est notablement différente de celle déterminée à partir des courbes représentées sur la figure III-12 ($\alpha = 0.57$). Dans l'expérience correspondant à la figure III-14, la longueur d'onde du laser de pompe était accordée à 245 nm et la pression du gaz dans la fibre était égale à 50 atm, alors que dans l'expérience de la figure III-12 la longueur d'onde du laser à KrF était égale à 248 nm et la pression à 100 atm. Pour déterminer l'influence du paramètre que constitue la pression d'hydrogène sur la détermination de α , nous avons inscrit des réseaux dans la fibre chargée par une pression de 100 atm en accordant la longueur d'onde du laser de pompe à 248 nm (montage holographique). Des écarts entre les valeurs de α , analogues à ceux mis en évidence lors de l'examen des courbes des figures III-12 et III-14 ont été relevés au cours de cette expérience. Nous nous sommes alors proposé de comprendre la raison de cette différence en cherchant à évaluer la reproductibilité des inscriptions de réseaux réalisées avec la montage holographique dans la fibre chargée en hydrogène. La reproductibilité de ces inscriptions s'est avérée meilleure que celle qui correspond aux inscriptions effectuées dans la fibre non chargée en hydrogène. Typiquement, l'écart type sur la détermination de Δn_{mod} dans des conditions données d'expérience (après 10⁵ impulsions) reste inférieur à 0.2 Δn_{mod} . Cependant, l'estimation de la valeur numérique du paramètre α semble sensible aux variations de la forme de la courbe de croissance. Ces variations peuvent apparaître par exemple lors d'un nouvel alignement de l'expérience d'inscription ou lors d'insolations réalisées en des points distants de plusieurs mètres sur la fibre. La figure III-15 ($d \approx 1$ cm) représente les courbes de croissance de deux réseaux inscrits à des points voisins de la fibre chargée en

hydrogène. Les valeurs numériques de C_0 et α qui correspondent à la courbe représentée par des losanges pleins sont égales à $C_0 = (1.4 \pm 0.12) \times 10^{-6}$, $\alpha = 0.58 \pm 0.01$, alors que dans le cas de la courbe représentée par des cercles $C_0 = (3.1 \pm 1) \times 10^{-6}$, $\alpha = 0.50 \pm 0.02$. D'une façon plus générale, l'examen de toutes les courbes de croissance (une cinquantaine) de réseaux enregistrées dans la fibre hydrogénée lors d'inscriptions réalisées avec le montage holographique a révélé que les valeurs de α sont distribuées dans l'intervalle $\{ 0.4 - 0.59 \}$ sans qu'aucune corrélation précise ait pu être établie avec les conditions de l'expérience (la longueur d'onde du laser de pompe par exemple).

Comme le montre la figure III-14, la modulation d'indice photoinduite lors de l'insolation de la fibre chargée par une pression d'hydrogène égale à 50 atm atteint 5.5×10^{-4} lorsque le nombre d'impulsions est égal à 45000 ($F_p = 200 \text{ mJ/cm}^2$). L'insolation selon les mêmes conditions d'une fibre chargée par une pression d'hydrogène égale à 100 atm conduit à une modulation d'indice significativement supérieure ($\Delta n_{\text{mod}} = (8 \pm 1) \times 10^{-4}$). Ces données indiquent qu'il semble utile d'étudier l'influence sur la photosensibilité de la fibre du paramètre que constitue la pression d'hydrogène utilisé pour charger la fibre. Cette étude est en cours de réalisation au laboratoire.

Après la mise en évidence de l'augmentation de la photosensibilité des fibres aluminosilicates codopées par du cérium, la question du rôle joué par la présence dans le cœur de la fibre des ions cérium se posait. Nous avons de ce fait procédé à des essais d'inscription de réseaux dans des fibres ne contenant pas de terre rare ou contenant des ions de terre rare telles que le terbium, le thulium ou l'erbium.

III-C-5 : Essais d'inscription de réseaux dans une fibre aluminosilicate chargée en hydrogène. Le cœur de la fibre n'est pas codopé par des ions de terre rare

Une fibre FPA486 a été placée pendant 30 jours à l'intérieur de l'enceinte d'hydrogénation dans laquelle la pression était maintenue à 110 atm. Différents essais d'inscription de réseaux dans cette fibre se sont soldés par un échec. Dans ces expériences, la longueur d'onde du laser de pompe était accordée à 244 nm, le laser fonctionnait en régime pulsé. La photosensibilité de la fibre s'est avérée trop faible pour qu'une chute de transmission soit détectée dans le spectre de la fibre

($R \leq 0.03$) et ceci bien que le nombre d'impulsions lumineuses incidentes sur la fibre ait été porté à 2×10^5 ($F = 230 \text{ mJ/cm}^2$) et que la longueur de la zone insolée soit de l'ordre de 2 cm. Ces données fixent la valeur maximale de la modulation d'indice photoinduite : $\delta(\Delta n_{\text{max}}) = 5 \times 10^{-6}$.

III-C-6 : Mise en évidence d'une photosensibilisation de fibres aluminosilicates codopées par des ions terbium, thulium ou erbium sous l'effet du chargement de la fibre avec de l'hydrogène.

III-C-6-a : Etude de la photosensibilité des fibres aluminosilicates dopées par des ions terbium

La méthodologie que nous avons suivie pour mettre en évidence une photosensibilisation des fibres codopées par du terbium sous l'effet du chargement de la fibre par de l'hydrogène est analogue à celle présentée dans le paragraphe III-C-4.

La figure III-16 représente le spectre d'absorption du coeur d'une lame à faces parallèles découpée dans une préforme de fibre FA496Tb. L'épaisseur de la lame est égale à $200 \mu\text{m}$. Le spectre enregistré entre 200 nm et 400 nm est brouillé par l'existence d'une diffusion du faisceau lumineux ultraviolet. La diffusion résulte de l'hétérogénéité du matériau constituant le coeur de la préforme et de la présence de microfissures qui subsistent après le polissage optique de la lame. Cette interprétation a été confirmée par un examen du coeur de la préforme à l'aide d'un microscope optique et par comparaison des facteurs de transmission de la lame et de la fibre à la longueur d'onde 400 nm^1 . Le chargement en hydrogène de la lame pendant 30 jours à une pression de 100 bars ne modifie pas l'aspect du spectre. Malgré les problèmes liés à la présence des défauts optiques de

¹ Le coefficient d'atténuation de la fibre FA496Tb ($[\text{Tb}^{3+}] = 5000 \text{ ppm}$), mesuré par une technique de cut-back est inférieur à 0.1 cm^{-1} à $\lambda = 400 \text{ nm}$. Les mesures réalisées sur la préforme indiquent que la densité optique de la lame d'épaisseur $200 \mu\text{m}$ est égale à 0.12 à cette longueur d'onde. La densité optique d'une telle lame calculée à partir de l'atténuation de la fibre devrait être égale à 0.06. Nous attribuons cette différence à la présence de diffusion introduite par une hétérogénéité du coeur de la préforme.

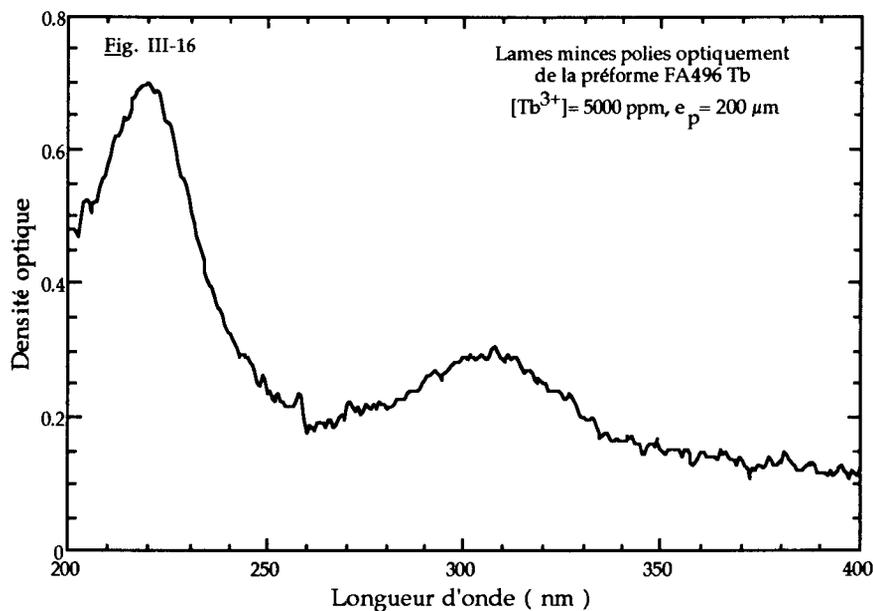


Figure III-16: Spectre d'absorption de la préforme FA496Tb

la lame, la figure montre que le spectre se compose de deux bandes larges d'absorption centrées respectivement vers 308 nm et 215 nm. Nous avons décidé d'accorder la longueur d'onde du laser de pompe dans la zone spectrale la plus basse qui lui soit accessible (vers 240 nm) de façon à s'approcher du maximum d'absorption situé vers 215 nm.

Tout d'abord, des essais d'inscription de réseaux ont été effectués en insolant la fibre FA496Tb non chargée en hydrogène par 60000 impulsions (fluence par impulsions 160 mJ/cm²). Ces essais se sont soldés par un échec puisqu'aucune chute sensible en résonance avec la longueur d'onde de Bragg des réseaux n'a été détectée dans le spectre de transmission de la fibre ($\delta(\Delta n_{\text{mod}}) < 1 \times 10^{-5}$).

Le chargement de la fibre FA496Tb en hydrogène sous une pression voisine de 100 atm permet de créer des variations d'indice suffisamment importantes pour que des réseaux de réflectivité voisine de R_{max} puissent y être inscrits. Cette affirmation est illustrée sur la figure III-17. Cette figure montre le spectre de transmission de la fibre FA496Tb dans laquelle un réseau de longueur 8 mm a été inscrit en utilisant le montage holographique. Lors de cette inscription la fluence

par tir et la longueur d'onde du laser de pompe étaient respectivement égales à 150 mJ/cm^2 et 240 nm . Le spectre présenté sur la figure III-17 correspond à un réseau fabriqué par 1.2×10^5 impulsions.

La reproductibilité des expériences d'inscription de réseaux fabriqués avec le montage holographique a tout d'abord été estimée en procédant à une série d'inscriptions dans lesquelles les différentes conditions expérimentales étaient maintenues fixes. L'écart type sur la valeur de la modulation d'indice qui résulte d'une étude statistique réalisée sur 6 inscriptions est de l'ordre de $0.2 \Delta n_{\text{mod}}$.

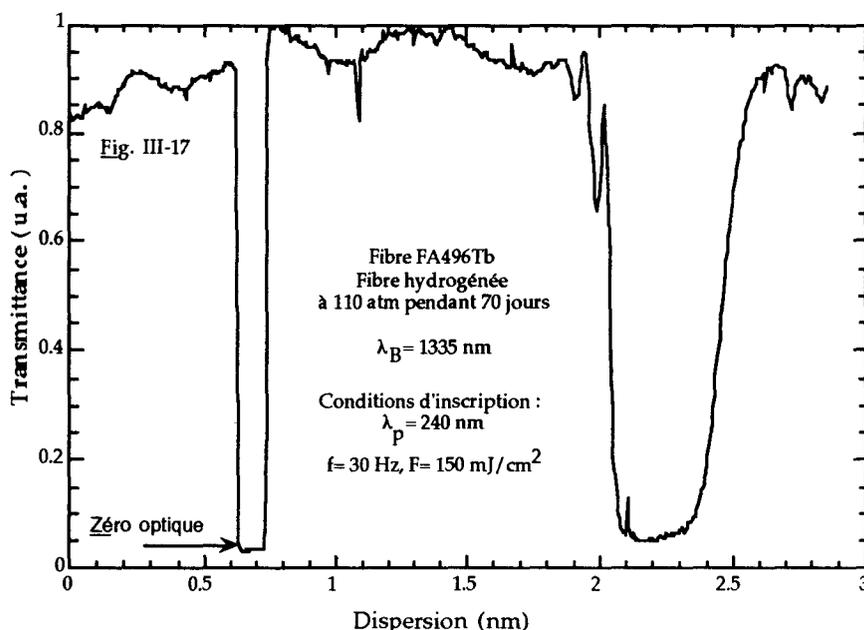


Figure III-17: Profil spectral d'un réseau inscrit dans la fibre FA496Tb hydrogénée

La figure III-18 représente l'évolution de la modulation d'indice Δn_{mod} , calculée à $\lambda_B = 1550 \text{ nm}$, en fonction du nombre d'impulsions incidentes sur la fibre FA496Tb. Les inscriptions des réseaux ont été réalisées à l'aide du masque de phase insolé par la radiation issue du laser à KrF. La fluence par tir constitue le paramètre de l'expérience ($F = 100, 200, 300$ et 400 mJ/cm^2). Comme dans le cas de la croissance de réseaux inscrits dans la fibre codopée par du cérium, l'augmentation de l'amplitude de Δn_{mod} est monotone en fonction de la durée de l'insolation. La figure III-18 montre que Δn_{mod} évolue selon deux échelles de temps distinctes. Au début de l'insolation, la croissance s'avère très rapide, puis se

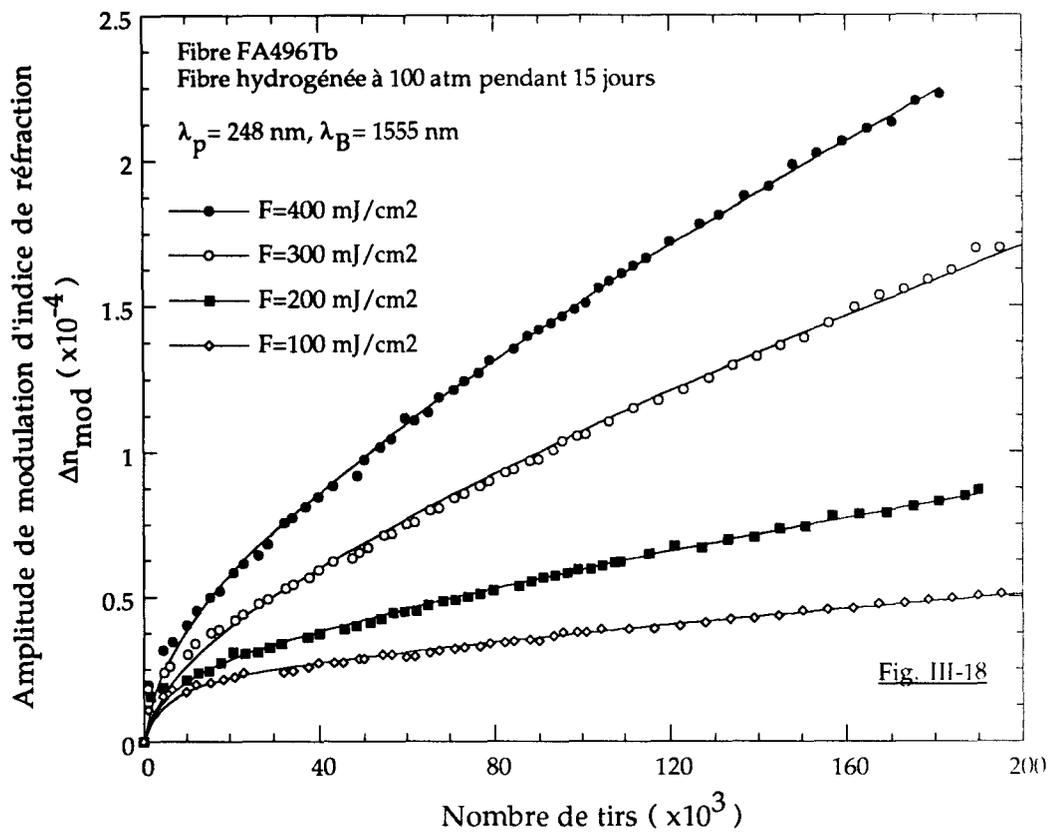


Figure III-18 : Evolution de la modulation d'indice Δn_{mod} de réseaux inscrits dans la fibre FA496Tb hydrogénée - La fluence par tir incident sur la fibre constitue le paramètre de l'étude

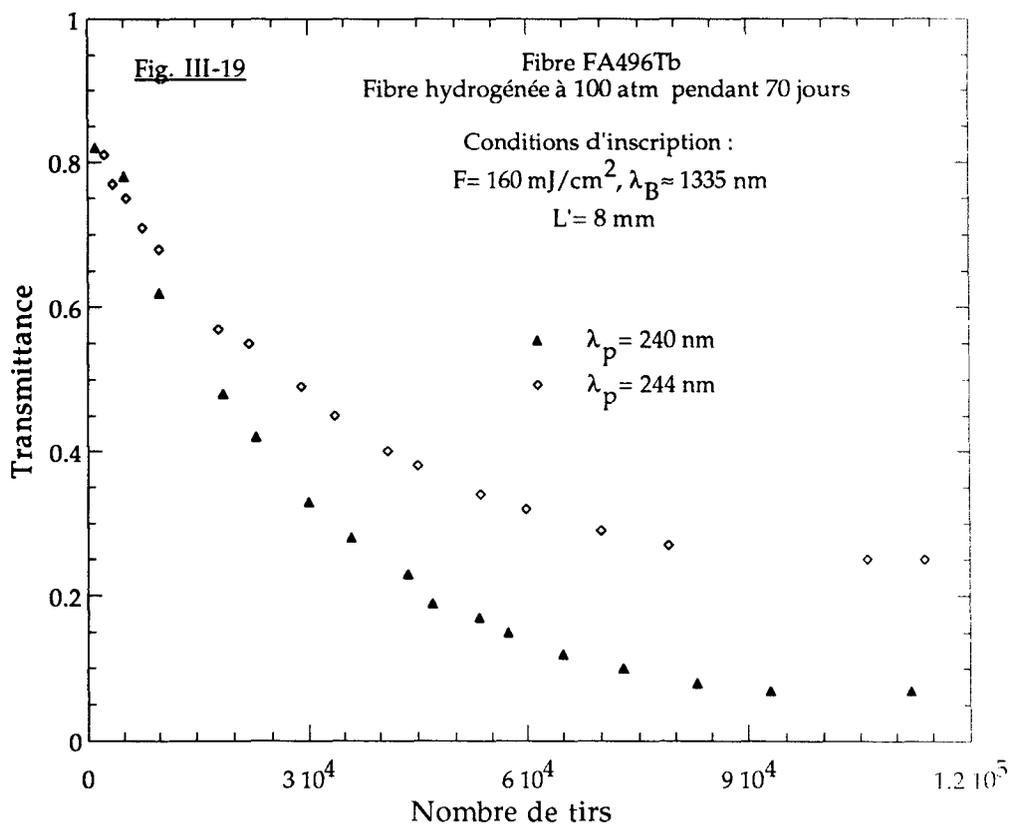


Figure III-19 : Evolution de la transmittance de réseaux inscrits dans la fibre FA496Tb hydrogénée - La longueur d'onde du laser de pompe constitue le paramètre de l'étude

ralentit dès que le nombre d'impulsions devient supérieur à 1000-2000. Nous montrons dans le chapitre V que l'insolation d'une fibre FA496Tb crée une augmentation des pertes dans la zone spectrale {350 nm - 700 nm}. L'excès de pertes se sature en 2000 tirs environ. La croissance du spectre d'excès de pertes peut être représentée en fonction du nombre d'impulsions incidentes sur la fibre par une loi du type:

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_0 (1 - \exp(-0.034 \cdot N^{0.66})) \quad \{ V-10 \}$$

Pour tenir compte du changement d'indice Δn_1 associé au changement de polarisabilité du verre et des deux échelles de temps caractéristiques de la croissance de Δn_{mod} , l'évolution de Δn_{mod} a été ajustée à la relation { III-6 }:

$$\Delta n_{\text{mod}}(N) = \Delta n_1 (1 - \exp(-0.034 \cdot N^{0.66})) + \Delta n_2 N^{0.725} \quad \{ III-6 \}$$

Lors de ces ajustements, la valeur de s' est révélée sensiblement constante ($\Delta n_1 = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ alors que Δn_2 croît avec la fluence par pulse selon une loi sensiblement linéaire. Sur la figure III-18 les courbes en trait plein correspondent à l'ajustement par moindres carrés des points expérimentaux représentés par les symboles. La translation vers le rouge de la longueur d'onde de Bragg des réseaux au cours de l'insolation indique que l'indice effectif du mode fondamental augmente de façon monotone au cours de l'insolation. La croissance de l'indice effectif Δn_{neff} est plus rapide que celle de la modulation d'indice Δn_{mod} et nous observons que Δn_{neff} devient supérieure à Δn_{mod} lorsque le nombre d'impulsions est supérieur à 20000.

La photosensibilité de la fibre FA496Tb chargée en hydrogène ($P \approx 100$ atm) a été mesurée pour différentes valeurs de la longueur d'onde du laser de pompe λ_p . La zone spectrale explorée pour λ_p s'est étendue de 248 nm à 238 nm. Cette étude a été réalisée en inscrivant des réseaux de longueur d'onde de Bragg accordée vers 1330 nm ou vers 1550 nm. Elle a montré que l'amplitude de la modulation d'indice Δn_{mod} est d'autant plus élevée que la valeur de λ_p est faible. Ainsi, par exemple, la valeur de Δn_{mod} correspondant à un réseau de longueur d'onde de Bragg égale à 1550 nm atteint 5.7×10^{-4} lorsque la longueur d'onde du laser de pompe est égale à 240 nm ($F = 175$ mJ/cm², $N = 1.6 \times 10^4$ tirs) contre 0.8×10^{-4} ($F = 200$ mJ/cm², $N = 195000$ tirs) lorsque l'inscription est réalisée à l'aide du masque de phase ($\lambda_p = 248$ nm). La variation de la photosensibilité avec la longueur d'onde du laser de pompe est également illustrée sur la figure III-19. Cette figure représente l'évolution de la transmittance de deux réseaux inscrits dans la fibre FA496Tb en utilisant des conditions d'inscription identiques à

l'exception de la longueur d'onde de pompe fixée à respectivement 240 nm et à 244 nm.

La dépendance de la modulation d'indice Δn_{mod} avec la longueur d'onde de Bragg des réseaux ainsi qu'avec la concentration en terbium a également été étudiée au cours d'expériences préliminaires :

- Des réseaux accordés à des longueurs d'onde de Bragg distribuées entre 1100 nm et 1500 nm ont été inscrits dans la fibre FA496Tb au moyen du montage holographique. Compte tenu de l'incertitude liée à la mesure de Δn_{mod} dans des conditions expérimentales fixées ($\pm 20\%$), aucune variation significative de Δn_{mod} en fonction de la longueur d'onde n'a été mise en évidence dans la fibre FA496Tb hydrogénée. Il apparaît clairement qu'une autre méthodologie doit être mise en oeuvre pour effectuer cette étude de façon plus précise. Elle pourrait consister à utiliser une technique d'interférométrie en lumière blanche comme celle décrite par B. Malo et al dans le cas des fibres germanosilicates [45].
- La dépendance de Δn_{mod} avec la concentration en terbium a été examinée au moyen d'inscriptions de réseaux dans la fibre FPA485Tb (la concentration en terbium de cette fibre est égale à 1000 ppm). Préalablement à l'insolation la fibre a été chargée en hydrogène sous une pression de 100 atm. Compte tenu des paramètres opto-géométriques de la fibre (longueur d'onde de coupure du mode LP_{11} : $\lambda_c = 0.42$ nm) et des pertes créées par l'absorption des ions terbium ($\alpha = 900$ dB/km à 488 nm) la fibre n'est utilisable que dans une gamme spectrale comprise entre 600 nm et 830 nm.

Ces inscriptions ont montré que la monotonie de la dynamique de croissance constitue une propriété indépendante de la concentration en ions terbium. Comme il apparaît à l'examen des résultats portés dans le tableau III-8, la fibre FPA485Tb ($[Tb^{3+}] = 1000$ ppm) s'avère quatre à cinq fois moins photosensible que la fibre FA496Tb ($[Tb^{3+}] = 5000$ ppm). Cette observation préliminaire semble indiquer que la photosensibilité d'une fibre aluminosilicate dopée par des ions terbium, chargée par une pression de 100 atm, est proportionnelle à la concentration d'ions de terre rare insérée dans la fibre¹.

¹ Une étude plus rigoureuse devra être effectuée dans des fibres codopées à des concentrations de terbium différents mais tirées de façon à présenter les mêmes caractéristiques opto-géométriques.

III-C-6-b : Etude de la photosensibilité des fibres aluminosilicates dopées par des ions thulium et erbium

Lors de notre recherche d'une photosensibilité des fibres aluminosilicates codopées par du thulium ou par de l'erbium, différentes observations ont pu être effectuées. Le tableau III-8 rassemble quelques résultats typiques obtenus au cours de ces travaux. Comme il apparaît à l'examen de ce tableau, le chargement en hydrogène des fibres codopées par du thulium ou de l'erbium s'est avéré nécessaire pour que des réseaux de réflectivité significative puissent y être inscrits ($L \approx 1$ cm $R > 0.03$). Ce résultat est analogue à celui observé dans les fibres dopées par du terbium. Les effets photoréfractifs n'ont été détectés qu'en limite basse de la zone d'accord de la longueur d'onde du laser de pompe, c'est à dire entre 235 nm et 240 nm dans le cas de la fibre codopée par du thulium et vers 235 nm pour la fibre dopée par de l'erbium. Aucun effet photoréfractif n'a pu être mis en évidence dans les fibres FPA601Tm ($F = 150$ mJ/cm², $N = 60000$ tirs) et FPA488 Er ($F = 210$ mJ/cm², $N = 150000$ tirs) lorsque la longueur d'onde du laser de pompe a été accordée respectivement à 244 nm et à 240 nm. A l'époque où nous avons mis en évidence les effets photoréfractifs dans ces fibres, le laboratoire ne disposait pas de source laser émettant des radiations de longueur d'onde inférieure à 235 nm. De ce fait, l'étude de la photosensibilité n'a pas été poursuivie en dessous de cette limite. Les figures III-20-a et III-20-b représentent les évolutions de la modulation d'indice au cours de l'inscription de réseaux respectivement dans les fibres hydrogénées codopées par du thulium et par de l'erbium. La croissance de la modulation d'indice est dans les deux cas monotone en fonction du nombre d'impulsion lumineuses incidentes sur la fibre. Les conditions expérimentales utilisées dans ces expériences sont rassemblées dans les légendes des figures III-20-a et III-20-b. Les points expérimentaux peuvent être représentés par une loi du type $\Delta n_{\text{mod}} = C_0 N^\alpha$ en fonction du nombre de tirs N . Les coefficients C_0 et α , déterminés par une méthode de moindres carrés non

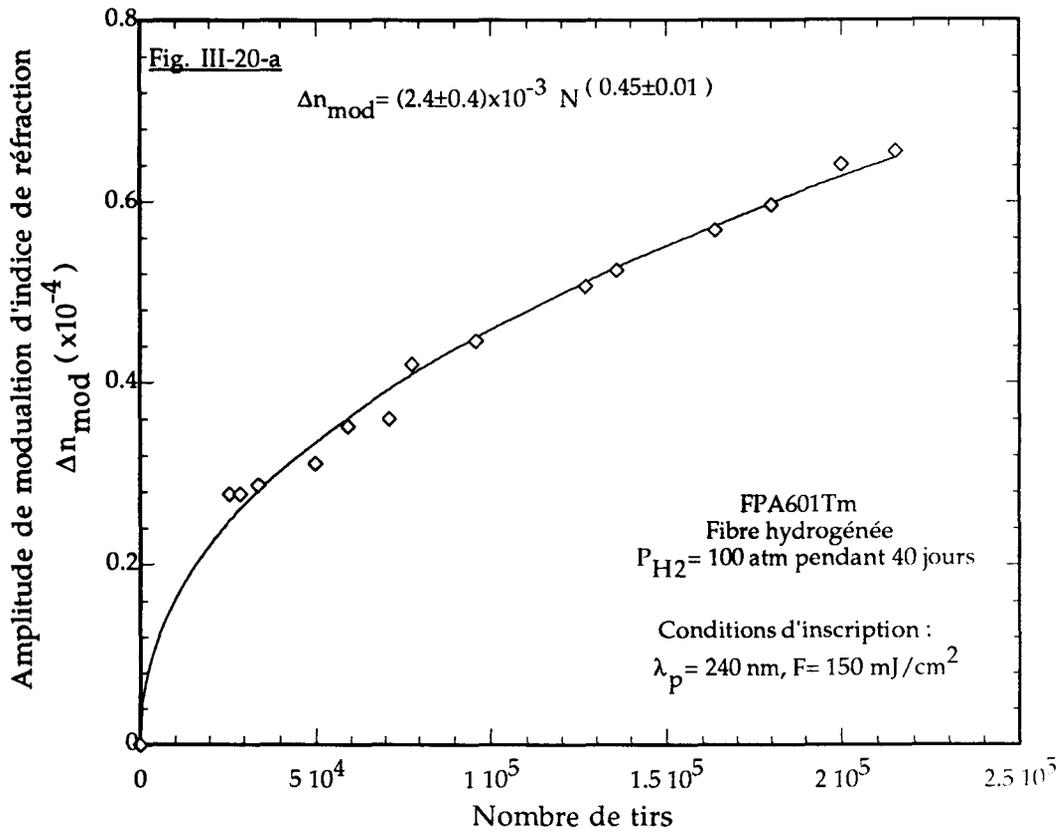


Figure III-20-a : Evolution de la modulation d'indice Δn_{mod} d'un réseau inscrit dans la fibre FPA601Tm hydrogénée

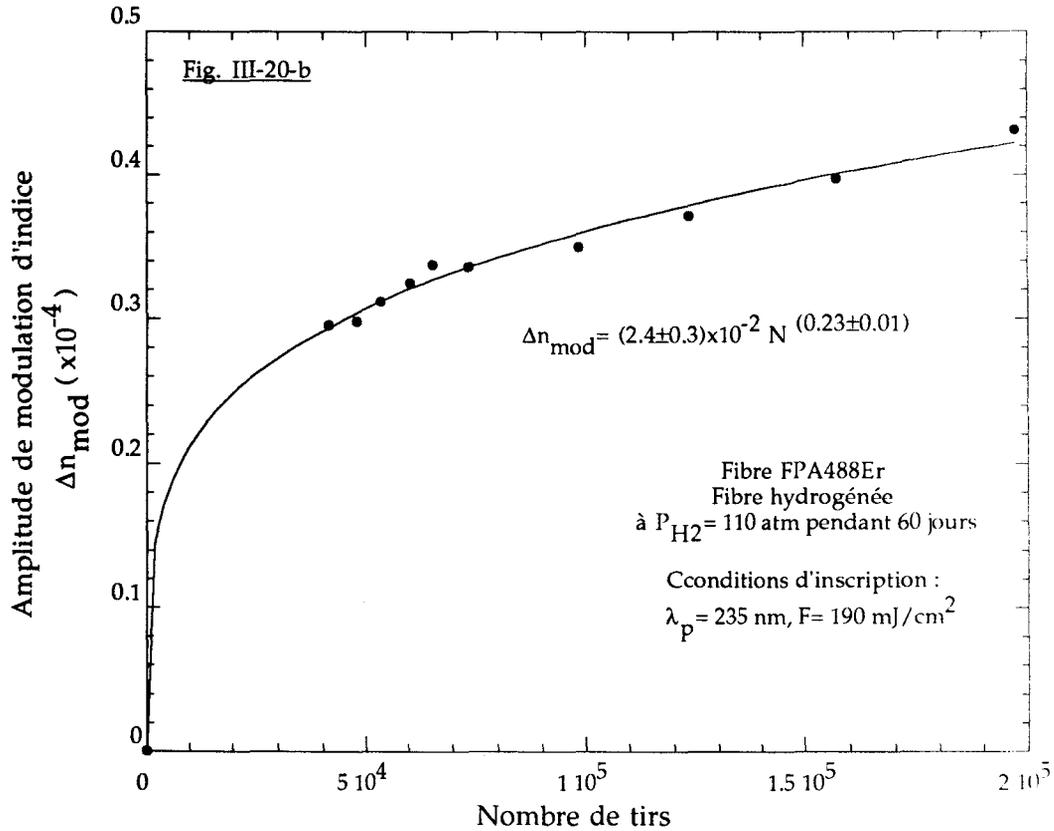


Figure III-20-b : Evolution de la modulation d'indice Δn_{mod} d'un réseau inscrit dans la fibre FPA488Er hydrogénée

linéaires appliquée aux résultats expérimentaux présentés sur les figures III-20 sont égaux respectivement à $(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ et à 0.45 ± 0.01 pour la fibre codopée par du thulium à $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ et à 0.23 ± 0.01 pour la fibre codopée de l'erbium. Aucune étude systématique de la variation du paramètre α en fonction des paramètres expérimentaux n'a été entreprise. Par ailleurs, en raison de la faiblesse de l'ordre de grandeur des variations d'indice photoinduites ($\Delta n < 10^{-4}$), les mesures de la translation de la longueur d'onde de Bragg des réseaux au cours de l'insolation n'ont pas été significatives. Pour des raisons analogues, les dynamiques de formation de réseaux à différentes fluences par tir n'ont pas pu être enregistrées en utilisant le montage à masque de phase insolé par le laser à KrF ($\lambda_p = 248$ nm) puisque ces fibres dopées par des ions erbium ou thulium ne sont pas photosensibles à cette longueur d'onde de pompe.

Le tableau III-8 fait apparaître que la photosensibilité des fibres évolue en fonction de la nature de la terre rare. Les différentes fibres utilisées dans nos expériences sont codopées avec des concentrations en ions de terre rare très différents. Pour effectuer une comparaison sur la photosensibilité des différentes fibres, nous admettons que la variation d'indice photoinduite est proportionnelle à la concentration en ions de terre rare quelle que soit la nature de la terre rare. Nous supposons par ailleurs que la modulation photoinduite dans toutes les fibres suit de lois analogues à celles établies avec les fibres codopées par du cérium ou du terbium c'est à dire qu'elle est proportionnelle à la fluence par pulse et qu'elle suit une loi en puissance alpha en fonction du nombre d'impulsions ($\alpha = 0.6$). Il est alors possible de calculer à partir des données présentées dans le tableau III-8, le changement d'indice photoinduit par 150000 impulsions de longueur d'onde 240 nm¹ et de fluence par pulse égale à 200 mJ/cm² normalisé à une concentration de 1000 ppm. Le résultat de ce calcul est présenté dans la colonne cinq du tableau III-8. *La modulation d'indice induite par une radiation de pompe de longueur d'onde égale à 240 nm, décroît selon que l'on considère les dopages par du cérium, terbium, erbium et thulium.* Cette comparaison n'a bien sûr de sens que sous réserve de validité des hypothèses formulées précédemment et que si l'on admet que les différences dans les autres caractéristiques des fibres (diamètre de coeur, % Al₂O₃ par exemple) ne modifie pas la photosensibilité.

¹ Dans le cas de la fibre erbium, nous ne disposons pas de données relatives à une variation d'indice photoinduite à 240 nm. Les calculs ont donc été effectués en prenant les valeurs obtenues par un insolation de longueur d'onde de pompe égale 235 nm

Référence de la fibre	λ_p (nm)	Fluence par tir (mJ/cm ²) Nombre de tirs (x10 ³)	Δn_{max} (x10 ⁻⁴)	Δn_{cal} (x10 ⁻⁴) [Terre Rare]=1000 ppm	Caractéristiques de l'hydrogénation
FPA486	244	230 200	<0.05	0	P _{H2} = 110 atm Durée : 30 jours
FPA527Ce [Ce ³⁺]= 7000 ppm	240	250 80	15	1.9	P _{H2} = 110 atm
FA496Tb [Tb ³⁺]= 5000 ppm	240	175 158	5.7	1.3	P _{H2} = 110 atm Durée : 70 jours
		160 156	< 0.1		Fibre non chargée en H ₂
	240	280 140	1.5	P _{H2} = 110 atm Durée : 100 jours	
FPA601Tm [Tm ³⁺]= 5000 ppm	240	150 215	0.66	0.29	P _{H2} = 110 atm Durée : 42 jours
		195 138	<0.1		Fibre non chargée en H ₂
	235	190 200	0.43	0.38	P _{H2} = 110 atm Durée : 60 jours
235	190 200	<0.1	Fibre non chargée en H ₂		

Tableau III-8 : Résumé des expériences réalisées dans des fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare photosensibilisées ou non par chargement sous hydrogène

N.B. : Les réseaux sont inscrits au voisinage d'une raie d'absorption moléculaire de l'eau ($\lambda_{H_2O} = 1335.6$ nm), sauf dans le cas de la fibre FPA485Tb ($\lambda_B = 830$ nm)

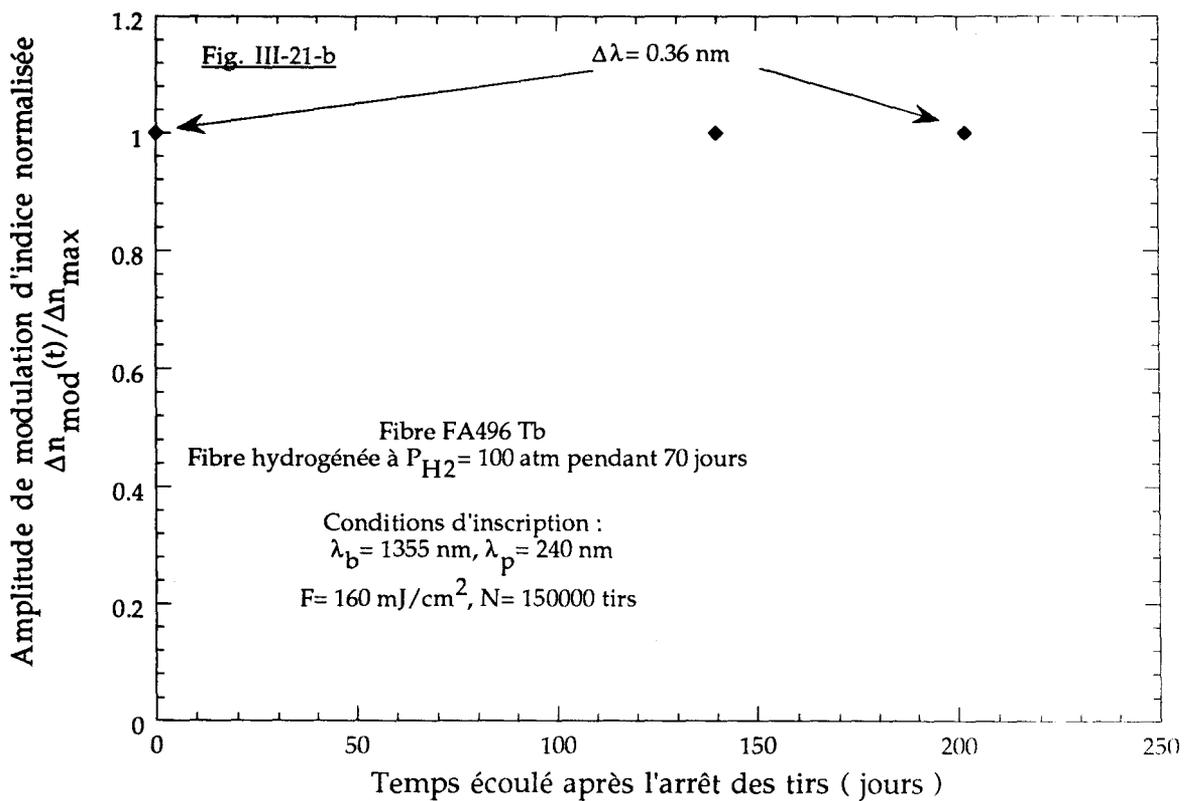
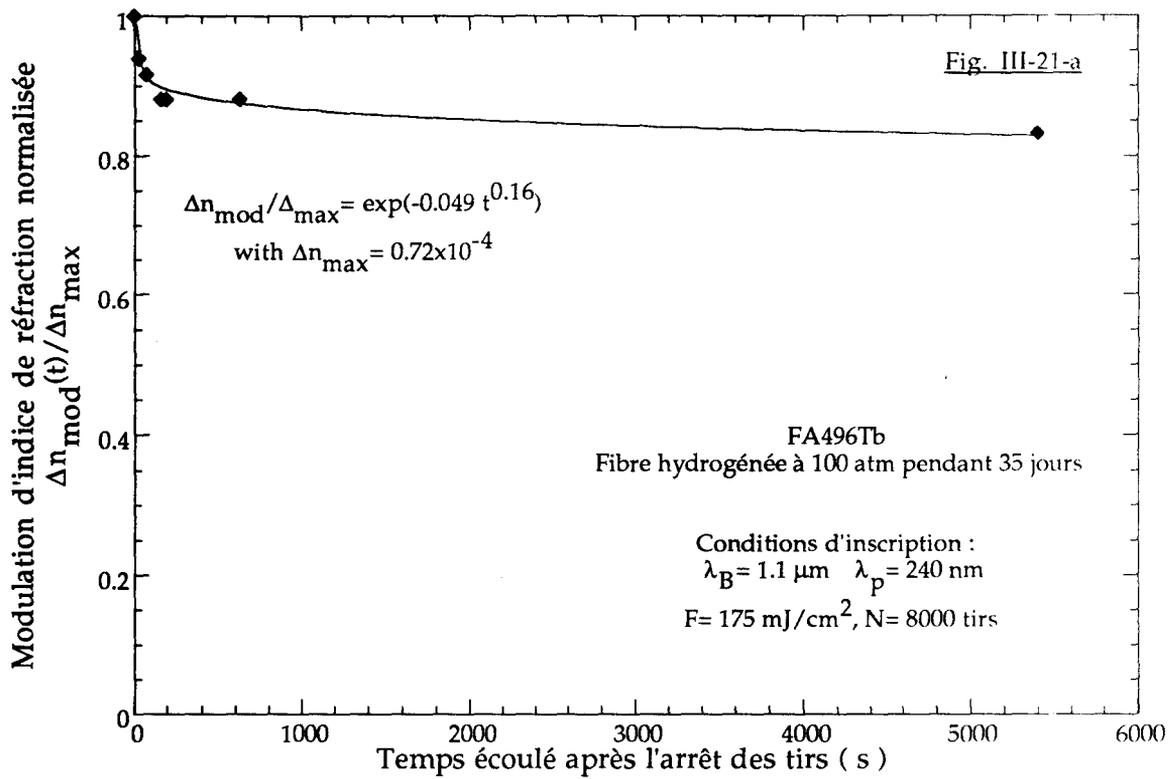


Figure III-21 : Evolution de la modulation d'indice normalisée de réseaux inscrits dans la fibre FA496Tb hydrogénée
 a: Réseau faiblement insolé ($F_c = 1.4 \text{ kJ/cm}^2$)
 b: Réseau fortement insolé ($F_c = 24 \text{ kJ/cm}^2$)

sensibilité sur la mesure de Δn_{mod} était de l'ordre de 5×10^{-6} (réseaux de réflectivité $0.2 < R < 0.8$, longueur ≥ 8 mm). Une évolution typique du spectre d'un réseau inscrit dans une fibre dopée par de l'erbium est représentée sur la figure III-22.

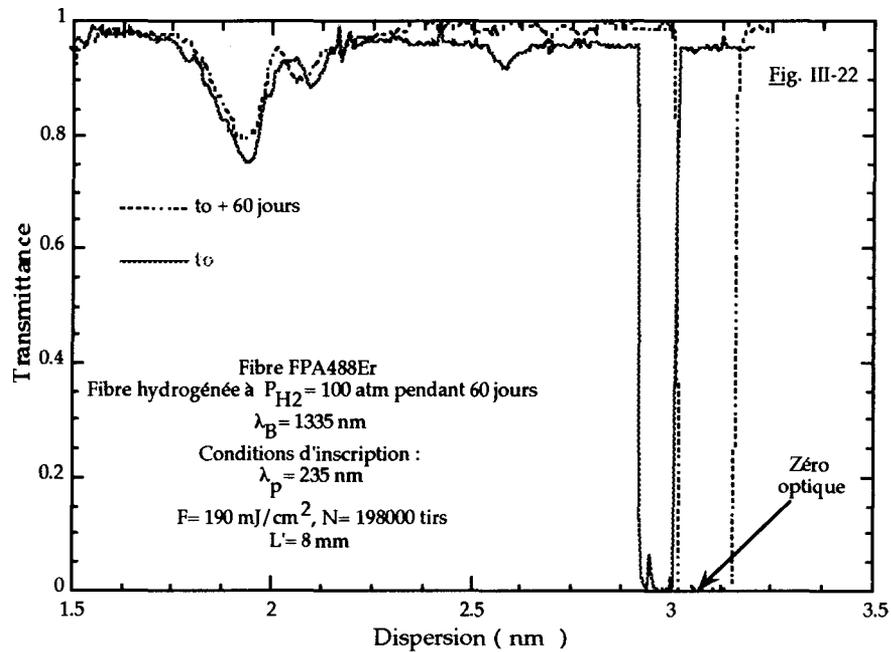


Figure III-22: Evolution temporelle du profil spectral d'un réseau inscrit dans la fibre FPA488Er hydrogénée

Cette figure établit la comparaison entre deux spectres de transmission d'un réseau faiblement réflecteur inscrit en utilisant une fluence cumulée élevée (38 kJ/cm²). Le spectre en trait plein a été enregistré 30 minutes après la fin de l'insolation alors que le spectre de plus faible intensité en traits pointillés a été enregistré 60 jours après l'inscription.

III-C-7-2 : Vieillissement accéléré de réseaux inscrits dans les fibres aluminosilicates codopées par des ions de terre rare: destruction thermique isochrone

III-C-7-2-a : Objectifs de l'étude :

L'objectif de l'étude a consisté à examiner si la tenue thermique des réseaux inscrits dans la fibre codopée par du cérium dépend ou non de l'existence d'un traitement préalable par l'hydrogène ou d'autres paramètres de l'inscription. Nous avons également cherché à déterminer dans quelle mesure l'amplitude de la modulation de l'indice de réfraction $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}}$ (mesurée avant les élévations thermiques) conditionne la résistance thermique des réseaux. L'influence de la nature de l'ion de terre rare est également étudiée

III-C-7-2-b : Méthodologie :

Les fibres dans lesquelles les réseaux sont inscrits ont été soumises à des cycles d'élévation thermique isochrone par paliers. Dans ces expériences la fibre est portée à une température T fixe pendant 30 minutes. La température de fibre est ensuite ramenée à l'ambiante pendant 30 minutes de façon à enregistrer le spectre du réseau à l'aide du montage décrit dans la figure II-3. Après l'enregistrement de ce spectre, la température de la fibre est portée à une température $T'=T+50^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes de façon à réaliser un nouveau cycle. Le processus est renouvelé jusqu'à ce que la réflectivité des réseaux devienne trop faible pour être correctement mesurée ($R \leq 0.03$).

Dans le cas de réseaux inscrits dans des fibres préalablement hydrogénées les expériences sont effectuées au minimum trente jours après l'inscription des réseaux de façon à ce que la pression résiduelle d'hydrogène inclus dans la fibre devienne négligeable (paragraphe II-D du chapitre II). Par ailleurs, comme l'indiquent les résultats du paragraphe III-C-7-1, la relaxation spontanée à température ambiante des effets photoréfractifs peut être considérée après ce délai comme négligeable pendant la durée des tests de vieillissement accéléré.

Type de Fibre	λ_p (nm)	N° du réseau	Fluence par tir (mJ/cm ²)	Nombre de tirs	Fluence cumulée kJ/cm ²	Δn_{max} ($\times 10^{-4}$)	Remarque
FPA527Ce [Ce ³⁺]=7000 ppm	260	G1	150	160000	24	1.7	Fibre non hydrogénée
	240	G2	250	80000	20	10.7	Fibre hydrogénée à 100 atm
	245	G3	250	5000	1.25	2.5	
		G4	250	80000	20	11	
FA496Tb [Tb ³⁺]= 5000 ppm	240	G5	160	15000	2.4	0.7	Fibre hydrogénée 70jours à 100 atm
		G6	160	117000	18.7	1.9	
		G7	160	129000	20.6	1.6	
FPA488Er [Er ³⁺]= 1000 ppm	235	G8	190	200000	38	0.43	Fibre hydrogénée 60jours à 100 atm

Tableau III-9: Caractéristiques des réseaux photoinscrits dans les fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare avant l'étude de destruction isochrone

III-C-7-2-c : Expériences

Le tableau III-9 rassemble les principales conditions expérimentales utilisées pour inscrire les réseaux faisant l'objet des expériences de destruction thermique.

Quatre réseaux notés G1, G2, G3 et G4 ont été inscrits dans la fibre FPA527 Ce:

Le réseau G1 a été réalisé dans la fibre non hydrogénée en utilisant une radiation de longueur d'onde 260 nm et une fluence par impulsion égale à 150 mJ/cm^2 . La modulation d'indice correspondant au réseau G1 était égale à 1.7×10^{-4} avant le cycle d'élévation thermique de la fibre. Les trois autres réseaux ont été écrits dans la fibre chargée en hydrogène. L'inscription du réseau G2 a été effectuée avec un laser de pompe accordé à une longueur d'onde égale à 240 nm alors que pour les deux autres G3 et G4 la longueur d'onde de pompe était égale à 245 nm. La fluence par impulsion était fixée à 250 mJ/cm^2 lors de ces trois inscriptions, les modulations d'indice correspondant à ces réseaux étaient égales respectivement à 10.7×10^{-4} , 2.5×10^{-4} et 11×10^{-4} .

Trois réseaux notés G5, G6 et G7 ont été inscrits dans la fibre FA496Tb hydrogénée. La fluence utilisée pour inscrire les trois réseaux était égale à 160 mJ/cm^2 , la longueur d'onde du laser de pompe était accordée à 240 nm. Les modulations d'indice correspondant aux réseaux G5, G6 et G7 étaient respectivement égales à 7×10^{-5} , 1.9×10^{-4} et 1.6×10^{-4} .

Un réseau G7 a été inscrit dans la fibre codopée par de l'erbium, la modulation d'indice correspondante était égale à 4.3×10^{-5} .

III-C-7-2-d : Résultats

Les amplitudes des modulations d'indice mesurées après chaque palier de température ont été normalisées par les valeurs numériques des modulations d'indice mesurées au début de l'expérience.

La figure III-23 représente l'évolution des modulations d'indice normalisées en fonction de la température à laquelle les réseaux G2 et G4 ont été élevés.

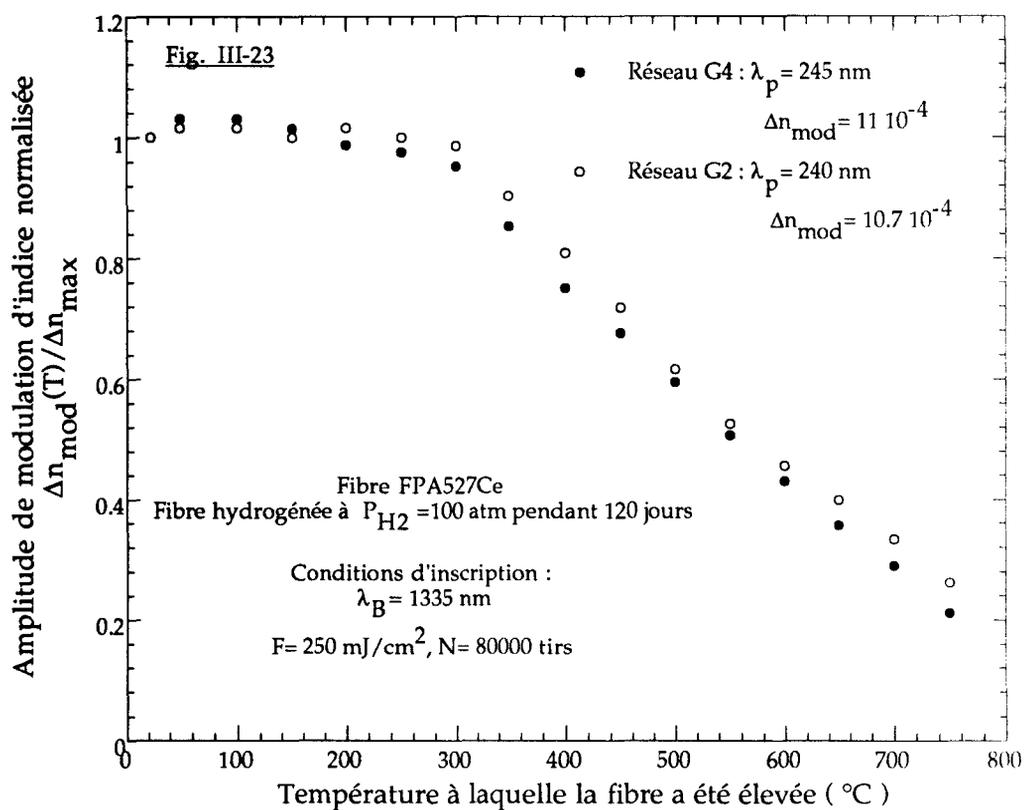


Figure III-23 : Evolution thermique de la modulation d'indice normalisée de réseaux inscrits dans la fibre FPA527Ce hydrogénée
 La longueur d'onde du laser de pompe constitue le paramètre de l'étude

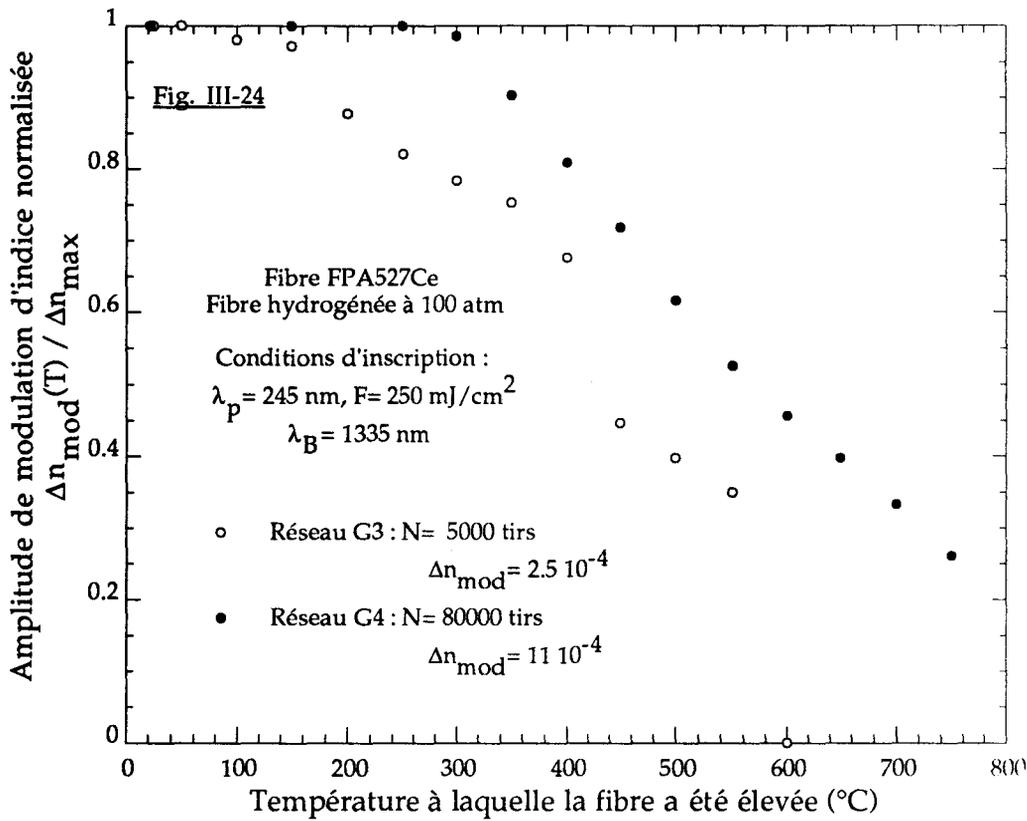


Figure III-24 : Evolution thermique de la modulation d'indice normalisée de réseaux inscrits dans la fibre FPA527Ce hydrogénée
La fluence cumulée utilisée pour l'inscription des réseaux constitue le paramètre de l'étude

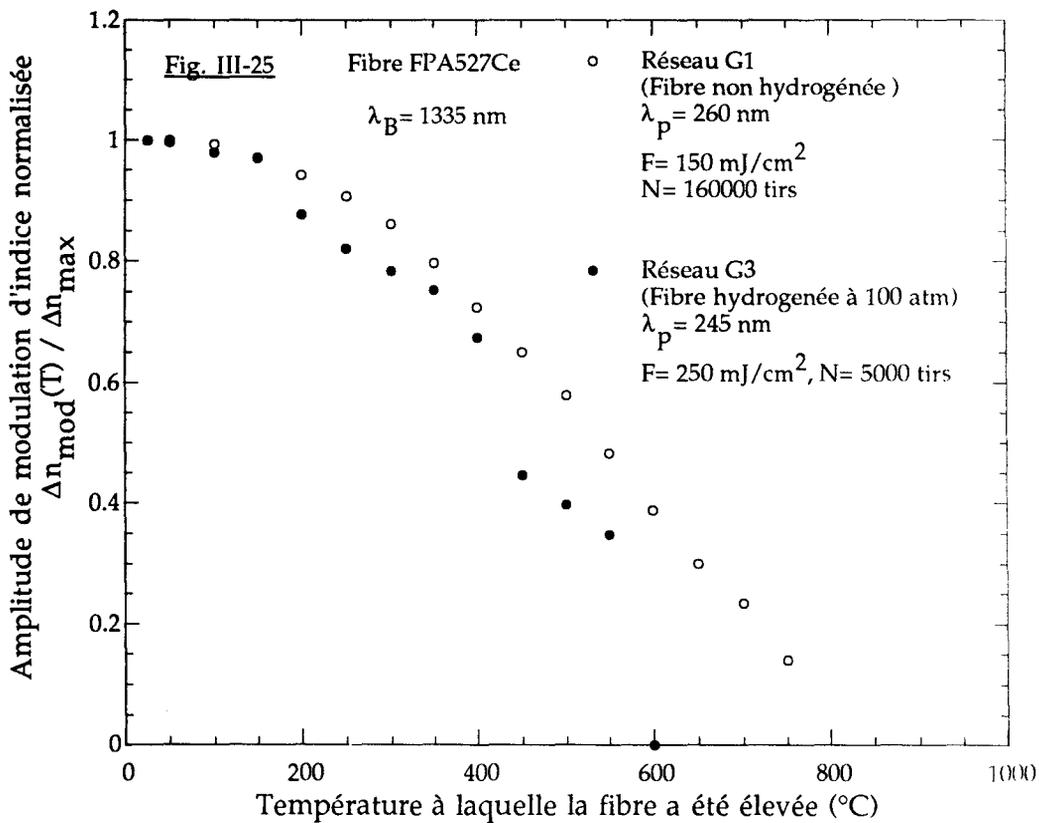


Figure III-25 : Evolution thermique de la modulation d'indice normalisée de réseaux inscrits dans une fibre FPA527Ce hydrogénée et dans une fibre FPA527Ce non hydrogénée

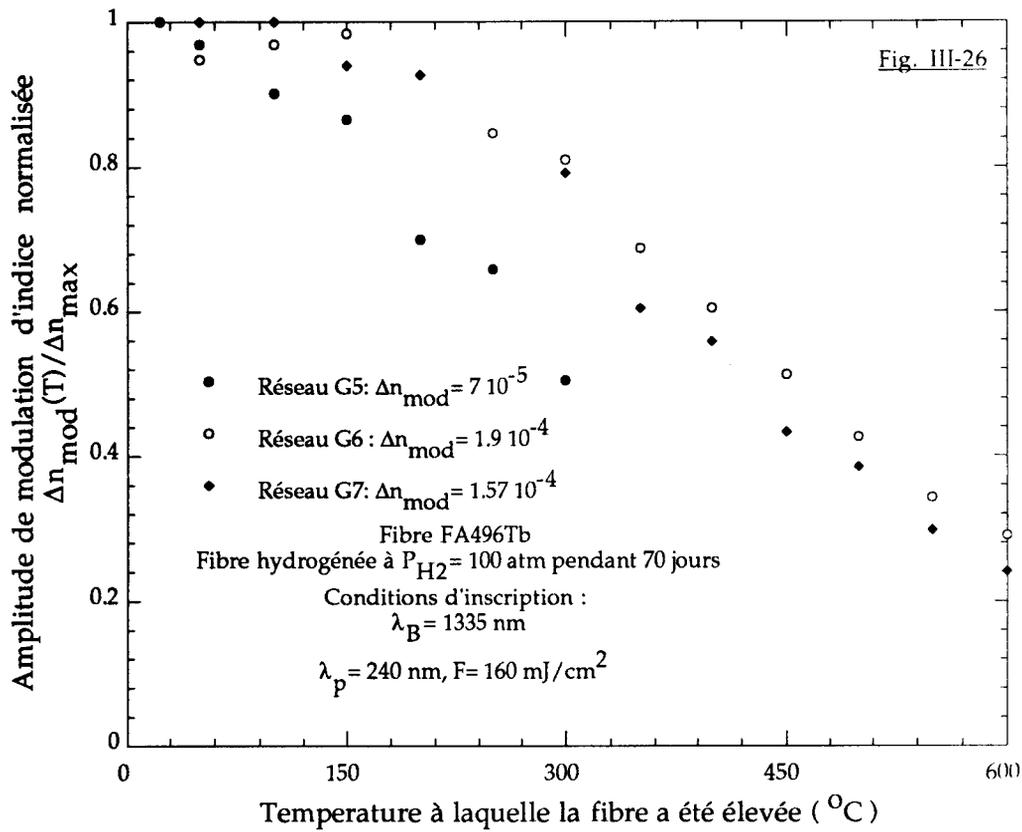


Figure III-26: Evolution thermique de la modulation d'indice normalisée de réseaux inscrits dans une fibre FA496Tb hydrogénée. La fluence cumulée constitue le paramètre de l'étude.

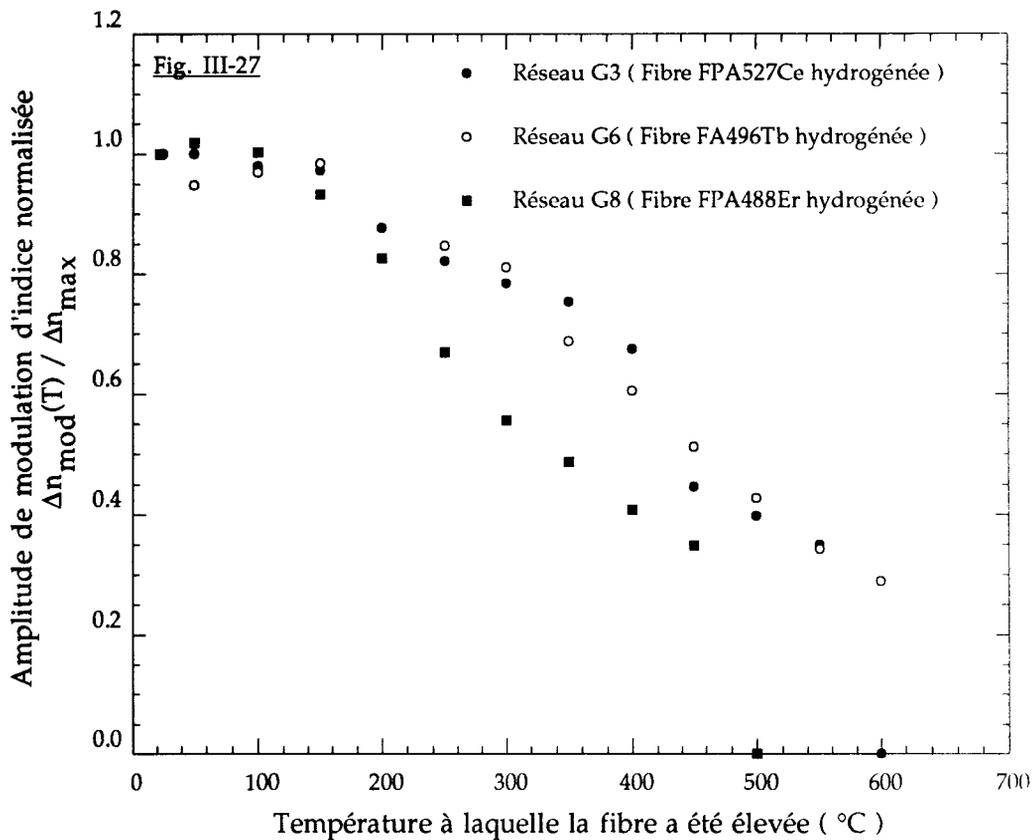


Figure III-27: Evolution thermique de la modulation d'indice normalisée de réseaux inscrits dans des fibres aluminosilicatées hydrogénées. La nature de l'ion de terre rare constitue le paramètre de l'étude.

Les paramètres de l'inscription des réseaux G2 et G4 ne diffèrent que par la longueur d'onde du laser de pompe utilisée pour procéder aux inscriptions. La concordance des deux graphes portés sur la figure III-23 montre donc que, dans la zone spectrale explorée, la longueur d'onde du laser de pompe ne constitue pas un paramètre qui conditionne l'évolution thermique des réseaux. Ce résultat a été confirmé en comparant les évolutions thermiques de deux autres réseaux fabriqués respectivement par insolation de la fibre avec des radiations de longueurs d'onde 250 nm et 265 nm ($\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 4.4 \times 10^{-4}$).

Les évolutions thermiques des modulations d'indice normalisées correspondant aux réseaux G3 et G4 sont représentées sur la figure III-24. La fluence cumulée utilisée pour inscrire les deux réseaux constitue le paramètre de l'étude. L'examen de la figure III-24 nous indique que le réseau inscrit avec l'amplitude de modulation d'indice initiale $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}}$ la plus grande présente la meilleure tenue thermique. En effet après le palier de température $T = 600$ °C, le spectre du réseau G3 n'est plus détecté alors que la variation d'indice correspondant au réseau G4 n'a chuté que d'un facteur 2.2. La figure III-25 permet d'établir une comparaison entre les évolutions thermiques des modulations d'indice normalisées des réseaux G1 et G3. La tenue du réseau de réseau G1 (fibre non hydrogénée) est supérieure à celle du réseau G3 (fibre hydrogénée) et ceci bien que la modulation d'indice initiale du réseau G1 ($\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 1.7 \times 10^{-4}$) soit plus faible que celle du réseau G3 ($\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 2.5 \times 10^{-4}$).

Dans le cas de la fibre codopée par des ions terbium ($[\text{Tb}^{3+}] = 5000$ ppm), des conclusions analogues à celles qui sont énoncées pour le cas des réseaux inscrits dans la fibre codopée par du cérium peuvent être déduites de l'examen de la figure III-26. La figure III-26 représente les évolutions thermiques des modulations d'indice normalisées correspondant aux réseaux G5, G6 et G7 inscrits dans la fibre codopée par du terbium. Nos expériences montrent que la tenue thermique des réseaux inscrits dans la fibre codopée par du terbium augmente avec l'amplitude de la modulation d'indice initiale.

Les évolutions comparées de la modulation d'indice normalisées des réseaux G3, G6 et G8 sur la figure inscrits respectivement dans les fibres codopées par des ions cérium, terbium et erbium sont représentées dans la figure III-27.

L'examen de la figure révèle que les tenues des réseaux G3 et G6 sont similaires. Il faut noter que les modulations d'indice initiales de ces deux réseaux présentent le même ordre de grandeur. Cette similitude indique que la nature de l'ion de terre rare (Ce ou Tb) ne constitue pas un paramètre critique de la tenue thermique des réseaux inscrits dans les fibres aluminosilicates.

III-C-8 : Conclusions

Les expériences présentées dans le paragraphe III-C ont montré que le chargement en hydrogène sous une pression voisine de 100 atm permet de photosensibiliser des fibres aluminosilicates codopées par du cérium, du terbium, de l'erbium ou du thulium. La modulation d'indice photoinduite peut atteindre 1.5×10^{-3} dans la fibre aluminosilicate codopée par du cérium lorsque la radiation du laser de pompe est accordée vers 240 nm. Il est toutefois nécessaire d'utiliser des lasers fonctionnant en régime pulsé.

La croissance des réseaux s'est dans tous les cas avérée monotone en fonction du temps d'insolation et ceci bien que celui ci puisse atteindre deux heures. Ce comportement est très différent de celui observé lors de la croissance de réseaux dans les fibres germanosilicates à petit coeur ($\varnothing = \text{mm}$) fortement dopés à l'oxyde de germanium ($[\text{GeO}_2] > 20\%$) [43]. L'évolution de la modulation d'indice peut être représentée en fonction du nombre d'impulsions incidentes sur la fibre par une loi en puissance α ($0 < \alpha < 1$). La détermination de la valeur numérique de α s'est révélée dépendre assez fortement des conditions d'insolation lorsque l'on utilise le montage holographique. Ce paramètre ne peut pas être considéré comme une caractéristique de la photosensibilité de la fibre. La reproductibilité des expériences d'inscription de réseaux a été étudiée en fonction de la nature du montage utilisé pour les inscrire. Lorsque l'on utilise le montage holographique, l'écart type sur la modulation d'indice Δn_{mod} obtenue dans des conditions expérimentales fixées est égal à environ $0.2 \Delta n_{\text{mod}}$ lorsque l'on compare des inscriptions effectuées à plusieurs semaines d'intervalle. La reproductibilité observée lorsque les réseaux sont inscrits avec un masque de phase semble meilleure (de l'ordre de $0.1 \Delta n_{\text{mod}}$). Les écarts observés peuvent provenir d'inhomogénéités de fibre et de légères différences dans la position relative fibre-masque.

Malgré ces difficultés, des propriétés communes à toutes les fibres étudiées ont pu être mises en évidence. La modulation d'indice créée par un nombre d'impulsions fixées augmente de façon sensiblement linéaire en fonction de la fluence par impulsion dans la gamme de fluence étudiée {fibre codopée par du cérium $75 \text{ mJ/cm}^2 < F_p < 225 \text{ mJ/cm}^2$, fibre codopée par du terbium $50 \text{ mJ/cm}^2 < F_p < 400 \text{ mJ/cm}^2$ }. La photosensibilité des fibres est d'autant plus grande que la longueur d'onde du laser utilisé pour les insulations est courte (zone spectrale explorée : $235 \text{ nm} \leq \lambda_p < 260 \text{ nm}$). Une étude préliminaire réalisée en insolant les fibres codopées par du terbium a montré que la variation d'indice photoinduite dans des conditions fixées est en première approximation proportionnelle à la concentration en terbium ($[\text{Tb}^{3+}] = 0, 1000, 5000 \text{ ppm}$). L'étude de la photosensibilité en fonction de la pression d'hydrogène occlus dans la fibre est en cours de réalisation dans le laboratoire.

Nous avons cherché à comparer la photosensibilité des fibres en fonction de la nature de la terre rare. Sous réserve que les autres différences dans les caractéristiques des fibres ne modifient pas leur photosensibilité, il ressort de notre comparaison que la modulation d'indice induite par une radiation de pompe égale à 240 nm décroît selon que l'on considère les dopages par du cérium, terbium, erbium et thulium.

L'étude de l'évolution temporelle de la réflectivité de réseaux maintenus à température ambiante a révélé que, lorsque la modulation d'indice initiale est faible (typiquement $\Delta n_{\text{mod}} < 10^{-4}$), il apparaît une légère diminution spontanée de la réflectivité des réseaux ($\Delta n_{\text{mod}} \approx 10^{-5}$). Lorsque la réflectivité des réseaux est forte (R voisin de R_{max}), aucune évolution n'est mise en évidence, ce qui compte tenu de la sensibilité des mesures, signifie que $\delta(\Delta n_{\text{mod}}) \leq 5 \times 10^{-6}$. Les expériences de vieillissement accéléré des réseaux inscrits dans les fibres chargées en hydrogène ont montré que la tenue thermique des réseaux dépend de la modulation d'indice initiale. La variation de la modulation d'indice provoquée par les cycles de chauffage isochrone est d'autant plus marquée que la modulation d'indice initiale est faible. Ce résultat est en accord avec les observations effectuées lors de l'étude de l'évolution spontanée des réseaux. Il diffère par contre de celui relevé lors de destruction thermique isochrone de réseaux inscrits dans des fibres germanosilicates chargées en hydrogène [46].

Dopant utilisé	Conditions d'insolation		Traitement utilisé pour la photosensibilisation	Δn_{mod} ($\times 10^{-4}$)	Référence
	λ_p (nm)	Fluence (mJ/cm ²)			
P ₂ O ₅	193	200	Hydrogénation à 100 atm	2	[25]
	248	170	Hydrogénation à 100 atm ⊕ Chauffage à 100°C	7	[47]
Al ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ ⊕ Yb ³⁺ :Er ³⁺	248	500	Hydrogénation à 100 atm	2.5	[26]
P ₂ O ₅ ⊕ Yb ³⁺ :Er ³⁺	193	40	Hydrogénation à 100 atm	10	[48]
P ₂ O ₅ SnO ₂	248	400	Aucun	12	[49]
Ta	248	50	Aucun	0.1	[50]
SiO _{1-x} -N _x x < 0.1	193	400	Aucun	8.4	[51]

Tableau III-10: Résumé des principaux résultats obtenus lors de l'inscription de réseaux dans des fibres et/ou guides planaires silicates nondopés par de l'oxyde de germanium

H. Patrick et al. ont montré que la tenue thermique des réseaux inscrits dans des fibres germanosilicates est indépendante de la variation d'indice initiale. Par ailleurs, la tenue thermique des réseaux ne semble pas dépendre de la nature de la terre rare lorsque la comparaison porte sur des réseaux réalisés avec des modulations d'indice initiales comparables.

Notre recherche de mise en évidence d'une photosensibilité dans les verres silicates s'est déroulée dans un contexte de concurrence internationale rude. Différents laboratoires concurrents ont réussi à induire des changements d'indice significatifs dans des fibres ou des verres silicates en utilisant séparément ou simultanément l'un de ces trois procédés : - le dopage du coeur par des éléments comme du phosphore et ou de l'étain et/ou des ions d'ytterbium et d'erbium ; -

le chargement de la fibre par de l'hydrogène à haute pression;
- l'utilisation d'un laser à ArF émettant une radiation de longueur d'onde 193 nm. Les principaux résultats obtenus par ces équipes sont rassemblés dans le tableau III-10. Il faut noter que la plupart des articles mentionnés dans le tableau III-10 fournissent peu d'indications sur la permanence des réseaux et sur les mécanismes des photosensibilités mises en évidence.

Références du chapitre III:

- [1]: K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson, B.S. Kawasaki
« Photosensitivity in optical fiber waveguides : application to reflection filter fabrication »
Appl. Phys. Lett., vol. 32, p. 647-649, (1978)
- [2]: G. Meltz, W.W. Morey, W.H. Glenn
« Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method »
Opt. Lett., vol. 14, N° 15, p. 823-825, (1989)
- [3]: D.L. Williams, B.J. Ainslie, J.R. Armitage, R. Kayshap, R. Campbell
« Enhanced UV photosensitivity in boron codoped germanosilicate fibres »
Elect. Lett., vol. 29, N° 1, p. 43-47 (1993)
- [4]: E. Fertein, S. Legoubin, M. Douay, S. Canon, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, T. Georges
« Shift in resonance wavelengths of Bragg gratings during writing or bleaching experiments by UV illumination within germanosilicate optical fibre »
Elect. Lett., vol. 27, N° 20, p. 1838-1839 (1991)
- [5]: H.G. Limberger, P.Y. Fonjallaz, R.P. Salathé
« Spectral characterization of photoinduced high efficient Bragg gratings in standard telecommunications fibres »
Elect. Lett., vol. 29, N° 1, p. 47-49 (1993)

- [6]: P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi, W.A. Reed
« High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity in GeO₂ doped optical fibers »
Elec. Lett., vol. 29, N° 13, p 1191-1193, (1993)
- [7]: K.O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D.C. Johnson, T.F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart, K. Oh
« Photosensitivity in Eu²⁺ :Al₂O₃-doped-core fiber : Preliminary results and application to mode converters »
OFC'91, PD 3-1, p. 14-17 (1991).
- [8]: M.M. Broer, R.L. Cone, J.R. Simpson
« Ultraviolet-induced distributed-feedback gratings in Ce³⁺-doped silica optical fibers »
Opt. Lett., vol. 16, N° 18, p. 1391-1393 (1991)
- [9]: L. Dong, P.J. Wells, D.P. Hand, D.N. Payne
« Photosensitivity in Ce³⁺-doped optical fibers »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 10, N° 1, p. 89-93, (1993)
- [10]: G.M. Williams, J.A. Ruller, E.J. Friebele
« Permanent photoinduced refractive index changes in rare earth doped glasses »
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 244, p 59-64, Materials Research Society Ed., (1992)

- [11]: E.G. Behrens, R.C. Powell, D.H. Blackburn
« Characteristics of laser-induced gratings in Pr³⁺ and Eu³⁺-doped silicate glasses
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 7, N° 8, p. 1437-1444, (1990)
- [12]: Y. Hibino, T. Kominato, Y. Ohmeri
« Optical frequency tuning by laser-irradiation in silica-based Mach-Zehnder-type multi/demultiplexers »
I.E.E.E. Phot. Techn. Lett., vol. 1, p. 640-642, (1991)
- [13]: Y. Hibino, M. Abe, T. Kominato, Y. Ohmori
« Photoinduced refractive-index changes in TiO₂-doped silica optical waveguides on silicon substrate »
Elec. Lett., vol. 27, N° 24, p. 2294-2295, (1991)
- [14]: P.W. France, H.C. Brierley
« Fluoride glass fibre lasers and amplifiers »
Proc. SPIE, vol. 1171, Fiber Laser Sources and Amplifiers, p. 65-71, (1989)
- [15]: M. Monerie
« Status of fluoride fiber lasers »
Proc. SPIE, vol. 1581, Fiber Laser Sources and Amplifiers, p. 2-13, (1991)
- [16]: « Fluoride Glass Fiber Optics »
Edité par I.D. Aggarwal et G. Lu
Academic Press Limited

- [17]: L. Landau, E. Lifchitz
« Electrodynamique des Milieux Continu »
Editions Mir, Moscou, (1969)
- [18]: D.P. Hand, P.St.J. Russel
« Photo-induced refractive index changes in germanosilicate fibers »
Opt. Lett., vol. 15, N° 2, p. 102-104, (1990)
- [19]: H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, K. Muta, H. Kawazoe
« Nature and origin of the 5 eV band in SiO₂-GeO₂ glasses »
Phys. Rev. B, vol. 46, N° 18, 11445-11451, (1992)
- [20]: P.St.J. Russel, D.P. Hand, Y.T. Chow, L.J. Poyntz-Wright
« Optically-induced creation, transformation and organization of defects
and colour-centres in optical fibres »
Proc. of Int. Work. in Photo-Self-Orga. in Opt. Fib., Proc SPIE, p. 1516-1529
(1991)
- [21]: E.J. Friebele, D.L. Griscom
« Colors centers in glass optical fiber waveguides »
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 61, 319-331, Material Research Society
(1986)
- [22]: R.M. Atkins, V. Mizrahi, T. Erdogan
« 248 nm induced vacuum UV spectral changes in optical fibre preform
cores : support for a colour centre model of photosensitivity »
Elec. Lett., vol. 29, N° 4, p. 385-387, (1993)

- [23]: G.M. Williams, D.A. Rutt, J.A. Ruller, D.L. Griscom
« Photosensitivity of rare earth doped glasses »
Photosensitivity and Self-Organ. in Opt. Fib. and Waveguides, Proc. SPIE,
322-329, Quebec, (1993)
- [24]: M.G. Sceats, G.R. Atkins, S.B. Poole
« Photolytic index changes in optical fibers »
Annu. Rev. Mat. Sci., p. 381-410, (1993)
- [25]: B. Malo, J. Albert, F. Bilodeau, T. Kitagawa, D.C. Johnson, K.O. Hill,
K. Hattori, Y. Hibino, S. Gujrathi
« Photosensitivity in phosphorus-doped silica glasses and optical
waveguides »
Appl. Phys; Lett., vol. 65, N° 4, p. 394-396, (1994)
- [26]: J.L. Archambault, L. Reekie, L. Dong, P.St.J. Russel
« High reflectivity photorefractive Bragg gratings in germania free optical
fibers »
CLEO'94, CWK 3, p. 242-243, Anaheim, USA, (1994)
- [27]: K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T.Honda, Y. Ishii, T. Handa
« Aluminium or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and
structural properties of neodymium-doped silica glass »
J. Appl. Phys., vol. 59, N° 10, p. 3430-3436, (1986)

- [28]: E.M. Dianov, V.I. Karpov, A.S. Kurkov, O.I. Medvedkov, A.M. Prokhorov, V.N. Protopopov, S.A. Vasil'ev
« Gain spectrum flattening of erbium doped fiber amplifier using long period fiber grating »
Tech. Digest 22 OSA Meeting, Photosensitivity and quadratic non-linearity in glass waveguides : Fundamentals and applications »
Paper SaB3, p. 14-17, Portland, (1995)
- [29]: R.M. Atkins, P.J. Lemaire, T. Erdogan, V. Mizrahi
« Mechanisms of enhanced UV photosensitivity via hydrogen loading in germanosilicate glasses »
Elec. Lett., vol. 29, N° 14, p. 1234-1235, (1993)
- [30]: P.J. Lemaire, A.M. Vengsarkar, W.A. Reed, D.J. Giovanni
« Thermally enhanced ultraviolet photosensitivity in GeO₂ and P₂O₅ doped optical fibers »
Appl. Phys. Lett., vol. 66, N° 16, p. 2034-2036, (1995)
- [31]: « Fluoride Glass Optical Fibres »
P.W. France, M.G. Drexhage, J.M. Parker, M.W. Moore, S.F. Carter, J.V. Wright
Edité par Blackie and Son Ltd, Glasgow
- [32]: Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi, T. Hando
« Preparation of cerium-activated silica glasses : Phosphorus and aluminium codoping effects on absorption and fluorescence properties »
J. Am. Ceram. Soc., vol. 70, N° 2, p. 72-77, (1987)

- [33]: G.J. Pogatshnik, D.S. Hamilton
« Excited-state photoionization of Ce^{3+} ions in $Ce^{3+}:CaF_2$ »
Phys. Rev. B, vol. 36, N° 16, p. 8251-8257, (1987)
- [34]: T. Erdogan, V. Mizrahi, P.J. Lemaire, D. Monroe
« Decay of ultraviolet-induced fiber Bragg gratings »
J. Appl. Phy., vol. 76, N° 1, p. 73-80, (1994)
- [35]: P. Xie
« Laser-induced photochromic effect in Tb^{3+} -doped silica fibres »
Elec. Lett., vol. 30, N° 23, p. 1970-1971, (1994)
- [36]: G.R. Atkins, F. Ouellette
« Reversible photodarkening and bleaching in Tb^{3+} -doped optical fibres »
Opt. Lett., vol. 19, N° 17, p.951-953, (1994)
- [37]: V.I. Arbuzov, M.N. Tolstoï, M.A. Elerts
« Effect of terbium on the formation of color centers in $Na_2O:3SiO_2$ glass
under UV irradiation »
Sov. J. Glass Phys. Chem., vol. 11, N° 4, p. 461-471, (1985)
- [38]: W.S. Brocklesby, A. Mathieu, R.S. Brown, J.R. Lincoln
« Defect production in silica fibers doped with Tm^{3+} »
Opt. Lett., vol. 18, N° 24, p. 2105-2107, (1993)

- [39]: K.M. Mackay, R.A. Mackay
« Introduction to Modern Inorganic Chemistic », IVth Edition
- [40]: J.E. Townsend, S.B. Poole, D.N. Payne
« Solution doping technique for fabrication of rare-earth doped optical fibres »
Elec. Lett., vol. 23, N° 7, p. 329-331, (1987)
- [41]: E. Delevaque
« Contribution à l'étude de composants actifs à fibre de silice dopée aux ions de terre rare »
Thèse de Doctorat d'Université, Lannion, 1993
- [42]: M. Wehr
Revue technique Thomson-CSF, vol 13, N°4, p. 813-819, (1981)
- [43]: M. Douay, W.X. Xie, E. Fertein, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, T. Georges
« Behaviors of spectral transmissions of photorefractive filters written in germania-doped fibers: writing and erasing experiments »
Photosensitivity and Self-Org. in Opt. Fib. and Waveguides,
F. Ouellette Editor, Proc. SPIE vol 2044, p. 88-112, (1993)
- [44]: Y. Ohmori, T. Miya, M. Horiguchi
« Transmission-loss characteristics in Al₂O₃-doped silica fibers »
J. Light. Techn., vol LT-1, N°1, p. 50-55, (1983)

- [45]: B. Malo, K.A. Vineberg, F. Bilodeau, J. Albert, D.C. Johnson, K.O. Hill
« Ultraviolet light photosensitivity in Ge-doped silica fibers : wavelength
dependance of the light-induced index change »
Opt. Lett., vol. 15, N° 17, p. 953-955, (1990)
- [46]: H. Patrick, S.L. Gilbert, A. Lidgard, M.D. Gallagher
« Annealing of Bragg gratings in hydrogen loaded optical fiber »
J. Appl. Phys., vol. 78, N° 5, p. 2940-2945, (1995)
- [47]: P.J. Lemaire, A.M. Vengsarkar, W.A. Reed, D.J. DiGiovanni
Thermally enhanced ultraviolet photosensitivity in GeO₂ and P₂O₅ doped
optical fibers
Appl. Phys. Lett., vol. 66, N° 16, p. 2034-2036 , (1995)
- [48]: J. Cannings, MG. Sceats, H.G. Inglis, P. Hill
« Transient and permanent gratings in phosphosilicate optical
fibers produced by the flash condensation technique»
Opt. Lett., vol. 20, N°21, p. 2189-2191, (1995)
- [49]: L. Dong, J.L. Archambault, E. Taylor, M.P. Roe, L. Reekie, P. St. Russel
« Strong photosensitive gratings in tin-doped phosphosilicate optical
fibers »
Opt. Lett., vol. 20, N°19, p. 1982-1984, (1995)
- [50]: L. Dong, J.L. Cruz, J.A. Tucknott, L. Reekie, P. St. Russel, D.N Payne
« Photosensitivity in tantalum-doped silica optical fibers »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 12, N°9, p. 1747-1750, (1995)

- [51]: E.M. Dianov, K.M. Golant, R.R. Kharpko, A.S. Kurkov, B. Leconte,
M. Douay, P. Bernage, P. Niay
« Grating formation in a germanium free silicon oxynitride doped fibre »
Submitted to Electronics Letters

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE

DES MECANISMES

DE LA PHOTOSENSIBILITE DE TYPE IIA

IV- A : INTRODUCTION

L'examen de la littérature scientifique montre que les dynamiques d'inscription de réseaux de Bragg ont été étudiées principalement dans des fibres germanosilicates [1] [2]. Lors de ces études, l'insolation est réalisée par des radiations de longueur d'onde voisine d'un maximum d'absorption vers 244 nm, attribué à la bande de défaut de l'oxyde de germanium. Dans ces conditions d'insolation deux types distincts de comportement ont été mis en évidence. Dans les fibres germanosilicates faiblement dopées ($[\text{GeO}_2] < 6 \%$ mol), l'évolution de l'amplitude de la modulation d'indice est monotone en fonction de la durée de l'insolation. Cette propriété est vérifiée que l'insolation soit réalisée en régime continu ou pulsé. Ainsi H. Patrick et S.L Gilbert ont montré que Δn_{mod} évolue en fonction de la durée t d'insolation selon une loi qui peut se mettre sous la forme des relations { IV-1 } [1]

$$\Delta n_{\text{mod}}(t,I) = \Delta n_{\text{mod}}(I)t^\alpha \quad \alpha \approx 0.3 \quad \{\text{IV-1-a}\}$$

$$\Delta n_{\text{mod}}(I) = \Delta n_0 I^{\alpha'} \quad \alpha' \approx 0.5 \quad \{\text{IV-1-b}\}$$

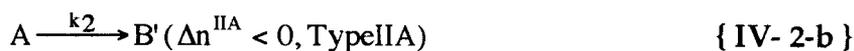
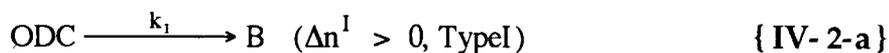
Les relations { IV-1 } correspondent à des inscriptions réalisées avec un laser fonctionnant en régime continu, α , α' et c représentent des paramètres déduits de l'ajustement des points expérimentaux à la relation { IV-1 }. I désigne l'irradiance moyenne du faisceau incident sur la fibre. Une relation analogue à la relation { IV-1 } a été établie par D.Z. Anderson et al. dans le cas d'inscriptions effectuées au moyen d'un laser fonctionnant en régime pulsé [2].

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III révèlent que l'inscription de réseaux dans des fibres fluorées ou aluminosilicates dopées par des

ions de terre rare s'effectue selon une loi dynamique analogue à celle que traduit la relation { IV-1 }. Cette propriété s'est avérée générale quels que soient les paramètres opto-géométriques des fibres étudiées avec toutefois une valeur de α supérieure: $0.4 < \alpha < 0.6$

Ce comportement s'avère par contre différent de celui relevé dans des fibres germanosilicates monomodes fortement dopées à l'oxyde de germanium ($[\text{GeO}_2] \geq 15\%$ mol) dont le diamètre de coeur est au maximum égal à $3\ \mu\text{m}$. En effet, en 1993 l'équipe photonique du LDMP a montré que la formation de réseaux de Bragg peut s'effectuer dans ces fibres selon des dynamiques non monotones lorsque les durées d'insolation sont prolongées au delà de 30 minutes. Après une phase de croissance de la réflectivité, celle-ci s'atténue, passe par un minimum, puis se reconstruit. La réflectivité du réseau dans l'ordre deux est maximale lorsque la réflectivité du réseau dans l'ordre un est minimale. Lors de la première croissance du spectre d'ordre un, la longueur d'onde de Bragg se translate vers le rouge. Au cours de la seconde croissance du spectre d'ordre un, la longueur d'onde de Bragg du réseau se translate vers le bleu ou n'évolue pas.

Un modèle phénoménologique a été élaboré afin de rendre compte de ce comportement [3]. Le modèle suppose que la modulation d'indice Δn_{mod} résulte de deux processus locaux : les photosensibilités de types I et IIA. Selon les hypothèses du modèle la photosensibilité de type I produit des défauts ou des espèces chimiques qui entraînent une variation positive de l'indice de réfraction Δn^I . La constante de vitesse caractéristique de cette réaction est désignée par k_1 . La photosensibilité de type IIA se manifeste par une réaction chimique de constante de vitesse k_2 plus faible que k_1 ; elle conduit à une variation négative de l'indice de réfraction soit Δn^{IIA}



Les hypothèses formulées pour rendre compte de la photosensibilité de type IIA ne fournissent cependant aucune explication sur les mécanismes microscopiques à l'origine de la variation d'indice négative.

Nous nous sommes de ce fait interrogé sur les raisons des différences entre les types de photosensibilité des différentes fibres. Une première hypothèse consistait à supposer que la photosensibilité de type IIA provient d'une propriété (non identifiée) spécifique aux atomes de germanium insérés dans le coeur de la fibre. Bien que cette

hypothèse ne permette pas d'expliquer pourquoi la photosensibilité de type IIA n'est pas systématiquement observée dans des fibres fortement dopées à l'oxyde de germanium, nous avons cependant voulu la soumettre à un test plus rigoureux avant de l'éliminer. Nous nous sommes donc proposé d'inscrire des hologrammes épais dans le coeur de lames découpées dans les préformes utilisées pour tirer les fibres dans lesquelles la photosensibilité de type IIA est couramment observée. L'expérience s'est avérée très féconde puisque les dynamiques d'inscription des réseaux dans ces matériaux massifs se sont révélées monotones. Divers arguments développés dans le paragraphe relatif à la discussion des résultats de ces expériences nous ont fait supposer que l'état de contrainte dans lequel se trouve placé le coeur de la fibre constitue un des paramètres qui régissent les conditions d'apparition des spectres de type IIA. Pour étayer cette nouvelle hypothèse, nous avons procédé à des expériences d'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres germanosilicates (et aluminosilicates dopées par des ions de cérium) placées dans divers états de contrainte axiale tensile. Ces expériences s'inscrivent dans le contexte d'un programme d'étude plus général établi par le laboratoire. L'objectif de ce programme consiste à étudier l'influence de divers paramètres sur la photosensibilité des fibres (par exemple la température de la fibre, ou l'application d'un champ électrique statique au moment de l'inscription du réseau).

Le chapitre IV est organisé de la façon suivante :

La partie B est relative à la présentation des résultats d'inscription d'hologrammes dans le coeur de lames à faces parallèles découpées dans diverses préformes. Des réseaux de Bragg ont également été inscrits dans les fibres tirées de ces préformes. Les évolutions de l'amplitude de la modulation d'indice créée dans ces deux types d'échantillon sont présentées en fonction de la durée de l'insolation sur une même figure afin d'en faciliter la comparaison.

La partie C est consacrée à l'étude de l'influence d'une contrainte axiale tensile sur la dynamique d'inscription des réseaux de Bragg dans des fibres germanosilicates. Un article accepté pour publication par la revue "*Journal of Physics D: Applied Physics*" fait la synthèse de la plupart des résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude. Il compose, de ce fait, la majeure partie de la partie C. Nous l'avons complété par de nouvelles données établies lors d'inscriptions de réseaux effectuées dans des fibres aluminosilicates dopées par des ions de cérium.

Les conclusions qui peuvent se déduire des différentes expériences font l'objet du paragraphe D

IV-B : DYNAMIQUES D'INSCRIPTIONS DE RESEAUX DE BRAGG DANS DES PREFORMES GERMANOSILICATES ET LES FIBRES CORRESPONDANTES

IV-B-1: Objectif de l'étude

L'expérience consiste à comparer les évolutions respectives des amplitudes de modulation d'indice de réseaux inscrits dans des préformes germanosilicates et des fibres dont sont tirées ces préformes au cours de l'inscription des réseaux.

IV-B-2: Méthodologie

Les trois préformes et fibres retenues dans l'étude ont été fabriquées au CNET de Lannion par J.F Bayon. Le tableau IV-1 rassemble leurs principales caractéristiques. Bien qu'elle ne soit dopée que par 11.5 % d'oxyde de germanium, la fibre BPG285 constitue la fibre la plus photosensible dont nous disposons: l'amplitude de la modulation d'indice de réseaux de type I est de l'ordre de 10^{-3} . Nous n'avons pas prouvé l'existence d'une photosensibilité de type IIA dans cette fibre. Les fibres FPG523 et FPG476Nd sont dopées respectivement par 28% et 15 % molaire d'oxyde de germanium. Des réseaux de type IIA sont couramment inscrits dans ces deux fibres.

A cet effet, nous avons demandé au CNET de découper des lames à faces parallèles d'épaisseur $\approx 100 \mu\text{m}$ dans les trois préformes et de les polir de façon à ce qu'il soit possible d'y inscrire des réseaux. La méthode employée pour procéder à ces inscriptions est la méthode holographique décrite dans le paragraphe II-C-2 du chapitre II . Deux lasers de pompe accordés à une longueur d'onde égale à 244 nm ont été utilisés, l'un fonctionnait en régime pulsé, l'autre en régime continu. Les résultats obtenus avec ces deux modes d'insolation se sont avérés similaires si bien que dans la suite nous limitons notre présentation aux inscriptions réalisées avec le laser pulsé.

L'efficacité de diffraction η des réseaux inscrits dans les préformes a été mesurée au cours de l'insolation à l'aide du montage optique décrit dans le paragraphe II-C-2 du chapitre II (Fig. II-5). Le pas des réseaux a été fixé à $\Lambda = 1 \mu\text{m}$.

Référence CNET de la fibre	Paramètres Opto-géométriques de la fibre	Dopants de la gaine	Dopants du coeur
BPG285	$\Phi_{\text{ext}}= 125 \mu\text{m}$ $\Phi_{\text{c}}= 5.2 \mu\text{m}$ $\lambda_{\text{c}}= 1.15 \mu\text{m}$	B,P	GeO ₂ 11.5% mole $\Delta n= 15 \times 10^{-3}$
FPG523	$\Phi_{\text{ext}}= 125 \mu\text{m}$ $\Phi_{\text{c}}= 2.2 \mu\text{m}$ $\lambda_{\text{c}}= 1 \mu\text{m}$	F,P	GeO ₂ 28% mole $\Delta n= 39 \times 10^{-3}$
FPG476Nd	$\Phi_{\text{ext}}= 125 \mu\text{m}$ $\Phi_{\text{c}}= 2.7 \mu\text{m}$ $\lambda_{\text{c}}= 0.85 \mu\text{m}$	F,P	GeO ₂ 15% mole Al ₂ O ₃ 0.5 % mol [Nd ³⁺] ≈ 200 ppm

Tableau IV-1: Caractéristiques des fibres et préformes utilisées pour l'étude:

L'angle d'incidence θ_e du faisceau de sonde ($\lambda_{pr} = 633 \text{ nm}$) sur le coeur de la préforme a été choisi de façon à ce que la condition de résonance correspondant à un réseau de Bragg épais soit toujours vérifiée ($\Lambda = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $\theta_e \approx 18^\circ 30'$ d'après la relation II-19 du chapitre II).

Les réseaux ont été inscrits dans les fibres à l'aide d'un masque de phase réalisé par la société ELISA. Comme l'indique la figure II-2 du chapitre II, le masque est insolé par un faisceau issu d'un laser à KrF ($\lambda_p = 248 \text{ nm}$). En raison des caractéristiques du masque (période des traits $2p = 1.03 \text{ }\mu\text{m}$), la longueur d'onde de résonance des réseaux se situe vers 1500 nm . La longueur des réseaux a été limitée à quelques mm, pour que leur réflectivité R ne se sature pas ($R < 0.9$) lors d'insolations prolongées et qu'ainsi la détermination de Δn_{mod} puisse être effectuée de façon précise comme il est indiqué dans le paragraphe II-B du chapitre II.

IV-B-3 : Résultats des expériences d'inscription

Les évolutions de Δn_{mod}^P et Δn_{mod}^F , mesurées respectivement dans les préformes et fibres, sont représentées sur les figures IV-1 en fonction de la fluence cumulée (exprimé en J/cm^2) incidente sur les échantillons. Les courbes correspondant aux préformes et aux fibres sont distinguées par l'utilisation de disques noirs (préformes) et de triangles vides (fibres). Plus précisément la figure IV-1-a correspond aux inscriptions effectuées dans les échantillons BPG285. La fluence par impulsion utilisée pour inscrire les réseaux dans les deux types d'échantillon est égale à environ $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Comme il apparaît sur la figure IV-1-a, l'amplitude de modulation d'indice Δn_{mod}^P produite dans la préforme augmente de façon monotone avec la fluence cumulée F_c incidente sur le coeur ($F_c < 3 \text{ kJ}/\text{cm}^2$). A la fin de l'insolation ultraviolette ($F_c = 3 \text{ kJ}/\text{cm}^2$), l'efficacité de l'hologramme est égale à $(2.4 \pm) \times 10^{-2}$. Cette valeur correspond à une amplitude de modulation d'indice égale à $\Delta n_{mod}^P = (3.0 \pm) \times 10^{-4}$. Un ajustement des points expérimentaux à une loi en puissance alpha, analogue à celle utilisé par H. Patrick et S.L Gilbert [1], a été réalisé à l'aide d'une méthode de moindres carrés non linéaires. Le résultat de cet ajustement peut se mettre sous la forme $\Delta n_{mod}^P(F_c) = (2.9 \pm 0.6) \times 10^{-6} * F_c^{0.49 \pm 0.02}$. L'évolution de la modulation d'indice Δn_{mod}^F créée dans la fibre est monotone tant que la fluence cumulée incidente sur la fibre reste inférieure à $20 \text{ kJ}/\text{cm}^2$. Au-delà de cette valeur, une saturation de Δn_{mod}^F se produit : $\Delta n_{mod}^F(F_c = 20 \text{ kJ}/\text{cm}^2) = 6.8 \times 10^{-4}$, puis Δn_{mod}^F diminue. Notons qu'une étude analogue a déjà été effectuée par E. Fertein [4] lors de l'inscription de réseaux dans

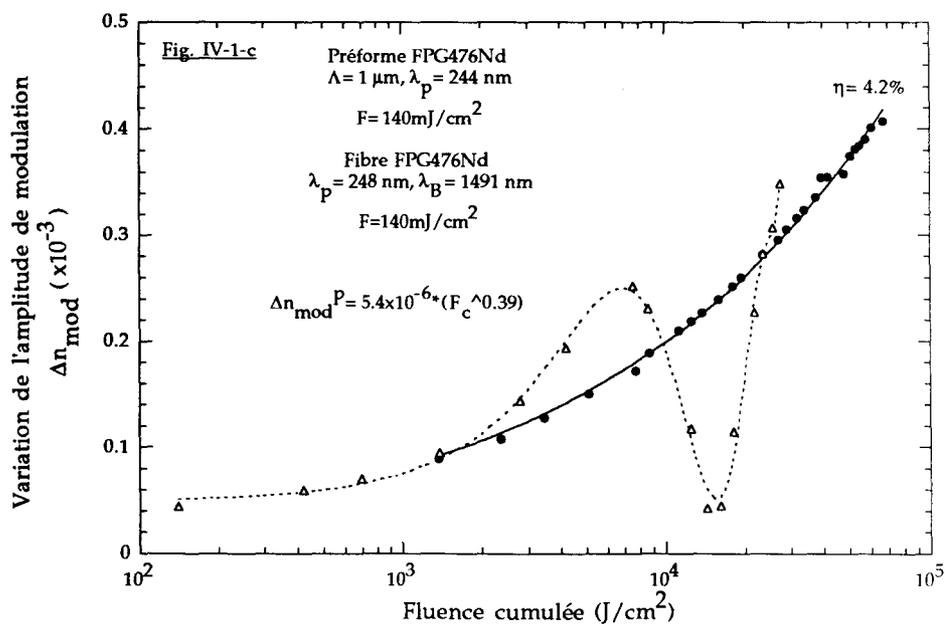
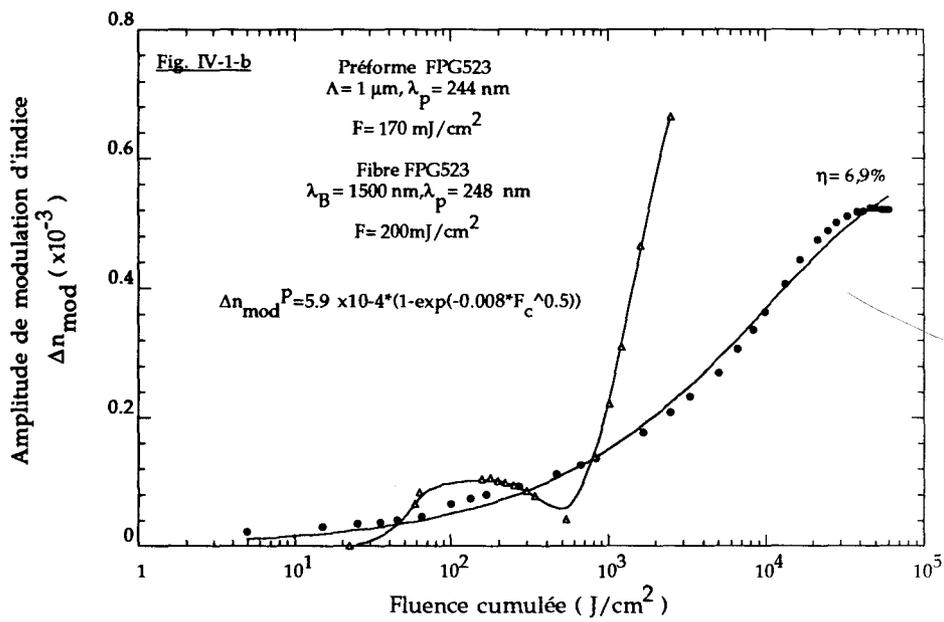
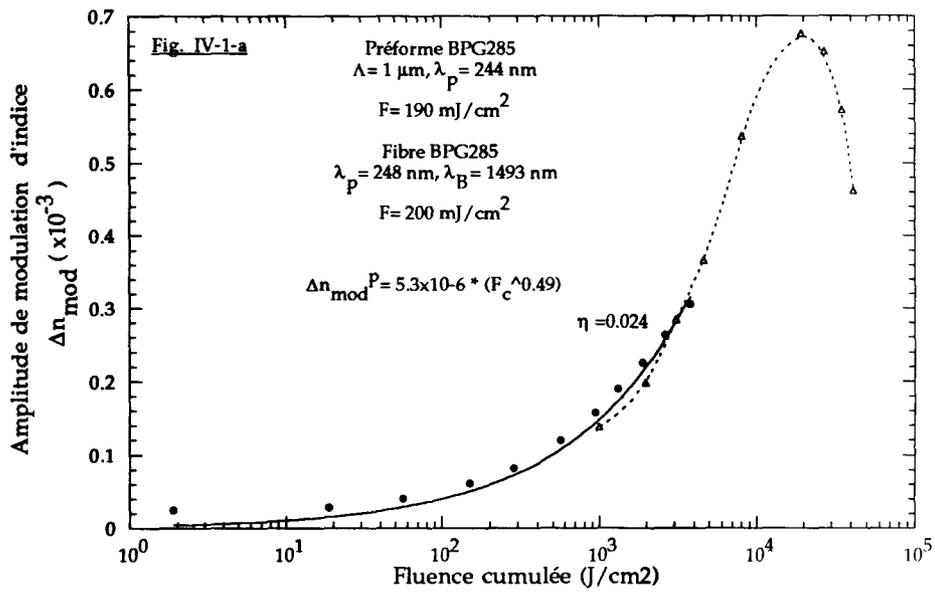


Figure IV-1 : Evolution de l'amplitude de modulation d'indice de réseaux inscrits dans les fibres et préformes correspondantes en fonction de la fluence cumulée. Les ronds et les triangles sont relatifs à des inscriptions réalisées respectivement dans les préformes et les fibres.

cette fibre réalisée au moyen du montage holographique. Les résultats obtenus par E. Fertein sont similaires à ceux représentés sur la figure IV-1-a.

La figure IV-1-b correspond à des inscriptions de réseaux réalisées dans la fibre et la préforme FPG523 avec des fluences par impulsion respectivement égales à 200 mJ/cm² et 170 mJ/cm². L'amplitude de modulation créée dans le coeur de la préforme croît de façon monotone en fonction de la fluence cumulée Fc (Fc ≤ 50kJ/cm²). La saturation de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$ est atteinte pour Fc ≈ 50 kJ/cm². L'insolation n'a pas été poursuivie au-delà de cette valeur. L'évolution de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$ en fonction de Fc a été ajustée à une loi du type : $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}(\text{Fc}) = \Delta n_{\text{sat}}\{1 - \exp(-m_1 \text{Fc}^\alpha)\}$ par une méthode de moindres carrés non linéaires. Le résultat numérique de cet ajustement conduit à :

$$\Delta n_{\text{sat}} = (5 \pm 0.1) \times 10^{-4}, m_1 = (8 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ et } \alpha = 0.5 \pm 0.02$$

Comme le montre la figure IV-1-b, l'évolution de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ dans la fibre FPG523 est caractéristique d'une compétition entre les photosensibilités de type I et IIA. Au cours de la première croissance du spectre d'ordre un, $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ passe par un maximum $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}} = 1 \times 10^{-4}$ lorsque Fc est égale à 0.18 kJ/cm². Au-delà de Fc = 0.18 kJ/cm² $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ décroît, passe par un minimum voisin de 0 pour Fc = 0.54 kJ/cm² puis croît à nouveau. L'insolation a été arrêtée lorsque la fluence cumulée Fc atteint 2.5 kJ/cm². Nous avons vérifié que cette évolution dynamique ne provient pas d'une instabilité du montage expérimental : la longueur d'onde de Bragg du réseau se translate vers le rouge au cours de la première croissance du spectre d'ordre un, alors qu'elle se translate vers le bleu lors de la reconstruction de ce spectre. La réflectivité du réseau dans l'ordre deux est maximale lors du passage de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ par un minimum. Les comportements dynamiques de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}(\text{Fc})$ et $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}(\text{Fc})$ s'avèrent donc très différents dans la gamme de fluence Fc utilisée pour procéder aux inscriptions des réseaux.

La figure IV-1-c représente les évolutions des modulations d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ et $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$ en fonction de la fluence cumulée incidente respectivement sur la fibre ou sur le coeur de la préforme FPG476Nd. Les réseaux sont inscrits dans les deux types d'échantillon avec une fluence par impulsion égale à 140 mJ/cm². $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$ croît de façon monotone avec Fc (Fc < 65 kJ/cm²) sans qu'une saturation puisse être mise en évidence ($\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}} = 4 \times 10^{-4}$, Fc = 65 kJ/cm²). L'évolution de l'amplitude de la modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ produite dans la fibre n'est, par contre, pas monotone en fonction de Fc. Elle est caractéristique de l'existence d'une photosensibilité de type IIA. Au cours de la première croissance du spectre d'ordre un $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ passe par un maximum ($\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}} = 2.5 \times 10^{-4}$) lorsque Fc ≈ 7.6 kJ/cm². Lorsque l'insolation est prolongée au-delà

de cette valeur, $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ décroît, passe par un minimum lorsque $F_c \approx 16 \text{ kJ/cm}^2$ puis croît à nouveau pour donner naissance à la seconde croissance du spectre du réseau. Les échantillons de fibre et préforme FPG476Nd fournissent donc un nouvel exemple de différence très marquée entre les évolutions de l'amplitude de la modulation d'indice en fonction de la durée de l'insolation.

La reproductibilité des résultats présentés sur les figures IV-1 a été estimée au cours d'inscriptions répétées effectuées sans changement apparent des conditions expérimentales si ce n'est l'emplacement du réseau sur la fibre ou le coeur de la préforme. L'écart type sur la valeur de la modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$ créée dans la fibre BPG285 est de l'ordre de $0.1 \Delta n_{\text{mod}}^{\text{F}}$. La reproductibilité des inscriptions dans les fibres FPG523 et FPG476Nd s'est avérée moins bonne puisque les valeurs des fluences cumulées pour lesquelles la réflectivité du réseau passe par un minimum peuvent différer d'un facteur 1.5 d'une inscription à la suivante. Toutefois, l'aspect des courbes représentées sur les figures V-1-b et IV-1-c n'est pas modifié. La même conclusion peut être tirée des expériences d'inscription effectuées dans les lames de préforme. L'écart type sur les valeurs $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$ est de l'ordre de $0.2 \Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$. *Aucune corrélation n'a pu être établie entre la photosensibilité du verre et l'emplacement du spot ultraviolet sur le coeur de la préforme.*

L'aspect des courbes représentant l'évolution de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{P}}$ en fonction de F_c sur les figures IV-1 s'est avéré par contre très reproductible à l'exception toutefois de quelques inscriptions effectuées dans la lame BPG285. En effet, nous avons parfois remarqué que l'impact d'une impulsion laser incidente sur l'échantillon au début de l'insolation ($10 \text{ mJ/cm}^2 < F_c < 10^3 \text{ J/cm}^2$) pouvait créer une onde sonore audible. Après cet impact, l'insolation se traduisait par une légère chute de l'efficacité du réseau ($\delta\eta \approx 30\%$) suivie par une nouvelle croissance monotone analogue à celle représentée sur la figure IV-1-a.

IV-C-3: Discussion

L'étude comparative des dynamiques d'évolution des amplitudes de modulation d'indice créées dans les fibres et les préformes n'a de signification qu'à la condition de supposer que ces dynamiques sont indépendantes du pas du réseau, de la longueur d'onde à laquelle la modulation d'indice est mesurée et de la méthode de fabrication des réseaux. En effet, les expériences décrites dans ce chapitre font appel à deux méthodes distinctes. Les hologrammes sont inscrits dans le coeur des préformes

par la méthode holographique avec un pas égal à $1 \mu\text{m}$, leur efficacité de diffraction est mesurée au moyen d'un laser He-Ne émettant une radiation de longueur d'onde 633 nm . La longueur du pas ($\Lambda = 0.515 \mu\text{m}$) des réseaux inscrits dans la fibre est fixée par le pas du masque $2p = 1.03 \mu\text{m}$. L'amplitude de la modulation d'indice créée dans les fibres est mesurée à une longueur d'onde de Bragg située vers $1.5 \mu\text{m}$. F. Bilodeau et al. ont étudié la dépendance spectrale de l'augmentation d'indice Δn créée dans des fibres lors d'une insolation avec le faisceau issu d'un laser à KrF [5]. Ces auteurs ont montré que, dans la gamme spectrale étudiée $\{ 700 \text{ nm} - 1500 \text{ nm} \}$, $\Delta n(\lambda)$ est indépendant de la longueur d'onde. Nous admettons que ce résultat peut être généralisé au cas de nos échantillons. Il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux traitant de la dépendance de Δn_{mod} avec le pas des réseaux ou avec la méthode de fabrication. Seul, un article de Y. Duval et al. signale que l'ordre de grandeur de l'augmentation d'indice créée dans la fibre lors de l'insolation avec un système de franges est comparable à celui obtenu au cours d'une insolation avec un spot d'éclairement uniforme [6]. Nous avons vérifié, par ailleurs, que l'aspect des courbes représentées sur les figures IV-1-b et IV-1-c est conservé lorsque les réseaux sont inscrits dans les fibres FPG523 ou FPG476Nd en utilisant la méthode holographique.

La différence entre les dynamiques d'évolution de Δn_{mod} dans les fibres et préformes mises en évidence dans les figures IV-1-b et IV-1-c montre que la photosensibilité de type IIA résulte d'une propriété spécifique aux fibres étudiés. En effet, la photosensibilité de type IIA n'est pas observée dans les lames de préforme dont le coeur présente a priori la même composition chimique que celle des fibres. A ce stade de nos observations, deux hypothèses pouvaient être formulées pour expliquer la différence des dynamiques d'inscriptions dans les fibres et préformes.

La première hypothèse consistait à supposer que le tirage de la fibre modifie les concentrations absolues et relatives des défauts ponctuels ¹ dont la présence est mise en avant pour rendre compte de la photosensibilité de type I [7]. On pouvait admettre que ces modifications conduisaient à une diminution de la photosensibilité de type I et/ou à une augmentation de la photosensibilité de type IIA. En effet, il est couramment admis que la photoionisation d'un défaut diamagnétique GODC

[1] Une autre hypothèse pourrait consister à supposer que le tirage de la fibre modifie les cinétiques de formation de ces défauts sous l'effet de l'insolation. A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur ce sujet. Nous présentons dans le chapitre V les résultats d'une expérience qui montre que la traction exercée sur une fibre au moment de son insolation ne modifie pas les cinétiques de formation des centres colorés.

(attribué à une lacune d'oxygène entre un atome de germanium et un atome de silicium) constitue un mécanisme précurseur de la photosensibilité de type I dans les verres germanosilicates. L'existence des défauts GODC se manifeste par la présence d'une bande d'absorption centrée vers 244 nm. Le blanchiment de cette bande sous l'effet de l'insolation modifie le spectre d'absorption du verre en créant des bandes d'excès de pertes attribuées à des défauts paramagnétiques Ge(1) - Ge(2) et Ge(E') [8] [9].

Le tirage de la fibre augmente la concentration des défauts ponctuels (par exemple le défaut noté DID qui absorbe vers 630 nm ou le défaut Ge(E') qui absorbe vers 190 nm [10]. Cependant, il a été récemment montré que la forme et l'intensité des spectres d'absorption des préformes et fibres tirées de ces préformes sont comparables dans la région spectrale {200 nm - 300 nm}. Cette observation implique que les différences entre les concentrations en défauts GODC dans les préformes et fibres sont faibles. De même des expériences de spectroscopie de résonance paramagnétique ont permis de montrer que les ordres de grandeur des concentrations en défauts Ge(E') sont comparables dans les préformes et fibres tirées de ces préformes [11]. Le profil radial de la concentration des défauts Ge(E') au sein des fibres et préformes a été précisée par G.R. Atkins et al. [12]. La concentration est maximale à l'interface coeur - gaine optique et au centre de la fibre ou de la préforme. Nous n'avons pu établir aucune corrélation dans nos expériences entre la localisation du spot UV sur le coeur de la préforme et la photosensibilité du matériau. Ces observations nous ont conduits à supposer que l'hypothèse selon laquelle le tirage de la fibre modifie les concentrations initiales des défauts ponctuels (ou leurs cinétiques de formation sous l'effet de l'insolation) n'est pas suffisante pour expliquer la différence des dynamiques d'inscription dans les fibres et préformes.

Nous avons donc été amenés à formuler l'hypothèse que l'état de contrainte initial du matériau constitue un paramètre important qui régit la cinétique d'apparition des photosensibilités de type I et IIA. La distribution des contraintes dans le coeur des fibres est en effet très différente de celle qui existe dans le coeur des lames de préformes. La découpe et le polissage des lames de préforme s'accompagne d'une relaxation des contraintes tensives créées lors de l'élaboration du matériau [13]. En particulier G.W Sherer indique que la découpe de préformes germanosilicates sous forme de lames minces relaxe les contraintes axiales σ_{ZZ} initialement présentes dans les préformes [14]. La relaxation des contraintes est favorisée par la formation de micro-fissures localisées principalement à l'interface coeur-gaine. La distribution des contraintes dans le coeur de la fibre résulte de la superposition de deux mécanismes distincts. Supposons tout d'abord que la fibre soit tirée avec une force de

tirage négligeable. La présence de l'oxyde de germanium inséré dans le coeur de la fibre pour élever la valeur de l'indice de réfraction modifie les caractéristiques thermomécaniques du matériau. En effet, le coefficient de dilatation thermique du coeur de la fibre est plus élevé que celui des gaines mécanique et optique alors que la température à laquelle le coeur se solidifie se situe dans une zone plus basse que celle qui correspond à la solidification de la gaine [15]. D'après la référence [15], le coefficient de dilatation thermique d'une silice dopée à l'oxyde de germanium augmente linéairement avec la concentration en oxyde de germanium ($\alpha_{\text{silice-pure}} \approx 5 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{silice-dopée}} = 12 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ pour $[\text{GeO}_2] = 10\%$ molaire. Après fusion de la préforme, la fibre est refroidie rapidement : la gaine mécanique se solidifie en premier alors que le coeur sous forme liquide est le siège d'une contrainte hydrostatique. La solidification du coeur et son refroidissement à température ambiante place le coeur en état de contrainte d'autant plus tensif qu'il est fortement dopé à l'oxyde de germanium. L'ordre de grandeur de la contrainte axiale tensile σ_{zz} peut être estimé à l'aide de la relation { IV-2 } [15]:

$$\sigma_{zz} = E \Delta\alpha \Delta T \quad \text{\{ IV-2 \}}$$

Dans { IV-2 }, E représente le module d'Young supposé être indépendant de la nature et de la température de la silice considérée [15] ($E = 7,2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$), $\Delta\alpha$ la différence entre les coefficients de dilatation thermique des silices de la gaine avec celle du coeur dopé à l'oxyde de germanium et $\Delta T \approx 1000^\circ\text{C}$ la différence entre la température à laquelle le coeur se comporte comme un solide élastique et la température ambiante. Pour une silice dopée par 20 % d'oxyde de germanium la valeur de σ_{zz} est de l'ordre de 100 MPa. En réalité une force axiale est appliquée à la fibre pour en favoriser le tirage. Sous l'effet de cette force, la gaine mécanique subit un allongement élastique au moment de sa solidification. La suppression de la tension de fibrage se traduit par une contraction de la fibre et par un rééquilibrage des contraintes. Ce rééquilibrage se manifeste par une diminution de toutes les contraintes axiales agissant sur le coeur et la gaine (compression). Cette diminution est une fonction linéaire de la contrainte d'extension initiale provoquée par la force de fibrage. Pour une force de fibrage de 140 N, la variation de contrainte est de l'ordre de 120 MPa. Ainsi, il apparaît que selon la concentration en oxyde de germanium et selon la force à laquelle la fibre a été tirée, le coeur de la fibre peut se trouver en état de contrainte compressif (force de tirage élevée ; faible concentration en oxyde de germanium) ou en état de contrainte tensif (force de tirage faible, forte concentration en oxyde de germanium).

IV-C: INFLUENCE D'UNE ELONGATION DE LA FIBRE SUR LES DYNAMIQUES DE FORMATION DES RESEAUX DE TYPE I ET DE TYPE IIA

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats des expériences que nous avons réalisées afin de vérifier la validité de l'hypothèse formulée précédemment. Les résultats obtenus lors d'inscription de réseaux dans les fibres germanosilicates fortement dopées à l'oxyde de germanium sont rassemblés sous forme d'un article accepté par le Journal of Physics D. Nous les avons complété en procédant à des expériences d'inscription de réseaux dans des fibres aluminosilicate dopées par du cérium placées sous traction.

IV-C-1: « Bragg inscriptions within strained monomode high NA germania doped-fibres : Part I experimentation »

Pour les besoins de la présentation du mémoire, les tables I et II de l'article sont à présents numérotées Tableau IV-2 et Tableau IV-3 dans le chapitre IV

Bragg grating inscriptions within strained monomode high NA germania doped fibres : Part I - Experimentation

T. TAUNAY, P. NIAY, P. BERNAGE, M. DOUAY, W.X. XIE,
D. PUREUR

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique,
Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications
Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR de Physique,
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

P. CORDIER

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide
Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR de Physique,
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

J.F. BAYON, H. POIGNANT, E. DELEVAQUE,
LAB/RIO/TSO,

France Télécom, CNET-Lannion, Technopole Anticipa
22301 Cédex, France.

B. POUHELLEC

Laboratoire CNS, Bâtiment 415, URA CNRS 446
Université Paris Sud
91405 Orsay Cédex, France

Short Title : Bragg grating inscriptions within strained fibres

Indexing terms : Optical fibres, Optical filters, Nonlinear Optics

Proofs to be sent to : Professor P. NIAY

Université des Sciences et Technologies de
Lille

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, FRANCE

Fax number : (33) 20.43.40.84

Phone number : (33) 20..43.47.62

Abstract

Bragg grating inscriptions have been performed within strained, high N.A., germania doped, monomode fibres. It is shown that the complex dynamics of Bragg grating spectrum formation recorded in these fibres markedly depend on the strain applied to the fibre at the time of photoimprinting. Thermal stability studies of gratings written in strained fibres have been carried out through 30 min isochronal bleaching experiments. It is shown that the stretching of the fibre during the grating fabrication is an important parameter governing the decay of the grating. The implications of these observations are discussed from a practical point of view.

1. INTRODUCTION

Although the mechanisms underlying photosensitivity in germanosilicate fibres are not clearly understood, it is widely used to fabricate fibre Bragg grating assisted components. This provides solutions to numerous problems in the fields of telecommunications, fibre lasers and optical fibre sensors. As a result of a growing interest, several review papers cover recent advances in the understanding of material aspects or (and) in devices and in applications of light-sensitive optical fibres [1][2][3][4][5][6][7]. The current techniques used to write the gratings mainly consist in side exposing the fibre core through the cladding to an UV interference pattern [8]. The interference patterns are produced either from stable interferometers [9][10] and highly coherent laser or from a phase mask [11] which diffracts a UV beam into -1 and +1 orders. The phase mask technique relaxes both the temporal and spatial coherence requirements of the UV laser. We have recently reported experiments of photoinscriptions of Bragg gratings carried out for long irradiation time within single-mode high NA germanosilicate fibres [12][13]. We briefly summarize the main observations and results deduced from these experiments. Using either cw or pulsed UV lasers and either a two beam interferometer or a phase-mask, we expose the fibre to a fringe pattern from the side. For increasing exposure time, we first observe a decrease in the fibre transmittance near the first order Bragg wavelength followed by a complete or partial erasure of the first order spectrum and then by a new spectrum formation. For convenience we distinguish between these two successive spectra by labelling them grating I and grating II A spectra. The formation of a type I spectrum induces a Bragg wavelength shift towards the red part of the spectrum. At the time of erasure of the type I spectrum, the Bragg wavelength shifts towards the blue or doesn't significantly shift in the course of the type II A spectrum inscription. Second order diffraction spectrum appears once the first order grating I spectrum is just beginning to saturate, and in turn, saturates at the time of the erasure of the grating I spectrum. These observations led us to propose a phenomenological model in which we suggest that, at least, two different processes are involved in the grating inscription. Briefly, the model assumes that the refractive index evolution with exposure time results from two local reactions. The first reaction (1a) erases and produces some defects or chemical species which lead to a positive change (Δn_1) in the effective refractive index, whereas the second reaction (1b), slower than the first produces a negative change (Δn_2) in the effective refractive index. Reaction (1b) is responsible for the grating II A spectrum formation.



In Eq (1), the reaction constants are quoted k_1 and k_2 ($k_1 \gg k_2$). In reaction (1a) ODC is one of the defects absorbing around 243 nm. In ref. [12], we assumed that the reaction rates are proportional to reactive concentrations and that k_1 or k_2 is simply related to the intensity. In ref [12] two kinetics involving one photon absorption were assumed to produce the refractive index changes. This is just for sake of demonstration. Other (more complex) behaviours or other possible reactions would lead to same conclusions [12]. Starting from this model, we can deduce that fringeless irradiation of a grating performed at the time of the erasure of the type I first order spectrum produces the writing of a first order type II A spectrum. This is in agreement with our experimental observations. Type II A photosensitivity is observed in most of the single-mode, heavily GeO₂-doped, fibres manufactured by the CNET Laboratory in Lannion but also in a commercially available HiBi fibre [14]. Typical dynamics of type II A grating inscription have also recently been observed by L. Dong et al. when writing gratings in a 3 μm core diameter phosphorus-doped germanosilicate fibre [15]. In this experiment, the laser was operating at 193 nm, which, according to L. Dong et al., led to the type II A grating formation after an exposure time noticeably shorter than this necessary when using the 240 nm wavelength. In other fibres (for example, telecommunication fibres, rare earth-doped aluminosilicate fibres : rare earth ions = Ce³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺ or Er³⁺ or Ce³⁺ doped ZBLALi fluorozirconate fibres [16]), the grating peak transmittance evolutions with irradiation time look more common. Indeed, the transmittance at the Bragg wavelength reaches a minimum value and then increases slowly as the refractive index change begins to saturate. This temporal behaviour is characteristic of type I photosensitivity. The differences observed between the dynamical evolutions of grating spectra recorded in various fibres can be qualitatively explained by assuming that the values of the parameters k_1 , k_2 , Δn_1 , and Δn_2 are significantly different from one fibre to one another [12]. In an attempt to further clarify the origin of the type II A photosensitivity, we have recently written thick holograms in the cores of a wide variety of 100 μm thick preform plates. The preforms selected to this experiment were highly GeO₂ doped so that type II A spectrum inscriptions can easily be observed in fibres pulled from them. The writing technique (sources : cw or

pulsed UV lasers emitting at 244 nm ; Llyod type mirror interferometer) was similar to this used when writing Bragg gratings within the fibres. Similarly, the growths in hologram intensity were followed in real time by measuring the diffraction efficiency at a He-Ne probe wavelength ($\lambda = 633$ nm). Using exposure times longer than those used when writing type II A gratings within fibres, no significant mark of type II A photosensitivity could be noticed since only saturations of the hologram diffraction efficiencies were detected for increasing irradiation time. Further details about these experiments are reported in reference [17]. Obviously, the distributions of stresses or defects frozen within a fibre core are quite different from these in the core of a preform slice [18][19][20]. Furthermore, microscopic inspection of the cores of the preforms used in these experiments revealed the presence of microcracks relaxing most part of the stresses frozen at the time of the preform collapse. Accordingly, initial stress distribution within a germanosilicate glass has been suspected to be an important parameter to get or not type II A photosensitivity. One can note that this issue is not only crucial for the understanding of the type II A photosensitivity origin, but it is also from a practical point of view. Indeed, as it was recently reported, straining a fibre provides an attractive way to slightly tune the Bragg wavelength of a grating or to write chirped fibre gratings when using a phase-mask photoinscription method. [21] [22]

The aim of this paper is to report further investigations undertaken to find if a relation exists between stress and the appearance of type II A grating spectra. The paper is organized as follows. Section II is devoted to reporting experimental methodology and results. Firstly, the experimental set-up is briefly described. Then, the dynamics of formation of first order grating spectra during the photoimprinting within a fibre put under different strains are shown. These experimental conditions correspond to extra axial tensile stress applied to the fibre. The mean fluence per pulse used to write the gratings was the parameter of the measurements. Then, the dynamics of the second order diffraction efficiency, recorded during the grating inscription within a strained fibre are compared to those observed from an unstrained fibre. Furthermore, Bragg grating based Fabry-Perot structures were used to measure the shift in the response of the interferometer when performing UV irradiation at a previously unexposed place between the two gratings of the Fabry-Perot. Due to its sensitivity, this interferometric method allows the change in the effective refractive index to be measured at the early time of the exposure.

We will show that the kinetics of type II A spectrum formation is faster in a strained fibre than in an unstrained fibre. However, according to the long exposure time involved in the photoinscription experiments (typically half an hour), one can fear that small temporal drifts in the position of the fringe pattern relative to the fibre could occur and that these drifts depend on the fibre strain. Thus we have performed further experiments needing a stability of the experimental set-up not as critical as when writing gratings by exposure of a strained fibre to a fringe pattern. To this end, gratings written in strained or unstrained fibres were subjected to isochronal thermal annealing or to UV photobleaching through fringeless exposure. Section III is devoted to briefly recapitulating on the main points of the experimental results and to concluding.

2. EXPERIMENTAL METHODOLOGY AND RESULTS

2.1 - Experimental methodology and samples.

The method for producing the gratings and for monitoring their formation are related in details in ref. [23]. Succintly, the UV interference pattern was obtained from a frequency doubled XeCl pumped dye laser beam (LPD 3002E system from LAMBDA Physics) impinging on a Llyod's mirror type interferometer [10]. The UV beam tuned to 243 nm was focused by a cylindrical lens onto one side of the fibre to a spot, approximately rectangular in dimensions (typically 2 mm long by 15 μm wide). Although this experimental set-up enables the inscription of 20 mm long gratings near 1.5 μm , the lengths of the gratings were in most experiments limited to 2 mm in order to restrict the orders of interference along the grating length to small values and thus to minimize the consequences of possible small mechanical instabilities or drifts. After being settled perpendicular to the mirror edge, the fibre was clamped (or glued) on two supports placed from each side of the fringe pattern and distant by 10 cm. One support was mounted on a precision translation stage. This allowed the fibre to be put under a controllable strain. The photoimprinting experiment was delayed from 30 min up to 48 hours after the fibre was stretched without any noticeable significant changes in the kinetics of grating spectrum formation. The spectral transmissions of the Bragg gratings were recorded in real time in the course of the photoimprinting, using a white light source, two high resolution spectrometers,

respectively tuned in the spectral range corresponding to the first and second order of the grating and a cooled germanium detector set-up [24].

The two fibres used in the experiments are single mode GeO₂-doped silica fibres manufactured by the CNET laboratory in Lannion. Their characteristics are summarized in Table 1. One can note that fibre G is highly photosensitive since changes in refractive index as high as 10⁻³ are easily observed in this fibre before reaching the saturation of the type I photosensitivity [23].

2.2 - Comparison between the dynamics of grating first order spectrum photoinscription recorded in prestrained or in unstrained fibres

Figure 1 shows the first order transmittances of two 2 mm long gratings written in fibre C as a function of the accumulated fluence impinging on the fibre. The mean fluence per pulse was 300 mJ/cm². The pulse repetition rate was made to increase from 5 Hz (during the formation and erasure of the type I spectrum) up to 20 Hz during the inscription of the type II A spectrum. The curve drawn in close symbols corresponds to a grating written in an unstrained fibre. In fact, a small tensile strain always needs to be applied to the fibre to keep it straight during the inscription of the grating. However, it must be noted that releasing such strained fibres in which unsaturated test gratings ($R \approx 0.7$) were written didn't induce any noticeable shift in the grating Bragg wavelengths to within our experimental accuracy (± 0.05 nm). According to the approximate relation $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0.78 \frac{\Delta L}{L}$ (known to conveniently fit the tuning of a Bragg wavelength as a function of a controlled strain [25]), it can be concluded that $\frac{\Delta L}{L}$ was inferior to 5×10^{-5} . This situation is denoted by $\frac{\Delta L}{L} = 0$ in the figures of the paper. The features of this graph in figure 1 look like those reported in figure 1 of [12].

The graph drawn in open circles in figure 1 corresponds to a grating written in the fibre C put under a strain of 6.7×10^{-3} . It shows that the life time of the type I spectrum became very short since its complete erasure occurred after a fluence of 1.5 kJ/cm². This value can be compared with the one usually observed when writing gratings within unstrained fibres C using a fluence of 300 mJ/cm² ($5.5 < F_C < 8$ kJ/cm²). Moreover, the first order reflectance ($R \approx 1 - T$) of the type I

grating written in the strained fibre reached a maximum value of 7/100, whereas the reflectance of the grating written in the unstrained fibre was $\approx 58/100$ at peak. On the other hand, the kinetics of the type II A spectrum formation within the strained fibre was faster than this recorded within the unstrained fibre. Indeed, the type II A grating reflectivity reached saturation $R \approx R_{\max}$ after a fluence of 16 kJ/cm^2 in the strained fibre, whereas the saturation of the grating reflectivity could be observed in the unstrained fibres after 22 kJ/cm^2 . Gratings were also written in fibres put in strains $\frac{\Delta L}{L}$ smaller than 6.7×10^{-3} . Features of the spectra recorded using these fibres progressively change from those shown in the black symbol graph to those in the open circle graph in figure 1, as $\frac{\Delta L}{L}$ was made to increase by step from 1.9×10^{-3} to 6.7×10^{-3} . This is illustrated in table 2 where typical first order results obtained when writing Bragg gratings within strained fibre C are displayed. The value of $\frac{\Delta L}{L}$, and the number of various grating inscriptions performed under these experimental conditions are reported in column 1. The fluence required for reaching the saturation of the growth of the type I reflectance are displayed in column 2 of this table together with the values of R_{\max} . The fluence required for obtaining the beginning of the type II A spectrum formation and for reaching the saturation of this type II A spectrum ($R \approx R_{\max}$) are given in columns 3 and 4 respectively. As several sets of measurements were available for each value of $\frac{\Delta L}{L}$ we have chosen to report the extrema values (when available from the various spectra) in table 2.

Table 2 shows that there exists a large scattering between the experimental results. For example, the rate of inscription of the type II A spectrum was higher in a fibre put in a strain of 4.8×10^{-3} , than in a fibre put in a strain of 6.7×10^{-3} . In two fibres put in a strain of 6.7×10^{-3} , we didn't observe any trace of a type I spectrum formation, whereas, in two other fibres, weak type I spectra could be detected without any obvious change in the experimental conditions.

Figure 2 shows the first order spectrum characteristics of a grating written in the fibre C strained by 3.8×10^{-3} . The 2 mm long grating was written at a mean fluence per pulse of 300 mJ/cm^2 . The first order reflectance of the type I grating reached a maximum $R_{\max} \approx 17/100$. The type I spectrum was completely erased after a fluence equal to 1.8 kJ/cm^2 . When the irradiation time was increased further, the erasure of the spectrum was followed by a fast type II A spectrum inscription. The reflectance of the type II A grating reached R_{\max} after a fluence of 15 kJ/cm^2 . As it is shown in fig. 2, the shift experienced by the Bragg wavelength (shift = first order Bragg

wavelength - Bragg wavelength of the grating at 0.3 kJ/cm^2) climbed up to 0.46 nm after a fluence of 3 kJ/cm^2 . At this time, the growth of the type II A spectrum was beginning. After 4.5 kJ/cm^2 , the shift was flattening out and decreased down to 0.31 nm after 15 kJ/cm^2 . **All the experiments have shown that the amount of increase in the Bragg wavelength was roughly the same regardless of the fibre strain.** Fig. 3 shows the evolutions of the first order transmittances of two 2 mm long gratings as a function of the UV cumulative fluence used for the writing. The two gratings were written in a fibre C put under strain, the parameter of the experiment being the fluence per pulse used to write the gratings. The graph plotted using open symbols was drawn from the spectra recorded during an inscription performed at a fluence per pulse of 170 mJ/cm^2 , the fibre being put in 5.85×10^{-3} strain. The close symbols are for an inscription at a fluence per pulse of 300 mJ/cm^2 in the fibre strained by 6.7×10^{-3} . Fig. 3 shows that the rates of erasure and building of the spectra are markedly faster as a function of the UV cumulative fluence for the inscription performed at the high fluence per pulse.

Figure 4 shows the first order transmittances of two 2 mm long gratings written in fibre G at a fluence per pulse of 250 mJ/cm^2 . The curve in open circles corresponds to the dynamics of a grating written in an unstrained fibre. The type I grating reflectance reached a saturated value $R \approx R_{\text{max}}$ after 4 kJ/cm^2 and a slight erasure of the spectrum began after 13 kJ/cm^2 . The curve in black circles has been drawn from the spectra recorded when writing the grating in the fibre put in 5.85×10^{-3} strain. The rate of the grating growth is slower than this observed in the unstrained fibre. Furthermore, the grating reflectance ($R = 1 - T$) reached only $78/100$ at saturation after 15 kJ/cm^2 . However, no type II A spectrum could be detected when writing grating within the strained fibres G for accumulated fluence of 50 kJ/cm^2 .

As a preliminary conclusion one can see that the experiments described in this paragraph show that the stretching of the fibres decreases the peak efficiency of the first order type I grating (i.e. the refractive index modulation at the beginning of the writing experiment). It has no significant effect on the kinetics and on the order of magnitude of the shift in the Bragg wavelength (i.e. on the mean refractive index variation). The kinetics of the type II A spectrum formation is made to increase by the stretching of the fibre.

2.3 - Evolutions of the first and second order transmittances as a function of the accumulated fluence used for the inscription of gratings within fibre C.

The evolutions of the second order and first order transmittances were simultaneously recorded when photoimprinting 4 mm long gratings within fibre C at a fluence per pulse of 330 mJ / cm².

The graphs in Fig. 5a have been drawn from the set of results of the inscription within an unstrained fibre. The second order spectrum reflectance $R=1-T$ was maximum after 7 kJ/cm². At this value, the first order spectrum was nearly erased. For longer irradiation time, the first order type II A spectrum began to grow, reaching a saturation level after 17 kJ/cm². One can note that, beyond 17 kJ/cm², the FWHM linewidth of the first order spectrum was increasing with the number of pulses, whereas the second order spectrum transmittance was slightly recovering. Such a behaviour has been previously reported in [26].

The results plotted in Fig. 5b correspond to a grating inscription within a fibre put in 5.85×10^{-3} strain. For increasing accumulated fluence ($F_C < 1$ kJ/cm²), the transmittance of the second order spectrum first decreased and then was levelling off at 7 kJ/cm². At this value, the grating reflectance, measured in the first order type II A spectrum, was saturated. After 10 kJ/cm² the second order spectrum began to fade slowly. This behaviour is similar to this reported in Fig. 5a, indicating that the stretching of the fiber by $\frac{\Delta L}{L} = 5.9 \times 10^{-3}$ doesn't significantly change the kinetics of the second order grating reflectance.

2.4 - Fringeless UV exposure of a type I grating written in strained fibre C

A 3.5 mm long grating was first written within fibre C at a fluence per pulse of 155 mJ/cm². During this inscription, the fibre was put in a strain of 5.85×10^{-3} . Under these experimental conditions, 1400 pulses were required for reaching the saturation level $R \approx 0.3$ of the first order type I spectrum. Increasing further the number of pulses, slowly erased the spectrum. The exposure was stopped after 6500 pulses. At this time, the first order grating reflectance was ≈ 0.1 . The shift towards the red part of the spectrum experienced by the grating Bragg wavelength during the UV

exposure reached ≈ 0.3 nm. Afterwards, the part of the strained fibre in which the grating was written was exposed by the side to light pulses from a UV laser (fringeless exposure) at a fluence per pulse of 80 mJ/cm^2 .

Figure 6a shows the evolution of the first order spectrum characteristics of the grating in the course of the fringeless exposure. For increasing accumulated fluence, the transmittance of the grating at the Bragg wavelength steadily decreased reaching ≈ 0.2 after 8 kJ/cm^2 . During this new grating spectrum formation, the Bragg wavelength of the grating first shifted towards the red by ≈ 0.25 nm. At this time the overall shift (i.e. : shift experienced by the Bragg wavelength since the birth of the grating) was thus ≈ 0.55 nm. Beyond this irradiation time, the first order transmittance was first levelling off to further increase slightly after 15 kJ/cm^2 . One can note that the Bragg wavelength changed its way after 8 kJ/cm^2 , being shifted towards the blue by 0.2 nm after 18 kJ/cm^2 .

Figure 6b shows the evolution of the first order spectral characteristics of an other grating in the course of a fringeless UV exposure experiment. Fibre C was unstrained during exposure by the UV fringe pattern (when writing the grating) as well as during the fringeless exposure. The 3.5 mm long grating was written by 24000 pulses at a mean fluence per pulse of 150 mJ/cm^2 . Figure 6b shows that the fringeless irradiation at a fluence per pulse of 75 mJ/cm^2 at first partly erased the first order spectrum and that, during this erasure, it induced a first order Bragg wavelength shift towards the red. After fringeless fluence of 0.4 kJ/cm^2 , the overall Bragg wavelength shift reached 0.55 nm. The erasure was followed by a new spectrum formation and by a Bragg wavelength slightly shifting towards the blue after 4 kJ/cm^2 . Thus, comparison of Fig. 6a with Fig. 6b shows that straining the fibre doesn't significantly change the order of magnitude of the overall red shift experienced by the grating Bragg wavelength (after taking into account of the shift experienced by the Bragg wavelength in the course of the grating inscription by the fringe pattern). This shows that in these two experiments the changes in the effective refractive index are similar. However, the rate of the increase of the red shift recorded in the unstrained fibre as a function of the accumulated fluence was slightly higher than this recorded in the strained fibre. Otherwise, the features of the type II A spectrum formation were similar to each other.

2.5 - Using Bragg grating-based Fabry-Perot interferometry to measure the change in effective index induced by UV exposure of strained fibres

The shift in the grating Bragg wavelengths can be accurately measured only after an exposure time long enough to get a grating reflectance R suitable for recording the spectrum with a good signal to noise ratio ($R = 1 - T > 5\%$). As previously explained, the lengths of the gratings were limited below 2 mm in order to reduce consequences of possible drifts or instabilities. As a consequence of the exposure length smallness, the reflectivities of the type I gratings written in strained fibres remained low, and grating spectra could be detected only after a long UV exposure time. This is illustrated in Figs 1, 2, 3, 4. Fabry-Perot interferometry provides a way to reduce this drawback. To this end, Fabry-Perot were first written in the unstrained fibre C by photoimprinting two gratings of reflectivity $R \approx 0.4$ tuned to the same Bragg wavelength λ'_{B1} . The two 2 mm long gratings were distant by $t = 3.2$ mm. This opened an 1.2 mm long window of unprocessed fibre between the two gratings. Three or four Fabry-Perot resonances could be detected within the grating stop-band. Writing a short grating tuned at $\lambda_{B1} \neq \lambda'_{B1}$ within the previously unprocessed place (or fringeless exposure) induced a shift $\Delta\lambda$ in the Fabry-Perot resonance wavelengths. Measuring this shift enables one to get the change $\langle \Delta n \rangle$ in the fibre effective index n through relation (1)

$$(1) \quad \langle \Delta n \rangle \approx \frac{p\Delta\lambda}{2e'}$$

In relation (1), e' is the length of the post-processed fibre ($e' \approx 1$ mm) and p the order of interference of the Fabry-Perot resonance. A rough estimate of p can be calculated by assuming that the fibre Fabry-Perot made by two gratings of reflectivity $R \approx 0.4$ is equivalent to a bulk Fabry-Perot made by two mirrors distant by (nt) . Thus, $p \approx 2nt/\lambda$.

Figure 7 shows the mean effective index variation induced by the writing of a 1 mm long grating at a previously unprocessed place between the two F.P. gratings. In this experiment the fibre was put in 4.8×10^{-3} strain. The grating was tuned near $\lambda_{B1} \approx 1333$ nm ($\lambda'_{B1} \approx 1337$ nm), and was written at a fluence per pulse of 300 mJ/cm². The change in the fibre effective index first rised steadily with the UV dose. It reached a peak $\approx 8 \times 10^{-4}$ after 9 kJ/cm². For longer exposure time, it decreased slowly. The general features of this graph are in good agreement with the plot of the Bragg wavelength shift shown in Fig. 2. The amplitude of the refractive

index modulation $|\Delta n|$ is also shown in Fig. 7 as a function of the accumulated fluence. After 3 kJ/cm² the dynamics of the first order grating spectrum inscription corresponded to a type II A spectrum inscription. $|\Delta n|$ was peaking at 30 kJ/cm² and decreased slowly for longer exposure time.

2.6 - 30 min isochronal thermal annealing of gratings written within fibre C : Comparison between the kinetics of bleaching for gratings written in strained or unstrained fibres

(i) Three 2 mm long gratings G_1 , G_2 and G_3 were written in fibre C at a fluence per pulse of 300 mJ/cm². The first order spectrum Bragg wavelengths of gratings G_1 , G_2 and G_3 were tuned to \approx 1335 nm, 1337 nm and 1339 nm respectively. G_1 was written by 1.5 kJ/cm² within the fibre put in 5.8×10^{-3} strain. These exposure conditions produced a first order type II A spectrum corresponding to a grating reflectivity of 59%. **Note that no type I spectrum could be detected during the inscription of G_1 .** G_2 and G_3 were written in an unstrained fibre, by using 1.5 kJ/cm² and 6.9 kJ/cm² respectively. Under these exposure conditions, G_2 was a type I grating with a reflectivity of 57% and G_3 an unsaturated type II A grating of reflectivity 63%.

(ii) Secondly, the gratings G_1 , G_2 and G_3 were annealed using 30 min isochronal heating experiments. The temperature of the fibre was raised step by step. After the step during which the temperature of the fibre was kept at $T \pm 5$ K, the temperature of the fibre was reduced at room temperature in order to record the G_1 , G_2 and G_3 grating first order transmission spectra. Then the temperature of the fibre was held at $T + 50$ K for 30 min to get the following step.

Figure 8a shows the evolution of the amplitudes of the refractive index modulation calculated from the reflectances R_1 , R_2 and R_3 of the gratings G_1 , G_2 and G_3 respectively. These evolutions are plotted as a function of the temperature at which the fibre was elevated.

Figure 8b shows the evolutions of the shifts experienced by the grating Bragg wavelengths λ_{B1} , λ_{B2} and λ_{B3} as a function of T . The shift is defined as the Bragg

wavelength of the grating measured at room temperature after a temperature rise at T minus the Bragg wavelength of the grating at the beginning of the experiment. It was measured against an atmospheric water line. Although reflectances R_1 , R_2 and R_3 were nearly equal at the beginning of the bleaching experiment, and G_1 and G_2 were written by using the same UV cumulated fluence, the evolutions of the relevant refractive index modulations (deduced from the first order grating reflectances) looked quite different as a function of the temperature rise. Between 230°C and 400°C, the reflectance of G_1 levelled off showing a slight maximum near 250°C. It began to steadily decrease after the 450°C temperature rise step. The bleaching was nearly achieved after 650°C. Behaviours similar to this reported in Fig. 8a for G_1 could also be observed when bleaching saturated type II A gratings written in fibre C put in high strain (for example a grating written by 60000 pulses in the fibre put in 6×10^{-3} strain). In contrast, the reflectances of G_2 and G_3 began to move towards contrary directions just after the temperature step of 100°C. Indeed, as shown in Fig. 8a the annealing of the G_2 spectrum started from this temperature step to reach almost complete achievement after a temperature rise of 500°C, whereas reflectance of G_3 first began to increase, peaking near $R_3 \approx 0.89$ after the temperature step of $\approx 450^\circ\text{C}$. Afterwards R_3 was decreasing, the nearly complete bleaching being achieved after the step of $\approx 650^\circ\text{C}$.

As shown in Fig. 8b, the Bragg wavelengths λ_{B1} , λ_{B2} and λ_{B3} shifted towards the blue up to the 500°C temperature rise step. Up to this value, the graphs look quite similar to each other. Beyond 500°C, λ_{B2} and λ_{B3} changed their direction to shift towards the red part of the spectrum. The shift experienced by λ_{B3} was significantly greater than this of λ_{B1} . The graphs of Figs 8 show that the strain applied to the fibre when writing the gratings is an important parameter which governs the future grating thermal stability.

3. DISCUSSION AND CONCLUSION

The various experiments reported in this paper show that there exist strong differences between the features of grating inscriptions within high N.A. germanosilicate fibres depending on whether the fibre is put or not in strain during the inscription. We have observed that :

(i) The stretching of the fibre produces a sharp decrease in the strength of the grating reflectance as measured during the inscription of the type I first order spectrum within fibres C and G. This is shown in figures 1, 2, 3 and 4.

(ii) The higher the fibre strain is, the earlier the type II A spectrum appears as a function of the accumulated fluence.

(iii) The second order reflectance of a grating written in strained fibres C is no more maximum at the time of erasure of the first order type I spectrum as it is observed in unstrained fibres, but during the saturation of the type II A first order spectrum.

Furthermore, as shown in Figs 8, the heating annealing experiments also show that the stretching of the fibre produces changes in the evolutions of the spectral characteristics of the gratings. We have observed that :

(iv) The heating up to 500°C of an unsaturated type II A grating written in a strained fibre doesn't increase the grating reflectance as it is observed for an unsaturated type II A grating written in an unstrained fibre.

In contrast, the stretching of the fibre C during UV exposure doesn't significantly change the order of magnitude of the red shift experienced at maximum by the first order grating Bragg wavelength. Only the kinetics of this shift as a function of the exposure time is slightly slower when writing a grating in a prestrained fibre than in an unstrained one. These observations are corroborated by the Bragg grating based Fabry-Perot interferometry experiments (paragraph 2-5).

As shown in Fig. 5, the kinetics of second order grating reflectances are similar as a function of exposure time when writing a grating in fibre C put or not in strain.

As for an unstrained fibre C, fringeless exposure of a type I grating written in fibre C put in strain writes a new first order spectrum.

One can at first wonder whether our observations can be explained by invoking some fibre instabilities or plastic flows which could occur during grating inscription, due to the high stresses involved. The stretching of a fibre modifies the initial stress distribution frozen within the materials of the fibre core, cladding and jacket. A set-up for the measurement of the radial distribution of the axial stress has been described by Chu et al. [27]. However, to the best of our knowledge, no method has been designed to measure the complete stress distribution within the core of fibre. In our case the small size of the fibre core makes any measurement even more difficult. Accordingly, we present a schematic stress analysis in appendix 1 which gives a crude estimate of the numerical values of the stress tensor coefficients. The most important result of this analysis is that, due to the order of magnitude of the strain applied to the fibre, the axial stress σ_{zz} is tensile and can reach a few hundred MPa. So a possibility to explain our observations is (1) that the stretching of the fibre increases the rate of some UV induced (plastic or elastic) motion of the fibre relative to the fringe pattern leading to the erasure of type I spectrum (2) that this motion occurs with an amplitude along the fibre axis of at least the order of the grating pitch Λ whatever the strain may be and (3) that afterwards the fibre remains quiet for the time of type II A spectrum inscription. Thus, through this picture, the type I grating index modulation would remain even lower that the strain is higher whereas the UV induced mean index change could be unaffected. However conjecturing that each place of the exposed fibre has roughly received the same UV cumulated fluence at the time of erasure of the type I spectrum is equivalent to assuming that the fibre exposure is fringeless. Accordingly, following this assumption, one can hardly render an account of experiments reported in 2-4. Furthermore, other experiments, not reported here, have shown that the stretching of a Ce^{3+} doped aluminosilicate fibre by $\frac{\Delta L}{L} = 5.3 \times 10^{-3}$ doesn't lead to a significant change in the kinetics of the type I grating formation. To perform the experiment, gratings were written in stretched or unstretched fibres by using 260 nm UV light at a fluence per pulse of 200 mJ/cm². This observation obviously shows that the aluminosilicate fibre remained quiet in front of the fringe pattern and that the previously assumed UV induced motion of the germanosilicate fibre, if it exists, should be relevant of germanium doping. Other arguments displayed in [12][13][14] show that our observations cannot be only explained by invoking fibre instabilities or plastic flows. So we have to consider that the fibre keeps motionless but that the

mean index change is not directly connected to the average of the UV induced refractive index modulation as it results from our phenomenological model.

In a forthcoming paper, will show that our phenomenological model previously reported in [12] [13] [26] fails to render a perfect account of some observations described in this paper and in others [26] unless additional assumptions are postulated [28].

Briefly, our observations can be rationalized by firstly assuming that a large part of type I photosensitivity comes from a UV induced compaction of the fibre core similar to this observed when writing gratings in preform plates [29]. One can note that such a compaction has recently been detected by some of the authors of this paper through T.E.M. (Transmission Electron Microscopy) experiments [30]. Secondly, conjecturing that the stretching of the fibre decreases the rate of the densification process enables one to show that the kinetics of the type I mean refractive index change is less moved by the strain than this of the type I refractive index modulation. This conclusion can be deduced from the compaction model by B. Poumellec et al. [28]. Thirdly, the stretching of the fibre is assumed to increase the kinetics of the type II A refractive index modulation. So, at this time of the discussion, we can qualitatively explain why type II A spectra are observed in small core, high numerical aperture, germania doped fibres whereas they are not observed using similar exposure time in the corresponding preforms or in telecommunication fibres. We have assumed in appendix 1, that in heavily GeO₂ doped fibres, tensile stresses are frozen in the core of the fiber after drawing. In telecommunication fibres, compressive axial stresses are usually frozen in the core after removing the drawing load [19][31]. Microcracks observed through microscopic inspection of the preform plates used in [17] indicate initial stress relaxation in preforms [17]. Recently, P.Y. Fonjallaz et al. have shown that writing a grating within germanosilicate fibres yields to a strong change in the stress distribution towards a tensive state [31][32]. According to our assumption, this phenomenon chiefly leads to a saturation of the type I refractive index modulation and to a trend towards type II A photosensitivity. This occurs after exposure time which depends on the initial stress distribution. As this stress distribution is obviously quite different in the heavily GeO₂ doped fibres from this in other samples, this could explain why type II A spectra have not been observed in the preform plate or in the telecommunication fibres : the exposure times were not long enough. Although these explanations are at the present time only speculative, they suggest a lot of new experiments. For instance, one can assume that a compressive stress can

induce opposite effects than tensile stress and increases the rate of the densification process. Under this hypothesis, the rate of type II A grating spectrum formation should decrease whereas the first order reflectance of the type I grating should be boosted by compression of the fibre at the time of photoimprinting. Experiments are currently undertaken to validate this hypothesis.

In conclusion the dynamics of formation of Bragg grating spectra are markedly changed when the gratings are written in strained, high N.A., germania doped fibres. According to the value of the strain applied to the fibre in the course of the writing experiment, the type I grating first order reflectance at peak is reduced down to a value which can even decrease below our experimental sensitivity whereas the kinetics of formation of type II A first order spectra increases with strain. It appears that the mean index change doesn't strongly depend on strain. In contrast thermal bleaching experiments show that the strain (and the cumulated fluence) used to write the gratings governs their future thermal stabilities.

Acknowledgments :

The Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique is "Unité de Recherche Associée au CNRS". The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. The work of the L.D.M.P. was supported by a C.N.E.T. contract (n° 93 8B 006).

Appendix 1 : Stress analysis in strained optical fibres.

The material submitted to uv irradiation in the present experiments is under high mechanical stresses. These stresses have various origins which are now briefly described. For sake of simplification we assume that the core and the cladding of the fibres are circular and we neglect the influence of the jacket.

i) *Thermal stresses.* The core and the cladding of the fibres are constituted of different materials with contrasted physical properties. In particular, their linear expansion coefficients differ significantly. This result in residual thermal stresses which develop under cooling. These stresses (noted s^T) induced by expansion mismatch have been estimated by a number of authors [18][33][34][35].

The displacement field has two terms:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}' + \mathbf{u}''$$

\mathbf{u}' is connected to the temperature change ΔT between the high temperature at which the materials freeze and begin to behave elastically, and room temperature.

$$\mathbf{u}' \begin{cases} u'_r = \alpha \cdot r \cdot \Delta T \\ u'_\theta = 0 \\ u'_z = \alpha \cdot z \cdot \Delta T \end{cases}$$

α is the linear expansion coefficient.

\mathbf{u}'' is connected to the stress. The general form of \mathbf{u}'' which verifies Navier equation in cylindrically shaped bodies is well known [36]:

$$\mathbf{u}'' \begin{cases} u''_r = B \cdot r + C/r \\ u''_\theta = 0 \\ u''_z = A \cdot z \cdot \Delta T \end{cases}$$

where A, B and C are constants.

One can then derive the strain tensor components and from Hookes's law, the stress tensor components.

For the core (superscript 1):

$$\sigma_{rr}^{T(1)} = \sigma_{\theta\theta}^{T(1)} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{B_1 + \nu A_1}{1-2\nu} \right]$$

$$\sigma_{zz}^{T(1)} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{(1-\nu)A_1 + 2\nu B_1}{1-2\nu} \right]$$

$$\sigma_{r\theta}^{T(1)} = \sigma_{rz}^{T(1)} = \sigma_{\theta z}^{T(1)} = 0$$

and for the cladding (superscript 2):

$$\sigma_{rr}^{T(2)} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{B_2 + \nu A_2}{1-2\nu} - \frac{C_2}{r^2} \right]$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{T(2)} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{B_2 + \nu A_2}{1-2\nu} + \frac{C_2}{r^2} \right]$$

$$\sigma_{zz}^{T(2)} = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{(1-\nu)A_2 + 2\nu B_2}{1-2\nu} \right]$$

$$\sigma_{r\theta}^{T(2)} = \sigma_{rz}^{T(2)} = \sigma_{\theta z}^{T(2)} = 0$$

The constants A1, B1, A2, B2 and C2 are determined from the boundary conditions which are:

- no radial stress at the free surface r=b

$$\sigma_{rr}^{T(2)}(b) = 0 \quad A(1)$$

- continuity of the radial stress at the interface $r=a$

$$\sigma_{rr}^{T(1)}(a) = \sigma_{rr}^{T(2)}(a) \quad A(2)$$

- the ends of the cylinder are free of forces

$$\int_0^a \sigma_{zz}^{T(1)} \cdot 2\pi r dr + \int_a^b \sigma_{zz}^{T(2)} \cdot 2\pi r dr = 0 \quad A(3)$$

- continuity of the displacements

$$u_z^1 = u_z^2 \quad A(4)$$

$$u_r^1(a) = u_r^2(a) \quad A(5)$$

combining these equations leads to:

$$C_2 = \frac{\left[(1+\nu) + \frac{(\nu-1)}{(1-2\nu)} \frac{a^2}{b^2} \right] \Delta\alpha\Delta T}{\frac{2\nu(1-\nu^2)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{1}{b^2} - \frac{2(1-\nu)}{a^2}}$$

$$A_1 = \left[1 - \frac{1}{(1-2\nu)} \frac{a^2}{b^2} \right] \Delta\alpha\Delta T - \frac{4\nu(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{C_2}{b^2}$$

$$B_1 = \left[1 + \frac{\nu}{(1-2\nu)} \frac{a^2}{b^2} \right] \Delta\alpha\Delta T + \left[\frac{1}{a^2} + \frac{1+\nu-4\nu^3}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{1}{b^2} \right] C_2$$

$$A_2 = \frac{1}{(1-2\nu)} \frac{a^2}{b^2} \Delta\alpha\Delta T + \frac{4\nu(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{C_2}{b^2}$$

$$B_2 = \frac{\nu}{(1-2\nu)} \frac{a^2}{b^2} \Delta\alpha\Delta T + \frac{1+\nu-4\nu^3}{(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{C_2}{b^2}$$

The stress profiles are given Fig. A1 in case of fibre C. The calculation given above is clearly a first approximation. The Young's modulus and the Poisson ratio are supposed to be equal in both media and to be constant over the whole temperature range. The fact that the core solidifies at a lower temperature than the cladding has also been disregarded in the present calculation which is based on linear elasticity solely (however, the numerical value of ΔT has been lowered to take into account the lower setting point of the core). The calculation can be extended to incorporate these viscoelastic effects.

ii) *Drawing stress*. In addition to the thermal stresses calculated above, a part of the pulling load applied during fibre drawing can be frozen in the material. This will modify the σ_{ZZ} term of the stress tensor. Calculation of the drawing stress σ_{ZZ}^D is a complicated problem which involves the flow properties of the glasses as well as the cooling rate of the fibre during drawing [18][37]. Some optical measurements of the axial stress σ_{ZZ}^D induced by fibre drawing have been performed by Bachmann et al. [18] on germania doped fibres (and corresponding preforms). Most of the pulling tension is taken by the jacket. The axial tension in the core is reduced by the drawing process by a factor of two to five depending on the pulling load (ranging from 0.14 N to 0.85 N). High pulling tension can even let the core of monomode fibres under compression [19]. However as the fibres C and G used in this study are heavily GeO_2 doped (thus the thermal axial stress is high), we can reasonably extend the result of Bachmann et al. and assume that in our case too, the drawing stress tends to decrease

σ_{zz} in such a way that the core is brought close to hydrostatic conditions of tensile stress : $\sigma_{rr}^1 = \sigma_{\theta\theta}^1 \approx \sigma_{zz}^1$.

iii) *Applied stress.* In the present work, the gratings are written in highly strained fibres. This situation corresponds to an extra axial, tensile stress σ_{zz}^A which is given by uniaxial Hooke's law:

$$\sigma_{zz}^A = E \cdot \frac{\Delta L}{L}$$

For strains between $1,9 \cdot 10^{-3}$ and $6,7 \cdot 10^{-3}$, σ_{zz}^A ranges from 140 to 480 MPa.

It is thus possible to add the different stresses σ^T , σ^D and σ^A to propose, within the frame of the uncertainties, orders of magnitude for the internal stresses in the core of the fibre during Bragg grating inscription:

$$\text{Fibre C} \quad \sigma^1 = \begin{pmatrix} \approx 60 & 0 & 0 \\ 0 & \approx 60 & 0 \\ 0 & 0 & 200-540 \end{pmatrix} \text{ (MPa)}$$

REFERENCES

- [1] Kashyap R, Campbell J R, Williams D L, Maxwell G D, Ainslie B J and Millar C A 1993 *B.T. Technol. J.* 11 150.
- [2] Hill K O, Malo B, Bilodeau F and Johnson D C 1993 *Annual Review of Material Science* 23 127.
- [3] Sceats M G, Atkins G R and Poole S B 1991 *Annual Review of Material Science* 23 381.
- [4] Erdogan T and Mizrahi V 1994 *Laser Focus World* 73.
- [5] Russell P St J, Archambault J L and Reckie L 1993 *Physics World* 41
- [6] Morey W W, Meltz G and Glenn W H 1994 *Optics and photonics News* 14.
- [7] Kashyap R 1994 *Opt. Fib. Tech.* 1 17.
- [8] Meltz G, Morey W W and Glenn W H 1989 *Opt. Lett.* 14 823.
- [9] Kashyap R, Armitage J R, Wyatt R, Davey S T and Williams D L 1990 *Elec. Lett.* 26 730.
- [10] Limberger H G, Fonjallaz P Y and Salathé R P 1993 *Elec. Lett.* 29 47.

- [11] Hill K O, Malo B, Bilodeau F, Johnson D C and Albert J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1035.
- [12] Xie W X, Niay P, Bernage P, Douay M, Bayon J F, Georges T, Monerie M and Poumellec B 1993 *Optics Comm.* **104** 185.
- [13] Niay P, Bernage P, Legoubin S, Douay M, Xie W X, Bayon J F, Georges T, Monerie M and Poumellec B 1994 *Opt. Comm.* **113** 176.
- [14] Niay P, Bernage P, Taunay T, Douay M, Delevaque E, Boj S and Poumellec B 1995 *I.E.E.E Phot. Techn. Lett.* **7** 391.
- [15] Dong L, Reekie L, Cruz J L and Payne D N 1996 *Technical Digest on "Optical Fiber Communication" (San José, USA)* **2** TuO₂ 82.
- [16] Niay P, Bernage P, Douay M, Taunay T, Xie W X, Martinelli G, Bayon J F, Poignant H and Delevaque E 1995 *Technical Digest on "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Waveguides" (Portland, Oregon) O.S.A. Technical Digest series 22* SuA₁ 66.
- [17] Xie W X, Niay P, Bernage P, Douay M, Taunay T, Bayon J F, Delevaque E and Monerie M 1996 *Opt. Comm.* **124** 295.
- [18] Bachmann P K, Hermann W, Wehr H and Wiechert D U 1986 *Appl. Opt.* **25** 1093 ; 1987 *Appl. Opt.* **26** 1175.

- [19] Ledoux P 1988 Mémoire Ingénieur C.N.A.M., C.N.A.M. Paris.
- [20] Hanafusa H, Yibino Y, Yamamoto F 1995 *J. Appl. Phys.* **58(3)** 1356.
- [21] Zhang Q, Brown D A, Reinhart L, Morse T F, Wang J Q and Xiao G 1994 *I.E.E.E. Phot. techn. Lett* **6** 839.
- [22] Byron K G and Rourke H N 1995 *Elec. Lett.* **31** 60.
- [23] Fertein E, Legoubin S, Canon S, Douay M, Bernage P, Niay P, Bayon J F and Georges T 1991 *Elec Lett.* **27** 1838.
- [24] Xie W X, Douay M, Bernage P, Niay P, Bayon J F and Georges T 1993 *Optics Comm.* **101** 85.
- [25] Morey W W, Meltz G and Glenn W H 1989 *Springer Proceedings in Physics* **44** 526.
- [26] Douay M, Xie W X, Fertein E, Bernage P, Niay P, Bayon J F and Georges T 1993 *SPIE Proc. " Photosensitivity and Self Organization in Optical Fibers and Waveguides" (Québec, Canada)* **2044** 88.
- [27] Chu P L, Whitbread T 1982 *Appl. Opt.* **21(23)** 4241.
- [28] Poumellec B, Niay P, Bernage P, Douay M, Bayon J F and Soulimov V B 1995 *Proceedings of the First European COST workshop on Bragg Grating Reliability (Berne, Switzerland)* 177.

[29] Poumellec B, Niay P, Douay M and Bayon J F 1995 *Technical Digest on "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Waveguides"* (Portland, Oregon) O.S.A. *Technical Digest* series 22 SuB6 112.

[30] Cordier P et al. in preparation.

P. Cordier et al. have recently inspected Bragg gratings written in fibre C by using transmission electron microscopy. TEM investigation shows that the glass is densified at the grating grooves.

[31] Fonjallaz P Y, Limberger H G, Salathé R P, Cochet F and Leuenberger B 1994 *Proceeding of European Conference on Optical Communication (Istituto Internazionale delle Comunicazioni, Genova, Italy)* 1005.

[32] Limberger H G, Fonjallaz P Y and Salathé R P 1995 *Technical Digest on "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Waveguides"* (Portland, Oregon) O.S.A. *Technical Digest* series 22 SaD4 56.

[33] Brugger K 1971 *Appl. Opt.* 10 437.

[34] Scherer G W and Cooper A R 1980 *J. Am. Ceram. Soc.* 63 346.

[35] Okamoto K, Hosaka T and Hidahiro T 1981 *I.E.E.E. J. Quantum Electronics* QE-17 2123.

[36] Timoshenko S and Goodier J N 1970 *Theory of Elasticity* (New York, McGraw-Hill).

[37] Paek U C and Kurkjian C R 1975 *J. Am. Ceram. Soc.* **58** 330.

Tableau IV-2 : Caractéristiques optogéométriques des fibres utilisées

lors de l'étude

Référence C.N.E.T. de la fibre	Paramètres Opto-géométriques de la fibre	Dopants de la gaine	Dopants du coeur
BPG285 Fibre G	$\Phi_{ext}= 125 \mu m$ $\Phi_c= 5.2 \mu m$ $\lambda_c= 1.15 \mu m$	B, P	GeO ₂ 11.5% mole $\Delta n= 15 \times 10^{-3}$
FPG2034 Fibre C	$\Phi_{ext}= 125 \mu m$ $\Phi_c= 2.8 \mu m$ $\lambda_c= 0.97 \mu m$	F, P	GeO ₂ 28% mole $\Delta n= 39 \times 10^{-3}$
FPA527Ce	$\Phi_{ext}= 125 \mu m$ $\Phi_c= 5 \mu m$ $\lambda_c= 0.74 \mu m$	F, P	[Ce ³⁺] \approx 7000 ppm Al ₂ O ₃ 3.3 % mol $\Delta n= 5.2 \times 10^{-3}$

Tableau IV-3 : Résultats typiques obtenus lors de l'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres placées sous contrainte axiale variable

Référence de la fibre	$\Delta L/L$ ($\times 10^{-3}$)	Nombre de tirs nécessaires pour obtenir la saturation du spectre de type I Valeur de Δn_{\max} ($\times 10^{-4}$)	Nombre de tirs nécessaires pour qu'un spectre de type IIA soit détecté	Nombre de tirs pour atteindre la saturation du spectre de type IIA $R = R_{\max}$
FPG2034	0	4000 - 6000 6.0 - 8.9	18000 - 27000	75000 - 85000
	1.9	1800 - 2500 3.8 - 4.6	7000 - 9000	80000
	3.8	1200 2.7	6000	50000
	4.8	700 - 900 2.0 - 2.5	5400 - 7000	30000
	6.7	0 - 1000 0 - 1.7	4000 - 8000	22000 - 50000
BPG285	0	R_{\max} > 16	Pas de photosensibilité de type IIA observée	
	5.8	75000 0.70	Pas de photosensibilité de type IIA observée	
FPA527Ce	0	Pas de saturation 0.82	Pas de photosensibilité de type IIA observée	
	5.8	Pas de saturation 0.88	Pas de photosensibilité de type IIA observée	

Conditions d'inscriptions des réseaux dans chaque fibre :

- Fibre BPG285 : $L' = 2$ mm, $\lambda_{B1} = 1335$ nm, $F = 250$ mJ/cm²

- Fibre FPG2034 : $L' = 2$ mm, $\lambda_{B1} = 1335$ nm, $F = 300$ mJ/cm²

-Fibre FPA527Ce: $L' = 6.3$ mm, $\lambda_{B1} = 1335$ nm, $F = 200$ mJ/cm²

FIGURE CAPTIONS:

Figure 1 : (a) Evolution of the first order spectrum transmittance as a function of the accumulated fluence used for the inscription of the gratings within fibre C (open symbols = grating written in a fibre strained by 6.7×10^{-3} , close symbols = grating written in an unstrained fibre $\Delta L/L \approx 0$)

Figure 2 : Evolution of the spectral characteristics of a type II A spectrum in the course of the photoimprinting of a grating (Fibre C).

Figure 3 : Transmittances of gratings written in strained fibre C as a function of the UV accumulated fluence (J/cm^2). The parameter of the experiment is the fluence per pulse used for photoimprinting.

Figure 4 : Grating transmittances as a function of the accumulated fluence used for the inscription within fibre G ($\lambda_B = 1335$ nm, $L' = 2$ mm, $F = 250$ mJ/cm²), open circles are for the unstrained fibre and the close circles are for the fibre put in 5.8×10^{-3} strain.

Figure 5 : Evolutions of the first and second order spectrum transmittances as a function of the accumulated fluence impinging on the fibre C.

Fig. 5a : the fibre is unstrained ; Fig. 5b : the fibre is put in 5.85×10^{-3} strain, length of the grating $L' = 4$ mm, fluence per pulse = 330 mJ / cm²

Figure 6 : Evolutions of first order grating transmission spectra in the course of fringeless exposure (Fibre C).

Fig. 6a : type I grating written by 6500 pulses at a fluence per pulse of 150 mJ/cm^2 in a fibre put in a strain of 5.9×10^{-3} . Fringeless exposure of the strained fibre at a fluence per pulse of 80 mJ/cm^2 ; Fig. 6b : type I grating written by 24000 pulses at a fluence per pulse of 150 mJ/cm^2 in an unstrained fibre. Fringeless exposure of the unstrained fibre at a fluence per pulse of 75 mJ/cm^2 .

Figure 7 : Refractive index change resulting from grating inscription at an unprocessed place between the two gratings of a fiber Fabry-Perot (Fibre C), the grating is written at a fluence per pulse of 300 mJ/cm^2 in a fibre put in 4.8×10^{-3} strain. The Bragg wavelength of this grating is different from this of the P.F. gratings.

Figure 8 : Refractive index changes resulting from isochronal bleaching of three gratings written in fibre C. G_1 is a type II A grating written by 5000 pulses in fibre put in 5.8×10^{-3} strain G_2 and G_3 are written in unstrained fibres. G_2 is a type I grating written by 5000 pulses whereas G_3 is a type II A grating written by 23000 pulses

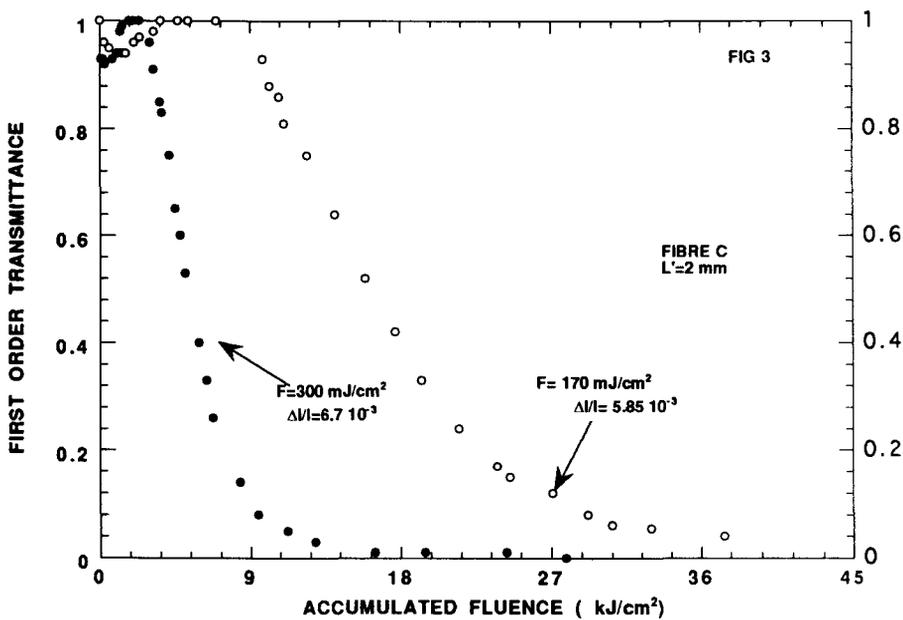
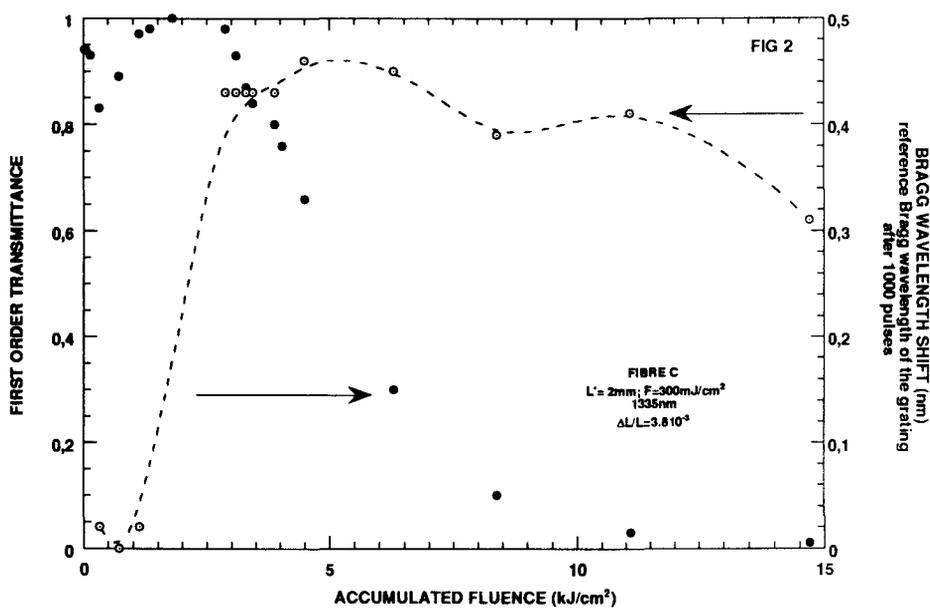
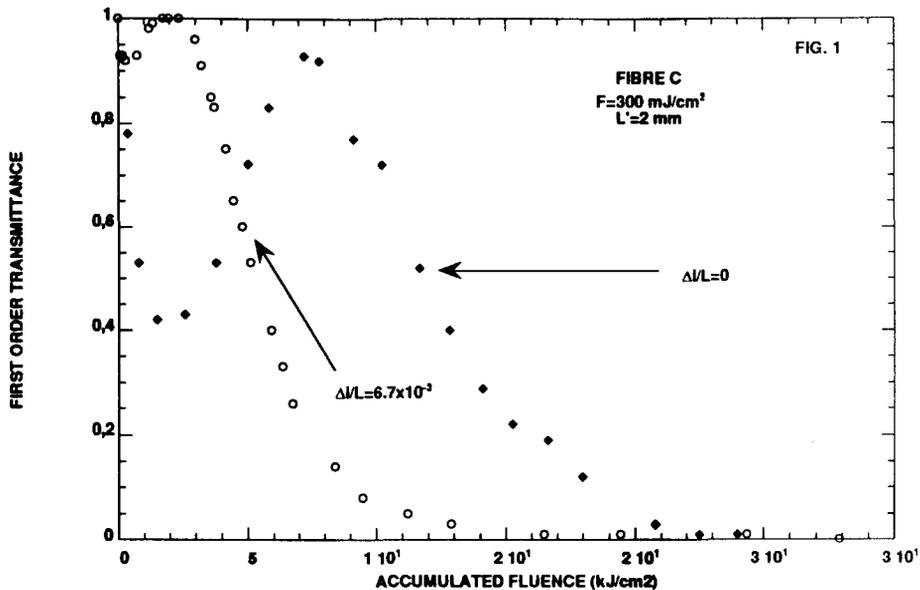
Fig. 8a : Amplitude of the refractive index modulation Δn_{f0} as a function of the temperature at which the fibre was elevated.

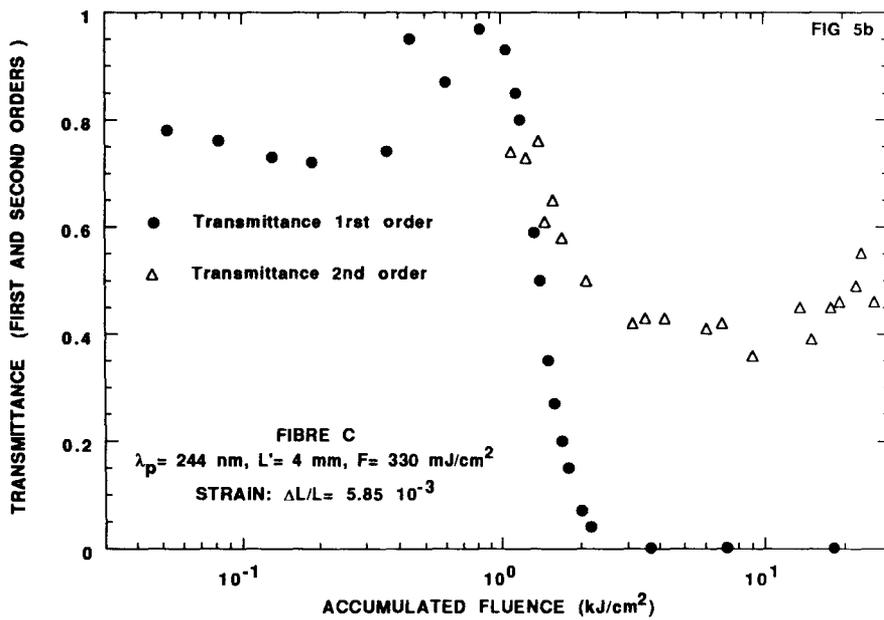
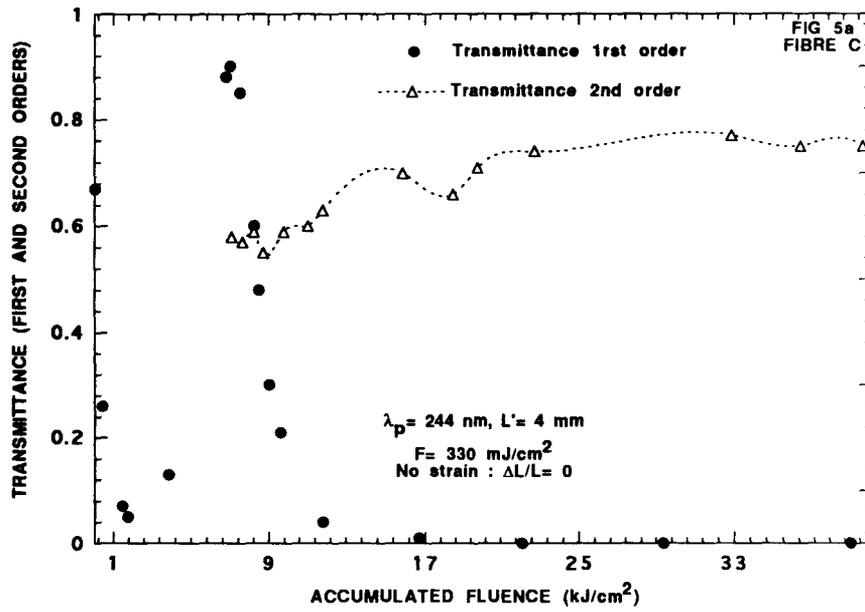
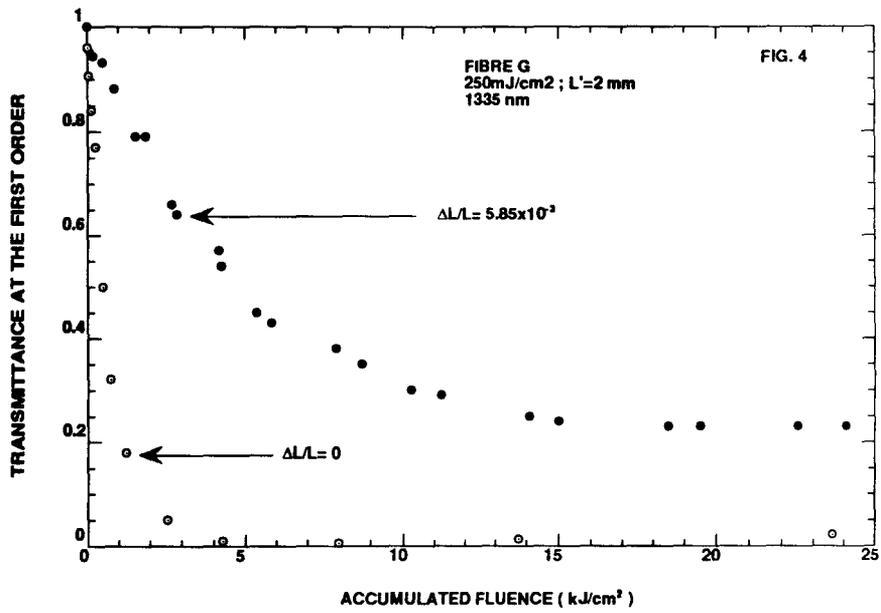
Fig. 8b : Bragg wavelength shift (nm) as a function of the temperature at which the fibre was elevated.

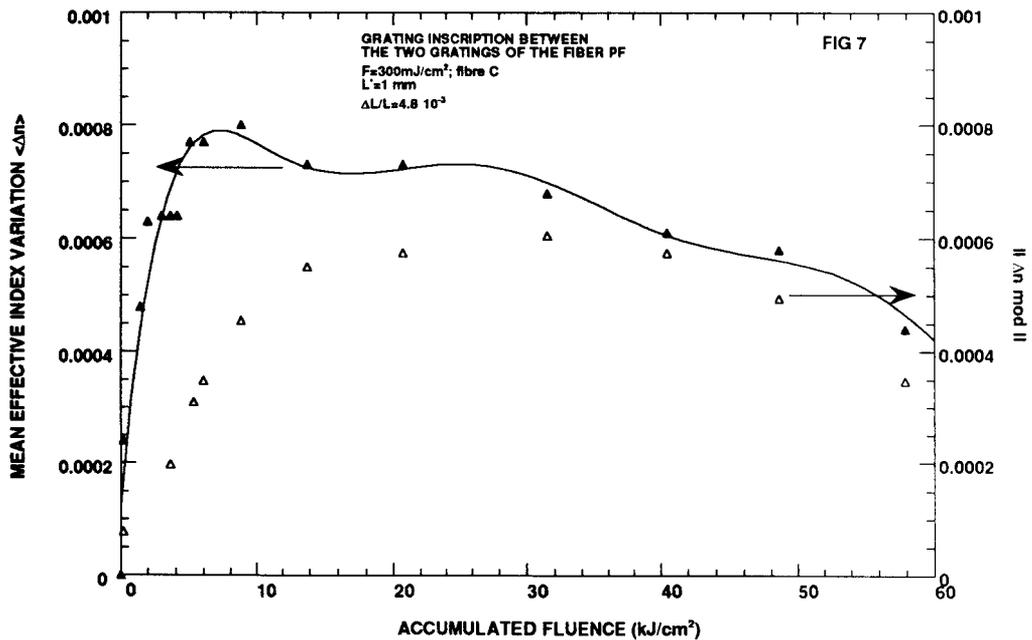
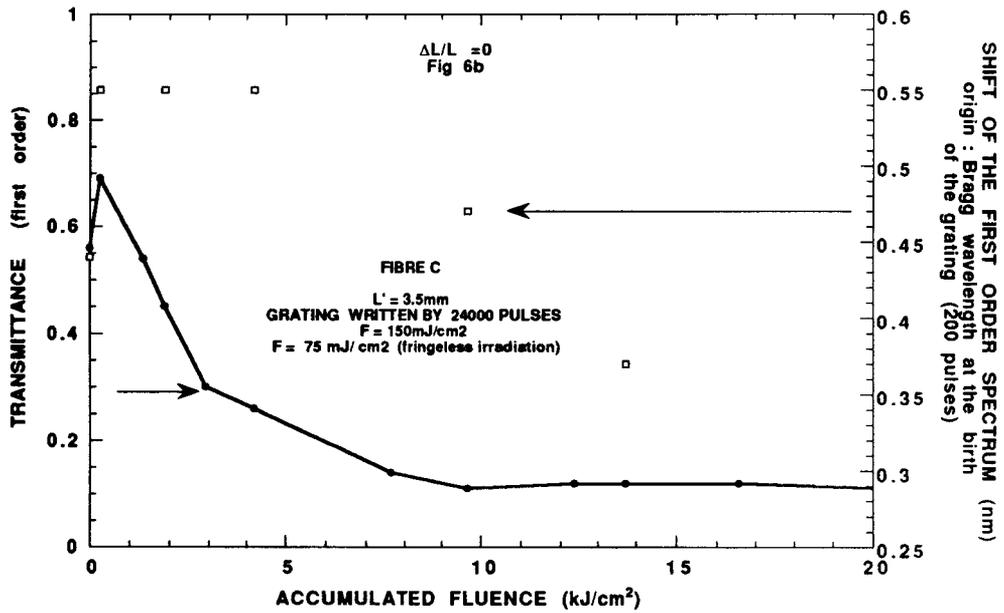
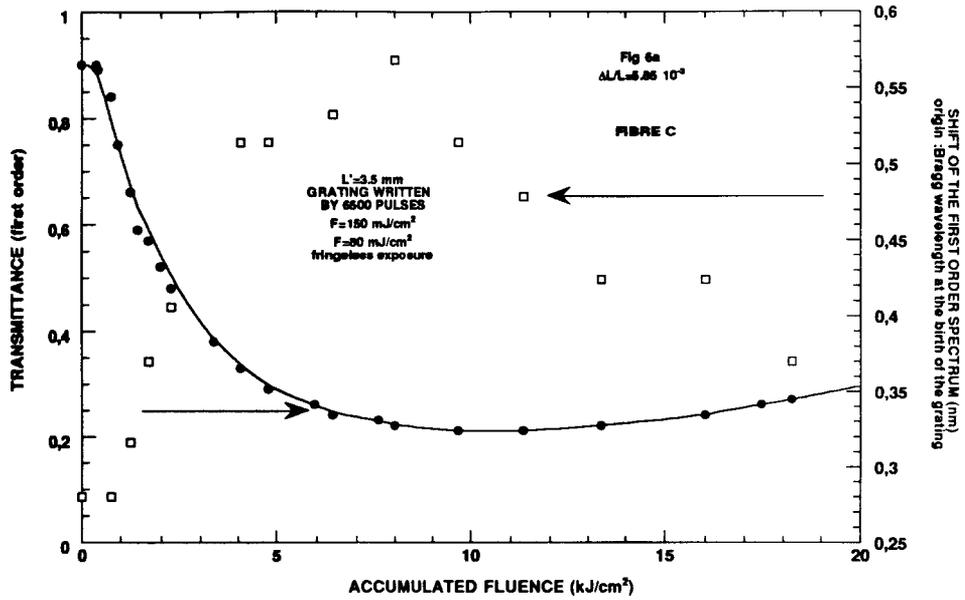
Figure A1 : Thermal stress profiles in fibre C.

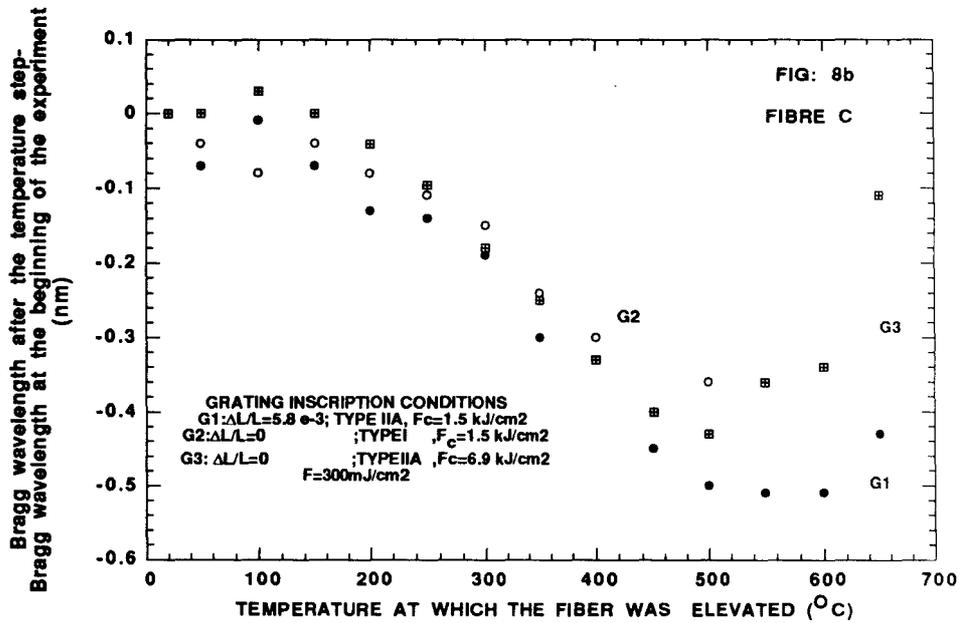
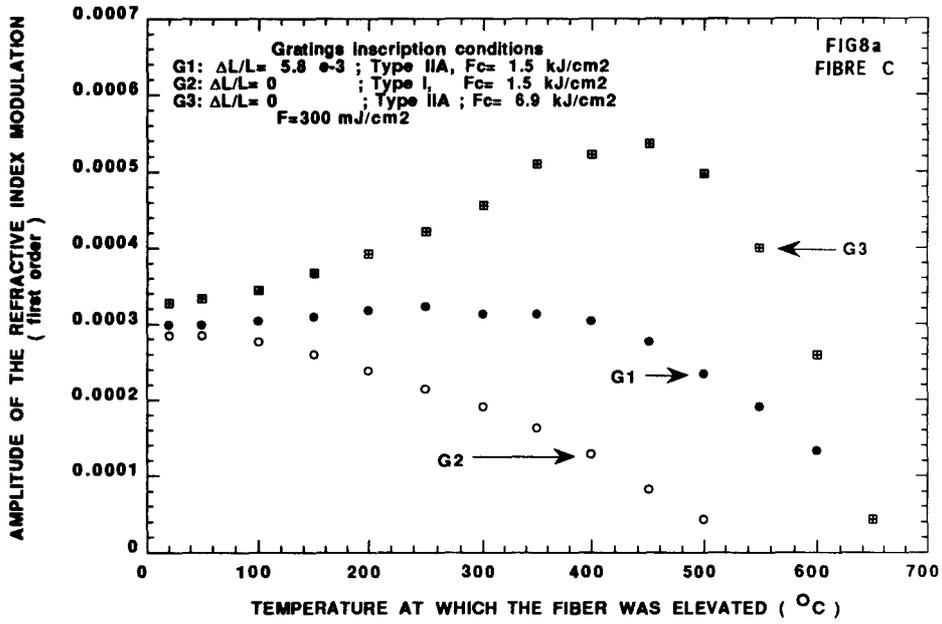
$$E = E_1 = E_2 = 78.3 \text{ GPa} ; \nu = \nu_1 = \nu_2 = 0.186 ; \Delta\alpha = (5.6 - 24.6) \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1} ;$$

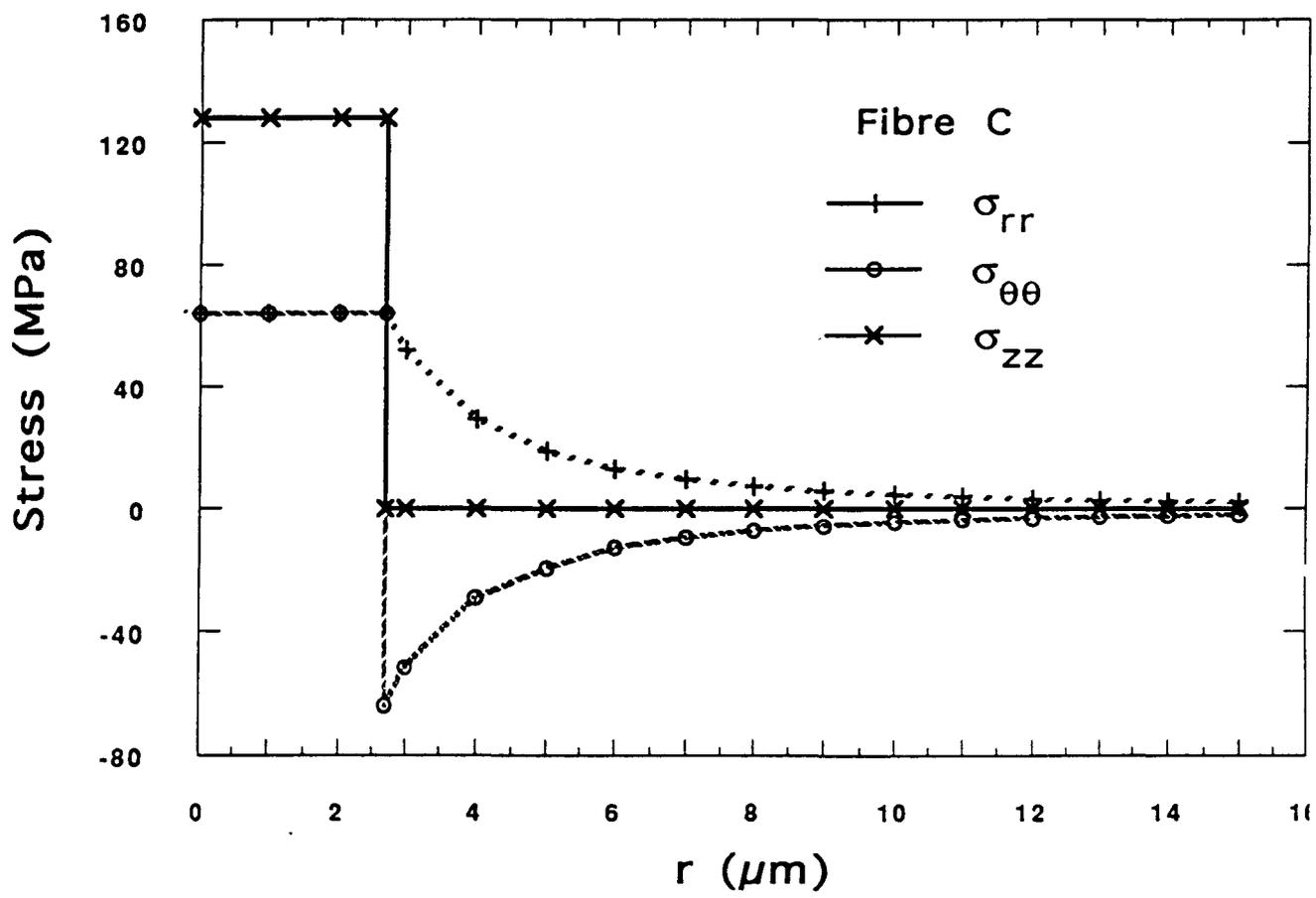
$$\Delta T = -700^\circ\text{C} ; a = 2.7 \mu\text{m} ; b = 125 \mu\text{m}.$$











IV-C-2 Recherche d'une photosensibilité de type IIA dans les fibres aluminosilicates dopées par des ions cérium

Les fibres aluminosilicates mises à notre disposition par le CNET sont dopées par environ 3 à 6% mole d'oxyde d'aluminium. La différence entre les coefficients de dilatation thermique des silices de la gaine avec celle du coeur dopé ² est égale à $\Delta\alpha = 6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, c'est-à-dire à une valeur environ cinq fois plus faible que celle qui correspond à une fibre dopée par 20% en mole d'oxyde de germanium. Cet ordre de grandeur indique que l'état de contrainte axiale du coeur des fibres aluminosilicates qui résulte du rééquilibrage des contraintes après relâchement de la force de tirage est compressif. A notre connaissance, cette donnée n'a fait l'objet d'aucune vérification expérimentale publiée. La présence d'un état de contrainte compressif et l'absence de photosensibilité de type IIA dans les fibres aluminosilicates étudiées sont en bon accord avec la conclusion déduite des expériences présentées dans le paragraphe précédent: **un état de contrainte tensif du coeur d'une fibre germanosilicate favorise l'apparition de spectres de réseaux de type IIA.** D'autre part, l'hydrogénation de fibres germanosilicates faiblement dopées en oxyde de germanium ($[\text{GeO}_2]=5\%$ mol) augmente la photosensibilité des fibres d'un ou deux ordres de grandeur, sans qu'aucune photosensibilité de type IIA apparaisse.

Des expériences d'inscriptions de réseaux dans une fibre germanosilicate faiblement dopée ($[\text{GeO}_2]=5\%$ mole) hydrogénée ont été réalisées. L'élongation relative de la fibre constitue le paramètre de l'étude. Le résultat de nos expériences (Fig. IV-2) montrent que la dynamique de croissance du spectre de réflexion du réseau est fortement ralentie si la fibre hydrogène est soumise à une contrainte tensile élevée ($\sigma_{zz} \approx 350 \text{ Mpa}$). Le résultat de ces expériences réalisées dans la fibre hydrogénée est similaire à celui obtenu dans la fibre BPG285 (Fig. 4 de l'article)

Nous nous sommes donc demandé si l'application d'une contrainte axiale tensile sur une fibre aluminosilicate modifie la cinétique d'inscription des réseaux dans ces fibres. Les figures IV-3 présentent les résultats de ces expériences (figure IV-3-a : fibre non traitée par hydrogène insolée par une radiation de longueur d'onde 260 nm ; figure IV-3-b : fibre hydrogénée insolée par une radiation de longueur d'onde 244 nm). La figure IV-3-a montre que le fait d'allonger la fibre

[2] Ces données nous ont été communiquées par A. Kourkov du GPI à Moscou. Elles ne prennent pas en compte l'influence du dopage par du cérium.

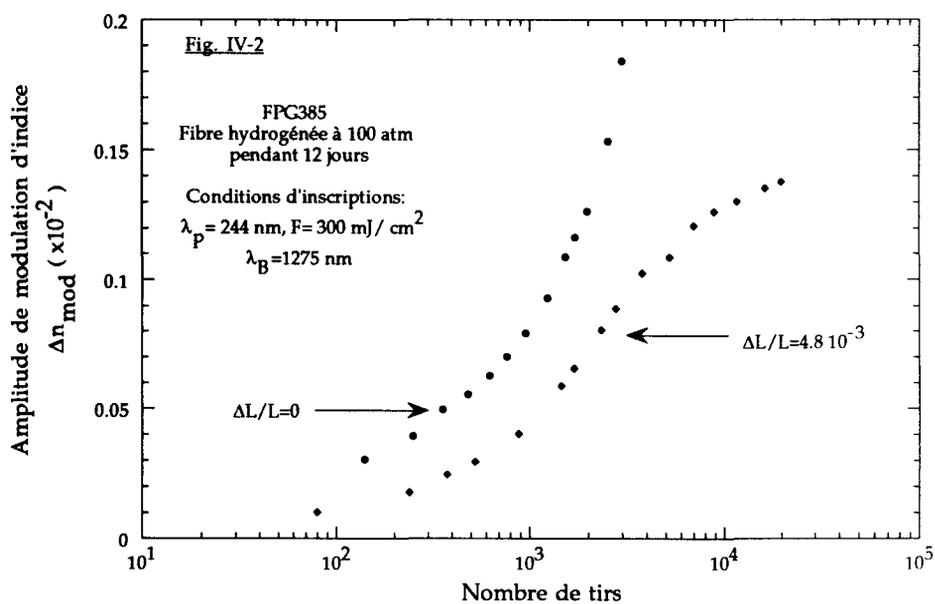


Figure IV-2 : Evolution de l'amplitude modulation d'indice au cours de l'inscription de réseaux inscrits dans la fibres FPG385 hydrogénée.
La contrainte axiale exercée sur la fibre constitue le paramètre de l'étude

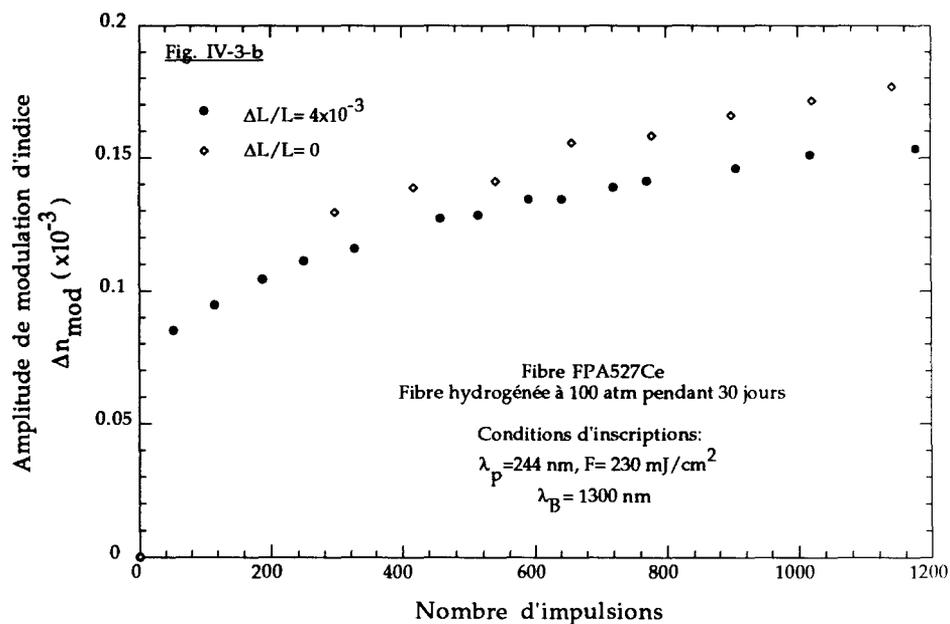
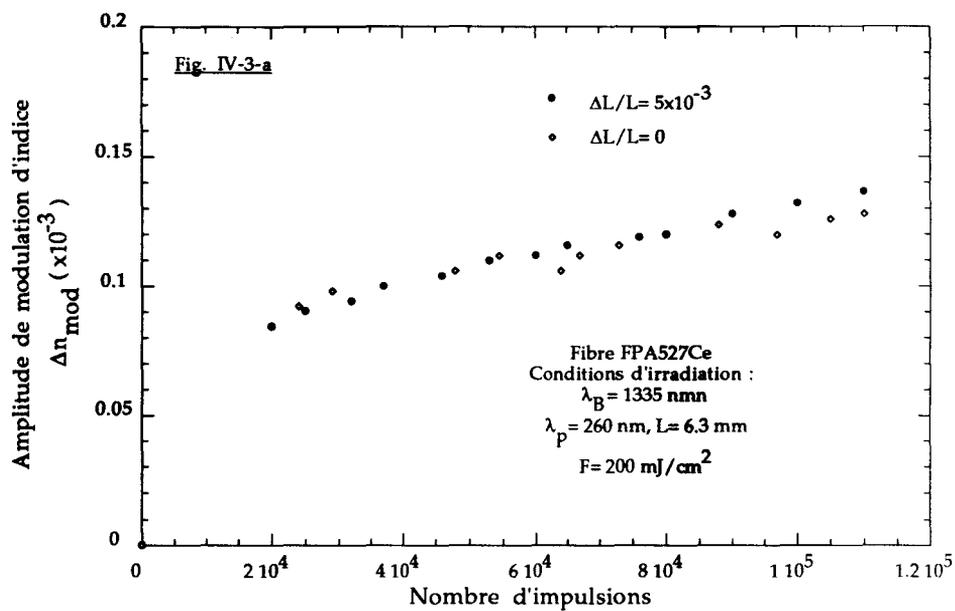


Figure IV-3 : Evolution de l'amplitude de modulation d'indice déduite du pouvoir réflecteur du réseau au cours de son inscription
La contrainte exercée sur la fibre constitue le paramètre de l'étude

Fig. IV-3-a: Fibre FPA527Ce non hydrogénée
 Fig. IV-3-b: Fibre FPA527Ce non hydrogénée

FPA527Ce non hydrogénée de $\Delta L/L=5 \times 10^{-3}$ ne modifie pas sensiblement la vitesse d'écriture des réseaux. La figure IV-3-b relative aux résultats obtenus dans la fibre hydrogénée montre que l'allongement de la fibre se traduit par un ralentissement faible de la cinétique d'inscription des réseaux. Après 1200 impulsions, l'écart entre les amplitudes de modulation d'indice relevées dans la fibre étirée et non étirée ne vaut que deux fois l'écart type sur la détermination de Δn_{mod} . Les observations effectuées lors des inscriptions de réseaux dans les fibres aluminosilicates sous traction différent donc sensiblement de celles effectuées dans les fibres germanosilicates.

IV-D: CONCLUSION DE L'ETUDE

Les expériences présentées dans ce chapitre montrent que des dynamiques d'écriture de réseaux non monotones en fonction des durées d'insolation ne sont observées que dans des fibres germanosilicates fortement dopées à l'oxyde de germanium. L'inscription de réseaux dans les préformes correspondant à ces fibres est par contre monotone en fonction de la durée de l'insolation. Divers arguments développés ci-dessus indiquent que les différences de cinétique d'inscription de réseaux observées entre fibres et préformes ne s'expliquent pas uniquement par des différences (éventuelles) entre des populations de défauts liés à la présence de germanium dans la fibre de silice. L'observation récente de formation de spectres de réseaux de type IIA dans les fibres dont le coeur dopé par de l'azote ne contenant pas de germanium confirme cette conclusion. Nous avons établi une corrélation entre nos observations et la nature de la contrainte axiale pouvant exister dans le coeur de la fibre. Il apparaît qu'un état de contrainte tensif accélère la formation des spectres de réseaux de type IIA.

Dans les fibres germanosilicates hydrogénées ou non dans lesquelles la photosensibilité de type IIA n'apparaît pas, l'application d'une contrainte axiale le long de la fibre a pour effet de ralentir considérablement la cinétique de formation des spectres de réseau. Cet effet n'est que peu sensible dans les fibres aluminosilicates chargées en hydrogène. Nous attribuons la différence de comportement entre les fibres germanosilicates et aluminosilicates à une dissimilitude entre les états initiaux de contrainte axiale. Cette hypothèse doit être cependant étayée par des mesures complémentaires.

Références du chapitre IV autres que celles de l'article:

- [1]: H. Patrick, S.L. Gilbert
« Growth of Bragg gratings produced by continuous-wave ultraviolet light in a optical fiber »
Opt. Lett., vol. 18, N°18, p. 1484-1486, (1993)
- [2]: D.Z. Anderson, V. Mizrahi, T. Erdogan, A.E. White
« Production of in-fibre grating using a diffractive optical element »
Elect. Lett., vol. 29, N°16, p. 566-568, (1993)
- [3]: M. Douay, W.X. Xie, E. Fertein, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, T. Georges
« Behaviors of spectral transmission of photorefractive filters written in germania-doped fibers: writing and erasing experiments »
in Photosensitivity and self organization in optical fibers, F. Ouellette Editor,
Proc. SPIE, vol. 2044, p. 88-112, (1993)
- [4]: E. Fertein
« Contribution à l'étude des mécanismes de la phoréfraction dans des fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium »
Thèse de doctorat d'université, Lille, Février 1995

- [5]: F. Bilodeau, D.C. Johnson, B. Malo, K.A. Vineberg, K.O. Hill, T.F. Morse,
A. Killian, L. Reinhart
« Ultraviolet-light photosensitivity in an Er³⁺-Ge-doped optical fiber »
Opt. Lett., vol. 15, N° 20, p. 1138-1140, (1990)
- [6]: Y. Duval, R. Kashyap, S. Fleming, F. Ouellette
« Correlation between ultraviolet-induced refractive index change and
photoluminescence in Ge-doped fiber »
Appl. Phys. Lett., vol. 61, N° 25, p. 2955-2957, (1992)
- [7]: M.G. Sceats, G.R. Atkins, S.B. Poole
« Photolytic index changes in optical fibers »
Ann. Rev. Mater. Sci., vol. 23, p. 381-410, (1993)
- [8]: P. St. J. Russel; L.J. Poyntz-Wright, D.P. Hand
« Frequency doubling, absorption and grating formation in glass fibres:
Effective defects or defective effects? »
in Fiber laser sources and amplifiers, Proc. SPIE, vol. 1373, p. 126-139, (1990)
- [9]: E.J. Friebele, D.L. Griscom
« Color centers in glass optical fiber waveguides »
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 61, p. 319-331, (1986)

- [10]: G.R. Atkins, Z.H. Wang, D.R. Mac Kenzie, M.G. Sceats, S.B. Poole,
H.W. Simmons
« Control of defects in optical fibers - A study using cathodoluminescence
spectroscopy »
J. Lightwave Tech., vol. 11, N°11, p. 1793-1801 , (1993)
- [11]: R.M. Atkins
« Measurement of the ultraviolet absorption spectrum of optical fibers»
Opt. Lett., vol. 17, N°7, p. 469-471, (1992)
- [12]: G.R. Atkins, S.B. Poole, M.G. Sceats, H.W. Simmonds, C.E. Nockolds
« Defect in optical fibres in regions of high stress gradients »
Elect. Lett., vol. 27, N°16, p. 1432-1433, (1991)
- [13]: P.K. Bachmann, W. Hermann, H. Wehr, D.U. Wierchert
« Stress in optical waveguides. 1: Preforms»
Appl. Opt., vol. 25, N°7, p. 1093-1098, (1986)
« Stress in optical waveguides. 2: Fibers»
Appl. Opt., vol. 26, N°7, p. 1175-1182, (1987)

[14]: G.W. Scherer

« Stress-optical effects in optical waveguides »

J. of Non-Cryst. Solids, vol. 38-39, p. 201-204, (1980)

[15]: P. Ledoux

« Mesure de l'état de contraintes dans les fibres et les préformes »

Mémoire ingénieur C.N.A.M., C.N.A.M. Paris, (1998)

CHAPITRE V :

ETUDE DE LA CONTRIBUTION DES MECANISMES DE LA PHOTOSENSIBILITE DANS LES VERRES ET FIBRES DOPES

V-A: INTRODUCTION

Dans le chapitre III, nous avons présenté une étude traitant de la photosensibilité de fibres et de verres aluminosilicates ou fluorozirconates dopés par des ions de terre rare. L'augmentation de la photosensibilité par chargement en hydrogène à haute pression a été mise en évidence dans les échantillons de verres ou de fibres aluminosilicates. Le chapitre IV a été consacré à la présentation d'expériences qui montrent que les dynamiques de croissance des réseaux de Bragg dans une fibre placée sous traction peuvent être plus ou moins modifiées selon la nature de la fibre. Les modifications créées par la traction s'avèrent notables dans les fibres germanosilicates alors qu'aucun effet sensible de la traction n'a été mis en évidence dans les fibres aluminosilicates.

La variation d'indice permanente créée par les insulations a constitué la grandeur macroscopique à laquelle nous nous sommes intéressés dans ces chapitres. Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire les expériences effectuées pour déterminer l'origine physique des variations photoinduites d'indice, d'en présenter et d'en discuter les principaux résultats.

Les différentes tentatives d'interprétation des origines microscopiques de la photosensibilité des verres ont été décrites en détail par E. Fertein [1] ou dans différents articles de synthèse [2] [3]. Ces tentatives d'interprétation appelés "modèles" ont fait l'objet de mises à l'épreuve principalement dans le cas particulier des verres germanosilicates [1][4]. Elles peuvent être schématiquement classées selon deux catégories :

- les modèles locaux impliquant des mécanismes physico-chimiques qui se produisent sur les zones irradiées du matériau sans que soient invoqués des phénomènes de transport ou d'action à longue portée entre zones insolées et zones non insolées. Pour fixer les ordres de grandeur des échelles spatiales mises en jeu rappelons que le pas des franges se situe entre $0.18 \mu\text{m}$ et $0.7 \mu\text{m}$ dans la plupart des expériences.

- les modèles non locaux impliquant des processus de transport tels que déplacements de charges ou d'atomes ou des actions à longue portée.

Les modèles qui supposent la formation de centres colorés [5] ou la création de dipôles au voisinage des centres de défaut [6], le modèle de densification [7] rentrent dans la catégorie des modèles locaux. Les modèles non locaux regroupent le modèle de charges d'espace [8], le modèle de relâchement de contraintes [9] et le modèle de densification photoélastique proposé récemment par B. Poumellec et al. [10]. Ce dernier modèle a permis de rendre compte d'une part importante (plus de 50 pour cent) des variations d'indice créées par l'inscription de la plupart des réseaux dans le coeur de lames de préformes germanosilicates non traitées par hydrogénation. Le modèle de densification a permis également d'expliquer une observation effectuée par P.Y. Fonjallaz et al. : l'inscription d'un réseau dans le coeur d'une fibre germanosilicate s'accompagne d'une augmentation de l'état de contrainte axiale dans lequel se trouve placé le coeur de la fibre [11]. Cette création de contrainte tensile témoigne d'un phénomène de densification [10] [12]. Une preuve directe de la présence de densification créée par inscription d'un réseau dans une fibre germanosilicate a été apportée récemment par P. Cordier et al par microscopie électronique en transmission [13]. Par ailleurs, R.M. Atkins et al. ont montré que l'inscription de réseaux dans des fibres germanosilicates s'accompagnent de spectres d'excès de pertes dans la zone spectrale 190 nm-300 nm [14]. Ces auteurs attribuent la formation de ces spectres à la création photoinduite de divers centres colorés (défauts diamagnétiques ou paramagnétiques). La relation d'inversion de Kramers-Kronig permet de calculer la variation d'indice correspondant à la modification du spectre d'absorption. R.M. Atkins et al. ont utilisé cette procédure en mesurant les pertes induites dans le coeur d'une préforme faiblement dopée à l'oxyde de germanium (3% molaire) [15]. Le choix de ce matériau leur a permis d'étendre la gamme spectrale analysée (165 nm-300 nm) [15]. Ils ont alors effectué la comparaison entre l'amplitude de la modulation d'indice déduite de la mesure de la réflectivité d'un réseau inscrit dans une fibre tirée de la préforme et la variation d'indice calculée à partir du spectre d'excès de pertes de la préforme. Ils ont obtenu un accord satisfaisant entre les 2 grandeurs et ont conclu à la pertinence du modèle des centres colorés. E. Fertein dans notre laboratoire a suivi une méthodologie analogue à celle de R.M. Atkins et al a abouti à la conclusion inverse [1]: *le modèle des centres colorés ne rend compte que d'une faible part des changements d'indice photoinduits.*

Devant cette situation, nous avons choisi de généraliser ces études en procédant à la mise à l'épreuve de ces deux modèles (densification photoélastique et centres colorés) dans les verres (et fibres) aluminosilicates et fluorozirconates

étudiés dans notre mémoire. En outre, nous nous sommes livrés à une réflexion sur la façon dont il convient d'effectuer la comparaison entre les amplitudes des modulations d'indice déduites des mesures des caractéristiques spectrales des réseaux et le changement d'indice qui se calcule à partir des spectres d'excès de pertes. La validité de la relation de Kramers-Kronig n'est bien sûr pas remise en cause par cette démarche comme le montre la relation de Lorenz-Lorentz : la modification d'indice créée dans le verre ne peut s'expliquer que par un changement photoinduit du spectre d'absorption du matériau accompagné ou non d'un changement de densité [16]. Cependant, nous montrons que le calcul précis de la part qui revient à la formation de centres colorés dans la modulation d'indice nécessite des mesures plus nombreuses que celles effectuées jusqu'à présent. La mise à l'épreuve du modèle des centres colorés s'avère donc complexe. Cette situation explique en partie les divergences entre les résultats présentés dans la littérature scientifique. Elle renforce l'intérêt du modèle de densification photoélastique dans lequel la contribution photoélastique à la modulation d'indice est calculée à partir de simples considérations mécaniques sans qu'il soit nécessaire de mesurer les variations d'absorption dans l'UV lointain qui correspondent à cet effet [10].

Le chapitre est organisé de la façon suivante.

Dans le paragraphe B nous présentons succinctement les principes physiques à l'origine des modèles de "centres colorés" et de densification photoélastique. Nous avons choisi de ne pas présenter les autres modèles (création de dipôles, formation d'une charge d'espace, modèle de relâchement de contraintes) puisque ceux-ci sont maintenant abandonnés pour des raisons exposées dans le mémoire de thèse de E. Fertein [1] et dans les références [11][17].

Le paragraphe C se compose de trois parties. La première partie est consacrée à la description des expériences effectuées pour déterminer :

- l'évolution des spectres de pertes en excès en fonction de la durée de l'insolation;
- l'évolution spontanée de ces spectres après l'insolation.

La mise à l'épreuve du modèle des centres colorés ou plus généralement le calcul de la part qui peut être attribuée aux variations du coefficient d'absorption dans le changement d'indice nécessitent de disposer de spectres d'absorption induite dans une gamme spectrale aussi étendue que possible. A cet effet, nous nous sommes efforcés d'obtenir ces spectres en choisissant les échantillons appropriés. Les spectres enregistrés dans la zone spectrale {400 nm-800 nm} correspondent aux pertes en excès créées en insolation des fibres fluorozirconates, aluminosilicates ou germanosilicates. Dans la bande spectrale {200 nm-350 nm} les spectres correspondent aux pertes en excès de

coeur de lames de préformes fluorozirconates ou aluminosilicates. Les spectres ont été relevés en faisant varier différents paramètres expérimentaux choisis en fonction de la nature des verres ou fibres insolés : concentration en ions de terre rare, photosensibilisation ou non par chargement en hydrogène, traction exercée ou non sur la fibre lors de l'insolation. Des mesures d'absorption induite dans le proche infrarouge (vers $1.4 \mu\text{m}$) ont également été effectuées en insolant des fibres aluminosilicates. L'objectif poursuivi a consisté à déterminer dans quelle mesure l'insolation d'un verre chargé en hydrogène se traduit par la formation d'ions OH^- . Les résultats de ces mesures sont présentés dans l'annexe B. Des mesures étendues dans l'infrarouge à une plus grande zone spectrale se poursuivent dans le laboratoire. L'extension des mesures à une région spectrale située en dessous de 200 nm a été initiée grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron de LURE à Orsay. Quelques résultats préliminaires obtenus par spectroscopie d'excitation dans des lames de préforme germanosilicate sont présentés en annexe C. Les expériences effectuées à Orsay dans des verres aluminosilicates ne se sont pas révélées concluantes en raison de l'inadéquation des échantillons. Un essai d'identification des centres colorés à l'origine des pertes en excès créées dans la région spectrale 400 nm-800 nm lors de l'insolation des fibres fluorozirconates est présenté dans l'annexe D. Une tentative analogue effectuée sur les spectres enregistrés dans les verres aluminosilicates est également jointe à cette annexe. La seconde partie du paragraphe C est consacrée à la description du protocole expérimental qu'il est nécessaire de mettre en oeuvre pour calculer l'amplitude de la modulation d'indice qui peut être attribuée aux variations d'absorption créées dans une fibre ou une préforme lors de l'inscription d'un réseau. La méthode a été utilisée dans le cas des verres ou fibres fluorozirconates ou aluminosilicates. L'application de la méthode au cas des verres germanosilicates a été effectuée par B. Leconte [18]. La pertinence du modèle des centres colorés pour rendre compte de la formation des réseaux dans les verres fluorozirconates et aluminosilicates est discutée dans la troisième partie du paragraphe C.

La mise en évidence expérimentale d'un phénomène de densification associé à l'inscription de réseaux dans des lames aluminosilicates fait l'objet du paragraphe D. Dans ces verres, les insolutions sont réalisées au moyen d'un laser fonctionnant en régime pulsé. L'examen de l'état de surface de lames dans lesquelles des réseaux ont été inscrits a été effectué au moyen des techniques de microscopie décrites dans le chapitre II. La présence d'une corrugation enterrée au fond d'une vallée peut s'interpréter comme le résultat de l'un ou(et) l'autre des deux processus suivants : - une compaction du matériau, - une photoablation de la surface de la lame. En raison des densités de puissance élevés

(typiquement $I = 10 \text{ MW/cm}^2$) mises en jeu dans les expériences, la deuxième hypothèse ne peut être totalement exclue. Pour lever cette ambiguïté, nous avons soumis les lames dans lesquelles étaient inscrits les réseaux à des cycles d'élévation thermique isochrone. L'objectif poursuivi consistait à examiner dans quelle mesure le verre se décompacte au cours de l'élévation thermique et à relever la corrélation entre cette décompaction et la baisse de l'efficacité des réseaux sous l'effet du chauffage.

La conclusion du chapitre est présentée dans le paragraphe E.

V-B : PRINCIPES PHYSIQUES DES MODELES UTILISES POUR RENDRE COMPTE DE LA PHOTSENSIBILITE DES FIBRES ET VERRES ETUDIES DANS LE MEMOIRE.

V-B-1 - Le modèle des centres colorés [5]

Selon ce modèle, l'insolation des verres ou des fibres provoque une libération d'électrons qui se recombinent avec des centres pièges voisins de l'atome photoionisé. L'évolution de la concentration des différents défauts sous l'effet de l'insolation ultraviolette provoque des modifications du spectre d'absorption du coeur de la fibre ou de la préforme. Ces spectres d'absorption se situent à des longueurs d'onde supérieures à celle qui correspond au "gap" du matériau, typiquement au-delà de 160 nm. Dans le cas d'un verre germanosilicate, le défaut photoionisé est attribué à une lacune neutre d'oxygène (Ge-Si ou Ge-Ge) et certains défauts formés par les recombinaisons de charges ont été attribués à des structures telles que Ge(1), Ge(2), Ge(E') ou DID [19] [20]. Dans le cas des verres aluminosilicates dopés par des ions de terres rares (RE) certains auteurs attribuent le phénomène de photosensibilité à une photoionisation de l'ion RE^{3+} consécutive à un pompage effectué sur la transition $4f \rightarrow 5d$ [21], alors que d'autres auteurs pensent à des mécanismes de transfert de charges entre atomes voisins de l'ion de terre rare, ce dernier jouant simplement un rôle catalytique [22].

Les équations de Kramers-Kronig traduisent la relation biunivoque qui existe entre les variations du coefficient d'absorption du matériau et les variations de son indice de réfraction. Elles s'expriment en fonction de la partie réelle de ϵ' et de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique à la pulsation ω [23] selon les relations {V-1}.

$$\epsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad \{\text{V-1-a}\}$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega)}{x - \omega} dx \quad \{\text{V-1-b}\}$$

Les fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ possèdent un point singulier lorsque x est égal à ω . Nous posons donc:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{x - \omega} dx = \int_{-\infty}^{\omega - \zeta} \frac{1}{x - \omega} dx + \int_{\omega + \zeta}^{\infty} \frac{1}{x - \omega} dx \quad \text{avec } \zeta \longrightarrow 0$$

$\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ dépendent de l'indice de réfraction du matériau $n(\omega)$ conformément aux relations {V-2}.

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - \frac{\alpha^2(\omega)}{4} \frac{c^2}{\omega^2} \quad \{\text{V-2-a}\}$$

$$\varepsilon''(\omega) = n(\omega)\alpha(\omega) \frac{c}{\omega} \quad \{\text{V-2-b}\}$$

Dans {V-2}, $\alpha(\omega)$ correspond au coefficient d'absorption linéaire du matériau d'une onde d'intensité $I(\omega)$. c représente la vitesse de propagation de la lumière dans le vide.

En utilisant des formes différentielles des relations {V-1} et {V-2}, nous pouvons exprimer la variation d'indice $\Delta n(\omega)$ par l'intermédiaire de la relation {V-3}.

$$\Delta n(\omega) = \frac{1}{2n(\omega)} \left[\frac{c^2}{2\omega^2} \alpha(\omega)\Delta\alpha(\omega) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x}{x^2 - \omega^2} \left\{ \frac{c}{x} \{ \Delta n(x)\alpha(x) + n(x)\Delta\alpha(x) \} dx \right\} \right] \quad \{\text{V-3}\}$$

La vérification du modèle des "Centres colorés" est donc simple sur le principe. Il suffit d'insoler les verres étudiés par une radiation ultraviolette et de mesurer la part de la variation d'indice $\Delta n(\omega)$ qui revient aux variations du coefficient d'absorption du matériau sur une zone spectrale s'étendant depuis $\omega=0$ jusqu'à $\omega \rightarrow \infty$.

En réalité, la mesure de $\alpha(\omega)$ n'est effectuée que dans une zone spectrale limitée si bien que la contribution des différentes bandes d'absorption n'est pas prise complètement en compte.

De plus nous montrons dans le paragraphe V-C-3 que cette façon de procéder ne convient pas lorsqu'il s'agit de comparer la modulation d'indice créée lors de l'inscription d'un réseau au changement d'indice calculé à partir de la relation {V-3}

V-B-2 : Modèle de densification photoélastique [10]

En 1986, C. Fiori et R.A.B. Devine ont étudié l'effet de l'insolation de films minces de silice pure déposés sur un substrat en silicium pur par des impulsions lumineuses délivrées par un laser à KrF ($\lambda_p = 248 \text{ nm}$, $F_p = 300 \text{ mJ/cm}^2$) [7]. Ils ont montré que l'insolation se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction et de la densité du matériau. Pour des fluences cumulées inférieures à 2 kJ/cm^2 , ces auteurs établissent une relation de dépendance linéaire entre variation d'indice Δn et variation de densité $\Delta \rho$ et sont en mesure de rendre compte du changement d'indice à l'aide d'une forme différentielle de la relation de Lorentz-Lorenz dans laquelle les changements photoinduits de polarisabilité sont supposés négligeables

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \Delta \rho / \rho \quad \text{\{V-4\}}$$

Ils démontrent également que la compaction provoquée par l'insolation est thermiquement réversible. Ils formulent l'hypothèse que la densification des films résulte d'une redistribution statistique de l'ordre des anneaux selon lesquels les molécules SiO pourraient s'assembler [24]. J.P. Bernardin et N.M. Lawandy supposent en 1990 que l'hypothèse formulée par C. Fiori et R.A.B. Devine pourrait aussi s'appliquer à des verres germanosilicates. Ainsi la rupture des liaisons Ge-Si favoriserait la formation d'anneaux d'ordre faible ($n = 2$ ou 4) [6].

En 1995, B. Poumellec et al procèdent à l'inspection de l'état de surface de lames de préforme germanosilicate dans lesquelles des réseaux ont été inscrits [25]. La méthode utilisée pour réaliser ces examens est la méthode de microscopie interférométrique à balayage de phase décrite dans le chapitre II. Compte-tenu de la résolution spatiale latérale de l'ordre du micron de ce moyen d'analyse, le pas des réseaux Λ était fixé dans ces expériences à quelques microns. B. Poumellec et al montrent ainsi que l'inscription de réseaux dans des lames de préformes germanosilicates se traduit par une corrugation de périodicité Λ enterrée au fond d'une vallée [25].

En 1996, B. Poumellec et al proposent un modèle de densification photoélastique dans lequel le changement de polarisabilité du milieu résultant des déformations est pris en compte via l'effet photoélastique [10]. Le modèle permet de calculer les composantes $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ du tenseur des déformations dans le cas particulier où l'on suppose que l'insolation lumineuse se fait par tout ou rien : la distribution d'intensité lumineuse le long du vecteur d'onde du réseau n'est pas sinusoidale mais présente la forme d'un créneau. La figure observée résulte de la superposition linéaire de deux déformations. Une déformation permanente (la densification) est créée dans les zones insolées

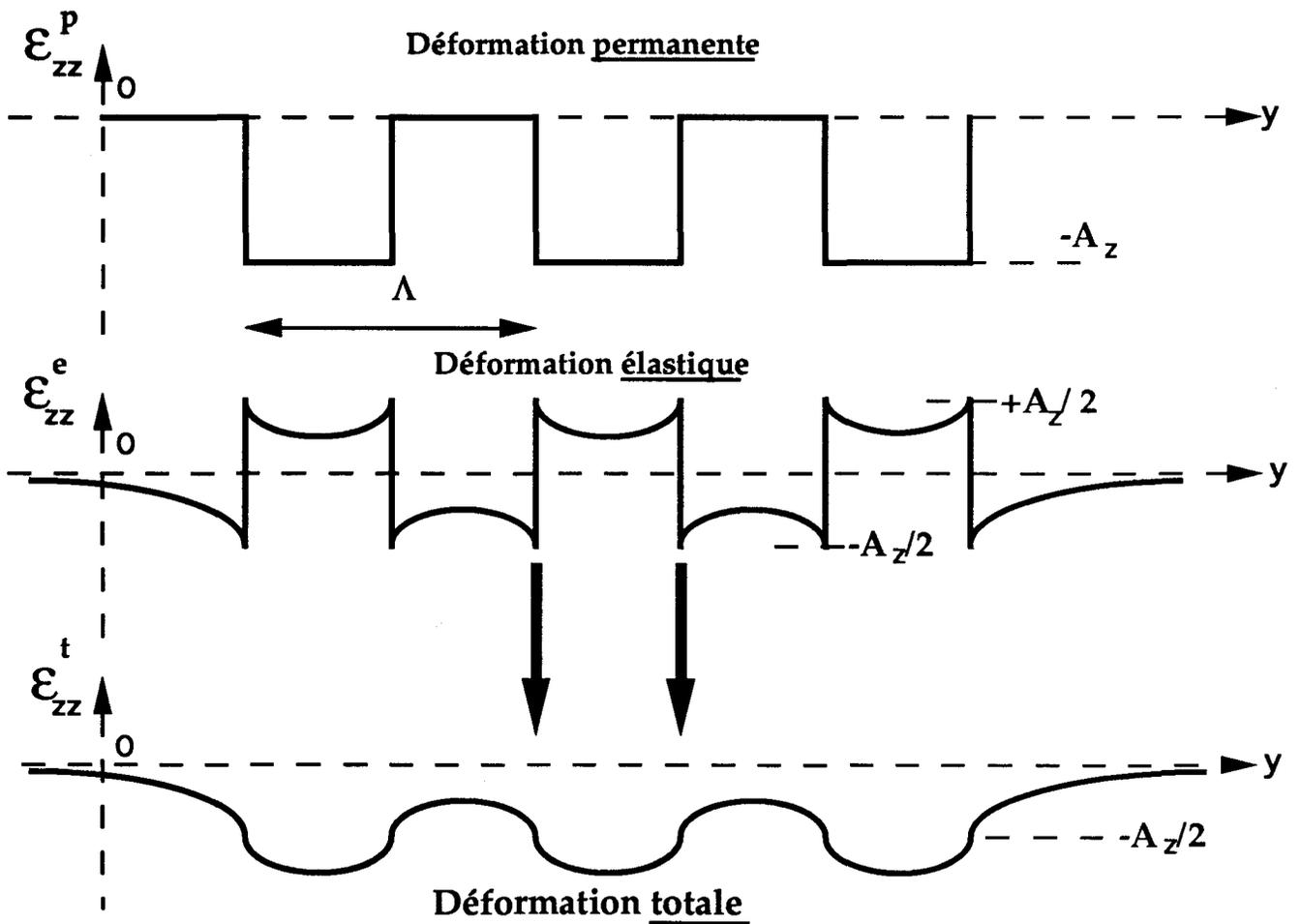
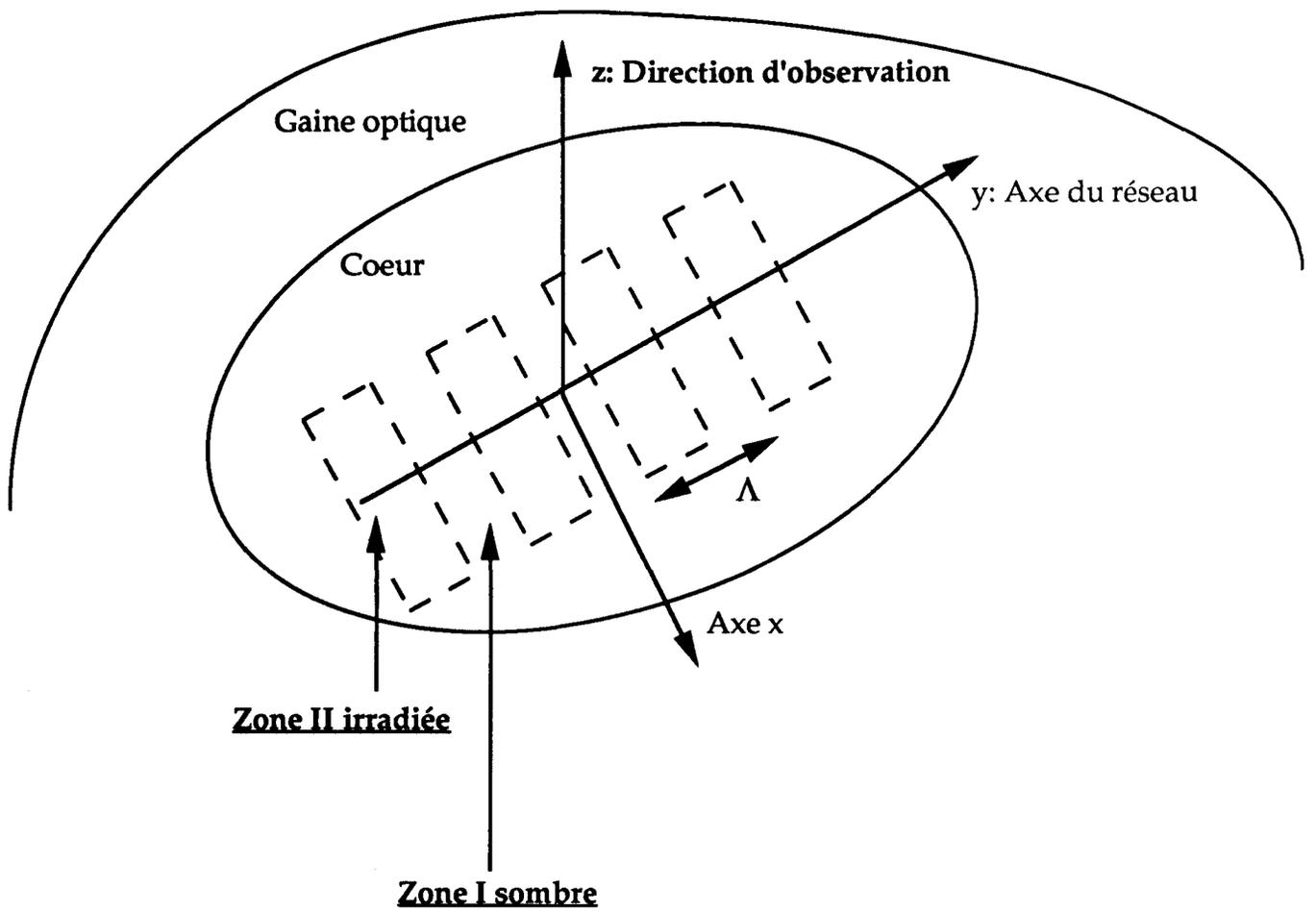


Figure V-1: Représentation de la modélisation des déformations

(notées II sur la figure V-1), la réaction élastique du milieu à cette densification se manifeste par une déformation élastique des zones I et II (zone non insolée = zone I). Le haut de la figure V-1 représente un plan de coupe d'un coeur de préforme dans lequel un réseau est inscrit. L'axe \vec{Oy} désigne la direction du vecteur d'onde du réseau, l'axe \vec{Oz} l'axe de la préforme (direction moyenne du faisceau UV incident) et l'axe \vec{Ox} l'axe parallèle aux traits. L'origine des axes est choisie au centre de la lame de préforme au milieu d'une frange sombre du réseau. Le bas de la figure représente la distribution des éléments permanents ε_{zz}^p et élastique ε_{zz}^e de la composante ε_s du tenseur des déformations supposé homogène dans le volume insolé de la lame ($\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{zz}^p + \varepsilon_{zz}^e$). L'évolution de ces éléments le long de \vec{Oy} résulte de celle du déplacement associé. Au déplacement permanent U_z^p qui se produit les zones insolées se superposent des déplacements élastiques U_z^e (extension dans les zones sombres compression dans les zones brillantes). La somme des déplacements est continue. Les points importants qui se déduisent de ce modèle sont les suivants :

1) le déplacement total U_z dans la direction z est égal à $-A_z z/2$ en un point de cote z ($U_z = U_z^e + U_z^p$, $\varepsilon_{zz} = \partial U_z / \partial z$; il n'est nul qu'au milieu de la lame. Cette propriété suppose implicitement que la densification est homogène en tout point de l'épaisseur du matériau ce qui implique que l'énergie lumineuse consommée par la densification est constante et que par conséquent l'atténuation du faisceau ultraviolet à la traversée de lame est négligeable

2) la profondeur de la modulation dépend de l'amplitude de la compaction et des propriétés élastiques du verre. Si la portée des propriétés élastiques est grande devant le pas du réseau, l'amplitude de la corrugation reste faible devant la profondeur de la vallée (milieu rigide), alors que si le milieu est mou, l'amplitude de la corrugation est voisine de la profondeur moyenne d de la vallée $d = A_z e/4$ (où e désigne l'épaisseur de la lame).

Le calcul de la composante ε_{xx}^e est analogue à celui de ε_{zz}^e si l'on suppose que la hauteur des traits (dans la direction \vec{Ox}) est suffisamment grande pour que l'on puisse négliger la réaction élastique de la région du coeur de la préforme située en dehors du spot de focalisation du faisceau ultraviolet. Le modèle suppose à priori que le mécanisme de densification n'est pas isotrope. L'anisotropie de la densification pourrait résulter d'une sensibilité à l'état de polarisation linéaire qui dans nos expériences est portée par la direction \vec{Ox} . L'amplitude ε_{xx}^e est égale à $A_x/2$ (respectivement $-A_x/2$) sur les franges brillantes (respectivement sombres). B. Poumellec et al ont montré que dans la direction y , toutes les régions sont en

extension si bien que $\varepsilon_{yy}^e = A_y/2$ [10]. Les composantes du tenseur des déformations (diagonal en raison de la symétrie supposée dans le modèle) se déduisent des relations {V-5}.

$$\varepsilon_{ii}^{el} = \begin{cases} -\frac{A_x}{2} \\ \frac{A_y}{2} \\ -\frac{A_z}{2} \end{cases}, \varepsilon_{ii}^{pl} = 0 \quad \text{franges sombres} \quad \{V-5\}$$

$$\varepsilon_{ii}^{plI} = \begin{cases} \frac{A_x}{2} \\ \frac{A_y}{2} \\ -\frac{A_z}{2} \end{cases}, \varepsilon_{ii}^{plII} = \begin{cases} -A_x \\ -A_y \\ -A_z \end{cases} \quad \text{franges brillantes}$$

où $i = x, y, z$.

Le modèle suppose que seul l'effet photoélastique modifie la polarisabilité du milieu. L'effet photoélastique est par nature anisotrope si bien qu'il est nécessaire de préciser l'état de polarisation du faisceau laser de sonde utilisé pour mesurer les changements d'indice. Sous ces hypothèses, un calcul simple présenté dans [10] permet de montrer que le changement d'indice Δn_i associé à une direction de polarisation linéaire i se déduit de la relation approchée {V-6}.

$$\Delta n_i \approx -\frac{n^3}{2} \left[p_{11} \varepsilon_{ii}^e + p_{12} (\varepsilon_{jj}^e + \varepsilon_{kk}^e) \right] - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varepsilon_{ii}^p + \varepsilon_{jj}^p + \varepsilon_{kk}^p) \quad \{V-6\}$$

$j \neq i \neq k$.

Le premier terme de la relation {V-6} correspond à la contribution photoélastique à la variation photoinduite d'indice alors que le second terme indépendant de la direction i représente l'effet de la densification, p_{11} et p_{12} représentent les constantes photoélastiques du matériau constituant le coeur de la préforme. Le modèle suppose que les constantes photoélastiques sont indépendantes du point considéré dans la lame et qu'en particulier elles ne sont pas modifiées par l'insolation. Cette dernière hypothèse pourrait être levée simplement au prix cependant d'une plus grande complexité analytique. L'amplitude de modulation d'indice est définie par la relation

$$\Delta n_i^{\text{mod}} = \frac{1}{2} \left\{ \Delta n_i^{\text{mod II}} - \Delta n_i^{\text{mod I}} \right\} \quad \{\text{V-7-a}\}$$

Dans le cas particulier où le faisceau d'analyse est polarisé linéairement selon \vec{Ox}

$$\Delta n_x^{\text{mod}} \approx \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{12n} \left\{ A_x + A_y + A_z \right\} - \frac{n^3}{4} \left\{ p_{11} A_x + p_{12} A_z \right\} \quad \{\text{V-7-b}\}$$

Une simplification supplémentaire peut être apportée en supposant que la densification est isotrope

$$A_x = A_y = A_z = A \quad \{\text{V-8}\}$$

Dans cette hypothèse, il est possible de calculer l'amplitude de la modulation d'indice Δn_x à partir de la mesure de la profondeur moyenne de la vallée d et de celle de l'épaisseur e_p de la préforme

$$A = \frac{4d}{e_p} \quad \{\text{V-9}\}$$

$$\Delta n_x \approx \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n} A - \frac{n^3}{4} A \left\{ p_{11} + p_{12} \right\} \approx (0.8 - 0.3)A \quad \{\text{V-7-c}\}$$

Soit :

$$\Delta n_x \approx \frac{2d}{e_p} \quad \{\text{V-7-d}\}$$

La relation {V-7-c} a été établie en utilisant les valeurs numériques caractéristiques d'un verre de silice pure soient: $n \approx 1.46$, $p_{11} \approx 0.12$, $p_{12} \approx 0.27$. La relation {V-7-c} montre que la contribution photoélastique diminue de 38 % environ l'amplitude de la modulation d'indice qui résulte de la seule densification.

Dans la suite, du mémoire, nous montrons que l'inscription de réseaux dans des verres aluminosilicates s'accompagnent d'une modification de l'état de surface du verre. Nous utilisons la relation {V-7-d} pour calculer la modulation d'indice associée à ces modifications.

Un premier essai de généralisation du modèle de densification photoélastique a été effectué par B. Poumellec [26] pour rendre compte de la modulation d'indice et du changement d'indice moyen qui résultent de l'inscription d'un réseau dans le coeur de la fibre. Les caractéristiques géométriques et mécaniques des fibres introduisent deux complications supplémentaires par rapport au modèle établi pour un matériau massif:

i) Il est nécessaire de considérer la réaction des gaines optique et mécanique qui s'oppose à l'établissement d'une déformation élastique au sein du coeur de la fibre.

ii) La symétrie cylindrique de la fibre nécessite d'utiliser un système tournant de coordonnées moins commode que le système cartésien pour prendre en compte l'état de polarisation du faisceau sonde qui se propage le long de \vec{Oz} dans le coeur de la fibre.

En supposant que la polarisation du faisceau sonde est naturelle et en supposant qu'une traction exercée sur la fibre le long de \vec{Oz} ralentit la densification le long de \vec{Oz} , B. Poumellec a montré que ce ralentissement de densification peut affecter beaucoup plus faiblement la variation d'indice moyen que celle de la modulation d'indice. Ce résultat n'est que préliminaire, il montre cependant que le modèle de densification photoélastique constitue une piste sérieuse pour expliquer les résultats des expériences présentées dans le chapitre IV.

V-C: UTILISATION DE LA RELATION DE KRAMERS-KRONIG POUR DETERMINER LA CONTRIBUTION DES CENTRES COLORES AUX AMPLITUDES DE MODULATION D'INDICE CREEES DANS LES FIBRES OU VERRES DOPES

V-C-1 : Objectifs de l'étude et méthodologie

Dans le chapitre III de ce mémoire, nous avons étudié les dynamiques de croissance de réseaux de Bragg inscrits dans différents types de fibres. L'étude de la contribution des centres colorés aux amplitudes de modulation d'indice créées lors de l'inscription des réseaux nécessite de disposer des évolutions des spectres d'absorption en cours d'insolation afin d'être en mesure de déterminer les changements d'absorption que nous désignons sous le vocable général de spectres d'excès de pertes (même si l'insolation augmente la transmission de la fibre).

Dans la première partie de ce paragraphe nous nous proposons donc de présenter la dynamique de formation des spectres de pertes en excès créées dans les verres et fibres aluminosilicates ou fluorozirconates dopés par des ions de terre rare ou dans des fibres germanosilicates. La région spectrale analysée

{200 nm-1400 nm} a été fixée en fonction des caractéristiques des moyens spectroscopiques disponibles au laboratoire. Dans ces expériences, les échantillons ont été insolés par un rayonnement lumineux présentant des caractéristiques analogues à celles du rayonnement utilisé pour inscrire des réseaux, à l'exception toutefois de l'irradiance qui, dans ces expériences, est uniforme (pas de frange). Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie utilisés pour procéder à l'enregistrement des spectres sont décrits dans le paragraphe II-E-1 du chapitre II. L'évolution spontanée de ces spectres après l'arrêt de l'insolation a également été enregistrée car elle permet d'expliquer l'origine des réseaux transitoires observés sous certaines conditions expérimentales.

Une des motivations de la recherche d'une photosensibilité de verres fluorozirconates dopés par des ions de terre rare réside dans le fait que la concentration en ions peut être contrôlée. Cette propriété ouvre la perspective de pouvoir ajuster simplement la photosensibilité du verre en modifiant la concentration des dopants. Ainsi, nous avons établi dans le chapitre III (voir tableau III-5) que la photosensibilité de fibres en ZBLALi dopées par des ions cérium augmente quadratiquement avec la concentration en dopant. Nous avons de ce fait comparé les spectres d'excès de pertes enregistrés dans des verres en ZBLALi dopés par différentes concentrations d'ions de terre rare. Nous avons montré dans le chapitre III que la photosensibilité des fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare est considérablement augmentée lorsque le cœur de la fibre est chargée par de l'hydrogène moléculaire. L'influence de l'hydrogénation sur les spectres d'excès de pertes créés dans ces fibres a donc été étudiée.

Nous avons établi expérimentalement dans le chapitre IV que la croissance des réseaux de type I dans une fibre fortement dopée à l'oxyde de germanium se trouve réduite lorsque la fibre insolée est placée sous traction. La croissance des réseaux de type IIA s'avère par contre accélérée par la mise sous traction. La formation de ces deux types de réseau a été interprétée dans le chapitre IV comme le résultat d'une compétition entre deux réactions photochimiques conduisant pour l'une à une augmentation d'indice (le type I) et pour l'autre à une diminution d'indice (le type IIA). En admettant la validité de ce schéma, nous avons formulé différentes hypothèses dans le chapitre IV. Le fait de placer la fibre sous traction peut :

- diminuer le rendement ou la cinétique de la réaction 1
- accélérer la réaction 2
- provoquer simultanément les deux effets.

Si l'on admet que la formation de centres colorés contribue à la photosensibilité de type I et que celle-ci est ralentie par la traction, les dynamiques de formation

des spectres d'excès de pertes peuvent se trouver modifiées par la mise sous traction. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les spectres d'excès de pertes induits dans le domaine visible par insolation de fibres placées ou non sous traction.

L'utilisation de la relation de Kramers-Kronig pour déterminer la part de la modulation d'indice qui peut être attribuée aux spectres d'excès de pertes nécessite des expériences de longue durée. Cette contrainte ne réside pas uniquement dans le fait que le domaine spectral analysé doit être aussi étendu que possible. En effet, en raison de la localité du modèle des centres colorés, son utilisation idéale requiert, au cours de l'inscription du réseau, la mesure de spectres d'excès de pertes à chaque instant et en chaque point de la fibre avec une résolution spatiale adaptée au pas des réseaux. Imaginons un instant que la résolution spatiale et la dynamique des moyens de spectroscopie affectés à cette tâche soit suffisante. La relation V-3 permet de déterminer à chaque instant t la forme vraie le long de l'axe de la fibre de la modification d'indice $\Delta n(z,t)$ qui résulte des changements photoinduits de spectre d'absorption. La variation d'indice moyen, les amplitudes des modulations d'indice de réfraction dans les différents ordres s'obtiennent alors comme les différents termes de la décomposition de $\Delta n(z,t)$ en série de Fourier. En réalité, toutes les étapes de cette procédure ne peuvent pas être suivies puisque les spectres d'excès de pertes sont relevés en insolant des échantillons de dimensions très supérieures à celle du pas des réseaux.

Dans la seconde partie de ce paragraphe, nous proposons donc une méthode de mise en oeuvre simple du modèle des centres colorés qui s'affranchit en partie de ces inconvénients. La méthode nécessite simplement de disposer de dynamiques de spectres d'excès de pertes enregistrés à des fluences convenables choisies.

V-C-2: Dynamiques de formation de spectres d'excès de pertes dans des fibres ou verres dopés. Etude de ces dynamiques en fonction de différents paramètres.

V-C-2-a: Etude de l'effet d'une insolation ultraviolette sur la transparence entre 200 nm et 800 nm de verres et fibres fluorozirconates dopés par des ions cérium - Dynamiques d'excès de pertes et influence de la concentration des dopants.

La figure V-2-a représente l'évolution du coefficient d'absorption du coeur d'une fibre en ZBLALi dopée par des ions de cérium, au cours de son insolation transverse par un spot ultraviolet d'irradiance uniforme ($F_p = 235 \text{ mJ/cm}^2$).

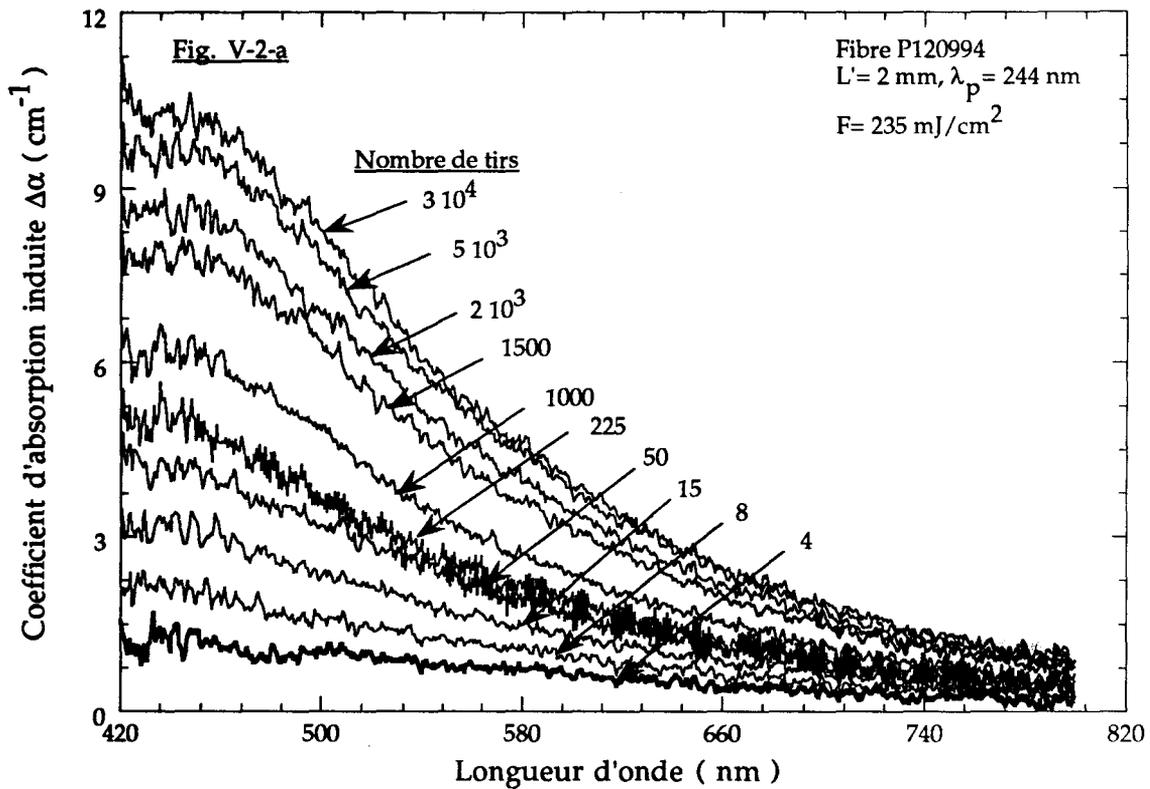


Figure V-5-a : Evolution au cours des tirs de l'absorption induite dans la fibre P120994 dopée par 1% en poids en ions cérium

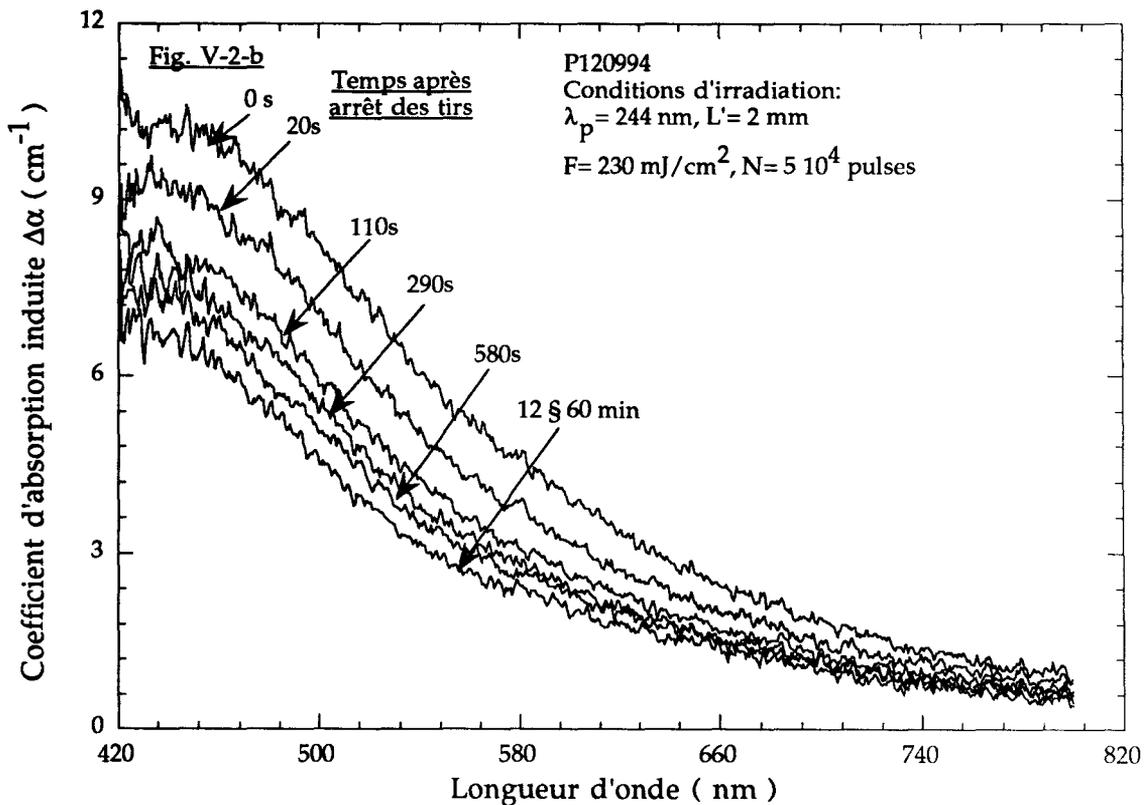


Figure V-b : Evolution après l'arrêt des tirs du coefficient d'absorption induite dans la fibre P120994 dopée par 1% en poids en ions cérium

La fibre de référence P120994 est dopée par 1% en poids de cérium. La zone spectrale analysée au moyen du système OMA s'étend de 420 nm à 800 nm. Les spectres sont enregistrés après occultation du faisceau issu du laser de pompe une seconde environ après l'impact d'une impulsion ultraviolette sur la fibre de façon à s'affranchir de signaux parasites éventuels provoqués par la fluorescence ou la diffusion de la fibre. L'évolution de la variation d'absorption induite $\Delta\alpha(\lambda, N)$ en fonction du nombre de tirs N s'avère indépendante de la longueur d'onde. Quelle que soit λ au début de l'insolation $\Delta\alpha(\lambda)$ croît de façon monotone avec N . Un début de saturation du spectre d'excès de pertes apparaît à partir de 5000 impulsions. $\Delta\alpha(\lambda)$ atteint une valeur maximale vers 30000 impulsions, puis n'évolue plus à notre sensibilité de mesure près ($\delta(\Delta\alpha) \approx \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à la fin de l'insolation ($N = 50000$ tirs). L'arrêt de l'insolation se traduit par une chute rapide de l'intensité du spectre de pertes en excès. Cette guérison spontanée du photochromisme est illustrée sur la figure V-2-b. Douze minutes environ après l'arrêt des tirs, le spectre d'excès de pertes devient stationnaire.

Des expériences analogues à celles que nous venons de décrire ont été effectuées en analysant une zone spectrale située entre 200 nm et 400 nm. Les échantillons insolés étaient constitués par des lames à faces parallèles d'épaisseur $\approx 100 \mu\text{m}$ en verres ZBLAN ou ZBLALi dopés par respectivement 1% et 0,6% en poids par des ions Ce^{3+} . Les lames étaient insolées par une radiation de longueur d'onde 246 nm issue d'un laser fonctionnant en régime pulsé. La fluence par tir était égale à $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. La sensibilité de notre système de mesure s'est révélée trop faible pour que nous puissions mettre en évidence une modification significative du coefficient d'absorption au cours de l'insolation et ceci bien que le nombre de tirs incidents sur les lames en ZBLAN et ZBLALi ait été porté à respectivement 3×10^5 et $1,5 \times 10^5$.

La sensibilité du système de mesure de variation de coefficient d'absorption est estimée à 10 cm^{-1} dans les conditions de cette expérience.

Les spectres présentés dans la figure V-2-a ont été enregistrés en insolant une fibre en ZBLALi dopée par 1% d'ions cérium. Des évolutions en fonction du nombre de tirs analogues à celle représentées sur cette figure ont été observées lors d'insolation de fibres en ZBLALi plus fortement dopées par des ions de cérium : dans le domaine de concentration étudié ($1\% < [\text{Ce}^{3+}] < 4,2\%$), le spectre d'excès de pertes devient stationnaire après insolation par quelques milliers de tirs. Nous montrons dans le paragraphe V-C-3 que le niveau de saturation dépend de la fluence par tir mais qu'il se sature à son tour en fonction de la fluence par tir lorsque cette dernière devient supérieure à $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. La figure V-3 représente les spectres obtenus à saturation au cours de l'insolation

N° Courbe	Référence de la fibre	[Ce ³⁺] % wt	λ_p (nm)	Fluence (mJ/cm ²)	Nombre de tirs (x 10 ⁴)	$\Delta\alpha_{max}$ (cm ⁻¹)
A	P140494	0	248	500	3	0.85
B	P120994	1	244	235	5	10
C	BT170294	2	248	210	3	8.5
D	P210494	4.2	244	350	5	8.5

Tableau V-1 : Conditions d'insolations des fibres ZBLALi. La concentration en ions cérium constitue le paramètre de l'étude

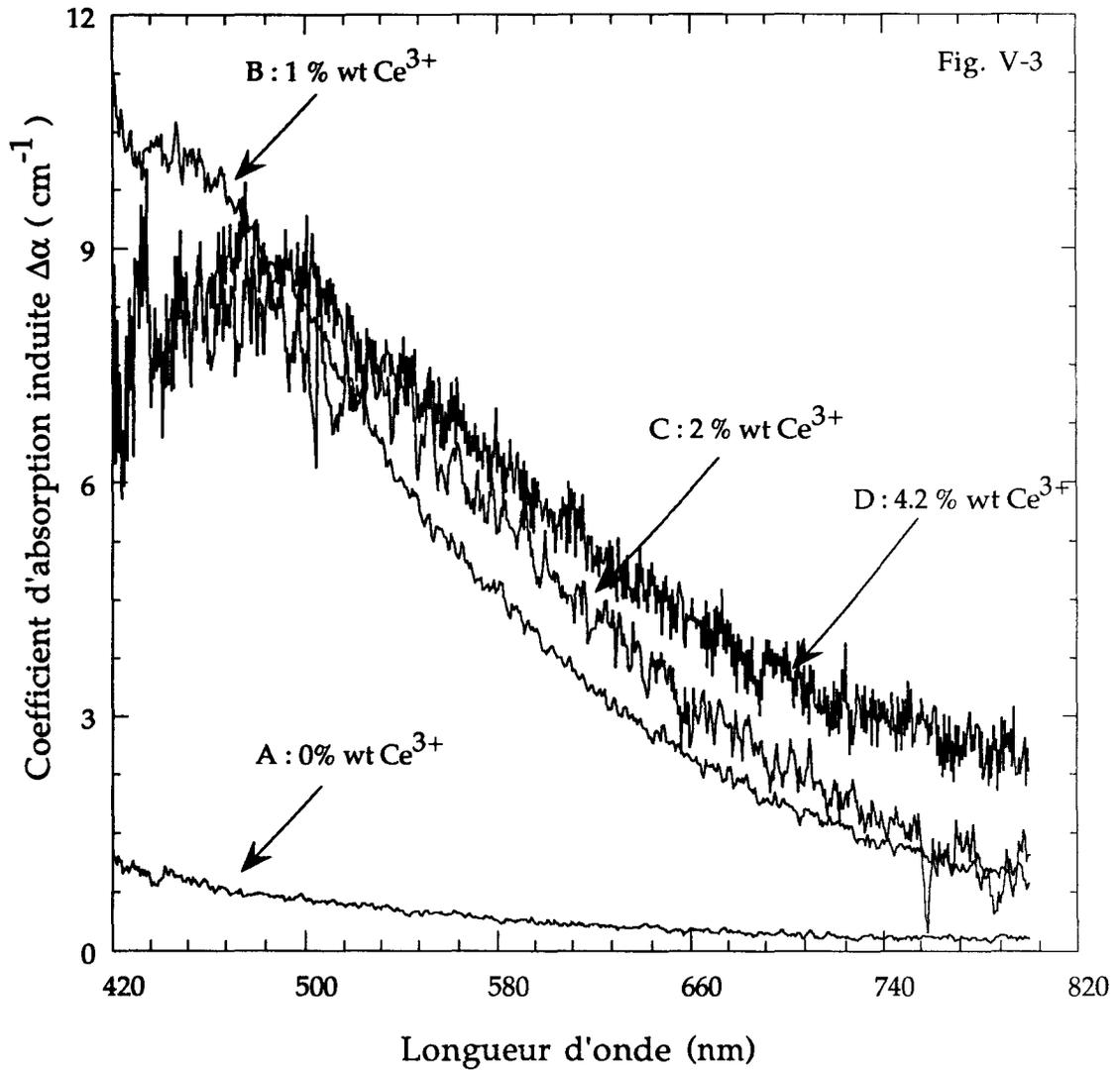


Figure V-3 : Spectres d'absorption induite à saturation dans des fibres ZBLAl.
La concentration en ions cérium constitue la paramètre de l'étude

des fibres en ZBLALi dopées par respectivement 0% (fibre A), 1% (fibre B), 2% (fibre C), 4,2% (fibre D) en poids d'ions cérium. Les conditions expérimentales précises dans lesquelles ces spectres ont été enregistrés sont rassemblées dans le tableau V-1. L'examen de la figure V-3 permet de formuler les remarques suivantes. L'insolation transverse de la fibre non dopée par des ions de cérium induit la formation d'un spectre d'excès de pertes dont l'intensité se situe en limite de précision de notre système de mesure ($\delta(\Delta\alpha) \approx 1 \text{ cm}^{-1}$). L'ordre de grandeur du maximum des variations photoinduites du coefficient d'absorption $\Delta\alpha_{\text{max}}$ ne dépend pas à notre précision de mesure près de la concentration en ions de cérium contenus dans le coeur de la fibre* ($1\% < [\text{Ce}^{3+}] < 4.2\%$) ($\Delta\alpha_{\text{max}} \approx 9 \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{sonde}} = 450 \text{ nm}$). Une légère dépendance de la forme des spectres d'excès de pertes est mise en évidence en fonction de $[\text{Ce}^{3+}]$. Dans les fibres fortement dopées ($[\text{Ce}^{3+}] > 2\%$), il apparaît que $\Delta\alpha$ est maximum pour une longueur située vers 480 nm. Après l'arrêt des tirs l'évolution spontanée des spectres d'excès de pertes induits dans les fibres C et D est analogue à celle représentée sur la figure V-2-b pour la fibre A. Une tentative d'attribution des spectres d'excès de pertes est présentée dans l'annexe D.

V-C-2-b : Etude des dynamiques d'évolution de l'absorption induite dans des fibres et préformes aluminosilicates dopées par des ions de cérium. Le chargement en hydrogène de l'échantillon constitue le paramètre de l'étude.

Dans ce paragraphe, nous présentons les spectres d'excès de pertes créés en insolant des fibres ou des préformes aluminosilicates dopées par des ions de cérium par un spot d'éclairement uniforme. Les résultats d'une expérience analogue réalisée en insolant une fibre aluminosilicate dopée par des ions de terbium sont présentés dans l'annexe A sous forme d'un article accepté pour publication par la revue Optics Communications.

Les figures V-4 représentent des spectres d'excès de pertes obtenus dans la région spectrale {220 nm-375 nm} au cours de l'insolation d'une lame de préforme FPA541Ce (fig. V-4-a) ou obtenus dans la région spectrale {460 nm-750 nm} en insolant une fibre FPA527Ce (fig. V-4-b). Les spectres ont été enregistrés à l'aide du système OMA après occultation du faisceau pompe environ une seconde après l'impact d'une impulsion lumineuse de façon à minimiser l'influence des signaux parasites éventuels provenant de la fluorescence ou de la diffusion des

* Comme, il apparaît dans le tableau V.1, la longueur d'onde du laser de pompe n'a pas été maintenue constante lors de l'insolation des différentes fibres. Compte tenu de la faiblesse du domaine spectral exploré, nous admettons que ces variations n'ont que peu d'influence sur l'ordre de grandeur de $\Delta\alpha$.

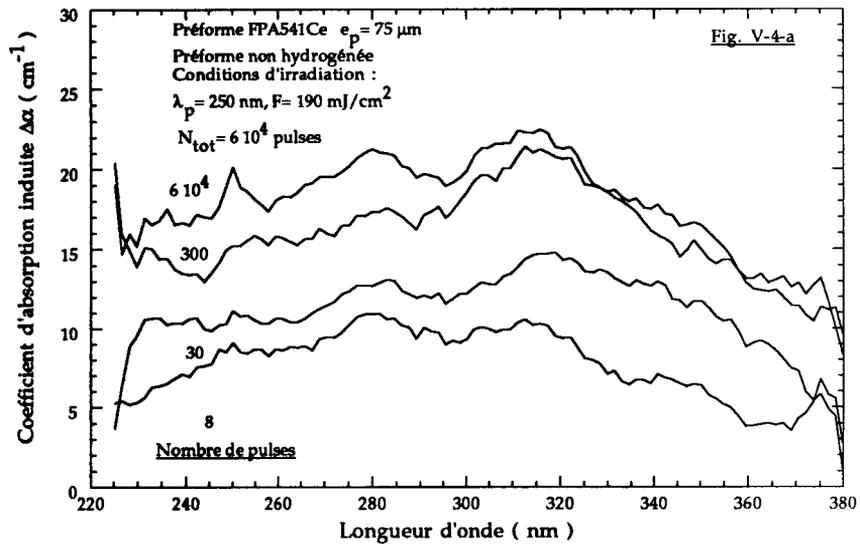


Figure V-4-a : Evolution de l'absorption induite dans la préforme FPA541Ce non hydrogénée

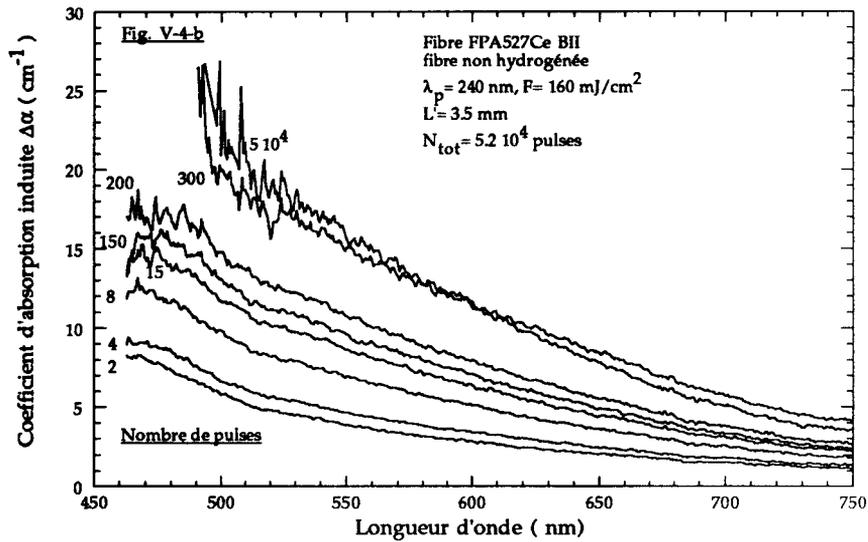


Figure V-4-b : Evolution du coefficient d'absorption induite dans la fibre FPA527Ce non hydrogénée

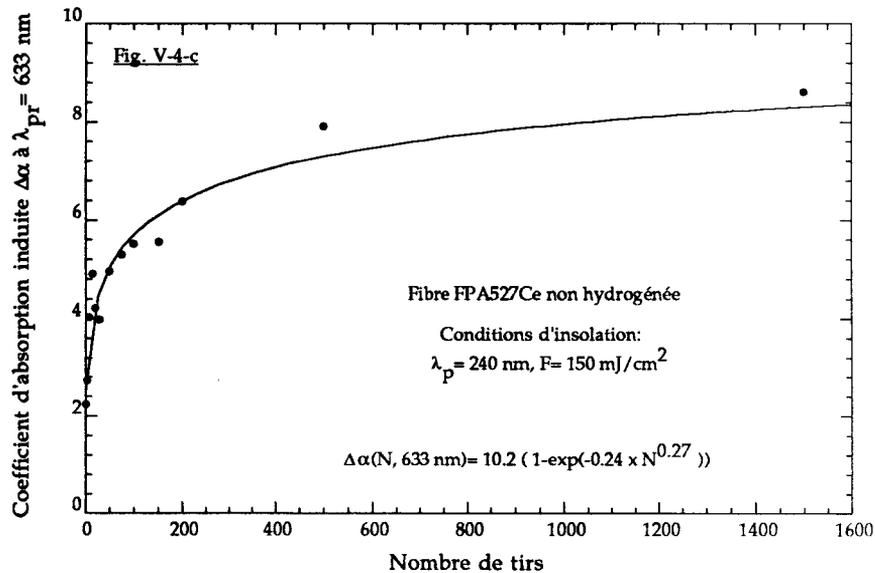


Figure V-4-c : Evolution du coefficient d'absorption induite mesuré à $\lambda = 633 \text{ nm}$ en fonction du nombre de tirs incident sur la fibre

échantillons. Le nombre d'impulsions lumineuses ayant servi à insoler les verres constitue le paramètre des différents réseaux d'abaques. Dans ces expériences, le coeur de la lame de préforme d'épaisseur $75 \mu\text{m}$ a été insolé par une radiation de longueur d'onde 250 nm (fluence par pulse $F_p = 190 \text{ mJ/cm}^2$) alors qu'une portion de fibre longue de 3 mm a été insolée latéralement par une radiation de longueur d'onde 240 nm (fluence par pulse $F_p = 160 \text{ mJ/cm}^2$). Ce choix de longueur d'onde de pompe λ_p peut paraître curieux puisqu'il ne correspond pas à l'optimum de photosensibilité des fibres aluminosilicates non hydrogénées (par exemple $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 1.5 \times 10^{-4}$ lorsque $\lambda_p = 250 \text{ nm}$ et $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max}} = 3.7 \times 10^{-4}$ lorsque $\lambda_p = 265 \text{ nm}$). Il correspond par contre à des radiations de pompe de longueur d'onde convenable pour obtenir une grande photosensibilité dans les fibres hydrogénées. Nous avons donc décidé dans toutes nos expériences de fixer la longueur d'onde du laser de pompe dans la région spectrale (240 nm - 250 nm) afin de faciliter la comparaison entre les spectres d'excès de pertes enregistrés dans les matériaux hydrogénés ou non hydrogénés. Il faut par ailleurs noter que des spectres d'excès de pertes obtenus en insolant des fibres alumino-phosphosilicate dopées par du cérium au moyen d'une radiation de longueur d'onde 266 nm sont présentés dans la référence [27]. Les préformes étudiées dans cette référence sont dopées avec une concentration au cérium égale à $\approx 0.6\%$ poids et sont irradiées par des impulsions lumineuses avec une fluence par pulse égale à 100 mJ/cm^2 . Les ordres de grandeurs ($\Delta\alpha(\lambda=633 \text{ nm}) \approx 2.3 \text{ cm}^{-1}$) des variations d'absorption mesurées dans cette étude sont comparables aux nôtres. Ce résultat indique que, contrairement à la photosensibilité de la fibre non hydrogénée, l'absorption induite $\Delta\alpha(\lambda=633 \text{ nm})$ évolue peu lorsque la longueur d'onde de la radiation de pompe passe de 240 nm à 266 nm .

Il apparaît à l'examen des figures V-4 que l'insolation des échantillons se traduit par la formation d'un spectre d'excès de perte dans tout le domaine spectral étudié. La variation d'absorption $\Delta\alpha(\lambda, N)$ induite à la longueur d'onde λ sous l'effet d'une insolation par N tirs croît de façon monotone en fonction de N ($N \leq 1000$ impulsions) puis se sature. Ce comportement est observé dans toute la gamme spectrale explorée. A titre d'illustration, la figure V-4-c représente l'évolution de $\Delta\alpha(\lambda=633 \text{ nm}, N)$ en fonction de N . Sur cette figure les disques noirs correspondent aux points expérimentaux, la courbe en trait plein à un ajustement de ces points selon la relation {V-10} par une méthode de moindres carrés non linéaires.

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{sat}}\{1 - \exp(-\beta \cdot N^\gamma)\} \quad \{\text{V-10}\}$$

Les valeurs des paramètres α_{sat} , β , γ qui correspondent à cet ajustement sont respectivement égaux à $\alpha_{\text{sat}} = 10.2 \pm 1.9$, $\beta = 0.24 \pm 0.03$, $\gamma = 0.27 \pm 0.05$.

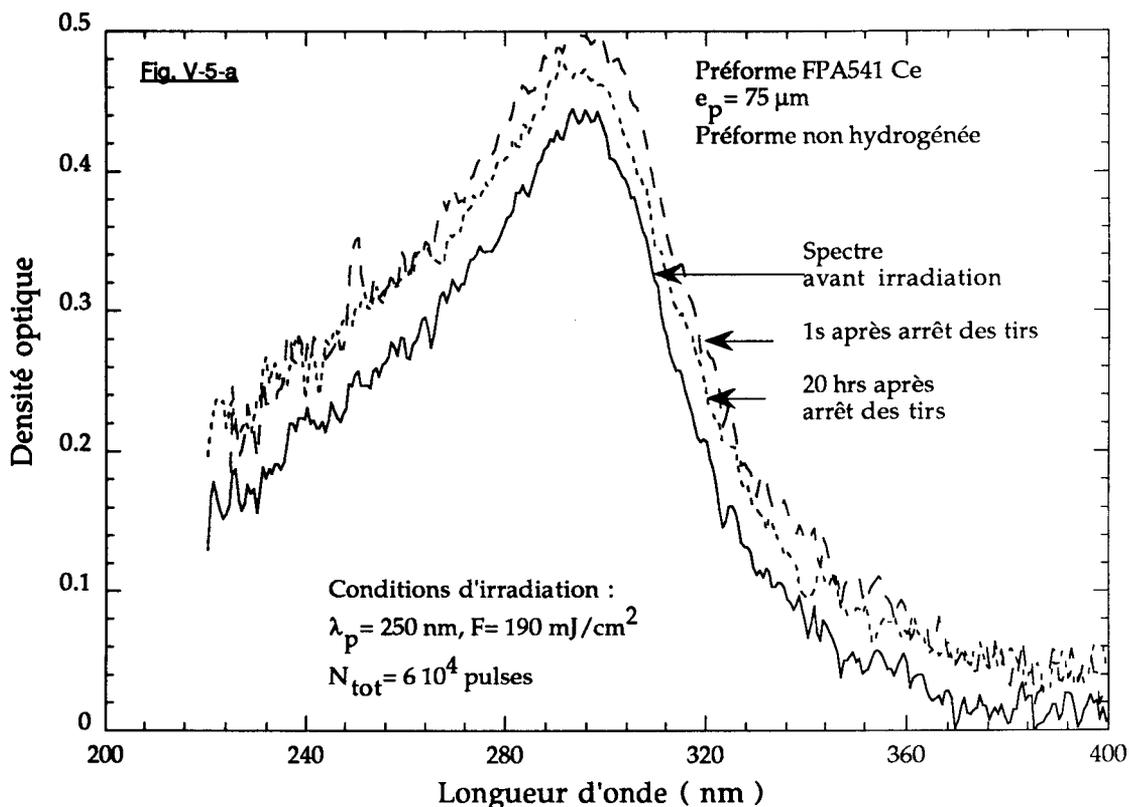


Figure V-5-a : Evolution du coefficient d'absorption dans la préforme FPA541Ce non hydrogénée après l'arrêt des tirs

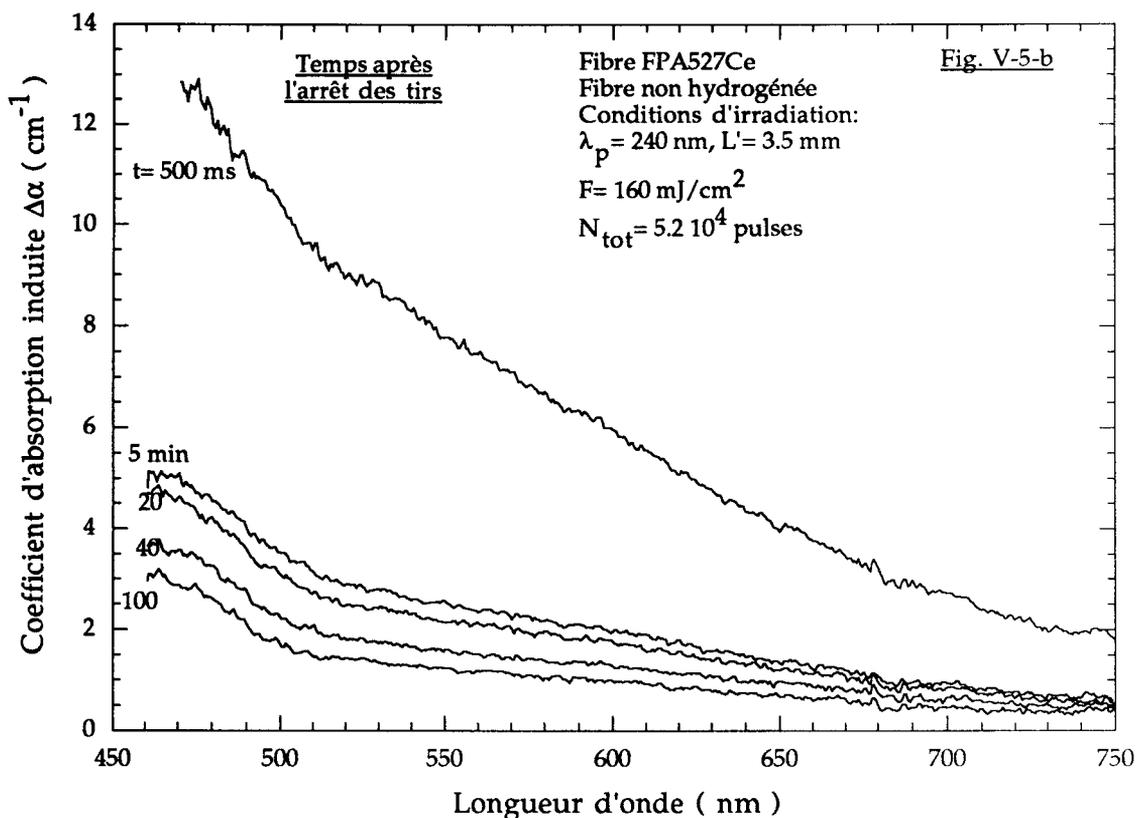


Figure V-5-b : Evolution du coefficient d'absorption induite dans la fibre FPA527Ce non hydrogénée après l'arrêt des tirs

Les évolutions spontanées des spectres d'excès de pertes enregistrés dans la fibre ou des spectres de densité optique du coeur de la lame de préforme sont présentées sur les figures V-5. La durée séparant la fin de l'insolation de l'instant où ces spectres ont été enregistrés constitue le paramètre des réseaux d'abaques. La figure V-5-a montre que les pertes créées par l'insolation de la préforme se guérissent spontanément. Cette guérison n'est toutefois pas uniforme dans tout le domaine spectral exploré puisqu'aucune variation sensible de densité optique n'est mise en évidence pour des longueurs d'onde inférieures à 270 nm. Une étude analogue effectuée en considérant des intervalles de temps plus longs est présentée dans la référence [27]. Comme il apparaît sur la figure V-5-b, la guérison spontanée des pertes en excès créées dans la fibre est uniforme dans le domaine spectral {460 nm-750 nm}. Elle montre toutefois une tendance à saturation après un laps de temps égal à 5 minutes.

Des échantillons de fibres et de lames à faces parallèles découpées dans des préformes ont ensuite été placés dans l'enceinte contenant de l'hydrogène à une pression d'environ 110 atm. La durée du séjour a été fixée à plus de deux mois de façon à ce que le processus de diffusion de l'hydrogène dans le coeur des échantillons soit saturé (paragraphe II-D du chapitre II). Des expériences effectuées dans des conditions expérimentales analogues à celles présentées ci-dessus ont alors été réalisées afin de déterminer la dynamique de formation des spectres d'excès de pertes dans les échantillons hydrogénés.

Les spectres d'absorption induite dans la gamme spectrale {230 nm-400 nm} ont été enregistrés en insolvant le coeur de lames de préforme d'épaisseur 100 μm par une radiation de longueur d'onde 250 nm issue d'un laser fonctionnant en régime d'impulsions ($\tau = 20\text{ ns}$, $F_p = 220\text{ mJ/cm}^2$). Ces spectres sont représentés sur la figure V-6-a. La dynamique de croissance de l'absorption induite n'est pas uniforme dans toute la gamme spectrale analysée. Pour des longueurs d'onde supérieures à 310 nm $\Delta\alpha(\lambda > 310\text{ nm})$ augmente sous l'effet de l'insolation et se sature en quelques tirs. Le maximum d'absorption induite $\Delta\alpha \approx 10\text{ cm}^{-1}$ correspond à environ deux fois la précision de la mesure. Pour des longueurs d'onde inférieures à 310 nm $\Delta\alpha(\lambda < 310\text{ nm})$ commence par augmenter, se sature après 4 tirs, puis diminue et atteint une valeur stationnaire négative après 1500 tirs. Ce comportement dynamique s'avère donc différent de celui observé dans la même gamme spectrale correspondante lors des insolutions de la préforme non chargée en hydrogène. Les spectres d'absorption induite par insolation latérale de la fibre chargée en hydrogène sont représentés sur la figure V-6-b. Les conditions d'insolation sont regroupées dans la cartouche de cette figure (laser fonctionnant en régime d'impulsions à une longueur d'onde égale à 244 nm, fluence par impulsion égale à 150 mJ/cm^2). L'évolution de $\Delta\alpha$ est uniforme dans toute la

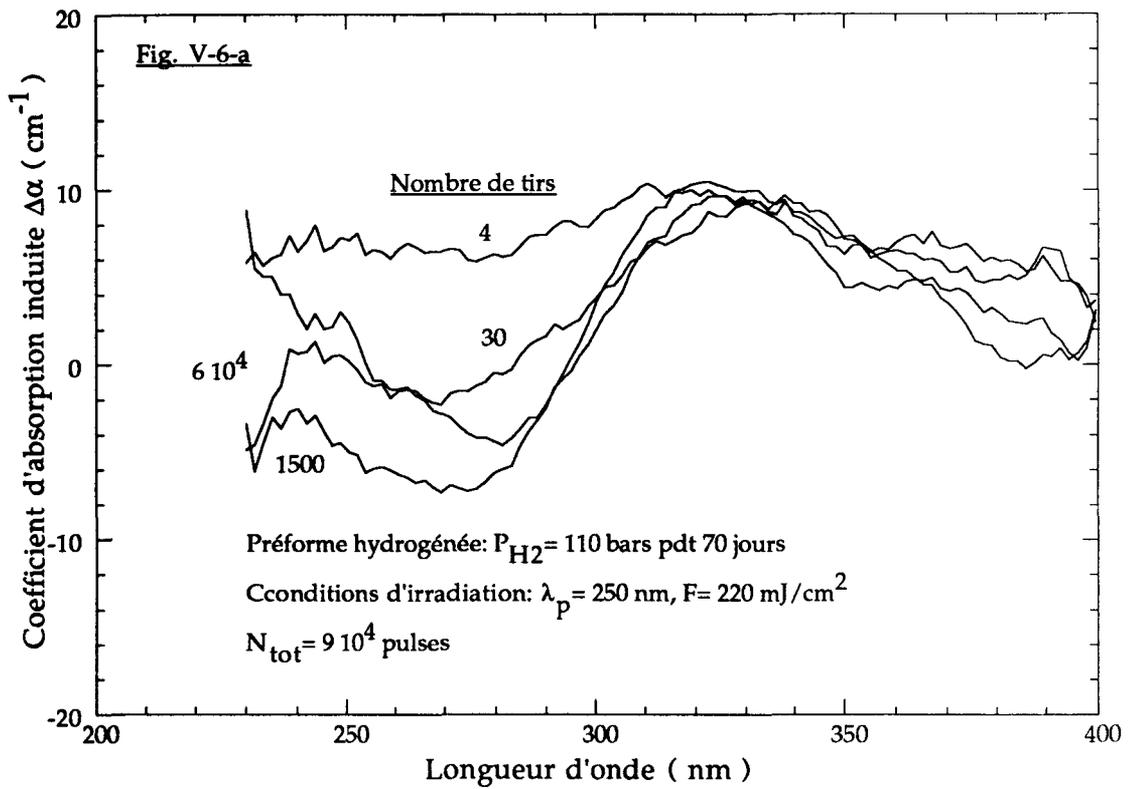


Figure V-6-a : Evolution du coefficient d'absorption induite dans la préforme FPA541Ce hydrogénée

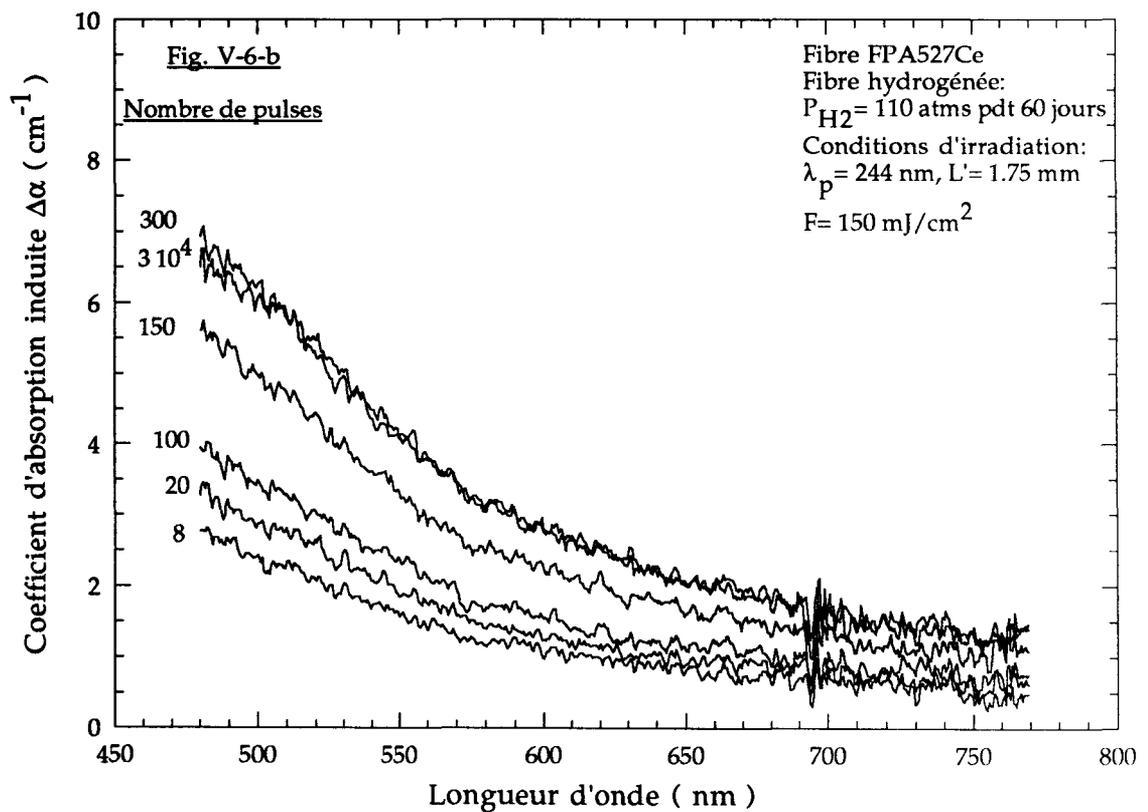


Figure V-6-b : Evolution du coefficient d'absorption induite dans la fibre FPA527Ce hydrogénée

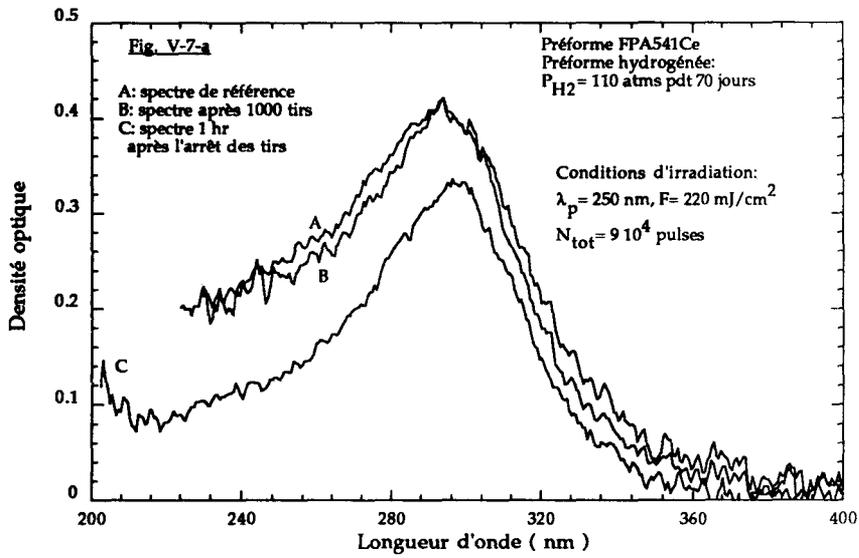


Figure V-7-a : Evolution de l'absorption induite dans la préforme FPA541Ce hydrogénée après l'arrêt des tirs

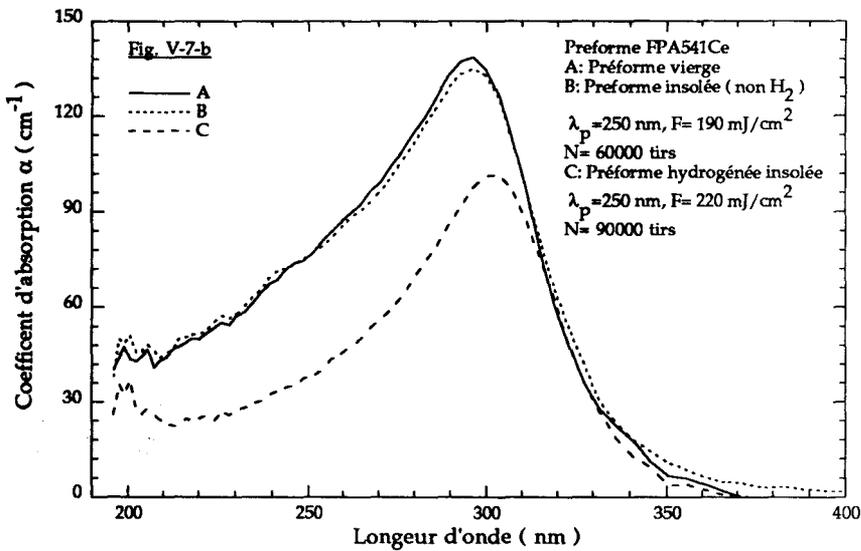


Figure V-7-b : Spectres d'absorption de préformes FPA541Ce. Le spectre A correspond à une préforme non insolée. Les spectres B et C ont été enregistrés respectivement dans les préformes non hydrogénée et hydrogénée 18 mois après l'insolation ultraviolette

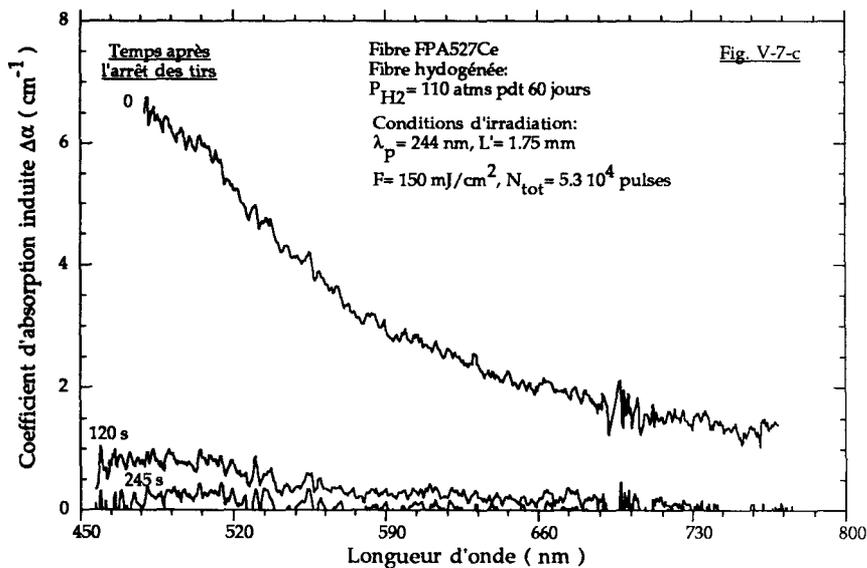


Figure V-7-c : Evolution de l'absorption induite dans la fibre FPA527Ce hydrogénée après l'arrêt des tirs

gamme spectrale explorée {460 nm-750 nm}. Au début de l'insolation $\Delta\alpha$ croît de façon monotone avec le nombre d'impulsions lumineuses incidentes sur la fibre, puis se sature après 300-1000 impulsions. Bien que les dynamiques d'évolution de $\Delta\alpha$ soient comparables dans les fibres chargées et non chargées en hydrogène, la valeur maximale de $\Delta\alpha$ relevée dans la fibre hydrogénée ($\Delta\alpha(\lambda=420 \text{ nm}) \approx 7 \text{ cm}^{-1}$) est significativement plus faible que celle obtenue dans la fibre non traitée ($\Delta\alpha(420 \text{ nm}) > 20 \text{ cm}^{-1}$).

La figure V-7-a représente l'évolution du spectre d'absorption de la lame de préforme après l'arrêt de l'insolation. Le spectre de référence est désigné par la lettre A. Le spectre désigné par la lettre B correspond au spectre enregistré 1 s après 1000 tirs. L'insolation a été ensuite poursuivie de façon à irradier le coeur de la lame par 9×10^4 impulsions. Aucun changement significatif d'absorption n'a été observé au cours des tirs si bien que le spectre obtenu à la fin de l'insolation est analogue au spectre B. Une heure après la fin de l'insolation, un nouveau spectre désigné par la lettre C est enregistré. Un spectre a été enregistré 18 mois après la fin de l'insolation par S. Vasilev au General Physics Institute à Moscou. Ce spectre est représenté sur la figure V-7-b. La gamme spectrale analysée est légèrement plus étendue vers l'UV du vide que dans notre étude. Les spectres des figures V-7-a et V-7-b montrent que l'insolation de la lame de préforme chargée en hydrogène par une radiation de longueur d'onde égale à 250 nm provoque une diminution significative et permanente de l'absorption du matériau dans le domaine spectral {190 nm-350 nm}. *Cette situation s'avère différente de celle observée en insolant des préformes de fibres germanosilicates hydrogénées par des radiations de longueur d'onde située vers 244 nm.* Les excès de pertes vers 210 nm sont permanentes et peuvent atteindre $\Delta\alpha \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ [18]. L'évolution spontanée après la fin de l'insolation du coefficient d'absorption induite dans la fibre chargée en hydrogène est représentée sur la figure V-7-c. Le spectre d'excès de pertes crée dans la gamme spectrale {460 nm-750 nm} se blanchit spontanément et n'est plus détectable quelques minutes après la fin de l'insolation ultraviolette.

Un comportement analogue a été observé vers 1200 nm-1300 nm au cours de nos expériences d'inscription de réseaux. L'inscription du réseau s'accompagne d'un léger photochromisme ($\Delta\alpha(\lambda=1300 \text{ nm}) = 0.35 \text{ cm}^{-1}$ après 1000 tirs à une fluence de 200 mJ/cm^2) qui se blanchit spontanément après l'inscription du réseau. L'insolation de la fibre chargée en hydrogène dans des conditions analogues à celles correspondant aux figures V-7 provoque par contre un excès de pertes permanent dans l'infrarouge vers $1.4 \mu\text{m}$. Cet excès de pertes est attribué à la formation d'ions OH⁻. Le spectre représenté sur la figure B-1 de l'annexe B

montre que $\Delta\alpha$ est maximum vers $1.39 \mu\text{m}$ ($\Delta\alpha \approx 0.045 \text{ cm}^{-1}$). Les conditions d'enregistrement de ce spectre sont indiquées dans l'annexe. D'un point de vue pratique il est important de noter que le chargement de la fibre par du deutérium peut permettre d'inscrire des réseaux dans les fenêtres $1.3 \mu\text{m}$ et $1.5 \mu\text{m}$ des communications optiques sans création de pertes en excès significatives.

Une décomposition des bandes d'absorption induite représentée sur les figures V-4 à V-7 a été effectuée sous forme d'une somme de gaussiennes. Cette décomposition est présentée, avec un essai d'attribution des bandes, dans l'annexe D du mémoire.

V-C-2-c - Comparaison des dynamiques de formation de spectres d'excès de pertes dans le visible en cours d'insolation de fibres germanosilicates FPG2034 placées ou non sous traction

Les expériences ont été réalisées en insolant latéralement la fibre FPG2034 (fibre C dans l'article du chapitre IV) par des impulsions lumineuses de longueur d'onde 244 nm . Le spot incident sur la fibre présentait une fluence sensiblement uniforme.

La première insolation latérale a été réalisée dans la fibre non soumise à une force de traction ($\Delta L/L < 10^{-4}$). La fluence par impulsion était égale à 90 mJ/cm^2 . Un réseau de type I inscrit avec cette irradiance moyenne présente une réflectivité maximale après 20000 impulsions et l'amplitude de modulation d'indice correspondante est égale à 5×10^{-4} (Fig. II-12-a, thèse E. Fertein [1]). La fibre a ensuite été soumise à une élongation relative $\Delta L/L$ égale à 5.8×10^{-3} puis insolée par un spot incident avec une fluence par pulse par pulse égale à 80 mJ/cm^2 . Lorsqu'un réseau est inscrit dans des conditions équivalentes de traction avec une fluence moyenne par impulsion égale à 170 mJ/cm^2 , l'amplitude de la modulation d'indice de type I est maximale après 1000 impulsions (fig. 4 du chapitre IV, $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{max type I}} = 1 \times 10^{-4}$).

Les dynamiques de formation des spectres d'excès de pertes dans le domaine spectral $\{380 \text{ nm}-700 \text{ nm}\}$ sont représentées sur les figures V-8. La figure V-8-a montre des réseaux d'abaques (paramètre des abaques : le nombre d'impulsions incidentes sur la fibre) relevés dans la fibre non allongée alors que les abaques enregistrés dans la fibre placée sous traction sont représentés sur la figure V-8-b. Les spectres ont été enregistrés 1 seconde environ après l'impact d'une impulsion lumineuse sur la fibre. Les dynamiques de croissance sont uniformes dans toute la gamme spectrale analysée. Les comportements

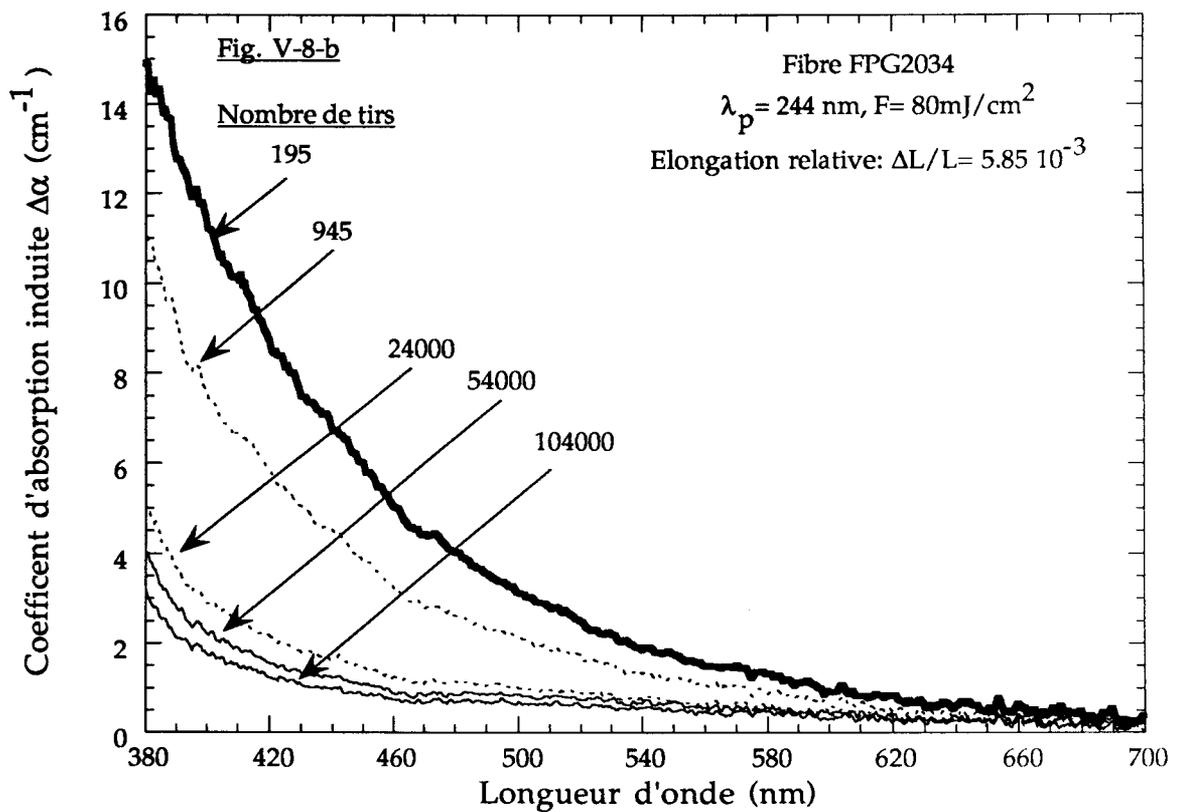
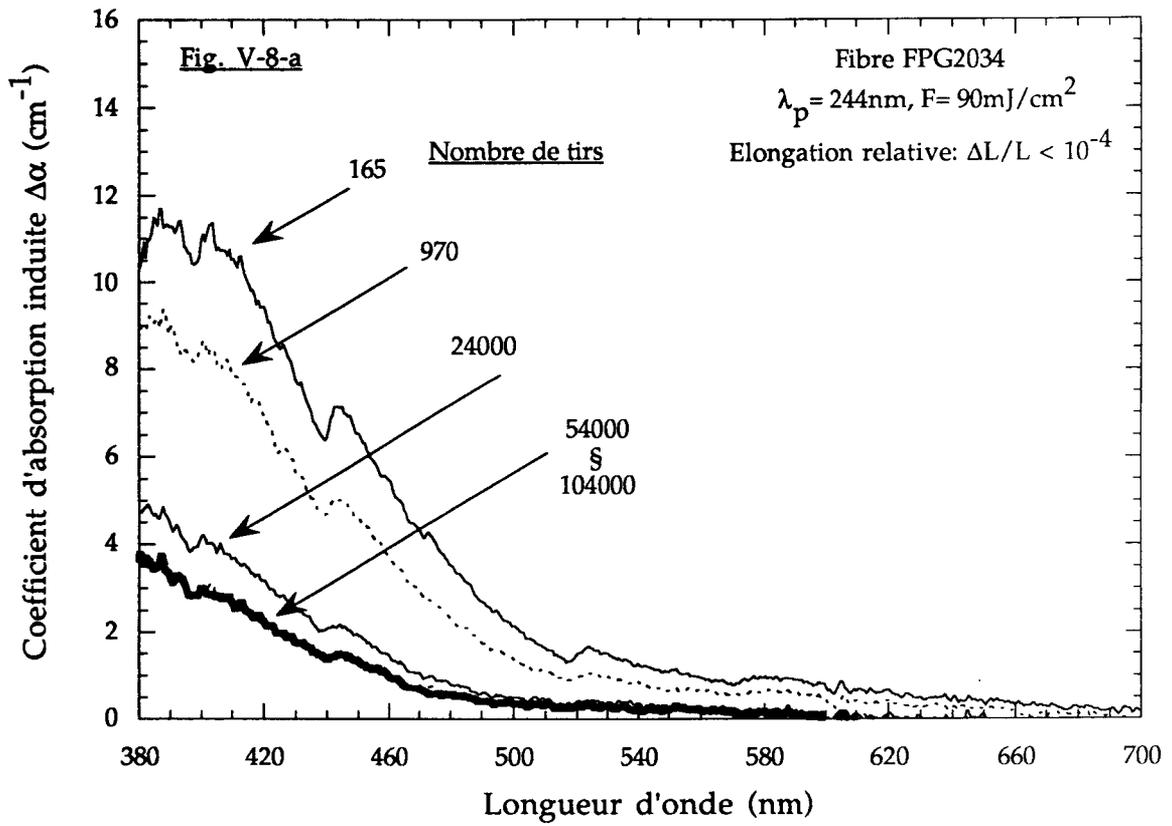


Figure V-8 : Evolution de l'absorption induite dans la fibre FPG2034.

La traction exercée sur la fibre constitue le paramètre de l'étude

Figure V-8-a: $\Delta L/L = 0$

Figure V-8-b: $\Delta L/L = 5.85 \cdot 10^{-3}$

dynamiques relevés dans les deux expériences sont sensiblement analogues. Le coefficient d'absorption induite augmente avec le nombre d'impulsions pour atteindre une valeur maximale après 160-200 tirs, puis décroît à mesure que la durée de l'insolation est prolongée. Cette décroissance se sature après 25000 impulsions. L'ordre de grandeur des pertes en excès mesurées à saturation dans la fibre sous traction est 25% supérieur à celui qui correspond à l'excès de pertes obtenus dans la fibre non allongée. Par ailleurs, le spectre obtenu dans la fibre sous traction semble moins structuré que le spectre représenté sur la figure V-8-a.

Bien que cette étude ait été réalisée sur un domaine spectral relativement peu étendu, un certain nombre de conclusions peuvent s'en déduire. Le fait de placer la fibre sous traction ne modifie sensiblement pas les cinétiques de formation ou de destruction des centres colorés qui absorbent dans le visible. Cette observation montre que les différences entre les dynamiques de formation de réseaux dans les fibres placées ou non sous traction ne proviennent pas d'un ralentissement de la dynamique de la photosensibilité de type I qui aurait pu être provoqué par une formation moins efficace de centres colorés. Le fait que l'excès de pertes à saturation dans la fibre placée sous traction soit supérieur à celui mesuré dans la fibre non allongée montre qu'au contraire la contribution des centres colorés à la modification d'indice de type I est supérieure dans la fibre allongée à celle dans la fibre non allongée. L'utilisation de la relation de la relation V-4 (relation de Kramers-Kronig) montre que le blanchiment des spectres d'excès de pertes dans les deux expériences se traduit par une diminution du changement d'indice qui peut être attribué à la formation de centres colorés. L'étude dynamique présentée sur les figures V-8 montrent que cette diminution d'indice se sature vers 25000 impulsions quel que soit l'état d'allongement de la fibre ($\Delta L/L < 6 \times 10^{-3}$). Les dynamiques de formation de réseaux de types IIA ne sont pas saturées après insolation de la fibre par 25000 impulsions. Du fait de cette différence de comportement dynamique, nous pouvons conclure que la diminution d'indice résultant du blanchiment des spectres représentés sur les figures V-8 ne constitue pas l'explication directe de la photosensibilité de type IIA.

V-C-3 : Vers un calcul plus rigoureux de la contribution des centres colorés à l'amplitude de modulation d'indice créée en insolant la fibre par un champ de franges ultraviolettes : Application de la méthode dans le cas particulier des spectres d'excès de pertes relevés dans les fibres en ZBLALi ou les fibres aluminosilicates hydrogénées dopées par des ions de cérium.

V-C-3 -a: principe de la méthode

La plupart des articles qui concluent à la pertinence du modèle des centres colorés pour rendre compte de la modulation d'indice calculée à partir de la réflectivité d'un réseau de Bragg procèdent de la façon suivante: le cœur d'une lame de préforme est insolé par un spot ultraviolet d'irradiance uniforme ou de fluence F uniforme. Le spectre d'excès de pertes qui résulte d'une insolation de durée t est mesuré sur une gamme spectrale s'étendant en général de 165 nm à 350 nm [15]. La relation V-3 est utilisée pour calculer le changement d'indice Δn_{kk} correspondant à ce spectre d'excès de pertes. Δn est alors directement comparé à l'amplitude de modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{exp}}$ mesurée à partir de la réflectivité d'un réseau inscrit dans la fibre correspondant à la préforme (réseau inscrit pendant une durée t au moyen d'un champ de franges ultraviolettes avec une fluence moyenne égale à F). Une amélioration évidente de la méthode consiste à procéder à cette comparaison en choisissant différentes durées d'insolation. La validité de cette comparaison repose toutefois sur une hypothèse implicite : l'amplitude $\Delta\alpha(\lambda)$ des spectres d'excès de pertes est à une longueur d'onde donnée une fonction linéaire de la fluence (ou de l'irradiance) du faisceau. Dans le cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée, l'insolation de la fibre par un champ de franges dont la densité d'énergie est par hypothèse sinusoidale le long de l'axe \vec{Oz} de la fibre, se traduit par une évolution de $\Delta\alpha(\lambda, z)$ non sinusoidale en fonction de z . En raison de la linéarité de la relation de Kramers-Kronig V-3, $\Delta n^{\text{kk}}(\lambda', z)$ n'est pas une fonction sinusoidale de z . *Le profil d'indice qui peut être attribué aux modifications photoinduites du spectre d'absorption du cœur de la fibre présente de la distorsion par rapport à un profil d'indice sinusoidal.* Il convient alors de procéder à une analyse de Fourier pour calculer les modulations d'indice responsables de la réflectivité du réseau dans les différents ordres.

La méthode que nous proposons permet de s'affranchir en partie de cet inconvénient. Elle consiste à enregistrer des spectres d'absorption induite dans différentes préformes en fonction du nombre d'impulsions lumineuses N au cours d'insolations réalisées avec des fluences par tir F_i différentes soit $\Delta\alpha(\lambda, N, F_i)$. Le nombre et la valeur numérique de ces fluences doivent être choisis de façon à

échantillonner correctement la distribution de fluence $F(z)$ (ou d'irradiance) le long de \vec{Oz} utilisée pour inscrire le réseau. Si nous admettons que le profil des franges est sinusoidal le long de \vec{Oz} , $F(z)$ peut être représentée par la relation V-11

$$F(z) = F_m \left(1 + V \cos \frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad \{\text{V-11}\}$$

Dans {V-11}, F_m représente la fluence moyenne par tir, V la visibilité des franges supposée constante le long du champ d'interférences et au cours du temps, Λ le pas du réseau.

L'enregistrement des spectres $\Delta\alpha(\lambda, N, F_i)$ est effectué dans un domaine spectral limité à $\{\lambda_{\min} - \lambda_{\max}\}$. Une forme simplifiée {V-12} de la relation {V-3} est alors utilisée pour calculer le changement d'indice correspondant à $\Delta\alpha$

$$\Delta n^{kk}(\lambda_B, N, F_i) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{\Delta\alpha(\lambda, N, F_i)}{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_B}\right)^2} d\lambda \quad \{\text{V-12}\}$$

La relation {V-12} indique que le calcul de la modulation d'indice est effectué à une longueur d'onde égale à la longueur d'onde de Bragg à laquelle le réseau est accordé. Un choix est alors effectué parmi les différentes valeurs de F_i afin de présenter de façon discrète le profil $F(z)$. Cette façon de procéder suppose que la visibilité V du système de franges est connue. Il devient ainsi possible de représenter $\Delta n^{kk}(\lambda_B, N, z)$ le long de l'axe de la fibre. En raison de sa périodicité de cette fonction de z , la fonction $\Delta n^{kk}(\lambda_B, N, z)$ peut être développée en série de Fourier :

$$\Delta n^{kk}(\lambda_B, N, z) = \langle \Delta n^{kk}(\lambda_B, N) \rangle + \Delta n_{\text{mod}}^{kk}(\lambda_B, N) \cdot \cos \frac{2\pi z}{\Lambda} + \dots \quad \{\text{V-13}\}$$

La variation d'indice moyen $\langle \Delta n^{kk}(\lambda_B, N) \rangle$ peut être comparée à celle qui se déduit de la translation de la longueur d'onde de Bragg du réseau. Le terme $\Delta n_{\text{mod}}^{kk}(\lambda_B, N)$ fournit la contribution des centres colorés qui absorbent dans la zone spectrale analysée à l'amplitude de modulation d'indice.

$$\begin{aligned} \langle \Delta n^{kk}(\lambda_B, N) \rangle &= \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda \Delta n^{kk}(\lambda_B, N, z) dz \\ \Delta n_{\text{mod}}^{kk}(\lambda_B, N) &= \frac{2}{\Lambda} \int_0^\Lambda \Delta n^{kk}(\lambda_B, N, z) \cos \frac{2\pi z}{\Lambda} dz \end{aligned} \quad \{\text{V-14}\}$$

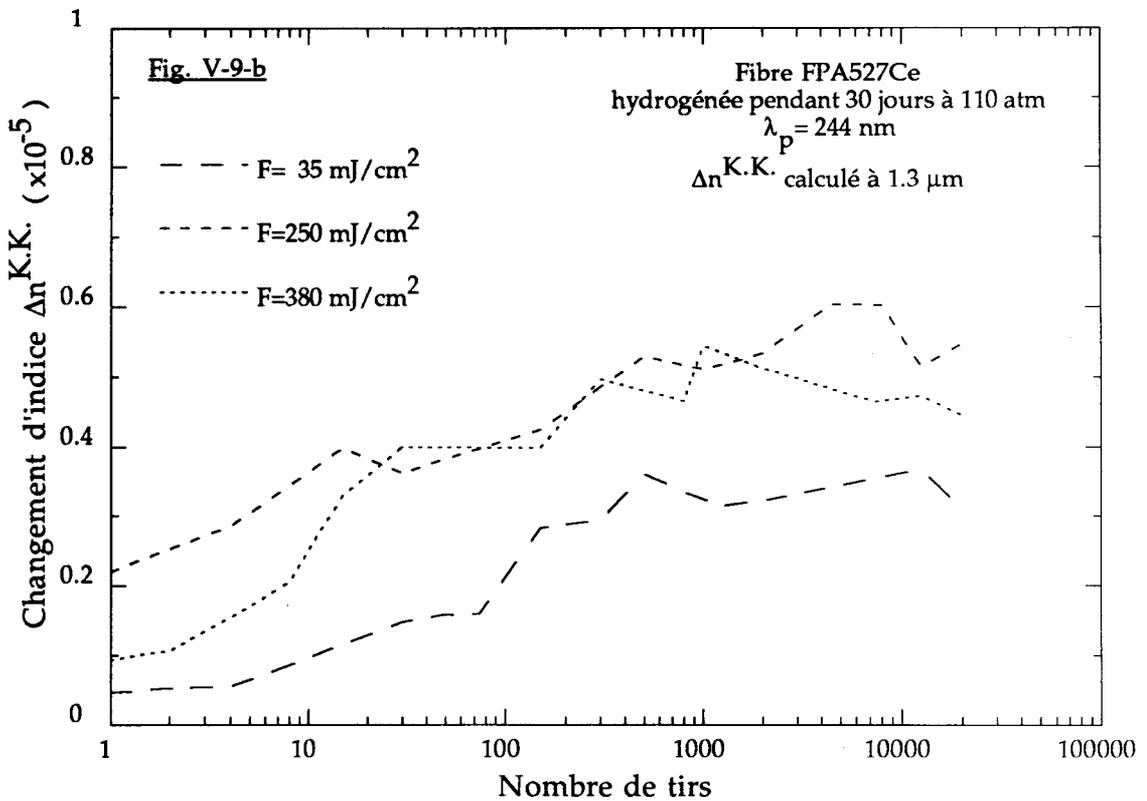
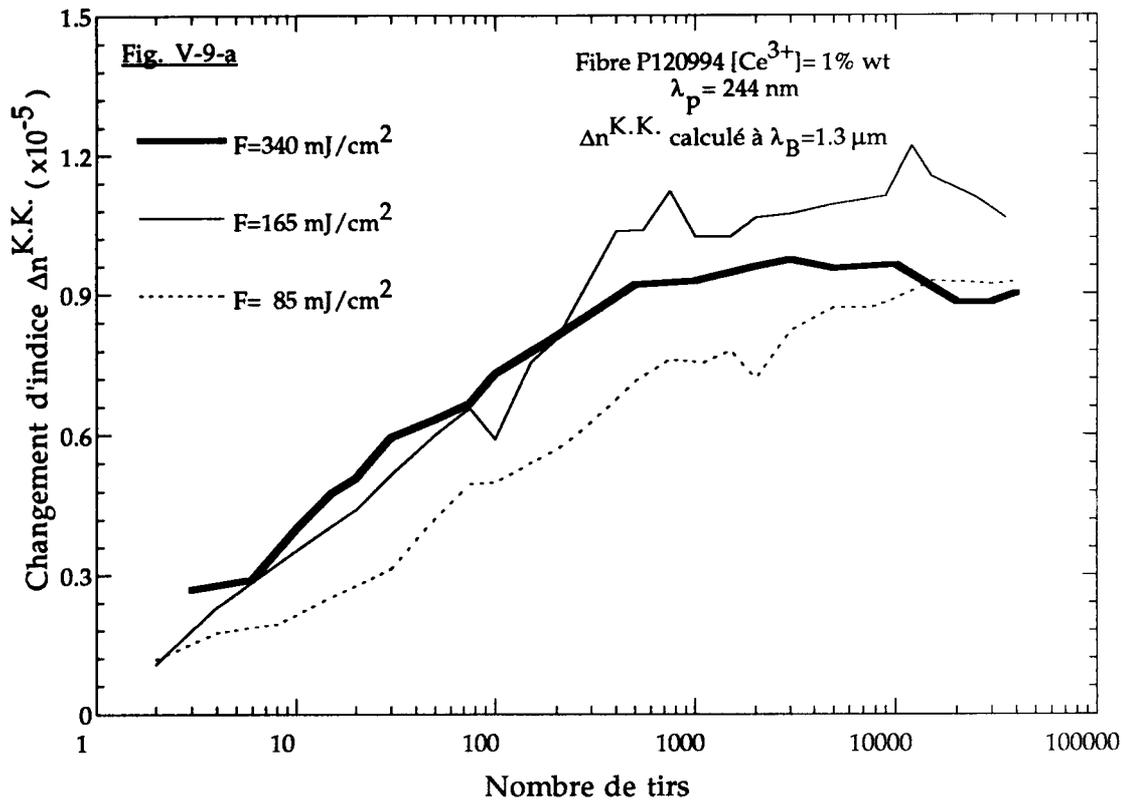
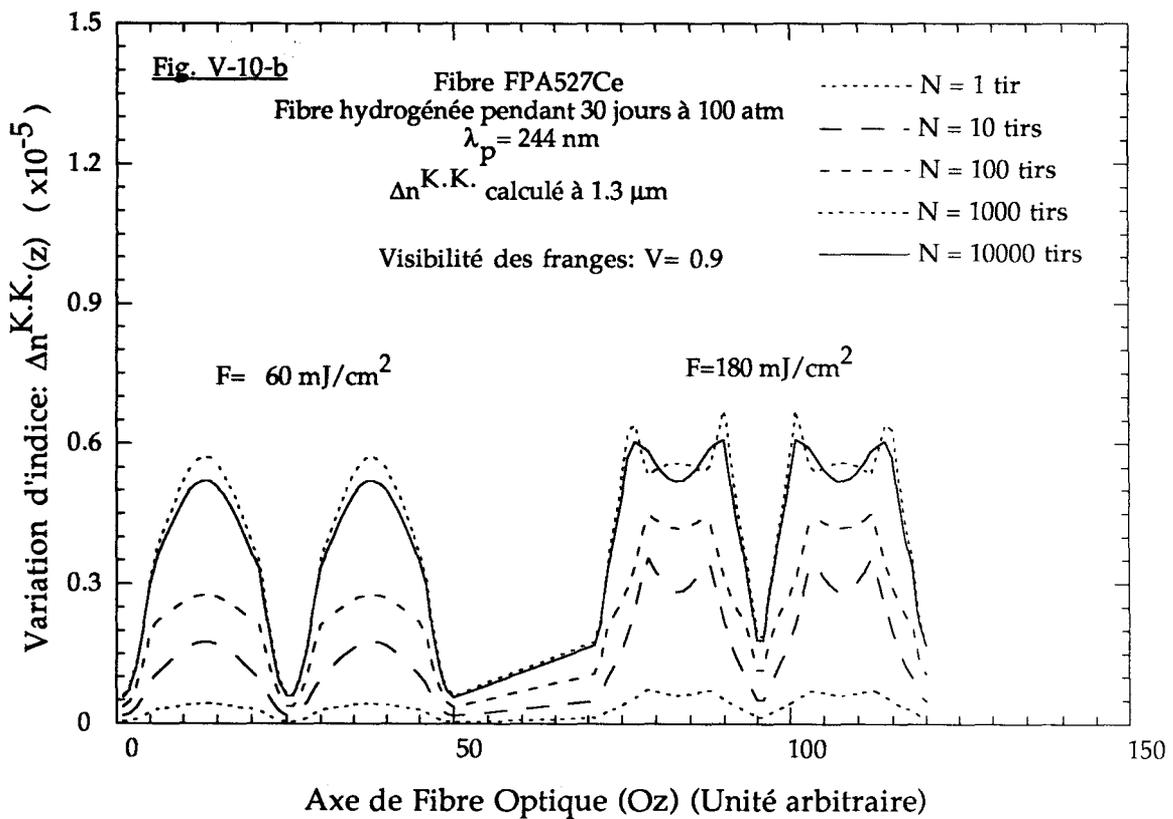
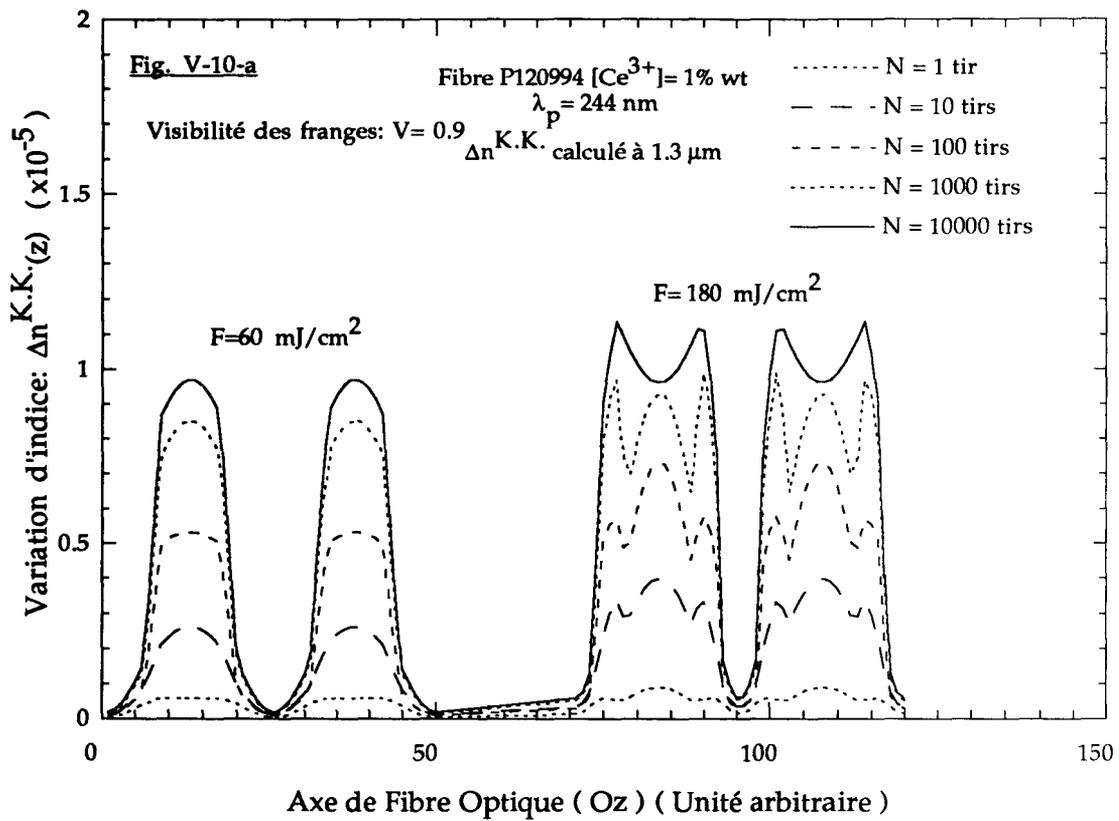


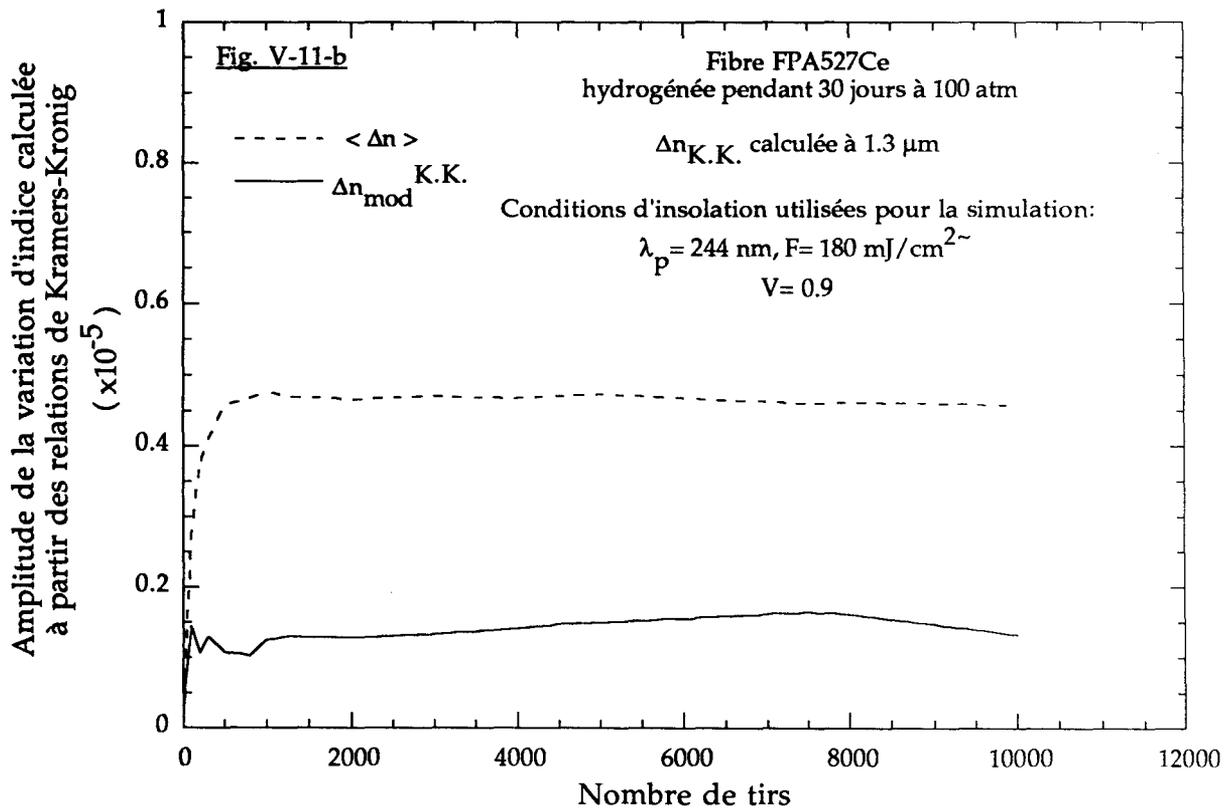
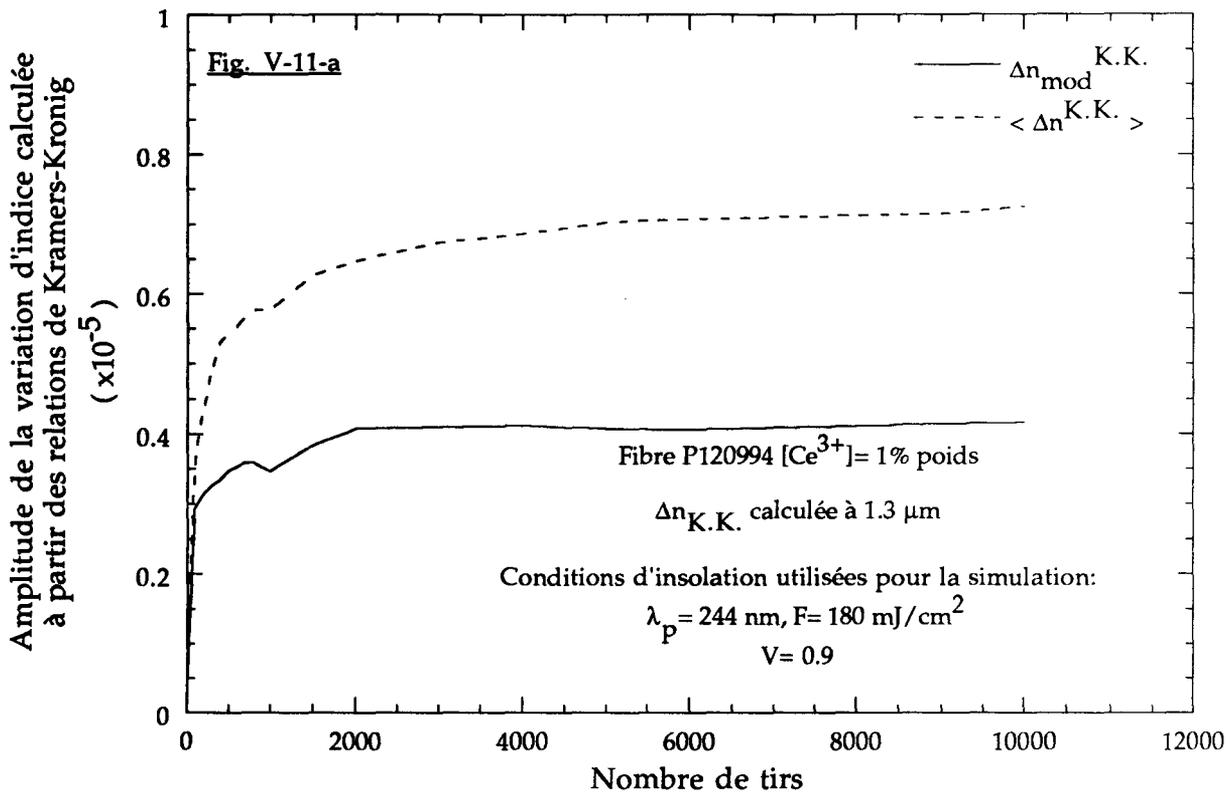
Figure V-9 : Dynamiques d'évolution de la variation d'indice calculée à partir des relations de Kramers-Kronig. La fluence par tir constitue le paramètre de l'étude



**Evolution du profil d'indice calculée à partir de spectres d'excès de pertes.
 Ces spectres ont été enregistrés pour différentes fluences
 en fonction du nombre de tirs utilisés pour insoler la fibre**

V-C-3 -b : Exemples d'utilisation de la méthode

Nous avons choisi d'illustrer le principe de la méthode décrite dans le paragraphe V-C-3-a en utilisant des spectres enregistrés dans une fibre ZBLALi ou dans une fibre aluminosilicate hydrogénée. Les fibres sont dopées par des ions cérium. Les spectres ont été enregistrés une seconde environ après l'arrêt des tirs dans la zone spectrale correspondant au visible. La fibre P120994 a été insolée en utilisant cinq fluences par tir (50, 85, 165, 235 et 340 mJ/cm²) alors que quatre fluences par tir ont été utilisées pour obtenir les spectres d'excès de pertes dans la fibre FPA527Ce. Les autres conditions d'insolation sont identiques à celles fournies respectivement dans les cartouches des figures V-2 et V-6-b. Les figures V-9 montrent les évolutions des variations d'indice $\Delta n^{kk}(1.3 \mu\text{m}, N, \bar{F}_i)$ calculées à partir de ces spectres comme indiqué ci-dessus. La figure V-9-a est relative à la fibre en ZBLALi, alors que les courbes de la figure V-9-b correspondent aux calculs effectués à partir des spectres relevés dans la fibre aluminosilicate. La non-linéarité des changements d'indice en fonction de \bar{F}_i apparaît clairement sur ces abaques (paramètre des abaques : F_i). Nous attribuons l'aspect quelque peu erratique des dynamiques de croissance de Δn en fonction de N , à des incertitudes sur le laps de temps séparant l'impact d'une impulsion de la prise du spectre par le système OMA. Le nouveau logiciel de gestion du système OMA récemment acquis par le laboratoire permet de s'affranchir en partie de cet inconvénient. Les évolutions en fonction de z des changements d'indice induits dans les fibres par un profil de franges sinusoidales le long de Oz ont été déduites des courbes des figures V-9 et sont représentées sur les figures V-10 dans les cas particuliers où $F_m = 60 \text{ mJ/cm}^2$ et $F_m = 180 \text{ mJ/cm}^2$. Les figures V-10-a et V-10-b correspondent aux cas respectifs de la fibre ZBLALi et de la fibre aluminosilicate. La distorsion de ces profils en référence à un profil sinusoidal est d'autant plus prononcée que N et F_m sont grands. Les évolutions de l'indice moyen d'indice $\langle \Delta n_{\text{mod}}^{kk}(1.3\mu\text{m}, N) \rangle$ et celles de la modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{kk}(1.3\mu\text{m}, N)$ ont été calculées en fonction de N à l'aide des relations V-14. Ces évolutions en fonction de N sont représentées sur les figures V-11 pour une valeur de la fluence moyenne égale à 180 mJ/cm². Les courbes représentées en trait plein correspondent à la variation de la modulation d'indice ; les courbes en pointillés représentent la variation d'indice moyen. La figure V-11-a est relative à la fibre en ZBLALi, la figure V-11-b à la fibre aluminosilicate. Il ressort de l'examen de ces courbes qu'à la fois l'indice moyen et la modulation d'indice augmentent très rapidement au début de l'insolation, puis se saturent. La saturation dans la fibre aluminosilicate est achevée après 500 impulsions, alors que dans la fibre en



Comparaison entre les dynamiques d'évolutions des variations de modulation d'indice et d'indice moyen calculées à partir des relations de Kramers-Kronig

ZBLALi, la saturation n'est effective qu'après environ 2000 tirs. *La variation d'indice moyen est supérieure à la modulation d'indice dans les deux cas étudiés.* Enfin, les simulations ont montré que la modulation d'indice obtenue en fixant F_m à 60 mJ/cm² est plus importante que lorsque F_m est fixée à 180 mJ/cm².

V-C-3-c : Discussion

Les exemples choisis pour illustrer la méthode de calcul montrent clairement que l'utilisation de la relation Kramers-Kronig pour déterminer la contribution d'un spectre d'excès de pertes à la modulation d'indice nécessite des expériences de longue durée. Il s'avère en effet nécessaire d'enregistrer les dynamiques de formation de ces spectres en procédant à des insulations effectuées à différentes fluences. La variation d'indice moyen n'est pas nécessairement égale à celle de la modulation d'indice et ceci même si les calculs sont effectués en supposant que la visibilité des franges d'interférences est égale à 1. Un résultat analogue a été obtenu par B. Leconte et al après insolation de lames de préformes germanosilicates au moyen d'impulsions lumineuses issues d'un laser émettant une radiation de longueur d'onde 244 nm [18].

V-C-4 : Conclusions de l'étude

Les dynamiques de formation des spectres de pertes en excès ont été enregistrées au cours de l'insolation de fibres en ZBLALi, de fibres ou de préformes aluminosilicates dopées par du cérium. Une méthode permettant de mieux déterminer la contribution des centres colorés à la modulation d'indice créée lors de l'inscription d'un réseau a été proposée. La méthode a été utilisée pour traiter les cas des fibres en ZBLALi et des fibres aluminosilicates hydrogénées. Bien que la région spectrale analysée ait été limitée dans ces exemples au domaine du visible, un certain nombre de conclusions peuvent être tirées de nos expériences. Les dynamiques de croissance de l'amplitude de modulation $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$ sont très raides en comparaison de celles qui correspondent à l'augmentation de l'amplitude de modulation Δn_{mod} déduite de la mesure de la réflectivité des réseaux. Les comparaisons entre les figures III-6 et V-11-a ou III-15 et V-11-b illustrent ce propos. La relaxation spontanée des spectres d'excès de pertes induit dans la fibre ZBLALi est montrée sur la figure V-2-b. Cette relaxation se traduit par une diminution de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$ de l'ordre de 2×10^{-6} . Ce chiffre est comparable à l'ordre de grandeur ($\delta(\Delta n_{\text{mod}}) = -4 \times 10^{-6}$) de la diminution spontanée de la modulation d'indice représentée sur la figure III-6-a pour un réseau écrit dans une fibre en ZBLALi. D'autres arguments peuvent être avancés pour

montrer que le modèle des centres colorés ne permet d'expliquer qu'une faible part de l'amplitude de modulation d'indice créée dans ces fibres par l'inscription d'un réseau. La dépendance de Δn_{mod} est sensiblement quadratique en fonction de la concentration en cérium $[\text{Ce}^{3+}]$ alors que comme le montre la figure V-3, les spectres d'excès de pertes $\Delta\alpha(\lambda)$ sont peu dépendantes de $[\text{Ce}^{3+}]$. La valeur de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$ (4×10^{-6} à saturation) est plus faible que Δn_{mod} , d'au moins d'un ordre de grandeur. La recherche de spectre d'excès de pertes a été effectuée entre 200 nm et 350 nm. Cette recherche s'est soldée par un échec. Compte tenu de la sensibilité de la détermination des modifications du coefficient d'absorption ($\Delta\alpha < 5 \text{ cm}^{-1}$), il apparaît que la limite supérieure de la contribution à Δn_{mod} de changements éventuels de l'absorption dans cette région spectrale est de l'ordre de 10^{-5} . Ce chiffre s'avère encore trop faible pour rendre compte de la modulation d'indice de réfraction créée dans nos expériences. Il s'avère donc nécessaire d'étendre les domaines spectraux d'analyse. La modulation d'indice créée dans la fibre aluminosilicate hydrogénée par l'inscription d'un réseau se révèle supérieure par plus d'un ordre de grandeur à l'amplitude de modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$. La diminution spontanée des spectres d'excès de pertes dans le visible (figure V-7-c) ou de l'absorption ultraviolette (figures V-7-a et V-7-b) se traduit par une diminution d'indice de l'ordre de 2×10^{-5} (relation V-12). Cette valeur correspond à la sensibilité de la plupart de nos mesures d'amplitude de modulation d'indice déduites des réflectivités des réseaux. Ces ordres de grandeur permettent d'expliquer pourquoi la réflectivité des réseaux inscrits dans la fibre hydrogénée semble stable alors que le coefficient d'absorption du verre diminue dans les domaines visible et ultraviolet. La méthode d'analyse décrite dans le paragraphe V-C-3 n'a pas été utilisée dans le cas des fibres aluminosilicates non hydrogénées. L'examen des figures V-4-a et V-4-b permet cependant d'estimer que le modèle des centres colorés rend compte d'une part plus importante de la photosensibilité pour les fibres non hydrogénées que pour les fibres hydrogénées. Nous avons signalé dans le chapitre III que la réflectivité de réseaux de faible facteur de réflexion diminue spontanément après l'arrêt de l'insolation. Si nous admettons que l'origine de la chute de la modulation d'indice correspondant à la baisse de la réflectivité des réseaux ($\delta\Delta n_{\text{mod}} \approx 2.2 \times 10^{-5}$) provient des changements dans les spectres d'absorption représentés sur les figures V-5-a et V-5-b, nous pouvons conclure que le modèle des centres colorés utilisé dans la région spectrale 220 nm-750 nm rend compte d'une modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$ égale à environ 4×10^{-5} . La formation de centres colorés qui absorbent dans le visible ne permet pas de rendre compte de l'accélération de la dynamique de croissance des réseaux de type IIA observée dans les fibres germanosilicates monomodes lorsque ces dernières sont insolées sous traction.

V.D : EXAMEN DE L'ETAT DE SURFACE DE LAMES DE PREFORMES DE FIBRES ALUMINOSILICATES DANS LESQUELLES DES RESEAUX ONT ETE INSCRITS - MISE EN EVIDENCE D'UN PHENOMENE DE DENSIFICATION ASSOCIE A L'INSCRIPTION DES RESEAUX.

V.D.1 - Introduction

L'inscription de réseaux peut être réalisée dans des lames germanosilicates hydrogénées en utilisant des lasers qui fonctionnent soit en régime continu soit en régime pulsé. Nous avons signalé dans le paragraphe V-B-2 que l'examen de ces lames au moyen d'un microscope interférométrique à balayage de phase révèle la présence d'une corrugation enterrée au fond d'une vallée. B. Poumellec et al ont interprété cette modification de l'état de surface de la lame en supposant que l'insolation du verre germanosilicate provoque une densification locale du matériau : l'ordre de grandeur des irradiances utilisées dans les inscriptions réalisées avec le laser fonctionnant en régime continu ($I \approx 50 \text{ W/cm}^2$) permettait de rejeter l'hypothèse selon laquelle les modifications de l'état de surface résulteraient d'un phénomène de photoablation [25]. Par ailleurs, le modèle de densification photoélastique montre que plus de 50 % de la modulation d'indice peut s'expliquer par la densification et l'effet photoélastique associé [10]. Des expériences récentes effectuées par M. Douay et al ont permis d'établir que le chargement en hydrogène d'une préforme germanosilicate augmente la photosensibilité du verre sans augmenter pour autant l'efficacité du processus de densification [28]. Le modèle des centres colorés explique par contre une part importante des modulations d'indice créées dans les fibres germanosilicates hydrogénées [29]. Nous présentons dans ce paragraphe les expériences que nous avons effectuées pour examiner si les conclusions tirées des expériences effectuées dans les verres germanosilicates peuvent se généraliser aux verres fluorozirconates ou aluminosilicates dopés par des ions de terre rare. A cet effet, nous avons inscrit des réseaux dans des lames minces en verre ZBLAN ou aluminosilicates dopés par du cérium, puis examiné l'état de surface des lames au moyen des microscopes décrits dans le paragraphe II-E-2 : microscope à champ de force atomique et microscope interférométrique à balayage de phase. Les résultats obtenus dans des verres aluminosilicates hydrogénés dopés par du cérium ont été comparés à ceux obtenus dans les verres non traités par hydrogénation.

Nous présentons ensuite des résultats d'expériences de destruction thermique isochrones de réseaux inscrits dans les lames de préformes aluminosilicates dopées par des ions de terre rare. Il s'est agi d'examiner les

évolutions sous l'effet du chauffage de l'efficacité de diffraction des réseaux et de l'état de surface de la lame. Nous discutons de la corrélation entre les deux phénomènes en utilisant le cadre du modèle de densification photoélastique.

V-D-2 : Inspection de l'état de surface de lames en ZBLAN dans lesquelles des réseaux ont été inscrits

Un hologramme a été inscrit dans une lame à faces parallèles en verre ZBLAN dopé par des ions Ce^{3+} ($[Ce^{3+}] = 1\%$ dans les conditions suivantes. La lame d'épaisseur égale à $100\ \mu m$ a été insolée par 10^5 impulsions lumineuses ($F_p = 230\ mJ/cm^2$) en provenance d'un laser accordé à une longueur d'onde égale à $244\ nm$. Le pas des franges a été fixé à $8\ \mu m$. L'amplitude de la modulation d'indice de réfraction créée par l'insolation a été déterminée en mesurant l'efficacité de diffraction du réseau selon le protocole décrit dans le paragraphe II-C-2 du chapitre II : $\Delta n_{mod}^{opt} = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$.

B. Poumellec à Orsay a procédé à l'examen de l'état de surface de cette lame au moyen du microscope interférométrique à balayage de phase. Le résultat de cette investigation s'est avéré négatif : *aucune modification significative de l'état de surface de la lame n'a été mise en évidence dans la région où le réseau a été inscrit*. Ce résultat négatif montre que la profondeur de la vallée qui pourrait être créée par une éventuelle densification du verre sous l'effet de l'impact laser, reste inférieure à la sensibilité du dispositif de mesure (sensibilité estimée à $0.5\ nm$ compte-tenu de l'état de surface du verre).

V-D-3 : Inspection de l'état de surface de lames aluminosilicates dopées par des ions de terres rares (terres rares = Ce, Tb) dans lesquelles des réseaux ont été inscrits - Effets de l'hydrogénation sur l'amplitude de la densification

* Des réseaux ont tout d'abord été inscrits dans le coeur de cinq lames à faces parallèles découpées dans des préformes de fibres aluminosilicates dopées par des ions de terres rares. Quatre lames étaient dopées par des ions de cérium (préforme FPA541Ce), la cinquième par des ions de terbium (préforme FA496Tb). Les réseaux ont été écrits à l'aide d'un laser ultraviolet accordable fonctionnant en régime pulsé et du système interférométrique à miroir de Lloyd (montage décrit dans le paragraphe II-B-1 du chapitre II). Les conditions d'inscription des réseaux dans chacune des lames sont précisées dans le tableau V-2. Les réseaux désignés par R1, R2, R4 et R5 dans le tableau V-2 ont été inscrits dans des lames de

N° du réseau Type préforme	Conditions d'inscriptions				e_p (μm)	d_{eq} (μm)	Profondeur de la vallée d (nm)	Δn_{mod}^{opt} ($\times 10^{-4}$)	Δn_{mod}^{th} ($\times 10^{-4}$)
	λ_p (nm)	Λ (μm)	Nombre de tirs	F (mJ/cm^2)					
R1 FPA541Ce	260	5	10^5	400	200	200	5	0.3	0.5
R2 FPA541Ce/ H_2	240	5	10^5	310	100	120	13	4.8	2.6
R3 FA496Tb/ H_2	244	3.3	5×10^4	560	125	130	11.5	2.55	1.85
R4 FPA541Ce/ H_2	244	5	10^5	250	220	200	16.3	3.8	1.5
R5 FPA541Ce/ H_2	244	5	1.5×10^5	250	220	200	19.1	4.4	1.7

Tableau V-2: Calcul de la contribution du modèle photoélastique à l'amplitude de modulation photoinduite lors de l'inscription de réseaux de Bragg dans des préformes aluminosilicates dopées par des ions de terre rare

préforme FPA541Ce, le réseau R3 dans une lame de préforme FA496Tb. Les lames dans lesquelles les réseaux R2, R3, R4 et R5 ont été inscrits avaient été chargées en hydrogène moléculaire à une pression de 100 atm pendant 5 mois. La longueur d'onde du laser de pompe a été choisie pour chaque inscription de façon à ce que la photosensibilité des lames soit voisine d'une valeur optimale. Le pas des franges ($\Lambda = 5 \mu\text{m}$) a été fixé à une valeur supérieure à la limite ($1.73 \mu\text{m}$) correspondant à la résolution latérale du microscope interférométrique utilisé pour procéder à l'examen de l'état de surface des lames.

Les valeurs des amplitudes de modulation d'indice $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}}$ créées par des inscriptions ont été déterminées comme indiqué dans le paragraphe II-C-2 du chapitre II. Afin de s'affranchir de la diminution de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}}$ qui résulte de la relaxation spontanée du photochromisme après l'arrêt de l'insolation (voir figures V-4 et V-5 par exemple), les mesures d'efficacité des réseaux ont été effectuées au minimum une journée après les inscriptions. Les valeurs de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}}$ ont été déterminées à l'aide de la relation II-20 établie dans le chapitre II en supposant que le profil d'indice du réseau est parfaitement sinusoidal et que l'épaisseur effective d_{eq} du réseau est égale à l'épaisseur géométrique e_p de la lame à faces parallèles. La validité de cette dernière hypothèse a été vérifiée en mesurant la sélectivité angulaire $\Delta\theta_e$ de l'hologramme. Le tableau V-2 montre qu'il existe un bon accord entre d_{eq} et e_p . Les valeurs de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}}$ reportées dans le tableau V-2 ont été mesurées à une longueur d'onde égale à 633 nm. Elles s'avèrent significativement inférieures aux valeurs de modulation d'indice créées dans les fibres tirées de ces préformes lors de l'inscription de réseaux de Bragg accordés vers 1300 nm. Ainsi par exemple $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}} = 4.8 \times 10^{-4}$ pour le réseau R2, alors que dans des conditions analogues d'insolation, la modulation d'indice créée dans la fibre est de l'ordre de 1.5×10^{-3} . La valeur de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}} = 0.3 \times 10^{-4}$ correspondant au réseau R1 est particulièrement faible puisque des valeurs de $\Delta n_{\text{mod}} = 3 \times 10^{-4}$ ont été mesurées dans la fibre aluminosilicate non hydrogénée dopée par du cérium lors d'inscription de réseaux de Bragg. Pour clarifier ce point, des inscriptions de réseaux ont été effectuées dans de nouvelles lames¹ selon des conditions analogues à celles qui correspondent à l'inscription du réseau R1. Ces expériences ont permis d'établir que la répétabilité des expériences d'inscription n'est pas excellente puisque les valeurs de $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{opt}}$ obtenues lors de ces nouvelles mesures se situent entre 5×10^{-5} et 10^{-4} . Ce manque de répétabilité avait également été remarqué lors d'inscriptions de réseaux effectuées dans la fibre FPA527Ce.

¹ Le laboratoire ne dispose pas de façon permanente de l'usage du microscope interférométrique si bien que l'état de surface des lames dans lesquelles ces réseaux ont été inscrits n'a pas fait pour l'instant l'objet d'un examen au moyen du microscope interférométrique à balayage de phase.

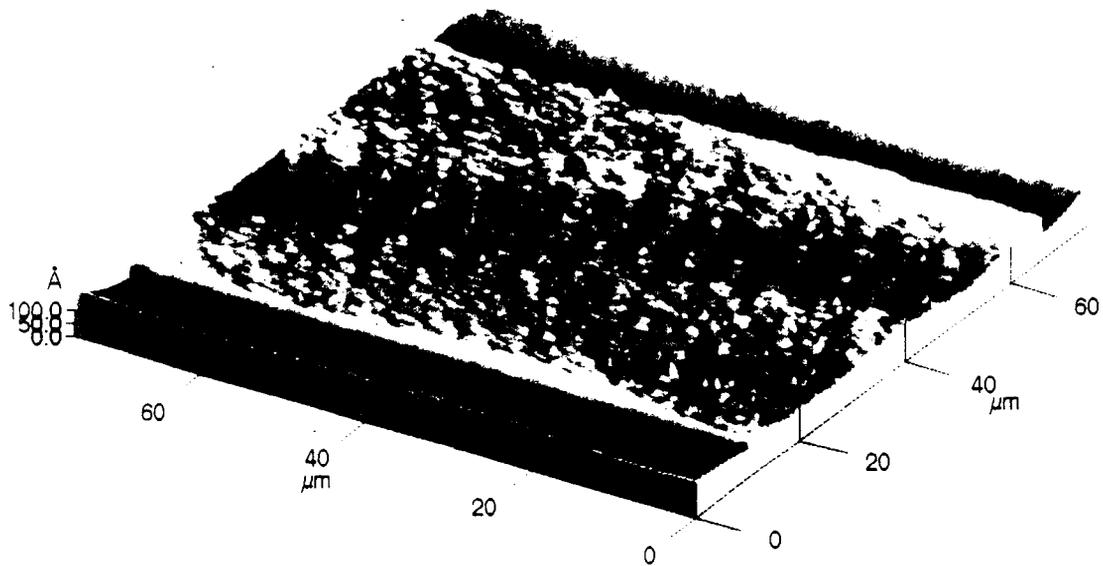


Figure V-12 : Image 3D du réseau R2 inscrit dans la préforme FPA541Ce hydrogénée
Echantillon observé au microscope à force atomique

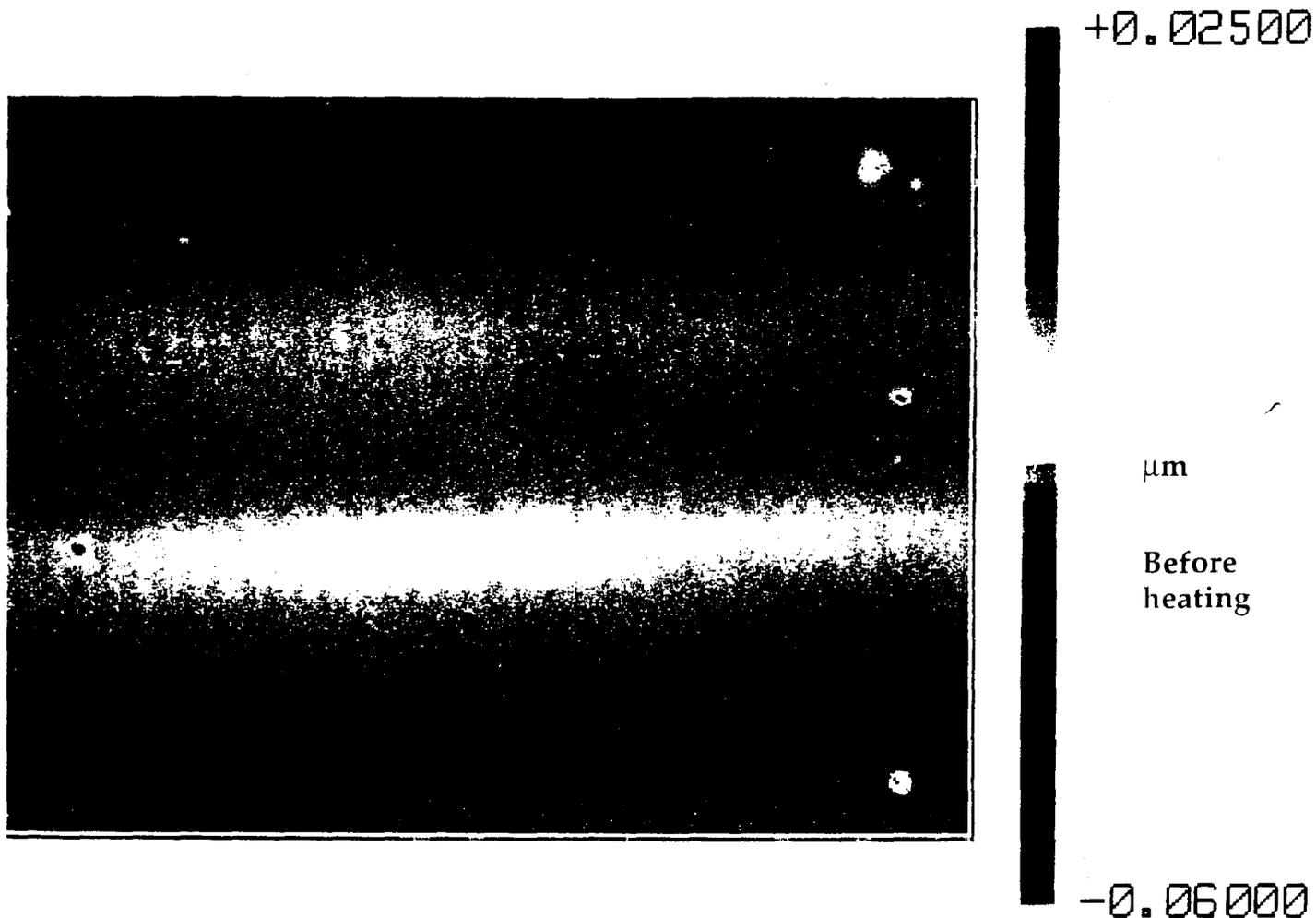


Figure V-13-a : Image 2D du réseau R2 inscrit dans la préforme FPA541Ce hydrogénée. Echantillon observé au microscope à balayage de phase

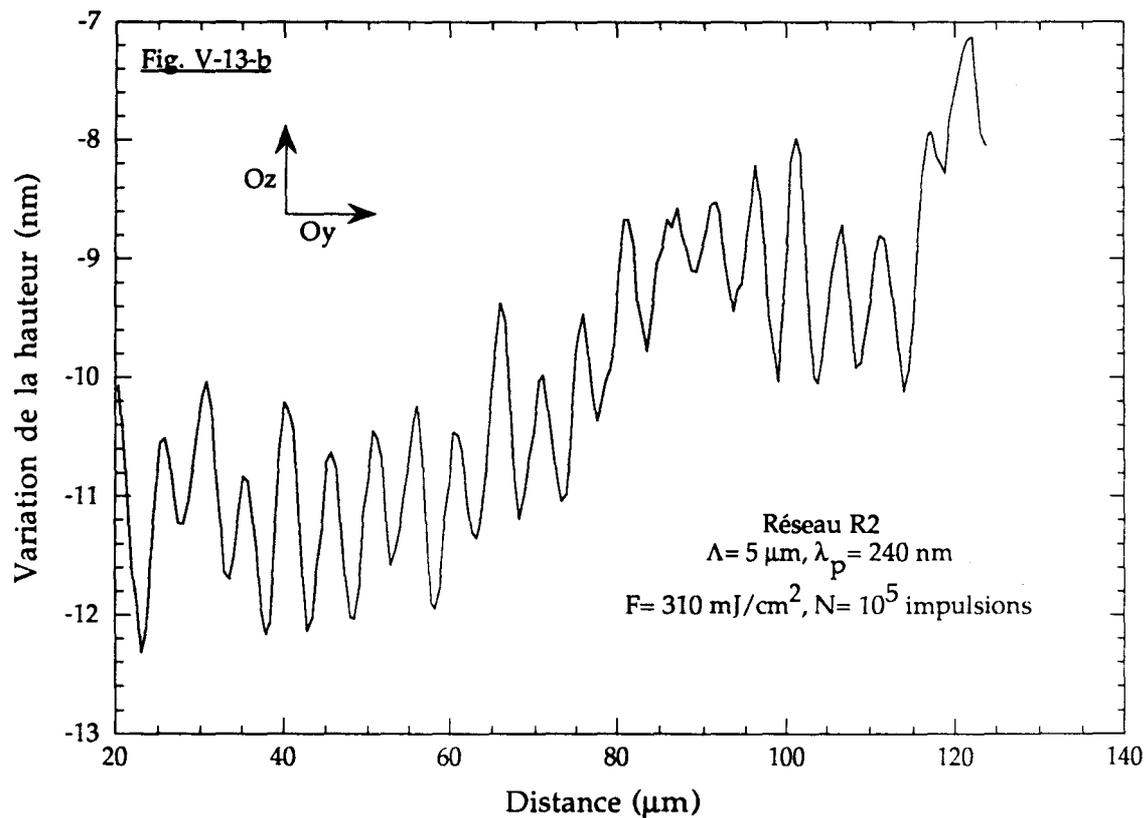
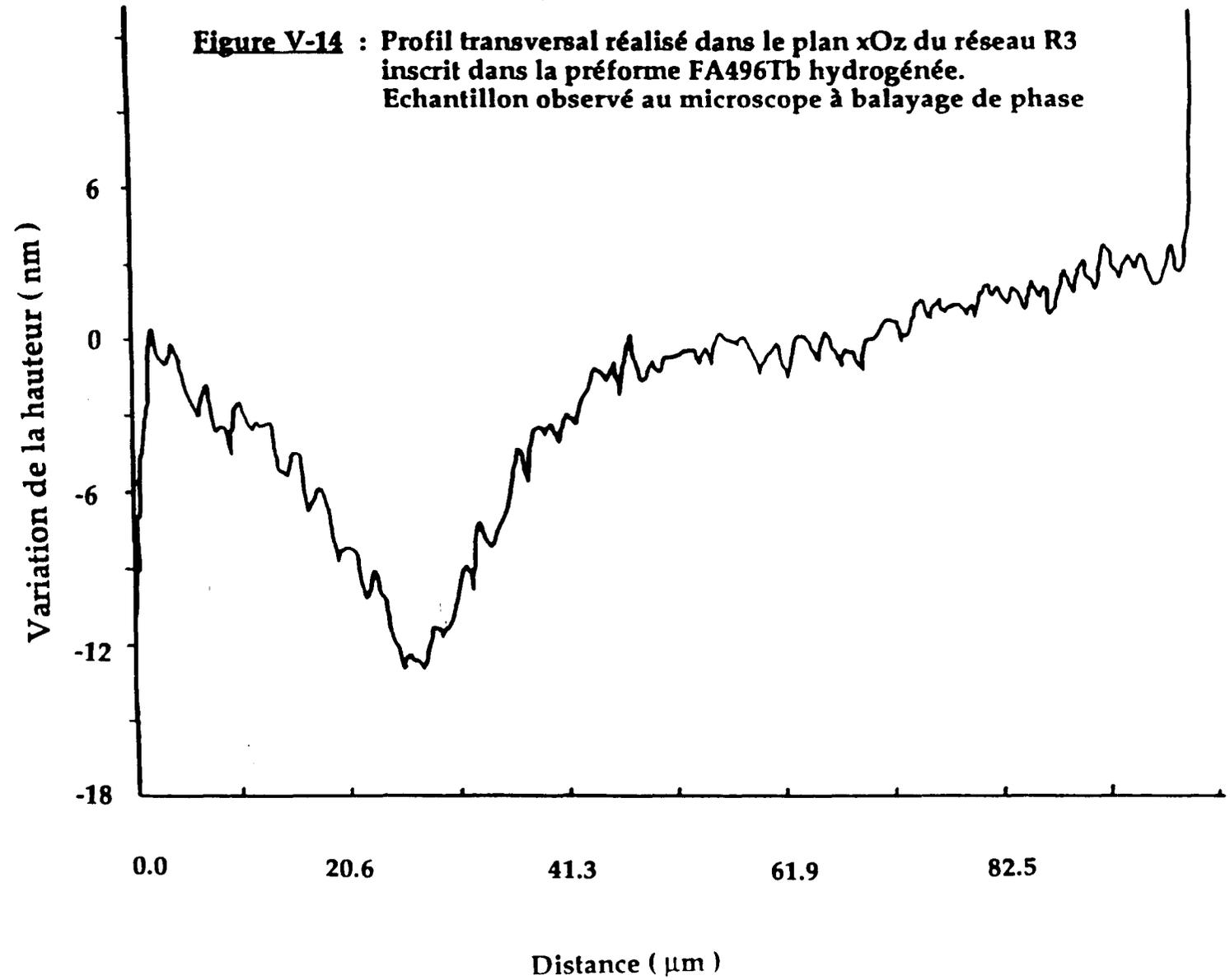


Figure V-13-b : Profil longitudinal du réseau R2 inscrit dans la préforme FPA541Ce hydrogénée. La mesure est effectuée à l'aide du microscope à balayage de phase



** L'état de surface des cinq lames a ensuite été examiné au moyen d'un microscope à champ de force atomique et d'un microscope interférométrique à balayage de phase. Le principe de fonctionnement et les caractéristiques de ces appareils ont été décrits dans le paragraphe II-E-2 du chapitre II. La figure V-12 représente une vue en trois dimensions (3D) de l'état de surface du coeur de la préforme dans laquelle le réseau R2 a été inscrit. Cette image a été obtenue au moyen du microscope AFM. Elle met en évidence la présence d'une corrugation de période égale à $5 \mu\text{m}$, valeur en bon accord avec celle de l'interfrange. L'amplitude des corrugations pic à vallée est égale à $25 \pm 5 \text{ \AA}$. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, le microscope AFM utilisé dans nos expériences ne permet pas de mesurer de façon précise des évolutions de l'état de surface sur des longues distances ($\approx 40 \mu\text{m}$). Ce type de caractérisation constitue le rôle dévolu au microscope interférométrique. Les figures V-13-a et V-13-b représentent des images 2D du réseau R2 obtenues au moyen de ce profilomètre. Elles montrent que la corrugation est enterrée au fond d'une vallée. Plus précisément, la figure V-13-b correspond à une image 2D prise selon un plan de coupe Oyz où \vec{Oy} représente la direction du vecteur d'onde du réseau et \vec{Oz} la direction perpendiculaire au plan de la lame. La valeur moyenne de la corrugation pic à vallée est égale à $22 \pm 5 \text{ \AA}$, la périodicité des pics est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures effectuées à l'aide du microscope AFM. La profondeur de la vallée atteint $13 \pm 1 \text{ nm}$, la largeur à mi-hauteur (dans la direction \vec{Ox}) est égale à $22 \pm 1 \mu\text{m}$. Des images du réseau R1 (inscrit dans la préforme FPA541Ce non hydrogénée) ont également été enregistrées à l'aide du microscope interférométrique et par microscopie AFM. Aucune corrugation distincte n'apparaît sur l'image AFM alors qu'une vallée profonde de $5 \pm 1 \text{ nm}$ est mise en évidence par le microscope interférométrique.

La figure V-14 montre l'image en 2D du réseau R3 (préforme FA496Tb hydrogénée) enregistrée selon le plan de coupe xOz. La profondeur de la vallée représentée sur cette image est égale à $11.5 \pm 1 \text{ nm}$. L'examen de la vallée n'a révélée la présence d'aucune corrugation distincte dans la préforme FA496Tb hydrogénée.

V-D-4 : Comparaison entre les évolutions normalisées de l'amplitude de modulation d'indice et de la profondeur de la vallée des réseaux R4 et R5 au cours de cycles d'élévation thermique isochrones : les réseaux R4 et R5 ont été inscrits dans le coeur d'une lame à faces parallèles découpées dans une préforme aluminosilicate hydrogénée.

Nous avons expliqué dans le paragraphe V-D-1 que l'objectif de cette étude consistait à déterminer dans quelle mesure les modifications de l'état de surface créées par l'inscription de réseaux sont thermiquement réversibles. Nous nous proposons donc de mesurer l'évolution de profondeur de la vallée d'un réseau au cours de cycles d'élévation thermique isochrones de la préforme, puis de comparer cette évolution à celle de l'amplitude de modulation d'indice déduite de mesures de l'efficacité de diffraction du réseau. A cet effet, les lames de préforme dans lesquelles les réseaux étaient inscrits sont placées dans un four dont la température T est maintenue constante pendant une durée Δt égale à 30 min. La lame est alors retirée du four. Les mesures de l'efficacité de diffraction des réseaux et de la profondeur de la vallée sont alors effectuées à température ambiante. Après cette série de mesures, la lame est placée à nouveau dans le four porté à une température $T+\Delta T$ ($\Delta T= 100\text{ }^\circ\text{C}$) afin de procéder à un nouveau cycle de mesures. Les réseaux retenus pour effectuer cette étude sont les réseaux désignés par R4 et R5 dans le tableau V-2. Les graphes correspondant à la destruction thermique du réseau R4 sont représentés sur la figure V-15. La courbe en pointillés correspond à l'évolution de la modulation d'indice normalisée en fonction de la température à laquelle la lame a été élevée, la courbe en trait plein à l'évolution de la profondeur normalisée de la vallée. Comme le montre la figure V-15, la corrélation entre les deux évolutions est bonne compte tenu de la précision inhérente à ce type de mesures ($\approx \pm 10\%$). Une conclusion analogue peut être déduite des résultats de l'expérience de destruction thermique du réseau R5 et de la destruction thermique de réseaux inscrits dans la préforme hydrogénée dopée par des ions terbium.

En conclusion, la bonne corrélation établie entre le phénomène de décompaction thermique et la baisse d'efficacité des réseaux sous l'effet du chauffage montre qu'une part non négligeable de la modulation d'indice provient de la densification du verre et du changement de polarisabilité associé (par exemple l'effet photoélastique). Aucun phénomène de photoablation, de fusion ou de cristallisation de la surface des verres n'est mis en évidence par cette expérience. *Nous pouvons donc supposer que ces phénomènes sont négligeables et que l'utilisation du modèle de densification photoélastique se trouve justifiée*

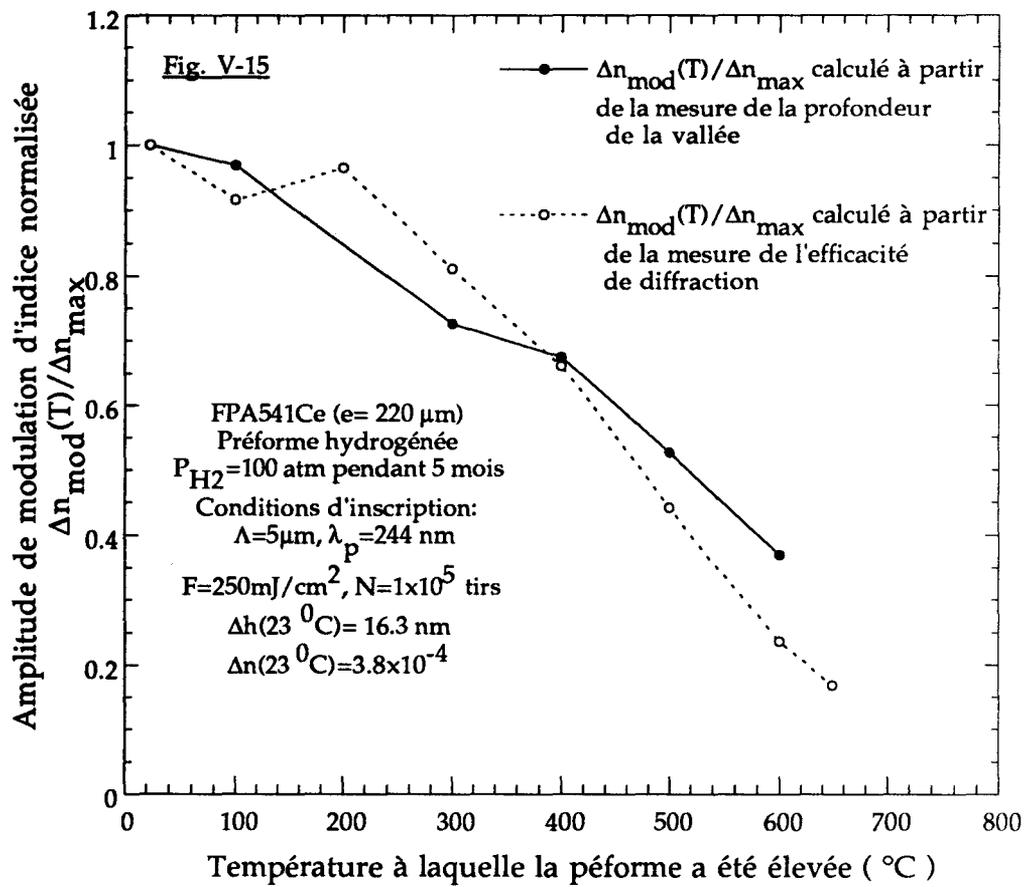


Figure V-15 Comparaison entre les variations d'indice normalisées calculées à partir de la mesure de l'efficacité de diffraction et de la profondeur de la vallée en fonction de la température à laquelle la préforme a été élevée

V-D-5 : Estimation de la contribution de densification et de l'effet photoélastique à modulation d'indice de réfraction créée par l'inscription des réseaux de Bragg dans les lames

La modulation Δn_x associée à la formation d'une vallée de profondeur d dans une lame d'épaisseur e_p a été calculée à l'aide de la relation V-7-d. L'utilisation de cette relation se justifie par le fait que nos mesures de sélectivité angulaire ont établi que l'épaisseur effective d_{eq} des réseaux est sensiblement égale à l'épaisseur de la lame dans laquelle les réseaux sont inscrits. Il semble raisonnable d'admettre avec B. Poumellec et al. que la densification du verre est homogène sur l'épaisseur du matériau [10].

Les résultats des calculs effectués à l'aide de la relation V-7-d sont portés dans le tableau V-2. Ce tableau permet d'établir une comparaison entre les amplitudes de modulation d'indice déduites des mesures de l'efficacité de diffraction des réseaux et celles déduites du modèle de densification photoélastique. Ainsi il apparaît que la densification du verre et l'effet photoélastique associé contribue pour plus de 39% à la modulation d'indice créée dans les lames aluminosilicates dopées par des ions cérium et pour plus de 74% dans la lame dopée par des ions terbium. L'hydrogénation des verres aluminosilicates dopés par des ions cérium augmente l'efficacité du processus de densification et de modulation associé par un facteur proche d'un ordre de grandeur. Il faut noter que l'hydrogénation des fibres aluminosilicates augmente aussi leur photosensibilité d'un ordre de grandeur.

L'hydrogénation des verres aluminosilicates dopés par des ions de terre rare inhibe par contre la formation de centres colorés qui absorbent dans le visible et favorise, dans le cas des verres dopés par des ions cérium, un blanchiment de l'absorption dans un domaine spectral compris entre 190 nm et 350 nm.

Les expériences de destruction thermique des différents réseaux ont montré qu'il existe une corrélation forte entre l'évolution de la profondeur de la vallée et celle de la modulation d'indice. Il semble donc raisonnable d'admettre que les modifications structurales induites par l'insolation ultraviolette sont à l'origine de la modulation d'indice mesurée dans ces verres. Cependant le modèle de densification photo-élastique ne rend pas compte de l'intégralité de la modulation d'indice mesurée dans ces verres. Il faut remarquer que le modèle suppose que le changement de polarisabilité du matériau ne provient que des contraintes élastiques via l'effet photo-élastique et que la densification ne modifie que le volume du matériau.

Dans un verre de silice dopé par des ions terre rare, la charge de l'ion doit être compensée par des oxygènes non pontants, NBO [30]. Cependant compte tenu de la rigidité du réseau de SiO₂, le nombre d'oxygènes non pontants s'avère insuffisant. En conséquence les cations forment des agrégats afin de partager les oxygènes non-pontants [30] [31]. Une des solutions possibles pour éviter ces formations d'agrégats d'ions consiste à codoper le verre par de l'oxyde d'aluminium de telle sorte que l'ion de terre rare puisse occuper des sites coordonnés fortement [30][31]. En général, dans les verres silicates, les ions Al³⁺ existent sous une coordination 4 ou 6 [31][32]. En raison de l'état de valence élevé des ions de terre rare (terbium et cérium), les charges en excès du cation doivent être compensés par la création de groupements [AlO₆]³⁻ [AlO₄]⁻ et d'oxygènes non pontants [33]. Par conséquent il semble raisonnable de penser que l'insolation ultraviolette brise les liaisons faibles favorisant l'écrantage des ions de terre rare et conduit à un meilleur arrangement des ions de terre rare dans la matrice aluminosilicate. *Il est clair que ce réarrangement structural s'accompagne non seulement d'une densification du matériau mais aussi d'une modification de sa polarisabilité.*

Nous pensons qu'il convient d'effectuer des expériences complémentaires afin de valider ces hypothèses. Ainsi des expériences de spectroscopie infrarouge sont en cours de réalisation au laboratoire en collaboration avec P. Cordier afin de déterminer des éventuels changements de coordinance des Al³⁺. Par ailleurs des expériences d'excitation sélective des ions de terre rare pourrait nous permettre de déterminer si l'environnement de l'ion se modifie sous l'effet de l'insolation ultraviolette.

V-E : CONCLUSION DU CHAPITRE V

Nous avons présenté dans ce chapitre une série d'expériences effectuées afin de mieux appréhender l'origine microscopique et/ou macroscopique de la photosensibilité des verres fluorozirconates et aluminosilicates dopés par des ions de terre rare. A cet effet deux types d'expériences ont été réalisées.

L'évolution de l'amplitude de la modulation a été calculée à partir des relations d'inversion de Kramers-Kronig. Le résultat de ces expériences montrent que les variations d'amplitude de modulation $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$ et d'indice moyen $\langle \Delta n^{\text{k,k}} \rangle$ rendent compte de moins de 10% de la variation d'indice Δn_{mod} mesurée en moyenne lors de l'inscription des réseaux de Bragg. Par ailleurs la non-linéarité des pertes en excès en fonction de la fluence par tir incidente et du temps d'insolation sur la fibre (aluminosilicate ou fluozirionate) produit une distorsion

dans le profil d'indice $\Delta n(z)$ le long de l'axe \vec{OZ} de la fibre. Ainsi il apparaît que le modèle des "centres colorés" conduit à une variation de l'indice moyen du matériau significativement plus importante que celle de l'amplitude de modulation (facteur 2 environ). Par ailleurs les évolutions des variations d'indices $\Delta n_{\text{mod}}^{\text{kk}}$ et $\langle \Delta n^{\text{kk}} \rangle$ (déduites des spectres de pertes en excès enregistrés au cours des tirs) sont comparées à l'évolution des variations d'indice induite par l'inscription du réseau. A la différence de la modulation d'indice mesurée lors de l'inscription d'un réseau de Bragg qui évolue suivant *une loi non saturée en puissance de α , les variations d'indices Δn^{kk} saturent pour un nombre de tirs inférieur à 2000.*

Ces comportements sont systématiquement observés dans les fibres aluminosilicates et fluorozirconates dopées par des ions de terre rare. L'hydrogénation de la fibre FPA527Ce ne modifie pas nos conclusions : une analyse des pertes en excès, effectuée dans le domaine spectral 190 nm-400 nm, révèlent une diminution de l'indice du coeur de la fibre. *Nous pensons que le photochromisme mis en évidence dans ces verres dopés par des ions de terre rare ne constitue qu'un phénomène précurseur de la photosensibilité.*

Une densification est systématiquement observée dans le coeur des préformes aluminosilicates dopées par des ions cérium ou terbium. Le calcul de la contribution de cette densification effectuée à l'aide du modèle de "densification photoélastique" permet de rendre compte d'au moins 39% des variations d'indice photoinduites dans ces préformes. Par ailleurs nous avons comparé les variations d'indices déduites de l'utilisation du modèle de "densification photoélastique" pour des réseaux inscrits dans des lames de préforme FPA541Ce hydrogénée et non hydrogénée. Cette comparaison nous amène à conclure que l'augmentation de la densification permet de rendre compte de l'augmentation de la photosensibilité des préformes aluminosilicates hydrogénées.

Des études similaires à celles présentées dans ce chapitre ont été récemment effectuées dans des tranches de préformes germanosilicates dont certaines sont chargées en hydrogène moléculaire sous haute pression ($P_{\text{H}_2} = 100 \text{ atm}$). Les conclusions qui découlent de ces expériences ne diffèrent pas de celles effectuées dans les préformes aluminosilicates dans la mesure où l'insolation ultraviolette est réalisée dans une préforme non hydrogénée [10] [18]. Par ailleurs la contribution à l'augmentation de la photosensibilité par chargement en hydrogène des deux principaux mécanismes a aussi été étudiée [18] [28] [29]. B. Leconte et al. montrent que les pertes en excès dans le domaine spectral 220 nm-350 nm sont fortement augmentées par un chargement préalable

en hydrogène moléculaire [18]. Cette augmentation ne se traduit pas par une saturation importante des pertes en excès en fonction du temps d'insolation et de la fluence par impulsion. Par ailleurs R.M. Atkins, P.J. Lemaire, T. Erdogan et V. Mizrahi ont montré que lorsque la gamme spectrale est étendue jusqu'à 165 nm, la variation d'indice Δn^{kk} qui résulte des changements du spectre d'absorption devient comparable à celle mesurée lors de l'inscription d'un réseau dans la fibre [29]. Par contre, M. Douay et al montrent que la photosensibilisation de préformes germanosilicates par un chargement en hydrogène moléculaire ne s'accompagne pas d'un accroissement de la densification du matériau [28].

L'application d'une contrainte axiale σ_{zz}^A tensile le long d'une fibre germanosilicate dans laquelle une photosensibilité de type IIA est observée modifie fortement les dynamiques de croissance des spectres des réseaux correspondants aux photosensibilités de type I et de type IIA. Nous avons étudié l'influence d'une contrainte σ_{zz}^A sur la dynamique de formation des spectres en excès pour une fibre dans laquelle une photosensibilité de type IIA est observée. Dans le domaine spectral étudié, les dynamiques d'évolution des coefficients d'absorption induite ne sont pas modifiées par une traction longitudinale de la fibre.

Une généralisation du modèle de densification photoélastique applicable aux fibres a été proposée par B. Poumellec et al. [26]. Cette généralisation permet d'interpréter la diminution de la variation d'indice Δn_{mod} qui correspond au spectre du réseau de type I lorsque la fibre germanosilicate est soumise à une contrainte uniaxiale parallèle à l'axe longitudinal \vec{Oz} de la fibre. Par ailleurs le modèle de densification photoélastique permet de montrer que la variation d'indice Δn_{mod} résultant de la densification s'accompagne d'une création de contraintes tensives le long de l'axe \vec{Oz} de la fibre. Ce résultat est en bon accord avec les expériences réalisées par P.Y. Fonjallaz [11]. *Il semble donc raisonnable d'admettre que la création de contraintes tensives - photoinduites par l'insolation, application d'une contrainte uniaxiale - constitue un processus de saturation de la photosensibilité de type I.*

Les dynamiques d'évolution de la variation d'indice Δn_{mod} mesurées lors de l'inscription de réseaux dans les fibres aluminosilicates sont monotones. Aucune photosensibilité de type IIA n'est mise en évidence dans ce type de fibre. Par ailleurs nos expériences ne révèlent aucune modification de l'évolution de Δn_{mod} au cours de l'insolation ultraviolette si la fibre aluminosilicate est soumise à une contrainte axiale tensile. Dans ce chapitre nous montrons que le modèle de densification photoélastique permet de rendre compte de 40 % au minimum de la

photosensibilité dans les préformes aluminosilicates dopées par des ions de terre rare. Si nous considérons que la généralisation du modèle de densification photoélastique s'applique au cas des fibres aluminosilicates, nous devrions observer une diminution de l'amplitude de la modulation d'indice sous l'action d'une contrainte axiale tensile. K. Arai et al. ont estimé l'ordre de grandeur du coefficient de dilatation thermique α et de la température de transition d'un verre de silice codopé par 0.29% mol Nd_2O_3 et 2.9% mol Al_2O_3 : $\alpha = 7 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ et $T = 960 ^\circ\text{C}$ [30]. Nous pouvons considérer que le dopage par un autre ion de terre rare ne modifie pas l'ordre de grandeur de ces coefficients. Par conséquent la contrainte axiale σ_{zz} dans un verre aluminosilicate dopé par un ion de terre rare estimée à l'aide de la relation {IV-2} est moins importante que dans un verre germanosilicate : $\sigma_{zz \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 45 \text{ Mpa}$ et $\sigma_{zz} = 100 \text{ Mpa}$ pour $[\text{GeO}_2] = 10\% \text{ mol}$. Il semble donc raisonnable de penser que les fibres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare se trouvent dans un état de contrainte compressif tel qu'aucune photosensibilité de type IIA ne puisse apparaître pour les temps d'insolations généralement associés aux inscriptions de réseaux dans les fibres.

Les résultats des expériences présentées dans ce chapitre montrent que les mécanismes à l'origine de la photosensibilité dans les verres germanosiliciates et aluminosilicates dopées par des ions de terre rare sont identiques. Néanmoins la contribution de chacun d'entre eux aux variations d'indices photoinduites dépend de la nature du verre étudié.. Ces différentes observations nous laissent penser qu'il convient maintenant *d'étudier les mécanismes microscopiques à l'origine des variations d'indices déduites des modèles de "Centres colorés" et de densification photoélastique.*

Références du chapitre V:

- [1]: E. Fertein
"Contribution à l'étude des mécanismes de la phoréfraction dans des fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium"
Thèse de doctorat d'Université, Lille, Février 1995
- [2]: M.G. Sceats, G.R. Atkins, S.B. Poole
"Photolytic index changes in optical fibers"
Ann. Rev. Mater. Sci., vol. 23, p. 381-410, (1993)
- [3]: M. Douay, W.X. Xie, B. Leconte, T. Taunay, P. Bernage, P. Niay, P. Cordier, J.F Bayon, H. Poignant, E. Delevaque
« Progress in silica optical fibre photosensitivity »
A paraître dans le journal « Annales Télécommunications », 1997
- [4]: R.J. Campbell, R. Kashyap
« The properties and applications of photosensitive germanosilicate fibres
Int. J. of Opto-electron., vol. 9, p. 33-57, (1994)
- [5]: D.P. Hand, P.St.J. Russel
« Photo-induced refractive index changes in germanosilicate fibers »
Opt. Lett., vol. 15, N° 2, p. 102-104, (1990)
- [6]: J.P. Bernardin, N.M. Lawandy
"Dynamics of the formation of Bragg gratings in germanosilicate optical fibres"
Opt. Comm., vol 79, p. 194-199, (1990)
- [7]: C. Fiori, R.A.B. Devine
" Ultraviolet irradiation induced compaction and photobleaching in amorphous thermal SiO₂ "
Mat. Res. Soc. Symp., vol 61, p. 188-195, (1986)
- [8]: F.P. Payne
« Photorefractive gratings in single-mode optical fibres »
Elect. Lett., vol. 25, N°8, p. 498-499, (1989)

- [9]: M.G.Sceats, P.A. Krug
 « Photoviscous annealing - Dynamics and stability of photorefractive in optical fibers »
 in Photosensitivity and Self-Organization in Optical Fibers and Waveguides, F. Ouellette, Editor, Proc. SPIE 2044, p. 113-120, (1993)
- [10]: B. Poumellec, P. Niay, M. Douay, J.F. Bayon
 " The UV induced refractive index grating in Ge:SiO₂ preforms: additional CW experiments and the macroscopic origin of the change in index "
 J. of Phys. D: Appl. Phys., vol. 29, p. 1842-1856, (1996)
- [11]: H.G. Limberger, P.Y. Fonjallaz, R.P. Salathé, F. Cochet, B. Leuenberger
 « Coorelation of index changes with stress changes in fibers containing UV-written Bragg gratings »
 in XXth European Conference on Optical Communication, Florence, p. 1005-1008, (1994)
- [12]: H.G. Limberger, P.Y. Fonjallaz, R.P. Salathé, F. Cochet
 « Compaction- and photoelastic-induced index changes in fiber Bragg gratings »
 Appl. Phys. Lett., vol. 68, N°22, p. 3069-3071, (1996)
- [13]: P. Cordier, S. Dupont, M. Douay, G. Martinelli, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, L. Dong
 « Transmision electron micoscopy evidence of densification associated to Bragg grating photoimprinting in germanosilicate optical fibers »
 Accepté dans Appl. Phys. Lett., Janvier 1997
- [14]: R.M. Atkins, V. Mizrahi
 « Observation of changes in UV absorption bands of single mode germanosilicate core optical fibres on writing and thermally erasing refractive index gratings »
 Elec. Lett., vol. 28, N°18, p. 1743-1745, (1992)
- [15]: R.M. Atkins, V. Mizrahi, T.Erdogan
 « 248 nm induced vacuum UV spectral changes in optical fibre peform cores: support for a color centre model for photosensitivity
 Elec. Lett., vol. 29, N°4, p. 385-387, (1993)

- [16]: M. Born, E. Wolf
« Principles of optics »
Pergamon Press, New-York, p. 88, (1983), VI^{ème} édition
- [17]: P.St.J. Russel, D.P. Hand, Y.T. Chow, L.J. Poyntz-Wright
“ Optically-induced creation, transformation and organization of defects and colour-centres in optical fibres ”
Proc. of Int. Work. in Photo-Self-Orga. in Opt. Fib., Proc SPIE, p. 1516-1529 (1991)
- [18]: B. Leconte, W.X. Xie, M. Douay, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, E. Delavaque, H. Poignant
« Analysis of color center related contributions to Bragg gratings formation in GeO₂:SiO₂ fibre based on a local Kramers-Kronig transformations of excess loss spectra
Soumis à Appl. Opt. (Juillet 1996)
- [19]: T.E. Tsal, E.J. Friebele, M. Rajaram, S. Mukhapadhyay
« Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Ge-doped silica »
Appl. Phys. Lett., vol. 64, N°12, p. 1481-1483, (1994)
- [20]: E.V. Anoikin, A.N Guryanov, D.D. Gusovskii, V.M. Mashinskii, S.I. Miroshnichenko, V.B. Neustruev, V.A. Tikhomirov, Yu B. Zverev
« Photoinduced defects in silica glass doped germanium and cerium »
Sov. Lightwave. Comun., vol. 1, p. 123-131, (1991)
- [21]: M.M Broer
«Resonant photosensitivity in rare earth-doped glasses and optical fibers»
in Photosensitivity and Self-Organization in Optical Fibers and Waveguides, F. Ouellette, Editor, Proc. SPIE 2044, p. 316-321, (1993)
- [22]: G.M. Williams, D.A. Dutt, J.A. Ruller, D.L. Griscom, J.M. Jewell, K.K. Crahan, E.J. Friebele
“ Photosensitivity of rare earth-doped glasses ”
in Photosensitivity and Self-Organization in Optical Fibers and Waveguides, F. Ouellette, Editor, Proc. SPIE 2044, p. 322-329, (1993)

- [23]: L. Landau, E. Lifchitz
« Electrodynamique des milieux continus »
Edition Mir, Moscou 1969
- [24]: F.L. Galeener
« Planar rings in glasses »
Sol. Stat. Comm., vol. 44, N°7, p. 1037-1040, (1982)
- [25]: B. Poumellec, I. Riant, P. Niay, P. Bernage, J.F. Bayon
“UV induced densification during Bragg grating inscription in Ge:SiO₂ preforms: interferometric microscopy investigations”
Opt. Mater., vol. 4, p. 404-409, (1995)
- [26]: B. Poumellec
Communication privée
- [27]: L. Dong, P.J. Wells, D.P. Hand, D.N. Payne
« Photosensitivity in Ce³⁺-doped optical fibers »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 10, N° , p. 89-93, (1993)
- [28]: M. Douay, B. Leconte, W.X. Xie, P. Bernage, P. Niay, P. Cordier, S. Dupont, J.C. Doukhan, J.F. Bayon, E. Delevaque, H. Poignant, B. Poumellec
« Les bases expérimentales d’hypothèses formulées lors de l’étude des mécanismes de la photosensibilité des fibres germanosilicates »
XVI^{ème} Journées Nationales d’Optique Guidée, Nice, p. 281-283, (1996)
- [29]: R.M. Atkins, P.J. Lemaire, T. Erdogan, V. Mizrahi
“ Mechanisms of enhanced UV photosensitivity via hydrogen loading in germanosilicate glasses ”
Elec. Lett., vol. 29, N° 14, p. 1234-1235, (1993)
- [30]: W.W. Morey, G.A. Ball, G. Meltz
« Photoinduced Bragg gratings in optical fibres »
Opt. and Phot. News, p. 8-14, (1994)

- [31] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, T. Handa
“ Aluminium or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass ”
J. Appl. Phys., vol. 59, N° 10, p. 3430-3436, (1986)
- [32]: A.M. Jurdyc, B. Jacquier, J.C. Gâcon, J.F. Bayon, E. Delevaque
« Fluorescence line narrowing in erbium-doped silica fibers »
J. of Lumin., vol. 60-61, p. 89-92, (1994)
- [33]; S.-L. Lin, C.-S. Hwang
« Structures of CeO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 glasses
J. of Non-Cryst. Sol., vol. 202, p. 61-67, (1996)

CHAPITRE VI

CONCLUSION DU MEMOIRE DE THESE

A mon arrivée au L.D.M.P. en Septembre 1993, la photosensibilité des verres germanosilicates avait été déjà largement étudiée. Il m'a donc été proposé de m'intéresser à d'autres types de verres ou de fibres. Le premier résultat que j'ai obtenu a consisté à montrer que le dopage par des ions de cérium de différents verres fluorés permet de les photosensibiliser. J'ai ensuite porté mon intérêt sur la photosensibilisation de fibres et de verres aluminosilicates dopées par des ions de terre rare (terre rare = cérium, terbium, thulium ou erbium). J'ai ainsi établi que le chargement en hydrogène de ces verres augmente leur photosensibilité par un ordre de grandeur au moins.

Des propriétés communes à ces deux types de matrice vitreuse ont été mises en évidence lors de nos expériences d'inscription de réseaux dans les fibres. La variation d'indice est positive. La modulation d'indice suit une loi d'évolution monotone avec la durée de l'insolation. Plus précisément, la variation de la modulation d'indice obéit à une loi en puissance α en fonction du nombre de tirs incidents sur la fibre. Ces comportements sont caractéristiques d'une photosensibilité de type I couramment observée dans les fibres germanosilicates faiblement dopées ($[\text{GeO}_2] < 15\%$ molaire). Au cours de nos inscriptions de réseaux de Bragg dans ces fibres aucune photosensibilité de type IIA n'a été mise en évidence.

Nos expériences ont permis de montrer que la modulation d'indice mesurée après un nombre de tirs fixé augmente avec la concentration en ions de terre rare insérée dans la fibre. Ainsi, nous avons établi une loi de dépendance quadratique pour des concentrations inférieure à 5% en poids en ions cérium dans les fibres ZBLALi. La valeur de la modulation d'indice peut être supérieure à 5×10^{-4} dans les fibres ZBLALi dopées par 5% en poids en ions cérium. De plus nous avons montré que la photosensibilité de ces verres dopés par des ions de terre rare augmente avec la fluence par tir incidente sur la fibre. Dans les fibres aluminosilicates hydrogénées dopées par des ions cérium ou terbium, la variation d'indice mesurée après un nombre de tirs fixé augmente de façon linéaire avec la fluence par tir.

La permanence de la photosensibilité des verres aluminosilicates ou fluorozirconates dopés par des ions de terre rare a été étudiée. Les expériences montrent que le changement d'indice photoinduit dans ces verres peut se

décomposer en une composante transitoire et en une composante permanente. La composante transitoire se blanchit spontanément à température ambiante alors que la composante permanente s'est révélée stable pendant la durée des mesures, de l'ordre de quelques mois. Des expériences de destruction isochrones ont également été effectuées. Ces expériences ont montré que la variation d'indice permanente créée dans les fibres ZBLALi résulte des contributions de deux centres de défauts photoinduits qui sont blanchis à des températures distinctes. La tenue thermique de réseaux inscrits dans les fibres aluminosilicates ne dépend pas de la nature de l'ion de terre rare, à condition de comparer des réseaux inscrits avec des modulations d'indice présentant le même ordre de grandeur. L'étude de l'origine de la photosensibilité de type IIA des fibres germanosilicates a été poursuivie durant mon travail de thèse. Bien que cette étude n'ait pas permis d'élucider les mécanismes microscopiques à l'origine de la variation d'indice négative, des conclusions intéressantes peuvent être tirées de nos expériences. Tout d'abord, nous avons observé que les dynamiques de formation d'hologrammes épais dans le coeur de préformes germanosilicates sont monotones en fonction de la durée de l'insolation, même lorsque les coeurs de ces préformes sont fortement dopés à l'oxyde de germanium (les fibres correspondantes présentent une photosensibilité de type IIA). Nous avons supposé que les réseaux inscrits dans les lames sont des réseaux de type I et nous avons interprété la différence entre les photosensibilités des fibres et préformes en supposant que la découpe en lames minces ($e \approx 100 \mu\text{m}$) des préformes relaxent les contraintes tensives figées dans le verre lors de son refroidissement à température ambiante. Nous avons de ce fait étudié l'influence d'une contrainte tensile appliquée à la fibre germanosilicate lors de l'inscription d'un réseau. Le spectre de type IIA apparaît pour des fluences cumulées plus faibles dans la fibre sous traction que dans la fibre non étirée.

Nous avons cherché à préciser les mécanismes microscopiques à l'origine de la photosensibilité de verres dopés par des ions de terre rare. Nous avons étudié les contributions respectives des « centres colorés » et de la densification aux variations d'indice créées par l'inscription des réseaux. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la dynamique de formation des spectres en excès induites par l'insolation ultraviolette. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme spectrale accessible aux moyens de mesure dont dispose le laboratoire. L'utilisation de la relation de conjugaison de Kramers-Kronig nous a permis de calculer les variations d'indice correspondant à ces excès de pertes. L'amplitude des pertes en excès varie de façon non linéaire avec la fluence par tir et avec la durée de l'insolation. Les simulations numériques ont montré que la contribution des pertes en excès à la variation d'indice moyen est supérieur à celle

qui correspond à la modulation d'indice. Par ailleurs l'ordre de grandeur des variations d'indice déduites des relations Kramers-Kronig, de l'ordre de 10^{-5} au maximum, ne permet pas de rendre compte des variations d'indice observées lors de l'inscription des réseaux. Nous pensons que le photochromisme mis en évidence dans ces verres constitue un phénomène précurseur de la photosensibilité.

Nous avons montré que l'insolation des verres aluminosilicates dopés par des ions de terre rare crée une densification du matériau. Les variations d'indice, qui résultent de cette densification, ont été calculées à l'aide du modèle de densification photoélastique élaboré par B. Poumellec et al. Le modèle permet de rendre compte d'au moins 40 % de la variation d'indice photoinduite dans les préformes aluminosilicates. L'amplitude de la densification induite dans une lame de préforme aluminosilicate dopée par des ions de cérium non hydrogénée a été comparée à celle qui est induite dans la même lame chargée en hydrogène et insolée dans des conditions similaires. La densification s'est avérée plus efficace dans la lame hydrogénée ce qui explique en partie l'augmentation de la photosensibilité de ce verre sous l'effet du traitement par de l'hydrogène.

L'origine de la photosensibilité des verres fluorozirconates reste inexpliquée pour l'instant, puisqu'aucun phénomène de densification n'a été mis en évidence par nos expériences de microscopie.

Les études se poursuivent actuellement au L.D.M.P. afin de mieux comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine des photosensibilités mises en évidence dans les verres fluorés et aluminosilicates dopés par des ions de terre rare. A cet effet, l'équipe photonique du L.D.M.P. fait appel à différentes méthodes d'investigation : spectroscopie de fluorescence, spectrométrie dans le domaine ultraviolet lointain ou dans le domaine infrarouge, expériences de microscopie électronique par transmission, influence des contraintes tensives exercées sur la fibre sur les dynamiques de formation des réseaux dans les fibres, modification des contraintes sous l'effet de l'irradiation des fibres... Nous soulignons ici l'intérêt que peut présenter l'utilisation de certaines de ces méthodes.

Nous avons démontré que l'inscription d'un réseau de Bragg dans une préforme aluminosilicate dopée par des ions de terres rares crée une densification du matériau. Par ailleurs, P. Cordier et al ont récemment établi un résultat similaire pour des réseaux inscrits dans des fibres germanosilicates. La technique utilisée, la microscopie électronique par transmission, a permis de montrer sans ambiguïté que le coeur de la fibre germanosilicate est plus dense à l'emplacement des franges brillantes. Il serait donc intéressant de poursuivre ces

expériences de microscopie électronique par transmission en prenant des clichés de réseaux inscrits dans des fibres aluminosilicates.

L'étude de la modification photoinduite des bandes d'absorption de verres germanosilicates ou aluminosilicates est actuellement poursuivie au LURE par B. Poumellec en collaboration avec notre groupe. Le domaine spectral étudié s'étend de 100 nm à 300 nm. L'enregistrement des spectres d'excitation permettra de déterminer les défauts modifiés ou créés après une insolation ultraviolette, qui absorbent dans un domaine spectral non étudié dans le mémoire ($\lambda < 200$ nm). Par ailleurs l'enregistrement de spectres de réflexion pour des longueurs d'onde inférieures à 200 nm va permettre le calcul de la variation d'indice liée aux variations du coefficient d'absorption correspondant à ce domaine spectral ([100 nm-200 nm]).

Des études de spectroscopie infrarouge entre 2.5 μm et 10 μm sont en cours de réalisation par P. Cordier du L.S.P.E.S. en collaboration avec notre groupe. Les premiers résultats de ces expériences montrent qu'une insolation ultraviolette d'une préforme germanosilicate hydrogénée conduit à la formation de molécules H_2O . Des expériences analogues conduites sur des lames de préforme aluminosilicate ont également été initiées. Les expériences nous permettront d'obtenir des renseignements relatifs à la nature des liaisons brisées par l'insolation : changement de l'environnement de l'ion, modification de la coordination de l'oxyde d'aluminium.

L'étude de la photosensibilité des verres fluorés se poursuit actuellement au laboratoire. Une démarche analogue à celle mise au point dans les verres ZBLALi a été suivie. La méthode a consisté à doper les films avec des ions de terre rare. Des réseaux holographiques ont aussi été inscrits dans des films minces de verres PZG dopées par des ions (Ce^{3+} ou Eu^{2+} ou Er^{3+}). Les variations d'indices photoinduites lors de ces inscriptions peuvent atteindre 10^{-2} pour des verres dopés par des ions Eu^{2+} . Des études réalisées par microscopie AFM ou par microscopie interférométrique à balayage de phase semble indiquer qu'à la différence des verres fluorozirconates, la densification photoinduite du matériau permet de rendre compte d'une partie non négligeable des modifications d'indices créées dans ces verres.

Par ailleurs, des expériences sont actuellement conduites dans les verres et fibres aluminosilicates hydrogénées et non hydrogénées pour mieux comprendre les paramètres conduisant à la photosensibilité de ces verres. Dans ces expériences, nous étudions l'influence de la concentration en ions de terre rare, de la concentration en oxyde d'aluminium ainsi que la pression d'hydrogène inclus dans la fibre sur les variations d'indices photoinduites

Des expériences récentes d'inscriptions de réseaux de Bragg dans des fibres oxynitrides effectuées à l'aide d'un laser à ArF ($\lambda_p = 193 \text{ nm}$) mettent en évidence une photosensibilité de type IIA. Ces expériences montrent que le dopage par de l'oxyde de germanium ne constitue pas la condition nécessaire à l'apparition d'une photosensibilité de type IIA. D'autres expériences sont actuellement conduites afin de mieux cerner l'origine de la photosensibilité de type IIA. Ainsi des expériences récentes ont permis de montrer que le recuit d'une fibre germanosilicates à une température proche de 1000°C conduisait à la formation d'un spectre de réseau de type IIA dès le début de l'insolation.

Les expériences en cours ou à venir, devraient permettre de mieux comprendre les origines microscopiques des phénomènes mis en évidence par ce travail de thèse.

ANNEXE A

Mise en évidence d'une photosensibilisation dans des fibres aluminosilicates dopées par des ions terbium par un chargement en hydrogène sous haute pression.

Dans cette annexe nous présentons les résultats d'une première mise en évidence d'une photosensibilité dans des fibres aluminosilicates dopées par des ions terbium. Dans ces expériences la fibre est photosensibilisée par un chargement en hydrogène moléculaire sous haute pression.

Avant nos expériences, la littérature scientifique ne faisait mention d'aucune expérience démontrant une photosensibilité de fibres aluminosilicates dopées par des ions terbium. Néanmoins des expériences effectuées par le groupe de D.L. Griscom au Naval Research Laboratory font état d'une faible photosensibilité ($\Delta n_{\text{mod}} \approx 10^{-7}$) dans des échantillons massifs de verres multicomposants dopés par des ions Tb^{3+} . Dans ces expériences l'inscription des hologrammes est réalisée au moyen d'un pompage optique dans le domaine visible ($\lambda_p = 488 \text{ nm}$) en résonance sur la transition ${}^4\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ de l'ion Tb^{3+} . Dans ces conditions d'insolation, G.M. Williams et al. démontrent que la pente à l'origine de la variation d'indice obéit à une loi quadratique de la puissance incidente. Il nous a donc semblé judicieux de réaliser nos insolutions avec un laser de pompe dont la longueur d'onde est accordée vers 240 nm. Par ailleurs nous avons procédé par analogie avec les fibres aluminosilicates dopées par des ions cérium : les fibres sont hydrogénées sous haute pression avant l'insolation ultraviolette.

Ce concept s'est avéré judicieux puisque des variations d'indice photo induites de l'ordre de $\approx 6 \times 10^{-4}$ ont pu être obtenues. Nous présentons l'ensemble de ces travaux sous la forme d'un article intitulé "Photosensitization of terbium doped aluminosilicate fibres through high pressure hydrogen loading" à paraître dans *Optic Communications*.



Photosensitization of terbium doped alumino-silicate fibres through high pressure H₂ loading

T. Taunay^a, P. Bernage^a, G. Martinelli^a, M. Douay^a, P. Niay^a,
J.F. Bayon^b, H. Poignant^b

^a *Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS n° 779, Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR de Physique, Bât. P5, Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

^b *LAB / RIO / TSO, France Télécom, C.N.E.T.-Lannion, Technopole Anticipa, Lannion Cedex, France*

Received 13 February 1996; accepted 24 April 1996

Abstract

Permanent photoinduced high index changes are reported for the first time to our knowledge in terbium doped alumino-silicate optical fibres exposed to pulsed UV laser light. The fibres were made photosensitive using the room temperature high pressure hydrogen loading technique. The dependence of photosensitivity on both terbium concentration and pump wavelength has been established. Both UV and visible absorption changes were investigated when fibres were exposed to pulsed UV laser irradiation. The net changes in the spectra failed to account for the observed UV induced refractive index changes according to Kramers-Kronig relationship. Preliminary results on the thermal behaviour of the gratings are also reported.

Keywords: Alumino-silicate fibres; Rare earth ions; Bragg gratings; Non-linear optics

1. Introduction

Photosensitivity in single-mode silicate optical fibres proves to be technologically important due to the possibility of writing wavelength selective components useful for fibre-based lasers, amplifiers or sensor applications [1,2]. To date, a large part of the work on photosensitivity has been concerned with germania-doped fibres as these fibres show, by far, the highest refractive index changes on UV exposure. Furthermore, UV induced refractive index changes as large as 10⁻³ have been obtained in standard telecommunication fibres sensitized by high pressure H₂ loading at room temperature [3]. However, in several applications, Bragg gratings are

needed in fibres in which germanium cannot be used as a core dopant e.g. Er³⁺-Yb³⁺ fibre lasers. Moreover, comparing photosensitivity in glasses doped by various dopants is also of interest to a better understanding of the involved mechanisms. Accordingly, looking for other photosensitivity-inducing dopants has also been the aim of numerous researchers [4-7]. Thus, it has been recently demonstrated that low temperature H₂ loading allows strong gratings to be written in germania-free phosphosilicate based waveguides [8,9]. Among silica-based systems, Al₂O₃-doped silica is a particularly important material for active waveguides codoped with rare earth ions [10,11]. Indeed, when incorporated into the silica network, alumina ions prevent clustering effects to

appear and allow the incorporation of rare earth ions at higher concentrations into the silica matrix [12]. Hence, we have recently reported that H₂ loading prior to UV exposure greatly increases the photosensitivity in germania free cerium doped alumino-silicate fibres. Thus, UV induced index changes as large as 1.5×10^{-3} have been obtained when pumping the core of the fibres at a pump wavelength tuned to 245 nm [13]. It is worth noticing that hydrogen loading is also efficient for photosensitizing alumino-silicate fibres doped by other rare earth ions: Tm³⁺ and Er³⁺ for example [14].

Most of the above mentioned experiments have shown that grating inscriptions led to broad absorption changes in the UV and visible range. These changes have been ascribed to photoinduced charge transfers from donor to trap sites. Defects are generally believed to be responsible for providing charge carriers under one or multi-photon excitation. Among rare earth elements, terbium ions (as cerium ions) are known to exist either in the trivalent or the tetravalent form. So one can, at first sight, assume that direct excitation of the 4f–5d transition leads to photoionization of the Tb³⁺ (Ce³⁺) ion. Indeed, previous experiments have shown that fibres doped with Tb³⁺ display enhanced photochromic effects when the rare earth ion is resonantly excited [15,16]. In addition Williams et al. have shown that permanent induced index changes could be induced in bulk soda silicate glasses doped with Tb³⁺ with a pump wavelength tuned at 488 nm [17]. The two-photon dependence of the initial growth rate for the index change suggests that direct pumping by using UV light could greatly increase photosensitivity in Tb³⁺ doped glasses.

In this paper, we report what we believe to be the first observation of UV induced permanent refractive index changes in terbium doped alumino-silicate fibres. The fibres were sensitized through high pressure room temperature H₂ loading. UV exposure led to permanent refractive index modulation as high as 6×10^{-4} .

2. Experimental details and results

The alumino-silicate fibre preforms and fibres used in our experiments were manufactured by the

Table 1
Characteristics of the alumino-silicate fibres used for the study

Fibre reference	LP ₀₁ cut-off wavelength (μm)	Cladding dopants	Core dopants
A	1.26	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 16% mol
B ₁	0.42	F, P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ 6% mol [Tb ³⁺] = 1000 ppm wt
B ₂	1.05	F	Al ₂ O ₃ 6% mol [Tb ³⁺] = 5000 ppm wt

CNET Laboratory in Lannion. The characteristics of the fibres are displayed in Table 1. Bragg gratings inscriptions were performed through conventional external techniques i.e. the transverse holographic method or the phase mask method [18,19]. When using the first method, the UV fringe pattern was produced by a Lloyd's mirror type interferometer. The UV beam from a pulsed frequency doubled, XeCl laser pumped dye laser was focused by a cylindrical lens onto the side of the fibre to a spot, approximately rectangular in dimension (3 mm long by 15 μm wide). In the second method the UV beam from a KrF laser operating at 248 nm was diffracted into the +1 and –1 orders by a zero order nulled phase mask with a grating pitch of 1071 nm which corresponds to a Bragg grating wavelength of ≈ 1555 nm. Hydrogen loading was achieved by soaking the fibres at room temperature in molecular hydrogen for a time long enough to reach the H₂ solubility saturation ($t > 15$ days). The spectral characteristics of the Bragg gratings were recorded in the course of the inscription, by means of a white light source, a high resolution spectrometer ($\lambda/\Delta\lambda \approx 2 \times 10^5$) and a cooled germanium detector set-up. The amplitude of the refractive index modulation Δn_{mod} was calculated from the grating peak reflectance R through

$$\Delta n_{\text{mod}} = \frac{\lambda_B}{\pi \eta(V) L} \tanh^{-1}(\sqrt{R}). \quad (1)$$

In Eq. (1), L , $\eta(V)$ and λ_B are respectively the grating length, the fraction of the fundamental mode optical power which propagates into the fibre core and the Bragg wavelength. To check the reproducibility of the experiment, gratings were repeatedly written at various places within a fibre using steady experimental conditions. The typical standard

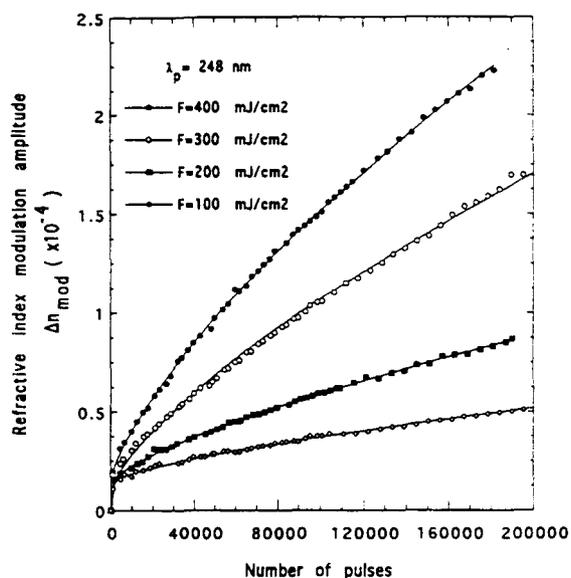


Fig. 1. Growth of the refractive index modulation as a function of the number of pulses impinging onto the fibre B_2 for different fluences per pulse (100, 200, 300, 400 mJ/cm^2).

error on the estimation of Δn_{mod} was $\approx 15\%$ of Δn_{mod} for gratings written using the free-space interferometer ($\lambda_p = 240$ nm) and $\approx 5\%$ of Δn_{mod} for gratings fabricated through the phase mask.

Firstly, any attempt to write Bragg gratings within the unloaded fibres A, B_1 and B_2 turned out to be ineffective. Indeed, no grating spectrum formation could be detected to within our experimental set-up sensitivity ($\delta R \approx 3\%$). Accordingly, we deduced that the UV photoinduced refractive index changes were less than $\approx 10^{-5}$. In contrast, large refractive index changes could be induced on exposure of the hydrogen loaded terbium doped fibres. This is illustrated in Fig. 1 which shows the evolution of Δn_{mod} as a

function of the number of pulses impinging onto the fibre B_2 , for four gratings labelled G_1 , G_2 , G_3 and G_4 . The gratings were written using the phase mask and the KrF laser at 30 Hz repetition rate and at fluences per pulse of 100, 200, 300 and 400 mJ/cm^2 respectively. So, Δn_{mod} increased monotonously with the number of pulses although the exposure time could be as long as 2 hours. Similarly, the shift towards the red side of the spectrum experienced by the Bragg grating wavelength in the course of the inscription indicates that UV exposure increased the mean effective refractive index.

Other typical results are displayed in Table 2. Thus, we can see that the hydrogen-loaded terbium doped fibre photosensitivity was strongly related to the pump wavelength. Indeed, the amplitude of the refractive index modulation Δn_{mod} reached $\approx 5.7 \times 10^{-4}$ after exposing the fibre to 158 000 pulses of 240 nm light whereas it reached only 0.8×10^{-4} when the pump wavelength was tuned to 248 nm (195 000 pulses). To look for if there exists some variation of the terbium doped fibre photosensitivity with the Bragg wavelength, gratings tuned at various Bragg wavelengths within the (1100–1545 nm) spectral range were written within the fibre B_2 using 240 nm light. No obvious dependence of the Tb^{3+} doped fibre photosensitivity on the Bragg wavelength could be detected to within the accuracy of the measurements. This last observation is similar to that reported in germanosilicate fibres [20] but contrasts with what is observed in cerium doped aluminophosphosilicate fibres [5]. Furthermore Table 2 shows that no grating could be detected after exposing the fibre A (terbium free aluminosilicate fibre) to 2×10^5 pulses of 244 nm light. Moreover, grating inscription was more efficient in fibre B_2 ($[\text{Tb}^{3+}] \approx 5000$ ppm) than in fibre B_1 ($[\text{Tb}^{3+}] \approx 1000$ ppm). This means

Table 2
Typical results obtained when writing Bragg gratings in terbium doped aluminosilicate fibres

Fibre reference	λ_p (nm)	λ_B (nm)	Number of pulses (10^3)	Fluence per pulse (mJ/cm^2)	Total fluence (kJ/cm^2)	Refractive index modulation Δn_{max} (10^{-4})
A	244	1335	200	230	46	< 0.13
B_1	240	830	142	280	40	1.5
B_2	240	1545	158	175	27.5	5.7
	240	1100	158	175	27.5	5.2
	248	1555	195	200	38	0.8

that the fibre photosensitivity is terbium related.

The stability of the gratings was, at first, investigated by monitoring their transmission spectra at regular intervals after the end of the inscription. Two distinct behaviours could be observed. First, for gratings fabricated on exposure to low cumulative fluence (typically $\approx 2 \text{ kJ/cm}^2$), the grating reflectivity slowly decayed for one hour after the UV was blocked, and then stabilized. The permanent component of the grating represented $\approx 80\%$ of the initial refractive index change. For example, Δn_{mod} corresponding to a grating written by 8000 pulses of 240 nm light at a fluence per pulse of 180 mJ/cm^2 decayed from 7.3×10^{-5} to 6.1×10^{-5} for one hour at room temperature. In contrast, for gratings written by using high cumulated fluence ($> 15 \text{ kJ/cm}^2$), no variation neither in the strength nor in the shape of the spectrum could be detected for inspection times as long as 7 months. To further assess the permanency of Bragg gratings we have carried out isochronal annealing experiments. For this purpose, two gratings labelled G_1 and G_2 were written in fibre B_2 by exposures to 240 nm light at a fluence per pulse of 160 mJ/cm^2 . In order to test whether the magnitude of the index modulation affects or not the annealing behaviour of the gratings, the exposure times were chosen so that Δn_{max} was $\approx 3.5 \times 10^{-5}$ and 2×10^{-4} , for respectively G_1 and G_2 . Then, G_1 and G_2 were stored at room temperature for two months to allow the unreacted H_2 to outgas completely. During the annealing, the temperature of the gratings was raised step by step using a tube furnace. After 30 min during which the temperature of the fibre was kept at $T \pm 5 \text{ K}$, the fibre was removed from the furnace and allowed to cool in air for 30 min before its transmission spectrum was recorded in order to get $\Delta n(T)$. Then, the temperature of the fibre was held at $T + 50 \text{ K}$ for 30 min to perform the next step. Fig. 2 shows the G_1 and G_2 normalized refractive index modulations $\Delta n(T)/\Delta n_{\text{max}}$ after 30 min annealing as a function of the temperature T . Comparing the two curves in Fig. 2, one can see that grating G_2 was more robust than G_1 . Indeed, the index modulation of G_1 began to decrease after 30 min at 50°C , whereas the features (reflectance and linewidth) of the G_2 grating spectrum remained unchanged for temperature rises ranging from 50°C to 150°C . So, the stability of gratings is shown to

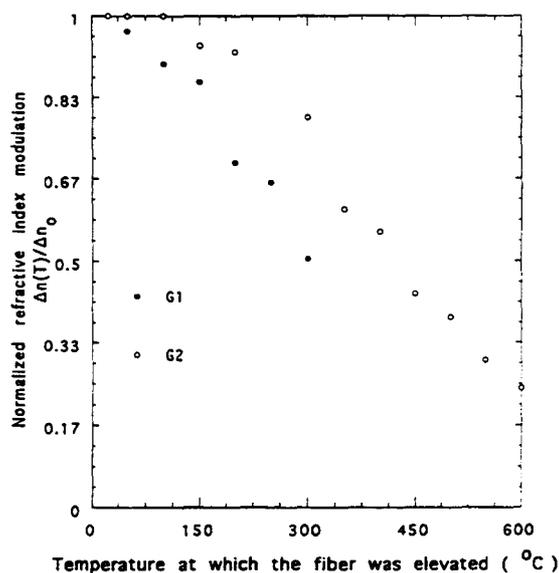


Fig. 2. Evolution of the normalized refractive index modulation of two gratings resulting from isochronal annealing. The gratings were written in fibre B_2 ($P_{\text{H}_2} = 100 \text{ bars}$, 70 days). Inscription conditions: $\lambda_p = 240 \text{ nm}$, $F = 160 \text{ mJ/cm}^2$, 30 Hz repetition rate.

depend on the magnitude of the index modulation. This behaviour looks like this which was observed during the isochronal annealing of Bragg gratings written in hydrogen-loaded Ce^{3+} doped aluminosilicate fibres [13], but differs from that reported in hydrogen loaded germanosilicate fibres [21].

In order to get more insights into the possible mechanisms of the photosensitivity in the H_2 loaded glasses, we have studied the kinetics of the UV induced absorption changes and these of their recovery, respectively as the UV pulsed pump beam impinging onto the samples was turned on or blocked. The absorption spectra were recorded in a spectral range spanning from 210 nm to 700 nm cw light from deuterium or xenon lamps was used as a probe beam. After transmission through the cores of the samples, the probe beam was dispersed by a concave holographic grating and was then detected by an intensified silicon photodiode array (OMA2000 system from EGG corporation).

The measurements within the {200–400 nm} spectral range were carried out from optically polished $200 \mu\text{m}$ thick slices of B_2 fibre preform. For sake of comparison one set of thin slices were loaded in hydrogen for 30 days at 100 atm. To ensure that both

the pump and probe beams passed through the cores of the preform slices, 300 μm diameter apertures were carefully placed in front of each core by making use of inspection through a microscope. Due to residual scattering induced by small cracks which could not be removed from the preform core by the optical polishing, the absorption spectra were spoiled by a strong attenuation background spreading within the whole analysed spectral range. However, it could be observed that the hydrogen loading of the samples did not significantly change the optical density spectra. As shown in Fig. 3, the absorption spectrum is dominated by two broad absorption bands peaking at 308 nm and 215 nm respectively.

The UV induced excess loss spectra were investigated on exposure of either the hydrogen-loaded or the untreated samples to 240 nm light at a fluence per pulse of 140 mJ/cm^2 . Thus, within the sensitivity of the measurements ($\Delta\alpha = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$), no significant change in the absorption spectra could be detected. However two observations made exception to this general trend. Firstly, it seemed that the UV exposure on the unloaded samples slightly bleached the loss background spanning from 210 nm to 300 nm. However, the decrease in the loss coefficient was nearby the limit of our measurement sensitivity

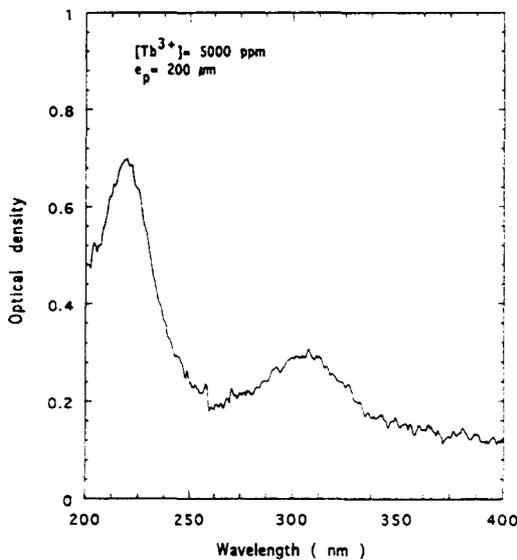


Fig. 3. Optical density of a terbium doped alumino-silicate preform thin slice.

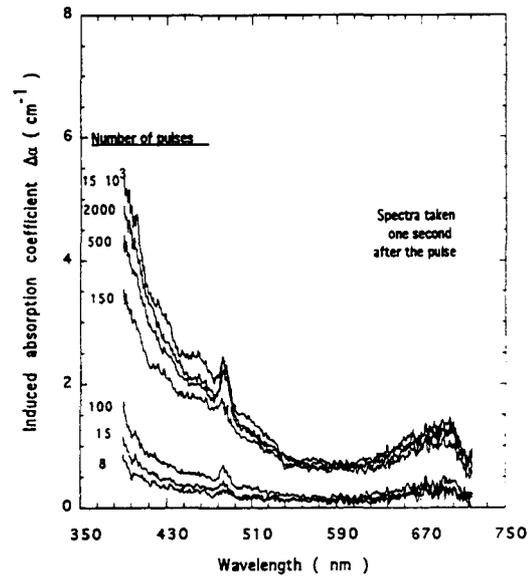


Fig. 4. Growth of the loss spectra induced in the visible range by 240-nm pulsed fringeless irradiation onto the side of a H_2 loaded fibre B_2 .

and thus could not be accurately measured. Secondly, a sharp excess loss band (FWHM linewidth $\approx 4 \text{ nm}$) peaking at 240 nm was induced by the UV exposure. The features of these 240 nm bands were similar whatever the samples were H_2 loaded or not. So their growths were monotonous as a function of the number of pulses impinging onto the preform plates, the excess loss at 240 nm reaching 20 cm^{-1} after 60000 pulses. At the present time the origin of this excess loss is not understood.

The graphs in Figs. 4 and 5 show the excess loss spectra induced within the (400–700 nm) spectral range in either the H_2 loaded or the untreated fibres B_2 during and after side-exposure of the fibres to 240 nm pulsed light at a fluence per pulse of $\approx 140\text{--}150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. As shown in Fig. 4, a broad visible absorption band with two substructures (a sharp one peaking near 486 nm and a broader one peaking at 690 nm) were induced very quickly within the first 500 pulses of UV light impinging onto the hydrogen loaded fibre and reached a nearly steady state after 2000 pulses. Indeed, from 15000 to 30000 pulses no further significant evolution in the excess loss spectrum could be detected. The saturating growth behaviour of the excess loss at 400 nm could

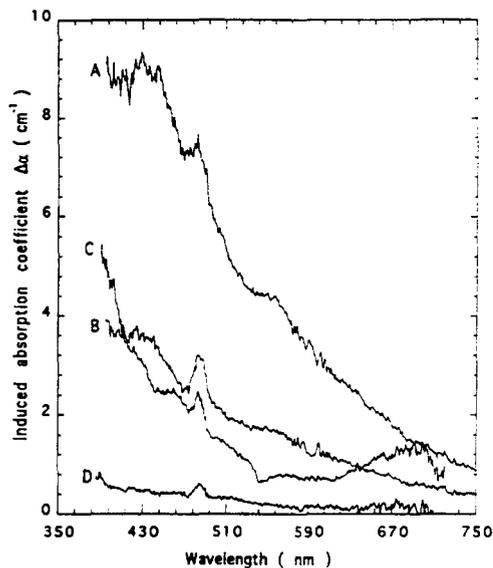


Fig. 5. UV induced visible absorption spectra of H_2 loaded and unloaded fibre B₂. Curves A and B are the spectra recorded in the untreated fibre one second after exposure to 80000 pulses at 150 mJ/cm^2 and 45 min after the UV was blocked respectively. Curves C and D are the spectra recorded in the H_2 loaded fibre one second after exposure to 30000 pulses at 140 mJ/cm^2 and 2 min after the UV was blocked respectively.

be reasonably well fitted to a stretched exponential function according to

$$\Delta\alpha(N) = \Delta\alpha(\infty) [1 - \exp(-\gamma N^\beta)]. \quad (2)$$

In Eq. (2), $\Delta\alpha(\infty) = 4.6 \pm 0.14 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 0.035 \pm 0.01$, $\beta = 0.66 \pm 0.07$ and N is the number of pulses impinging onto the fibre. The kinetics of the visible excess loss induced within the untreated fibre was similar to this shown in Fig. 4 and could also be fitted to Eq. (2).

$$\Delta\alpha(N) = 8.9 [1 - \exp(-0.16 N^{0.44})].$$

The excess loss spectra recorded in respectively the unloaded fibre (dotted line graph A) and the H_2 loaded fibre (full line graph C) one second after the UV was blocked are shown in Fig. 5. The sharp band peaking at 486 nm is noticeable in both graphs. When UV laser was turned off, a partial recovery of the excess loss was observed in both the H_2 loaded and unloaded fibres. Plots B and D of Fig. 5 correspond to excess loss spectra recorded in the untreated and hydrogen-loaded fibres 45 min and 2 min

respectively after the end of UV exposure. For longer inspection time, no further modifications could be detected. So Fig. 5 shows that the visible darkening was not stable at room temperature and that the level of excess loss remained higher in the unloaded fibre than in the hydrogen loaded fibre.

3. Discussion

The possible mechanisms for the changes in the fibre absorption spectra and for the photosensitivity in H_2 loaded fibre are now addressed. Strong laser-induced photodarkening effects have recently been reported in various Tb^{3+} doped fibres (germano-silicate, phosphosilicate, germanium doped or germanium free aluminophosphosilicate fibres [15,16]). In these experiments, the cw pump laser beam, tuned to resonance with the $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ transition of Tb^{3+} , was launched into the fibre cores. Following the fibre excitation, a broad visible absorption band was induced very quickly. In contrast to the strong excess loss recovery process observed in our experiments, the photochromic effect appeared permanent and stable at room temperature [15,16]. Two general models have been put forwards to explain the visible absorption changes [15,16]. The first mechanism involves the photoionization of Tb^{3+} to Tb^{4+} through a three-photon process. Within this picture, the 5d bands of Tb^{3+} could be reached by a sequential two-photon absorption by way to the 5D_4 state and a third photon could perform the photoionization step. This photoionization may be followed by the trapping of electrons at unidentified colour centres. A second tentative explanation was based on energy transfer from excited Tb^{3+} ions to the glass matrix forming colour centres. No definitive conclusion about the relevance of these two models can be drawn from these experiments. On the other hand, Abruzov *et al.* have studied the effects of exposure to 254 nm mercury line on the absorption spectrum of Tb^{3+} doped soda-silicate glasses [22]. They have shown that the UV exposure produces strong absorption changes in the UV and visible parts of the spectrum. This excess loss spectrum has been decomposed into three Gaussian components centred at 2.1, 3.87 and 5.37 eV respectively. The band peak-

ing at 2.1 eV (590 nm), ascribed to electron colour centres, has proved to be unstable at room temperature. The second band peaking at 3.87 eV (320 nm) has been attributed to the formation of Tb^{4+} ions following the UV induced photoionization of Tb^{3+} ions. The third UV induced absorption band peaking at 5.37 eV (230 nm) may be due to an UV induced absorption from electron colour centres [22]. Thus, provided these attributions are valid, the two bands peaking at 215 nm and 308 nm shown in Fig. 3 can be tentatively assigned to the presence of respectively Tb^{3+} and Tb^{4+} ions. Furthermore, 240–248 nm light can be assumed to excite the Tb^{3+} ions to the highest levels of the 5d configuration of the ion through a one photon process. At this time of the discussion, it is interesting to note that the sharp excess loss peaking near 486 nm can be assigned to an increase in the intensity of the ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ transition of Tb^{3+} . This change can be explained by two mechanisms which are not exclusive. Firstly, it may be induced by an increase in the population of the Tb^{3+} ions which could result from some electrons trapped by Tb^{4+} ions. Secondly change in the surrounding of the Tb^{3+} ions could enhance the level of admixture of opposite parity in the wave functions which allows electric dipole transitions between states of the $4f^8$ configuration. To our opinion, the first mechanism is less likely than the second one. Indeed Abruzov *et al.* have shown that UV cw exposure of Tb^{3+} doped silicate glass partly bleaches the absorption band ascribed to Tb^{3+} ions and produces Tb^{4+} ions through photoionization of the Tb^{3+} ions. Accordingly, provided that pulsed UV exposure led to similar effects than did the cw light, we can assume that following their excitation to the 5d states the Tb^{3+} ions are photoionized. Furthermore, if we assume that hydrogen acts as a reducing agent, photoionization of Tb^{3+} ions to Tb^{4+} ions should be more effective in the untreated fibre than in the hydrogen loaded fibre. This assumption is consistent with our observation according to which the visible excess loss level in the untreated fibre is higher than in the hydrogen-loaded counterpart. So we would suggest that a small fraction of the Tb^{3+} ions may be ionized on UV exposure, the electrons released from the Tb^{3+} ions being trapped at colour centres which in turn may modify the surrounding of the Tb^{3+} species and thus increase the strength of the

${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ transition. We can assume that these colour centres give rise to the visible absorption change. One can note that energy transfer from the 5d state of the excited Tb^{3+} ions to some site in the glass network could also lead to change in the Tb^{3+} ion surrounding. Accordingly, this mechanism of colour centre formation is not precluded by our observations.

The mechanisms of the UV induced index changes in hydrogen-loaded fibres remain an open question. The most obvious model involves changes in the glass polarizability due to formation of colour centres. The correlated changes in the glass refractive index can be calculated through Kramers–Kronig relationship. One can note that this model is in fact somewhat difficult to be accurately carried out, since as reported elsewhere [13], it needs the knowledge of the excess loss spectrum within an as large as possible spectral range and this at each exposure time and (assuming that the irradiance on the fibre is sinusoidal along the fibre axis) at each fluence per pulse impinging onto the fibre. Thus, we have shown that calculating the grating refractive index modulation from an excess loss spectrum recorded after exposure of the fibre to fringeless light at a given fluence per pulse for a given exposure time only leads to an upper limit for the index modulation. Keeping in mind these remarks, one can see from the spectra in Figs. 4 and 5 that the contribution of the visible excess loss to the change in refractive index is higher in the unloaded fibre than in the hydrogen-loaded fibre. At saturation, the change in refractive index calculated from the spectrum C in Fig. 5 (hydrogen-loaded fibre) through Kramers–Kronig relationship was as low as 10^{-5} whereas the grating refractive index modulation could reach 6×10^{-4} . Furthermore, it bleached within the 2 minutes after the end of UV exposure whereas the strengths of gratings written using long exposure time did not significantly change after the UV light was blocked. Thus, obviously we cannot explain the hydrogen loading induced enhancement in photosensitivity through the changes in the absorption spectrum recorded within the (210–700 nm) spectral range. However, the grating growths displayed in Fig. 1 show that a small part of the refractive index modulation is due to a fast mechanism taking place within a time scale similar to this involved in the evolution of the ab-

sorption spectra shown in Fig. 4. On the other hand, the most part of this refractive index modulation comes from a slower mechanism which can be described by a power-law dependence as a function of exposure time. Indeed, the changes in refractive index modulation in Fig. 1 can be well fitted to

$$\Delta n_{\text{mod}}(N) = \Delta n_1 [1 - \exp(-0.034 N^{0.66})] + \Delta n_2 N^{0.725}. \quad (3)$$

The evolution with time of the first term in Eq. (3) is similar to this observed in Eq. (2). This term reaches a saturated value $\Delta n_1 \approx 10^{-5}$ after ≈ 1000 pulses for fluences per pulse ranging from 100 to 400 mJ/cm². In contrast the Δn_2 term follows a linear dependence law which suggests a one photon mechanism in this fluence range. The figure for Δn_1 is consistent with the order of magnitude of the spontaneous decay in Δn_{mod} observed when monitoring the strength of weak reflective gratings after the UV light was blocked. The kinetics of refractive index modulation corresponding to the second term in Eq. (3) cannot be correlated with the fast changes in absorption spectra displayed in Fig. 4. Accordingly, we cannot, at the present time, explain the origin of this index modulation. Nevertheless, power-law growth curves have already been reported in the literature dealing with the writing of type I gratings within various silicate glasses, for example germanosilicate fibres [19], germanosilicate preform cores [23], Ce³⁺ doped alumino-silicate fibres [13]. Densification was systematically observed when writing gratings within the cores of either Ce³⁺ doped alumino-silicate or germano-silicate preforms [13,24]. Large parts of the changes of refractive index produced when writing gratings in these glasses have been explained through a photoelastic model recently proposed by Poumellec et al. [24]. On the other hand, Poumellec et al. have recently shown that the kinetics of UV induced densification in germano-silicate glasses is slow and occurs for time scale similar to this experienced by the refractive index modulation during the grating inscriptions within fibres. Accordingly, although, up to now, there is no direct evidence that densification also occurs when writing gratings within terbium doped alumino-silicate fibres sensitized with hydrogen, we can tentatively assume that this mechanism is re-

sponsible for a part of the refractive index modulation which can be fitted to the power-law dependence term in Eq. (3).

4. Conclusion

In conclusion, we have demonstrated photosensitivity in terbium-doped (germania free) alumino-silicate fibres on exposure to pulsed UV light. High UV induced index changes have been achieved within H₂ loaded fibres. Refractive index modulations as high as 6×10^{-4} are now currently achieved in these fibres. Further improvements can be expected by respectively increasing the terbium concentration in the fibre or/and by using pump wavelengths shorter than 240 nm. However the mechanisms responsible for these gratings are not clearly understood. Indeed, the colour centre model based on Kramers-Kronig relationship can only account for a small part of the change in refractive index. Although densification is suspected to produce a large part in this index change, further experiments are needed in order to obtain more informations about the mechanisms involved in the photosensitivity of rare-earth doped alumino-silicate fibres.

Acknowledgements

The authors want to thank Mr. J. Pesez for technical support. This work is supported by a contract C.N.E.T. (N° 93 8B 180) and the authors want to acknowledge C.E.R.L.A for financial support.

References

- [1] R. Kayshap, *Opt. Fib. Techn.* 1 (1994) 17.
- [2] G. Meltz, W.W. Morey and W.H. Glenn, *Optics and Photonics News* (1994) 14.
- [3] P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi and W.A. Reed, *Electron. Lett.* 24 (1993) 1191.
- [4] K.O. Hill, F. Bilodeau, D.C. Johnson, T.F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart and K. Oh, *Digest of Conf. on Optical Fiber Communication*, paper PD3, p. 14-17 (1991) (Optical Society of America).
- [5] L. Dong, P.J. Wells, D.P. Hand and D.N. Payne, *J. Opt. Soc. Am. B* 10 (1993) 89.

- [6] L. Dong, J.L. Archambault, E. Taylor, L. Reekie and P.St.J. Russel, *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (1995) 1747.
- [7] L. Dong, J.L. Cruz, J.A. Tucknott, L. Reekie and D.N. Payne, *Optics Lett.* 20 (1995) 1982.
- [8] J.L. Archambault, L. Reekie, L. Dong L. and P.St.J. Russel, *CLEO'94, Anaheim (USA)*, CWK3, p. 242.
- [9] B. Malo, J. Albert, T. Kitagawa, D.C. Johnson, K.O. Hill, K. Hattori, H. Hibino and S. Gujrathi, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 394.
- [10] J.R. Lincoln, W.S. Brocklesby, F. Cusso, J.E. Townsend, A.C. Tropper and A. Pearson, *J. Luminescence* 50 (1991) 297.
- [11] E.M. Dianov, V.I. Karpov, O.I. Medvekov, A.M. Prokhorov, V.N. Protopopov and S.A. Vasil'ev, in: *Technical Digest 22 OSA 1995, Photosensitivity and Quadratic Non-Linearity in Glass Waveguides*, Portland, USA, 1995, SaB3-1, p. 14.
- [12] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii and T. Handa, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 3430.
- [13] T. Taunay, P. Bernage, M. Douay, W.X. Xie, G. Martinelli, P. Niay, J.F. Bayon, H. Poignant and E. Delevaque, U.V. enhanced photosensitivity in Cerium doped alumino-silicate fibers and glasses through high pressure H₂ loading, *JOSAB*, submitted.
- [14] P. Niay, P. Bernage, M. Douay, T. Taunay, W.X. Xie, G. Martinelli, J.F. Bayon, H. Poignant and E. Delevaque, in: *Technical Digest 22 OSA 1995, Photosensitivity and Quadratic Non-linearity in Glass Waveguides*, Portland, USA, SuA1, p. 60.
- [15] G.R. Atkins and A.L.G. Carter, *Optics Lett.* 19 (1994) 874.
- [16] P. Xie, *Electron. Lett.* 30 (1994) 1970.
- [17] G.M. Williams, J.A. Ruller and E.J. Friebele, in: *Optical Waveguide Materials*, Vol. 244, eds. M.M. Broer, G.H. Sigel, R.Th Kersten and H. Kawazoe, (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992) p. 59.
- [18] H.G. Limberger, P.Y. Fonjallaz, and R.P. Salathé, *Electron. Lett.* 29 (1993) 47.
- [19] D.Z. Anderson, K.A. Vineberg, T. Erdogan and A.E. White, *Electron. Lett.* 29 (1993) 566.
- [20] B. Malo, K.A. Vineberg, F. Bilodeau, J. Albert, D.C. Johnson and K.O. Hill, *Optics Lett.* 15 (1990) 1484.
- [21] H. Patrick, S.L. Gilbert, A. Lidgard and M.D. Gallagher, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 2940.
- [22] V.I. Abruzov, M.N. Tolstoï and M.I. Elerts, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 11 (1985) 461.
- [23] W.X. Xie, P. Niay, P. Bernage, M. Douay, T. Taunay, J.F. Bayon, E. Delevaque, M. Monerie, *Optics Comm.* 124 (1996) 295.
- [24] B. Poumellec, P. Niay, M. Douay and J.F. Bayon, in: *Technical Digest 22 OSA 1995, Photosensitivity and Quadratic Non linearity in Glass Waveguides Fundamentals and Applications*, Portland 1995, (1995) paper SuB6, p. 112.

ANNEXE B

Expériences de spectroscopie d'absorption dans le domaine infra-rouge de fibres aluminosilicates dopées par des ions cérium

Résultats préliminaires

B-1 : INTRODUCTION

La photosensibilité des verres et fibres germanosilicates est considérablement augmentée par un chargement en hydrogène moléculaire sous haute pression ($P \approx 50 - 500 \text{ atm}$) préalable à l'insolation [1]. Cette technique permet d'obtenir des changements d'indice photoinduits Δn_{mod} de l'ordre de 10^{-2} dans des fibres faiblement dopées peu photosensibles ($\Delta n_{\text{mod}} \approx 3 \times 10^{-5}$). Dans une fibre non hydrogénée, la photosensibilité est généralement attribuée à la présence d'un défaut dû à une lacune d'oxygène sur un atome de germanium, appelé GODC. L'une des hypothèses avancées pour expliquer l'origine de l'augmentation de la photosensibilité par hydrogénation suppose que sous l'effet de l'insolation ultraviolette, l'hydrogène moléculaire réagit avec tous les atomes de germanium pour créer des défauts GODC. Cette rupture des liaisons conduit à la formation de groupements OH. La formation des liaisons OH se manifeste par l'apparition d'une bande caractéristique à $1.39 \mu\text{m}$ dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en OH formés. Dans la référence [1], les auteurs montrent que la concentration en liaisons OH formées est équivalente à la concentration en oxyde de germanium de la fibre.

Dans cette annexe nous nous proposons d'étudier les modifications de la transmission de fibres aluminosilicates dans le domaine infrarouge (1300 nm - 1500 nm) soumises à une insolation ultraviolette. La comparaison porte sur des échantillons hydrogénés ou non et dopés ou non par des ions cérium.

B-2 : METHODOLOGIE

La méthodologie employée pour mesurer les variations d'absorption induite dans la fibre FPA527Ce hydrogénée est similaire à celle décrite dans le paragraphe II-D du chapitre II. Nous utilisons le montage décrit dans la figure II-3

du chapitre pour enregistrer dans la gamme spectrale ([1300 - 1500 nm], les variations de la transmission de la fibre.

La fibre FPA527Ce est placée dans une enceinte contenant de l'hydrogène sous pression ($P_{H_2} = 100 \text{ atm}$) pendant 15 jours puis insolée uniformément sur 20 cm avec une fluence par impulsion égale à 250 mJ/cm^2 à l'aide d'un laser à KrF ($\lambda_p = 248 \text{ nm}$). Le nombre d'impulsions incidentes sur la fibre FPA527Ce est égal à 50000. Afin de préciser les rôles respectifs joués par les ions cérium et par l'hydrogénation, des insolation identiques à la précédente sont réalisées dans une fibre FPA486 hydrogénée ne contenant pas d'ions de terre rare et une fibre FPA527Ce non hydrogénée.

B-3 : EXPERIENCES ET RESULTATS

Une insolation ultraviolette de la fibre FPA527Ce hydrogénée s'accompagne de la formation d'un spectre d'absorption induite donc le pic se situe à $1.39 \mu\text{m}$. La figure D-1 représente le spectre d'excès de pertes obtenu après insolation de la fibre. Cette bande d'absorption correspond à la bande "première harmonique" de la vibration fondamentale de la liaison OH. Compte tenu des données expérimentales précisées dans la référence [3] et de la valeur de l'absorption à $1.39 \mu\text{m}$ ($\Delta\alpha \cong 0.045 \text{ cm}^{-1}$), nous estimons la concentration de groupement OH formés à environ 0.2 % mole.

Aucune formation significative de spectres d'absorption induite n'est mise en évidence après insolation ultraviolette dans la fibre FPA486 hydrogénée et la fibre FPA527Ce non hydrogénée. Compte tenu de la précision sur la mesure de $\Delta\alpha$, la concentration en ions OH⁻ dans ces fibres est inférieure à 0.02 % mole.

B-4 : DISCUSSION

Les résultats de nos expériences montrent que l'insolation d'une fibre aluminosilicate hydrogénée dopée par des ions cérium s'accompagne de la formation d'une bande d'absorption située à $1.39 \mu\text{m}$. Cette bande est caractéristique de la "première harmonique" de la vibration fondamentale de la liaison OH. La présence de cette bande d'absorption induite est reliée au dopage par des ions cérium. La concentration en liaisons OH après l'insolation ultraviolette de la fibre FPA527Ce hydrogénée a été estimée à 0.2 % mole. Cette valeur correspond à un nombre de liaisons OH formé égal à $4.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat montre qu'à la différence des fibres germanosilicates hydrogénées [2], la quantité de liaisons OH reste inférieure au nombre d'ions cérium insérés dans la

fibre FPA527Ce, environ 6.2×10^{19} atomes/cm³.

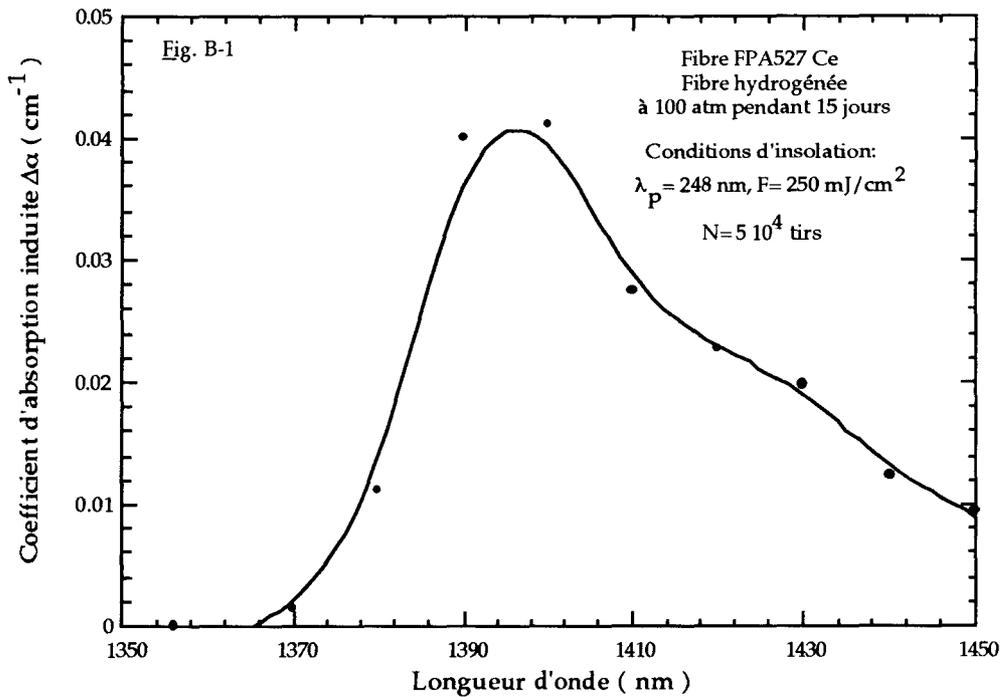


Figure B-1: Spectre d'absorption induite de la fibre FPA527Ce hydrogénée
Domaine spectral étudié 1350 nm- 1450 nm

Selon R.M. Atkins et al. la formation de liaisons OH dont la concentration est équivalente à celle de l'oxyde germanium dopant le coeur de la fibre est la signature que la plupart des sites de germanium sont mis en jeu dans le mécanisme de photosensibilité [2]. Cette hypothèse n'est plus valable dans le cas d'une fibre aluminosilicate hydrogénée dopée par des ions cérium. Néanmoins la formation de liaisons OH est liée à la présence des ions cérium. Le codopage par de l'oxyde d'aluminium permet de limiter la formation d'agrégats d'ions de terre rare [4]. L'incorporation d'aluminium, qui peut s'effectuer sous deux configurations (octaédrale et/ou tétraédrale), permet à la charge de l'ion Ce³⁺ et /ou de l'ion Ce⁴⁺ d'être écartée par un nombre suffisant d'oxygènes non pontants [4] [5]. Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse selon laquelle l'insolation ultraviolette brise les liaisons faibles autour des ions cérium et plus particulièrement des ions Ce⁴⁺. Cette rupture entraîne alors la formation de liaisons OH.

Il faudrait cependant étayer cette hypothèse par des expériences complémentaires. Des études de spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge sont effectuées actuellement en collaboration avec P. Cordier du LSPES.

Références de l'annexe B

- [1]: P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi, W.A. Reed
"High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity in GeO₂ doped optical Fibres"
Elect. Lett., vol. 29, N° 13, p. 1191-1193, (1993)
- [2]: R.M. Atkins, P.J.Lemaire, T. Erdogan, V. Mizrahi
"Mechanims of enhanced UV photosensitivity via hydrogen loading in germanosilicate glasses"
Elect. Lett., vol. 29, N° 14, p. 1234-1235, (1993)
- [3]: M. Wehr, S. Blaisson, A. Ottenheimer, F. Gauthier, J. Augé, C. Dubois
"Fabrication de Fibres Optiques multimodes selon la technique MCVD et méthodes analytiques"
Revue Technique Thomson CSF 13, p. 802-832, (1981)
Dans "Télécommunications optiques, fibres multimodes, composants actifs systèmes" Edition Masson
- [4]: K. Arai, H. Namikawa, K. Kumuta, T. Honda
"Aluminium and phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of readymium-doped silica glass"
J. Appl. PHys., vol. 59, N° 10, p. 3430-3436, (1986)
- [5]: Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tonaka, A. Negishi, T. Handa
"Preparation of cérium-actived silica glasses : phophorus and aluminium codoping effects on absorption and fluorescence properties"
J. Am. Ceram. Soc., vol. 70, N° 2, p. 72-77, (1987)

ANNEXE C

SPECTROSCOPIE D'EXCITATION

DANS LE DOMAINE ULTRAVIOLET DU VIDE

RESULTATS PRELIMINAIRES

C-I: INTRODUCTION

L'insolation par un rayonnement ultraviolet de verres aluminosilicates ou fluorozirconates dopés par des ions de terre rare ou de verres germanosilicates modifie profondément leur spectre d'absorption. L'ordre de grandeur de ces modifications dépend de nombreux paramètres dont la nature du verre insolé, les conditions d'insolations (fluence par tir, longueur d'onde du laser de pompe), ou de traitements préalables à l'insolation (hydrogénation) [1] [2] [3]. Pour un grand nombre de chercheurs travaillant dans le domaine, la photosensibilité des verres pourrait s'expliquer par les changements du coefficient d'absorption sous l'effet de l'insolation ultraviolette. Nous avons rappelé dans le chapitre V que les relations de Kramers-Kronig permettent de calculer les variations d'indice du matériau à partir des changements du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ [4]. La vérification de ce modèle, dit des « Centres colorés » est simple sur le principe. Il suffit d'insoler le matériau et de mesurer $\Delta\alpha(\lambda)$ dans une gamme spectrale aussi étendue que possible.

La sensibilité de la barrette de détecteurs CCD dont nous disposons au laboratoire ne nous permet pas de réaliser des mesures dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 200 nm. De plus dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 195 nm, l'absorption de l'oxygène de l'air rend nécessaire l'utilisation d'installations sous vide. Des expériences récentes réalisées dans des préformes germanosilicates ont permis de montrer que l'extension des mesures du spectre d'absorption jusqu'à des longueurs d'ondes égales à 165 nm permettait de rendre compte d'au moins 35% de la variation d'indice mesurée lors de l'inscription d'un réseau [1] [5].

Afin d'étudier les évolutions des bandes d'absorption des verres insolés dans un domaine spectral compris entre 100 nm et 300 nm, nous avons décidé d'entreprendre des expériences au LURE en collaboration avec B. Poumellec de l'Université de Paris-Sud. L'utilisation du rayonnement synchrotron du LURE est ici justifiée par le fait que la limite inférieure d'émission d'une lampe à deutérium est égale à 155 nm et pour d'autres raisons précisées dans le paragraphe II-E du chapitre II. Le rayonnement synchrotron permet de disposer d'une source accordable, de forte luminance, dans un domaine spectral compris

entre 1 nm et 10 μm environ. L'objectif de nos expériences était double. Il s'agissait d'une part de mesurer les variations du coefficient d'absorption dans ce domaine spectral, puis à l'aide des relations de Kramers-Kronig de calculer les variations d'indice correspondantes. Pour ce faire nous devons mesurer les variations du coefficient de réflexion. Toutefois lors de ces expériences, la reproductibilité des mesures de réflectivité s'est avérée insuffisante pour que nous puissions enregistrer des résultats significatifs. D'autre part il s'agissait de déterminer la nature des défauts ou des éléments modifiés par l'insolation ultraviolette à l'aide de l'enregistrement de spectres d'excitation. Compte tenu du caractère exploratoire de ces premières expériences, nous avons décidé de limiter notre étude à la présentation des résultats relatifs aux verres germanosilicates¹. En effet la comparaison de nos expériences avec la littérature scientifique devait nous permettre de valider notre protocole expérimental.

C-II: EXPERIENCES ET RESULTATS

C-II-1: Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour nos expériences sont composés de trois tranches de préformes germanosilicates (référéncées par les lettres G_0 , G_1 et G_2) et ont été spécialement réalisés à cet effet par J.F. Bayon du C.N.E.T. Lannion: le diamètre du coeur de la préforme $\phi_c = 2$ mm doit être supérieur à celui du faisceau synchrotron incident sur la préforme. Le coeur de la préforme est dopé par 22% mol d'oxyde de germanium. Les trois échantillons de préforme, dont les gaines mécanique et optique ont été retirées par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique, se présentent sous la forme de disques d'épaisseur $e_p \approx 2$ mm et de diamètre $\phi_c = 2$ mm.

l'échantillon G_0 a été utilisé pour enregistrer un spectre de référence. L'insolation des lames G_1 et G_2 a été réalisée au moyen d'un laser à KrF ($\lambda_p = 248$ nm, $F = 150$ mJ/cm²). Les nombres d'impulsions incidents sur les lames sont respectivement égaux à 27000 et 80000. Par ailleurs, préalablement à l'insolation ultraviolette, la préforme G_2 a été placée dans l'enceinte à hydrogène pendant 30 jours sous une pression égale à 100 atm.

¹ Des expériences ont été réalisées sur des préformes aluminosilicates. Cependant compte tenu du faible diamètre du coeur de ces préformes ($\phi_c < 800$ μm) et des caractéristiques du rayonnement synchrotron précisées dans le paragraphe II-E du chapitre II, aucun résultat significatif n'a pu être tiré de ces expériences

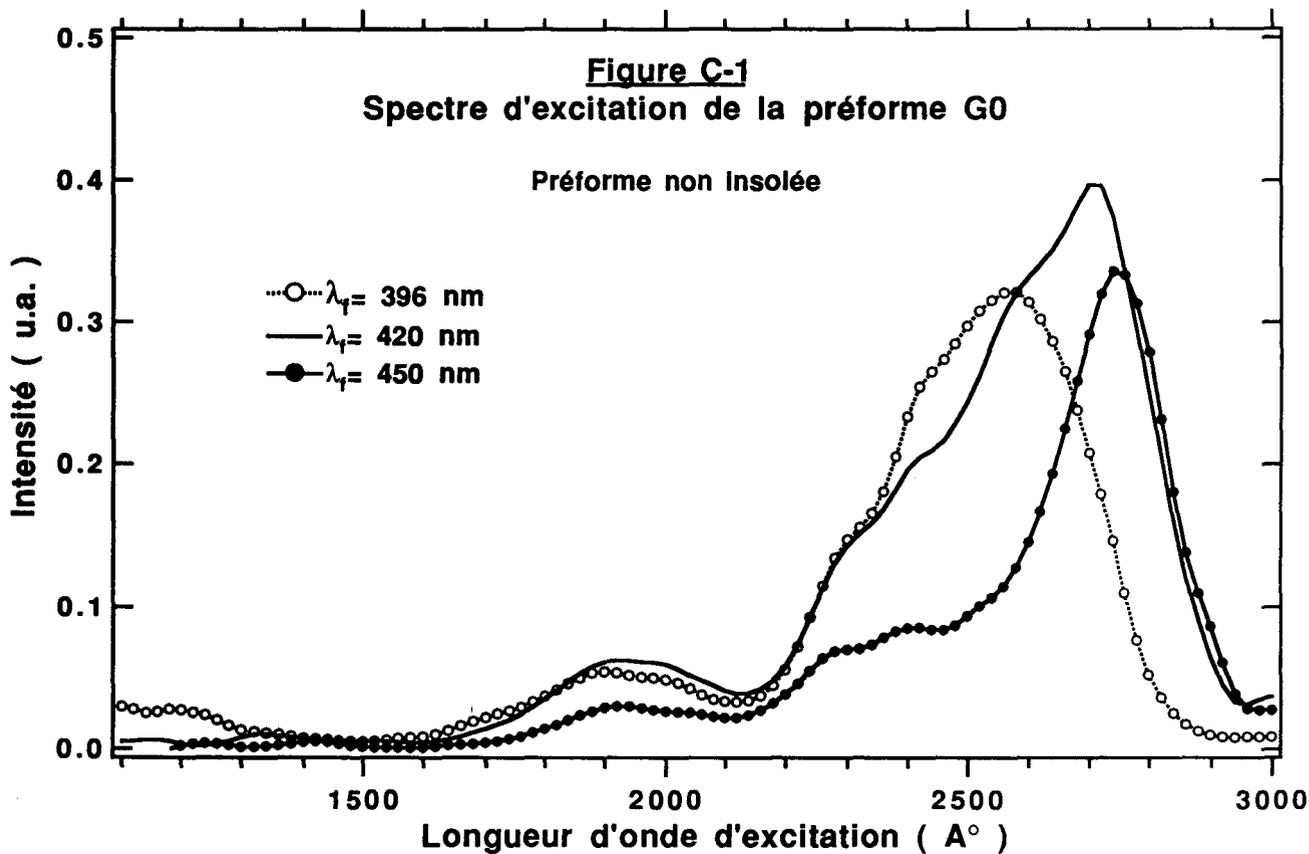


Figure C-1 : Spectre d'excitation de la préforme germanosilicate non insolée

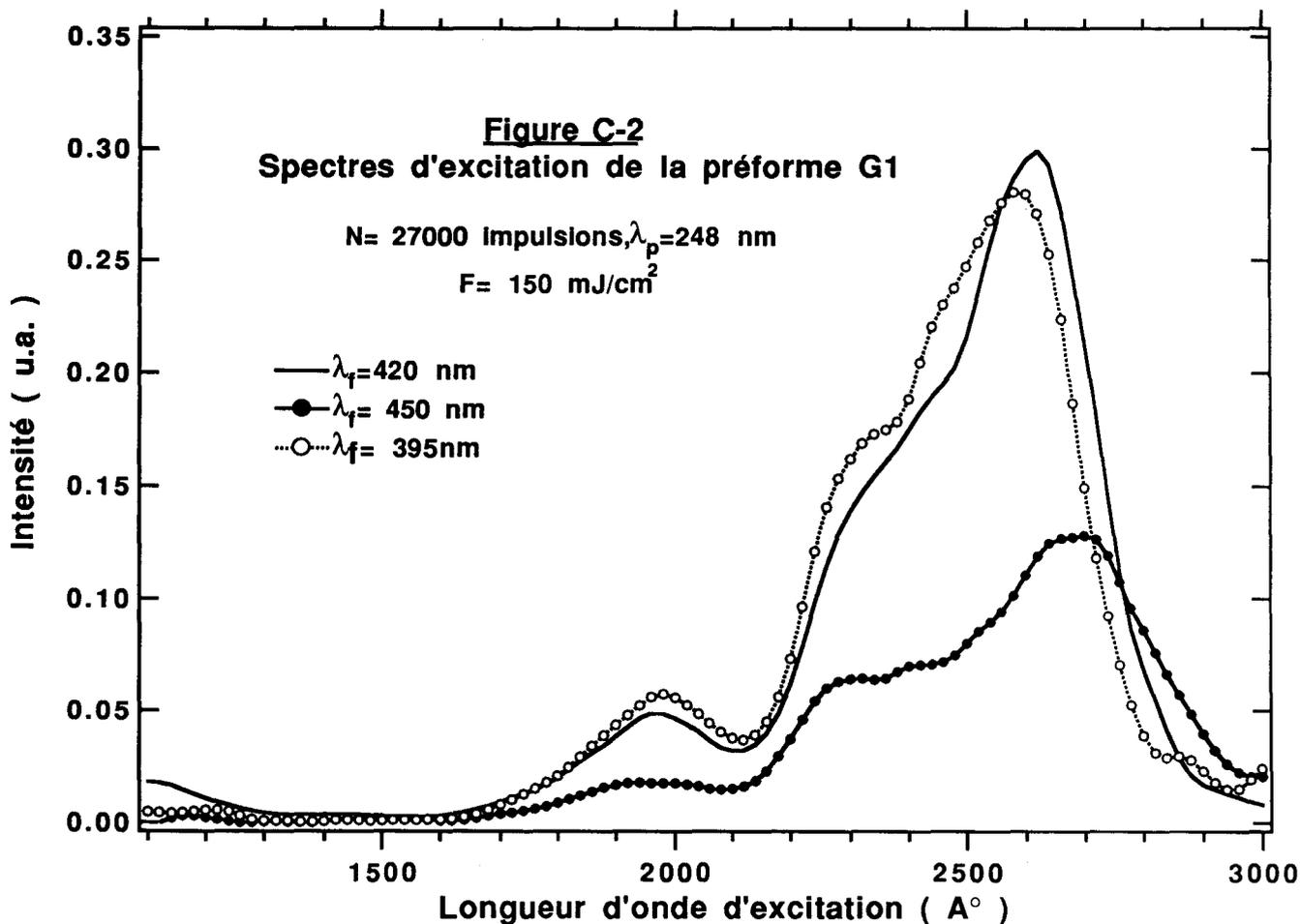


Figure C-2: Spectre d'excitation de la préforme germanosilicate non hydrogénée après une insolation ultraviolette

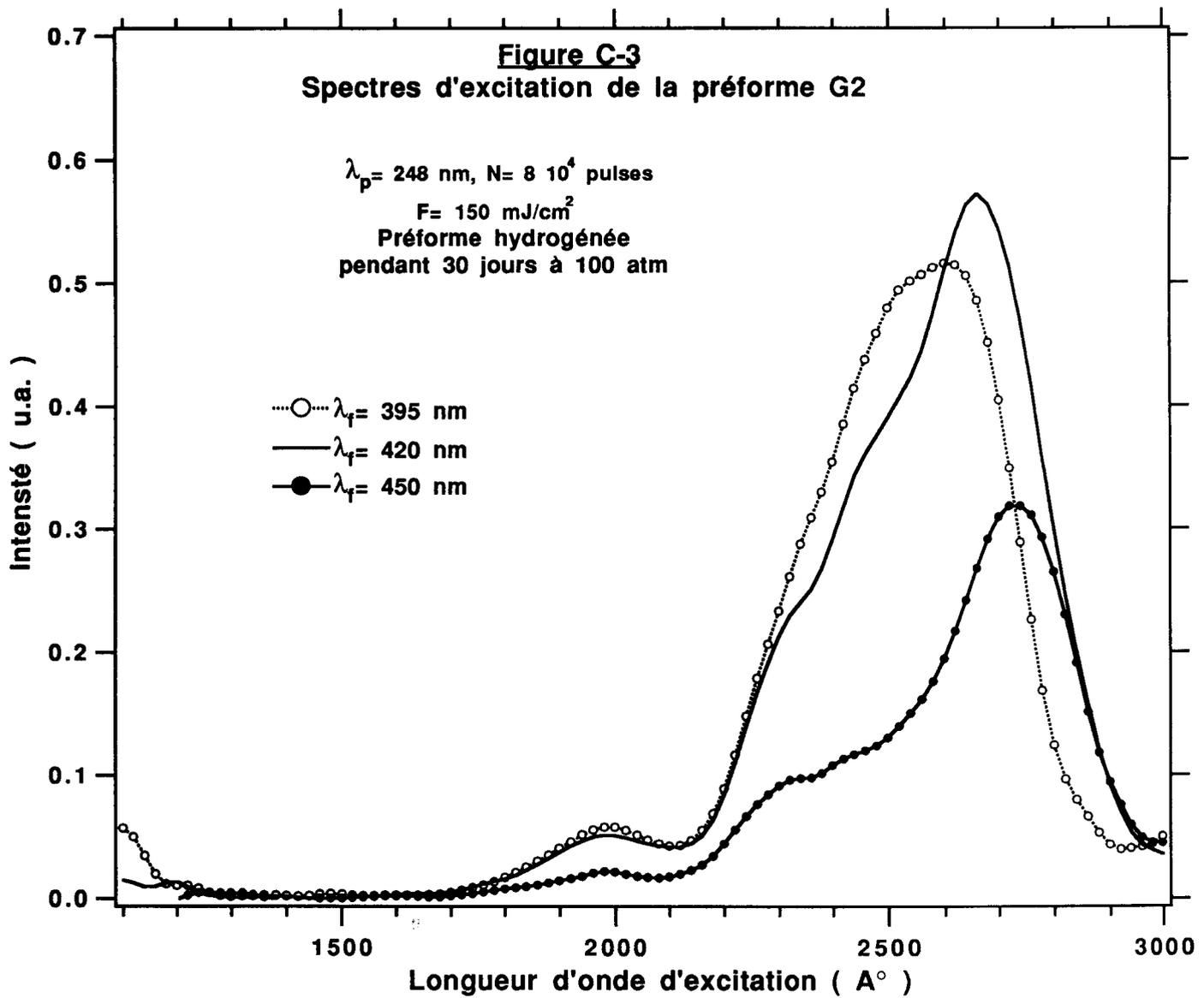


Figure C-3: Spectre d'excitation de la préforme germanosilicate hydrogénée après une insolation ultraviolette

C-II-2 : Présentation des spectres d'excitation des lames de préformes germanosilicates

Nous avons représenté sur les figures C-1 à C-3 les spectres d'excitation des trois tranches de préformes germanosilicates G_0 , G_1 et G_2 . Pour chacune de ces figures, nous présentons des spectres d'excitation pour trois longueurs d'onde de fluorescence λ_f distinctes. Les conditions d'enregistrement de chaque spectre sont indiquées dans l'insert de chacune des figures.

Nous nous proposons de suivre l'évolution de l'intensité des bandes d'excitation en fonction de la longueur d'onde d'analyse de la fluorescence et de leurs évolutions relatives en fonction des conditions d'insolation ultraviolette. Nous devons toutefois préciser que les intensités des différentes bandes constituant le spectre d'excitation sont enregistrées en valeurs relatives compte tenu de la procédure expérimentale utilisée (cf. paragraphe II-E du chapitre II).

L'examen des différents spectres présentés sur les figures C nous amène à les décomposer en trois parties.

- Aucune bande n'est mise en évidence pour des longueurs d'onde de pompe inférieures à 150 nm.
- Dans la région spectrale 170 nm à 210 nm, nous détectons la présence d'une bande d'intensité faible dont le maximum se situe aux alentours de 195 nm. Compte tenu de la précision des mesures $\Delta\lambda_{\text{résolue}} \approx 5$ nm, nous pouvons considérer que la position du maximum d'intensité de cette bande est indépendante de la longueur d'onde d'analyse.
- Dans la troisième région comprise entre 220 nm et 295 nm, l'examen des différents spectres d'excitation de la préforme non insolée (fig. C-1) révèle la présence de trois bandes distinctes. Lorsque la longueur d'onde d'analyse λ_f est accordée à 395 nm et 420 nm, les maximums de ces bandes se situent respectivement à 252 nm et 260 nm. lorsque λ_f est accordée à 450 nm, on note la présence d'un maximum d'intensité à 275 nm et la présence d'un épaulement situé vers 240 nm.

Les figures C-2 et C-3 représentant les spectres d'excitation des préformes non hydrogénée ou hydrogénée insolée nous permettent de suivre l'évolution relative des différentes bandes après une insolation ultraviolette ($\lambda_p = 248$ nm, $F = 150$ mJ/cm²). L'examen des figures C-2-et C-3 permet de montrer que les bandes dont les maxima se situent aux alentours de 195 nm et de 275 nm évolue au cours de l'insolation ultraviolette par comparaison avec les intensités des autres bandes. L'intensité relative de la bande centrée à 275 nm a diminué de plus d'un

facteur deux après l'insolation ultraviolette alors que celle située à 195 nm augmente d'environ 10%. Par ailleurs nous notons que le fait de charger la préforme en hydrogène ne modifie par l'allure du spectre d'excitation après insolation en comparaison avec celui de la préforme non hydrogénée

C-III-1: DISCUSSION

C-III-1 : Spectre d'excitation de la préforme germanosilicate non insolée

i) Une première région, située entre 170 nm et 210 nm, est caractérisée par la présence d'une bande possédant un maximum vers 195 nm. La position de ce pic ne semble pas dépendre de la longueur d'onde de fluorescence pour laquelle est enregistré le spectre d'excitation. V.B. Neutruiev et al ont enregistré des spectres d'absorption de préformes germanosilicates [6]. Ces auteurs observent la présence d'une bande située à environ 200 nm. Ils attribuent cette bande au défaut Ge(E'). Il semble donc raisonnable d'émettre l'hypothèse selon laquelle la bande centrée autour de 195 nm, observée dans la figure C-1, provient du centre de défaut Ge(E'). Par ailleurs, la validité de cette hypothèse est renforcée par des expériences de cathodoluminescence réalisées par G.R. Atkins, M.G. Sceats, S.B. Poole et H.W. Simmons [7]. Ces auteurs mettent en évidence un spectre d'émission situé vers 430 nm. Ils attribuent cette bande à la présence du défaut Ge(E').

ii) La région spectrale s'étendant de 220 nm à 295 nm se compose de trois bandes distinctes. De nombreuses investigations ont été réalisées afin d'expliquer l'origine de la bande d'absorption située vers 5 eV [8]. Ainsi H. Hosono et al ont montré que cette bande pouvait se décomposer en deux bandes dont les maxima respectifs se situent à 240 nm et 245 nm [9]. Ces auteurs mettent en évidence un blanchiment de la composante située à 245 nm et établissent une loi de dépendance linéaire entre la chute de cette bande et la formation de centres Ge(E') sous l'effet d'une insolation ultraviolette. De plus H. Hosono et al démontrent que la bande centrée à 240 nm n'est pas blanchie par l'insolation ultraviolette. Le pompage optique de cette bande donne naissance à deux bandes de fluorescence, l'une faible située à 290 nm et l'autre intense à 400 nm. Par contre M. Kohketsu et al démontrent que la bande située à 5 eV peut se déconvoluer en deux gaussiennes centrées respectivement à 240 nm et 258 nm [10]. Par ailleurs ces auteurs montrent qu'une élaboration sous atmosphère oxydante ($O_2/He=1/10$) de ces préformes s'accompagne de la formation d'une bande d'excitation à 245 nm. Cette bande donne alors naissance à deux bandes de fluorescence centrées respectivement à 295 nm et à 400 nm.

Les spectres d'excitation de la préforme germanosilicate non insolée mettent en évidence la présence de deux bandes dans le région spectrale 230 nm à 295 nm. La première bande apparaît à une longueur d'onde d'excitation égale à 240 nm. Les auteurs de la référence [9] ont attribué cette bande à des ions Ge^{2+} coordonnés à deux atomes d'oxygènes et possédant une paire d'électron non appariés. L'origine de la seconde bande située vers 265 nm n'est pas attribuée. Toutefois M. Kohketsu et al font l'hypothèse selon laquelle cette bande proviendrait d'une forme réduite d'un atome de germanium [10].

C-III-2 : Spectre d'excitation des préformes germanosilicates insolées

Les spectres d'excitation des préformes germanosilicates non hydrogénée et hydrogénée (Fig. C-2 et fig. C-3) après une insolation par un laser à KrF sont fortement modifiés par comparaison à celui de la préforme non insolée. Néanmoins nous devons de nouveau préciser que l'intensité de ces spectres n'est enregistrée qu'en valeur relative. En conséquence il ne nous est pas possible de comparer les intensités des spectres d'excitation des trois préformes G_0 , G_1 et G_2 .

Dans la préforme G_1 , la figure C-2 ne met en évidence qu'une forte diminution de l'intensité pour $\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm. Ce spectre montre que le défaut responsable de cette bande d'excitation n'est que partiellement blanchi par l'irradiation ultraviolette. L'étude dynamique de l'évolution de cette bande d'excitation n'a pas été effectuée. Toutefois les références [11] et [12], nous enseignent que dans des conditions d'insolations analogues à celles utilisées dans nos expériences, les spectres de pertes en excès deviennent stationnaires et n'évoluent quasiment plus lorsque le temps d'insolation est prolongé .

D'autre part nous observons une augmentation de l'intensité de la bande d'excitation à la longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 195$ nm [5][11]. Cette bande, que nous avons attribuée au centre de défaut $\text{Ge}(E')$, évolue légèrement après une insolation ultraviolette.

Les résultats obtenus dans la préforme hydrogénée après une insolation ultraviolette sont similaires à ceux obtenus dans la préforme non hydrogénée. Dans une préforme hydrogénée, une insolation par un rayonnement ultraviolet se traduit par une forte augmentation du niveau des pertes pour des longueurs d'onde inférieures à 200 nm [3]. P.J. Lemaire et al font l'hypothèse que tous les défauts GODC qui se forment lors de l'insolation de la préforme chargée en hydrogène sont ensuite photoionisés et donnent naissance à des centres de défauts absorbant dans l'ultraviolet lointain [3]. Par ailleurs l'augmentation de l'absorption pour des longueurs d'ondes inférieures ne semblent pas provenir de centres de défauts $\text{Ge}(E')$ puisque l'intensité de la fluorescence pour une longueur d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 195$ nm n'est pas modifiée par l'insolation. Nous devons supposer que les défauts formés ne présentent pas de spectre d'émission ou se

déexcitent à une longueur d'onde différente de la gamme spectrale étudiée (395 nm - 450 nm)

C-IV : CONCLUSION DE L'ETUDE

Bien que les expériences présentées dans cette annexe ne constituent qu'une étude préliminaire, les résultats enregistrés permettent d'affirmer que la méthodologie employée est correcte puisque les expériences effectuées dans la préforme non insolée sont en bon accord avec la littérature. D'autres part, ces expériences préliminaires mettent en évidence de profonds changements du spectre d'excitation des préformes irradiées. Il nous semble donc souhaitable de poursuivre plus avant ces investigations. Néanmoins nous pensons qu'il conviendrait avant d'enregistrer les spectres d'excitation pour une longueur d'onde de fluorescence d'analyse fixée de procéder à l'enregistrement d'un spectre d'excitation totale. Par ailleurs B. Leconte a montré qu'il convenait d'étudier l'évolution dynamique des spectres de pertes en excès afin de calculer la contribution des changements du spectre aux variations d'indice photoinduites [12]. Nous nous proposons de réaliser ce type d'expériences en mesurant l'évolution des spectres d'excitation dans la gamme spectrale 100 nm - 300 nm en fonction du temps d'insolation. Ces expériences seront réalisées par B. Poumellec et B. Leconte

REFERENCES DE L'ANNEXE C :

- [1]: E. Fertein
« Contribution à l'étude des mécanismes de la photosensibilité dans les verres et fibres germanosilicates dopés à l'oxyde de germanium »
Thèse de doctorat de III^{ème} Cycle, Lille, (1995)
- [2]: E.V. Anoikin, A.N. Guryanov, D.D. Gusovskii, V.M. Mashinskii, S.I. Miroshchichenko, V.B. Neustruev, V.A. Tikhomirov, Yu B. Zverev
« Photoinduced defects in silica glasses doped with germanium and cérium »
Sov Lighthwave Comm., Vol. 1, p 123-131, (1991)
- [3]: R.M. Atkins, P.J. Lemaire, T. Erdogan, V. Mizrahi
« Mechanisms of enhanced UV photosensitivity via hydrogen loading in germanosilicate glasses »
Elect. Lett., vol. 29, N°14, p. 134-1235, (1993)
- [4]: D.P. Hand, P.St. J. Russel
« Photo-induced refractive index changes in germanosilicate fibers »
Opt. Lett., vol. 15, N°2, p. 102-104, (1990)
- [5]: R.M. Atkins, V. Mizrahi, T. Erdogan
« 248 nm induced vacuum UV spectral changes in optical fibre preform cores: support for a color centre model for photosensitivity »
«Elect. Lett., vol. 29, N°4, p. 385-387, (1993)
- [6]: V.B. Neustreuv, E.M. Dianov, V.M. Kim, V.M. Mashinskii, M.V. Romanov, A.N. Guryanov, V.F. Khopin, V.A. Tikhomirov,
« Ultraviolet radiation- and γ radiation-induced color centers in germanium-doped silica glass and fibers »
Fiber and integrated optics, vol. 8, p. 143-146, (1991)
- [7]: G.R. Atkins, M.G. Sceats, S.B. Poole, H.W. Simmons
« Profiling of drawing induced defects un optical fibre preforms »
Elect. Lett., vol. 28, N°8, p. 768-769, (1992)
- [8]: M.G. Sceats, G.R. Atkins, S.B. Poole
« Photolytic index changes in optical fibers »
Ann. Rev. Mater. Sci., vol. 23, p. 381-410, (1993)

- [9]: H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, H. Kawazoe
« Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂:GeO₂ glasses »
Phys. Rev. B, vol. 46, N°18, p. 11445-11451, (1992)
- [10]: M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe, M. Yamane
« Photoluminescence in VAD SiO₂:GeO₂ glasses sintered under reducing or oxidizing conditions »
Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28, N°4, p. 622-631, (1989)
- [11]: L. Dong, J.L. Archambault, L. Reekie, P. St. J. Russel, D.N. Payne
« Photoinduced absorption change in germanosilicate preforms: evidence for the color-center model of photosensitivity »
Appl. Opt., vol. 34, N°18, p. 3436-3440, (1995)
- [12]: B. Leconte, W.X. Xie, M. Douay, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, E. Delevaque, H. Poignant
« Analysis of color center related contribution to Bragg grating formation in SiO₂:GeO₂ fiber based on a local Kramers-Kronig transformation of excess loss spectra »
Soumis à Appl. Opt. , Juin 1996

ANNEXE D

Attribution des bandes d'absorptions photo induites par l'insolation dans les verres et fibres aluminosilicates et fluorozirconates dopées par des ions cérium

D-1: INTRODUCTION

Des échantillons de verres ou de fibres aluminosilicates et fluorozirconates dopées par des ions cérium ont été insolés par un rayonnement ultraviolet (paragraphe V-C du chapitre V). Dans ces expériences les caractéristiques du faisceau utilisé (longueur d'onde du laser de pompe, fluence par tir) sont choisies de façon à être les plus proches possible de celles utilisées lors de l'inscription d'un réseau de Bragg. Ces différentes insulations s'accompagnent de modifications transitoires et/ou permanentes du spectre d'absorption des différents échantillons étudiés.

L'ion cérium présente la propriété de pouvoir exister sous deux états de valences ioniques dans une matrice vitreuse : Ce^{3+} et Ce^{4+} [1]. Par ailleurs l'excitation résonante de la transition 4f-5d autorisée dans l'approximation dipolaire électrique [2] [3]. L'ion Ce^{3+} se transforme alors en ion Ce^{4+} et l'électron libéré est capturé par un site à piège.

Dans l'annexe, nous nous proposons de déterminer l'origine des variations du spectre d'absorption des différents échantillons dopés par des ions cérium étudiés dans ce mémoire. Tout d'abord nous effectuons une décomposition en somme de gaussiennes des spectres d'absorption $\alpha(E)$ et d'absorption induite $\Delta\alpha(E)$ (E exprimé en eV). Nous présentons ensuite un essai d'attribution des bandes d'absorption de chacun de ces spectres. A cet effet nous effectuons une comparaison des bandes d'absorption précédemment attribuées dans la littérature avec les bandes mises en évidence par notre déconvolution.

D-2: METHODOLOGIE

Nous réalisons une décomposition gaussienne des spectres $\alpha(E)$ et $\Delta\alpha(E)$ en fonction de l'énergie E (exprimée en eV). Chacun des spectres est exprimée sous la forme d'une somme de N gaussiennes suivant la relation {D - 1} :

$$F(E) = \sum_{i=1}^N \Delta\alpha_i^{E_i} \exp \left\{ -\frac{1}{4 \ln 2} \left(\frac{(E_i - E)^2}{\Delta E_i} \right) \right\} \quad \{D-1\}$$

Dans la relation {D-1}, $\Delta\alpha^{E_i}$ représente l'intensité de la gaussienne centrée à l'énergie E_i , ΔE_i sa largeur à mi-hauteur. ΔE_i est exprimée en cm^{-1} , E_i et ΔE_i en eV. Les différents paramètres $\Delta\alpha^{E_i}$, E_i et ΔE_i sont obtenus en réalisant un ajustement des courbes expérimentales à l'aide de la méthode des moindres carrés non-linéaires. Un ajustement aux valeurs expérimentales du spectre de la fonction $F(E)$ sera considéré comme atteint lorsque la valeur du χ^2 sera minimale. Dans notre exemple le chi carré se définit de la façon suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{(\alpha(E_i) - F(E_i))^2}{\sigma_i} \right) \quad \{D-2\}$$

Dans l'expression {D-2}, les points $(\alpha(E_i))$ (resp. $\Delta\alpha(E_i)$, E_i) sont directement reliés à la courbe expérimentale. $F(E_i)$ représente la valeur de la courbe ajustée en E_i , et T_i la précision sur la valeur de $\alpha(E_i)$ (resp. $\Delta\alpha(E_i)$).

Nous devons cependant bien faire remarquer qu'une décomposition d'un spectre par une somme de gaussiennes représente une opération mathématique ne reposant pas sur des fondements physiques établis. Il convient donc de prendre certaines précautions avant de donner une interprétation de cette déconvolution. L'ensemble de ces précautions est rappelé dans le mémoire de thèse de E. Fertein [4].

Nous pouvons toutefois préciser que nous avons toujours introduit un nombre N minimal de gaussiennes. Par ailleurs pour des raisons de clarté, nous présentons les graphes en fonction de la longueur d'onde λ plutôt qu'en fonction de l'énergie E .

D-3: ESSAI D'ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION $\alpha(\lambda)$ ET D'ABSORPTION INDUITE $\Delta\alpha(\lambda)$ DANS LES ECHANTILLONS FLUOROZIRCONATES ET ALUMINOSILICATES DOPES PAR DES IONS CERIUM

D-3-1: Présentation des résultats relatifs à la fibre ZBLALi : Ce^{3+}

La figure D-1 représente la décomposition en somme de gaussiennes d'un spectre d'absorption induite dans la fibre P120994 ($[\text{Ce}^{3+}] = 1\%$ poids). Cette figure

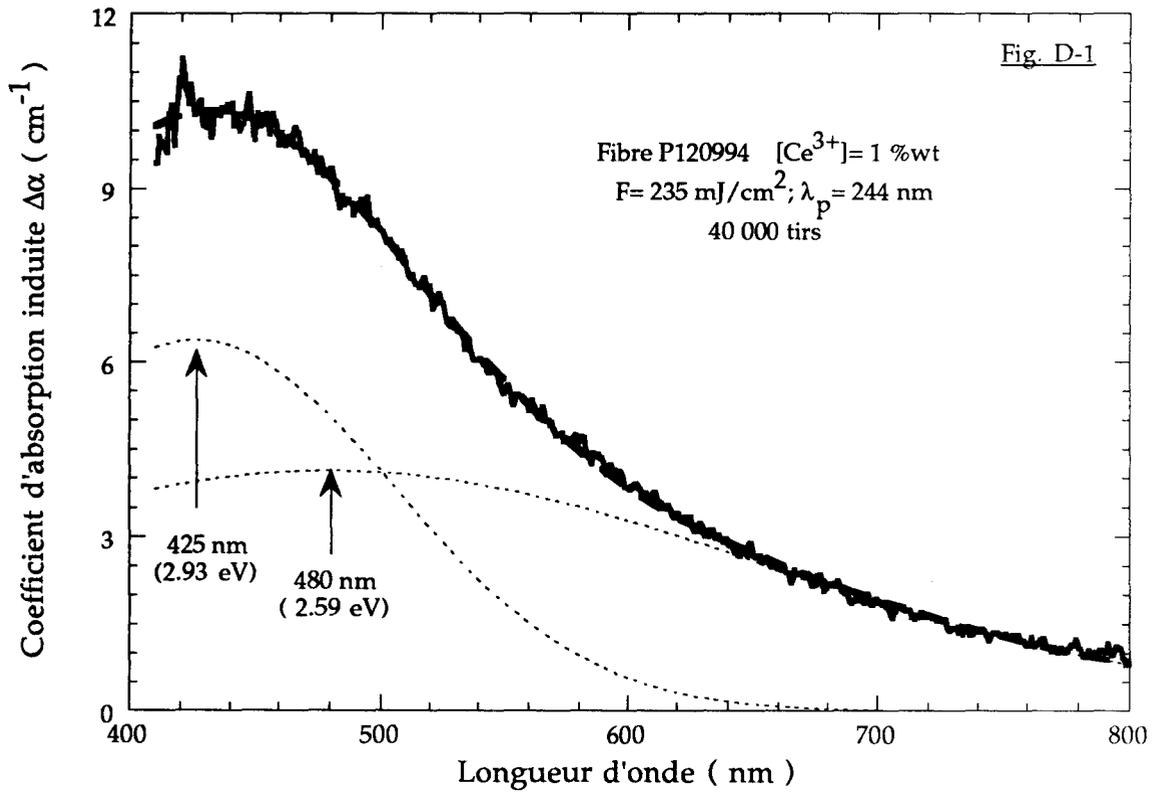


Figure D-1 : Absorption induite de la fibre P120994 dans le domaine visible
Spectre décomposé en une somme de gaussiennes

Tableau D-1: Tableau des différents défauts répertoriés dans les verres fluorozirconates après irradiation par des rayonnements ionisants

Attribution du défaut donnant un spectre d'absorption induite	Localisation de la bande eV (nm)	Composition de l'échantillon	Nature du spectre enregistré	Conditions d'irradiation	Références
Non identifié détruit pour T > 500 K	5.0 (249)	ZBLALi + BaCl ₂ ZBLALi	Spectroscopie d'absorption + R.P.E.	X à 80 K ou γ à 300 K	[5] [6]
Centre FCl ⁻ impureté de Cl ₂ Trou piégé détruit pour T > 450 K	4.78 (260)	ZBLALi + BaCl ₂	Spectroscopie d'absorption + R.P.E.	X à 80 K ou γ à 300 K	[5]
Centre F ₃ ²⁻ trou piégé par 3 ions F ⁻ non pontants détruit pour T > 220 K	4.7 (265)	ZBLALi	Spectroscopie d'absorption	électrons à 80 K	[7]
	4.6 (270)	ZBLALi	Spectroscopie d'absorption	X à 80 K	[8]
F ₃ ²⁻ + F ₂ ⁻	4.27 (291)	ZBLALi ZBLALi + BaCl ₂	Spectroscopie d'absorption + R.P.E.	X à 80 K ou γ à 300 K	[5] [6]
Centre F ₂ ⁻ Trou piégé par 2 ions F ⁻ non pontants détruit pour T > 180 K	4.08 (305)	ZBLALi	Spectroscopie d'absorption	X à 80 K	[8]
Centre Cl ²⁻ impureté de Cl ₂ détruit pour T > 550 K	3.90 (320)	ZBLALi + BaCl ₂	Spectroscopie d'absorption + R.P.E.	X à 80 K ou γ à 300 K	[5]
	3.83 (325)	ZBLA ZBL	Spectroscopie d'absorption	électrons à 80 K	[7]
Centre Zr ³⁺ électron piégé par un ion Zr ⁴⁺ détruit pour T > 450 K	2.74 (454)	ZBLALi + BaCl ₂	Spectroscopie d'absorption + R.P.E.	X à 80 K ou γ à 300 K	[5]
	2.7 (461)	ZBLALi	Spectroscopie d'absorption	X à 80 K	[6]
	2.54 (490)	ZBLALi	Spectroscopie d'absorption	X à 80 K	[8]
Centre Cl ²⁻ détruit pour T > 550 K	1.96 (635)	ZBLALi + BaCl ₂	Spectroscopie d'absorption + R.P.E.	X à 80 K ou γ à 300 K	[5]

correspond à un spectre enregistré en cours d'insolation ($N = 40000$ impulsions ultraviolettes). La fluence par tir est égale à 235 mJ/cm^2 . Le spectre d'absorption induite présenté sur la figure D-1 peut être décomposé en deux gaussiennes. Ces gaussiennes sont respectivement centrées autour des longueurs d'onde 425 nm (2.93 eV) et 480 nm (2.59 eV).

Le tableau D-1 rassemble les résultats d'une étude bibliographique concernant l'attribution des bandes d'absorption et/ou centres de défauts induits par une insolation réalisée au moyen de rayonnements ionisants (X, γ, e). Dans ce tableau, sont indiquées la nature des centres de défauts, leur stabilité thermique ainsi que l'énergie autour de laquelle sont centrées des bandes d'absorption correspondantes. D'autres défauts dus à des impuretés tels que le brome, le fer ont aussi été mis en évidence. Cependant compte tenu de la pureté des différents éléments constitutifs du verre nous pouvons considérer que la contribution de ces défauts aux spectres d'absorption ne peut être mis en évidence à notre sensibilité de mesure près ($\Delta(\Delta\alpha(1)) \approx 1 \text{ cm}^{-1}$) [9].

- La bande centrée autour de $\lambda = 480 \text{ nm}$ peut être attribuée à des centres de défauts Zr^{3+} . La formation de ce défaut résulte de la libération d'un électron lors de la photoionisation de l'ion Ce^{3+} . Cet électron libéré se fixe alors sur un atome de Zr^{4+} .
- l'origine de la bande d'absorption centrée autour de 425 nm n'est pas clairement établie. Notons cependant que cette bande d'absorption n'est pas détectée dans la fibre P140494, non dopée en ions Ce^{3+} . Cette remarque permet de formuler l'hypothèse selon laquelle cette bande serait liée à la présence des ions cérium.

D-3-1 : Présentation des résultats relatifs à l'échantillon aluminosilicate dopée par des ions cérium - Fibre FPA527Ce et préforme FPA541Ce.

Les figures D-2-a et D-3-a représentent les décompositions en somme de gaussiennes des spectres d'absorption relatifs à la préforme FPA541Ce non hydrogénée et hydrogénée. Les courbes désignées par (1) et (2) font référence à des spectres enregistrés respectivement dans la préforme non insolée et dans la préforme après une insolation ultraviolette. Dans le second cas, le spectre correspond à un état permanent de l'absorption. Par ailleurs les courbes représentées en traits pleins correspondent à la décomposition des spectres d'absorption avant l'insolation ultraviolette; les traits en pointillés correspondent à la décomposition des spectres après une insolation ultraviolette.

- Le spectre d'absorption de la préforme FPA541Ce non insolée, non

hydrogénée révèle la présence d'une bande d'absorption centrée autour de la longueur d'onde 295 nm (figure D-2-a). Une seconde bande d'absorption située à 260 nm est aussi mise en évidence. Nous pouvons remarquer la largeur à mi-hauteur ΔE^{FMWH} importante de cette seconde bande : $\Delta E^{FMWH} = 0.9$ eV.

L'insolation ultraviolette de la préforme réalisée selon les conditions indiquées dans l'encart de la figure D-2-a provoque un blanchiment partiel de la bande centrée à 295 nm et se traduit par une augmentation de l'intensité de la bande située à 260 nm. Par ailleurs nous remarquons l'apparition d'une bande à 350 nm dont l'aile vers les grandes longueurs d'onde s'étend jusqu'au domaine visible.

La figure D-2-b représente le spectre d'excès de pertes dans la fibre FPA527Ce non hydrogénée après 150 impulsions. Ce spectre d'absorption induite révèle la présence de deux bandes d'absorption dont les pics se situent respectivement à 350 nm et 475 nm. Notons que la bande centrée à 350 nm contribue de façon majoritaire aux excès de pertes dans le domaine visible.

- La figure D-3-a présente une comparaison des spectres d'absorption de la préforme FPA541Ce hydrogénée avant et après une insolation ultraviolette dont les conditions sont indiquées dans l'encart de la figure. La décomposition en somme de gaussiennes de la préforme hydrogénée non insolée met en évidence une augmentation de la bande à 260 nm ($\Delta\alpha = +11$ cm⁻¹) par rapport à celle de la préforme non hydrogénée.

L'irradiation ultraviolette de la préforme hydrogénée provoque un blanchiment important de la bande centrée à 260 nm (4.79 eV) ($\Delta\alpha = -42$ cm⁻¹) et se traduit par une augmentation ($\Delta\alpha = +4$ cm⁻¹) de celle dont le pic se situe à 295 nm. Par ailleurs la bande d'absorption située à 350 nm (3.56 eV) mise en évidence dans la préforme non hydrogénée n'est maintenant plus détectable. Ce résultat est en bon accord avec la figure V-7-c qui présente l'évolution spontanée du spectre de pertes en excès de la fibre FPA527Ce hydrogénée après arrêt des tirs. Dans cette figure nous observons un blanchiment total de l'absorption induite cinq minutes après arrêt de l'insolation ultraviolette.

Les conclusions qui peuvent être tirées de la décomposition en somme de gaussiennes du spectre d'absorption induite de la fibre FPA527Ce

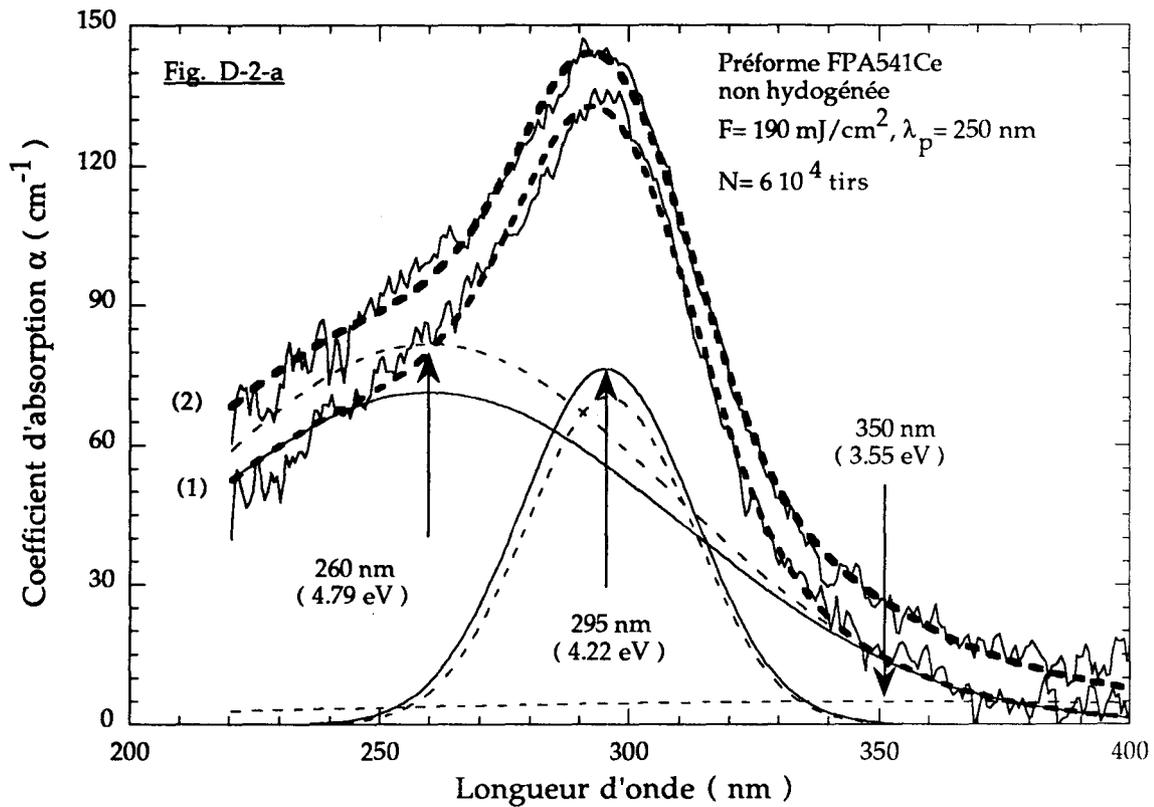


Figure D-2-a : Absorption de la préforme FPA541Ce non hydrogénée dans le domaine ultraviolet avant et après insolation. Spectre décomposé en une somme de gaussiennes

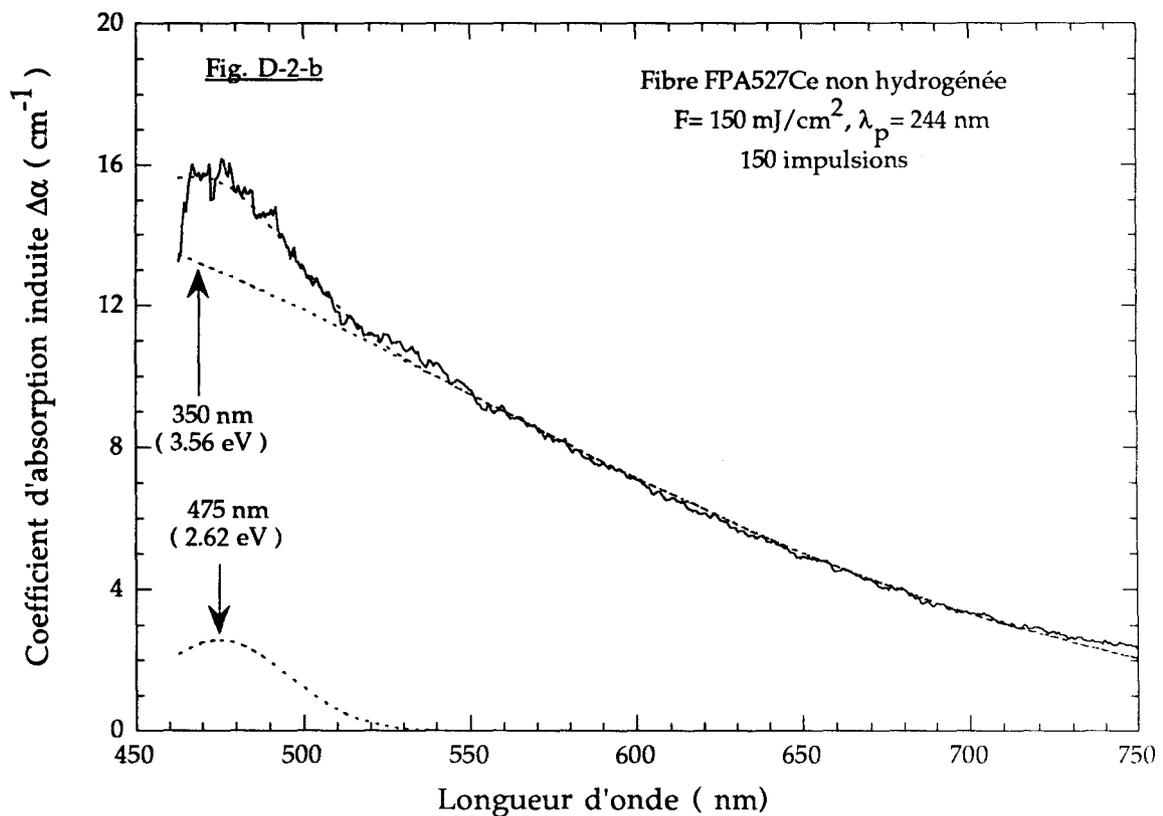


Figure D-2-b : Absorption induite de la fibre FPA527Ce non hydrogénée dans le domaine visible. Spectre décomposé en une somme de gaussiennes

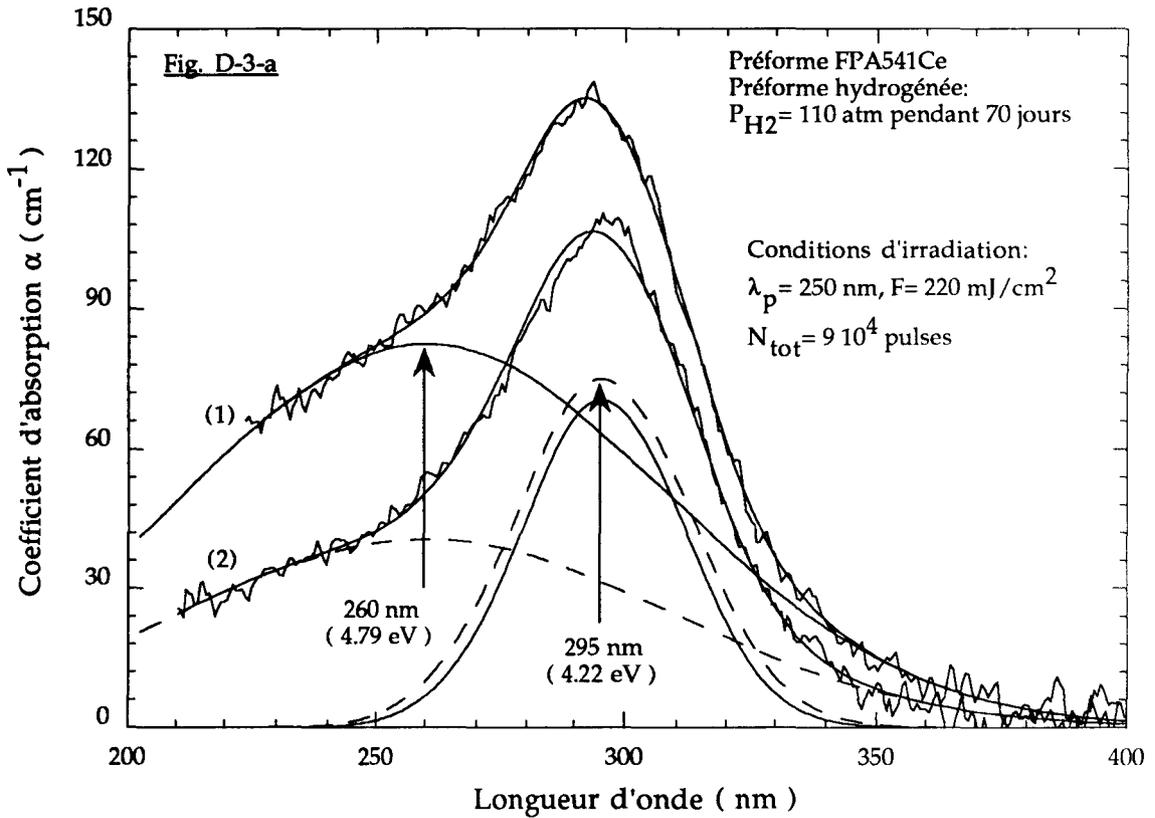


Figure D-3-a : Spectre d'absorption de la préforme FPA541Ce hydrogénée dans le domaine ultraviolet avant et après insolation. Spectre décomposé en une somme de gaussiennes

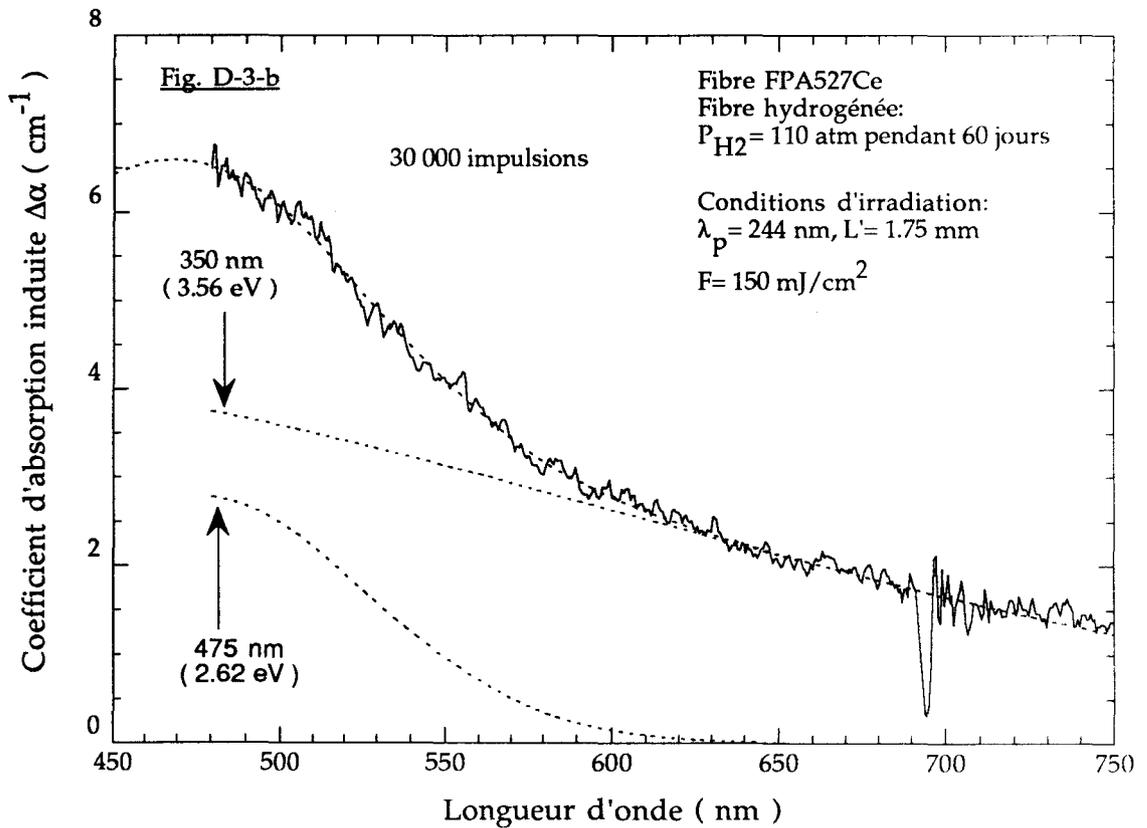


Figure D-3-b : Absorption induite de la fibre FPA527Ce hydrogénée dans le domaine visible. Spectre décomposé en une somme de gaussiennes

hydrogénée enregistre après 30 000 impulsions ultraviolettes (Fig. D-3-b) sont analogues de celles déduites de la figure D-2-b. L'intensité de la bande d'absorption dont le pic se situe vers 475 nm reste inchangée. Cependant l'intensité de la bande située à 350 nm chute fortement par comparaison avec celle obtenue dans la fibre non hydrogénée: $\Delta\alpha_{\max} = 4 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs nous rappelons que le spectre de pertes en excès correspond à un effet transitoire ; l'arrêt des tirs se traduit par un recouvrement total des pertes initiales.

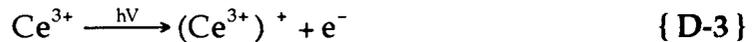
Le tableau D-2 résume les principaux résultats obtenus dans les fibres et préformes aluminosilicates dopées par des ions cérium. L'hydrogénation de l'échantillon constitue le paramètre de l'étude. Dans ce tableau les valeurs des coefficients $\Delta\alpha(\lambda)$, obtenus à partir de la décomposition gaussienne, sont relatifs à des spectres qui correspondent à un régime permanent.

Localisation des bandes d'absorption	Fibre FPA527 Ce / préforme FPA541Ce <u>non hydrogénée</u>	Fibre FPA527 Ce / préforme FPA541Ce <u>hydrogénée</u>
4.79 eV 260 nm	$\alpha = 71 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\alpha = 16 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha = 82 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\alpha = -42 \text{ cm}^{-1}$
4.22 eV 295 nm	$\alpha = 76 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\alpha = -6 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\alpha = 4 \text{ cm}^{-1}$
3.56 eV 350 nm	$\Delta\alpha = 4.5 \text{ cm}^{-1}$	non détectable
2.62 eV 475 nm	$\Delta\alpha = 2.5 \text{ cm}^{-1}$	non détectable

Tableau D-2 : Tableau des bandes d'absorption et d'absorption induite mises en évidence dans des fibres et préformes aluminosilicates dopées par des ions cérium

L'ion cérium dans une matrice silicate possède la propriété de pouvoir exister sous les valences +3 et +4 [1][10]. La forme trivalente de l'ion présente une transition 4f-5d autorisée dans l'approximation dipolaire électrique. Le pic de la bande d'absorption correspondante se situe dans la zone spectrale 270 nm-320 nm[10]. L'ion Ce^{4+} possède une bande de transfert de charges dont le maximum d'absorption est localisé à des énergies supérieures à celles de la bande 4f-5d de l'ion Ce^{3+} . Par ailleurs la section efficace d'absorption de l'ion Ce^{4+} est, suivant les auteurs, 5 à 10 fois supérieure à celle de la transition 4f-5d de l'ion Ce^{3+} [2] [10]. J.S. Stroud a mesuré l'évolution de la concentration en ions Ce^{3+} présents dans un

verre $3\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ sous l'effet d'une insolation ultraviolette continue ($\lambda_p < 260 \text{ nm}$) réalisée au moyen d'une lampe à Hg [2]. J.S. Stroud montre que cette insolation se traduit par une photoionisation partielle des ions Ce^{3+} suivant la relation {D-3}



Les ions $(\text{Ce}^{3+})^+$ ne diffèrent des ions Ce^{4+} que par l'environnement de leurs proches voisins : l'ion $(\text{Ce}^{3+})^+$ peut être assimilé à un ion Ce^{4+} occupant le site d'un ion Ce^{3+} ayant perdu un électron. Par conséquent compte tenu des approximations effectuées dans les décompositions en sommes de gaussiennes des spectres nous ne considérerons que l'ion Ce^{4+}

- Les spectres d'absorption mesurés dans la préforme FPA541Ce hydrogénée ou non hydrogénée mettent en évidence la présence de deux bandes situées à 260 nm et 295 nm. Elles peuvent être attribuées respectivement à la bande de transfert de charges de l'ion Ce^{4+} et à la transition 4f-5d de l'ion Ce^{3+} .

- Dans la préforme FPA541Ce non hydrogénée le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ vers 295 nm (4.22 eV) attribué à la transition 4f-5d de l'ion Ce^{3+} décroît au cours de l'insolation ultraviolette. Le coefficient $\alpha(\lambda)$ de la bande attribuée aux ions Ce^{4+} située vers 260 nm (4.79 eV) augmente légèrement comme indiqué dans le tableau D-2. Nous faisons l'hypothèse selon laquelle ces observations sont la signature d'une photoionisation partielle des ions Ce^{3+} selon un schéma identique à celui indiqué dans la relation { D-3 }

Par ailleurs nous attribuons la bande d'absorption induite située à 350 nm au piégeage d'un électron libéré sur un centre de défaut indépendant de l'ion Ce^{3+} [2]. La nature de ce défaut n'est pas définie.

- Le spectre de la fibre FPA527Ce non hydrogénée (fig. D-2-b) contient une bande d'absorption située à 475 nm (2.62 eV). L'origine de cette bande d'absorption n'est pas élucidée. Néanmoins, d'après les hypothèses émises dans les références [10] et [11], il semblerait qu'il s'agisse d'un défaut lié au codopage par de l'oxyde d'aluminium.

- Dans la préforme FPA541Ce hydrogénée (fig. D-3-a), l'intensité de la bande attribuée aux ions Ce^{4+} diminue fortement sous l'effet de l'insolation ultraviolette ($\Delta\alpha = -42 \text{ cm}^{-1}$). De plus nous observons une augmentation de la bande d'absorption liée aux ions Ce^{3+} . Par ailleurs la bande d'absorption induite située à 350 nm attribuée au piégeage d'un électron sur un centre de défaut n'est plus détectée. Nous supposons donc que l'exposition

ultraviolette induit une réduction des ions Ce^{4+} dans la préforme FPA541Ce. L'absence après arrêt des tirs des bandes d'absorption induites situées à 350 nm et à 475 nm, dont l'origine provient de la photoionisation partielle des ions Ce^{3+} , traduit une recombinaison des électrons piégés pendant l'insolation avec les ions Ce^{4+} . Cette recombinaison conduit à la formation d'ions Ce^{3+} . Cette hypothèse est validée par l'évolution respective des bandes d'absorption des deux ions si l'on se réfère au rapport des sections efficaces d'absorption des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} .

D-4 : CONCLUSION

Nous avons présenté dans cette annexe les résultats de décomposition de décompositions en somme de gaussiennes. Cette décomposition a permis d'attribuer certaines des bandes d'absorption photoinduites dans les verres dopés par du cérium après une insolation ultraviolette. De plus nous montrons que l'insolation ultraviolette de la bande attribuée aux ions Ce^{3+} d'un verre (ou d'une fibre) aluminosilicate dopé par des ions cérium s'accompagne d'une photoionisation partielle de l'ion. Cependant les modifications consécutives à cette photoionisation ainsi que la création de nouvelles bandes d'absorption observée dans les domaines visible ou ultraviolet, compte tenu de l'ordre de grandeur des changements, nous amènent à conclure que *le photochromisme ne représente qu'un phénomène précurseur de la photosensibilité.*

Des conclusions analogues à celles énoncées pour les échantillons aluminosilicates peuvent être avancées pour la fibre ZBLALi dopée par des ions cérium puisque seules des modifications du spectre dans le domaine visible sont mises en évidence.

Des expériences de fluorescence résolues temporellement sont réalisées au laboratoire par B. Leconte dans la fibre FPA527Ce. Le spectre de luminescence de l'ion cérium est constitué d'une bande large dont le maximum d'intensité est situé vers 365 nm. Par ailleurs il est montré que l'intensité du spectre de fluorescence correspondant à la désexcitation de l'ion Ce^{3+} n'évolue quasiment pas avec le nombre d'impulsions incidentes sur la fibre. Ces résultats sont en bon accord avec les spectres d'absorption présentés précédemment et confirment qu'une faible proportion des ions Ce^{3+} est photoionisée.

Références de l'annexe D

- [1]: E.V. Klimashina, T.I. Prokhorova, E.B. Sazonova
"Stability of the silica properties of vitreous silica containing cérium"
Sov. J. Glass, Phys. Chem., vol 14, N° 4, p 552-577, (1988)
- [2]: J.S. Stroud
"Photoionisation of Ce³⁺in glass"
J. Chem. Phys., vol 35, N° 3, p 844-850, (1961)
- [3]: E.V. Anokin, A.N. Guryanov, D.D. Gusovskii, V.M. Mashinskii,
S.I. Miroschrichenko, V.B. Neustreuv, V.A. Tikhomirov, Yu B Zverev
"Photoinduced defects in silica glasses doped with germanium and cérium"
Sov Lighthwave Comm., Vol. 1, p 123-131, (1991)
- [4]: E. Fertein
"Contribution à l'étude des mécanismes de la photorefraction dans des fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium"
Thèse d'Université III^{ème} Cycle, Lille, 1er février 1995
- [5]: E.J. Friebele, D.C. Tran
"Optical absorption spectra of chlorine-associated defect centers in an irradiated ZrF₄- bases glass"
J. Am Ceram. Soc., vol. 68, N° 10, p C-279 . C-280, (1985)
- [6]: E.J. Friebele, D.C. Tran
"Radiation effects in ZrF₄ based glasses - Part II Optical absorption"
J. Non-Cryst. Slids, vol. 72, p 221-232, (1985)
- [7]: K. Tanimura, Mali, L.F. Feverhelm, S.M. Shilbey, W.A. Sibey
"Optical absorption sludy on radiation damage in fluoride glasses"
J. Non Cryst. Solids, vol. 70, p 397-407, (1985)
- [8]: R. Cases, R. Alcalá, D.C. Tran
"On the radiation damage of fluorozirconate glasses"
J. Non. Cryst. Solids, vol. 87, p. 93-102, (1986)

- [9]: Y. Ohishi, S. Hitachi, T. Kanamora, T. Manabe
"Impurety absorption loss due transition métal and rare earth elements
in zirconium fluoride glasses"
Physics and Chemistry of glasses, vol. 24, N° 5, p 134-140, (1983)
- [10]: Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi, T. Handa
"Preparation of cérium activated silica glasses : phosphorus and aluminium
codoping effects on absorption and fluorecence properties"
J. Am. Ceram. Soc, vol. 70, N° 2, p 72-77, (1987)
- [11]: K.L. Brower
"Electron paramagnetic resonance of Al E₁' centers in vitreous silica"
Phys. Rev. B, vol. 20, N° 5, p 1799-1811, (1979)

