

SIGNATURE SPECTROSCOPIQUE D'UNE CRISTALLISATION DE PHOSPHATE DANS UNE PRÉFORME DE FIBRE OPTIQUE DOPÉE ERBIUM

Wilfried Blanc¹, Romain Peretti², Anne-Marie Jurduc², Bernard Jacquier², Bernard Dussardier¹

¹ *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Nice-Sophia Antipolis, CNRS UMR6622, Avenue Joseph Vallot, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France*

² *Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/LPCML, 69622 Villeurbanne, France*

wilfried.blanc@unice.fr

RÉSUMÉ

Dans les fibres optiques à base de silice dopée erbium (Er^{3+}), le phosphore se place de manière préférentielle autour des ions de terre rare pour former un environnement très ordonné localement. Cependant, cet arrangement décrit dans la littérature n'a jamais donné de signature spectroscopique. Dans cette communication nous présentons les spectres d'émission et d'excitation de Er^{3+} dans une préforme pour fibre optique à base de silice dopée avec du phosphore. Les raies observées à 1,5 et 300 K sont attribuées à des cristallites de ErPO_4 .

MOTS-CLEFS : *erbium ; luminescence ; silice ; cristallisation*

1. INTRODUCTION

La silice constitue un matériau de choix pour les fibres optiques car ce verre présente de nombreuses propriétés attractives (résistance mécanique, durabilité chimique, coût...). Les fibres optiques à base de silice dopées avec des ions de terres rares sont très largement utilisées dans les télécommunications optiques ou les lasers pour l'industrie, le médical, etc. Parmi les ions de terres rares, l'erbium trivalent (Er^{3+}) est intéressant pour sa transition à $1,54 \mu\text{m}$ coïncidant avec la fenêtre de faible atténuation de la silice. Une façon de s'affranchir de la faible solubilité des ions de terre rare dans la silice est d'ajouter des ions modificateurs tels que le phosphore. Il a été proposé que les ions de phosphore se coordonnent préférentiellement aux ions de terre rare en tant que premiers voisins [1]. Les ions Er^{3+} seraient localisés dans une structure ordonnée de type ErPO_4 [2, 3]. Cependant, aucune signature spectroscopique de cet arrangement cristallin n'a été observée jusqu'à maintenant. Les spectres d'émission sont toujours constitués d'une large bande d'émission telle qu'attendue dans un environnement amorphe. Dans cette communication, nous présentons les résultats obtenus dans une préforme pour fibre optique à base de silice contenant de l'erbium et du phosphore. Pour la première fois, des spectres d'émission et d'excitation présentent des raies caractéristiques de la présence d'une cristallisation de type ErPO_4 .

2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET CARACTÉRISATIONS

L'échantillon de préforme à base de silice a été préparé par la technique standard MCVD. Du germanium et du phosphore ont été ajoutés dans les couches de cœur. Leur concentration a été estimée par des analyses EPMA et sont 3 mol% de GeO_2 et 0,1 mol% de P_2O_5 . L'échantillon ne contient pas d'aluminium. Les ions Er^{3+} ont été ajoutés par la technique standard du trempage en solution. La concentration en Er_2O_3 est estimée à 600 ppm mol. La différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine est de 4.10^{-3} . Le diamètre du cœur de la préforme est de 1 mm. Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à 1,5 et 300 K. Une diode laser émettant 100 mW à 980 nm et une émettant à 1480-1580 nm ont été utilisées pour les mesures à 300 et 1,5 K, respectivement.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les spectres d'émission enregistrés à basse température et à température ambiante sont présentés sur la Fig. 1. Les émissions sont liées aux transitions entre les niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$ des ions Er^{3+} . Les longueurs d'onde d'excitation ont été choisies pour éviter toute sélection de site. Les spectres d'émission

(les spectres d'excitation sont présentés dans la réf. [4]) contiennent des raies. Ceci est inhabituel et montre une forte différence avec le spectre habituellement large bande de Er^{3+} dans un verre de silice. À basse température, nous assumons que seuls les niveaux bas des multiplets sont peuplés. Le spectre d'émission à basse température est donc le reflet des transitions du plus bas des sous-niveaux de $^4\text{I}_{13/2}$ vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{15/2}$. Sept pics d'émission principaux et dix d'excitation ont été repérés. Le spectre d'émission à température ambiante est constitué d'une bande large ainsi que de raies. En comparaison avec le spectre mesuré à basse température, des raies à plus haute énergie apparaissent. Ceci peut être expliqué par la population des sous-niveaux Stark de $^4\text{I}_{13/2}$.

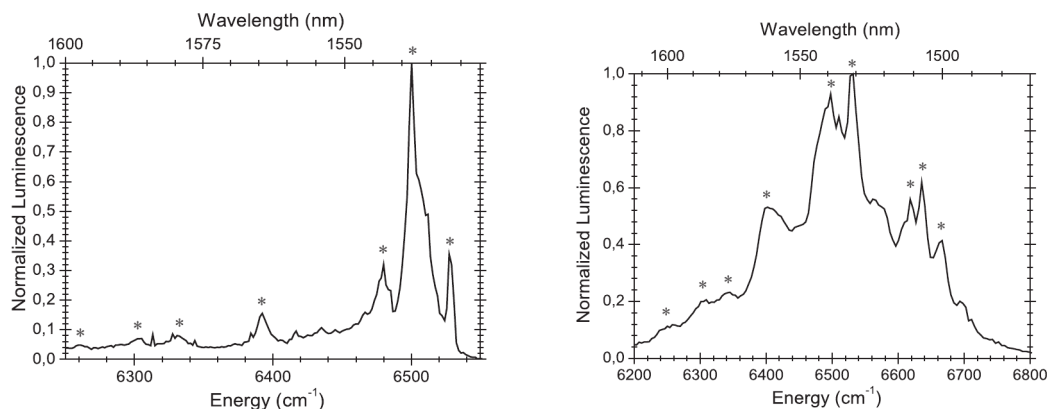


FIGURE 1 : Spectres d'émission enregistrés à 1,5 (a) et 300 K (b). Les * indiquent les raies caractéristiques d'une structure cristallisée.

Les spectres d'émission mesurés à 1,5 et 300 K sont caractérisés par la présence de raies étroites. Une telle caractéristique est généralement liée à un environnement cristallisé des ions de terre rare. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'une telle observation est rapportée dans une préforme pour fibre optique en silice. Dans un cristal ayant une symétrie basse, le nombre de niveaux Stark des multiplets $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ est théoriquement de 8 et 7, respectivement. Le fait d'avoir observé la présence de 10 sous-niveaux pour le multiplet $^4\text{I}_{13/2}$ à basse température tend à montrer qu'il pourrait y avoir au moins deux phases cristallines. Des analyses EXAFS réalisées sur des compositions similaires avaient montré que les ions Er^{3+} se trouvaient dans un environnement ordonné de type ErPO_4 [3]. Pour corréliser ces caractérisations avec nos données spectroscopiques, nous avons fait une comparaison avec les résultats obtenus dans quatre phosphates : verre de phosphate (Kigre QE7)[5], ErPO_4 [6], LuPO_4 [7] et YPO_4 [8]. L'éclatement Stark entre le plus bas et le plus haut sous-niveaux des multiplets $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ est reporté dans le tableau 1. L'éclatement Stark mesuré dans notre échantillon est proche de celui obtenu dans ErPO_4 , LuPO_4 et YPO_4 . En revanche, le verre QE7 a un éclatement Stark beaucoup plus grand. La différence peut être expliquée par la symétrie du site occupé par l'ion Er^{3+} : C_{2v} pour QE7 et D_{2d} pour les autres. Parmi les pics d'émission et d'excitation observés aux deux températures, 6 et 7 niveaux d'énergie peuvent être identifiés à ceux de XPO_4 (X=Er, Lu ou Y) pour les multiplets $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$, respectivement. Les niveaux non attribués correspondent à des positions plus basses en énergie que celles attribuées dans le paragraphe précédent. Comme seule la silice pure conduit à un éclatement Stark plus faible pour les deux multiplets, les niveaux non assignés pourraient correspondre aux ions Er^{3+} non coordonnés au phosphore.

CONCLUSION

Dans un verre de silice, le phosphore est connu pour se coordonner préférentiellement aux ions de terre rare. Cependant, cette observation structurale n'avait jamais été observée spectroscopiquement. Dans cette communication, nous mettons en évidence, pour la première fois, une signature spectroscopique de l'environnement cristallin des ions Er^{3+} dans une préforme de fibre optique à base de silice

TABLE 1 : Éclatement Stark entre le plus bas et le plus haut niveau des multiplets $^4I_{15/2}$ et $^4I_{13/2}$ de Er^{3+} dans différents matériaux à basse température.

Multiplet	ce travail	Phosphate	ErPO₄	LuPO₄	YPO₄
$^4I_{13/2}$	270	361	287	286	241
$^4I_{15/2}$	138	257	-	149	129

contenant du phosphore. Nous observons au moins deux phases cristallines et une phase vitreuse. Par comparaison avec les résultats de la littérature, nous avons montré qu'une des phases cristallines peut être du type $ErPO_4$. Ce résultat est en accord avec des observations précédentes faites par EXAFS sur des compositions similaires.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Michèle Ude et Stanislaw Trzesien pour la préparation des échantillons. Le LPMC est intégré au GIS GRIFON (<http://grifon.xlim.fr>).

RÉFÉRENCES

- [1] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, and T. Handa, "Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 10, p. 3430, 1986.
- [2] A. Saitoh, S. Matsuishi, C. Se-Weon, J. Nishii, M. Oto, M. Hirano, and H. Hosono, "Elucidation of codoping effects on the solubility enhancement of Er^{3+} in SiO_2 glass : Striking difference between Al and P codoping," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 15, pp. 7617–7620, Apr. 2006.
- [3] F. d'Acapito, C. Maurizio, M. Paul, T. S. Lee, W. Blanc, and B. Dussardier, "Role of CaO addition in the local order around erbium in SiO_2 - GeO_2 - P_2O_5 fiber preforms," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 146, no. 1-3, pp. 167–170, Jan. 2008.
- [4] R. Peretti, A. Jurdyc, B. Jacquier, W. Blanc, and B. Dussardier, "Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fibre preforms," *Optical Materials*, vol. 33, no. 6, pp. 835–838, Apr. 2011.
- [5] R. Francini, U. M. Grassano, and G. G. Tarasov, "Broadening of Er^{3+} electronic states in phosphate glasses," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 17, p. 7975, 2001.
- [6] G. M. Williams, P. C. Becker, N. Edelstein, L. A. Boatner, and M. M. Abraham, "Excitation profiles of resonance electronic raman scattering in $ErPO_4$ crystals," *Physical Review B*, vol. 40, no. 2, p. 1288, Jul. 1989.
- [7] T. Hayhurst, "Optical spectra and zeeman effect for Er^{3+} in $LuPO_4$ and $HfSiO_4$," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 10, p. 5449, 1981.
- [8] R. Maâlej, M. Dammak, S. Kamoun, J. Deschanvres, and M. Kamoun, "Optical and crystal-field analysis of Er^{3+} ion in Y_2O_3 - P_2O_5 thin films," *Journal of Luminescence*, vol. 126, no. 1, pp. 165–170, Sep. 2007.