



**HAL**  
open science

## Amélioration des propriétés spectroscopiques des ions $Tm^{3+}$ dans une fibre optiques en silice par dopage avec des nanoparticules

M Vermillac, Jean-François Lupi, M Ude, S Trzesien, B Dussardier, W Blanc, O Tottereau, P Vennegues, C Kucera, J Furtick, et al.

### ► To cite this version:

M Vermillac, Jean-François Lupi, M Ude, S Trzesien, B Dussardier, et al.. Amélioration des propriétés spectroscopiques des ions  $Tm^{3+}$  dans une fibre optiques en silice par dopage avec des nanoparticules. 34e Journées Nationales d'Optique Guidée, Oct 2014, Nice, France. hal-01081781

**HAL Id: hal-01081781**

**<https://hal.science/hal-01081781>**

Submitted on 12 Nov 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES IONS $Tm^{3+}$ DANS UNE FIBRE OPTIQUE EN SILICE PAR DOPAGE AVEC DES NANOPARTICULES

M. Vermillac<sup>1</sup>, J.F. Lupi<sup>1</sup>, M. Ude<sup>1</sup>, S. Trzesien<sup>1</sup>, B. Dussardier<sup>1</sup>, W. Blanc<sup>1,\*</sup>, O. Tottreau<sup>2</sup>, P. Vennegues<sup>2</sup>, C. Kucera<sup>3</sup>, J. Furtick<sup>3</sup>, J. Ballato<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université Nice Sophia Antipolis, CNRS, LPMC UMR 7336, Parc Valrose, 06100 Nice, France

<sup>2</sup> CNRS-CRHEA, rue Bernard Grégory, 06560 Valbonne, France

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, and the Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies (COMSET), Clemson University, Clemson, SC, USA

wilfried.blanc@unice.fr

## RÉSUMÉ

Les transitions des ions  $Tm^{3+}$  ont un fort potentiel applicatif dans le domaine des fibres optiques amplificatrices. Afin d'améliorer leurs efficacités d'émission dans des fibres à base de silice, la voie explorée repose sur l'encapsulation des ions  $Tm^{3+}$  dans des nanoparticules. Dans cette communication, nous étudions un procédé de fabrication reposant sur le dopage avec des nanoparticules de  $LaF_3:Tm^{3+}$ . Les traitements thermiques imposés par le procédé MCVD conduisent à l'évaporation du fluor et à la formation de nouvelles nanoparticules. Une durée de vie allongée du niveau  $^3H_4$  de  $Tm^{3+}$  (61  $\mu s$ ) et une faible perte par diffusion de lumière (0,03 dB.m<sup>-1</sup> à 1300 nm) montrent la potentialité de cette voie de synthèse pour préparer des lasers ou amplificateurs à fibre à base de silice plus efficaces.

**MOTS-CLEFS :** *Thulium; nanoparticules;  $LaF_3$ ;  $La_2Si_2O_7$ .*

## 1. INTRODUCTION

L'ion thulium trivalent ( $Tm^{3+}$ ) est un ion luminescent qui présente un fort potentiel applicatif. Par exemple, les émissions à 810 nm et 1,47  $\mu m$ , issues du niveau  $^3H_4$ , sont d'intérêt pour la réalisation de fibres amplificatrices dans le domaine médical ou pour les télécommunications. Cependant, l'efficacité d'émission de ces transitions est faible dans la silice à cause de l'énergie élevée des phonons induisant une forte probabilité de désexcitations non-radiatives. Une solution consiste alors à préserver la matrice vitreuse de silice et améliorer l'environnement des ions luminescents en les encapsulant dans des nanoparticules d'un matériau aux propriétés plus favorables pour les propriétés de luminescence [1]. Dans cette communication, nous étudions les effets bénéfiques apportés par le dopage avec des nanoparticules de  $LaF_3:Tm^{3+}$ .

## 2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES FIBRES OPTIQUES

Les nanoparticules de  $LaF_3:1\%Tm^{3+}$  ont été synthétisées par précipitation en phase liquide [2]. Leur taille caractéristique est de 10 nm et des agrégats de 400 nm ont été mesurés lorsqu'elles sont mises en solution dans l'éthanol. La préforme a été préparée à partir du procédé Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD). Les nanoparticules ont été incorporées dans la couche poreuse (germano-silicate) de la préforme par un dopage en solution non standard, dit « évaporatif » [3]. La préforme a été étirée en fibre optique suivant la procédure standard. La composition de la préforme a été mesurée par Energy Dispersive X-Ray Analyses (EDX) et X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Le cœur contient 1,5 % de Ge et 1 % de La. La concentration en fluor est discutée dans la suite de l'article. La concentration en ions  $Tm^{3+}$  a été estimée à 20 ppm à partir de mesures d'absorption.

Les cœurs des préformes et des fibres optiques ont été caractérisés par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Les analyses de la section transverse de la préforme révèlent la présence de nanoparticules. Celles-ci ont une taille caractéristique de l'ordre de 40 nm, faiblement polydisperses. Les analyses MEB d'une section transverse de fibre optique (cf Figure 1) mettent en évidence des nanoparticules d'une taille caractéristique de l'ordre de 10 nm, faiblement polydisperses aussi.

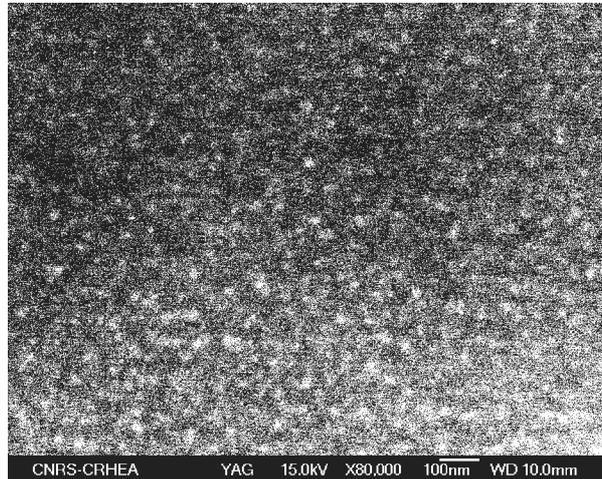


Fig. 1 : Image MEB du cœur de la fibre optique préparée à partir de nanoparticules de  $\text{LaF}_3:1\%\text{Tm}^{3+}$ .

La présence de nanoparticules dans le cœur de la fibre peut induire des problèmes de diffusion de lumière. Les pertes mesurées dans cette fibre sont inférieures à  $0,03 \text{ dB.m}^{-1}$  à  $1300 \text{ nm}$ . Cette valeur est très encourageante puisqu'elle est en dessous de la valeur seuil déterminée à  $0,1 \text{ dB.m}^{-1}$  pour la réalisation de fibres amplificatrices.

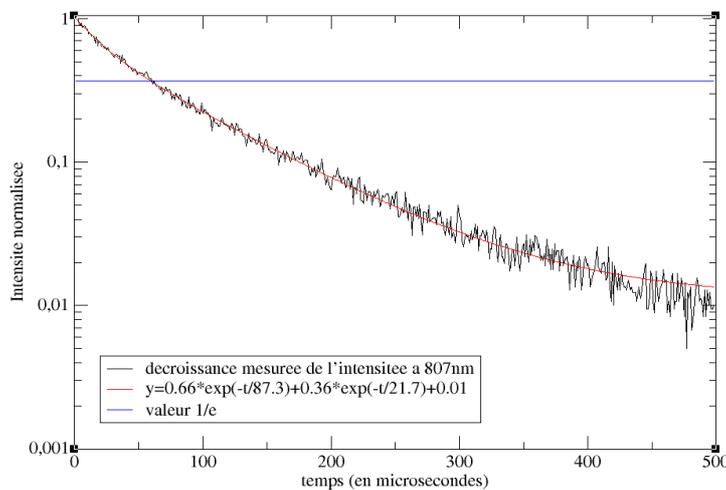


Fig. 2 : Mesure de la décroissance de la fluorescence à  $807 \text{ nm}$  dans la fibre. Le déclin est ajusté avec deux exponentielles. Le trait horizontal correspond à la valeur en  $1/e$ .

Le déclin de la fluorescence à  $807 \text{ nm}$  a été enregistré dans la fibre optique élaborée à partir des nanoparticules de  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$  (figure 2). La longueur d'onde d'excitation est de  $784 \text{ nm}$ . La constante de temps, déterminée à partir de la valeur en  $1/e$  du déclin de fluorescence, est estimée à  $61 \mu\text{s}$ . Cette valeur représente une amélioration notable par rapport aux précédents résultats nécessitant une forte concentration en aluminium [4].

### 3. DISCUSSION

La durée de vie mesurée dans la fibre est très inférieure à celle attendue dans  $\text{LaF}_3$  (2 ms) [5] ce qui indique une modification de la composition des nanoparticules au cours du procédé de fabrication. Une étude a porté sur une telle transformation dans le cas de nanocristaux de  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$  (9 nm de diamètre) recouverts d'une couche de silice [6]. A l'issue d'un traitement thermique à 900 °C pendant 10 heures, les auteurs ont observé l'évaporation du fluor et la formation d'un pyrosilicate de lanthane,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . De plus, la durée de vie (en 1/e) du niveau  $^3\text{H}_4$  a été estimée à 54  $\mu\text{s}$ . Grâce à des analyses par XPS de la préforme, nous avons observé que la quantité de fluor est inférieure au seuil de détection (0,1 at%). Si la stœchiométrie avec le lanthane avait été maintenue (pas d'évaporation du fluor), une concentration de 3 at % aurait été mesurée. La formation de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pourrait donc être possible au cours de la fabrication de la fibre. La décroissance de la fluorescence n'est pas exponentielle (figure 2). La courbe a été ajustée avec deux constantes de temps indiquant deux environnements des ions  $\text{Tm}^{3+}$ . La durée de vie courte, 22  $\mu\text{s}$ , pourrait être associée aux ions  $\text{Tm}^{3+}$  dispersés dans la matrice de silice ou à l'interface particule-matrice. La durée de vie longue, 87  $\mu\text{s}$ , serait associée aux ions  $\text{Tm}^{3+}$  présents dans les nanoparticules.

Afin d'analyser les effets du dopage par les nanoparticules, une fibre optique a été élaborée en incorporant le lanthane et le thulium par le dopage standard en solution. Les concentrations moyennes sont similaires à celles de la fibre élaborée avec les nanoparticules de  $\text{LaF}_3:1\%\text{Tm}^{3+}$ . Toutefois, les résultats diffèrent. L'analyse MEB met en évidence l'absence de nanoparticules dans le cœur de la fibre optique. De plus, la durée de vie en 1/e du niveau  $^3\text{H}_4$  est de 30  $\mu\text{s}$  contre 61  $\mu\text{s}$  pour la fibre préparée à partir des nanoparticules de  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ . Les durées de vies courtes et longues des deux environnements de cette fibre sans nanoparticules sont de 18,7 et 54,3  $\mu\text{s}$ . Cette comparaison montre que les environnements favorables (à plus longue durée de vie) sont obtenus dans le cas du dopage avec des nanoparticules.

### CONCLUSION

Afin d'améliorer l'efficacité d'émission des ions  $\text{Tm}^{3+}$  dans une fibre à base de silice, nous avons exploré un procédé de fabrication à base de dopage par des nanoparticules de  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ . Nous avons observé que les nanoparticules évoluent au cours du procédé. Nous avons mis en évidence l'évaporation du fluor et la probable formation de la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Compte tenu des faibles pertes induites par diffusion de lumière, le dopage par des nanoparticules s'avère particulièrement intéressant car il permet d'augmenter significativement la durée de vie des ions  $\text{Tm}^{3+}$  en vue de la réalisation de lasers ou amplificateurs à fibre efficaces.

### RÉFÉRENCES

- [1] W. Blanc, B. Dussardier, E. Burov, A. Pastouret, « Formation et applications des nanoparticules dans les fibres optiques à base de silice », in „Du verre au cristal“, EDP Sciences, 2013.
- [2] V. Sudarsan, F.C. J.M. Van Veggel, R.A. Herring et M. Raudsepp, „Surface  $\text{Eu}^{3+}$  are different than „bulk“  $\text{Eu}^{3+}$  ions in crystalline doped  $\text{LaF}_3$  nanoparticles“, J. Mater. Chem. vol. 15, n° 13, p. 1332, 2005.
- [3] O. Sysala, I. Kasik, I. Spejtkova, „Preparation of preforms and optical fibres containing aluminium by the solution-doping method“, Ceramics vol. 35, n° 4, p. 363, 1991.
- [4] B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, and G. Monnom, “Improvement of the  $\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4$  level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy,” Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 353, no. 29, p. 2767, 2007.
- [5] R. M. Macfarlane, „Photon-echo measurements on the trivalent thulium ion“, Opt. Lett., vol. 18, n° 22, p. 1958, 1993.
- [6] P. R. Diamente, M. Raudsepp et F. C. J. M. Van Veggel, „Dispersible  $\text{Tm}^{3+}$ -doped nanoparticles that exhibit strong 1,47  $\mu\text{m}$  photoluminescence“, Adv. Funct. Mater. **17**, 363 (2007)