



**HAL**  
open science

## Fibre en silice à coeur vitrocéramique dopé erbium et magnésium par la méthode de "flash vaporization"

Jean-François Lupi, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Wilfried Blanc, Borut Lenardič, Hervé Guillon, Bernard Dussardier

► **To cite this version:**

Jean-François Lupi, Michèle Ude, Stanislaw Trzesien, Wilfried Blanc, Borut Lenardič, et al.. Fibre en silice à coeur vitrocéramique dopé erbium et magnésium par la méthode de "flash vaporization". 34e Journées Nationales d'Optique Guidée, Oct 2014, Nice, France. hal-01081880

**HAL Id: hal-01081880**

**<https://hal.science/hal-01081880>**

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.

# FIBRE EN SILICE À CŒUR VITROCÉRAMIQUE DOPÉ ERBIUM ET MAGNÉSIUM PAR LA MÉTHODE DE « FLASH VAPORIZATION »

Jean-François Lupi<sup>1</sup>, Michèle Ude<sup>1</sup>, Stanislaw Trzesien<sup>1</sup>, Wilfried Blanc<sup>1</sup>, Borut Lenardič<sup>2</sup>,  
Hervé Guillon<sup>3</sup>, Bernard Dussardier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université Nice Sophia Antipolis- CNRS  
UMR 7336, Parc Valrose, 06108 Nice CEDEX 2, France

<sup>2</sup> Optacore, Trpinceva ulica 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>3</sup> Kemstream, rue de la Vieille Poste, PIT de la Pompignane, Bât. T2, 34055 Montpellier CEDEX 1

bernard.dussardier@unice.fr

## RÉSUMÉ

Une fibre en silice dopée à l'erbium et au magnésium a été fabriquée pour la première fois par FCVD et dopée par une méthode de « vaporisation flash ». Le cœur de la fibre contient des nanoparticules de taille  $< 50$  nm, avec une densité volumique de  $10^{20}$  à  $10^{21}$  m<sup>-3</sup>. Les pertes de fond sont inférieures à 0,6 dB/m. Nous étudions les propriétés d'absorption et de fluorescence de l'erbium autour de 1,55  $\mu$ m.

**MOTS-CLEFS :** Erbium ; fibre ; silice ; nanoparticules ; vitrocéramique.

## 1. INTRODUCTION

Développer des nouvelles fibres optiques dopées aux ions de terre rare (TR) pour les amplificateurs de puissance et les lasers nécessite des améliorations continues des propriétés spectroscopiques des fibres en plus de l'optimisation de la compacité et de l'efficacité économique des dispositifs. Certaines applications de fibres dopées TR souffrent de limitations en termes de propriétés spectroscopiques résultant de l'aggrégation des TR ou d'un environnement local inapproprié quand ils sont insérés dans la silice. Une solution intéressante consiste à utiliser la silice comme matériau hôte et support mécanique du guide d'onde, et à intégrer dans celui-ci des nanoparticules (NP) de structure et de composition appropriées, et dopées TR. La méthode originale proposée par le LPMC est basée sur le procédé MCVD (*Modified Chemical Vapour Deposition*). Comme les systèmes silicatés ont une forte immiscibilité stable quand ils contiennent des oxydes de métaux divalents, on profite des traitements thermiques inhérents à ce procédé pour obtenir des NP par le mécanisme de séparation de phase. En apportant les éléments séparateurs de phase et les ions TR par la méthode dite de dopage en solution, les NP croissent *in situ* dans le matériau lorsque des ions d'alcalino-terreux (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ou Sr<sup>2+</sup>) sont incorporés en même temps que les TR [1]. La distribution de taille des NP, les pertes par diffusion induite et les propriétés spectroscopiques des ions de TR dépendent des paramètres de fabrication [2]. Le terme 'vitrocéramique' est utilisé ici par simplicité, que les NP soient cristallines ou amorphes.

Récemment, des méthodes alternatives de dopage aux TR et aux modificateurs de la silice (principalement Al) pendant le procédé MCVD ont été développées pour satisfaire les spécifications particulières des fibres pour lasers de très forte puissance. Parmi celles-ci, celles impliquant le dopage en phase gazeuse jusque vers la zone de réaction et de dépôt dans le tube substrat de silice offrent en principe une grande souplesse, notamment en terme de choix d'éléments chimiques.

Dans cet article nous mettons en œuvre pour la première fois la méthode de dopage en phase gazeuse par « vaporisation flash » (*Flash Vaporization*) [3] pour créer une fibre à cœur en vitrocéramique dopée Er<sup>3+</sup> et étudier le potentiel de cette méthode pour contrôler les propriétés optiques des fibres dopées TR. Ces caractérisations préliminaires permettent d'identifier qualitativement les contributions respectives des ions Er<sup>3+</sup> encapsulés dans les NP de ceux présents dans la matrice environnante.

## 2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES FIBRES OPTIQUES

La préforme a été préparée par FCVD, une variante de la MCVD utilisant un four à induction au lieu d'un chalumeau. Les réactifs de la couche de cœur ont été fournis par une *VapBox*, (Kemstream, Montpellier) à double injection. Deux solutions volatiles de précurseurs sont nébulisées dans une chambre chauffée. Le mélange gazeux résultant de l'évaporation immédiate des gouttelettes est poussé vers la zone de réaction dans un conduit thermostaté. La couche dopée est synthétisée par oxydation des réactifs et vitrifiée immédiatement. Les précurseurs de Si et Ge sont du TEOS et du TEOG, ceux de Er et Mg sont du tetramethylheptanedionate d'erbium et de magnésium). Puis la préforme a été rétreinte classiquement, et fibrée. Le cœur a une ouverture numérique de 0,11 pour un diamètre de 8,6  $\mu\text{m}$ .

La préforme et la fibre ont été analysées par MEB (microscopie électronique à balayage) et EDX (analyse dispersive en énergie). L'absorption des fibres optiques est obtenue par la méthode de la fibre coupée (« *multi cutback* »). L'atténuation de fond à 1,2  $\mu\text{m}$ , moyennée sur plusieurs échantillons de 3 à 5 m, est inférieure à 0,6 dB/m. Aux pics d'absorption de l'erbium (978 et 1534 nm) l'atténuation est respectivement 86 dB/m et 182 dB/m. La concentration moyenne en ions  $\text{Er}^{3+}$  dans le cœur est ainsi estimée à  $\sim 4,4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  ( $\pm 10\%$ ), soit  $\sim 2100$  at.ppm. La fluorescence sous excitation laser à 980 nm a été collectée contra-propagativement, à température ambiante, en veillant à annuler les effets de réabsorption.

La Fig. 1 montre les NP dans le cœur d'échantillons de préforme et de fibre. On note d'abord que le fibrage n'a pas causé la disparition des NP. Leur dimension moyenne a un peu diminué, de 50 nm à  $\sim 20$  nm. La distance interparticulaire a été aussi réduite. On estime la densité volumique des NP dans la fibre entre  $10^{20}$  et  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

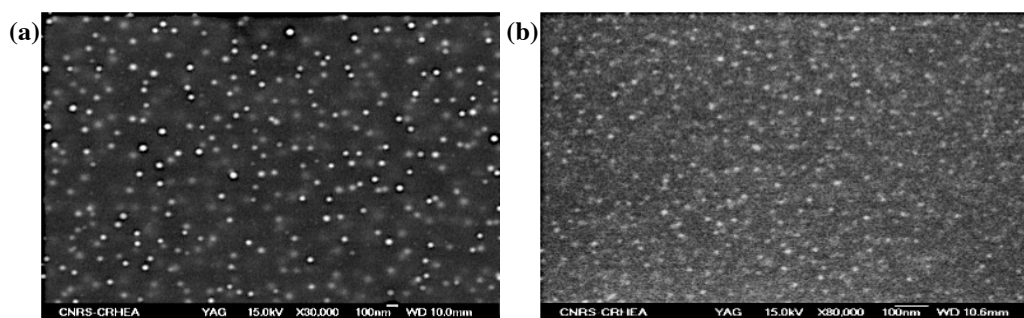


Fig. 1 : Contraste chimique de la zone de cœur sous MEB. (a) : préforme polie, (b) fibre clivée. Les points blanc les plus nets correspondent à des NP à la surface de l'échantillon. Barres d'échelle : 100 nm.

Les analyses EDX indiquent que le germanium, le magnésium et l'erbium sont répartis sur toute la section du cœur. L'erbium a toutefois une distribution hétérogène. La résolution de l'EDX ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) est supérieure à la taille d'une NP et même de l'intervalle interparticulaire moyen. Ceci ne permet donc pas de conclure quantitativement sur une éventuelle partition (incorporation totale) des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dans les NP, comme nous l'avons observé ailleurs sur le même système avec la méthode de dopage par la solution [4]. Toutefois, on note une forte élévation de concentration en erbium lorsque le faisceau électronique irradie les zones riches en NP par rapport aux zones pauvres en, ou dépourvues de NP. Ceci indiquerait une surconcentration en erbium dans les NP, bien supérieure à la concentration moyenne indiquée plus haut : c'est une situation propice aux agrégats, et donc aux transferts d'énergie entre ions  $\text{Er}^{3+}$  et au *quenching* (atténuation voire annulation) de la fluorescence infrarouge.

La Fig. 2 montre les spectres d'absorption et d'émission de la fibre. Ils sont comparés aux spectres de fibres dopées  $\text{Er}^{3+}$  caractéristiques : types I, II et III, respectivement germano-silicate, alumino-germano-silicate et aluminosilicate [5]. Le spectre d'absorption de la fibre étudiée ressemble à une fibre de type III, alors que celui d'émission est caractéristique d'une fibre germano-silicate.

On peut interpréter ceci en considérant deux populations d'ions  $\text{Er}^{3+}$  : une encapsulée dans les NP, l'autre dissoute dans la matrice environnante. Chaque spectre est alors une superposition des contributions des deux populations. Dans le cas d'une surconcentration d'ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les NP, alors le *quenching* diminue voire annule la contribution de ces ions dans le spectre d'émission (Fig. 2(b)) : celui-ci est alors caractéristique du spectre d'émission de la matrice hôte, ici en germano-silicate. Par contre, le spectre d'absorption n'est pas influencé par le *quenching* : alors les ions  $\text{Er}^{3+}$  encapsulés dans les NP produisent aussi un spectre caractéristique de leur environnement proche (Fig. 2(a)). On peut s'attendre à ce que la proximité d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans l'environnement de  $\text{Er}^{3+}$  modifie le spectre d'absorption de ces ions de terre rare pour produire un spectre du type II ou III (en effet  $\text{Al}^{3+}$  est situé à proximité de  $\text{Er}^{3+}$ ) [2,4]. Ici, le spectre d'absorption est très proche de celui d'une fibre de type III, i.e. on ne voit presque pas d'effets de la contribution des ions  $\text{Er}^{3+}$  en environnement germano-silicate (matrice), à part un léger décalage du pic d'absorption vers l'infrarouge. Ceci indiquerait que la contribution principale du spectre d'absorption provient des ions  $\text{Er}^{3+}$  situés dans les NP. En conséquence, une majorité des ions  $\text{Er}^{3+}$  serait encapsulée dans les NP avec une forte extinction de la fluorescence due à la concentration local élevée.

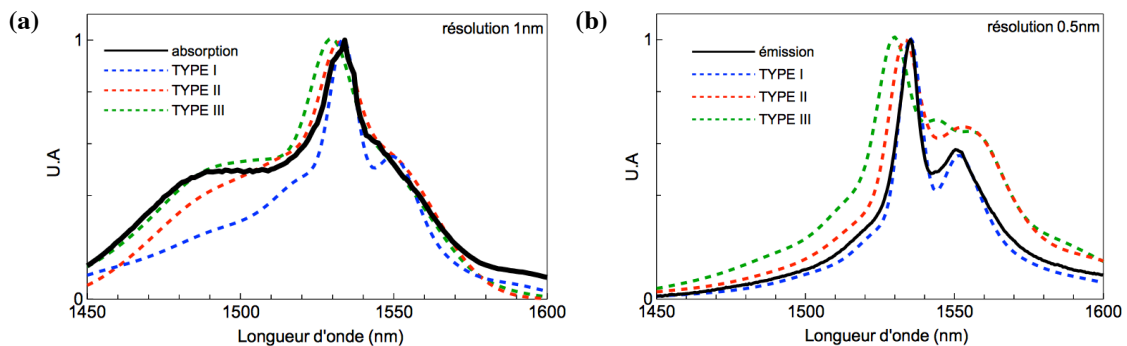


Fig. 2 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) de la fibre codopée Er+Mg, comparés aux courbes d'absorption et d'émission de fibres de types I, II et III.

## CONCLUSION

La méthode de dopage de préformes MCVD par un système de dopage par *Vaporisation Flash* a permis de créer un cœur de type vitrocéramique dopé aux ions de terre rare. Les caractérisations préliminaires indiquent qu'une fraction majoritaire des ions  $\text{Er}^{3+}$  seraient encapsulés dans les nanoparticules. Toutefois, la sur-concentration locale en ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les NP provoquerait un *quenching* important. Ceci pourra être amélioré, par exemple en diminuant la concentration globale en ions  $\text{Er}^{3+}$ , par rapport à la concentration d'agents séparateurs de phase (ici, Mg) tout en conservant les paramètres de génération de NP offrant une transparence meilleure que 0,6 dB/m. Ces hypothèses nécessitent d'être confirmées par d'autres caractérisations optiques, compositionnelles et structurales, dont certains résultats seront présentés lors de la conférence.

## RÉFÉRENCES

- [1] W. Blanc, V. Mauroy, L. Nguyen, S.N. Bhaktha, P. Sebbah, B. P. Pal, B. Dussardier, "Fabrication of Rare Earth-Doped Transparent Glass Ceramic Optical Fibers by Modified Chemical Vapor Deposition,"
- [2] F. d' Acapito, W. Blanc and B. Dussardier, "Different  $\text{Er}^{3+}$  environments in Mg-based nanoparticle-doped optical fibre preforms," *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. **401**, p. 50-53, 2014.
- [3] B. Lenardic, M. Kveder, H. Guillon and S. Bonnafous, "Fabrication of specialty optical fibers using flash vaporization method," in *Proc. SPIE 7134, Passive Components and Fiber-based Devices V.*, M.-J. Li, P. Shum, I. H. White, and X. Wu, ed. Vol. 71341K-11, 2008.
- [4] W. Blanc, C. Guillermier, B. Dussardier, "Composition of nanoparticles in optical fibers by Secondary Ion Mass Spectrometry," *Opt. Mater. Exp.*, vol. **2**, p. 1504-1510, 2012.
- [5] E. Desurvire, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications*, 1st edition (Wiley-Interscience) p. 250-254, 1994.