ETUDE DE FIBRES OPTIQUES HYBRIDES NANOSTRUCTUREES DANS LE SYSTEME SiO_2-SnO_2 REALISEES PAR LE PROCEDE "SOL-GEL POWDER IN TUBE" ET EMISSION LASER PAR DOPAGE EN YTTERBIUM

Granger Geoffroy[1], Christine Restoin[1], Philippe Roy[1], Raphael Jamier[1], Sébastien Rougier[1], Jean-René Duclere[2], André Lecomte[2], Jean-Marc Blondy[1]

[1] *Institut de Recherche XLIM UMR-CNRS n°7252, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex*
[2] *SPCTS, UMR CNRS n°7315, 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex*

geoffroy.granger@etu.unilim.fr

RESUME

Cet article présente l'étude de fibres optiques nanostructurées dans le système SiO_2 - SnO_2 dopées par des ions de terre rare Yb^{3+}, réalisées selon le procédé "sol-gel powder in tube". L'analyse de leurs propriétés chimiques et microstructurales montre la conservation d'une importante proportion de SnO_2 sous forme de cristallites. Le fort contraste d'indice ainsi obtenu conduit à un guidage par réflexion totale interne à faible perte (< 0,2 dB/m à 1200 nm) et à la première démonstration de l'effet laser dans ce type de matrice. Bien que l'efficacité soit encore faible, ces premiers résultats démontrent le potentiel de la matrice SiO_2-SnO_2 comme hôte aux ions actifs.
Mots-clefs : fibre optique; nanocristaux; sol-gel; laser.

1. INTRODUCTION

Depuis quelques années, la possibilité de franchir un nouveau cap dans la structuration des fibres optiques par l'inclusion directe de nanoparticules dans le cœur a été montrée. Ces dernières, bien connues dans le domaine des matériaux pour leur propriétés (thermique, mécaniques) ou pour leur utilisation dans le domaine des capteurs, de la catalyse, ont été insérées avec succès ; on peut par exemple citer la zircone [1], l'oxyde d'étain [2], l'yttrium [3], le magnésium [4], … [5] [6] [7]. Certaines d'entre elles présentent en particulier l'avantage de pouvoir accepter une forte concentration en ions terre rare (TR) sans pour autant générer de phénomène de quenching et sont ainsi particulièrement intéressantes pour les applications laser ou d'amplification. Quelques démonstrations ont d'ailleurs été réalisées en régime CW [8] ou Q-switch [9] par dopage en ytterbium ou erbium d'une matrice composée de nanoparticules de zircone. Les techniques de dépôt classiques utilisées dans le domaine des matériaux ne sont cependant pas adaptées à la réalisation de ces fibres optiques ; la méthode MCVD couplée à un dopage en solution ou la synthèse chimique par voie sol-gel associée aux techniques de dépôt [1] ou de formation de barreau [6] ont ainsi été développées. Cette dernière permet notamment la synthèse de matériaux originaux. Parmi eux, l'oxyde d'étain apparait comme un candidat particulièrement intéressant de part sa faculté à accueillir une quantité importante de dopant et son fort indice de réfraction (1,99 à 632 nm). Il est néanmoins difficile à insérer dans le cœur des fibres à base de silice à cause de sa température de fusion (1620 °C) inférieur à de celle d'étirage. Les études disponibles sur ce système montrent que la fabrication par MCVD associée à un trempage en solution conduit à l'évaporation de SnO_2 ou à son insertion dans le réseau de silice lorsqu'il est en faible proportion [10] ou associé à des co-dopants tels que Na_2O [11]. Une solution a alors été trouvée dans l'étude [2] en couplant la méthode "powder in tube" à la synthèse sol-gel qui permet de plus l'insertion du dopant dès l'étape de préparation des sols.

Dans ce papier, nous présentons l'élaboration des fibres optiques nanostructurées SiO_2 - SnO_2 d'étain dopées Yb^{3+} par cette méthode. Les analyses microstructurales et optiques des poudres sont présentées ainsi que les principales propriétés optiques linéaires et laser des fibres réalisées.

2. ELABORATION DES FIBRES OPTIQUES NANOSTRUCTUREES SILICE-OXYDE D'ETAIN PAR LA METHODE "SOL-GEL POWDER IN TUBE"

Le composé « SiO_2-SnO_2-Yb^{3+} » est synthétisé par voie sol-gel. Les sols de silice et d'oxyde d'étain sont réalisés séparément pour une concentration C=0,5, respectivement à partir de tetraethylorthosilicate et d'isopropoxide d'étain comme précurseur, d'acide nitrique, d'eau et de propanol. Le dopage par ions actifs est réalisé au début du processus par l'ajout d'isopropoxide d'ytterbium ultra-sec. Le sol final est ensuite obtenu en mélangeant intimement le sol de SnO_2 avec le sol de SiO_2 pour une concentration égale à 40 % mol (SiSn40 et SiSn40Yb avec un dopage en Yb). Le gel alors obtenu est séché, transformé en poudre et traitée à 1000 °C pendant 1 h. La préforme et la fibre sont réalisées en s'appuyant sur les travaux précédents menés au laboratoire [2].

3. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES ET OPTIQUES

Des études en microscopie électronique à balayage (MEB), en diffraction des rayons X (DRX), en microscopie électronique en transmission (MET) et en analyse des rayons X (EDX) ont été menées afin de caractériser le cœur de ces fibres optiques. Certaines de ces techniques restent cependant difficiles à mettre en œuvre sur fibre, c'est pourquoi nous avons choisi de caractériser en parallèle les poudres de départ. Des clichés MET (encart de la figure 1(a)) ont été réalisés sur la poudre obtenue après séchage du sol de SiSn40 et mettent en évidence la présence de nanocristaux de SnO_2 de dimension comprise entre 6 et 9 nm. Cette observation est en accord avec les dimensions calculées par la méthode de Debye Scherrer à partir du diffractogramme DRX (figure 1(a)) ; SnO_2 cristallise dans la phase cassitérite. L'analyse chimique de ces particules, montre que ce sont des nanocristaux de SnO_2 pur.

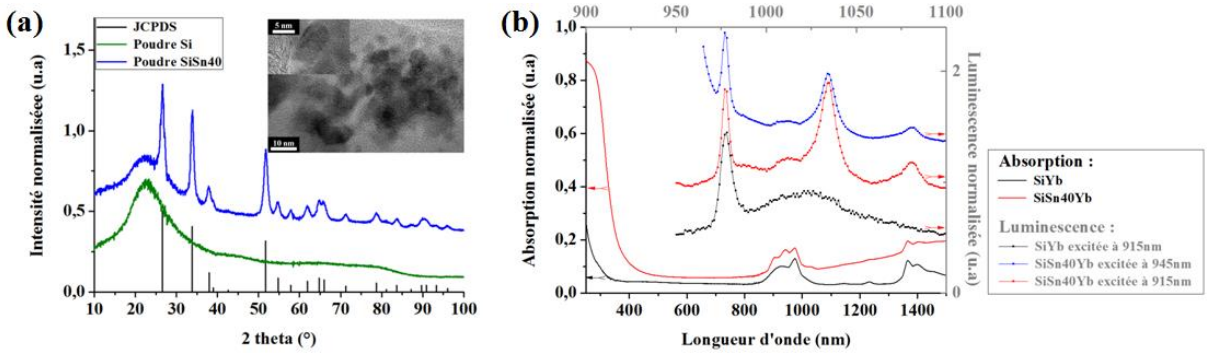

Fig 1 : (a) Diffractogramme DRX normalisé de la poudre SiSn40 comparé à une poudre de silice pure (Si) réalisées dans les mêmes conditions, avec en encart deux images MET de la poudre SiSn40. (b) Spectres d'absorption normalisés des poudres Si40Yb et SiSn40Yb sur l'axe de gauche et leurs spectres de luminescence pour deux longueurs d'onde d'excitation, 915 et 945 nm sur l'axe de droite. Les courbes sont décalées vers le haut par soucis de clarté.

L'étude en luminescence de la poudre SiSn40Yb confirme d'une part la présence de l'ytterbium par son absorption caractéristique entre 850 et 1050 nm, et montre également un éclatement de la bande d'absorption (figure 1(c)) et d'émission (figure 1(d)) comparé à une poudre de silice-ytterbium réalisée dans les mêmes conditions. Cette observation traduit l'environnement cristallin des ions TR. De plus la durée de vie mesurée est de l'ordre de 10 µs, très inférieure à la valeur classique obtenue dans la silice (800 µs). Cette différence peut être en partie liée à présence de nombreux radicaux -OH (absorptions à 1250 nm et 1390 nm). L'excitation à 945 nm donne alors un signal à une longueur d'onde inexistante dans le cas de la silice pure, démontrant ainsi que le pic d'absorption autour de 945 nm est lié à la présence de l'ytterbium en présence de cristallites de

SnO_2. On peut également noter que l'absorption dans le domaine UV confirme la présence de l'oxyde d'étain (bandgap autour de 350 nm) qui n'est pas présent dans le spectre d'absorption de la silice.

Le cliché MEB (encart de la figure 2(a)) ne fait pas apparaitre de croissance des nanoparticules dans le cœur de la fibre. Le diamètre du cœur a ainsi été mesuré et est égal à 12 µm et la différence d'indice cœur gaine a été évalué à 0.022 (λ=668nm). L'analyse chimique confirme la présence d'une forte proportion d'étain égal à 6 % mol (figure 2(a)) en accord avec la valeur calculée par la méthode de Lorentz-Lorenz [2]. Cette concentration est néanmoins inférieure à celle de départ, ce qui montre qu'une partie de l'étain s'est évaporée sous forme de SnO [2]. Une atténuation linéique de l'ordre de 0,2 dB/m a été mesurée dans l'IR par la méthode classique de cut-back. L'analyse en régime laser a été effectuée pour une longueur d'onde de pompe de 850 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 2(b) et 2(c). On constate que la longueur d'onde d'émission se décale de 1054 à 1090 nm lorsque la longueur de la cavité augmente. Une rampe d'efficacité de 8 % a été obtenue pour une émission à 1054 nm. Ce rendement reste faible car la longueur de la cavité n'a pas encore été optimisée d'une part et d'autre part, le cœur de la fibre n'est pas homogène et contient encore une trop forte proportion de radicaux-OH. Néanmoins, ce résultat constitue une première dans une telle fibre ; l'optimisation des paramètres va permettre d'améliorer l'efficacité laser.

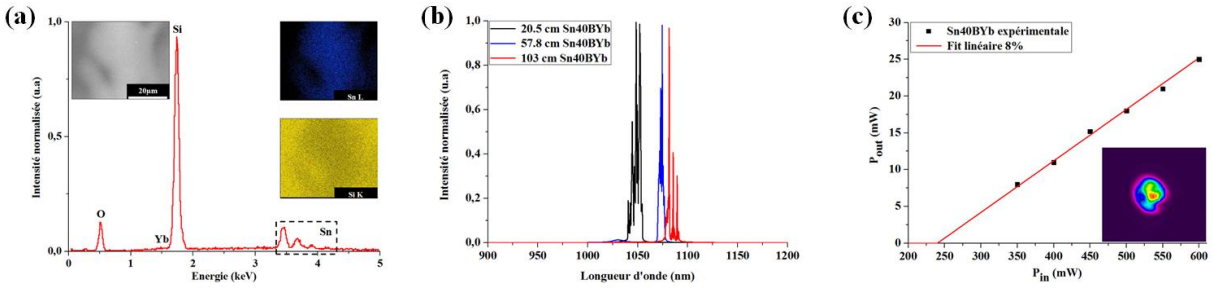

Fig 2 : (a) Analyse EDX du cœur de la fibre SiSn40Yb avec en encart l'image MEB, la cartographie de l'étain et de la silice. (b) Spectres d'émission laser pour différentes longueur de fibres SiSn40Yb. (c) Rampe d'efficacité pour 20,5 cm de SiSn40Yb avec en encart le spot laser.

CONCLUSION

Des fibres optiques composées de nanocristaux d'oxyde d'étain dispersés au sein d'une matrice amorphe de silice et dopées par des ions ytterbium sont réalisées et caractérisées. Il apparait dès lors que la présence de ces nanoparticules influence les propriétés spectroscopiques des ions TR. La cavité laser réalisée a permis de mettre en évidence la première émission laser dans ce type de matrice et montre son potentiel comme hôte pour la réalisation de laser IR.

REFERENCES

[1] G. Brasse, *et al.*, Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 121921-121923.
[2] G. Granger, *et al.*, Mat. Lett., 120 (2014) 292-294.
[3] S. Yoo, *et al.*, Opt. Com., 283 (2010) 3423-3427.
[4] W. Blanc, *et al.*, Opt. Mat. Lett., 2 (2012) 1504-1510.
[5] M. C. Paul, *et al.*, Mat. Science and Engineering, 175 (2010) 108-119.
[6] A. V. Kir'yanov, *et al.*, Opt. Exp., 19 (2011) 14823-14837.
[7] H. Ahmad, *et al.*, Opt. Mat. Lett., 2 (2012) 1690-1701.
[8] H. El Hamzaoui, *et al.*, Opt. Express, 20 (2012) 29751-29760.
[9] A. Lin, *et al.*, Opt. Exp., 15 (2007) 8603-8608.
[10] C. Canevali, *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 293-295 (2001) 32-38.
[11] G. Brambilla, *et al.*, Opt. Lett., 15 (2000) 1153-1155.