

NOUVEAUX MATERIAUX VITREUX POUR LA REALISATION DE FIBRES OPTIQUES : DOPAGE AVEC DES IONS OU DES NANOPARTICULES METALLIQUES

Antoine Le Rouge¹, Laurent Bigot¹, Hicham El Hamzaoui¹, Igor Razdobreev², Rémy Bernard¹
Géraud Bouwmans¹, Bruno Capoen¹, Fernand Chassagneux³, Mohamed Bouazaoui¹

¹PhLAM/IRCICA, Université Lille 1, CNRS UMR8523/USR3380, 59658 Villeneuve d'Ascq, France

²CERLA/PhLAM, Université Lille 1, CNRS UMR 8523, Villeneuve d'Ascq, 59655, France

³LMI, Université de Lyon 1, CNRS UMR 5615, Villeurbanne cedex, France

antoine.lerouge@univ-lille1.fr

INTRODUCTION

Parmi les procédés de fabrication de fibres optiques de silice développés au sein de la centrale technologique de l'IRCICA, deux d'entre eux ont été adaptés à la réalisation de fibres optiques dopées par des ions métalliques ou des nanoparticules de métaux nobles.

La première possibilité, l'approche MCVD, consiste à déposer de la silice poreuse à basse température (1400°C) sur la surface intérieure d'un tube de silice substrat. Cette silice poreuse est ensuite imprégnée par une solution contenant des ions métalliques avant d'être séchée puis vitrifiée à plus haute température (1800°C). L'ensemble du tube sera ensuite rétreint à 2000°C jusqu'à fermeture. Il en résulte un barreau de silice de haute pureté avec, en son cœur, de la silice dopée par des ions métalliques. Cette préforme peut être directement étirée dans un four vertical pour être amenée à la taille d'une fibre optique conventionnelle (Figure 1(a)).

La transposition de cette méthode pour la fabrication d'une matrice vitreuse dopée par des nanoparticules de métaux nobles est délicate au regard des hautes températures mises en jeu, notamment si l'on considère la température de fusion du métal (1064°C dans le cas de l'or massif). Pour contourner ce problème, nous nous sommes orientés vers la synthèse de monolithes de silice par voie Sol-Gel [1] et l'imprégnation de ces derniers par des précurseurs d'or ou même des nanoparticules. Cette approche permet d'obtenir un verre dense à des températures plus basses (1200°C) en comparaison avec les procédés conventionnels. Une fois densifié, le monolithe peut être étiré en canne et utilisé dans le cadre de la technique d'assemblage/étirage. La fibre optique micro-structurée issue de cet assemblage est présentée en Figure 1(b).

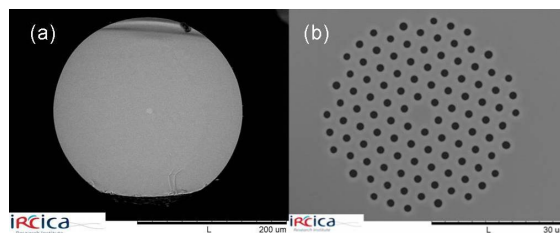


Figure 1 : Fibres optiques fabriquées à l'IRCICA. (a) Fibre conventionnelle fabriquée par la méthode MCVD. (b) Fibre micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel.

FIBRES OPTIQUES DOPÉES BISMUTH : UN MILIEU ACTIF POUR LA REALISATION DE LASER FIBRES

La forte demande en sources optiques (lasers, amplificateurs) dans une gamme spectrale complémentaire de celles déjà couvertes par les ions de terres rares justifie la recherche de nouvelles matrices vitreuses dopées par des ions métalliques. Depuis 2001 et la présentation de la luminescence de l'élément bismuth dans le proche infrarouge (NIR) [2], cet ion métallique est utilisé dans diverses matrices pour la réalisation de lasers et amplificateurs optiques totalement fibrés dans la gamme de longueurs d'ondes 1200-1500 nm [3]. Paradoxalement, le centre émetteur responsable de cette luminescence est méconnu tant il semble instable et sensible à son proche environnement dans la matrice hôte. Diverses hypothèses ont tour à tour été avancées dans la littérature (Bi^{5+} , Bi^+ , Bi_0 , BiO , Bi dimères) pour expliquer cette luminescence, présente dans de nombreuses matrices multicomposants (Germanosilicate, Aluminogermanosilicate, Borosilicate, Germanate, Bismuthate). Cette émission NIR ayant également été détectée dans une matrice de silice pure dopée Bismuth [4], il nous a paru intéressant d'approfondir l'étude spectroscopique de ce verre dépourvu de codopants afin

apporter des éléments de réponse quant à l'origine de cette émission NIR. Parallèlement, la réalisation de composants fibrés a été étudiée. Ainsi, nous avons montré que les propriétés optiques d'absorption et d'émission d'une fibre micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée bismuth permettent la réalisation d'un laser fibré, selon le schéma de la Figure 2, émettant à 1445 nm avec une efficacité de l'ordre de 8%.

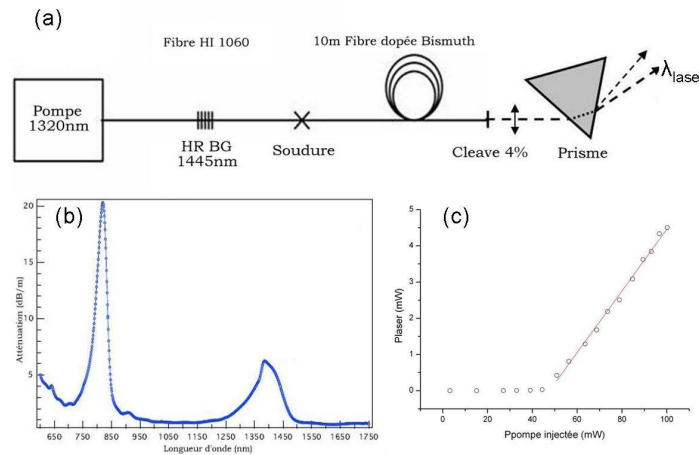


Figure 2 (a) Schéma de principe d'un laser à fibre. (b) Bandes d'absorption d'une fibre micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel dopée bismuth. (c) Puissance de l'émission laser en fonction de la puissance de pompe injectée dans la fibre.

Parallèlement à cette réalisation, la présentation d'une étude de la dépendance en température des propriétés spectroscopiques permettra d'offrir la discussion sur la nature des bandes d'émission/absorption qui constituent cette luminescence NIR.

FIBRES OPTIQUES MICRO-STRUCTUREES DOPEES AVEC DES NANOPARTICULES D'OR : IMPACT DE LA RESONANCE DE PLASMON DE SURFACE SUR LES PROPRIETES NON-LINEAIRES.

Pour disposer d'un verre possédant un coefficient non-linéaire plus important que celui de la silice, il est possible d'utiliser une matrice fortement non-linéaire, comme un verre de chalcogénures par exemple, ou bien d'incorporer, dans un verre de silice, des dopants présentant eux-mêmes des propriétés non-linéaires [5]. Ceci est envisageable, par exemple, avec des nanoparticules de métaux nobles qui présentent une résonance de plasmon de surface (SPR) dans le visible. Les fibres micro-structurées sont obtenues à partir d'un monolithe dopé dont la porosité nanométrique permet d'incorporer, par imprégnation, le dopant de tétrachloroaurate d'hydrogène (HAuCl_4). L'atténuation optique de ces fibres dont le rapport entre les aires de la zone dopée est de 4, est mesurée par la méthode des tronçures successives pour deux longueurs différentes de fibres initiales (50 m et 2 m) afin d'isoler les pertes de fond et l'absorption réellement liée à la SPR des nanoparticules d'or (NPs Au) (Figure 3).

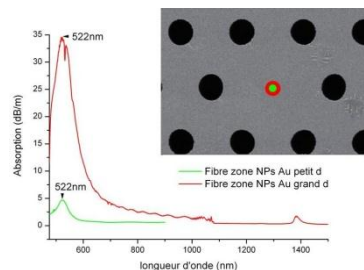


Figure 3 (a) Spectres d'absorption de deux fibres micro-structurées à cœur de silice Sol-Gel dopée par des nanoparticules d'or. Le rapport des aires des zones dopées entre les deux fibres est 4.

La bande SPR est clairement observée à 522 nm avec une largeur spectrale de l'ordre de 100 nm. Sa position est en très bon accord avec celle connue de la bande d'absorption des nanoparticules sphériques de quelques nanomètres dans une matrice de silice pure.

Afin d'évaluer l'impact du dopage par les NPs d'or sur les propriétés optiques non-linéaires [6], nous avons mesuré, à 532 nm, l'évolution de la puissance transmise par les 2 fibres en fonction de la puissance d'entrée. Nous avons fabriqué, à but comparatif, une autre fibre micro-structurée de

géométrie identique mais possédant un cœur de silice Sol-Gel non dopée. Les mesures expérimentales sont présentées sur la Figure 4.

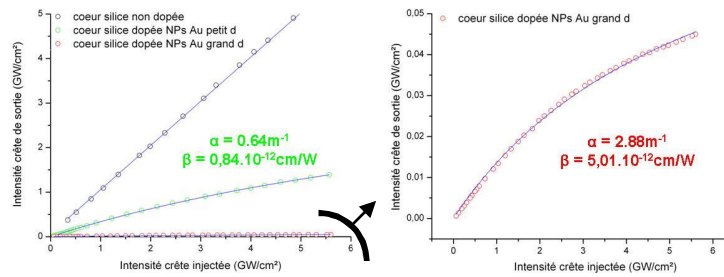


Figure 4 Intensité crête de sortie en fonction de l'intensité crête injectée à 532 nm pour les 2 fibres micro-structurées à cœur de silice Sol-Gel dopée avec des NPs Au.

La dépendance linéaire est clairement établie dans le cas de la fibre micro-structurée à cœur de silice Sol-Gel non dopée. Les fibres dopées présentent, quant à elles, des réponses non-linéaires en fonction de l'intensité, que nous décrivons à partir de la relation d'évolution de l'intensité au cours de la propagation dans la fibre optique et de sa solution pour une intensité transmise $I(L)$ après une longueur L de fibre :

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha I + \beta I^2) \quad I(L) = \frac{I(0)e^{-\alpha L}}{1 + I(0)\beta L_{\text{eff}}}$$

Où $I(0)$ correspond à l'intensité injectée, α au coefficient d'absorption pour de faibles intensités et β au coefficient d'absorption induite relié à la partie imaginaire de la susceptibilité d'ordre 3. $L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}$

représente la longueur effective de la fibre optique.

Les valeurs des coefficients obtenus à partir de la correspondance entre l'équation et les courbes expérimentales sont de l'ordre de $0,84 \cdot 10^{-12} \text{ cm/W}$ et $5,02 \cdot 10^{-12} \text{ cm/W}$. Ces coefficients peuvent être jugés faibles au regard de ceux reportés dans la littérature [7], en partie à cause de la faible surface de la zone dopée par les nanoparticules d'or dans les fibres étudiées.

CONCLUSION

Notre travail a permis de mettre en évidence l'intérêt des fibres optiques de silice dopée avec des ions métalliques ou des nanoparticules de métaux nobles pour la réalisation de nouveaux composants fibrés. Parallèlement, un travail fondamental a été amorcé et se poursuit afin d'aboutir à une meilleure compréhension du trinôme matrice/dopant/propriétés optiques. Ce travail devra permettre d'optimiser au mieux la fabrication des matrices vitreuses, améliorant ainsi l'efficacité de tels systèmes.

References

1. El Hamzaoui, H., et al., *From molecular precursors in solution to microstructured optical fiber: a sol-gel polymeric route*. Optical Materials Express, 2011. **1**: p. 234-242.
2. Fujimoto, Y. and M. Nakatsuka *Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass*. Jpn. J. Appl. Phys., 2001. **40**: p. L279 - L281.
3. Razdobreev, I., et al., *Efficient all-fiber bismuth-doped laser*. APPLIED PHYSICS LETTERS, 2007. **90**: p. 031103.
4. Razdobreev, I., et al., *Optical properties of Bismuth-doped silica core photonic crystal fiber*. Optics express, 2010. **18**(19): p. 19479-19484.
5. Ricard, D., P. Roussignol, and C. Flytzanis, *Surface mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids*. Optics letters, 1985. **10**: p. 511-513.
6. Bigot, L., et al. *Linear and nonlinear optical properties of sol-gel-derived microstructured fibers doped with active optical ions and metallic nanoparticles*. in CIMTEC. 2012. Montecatini Terme, Italy.
7. Pinçon, N., et al., *Third-order nonlinear optical response of Au:SiO₂ thin films: influence of gold nanoparticle concentration and morphologic parameters*. Eur. Phys J., 2002. **D 19**: p. 395-402.