DEVELOPPEMENT D'UNE SOURCE OPTIQUE INTEGREE EMETTANT DANS LE MOYEN-INFRAROUGE A PARTIR DE VERRES DE CHALCOGENURE DOPES PAR DES IONS DE TERRE RARE

Walid El Ayed¹, Loïc Bodiou¹, Jonathan Lemaitre¹, Aldo Gutierrez-Arroyo¹, Yannick Dumeige¹, Isabelle Hardy², Florent Starecki³, Emeline Baudet^{3,5}, Radwan Chahal³, Virginie Nazabal³, Jean-Louis Doualan⁴, Alain Braud⁴, Patrice Camy⁴, Petr Němec⁵, Giuseppe Palma⁶, Franscesco Prudenzano⁶, Joël Charrier¹

¹FOTON, UMR-CNRS 6082, ENSSAT BP80518, F-22305 Lannion Cedex, France

²UMR FOTON, CNRS, IMT Atlantique, F-29238 Brest, France

³ISCR, UMR-CNRS 6226, Verres et Céramiques, 35042 Rennes, France

⁴CIMAP, UMR CEA-CNRS-ENSICaen, Université de Caen, 14050 Caen, France

⁵Faculty of Chemical Technology, Université de Pardubice, 53210 Pardubice, République Tchèque ⁶Department of Electrical and Information Engineering, Politecnico di Bari, 70125 Bari, Italie

loic.bodiou@univ-rennes1.fr

Résumé

Cet article présente des résultats de photoluminescence (PL) guidée dans le moyeninfrarouge (2-5 μ m) obtenus à partir de guides d'onde intégrés en verres de chalcogénure dopés par des ions Pr³⁺. La fabrication de verres de chalcogénures, leur dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron ainsi que leur mise en forme de guides d'onde ruban par photolithographie et gravure sèche sont également décrits. Des spectres de PL guidée large bande dans le moyen-infrarouge sont enregistrés pour la première fois pour des longueurs d'onde supérieures à 4 μ m pour des guides incorporant des ions de terre rare.

MOTS-CLEFS : *optique intégrée ; photoluminescence ; micro-résonateur ; moyen infrarouge*

1. INTRODUCTION

Le moyen infrarouge (MIR) est une fenêtre spectrale s'étendant de 2 à 20 μ m. Elle présente un intérêt important pour de nombreuses applications scientifiques et technologiques en particulier dans les domaines de la santé, de l'environnement ou de la défense. En effet, le MIR contient deux importantes fenêtres de transparence (3-5 μ m et 8-13 μ m) de l'atmosphère terrestre et de fortes transitions vibrationnelles caractéristiques d'un grand nombre de molécules.

Si la détection de substances chimiques à l'état de traces a été rendue possible par le développement de systèmes de laboratoire de spectroscopie infrarouge, la demande se porte désormais vers la mise en place de systèmes de mesures compacts (Fig. 1a), à bas coûts et possédant de faibles limites de détection afin de permettre la réalisation de mesures sur site.

L'essor de la photonique intégrée a permis la démonstration récente de plusieurs transducteurs compacts fonctionnant dans le MIR à l'aide de différentes plates-formes optiques intégrées (Si, Ge, SiNx, arséniures, chalcogénures...). Cependant, en dépit de la variété des sources lumineuses couvrant le domaine du MIR (synchrotron, globar, oscillateur paramétrique optique, laser à cascade quantique (QCL) ou sources supercontinuum), l'intégration sur puce de sources de lumière large bande dans le MIR reste un défi [1]. Nous présentons donc ici une approche alternative visant la réalisation de sources optiques intégrées émettant dans le MIR à base de micro-disques en utilisant une plate-forme technologique en verres de chalcogénure dopés par des ions de terre rare (TR³⁺).

2. FABRICATION DE GUIDES D'ONDE INTEGRES EN VERRES DE CHALCOGENURE DOPES TR³⁺

Les verres de chalcogénure [2] sont particulièrement attrayants pour les applications dans le MIR en raison de leur large fenêtre de transmission (Fig. 1b). Ces matériaux amorphes peuvent, de plus, être synthétisés avec des compositions variées présentant des indices de réfraction élevés et variables dans le moyen IR. Enfin, ces verres ont l'avantage de pouvoir être dopés par des ions TR³⁺. Ces centres luminescents présentent des raies d'émission couvrant la gamme du spectre électromagnétique allant de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Toutefois, ces émissions à grandes longueur d'onde sont généralement éteintes, notamment dans les matrices oxydes ou fluorures, en raison du taux très élevé de relaxations multi-phonons entre les niveaux d'énergie de TR³⁺ séparés par une faible énergie. Cependant, du fait de leurs basses énergies de phonons, les films de chalcogénures dopés permettent d'observer les transitions radiatives des ions TR³⁺dans le MIR.



Fig. 1 : a) Vue schématique d'un capteur optique intégré, b) courbes de transmission de verres massifs de chalcogénure, c) image de microscopie électronique à balayage d'un guide en verres de séléniure dopés Pr³⁺.

Des verres de chalcogénure de composition nominale $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}Se_{65}$ dopés par des ions Pr^{3+} (5000 ppm) ont été synthétisés par la méthode conventionnelle de fusion suivie d'une trempe à l'eau. Le dépôt sous forme de films minces a été réalisé par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sur un substrat de silicium présentant une couche d'oxyde thermique de 5 µm. Un procédé de photolithographie classique (λ =365 nm) suivi d'une gravure sèche (RIE-ICP) sous plasma fluoré a ensuite permis d'obtenir des guides d'onde de type ruban présentant des flancs verticaux et une faible rugosité (Fig. 1c).

3. LUMINESCENCE GUIDEE DANS LE MOYEN-INFRAROUGE

Des expériences de photoluminescence (PL) guidée ont été réalisées sur les guides ruban de largeur variable (1.5-10 μ m de large pour une hauteur de 1.7 μ m) présentées sur la Fig. 1c en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 1.55 μ m correspondant à la transition (Fig. 2a) entre les niveaux ³H₄ \rightarrow (³F₃,³F₄). La PL des ions Pr³⁺ est collectée par la facette de sortie en utilisant un objectif en ZnSe transparent dans le MIR et focalisée sur la fente d'un monochromateur équipé d'un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide.



Fig. 2 : a) Niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} , spectres de PL guidée enregistrés autour de b) 2.5 μ m et c) 4.5 μ m.

Des spectres de PL guidée enregistrés pour différents flux lumineux d'excitation (en variant la puissance du laser de pompe ou les dimensions des guides de type ruban) sont présentés pour des gammes de longueurs d'onde comprises entre 1.8-3 μ m (Fig. 2b) et 3.4-5.6 μ m (Fig. 2c). La Fig. 2c montre en particulier que la PL guidée à 4.7 μ m est détectée pour un guide de 1.5 μ m de large pour lequel des simulations ont permis de prédire une propagation monomodale à cette longueur d'onde. Ces structures à base de séléniures dopées Pr³⁺ pourraient donc s'avérer particulièrement intéressantes dans l'optique de la réalisation de sources laser ou d'amplificateurs optiques intégrés dans le MIR.

4. FABRICATION DE MICRO-DISQUES EN VERRES DE SELENIURE DOPES PAR DES IONS PR³⁺

Plusieurs études théoriques récentes ont montré le potentiel des micro-disques en verres de chalcogénure dopés par des ions Er^{3+} ou Pr^{3+} pour la réalisation de sources laser compactes émettant dans le MIR [3]. Des équipes américaines ont également démontré la faisabilité de micro-disques en chalcogénures [4] à haut facteur de qualité (Q~10⁵ à 5 µm). Un procédé de fabrication est en cours de développement pour réaliser ce type de micro-disques actifs. Toutefois, afin d'obtenir une meilleure versatilité des conditions de couplage entre le micro-disque et les guides dans lesquels se propagent la pompe (1.55µm) et le signal (4-5µm), nous envisageons dans un premier temps de réaliser des micro-disques sur piédestal, le couplage optique s'effectuant alors grâce à des fibres effilées. Le procédé de réalisation de telles structures est décrit sur la Fig. 3. Les premières étapes de ce procédé sont identiques à celles ayant permis d'obtenir les guides de type ruban présentés sur la Fig. 1c. Dans un second temps, afin de libérer le disque, une étape de gravure humide de la silice par une solution d'acide fluorhydrique tampon sera réalisée. Ces structures devraient nous permettre d'obtenir des micro-disques actifs en verres de chalcogénures dopés avec des facteurs de qualités élevés.



Fig. 3 : Procédé de réalisation de micro-disques sur piédestal en verres de chalcogénure dopés Pr³⁺.

CONCLUSION

Une photoluminescence guidée large bande dans le MIR a été enregistrée à partir de guides d'onde intégrés en verres de chalcogénure dopés par des ions praséodyme (Pr³⁺). Ceci a été rendu possible par l'optimisation des techniques de fabrication des verres de chalcogénures, de dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron ainsi que de mise en forme de guides d'onde ruban par photolithographie et gravure sèche. Un procédé de fabrication pour la réalisation de microdisques sur piédestal en verres de séléniure dopés par des ions de terre rare a également été proposé.

Références

- [1] M. Sieger and B. Mizaikoff, "Towards on-chip mid-infrared sensors", Anal. Chem., 88, 5562 (2016).
- [2] J.L. Adam, "Lanthanides in non-oxide glasses", Chem. Rev., 102, 2461 (2002).

[3] G. Palma, M. C. Falconi, F. Starecki, V. Nazabal, J. Ari, L. Bodiou, J. Charrier, Y. Dumeige, E. Baudet, F. Prudenzano, Design of Pr³⁺-doped chalcogenide micro-disk emitting at 4.7μm, Opt. Express, 25, 7014 (2017)
[4] H. Lin, L. Li, Y. Zou, S. Danto, J. Musgraves, K. Richardson, S. Kozacik, M. Murakowski, D. Prather, P.T. Lin, V. Singh, A. Agarwal, L.C. Kimerling, J. Hu, "Demonstration of high-Q mid-IR chalcogenide glass-on-silicon resonators", Opt. Lett., 38, 1472 (2013).

BENT LONG PERIOD FIBER GRATINGS FOR REFRACTIVE INDEX SENSING

Alecsandra Rusu¹, Jean-Louis Auguste², Georges Humbert², Lorant Szolga¹, Ramona Galatus¹

¹ Technical University of Cluj-Napoca, 28 Street Memorandumului, Cluj-Napoca 400114, Roumania

² XLIM Research Institute, UMR 7252 CNRS / Université de Limoges, 123 av. A. Thomas, 87060 Limoges, France

rusu.alecsandra@yahoo.com

Résumé

We demonstrate that bending a Long Period Fibre Grating (LFPG) improves the sensitivity of the resonance wavelengths to variations of the refractive index of the external medium. LPFG are written on a standard single mode fibre with the electric discharge method. The sensitivity of LPFG to water or ethanol is studied for different bend radius. We report that bending a LPFG can improve the sensitivity to water by 20 times compared to measurements done with straight LPFG.

MOTS-CLEFS : Long period grating; optical fiber sensor, refractive index sensing

1. INTRODUCTION

A LPFG creates co-directional couplings between modes propagated in an optical fibre. Usually, a LPFG is written on a portion of a standard single-mode fibre with beforehand removed polymer coating for enabling light coupling from the fundamental mode to higher order modes, providing that the refractive index of the external index is lower than silica one. Co-directional coupling from the fundamental mode to a specific high-order mode is obtained at a resonance wavelength where the phase difference of both modes matches the pitch of the LPFG. The position of the resonance wavelength is therefore very sensitive to small phase variations of the modes, making LPFG attractive components as optical fibres sensors.

LPFG properties have been extensively studied for sensing variations of temperature, refractive index (RI), strain, bend, twist [1-3]. Detection of specific species (in liquid or gas) realised by adding a chemical sensitive layer around the LPFG have also been reported [3-4]. Besides, fabrication techniques and optical fibre topologies have been widely investigated for improving LPFG performances as sensors or filters. However, even if the modifications of LPFG properties induced by bending it have been widely studied, sensing sensitivity of bent LPFG has not been reported (to the best of our knowledge). In this communication, we study experimentally the evolution the RI sensitivity of bent LPFG versus different bend radius

2. FABRICATION OF LPFG

We have fabricated several LPFG with the electric-discharge technique [5]. This technique is very simple, does not require special optical fibres and specific preparations (as hydrogen loading). The polymer coating has been removed on a portion of a standard single-mode fibre (ex. SMF 28). This portion is placed in between the electrodes of a commercial fibre fusion splicer. A white light source and an optical spectrum analyser (OSA) are connected in both ends of the fibre sample for monitoring LPFG's growth. After each electric discharge, the fibre is translated by a translation stage to a distance equal of the grating pitch (here $\Lambda = 600 \ \mu m$). Distinct dips are formed in the transmission spectrum corresponding to resonance wavelengths where the fundamental mode is coupled to a specific higher order mode. As shown in Fig. 1(a), we have stopped this fabrication process when the isolation of the dip at 1521.8 nm is maximal.

3. REFRACTIVE INDEX SENSITIVITY OF BENT LPFG

We have used this LPFG for investigating the effect of bends on the sensitivity of the resonance wavelength position (at 1521.80 nm) to RI variations of the external medium. We used water and ethanol as external medium with refractive index of 1.33 and 1.36 respectively. In first, we have immersed (in these liquids) the LPFG without bending it, for measuring a reference. As shown in Fig. 1(a) and (b), the resonance wavelength (at 1521.8 nm) slightly shifts to shorter wavelength by 1 nm and 1.4 nm respectively for water and ethanol. These shifts are in good agreement with reported similar experiments. Then, we have coiled the LPFG around a cone shaped structure which permits a precise control of the fibre loop diameter. This LPFG bent with a radius of 30 mm is illustrated in Fig. 1(c-d). As expected, bending the LPFG leads to a shift of the resonance wavelengths to longer wavelengths with broadening and isolation reduction of the dips (Cf. black curve of Fig. 1(c-d) compared to Fig. 1(a-b)). When, the LPFG is immersed in water or ethanol, the resonance wavelength (at 1521.8 nm) shifts to shorter wavelength by 6.4 nm and 8.8 nm respectively, corresponding to a RI sensitivity improvement by more than 6 times.



Fig. 1: Transmission spectrum of a LPFG immersed or not in water (a) without bend or (c) with bent with a bend radius of 30 mm. Transmission spectrum of a LPFG immersed or not in ethanol (b) without bend or (d) with bent with a bend radius of 30 mm.

Smaller and larger bend radii have been tested in order to determine the largest value of RI sensitivity improvement. As shown in Fig. 2, smaller bend radius leads to larger wavelength shift but also to stronger degradations of the LPFG spectrum, i.e. broader dips with smaller isolations. These spectral degradations associated with the fibre fragility under very small bend radius have limited this study and their sensing applications to a bend radius of 15 mm (Cf. Fig. 2(b), largest shift of 19.8 nm of the resonance wavelength at 1539 nm).



Fig. 2: (a) Transmission spectrum of a LPFG bent with a bend radius of 21 mm, immersed or not in water, or in ethanol. (b) Transmission spectrum of a LPFG bent with a bend radius of 15 mm, immersed or not in water.

The evolution of the resonance wavelength shift $(\Delta \lambda)$ when immersed in water or ethanol, versus the bend radius is plotted in Fig. 3. The resonance wavelength shift $(\Delta \lambda)$ is normalised to the resonance wavelength (λ) in air to compensate the shift of the resonance wavelength induced by bending the LPFG. Bend radius smaller than 30 mm leads to significant higher sensitivity with a maximum improvement factor 20 and 17.8 respectively for water and ethanol.



Fig. 3: Evolution of the normalised resonance shift induced by immersing the LPFG in water or ethanol, versus the diameter of the fibre loop (i.e. 2 * bend radius applied on the LPFG).

CONCLUSION

We report for the first time to our knowledge that bending a LFPG improves the sensitivity of the resonance wavelength to variations of the refractive index of the external medium. We demonstrate that bending a LPFG can improve the sensitivity to water by 20 times compared to measurements done with straight LPFG. These results could offer new prospects for sensing refractive index variation in common fluids (water or ethanol) that are difficult to sense due to the large index contrast with silica. Further simulation studies are in progress for testing our assumption that this sensitivity improvement is induced by the optical field delocalisation of higher order modes in the bend.

Références

- [1] V. Bhatia, et al. Opt. Lett. 21, 692-694 (1996)
- [2] V. Bhatia et al Opt. Lett. 22, 648-650 (1997)
- [3] S. W James et al. Meas. Sci. Technol. 14 (2003) R49-R61
- [4] Z. Gu, et al. Opt. Lett. 31, 2405-2407 (2006)
- [5] G. Humbert et al. J. of Optics A: Pure and applied optics, n°4, pp. 194, 2002.

VERRE DE SILICE SOL-GEL DOPE CERIUM POUR UNE DOSIMETRIE FIBREE DE RADIATIONS IONISANTES

Nissrine AlHelou¹, Hicham El Hamzaoui¹, Géraud Bouwmans¹, Mohamed Bouazaoui¹, Sylvain Girard², Youcef Ouerdane², Aziz Boukenter², Bruno Capoen¹

¹Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules - Université de Lille ²Laboratoire Hubert Curien – Université Jean Monnet, St Etienne

nissrine.alhelou@ed.univ-lille1.fr

Résumé

Un dosimètre fibré pour les radiations ionisantes a été conçu à partir d'un verre solgel dopé par des ions cérium trivalents. Ce type de dosimètres fibrés, qui permet le suivi en temps réel et à distance des niveaux de radiation, est très prometteur pour des applications dans les domaines de la radiothérapie et de l'industrie nucléaire ou spatiale. L'étude du dosimètre fibré dopé cérium que nous présentons concerne les propriétés de la luminescence optiquement stimulée (OSL), de la radio-luminescence (RL), la reproductibilité des mesures et leur linéarité en fonction de la dose ou du débit de dose, ainsi que le phénomène de *fading*.

MOTS-CLEFS : sol-gel, dosimétrie fibrée, radioluminescence, luminescence optiquement stimulée.

1. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, de nouveaux dosimètres fibrés basés sur l'émission lumineuse d'ions métalliques ou de terres rares, ont été développés [1,2]. Ces dosimètres compacts permettent une détection des rayonnements en temps réel et à distance. De plus, sous rayonnement X, ces dosimètres présentent une bonne linéarité de la radioluminescence (RL) en fonction du débit de dose [1] jusqu'à 0,1 Gy/s.

Par ailleurs, la technique de luminescence optiquement stimulée (OSL) est particulièrement intéressante car elle permet de s'affranchir du rayonnement Čerenkov, qui est un signal parasite dépendant du volume du dosimètre. En effet, la lecture du signal OSL se fait après l'irradiation et donc après l'émission Čerenkov. Très récemment, il a été montré que sous irradiation X, le signal OSL de verres de silice dopés Ce³⁺ synthétisés par frittage flash [3] présente un comportement linéaire en fonction de la dose totale et ceci pour des doses d'irradiation allant de 1 mGy à 2 Gy.

Nous reportons pour la première fois des résultats de RL et d'OSL obtenus avec une silice dopée Ce^{3+} produite par voie sol-gel, dans une gamme de doses et de débits de dose jusqu'alors inexplorée. Le phénomène appelé *fading*, décroissance spontanée (thermique) du signal OSL, a été observé et analysé jusqu'à une heure après l'irradiation X.

2. REALISATION EXPERIMENTALE

Pour la mesure de la RL et de l'OSL, nous avons utilisé un barreau de silice sol-gel dopé au cérium [4] d'une longueur de 3 cm, poli aux deux extrémités. Ce barreau a été inséré dans un tube creux de silice pure, puis connecté à deux fibres multimodes. L'une de ces fibres sert à guider le signal vers une boîte contenant deux filtres sélectifs à 450 nm et un photomultiplicateur (PMT). L'autre fibre permet d'amener jusqu'à l'échantillon la lumière de stimulation à 660 nm provenant d'une diode laser (50 mW avant injection) pour désexciter les charges piégées lors des mesures en OSL (Fig. 1). Dans cette configuration, les filtres placés devant le PMT sont choisis pour sélectionner le signal OSL et rejeter la lumière du laser.



Fig.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour caractériser la réponse RL et OSL du barreau exposé aux rayons X

La stimulation optique par le laser provoque le dé-piégeage des électrons qui sont excités vers la bande de conduction. La recombinaison de ces électrons avec les trous émet de la lumière dans le visible autour de 450 nm.

La variation du débit de dose du rayonnement X sur l'échantillon se fait en modifiant le courant de l'accélérateur et/ou en ajustant la position de l'irradiateur, ce qui a permis d'atteindre un débit de dose maximal de 2,8 Gy/s.

3. **RESULTATS**

La figure 2(a) présente le signal brut (acquis sans placer de filtre devant le PMT) de la RL du rod dopée Ce³⁺ sous irradiation pendant 60 s avec différents débits de dose. La figure 2(b) présente la réponse moyenne du PMT, après soustraction du bruit de fond, en fonction du débit de dose. La réponse est linéaire au moins jusqu'à 1,2 Gy/s.



Fig.2 : (a) Signal brut de radioluminescence à différents débits de dose ; (b) Réponse de radioluminescence en fonction du débit de dose (mGy/s)

La réponse du même échantillon en OSL est montrée sur la figure 3(a), à partir du déclenchement de la diode laser qui intervient juste après irradiation à différents débits de dose et pendant différents intervalles de temps. Ayant soustrait le bruit de fond et le décalage provenant du signal laser résiduel, nous avons intégré les courbes de décroissance (Fig. 3(a)) sur tout l'intervalle de temps jusqu'à la stabilisation du signal. Ce signal intégré, montré en figure 3(b), présente une dépendance linéaire avec la dose de rayons X inédite : la linéarité est démontrée jusqu'à 500 Gy, et ce indépendamment du débit de dose. Un tel résultat étend considérablement le domaine de linéarité des dosimètres optiques, ce qui rend notre matériau particulièrement

intéressant pour les applications en environnement sévère, telles qu'au sein des centrales nucléaires. Pour les doses supérieures à 500 Gy, le signal OSL devient non linéaire mais, n'étant pas complètement saturé, il reste exploitable jusqu'à 2,8 kGy.



Fig. 3: (a) Courbes de décroissance OSL pour différents temps d'exposition aux rayons X et après stimulation laser. (b) Evolution du signal OSL intégré en fonction de la dose.

La figure 4 présente le *fading* du signal OSL, c'est-à-dire la décroissance spontanée (thermique) du niveau de signal lorsqu'on augmente le délai entre l'irradiation et la stimulation. On observe une diminution du signal OSL de 53% en moins de 10 min, puis un plateau signifiant que le dépeuplement spontané des niveaux pièges semble arrêté.



Fig. 4 : Evolution du signal OSL en fonction du délai entre irradiation X et stimulation laser.

4. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons montré que la réponse RL d'un verre de silice, dopé cérium et élaboré par voie sol-gel, reste linéaire jusqu'à un débit de 1,2 Gy/s. Concernant l'OSL, la réponse est aussi linéaire en dose jusqu'à 500 Gy, ce qui rend ce matériau très intéressant pour la dosimétrie fibrée en environnement sévère.

5. **References**

[1] A. Vedda et al, "Ce³⁺ -doped fibers for remote radiation dosimetry," Appl. Phys. Lett., vol. 85, pp.6356, 2004.

[2] B.L. Justus et al, "Gated fiber-optic-coupled detector for in vivo real-time radiation dosimetry," Appl. Opt., vol.43, pp.1663, 2004.

[3] G.Okada, S. Kasap and T. Yanagida, "Optically- and thermally-stimulated luminescences of Ce-doped SiO₂ glasses prepared by spark plasma sintering," Opt. Mater., vol. 61, pp. 15-20, 2016.

[4] H. El Hamzaoui et al, "Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment," Mater. Res. Expr., vol. 3, pp.046201, 2016.

EFFET VERNIER HYBRIDE POLYMERE-SILICIUM POREUX POUR DES APPLICATIONS BIOCAPTEURS

Paul Azuelos¹, Pauline Girault¹, Nathalie Lorrain¹, Isabelle Hardy², Jonathan Lemaitre¹, Parastesh Pirasteh¹, Mohammed Guendouz¹, Monique Thual¹

¹ UMR FOTON, CNRS, Université de Rennes 1, Enssat, F22305, Lannion, France ² UMR FOTON, CNRS, IMT Atlantique, F29238, Brest, France

mohammed.guendouz@univ-rennes1.fr

Résumé

L'étude de capteurs optiques intégrés permet d'augmenter le nombre d'analytes biologiques détectables sur une puce de faible dimension tout en abaissant la limite de détection. L'utilisation de ces dispositifs rend accessible à faible coût la détection de maladies à l'aide de biomarqueurs présents en faible quantité dans les prélèvements biologiques. Dans ce contexte, un nouveau type de transducteur à effet Vernier en matériaux hybrides à base d'anneaux cascadés est étudié. L'utilisation de guides en polymères et en silicium poreux permet d'associer de faibles pertes de propagation et une grande sensibilité aux analytes dans un même transducteur. La limite de détection calculée de ce transducteur est améliorée d'un ordre de grandeur par rapport aux transducteurs à effet Vernier actuels.

MOTS-CLEFS : *effet Vernier, capteur optique, polymères, silicium poreux*

1. INTRODUCTION

Aujourd'hui, la détection d'analytes biologiques présents en faible quantité pour les applications médicales est un défi. De nombreuses méthodes ont été développées afin de détecter de faibles quantités d'analytes. Parmi ces méthodes, la résonance plasmonique de surface a déjà trouvé des applications commerciales. Les biocapteurs intégrés répondent aussi à de nombreuses problématiques comme la forte intégration et une faible limite de détection.

Pour les biocapteurs intégrés à base de micro-résonateurs (MRs), il existe deux techniques de détection principales : la détection homogène et la détection surfacique. Dans le cas de la détection homogène, un analyte dilué dans un milieu aqueux ou gazeux est détecté, tandis que dans le cas d'une détection surfacique, l'analyte se greffe à la surface du guide optique constituant le MR qui a préalablement été fonctionnalisé. Grâce à la fonctionnalisation, la détection surfacique est la plus adaptée pour discriminer un analyte dans un milieu complexe. L'utilisation d'un matériau poreux comme le silicium poreux (SiP) permet d'augmenter l'interaction entre le champ électromagnétique et les analytes qui s'infiltrent dans le cœur du guide optique.

Dans ce cadre, le laboratoire FOTON a développé des fonctions optiques pour la détection d'analytes biologiques à base de SiP et de matériaux polymères. Des MRs à base de guides ridges en silicium poreux ont été réalisés et caractérisés avec des fortes sensibilités et des faibles limites de détection. Pour augmenter la sensibilité et abaisser la limite de détection, des dispositifs comportant plusieurs MRs sont présentés ici afin de tirer profit de l'effet Vernier. L'intérêt de l'utilisation de guides en polymères présentant de faibles pertes de propagation et de guides en silicium poreux présentant une forte sensibilité aux analytes, est développé ainsi que leur mise en œuvre expérimentale.

2. THEORIE SUR L'EFFET VERNIER

Un MR est une cavité résonante qui est couplée à un ou plusieurs guides d'accès par couplage évanescent. Des résonances apparaissent dans le spectre de transmission après le couplage de la lumière par évanescence entre les guides d'accès et le résonateur. Le spectre de transmission peutêtre calculé à l'aide d'une fonction de transfert [1] et les principales grandeurs associées au spectre de transmission sont représentées en Figure.1.a (haut). Ces grandeurs sont : les positions des longueurs d'onde de résonance (λ_{res}), la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la résonance et l'intervalle spectral libre (ISL) entre deux résonances.

Un MR peut être utilisé comme transducteur dans le cas d'une application capteur car la position des longueurs d'onde de résonance dépend de l'indice de réfraction (IR) effectif du mode qui se propage dans le guide. L'IR effectif dépend des IR du cœur du guide ainsi que des matériaux qui entourent le guide. L'IR effectif change lorsqu'un analyte se trouve à proximité du guide. Les analytes peuvent être greffés sur la surface du guide, mais l'utilisation d'un matériau poreux permet d'augmenter l'interaction entre le champ électromagnétique et les analytes. La longueur d'onde de résonance du MR se déplace lorsque des analytes sont greffés sur le guide ($\Delta\lambda_{res,MR}$ sur la Figure 1.a (milieu)) et peut-être mesurée à l'aide d'un analyseur de spectre optique. La sensibilité du MR est alors caractérisée par le déplacement de la longueur d'onde de résonance par rapport à la quantité d'analytes et la limite de détection du MR correspond à la plus petite quantité d'analytes détectables par le MR.

Afin d'augmenter la sensibilité du transducteur on peut utiliser un second MR de référence dont l'ISL_{ref} est différent de l'ISL_{sens} du MR de mesure sensible aux analytes (ISL_{ref} \neq ISL_{mes}). Cette configuration est représentée, dans le cas d'un transducteur hybride, en Figure.1.b. Dans ce cas, une enveloppe d'interférence caractéristique de l'effet Vernier apparait dans le spectre de sortie représenté sur la Figure.1.a (bas). Le décalage de l'enveloppe d'interférence peut être mesuré comme dans le cas d'un MR seul, mais la sensibilité est améliorée d'un facteur G_v qui correspond au rapport entre $\Delta\lambda_{res,MR}$ et $\Delta\lambda_{res,Vernier}$ présenté en Figure.1.a (bas).



Fig. 1 : (a) (haut) fonctions de transfert du MR de référence en haut, du MR sensible aux analytes au milieu et avec l'effet Vernier des deux MR cascadés en bas (b) Schéma de la vue de dessus des MRs hybrides cascadés (c) Vue en perspective du taper adiabatique

3. VERS LA FABRICATION D'UN CAPTEUR A EFFET VERNIER HYBRIDE

Il a été démontré récemment que l'utilisation de MRs en SiP est possible pour la détection d'analytes biologiques [2]. La limite de détection surfacique d'un MR seul a été calculée pour la molécule de BSA (Bovine Serum Albumin) à 2 pg.mm⁻² [1]. Cependant, les guides en SiP présentent des pertes importantes dont l'origine est étudiée afin de les réduire. Pour limiter les pertes de propagation, des guides en polymères SU8 sont étudiés afin de guider la lumière avec de faibles pertes dans les guides d'accès et les guides de références. L'intégration des guides hybrides, polymères/SiP dans le dispositif à effet Vernier est présentée en Figure 1.b. Pour assurer le couplage entre les guides en polymères et en SiP, un taper adiabatique présenté en Figure 1.c a été étudié. Ce taper permet d'obtenir un couplage reproductible et de relâcher les contraintes de positionnement lors de la fabrication avec des procédés de photolithographie standard. L'étude théorique du dispositif à effet Vernier hybride dont une figure de transmission est présentée en Figure 2 a permis de calculer une limite de détection de 2.10⁻² pg.mm⁻² pour ce dispositif, ce qui améliore la limite de détection d'un ordre de grandeur par rapport à l'état de l'art [3].



Fig. 2 : Spectre de transmission calculé d'un capteur à effet Vernier hybride

CONCLUSION

Cette étude a permis de démontrer l'intérêt de l'utilisation de guides en polymères et de guides en silicium poreux sur une même plateforme afin de réaliser un capteur à effet Vernier. L'étude du capteur à effet Vernier hybride fonctionnalisé avec des molécules de BSA a permis de calculer une limite de détection de 2.10⁻² pg.mm⁻², ce qui représente une amélioration d'un ordre de grandeur par rapport aux transducteurs à effet Vernier existants.

Le design du capteur ainsi que les étapes de fabrication ont ensuite été étudiées dans le but de démontrer prochainement les valeurs de sensibilité et de limite de détection obtenues théoriquement.

Remerciements: Ces travaux sont financés par la région Bretagne et Lannion Trégor Communauté.

REFERENCES

[1] P. Girault, N. Lorrain, J. Lemaitre, L. Poffo, M. Guendouz, I. Hardy, M. Gadonna, A. Gutierrez, L. Bodiou, J. Charrier "Racetrack micro-resonators based on ridge waveguides made of porous silica", Optical Materials B, Vol.50, pp.167-174 (2015).

[2] A. Rodriguez, S. Hu, M. Weiss "Porous silicon ring resonator for compact, high sensitivity biosensing applications", OSA, Vol.23, No.6, p.7111-7119 (2015).

[3] X. Tu, J. Song, T-Y. Liow, M. K. Park, J.Q. Yiying, J. S. Kee, M. Yu, G-Q. Lo "Thermal independent Silicon-Nitride slot waveguide biosensor with high sensitivity", Optics Express, Vol. 20, No. 3, p.2640-2648 (2012).

NANOPARTICULES DANS LES FIBRES OPTIQUES : AMÉLIORATION DE LA LUMINESCENCE DU THULIUM ET CONTRÔLE DE LEURS TAILLES

M. Vermillac^{1,*}, Hussein Fneich^{1,6}, J.-F. Lupi¹, M. Cabié², D. Borschneck³, Ahmad Mehdi⁶, F. Peters¹, P. Vennéguès⁴, T. Neisius², C. Kucera⁵, J. Ballato⁵, W. Blanc¹

¹Université Côte d'Azur, Institut de Physique de Nice, site Valrose, CNRS UMR 7010, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

²Université Aix-Marseille - CP2M, Campus St Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, France

³CEREGE, Europôle Méditerranéen de l'Arbois - Avenue Louis Philibert - BP 80 - 13545 Aix-En-Provence cedex 04

⁴Centre de Recherche sur l'Hétéro-épitaxie et ses Applications, UPR CNRS 10, 06560 Valbonne Sophia Antipolis, France

 ⁵Charles H. Townes Optical Science and Engineering Laboratories, Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies (COMSET) and the School of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, South Carolina 29634 USA
 ⁶Université de Montpellier, Institut Charles Gerhardt, CMOS, CC 1701 Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5, France

* Corresponding author: manuel.vermillac@unice.fr

Résumé

L'amélioration des propriétés de luminescence du thulium dans la silice par des nanoparticules ainsi que la limitation des pertes optiques sont discutées.

MOTS-CLEFS : nanoparticules, luminescence, MCVD, instabilités capillaires

INTRODUCTION

Le verre de silice est le matériau le plus communément utilisé pour fabriquer des fibres optiques. Cependant, certaines des propriétés de ce verre (énergie de phonon élevée, faible solubilité des ions luminescents ...) sont néfastes pour le développement de nouveaux dispositifs. Une des voies couramment étudiée pour surmonter ces limitations est basée sur l'encapsulation des ions luminescents dans des nanoparticules diélectriques (NPD) [1]. Par exemple, il est possible d'augmenter les transferts d'énergie, ou d'élargir la bande spectrale d'émission [2,3]. La présence de nanoparticules induit toutefois de la diffusion de lumière pouvant être rédhibitoire [4]. Il convient donc de trouver un compromis entre les pertes optiques et les modifications spectroscopiques.

Dans cette communication, nous nous intéressons aux propriétés de luminescence du thulium (Tm^{3+}) qui possède des émissions d'intérêt pour les télécommunications (1,47 µm) et les lasers (810 nm). Nous présenterons l'effet bénéfique de NPDs riches en lanthane sur la luminescence de cet ion ainsi que de la diffusion de lumière. Enfin, nous montrerons des résultats d'analyses tomographiques qui mettent en évidence la fragmentation de particules durant le fibrage. Nous conclurons alors sur la possibilité d'utiliser ce phénomène pour contrôler la taille des particules.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des nanoparticules de LaF₃ contenant (0.1 % et 1 % de thulium) ont été dispersées dans la couche poreuse de préformes MCVD par la méthode du dopage en solution [5]. Pour comparaison, des préformes ont aussi été préparées à partir d'un dopage à base de TmCl₃, LaCl₃ et AlCl₃. Les préformes ont été fibrées à environ 2000°C avec des tensions de l'ordre de 0,4-0,5 N. Les échantillons ont été analysées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), Spectrométrie photoélectronique X (XPS), Analyse dispersive en énergie (EDX), et Microsonde de Castaing (EPMA). De plus, une fibre riche en particules a été analysée en tomographie par une technique basée sur du MEB et une sonde ionique focalisée (FIB) [6]. Les concentrations en thulium et les pertes optiques ont été mesurées par la méthode du « cut-back ». Les durées de vie de fluorescence de la bande à 810 nm ont été mesurées sur une fibre pompée à 785 nm.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



Fig. 1 : Durée de vie de luminescence du thulium en fonction de la concentration en lanthane.

La Fig. 1 montre l'évolution de la durée de vie de luminescence du niveau ${}^{3}H_{4}$ du thulium (temps pour que I(t)= I_{t=0}/e) en fonction de la concentration mesurée en lanthane [7]. Les séries de points proviennent des différentes recettes de fabrication des échantillons. Les échantillons « 0.1%Tm DNP » et « 1%Tm DNP » sont obtenus par un dopage non standard de nanoparticules de LaF₃ (contenant 0.1 et 1 % de thulium). Les échantillons « Solution » sont issus d'un dopage en solution avec des solutions contenant du TmCl₃ et du LaCl₃. Les échantillons « Solution+Al » contiennent en plus du AlCl₃.

La tendance générale illustrée par cette figure est que le lanthane permet une augmentation de la durée de vie du niveau ${}^{3}H_{4}$. L'aluminium qui avait été rapporté pour avoir un effet bénéfique sur la durée de vie induit pourtant une tendance plus faible pour les échantillons « Solutions+Al » [8]. En effet, l'aluminium inhibe totalement la formation de DNP pour ces concentrations et diminue l'impact du lanthane. Les nanoparticules favorisent donc les propriétés de luminescence, mais augmentent aussi les pertes optiques. Celles-ci évoluent entre 0.01 dB/m et 2000 dB/m pour l'échantillon le plus dopé en lanthane. Il est donc primordial de contrôler la taille des nanoparticules afin d'obtenir un compromis entre l'amélioration des propriétés de luminescences et la réduction des pertes optiques.

La Fig. 2 présente la reconstruction du cœur d'une fibre optique [9]. Les nanoparticules riches en lanthane sont représentées en jaune. Certaines particules sont très fortement allongées dans le sens de l'étirage, leurs longueurs pouvant dépasser les 5 μ m (hauteur de la zone analysée). On observe aussi un signe de coalescence (étiquette « 4 » sur la figure 2) et la présence de chapelets de

particules (« 2 »). Ces chapelets sont induits par la fragmentation des particules allongées durant l'écoulement (l'étirage). Ils démontrent la possibilité de modifier la taille des nanoparticules au cours de l'étirage via un procédé « top-down ».



Fig. 2 : Reconstruction 3D de particules riche en lanthane dans le cœur d'une fibre optique en silice. L'axe d'étirage est vertical. La largeur du volume reconstruit par FIB/MEB est de 5 µm.

CONCLUSION

En conclusion, nous avons fabriqué des fibres optiques en silice contenant du lanthane et du thulium. L'effet bénéfique de la présence de nanoparticules a été montré sur les propriétés de luminescence du thulium. Les pertes par diffusion, qui peuvent atteindre 2000 dB/m, montrent l'importance de contrôler la taille des nanoparticules. Nous proposons alors d'utiliser les instabilités capillaires qui apparaissent au cours du fibrage, afin de contrôler la taille des nanoparticules et d'améliorer les propriétés spectroscopiques des fibres optiques en silice.

REMERCIEMENTS

Tous les auteurs tiennent à remercier F. Georgis pour les analyses XPS (Mines-ParisTech CEMEF, Sophia-Antipolis, France) et Michel Fialin (IPGP Camparis, Paris, France) pour les analyses EPMA. Ce travail est financé par l'Agence Nationale de la Recherche, (ANR-14-CE07-0016-01, Nice-DREAM).

REFERENCES

- [1] W. Blanc, et al., J. Optics 45, (2016) 247-254
- [2] C. Kucera et al., Opt. Lett., 34(15), (2009) 2339-2341.
- [3] W. Blanc et al., J. Amer. Ceram. Soc., 94(8), (2011) 2315-2318.
- [4] H.C. Van de Hulst, Dover Publications, Inc. (1981).
- [5] J. Townsend, et al., Electron. Lett. 7 (23), (1987) 329e331.
- [6] L. Holzer, et al., J. Microsc. 216, (2004) 84-95.
- [7] M. Vermillac, et al, Opt. Mater. 21 (2016, published online).
- [8] B. Faure, et al., J. of Non-Cryst. Sol., 353(29), (2007) 2767-2773.
- [9] M. Vermillac, et al, J. Amer. Ceram. Soc. (2017, published online).

DIFFUSION DU SILICIUM LORS DE LA FABRICATION DE FIBRES OPTIQUES MULTI MATERIAUX PAR LE PROCEDE « POWDER IN TUBE »

D. Pomarède¹, J-L. Auguste¹, G. Humbert¹, Y. Launay², S. Chenu², G. Delaizir², J-R. Duclère², M. Allix³, C. Genevois³, E. Veron³, P. Roy¹, P. Thomas², G. Matzen³

¹Institut de Recherche Xlim, UMR CNRS 7252, Université de Limoges, 87060 Limoges, France ²ENSCI – CEC, SPCTS, UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 87068 Limoges, France ⁴CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans. Orléans 45071 Orléans, France

damien.pomarede@xlim.fr

Résumé

Ce travail consiste à caractériser l'évolution de la composition et de l'indice de réfraction du matériau constituant le cœur d'une fibre optique fabriquée par le procédé « poudre » en fonction de ses dimensions. Pour cela, on s'intéresse à une fibre optique multi matériau dont la taille de cœur varie entre 6 et 16 μ m, sur laquelle on mesure les profils d'indice de réfraction et de composition chimique. On démontre ici une dépendance forte entre la taille du cœur, le Δ n et la quantité de silicium ayant diffusé dans le cœur.

MOTS-CLEFS : diffusion, powder in tube, molten core, multimaterial fiber

1. INTRODUCTION

Les fibres optiques sont traditionnellement élaborées par étirage à haute température, typiquement 2000°C, de préformes composées d'un cœur et d'une gaine de compositions légèrement différentes, offrant une différence d'indice suffisante pour permettre le confinement et le guidage de la lumière. Ces conditions particulières, associant des températures élevées et des gradients de composition à l'interface cœur/gaine, favorisent la diffusion d'éléments chimiques depuis les zones de fortes concentrations vers les zones de plus faible concentration. Cela soulève en premier lieux la question de la distribution et de la migration des dopants comme le montrent K. Lyytikäinen *et al.* [1] dans le cas de la fabrication de fibres optiques de type 3 rings. Lorsque les matériaux du cœur et de la gaine sont très différents, la diffusion à haute température pendant le fibrage modifie très fortement la composition du cœur. Dans les travaux de Huang et al. [2] on constate l'incorporation de près de 85%wt de silice dans le cœur alors que la composition n'en contenait pas avant fibrage. Afin de gérer au mieux ce phénomène et de profiter de ses effets, il est nécessaire d'identifier les facteurs permettant de le contrôler et développer des stratégies avantageuses. J. Ballato et al. [3] ont étudiés la diffusion des éléments chimiques au cours de l'étirage d'un barreau monocristallin de YAG dans un tube de silice pure. Cette étude montre notamment que le matériau de cœur, liquide à la température de fibrage, dissout la gaine de silice conduisant ainsi à l'enrichissement du cœur en silicium. Il démontre également que la taille du cœur et son enrichissement en silice sont étroitement liés. Dans ce travail, on présente des résultats expérimentaux obtenus lors de la fabrication d'une fibre optique multi matériaux par la méthode poudre. Le but est de mettre en évidence des corrélations permettant de prévoir le comportement du matériau de cœur au cours du fibrage. Ce travail permettra l'élaboration de fibres optiques de composition non accessibles par les méthodes traditionnelles, multimodes et à gradient d'indice de réfraction

2. FABRICATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Pour les besoins de cette étude, nous nous sommes intéressés à une fibre multi matériaux obtenue à partir d'un verre issu du système SiO₂ – Na₂O – ZnO – Ga₂O₃. L'intérêt de ce système est qu'il peut accepter une très large gamme de concentrations de SiO₂ (à notre connaissance entre 55% et plus de 80% de SiO₂) et que ses propriétés optiques dépendent fortement de la quantité de silice qu'il contient. La méthode de fabrication du verre initial est présentée par S. Chenu *et al.* [4]. Ce verre, dont la température de transition vitreuse est de 650°C, est inséré dans un tube de silice Heraeus F300 et fibré aux alentours de 1700°C suivant le procédé poudre décrit par J.L. Auguste *et al.* [5]. Au cours d'un même fibrage, nous avons fabriqué des fibres dont les diamètres de cœurs vont de 6 à 16 µm et effectués des mesures de profils d'indice de réfraction (à 667,94 nm sur EXFO NR-9200), des mesures d'indice de réfraction par ellipsométrie (Horiba Jobin-Yvon UVISEL) et de composition par MEB – EDX (JEOL IT300 LV, EDS Oxford SDD 20mm²) sur les matériaux de cœur avant et après fibrage.

3. INTERPRETATION DES MESURES EXPERIMENTALES

D'après J. Ballato et al. [3], on peut s'attendre à ce que la silice qui compose la gaine à l'interface cœur/gaine soit en partie dissoute par le matériau de cœur, qui lui est à l'état liquide lors de la phase haute température du fibrage. La mise en contact d'un matériau visqueux (gaine) avec un matériau très peu visqueux (cœur) à haute température favorise l'inter diffusion des espèces d'un matériau à l'autre. Cette diffusion conduit à quatre effets notoires qui sont : (i) l'incorporation de silicium sous la forme de silice dans le cœur, (ii) l'apparition d'un gradient de composition dont l'intensité dépend de la taille du cœur (la distance de diffusion est plus grande dans les gros cœurs), (iii) une homogénéisation partielle de la composition de cœur qui tend à rendre le profil de composition plus abrupte que si seule la diffusion opérait (réduction homothétique du diamètre lors du fibrage favorise l'homogénéisation de la composition), (iiii) une dilution globale de la composition de tout le cœur par la silice provenant de la gaine. La première loi de Fick (équation 1) nous indique qu'un flux d'atomes de silicium allant de la gaine vers le cœur peut s'établir et qu'un flux d'atomes propres au cœur (Na, Zn et Ga) peut s'établir en sens inverse. Dans l'équation 1, le coefficient de diffusion D peut être exprimé en fonction de l'enthalpie du système, c'est-à-dire en fonction de son état thermodynamique (solide, liquide ou gazeux) (équation 2), ou de l'énergie d'activation de la diffusion Q (équations 3). La diffusion est donc favorisée dans la phase de faible viscosité (cœur) par rapport à la phase de plus forte viscosité (gaine). C'est pourquoi on s'attend à ce que la diffusion du silicium de la gaine vers le cœur soit plus forte que la diffusion des autres éléments du cœur vers la gaine. Par conséquent, nous choisissons de concentrer notre étude sur l'évolution de la teneur en silicium du cœur de nos fibres.

Eq. (1 - 3):

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}.$$
 (1)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_t + \Delta H_f}{kT}\right) \tag{2}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3}$$

Les profils d'indice de réfraction (Figure 1a) sont caractéristiques des fibres à gradients d'indice. Ce gradient est présent pour toutes les tailles de cœur et le maximum de Δn est d'autant plus grand que le diamètre du cœur est grand. Cependant l'indice de réfraction au centre du cœur reste bien inférieur à l'indice de réfraction théorique du matériau de cœur, à savoir 1,617 à 667,94 nm (soit un Δn de 0.161). Cela indique que l'ensemble du cœur a été altéré lors du fibrage. Les mesures de composition (Figure 1b) montrent effectivement un enrichissement en silicium du centre du cœur

allant de +30% à +50% suivant le diamètre que l'on considère. On constate que plus le cœur est gros, moins il s'enrichit en silicium. Les profils de composition et d'indice de réfraction sont superposables, ce qui suggère une corrélation forte entre la composition et l'indice de réfraction (Figure 1c). De plus, on observe en une dépendance linéaire de l'indice de réfraction et de la composition avec la taille du cœur (Figure 1d). Il semble ainsi possible d'estimer l'indice de réfraction du cœur de la fibre via la mesure de son diamètre.



Fig. 1 : (a) Profils d'indice de réfraction, (b) Mesures d'enrichissement en Si par EDX, (c) Profile d'indice de réfraction et d'enrichissement pour le cœur à 14 μ m, (d) Evolution de l'enrichissement minimum et du Δn_{max} en fonction du diamètre du cœur de la fibre.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons fabriqué une fibre optique multi matériaux qui présente un diamètre de cœur allant de 6 à 16 µm. Les mesures de profil d'indice de réfraction et de composition chimique ont permis de mettre en évidence l'incorporation de silice (provenant de la gaine) dans le cœur de la fibre. L'impact de cet enrichissement dépend fortement du diamètre de cœur et peut atteindre plus de 50% dans les cœurs les plus petits. On constate dans tous les cas l'apparition d'un gradient d'indice de réfraction associé à un gradient de concentration en silicium avec une évolution linéaire des Δn_{max} et minimum d'enrichissement en fonction du diamètre du cœur. Ces éléments expérimentaux nous permettrons dans l'avenir d'élaborer de nouvelles stratégies pour la fabrication de fibres optiques multi matériaux. L'étude doit cependant se poursuivre pour adresser l'effet des conditions de fabrication, à savoir la température, le temps et la vitesse de fibrage.

REFERENCES

- [1] K. Lyytikäinen et al. 12, 6 / Optics Express 972, 2004
- [2] Y-C. Huang, et al. 21, No 4 / Optics Express 4790, 2013
- [4] S. Chenu et al., J. Mater. Chem. C, 2, 2014

- [3] J. Ballato *et al.* Journal of Applied Physics 105, 2009
- [5] J.L. Auguste et al., Materials 7(8), 2014

Guides d'ondes réalisés par échange protonique sur Tantalate de Lithium congruent et sur Tantalate de Lithium dopé MgO

Getachew T. AYENEW¹, Pascal BALDI^{1*}, Hervé TRONCHE¹, Florent DOUTRE¹, Marc DE MICHELI¹, Hoda KIANIRAD², Fredrik LAURELL²

¹ Université Côte d'Azur, CNRS, Institut de Physique de Nice, Parc Valrose, Nice, 06100, France ² Applied Physics Department, KTH, AlbaNova, Roslagstullsbacken 21, Stockholm, 106 91, Sweden

Pascal.Baldi@unice.fr

SUMMARY

We have studied the effects of proton source acidity and exchange duration at T=330 °C. Surface SHG has shown that middle acidity is of great interest.

MOTS-CLEFS : *planar waveguides; channel waveguides; proton exchange; Lithium Tantalate*

1. INTRODUCTION

Lithium Tantalate (LT) has a shorter cut-off wavelength than Lithium Niobate (LN) which makes the material attractive for UV generation through nonlinear processes. While congruent LT (CLT) suffers strongly from photorefractive damage, MgO-doped LT (MgO:LT) is an interesting alternative as it was shown on LN that MgO reduces the photorefractive effects. On the other hand, fabricating highly confining, low-loss optical waveguides on LT while preserving its nonlinear properties is still an issue, as it was previously shown that the index variation obtained using proton exchange is one order of magnitude lower than that on LN and that direct Proton Exchange (PE) erases both nonlinear coefficient and periodic domains organization as on LN.

2. PROTON EXCHANGED PLANAR WAVEGUIDES ON CLT

A set of planar waveguides was fabricated on z-cut CLT samples from Crystal Tech and Roditi. As proton sources, we used benzoic acid (BA) melts buffered with amounts of lithium benzoate (LB) $\rho_{LB} = m(LB) / (m(LB)+m(BA))$ ranging from 0.5 to 3.5%. Based on our previous experience on LT [1], all the samples were processed at 330°C following the sealed ampules process. All samples are labelled CLTx.x, x.x referring to ρ_{LB} .

The effective indices of the modes of the different waveguides have been measured using a two-prisms coupling technique in order to evaluate their propagation losses and to reconstruct their index profiles. On all the samples we tested, we were not able to observe scattering along the propagation, indicating that the propagation losses are low, typically lower than 1dB/cm according to our previous experience. The index reconstruction consists in using the IWKB method in order to evaluate the shape of the profile and the depth and δne of the different layers.

Figures 1 show the effective indices measured at $\lambda = 633$ nm and the index profile for different ρ_{LB} . We note that for 2.5, 3.0 and 3.5% there are only two modes. According to [1] 3.5% should be SPE while those from 0.5 to 3.0% should be in the PE_{II} phase. The 2% seems particular as its surface index variation, while much larger than those obtained on SPE, is very different from the other PE_{II}.



Fig. 1 : Extraordinary refractive indices (@ 633nm) and calculated index profiles using IWKB for different pLB. Waveguides were fabricated at 330°C and for 28 hours (left) and 72 hours (right).

Figures 2 show the effect of the exchange time duration on the index profile. While for CLT1.0, which exhibits a clear step-like profile near the surface, the depth is increased with time, CLT2.0 more likely seems to be annealed by the longer exchange duration. Focusing on $\rho_{LB} = 2\%$, the reproducibility was tested by fabricating three different samples in the same conditions and the measured effective indices were well in the measurements error bars. The local value of the second-order nonlinear coefficient was probed by SHG microscopy using the experimental set-up described in our previous works [2].



Fig. 2 : Effect of the exchange time duration on the extraordinary refractive indices (@ 633nm) and calculated index profiles for 2% (left) and 1% (right) pLB.

Figures 3 clearly show that 2% conserves the $\chi^{(2)}$ nonlinear coefficient in contrary to 1.7%. The 2% PE CLT planar waveguide more likely corresponds to the HiSoPE as already obtained on LN and is very attractive as it allows a relative good confinement while preserving the nonlinear properties [3].



Fig. 3 : Surface SHG for 1.7% (left) and 2% (right) ρ_{LB} . The superposition of SHG and IR signals (right) indicates that the nonlinear coefficient is preserved into the waveguide.

3. PROTON EXCHANGED CHANNEL WAVEGUIDES ON CLT

Channel waveguides were processed using 2% LB for 28 hours at 330°C. At 1550 nm, the resulting single-mode waveguides exhibit total insertion losses between two SMF28 fibres in a consistent 20 to 25% range. We also checked if hybrid modes were present or not and as expected no polarization conversion process was observed in contrary to LN [3] due to the positive birefringence of LT compared to the negative birefringence of LN. It thus seems that it is possible to obtain channel waveguides on CLT with good quality, good confinement and preserved nonlinear

coefficient. We have now to study the effect of the PE process on poled CLT but we have already started the study of PE planar waveguides on MgO:LT.

4. PROTON EXCHANGED PLANAR WAVEGUIDES ON 8% MGO:LT

We have started a similar study on 8% MgO:LT from Roditi. Figure 4 shows the effective indices measured at 633nm and the index profile for ρ_{LB} ranging from 0.5% to 2.5% by step of 0.5% after 72hrs at 330°C. The comparison with Figures 1 and 2 indicates that MgO tends to slightly decrease the index variation. Work is in progress to complete the study.



Fig. 4 : Extraordinary refractive indices at 633nm for $\rho_{LB} = 0.5$, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5% after 72 hours at 330°C.

CONCLUSION

We have studied Proton Exchange waveguides on Lithium Tantalate (LT) and MgO-doped LT (MgO:LT). An exchange temperature of 330°C has been fixed as it was previously shown to be a good trade-off between optical quality and reproducibility. As proton sources, we used benzoic acid (BA) melts buffered with amounts of lithium benzoate (LB) $\rho_{LB} = m(LB) / (m(LB)+m(BA))$. The acidity of the source of protons has been varied, leading to different types of index profiles (step, gradient and hybrid). The effect of the exchange duration has also been studied: for step-like waveguides the depth is increased with time while for gradient-like waveguides the index variation is decreased. A first comparison between LT and 8%Mg0:LT indicates that MgO tends to slightly decrease the index variation. Using surface SHG on LT we have shown that intermediate acid source ($\rho_{LB} = 2\%$) should be an interesting candidate for fabricating good confinement optical waveguides while preserving the nonlinear properties of the original material. The same conclusion has to be confirmed on MgO:LT.

REFERENCES

- [1] V. Rastogi et al., Effect of proton exchange..., Optical Materials, vol. 15, pp. 27-32, 2000.
- [2] K. El Hadi et al., Quasi-phase-matched..., JOSA B, vol. 14, no. 11, pp. 3197-3203, 1997.
- [3] O. Stepanenko et al., Crystallographic and Optical..., JLT, vol. 34, no. 9, pp. 2206-2212, 2016.

ÉLABORATION DE FIBRES VITROCÉRAMIQUES SIO₂-MGSIO₃ PAR LE PROCÉDÉ POUDRE MODIFIÉ

M. Kudinova¹, A. Passelergue¹, L. Cochain², S. Leparmentier¹, G. Delaizir³, G. Humbert¹, J.L. Auguste¹, Q. Joly², A. Hory²

¹ Institut Xlim, UMR CNRS 7252, Université de Limoges, 87060 Limoges, France
 ² CERINNOV, Parc d'Ester, 87280 Limoges, France
 ³ SPCTS, UMR 7315 CNRS, Université de Limoges, 87068 Limoges, France

maryna.kudinova@xlim.fr

Résumé

Cet article présente des résultats expérimentaux sur l'élaboration de fibres vitrocéramiques (VC) à cœur SiO₂-MgSiO₃ fabriquées par le procédé Modified Powder-in-Tube Technique (MPIT). Nous démontrons l'effet de la méthode de fabrication des préformes sur la formation et la croissance des cristaux dans les fibres VCs. Les fibres obtenues contiennent des particules riches en magnésium plus ou moins grosses et distribuées de manière plus ou moins homogène suivant la méthode de fabrication utilisée. Le fibrage d'un mélange de précurseurs consolidé via la méthode MPIT a permis d'obtenir une fibre contenant des particules pouvant être dopées par des terres rares. L'optimisation de la fabrication permettra d'ajuster la répartition et la taille des particules, ce qui réduira les pertes optiques et rendra la fibre intéressante pour les applications d'amplificateur et de laser à fibre.

MOTS-CLEFS : *fibre vitrocéramique ; fabrication ; taille des cristaux*

1. INTRODUCTION

Cette étude consiste en une démonstration de la faisabilité du matériau massif et des fibres VCs à cœur SiO₂-MgO (SM) dans lesquelles cristallise la phase MgSiO₃. Ce nouveau type de fibre VC doit être utilisé dans les domaines des fibres optiques amplificatrices et des lasers à fibres [1, 2].

La fabrication des fibres VCs par le procédé MPIT [3] offre des possibilités de fabrication nouvelles. Dans ce travail nous avons cherché à fabriquer des fibres VCs par MPIT présentant des concentrations en magnésium plus importantes que ce qui est faisable par d'autres méthodes. Cela permet d'avoir une densité volumique des cristaux dans le cœur de la fibre élevée, ce qui doit permettre d'améliorer les propriétés spectroscopiques du matériau.

La matrice choisie pour l'étude est $90SiO_2$ -10MgO (SM), $\%_{mol}$. D'après le diagramme binaire SiO₂-MgO, la température de fusion de ce mélange est d'environ $1940^{\circ}C$ [4] avec la formation de

SiO₂ vitreux et MgSiO₃ (enstatite). La température de fusion de cette VC restreint les méthodes de fabrication utilisables. Dans cette étude, trois méthodes sont envisagées. La première consiste à synthétiser la VC par fusion laser CO₂ (température du maximale du procédé ~3000°C) puis en fibrant la poudre de cette VC par le procédé Powder-in-Tube. La seconde approche consiste insérer le mélange de précurseurs dans une préforme puis à la consolider suivant le procédé MPIT. Les cristaux/germes de cristallisation sont alors formés lors de l'étape de consolidation précédant le fibrage. A titre de comparaison, une troisième méthode consistant à



Fig. 1 : (a) DXR, (b) MEB et (c) image de la vitrocéramique fabriqué par fusion laser CO₂.

fibrer directement un mélange de précurseurs sera mise en œuvre. Cela permettra de mettre en évidence l'effet de la synthèse et de la consolidation.

2. DU MATÉRIAU A LA FIBRE VITROCÉRAMIQUE

Fabrication et caractérisation de la vitrocéramique massive synthétisée par fusion des poudres au laser CO₂.

Le mélange homogène des précurseurs (90SiO₂-10MgO, $\%_{mol}$) a été compressé en pastille de diamètre 20 mm et d'environ 1 mm d'épaisseur. La masse d'une pastille est environ 0.8 g. La pastille est placée sur une plaque réfractaire et est fondue par laser CO₂. Le matériau obtenu est opaque (Fig. 1 (c)) à cause d'une séparation de phase spinodale répartie homogènement dans le matériau (Fig. 1 (b)). En gris foncé – SiO₂ et en gris claire – MgSiO₃. La DRX sur poudre confirme la présence de cristaux d'enstatite (Mg₂(Si₂O₆), soit MgSiO₃) (Fig. 1 (a)) sans phase secondaire, et donc le succès de la fabrication de la VC SM.

Fabrication des préformes par procédé Powder-in-Tube et MPIT.

Trois préformes ont été préparées par procédé Powder-in-Tube : une avec la poudre de la VC obtenue par fusion laser (SM_FL), et deux avec la poudre (SM_P) de mélange homogène des précurseurs initiaux (90SiO₂-10MgO, % mol.). Une des deux préforme avec les précurseurs initiaux a été vitrifiée (Fig. 2) dans la tour de consolidation à environ 1800°C (SM_PV).

Fabrication et caractérisation des fibres vitrocéramiques. Les trois préformes ont été étirées dans les mêmes



Fig. 2 : Image de la préforme fabriquée par MPIT.

conditions : température ~ 2000°C, vitesse de fibrage (d'enroulement) ~ 5 - 10 m/min. Les images des fibres SM fabriquées sont présentées sur la Fig. 3. Les images MEB BSE et cartographies chimiques montrent la présence de deux phases : en gris foncé – la silice pure et en gris claire – les zones riches en Mg (même stœchiométrie que dans la VC massive élaborée par fusion laser). On peut voir que les zones riches en Mg ressortent en blanc sur les images BSE. Ceci est inattendu car lorsque l'on travaille en BSE, ce sont les éléments les plus lourds qui ressortent en claire alors que dans notre cas le Mg est plus léger que le Si. Cela suggère que les aggloméra riches en Mg présentent une densité électronique plus forte, vraisemblablement du fait de la nature cristalline plus dense de ces particules. La fibre SM FL contient des particules ~0.2-1 µm et des agglomérats de ~3-5 µm, hérités du matériau initial qui comporte déjà une séparation de phase spinodale. La présence de ces agglomérats de grande taille induit une diffusion Rayleigh importante. La fibre SM P comporte un petit nombre de cristaux, de taille ~0.1-1 µm, ce qui peut s'expliqué par un traitement thermique de la préforme insuffisant. Dans le cas de la fibre SM PV (Fig. 3 (c)), les cristaux sont distribués de manière homogène dans le cœur et présentent des tailles allant de ~0.2-0.8 µm. Parmi ces trois fibres SM, seule la fibre SM_PV transmet la lumière dans le cœur grâce à la présence des cristaux distribués de manière homogène.



Fig. 3 : Image des fibres (a) SM_FL, (b) SM_P et (c) SM_PV prises au microscope optique en transmission, au MEB en BSE et en cartographie chimique.

3. CARACTÉRISATION OPTIQUE DE LA FIBRE VITROCÉRAMIQUE FABRIQUÉE PAR MPIT

La fibre SM PV possède une différence d'indice (Fig. 4 (a)) minimale moyenne entre le cœur et la gaine de $1 \cdot 10^{-2}$ à 667.94 nm (mesurée par EXFO NR-9200), cette différence d'indice est apportée par les cristaux de Mg. Les cristaux situés dans le cœur de la fibre au niveau de la clive donnent une différence d'indice maximale avec la gaine de l'ordre de 4.5 · 10⁻². Si l'ensemble du Mg se trouve dans les agglomérats dans le cœur de la fibre, il ne reste que le silicium sous forme SiO_2 dans la partie vitreuse du cœur de la fibre. Le guidage dans ce type de fibre VC est limité du fait de la faible différence d'indice de réfraction entre la silice du cœur et celle de la gaine. Seules les particules vont permettre de confiner la lumière dans le cœur.

La Fig. 4 (b) présente le spectre de transmission pour 0.4 m de la fibre SM PV (en utilisant une source supercontinuum de Leukos et un analyseur de spectres). Les images en insert sur la Fig. 4 (c) donnent l'allure de la figure modale dans cette fibre VC et démontre un guidage optique robuste (caméra CCD Silicon, Spiricon SP620U, fenêtre d'acquisition entre 190 et 1100 nm). De manière purement qualitative cette structure de fibre ne semble pas être sensible à la courbure. La présence de plusieurs pics d'absorption (à 745, 875, 915, 1020, 1150 nm) a été observée, sans que l'on puisse les indexer. On peut supposer qu'ils sont liés à la présence des cristaux MgSiO₃.



Fig. 4 : (a) Image 3D du profil d'indice, (b) spectre de transmission de la fibre SM PV et (c) image du mode à la sortie de la fibre.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Grâce à cette étude, nous avons démontré la faisabilité d'élaboration des fibres VCs par le procédé MPIT avec une forte concentration de MgO. La fabrication par fibrage d'une poudre de VC élaborée par fusion laser CO₂ à conduit à la formation de particules trop grosses dans la fibre, générant beaucoup de diffusion Rayleigh. A l'inverse, le fibrage d'un mélange de précurseurs ne permet pas la formation de suffisamment de particules (pas assez grosses/nombreuses). Le meilleur résultat a été obtenu par l'étirage de la préforme remplie d'un mélange homogène de précurseurs vitrifiés (SM PV). Cette fibre comporte des particules de taille 0.2-0.8 µm, vraisemblablement de MgSiO₃. Ces particules apportent une différence d'indice de réfraction moyenne entre le cœur et la gaine comprise entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $4.5 \cdot 10^{-2}$ permettant un guidage de la lumière. L'optimisation de la taille et de la distribution de ces particules pourra permettre de réduire les pertes et autorisera le dopage des zones riches en MgSiO₃ par des terres rares.

REMERCIEMENT

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet Sep-Pha soutenu par le GIS Grifon que nous tenons à remercier. Nous remercions également nos collègues du LPMC de l'Université de Nice pour nos discussions scientifiques.

Références

- [1] W. Blanc et al., J. Am. Ceram. Soc., 94 (8), 2011.
- [3] J. L. Auguste et al., Materials, 7, 2014.
- [2] F. D'Acapito et al., J. Non-Cryst. Solids, 401, 2014.

- [4] I. H. Jung et al., J. Europ. Ceram. Soc., 25, 2005.