

Étude des processus photochimiques primaires dans les fibres optiques germanosilicates lors d'une insolation ultraviolette

K. Médjahdi, F. Goutaland, A. Boukenter et Y. Ouerdane

Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, UMR CNRS 5516, Université J. Monnet, 10 rue Barrouin, Bât. F, 42000 Saint-Étienne, France

Résumé. Nous reportons des mesures d'absorption induite, dans le domaine spectral 360 nm-440 nm, dans les fibres germanosilicates hydrogénées ou non. Pour cela, nous avons mis au point une nouvelle technique de mesure de l'absorption induite mettant en évidence, contrairement à la technique de mesure classique, les processus primaires générés durant des temps d'insolation ultraviolette (uv) très courts (~ms). Nos observations montrent que le centre Ge(1) est responsable de cette absorption dans les deux types de fibres.

1. INTRODUCTION

La photosensibilité des fibres optiques germanosilicates permet la fabrication de nombreuses structures dont la plus simple et la plus utilisée est la modulation périodique de l'indice de réfraction dans le cœur de la fibre [1]. L'origine de cette photosensibilité n'est pas totalement comprise, néanmoins, il est généralement admis qu'elle est initiée par la présence d'une bande d'absorption située autour de 240 nm et liée aux centres déficients en oxygène (GODC) [2,3]. Deux types de centres GODC ont été reportés dans la littérature, le centre neutre vacant en oxygène (NOV) [4] avec une bande d'absorption centrée à 245 nm ($\equiv\text{Ge-Si}\equiv$, où le symbole " $\equiv$ " représente les liaisons avec trois oxygène) et le centre germanium divalent (GLPC) [4,5] ($=\text{Ge}\bullet\bullet$, où les symboles " $=$ " et " $\bullet\bullet$ " représentent les deux liaisons oxygène et une paire d'électron non-apparié, respectivement) avec une bande d'absorption centrée à 240 nm. L'excitation uv de cette bande d'absorption donne naissance à une photoluminescence (PL) bleue, centrée autour de 400 nm [5], généralement attribuée au centre GLPC, et dans le même temps à une bande d'absorption dans la région uv-visible due à l'apparition des centres Ge(1), Ge(2) et GeE' [4,6-8]. L'étude des mécanismes photochimiques mis en jeu lors de la création de ces centres n'est pas totalement comprise. L'une des techniques utilisées pour étudier ces processus est la spectroscopie d'absorption induite dans la région uv-visible. Elle reste néanmoins difficile à mettre en œuvre dans les fibres optiques monomodes à cause du faible diamètre du cœur. C'est pourquoi, nous avons mis au point une technique originale de mesure de l'absorption induite dans les fibres optiques. Cette approche expérimentale permet de sonder les processus photochimiques primaires mis en jeu quelques ms après l'absorption du photon pompe.

2. EXPÉRIENCE ET MÉTHODE

Les fibres utilisées dans cette étude contiennent des concentrations en oxyde de germanium (GeO_2) dans le cœur dans des proportions variant entre 0 et 17% mol. Ces fibres commerciales ont des origines différentes et sont fabriquées selon les méthodes MCVD [9] (0, 13, 17 mol%), et OVD [10] (4 mol%). Ce sont toutes des fibres optiques à faible diamètre de cœur ($<10\mu\text{m}$). La majorité des résultats présentés dans ce papier sont relatifs à la fibre optique dopée avec 4 mol% de GeO_2 (SMF-28). Les mêmes comportements sont observés dans les autres fibres optiques mais avec des valeurs

d'absorption induite nulle dans la fibre à cœur de silice pure et plus grande dans les autres types de fibres optiques.

La figure 1 décrit le montage expérimental utilisé pour la détermination de l'absorption induite dans les fibres optiques lors d'une insolation ultraviolette transversale. La PL bleue est utilisée comme source lumineuse sonde se propageant dans le cœur de la fibre au lieu de la technique classique où la lumière issue d'une source lumineuse est difficilement injectée dans le cœur de la fibre optique.

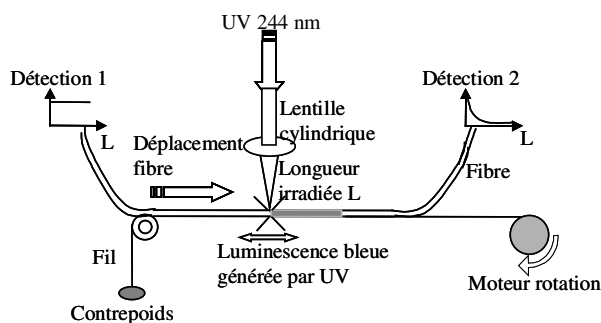


Figure 1. Dispositif expérimental pour la détermination de l'absorption induite.

La détection 1 et la détection 2 représentent un spectromètre S2000 et un Chromex 500is/sm équipé d'une caméra CCD, respectivement. La PL bleue est générée durant l'insolation transverse par un laser continu émettant à 244 nm. La fibre maintenue dans un guide en V, est rendue solidaire d'un fil tout en laissant ses deux extrémités disponibles pour l'analyse des signaux. Le fil, lesté à l'une de ses extrémités, peut s'enrouler sur un barreau cylindrique entraîné en rotation par un moteur. Le déplacement de la fibre s'effectue de telle façon que le PL bleue (Détection 2) ait à traverser une longueur L de fibre insolée alors que l'autre partie guidée de la PL bleue (Détection 1) se propage le long de la partie de fibre non insolée. Dans ces conditions, la détection 2 est utilisée pour déterminer l'absorption induite au cours du déplacement et de l'insolation de la fibre alors que la détection 1 permet de suivre l'intensité de la PL bleue. Ce montage permet le défilement de la fibre dénudée, sur une longueur de deux mètres environ, devant le faisceau laser focalisé à l'aide d'une lentille cylindrique conduisant à un "beam waist" de forme elliptique ($60\text{ }\mu\text{m} \times 800\text{ }\mu\text{m}$).

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La figure 2 montre l'évolution des spectres d'absorption induite dans la fibre SMF-28, dans la gamme spectrale 360 nm-440 nm, pour une densité d'énergie d'excitation de 1.52 J/cm^2 . Plus précisément, la courbe en cercles vides correspond au spectre de la fibre hydrogénée à 100 atm durant 3 semaines à température ambiante et les carrés vides sont relatifs au spectre de la fibre non traitée. Dans les deux cas, la fibre est dénudée sur toute sa longueur. Il faut noter que l'insolation, même à faible densité d'énergie, conduit dans les deux types de fibres à une forte absorption. Les pertes induites décroissent de façon monotone lorsque la longueur d'onde augmente indiquant qu'il s'agit de l'aile d'une bande d'absorption très intense centrée dans l'ultraviolet. La longueur de fibre, non insolée, ne présente aucune influence notable sur l'intensité de la PL bleue (Détection 1).

La figure 3 montre les changements de l'absorption induite, à 400 nm, dans la fibre hydrogénée (—) et vierge (∇) avec la densité d'énergie d'excitation. Dans les deux types de fibres, les pertes induites augmentent très rapidement pour atteindre la même valeur maximale. Cependant, la cinétique de croissance est moins rapide dans la fibre hydrogénée. Ensuite, les pertes induites sont partiellement blanchies dans la fibre vierge pour atteindre une valeur constante alors qu'elles se stabilisent dans la fibre

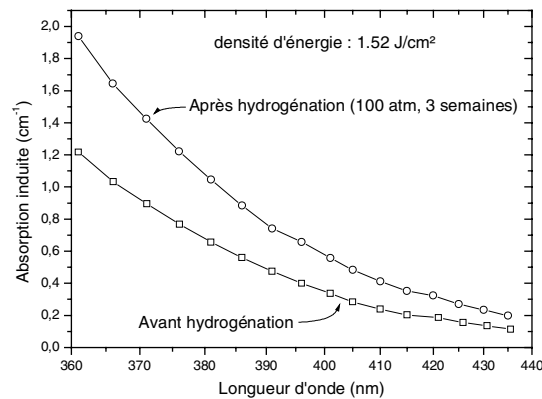


Figure 2. Spectres d'absorption induite dans les fibres optiques vierge et hydrogénée après insolation laser avec une densité d'énergie de 1.52 J/cm^2 .

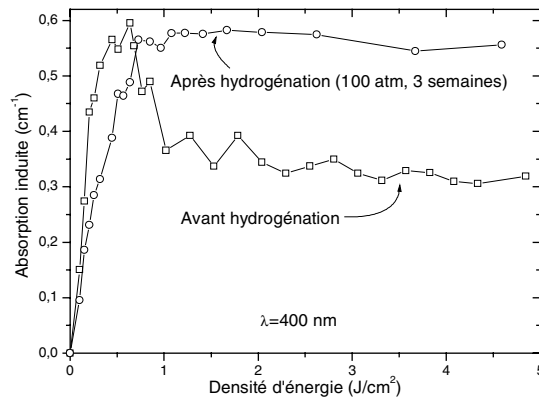


Figure 3. Evolution de l'absorption induite, à 400 nm, dans les fibres optiques vierge et hydrogénée avec la densité d'énergie d'insolation uv.

hydrogénée. Ce comportement est observé quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 360 nm et 440 nm.

La figure 4 montre l'évolution des pertes induites à 400 nm avec la température de recuit isochrone dans la fibre vierge, pour trois densités d'énergie caractéristiques: à faible densité d'énergie, au maximum d'absorption et à la fin du blanchiment partiel. La partie de la fibre pré-insolée est placée dans un four tubulaire et soumise à des cycles thermiques de température de plus en plus élevée. La température des fibres est progressivement portée de la température ambiante jusqu'à 550°C par paliers de 50°C . La fibre est ensuite maintenue à la température T pendant 15 minutes puis ramenée à la température ambiante pour procéder à la mesure. L'allure des courbes montre que les espèces créées avec des densités d'énergie faibles ($<0.62 \text{ J/cm}^2$) ont la même stabilité thermique. Cette expérience n'a pas été menée sur les fibres hydrogénées pour ne pas induire de réactions par activation thermique [11].

La figure 5 montre l'évolution des pertes induites à 400 nm avec la concentration en GeO_2 dans les deux types de fibres, pour une densité d'énergie d'excitation de 0.15 J/cm^2 . Il apparaît clairement sur cette figure que l'absorption induite augmente rapidement avec la concentration en GeO_2 .

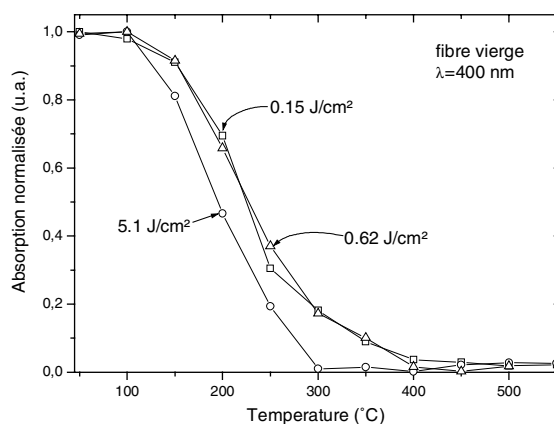


Figure 4. Evolution des pertes induites normalisées lors du recuit isochrone (15 minutes) des fibres vierges pré-insolées avec trois densités d'énergie différentes.

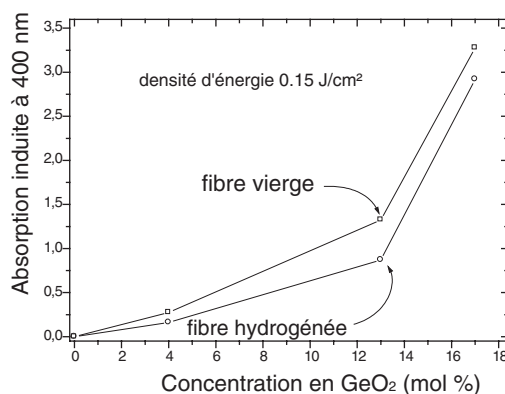


Figure 5. Evolution de l'absorption induite à 400 nm dans les fibres optiques vierges et hydrogénées avec la concentration en GeO_2 pour une densité d'énergie d'insolation de 0.15 J/cm^2 .

4. DISCUSSION

La forme similaire des spectres d'absorption induite, quelle que soit la fluence, indique qu'il s'agit du même centre absorbant dans les deux types de fibre. Les deux spectres d'absorption sont caractéristiques de l'aile d'une bande d'absorption centrée dans l'ultraviolet. De nombreux défauts photo-induits dans les verres germanosilicates liés aux atomes de Si ou Ge peuvent participer au spectre d'absorption dans la région uv-visible [2,3]. Cependant, aucune absorption induite n'est relevée sur la fibre optique à cœur de silice pure. Par conséquent, seul un défaut lié à un atome de Ge peut expliquer l'apparition de ces pertes induites. Parmi tous ces centres seuls les défauts GeE' , $\text{Ge}(1)$, et $\text{Ge}(2)$ ont une bande d'absorption centrée dans la région ultraviolette. Dans la littérature, seul le centre $\text{Ge}(1)$ est connu pour avoir une bande d'absorption qui s'étend jusqu'au domaine du visible [6,12,13]. L'hypothèse précédente est cohérente avec les résultats obtenus dans les expériences de recuits isochrones. Les espèces absorbantes commencent à blanchir autour de 150°C [14] et disparaissent complètement pour des températures supérieures à 400°C [15]. Cette température d'activation permet d'exclure les défauts GeE' qui, eux, commencent à blanchir autour de 400°C [15]. Il s'agirait plus probablement des centres $\text{Ge}(1)$ et $\text{Ge}(2)$ qui sont connus pour blanchir à des températures voisines de 150°C , mais le centre $\text{Ge}(2)$ n'existe pas dans les verres germanosilicates.

hydrogénés et insolés [16]. Par conséquent, nous attribuons cette aile de bande d'absorption induite aux centres Ge(1).

L'évolution des pertes induites avec la densité d'énergie dans les fibres vierges et hydrogénées est cohérente avec les résultats rapportés par Tsai *et al.* [17]. Ces auteurs ont mesuré, en utilisant la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE), la concentration des espèces Ge(1) dans un domaine couvrant les densités d'énergie utilisées ici. Cependant, ces mêmes auteurs ont montré que les centres Ge(1) présents dans la fibre hydrogénée sont légèrement blanchis lorsque la densité d'énergie augmente ce qui est en contradiction avec nos résultats. Cette différence s'explique facilement si l'on prend en compte les conditions d'hydrogénation. En effet, Tsai *et al.* [17] ont hydrogéné les fibres optiques à la même pression mais pendant 10 heures et à une température de 65 °C. Le fait d'augmenter la température d'hydrogénation augmente la diffusion de l'hydrogène dans le cœur de la fibre optique mais dans le même temps la pression partielle des molécules d'hydrogène dans le cœur ce qui à pour effet de diminuer la concentration maximale en hydrogène [18]. Comme la stabilisation des espèces absorbantes nécessite la présence d'hydrogène moléculaire, il se pourrait que les molécules d'hydrogène soient en défaut pour bloquer le blanchiment partiel des Ge(1). Le blanchiment partiel de l'absorption induite, pour les grandes densités d'énergie, dans la fibre vierge révèle que certains centres Ge(1) sont convertis en espèces non-absorbantes même si la majorité des centres reste stable. Une large distribution de l'environnement des centres, due principalement au désordre de la matrice vitreuse, peut expliquer ce comportement [19-21].

Nous proposons que deux mécanismes successifs s'effectuent dans le cœur de la fibre vierge. Le premier mène à la création des espèces Ge(1) responsables de l'absorption, tandis que le second les transforme en espèces non-absorbantes. La première réaction s'effectue dans les deux types de fibres optiques mais l'hydrogène moléculaire désactive le blanchiment partiel des espèces Ge(1).

Fujimaki *et al.* [6] ont proposé que les centres GLPC soient photo-ionisés pour se transformer en $GLPC^+$. L'électron libéré par l'ionisation du centre GLPC est piégé sur un site normal de Ge pour former les centres Ge(1). Cependant, dans un récent papier, Cannas *et al.* [22] ont proposé le même schéma réactionnel, dans un verre de silice naturel contenant 1 ppm de Ge, mais n'ont pas détecté la présence de centres Ge(1) par RPE. De même, Tsai *et al.* [23] en étudiant l'effet d'une insolation ultraviolette sur un verre d'oxyde de Ge contenant 50 ppm d'oxyde de Si n'ont pas observé les centres Ge(1). De plus, nous savons que de par sa structure le centre Ge(1) ne peut pas exister dans un verre d'oxyde de Ge ou de silice pure. Si l'on considère la courbe de la figure 5, elle doit atteindre un maximum avant de décroître jusqu'à 0 pour un verre GeO_2 pur. En d'autres mots, cette courbe peut être interprétée comme la probabilité de générer le centre Ge(1) en fonction de la concentration en GeO_2 . Ceci peut expliquer les différents résultats obtenus dans la littérature [6,22,23].

De plus il est généralement admis dans la littérature que les centres Ge(1) sont induits par absorption directe de deux photons car la plupart des travaux effectués sur ces centres sont réalisés à l'aide de sources pulsées [6,12]. Dans les travaux présentés ici, l'absorption directe de deux photons n'est pas concevable à cause de la faible densité d'énergie ($<5.1 \text{ J/cm}^2$) obtenu avec le laser continu. Cependant, nous pouvons exciter les GLPC grâce à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, la désexcitation du niveau singulet S_1 se fait par conversion inter-système vers le niveau triplet T_1 [2,3]. Comme la durée de vie du niveau triplet est assez grande ($\sim 100 \mu\text{s}$) un second photon [24,25] peut être absorbé pour ioniser le centre GLPC. Nous proposons donc que les centres Ge(1) soient induits par absorption séquentielle de deux photons avec comme état intermédiaire l'état triplet T_1 . Il est important de noter que ce processus est favorisé dans les verres à forte concentration en GeO_2 car il est bien connu que la largeur de la bande interdite (E_g) diminue lorsque la concentration en GeO_2 augmente. L'énergie E_g est estimée à 9.3 eV et 5.63 eV dans un verre de SiO_2 pure [26] et GeO_2 pure [27], respectivement. En particulier, pour la fibre dopée à 4 mol % l'énergie du photon ultraviolet (5.1 eV) est suffisante pour l'ionisation. Pour des échantillons à très forte concentration de GeO_2 , le niveau d'énergie du centre Ge(1) se trouve dans la bande de conduction et malgré la forte concentration en GeO_2 et les nombreux sites pièges possibles, le centre Ge(1) ne peut exister. Cette observation explique pourquoi dans les échantillons de silice pure avec des traces

de GeO_2 et dans les échantillons de germanates pure avec des traces de SiO_2 le centre $\text{Ge}(1)$ n'est pas détecté [22,23].

5. CONCLUSIONS

Nous avons mis en oeuvre une nouvelle technique de mesure de l'absorption induite dans les fibres optiques monomodes permettant de sonder les processus photochimiques primaires après insolation uv continue. Nous montrons qu'il existe deux mécanismes différents dans les fibres optiques vierges. Le premier conduit à la création des centres absorbants $\text{Ge}(1)$ à partir de la transformation des centres GLPC, tandis que la seconde étape consiste au blanchiment partiel des centres $\text{Ge}(1)$ en espèces non-absorbantes. La première réaction s'effectue dans les fibres optiques vierges et hydrogénées mais la présence d'hydrogène désactive le blanchiment partiel des centres $\text{Ge}(1)$ dans les fibres hydrogénées soulignant le rôle de l'hydrogène dans la photosensibilité des fibres optiques.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier D.L. Griscom pour les remarques faites sur ce travail lors de son séjour au sein de notre laboratoire.

Bibliographie

- [1] Hill K. O., Fujii Y., Johnson D. C. and Kawasaki B. S., Appl. Phys. Lett. **32** (1978) 647-649.
- [2] Neustruev V. B., J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 6901-6936.
- [3] Skuja L., J. Non-Cryst. Solids **239** (1998) 16-48.
- [4] Hosono H., Abe Y., Kinser D. L., Weeks R. A. and Kawazoe K. M. H., Phys. Rev. B **46** (1992) 11445-11451.
- [5] Skuja L., J. Non-Cryst. Solids **149** (1992) 77-95.
- [6] Fujimaki M., Watanabe T., Katoh T., Kasahara T., Miyazaki N., Ohki Y. and Nishikawa H., Phys. Rev. B **57** (1998) 3920-3926.
- [7] Tsai T. E., Griscom D. L. and Friebele E. J., Diffus. Defect Data **53-54** (1987) 469-476.
- [8] Anoikin E. V., Gur'yanov A. N., Gusovsky D. D., Mashinskii V. M., Miroshnichenko S. I., Neustruev V. B. and Tikhomirov V. A., Sov. Lightwave Commun. **1** (1991) 29-36.
- [9] Nagel S. R., MacChesney J. B. and Walker K. L., IEEE J. Quantum Electron. **18** (1982) 459-456.
- [10] Blankenship M. G. and Deneka C. W., IEEE J. Quantum Electron. **18** (1982) 1418-1424.
- [11] Awazu K., Kawazoe H. and Yamane M., J. Appl. Phys. **68** (1990) 2713-2718.
- [12] Nishii J., Fukumi K. and Yamanaka H., Phys. Rev. B **52** (1995) 1661-1665.
- [13] Friebele E. J. and Griscom D. L., in Defects in Glasses; Vol. 61, MRS Symposium Proceedings, edited by F. J. Galeener, D. L. Griscom, and M. J. Weber (Materials Research Society, Pittsburgh, 1986), pp. 319-331.
- [14] Neustruev V. B., Dianov E. M., Kim V. M., Mashinsky V. M., Romanov M. V., Guryanov A. N., Khopin V. F. and Tikhomirov V. A., Fiber Integr. Opt. **8** (1989) 143-156.
- [15] Anoikin E. V., Guryanov A. N., Gusovsky D. D., Dianov E. M., Mashinsky V. M., Miroshnichenko S. I., Neustruev V. B., Tikhomirov V. A. and Zverev Y. B., Nucl. Instr. and Meth. B **65** (1992) 392-396.
- [16] Fujimaki M., Kasahara T., Shimoto S., Miyazaki N., Tokuhiko S. I., Seol K. S. and Ohki Y., Phys. Rev. B **60** (1999) 4682-4687.
- [17] Tsai T. E., Williams G. M. and Friebele E. J., Optics Letters **22** (1997) 224-226.
- [18] Stone J., J. Lightwave Technol. **LT5** (1987) 712-733.

- [19] Cannizzo A., Agnello S., Boscaino R., Cannas M., Gelardi F. M., Grandi S. and Leone M., J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 2437-2443.
- [20] Primak W., Phys. Rev. **100** (1955) 1677-1689.
- [21] Palmer R. G., Stein D. L., Abrahams E. and Anderson P. W., Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 958-961.
- [22] Cannas M. and Messina F., J. Non-Cryst. Solids (in press).
- [23] Tsai T. E. and Griscom D. L., SPIE **1516** (1991) 14-28.
- [24] Bagrafasshvili V. N., Tsykina S. I., Chernov P. V., Rybaltovskii A. O. and Zavorotny Y. S., in Defects in SiO₂ and related dielectrics: Sciences and Technology; Vol. II, Kluwer Academic Press, edited by G. Pacchioni, L. N. Skuja, and D. L. Griscom (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000), pp. 499-514.
- [25] Poumellec B., Douay M., Krupa J. C., Garapon J. and Niay P., J. Non-Cryst. Solids **317** (2003) 319-334.
- [26] Weinberg Z. A., Rubloff G. W. and Bassous E., Phys. Rev. B **19** (1979) 3107-3117.
- [27] Ravindra N. M., Weeks R. A. and Kinser D. L., Phys. Rev. B **36** (1987) 6132-6134.