Diffusion Raman spontanée dans $(\text{P}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

A. Saïssy, J. Botineau, A. Azema, F. Gires

► To cite this version:

A. Saïssy, J. Botineau, A. Azema, F. Gires. Diffusion Raman spontanée dans $(\text{P}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Journal de Physique Lettres, 1979, 40 (14), pp.355-358. 10.1051/jphyslet:019790040014035500 . jpa-00231643

HAL Id: jpa-00231643

<https://hal.science/jpa-00231643>

Submitted on 1 Jan 1979

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 78.30 — 42.70C

Diffusion Raman spontanée dans $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$

A. Saissy, J. Botineau, A. Azema, et F. Gires

Laboratoire d'Electro-optique (*), Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France

(Reçu le 20 mars 1979, accepté le 31 mai 1979)

Résumé. — Les spectres de diffusion Raman spontanée des composés binaires $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$, obtenus par dépôt en phase vapeur, sont comparés à celui de la silice pure dans le domaine de 20 à 1 400 cm^{-1} . De nouvelles bandes caractéristiques apparaissent à 700, 1 140 et 1 330 cm^{-1} pour $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ et à 940 cm^{-1} pour $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ avec x petit. Les bandes à 700 et 1 330 cm^{-1} sont utilisées pour étudier le profil de la distribution de $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ dans une préforme de fibre optique.

Abstract. — The spontaneous Raman spectra of binary compounds $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ and $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$, prepared by a C.V.D. method, are compared to pure silica spectra in the range 20 to 1 400 cm^{-1} . New characteristic bands occur at 700 cm^{-1} , 1 140 cm^{-1} and 1 330 cm^{-1} for $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ and at 940 cm^{-1} for $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ with small x . The 700 cm^{-1} and 1 330 cm^{-1} bands are used to study the $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ distribution profile in rod preform of optical fibre.

1. Introduction. — L'élaboration de composés binaires de qualité du type $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ sous l'aspect de préforme pour fibre optique est actuellement possible grâce à la technologie de dépôts chimiques en phase vapeur. On dispose ainsi côte à côte chacun des deux composés préparés dans des conditions très voisines et sans aucune trace d'hygroscopie.

L'objet de la présente note est dans un premier temps l'étude comparative à l'aide de la diffusion Raman spontanée du spectre des vibrations de SiO_2 , $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ pour des faibles concentrations de phosphore et de bore. Dans un second temps nous utiliserons ces résultats pour faire une étude du profil radial de distribution de ces composés dans la préforme.

2. Conditions expérimentales. — Les échantillons étudiés se présentent sous l'aspect de préformes cylindriques de diamètre 8 mm, de longueur 15 cm préparés par dépôts chimiques en phase vapeur. Elles se composent d'une partie centrale de $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ d'indice de réfraction supérieur à la silice, d'une couronne en $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$ d'indice inférieur à la silice et d'un revêtement de

silice pure. Les figures 1, 2, 3 sont relatives à une préforme à gradient d'indice. Les concentrations atomiques en dopants ont été déterminées par analyse chimique des gaz de dépôt : 10 % de bore et 10 % de phosphore. Au niveau de la préforme ces concentrations seront légèrement différentes. Un laser à argon réglé à 5 145 Å peut exciter séparément chacune de ces trois zones à partir d'une section plane soigneusement polie de la préforme. L'émission Raman à 90°

Fig. 1. — Spectres Raman : 20 à 600 cm^{-1} . - - - - - SiO_2 ; — $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$; $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$.

[Raman spectra : 20 to 600 cm^{-1} . - - - - - SiO_2 ; — $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$; $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2)_{1-x}$.]

(*) Associé au C.N.R.S. n° 190.

Fig. 2. — Spectres Raman : 600 à 1 400 cm^{-1} (mêmes notations).[Raman spectra : 600 to 1 400 cm^{-1} (same notation).]

Fig. 3. — Spectres Raman réduits.

[Reduced Raman spectra.]

d'une portion de préforme délimitée par un masque est analysée par un spectromètre Ramanor Jobin-Yvon. Une chaîne de photocomptage suivie d'un enregistreur nous permet d'obtenir le spectre de diffusion pour un point donné de la préforme.

3. Résultats et discussions. — Les figures 1 et 2 représentent les spectres de diffusion Raman de SiO_2 , $(\text{P}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ pour des domaines spectraux respectifs de 20 à 650 cm^{-1} et de 650 à 1 400 cm^{-1} . Ces spectres ont été normalisés sur la valeur du maximum de la diffusion au voisinage de 450 cm^{-1} , ils correspondent à une polarisation verticale du faisceau excitateur par rapport au plan d'incidence.

3.1 DOMAINE DE 20 A 650 cm^{-1} . — Ce domaine spectral est dominé par la présence de deux bandes principales, l'une centrée à 50 cm^{-1} et l'autre au voisinage de 450 cm^{-1} . La précision de nos mesures

$\Delta\omega = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ne rend pas significatif le décalage de 435 à 450 cm^{-1} lorsqu'on passe de SiO_2 à $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Par contre on constate une diminution de la largeur de cette bande par décalage du front basse fréquence vers des fréquences plus élevées. La partie haute fréquence reste en place mais avec un écrasement des pics secondaires à 490 et 600 cm^{-1} . Pour le composé binaire $(\text{P}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ le maximum de diffusion se déplace de 25 cm^{-1} vers les basses fréquences, ce qui produit un élargissement de la bande et un écrasement moindre des pics à 490 et 600 cm^{-1} . Ces derniers ont pour origine la rupture de liaisons Si—O—Si [1, 2], ils sont relativement importants et étroits dans SiO_2 pur.

Pour la bande à 50 cm^{-1} nous observons une augmentation de la diffusion des deux composés par rapport à la silice pure. L'amplitude relative de ces bandes pour chacun des deux composés dépend de l'échantillon considéré. Dans l'hypothèse d'un processus du premier ordre l'intensité diffusée est donnée par l'expression

$$I(\omega) = \omega^{-1}(n(\omega) + 1) \sum_b C_b g_b(\omega)$$

où $n(\omega)$ est la distribution de Bose et $g_b(\omega)$ la densité d'états de la bande b, la figure 3 représente l'intensité réduite

$$I_R(\omega) = I(\omega)/(n(\omega) + 1)$$

normalisée à 450 cm^{-1} [3, 4] $I_R(\omega)$ présente un maximum vers 100 cm^{-1} beaucoup plus faible qu'à 450 cm^{-1} mais plus important pour les deux composés que pour la silice. D'autre part nous avons vérifié que contrairement à la bande à 450 cm^{-1} la bande à 50 cm^{-1} comporte une composante dépolarisée importante [5, 6].

3.2 DOMAINE DE 650 A 1 400 cm^{-1} . — Dans ce domaine pour chacun des trois corps la diffusion décroît en ω^{-1} avec apparition pour des fréquences caractéristiques de bandes plus étroites que dans le domaine précédent. Dans le composé $(\text{P}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ on note l'apparition de trois nouvelles bandes à 700 cm^{-1} , 1 140 cm^{-1} et 1 330 cm^{-1} . Si l'on se réfère aux études d'absorption infrarouge [7, 8] nous pouvons affecter la bande à 700 cm^{-1} à la vibration de flexion du motif O—P=O, la bande à 1 330 cm^{-1} à la vibration d'élongation de la double liaison P=O [9, 10] et la bande à 1 140 cm^{-1} à la vibration du motif P—O—Si. Sur des échantillons de dopages différents, figure 4, nous avons mesuré un rapport constant ($0,60 \pm 0,02$) pour l'intensité des bandes à 700 et 1 330 cm^{-1} , ce qui confirme bien l'hypothèse précédente.

Pour le composé $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ nous relevons l'apparition d'une bande à 930 cm^{-1} absente dans SiO_2 et B_2O_3 pur [11]. Cette bande a aussi le même comportement en absorption infrarouge, nous pensons qu'elle a son origine dans la vibration d'élongation

Fig. 4. — Spectres Raman : 600 à 1 400 cm^{-1} d'une préforme à plus grand pourcentage de P_2O_5 .

[Raman spectra : 600 to 1 400 cm^{-1} of a preform with a higher concentration of P_2O_5 .]

du motif B—O—Si [12]. La bande à 1 300 cm^{-1} n'a pas été retrouvée sur une autre préforme (Fig. 4) d'autre part cette bande existe aussi dans $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ nous ne pensons pas voir apporté la preuve de l'existence de cette bande dans la présente étude. D'une manière générale le spectre de ces corps présente des bandes larges pour les basses fréquences (20 à 600 cm^{-1}) et plus étroites pour les fréquences élevées (600 à 1 400 cm^{-1}). Ce comportement suggère que nous avons affaire à un *ordre* à petite échelle mais à un *désordre* à plus grande échelle [13]. Ceci peut expliquer que l'addition à la silice de P_2O_5 et B_2O_3 à faible concentration ait peu d'effet sur la partie basse fréquence du spectre de la silice. Par contre dans le domaine des hautes fréquences plus sensible à l'ordre local on voit apparaître des bandes caractéristiques des corps introduits dans la silice. Malgré la décroissance en ω^{-1} de la diffusion Raman ces bandes ont une force d'oscillateur assez grande pour être vue. Ainsi dans le composé $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ nous avons mis en évidence l'apparition d'une nouvelle bande à 1 140 cm^{-1} due à la vibration du motif P—O—Si, ce qui indique bien que nous avons affaire à un composé chimique. De même dans le système $(\text{B}_2\text{O}_3)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ la bande à 940 cm^{-1} due à la vibration du motif B—O—Si. Lors du processus de dépôts chimiques en phase vapeur c'est bien un composé résultant de la réaction de la silice et du dopant que nous obtenons.

Nous possédons donc là un moyen non destructif d'étude de la qualité structurale de préformes pour fibre optique à base de silice. Ce procédé a été utilisé pour étudier le profil de distribution de $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-$

$(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ à travers la section d'une préforme.

3.3 PROFILS DE DISTRIBUTION DE $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ET $(\text{B}_2\text{O}_3)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$. — Pour étudier ces profils nous déplaçons les préformes perpendiculairement au faisceau excitateur à l'aide d'une platine à mouvement micrométrique de translation automatisé. Le spectromètre est calé sur une fréquence caractéristique d'une bande du composé dont on désire connaître le profil de distribution. La figure 5 représente deux profils moyens de distribution du phosphore étudié à

Fig. 5. — Profil de la distribution de $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ dans la préforme correspondant à la figure 4.

[$(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ distribution profile in the preform corresponding to picture 4.]

partir des bandes à 700 et 1 330 cm^{-1} . La diffusion à 700 cm^{-1} est présente dans toutes les régions de la préforme ; un profil du phosphore étudié dans ces conditions doit être corrigé en amplitude, le profil ne résulte donc pas directement de l'expérience. Par contre un profil étudié à partir de la bande à 1 330 cm^{-1} nous donne une image directe du cœur de la préforme, en effet la gaine optique et le revêtement de silice ne présentent aucune diffusion à cette fréquence. Sur ce profil on distingue deux zones séparées par une discontinuité : ceci pourrait être dû à une modification des conditions de fabrication de la préforme (dopage différent en phosphore, changement de température, etc...). Des corrections géométriques et un étalonnage devraient augmenter la précision de ces mesures. Contrairement aux autres méthodes (microscopie électronique, interférométrie, ...) la diffusion Raman spontanée n'est pas destructive.

De la même manière en choisissant la bande à 940 cm^{-1} on pourrait étudier le profil de la distribution du bore dans la préforme.

4. Conclusions. — Nous avons utilisé la diffusion Raman spontanée pour l'étude comparative du spectre des vibrations de SiO_2 , $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et $(\text{B}_2\text{O}_3)_x-$

$(\text{SiO}_2)_{1-x}$ sous l'aspect de préforme pour fibre optique. Les bandes les plus caractéristiques de ces composés sont situées à $1\,330$ et $1\,140\text{ cm}^{-1}$ pour $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ et à 940 cm^{-1} pour $(\text{B}_2\text{O}_3)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$. En utilisant la bande à $1\,330\text{ cm}^{-1}$ nous avons étudié le profil radial de distribution de $(\text{P}_2\text{O}_5)_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$ dans une préforme. L'étude de ces profils en relation avec les conditions de fabrication des préformes, ainsi que leur lien avec les

profils de l'indice de réfraction [14] devraient être très riches en informations. La diffusion Raman spontanée peut donc être un outil précis, non destructif pour des études de caractérisation de matériaux pour les fibres optiques.

Remerciements. — Nous remercions M. Pocholle de la C.G.E. pour son aimable collaboration au cours de cette étude.

Bibliographie

- [1] BATES, J. B., HENDRICKS, R. W., SHAFFOR, L. B., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 163.
- [2] STOLEN, R. H., WALRAFEN, G. E., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2623.
- [3] SHUKER, R., GAMNON, R. W., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 222.
- [4] HASS, M., *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) 415.
- [5] WINTERLING, G., *Phys. Rev.* **12** (1975) 2432.
- [6] THEODORAKOPOULOS, N., JÄCKLE, J., *Phys. Rev.* **14** (1976) 2637.
- [7] WONG, J., *J. Non-Cryst. Solids* **20** (1976) 83.
- [8] IZANA, T., SHIBATA, N., TAXEDA, A., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 33.
- [9] SAÏSSY, A., AZEMA, A., BOTINEAU, J., GIRES, F., *J. Physique Lett.* **40** (1979) L-23.
- [10] GALEENER, F. L., MIKKELSEN Jr., J. C., GEILS, R. H., MOSBY, W. J., *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 34.
- [11] WALRAFEN, G. E., STONE, J., *Appl. Spectrosc.* **29** (1975) 337.
- [12] TENNEY, A. S., WONG, J., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5516.
- [13] BRODSKY, M. H., dans *Light Scattering in Solids*, Ed. M. Cardona (Springer) 1975, p. 231.
- [14] PRESBY, H. M., MARCUSE, D., *Appl. Opt.* **18** (1979) 671.

Commission paritaire N° 59.024