

# Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres optiques en silice. Application à la description de l'atténuation radio-induite

Franck Mady

# ► To cite this version:

Franck Mady. Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres optiques en silice. Application à la description de l'atténuation radio-induite. Optique / photonique. Université Côte d'Azur, 2020. tel-03533524

# HAL Id: tel-03533524 https://theses.hal.science/tel-03533524

Submitted on 18 Jan2022

**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. UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR École doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées

Mémoire

Présenté par Franck MADY pour obtenir l'

# Habilitation à Diriger les Recherches

De l'Université Côte d'Azur

Discipline : Physique

# Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres optiques en silice. Application à la description de l'atténuation radio-induite

Soutenue le 2 mars 2020, devant le Jury composé de :

<b>Philippe SMET</b> , Professeur Department of Solid State Sciences, Université de Gand, Belgique	Rapporteur
<b>Aziz BOUKENTER</b> , Professeur Laboratoire Hubert Curien, Université Jean Monnet, Saint-Étienne, France	Rapporteur
<b>Nadège OLLIER</b> , Chargée de Recherche CEA Laboratoire des Solides Irradiés, École Polytechnique, Palaiseau, France	Rapporteur
Bernard DUSSARDIER, Directeur de Recherche CNRS Institut de Physique de Nice, Université Côte d'Azur, Nice, France	Examinateur
Mourad BENABDESSELAM, Professeur Institut de Physique de Nice, Université Côte d'Azur, Nice, France	Examinateur

# TABLE DES MATIÈRES

I – Introduction : aperçu du déroulé de carrière	5
II – Recherche effectuée au LPES (2003-2008)	7
II-1 – Dosimétrie par conversion radio-électrique : modélisation du transport	7
II-1-1. Contexte	7
II-1-2. Mes travaux et résultats les plus marquants	8
II-1-3. Autres contributions	
II-2 - Dosimetrie par thermoluminescence, modelisation	12
II-2-2. Mes travaux et résultats les plus marquants	
II-2-3. Autres contributions	15
III – Recherche effectuée au LPMC puis à INPHYNI (2008 – présent)	17
III-1 – Problématique générale, volets « tenue aux rayonnements » et « dosimétrie »	
III-2 – Bénéfice de la TSL dans le traitement de cette problématique	20
III-2-1. Rappel du principe de la TSL	20
III-2-2. Bénéfice de l'application originale de la TSL à l'étude de la RIA et de la RIE	22
III-3 – Thématiques et projets du volet « tenue aux rayonnements »	24
III-3-1. Mécanismes radio- et photo-induits dans les fibres actives	24
III-3-2. Tenue dux ruyonnements des jibres rb et et pour les applications spatiales	20 29
III-4 – Thématiques et projets du volet « dosimétrie »	
III-5 – Présentation chronologique (et résumée) des thématiques et projets	
IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o	ntiques
IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> </ul>	optiques 37 37
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</li> </ul>	optiques 37 37 37
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</li></ul>	optiques 37 37 37 44
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li></ul>	ptiques 37 37 37 44 empérature
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li><i>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</i></li></ul>	pptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li><i>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</i></li> <li>IV-1-2. Extraction des distributions d'énergie d'activation thermique.</li> <li>IV-2. Modélisation de l'impact des paramètres externes : effets de débit de dose, de temps, de te et d'une pompe sur les états radio-induits</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</li> <li>IV-1-2. Extraction des distributions d'énergie d'activation thermique.</li> <li>IV-2. Modélisation de l'impact des paramètres externes : effets de débit de dose, de temps, de te et d'une pompe sur les états radio-induits</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li><i>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</i></li> <li>IV-1-2. Extraction des distributions d'énergie d'activation thermique.</li> <li>IV-2. Modélisation de l'impact des paramètres externes : effets de débit de dose, de temps, de te et d'une pompe sur les états radio-induits</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li><i>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</i></li> <li><i>IV-1-2. Extraction des distributions d'énergie d'activation thermique</i></li> <li>IV-2. Modélisation de l'impact des paramètres externes : effets de débit de dose, de temps, de te</li> <li>et d'une pompe sur les états radio-induits</li> <li><i>IV-2-1. Effets de débit de dose sur la génération d'états piégés</i></li> <li><i>IV-2-2. Effets de temps (d'irradiation ou post-irradiation)</i></li> <li><i>IV-2-3. Effets liés à la température d'irradiation</i></li> <li><i>IV-2-4. Effets de la pompe dans le cas de fibres actives</i></li> <li>IV-3. Modélisation de la RIA.</li> <li>IV-4. Résumé et conclusion</li> </ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA.</li> <li>IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL</li> <li><i>IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition</i></li> <li><i>IV-1-2. Extraction des distributions d'énergie d'activation thermique</i></li> <li>IV-2. Modélisation de l'impact des paramètres externes : effets de débit de dose, de temps, de te et d'une pompe sur les états radio-induits</li> <li><i>IV-2-1. Effets de débit de dose sur la génération d'états piégés</i></li> <li><i>IV-2-2. Effets de temps (d'irradiation ou post-irradiation)</i></li> <li><i>IV-2-3. Effets liés à la température d'irradiation</i></li> <li><i>IV-2-4. Effets de la pompe dans le cas de fibres actives</i></li> <li>IV-3. Modélisation de la RIA.</li> <li>IV-4. Résumé et conclusion</li> <li>V – Perspectives à court et moyen terme.</li> <li>VI – Liste des publications et communication depuis 2003</li> <li>VI-1. Revues Internationales à comité de lecture (RICL)</li> </ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li></ul>	ptiques 
<ul> <li>IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres o en silice. Application à la description de la RIA</li></ul>	ptiques 

## I – Introduction : aperçu du déroulé de carrière

**J'ai été nommé maître de conférences (en 63<sup>ème</sup> section du CNU) à l'Université Nice Sophia Antipolis (UNS) le 1<sup>er</sup> septembre 2003**. Conformément aux besoins ayant motivé le recrutement, j'ai été affecté au **département d'électronique** de la Faculté des Sciences et au **Laboratoire de Physique Electronique des Solides (LPES, EA 3254)**. Cette équipe d'accueil était dynamique mais de très petite taille (6 enseignants-chercheurs, 1 technicien, 1 secrétaire). Au gré des départs à la retraite non remplacés, le LPES ne comptait plus, fin 2007, que les 3 plus jeunes permanents : un professeur (M. Benabdesselam) et 2 maîtres de conférences, dont moi. Malgré la qualité et le dynamisme de la recherche produite au LPES (il y avait typiquement autant d'étudiants en thèse, de contrats, que de permanents), nous avons été contraints d'intégrer d'autres unités de recherche. Alors que mon collègue maître de conférences a obtenu une mutation à l'Université Montpellier II, M. Benabdesselam et moi avons intégré le **Laboratoire de Physique de la Matière Condensée** (LPMC, Université Nice Sophia Antipolis, CNRS UMR 7336) **le 1<sup>er</sup> janvier 2008**. Depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2017, le LPMC a fusionné avec l'Institut Non Linéaire de Nice (INLN) pour devenir l'Institut de Physique de Nice (INPHYNI, Université Côte d'Azur, CNRS, UMR 7010).

Ce bref historique permet de comprendre que mes activités de recherche se répartissent en 2 périodes distinctes, 2003-2008 et 2010-présent, séparées d'une période transitoire (approximativement 2008-2010) correspondant à une phase de conversion thématique.

- Période LPES, 2003-2008. La thématique de recherche principale du LPES était la dosimétrie des rayonnements ionisants, notamment par détecteurs solides fonctionnant sur le principe de phénomènes thermostimulés : luminescences stimulées thermiquement et optiquement (TSL et OSL, respectivement) et conductivité thermostimulée (CTS). Ces activités étaient nettement orientées vers les applications médicales (principalement pour la radiothérapie).
- 2008-2010. Au LPMC, mon collègue et moi avons intégré l'équipe « Fibres Optiques Actives » (désormais « Fibres Optiques et Applications » dans INPHYNI). Nous devions donc y proposer une activité centrée sur les fibres optiques, conformément aux conditions posées pour notre accueil. Cela impliquait pour nous un virage thématique important, bien qu'une grande liberté nous ait été laissée dans l'orientation de notre nouvelle activité. Après une étude des besoins et des sujets porteurs, nous avons identifié la tenue des fibres optiques aux radiations comme un axe de recherche en plein essor correspondant à une préoccupation majeure de grands secteurs industriels (lasers de puissance et amplificateurs fibrés pour l'industrie, le médical, l'aérospatial, capteurs à fibres optique pour le médical et le nucléaire). Initier cette activité nous permettait de mettre à profit notre expertise des radiations et de l'interaction rayonnement-matière, héritée du LPES, tout en la combinant avec les connaissances et savoir-faire du LPMC en optique guidée, photonique, mais aussi avec la capacité de ce laboratoire à concevoir, développer et fabriquer ses propres fibres optiques à la demande.

Le virage thématique s'est articulé autour de l'apprentissage de la physique propre aux fibres optiques, de leur technologie, d'une longue étude bibliographique et de la recherche d'un positionnement original. Ce positionnement a été défini pour optimiser la valeur ajoutée que nous pouvions apporter la communauté des « fibres en milieu radiatif » déjà constituée à l'international et bien sûr en France (équipes installées à l'Université de Saint Etienne, Laboratoire Hubert Curien, et à l'Université de Montpellier, Institut d'Electronique du Sud). Nous nous sommes pour cela appuyés sur une combinaison de compétences, de moyens de fabrication et de caractérisation de fibres inédite au sein d'un unique laboratoire, ainsi que sur des techniques originales de caractérisation des mécanismes gouvernant les phénomènes radio-induits dans le verre des fibres (exploitation de la thermoluminescence notamment).

Cette reconversion ne s'est pas déroulée dans les conditions optimales, puisqu'elle s'est pour moi réalisée parallèlement à une prise de responsabilité et à une augmentation nette de mes charges pédagogiques et administratives (prise de responsabilité progressive d'une Licence Professionnelle en apprentissage, en Dosimétrie et Radioprotection Médicales). J'estime que cette période transitoire s'est terminée en 2010. Cette année-là, après avoir cumulé suffisamment de résultats originaux et avoir publié un premier article (Opt. Lett. **35**, n°21, p 3541-3543, 2010), j'ai en effet été le porteur d'un premier projet ANR dans ma nouvelle thématique (projet PARADYSE en réponse à l'appel à projets « ANR Jeunes Chercheurs Jeunes Chercheuses » 2010).

• Période de maturité au LPMC puis INPHYNI, 2010-présent. Le projet PARADYSE n'a pas été sélectionné dans sa version de 2010, mais cet échec initial n'a pas remis en cause notre positionnement. Par la suite, notre travail a commencé à porter ses fruits. L'année 2011 a marqué ce démarrage. La projet PARADYSE a été profondément remanié pour devenir le projet PARADYSIO soumis à l'appel à projet ANR Jeune Chercheur 2011. Cette version a été sélectionnée et financée pour un budget de plus de 200 000 euros. Cette même année, j'ai également été le porteur du projet AirbusGroup HAPoLO. Il s'agit d'un projet complémentaire, d'ambition et de dotation budgétaire équivalentes à celles de PARDYSIO, dont nous avons également de 2 thèses. Depuis, d'autres orientations, collaborations et projets sont venus conforter la reconnaissance et l'implantation de la thématique « Fibres en Milieux Radiatifs » à l'INPHYNI.

Les parties qui suivent présentent de manière plus détaillée les axes ayant structuré la recherche menée dans les périodes 2003 – 2005 et 2010-présent ainsi que les résultats les plus importants qui s'y rapportent. L'exposé s'appuie essentiellement sur le résumé de mes principales publications et des résultats majeurs établis dans le cadre de projets de recherche.

Note sur la numérotation des références. Dans ce qui suit, et par souci de clarté, les références à mes travaux personnels sont séparées des références externes émanant d'autres auteurs de la littérature. La numérotation des références personnelles, dont certaines sont discutées en détail, est de la forme [PXX], [CIXX] ou [CNXX] et renvoie à la liste de mes publications et communications de la partie VI. Il s'agit d'une liste exhaustive (depuis 2003) et chronologique, ordonnée par type (publication en revue internationale, conférence internationale ou conférence nationale) et par année de publication. Toutes ne sont pas citées dans ce mémoire. La numérotation des références externes est quant à elle de la forme usuelle [XX] et renvoie à la liste des références de la partie VII où elle est comme à l'habitude numérotée dans l'ordre de citation dans le texte.

# II – Recherche effectuée au LPES (2003-2008)

Durant cette période, ma recherche s'est articulée autour de 2 modalités différentes mais complémentaires de la dosimétrie par l'état solide, suivant une **approche essentiellement théorique**.

- Un thème sur la dosimétrie par courants radio-induits (conduction de porteurs de charges excités par irradiation). Ma contribution « amont » a surtout consisté à **décrire différents modes de transport** pouvant limiter les courant radio-induits.
- Un thème sur la dosimétrie par luminescence stimulée thermiquement (TSL). Pour l'essentiel, il s'est ici agi de proposer des modèles analytiques ou de simulation permettant d'anticiper la réponse TSL d'un matériau en fonction de la dose et de la distribution de « pièges », notamment des niveaux profonds (états radio-induits de grandes énergies d'activation).

### II-1 – Dosimétrie par conversion radio-électrique : modélisation du transport

#### II-1-1. Contexte

La conversion est radio-électrique est un principe classique de métrologie des rayonnements. L'irradiation ionisante crée des paires électrons trous (dans les solides) ou électrons-ions (dans les milieux gazeux). Les paires qui échappent à la recombinaison sont séparées par un champ électrique et leur transport génère un courant de conduction qui, en régime permanent, est proportionnel au débit de dose. Ce principe est exploité dans les dosimètres temps-réel les plus couramment utilisés pour les contrôles qualités de radiothérapie (chambres d'ionisation et diodes semiconductrices). A l'exception d'un champ électrique (appliqué ou interne), ce processus ne requiert aucune stimulation ; il a notamment lieu en conditions isothermes.

Dans les matériaux « larges gaps » utilisés en dosimétrie à l'état solide, le transport des charges est largement affecté par la présence de « pièges » dus à la présence d'impuretés, de défauts ou bien d'un désordre structurel (amorphes en particulier). Les charges capturées par ces pièges ne sont plus « libres » : elles se trouvent dans des états fortement localisés et occupent des niveaux d'énergie plus ou moins profondément situés dans la bande interdite du matériau.

- Si les pièges sont en densité « faible », les charges piégées ne peuvent contribuer de nouveau à la conduction qu'au prix d'un *dépiégeage thermique*. Il s'agit d'une transition thermiquement activée les amenant depuis le niveau piège vers des états étendus (quasi-libres), thermalisés, de la bande la plus proche (bande de conduction ou de valence). Le temps de résidence sur les pièges est d'autant plus grand que la profondeur du piège, i.e. son énergie d'activation thermique, est importante. Le transport des charges libres est alors ponctué par une succession d'immobilisations de durées variables. On parle de **transport par piégeage multiple** (« multiple trapping transport » en anglais).
- Si les pièges sont en densité suffisamment importante, la distance entre les états piégés peut devenir du même ordre de grandeur que le rayon de localisation de ces états. Dans ces conditions, les charges piégées peuvent également « sauter » d'un état localisé à un autre par effet tunnel, sans nécessairement transiter par une bande d'états étendus. On parle alors de **transport par sauts** (« hopping transport » en anglais).

Ces deux types de transports, qui peuvent coexister, limitent considérablement la conduction et donc l'efficacité de la conversion radio-électrique. À l'échelle macroscopique la **mobilité apparente** des charges, qui intègre les effets d'un très grand nombre de piégeage et/ou de sauts, peut devenir thermiquement activée, présenter un déclin constant avec le temps (transport hors équilibre, dispersif), dépendre du champ électrique (abaissement de barrière énergétique de type Poole-Frenkel

pour les pièges à attraction coulombienne), ou présenter une activation thermique « anormale » (loi d'Arrhénius modifiée, incluant une température effective de la forme  $T_{\text{eff}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$ ).

#### II-1-2. Mes travaux et résultats les plus marquants

Mes travaux dans ce domaine sont bien illustrés par 2 publications importantes traitant séparément des transports par piégeages multiples [P29] et par sauts [P24] (articles produits en annexe). Réalisés en début de carrière, ils ont en partie bénéficié des connaissances et collaborations développés pendant ma thèse (1998-2002).

- [P29] F. Mady, J-M. Reboul, R. Renoud, « Formal analogy between multiple-trapping and polarization models. A physical picture for the Cole and Cole formula », J. Phys. D: Appl. Phys. 38, pp 2271-2275, (2005). <u>https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/13/028</u>
- [P24] F. Mady, R. Renoud and P. Iacconi « Mobility reduction and apparent activation energies produced by hopping transport in presence of coulombic defects », J. Phys.: Condens. Matter 19, 046219 (13 pp) (2007). https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/4/046219

#### **Publication** [P29]

Cet article propose une réécriture condensée des modèles de piégeage multiple dans le cas de pièges discrets – cas plutôt représentatif de milieux cristallins – et d'une distribution exponentielle de profondeurs de pièges – plutôt représentative d'une queue de bande dans un matériau désordonné. Cette réécriture s'applique aux situations où la recombinaison est négligeable, ce qui est généralement vérifié dès lors qu'un champ électrique sépare les charges de polarités opposées, où le remplissage des niveaux pièges reste faible (bien en deçà d'une saturation) et où la section efficace de capture est indépendante de la profondeur du piège.

Pour une collection de N pièges discrets, la mobilité apparente des charges soumises au piégeage multiple peut atteindre une valeur permanente dès lors qu'un temps bien supérieur au temps d'immobilisation moyen le plus long (sur le piège le plus profond) s'est écoulé. Cette mobilité apparente d'équilibre peut s'écrire :

$$\mu_{app} = \eta \mu_0 = \frac{\mu_0}{1 + \frac{N_T}{N_C} \sum_{k=1}^N \xi_k e^{\frac{E_k}{K_B T}}},$$
(1)

où  $\mu_0$  est la mobilité des charges libres thermalisées, décrite par exemple par le modèle classique de Drude. La quantité  $\eta$  mesure la fraction des charges libres (non piégées) ; c'est elle qui est calculée dans [P29].  $N_T$  est la densité totale de pièges,  $N_C$  est la densité équivalente d'états étendus dans la bande,  $\zeta_k$  est la proportion (en densité) des pièges de profondeur  $E_k$ .  $k_B$  est la constante de Boltzman et T la température absolue. A T = 20 °C, le temps de résidence des charges piégées dans des états moins profonds que  $5k_BT$  est typiquement inférieur à 15 ns. Les niveaux pièges les plus limitants du transport à l'échelle de temps de la mesure – beaucoup plus longue – ont donc une énergie d'activation supérieure à  $5k_BT$ . Cela implique que le second terme du dénominateur de l'équation précédente est en pratique très supérieur à 1. Dans le cas particulier d'un niveau unique E, la mobilité apparente prend alors la forme d'une loi d'Arrhenius classique :

$$\mu_{app} = \mu_0 \frac{N_C}{N_T} e^{-\frac{E}{k_B T}}.$$
(2)

Ces relations offrent un très bon aperçu de la façon dont la mobilité, et donc le facteur de conversion radio-électrique, dépendent de la température. Cette dépendance peut induire une variation de sensibilité des dosimètres radio-électriques dont l'impact est très important en pratique (différence

entre le facteur d'étalonnage établi à une température donnée et le facteur de conversion courantdébit de dose applicable à une mesure courante, effectuée à une température différente). En présence d'un piège très profond, il est possible que la mobilité d'équilibre ne puisse pas être atteinte à l'échelle de temps de la mesure. On estime par exemple qu'un état piégé situé à plus de 0.6 eV du bord d'une bande peut avoir un temps de résidence moyen supérieur à 2 s à T = 20 °C. Dans ce cas, la mobilité apparente demeure dans régime transitoire où elle décroit au cours du temps. Pour illustration, l'équation (18) de l'article [P29] fournit une expression exacte de la fraction libre transitoire  $\eta(t)$  dans le cas d'un niveau de piège unique.

L'autre situation considérée dans [P29] est celle d'une distribution exponentielle de niveaux, c'est à dire une densité d'états de pièges de la forme

$$g(E) = \frac{N_T}{E_C} e^{-\frac{E}{E_C}},\tag{3}$$

où *E* représente toujours la profondeur des pièges et  $E_c$  est une énergie caractéristique fixant l'étendue de la queue d'états localisés dans le gap. Les charges libres ont dans ce cas plus de chance d'être capturées sur des niveaux peu profonds ( $E < E_c$ ) que sur des niveaux profonds, bien moins nombreux, associés à la « queue » de la distribution ( $E > E_c$ ). Pour autant, les charges rapidement libérées des pièges peu profonds ont une probabilité croissante, au cours de leur transport par piégeage multiple, d'être immobilisées plus longuement sur un niveau profond (« condensation » progressive des porteurs dans les niveaux profonds). Cela se traduit par une augmentation continue du temps de résidence moyen au cours du temps qui empêche tout équilibre de s'instaurer. Au contraire, la mobilité apparente résultant de ce processus décroît continûment au cours du temps (on parle de transport dispersif). Nos calculs démontrent que, moyennant les hypothèses mentionnées plus haut, la mobilité apparente s'écrit alors :

$$\mu_{app}(t) = \eta(t)\mu_0 = \mu_0 \left\{ 1 - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma[1+k(1-\beta)]} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{k(1-\beta)} \right\}.$$
(4)

On reconnaît dans le second terme de l'accolade une fonction de Mittag-Leffler. Dans cette expression,  $\beta$  est le facteur de dispersion égal à  $k_{\rm B}T/E_{\rm c}$ . Il apparaît également un temps caractéristique  $\theta$  s'écrivant en fonction de la fréquence de dépiégeage maximale  $W_0 = \sigma_{\rm C} v_{\rm th} N_{\rm C}$  et de la fréquence de piégeage  $w_0 = \sigma_{\rm C} v_{\rm th} N_{\rm T}$  d'après

$$\theta = \left[\frac{w_0^{\beta}}{\omega_0 \Gamma(1+\beta) \Gamma(1-\beta)}\right]^{\frac{1}{1-\beta}}.$$
(5)

Les fréquences de piégeage et de dépiégeage sont déterminées par la section efficace de capture  $\sigma_{\rm C}$ , supposée commune à tous les niveaux pièges, et la vitesse thermique  $v_{\rm th}$  des porteurs dans la bande. L'allure du déclin de  $\mu_{\rm app}(t)$  est illustrée par la figure 1 de l'article. Pour les temps  $t >> \theta$ , on retrouve l'expression asymptotique de la mobilité apparente déjà bien connue pour un transport dispersif :

$$\mu_{app} = \frac{\mu_0}{\Gamma(\beta)} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{-(1-\beta)}.$$
(6)

Les modèles simplifiés de transport dispersif connus avant la publication [P29] ne conduisaient qu'à cette expression asymptotique, sans résoudre le cas des temps petits ( $t \le \theta$ ) traités dans (4) (voir par exemple [1]).

En réalisant ce travail sur le transport dispersif, je me suis aperçu que les calculs conduisaient à des équations formellement identiques à celles obtenues par K.S. Cole et R.H. Cole dans le développement de leur formule de polarisation diélectrique en 1942 [2]. Cette analogie frappante m'a permis d'établir une correspondance entre les grandeurs impliquées dans le piégeage multiple et dans

la polarisation, et par suite de proposer une interprétation physique de la formule de Cole-Cole. Pour rappel, cette dernière exprime la variation de la fonction diélectrique  $\varepsilon$  en fonction de la fréquence :

$$\varepsilon(i\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}}.$$
(7)

Cette formule, dans laquelle  $\varepsilon_s$  est la constante diélectrique statique et  $\varepsilon_{\infty}$  celle à haute fréquence, était jusqu'alors considérée comme le résultat d'une modification empirique de celle - plus simple - de Debye. La formule de Debye est obtenue pour  $\alpha = 0$  et, dans ce cas,  $\tau$  s'interprète simplement comme le temps moyen nécessaire à l'alignement des dipôles avec le champ polarisant dans le cadre d'une cinétique de premier ordre. L'introduction d'un exposant de « dispersion »  $(1 - \alpha)$ , compris entre 0 et 1, a simplement pour objectif de permettre un meilleur ajustement de la théorie aux données expérimentales. Ces dernières ne répondent en effet que rarement à la formule simple de Debye. Ainsi, la formule de Cole-Cole ne résulte pas de la formalisation mathématique d'un mécanisme physique spécifique supposé *a priori*. Elle ne précise ni l'origine physique de l'exposant de dispersion  $\alpha$ , ni la signification de  $\tau$  qui, pour  $\alpha \neq 0$ , ne s'apparente plus à un simple temps caractéristique d'alignement dipolaire. Dans la correspondance établie dans l'article [P29], les charges piégées sont assimilées aux dipôles alignés avec le champ électrique polarisant. Les charges libres sont quant à elles associées aux dipôles non encore alignés. Avec le recul, cette analogie semble naturelle puisque, comme le processus de piégeage pour une charge, l'alignement d'un dipôle conduit bien à une baisse de son énergie potentielle. Pour autant, ce parallèle n'apparaissait pas de manière évidente avant que la similitude des formalismes soit constatée. Pour poursuivre l'analogie, et contrairement à la situation admise dans le modèle de Debye, il suffit de considérer que les dipôles alignés peuvent se désaligner par activation thermique. Les dipôles ainsi « libérés » étant susceptibles de s'aligner de nouveau, ils sont sujets à processus d'alignements multiples tout au long de l'établissement de la polarisation diélectrique... Ce qu'a démontré l'article [P29], c'est que la distribution des énergies d'activation de « désalignement » conduisant à l'équation de Cole-Cole est une distribution exponentielle de la forme de l'équation (3). Dans ce cas, le paramètre de dispersion  $\alpha$  de Cole-Cole est égal au paramètre de dispersion  $\beta$  mis en évidence pour le transport par piégeages multiples, soit  $k_{\rm B}T/E_{\rm c}$ . Le temps caractéristique  $\tau$  apparaissant dans l'équation (7) s'apparente formellement au temps caractéristique  $\theta$  défini par l'équation (5), à condition de considérer que  $\omega_0$  est l'inverse du temps moyen d'alignement des dipôles (c'est à dire  $\omega_0 = 1/\tau_{\text{Debye}}$  où  $\tau_{\text{Debye}} = \tau$  dans le cas  $\alpha = 0$ ). Ce travail a donc permis de démontrer qu'au-delà d'une justification purement empirique, il existait bien une cadre physique simple d'interprétation de la formule de Cole-Cole.

#### **Publication** [P24]

Ce travail complémentaire traite du transport par sauts. La modélisation de ce type de transport présente un fort caractère stochastique, le choix de l'état d'arrivée d'un saut répondant d'une probabilité déterminée par son éloignement – en distance et en énergie – de l'état de départ. L'approche proposée ne repose donc plus sur une démarche analytique mais sur une simulation Monte Carlo utilisant un modèle probabiliste des plus rudimentaires (unidimensionnel). L'attention a en particulier été portée à l'effet de pièges coulombiens attractifs (défauts chargés capturant des porteurs de charge opposée par attraction coulombienne) sur la conduction par saut. L'objectif était de montrer l'impact de tels pièges sur la mobilité apparente dans le cas de sauts (*i*) entre états séparés de la même énergie  $\Delta$  (sauts entres premiers voisins essentiellement), comme pour les « petits polarons » dans un matériau ordonné, et (*ii*) entre états distribués selon une densité exponentielle similaire à celle de l'équation (3), représentative d'une queue de bande dans un matériau désordonné.

Notre étude a démontré que, dans la situation (*ii*), le transport par sauts dispersif présentait des caractéristiques macroscopiques très similaires à celles produites par les piégeages multiples sur une distribution exponentielle de niveaux. Il génère lui aussi un courant décroissant asymptotiquement en

 $t^{-(1-\alpha)}$ , où  $\alpha$  apparaît comme un paramètre de dispersion équivalent au paramètre  $\beta$  des équations (4)-(6). Les ajustements asymptotiques conduits sur les courants simulés indiquent que les valeurs de  $\alpha$  correspondent très bien à celles du rapport  $k_{\rm B}T/E_{\rm c}$ , en accord avec la définition formelle du paramètre de dispersion  $\beta$  introduit dans le cas d'un piégeage multiple ( $\beta = k_{\rm B}T/E_{\rm c}$ ).

Les mobilités apparentes obtenues dans les cas (i) et (ii) se présentent toutes deux sous forme d'une loi d'Arrhenius modifiée en fonction de l'intensité F du champ électrique responsable de la conduction :

$$\mu_{app}(F,T) = \mu_0 exp\left[-\frac{E_0 - \delta\sqrt{F}}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right].$$
(8)

Il y apparaît une température  $T_0$  finie, évaluée à quelques milliers de Kelvins, à laquelle la mobilité ne dépend pas de l'intensité F du champ ( $T_0$  est infinie dans une loi d'Arrhenius classique). Des mobilités apparentes « anormales » de cette forme ont bien été observées et expliquées au prix d'une théorie conséquente [3,4]. Nos simulations montrent que ce comportement peut aussi être reproduit à partir du modèle probabiliste le plus simple et donc que son origine est inhérente à la nature même de la conduction. Nos calculs ont en outre conduit à deux autres conclusions aussi originales qu'importantes :

- La plus marquante est que l'énergie d'activation E<sub>0</sub> qui apparaît à l'échelle macroscopique dans (8) ne correspond ni à l'énergie d'activation Δ des sauts individuels dans le cas (i), ni à l'énergie moyenne E<sub>c</sub> de la distribution exponentielle dans le cas (ii). Dans le cas simple du transport non dispersif, nous avons pu établir que cette énergie d'activation apparente obéissait à une loi de la forme E<sub>0</sub> = δ(Δ/eλ)<sup>1/2</sup>, où e est la charge élémentaire et λ la portée moyenne de sauts. Dans une conduction par sauts, l'énergie d'activation qui apparaît à l'échelle macroscopique ne révèle donc pas directement l'énergie d'activation d'un processus microscopique. Elle dépend également de l'éloignement des états (via λ), de la charge du défaut coulombien, des caractéristiques diélectriques du milieu et du champ (via δ, voir point suivant).
- Dans l'équation (8), l'énergie d'activation apparente est abaissée par l'action du champ électrique. Cet abaissement augmente comme F<sup>1/2</sup>, à l'instar de ce que prévoit la théorie classique de Poole-Frenkel pour l'émission d'une charge hors d'un piège coulombien. Nos calculs montrent toutefois que le coefficient de proportionnalité δ n'est pas égal au coefficient de Poole-Frenkel. Il l'excède d'un facteur qui dépend de F et de λ. On a ainsi affaire à un effet de « Poole-Frenkel modifié ».

#### II-1-3. Autres contributions

Mes travaux sur le transport des porteurs de charge dans les solides à large gap se sont également concentrés sur la modélisation des expériences dites de « déclin de potentiel ».

[P28] F. Mady, R. Renoud, J-P. Ganachaud, J. Bigarré, « Potential decay experiments for the characterization of electron transport. Modelling and discussion », Phys. Stat. Sol. (b) 242, pp 2089-2106 (2005). <u>https://doi.org/10.1002/pssb.200440067/</u>

Ce type d'expériences vise à caractériser les propriétés du transport électronique. Des électrons sont injectés à la surface d'un fin échantillon du matériau étudié, généralement par le faisceau d'un microscope électronique à balayage. La face opposée de l'échantillon étant liée à la masse, les électrons déposés dérivent sous l'effet de leur propre champ (il y a aussi rigoureusement un transport par diffusion habituellement négligé devant cet effet de conduction). Ils quittent ainsi la surface pour pénétrer en profondeur. Le potentiel de surface, très négatif juste après l'injection, augmente alors à mesure que les électrons s'éloignent de la surface. La cinétique de ce déclin de potentiel (en valeur absolue) renseigne en principe sur le transport des électrons. En pratique, il est cependant délicat d'en

déduire des paramètres opérationnels comme la mobilité. La difficulté tient dans le fait que le champ induisant la conduction, dû aux électrons eux-mêmes, n'est pas constant.

Le long article [P28] est un travail qui propose des modélisations analytiques et numériques de la technique et de son observable expérimentale dans des situations variées (mobilités apparentes dépendant du temps, limitées par piégeage multiple, dépendant du champ...). A partir des propriétés démontrées au long de ce passage en revue systématique, il propose des modalités de traitement des données expérimentales permettant de mettre en évidence les marqueurs spécifiques de chaque type de transport.

## II-2 – Dosimétrie par thermoluminescence, modélisation

#### II-2-1. Contexte

La métrologie des rayonnements par mesure d'une luminescence est une alternative de choix à la dosimétrie par conversion radio-électrique, libre de tout phénomène électrique (aucune polarisation). Elle consiste fondamentalement à mesurer la luminescence émise par un solide irradié et à corréler son intensité avec la dose ou le débit de dose reçu par ce matériau. Différentes modalités existent selon que la mesure est effectuée pendant ou après l'irradiation.

- La radioluminescence (RL) correspond à une fluorescence produite sous irradiation ionisante. Cette fluorescence est généralement visible, bien qu'elle puisse être émise depuis l'UV jusqu'au proche IR. Elle résulte des recombinaisons radiatives de paires électrons-trous générées par l'irradiation et reflète à ce titre une relaxation partielle du matériau pendant son exposition au rayonnement. Les paires échappant à cette recombinaison se piègent sur des niveaux profonds et sont stockées. Généralement, l'intensité de RL augmente linéairement avec le débit de dose, ce qui en fait une méthode puissante de débitmétrie (mesure du débit de dose) et, par intégration temporelle, de dosimétrie.
- La luminescence stimulée thermiquement (TSL), ou thermoluminescence, correspond à une luminescence émise plus ou moins longtemps après irradiation. Elle est stimulée par le chauffage du matériau au-delà de sa température d'irradiation. En pratique, on applique une augmentation linéaire de température au cours du temps (rampe), caractérisée par une vitesse de chauffe *q* constante. En fait, TSL et RL sont produites par les mêmes recombinaisons. Pendant la TSL, ce sont cependant les charges piégées sous irradiation qui sont thermiquement libérées et se recombinent. En cela, la TSL achève de relaxer les effets ionisants induits par l'irradiation. Intégrée sur toute la gamme de température couverte par le chauffage, l'intensité TSL est d'autant plus grande que la charge accumulée dans les pièges sous irradiation, et donc que la dose reçue par le matériau, est grande. Cela fournit une opportunité de mesure de la dose, faisant de la TSL une technique directe de dosimétrie.
- La luminescence stimulée optiquement (OSL) est analogue à la TSL. La seule différence provient du mode de stimulation : les charges ne sont pas libérées par effet thermique, mais en conditions isothermes par photo-ionisation des états piégés (transition optique d'un état localisé vers une bande). Le dosimètre OSL est pour cela soumis à une radiation lumineuse de faible énergie, généralement dans le proche IR ou le visible. Sous illumination constante, on obtient un signal décroissant au cours du temps dont l'intégrale peut aussi être reliée à la dose.

L'utilisation à des fins dosimétriques nécessite dans tous les cas une calibration préalable de la réponse en fonction de la dose ou du débit (une calibration par échantillon). La RL présente l'avantage d'être émise pendant l'irradiation, permettant ainsi une dosimétrie temps-réel. Sa mesure nécessite cependant de pouvoir mettre en œuvre un système de collection de la fluorescence à proximité du dispositif d'irradiation. Si cela est facilement réalisable en laboratoire, l'exercice demeure peu envisageable en conditions cliniques. En particulier, la RL émise par un solide peut difficilement être

utilisée à des fins de « dosimétrie in-vivo » (DIV), une dosimétrie effectuée à la peau du patient traité par radiothérapie lors de ses premières séances d'irradiation. La pratique de la DIV est pourtant un élément clé de la chaîne de contrôle qualité en radiothérapie. Elle permet de vérifier que la dose effectivement délivrée au patient est conforme à la dose prévue lors de la planification de son traitement. La dosimétrie par TSL (ou OSL) ne permet pas de mesure temps réel car la « lecture » de tels dosimètres ne peut être faite qu'a posteriori (après irradiation). De ce fait, elle n'est pas soumise aux difficultés de mise en œuvre posées par la RL. La TSL a ainsi été largement étudiée et utilisée pour la dosimétrie médicale de routine. Elle demeure la technique de référence, aux termes de la réglementation, pour la dosimétrie des faisceaux d'irradiation dans le cadre des contrôles externes auxquels est soumis tout service de radiothérapie en Europe [5].

La réponse TSL est en pratique affectée par plusieurs paramètres tels que la température d'irradiation, le temps s'écoulant entre l'irradiation et la lecture, ou l'exposition du matériau à la lumière pendant ce temps d'attente. Cette sensibilité est essentiellement due aux pièges « peu profonds » qui peuvent libérer thermiquement leurs charges dès la température d'irradiation ou être facilement photo-ionisés par l'éclairage artificiel du laboratoire. Cette perte de charge piégée en amont de la lecture TSL est préjudiciable puisqu'elle peut conduire à sous-estimer la dose absorbée par le matériau irradié. Pour la dosimétrie, on cherche donc à exploiter le signal TSL émis suite au dépiégeage d'états suffisamment profonds et stables à la température ambiante. Il n'en demeure pas moins que la présence d'état piégér superficiels et peu stables reste inévitable. Une charge libérée d'un niveau donné peut se re-piéger sur un des niveaux plus profonds au lieu de se recombiner, ce qui augmente la population de ce niveau profond tout en diminuant la réponse TSL associée au niveau en cours de dépeuplement. Il est donc important de comprendre et de décrire les mécanismes de redistribution des charges entre les pièges, que ce soit à température ambiante ou lors du chauffage accompagnant la lecture TSL. Cette redistribution détermine en particulier la façon dont la réponse TSL varie avec la dose. Dans beaucoup de cas, cette variation n'est pas linéaire.

#### II-2-2. Mes travaux et résultats les plus marquants

Deux publications sont représentatives des travaux effectués sur la modélisation de la TSL et de leur progression. L'une reposant sur des simulations numériques [P25], l'autre proposant un traitement formel (théorie analytique) [P21] :

- [P25] F. Mady, R. Bindi, P. Iacconi, F. Wrobel, « Influence of absorbed dose and deep traps on thermoluminescence response: a numerical simulation », Radiat. Prot. Dosim. 119, pp 37-40 (2006). <u>https://doi.org/10.1093/rpd/nci609/</u>
- [P21] F. Mady, D. Lapraz and P. Iacconi « Dimensionless study of the total response of thermally stimulated luminescence », Rad. Meas. 43, pp 180-184 (2008). https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.022/

Ces deux articles ont des objectifs assez similaires. Écrit deux ans après le premier, le second est toutefois beaucoup plus abouti. Il parvient à des conclusions bien plus générales, démontrant formellement des relations et des invariances que les simulations avaient permis de dégager partiellement tout en en précisant, de fait, leur périmètre de validité. Seul cet article [P21] est donc produit en annexe.

Le formalisme développé dans cet article est adimensionné : tous les paramètres physiques du modèle de TSL, comme le taux de génération de paires, les sections efficaces de piégeage et de recombinaison, les densités de charges dans les bandes et dans les pièges, ont été normalisés et écrits sous forme de rapports sans dimension. Cette stratégie simple est d'un grand secours. Elle permet d'écarter toute discussion sur les ordres de grandeurs pour concentrer l'analyse sur les compétitions

existant entre les processus en présence et sur les rapports de paramètres qui les formalisent. Par exemple, la compétition entre re-piégeage et recombinaison, qui s'applique aux charges libérées des pièges, est rationnalisée par la considération du rapport adimensionné entre les sections efficaces de capture et de recombinaison. En pratique, on a ainsi démontré facilement que la réponse TSL n'était ni déterminée par la valeur des sections efficaces de capture, ni par celle de la section efficace de recombinaison, mais bien par le rapport des deux. Prouver ce type d'invariance par le biais de la « boîte noire » d'une simulation numérique dimensionnée ne peut se faire qu'au terme d'un grand nombres de calculs réduisant la démonstration à un constat peu éclairé. Au contraire, les rapports qui déterminent la réponse TSL apparaissent de manière évidente dans la théorie analytique adimensionnée, pour peu que la normalisation utilisée soit judicieuse.

Les calculs présentés dans [P21] ont consisté à établir les expressions analytiques de la réponse TSL associée à chaque niveau piège d'une collection de M niveaux discrets au cours du chauffage et du vidage progressif de pièges de plus en plus profonds. La réponse  $R_p$  produite par la libération des charges depuis le  $p^{ième}$  piège ( $1 , dans l'ordre des profondeurs croissantes), a été calculée exactement en fonction des taux de remplissage initial des niveaux plus profonds que le <math>p^{ième}$ , de la densité des états de pièges (densités relatives  $\zeta_k$ ,  $k \ge p$ ) et des rapports  $\alpha_k$  entre les sections efficaces de piègeage (pour les pièges k > p) et la section efficace de recombinaison :

$$R_{p} = \varphi_{p}^{(p)} - \frac{1}{\xi_{p}} \sum_{k=p+1}^{M} \xi_{k} \left( 1 - \varphi_{k}^{(p)} \right) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\xi_{p} R_{p}}{\sum_{k=p}^{M} \xi_{k} \varphi_{k}^{(p)}} \right)^{\alpha_{k}} \right].$$
(9)

Dans cette expression,  $\varphi_k^{(p)}$  représente le taux de remplissage du  $k^{ième}$  niveau piège au début du « vidage » du  $p^{ième}$  piège, i.e. au début de la lecture de  $R_p$ . Au cours du vidage du  $p^{ième}$  niveau, tous les porteurs libérés ne se recombinent pas pour produire la réponse TSL  $R_p$ . Certains sont capturés sur des niveaux plus profonds ( $k \ge p + 1$ ), stables pendant la lecture de  $R_p$ , dont les taux de remplissage se trouvent augmentés. À la fin de la lecture de la réponse  $R_p$ , les taux de remplissage de ces niveaux  $p + 1 \le k \le M$  s'expriment d'après nos calculs en fonction de  $R_p$  selon :

$$\varphi_k^{(p+1)} = \varphi_k^{(p)} + \left(1 - \varphi_k^{(p)}\right) \left[ 1 - \left(1 - \frac{\xi_p R_p}{\sum_{m=p}^M \xi_m \varphi_m^{(p)}}\right)^{\alpha_k} \right].$$
(10)

Puisque ces taux de remplissage sont aussi ceux qui seront sondés par la lecture de la réponse  $R_{p+1}$ , ils sont notés  $\varphi_k^{(p+1)}$ . Des expressions simplifiées et explicites de  $R_p$ , tirées de l'équation (9), sont données dans l'article (équations (8) et (9) de [P21]) pour les cas limites ou le re-piégeage est beaucoup plus probable que la recombinaison et inversement.

Connaissant l'état de remplissage initial  $\varphi_k^{(1)}$  laissé par l'irradiation pour  $k \ge 1$ , il est possible de calculer la réponse TSL  $R_1$  d'après (9), puis le nouvel état de remplissage  $\varphi_k^{(2)}$  pour  $k \ge 2$  d'après (10), puis la réponse  $R_2$ ... On peut ainsi, par itérations, calculer l'ensemble des réponses TSL associées à chaque niveau piège. Cette approche a le mérite de montrer clairement l'effet de la présence de pièges plus profonds que le piège couramment « lu » sur les réponses TSL individuelles. Un exemple simple est discuté, pour lequel il est possible d'exprimer explicitement et directement la réponse  $R_p$  pour tout p compris entre 1 et M sans devoir suivre le processus itératif décrit plus haut. Il s'agit du cas où les sections efficaces de capture sont identiques pour tous les pièges et égales à la section efficace de recombinaison (soit  $\alpha_k = 1$  pour tout k). La réponse  $R_p$  s'exprime alors sous la forme

$$R_{p} = \frac{D^{2}}{\left(D + \xi_{D}^{(p-1)}\right) \left(D + \xi_{D}^{(p)}\right)},\tag{11}$$

où *D* est le paramètre de dose réduite, égal au rapport entre la densité totale de paires électrons-trous générées par l'irradiation et la densité totale de pièges (pour  $\alpha_k = 1$ ,  $D = \varphi_k^{(1)}$  quel que soit le débit de dose tant que  $D \ll 1$ ). Dans (11),  $\xi_D^{(p)}$  est la proportion des pièges plus profonds que le  $p^{ième}$  par rapport à la densité totale de pièges. A faible dose ( $D \ll \xi_D^{(p)}$  et  $\xi_D^{(p-1)}$ ), la réponse TSL associée au niveau p augmente quadratiquement avec de la dose s'il existe des pièges plus profonds que le  $p^{ième}$ . Sinon,  $\xi_D^{(p)} = 0$  et la réponse à basse dose ( $D \ll \xi_D^{(p-1)}$ ) est linéaire. Le cas des fortes doses ( $D \gg \xi_D^{(p)}$  et  $\xi_D^{(p-1)}$ ), où  $R_p$  devient indépendant de la dose, correspond à la saturation des pièges. Les variations linéaires et quadratiques sont toutes deux observées à faibles doses, selon les matériaux. À titre d'exemple, la figure 1 ci-dessous montre que la réponse TSL d'un diamant CVD varie quadratiquement avec la dose avant de tendre vers une saturation (données expérimentales issues de mesures réalisées au LPES). Cela suggère la présence de niveaux pièges plus profonds que ceux impliqués dans la réponse mesurée correspondant au pic principal de TSL.



Figure 1 : Variation de l'aire du pic TSL principal d'un diamant CVD avec la dose (ici exprimée en Kerma air) délivrée par rayons X (45 kV et 6 MV) et gammas (issus de la désintégration d'atomes <sup>60</sup>Co, 1.17 et 1.33 MeV). La dose absorbée dans le matériau est proportionnelle au « kerma air » reporté en abscisse.

#### II-2-3. Autres contributions

En complément des travaux personnels précédents, très « amonts » et théoriques, j'ai contribué à diverses études expérimentales menées en collaboration avec mes collègues du LPES. Ces contributions ont notamment porté sur la réponse TSL des diamants de synthèse réalisés par déposition chimique en phase vapeur (« Chemical Vapour Deposition » ou CVD) et sur l'examen des mécanismes TSL dans le sulfate de calcium (CaSO4) dopé samarium (Sm) ou co-dopé cériumsamarium (Ce,Sm). Concernant les propriétés TSL des diamants CVD, deux questions importantes ont été abordées : l'impact du débit de dose sur la réponse TSL en fonction de la dose [II-2-3] et les effets d'extinction thermique de la TSL à haute température (la probabilité de recombinaison non radiative augmente significativement à haute température, diminuant la réponse TSL dans ce domaine) [II-2-4]. Le sulfate de calcium a quant à lui soulevé un grand intérêt pour la dosimétrie par OSL, en particulier pour les applications en dosimétrie médicale. Par le biais de la TSL, dont les mécanismes sont similaires à ceux de l'OSL, le travail présenté dans [II-2-5] démontre un processus d'oxydo-réduction des ions Sm : réduction Sm<sup>3+</sup> → Sm<sup>2+</sup> par piégeage d'électrons lors de l'irradiation et oxydation  $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$  lors de la lecture TSL ou OSL par recombinaison de trous « dépiégés » sur les ions Sm<sup>2+</sup>. Ces recombinaisons reforment des ions Sm<sup>3+</sup> dans des états excités ; leur désexcitation radiative est à l'origine de l'émission TSL. Un bénéfice significatif du co-dopage Ce est démontré sur l'intensité d'émission des ions Sm<sup>3+</sup>, alors que l'émission des ions Ce<sup>3+</sup> ne contribue que très marginalement à la TSL. Cette dernière étude a notamment été effectuée dans le cadre du stage de Master 2 « Recherche » de Mme Gaëlle Angellier (Master de Physique Médicale, Université Paul Sabatier, Toulouse) que j'ai encadré. Mme Angellier est désormais docteur en physique médicale et physicienne médicale au Centre Antoine Lacassagne de Nice (en radiothérapie stéréotaxique et protonthérapie).

- [P26] F. Wrobel, M. Benabdesselam, P. Iacconi, F. Mady, «Kerma rate effects on TL response of CVD diamonds », Radiat. Prot. Dosim. 119, pp 115-118 (2006). https://doi.org/10.1093/rpd/nci585/
- [P20] M. Benabdesselam, A. Petitfils, F. Wrobel, J. E. Butler and F. Mady, « Thermal quenching investigation in chemical vapor deposition diamond by simultaneous detection of thermally stimulated luminescence and conductivity », J. Appl. Phys. 103, 114908 (2008). <u>https://doi.org/10.1063/1.2937243/</u>
- [P22] D. Lapraz, H. Prévost, G. Angellier, M. Benabdesselam, F. Mady and L. Dusseau, « *PL and TSL properties of CaSO4:Sm<sup>3+</sup> and CaSO4:Ce<sup>3+</sup>,Sm<sup>3+</sup>; Sm<sup>3+</sup> → Sm<sup>2+</sup> conversion and high temperature dosimetry »*, Phys. Stat. Sol. (a) 204, pp 4281-4287 (2007). https://doi.org/10.1002/pssa.200723155/

# III - Recherche effectuée au LPMC puis à INPHYNI (2008 - présent)

J'ai déjà indiqué dans l'introduction (partie I) que mon intégration au LPMC en janvier 2008 – désormais INPHYNI depuis 2017 – avait été l'occasion d'une conversion thématique vers le domaine des fibres optiques. Le comportement des fibres optiques soumises à des radiations ionisantes avait alors été identifié comme un axe des plus intéressants pour développer ma nouvelle activité de recherche. Il s'agissait d'une thématique d'actualité qui me permettait de mettre à profit l'expertise héritée du LPES et de la combiner avec les compétences « fibres » du LPMC pour proposer une approche originale du problème tout en limitant la largeur du fossé thématique à franchir. Le recul des presque 13 années de travail effectué dans ce domaine n'a fait que confirmer la pertinence du positionnement choisi et la valeur ajoutée offerte par cette combinaison. Des progrès significatifs ont en effet été accomplis dans la compréhension et la modélisation fine des phénomènes radio-induits dans les verres de silice. Ces avancées ont en grande partie été permises par l'exploitation originale de la TSL pour la caractérisation des défauts radio-induits dans les verres de silice (et non plus pour la dosimétrie), cette technique n'ayant auparavant jamais été utilisée dans ce contexte.

L'évolution la plus récente de mon activité, qui tend à se concentrer sur l'utilisation des fibres optiques pour la métrologie des rayonnements, me conduit à revenir aux applications de dosimétrie médicale. Il se trouve en effet que les dosimètres à fibres optiques présentent de très nombreux avantages par rapport aux dosimètres radio-électriques usuels (chambres d'ionisation, diodes) pour la métrologie des faisceaux utilisés dans les techniques de radiothérapie avancées.

Les parties qui suivent dans ce chapitre proposent :

- Une description du **contexte et de la problématique générale** de ma recherche mettant en avant deux volets complémentaires, l'un dédié à la tenue des fibres sous irradiations, l'autre portant sur la dosimétrie des rayonnements par fibres optiques (partie III-1).
- Une présentation générale de la TSL et son intérêt dans le traitement de ces problématiques (partie III-2).
- Une description rapide des principaux **projets** et **thématiques** pour lesquels j'ai été **investigateur principal/porteur ou auxquels j'ai contribué significativement comme collaborateur** dans le volet « tenue aux rayonnements » (partie III-3).
- Une description rapide des principaux **projets** et **thématiques** pour lesquels j'ai été **investigateur principal/porteur ou auxquels j'ai contribué significativement comme collaborateur** dans le volet « dosimétrie » (partie III-4).
- Une **présentation chronologique**, résumée sous forme de tableau, de ces thématiques et projets (partie III-5). Cette présentation synthétique se veut également un peu plus complète (elle mentionne quelques contributions plus modestes, non décrites dans les parties III-3 et III-4).

Ce chapitre III se veut synthétique car il a l'ambition de fournir une vision globale mais complète de mes activités de recherche depuis 2008. Il est complété par le chapitre IV qui propose quant à lui une présentation bien plus détaillée de mes apports les plus marquants (au travers des articles majeurs publiés depuis 2010 et de mes contributions aux projets en cours). Cet exposé complémentaire est à la fois non exhaustif et non chronologique. Il est le fruit d'une sélection de travaux organisée selon un fil conducteur thématique intitulé « *Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres optiques en silice. Application à la description de l'atténuation radio-induite »*. Ce titre du chapitre IV est aussi le titre de ce mémoire. Il s'agira alors de montrer comment la TSL, couplées aux mesures de RIA, permet de progresser dans la compréhension et la modélisation des mécanismes radio-induits et comment les modèles qu'elle inspire sont capables de rendre compte des effets de composition, de dose, de débit de dose, de temps, de température ainsi que les effets d'une pompe optique (une sous-partie sera consacrée à chacun de ces effets).

#### III-1 – Problématique générale, volets « tenue aux rayonnements » et « dosimétrie »

Le comportement des fibres optiques à base de silice sous rayonnements ionisants est une problématique de premier plan pour diverses applications spatiales, nucléaires ou médicales. Au-delà des progrès majeurs – et bien connus – auxquels elle a conduit dans le domaine des télécommunications, la technologie des fibres optiques permet aujourd'hui de concevoir des lasers de puissance fibrés, compacts et à fort rendement [6,7]. Elle offre par ailleurs de nombreuses perspectives dans la mise au point de nouveaux capteurs pour les mesures de température, de pression, de contraintes et de rayonnements (dosimètres fibrés) [8]. Le faible diamètre des fibres en silice (250 microns avec le revêtement, typiquement), leur caractère linéique, leur flexibilité, leur immunité aux perturbations électromagnétiques, font des capteurs fibrés des détecteurs robustes, facile à mettre en œuvre et peu invasifs. Surtout, ils sont en principe capables de fournir une *mesure distribuée*.

Les lasers à fibres sont d'un grand intérêt pour les applications spatiales qui nécessitent des sources de haute puissance compactes et efficaces pour les LIDAR embarqués ou les communications optiques entre satellites (Optical Inter Satellite Links, OISL). Ces sources intègrent des fibres optiques « actives » dopées terres-rare, communément erbium (Er), ytterbium (Yb) ou les deux. Les fibres dopées Er sont également utilisées dans les gyroscopes des satellites. Les capteurs fibrés utilisent quant à eux des fibres « passives » dopées germanium (Ge), aluminium (Al), phosphore (P), fluor (F)... Leur utilisation est notamment envisagée pour la surveillance à distance d'environnements sévères, comme ceux constitués par le site de stockage géologique profond des déchets nucléaires ultimes (projet « Cigéo » en Meuse-Haute Marne) ou les cellules de démantèlement des centrales nucléaires. Ces exemples correspondent à de projets d'actualité pilotés par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) [8]. En milieu spatial comme dans les environnements ANDRA, les fibres utilisées dans les amplificateurs ou les capteurs seront soumises à l'action d'une irradiation ionisante. Les effets d'une telle irradiation sur les verres de silice sont de 3 types [9] :

- L'atténuation radio-induite ou RIA (pour « Radiation-Induced Attenuation »). Lorsqu'elle est transférée au verre de la fibre, l'énergie du rayonnement est investie dans des processus d'ionisations qui libèrent des électrons et des trous. Ces porteurs « libres » se piègent par suite sur des défauts, des impuretés, ou se recombinent. Le piégeage des charges peut conduire à la formation de centres colorés responsables d'une absorption optique (depuis l'UV jusqu'au proche IR), appelée atténuation radio-induite ou RIA. Cette dégradation optique reste plus ou moins stable après l'irradiation, mais elle peut toujours être guérie. En effet, les centres colorés peuvent disparaître dès lors que les charges piégées qui les forment sont libérées, par stimulation thermique ou optique, ou bien lorsqu'ils sont recombinés par une charge libre de polarité opposée.
- L'émission radio-induite ou RIE (pour « Radiation-Induced Emision »). Deux phénomènes contribuent à la RIE. Le premier est *l'émission Cerenkov* qui se produit dès lors que des particules chargées sont mises en mouvement avec une vitesse supérieure à celle de la lumière dans le verre. S'agissant de la silice, cette émission n'apparait que pour des énergies de photons ou d'électrons supérieures à ~200 keV. Ce seuil est repoussé à environ 340 MeV pour des protons. Le second phénomène est consécutif aux recombinaisons des charges libres avec des états piégés. Une partie de ces recombinaisons est en effet radiative, même dans la silice non dopée, ce qui conduit à une émission caractéristique des centres de recombinaison luminescents. Sous irradiation, cette émission correspond à la *radioluminescence* (RL, déjà introduite dans la partie II-2). Son déclin post-irradiation s'apparente plutôt à de la phosphorescence. En principe, la TSL et l'OSL constituent aussi des formes de RIE. Ces dernières sont toutefois particulières dans la mesure où elles ne sont pas spontanées, mais déclenchées par une stimulation appliquée plus ou moins longtemps après l'irradiation.

Le changement d'indice de réfraction radio-induit, ou RIRIC (pour « Radiation-Induced Refractive Index Change »). Comme la RIA, cet effet peut être lié aux effets d'ionisation, et plus précisément à la formation des centres colorés qui induit une modification de la polarisabilité du milieu [10,11]. Cette dernière se traduit par une légère augmentation d'indice qui reste très faible sous rayons X (< 10<sup>-4</sup>), même pour des doses supérieures à 10 kGy [11]. Le RIRIC résulte plus significativement d'une densification (compaction) du verre qui n'apparaît que suite à l'exposition à de fortes fluences de neutrons (> 10<sup>19</sup> n cm<sup>-2</sup>); cette densification n'excède pas 3 à 4% dans la silice [11,12].

En pratique, **mes travaux se sont essentiellement focalisés sur la RIA**, qui constitue de loin l'effet le plus critique pour la performance des systèmes fibrés, et dans une mesure plus limitée **sur la RIE** (RL notamment, pour la dosimétrie). Les mécanismes de RIA et RL sont en fait liés puisque nous verrons qu'ils s'intègrent dans un même schéma d'interprétation fondé sur l'excitation de paires électrons-trous, leur piégeage, leur dépiégeage et leur recombinaison. Aussi, la modélisation physique de l'un de ces phénomènes inclut nécessairement celle de l'autre.

D'un côté, la RIA et la RIE sont clairement préjudiciables pour la performance des amplificateurs fibrés et des capteurs de température ou de pression fibrés opérés en environnements radiatifs. Alors que la RIA conduit à une perte de gain et/ou de signal, la RIE introduit une lumière parasite dans la fibre, susceptible de dégrader le rapport signal sur bruit. L'objectif est alors de travailler à la réduction de ces effets pour produire des fibres résistantes aux radiations. À défaut de pouvoir s'affranchir complètement de la RIA et de la RIE, l'enjeu est de permettre un maintien des performances du système fibré dans une gamme de spécifications tolérable. C'est le volet « tenue aux rayonnements ». La RIA et la RIE, dont le niveau augmente avec le débit de dose (RL) ou la dose ionisante absorbée par la fibre (RIA, TSL, OSL), peuvent d'un autre côté être mises à profit à des fins de détection et de métrologie du débit ou de la dose. C'est le volet « dosimétrie ». Notons que le RIRIC pourrait aussi être exploité pour la réalisation d'une dosimétrie distribuée. Par rapport à une fibre non irradiée, Il introduit en effet un décalage spectral du signal Rayleigh retro-diffusé qui peut être résolu spatialement le long de la fibre d'après la technique OFDR (« Optical Frequency Domain Reflectometry ») [13]. Ce type de métrologie distribuée semble extrêmement prometteur, en particulier concernant les contrôles en radiothérapie pour lesquels il offre a priori une résolution spatiale suffisante (submillimétrique).

Les volets « tenue aux rayonnements » et « dosimétrie » sont deux aspects complémentaires d'une même problématique, celle des effets radio-induits dans les fibres optiques, dont les mécanismes doivent être compris et maîtrisés pour être *limités* ou au contraire *exacerbés*. Ces effets dépendent fortement de nombreux paramètres intrinsèques et extrinsèques qui varient selon l'application visée :

- La composition de la fibre (notamment, fibre passive ou active, co-dopants),
- La dose ionisante totale absorbée par la fibre,
- Le débit de dose,
- La température (pendant et après irradiation),
- Le temps d'irradiation,
- Le temps écoulé après irradiation (en conditions isothermes ou non),
- La lumière guidée dans la fibre (pompe et/ou signal, puissance, énergie des photons...).

L'impact de l'un ou l'autre de ces paramètres sur la RIA ou la RIE dépend toujours de la valeur des autres. Il est par conséquent peu pertinent de traiter ces dépendances individuellement. Il est au contraire nécessaire de travailler à une compréhension fondamentale des processus physiques en jeu qui permette de rendre compte globalement de l'influence de tous ces facteurs. C'est ce que permet le recours à la TSL et à sa modélisation.

#### III-2 – Bénéfice de la TSL dans le traitement de cette problématique

#### III-2-1. Rappel du principe de la TSL

Le principe de la TSL est résumé sur la figure 2 (illustration dans le cas d'une distribution d'électrons piégés). Les états radio-induits correspondent aux états formés par piégeage des électrons et des trous excités par l'irradiation. Les états les moins profonds, représentés dans cet exemple par les deux premiers niveaux d'électrons, sont instables thermiquement et statistiquement « vides » au terme de l'irradiation. La lecture TSL consiste à stimuler thermiquement, par application d'une rampe de température caractérisée par sa vitesse de chauffe q (en °C s<sup>-1</sup>), le dépeuplement des niveaux plus profonds. La fréquence de libération thermique d'une charge depuis un état de profondeur E, notée W(E), obéit en pratique à une loi de Boltzman. Le « facteur de fréquence », i.e. le facteur préexponentiel dans W(E), est en particulier proportionnel à la section efficace de capture sur ce niveau. Suite à leur libération thermique, les électrons (resp. les trous) peuvent se re-piéger, notamment sur des niveaux encore stables. Ce re-piégeage conduit à une « condensation » progressive des porteurs dans des niveaux de plus en plus profonds. Ils peuvent également se recombiner avec des trous piégés (resp. électrons piégés) constituant les centres de recombinaison thermiquement stables.



Figure 2 : Résumé schématique du principe de la TSL, ici illustré pour une distribution d'électrons piégés. La profondeur *E* des états piégés correspond à l'énergie qui les sépare de la bande de conduction.

Si ces centres sont luminescents, la recombinaison est radiative : les centres précurseurs des états de trous piégés (resp. électrons piégés) sont reformés dans un état excité et leur désexcitation est à l'origine de l'émission thermostimulée (TSL). Ce processus radiatif est en concurrence avec une voie de relaxation non radiative, thermiquement activée au-dessus d'une barrière de potentiel W que l'on peut représenter simplement sur un schéma de configuration (figure 2, encadré rouge). Il en résulte que le rendement de luminescence  $\eta(T)$  décroit avec la température ; c'est le phénomène d'extinction thermique de la TSL. L'expression de  $\eta(T)$  proposé sur la figure 2 est conforme à la théorie de Mott Seitz [14].

Les courbes de TSL, ou thermogrammes, représentent l'intensité de TSL mesurée à l'aide d'un tube photo-multiplicateur en fonction de la température. Elles se présentent comme une succession de « pics » plus ou moins larges et plus ou moins bien résolus. En principe, chaque niveau E d'états piégés produit un pic TSL. Le front montant du pic s'explique par l'augmentation exponentielle de la fréquence de dépiégeage : le nombre de porteurs libérés et donc le nombre de recombinaisons par unité de temps augmentent alors avec la température. Ce dépiégeage tend à dépleter le niveau E qui finit par s'épuiser à mesure que la température continue d'augmenter. La luminescence s'éteint alors, faute de charges à recombiner. Le front descendant du pic TSL s'amorce dès que l'effet de vidage prend le pas sur l'augmentation de la fréquence de libération. A l'intersection de ces deux comportements asymptotiques, le pic TSL passe par un maximum. Le pic TSL associé à un niveau de piège *E* apparaît logiquement à une température  $T_m$  d'autant plus élevée que le niveau est profond (*E* grand). En principe, la répartition des pics TSL le long de l'axe des températures reflète donc la distribution des profondeurs des états piégés dans le gap. Si une distribution de pics TSL assez bien résolus peut être obtenue pour des échantillons cristallins, où les niveaux d'états piégés sont suffisamment distants les uns des autres, il n'en va pas de même pour les matériaux désordonnés comme les verres. Dans ce cas, une distribution quasi-continue d'états piégés produit une multitude de pics TSL qui se chevauchent. Le thermogramme qui en résulte est peu résolu, constitué de « bandes » TSL larges dont l'exploitation à des fins de caractérisation se révèle bien plus délicate que dans le cas des cristaux. La figure montre à titre d'illustration des thermogrammes mesurés au laboratoire, après exposition aux rayons X d'un échantillon d'alumine monocristalline « réduite » utilisée pour la dosimétrie TSL (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, Figure 3(a)) et d'un échantillon de préforme de fibre optique en silice co-dopé Al et P (Figure 3(b)).



Figure 3 : Thermogrammes normalisés : (a) d'un échantillon d'alumine réduite monocristalline, utilisée en dosimétrie médicale. On distingue 3 pics bien isolés notés B', C' et D'. D' est le seul pic stable à température ambiante, c'est donc le pic de référence dont l'aire est utilisée pour la mesure de dose (c'est le pic « dosimétrique ») ; (b) d'un échantillon de préforme de fibre optique en silice co-dopée aluminium et phosphore (préforme INPHYNI F40).

Au lieu d'être intégrée sur toute la gamme de sensibilité d'un tube photo-multiplicateur (généralement maximale dans le visible), la TSL peut être mesurée par un spectromètre optique qui en révèle le spectre de l'UV au proche IR. Alors que les thermogrammes caractérisent la distribution des niveaux d'états piégés dans le gap, la résolution spectrale de la TSL permet d'identifier les centres reformés par les recombinaisons radiatives, grâce à leur émission caractéristique. En cela, la technique apporte une information complémentaire de première importance sur les mécanismes radio-induits. Cet apport est illustré par la figure 4 qui présente les cartes TSL, résolues en température et en énergie d'émission, d'un échantillon de préforme de fibre alumino-silicate dopé Er irradié aux rayons X (préforme fabriquée au laboratoire). Deux types d'émission sont identifiées et séparées sur ces cartes, l'une principalement liée à la luminescence de lacunes d'oxygène de type AlODC (Al-related Oxygen Deficient Center) autour de 2,9 eV (à gauche) [P1], l'autre due aux transitions visibles des ions Er<sup>3+</sup> (à droite) [P11]. Cela démontre que des lacunes AlODC et des ions Er<sup>3+</sup> sont reformés pendant la guérison thermique qui accompagne la lecture de la TSL, et donc que l'irradiation avait conduit à la disparition d'une partie de ces centres (sous irradiation : électrons piégés sur ions Er<sup>3+</sup>, formant des ions Er<sup>2+</sup>, et sur AlODC formant des centres colorés de type AlE' absorbant autour de 4,1 eV). Les espèces originales (AlODC et Er<sup>3+</sup>) sont toutes deux reformées par recombinaison de trous thermiquement libérés avec les électrons piégés dans les états AlE' et Er<sup>2+</sup>. La figure indique cependant que les trous recombinant les ions  $Er^{2+}$  sont plutôt libérés à des températures supérieures que ceux qui recombinent les centres AlE', et donc qu'ils sont préférentiellement associés à des états piégés plus profonds.



**Figure 4** : Cartes de TSL d'un échantillon de préforme de fibre optique aluminosilicate dopé erbium (AS:Er, préforme INPHYNI K20). La partie gauche isole la contribution due à l'émission des centres AlODC ; la partie droite celle liée à l'émission visible des ions Er<sup>3+</sup>.

#### III-2-2. Bénéfice de l'application originale de la TSL à l'étude de la RIA et de la RIE

Le lien entre TSL d'un côté et RIA ou RIE de l'autre apparaît très naturellement dès lors que les centres colorés responsables de la RIA sont formés par piégeage des charges libres sur des défauts précurseurs (le dépiégeage est donc à l'origine du « blanchiment » de la RIA) et que la RIE, au travers de la RL, est consécutive aux recombinaisons radiatives qui sont justement à l'origine de la TSL. Plus précisément, le bénéfice de la TSL dans l'étude de la RIA et de la RIE répond de deux avantages décisifs : l'un sur le plan expérimental, l'autre sur le plan de la modélisation.

- Au cours de mes travaux, la TSL s'est révélée être une approche expérimentale de choix pour l'étude des mécanismes radio-induits. Elle n'est ici plus utilisée comme une technique de dosimétrie, mais comme une technique de caractérisation des états radio-induits et de leur mécanisme de « guérison ». Tout d'abord, elle permet l'extraction de la distribution des énergies d'activation thermiques de ces états, une donnée de première importance qui détermine leur stabilité thermique, optique et temporelle. La corrélation des mesures TSL aux mesures d'atténuation radio-induite (RIA) permet par suite d'établir une correspondance entre les états piégés sondés par la TSL (caractérisés en énergie d'activation et donc en stabilité) et les centres colorés radio-induits responsables de la RIA. L'analyse spectrale de la TSL conduit par ailleurs à l'identification des centres reformés lors des recombinaisons thermo-stimulées, ce qui révèle directement les mécanismes de RL et de guérison thermique desquels il est facile de déduire les processus induits par les effets d'ionisation.
- Les mécanismes gouvernant la dégradation optique des fibres en silice (RIA) et sa guérison s'apparentent très bien aux mécanismes de TSL : peuplement des états « piégés » sous irradiation (centres colorés de la RIA), dépiégeage activé thermiquement (ou optiquement) et recombinaisons pour la guérison. Ainsi, la modélisation de la RIA et de la RL s'intègre directement dans les modèles de TSL qui présentent l'avantage de reposer sur la description de mécanismes connus, formalisés sous une forme mathématique « simple » (jeu de plus de 60 équations différentielles non linéaires couplées). Ces modèles physiques permettent de restituer les effets de débits de dose, de dose (temps d'irradiation), et de température de manière « naturelle », i.e. sans introduire aucune cinétique ou dépendance empiriques *a priori*. Au contraire, les cinétiques de dégradation

et de guérison, les dépendances en température, etc... sont produites par ces modèles, ces prédictions rendant généralement compte des observations. Cette capacité prédictive est cruciale pour anticiper de manière fiable le comportement des fibres dans des conditions sévères non réalisables en laboratoire (capacité d'extrapolation).

Contrairement aux travaux conduits en dosimétrie au LPES entre 2003 et 2008, essentiellement théoriques, la recherche que je développe sur les fibres en silice sous rayonnements **s'articule donc de manière équilibrée entre activités expérimentales et « théoriques » (modélisation)**. Les techniques expérimentales sont appliquées soit directement sur fibres optiques, soit sur des échantillons de préformes de fibres (tranches minces polies), comme le résume le tableau 1 cidessous. Les tests menés sur préformes sont incontournables pour l'étude fondamentale des phénomènes radio-induits. Ils permettent en particulier de mesurer la RIA sur une gamme spectrale très étendue, de l'UV (200 nm) au proche IR (2000 nm). Dans les applications standards, seule la RIA affectant le domaine du proche IR semble critique pour discuter de la tenue des fibres aux radiations. Cependant, la compréhension globale des mécanismes exige de pouvoir identifier et suivre l'ensemble des centres colorés radio-induits, qu'ils absorbent dans l'UV, le visible ou le proche IR. Il est par ailleurs admis que les mécanismes opérant dans les préformes sont identiques à ceux qui prévalent dans les fibres [15].

	Tranches de préformes	Fibres
TSL	Cas standard	Exceptionnellement
	Echantillons chauffés entre 19 et 600 °C à des vitesses variant entre 0,5 à 3 °C s <sup>-1</sup> .	Nécessite le retrait de la gaine polymère et un « broyage » préalable.
RIA	Mesures RIA résolues spectralement (200 – 2000 nm) dans le cœur de la préforme. Possibilité de suivi de la RIA tout au long de la lecture TSL (protocole de guérison thermique)	<i>Mesures « en ligne » de la RIA à 980 nm</i> , essentiellement utilisées pour les fibres dopées Yb et Er (échantillons courts).

Tableau 1 : Aperçu du type d'échantillons utilisés pour les mesures de TSL et RIA

#### III-3 - Thématiques et projets du volet « tenue aux rayonnements »

Historiquement, ce volet est le premier que j'ai exploré lors de l'évolution thématique de ma recherche vers les fibres optiques irradiées. C'est donc lui qui inclut toutes les études fondamentales visant à comprendre et décrire les mécanismes de RIA et de RIE (en fonction de la composition notamment), bien que cette connaissance soit tout aussi utile au volet « dosimétrie ». Les problématiques traitées ont concerné :

- Les **fibres optiques actives**, dopées terres-rares (Er et Yb principalement, mais aussi Tm) ou, plus marginalement, dopées bismuth. L'étude des fibres dopées Yb et Er a surtout été orientée vers les applications spatiales où elles peuvent être intégrées dans les gyroscopes et les sources lasers fibrées embarqués (OISL, LIDAR).
- Les **fibres optiques passives**, dopées Ge, P, Al, F... que peuvent utiliser les détecteurs fibrés (température, déformation, rayonnement) destinés à être déployés en milieu sévère, en particulier dans les applications nucléaires.

#### III-3-1. Mécanismes radio- et photo-induits dans les fibres actives

#### Photo-noircissement des fibres dopées ytterbium

J'ai été **investigateur principal** sur ce thème. Il s'agit du premier sujet d'étude qui a accompagné mon virage thématique à partir de 2008. Il a été le contexte du premier stage recherche de M2 de Yasmine MEBROUK (Master télécommunications, Systèmes, Microélectronique, Université de Nice) que j'ai encadré.

Le photo-noircissement correspond au développement d'une atténuation induite par la pompe injectée dans la fibre pour permettre l'amplification du signal optique. Il affecte fortement les fibres dopées Yb pompées à 980 nm. Même si la pompe ne constitue pas à proprement parler un rayonnement ionisant, l'objectif était de comparer, grâce à l'utilisation de la TSL, les processus et défauts radio-induits aux processus et défauts photo-induits. Nous avons conclu à une certaine similarité des mécanismes, les états électroniques créés étant partiellement identiques. Ainsi, par un phénomène coopératif que les recherches postérieures ont pu décrire plus en détails, l'énergie de plusieurs (4 ou 5) photons pompe peut se combiner pour produire des photons UV virtuels capables de déclencher des réactions d'ionisations. Ces photons UV étant bien moins énergétiques que ceux de rayonnements externes (X, gammas...), la pompe ne produit sélectivement – par transitions intra-gap – qu'une partie des défauts que peut générer une irradiation ionisante. Il n'en demeure pas moins que l'existence de tels états « partagés » par les deux types de dégradation optique implique une possible compétition entre le développement du photo-noircissement et celui de la RIA. Ce résultat préliminaire est très important ; il a motivé les propositions ANR-JC PARADYSE (non sélectionné, 2010) et sa version largement remaniée PARADYSIO (financée en 2011, voir ci-dessous).

#### *Références personnelles se rapportant à ce thème (cf. partie VI) :* RICL : **[P19]**

Conférences Internationales : **[CI27, CI29, CI30, CI32, CI34, CI35]** Conférences Nationales : **[CN22, CN23, CN24, CN25, CN26]** 

#### Photo-noircissement des fibres dopées thulium

J'ai apporté une contribution significative à ce travail.

Les transitions optiques des ions thulium (Tm<sup>3+</sup>), entre 450 et 1900 nm, permettent d'utiliser des amplificateurs fibrés dopés thulium (Tm) pour la conception de lasers fonctionnant à des longueurs

d'onde inférieures au micron (800 nm typiquement). Pour ces émissions de basse longueur d'onde, une pompe voisine de 1 micron est utilisée, le peuplement des niveaux d'intérêt utilisant une absorption séquentielle de plusieurs photons de pompe (« upconversion »). Malheureusement, le développement d'amplificateurs fibrés en silice opérant dans la région 450-900 nm est largement limité par l'apparition rapide d'un fort photo-noircissement lorsque la fibre est pompée. L'objet de cette étude était de comprendre les mécanismes de ce photo-noircissement et de proposer des voies de « durcissement » contre ce phénomène, notamment par co-dopage. J'ai participé à ce travail au titre de ma bonne connaissance des mécanismes de noircissement et de dégradation dans les fibres Yb et Er. Un mécanisme de photo-noircissement a été proposé, qui implique la formation d'ions Tm<sup>2+</sup> par capture électronique sur des ions Tm<sup>3+</sup>. Les électrons capturés sont préalablement excités par un photon ionisant UV, émis lors la désexcitation radiative d'un niveau supérieur des ions Tm<sup>3+</sup> peuplé grâce à l'absorption de 5 photons pompe (ce peuplement implique au moins un transfert d'énergie entre ions Tm<sup>3+</sup>). Cette excitation électronique, dont le mécanisme semble un peu différent de celui proposé pour le photo-noircissement des fibres Yb, laisse nécessairement derrière elle un centre à trou piégé qui forme un centre coloré contribuant au noircissement. Il est à noter que la réduction des ions trivalents semble être un dénominateur commun lors du développement d'une atténuation photoou radio-induite dans les fibres en silice dopées terres rares, puisque nous l'avons démontrée pour les ions Yb, Er et Ce. Dans les fibres Tm, notre étude indique que le processus de photo-noircissement est efficacement réduit par un co-dopage lanthane (La) et surtout Ce.

*Références personnelles se rapportant à cette thème (cf. partie VI) :* RICL : **[P4, P6]** Conférences Internationales : **[CI16]** Conférences Nationales : **[CN6, CN11]** 

Projet HIPOFIL CoopInterEER 53022 CNRS-Royal Society

J'ai apporté une contribution significative à ce travail.

Il s'agit d'un projet collaboratif entre INPHYNI côté Français (CNRS) et l'ORC (« Optoelectronics Research Center ») de Southampton côté Britannique (Royal Society). Cette collaboration a porté sur la réponse sous rayonnements de diverses fibres actives, et en particulier des fibres dopées bismuth (Bi). Elle a été marquée par des échanges de chercheurs pour de courtes périodes. J'ai ainsi passé quelques jours à l'ORC (où j'ai donné un séminaire sur le photo-noircissement des fibres Yb) et nous avons accueilli à INPHYNI, pour deux séjours d'une semaine, une étudiant en thèse de l'ORC pour des campagnes de mesures TSL. Les fibres en silice dopées Bi présentent une large bande d'émission au-dessus de 1100 nm, bien adaptée aux applications en télécommunications, qui peut être utilisée pour la réalisation d'amplificateurs et lasers fibrés. Contrairement au cas des terres rares, ce spectre d'émission dépend cependant très fortement des co-dopants présents dans le verre dopé Bi (de 1100-1250 nm pour un co-dopage Al jusqu'à 1450 nm pour un co-dopage Ge ou P). L'étude a donc porté sur la caractérisation des mécanismes TSL pour des co-dopages Ge et Al (individuellement et en combinaison) et sur leur corrélation avec l'efficacité laser des fibres testées. Les résultats suggèrent en particulier une réduction d'ions Bi<sup>3+</sup> sous irradiation dont l'efficacité décroit quand la teneur en Ge augmente.

*Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) :* RICL : **[P14]** 

# Etude systématique de l'implication des dopants (Al, Yb ou Er, Ce) dans les mécanismes radio-induits

J'ai été investigateur principal sur ce thème.

Il s'agissait ici de profiter de la capacité d'INPHYNI de fabriquer ses propres fibres, à la demande, pour proposer une étude systématique de l'implication de dopants progressivement ajoutés dans la silice dans les phénomènes radio-induits. Des échantillons de préformes de fibres optiques en silice non dopée, silice dopée Al (aluminosilicate, AS), Er ou Yb (S:Er ou S:Yb), puis aluminosilicate dopés Yb ou Er (AS:Yb ou AS:Er) et enfin aluminosilicate co-dopée Yb et Ce (AS:Yb,Ce) ont été soumis à un même protocole expérimental original, dit protocole « de guérison thermique ». Ce dernier fournit une vision nouvelle, et assez complète, des mécanismes transitoires de conversion entre centres colorés ou états piégés au cours de la lecture TSL, et finalement des mécanismes de guérison (en fin de lecture TSL). Il permet aussi d'associer les centres colorés guéris par dépiégeage à des niveaux d'états piégés, donnant ainsi accès à leur énergie d'activation thermique (estimée à environ 1,3 eV pour les trous piégés formant les centres SiE' et 1,55 eV pour ceux formant les centres AlOHC). Cette étude complète a notamment fait l'objet d'un long article invité dans la revue de la Société Américaine d'Optique (OSA) « Optical Materials Express » [P1], ainsi que d'une conférence invitée dans un congrès international [CI6]. Les résultats principaux de cette étude font l'objet d'une présentation plus détaillée dans la partie IV-1-1.

*Références personnelles se rapportant à ce thème (cf. partie VI) :* RICL : **[P1]** Conférences Internationales : **[CI6]** Conférences Nationales : **[CN7]** 

#### III-3-2. Tenue aux rayonnements des fibres Yb et Er pour les applications spatiales

Les applications spatiales soulèvent deux difficultés spécifiques. La première est celle de la superposition entre les effets induits par l'irradiation ionisante et par la pompe. Une fibre utilisée en conditions actives dans l'espace est en effet être soumise *en même temps* aux particules ionisantes présentes sur l'orbite et à l'action de la pompe. Cette dernière peut « guérir » la dégradation radioinduite, ou bien y contribuer comme c'est le cas pour les fibres Yb sujettes au photo-noircissement (les fibres Er ne présentent pas de photo-noircissement significatif). Les effets inhérents à cette superposition n'avaient jamais été étudiés. La seconde tient aux conditions d'irradiation dans l'espace. L'environnement radiatif spatial est caractérisé par des débits de dose très faibles, typiquement compris entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-2</sup> Gy h<sup>-1</sup>. Ainsi, un composant en silice embarqué peut cumuler au plus une dose de 500 Gy sur une mission de 15 années (une dose de 300 Gy est représentative de la dose moyenne absorbée au cours d'une mission). S'il est facile de délivrer de telles doses en laboratoire - cela peut se faire en une minute avec un simple générateur de rayons X -, les tests d'irradiation menés sur terre sont nécessairement accélérés ; ils utilisent des débits de doses bien plus élevés que ceux effectivement ressentis dans l'espace. Or, le niveau de dégradation n'est pas seulement déterminé par la dose absorbée, il peut dépendre fortement de « l'intensité » avec laquelle cette dose est délivrée, c'est à dire du débit de dose. Dans ce contexte, une compréhension poussée des effets de débits de dose sur la RIA développée dans les fibres actives pompées est donc d'une importance capitale.

Les travaux effectués dans ce domaine se sont inscrits dans 2 projets d'envergure et de budget similaires (environ 200 k€) dont j'ai été porteur, l'un financé par l'ANR (projet ANR-JC PARADYSIO) sur les effets simultanés de la pompe et d'une irradiation ionisante sur les fibres Yb, l'autre financé par la fondation AirbusGroup (projet EADS HAPoLO) dédié aux effets de débits de

dose et aux fibres Er. Les paragraphes suivants décrivent rapidement les thématiques abordées et l'objet des projets réalisés.

#### Projet ANR-JC PARADYSIO

J'ai été **porteur** de ce projet « <u>Photo- and <u>Ra</u>dio-<u>D</u>arkening of <u>Y</u>tterbium-doped <u>Si</u>lica <u>O</u>ptical Fibers », ANR-JC 11-JS04-007. Il a été mené en partenariat avec le Laboratoire des Solides Irradiés, École Polytechnique de Palaiseau (Nadège Ollier). J'ai co-dirigé pour ce projet la thèse de Jean-Bernard DUCHEZ (co-direction officiellement accordée par le CS de l'université).</u>

L'objet de ce projet était d'abord de comprendre les effets de la superposition des effets photo- et radio-induits dans les fibres Yb : une interaction existe-t-elle effectivement entre ces effets ? Est-elle constructive (cumul des dégradations), destructive (guérison mutuelle) ou bien les deux (en fonction des certains paramètres externes) ? Quelles en sont les conséquences sur la tenue fibres Yb embarquées ? Un second objectif était de proposer, sur la base de cette compréhension physique, des voies de « durcissement » de ces fibres pour les rendre résistantes en milieu spatial.

L'étude poussée des mécanismes a démontré (de plusieurs façons) que l'irradiation ionisante des fibres Yb conduisait à la formation d'ions Yb<sup>2+</sup> thermiquement très stables par piégeage d'électrons sur les ions Yb<sup>3+</sup>. Les trous piégés forment les centres colorés responsables des pertes optiques induites. Lors du photo-noircissement, plusieurs ions Yb<sup>3+</sup> voisins, excités par la pompe, se désexcitent de manière coopérative pour produire un photon UV virtuel absorbé dans la bande de transfert de charge d'autres ions Yb<sup>3+</sup> excités. Ce transfert de charge, qui correspond à une ionisation intra-gap, résulte lui aussi en la formation d'ions Yb<sup>2+</sup> et de trous piégés. Toutefois, la variété des états de trous piégés produits est plus limitée que celle résultant d'une irradiation ionisante qui crée des paires électrons-trous libres par excitation électronique directe entre les couches atomiques internes ou la bande de valence et la bande de conduction. La pompe contribue à guérir les centres colorés qu'elle produit, tout comme elle est capable de guérir les états peuplés par l'irradiation externe. Cette guérison (« photoblanchiment ») résulte de la photo-ionisation des centres colorés, qui conduit à la libération des charges piégées. Une compétition forte entre les effets photo- et radioinduits existe donc, et sa manifestation à l'échelle expérimentale dépend des cinétiques relatives de photo-noircissement (PN), de photo-blanchiment (PB) et de « radio-noircissement » (RN). Ces cinétiques sont essentiellement déterminées par la puissance de la pompe disponible localement (PN et PB) et par le débit de dose de l'irradiation externe (RN), en chaque point de la fibre. Sous pompage continu, mais en l'absence d'irradiation ionisante, le niveau de dégradation photo-induite local commence par croître avant d'atteindre un niveau constant répondant de l'équilibre entre PN et PB. Lorsque l'action d'une irradiation ionisante s'ajoute à celle de la pompe pour produire du RN, cet équilibre PN-PB est rompu mais la pompe agit à la facon d'une force de rappel vers ce niveau. Ainsi, le PB domine largement le PN lorsque le niveau de RIA global (résultante RN+PN+PB) est supérieur à l'équilibre PN-PB. Un équilibre entre RN et PB peut alors s'instaurer, conduisant à un niveau de dégradation RN-PB constant et supérieur au niveau PN-PB. Cet état d'équilibre RN-PB est entièrement déterminé par la puissance de pompe et le débit de dose, mais absolument pas par la dose absorbée totale cumulée par la fibre : il est possible de passer d'un équilibre à un autre, de manière totalement réversible, en changeant le débit de dose ou la puissance de pompe. Quand le débit de dose décroit, ce niveau d'équilibre RN-PB décroit vers l'équilibre PN-PB. A l'inverse, le PN l'emporte sur le PB si le niveau de dégradation globale est inférieur à l'équilibre PN-PB. Dans ce cas, où l'irradiation affecte moins la fibre que la pompe, le PN augmente la dégradation en direction de son niveau propre d'équilibre PN-PB. L'une des conclusions marquantes de ce travail est que, au regard des très faibles débits de dose caractérisant l'environnement radiatif spatial, une fibre dopée Yb ne peut pas se dégrader localement au-delà de son niveau de PN d'équilibre déterminé par la seule puissance de pompe. Ainsi, toute fibre durcie contre le PN est adaptée à une utilisation en orbite.

Tous les phénomènes mis en évidence ont été inclus dans un modèle physique local rendant compte du piégeage de charges libres excitées par ionisation, de leur dépiégeage thermique, de leur recombinaison et de la photo-ionisation des états piégés (responsable du PB). Ce modèle est capable de reproduire tous les comportements expérimentaux originaux observés et sa capacité prédictive a été vérifiée. Rationnalisé sous la forme d'un jeu d'équation différentielles non linéaires couplées, il peut être facilement implémenté dans un code de simulation d'amplificateur fibré de façon à en anticiper le comportement dans diverses conditions spécifiques, notamment pour des applications concernées par des débits de dose bien plus élevés.

*Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) :* RICL : **[P7, P9, P10, P12]** Conférences Internationales : **[CI8, CI17, CI18, CI21, CI22]** Conférences Nationales : **[CN5, CN8, CN9, CN12, CN13, CN15, CN17, CN18]** 

#### Projet AirbusGroup HAPoLO

J'ai été **porteur** de ce projet « Exploration of Radiation-<u>H</u>ardening and <u>A</u>ccelerated Tests of High-<u>Power Laser So</u>urces for Space-based Applications », EADS 098-AO11-2408. Il a été mené en partenariat avec le Laboratoire d'Électronique et des Systèmes, Université Montpellier II (Jérôme Boch) et l'Institut de Photonique et d'Électronique, Prague (Pavel Peterka). J'ai co-dirigé pour ce projet la thèse de Yasmine MEBROUK (co-direction officiellement accordée par le CS de l'université).

Ce projet avait pour objet principal de progresser dans la compréhension des effets de débit de dose sur la dégradation radio-induite des fibres optiques, notamment des fibres dopées Er, pour la mise au point de protocoles de tests d'irradiation accélérés. Une compréhension fine des effets de débit de dose devait permettre de proposer des modalités de tests capables de produire un effet équivalent à ceux d'une exposition à bas débit sur la durée d'une mission de mission spatiale. Un objectif secondaire était également de s'assurer que les tests réalisés en laboratoire, notamment sous photons (rayons X ou gammas), sont bien représentatifs des irradiations spatiales essentiellement dues à des protons et, dans une moindre mesure, à des électrons (similarité des états piégés radio-induits). La caractérisation des mécanismes radio-induits par mesures de TSL et de RIA a démontré la réduction des ions Er<sup>3+</sup> en ion Er<sup>2+</sup> sous irradiation, consécutive à la capture d'électrons libres par les ions trivalents. Comme dans le cas des fibres dopées Yb, les trous se piègent quant à eux sur divers précurseurs, notamment liés à la présence d'aluminium, pour former des centres colorés. Une modélisation complète des effets de débit a bien été proposée en conditions passives, qui a permis de réconcilier, en les expliquant, certaines observations contradictoires de la littérature. Les enseignements du projet PARADYSIO nous ont poussés à caractériser minutieusement les effets de débits sur la dégradation optique des fibres Er pompées, c'est à dire dans des situations plus conformes aux conditions de service. Cela a permis de démontrer des comportements très similaires à ceux établis pour les fibres Yb. La différence tient principalement en l'absence de photo-noircissement significatif dans les fibres dopées Er (la pompe ne travaille qu'au PB). Pour autant, un niveau de dégradation minimale est observé dans ces fibres comme dans le cas des fibres Yb. Ce niveau minimal n'est cependant pas lié au niveau de photo-noircissement d'équilibre (équilibre PN-PB), qui est ici proche de zéro. Il n'est observé que suite à un PB initié depuis un niveau de dégradation supérieur et est dû à une partie « non-blanchissable » de la RIA. Cette dernière est liée au fait que les photons pompe à 980 nm ne sont pas assez énergétiques pour photo-ioniser efficacement les états piégés (centres colorés) les plus profonds. Là encore, la compréhension des mécanismes acquise grâce à une série de caractérisations expérimentales « matériau » (sur préformes, informations « mécanismes », sans pompe) et « en ligne » (sur fibres, mécanismes avec pompe et informations cinétiques), nous a conduit à proposer un modèle physique local de la dégradation optique des fibres Er. Ce modèle, qui

reproduit bien tous les comportements observés, peut lui aussi être facilement intégré dans une simulation non locale (intégration longitudinale, fibres longues) du comportement d'amplificateurs à fibres Er utilisés en conditions actives en milieu radiatif.

*Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) :* RICL : **[P8, P11, P15]** Conférences Internationales : **[CI19, CI23, CI25]** Conférences Nationales : **[CN5, CN9, CN16, CN20]** 

#### III-3-3. Mécanismes et modélisation de la RIA dans les fibres passives

Dans cette partie, ce sont surtout les propriétés et mécanismes et des effets radio-induits dans les fibres qui ont été analysés plus que leur tenue aux rayonnement en tant que telle.

#### Contrat CEA/DIF 4600223409/P6H43

J'ai apporté une **contribution significative** à ce travail. Il a notamment été le contexte du second stage recherche de M2 de Yasmine MEBROUK (Master OMEGA spécialité optique-photonique, Université de Nice) que j'ai encadré.

Ce contrat de recherche a porté sur l'étude, par mesures de RIA et de TSL, des mécanismes d'ionisation radio-induits dans 5 fibres dites « canoniques » fournies par la Société iXBlue (cœur dopé Ge, cœur dopé F, cœur dopé P, cœur co-dopé Ge et F, cœur en silice avec gaine dopée F). Il s'agissait de fibres fabriquées spécialement à des fins d'études fondamentales, très bien caractérisées, présentant chacune plusieurs niveaux de dopage (cœurs multi-paliers). Nos caractérisations ont mis en évidence que les centres émettant la TSL étaient des lacunes d'oxygène (« Oxygen Deficient Centers » ou ODC) associées aux atomes silicium (SiODC, cas des fibres en silice pure, dopées F ou P) ou de germanium (GeODC, cas des fibres dopées Ge). Ces ODCs sont donc reformés lors de la guérison thermique. Ils avaient piégé des électrons sous irradiation, dans des états suffisamment profonds pour rester stables tout au long de la lecture TSL (ces états d'électrons piégés son guéris uniquement lors de leur recombinaison par des trous libérés thermiquement). La nature des états de trous piégés, plus superficiels, dépend en partie du dopant. En particulier, les atomes P introduisent plusieurs de ces niveaux de trous piégés identifiés comme des centres colorés connus (POHC). Dans les fibres dopées Ge, les trous sont à l'inverse surtout piégés sur des niveaux intrinsèques de la silice, particulièrement sous forme de centres SiE'.

*Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) :* Conférences Nationales : **[CN19, CN21]** 

#### Projet PIA-ANDRA CERTYF (ANDRA RTSCNADAA17-0042)

J'apporte à une **contribution significative** à ce projet « <u>Combined Effect of Radiations, Temperature</u> and Hydrogen on silica-based materials and Optical <u>Fibers</u> », porté par le Laboratoire Hubert Curien (LabHC), Université Jean Monnet de Saint Etienne, en collaboration avec INPHYNI, Université Côte d'Azur, et l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Je contribue dans ce contexte à l'encadrement des thèses de Angela GUTTILLA et Cosimo CAMPANELLA. Je suis en particulier **responsable de la tâche 5 « Modélisation de la RIA »**.

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (Andra) est confrontée à deux problématiques d'actualité : le démantèlement des centrales nucléaires vieillissantes et le projet de stockage géologique profond des déchets nucléaires ultimes (Projet CIGEO sur le site de Bure en Meuse, à près de 500 m de profondeur). Ces applications nécessitent d'assurer, à distance, une surveillance de l'environnement radiatif (dosimétrie notamment) mais aussi de la température et de la déformation. Les capteurs à fibres optiques représentent pour cela une technologie de choix, bien que leur mise en œuvre soit limitée par le développement de la RIA. Dans les applications Andra, la problématique tient surtout à la difficulté d'anticiper, à long terme, l'évolution de la RIA des fibres plongées dans un environnement spécifique et complexe mêlant radiations, haute température et présence significative d'hydrogène. Aucun des modèles cinétiques existants, plus ou moins empiriques, n'est fiable dans ces conditions. Il est par ailleurs démontré que l'impact de contraintes RTH (radiation, température et hydrogène) subies simultanément ne peut en aucun cas être déduit de tests accélérés et séquentiels consistant par exemple à caractériser l'effet sur la RIA d'un traitement thermique post-irradiation d'une fibre ayant subi une hydrogénation préalable. L'objectif scientifique principal du projet CERTYF est donc d'améliorer la connaissance fondamentale des mécanismes physiques qui régissent le développement et la guérison de la RIA dans les fibres optiques en silice afin de pouvoir prédire de manière fiable, sur la base de modèles de connaissance validés, l'évolution de la RIA en environnement RTH. Ces modèles doivent être construits et validés à partir d'un vaste ensemble de caractérisations expérimentales permettant d'accéder à une compréhension fine des effets de débits de dose et de température sur la stabilité des défauts responsables de la RIA. Une des difficultés majeures, sur le plan de la compréhension physique, est d'élucider l'origine de la RIA dans la région spectrale du proche infra-rouge qui demeure pour le moment bien moins claire que celle de la RIA du domaine visible. Cette étude intègre trois classes de fibres, à savoir les fibres radiorésistantes (cœur silice pure, gaine fluor), les fibres de « qualité télécom » (fibres Ge et Ge-F), et les fibres sensibles aux radiations (fibres Al et P). Toutes sont fabriquées à INPHYNI.

Dans ce projet, je suis responsable de la tâche 5 « Modélisation de la RIA » et je co-encadre dans ce contexte les thèses de A. Guttilla et C. Campella. Au regard des objectifs affichés, il s'agit d'une tâche centrale et critique quant à la réussite du programme. À ce stade d'avancement des travaux, mon apport principal a d'abord été de proposer une technique fiable d'extraction de la densité des états piégés radio-induits (distribution énergétique dans la bande interdite) à partir des analyses TSL. La connaissance de cette distribution est en effet cruciale pour la prédiction de la stabilité temporelle de ces états, pour rendre compte des effets de température et de ceux liés à la durée de l'irradiation (qui introduit un certain effet de débit de dose). Ce technique repose sur la mesure de la TSL à quatre vitesses de chauffe différentes, suite à une irradiation réalisée dans des conditions standardisées. Le recours à quatre vitesses permet de calibrer correctement la position en énergie de la densité d'états piégés dans la bande interdite tout en la corrigeant des effets d'extinction thermique de la TSL qui nuit à la restitution correcte des états piégés profonds. Les densités d'états piégés ont pu être extraites pour les fibres à cœur de silice pure ainsi que pour les fibres à cœur dopé Al, Ge et P, au prix d'un long et fastidieux travail expérimental et de traitement numérique. La position des niveaux de trous piégés, dont les profondeurs s'étendent de 0.75 eV (après 15 minutes d'irradiation) à environ 2.4 eV,

suggère que la photo-ionisation de ces états peut contribuer significativement à la RIA dans le proche IR. Une modélisation de la RIA due aux centres colorés induits ainsi qu'à cette photo-ionisation a été proposée. Elle semble donner des résultats pertinents d'après les nombreuses mesures effectuées, bien qu'elle demande à être affinée.

Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) : RICL : en cours Conférences Internationales : [CI5, CI9, CI12, CI14] + en cours (dont : conférence invitée Photonics Europe 2020) Conférences Nationales : [CN1, CN2, CN3] + en cours

#### III-4 – Thématiques et projets du volet « dosimétrie »

Ce volet est résolument plus appliqué, bien plus orienté vers l'application que vers l'étude amont des mécanismes (validation des dosimètres fibrés en conditions cliniques par exemple). La conception de principe, le développement pratique et l'optimisation des dosimètres fibrés bénéficie bien entendu largement de la connaissance des mécanismes qui, historiquement, est tirée de l'axe « tenue aux rayonnements ». Ce volet est donc pour le moment moins développé que le précédent. Ce déséquilibre devrait se combler puisque les projets vers lesquels je m'oriente à court et moyen termes concernent essentiellement la dosimétrie, notamment pour les applications médicales.

#### Contrat CEA/DIF 4600223409/P6H43

J'ai apporté une **contribution significative** à ce projet. Il a été le contexte du stage recherche de M2 de Nicolas SEYTRE (Master Optique, Vision, Image, Université Jean Monnet, Saint Etienne) que j'ai encadré.

Ce projet a porté sur l'étude des performance d'un dosimètre TSL constitué par une fibre optique à cœur dopé Ge. Les fibres Ge présentent un large pic TSL, centré aux environs de 250 °C, bien adapté à une utilisation dosimétrique. Situé bien au-dessus de la température ambiante, il n'est pas sujet à un fort thermique significatif entre l'irradiation et la « lecture » du dosimètre. L'émission TSL (identifiée comme celle des centres GeODC) a lieu autour de 400 nm, dans une gamme spectrale qui correspond à la région de sensibilité maximale des tubes photomultiplicateurs utilisés dans les lecteurs TSL commerciaux. Ces fibres présentent une très bonne réponse aux irradiations X, gammas, protons et neutrons. Une dépendance linéaire en fonction de la dose absorbée a été démontrée pour tous ces rayonnements, avec une sensibilité identique (même pente). Ainsi, les fibres Ge apparaissent comme des dosimètres TSL « universels ». Il a été vérifié que cette propriété était indépendante des conditions d'étirage des fibres. Les performances du dosimètre à fibre Ge ont été comparées à celles des dosimètres TSL les plus couramment utilisés en radiothérapie. Cette comparaison a montré que les fibres Ge présentaient de meilleures performances que les solutions commerciales existantes. Ces avantages sont :

- Un coût substantiellement plus faible que les dosimètres TSL commerciaux,
- Une taille réduite (possibilité de résolution spatiale accrue),
- Une meilleure sensibilité volumique,
- Une sensibilité moindre aux effets de blanchiment thermique et optique qui dégradent la réponse TSL entre la fin de l'irradiation et le moment de la lecture (température et éclairage de la salle)
- L'inutilité d'un traitement thermique post-lecture TSL pour restaurer le dosimètre. Dans le cas des fibres Ge, la lecture TSL suffit à « vider » complètement le dosimètre. Il peut être directement utilisé de nouveau, sans qu'il soit nécessaire d'appliquer une procédure chronophage de « remise à zéro ».

• La réponse TSL du dosimètre à fibre Ge augmente avec la vitesse de chauffe. C'est une propriété aussi inhabituelle qu'intéressante. Pour assurer une lecture rapide des dosimètres, les mesures TSL de routine sont en effet effectuées à des vitesses de chauffe bien supérieures à celle utilisées à des fins de recherche (20 °C s<sup>-1</sup> au lieu de 0,5-3 °C s<sup>-1</sup>, typiquement). Or, du fait de l'extinction thermique de la TSL, les dosimètres TSL présentent habituellement une réponse qui décroît à mesure que la vitesse de chauffe augmente.

*Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) :* RICL : **[P13, P16, P17]** Conférences Internationales : **[CI20, CI24, CI26, CI28]** Conférences Nationales : **[CN10, CN14]** 

#### Projet PIA-ANDRA SURFIN (ANDRA RTSCNADAA17-0044)

J'apporte une **contribution significative** à ce projet « New Materials for the <u>Sur</u>vey by Optical <u>Fi</u>bers of <u>N</u>uclear Facilities », porté par le Laboratoire Physique de Lasers Atomes et Molécules (PhLAM), Université de Lille, en collaboration avec le Laboratoire Hubert Curien (LabHC), Université Jean Monnet de Saint Etienne, et INPHYNI, Université Côte d'Azur.

Ce projet concerne l'étude et la mise au point de nouvelles fibres optiques radiosensibles, destinés à la détection et/ou à la dosimétrie in-situ des rayonnements ionisants émis dans les centrales en cours de démantèlement ou sur les sites de stockage des déchets radioactifs. Ces fibres sont des fibres en silice dopées ou co-dopées avec des espèces ioniques actives (par exemple Cu<sup>+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>...) qui leur confèrent une forte sensibilité à l'activité radiologique ou au débit de dose (mesures par RL), mais aussi à la dose cumulée (mesures par OSL). L'objectif est d'élaborer un dosimètre fibré présentant une sensibilité optimale, meilleure que celle des matériaux habituellement utilisés en RL ou en OSL, tels que l'alumine réduite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C). Le défi majeur est à ce stade de permettre une dosimétrie « aux extrêmes » capables de fournir une mesure fiable en conditions de surveillance (faibles niveaux d'exposition). Dans un premier temps, l'ambition est d'optimiser la dosimétrie « ponctuelle », utilisant une courte longueur de fibre sensible (quelques centimètres tout au plus). La mise au point d'un dosimètre fibré distribué est une étape ultérieure qui bénéficiera évidemment des progrès accomplis dans le cadre du projet SURFIN mais qui nécessitera de disposer d'un principe de résolution spatiale pour la lecture RL ou OSL.

La contribution d'INPHYNI dans ce programme de recherche est double. Elle vise tout d'abord à caractériser les mécanismes RL ou OSL opérant dans les divers types de fibres étudiées – spécifiquement développées et fabriquées par le laboratoire PhLAM à Lille – pour en orienter l'optimisation (retour sur développement). Cette étude s'appuie sur l'utilisation de la TSL dont les mécanismes sont fondamentalement similaires. Elle consiste également à caractériser systématiquement les performances dosimétriques des fibres retenues dans les modalités RL ou OSL. Nos résultats démontrent d'excellentes performances pour les verres dopés Cu, Ce ou co-dopés Cu-Ce et Ce-Tb, fabriqués par voie sol-gel. Tous ces échantillons présentent une réponse RL qui augmente linéairement avec le débit de dose sur près de 6 décades, de 20  $\mu$ Gy s<sup>-1</sup> à 11 Gy s<sup>-1</sup>, et une réponse OSL qui croit linéairement avec la dose jusqu'à 100 Gy (sauf l'échantillon co-dopé Ce-Tb dont la linéarité OSL est limitée à 40 Gy). Il est par ailleurs établi que ces réponses RL et OSL sont très reproductibles. Dans les matériaux dopés terres rares, la luminescence est produite par la reformation des ions trivalents via des recombinaisons radiatives.

*Références personnelles se rapportant à ce projet (cf. partie VI) :* RICL : *en cours* Conférences Internationales : [CI3, CI4, CI15] + *en cours* Conférences Nationales : [CN4]

## III-5 - Présentation chronologique (et résumée) des thématiques et projets

Les références bibliographiques indiquées correspondent à celles présentées en partie VI. La période 2008 – 2010 est une période de transition thématique.

- En noir : travaux pour lesquels je suis investigateur principal, porteur de projet, ou encadrant,
- En bleu : travaux auxquels j'ai contribué significativement.

Année	Volet « mécanismes et tenue aux ravonnements »	Volet « Dosimétrie »
2008- 2010	<ul> <li>Premiers travaux d'application de la TSL à la caractérisation des défauts radio-induits dans les fibres, notamment dopées Yb. Démonstration de l'intérêt de la technique et premiers résultats.</li> <li>Conf. Int. : [P27, P29, P30, P34, P35] Conf. Nat. : [CN25, CN26]</li> </ul>	<ul> <li>Derniers travaux sur la dosimétrie par TSL des diamants CVD. Caractérisation de l'extinction thermique et tests en conditions cliniques.</li> <li>RICL : [P18, P20] Conf. Int. : [CI33]</li> </ul>
2010	<ul> <li>Démonstration que les états piégés (centres colorés) créés par rayonnements ionisants dans les fibres optiques dopées Yb sont partiellement identiques à ceux induits par la pompe optique dans le processus de photo-noircissement.</li> <li>RICL : [P19] Conf. Int. : [CI32] Conf. Int. : [CN22-CN24]</li> <li>Stage M2 Y. Mebrouk (Master TSM)*</li> <li>Première proposition ANR-JC (AAP 2010), projet PARADYSE, non sélectionné.</li> </ul>	
2011	<ul> <li>Contrat CEA/DIF n° 4600223409 / P6H43 Caractérisation par TSL des défauts radio- induits dans 5 fibres de compositions « canoniques ».</li> <li>Stage M2 Y. Mebrouk (Master OMEGA)** Conf. Nat. : [CN19, CN21]</li> <li>Début projet ANR-JC PARADYSIO (nov. 2011 – avril 2015) – 208 k€</li> <li>Début projet AirbusGroup HAPoLO (nov. 2011 – avril 2015) – 198 k€</li> </ul>	

\* Master Télécommunications, Systèmes et Microélectronique, Université de Nice

\*\* Master Optique, dynamique, images, astrophysique (OMEGA), Université de Nice, spécialité optique-photonique.

Année	Volet « mécanismes et tenue aux		Volet « Dosimétrie »
	rayonnements »		
2012 2013 2014	<ul> <li>Projet PARADYSIO</li> <li>Démonstration de la production d'ions Yb<sup>2+</sup> sous irradiation.</li> <li>Démonstration et caractérisation des interactions entre photo-noircissement (et photo-blanchiment) et RIA dans les fibres Yb.</li> <li>Mise en évidence d'états de dégradation d'équilibre locaux réversibles, fonction de la puissance de pompe et du débit de dose. Conclusions importantes pour l'utilisation en environnement spatial. Mise au point d'un modèle général validé permettant de reproduire l'ensemble des observations originales.</li> <li>Thèse J-B. Duchez Prix de thèse IEEE NPSS (Boston, 2015)</li> <li>RICL : [P7, P9, P10, P12] Conf. Int. : CI [8, 17, 18, 21, 22] Conf. Nat. : CN [5, 8, 9,12, 13, 15, 17, 18]</li> <li>Contrat 2014 CoopInterEER/HI CNRS (Fra) - Roy Caractérisation des dans les fibres option</li> </ul>	<ul> <li>Projet HAPoLO</li> <li>Démonstration de la production d'ions Er<sup>2+</sup> sous irradiation.</li> <li>Modélisation générale des effets de débits de dose pour des états piégés thermiquement stables sous irradiation.</li> <li>Ce modèle explique les observations a priori contradictoires rapportées dans la littérature.</li> <li>Démonstration d'états d'équilibre dans les fibres Er irradiées et pompées, comme pour les fibres Yb. Mise au point d'un modèle physique local validé, permettant d'expliquer les effets de débit de dose et de pompe observés.</li> <li>Thèse Y. Mebrouk</li> <li>RICL : [P8, P11, P15] Conf. Int. : CI [19, 23, 25] Conf. Nat. : CN [5, 9, 16, 20]</li> <li>IPOFIL n°53022 al Society (GB) défauts radio-induits ques dopées bismuth</li> </ul>	Contrat CEA/DIF n° 4600235617 / P6H43 Démonstration d'un dosimètre TSL universel (X, gammas, électrons, protons, neutrons) basé sur une fibre optique dopée germanium. Démonstration de performances supérieures aux solutions commerciales. <i>Stage M2 N. Seytre</i> RICL : [P13, P16, P17] Conf. Int. : [C120, C124, C126, C128] Conf. Nat. : [CN10, CN14]
2015			

Année	Volet « mécanismes et tenue aux rayonnements »	Volet « Dosimétrie »
2016	<ul> <li>Étude systématique de l'implication des différents dopants dans les mécanismes de RIA. Élucidation des mécanismes physique de dégradation et des conversions entre défauts et centres colorés en fonction du temps et de la température. Mise en évidence du rôle spécifique joué par chaque dopant (ajout progressif de Al, Yb ou Er, et Ce dans la silice).</li> <li>RICL : [P1] Conf. Int. : [C16] Conf. Nat. : [CN7]</li> <li>Étude du photo-noircissement dans les fibres actives dopées thulium. Caractérisation, mécanismes et effet du co-dopage Ce et La.</li> <li>RICL : [P4, P6] Conf. Int. : [C16]</li> <li>Conf. Nat. : [CN6, CN11]</li> <li>Démonstration de l'incorporation des ions Er dans les fibres MCVD en silice.</li> <li>RICL : [P5]</li> </ul>	Projet PIA-ANDRA DISCARD U. Côte d'Azur – U. Montpellier II – CEA Marcoule – TRAD Toulouse Sélectionné mais non réalisé pour cause de défection du partenaire industriel (TRAD) lors de la négociation de la propriété intellectuelle.
2017	<ul> <li>Début projet PIA-ANDRA CERTYF (nov. 2017 – nov. 2021) – 600 k€</li> <li>Mécanismes de dégradation de fibres optiques passives (dopées Ge, P, Al) en environnement très sévère combinant rayonnements, haute température et hydrogène.</li> <li>Rôle : Responsabilité tâche 5 « Modélisation de la RIA »</li> <li>Thèse A. Guttilla (en cours) Thèse C. Campanella (en cours)</li> </ul>	<ul> <li>Début projet PIA ANDRA SURFIN (déc. 2017 – déc. 2021) – 600 k€</li> <li>Développement de nouveaux dosimètres radioluminescents fibrés en silice pour la surveillance des installations nucléaires</li> <li>Rôle : Évaluation des performances OSL et RL de verres dopés Cu et Ce</li> <li>RICL : <i>en cours</i></li> <li>Conf. Int. : [CI3, CI4, CI15] + <i>en cours</i></li> <li>Conf. Nat. : [CN4] + <i>en cours</i></li> </ul>
Année	Volet « mécanismes et tenue aux rayonnements »	Volet « Dosimétrie »
--------------	---	---
2018 2019	<ul> <li>Caractérisation des défauts radio- induits et des mécanismes de RIA dans les fibres dopées Ge, P (cas Al déjà connu).</li> <li>Extraction des densités d'états piégés induits par irradiation dans fibres dopées Al, Ge et P</li> <li>Contribution de la photo-ionisation de ces états à la RIA dans le proche IR</li> <li>RICL : <i>en cours</i></li> <li>Conf. Int. : [CI12, CI14] + <i>en cours</i></li> <li>Conf. Nat. : [CN1, CN3] + <i>en cours</i></li> <li>Caractérisation du développement de la RIA en conditions sévères mêlant radiations et température élevée</li> <li>RICL : <i>en cours</i></li> <li>Conf. Int. : [CI5, CI9] + <i>en cours</i></li> <li>Conf. Nat. : [CN1, CN2] + <i>en cours</i></li> </ul>	<ul> <li>Participation à l'évaluation de 8 dosimètres commerciaux différents pour la dosimétrie des faisceaux de radiothérapie stéréotaxique (avec unité de radiophysique de l'Hôpital Princesse Grace de Monaco)</li> <li>RICL : [P2]</li> <li>Évaluation des performances des fibres en silice nano-structurées pour la détection, et notamment pour la dosimétrie distribuée (par rétrodiffusion notamment)</li> <li>Conf. Int. : [C11, C17, C110, C111] + en cours</li> </ul>
2020 2021		<ul> <li>Perspectives pour 2020 et années suivantes</li> <li>Dépôt d'une pré-proposition ANR (AAPG 2020) « FIDELIO », PRCE Mise au point et validation clinique de dosimètres radioluminescents fibrés ponctuels pour la dosimétrie en radiothérapie IMRT et stéréotaxie, ainsi que pour la proton thérapie. Univ. Côte d'Azur (Fédération Claude Lalanne), Univ. Lille (PhLAM), Univ. St Etienne (LabHC).</li> <li>Projet FIDO, dans le cadre de la Fédération Claude Lalanne. Mise au point et validation clinique d'un dosimètre distribué à fibre optique pour la curiethérapie.</li> </ul>

# IV – Caractérisation et modélisation physique des processus radio-induits dans les fibres optiques en silice. Application à la description de la RIA.

Ce chapitre propose une discussion plus détaillée de résultats sélectionnés autour de la problématique conductrice indiquée en titre. L'exposé s'appuie pour l'essentiel sur une présentation de quelques articles majeurs publiés depuis 2010 ou bien de résultats plus récents obtenus dans le cadre des projets de recherche en cours (résultats originaux non encore publiés). L'objectif est de montrer que l'analyse par TSL s'applique parfaitement à l'interprétation des processus radio-induits dans les fibres en silice, comme à ceux de leur guérison, et qu'elle permet d'en établir une modélisation opérationnelle (simulation) à capacité prédictive.

Les parties qui suivent articulent cette idée conductrice en trois temps. La première partie (IV-1) montre comment les mesures de TSL peuvent être exploitées de manière originale, suivant une approche systématique, pour identifier les mécanismes de guérison (et de donc de dégradation radioinduite) ainsi que pour extraire les distributions d'énergies d'activation thermiques associées à ces mécanismes, en lien avec les centres colorés impliqués dans la RIA. La seconde partie (IV-2) montre comment la mise en équation des processus identifiés permet de proposer des modèles opérationnels capables de reproduire les comportements observés et de rendre compte - de manière prédictive des effets de débit de dose, de temps d'irradiation (dose ionisante totale) et post-irradiation (guérison isotherme), des effets de température (pendant et/ou après irradiation) ainsi que des effets produits par la pompe dans le cas des fibres actives (dopées Er ou Yb). La troisième partie (IV-3) propose de mettre à profit ces résultats pour traiter du problème de la RIA dans le domaine du proche infra-rouge (PIR). Cette gamme spectrale est de première importance car c'est celle où les fibres optiques en silice sont utilisées pour l'essentiel de leurs applications. Mais, paradoxalement, c'est aussi celle où l'origine de la RIA demeure encore la moins claire et la plus discutée. Les densités d'états piégés révélées par la TSL me conduisent à formuler une proposition inédite les identifiant comme une nouvelle source de cette RIA. Quelques simulations suffisent à montrer que les propriétés prédites, inhérentes à cette contribution, correspondent à des comportements effectivement observés.

# IV-1. Exploitation originale et systématique de la TSL

# IV-1-1. Étude systématique des mécanismes radio-induits en fonction de la composition

#### Contexte

Nous avons déjà souligné dans la partie III-1 que la compréhension des mécanismes de dégradation et de guérison des fibres en silice irradiées, et en particulier de la RIA et de la RL, était un préalable incontournable au développement d'une ingénierie ciblée sur l'optimisation de fibres radiorésistantes (applications spatiales ou le nucléaires) ou bien sur la mise au point de dosimètres fibrés (applications nucléaires et médicales). Comme nous l'avons également mentionné, ces mécanismes dépendent très fortement de la composition du verre de silice. Les dopants introduisent en effet des sites précurseurs et des défauts spécifiques impliqués dans la dégradation.

Les études expérimentales dédiées à l'examen de ces mécanismes ont en premier lieu consisté à identifier les défauts radio-induits, parmi lesquels les centres colorés responsables de la RIA. Comme on le constate dans les références [5,13,14] de [P1], ces défauts ont été très largement caractérisés par des mesures d'absorption optique (AO), de luminescence (photoluminescence, PL) ou de résonance paramagnétique électronique (EPR), et parfois grâce à leur combinaison (AO+EPR notamment, copmme par exemple dans [16]). Pour la plupart d'entre eux, des modèles structuraux ont été débattus et des mécanismes de formation individuels (et simples) ont été proposés en termes de photo-ionisation ou de piégeage de charges. Sur la base de ce savoir riche et précieux, il était devenu

nécessaire d'accéder à une compréhension plus fine des processus à l'œuvre sous irradiation ou lors de la guérison des états radio-induits, en répondant par exemple aux questions suivantes : Quels sont les centres formés préférentiellement dans un matériau de composition donnée ? Comment évoluent ou se transforment ces centres avec le temps ou la température ? Comment sont-ils guéris (par dépiégeage de charges, par recombinaison) ?...

Pour répondre à ses interrogations, les mesures d'AO, de PL ou d'EPR ne sont pas, à elles seules, les plus indiquées. Ces techniques permettent avant tout d'identifier les défauts ou centres colorés produits sous irradiation, sans offrir l'aperçu requis sur les mécanismes conduisant à leur formation ou leur destruction. La TSL, dont les spectres révèlent – au moins en partie – les émissions caractéristiques des *espèces reformées* lors de la guérison, renseigne quant à elle sur les centres qui ont été réduits ou oxydés sous irradiation par piégeage d'un porteur excité. Elle apporte donc une information complémentaire décisive dans l'analyse des mécanismes.

#### Une approche expérimentale originale

C'est d'après le constat précédent que nous avons proposé de coupler les mesures d'AO aux mesures TSL selon un protocole expérimental inédit pour caractériser les mécanismes de guérison thermique de la RIA (les mécanismes de dégradation, qui correspondent aux processus inverses, s'en déduisent directement). Les résultats de ce travail ont notamment fait l'objet de la publication récente ci-dessous (produite en annexe), où ce protocole a été présenté et appliqué à 5 échantillons de préformes en silice : silice non dopée (appelé S), silice dopée Al (aluminosilicate, AS) ou Yb (S:Yb), aluminosilicate dopé Yb (AS:Yb) et enfin aluminosilicate co-dopé Yb et Ce (AS:Yb,Ce).

[P1] F. Mady, A. Guttilla, M. Benabdesselam, and W. Blanc, "Systematic investigation of composition effects on the radiation-induced attenuation mechanisms of aluminosilicate, Yb-doped silicate, Yb- and Ce-doped aluminosilicate fiber preforms", Opt. Mat. Express 9(6), 2466-2489 (2019). <u>Invited article.</u> https://doi.org/10.1364/OME.9.002466

Si l'originalité de notre étude réside d'abord dans la démarche expérimentale proposée, elle tient également au fait qu'elle a été appliquée de manière *systématique* aux différentes compositions considérées, depuis la plus simple (échantillon non dopé S) jusqu'à la plus complexe (échantillon AS:Yb,Ce). Cette complexification progressive a été possible grâce à la capacité de notre institut (INPHYNI) à fabriquer ses propres préformes (et fibres) à la demande. Cela a permis de mettre en évidence le rôle spécifique joué par chaque élément dopant dans les processus caractérisés.

D'un côté, la TSL révèle la nature des centres reformés par recombinaison lors de la guérison thermique, tout en fournissant les énergies d'activation associées à la libération des porteurs responsables de ces recombinaisons (densités d'états piégés sondés par la TSL, voir partie IV-1-2). D'un autre côté, les spectres de RIA permettent d'identifier les centres colorés radio-induits. Ils sont pour cela décomposés en bandes d'AO Gaussiennes dont les positions et largeurs spectrales sont comparées à celles généralement admises pour les centres colorés connus (les bandes d'AO des centres colorés attribués à la silice et ses dopants usuels sont très largement documentées dans la littérature, voir par exemple les références [4,5,13] de [P1]). Pour tirer profit de la combinaison de ces mesures, il était nécessaire d'établir une corrélation entre les centres de recombinaisons et les états piégés caractérisés par TSL d'une part et les centres colorés identifiés d'après les spectres de RIA d'autre part. Dans cet objectif, nous avons suivi la guérison thermique de la RIA dans les conditions de chauffage appliquées en TSL. En pratique, le protocole proposé se déroule selon les étapes suivantes :

• L'échantillon est irradié à une dose donnée (10 kGy(SiO<sub>2</sub>) dans notre étude) et sa RIA est mesurée dès la fin de l'irradiation.

- Il est ensuite placé dans le dispositif de mesure TSL où il est chauffé jusqu'à la température  $T_{\text{stop}} = 50 \text{ °C}$ , à la même vitesse de chauffe que celle utilisée par ailleurs pour sa lecture TSL (soit  $q = 1 \text{ °C s}^{-1}$ ).
- Sa RIA est de nouveau mesurée après retour à température ambiante.
- Il est ensuite chauffé dans les mêmes conditions jusqu'à  $T_{\text{stop}} = 100 \text{ °C}$ .
- Sa RIA est de nouveau mesurée après retour à la température ambiante...

Ces étapes sont répétées pour  $T_{stop} = 150, 200, 250...$  jusqu'à 550 °C, cette dernière valeur correspondant à la température d'arrêt habituelle des lectures TSL. Ainsi, la guérison partielle de la RIA peut être suivie progressivement, par intervalle de 50 °C, et être corrélée aux courbes TSL et aux émissions caractéristiques associées. Nous construisons alors des « cartes de guérison thermique » en dérivant les spectres de RIA obtenus par rapport aux valeurs de  $T_{stop}$  pour chacune des longueurs d'onde d'absorption. Pour une longueur d'onde donnée, cette variation de RIA est normalisée par rapport à la RIA mesurée juste après irradiation de façon à obtenir le taux de guérison relatif dans chaque intervalle de 50 °C (en %). Ces données sont tracées sous la forme d'une carte colorée (on utilise le logiciel Origin®) où elles sont interpolées pour donner un aperçu fidèle des taux de guérison thermique en fonction de la longueur d'onde et de la température. L'échelle de température de ces cartes est directement comparables à celle des courbes et des cartes TSL (ces dernières sont construites en représentant l'intensité TSL par une échelle de couleurs ou de niveaux de gris et en la traçant en fonction de la température et de la longueur d'onde d'émission).

#### Exemple d'application et d'interprétation pour l'échantillon aluminosilicate (AS)

Les figures 5 et 6 illustrent la corrélation établie entre TSL et RIA sur l'échantillon aluminosilicate (AS, [AI] = 0,5 % massique). Elles correspondent aux figures 3 et 4 de l'article [P1]. La figure 5 présente le spectre RIA mesuré aussitôt la fin de l'irradiation ainsi qu'une possible décomposition en bandes Gaussiennes. L'attribution de ces bandes à des défauts connus est indiquée sur la figure. Les bandes les plus intenses, autour de 4,1 et 5,5 eV, sont attribuées aux centres AIE' et SiE' respectivement. Les centres AIE' (unités [ $\equiv$ AI•]) sont formés par piégeage d'un électron sur une lacune d'oxygène liée à un atome Al (configuration neutre [ $\equiv$ Al Al $\equiv$ ] ou bien plus probablement positivement chargée [ $\equiv$ Al +Si $\equiv$ ]). Dans la suite, nous appelons ces sites précurseurs AlODC (pour « Al-related Oxygen Deficient Centers »). On considère généralement que les centres SiE', de type [ $\equiv$ Si•], sont quant à eux formés par le piégeage de trous sur des lacunes d'oxygène intrinsèques [ $\equiv$ Si $\equiv$ ] (SiODC) et que les centres AlOHC, responsables des bandes d'absorption de plus basse énergie, résultent du piégeage de trous sur des unités [ $\equiv$ Al-O-Si $\equiv$ ] chargées négativement (voir [P1]).



Figure 5. Spectre RIA de l'échantillon de préforme aluminosilicate (AS) après une irradiation à 10 kGy(SiO<sub>2</sub>) et décomposition possible en bandes d'AO Gaussiennes (les positions et largeurs spectrales des pics sont indiquées, avec leur attribution usuelle aux centres colorés)

Le spectre TSL de l'échantillon AS est tracé sur la figure 6(a). Il s'agit d'un spectre moyen tiré des 50 spectres mesurés lors de la lecture TSL entre 50 et 100 °C. Il se compose principalement d'une bande d'émission à 406 nm, attribuée aux centres AlODC, et dans une moindre mesure d'une bande à 470 nm. Cette dernière a déjà été observée pour l'échantillon de silice non dopé (S) où elle a été associée aux lacunes SiODC (partie 3 de [P1]). Cela indique que des lacunes SiODC et AlODC sont reformées par recombinaison pendant la guérison induite par la lecture TSL. Ces lacunes ayant piégé des électrons sous irradiation (pour former des centres SiODC:e<sup>-</sup> et AlE', respectivement), leur reformation résulte nécessairement d'une recombinaison par des trous libérés thermiquement. La figure 6(c) montre les spectres de RIA mesurés entre 1 et 6.2 eV à l'issue de l'irradiation, puis aux différentes valeurs de T<sub>stop</sub>. Elle illustre très bien le blanchiment thermique de la RIA accompagnant la lecture TSL. La RIA est totalement guérie à  $T_{stop} = 500$  °C, ce qui confirme qu'une mesure TSL menée jusqu'à 550 °C suffit à relaxer tous les centres colorés responsable de l'absorption radioinduite. Ce constat est important car il démontre que la TSL donne a priori accès à la totalité des processus de guérison (aucun processus majeur n'échappe à l'analyse). La carte de guérison thermique construite d'après cette figure 6(c) est représentée sur la figure 6(d). Les longueurs d'ondes des bandes d'absorption identifiées sur le spectre RIA de la figure 5 y sont repérées par les lignes horizontales. Comme guide de lecture, on peut par exemple signaler qu'environ 22 % de la RIA initialement mesurée à 350 nm est guérie entre 50 et 100 °C. Cette carte de guérison doit être comparée à la courbe et à la carte TSL reportées juste au-dessus, sur la figure 6(b). Sur cette dernière, le thermogramme a été tracé en échelle semi-logarithmique pour mettre en évidence l'épaulement existant autour de 275 °C. On remarque que les centres AlODC et SiODC sont les seuls qui participent à l'émission TSL sur toute la gamme de température. Cela atteste d'un mécanisme de relaxation unique et du fait que des trous sont libérés sur toute la gamme de température couverte par la mesure. Parmi les centres colorés dont la guérison est suivie sur la figure 6(d), on remarque que celle des centres AlE' est parallèle à la courbe TSL. Ce constat est conforme au fait que l'émission TSL, qui résulte des recombinaisons des trous libéré sur des électrons piégés sous forme de centres AlE', est une conséquence immédiate de la disparition de ces centres.

La guérison des centres AlE' s'accompagne d'une guérison partielle des centre AlOHC aux températures du pic TSL principal, entre 50 et 150 °C. Dans cette gamme de température, les trous ne peuvent être libérés ni depuis les centres SiE', ni depuis les centres AlOHC. Ces deux types d'états radio-induits sont en effet toujours présents et donc stables au début de leur guérison finale à ~225 et ~325 °C, respectivement (états « profonds »). Les trous responsables du pic TSL principal sont vraisemblablement libérés depuis des niveaux moins profonds, probablement intrinsèques, comme nous l'avons conclu dans le cas de l'échantillon S [P1]. Autour de 275 °C, disons entre 200 et 350 °C, l'épaulement de la courbe TSL est principalement dû à la recombinaison des trous libérés depuis les centres SiE', entièrement guéris dans cet intervalle. Au-dessus de 325 °C, la TSL est plutôt corrélée à la guérison des centres AlOHC. À ces températures élevées, les centres AlE' ont déjà été presque tous recombinés de sorte que la recombinaison des trous dépiégés depuis les AlOHCs ne contribue plus que faiblement à la TSL, dont le niveau s'approche de celui du bruit de fond.

Le fait que des trous piégés sous forme de centres AlOHC disparaissent en même temps que les centres AlE' au moment du pic TSL principal (50-150 °C) est remarquable, puisque les états AlOHC semblent toujours stables à ces températures. Cette disparition conjointe pourrait être imputée à un processus de guérison par paires AlE'-AlOHC, car une création de ces centres par paires a déjà été suggérée (réf. [22] de [P1]). La guérison de ces AlOHCs peut aussi s'interpréter, dans cette gamme de température, comme le résultat d'une recombinaison par des électrons dépiégés depuis des niveaux intrinsèques peu profonds. Cette seconde hypothèse est préférée, car elle permet également d'expliquer pourquoi une petite partie des centres SiE' sont guéris entre 50 et 150 °C (environ 7 à 10 % de la RIA mesurée à 5.8 eV après irradiation est « blanchie » dans cet intervalle).



**Figure 6.** (a) Spectre TSL moyen (entre 50 et 100 °C) de l'échantillon de préforme AS, comparé à celui obtenu pour l'échantillon S (silice non dopée S sample), (b) Courbe TSL (axe vertical droit) et carte TSL (niveaux de gris) après irradiation à 10 kGy(SiO<sub>2</sub>), (c) Spectre de RIA après irradiation et aux températures d'arrêt successives  $T_{\text{stop}}$  (valeurs de  $T_{\text{stop}}$  indiquées sur les courbes), (d) Carte de guérison thermique construite d'après (c) ; les lignes horizontales repèrent les centres des bandes d'AO utilisées dans la décomposition du spectre RIA de la figure 4.

Résumé des conclusions pour les échantillons S, AS, S:Yb, AS:Yb et AS:Yb,Ce

Le protocole décrit et a été appliqué à tous les autres échantillons de l'étude. Pour chacun d'entre eux, les résultats en ont été discuté et une analyse des évolutions transitoires des défauts radio-induits et de la guérison au cours de la lecture TSL a été dégagée. Même si certaines des conclusions avancées relèvent plus d'hypothèses probables que de faits indubitablement établis, il faut noter que les interprétations résumées ci-dessous sont largement supportées par une cohérence constante pour toutes les compositions. Les mécanismes déduits pour un échantillon donné peuvent en effet s'appliquer à l'échantillon suivant, la seule nouveauté tenant aux processus spécifiques liés au nouveau dopant introduit.

- Dans l'échantillon de silice non dopée S, les trous excités par irradiation se piègent pour former des centres SiE', NBOHC (« Non Bridging Oxygen Hole Centers, voir références [13-15] de [P1]), ainsi qu'une distribution continue d'états de trous piégés peu profonds pouvant par exemple être associés aux niveaux de « queues de bande » dûs au désordre structurel du verre. Les électrons se piègent essentiellement sur des lacunes d'oxygène (Si-ODC, référence [29] de [P1]) créant alors des centres SiODC:e<sup>-</sup>. Seuls les centres à trous SiE' et NBOHC contribuent à la RIA. La guérison de cette dernière répond du dépiégeage des trous, qui est dans notre cas thermostimulé, et de leur recombinaison avec les électrons piégés. Ces recombinaisons restaurent les lacunes d'oxyène Si-ODC dans un état excité. Leur relaxation radiative vers l'état fondamental produit l'émission TSL (le spectre de RIA ne fait apparaître que l'émission caractéristique de ces lacunes).
- L'ajout d'aluminium à la silice (échantillon AS) a pour effet d'exacerber la formation des centres à trous piégés SiE' et NBOHC. Comme pour l'échantillon S, l'existence un distribution continue d'états de trous piégés peu profonds est également établie (ces états sont probablement toujours de nature intrinsèque). Les électrons piégés se répartissent désormais entre les états

SiODC:e<sup>-</sup>, les centres AlE' (électrons piégés sur lacunes de type AlODC), mais aussi très probablement sur une distribution continue de niveaux peu profonds. Les centres AlE' sont cependant très largement majoritaires, même pour la concentration limitée en aluminium de l'échantillon AS (0,5% massique). Les électrons et trous occupant les niveaux peu profonds sont libérés dès le début de la lecture TSL, jusqu'à 150 °C environ. Alors que la recombinaison non radiative des premiers contribue à la guérison partielle des centres à trous AlOHC et SiE', celle des seconds avec les centres à électrons SiODC:e<sup>-</sup> et surtout AlE' reforme des lacunes SiODC et AlODC dont les émissions intenses conduisent au pic TSL principal à 65 °C. Aux températures plus élevées (>150 °C), les niveaux à électrons peu profonds sont vides. Seuls les trous continuent de se dépiéger pour produire la TSL selon un mécanisme identique. Ces trous sont libérés depuis les centres SiE' entre 200 et 350 °C environ, puis depuis les centres AlOHC au-dessus de 350 °C.

- Lorsque de l'ytterbium est introduit dans la silice à la place de Al (échantillon S:Yb), les électrons excités par l'irradiation sont très majoritairement piégés par les jons Yb<sup>3+</sup>, qui sont de fait réduits en ions Yb<sup>2+</sup>. Les bandes d'AO de ces ions contribuent fortement à la RIA du domaine UV-VIS (figure 5 de [P1]). Les électrons piégés sous cette forme occupent des niveaux profonds, stables pendant toute la lecture TSL. Il en résulte que les ions Yb<sup>3+</sup> ne peuvent être restaurés que par la recombinaison de trous libres avec ces états Yb<sup>2+</sup>. Du fait de la capture efficace par les ions Yb<sup>3+</sup>, la quantité d'électrons piégés dans les états SiODC:e<sup>-</sup> est diminuée de manière très significative et la bande d'émission des SiODC n'apparaît pratiquement plus dans les spectres TSL (preuve qu'il n'y a plus beaucoup d'états SiODC:e<sup>-</sup> avec lesquels les trous peuvent se recombiner). Les trous piégés forment toujours des centres SiE' et NBOHC mais l'AO introduite par ces derniers dans l'UV (> 4 eV) est en partie compensée, dans la même gamme spectrale, par la diminution de la bande d'absorption due au transfert de charge des ions Yb<sup>3+</sup>. Des distributions continues de niveaux peu profonds d'électrons et de trous piégés sont à nouveau créées sous irradiation. Ces électrons et trous sont dépiégés dès le début de la lecture TSL (< 150 °C). Les électrons libérés se re-piègent notamment dans des états Yb<sup>2+</sup>, plus profonds, augmentant ainsi la population de ces ions divalents au détriment de celle des ions Yb<sup>3+</sup>. La recombinaison des trous libérés avec les quelques centres SiODC:e<sup>-</sup> produit une faible TSL dans le visible (pic à 72°C, voir figure 6(b) de [P1]). Au-dessus de 125 °C, les trous sont libérés depuis les centres SiE' et ils se recombinent essentiellement avec les états d'électrons piégés Yb<sup>2+</sup>, produisant ainsi une intense TSL dans le PIR où l'émission caractéristique des ions Yb<sup>3+</sup>, d'abord reformés à l'état excité, est très reconnaissable. Les figure 6(b) et 6(d) de [P1] démontrent la corrélation entre cette émission TSL PIR des ions Yb<sup>3+</sup>, la disparition des ions Yb<sup>2+</sup> et la guérison des centres SiE'.
- Lorsque l'ytterbium est introduit dans le verre aluminosilicate (échantillon AS:Yb), les états d'électrons et de trous piégés radio-induits sont les mêmes que ceux décrits pour l'échantillon S:Yb. La différence principale provient de la création additionnelle de centres à trous piégés AlOHC, au détriment de la population des centres SiE' et NBOHC. Comme pour la formation de centres SiODC:e<sup>-</sup> dans S:Yb, la production de centres à électrons AlE' (par piégeage d'électrons sur des lacunes AlODC) est pratiquement inexistante du fait de la capture de la très grande majorité des électrons par les ions Yb<sup>3+</sup>. Là encore, les quelques électrons piégés dans les états AlE' et SiODC:e<sup>-</sup> sont recombinés par des trous libérés à basse température depuis des niveaux intrinsèque peu profonds (pic TSL visible à 75 °C, voir figure 8 de [P1]). Les trous se recombinant avec les ions Yb<sup>2+</sup> sont préférentiellement libérés des centres SiE' (pic de guérison de ces centres à 275 °C et plateau TSL PIR constituée l'émission des ions Yb<sup>3+</sup> autour de cette température) et surtout des centres AlOHC (pic TSL NIR intense à 375 °C corrélé à la guérison de ces centres). Les gammes de température où la guérison des centres SiE' et AlOHC est observée sont comparables à celles constatées pour l'échantillon AS.

Finalement, l'ajout du cérium à un verre aluminosilicte dopé ytterbium (échantillon AS : Yb,Ce) ne change pas fondamentalement l'analyse livrée pour les échantillons précédents. Les ions Ce sont simplement impliqués dans des mécanismes parallèles qui entrent en compétition avec ceux déjà décrits. Une large part des ions Ce<sup>3+</sup>, les plus abondants dans le verre non irradié, sont perdus pendant l'irradiation. L'examen détaillé montre qu'ils capturent très efficacement des des trous (formation d'états Ce<sup>3++</sup> stables) mais aussi des électrons (formation d'ions Ce<sup>2+</sup>, états d'électrons piégés peu stables thermiquement). Les ions Ce<sup>4+</sup> naturellement présents dans le verre vierge, mais en quantité plus limitée, peuvent également être réduits en Ce<sup>3+</sup> en capturant des électrons. Ces états Ce<sup>3+</sup> radio-induits occupent des niveaux profonds et sont très stables ; il ne sont guéris que consécutivement à un recombinaison par un trou libre. Au cours de la lecture TSL, les électrons sont donc d'abord relâchés depuis les états Ce2+ peu profonds et ils se recombinent avec les trous piégés dans les états Ce<sup>3++</sup>. Les deux étapes de ce processus (dépiegeage puis recombinaison) conduisent à la reformation des ions Ce<sup>3+</sup> dont la bande d'émission caractéristique constitue la TSL d'intensité notable mesurée dans le domaine visible (figure 10 de [P1]). De tous les échantillons examinés, c'est le seul exemple de TSL produite par une recombinaison d'électrons et non de trous libres. La présence de cérium n'a pratiquement aucun impact sur les états de trous piégés dont la libération conduit à une recombinaison avec les états Yb<sup>2+</sup> (la courbe TSL NIR constituée de l'émission des ions Yb<sup>3+</sup> n'est pas différente de celle de l'échantillon AS:Yb). Les courbes TSL montrent que la libération des électrons depuis les ions Ce<sup>2+</sup>, responsable de la regénération des ions Ce<sup>3+</sup>, se déroule parallèlement au dépiégeage des trous depuis les états piégés intrinsèques (centres SiE') ou liés à l'aluminium (AlOHCs). Le re-piégeage de ces trous libres sur les ions Ce<sup>3+</sup> contribuent apparemment à reformer des ions Ce<sup>3++</sup> de sorte que la guérison des Ce<sup>3+</sup> n'est pas monotone tout au long de la lecture TSL. Elle traverse au contraire des phases transitoires dans lesquelles les ions Ce<sup>3+</sup> sont effectivement guéris ou bien plutôt formés, selon que leur reformation (par recombinaison d'électrons sur Ce<sup>3++</sup>) ou leur disparition (par re-piégeage de trous sur Ce<sup>3+</sup>) domine.

Les dernières conclusions, tirées de l'étude de l'échantillon AS:Yb.Ce, dressent un tableau nouveau de la facon dont le cérium limite la RIA. Si le rôle bénéfique d'un co-dopage Ce sur la réduction de la RIA est connu depuis longtemps (plus de 40 ans !), le mécanisme de ce « durcissement » vis à vis des rayonnements n'avait été que peu ou insuffisamment examiné. L'explication qui perdurait, constamment reprise jusqu'à présent, était celle donnée suite à la première observation. Elle stipulait que les ions Ce<sup>3+</sup> sont capables de piéger des trous pour former des ions Ce<sup>4+</sup> et que ce processus, entrant en compétition avec le piégeage de trous sur d'autre précurseurs de centres colorés, limite la RIA. Une compétition similaire était évoquée pour les électrons, susceptibles d'être capturés par des ions Ce4+ au lieu de se piéger pour former des centres colorés. Nos travaux indiquent plutôt que l'ensemble des centres colorés contribuant à la RIA correspondent à des états de trous piégés. S'ils confirment le rôle important joué par les ions Ce<sup>3+</sup> dans le piégeage de trous, ils démontrent que ces ions trivalents sont aussi capables de piéger massivement des électrons pour former des états Ce<sup>2+</sup>. Ce processus entre en forte compétition avec le piégeage des électrons sur les ions Yb<sup>3+</sup> (formant des ions Yb<sup>2+</sup>). Or, les électrons piégés dans les états Ce<sup>2+</sup> sont localisés sur des niveaux proches de la bande de conduction et sont de fait très instables. Cela confère un avantage majeur par rapport à la formation d'états Yb2+ très stables thermiquement (ne peuvent être guéris que lors de la recombinaison par un trou libre). Au contraire, les électrons peuplant les états Ce<sup>2+</sup> sont facilement dépiégés, dès la température ambiante, et peuvent se recombiner avec les trous piégés dans des centres colorés. Cela contribue encore à diminuer le nombre de centres colorés formés par des trous piégés sous irradiation (en plus du piégeage « compétitif » des trous sur les ions Ce<sup>3+</sup>) et renforce largement le rôle du Ce dans la réduction de la RIA. Cette interprétation est tout à fait conforme à diverses observations expérimentales montrant que le codopage Ce permet une guérison post-irradiation spontanée de l'attenuation photo- ou radio-induite dans les fibres en silice (références [10,12] de [P1]).

# IV-1-2. Extraction des distributions d'énergie d'activation thermique

La stabilité temporelle et thermique des états piégés radio-induits est principalement déterminée par leur énergie d'activation thermique. Cette dernière correspond à la « profondeur » E des pièges, c'est à dire à l'énergie qui sépare les états piégés, localisés dans la bande interdite, du bord de la bande d'états étendus la plus proche (voir figure 2 de la partie III-2). Pour les verres, caractérisés par un désordre structurel et une inhomogénéité environnementale des états piégés, ces niveaux d'énergie sont nombreux et proches de sorte qu'il est plus juste de raisonner en termes de *distributions* d'énergies d'activation. On considère alors une *densité d'états piégés n*(E). La connaissance de cette densité est absolument primordiale pour proposer un modèle capable de reproduire et de prédire l'évolution des états radio-induits (et des centres colorés potentiellement associés) avec le temps ou la température.

L'objectif est ici de décrire un contexte théorique et un protocole expérimental permettant d'extraire la densité n(E) d'une série de mesures TSL. Ce travail original a été développé pour répondre aux besoins en modélisation du projet PIA-ANDRA CERTYF (2017-2021). Il a fait l'objet d'une présentation orale au colloque national « Fibres en Milieux Radiatifs » à Saint Etienne en décembre 2018 (FMR2018). Il sera aussi présenté dans le cadre d'une conférence invitée lors du congrès international SPIE « Photonics Europe » 2020, à Strasbourg, le 2 avril 2020. N'ayant pas encore donné lieu à une publication dédiée (rédaction en cours), il est présenté de manière détaillée dans les paragraphes qui suivent.

# Modélisation de la TSL : approche générale

La simulation de la TSL reprend fondamentalement les trois étapes de la démarche expérimentale. On reproduit tout d'abord la phase d'irradiation à une température constante  $T_0$  (phase 1) puis la période de « repos » post-irradiation, toujours à  $T_0$ , qui sépare la fin de l'irradiation du début de la lecture TSL (phase 2), puis enfin la lecture TSL elle-même (phase 3). J'ai déjà proposé un traitement possible de ces 3 étapes dans les publications suivantes :

- [P15] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk and S. Girard, « Global view on dose rate effects in silica-based fibers and devices damaged by radiation-induced carrier trapping », IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, p 4341-4348, (2013). https://doi.org/ 10.1109/TNS.2013.2282410
- [P21] F. Mady, D. Lapraz and P. Iacconi « Dimensionless study of the total response of thermally stimulated luminescence », Rad. Meas. 43, pp 180-184 (2008). https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.022/

La première décrit entre autres les phases 1 et 2, mais en se focalisant sur le calcul des populations piégées à la fin de la période de repos dans le cas de pièges thermiquement stables au cours de l'irradiation (pour l'étude des effets de débits de dose, voir partie IV-2-1 plus loin dans ce manuscrit). La seconde, déjà présentée dans la partie II-2-2, s'intéresse plutôt à la phase 3 en proposant un calcul de la réponse TSL totale à partir d'une distribution de taux de population connus. Cette réponse correspond à l'aire des pics TSL dont la dépendance en température n'est pas décrite.

Les formalisations théoriques de la TSL reposent le plus souvent sur un jeu d'équations analogue à celui décrit par les équations (12)-(15) ci-dessous. Ces équations s'appliquent à la configuration représentée sur la figure 2 de la partie III-2-1, qui suppose une distribution de *M* niveaux d'électrons et un seul type (et donc un seul niveau) de trous piégés servant de centres de recombinaison. Si cette situation semble a priori très simpliste et hypothétique, elle se révèle en fait assez représentative de la majorité des verres de fibres optiques en silice que nous avons caractérisés en TSL. Comme l'a montré la publication [P1] discutée dans la partie précédente, la résolution spectrale de l'émission

TSL démontre en effet l'implication d'un seul centre de recombinaison luminescent dans les mécanismes TSL, ou tout au moins l'existence d'un centre de recombinaison largement prédominant.

Dans les équations (12)-(15), la génération de paires électrons-trous a lieu à un taux constant  $g_0$  par unité de volume et de temps, représentatif du débit de dose de l'irradiation ionisante. Elle introduit des électrons dans la bande de conduction (BC) et des trous dans la bande de valence (BV) où les densités de porteurs sont notées  $n_c$  et  $h_v$ , respectivement. Les électrons libres de la BC peuvent se piéger pour occuper l'un des M niveaux de pièges, de profondeur  $E_k$  (avec k = 1...M), ou bien se recombiner avec les trous piégés dans les centres de recombinaison, en concentration h. Cette concentration est inférieure ou égale à la densité H des sites précurseurs capturant les trous. On appelle  $N_k$  la concentration des sites piégeant les électrons sur le niveau  $E_k$ . Ces derniers sont peuplés par une densité  $n_k$  d'électrons piégés. Les coefficients de piégeage sont définis par  $\beta_k = \sigma_k v_{\text{th}}$ , où  $\sigma_k$ est la section efficace de capture sur le niveau k et  $v_{\text{th}}$  la vitesse thermique des électrons dans la BC. Le coefficient de recombinaison est  $\gamma = \sigma_{\text{t}}v_{\text{th}}$  où  $\sigma_{\text{r}}$  est la section efficace de recombinaison des électrons de la BC avec les trous piégés. Le coefficient de capture des trous est noté  $\delta$ . T est la température absolue.

$$\frac{dn_c}{dt} = g_0 - n_c \sum_{k=1}^M \beta_k (N_k - n_k) + \sum_{k=1}^M s_k exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) n_k - \gamma n_c h, \tag{12}$$

$$\frac{dn_k}{dt} = \beta_k n_c (N_k - n_k) - s_k exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) n_k, \ k = 1..M \text{ and } s_k = s_k (300) \times \left(\frac{T}{300}\right)^2, \tag{13}$$

$$\frac{dh}{dt} = \delta h_{\nu} (H - h) - \gamma n_c h, \tag{14}$$

$$\frac{dh_{\nu}}{dt} = g_0 - \delta h_{\nu} (H - h). \tag{15}$$

Les termes de l'équation (12) décrivent l'évolution de la densité d'électrons dans la BC du fait de la génération, de la capture sur les M niveaux pièges, du dépiégeage thermique depuis ces niveaux, et de la recombinaison. L'équation (13) exprime la variation des populations d'électrons piégés (k = 1...M) liée au piégeage et au dépiégeage thermique. La génération, la capture et la recombinaison des trous sont introduites dans les équations (14) et (15) par des termes de formes similaires.

À des temps suffisamment longs après la fin de l'irradiation, le matériau caractérisé par les équations (12)-(15) revient à un équilibre thermodynamique où le remplissage des différents niveaux doit obéir à la statistique de Fermi-Dirac. Cette nécessité n'est satisfaite que si le « facteur de fréquence » du dépiégeage thermique  $s_k$ , apparaissant dans (12) et (13), s'écrit en fonction des paramètres de capture d'après  $s_k = \sigma_k v_{\text{th}} N_c$  (i.e.  $s_k = \beta_k N_c$ ), où  $N_c$  est la densité équivalente d'états dans la BC. Les paramètres  $N_c$  et  $v_{\text{th}}$  présentent habituellement une dépendance en température en  $T^{3/2}$  et  $T^{1/2}$ , respectivement, de sorte que  $s_k$  varie en  $T^2$  comme indiqué dans l'équation (13) où  $s_k(300)$  est la valeur de  $s_k$  à T = 300 K. D'après les ordres de grandeurs généralement admis à cette température, soit  $\sigma_k \sim 10^{-18}$ - $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>,  $v_{\text{th}} \sim 10^7$  cm s<sup>-1</sup> et  $N_c \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, on s'attend à ce que le facteur de fréquence  $s_k(300)$  varie raisonnablement entre  $10^8$  et  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>.

Les équations ci-dessus forment un jeu d'équations différentielles ordinaires non linéaires et couplées qui, dans le cas général, ne peut être résolu qu'au travers d'une analyse numérique. Des logiciels commerciaux comme MATLAB, ou libres comme SCILAB, permettent d'intégrer très facilement ce système avec un grand nombre de niveaux. Nous concernant, nous utilisons SCILAB et considérons arbitrairement M = 60 (ce paramètre ne fixe que la résolution en énergie et n'a pas d'incidence qualitative sur les résultats). La phase d'irradiation, de durée  $t_{irr}$ , est simulée à la température  $T_0$ constante, à partir d'un matériau « vierge » où toutes les concentrations sont initialement nulles. La valeur de  $g_0$  est alors fixée proportionnellement au débit de dose absorbé dans le matériau. Si on retient une largeur de gap de 9 eV, le coefficient de proportionnalité applicable pour la silice est de 5,18×10<sup>14</sup> paires cm<sup>-3</sup> Gy(SiO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> [P15]. La phase 2 de relaxation post-irradiation, de durée  $t_{relax}$ , se résout en posant  $g_0 = 0$  et en considérant les populations atteintes à  $t_{irr}$  comme conditions initiales. La phase 3 de lecture TSL est finalement calculée, toujours pour  $g_0 = 0$ , à partir des populations atteintes à  $t_{irr} + t_{relax}$  et en supposant que la température suit une augmentation linéaire à partir de  $T_0$ . La vitesse de chauffe constante ( $q \, ^\circ C \, s^{-1}$ ) est introduite en écrivant dt = dT/q.

Par construction, les centres de recombinaisons ne peuvent être « guéris » que par recombinaison. Ils ne sont donc pas soumis au dépiégeage thermique et restent stables sur toute la gamme de température couverte par la lecture TSL (20-600 °C typiquement). Par conséquent, le piégeage des trous vide très rapidement la BV au cours de la phase de relaxation post-irradiation et cette bande reste vide pendant la lecture TSL. Ainsi, la simulation de la lecture TSL ne repose que sur les équations (12)-(14) où  $h_v = 0$ . L'intensité de TSL,  $I_{TSL}$ , est donnée par le nombre de trous recombinés par unité de volume et de température (cm<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>) pondéré du rendement d'émission  $\eta(T)$ , soit :

$$I_{\rm TSL} = -\eta(T) \frac{1}{q} \frac{dh}{dt}.$$
(16)

Le rendement d'émission, déjà introduit II-2-1, s'exprime généralement d'après la théorie de Mott-Seitz [14] qui stipule qu'un centre luminescent reformé par recombinaison dans un état excité peut aussi se désexciter non-radiativement, en sautant une barrière de potentiel W que l'on peut représenter sur un schéma configurationel du centre (voir figure 2 par exemple). Si la fréquence de saut pardessus cette barrière est de la forme  $v \times \exp(-W/k_{\rm B}T)$ , où v est la fréquence à laquelle le saut est tenté, et si on note  $\tau_0$  la durée de vie radiative du niveau excité, alors  $\eta(T)$  est donné par

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + C \times \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)},\tag{17}$$

où  $C = \tau_0 \nu$  est une constante sans dimension. L'ordre de grandeur du pré-facteur *C* est compris entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>10</sup> si l'on admet que  $\nu \sim 10^{12}$  s<sup>-1</sup> and  $\tau_0 \sim 10^{-4}$ -10<sup>-8</sup> s. *W* est typiquement de l'ordre de quelques dixièmes d'électrons-volts. La courbe représentative de  $\eta(T)$  est une sigmoïde inversée variant de 1 à 0 quand la température augmente. Son point d'inflexion, où  $\eta(T)=1/2$ , est atteint à une température  $T_{inf} = W/(k_B \times \ln(C))$ . Pour  $T > T_{inf}$ , les recombinaisons non radiatives deviennent les plus probable et la TSL peut être complètement éteinte. On parle alors d'extinction thermique de la TSL.

#### Problématique et première hypothèse simplificatrice

L'objectif est de déterminer, à partir des mesures TSL et de leur analyse par le modèle précédent, la densité d'états piégés n(E) existant à la fin de la phase 2 (irradiation suivie du temps de repos isotherme). Dans la formalisation discrétisée des équations (12)-(15), cette densité est représentée par les populations  $n_k$  (k = 1...M) réalisées au début de la lecture TSL. Plus exactement, ce sont les couples ( $E_k$ ,  $n_k$ ) qui sont recherchés car les profondeurs de pièges sont évidemment les premières inconnues du problème.

Une difficulté majeure se pose à ce stade : au regard des termes de piégeage des équations (12) et (13), les populations  $n_k$  dépendent de la densité de sites de capture  $N_k$ . On forme en effet d'autant plus d'états piégés à un niveau  $E_k$  que la densité de sites capables de piéger les porteurs sur ce niveau est grande. Or les couples ( $E_k$ ,  $N_k$ ), qui sont des données d'entrée du calcul, sont aussi inconnus a priori. Cette collection des ( $E_k$ ,  $N_k$ ), ou bien N(E) dans sa version continue, est appelée densité d'états de pièges et est désignée par son abréviation « DEP » dans ce qui suit. Pour lever l'indétermination, une méthode habituelle consiste à procéder suivant une démarche d'essai-erreur : pour des conditions d'irradiation données (débit de dose, durées des phases 1 et 2), on suppose une DEP test – i.e. un ensemble de couples ( $E_k$ ,  $N_k$ ) initial –, on calcule les densités  $n_k$  produites au terme des phases 1 et 2

puis l'intensité TSL qui en résulte en fonction de la température. Cette courbe TSL « théorique » est comparée à la courbe expérimentale, puis la DEP est corrigée de façon à améliorer l'accord entre ces courbes... En pratique, cette démarche se révèle toutefois fastidieuse et peu fiable. Fastidieuse, car le nombre d'essais nécessaire à l'obtention d'un bon accord entre calcul et expérience peut être très élevé. La DEP étant précisément inconnue, il est en effet difficile et peu probable de postuler initialement une DEP proche de la solution. Peu fiable, car la DEP dépend en fait très fortement des valeurs choisies pour les autres paramètres d'entrée du calcul, à savoir  $\beta_k$ ,  $s_k(300)$  (pour k = 1...M),  $\delta$ ,  $\gamma$ , H, C et W. Cela représente 2M + 5 paramètres qui peuvent eux aussi être ajustés (soit 125 paramètres pour M = 60) ! Il est clair que la DEP ne peut pas être déterminée indépendamment de ces autres valeurs d'entrée.

Pour progresser dans le sens d'une extraction conjointe et beaucoup plus systématique de la DEP et des autres paramètres déterminants, il faut avant tout réduire considérablement le nombre d'inconnues ajustables. Pour cela, l'hypothèse la plus « efficace » consiste à supposer que tous les sites de pièges possèdent la même section efficace de capture, soit  $\sigma_k = \sigma$  ou  $\beta_k = \beta$ , et donc que  $s_k(300) = s(300)$ . Si cela réduit d'emblée le nombre de paramètres de 2M + 5 à 7, un traitement « adimensionné » des équations, comme celui que j'ai proposé dans [P15], montre qu'il ne reste en fait que 6 paramètres déterminants. En effet, les coefficients de transitions  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ , et s(300) n'impactent le comportement du système (12)-(15) qu'au travers de 3 rapports déterminants sans dimension, par exemple  $\beta/\gamma$ ,  $\delta/\gamma$  et s(300)/ $\gamma$ , et non de leurs 4 valeurs séparées. De même, la valeur de la densité de sites de pièges à trous, H, n'importe que relativement à la densité totale de pièges N, (somme des  $N_k$ , k = 1..M). En résumé, les solutions du jeu d'équation (12)-(15) ne sont alors déterminées que par les 4 rapports sans dimension rendant compte des processus de piégeage, dépiégeage et recombinaison (soit  $\beta/\gamma$ ,  $\delta/\gamma$ ,  $s(300)/\gamma$  et H/N), et les 2 paramètres d'extinction thermique C et W. Notons cependant que ces derniers impactent exclusivement le calcul de l'intensité TSL (phase 3). Le calcul des phases d'irradiation et de repos (phases 1 et 2) n'est quant à lui entièrement contrôlé que par les 4 rapports adimensionnés.

À défaut d'être pleinement fondée, l'hypothèse d'une section efficace de capture unique est inévitable pour permettre un pilotage et une compréhension facile des simulations. En réalité, les sections efficaces de capture dépendent très probablement du type et donc de la profondeur de piège. Aussi, il convient de considérer cette section efficace unique comme une valeur moyenne plutôt que comme une valeur commune. En fait, seule la fréquence de piégeage moyenne d'un électron dans le  $k^{ième}$ niveau de piège détermine le remplissage de ce niveau (voir équations (12) et (13) par exemple). Cette dernière vaut  $\beta_k N_k$  (en s<sup>-1</sup>) lorsque les pièges sont vides ou peu remplis. Par conséquent, si l'utilisation d'un coefficient unique  $\beta$  surestime le coefficient réel  $\beta_k$  du niveau, le traitement proposé dans ce qui suit sous-estimera la densité des sites  $N_k$  et inversement.

#### Conséquence d'une section efficace de capture unique. Énergie de démarcation

Lorsque tous les pièges sont caractérisés par un même coefficient  $\beta$ , les fréquences de capture ne diffèrent que grâce aux concentrations individuelles  $N_k$ . A priori, la densité  $n_k$  des porteurs piégés sur chaque niveau  $E_k$  est alors directement proportionnelle à  $N_k$ . Cette affirmation ne s'applique toutefois qu'aux états pour lesquels le dépiégeage thermique peut être négligé (pièges profonds), car la fréquence de dépiégeage – qui dépend fortement de  $E_k$  – introduit une autre « inéquivalence » entre les niveaux. Pour rationnaliser cette idée simple, il suffit de réécrire l'équation (13) en considérant  $\beta_k = \beta$  et en négligeant le terme de dépiégeage :

$$\frac{dn_k}{dt} = \beta n_c (N_k - n_k), \, k = 1..M.$$
(18)

On remarque alors que l'évolution du *taux de remplissage* du niveau  $E_k$ , soit  $\varphi_k = n_k/N_k$ , satisfait à :

$$\frac{d\varphi_k}{dt} = \beta n_c (1 - \varphi_k),\tag{19}$$

soit encore :

$$\frac{d\ln\left(1-\varphi_k\right)}{dt} = -\beta n_c.$$
(20)

Ainsi, tous les  $\varphi_k$  suivent la même équation d'évolution. Dès lors que leur valeur initiale est identique, ce qui est le cas si tous les sites de piégeage sont initialement vides ( $\varphi_k(0) = 0, k = 1...M$ ), les taux de remplissage  $\varphi_k = n_k/N_k$  demeurent toujours égaux et donc indépendants de k. On peut alors écrire  $\varphi_k = \varphi$ , soit  $n_k = \varphi N_k$ , ce qui démontre que  $n_k$  et  $N_k$  restent bien dans un rapport indépendant de k. Autrement dit, *la densité de charges piégées est toujours parallèle à la densité de pièges pour les niveaux thermiquement stables*. Nous avons mentionné plus haut que la série des  $n_k$  n'était pas indépendante de la série des  $N_k$ . Nous savons désormais que cette dépendance est réduite à une simple proportionnalité pour les pièges profonds présentant un même coefficient de piégeage. Évidemment, cela simplifie significativement le problème.

Il reste désormais à préciser la notion de pièges profonds et à traiter le cas complémentaire des pièges peu profonds, soumis à un dépiégeage thermique. A priori, seule une résolution numérique des équations (12)-(15) permet de traiter cette question avec rigueur. Il est tout de même possible et utile, pour fixer les idées, de proposer une discussion « asymptotique » simplifiée en introduisant la notion d'énergie de démarcation  $E_D$ . Pour une température T donnée, et à un instant t après le début de l'irradiation (et du remplissage des pièges), l'énergie de démarcation  $E_D(T,t)$  sépare les niveaux  $E_k$  en deux ensembles :

- Les niveaux  $E_k < E_D(T,t)$ , peu profonds, sont soumis au dépiégeage thermique. Leur temps de résidence à la température T est inférieur à t de sorte que ces niveaux sont déjà statistiquement vides.
- Les niveaux  $E_k > E_D(T,t)$  sont les niveaux profonds. À la température T, leur temps de résidence est bien supérieur à t de sorte que ces niveaux ne sont pas affectés par le dépiégeage ; ils sont encore thermiquement stables.

Cette simplification binaire consiste donc à écrire  $n_k = 0$  pour  $E_k < E_D(T,t)$  et  $n_k = \varphi N_k$  pour  $E_k > E_D(T,t)$ . La valeur de  $\varphi$ , qui dépend des paramètres d'irradiation et des paramètres déterminants du matériau, n'est obtenue qu'en résolvant les équations. Par contre, l'énergie de démarcation peut être calculée d'après la fréquence de dépiégeage du niveau  $E_D$  qui fixe le temps de résidence moyen  $\tau_D$  à cette profondeur :

$$s(E_{\rm D}) = \frac{1}{\tau_{\rm D}} = s(300) \times \left(\frac{T}{300}\right)^2 \times \exp\left(-\frac{E_{\rm D}}{k_B T}\right). \tag{21}$$

Puisque l'effet du temps écoulé s'apprécie par rapport à  $\tau_D$  ( $t < \tau_D$  ou  $t > \tau_D$ ),  $E_D$  se définit en fonction du temps critique  $t = \tau_D$ , ce qui implique :

$$E_{\rm D}(T,t) = k_B T \times \ln\left[s(300) \times \left(\frac{T}{300}\right)^2 \times t\right].$$
(22)

À une température donnée,  $E_D$  s'enfonce continûment vers des niveaux de plus en plus profonds à mesure que le temps s'écoule après le début de l'irradiation. Pour illustration, la figure 7 ci-dessous présente l'évolution de  $E_D$  en fonction du temps à diverses températures pour  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup> (ordre de grandeur médian pour ce paramètre qui varie typiquement entre  $10^8$  et  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>).

Ces résultats appellent deux remarques. Premièrement, la TSL sonde par construction l'état de peuplement des niveaux pièges tel qu'il existe au début de sa lecture. Elle ne permet donc de caractériser que les niveaux d'énergie supérieurs à l'énergie de démarcation  $E_D(T_0, t_{TSL})$  où  $T_0$  est la

température du matériau pendant les phases 1 et 2 (irradiation puis relaxation isotherme avant TSL) et  $t_{TSL}$  le temps qui sépare le début de l'irradiation du début de la lecture TSL. On constate sur la figure 7 qu'à une température proche de l'ambiante (20 °C), il suffit qu'une seconde s'écoule depuis le début de l'irradiation pour que tous les pièges de profondeur inférieure à ~0,55 eV soient déjà vides. En pratique, cela fixe une limite à la caractérisation des niveaux d'énergie par des mesures TSL effectuées à des températures non cryogéniques : les lectures TSL commençant 1 à 2 minutes après la fin d'une irradiation à température ambiante, soit typiquement 10 à 20 minutes après le début de l'irradiation, ne permettent pas de résoudre les énergies d'activations inférieures à 0.5 - 0.7 eV. Par ailleurs, l'expression (22) montre l'impact du paramètre s(300) sur la limite des niveaux d'énergie peuplés, tels que ceux sondés par TSL. Plus s(300) est grand, plus  $E_D$  est grande et plus les niveaux encore stables à une température et un instant donnés sont profonds. Il en résulte que l'énergie d'activation d'un niveau piège estimée d'après l'analyse du pic TSL qu'il produit à une température  $T_{\rm m}$  sera d'autant plus grande que la valeur du paramètre s(300) utilisée dans l'analyse est grande. Aussi, la bonne calibration des énergies d'activation extraites des mesures TSL exige de connaître au préalable l'ordre de grandeur correct du facteur de fréquence s(300). À défaut d'une valeur précise, un ordre de grandeur est effectivement suffisant car  $E_D$  ne dépend de s(300) que de façon logarithmique. Une méthode simple d'estimation de ce facteur de fréquence est proposée par la suite, dans le cadre d'une analyse au premier ordre des courbes TSL.



Figure 7 : Énergie de démarcation  $E_D$  en fonction du temps écoulé depuis le début de l'irradiation à différentes températures pour  $s(300) = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

#### Modèle TSL au premier ordre

Comme nous l'avons mentionné, les mesures TSL ne peuvent fournir une estimation de la densité d'états piégés ( $E_k$ ,  $n_k$ ) que pour les énergies  $E_k > E_D(T_0, t_{TSL})$ . Avec l'hypothèse d'un coefficient de capture unique, les populations  $n_k$  de ces niveaux sont proportionnelles aux densités  $N_k$ . De ce fait, la DEP formée par les couples ( $E_k$ ,  $N_k$ ) ne constitue plus une inconnue indépendante – et donc limitante – de l'analyse. Pour autant, le modèle général introduit par les équations (12)-(15) n'est pas le plus adapté à une analyse systématique de la TSL car il est encore déterminé par de trop nombreux paramètres inconnus : 2 rapports adimensionnés  $\beta/\gamma$  et  $s(300)/\gamma$ , et les paramètres d'extinction thermique de la TSL C et W. Le troisième rapport adimensionné déterminant le modèle,  $\delta/\gamma$ , n'est pas inclut à cette liste. Même s'il impacte le remplissage des pièges dans les phases 1 et 2, il n'intervient aucunement dans le calcul de la réponse TSL à partir de l'état de remplissage sondé. Pour réduire à nouveau le nombre de paramètres, on peut supposer que les mécanismes TSL suivent une cinétique

du premier ordre. Cette nouvelle hypothèse n'est pas justifiée a priori, mais elle peut être validée a posteriori (ce sera le cas pour les verres de fibres optiques étudiés).

L'approximation du premier ordre est constituée lorsque la section efficace de capture est supposée très petite devant la section efficace de recombinaison, soit  $\beta/\gamma << 1$ . Sur le plan formel, elle est introduite en posant simplement  $\beta/\gamma = 0$  dans les équations lors de la phase de lecture TSL. Cela implique que les porteurs libérés thermiquement depuis les pièges peuvent seulement se recombiner et non se re-piéger. Du fait de la très grande section efficace de recombinaison (très grand  $\gamma$ ), on considère par ailleurs la durée de vie des porteurs libérés dans la bande d'états étendus négligeable. Cela revient à supposer que les porteurs se recombinent dès leur libération thermique. Il en résulte que la densité des charges libres transitant dans la bande reste négligeable et que les taux de dépiégeage et de recombinaison son égaux pendant la lecture TSL. Dans ces conditions, l'équation (13) prend la forme caractéristique d'un processus cinétique de premier ordre :

$$\frac{dn_k}{dt} = -s(300) \left(\frac{T}{300}\right)^2 exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) n_k, \quad k = 1...M,$$
(23)

et la nécessaire égalité entre densités totales d'électrons et de trous s'écrit :

$$h = \sum_{k=1}^{M} n_k. \tag{24}$$

La réponse TSL individuelle  $I_k(T)$  produite par les porteurs libérés du niveau  $E_k$  est alors  $I_k = -\eta(T) \times dn_k/dT$ . On obtient d'après l'équation (23) :

$$I_{k}(T) = \frac{s(300)}{q} \eta(T) \left(\frac{T}{300}\right)^{2} n_{k}(T_{0}) exp\left(-\frac{E_{k}}{k_{B}T}\right) exp\left(-\frac{s(300)}{q} \int_{T_{0}}^{T} \left(\frac{T'}{300}\right)^{2} exp\left(-\frac{E_{k}}{k_{B}T'}\right) dT'\right).$$
(25)

Dans cette expression,  $T_0$  est toujours la température à laquelle démarre la lecture TSL et  $n_k(T_0)$  est la densité de porteurs piégés sur le niveau  $E_k$  au début de cette lecture.

Un exemple de pic TSL produit par un niveau unique, calculé d'après l'équation (25), est représenté sur la figure 8 où l'impact de la vitesse de chauffe q et de la barrière d'énergie W est illustré. L'augmentation de la vitesse de chauffe décale le pic TSL vers les hautes températures où la luminescence est plus affectée par l'extinction thermique. Le décalage du pic s'accompagne donc d'une baisse de son intensité, d'autant plus significative que la barrière W est haute (l'aire de ce pic resterait constante en l'absence d'extinction thermique). La façon dont le pic est affecté par l'extinction thermique dépend de la position du pic TSL « non éteint »  $I_k(T)/\eta(T)$  par rapport à celle du front descendant du rendement de luminescence (point d'inflexion de la sigmoïde à la température  $T_{inf} = W/(k_B \times \ln(C))$ ). L'élargissement des pics TSL affectés par l'extinction thermique répond quant à elle de la gamme de température sur laquelle s'étend ce front descendant, qui dépend également de C et de W. Pour les paramètres utilisés sur les figures 8(a) et 8(b),  $T_{inf}$  vaut par exemple -210 °C et 42 °C, alors que le rendement de luminescence chute de 1 à 0 dans un intervalle de température large d'environ 55 et 275 °C, respectivement. Cela explique pourquoi l'impact de l'extinction thermique est plus important dans le second cas, tant en baisse d'intensité qu'en élargissement du pic.

En dérivant l'équation (25), on montre facilement que la température du pic  $T_k$  est liée à la profondeur  $E_k$  du niveau, au facteur de fréquence s(300) ainsi qu'aux paramètres d'extinction C et W par la relation suivante :

$$\frac{E_k + 2k_B T_k}{W} = \frac{Cexp\left(-\frac{W}{k_B T_k}\right)}{1 + Cexp\left(-\frac{W}{k_B T_k}\right)} + \frac{s(300)}{q} \frac{k_B T_k^2}{W} \left(\frac{T_k}{300}\right)^2 exp\left(-\frac{E_k}{k_B T_k}\right).$$
(26)



**Figure 8.** Pics TSL individuels calculés d'après l'équation (25) pour une profondeur  $E_k = 1$  eV,  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup>,  $T_0 = 20$  °C, q = 0.5 - 3 °C/s (valeurs indiquées sur les courbes),  $C = 10^8$ , et (a) W = 0.1 eV ; (b) W = 0.5 eV. Les courbes sont normalisées par rapport au maximum du pic TSL obtenu à q = 0.5 °C/s.

La figure 9 montre la variation de  $T_k$  avec s(300) pour 3 profondeurs de pièges ( $E_k = 0.7, 1 \text{ et } 1.3 \text{ eV}$ ), 2 vitesses de chauffe (q = 0.5 and 3 °C s<sup>-1</sup>) et 2 hauteurs de barrière W (0,1 et 0,5 eV pour  $C = 10^8$ ). La gamme de variation du facteur de fréquence explorée en abscisse est représentative des ordres de grandeur raisonnablement attendus pour ce paramètre. Ces exemples illustrent comment le pic TSL se décale vers les hautes températures lorsque la profondeur  $E_k$  ou la vitesse de chauffe q augmentent, ou bien lorsque le facteur de fréquence s(300) diminue. La température du pic augmente aussi légèrement lorsque l'énergie de barrière W baisse. Cela confirme que la détermination des énergies  $E_k$  d'après des pics TSL ne peut se faire séparément de l'estimation des autres paramètres du matériau s(300), C et W. L'impact significatif de la vitesse de chauffe q, qui est quant à elle un paramètre expérimental contrôlé et connu, peut pour cela être mis à profit. En effet, le décalage en température produit par une augmentation de q dépend essentiellement de la valeur de s(300). Pour  $E_k = 1$  eV, on note par exemple que la température du pic TSL est augmentée de ~20°C quand la vitesse de chauffe passe de 0,5 à 3 °C s<sup>-1</sup> pour  $s(300) = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>, alors qu'elle croît de ~35 °C lorsque  $s(300) = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . L'efficacité de l'extinction thermique (valeur de W) n'a quasiment aucun effet sur ces décalages quand  $E_k$  vaut plus du double de W (ce qui est a priori toujours le cas). En pratique, la mesure du décalage entre courbes TSL mesurées à des vitesses de chauffe différentes peut donc fournir une bonne estimation de l'ordre de grandeur du facteur de fréquence s(300).

Bien entendu, les courbes mesurées répondent en réalité d'une distribution de niveaux d'états piégés, et non d'une énergie de piège unique. Dans l'hypothèse où les porteurs libérés thermiquement au cours de la lecture TSL se recombinent instantanément sans se re-piéger, la réponse totale  $I_{TSL}(T)$  résultant d'un ensemble de niveaux peut cependant s'écrire comme la superposition des pics individuels :

$$I_{\rm TSL}(T) = \sum_{k=1}^{M} I_k(T).$$
 (27)

Ainsi, les propriétés discutées précédemment pour un pic TSL unique demeurent fondamentalement valables pour les courbes TSL produites par une collection de *M* niveaux.



**Figure 9.** Variation de la température d'un pic TSL du premier ordre en fonction du facteur de fréquence s(300) pour  $E_k = 0.7$ , 1 et 1.3 eV, q = 0.5 et 3 °C s<sup>-1</sup>,  $C = 10^8$ , W = 0.1 eV et 0.5 eV.

#### Principe de l'analyse des courbes expérimentales au premier ordre

Sous forme développée, l'équation (27) s'écrit :

$$I_{\text{TSL}}(T) = \frac{s(300)}{q} \eta(T) \left(\frac{T}{300}\right)^2 \sum_{k=1}^{M} n_k(T_0) exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) exp\left(-\frac{s(300)}{q} \int_{T_0}^{T} \left(\frac{T'}{300}\right)^2 exp\left(-\frac{E_k}{k_B T'}\right) dT'\right)$$
(28)

En supposant que les courbes TSL mesurées satisfont à cette expression, l'étude systématique que nous proposons s'appuie sur des courbes acquises à des vitesses de chauffe q différentes, sur un même échantillon soumis à des irradiations (débit de dose et dose) et un temps de relaxation isotherme identiques. Dans les conditions standards d'irradiation utilisées, chaque échantillon est irradié pendant 911 s à un débit de dose fixe de 4.2 Gy(SiO<sub>2</sub>) s<sup>-1</sup> et à une température  $T_0 = 20$  °C. Le temps séparant la fin de l'irradiation du début de la lecture TSL est de 90 s (soit  $t_{TSL} = 1001$  s). La mesure TSL est alors conduite à q = 0.5, 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup> (irradiation répétée entre chaque mesure).

La façon dont les courbes TSL mesurées diminuent d'intensité et s'élargissent à mesure que qaugmente ne dépend que du phénomène d'extinction thermique. Elle permet donc d'ajuster les paramètres C et W du rendement d'émission (l'effet du paramètre W sur l'abaissement et l'élargissement des courbes TSL mesurées à des valeurs de q croissantes a par exemple été illustré sur la figure 8). Ne subsistent alors que 2 types d'inconnues, la série des énergies d'activation  $E_k$  et le facteur de fréquence s(300), qui doivent être déterminées d'après 2 types d'informations indépendantes. Ces dernières sont fournies par la série des températures  $T_k$  des sous-pics composant la courbe TSL mesurée à une vitesse de chauffe donnée d'une part, et par le décalage observé entre les courbes mesurées à deux vitesses différentes d'autre part. Si la température  $T_k$  d'un « sous-pic » donnée peut être produite par une infinité de couples ( $E_k$ , s(300)), un seul de ces couples permet de reproduire le décalage induit par la variation de q, et inversement. On note par exemple, d'après la figure 9, qu'un décalage de 25 °C entre un pic mesuré à q = 0.5 et 3 °C s<sup>-1</sup> peut être – entre autres – associé à des couples (0.7 eV,  $2.5 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>) ou (1.0 eV,  $1.4 \times 10^{10}$  s<sup>-1</sup>) lorsque W = 0.1 eV. Pour q = 0.5 °C s<sup>-1</sup>, ces solutions sont associées à des températures de pic  $T_k = 79$  et 149 °C, respectivement. Au regard de cette différence il est facile de sélectionner une solution unique, optimale, rendant compte à la fois de la position absolue des pics et de leur décalage. Cette approche permet d'assurer que les niveaux d'états piégés évalués sont correctement positionnés sur l'échelle des énergies. Insistons toutefois sur le fait que le décalage du pic varie « lentement » avec le facteur de fréquence s(300): sa variation n'excède pas 30 °C lorsque s(300) varie sur 4 décades. Plus qu'une valeur précise de s(300), c'est donc bien un ordre de grandeur qu'il convient d'attendre d'un telle approche. Cela introduit évidemment une erreur sur la position estimée des niveaux d'énergie, mais celle-ci reste limitée à moins de 0.06 eV à T = 20 °C dans le cas le plus défavorable où s(300) ne pourrait être résolu qu'à une décade près (estimation faite d'après l'équation (22)).

L'analyse des courbes TSL est conduite d'après l'expression (28) en discrétisant la température en différents points  $T_j$  correspondant aux points de mesure. Cette expression peut alors s'écrire sous forme matricielle

$$\mathbf{I}_{\mathrm{TSL}} = \mathbf{A} \, \mathbf{n}_0, \tag{29}$$

où  $\mathbf{I}_{TSL}$  est le vecteur des *N* points mesures  $I_{TSL}(T_j)$  à une vitesse de chauffe *q* donnée,  $\mathbf{n}_0$  est le vecteur des *M* éléments inconnus  $n_k(T_0)$  et **A** est la matrice *N*×*M* d'éléments :

$$A_{j,k} = -\frac{s(300)}{q} \eta(T_j) \left(\frac{T_j}{300}\right)^2 \sum_{k=1}^{M} exp\left(-\frac{E_k}{k_B T_j}\right) exp\left(-\frac{s(300)}{q} \int_{T_0}^{T_j} \left(\frac{T'}{300}\right)^2 exp\left(-\frac{E_k}{k_B T'}\right) dT'\right)$$
(30)

Les paramètres *C*, *W* et *s*(300) peuvent être estimés d'après la démarche expliquée plus haut, ce qui fixe la gamme dans laquelle les énergies d'activation sont distribuées. L'échantillonnage de cet intervalle d'énergie en *M* niveaux  $E_k$  uniformément répartis permet alors de calculer les  $N \times M$  éléments  $A_{j,k}$ . Il est par suite possible de déterminer le vecteur  $\mathbf{n}_0$  des densités de porteurs peuplant chaque niveau  $E_k$  au début de la lecture TSL en inversant la matrice carrée  $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}$  et en calculant

$$\mathbf{n}_0 = (\mathbf{A}^{\mathrm{T}} \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^{\mathrm{T}} \mathbf{I}_{\mathrm{TSL}},\tag{31}$$

où  $A^{T}$  désigne la matrice transposée de A. Si la matrice  $A^{T}A$  est mal conditionnée, son inversion numérique peut se révéler délicate, voire impossible. On peut alors rechercher une solution approchée de l'équation (31) à l'aide par exemple d'une optimisation au sens des moindres carrés.

#### En pratique : méthode d'ajustement des paramètres C, W, s(300) et détermination de no.

Au moins deux courbes TSL acquises à 2 vitesses des chauffe  $q_1$  et  $q_2$  sont nécessaires à la détermination du vecteur  $\mathbf{n}_0$  (vecteurs expérimentaux  $\mathbf{I}_{\text{TSL1}}$  et  $\mathbf{I}_{\text{TSL2}}$ ). Le calcul des matrices correspondant à ces vitesses,  $\mathbf{A}_1$  et  $\mathbf{A}_2$ , permet d'obtenir les populations associées,  $\mathbf{n}_{01}$  et  $\mathbf{n}_{02}$ , par résolution de l'équation (31). On a alors par construction  $\mathbf{I}_{\text{TSL1}} = \mathbf{A}_1 \mathbf{n}_{01}$  et  $\mathbf{I}_{\text{TSL2}} = \mathbf{A}_2 \mathbf{n}_{02}$ . Puisque les états de remplissage  $\mathbf{n}_{01}$  et  $\mathbf{n}_{02}$  sondés par la lecture TSL résultent d'une irradiation identique et ne dépendent pas de la valeur de q, ils doivent bien entendu vérifier  $\mathbf{n}_{01} = \mathbf{n}_{02}$  de sorte qu'on doit aussi avoir  $\mathbf{I}_{\text{TSL1}} = \mathbf{A}_1 \mathbf{n}_{02}$  et  $\mathbf{I}_{\text{TSL2}} = \mathbf{A}_2 \mathbf{n}_{01}$ . Le processus d'ajustement des 3 paramètres C, W, s(300) – et par conséquent de l'intervalle d'énergie dans lequel les énergies  $E_k$  sont échantillonnées – consiste simplement à rechercher les valeurs conduisant à un accord optimal entre  $\mathbf{n}_{01}$  et  $\mathbf{n}_{02}$ , c'est à dire entre la mesure  $\mathbf{I}_{\text{TSL2}}$  et le calcul  $\mathbf{A}_2 \mathbf{n}_{01}$  d'autre part.

Trois remarques doivent être formulées à l'égard de la mise en œuvre de cette procédure :

L'intensité TSL théorique apparaissant dans l'équation (28) ou sa forme matricielle (29) est exprimée en nombre de recombinaisons radiatives par unité de volume et de température (unité courante : cm<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>). L'intensité TSL expérimentale est quant à elle mesurée à l'aide d'un tube photomultiplicateur dont le signal de sortie est un courant électrique exprimé en Ampères. Bien évidemment, ce signal est proportionnel à l'intensité théorique :

$$I_{\text{TSL}}^{Exp}(T) = K I_{\text{TSL}}^{Theo}(T).$$
(30)

Toutefois, le facteur de conversion K est inconnu. Par conséquent, l'application directe de l'analyse proposée aux courbes expérimentales fournit en fait le vecteur  $K\mathbf{n}_0$  plutôt que  $\mathbf{n}_0$ . Les populations de niveaux contenues dans ce vecteur ne sont donc pas directement les densités de

porteurs piégés (exprimées en cm<sup>-3</sup>) mais des quantités qui leur sont proportionnelles (exprimées en A K). Puisque nous faisons l'approximation d'une section efficace de capture unique pour tous les niveaux de pièges, ces quantités sont aussi proportionnelles à la densité des sites de pièges  $N_k$  pour tous les niveaux  $E_k > E_D(T_0, t_{TSL})$ .

• Notre étude montre ci-dessous que le formalisme de Mott-Seitz, selon lequel le rendement de luminescence  $\eta(T)$  s'écrit sous la forme simple de l'équation (17), rend parfaitement compte de l'extinction thermique de la TSL observée pour tous les verres de silice caractérisés jusqu'à présent, quel que soit leur dopage (à l'exception notable des verres germanosilicates, mais cette spécificité est comprise physiquement et aussi modélisable). Pour l'ensemble des cas explorés, les valeurs de *W* extraites de l'analyse sont par ailleurs telles que le terme exponentiel apparaissant au dénominateur de  $\eta(T)$  est toujours très grand pour toutes les valeurs physiquement plausibles de *C* (entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>10</sup> typiquement). On a donc  $Cexp(-W/k_BT) >> 1$  de sorte qu'en pratique :

$$\eta(T) \approx C^{-1} \times \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right).$$
 (31)

Si on utilise cet équivalent exponentiel du rendement dans l'expression (28) de l'intensité de TSL, on remarque que le paramètre C n'intervient plus que comme facteur multiplicatif global. Il n'a plus d'impact sur les caractéristiques de l'extinction thermique qui est dès lors exclusivement ajustée par la barrière de potentiel W. En fait, l'ordre de grandeur choisi pour C ne fait que déterminer l'ordre de grandeur des éléments du vecteur  $K\mathbf{n}_0$  extrait de l'analyse. Cette indétermination n'est pas pénalisante puisque la constante K est déjà inconnue et que le problème est quoi qu'il en soit résolu à une constante près. Dans les résultats présentés ci-dessous, C a été fixé à  $10^8$  (ordre de grandeur médian).

L'utilisation de 2 vitesses de chauffe est bien suffisante en principe pour extraire la population n<sub>0</sub> recherchée. Nous avons toutefois recours à 4 vitesses de chauffe (q = 0.5, 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup>) de façon à conduire l'analyse sur 6 paires de courbes (soit 0,5-1 °C s<sup>-1</sup>, 0,5-2 °C s<sup>-1</sup>, 0,5-3 °C s<sup>-1</sup>, 1-2 °C s<sup>-1</sup>, 1-3 °C s<sup>-1</sup> et 2-3 °C s<sup>-1</sup>). Cela permet de vérifier que les 6 jeux de paramètres et les 6 populations n<sub>0</sub> obtenus sont similaires ou comparables, ce qui permet de juger de la pertinence et de la robustesse de la technique d'analyse proposée tout en renforçant considérablement la confiance qu'on peut placer dans les résultats.

#### Illustration de l'effet du facteur de fréquence s(300)

Pour illustrer l'application de la technique d'analyse décrite précédemment, nous considérons le cas d'un échantillon de préforme nommé « AS » à cœur aluminosilicate ([Al] = 0.5 % massique).

La courbe TSL mesurée sur cet échantillon à q = 0.5 °C s<sup>-1</sup> est représentée sur la figure 10 (symboles ouverts). Elle a été utilisée pour extraire le vecteur des occupations initiales  $K\mathbf{n}_0$  d'après l'équation (31) en utilisant 3 facteurs de fréquence différents :  $s(300) = 10^8$ ,  $10^{10}$  et  $10^{12}$  s<sup>-1</sup> (les autres paramètres sont W = 0.142 eV et  $C = 10^8$ ). Pour cela, une matrice A a été calculée dans chaque cas, fournissant un  $\mathbf{n}_0$  différent. La courbe pleine de la figure 10 correspond à l'intensité TSL théorique reconstruite, soit  $K\mathbf{A}\mathbf{n}_0$ . Si  $\mathbf{A}$  et donc  $\mathbf{n}_0$  changent avec la valeur de s(300), le produit  $\mathbf{A}\mathbf{n}_0$  est toujours, par construction, en parfait accord avec la courbe expérimentale (les courbes TSL reconstruites se confondent). La figure 11 montre les vecteurs d'occupation  $\mathbf{n}_0$  obtenus pour les 3 valeurs du facteur de fréquence. Ils sont représentés en ordonnée sous la dénomination « Density Of Trapped States » ou DOTS (en % des M = 60 niveaux résolus), en fonction de leur profondeur dans le gap. Logiquement, cette distribution s'enfonce vers les grandes énergies à mesure que s(300) augmente. Les énergies de démarcation  $E_D(T_0, t_{TSL})$  calculées d'après (22) pour  $T_0 = 20$  °C et  $t_{TSL} = 1001$  s valent respectivement 0,64 eV, 0,76 eV et 0,87 eV, ce qui les situe aux environs du maximum de chaque distribution de niveaux. Conformément aux conclusions de notre publication [P1] discutée dans la

partie IV-1-1 de ce mémoire, la TSL des échantillons aluminosilicates est émise lors de la recombinaison de trous avec les centres à électrons AlE'. Les populations représentées correspondent donc à des états de trous piégés et les énergies portées en abscisse s'entendent comme la distance par rapport au sommet de la bande de valence.



**Figure 10.** Symboles : courbe TSL mesurée pour l'échantillon aluminosilicate AS à q = 0.5 °C s<sup>-1</sup> après irradiation aux rayons X à 4.2 Gy(SiO<sub>2</sub>) s<sup>-1</sup> pendant 911 s à  $T_0 = 20$  °C. Ligne bleue : intensité TSL reconstruite par le calcul d'après  $KAn_0$  pour  $C = 10^8$ , W = 0.142 eV et  $s(300) = 10^8$  ou  $10^{10}$  ou  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>.



**Figure 11.** Densités d'états piégés (vecteurs  $\mathbf{n}_0$ ) au début de la lecture TSL de l'échantillon AS, reconstruites d'après la courbe TSL mesurée à  $q = 0.5 \text{ °C s}^{-1}$  pour  $C = 10^8$ , W = 0.142 eV et  $s(300) = 10^8$ ,  $10^{10}$  et  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . La densité d'états piégés est exprimée en valeur relative par rapport aux 60 niveaux considérés dans le calcul. La profondeur de piège s'entend par rapport au sommet de la bande de valence.

Cet exemple illustre bien l'impossibilité de déterminer de manière fiable les énergies d'activation d'après une mesure n'utilisant qu'une seule vitesse de chauffe. L'indétermination sur le facteur de fréquence est efficacement levée par la mesure de la TSL à une autre vitesse de chauffe, comme l'illustre la figure 12. La courbe TSL mesurée à  $q = 2^{\circ}$  C s<sup>-1</sup> a été ajoutée à celle obtenue à 0,5 °C s<sup>-1</sup>, et on cherche à reproduire ce nouveau thermogramme à partir de chacune des populations piégées  $\mathbf{n}_0$  de la figure 11, extraites de la mesure à q = 0,5 °C s<sup>-1</sup>. Pour cela, il faut déterminer la matrice  $\mathbf{A}_2$  correspondant à q = 2 °C s<sup>-1</sup> (pour chaque valeur de s(300)) de façon à calculer la TSL prédite à cette deuxième vitesse de chauffe, soit  $\mathbf{I}_{TSL2} = K\mathbf{A}_2\mathbf{n}_0$ . On remarque sur la figure 12 que le décalage  $\Delta T$  entre les pics TSL calculés à 0,5 et 2 °C s<sup>-1</sup> est d'autant plus grand que le facteur s(300) est petit. Seul le cas  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup> reproduit le bon décalage en température des courbes TSL (figure 12(b)). La TSL prédite dans ce cas est de surcroît en très bon accord avec la courbe effectivement mesurée sur toute la gamme de température. Le test peut également être effectué en sens inverse : on peut commencer par ajuster la courbe expérimentale à 2 °C s<sup>-1</sup>, extraire le vecteur

 $\mathbf{n}_{02}$  correspondant, puis prédire la courbe TSL qui serait obtenue si la mesure était réalisée pour q = 0.5 °C s<sup>-1</sup> (calcul de  $\mathbf{I}_{TSL1} = K\mathbf{A}\mathbf{n}_{02}$ ). Le résultat de ce test complémentaire est reproduit sur la figure 13. Là encore, la courbe prédite est en très bon accord avec la mesure.

La figure 14 élargit enfin le test aux quatre vitesses de chauffe considérées. Sur la figure 14(a), les populations  $\mathbf{n}_0$  sont estimées d'après l'ajustement de la TSL mesurée à 0,5 °C s<sup>-1</sup> puis elles sont utilisées pour prédire les TSL à 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup>. Sur la figure 14(b), les populations  $\mathbf{n}_0$  sont estimées d'après la TSL mesurée à q = 2 °C s<sup>-1</sup> et elles sont utilisées pour prédire les TSL à 0,5, 1 et 3 °C s<sup>-1</sup>. Les thermogrammes expérimentaux sont correctement prédits, ce qui renforce la fiabilité des valeurs déterminées pour *s*(300) et *W* (l'effet de ce dernier paramètre est illustré dans le paragraphe suivant). Les autres vérifications croisées, basées sur une détermination de  $\mathbf{n}_0$  à partir des courbes TSL à 1 ou 3 °C s<sup>-1</sup> ne sont pas montrées ici, mais elles démontrent un accord de mérite équivalent.



Figure 12. Symboles : courbes TSL de l'échantillon AS mesurées à q = 0,5 et 2 °C s<sup>-1</sup>. Lignes : courbes TSL calculées (ajustée à 0,5 °C s<sup>-1</sup> et prédite pour 2 °C s<sup>-1</sup>) pour  $C = 10^8$ , W = 0.142 eV et  $s(300) = 10^8$  s<sup>-1</sup> (a),  $10^{10}$  s<sup>-1</sup> (b),  $10^{12}$  s<sup>-1</sup> (c)



**Figure 13.** Symboles : courbes TSL de l'échantillon AS mesurées à q = 0.5 et 2 °C s<sup>-1</sup>. Lignes : courbes TSL calculées pour  $C = 10^8$ , W = 0.142 eV et  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup> : courbe ajustée à 2 °C s<sup>-1</sup> et prédite pour 0.5 °C s<sup>-1</sup>



**Figure 14.** Symboles : courbes TSL de l'échantillon AS mesurées à q = 0.5, 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup>. Lignes : courbes TSL calculées pour  $C = 10^8$ , W = 0.142 eV et  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup> : (a) courbe ajustée à 0.5 °C s<sup>-1</sup> (en rouge) et courbes prédites pour 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup> (en gris) ; (b) courbe ajustée à 2 °C s<sup>-1</sup> (orange) et courbes prédites pour 0.5, 1 et 3 °C s<sup>-1</sup> (en gris)

Illustration de l'effet de la barrière d'énergie de l'extinction thermique W

Les calculs précédents (figures 10-14) utilisent une hauteur de barrière W = 0,142 eV ajustée pour reproduire correctement l'extinction thermique affectant les thermogrammes. Nous illustrons ici l'influence de ce paramètre, et notamment son impact sur la densité d'états piégés **n**<sub>0</sub>. Les figures 15

(a) et (b) ci-dessous sont analogues à la figure 12(b) ; la seule différence réside dans l'utilisation d'une valeur différente de W, fixée à 0.1 et 0,2 eV au lieu de 0,142 eV. Là encore, la densité  $\mathbf{n}_0$  extraite de la courbe TSL mesurée à q = 0.5 °C s<sup>-1</sup> est utilisée pour prédire la courbe TSL qui serait produite lors d'une lecture à q = 2 °C s<sup>-1</sup>. Une barrière énergétique de 0,1 eV n'est pas assez haute pour produire une extinction thermique conforme à l'observation (figure 15(a)). Une barrière de 0,2 eV est à l'inverse trop grande et produit une extinction trop marquée (figure 15(b)). La valeur optimale que nous avons déterminée est bien intermédiaire (W = 0,142 eV, figure 12(b)). On note que la variation de W ne modifie pas le décalage en température des pics calculés. Ce dernier reste avant tout déterminé par le facteur de fréquence s(300).



**Figure 15.** Symboles : courbes TSL de l'échantillon AS mesurées à q = 0,5 et 2 °C s<sup>-1</sup>. Lignes : courbes TSL calculées (ajustée à 0,5 °C s<sup>-1</sup> et prédite pour 2 °C s<sup>-1</sup>) pour  $C = 10^8$ ,  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup> et W = 0.1 eV (a), W = 0,2 eV (b)

La figure 16, montre les densités d'états piégés extraites du traitement de la courbe TSL mesurée à q = 0.5 °C s<sup>-1</sup> pour W = 0.1, 0,142 et 0,2 eV. La valeur de ce paramètre d'extinction thermique a un impact significatif sur la distribution des niveaux extraite de l'analyse d'une même courbe TSL. S'il ne modifie pas la position en énergie de cette distribution (contrairement à s(300)), on note qu'il détermine la profondeur à laquelle les niveaux pièges constituant la queue de distribution s'étendent. Sa sous-estimation conduit à favoriser artificiellement les niveaux les plus profonds.



**Figure 16.** Densités d'états piégés (vecteurs  $\mathbf{n}_0$ ) au début de lecture TSL de l'échantillon AS, reconstruites d'après la courbe TSL mesurée à  $q = 0.5 \text{ °C s}^{-1}$  pour  $C = 10^8$ ,  $s(300) = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  et W = 0.1, 0.142 et 0.2 eV. La densité d'états piégés est exprimée en valeur relative par rapport aux 60 niveaux considérés dans le calcul. La profondeur de piège s'entend par rapport au sommet de la bande de valence.

#### Résultats

Le protocole expérimental et l'analyse théorique introduits et illustrés dans ce qui précède ont été utilisés pour estimer et comparer les densités d'états piégés (et donc les densités de sites de pièges) dans divers échantillons de verres de préformes de fibres optiques fabriqués à la demande à l'Institut. Le tableau 2 en précise les noms, le type (cœur de la préforme) et la concentration en dopants. La quatrième colonne résume les mécanismes d'émission TSL en indiquant la polarité du porteur libre qui se recombine et la réaction de recombinaison radiative (qui précise la nature des centres émissifs reformés et l'émission caractéristique). Ces informations sont notamment issues de nos travaux ; la plupart a été discutée dans la publication [P1] déjà présentée dans ce mémoire. Pour toutes ces compositions, l'émission TSL est consécutive à la recombinaison de trous thermiquement libérés. Toutes les densités d'états piégés  $\mathbf{n}_0$  extraites doivent donc être interprétées comme des distributions de trous piégés à proximité de la bande de valence.

Le cas des préformes à cœur germanosilicate n'est pas discuté ici, bien qu'il s'agisse d'une composition de premier intérêt pour les fibres optiques (cas des fibres de lignes standards). En effet, le dopage germanium conduit à deux comportements très spécifiques en TSL : tout d'abord, l'intensité du pic TSL principal (aux environs de 250 °C pour q = 1 °C s<sup>-1</sup>) augmente avec la vitesse de chauffe, comme l'illustre l'exemple de la figure 17(a). Ensuite, l'intensité TSL d'un verre germanosilicate décroit lorsque sa teneur en germanium augmente (figure 17(b)). C'est l'inverse qui est habituellement (et logiquement) observé pour l'aluminium, le phosphore et les terres rares, dans la mesure ou les dopants introduisent des sites de piégeage ou des centres de recombinaison. Ces originalités ne sont pas particulières à un échantillon donné, elles sont caractéristiques de toutes les fibres ou préformes contenant du germanium. L'extinction thermique de la TSL n'est donc pas un phénomène prédominant dans ce type matériau qui, de fait, n'entre malheureusement pas dans le cadre du modèle décrit jusqu'à présent. Nos travaux ont permis d'identifier l'origine de ces deux comportements atypiques, qui peuvent donc être modélisés en adaptant le jeu d'équation (12)-(15). Il n'est pas dans le propos de ce paragraphe de détailler ces modifications, car leur discussion mériterait un chapitre entier à elle seule ! Mentionnons simplement qu'elles répondent de la conjonction de deux éléments : il s'agit d'une part de l'introduction, par le germanium, d'un niveau de piège très profond ne se vidant pas durant la lecture TSL (probablement les centres à trous piégés GeE'). La formation de ces états, par piégeage, entre en compétition avec la recombinaison pendant la lecture TSL (on s'écarte de donc significativement d'une théorie du premier ordre). Il s'agit d'autre part d'une section efficace de recombinaison qui augmente avec la température.

Nom Préforme	Type coeur	Dopants (% masse)	Mécanisme(s) d'émission TSL (voir [P1])
S	Silice non dopée	-	Trous libérés ( $h_{BV}$ ) recombinés sur électrons piégés dans lacunes d'oxygène (SiODC:e <sup>-</sup> )
			$h_{\rm BV}$ + SiODC:e <sup>-</sup> $\rightarrow$ SiODC(II) + $h \nu_{\rm SiODC(II)}$
AS	Aluminosilicate	0.5 % Al	Trous libérés recombinés sur SiODC:e et surtout sur centres AlE' (centres AlODC:e = électron piégé sur une lacune d'oxygène adjacente à un atome Al)
			$h_{\rm BV}$ + SiODC:e $\rightarrow$ SiODC(II) + $h \nu_{\rm SiODC(II)}$
			$h_{\rm BV}$ + AlE' $\rightarrow$ AlODC + $h \nu_{\rm AlODC(II)}$
PS	Phosphosilicate	3,8 % P	Trous libérés $(h_{BV})$ recombinés sur électrons piégés dans lacunes d'oxygène (SiODC:e)
			$h_{\rm BV}$ + SiODC:e $\rightarrow$ SiODC(II) + $hv_{\rm SiODC(II)}$
S:Er	Silice dopée Er	0.9 % Er	Très largement prédominant : trous libérés $(h_{\rm BV})$ recombinés sur électrons piégés sur ions ${\rm Er}^{3+}$ (i.e. états ${\rm Er}^{2+}$ )
			$h_{\rm BV} + {\rm Er}^{2+} \rightarrow {\rm Er}^{3+} + h \nu_{\rm Er}^{3+}$
AS:Yb	Aluminosilicate dopé Yb	0,6 % Al 3 % Yb	Largement prédominant : trous libérés $(h_{\rm BV})$ recombinés sur électrons piégés sur ions Yb <sup>3+</sup> (i.e. états Yb <sup>2+</sup> )
			$h_{\rm BV} + { m Yb}^{2+} \rightarrow { m Yb}^{3+} + h \nu_{{ m Yb}}^{3+}$
			Très marginalement : trous libérés $(h_{BV})$ recombinés sur électrons piégés sur centres AlE' et SiODC:e (comme pour AS)

 Tableau 2 : Exemples d'échantillons de préformes soumis au protocole d'extraction des densités d'états

 piégés. Les concentrations massiques ont été évaluées par EDX (« Energy Dispersive X-ray spectroscopy »)

Les courbes TSL acquises pour les échantillons S, PS, S:Er et AS:Yb à q = 0,5, 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup> après irradiation dans les mêmes conditions standards sont représentées par des symboles ouverts sur la figure 18 (celles de l'échantillon AS apparaissent déjà sur la figure 14). Les lignes continues y représentent les courbes TSL calculées. Ces dernières ont été soit obtenues par la détermination de la densité d'états piégés  $\mathbf{n}_0(0,5)$  d'après l'équation (31) pour q = 0,5 °C<sup>-1</sup> – il s'agit alors des courbes  $\mathbf{I}_{TSL}(0,5) = K\mathbf{A}_{0,5}\mathbf{n}_0(0,5)$  qui sont par construction parfaitement ajustées à la mesure (courbes continues rouges) – soit *prédites* par le calcul d'après ce même état de remplissage, ce qui correspond aux courbes  $\mathbf{I}_{TSL}(q > 0,5) = K\mathbf{A}_q\mathbf{n}_0(0,5)$  (courbes continues bleues). La valeur des paramètres s(300) et Wajustés pour ces calculs sont résumés dans le tableau 3 (on a fixé  $C = 10^8$  dans tous ces cas). Les densités de trous piégés  $\mathbf{n}_0$  correspondantes sont reportées sur la figure 19 (représentations individuelles) et 20 (courbes superposées pour comparaison), à l'exception de celle se rapportant à l'échantillon AS qui est déjà visible sur la figure 11 ou 16 pour  $s(300) = 10^{10}$  s<sup>-1</sup> et W = 0.142 eV.



**Figure 17.** (a) Courbes TSL d'un échantillon de préforme germanosilicate (GS, 3,4 % massique de Ge) mesurées à q = 0,5, 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup>. (b) Courbes TSL, mesurées à 1 °C s<sup>-1</sup>, de 3 échantillons germanosilicates présentant diverses concentrations en Ge (les valeurs sont indiquées sur les courbes, en pourcentage massique)



**Figure 18.** Symboles : courbes TSL des échantillons S (a), PS (b), S:Er (c) et AS:Yb (d) mesurées à q = 0,5,1,2 et 3 °C s<sup>-1</sup>. Lignes continues rouges : courbes TSL ajustées à q = 0,5 °C s<sup>-1</sup> d'après l'extraction de la densité de trous piégés. Lignes continues bleues : courbes TSL prédites pour q > 0,5 °C s<sup>-1</sup>. Les valeurs des paramètres s(300) et W utilisées dans ces calculs sont reportées dans le tableau 3.

Préforme	s(300) en s <sup>-1</sup>	<i>W</i> en eV (centre émissif principal)
S	5×10 <sup>9</sup>	0,072 (lacunes SiODC)
AS	10 <sup>10</sup>	0,142 (lacunes AlODC)
PS	109	0,095 (lacunes SiODC)
S:Er	10 <sup>10</sup>	0,022 (ions Er <sup>3+</sup> )
AS:Yb	109	0,127 (ions Yb <sup>3+</sup> )

 Tableau 3 : Paramètres déterminants s(300) et W issus de l'ajustement des courbes expérimentales et conduisant aux courbes calculées de la figure 18 (ou figure 14 pour AS)



Figure 19. Densités d'états piégés estimées (vecteurs n<sub>0</sub>) au début de la lecture TSL de l'échantillon AS (a), PS (b), S:Er (c) et AS:Yb (d), après irradiation dans les conditions standards (irradiation de 911 s à T<sub>0</sub> =20 °C, 90 s entre fin d'irradiation et début de lecture TSL soit t<sub>TSL</sub> = 1001 s). Les densités d'états piégés (« DOTS ») sont mesurées en poids relatif par rapport au 60 points résolus en énergie. Les énergies de démarcation atteintes en début de TSL, calculées d'après l'équation (22) et les paramètres du tableau 3, sont indiquées pour chaque échantillon. Les niveaux moins profonds, instables à T<sub>0</sub>, sont déjà vides au moment de la lecture TSL et donc inaccessibles à l'analyse.



Figure 20. Comparaison, sur une même représentation, des densités d'états piégés de la figure 19 et de celle relative à l'échantillon AS

Les courbes TSL prédites pour q > 0.5 °C s<sup>-1</sup> sur la figure 18, calculées d'après les densités d'états piégés de la figure 19 et les paramètres du tableau 3, sont en très bon accord avec les thermogrammes effectivement mesurés à ces vitesses de chauffe. Une telle capacité prédictive plaide évidemment en faveur du modèle utilisé. Elle semble valider l'approche au premier ordre et confirme tout au moins que l'extinction thermique observée s'explique très bien, quantitativement, dans le cadre de la théorie simple de Mott-Seitz. Les facteurs de fréquence à T = 300 K sont tous compris entre  $10^9$  et  $10^{10}$  s<sup>-1</sup>, de sorte que les énergies de démarcation qui fixent les profondeurs minimales sondées par la TSL sont toutes proches (figure 19). Les profondeurs maximales sondées, quant à elle déterminées par la température maximale atteinte pendant la lecture TSL (soit 550 °C pour toutes les mesures), sont elles aussi similaires. Il en résulte que les énergies d'activation extraites sont toutes distribuées dans une même gamme d'énergie. Les densités de trous piégés présentent peu ou prou la même allure, constituée tout d'abord d'un intense pic de niveaux peu profonds, juste au-dessus de E<sub>D</sub>. Ce dernier est le résultat de la troncature d'une densité de sites de pièges plus large - peut-être une queue de bande - par la fonction d'occupation dont le point d'inflexion est localisé par l'énergie de démarcation  $E_{\rm D}$ . Cette fonction vaut 0 pour  $E \ll E_{\rm D}$  et elle est constante, égale au taux de remplissage commun des pièges pour  $E >> E_D$  (pièges de même section efficace de capture). Ce pic d'occupation est toujours observé, en particulier dans l'échantillon de silice non dopée. Il est donc manifestement de nature intrinsèque. Les états stables, plus profonds que E<sub>D</sub>, semblent ensuite se répartir dans des « bandes » plus ou moins intenses se chevauchant partiellement. Une tentative de décomposition montre que ces bandes sont bien décrites par des Gaussiennes. Certaines apparaissent de façon remarquable pour différentes compositions : celles centrées en 1.2 et 1.4 eV, observées pour les échantillons S, AS, S:Er et AS : Yb, celle centrée en 1.5 eV que l'on retrouve pour PS et AS: Yb, ou bien encore celle se développant autour de 1.6 eV pour S et S:Er. Il reste délicat à ce stade d'associer ces bandes à l'un ou l'autre des centres à trous radio-induits connus, qu'ils soient intrinsèques ou associés aux dopants. Deux remarques méritent toutefois d'être formulées :

- Les investigations menées grâce au protocole de guérison thermique dans la publication [P1] (voir partie IV-1-1) ont permis de montrer que les niveaux situés autour de 1.3 eV (bandes à 1.2 et 1.4 eV ?), qui produisent les composantes TSL autour de 275 °C, correspondent aux trous piégés sous forme de centres intrinsèques SiE'.
- Les mesures de RIA montrent que, conformément à des observations antérieures [16], l'irradiation de l'échantillon PS résulte en la création de centres colorés liés au phosphore, en particulier de centres à trous piégés POHC (« Phosphorus-related Oxygen Hole Center », dont les bandes

d'absorption optique sont clairement identifiées dans les spectres de RIA). La caractérisation du blanchiment thermique de la RIA que nous avons réalisée montre par ailleurs que ces centres sont totalement « guéris » par la lecture TSL. Or, les spectres TSL de l'échantillon PS ne sont constitués que de l'émission caractéristique des lacunes d'oxygène intrinsèques (centres SiODC(II), émission centrée à 2,7 eV). Dans le schéma d'interprétation de la TSL, les trous piégés formant les centres POHC ne jouent donc pas le rôle de centres de recombinaison, mais de trous piégés libérés pendant le processus de TSL. Ainsi, les niveaux d'énergie associés à ces centres à trous sont nécessairement présents dans la densité d'états piégés de la figure 19(b). La comparaison proposée sur la figure 20 suggère que ces niveaux pourraient se situer entre 1 et 1.3 eV au-dessus de la bande de valence (région où la densité de trous piégés de l'échantillon PS présente une structure absente pour les autres préformes ne contenant pas de P). Ils seraient alors à l'origine des composantes TSL observées autour de 250 °C pour l'échantillon PS (figure 18(b)). Cette hypothèse est confortée par le fait que nous avons constaté que l'intensité de ces composantes TSL à 250 °C augmentait significativement avec la teneur en phosphore du verre.

#### Validité de l'analyse au premier ordre et impact sur la densité d'états piégés

L'analyse précédente repose fondamentalement sur l'hypothèse que les processus TSL répondent d'une cinétique de dépiégeage du premier ordre (formalisée par l'équation (23)). La capacité prédictive du modèle qui en découle, mise en évidence sur la figure 18, ne permet pas d'infirmer cette hypothèse pour les échantillons étudiés. Pour autant, elle n'en prouve pas la validité. Il semble donc important de fournir d'autres arguments et moyens permettant d'établir plus certainement que l'approximation du premier ordre est fondée, c'est à dire que le coefficient de piègeage  $\beta$  est effectivement très inférieur au coefficient de recombinaison  $\gamma$  (soit  $\beta/\gamma << 1$ ) dans les échantillons étudiés. Mes travaux sur le remplissage des sites de pièges sous irradiation [P15], ainsi que sur le calcul de la réponse TSL à partir d'un état de remplissage donné [P21], suggèrent qu'il est pour cela très pertinent d'examiner la façon dont la réponse TSL totale, c'est à dire l'aire renfermée sous l'ensemble de la courbe TSL, dépend de la dose délivrée.

Qu'il existe ou non un fort re-piégeage durant la lecture TSL (i.e. que  $\beta/\gamma \ll 1$  ou  $\beta/\gamma \gg 1$ ), nous avons montré dans [P21] que la réponse TSL totale était au moins proportionnelle à la population initiale des états vidés lors de la lecture (elle est strictement proportionnelle si tous les états niveaux sont vidés; elle peut présenter jusqu'à une augmentation quadratique avec la population dépiégée si la lecture ne vide pas tous les niveaux). Il est par ailleurs établi dans [P15] qu'à faible dose (bien avant la saturation de la réponse TSL) la population des niveaux pièges croît toujours proportionnellement avec la dose délivrée, quel que soit le débit de dose, tant que ces états piégés sont thermiquement stables sous irradiation (niveaux suffisamment profonds). Si le dépiégeage thermique peut être négligé pour tous les niveaux peuplés, la réponse TSL totale doit par conséquent présenter une croissance au moins linéaire avec la dose, tout au moins tant que la dose reste suffisamment inférieure à son seuil de saturation. Ces conditions ne semblent a priori pas s'appliquer aux verres qui nous intéressent. Ces derniers présentent en effet des états peu profonds soumis à un dépiégeage thermique très notable dès la phase d'exposition au rayonnement ionisant. Cependant, si le repiégeage était prédominant sur la recombinaison (soit  $\beta/\gamma >> 1$ ), l'effet du dépiégeage devrait être largement atténué car les charges dépiégées auraient une forte probabilité de se re-piéger. Nous seulement cela retarderait efficacement le « vidage » des niveaux instables, mais le re-piégeage sur des niveaux plus profonds et stables aurait aussi pour effet de préserver la densité totale d'états piégés. Autrement dit, un système dont une partie des niveaux sont soumis à un fort dépiéage d'un côté mais caractérisé par un fort repiégeage ( $\beta/\gamma >> 1$ ) de l'autre ne doit pas présenter une réponse TSL totale très différente d'un système où tous les états piégés demeurent stables. Pour un tel système, on s'attend à ce que cette réponse TSL présente une variation *au moins linéaire* avec la dose absorbée

aux faibles doses. A l'inverse, le vidage des niveaux instables sous irradiation n'est pas compensé par le re-piégeage lorsque  $\beta/\gamma \ll 1$ . La recombinaison, désormais très efficace, réduit alors significativement la population piégée totale soumise à la lecture TSL. Cette réduction est d'autant plus importante que le vidage a le temps de s'effectuer, i.e. que la durée d'irradiation et donc que la dose est grande. Cette situation doit dès lors résulter en une croissance *sub-linéaire* de la réponse TSL totale en fonction de la dose.

La figure 21 présente la variation de la réponse TSL avec la dose délivrée aux échantillons AS, PS et S:Er, en échelles linéaires (figure 21(a)) et logarithmiques (figure 21(b)). Les symboles correspondent aux points expérimentaux ; les lignes continues résultent d'un ajustement des points initiaux à l'aide d'une fonction « puissance » de forme  $aD^b$  (où a et b sont des constantes). Ces deux représentations indiquent que la croissance de la réponse est sub-linéaire, caractérisée par un exposant b de l'ordre de 0,65-0.7. Seule, la représentation linéaire pourrait laisser à penser que la réponse TSL est initialement linéaire sur une gamme de dose très limitée (asymptote à l'origine), du fait d'une tendance très rapide à la saturation. La représentation logarithmique montre qu'il n'existe en fait pas de linéarité, même aux plus basses doses. Ce comportement sub-linéaire suggère très fortement que la condition  $\beta/\gamma \ll 1$  est bien vérifiée pour les échantillons considérés. La figure 22 montre le résultat des mêmes mesures effectuées sur un échantillon germanosilicate (celui de la figure 17(a)). Pour cette composition, la réponse TSL augmente bien proportionnellement à la dose sur une gamme s'étendant jusqu'à environ 1 kGy(SiO<sub>2</sub>) avant de montrer une tendance à la saturation. Cette variation quasilinéaire suggère désormais qu'un repiégeage important existe pour cet échantillon. Ce résultat est tout à fait cohérent avec ce que nous avons dit plus haut des verres dopés Ge : nous avons souligné leurs comportements TSL très spécifiques (figure 17) en indiquant qu'ils s'expliquaient pour partie par un re-piégeage des charges libérées thermiquement (une des deux conditions nécessaires pour reproduire les comportements observés sur la figure 17, l'autre étant une augmentation du coefficient de recombinaison avec la température). Cela exclut toute possibilité d'interpréter les courbes TSL des préformes germanosilicates à l'aide d'un modèle de premier ordre.



Figure 21. Symboles : réponses TSL totales des échantillons AS, PS et S:Er mesurées en fonction de la dose délivrée. Lignes : ajustement en loi puissance pour les doses inférieures à 1 kGy. (a) représentation linéaire, (b) représentation logarithmique



**Figure 22.** Réponse TSL totale d'une silice contenant 3,4 % massique de Ge mesurée en fonction de la dose délivrée et ajustement en loi puissance avec un exposant de 0.95 pour D < 1kGy. Insert : représentation logarithmique

Pour confirmer ces conclusions et évaluer globalement l'impact de l'approximation du premier ordre sur les densités d'états piégés extraites, on peut recourir à une simulation complète de la TSL à partir du modèle général représenté par le jeu d'équations (12)-(15). Pour cela, il suffit de fixer les 6 paramètres déterminants ( $\beta/\gamma$ ,  $\delta/\gamma$ ,  $s(300)/\gamma$ , H/N, C et W) de façon à reproduire deux cas particuliers à comparer :

- Celui d'une cinétique du premier ordre, en prenant  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  (soit  $\beta/\gamma <<1$ , repiégeage négligeable),
- Celui d'un re-piégeage significatif, en posant par exemple  $\beta/\gamma = 1$ .

Les valeurs de  $s(300)/\gamma$ , *C* et *W* sont choisies conformément aux paramètres du tableau 3, déterminés par l'analyse au premier ordre, et les densités de pièges  $N_k$  sont ajustées de manière à reproduire les densités d'états piégés de la figure 19, dans le cas  $\beta/\gamma = 10^{-5}$ . On s'aide pour cela du fait que la distribution des  $N_k$  doit être parallèle à la distribution de ces états piégés, stables au début de la lecture TSL. Pour en calibrer les valeurs absolues, on s'appuie sur l'observation expérimentale de la figure 21(b). Cette dernière indique qu'à la dose maximale délivrée aux échantillon (2500-3000 Gy(SiO<sub>2</sub>)), la TSL – et donc les sites de pièges – sont encore loin de leur saturation (taux de remplissage faible). Dans la silice, l'efficacité de génération de paires électrons-trous est estimée à 5,18×10<sup>14</sup> paires cm<sup>-3</sup> Gy<sup>-1</sup> [P15]. Ainsi, une dose de 2500 Gy y génère au total ~1.3×10<sup>18</sup> paires cm<sup>-3</sup>. Pour que le taux de remplissage des pièges reste petit, on peut considérer – assez arbitrairement – que cette densité totale se site de pièges s'établit à  $N = 2.5 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. S'agissant des autres paramètres, notre expérience montre que les valeurs choisies pour les rapports  $\delta/\gamma$  et H/N n'impactent que très marginalement le système. Elles peuvent en fait varier sur plusieurs décades sans modifier significativement les résultats du calcul. Nous les supposons par défaut égales à 1.

Ainsi, le modèle général est paramétré pour reproduire les densités d'états piégés soumises à la lecture TSL extraites de l'analyse au premier ordre (figure 19) lorsque les phases d'irradiation et de repos sont simulées pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  dans les conditions de l'expérience (mêmes débits de dose, durées et températures d'irradiation, temps de repos entre fin d'irradiation et début de lecture TSL). L'accord entre les densités d'états piégées extraites et simulées étant vérifié pour ces conditions expérimentales courantes, on peut par la suite :

• Simuler la TSL à différentes vitesses de chauffe et à différentes autres doses pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$ , afin notamment d'établir la dépendance théorique de la réponse TSL en fonction de la dose dans ce cas de « premier ordre »,

Refaire l'ensemble de ces simulations en considérant désormais β/γ=1, les autres paramètres du calcul restant tous inchangés. On obtient ainsi une nouvelle dépendance en dose et de nouvelles densités d'états piégés au début de la lecture TSL que l'on peut confronter aux précédentes pour mettre en évidence l'impact d'un repiégeage significatif.

La figure 23 présente les densités d'états piégés produites dans l'échantillon AS à l'issue de la simulation des phases d'irradiation et de repos (phases 1 et 2) pour les paramètres considérés et dans les conditions d'irradiations standards (911 s d'irradiation à  $T_0 = 20$  °C, 90 s entre fin d'irradiation et début de lecture TSL). Pour comparaison, la densité d'états piégés directement extraite des courbes TSL d'après leur analyse au premier ordre est aussi tracée. Par construction, la courbe simulée pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  est en très bon accord avec cette dernière.

Les courbes TSL simulées aux 4 vitesses de chauffe habituelles à partir des densités d'états piégés de la figure 23 sont représentées sur les figures 24(a) pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  et 24(b) pour  $\beta/\gamma = 1$ . Elles y sont comparées aux courbes TSL expérimentales de l'échantillon AS. Manifestement, les courbes expérimentales sont bien reproduites pour toutes les valeurs de q, que le rapport  $\beta/\gamma$  soit très petit ou non. Cela confirme que l'hypothèse d'un re-piégeage négligeable est certes suffisante mais pas nécessaire pour rendre correctement compte de la TSL mesurée à différentes vitesses de chauffe. Ce n'est donc pas ce type de mesures qui peut renseigner de manière fiable sur la validité de l'approximation du premier ordre.



**Figure 23.** Densités d'états piégées sondées par la lecture TSL, obtenues par la simulation générale pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  et  $\beta/\gamma = 1$  dans l'échantillon AS. Comparaison avec la densité extraite de l'analyse au premier ordre des courbes TSL



**Figure 24.** Courbes TSL simulées pour l'échantillon AS (lignes continues), d'après les densités d'états piégés de la figure 23, pour q = 0.5, 1, 2 et 3 °C s<sup>-1</sup> et  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  (a) et  $\beta/\gamma = 1$ (b). Comparaison avec les courbes expérimentales (symboles)



Figure 25. Courbes TSL de l'échantillon AS mesurées à différentes doses (indiquées sur la figure) pour q = 0.5 °C s<sup>-1</sup>



**Figure 26.** Courbes TSL simulées pour l'échantillon AS et q = 0.5 °C s<sup>-1</sup>, à différentes doses (valeurs sur les fiures) avec  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  (a) et  $\beta/\gamma = 1$ (b)



**Figure 27.** Réponses TSL calculées (aires des courbes TSL de la figure 26) avec  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  (a) et  $\beta/\gamma = 1$ (b) en fonction de la dose absorbée.

La variation expérimentale de la TSL de l'échantillon AS avec la dose absorbée est illustrée sur la figure 25. L'équivalent simulé est reporté sur la figure 26(a) pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  et sur la figure 26(b) pour  $\beta/\gamma = 1$ . L'intégration de ces dernières courbes fournit les réponses TSL « théoriques » dont l'évolution avec la dose absorbée est visible sur la figure 27 pour les deux valeurs du rapport  $\beta/\gamma$ .

Comme attendu, la dépendance en dose est bien plus marquée dans le cas d'un re-piégeage significatif  $(\beta/\gamma = 1)$ , pour lequel la réponse TSL augmente de manière sur-linéaire (exposant de la loi puissance = 1.41). À l'inverse, le cas d'un repiégeage faible  $(\beta/\gamma = 10^{-5})$  conduit à une dépendance sub-linéaire avec la dose, même si les doses considérées sont bien en dessous de la dose de saturation. Elle est elle aussi caractérisée par une loi puissance dont l'exposant est de 0.7, une valeur en très bon accord avec celle tirée de la mesure (figure 21).

La figure 28 montre les états de remplissages simulés qui ont conduit aux courbes TSL de la figure 26(a) pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  aux différentes doses considérées (représentation linéaire des densités en 28(a) et logarithmique en 28(b)). En abscisse, la densité d'états est exprimée en cm<sup>-3</sup> mais les valeurs ne sont pas représentatives d'un ordre de grandeur réel. En effet, la densité des sites de pièges ne peut pas être prédite pour les états peu profonds, non sondés par la TSL. Entre l'énergie de démarcation  $E_{\rm D}(T_0, t_{\rm TSL})$  et une certaine profondeur minimale considérée dans la simulation, ici 0,5 eV, elle doit donc être extrapolée. Malheureusement, la densité des sites introduits par cette extrapolation est très élevée (>  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> à 0,5 eV) et la densité des sites plus profonds est inférieure de plusieurs décades. Comme la densité totale de pièges considérée ( $N = 2.5 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) se rapporte à tous les niveaux inclus dans la simulation, dont ces très nombreux niveaux extrapolés, cela revient à sous-estimer grandement la densité des niveaux de pièges intervenant dans la production de la TSL (plus profonds que  $E_D(T_0, t_{TSL})$ ). Seule une connaissance affinée de la densité de pièges aux énergie plus petites que l'énergie de démarcation atteinte en début de lecture TSL permettrait une reproduction quantitative pertinente. Sur la figure 28, on remarque bien que cette énergie de démarcation  $E_D(T_0, t_{TSL})$ , proche du maximum de densité d'états piégés, se décale lentement vers les niveaux profonds à mesure que la durée de l'irradiation augmente. Sur la représentation logarithmique des densités (figure 28(b)), les densités d'états piégés sont parallèles à la densité de piège pour tous les niveaux plus profonds que  $E_{\rm D}(T_0, t_{\rm TSL})$ . C'est la marque que les simulations sont bien effectuées en supposant que tous les sites de pièges sont caractérisés par une même section efficace de capture.



**Figure 28.** Densités d'états piégés simulées ayant produit les courbes TSL théoriques de la figure 26(a) pour  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  (mêmes doses). Représentation linéaire (a) et logarithmique (b) des densités d'états

En conclusion, nous pouvons dire que l'examen de l'augmentation de la réponse TSL avec la dose délivrée renseigne de manière fiable sur la validité de l'approximation au premier ordre du modèle de TSL. Cette affirmation se fonde sur les arguments généraux qui ont été exposés au début de ce paragraphe puis vérifiés quantitativement par une simulation des 3 phases d'intérêt dans le cas particulier de l'échantillon de préforme AS. La comparaison proposée sur la figure 23 suggère que même si la TSL d'un matériau dans lequel un re-piégeage important existe était indûment extraite d'après le formalisme du premier ordre, l'erreur commise sur la densité d'états piégés ne serait pas inacceptable. La gamme d'énergie couverte par cette densité resterait correctement restituée, tout comme sa forme globale.

# IV-2. Modélisation de l'impact des paramètres externes : effets de débit de dose, de temps, de température et d'une pompe sur les états radio-induits

# IV-2-1. Effets de débit de dose sur la génération d'états piégés

#### Contexte

Parmi les paramètres externes desquels dépend le développement des états piégés en général et de la RIA en particulier, le débit de dose tient un rôle de premier plan. Une dose de rayonnement ionisant peut ne pas conduire au même niveau de dégradation selon qu'elle est délivrée lors d'une irradiation courte mais « intense », ou bien longue et « peu intense ». L'exemple le plus représentatif de cet effet de débit nous est fourni par l'électronique et les transistors bipolaires. La dégradation de ces composants prend la forme d'une augmentation du courant base responsable d'une perte de gain en courant (création de défauts radio-induits augmentant la vitesse de recombinaison dans la base). Pour une même dose absorbée, elle s'avère plus importante à des débits de dose faibles qu'à des débits élevés. Cet effet a été appelé « Enhanced Low Dose Rate Sensitivity » (ELDRS dans sa forme abrégée) par la communauté scientifique concernée par la tenue des composants aux rayonnements [17,18]. Un comportement de type ELDRS a également été rapporté dans une étude dédiée à la RIA de fibres optiques en silice dopée erbium [19]. Le fait qu'un tel effet se décline dans des technologies aussi différentes suggère qu'il trouve son origine dans un dénominateur commun nécessairement très « primitif ». En l'occurrence, ce dénominateur commun pourrait être le piégeage des porteurs libres excités par l'irradiation. Les charges piégées peuvent en effet constituer des sites de recombinaison additionnels pour les porteurs minoritaires dans un cas, et des centres colorés source de RIA dans l'autre.

La prise en compte des effets de débits de dose revêt une importance particulière pour autant que les essais expérimentaux, comme les tests de tenue aux radiations d'un composant, ne puissent reproduire les valeurs de débits de dose de effectivement rencontrés dans l'application visée. C'est notamment le cas pour les applications spatiales, où les composants embarqués sont soumis sur orbite à une exposition de très faible débit pendant un temps long (durée de service de 15 ans typiquement). Il est alors nécessaire de conduire sur Terre des tests de qualification accélérés où une dose représentative de la mission est délivrée en un temps bien plus court, et donc à débit beaucoup plus élevé. Plus généralement, toute tentative d'extrapolation du niveau de dégradation d'un composant à des débits de dose autres que ceux utilisés dans les tests doit reposer sur une connaissance et une compréhension solides de ces effets.

Dans les systèmes se dégradant sous l'effet d'un piégeage de charges, les effets de débit de dose répondent fondamentalement de deux contributions :

• Ils résultent en premier lieu d'une compétition entre le piégeage et la recombinaison des paires électrons-trous générées par l'irradiation. Cette contribution est très facile à comprendre sur la base d'un exemple trivial : soit une dose totale créant N paires électrons-trous libres (N >> 1). À débit de dose très élevé, on peut imaginer que ces N paires sont toutes générées au même instant par une impulsion ionisante infiniment courte. Au moment de sa création, chaque électron dispose donc de N trous pour se recombiner et inversement. À débit de dose très faible, on peut au contraire considérer que ces N paires sont générées une à une et qu'une paire créée a tout le temps de se relaxer (par piégeage ou recombinaison) avant que la paire suivante ne soit injectée. Au moment de sa création, chaque électron ne dispose alors que d'un trou unique pour se recombiner, et inversement. Pour une même densité de pièges, il est clair que la proportion des paires s'annihilant par recombinaison sera plus importante dans le premier cas (celui des forts débits) et donc que la quantité de charges piégées – représentative de la dégradation – sera plus faible. Ce raisonnement est très instructif mais il est bien entendu simpliste. Il suppose tout d'abord que la recombinaison
entre électrons et trous est directe, ce qui est le plus souvent faux. Les recombinaisons sont en effet principalement de nature « indirecte », assistées par des centres de recombinaisons comme ceux considérés dans les modèles TSL. La prise en compte de ces centres ajoute des paramètres au problème qui devient dès lors plus difficilement accessible au raisonnement intuitif. Il considère ensuite qu'une charge piégée le reste définitivement, ce qui n'est pas nécessairement le cas. Les porteurs occupant des niveaux piégés peu profonds sont soumis à un dépiégeage qui influence lui aussi la façon dont ils sont peuplés en fonction du débit de dose. Dans ce cas, une question critique est de savoir comment la cinétique de peuplement, essentiellement déterminée par le débit de dose, se compare à la cinétique de dépiégeage. Cette dernière est notamment contrôlée par la profondeur des pièges et la température (un autre paramètre externe).

• Les effets de débit peuvent donc aussi résulter, pour les états piégés peu profonds, du temps écoulé depuis le début de l'irradiation. La raison en est là encore très simple : délivrer une dose à faible débit nécessite d'augmenter le temps d'irradiation. Mais allonger cette durée, c'est laisser plus de temps aux niveaux instables de se vider de leurs charges. N'oublions pas que les niveaux instables ont été précédemment définis comme ceux dont l'énergie d'activation est moins élevée que l'énergie de démarcation *E*<sub>D</sub> définie par l'équation (22) de la partie IV-1-2. Or, cette énergie de démarcation s'enfonce vers les grandes profondeurs de niveaux-pièges avec le temps. Aussi, la stabilité d'un état, i.e. son caractère « peu profond », se juge non pas de manière absolue mais au regard du temps écoulé !

Pour extraire les propriétés inhérentes à chacune de ces 2 contributions, nous les avons considérées séparément. Cette partie IV-2-1 ne se focalise que sur les conséquences d'une compétition entre piégeage et recombinaison pour des niveaux de pièges trop profonds pour être sujets à un dépiégeage lors de l'irradiation. Je l'ai traitée en détails dans la publication suivante (produite en annexe) sur la base d'un modèle analogue à celui utilisé dans la partie IV-1-2 pour formaliser la TSL :

[P15] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk et S. Girard, "Global view on dose rate effects in silica-based fibers and devices damaged by radiation-induced carrier trapping", IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, 4431-4438 (2013). https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2282410

Les effets de débits de dose liés au temps d'irradiation sont quant à eux illustrés dans la partie suivante (partie IV-2-2 sur la simulation des effets de temps).

Compétition entre piégeage et recombinaison : modèle général

Le modèle considéré dans [P15] est formellement identique aux équations (12)-(15) de ce mémoire (partie IV-1-2), tout comme les notations utilisées pour les paramètres. J'y ai cependant ignoré le dépiégeage thermique, ce qui revient à considérer que les coefficients  $s_k(300)$  des équations (12) et (13) sont nuls. Le système formé des *M* niveaux d'états piégés et d'un centre de recombinaison unique sur lequel s'appuie le formalisme est représenté sur la figure 29 ci-dessous. Par commodité de lecture, ce schéma suppose encore une fois que la distribution de niveaux est associée à des états électroniques et que les centres de recombinaison sont des états de trous piégés. Nous rappelons que c'est l'inverse qui s'applique pour les verres de silice étudiés.



Figure 29. Schéma de niveaux à la base du modèle considéré dans l'étude de [P15].

L'objectif n'est ici pas de calculer la TSL, mais seulement le taux de remplissage d'équilibre atteint après une irradiation donnée. Pour cela, la phase d'irradiation est simulée comme précédemment (« phase 1 ») puis le calcul est poursuivi, simulant la relaxation post-irradiation jusqu'à ce que les bandes de conduction et de valence soient vides et que les populations des niveaux pièges atteignent leur valeur d'équilibre. Les taux d'occupation des niveaux de pièges obtenus à la fin de cette procédure sont appelés SSORs (« Steady State Occupancy Rates »). En termes de populations d'états piégés  $n_k$  et de densités de pièges  $N_k$ , ils sont définis par la valeur des rapports  $\varphi_k = n_k/N_k$  à l'équilibre.

Pour assurer la généralité du traitement et ne pas limiter l'approche à quelques jeux « tests » de paramètres particuliers, j'ai proposé un traitement normalisé démontrant que les valeurs des SSORs n'étaient déterminées que par M + 2 rapports adimensionnés décrivant le matériau, à savoir : les rapports entre les coefficients de piégeage et de recombinaison des électrons  $\beta_k/\gamma$  (k = 1...M), le rapport entre les coefficients de piégeage des trous et de recombinaison des électrons  $\delta/\gamma$ , et le rapport entre les densités *totales* de sites de pièges à trous et à électrons H/N. Si l'hypothèse d'une section efficace de capture unique pour tous les sites de pièges est formulée, soit  $\beta_k = \beta$ , ce nombre est réduit à 3. À ces paramètres déterminants « intrinsèques » s'ajoutent bien sûr la dose et le débit de dose. Dans la normalisation adoptée, le coefficient de dose sans dimension D est défini comme le rapport entre la densité totale de paires électrons  $N_{\text{EHP}}$  générée tout au au long de l'irradiation et la densité totale de paires set très peu remplis si  $D \ll 1$ . Le coefficient de débit de dose sans dimension, noté R, est défini par rapport au taux de génération  $g_0$  des paires d'après  $R = g_0/(\gamma N^2)$ .

#### Cas des recombinaisons directes

Même si elle ne constitue pas le processus physique le plus probable, la recombinaison directe est traitée pour servir de cas de référence. Elle intervient lorsqu'un électron de la bande de conduction se recombine directement avec un trou de la bande de valence ou bien, de manière équivalente, lorsque les trous sont générés et recombinés directement dans l'état piégé associé au centre de recombinaison. Ainsi, la recombinaison directe correspond aux situations limites pour lesquelles le piégeage des trous se fait de manière instantanée sur des sites de capture insaturables, soit pour  $\delta/\gamma \gg 1$  et  $H/N \gg 1$ .

Ce cas particulier autorise une résolution analytique complète des SSORs à la limite des très petits et des très grands débits de dose, i.e. pour  $R \rightarrow 0$  et  $R \rightarrow +\infty$ . Les solutions formelles, exprimant le SSOR  $\varphi_p = n_p/N_p$  du  $p^{ième}$  niveau en fonction des densités de pièges relatives  $\xi_k = N_k/N$  et des rapports  $\alpha_k = \beta_k/\gamma$  (k = 1...M) sont données par les équations (14) et (15) de [P15] pour un débit de dose nul

et infini, respectivement. Si on suppose que tous les sites de pièges sont caractérisés par un même coefficient de piégeage ( $\beta_k = \beta$ ), et comme il n'existe ici aucun dépiégeage, les SSORs sont identiques pour tous les niveaux ( $\varphi_k = \varphi$ , voir démonstration ci-dessus à propos de l'équation (20)). Leur expression se simplifie alors en :

$$D = \left(1 - \frac{\gamma}{\beta}\right)\varphi - \frac{\gamma}{\beta}\ln(1 - \varphi) \text{ pour } R \to 0,$$
(32)

et en

$$D = \frac{\varphi}{(1-\varphi)^{\gamma/\beta}} \text{ pour } R \to +\infty.$$
(33)

Ces équations implicites doivent être inversées pour donner  $\varphi$  en fonction de *D*. L'inversion n'est évidente que si la section efficace de capture des électrons est égale à leur section efficace de recombinaison, c'est à dire pour  $\beta/\gamma = 1$ . On obtient alors :

$$\varphi = 1 - e^{-D} \text{ pour } R \to 0, \tag{34}$$

et

$$\varphi = \frac{D}{1+D} \text{ pour } R \to +\infty.$$
(35)

La comparaison entre les équations (32) et (33) ou leurs formes simplifiées (34) et (35) démontre bien, comme attendu, que le taux de remplissage atteint à un débit de dose infiniment petit est toujours supérieur à celui réalisé pour un débit de dose infiniment grand. Autrement dit, la recombinaison directe ne produit qu'un effet de débit de type ELDRS, quelle que soit la valeur de la dose. La figure 30 illustre ce constat pour différentes valeurs du rapport  $\alpha = \beta/\gamma$ . Logiquement, l'écart de remplissage entre petits et grands débits est d'autant plus grand que le rapport  $\beta/\gamma$  est petit et donc que la section efficace de recombinaison excède celle de capture. C'est en effet la recombinaison qui est responsable de l'ELDRS. En son absence, toutes les charges excitées se piègeraient et on aurait nécessairement  $\varphi = D$ . Sur la figure 30, cette courbe situe donc le remplissage maximal.



Figure 30. SSORs en fonction de la dose réduite à la limite des très petits et des très grands débits de dose pour  $\alpha = \beta/\gamma = 1, 0, 1$  et 0,01. La courbe repérée par « D » localise la valeur maximale de  $\varphi$  obtenue en l'absence de recombinaisons ( $\varphi = D$ )

Dans le cas plus probable d'une recombinaison indirecte, les résultats précédents sont altérés par le piégeage des trous qui s'impose alors comme un préalable nécessaire à la recombinaison. Ce piégeage peut être retardé par une petite section efficace de capture (soit  $\delta/\gamma \ll 1$ ), limité par une saturation des sites (soit  $H/N \ll 1$ ), ou bien affecté par une combinaison de ces deux effets. Par souci de clarté, nous avons traité ces 2 situations séparément. À défaut d'une solution analytique, les SSORs correspondants ont été calculés numériquement à l'aide du logiciel libre Scilab®.

### Recombinaisons indirectes retardées par une capture lente des trous

Dans ce cas, la recombinaison est limitée par une faible efficacité de piégeage seulement. On a donc  $\delta/\gamma << 1$  mais toujours H/N >> 1. Le piégeage lent des trous ne change en rien les SSORs calculés pour la recombinaison directe et  $R \rightarrow 0$ , car la fréquence de génération des paires reste alors plus petite que la fréquence de piégeage des trous. Par conséquent, seuls les SSORs réalisés sous très haut débit de dose sont impactés. Ces derniers, dont un aperçu est donné sur la figure 31, ont été calculés dans le cas simple d'une section efficace de capture électronique unique.



**Figure 31.** (a) SSORs calculés en fonction de la dose à la limite des très grands débits pour différentes valeurs de  $\theta = \delta/\gamma$  (indiquées sur les courbes), r = H/N = 100 et  $\alpha = \beta/\gamma = 0,001$ . Les courbes pointillées correspondent aux cas d'une recombinaison négligeable (SSOR = D) et d'une recombinaison directe (équation (33)). Le courbe  $R \rightarrow 0$  est celle des recombinaisons directes, tracée d'après l'équation (32). (b) SSORs en fonction du débit de dose pour r = 100,  $\alpha = 0,001$  et  $\theta = 0,001$  à différentes doses réduite (valeurs indiquées sur les courbes). Insert : zoom sur la courbe D = 20

La figure 31(a) montre la variation des SSORs en fonction de la dose pour r = H/N = 100,  $\alpha = \beta/\gamma = 0.001$  (cas de fort ELDRS en recombinaison directe) et plusieurs valeurs du rapport  $\theta = \delta/\gamma$ . À mesure que  $\theta = \delta/\gamma$  augmente vers l'unité, on s'approche de plus en plus d'un cas de recombinaison directe et le taux de remplissage à haut débit tend vers celui donnée par l'expression (33). Lorsque  $\theta = \delta/\gamma$  diminue, le piégeage du trou devient de moins en moins efficace et les courbes de remplissage tendent au contraire vers la courbe maximale SSORs = D correspondant à l'absence de recombinaison. Le taux de remplissage des pièges peut désormais devenir supérieur à grand débit de dose pour des doses d'autant plus petites que  $\theta = \delta/\gamma$  est petit. Cet effet est clairement visible sur la figure 31(b) qui représente les taux de remplissage en fonction du débit de dose pour différentes doses lorsque  $\theta = \delta/\gamma = 0.001$ . Cette analyse démontre que l'observation d'un ELDRS ne relève pas d'une propriété intrinsèque du matériau. Elle est au contraire sujette à des conditions expérimentales favorables, à commencer par l'utilisation d'une gamme de dose adaptée.

### Recombinaisons indirectes limitées par une saturation des sites de pièges à trous

Dans ce cas complémentaire, le piégeage des trous – et donc l'efficacité de recombinaison – sont seulement limités par une saturation des centres pièges résultant d'une petite valeur de leur densité H. On considère alors  $H/N \le 1$  mais  $\delta/\gamma >> 1$ . La saturation des pièges à trous apparaît dans ce cas à une dose plus petite que celle des pièges à électrons, pour des SSORs faibles (SSORs < 1). Lorsque cette saturation est réalisée, soit pour h = H, la simplification des équations permet d'exprimer la relation dose-remplissage de manière exacte dans le cas d'une section efficace de capture électronique unique. Cette relation prend la forme de l'équation (36) ci-dessous, quel que soit le débit de dose.

$$D = \varphi - \ln(1 - \varphi)^{r\gamma/\beta}.$$
(36)

Une condition suffisante pour empêcher la saturation des pièges à trous est  $N_{\text{EHP}} \ll H$  ou bien  $D \ll r$  en termes de paramètres réduits. Dans ce cas, les SSORs restent identiques à ceux qui ont été calculés pour la recombinaison directe, indépendamment du débit de dose. Ils sont en particulier toujours donnés par l'équation (32) pour  $R \rightarrow 0$  et par l'équation (33) pour  $R \rightarrow +\infty$ . Les SSORs calculés à ces 2 limites pour  $\delta/\gamma = 100$ , H/N = 0.1 et  $\beta/\gamma = 0,01$  sont tracés en fonction de la dose en lignes continues (épaisses) sur la figure 32. Les remplissages donnés par les équations (32) et (33) sont représentés en trait continu plus fin. Celui prévu par l'équation (36) est reporté en pointillés. La saturation des pièges à trous apparaît à des doses plus grandes lorsque les paires électrons-trous sont créées lentement (très faibles débits). Cela explique pourquoi les SSORs calculés sont conformes à ceux de la recombinaison directe jusqu'à une dose d'autant plus grande que R est petit. On vérifie bien que la saturation est réalisée pour  $D \gg r$ , les SSORs obéissant alors à l'équation (36).

L'effet de débit de dose se manifeste toujours sous forme d'ELDRS dans le cas d'une recombinaison indirecte limitée par la saturation des pièges à trous. L'amplitude de cet ELDRS est identique à celle prédite pour la recombinaison directe tant que D < r. Il apparaît toutefois sur une gamme de dose plus restreinte.



**Figure 32.** SSORs calculés en fonction de la dose réduite à la limite des très petits et des très grands débits de dose pour  $\alpha = \beta/\gamma = 0.01$ , H/N = 0.1 et  $\delta/\gamma = 100$  (traits épais). Les courbes continues fines sont celles associées aux équations (32) et (33) pour la recombinaison directe. La courbe pointillée correspond à l'équation (36) vérifiée lorsque les pièges à trous sont saturés.

### Résumé

Lorsque les états piégés sont thermiquement stables, les effets de débits de dose ne peuvent être introduits que par l'existence d'un processus de recombinaison entrant en compétition avec le piégeage. Ils sont alors d'autant plus importants que le coefficient de recombinaison  $\gamma$  excède le coefficient de piégeage  $\beta$  (i.e. que le rapport  $\beta/\gamma$  est petit). Les plus souvent, ces effets de débit prennent la forme d'un ELDRS : le taux d'occupation des pièges laissé par une dose d'irradiation donnée augmente quand le débit diminue. Cet ELDRS s'accroît quand les rapports H/N ou  $\delta/\gamma$  augmentent. Plus marginalement, le remplissage peut au contraire augmenter avec le débit. Cela n'arrive que si l'efficacité de recombinaison est limitée par une petite section efficace de piégeage des trous ( $\delta/\gamma << 1$ ), et à condition que la dose dépasse une valeur critique qui dépend elle-même des valeurs des rapports  $\beta/\gamma$ ,  $\delta/\gamma$  et H/N. Cette dose critique augmente par exemple avec le rapport H/N (voir figure 6 de [P15]) et à mesure que la valeur du rapport  $\delta/\gamma$  croît vers 1 (voir figure 31(a)). Le fait que le l'obtention d'un ELDRS puisse être conditionnée par l'utilisation d'une dose suffisamment basse peut expliquer pourquoi des effets de débit opposés sont parfois observés sur des systèmes de même nature. L'étude proposée nous conduit à formuler une préconisation forte, qui pourrait paraître

de bon sens : la caractérisation expérimentale des effets de débit de dose doit nécessairement inclure un examen de leur évolution en fonction de la dose totale délivrée...

Dans la suite de l'étude publiée dans [P15], nous avons précisé les notions de « bas débit de de dose » et de « haut débit de dose » en évaluant le débit critique séparant ces deux régimes. Nous avons démontré que ce dernier dépendait du paramètre  $\beta$ , de la densité totale de pièges N, mais aussi de la dose D ! Le formalisme développé a également été appliqué au cas de fibres dopées germanium. Nous ne reprenons pas ces résultats ici, car notre objectif était avant tout de démontrer l'apport du modèle dans la compréhension globale des effets de débits produits par la compétition piégeage-recombinaison. Le lecteur intéressé est invité à se reporter à l'article [P15] pour plus de détails.

# IV-2-2. Effets de temps (d'irradiation ou post-irradiation)

Lorsque les états piégés peuvent se relaxer par libération thermique à la température de l'irradiation, la durée de l'irradiation impacte leur distribution en énergie. Il en résulte un effet de débit de dose indirect. « Indirect », car ce n'est pas la valeur du débit elle-même qui génère cet effet, comme dans la compétition piégeage/recombinaison traitée précédemment, mais le temps d'irradiation qu'elle impose pour atteindre la dose voulue.

La partie VI-1-2 a démontré la capacité du modèle général à rendre compte des mesures TSL en fonction de la vitesse de chauffe et de la dose (figures 24-27). Des échantillons de diverses compositions ont été caractérisés systématiquement, et les protocoles d'analyse proposés ont permis de paramétrer ce modèle de manière très satisfaisante pour chacun d'entre eux (tableau 3). Si les réponses TSL sont correctement reproduites, c'est très certainement que les densités d'états piégés qui les génèrent le sont aussi. Ainsi validé, le modèle général peut désormais être utilisé pour extrapoler – et donc anticiper – l'évolution des populations de pièges dans diverses conditions. Cette extrapolation est utile pour traiter de situations qu'il n'est pas possible ou pas aisé de réaliser en pratique.

## L'effet de « condensation » des porteurs piégés vers les niveaux profonds

La figure 33(a) montre par exemple les densités de trous piégés calculées pour l'échantillon de silice non dopée (préforme S) à différents débits de dose. On a pour cela utilisé les paramètres donnés dans le tableau 3 pour cet échantillon ainsi qu'un rapport de coefficient de piégeage/recombinaison  $\beta/\gamma = 10^{-5}$  et une densité totale de pièges  $N = 2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. La dose totale a été fixée à 2400 Gy(SiO<sub>2</sub>), mais le débit de dose a été diminué de façon à considérer une durée d'irradiation multipliée par 10 (9110 s) et par 100 (91100 s) par rapport aux conditions d'irradiation standard de notre étude (911 s). On constate que les trous tendent à se « condenser » dans des états de plus en plus profonds à mesure que le débit de dose diminue. Cette condensation répond d'abord du fait que l'énergie de démarcation  $E_{\rm D}(T_0, t_{\rm TSL})$  s'enfonce vers les plus grandes profondeurs avec le temps (les niveaux statistiquement vides s'étendent progressivement dans le gap). Elle est ensuite due à un léger re-piégeage. Même si le rapport  $\beta/\gamma$  est très petit, les charges libérées depuis les niveaux devenus instables contribuent à augmenter la population des niveaux plus profonds. L'intégration de ces distributions sur toute la gamme des profondeurs de pièges permet de tracer la variation de la densité totale de trous piégés en fonction du débit de dose pour D = 2400 Gy (figure 33(b)). Quand le débit de dose diminue et que la durée d'irradiation augmente, les trous qui occupaient des niveaux peu profonds sont de plus en plus efficacement dépiégés au cours du temps. Ainsi libérés, ils ont une grande probabilité de se recombiner plutôt que de se re-piéger, de sorte que la densité de trous piégés finalement produite par l'irradiation est globalement plus petite.

Il faut bien noter que cette diminution ne s'applique qu'à la densité *totale*, car la quantité de trous piégés sur les niveaux profonds, comme ceux occupant les états autour de 1,3 et 1,55 eV, augmente significativement. Nous avons vu dans la partie IV-1-2 que la bande de niveaux centrées autour de 1.3 eV était responsable des composantes TSL apparaissant autour de 250 °C dans les thermogrammes. Les expériences de guérison thermique résumées dans la partie IV-1-1 (basée sur la publication [P1]) indiquent par ailleurs que ces composantes TSL sont produites par le dépiégeage des trous depuis les centres SiE'. Ainsi, les niveaux de la bande à 1.3 eV peuvent être associés aux états de trous piégés formant les états SiE'. La production de tels centres est donc manifestement favorisée à bas débit de dose grâce à la condensation des trous dans les niveaux profonds.



Figure 33. (a) Densités de trous piégés simulées pour une dose  $D = 2400 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)$  et 3 débits de dose correspondant à des durées d'irradiation de 911, 9110 et 91100 s. (b) Variation de la densité totale de trous piégés à cette dose D en fonction du débit de dose utilisé

### Le problème des irradiations longues et des mesures différées

Dans le cadre du projet CERTYF (PIA-ANDRA RTSCNADAA17-0042, 2017-2021), les tests d'irradiation aux rayons X effectués à INPHYNI et au Laboratoire Hubert Curien (Université Jean Monnet, Saint Étienne) sont complétés par des campagnes d'irradiations gammas réalisées dans l'enceinte IRMA de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Saclay, France. Ces irradiations utilisent des sources de <sup>60</sup>Co dont les énergies principales d'émission sont de 1,17 et 1,33 MeV. Elles ont pour objectif de délivrer des doses très élevées, de l'ordre du MGy, dans les mêmes échantillons que ceux analysés dans notre institut. Le tableau 4 compare les conditions d'irradiation et les délais inhérents à nos conditions d'irradiation standards d'une part et à la campagne d'irradiation IRMA d'octobre 2018 d'autre part. En plus de la durée très supérieure des expositions gammas, il faut noter que les échantillons irradiés à IRMA ne nous parviennent que plusieurs semaines après avoir été exposés au rayonnement.

Il est bien sûr impossible de reproduire les conditions expérimentales d'IRMA avec notre générateur de rayons X. Il est tout aussi inenvisageable de répéter l'irradiation et la lecture TSL à différentes vitesses de chauffe pour appliquer les protocoles d'analyse décrits plus haut aux échantillons irradiés dans ces conditions IRMA. La seule façon de comparer les densités d'états piégés produites par les deux types d'irradiation est donc d'utiliser notre modèle de simulation à des fins d'extrapolation. Ce modèle ayant étant correctement calibré d'après nos conditions IRMA pour peu que les paramètres qui s'y rapportent – résumés dans le tableau 4 – sont utilisés en entrée.

Préforme	Conditions standard INPHYNI	IRSN/IRMA campagne oct. 2018			
Rayonnement	Rayons X 30 kV	Gammas 1,17 et 1,33 MeV ( <sup>60</sup> Co)			
Débit de dose	158 Gy min <sup>-1</sup>	50.3 Gy min <sup>-1</sup>			
Durée irradiation	911 s	14j 05h 10 min (1,23×10 <sup>6</sup> s)			
Dose totale	2400 Gy	1,03 MGy			
Délai irradiation- lecture TSL	90 s	26j 18h 17 min (2,31×10 <sup>6</sup> s)			

Tableau 4 : Conditions d'irradiation et délais avant mesures pour les conditions standard utilisées àINPHYNI et la campagne d'irradiation IRSN/IRMA d'octobre 2018

Le résultat de cette extrapolation est reporté sur la figure 34 pour l'échantillon S. Le calcul a été conduit pour les mêmes paramètres « matériau » que dans le paragraphe précédent (pour les calculs de la figure 33) en supposant une température constante  $T_0 = 20$  °C avant la lecture TSL. La densité totale de trous piégés est bien évidemment supérieure dans le cas de l'irradiation IRMA. On note cependant que ces densités totales sont dans un rapport bien plus petit que celui des doses (la dose IRMA vaut environ 430 fois la dose standard). Cela s'explique par le temps écoulé pendant et après irradiation, très long, qui a permis à de nombreuses charges initialement capturées de se dépiéger et de se recombiner.



Figure 34. (a) Densités d'états piégés de l'échantillon S simulées dans les conditions standards (en rouge) et dans les conditions IRMA (en bleu). Ces conditions sont résumées dans le tableau 4. Densités en échelle linéaire (a) et logarithmique (b)

Pour valider l'extrapolation proposée, nous avons calculé la TSL produite à q = 1 °C s<sup>-1</sup> par les 2 distributions de trous de la figure 34. Les courbes TSL simulées sont représentées sur la figure 35 où elles sont confrontées aux thermogrammes mesurés suite aux irradiations standard et IRMA. L'accord entre la mesure et le calcul est par construction excellent dans le cas de l'irradiation standard, puisque les paramètres du modèle ont été calibrés dans ces conditions. Plus remarquablement, la courbe simulée pour la densité d'états extrapolée IRMA décrit la courbe TSL expérimentale de manière très satisfaisante. Bien entendu, l'accord n'est pas parfait, mais il convient de noter que :

• Cet accord satisfaisant est obtenu sans aucun ajustement,

- C'est un très bon résultat compte-tenu de l'étendue de l'extrapolation, c'est à dire de l'écart important qui existe entre les conditions standards et les conditions IRMA (irradiation 1350 fois plus longue, délai avant mesure TSL presque 26000 fois plus long...).
- La courbe TSL simulée reproduit parfaitement la nouvelle position du maximum (160 °C) ainsi que le large épaulement qui apparaît à partir de 250 °C sur la courbe TSL IRMA. Cela confirme que la cinétique de dépiégeage incluse dans le modèle (notamment au travers du paramètre *s*(300) et de la distribution des niveaux) est correcte, tout comme la forme globale de la densité d'états piégés entre 1,2 et 2 eV.
- L'erreur commise par la simulation sur l'intensité maximale de la courbe TSL IRMA est seulement de 6 %. Cette proximité montre que le repiégeage des charges libérées est lui aussi correctement restitué. Un repiégeage trop intense aurait par exemple produit des densités d'états simulées bien supérieures dans les conditions IRMA et, par suite, une intensité TSL trop élevée.



**Figure 35.** Symboles : courbes TSL mesurées à 1 °C s<sup>-1</sup> sur l'échantillon S irradié en conditions standards et en conditions IRMA. Lignes : simulation des thermogrammes d'après les densités de trous piégés de la figure 34, obtenues dans les conditions standards (rouge) et IRMA (bleu)

### Conclusion

Le temps, qu'il se rapporte à la durée de l'irradiation ou au délai entre l'irradiation et la caractérisation, est un paramètre déterminant de la quantité et de la distribution en énergie des états radio-induits. En comparant la dégradation résultant d'une exposition standard à celle produite par une exposition de type IRMA, on ne caractérise pas seulement l'effet d'une dose absorbée plus élevée mais aussi – et surtout – celui d'un temps d'irradiation plus grand ! Ceci est d'autant plus vrai que les densités d'états de trous piégés sont très certainement impliquées de manière directe dans la formation de la RIA dans le domaine du proche infra-rouge (c'est en tout cas ce que nous montrerons dans la partie IV-3). Le temps s'affirme donc comme un paramètre primordial des expériences visant à caractériser la dégradation radio-induite. Son impact sur leurs résultats n'est pas suffisamment considéré ; il est par défaut – et à tort – non discuté ou ignoré. Les modèles établis et validés pour les diverses compositions considérées (S, AS, PS, S:Er, AS:Yb...) sont manifestement capables de rendre compte des effets de temps et de les anticiper correctement.

### IV-2-3. Effets liés à la température d'irradiation

#### Contexte

Dans beaucoup d'applications, les irradiations n'ont pas lieu à la température ambiante. C'est en particulier le cas des applications nucléaires où les composants ou fibres peuvent être confrontées à des températures de plusieurs centaines de degrés. Malheureusement, une température d'irradiation élevée est encore très souvent considérée comme nécessairement bénéfique pour la dégradation radioinduite. Pour des systèmes dont la dégradation résulte de la formation d'états piégés, quoi de plus naturel en effet que de penser qu'une température élevée favorisera la relaxation et la « guérison » des défauts radio-induits ? S'il est évident qu'une élévation suffisante de température appliquée a posteriori de l'irradiation en guérit les effets (comme la lecture TSL vide les pièges et guérit la RIA), il n'en va si simplement d'une température élevée appliquée pendant l'irradiation. S'agissant de la RIA, irradier une fibre en silice avant de la porter à une température  $T_1$  supérieure à sa température d'irradiation  $T_0$  n'équivaut pas à irradier cette fibre à la température  $T_1$ . Autrement dit, l'effet d'une température d'irradiation élevée ne peut pas s'imiter au travers d'un protocole de test séquentiel dans lequel la fibre est d'abord irradiée à température ambiante puis chauffée. C'est ce qu'a clairement établi une étude expérimentale de Girard et al. [20] qui a caractérisé les effets croisés de la température d'irradiation (jusqu'à 300 °C) et de la dose délivrée (jusqu'à 1 MGy) sur la RIA mesurée à 25 °C de fibres en silice à cœurs dopés P ou Ge, et à gaine dopée F (fibres à cœur de silice pure). Ces travaux démontrent que la variation de la RIA en fonction de la température d'irradiation est complexe : elle dépend de la composition de la fibre, mais aussi de la dose et de la gamme spectrale considérée. Une température d'irradiation élevée peut avoir un effet négligeable (cas des fibres P), positif (moins de RIA, cas des fibres Ge) ou bien défavorable (RIA augmentée). Ce dernier cas de figure concerne la RIA mesurée dans l'UV des fibres à cœur de silice pure. Apparaissant a priori comme le plus original et contre-intuitif, il mérite une attention toute particulière.

L'effet délétère d'une température d'irradiation élevée sur la RIA des fibres à cœur de silice pure est bien résumé par les figures 36(a) et 36(b) ci-dessous, qui correspondent aux figures 6 et 10 de la référence [20], respectivement.



Fig. 6. Spectral dependences of the RIA measured in the SiD2 pure silica core fiber at a dose of 10 kGy(SiO<sub>2</sub>) (50 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s) and at four temperatures of irradiation: 25 °C, 100 °C, 200 °C, and 300 °C. In the inset, results obtained under the same conditions at a 1 MGy(SiO<sub>2</sub>) dose.

Fig. 10. Comparison of the RIA levels measured at 230 nm for different doses and different temperatures ( $25 \,$  °C, 100 °C, 200 °C, and 300 °C) for the pure silica core SiD2 fiber. To highlight the dose dependence of the temperature effects on RIA, all RIA values have been normalized with respect to the values measured at RT at the different doses.

Figure 36. Figures extraites de l'article de Girard *et al.* [20]. Les parties (a) et (b) correspondent aux figures 6 et 10 de cette référence, respectivement

Sur la figure 36(a), on remarque que la RIA mesurée à 220 nm (5.7 eV) pour une dose de 10 kGy augmente d'abord significativement lorsque la température d'irradiation augmente entre 25 et 200 °C avant de diminuer entre 200 et 300 °C. La figure 36(b) livre une appréciation plus complète des effets de température et de dose pour cette même bande d'absorption UV de la silice pure. Le niveau de RIA à 230 nm y est représenté en fonction de la température d'irradiation pour différentes doses, (données normalisées par rapport à au niveau mesuré à 25° C). On constate que cette RIA peut être multipliée par un facteur supérieur à 20 lorsque la température d'irradiation est portée à 300 °C, mais que cet effet d'amplification diminue clairement et continûment avec la dose. À partir d'une certaine dose (10 kGy pour l'exemple de la figure 36(b)) la RIA à 230 nm n'augmente plus de manière monotone avec la température ; elle finit par décroître aux hautes températures d'irradiation.

### Modélisation et éléments d'interprétation

Pour expliquer cette réponse très particulière de la fibre à cœur de silice pure, on peut s'appuyer sur notre modèle en considérant là encore l'échantillon S (silice non dopée). Nous avons simulé les densités d'états piégés formés dans les conditions d'irradiation utilisées dans [20], en choisissant notamment un débit de dose de 50 Gy s<sup>-1</sup> comme pour les mesures reproduites sur la figure 36. La figure 37 présente les distributions de niveaux obtenues pour les différentes températures d'irradiation (25, 100, 200, 250 et 300 °C) ainsi que pour deux doses totales : 2 kGy (figure 37(a)) et 1 MGy (figure 37(b)). Le débit de dose étant le même pour les deux doses considérées, le temps d'irradiation est beaucoup plus long dans le cas de la figure 37(b) (40 s pour 2 kGy contre 20000 pour 1 MGy). Il faut donc garder à l'esprit que l'effet de dose totale qui apparaît entre les figures 37(a) et (b) répond en partie d'un effet de temps. En particulier, on observe nettement une condensation des trous dans les niveaux les plus profonds pour l'exposition la plus longue.



**Figure 37.** Densités d'états piégés simulées avec les paramètres de l'échantillon S pour des températures d'irradiation de 25, 100, 200, 250 et 300 °C pour une même dose de 2 kGy (a) et de 1 MGy (b). Le débit de dose utilisé est de 50 Gy s<sup>-1</sup>

Pour passer de ces densités d'états piégés à la RIA, il suffit de remarquer que la RIA à 230 nm considérée par Girard *et al.* [20] est due à l'absorption optique des centres SiE'. Ces derniers constituent les principaux centres colorés formés par irradiation dans la silice pure, et il est largement démontré que leur absorption optique est centrée à 5.75 eV soit environ 220 nm (voir par exemple [P1]). Nous avons déjà montré que ces centres SiE' correspondaient aux états de trous piégés autour de 1,3 eV dans nos simulations. L'absorption optique qui leur est due étant proportionnelle à leur densité, nous pouvons considérer que la variation des densités de trous calculées à une profondeur de

1.3 eV est représentative de la variation de la RIA à 220 nm. Ces variations de densités, illustrées sur la figure 37, sont le résultat d'effets de dose, de temps et de température.

La figure 38(a) montre l'évolution de la densité d'états piégés à 1,3 eV en fonction de la dose pour les diverses températures d'irradiation. Pour les plus basses températures (25 et 100 °C), la densité de centres SiE' et la RIA associée croissent avec la dose selon une fonction puissance d'exposant 0.57. Ce type de variation correspond aux lois empiriques habituellement proposées pour décrire l'augmentation de la RIA avec la dose à diverses longueurs d'onde. Pour une dose de 10 kGy, la simulation prédit une augmentation du nombre de centres SiE' de 25 à 200 °C, puis une diminution entre 200 et 250 °C. À mesure que la dose croît, cette inversion de tendance intervient à des températures de moins en moins élevées. Ces évolutions reproduisent qualitativement très bien ce qui est expérimentalement observé sur la figure 36(a).

Sur la figure 38(b), les données de la figure 38(a) sont présentées de manière identique à celle proposée par Girard *et al.* sur la figure 10 de la référence [20] (figure 36(b) ici) : l'évolution de la densité calculée d'états piégés à 1,3 eV, normalisée par rapport à sa valeur à 25 °C, est tracée en fonction de la température d'irradiation aux différentes doses considérées. Si un accord quantitatif était inespéré (car le verre de silice est différent de notre échantillon S et donc caractérisé par d'autres paramètres cinétiques), les tendances sont à nouveau en très bon accord qualitatif avec les données expérimentales. Conformément à ce qui est observé sur la figure 36(b), la simulation prédit d'une part que la densité de centres SiE' générés augmente en même temps que la température d'irradiation, du moins jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle elle décroît. Elle indique d'autre part que cet effet « d'amplification » est d'autant moins important que la dose est élevée.



Figure 38. Densités d'états piégés à 1,3 eV, simulées avec les paramètres de l'échantillon S pour des températures d'irradiation de 25, 100, 200, 250 et 300 °C et des doses comprises entre 2 kGy et 1 MGy délivrées à 50 Gy s<sup>-1</sup>.
(a) Variation en fonction de la dose pour les différentes températures, (b) Variation par rapport à la température d'irradiation pour les différentes doses (variation normalisée par rapport à la valeur obtenue à 25 °C, notée « facteur d'amplification de la population à 1,3 eV »

### Conclusion

Les résultats originaux de Girard *et al.* [20] décrivant une dépendance complexe de la RIA à 220 nm de la silice pure avec la température d'irradiation et la dose s'expliquent qualitativement très bien en considérant la façon dont les états formant les centres SiE' sont peuplés. La figure 37 montre clairement que les distributions d'états piégés résultant d'irradiations menées à des températures différentes sont elles-mêmes très différentes, bien qu'elles soient générées par des débits de dose et des durées d'exposition identiques. Sur le plan des états radio-induits, cela implique qu'il ne revient

pas au même d'irradier le verre à 25 °C puis de le chauffer jusqu'à 200 °C ou bien de l'irradier à 200 °C. La différence est illustrée par les simulations de la figure 39 (échantillon S, dose de 10 kGy).



Figure 39. Comparaison des densités d'états piégés simulées pour une dose de 10 kGy (50 Gy s<sup>-1</sup>) dans l'échantillon S et pour une irradiation à 25 °C (courbe noire), une irradiation à 25 °C suivie d'un chauffage jusqu'à 200 °C par application d'une rampe de température à 1 °C s<sup>-1</sup> (courbe rouge) et une irradiation à 200 °C (courbe bleue)

# IV-2-4. Effets de la pompe dans le cas de fibres actives

## Contexte

Les fibres optiques actives sont des fibres en silice dopées d'éléments luminescents, le plus souvent des terres rares (TR). Elles sont utilisées à des fins d'amplification optique pour la réalisation d'amplificateurs ou de lasers fibrés [6,7]. L'examen des processus radio-induits dans ces verres montre que les ions TR y sont constamment impliqués en tant que centre de recombinaison, parfois comme pièges actifs pour les électrons en TSL (cas du Ce [P1]), mais ils ne contribuent a priori en rien aux états de trous piégés sondés par la TSL dont la distribution peut être reconstruite d'après le protocole introduit dans la partie IV-1-1. Ainsi, les densités de trous piégés radio-induites qui ont pu être extraites pour des préformes dopées Er ou Yb (voir figures 19(c) et 19(d)) ne diffèrent pas sensiblement des celles obtenues pour des verres « passifs ».

Le propre des fibres actives dopées terres-rares est qu'elles sont par principe soumises à l'action d'une pompe optique. Cette dernière doit assurer l'inversion de population entre les niveaux spectroscopiques des ions TR de façon à permettre l'émission stimulée à l'origine de l'amplification du signal optique. Pour les fibres dopées Er et Yb, cette pompe a typiquement une longueur d'onde de 980 nm. Son niveau de puissance est variable, mais il est par construction suffisamment élevé pour maintenir l'inversion de population. Cela pose deux questions spécifiques par rapport aux verres passifs :

- Tout d'abord, cette pompe participe au « blanchiment » de la RIA. Son niveau de puissance et l'énergie de ses photons (1,26 eV à 980 nm) lui permettent de photo-ioniser les états piégés qui, comme nous l'avons vu, sont caractérisés par des énergies d'activation thermique inférieures à 2 eV. Pour inclure cet effet, il convient d'adapter le modèle en ajoutant une possibilité de dépiégeage optique à l'origine du photo-blanchiment (PB).
- Certaines terres rares, comme l'Yb, présentent dans la silice une bande de transfert de charge dans la gamme UV (autour de 250 nm). La pompe peut exciter ce transfert de charges via des processus de désexcitation coopératifs facilités par la proximité des ions de TR, ce qui a pour effet de réduire les ions TR trivalents en ions divalents et de localiser des trous sur les ligands environnants [21]. Ces trous participent à la densité d'états piégés et, pour certains, à la formation de centres colorés. La dégradation photo-induite qui en résulte est appelée photo-noircissement (PN) [7].

Dans les fibres dopées Yb, les effets de PN et de PB coexistent et finissent par s'équilibrer : la fibre peut présenter une absorption photo-induite (« Photo-Induced Absoprtion » ou PIA) à défaut de RIA en l'absence d'irradiation ionisante, mais le niveau de PIA atteint toujours une valeur d'équilibre au terme d'une certaine durée de « pompage ». Pour une fibre donnée, ce niveau d'équilibre ne dépend que de la puissance de pompe [22]. Les fibres dopées Er ne sont quant à elles pas sujettes au PN. Sous irradiation, la pompe ne contribue qu'au PB de leur RIA.

Bien sûr, l'étude expérimentale de la RIA des fibres optiques actives ne peut se limiter à la mesure de RIA dans les conditions passives, i.e. en dehors de tout pompage, car cela ne correspond pas aux conditions de service. Pourtant, la caractérisation de l'effet de la pompe sur la RIA des fibres dopées TR soulève à son tour deux problèmes :

- Pour les fibres Yb, la pompe elle-même est responsable d'une PIA dont le niveau est fixé par la compétition PN/PB. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette interaction entre PIA et RIA dans l'étude : ces dégradations se complètent-elles ? Sont-elles en compétition ?
- La caractérisation expérimentale de la RIA porte généralement sur des fibres dont la longueur est choisie pour être représentative de l'application et des conditions de service envisagées (plusieurs mètres). Si cette approche est certainement adaptée aux tests de routine sur la tenue aux

rayonnements, elle ne se prête pas du tout à l'investigation fondamentale et intrinsèque des mécanismes. En effet, la puissance de pompe n'est pas répartie de manière homogène le long d'une fibre longue. L'effet de la pompe sur la RIA mesurée, qui est par principe intégrée sur toute la longueur de la fibre, dépend alors de paramètres extrinsèques tels que la longueur de la fibre et le schéma de pompage utilisés (co-propagatif, contra-propagatif, ou les deux).

## Contributions

Les travaux que j'ai contribué à mener dans ce domaine ont permis de répondre très largement à ces deux problèmes.

La compétition PIA-RIA dans les fibres Yb a été traitée avec succès, tant dans son aspect expérimental que sur le plan de la modélisation, dans le projet ANR PARADYSIO (ANR-JC 11-JS04-007) dont j'ai été le responsable (2011-2015). Ce projet visait les applications spatiales dans lesquelles les fibres actives doivent être soumises à l'action conjointe de la pompe et d'une irradiation ionisante. J'ai co-dirigé dans ce contexte la thèse de Jean-Bernard DUCHEZ (2011-2015). Parmi les publications marquantes sur ce projet :

- [P10] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « A physical model of the photoand radiation-induced degradation of ytterbium-doped silica optical fibres », AIP Conf. Proc. 1624, 87 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4900462
- [P12] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, N. Ollier, M. Benabdesselam, « Interplay between photo- and radiation-induced darkening in ytterbium-doped fibers », Opt. Lett. 39, n°20, p 5969-5972 (2014). https://doi.org/10.1364/ol.39.005969

L'étude de la RIA dans les fibres dopée Er, et notamment de l'effet du PB induit par la pompe optique, a fait l'objet du projet AirbusGroup HAPoLO (EADS 098-AO11-2408). Là encore, le problème a été traité depuis sa caractérisation expérimentale jusqu'à sa modélisation validée. J'ai co-dirigé dans ce contexte la thèse de Yasmine MEBROUK (2011-2015). Parmi les publications marquantes sur ce projet :

- [P11] Y. Mebrouk, F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, W. Blanc, « Experimental evidence of Er<sup>3+</sup> reduction ions in the radiation-induced degradation of erbium-doped silica fibers », Opt. Lett. 39, n°21, p 6154-6157 (2014). https://doi.org/10.1364/OL.39.006154
- [P8] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, «Equilibrium degradation levels in irradiated and pumped erbium-doped optical fibers», IEEE Trans. Nucl. Sci. 62, 6, p 2948-2955 (2015). https://doi.org/10.1109/TNS.2015.2480888

Les publications [P12] et [P8] sont produites en annexe.

Pour l'ensemble de ces travaux, la RIA a été mesurée sur des échantillons de fibres très courts (entre 5 et 20 mm). Pour de si petites longueurs, la puissance de pompe est initialement uniforme dans la fibre (égale à la puissance couplée à l'entrée de la fibre) et parfaitement contrôlable, tout comme le taux d'inversion des ions de TR. Cela permet d'évacuer toutes les dépendances extrinsèques mentionnées précédemment et de se rapprocher des conditions d'une caractérisation « locale ». En effet, seuls des mécanismes locaux peuvent être introduits pour enrichir ou adapter les « modèles de niveaux » exclusivement résolus du point de vue temporel (tels que celui défini par les équations (12)-(15)).

### Propriétés remarquables mises en évidence

L'utilisation d'échantillons fibres très courts nous a permis de démontrer des propriétés remarquables jusqu'alors ignorées. Ces propriétés, assez similaires pour les fibres Yb et Er, sont illustrées sur les figures 40 (fibres Yb) et 41 (fibres Er).

L'échantillon de fibre ayant conduit aux résultats de la figure 40 est tiré de la préforme AS:Yb pour laquelle nous avons extrait les densités d'états piégés (tableau 2 et figure 19(d)). Une longueur L = 2 cm de cette fibre a été irradiée et pompée « en ligne » par une diode laser à 980 nm. La dégradation de sa transmission à cette longueur d'onde a été enregistrée en temps réel pendant plus de 120 h. Au cours de cette expérience, la puissance de pompe injectée est restée constante, égale à 132 mW, alors que le débit de dose a été modifié à de nombreuses reprises. La figure 40(b) montre l'évolution de la dose cumulée tout au long de l'expérience. Elle détaille également la séquence des débits appliqués (valeurs indiquées sur la figure). La figure 40(a) présente la variation de la RIA, modulée par l'effet de PB dû à la pompe, en fonction du temps. Pour chaque débit appliqué, on a laissé s'écouler un temps permettant au PB d'équilibrer la dégradation radio-induite. La RIA assistée par la pompe atteint alors un état d'équilibre. Les diverses valeurs d'équilibre atteintes sont précisées sur le graphique.



Figure 40. (a) Évolution de la RIA assistée par la pompe (PRN) en fonction du temps lors d'une expérience continue de plus de 120h sur un échantillon de fibre AS:Yb (les valeurs colorées indiquent les niveaux d'équilibre) ; (b) Évolution de la dose cumulée au cours du temps. Les valeurs colorées donnent les débits de dose appliqués en Gy min<sup>-1</sup>. La puissance de pompe à 980 nm lancée dans la fibre est de 132 mW

La propriété remarquable réside dans le fait que les niveaux d'équilibre du « photo-radionoircissement » ou PRN (ordonnée de la figure 40(a)) ne dépendent que de la valeur du débit de dose et non de la dose cumulée. A chaque fois qu'un nouveau débit de dose est appliqué, le PRN retourne à la valeur qui y correspond indépendamment de l'état de dégradation duquel il part. On peut ainsi commuter d'un niveau d'équilibre de PRN à un autre de manière complètement réversible, en modifiant simplement le débit. Cela débouche sur une observation inhabituelle : la dégradation peut diminuer alors que la dose cumulée augmente ! Des expériences complémentaires ont permis de mettre en évidence un comportement identique en fonction de la puissance de pompe : à débit de dose fixe, les niveaux d'équilibre du PRN ne sont déterminés que par la puissance de pompe injectée. On peut passer d'un niveau à un autre de manière réversible en modifiant cette puissance. En conclusion, les états de dégradation PRN ne sont définis que par le couple (débit de dose, puissance de pompe) qui existe localement dans la fibre. Entre la 43<sup>ème</sup> et la 107<sup>ème</sup> heure de l'expérience, l'irradiation a été coupée de manière à laisser le PRN tendre vers le niveau d'équilibre résultant de la seule compétition PN/PB. Ce niveau d'équilibre du photo-noircissement s'établit à environ 63 dB m<sup>-1</sup> pour la puissance de pompe utilisée (132 mW).

La figure 41 est le pendant de la figure 40 pour un échantillon de fibre en silice dopée Er de longueur plus faible (L = 0,5 cm). Elle est extraite de la publication [P8]. Il s'agit ici d'une fibre commerciale (Liekki Er80), mais nous avons vérifié que des fibres fabriquées à l'institut se comportaient de manière tout à fait analogue. Plutôt que de garder la puissance de pompe (notée  $P_{in}$  sur le graphe 41(a)) constante, nous avons ici divisé l'expérience en 3 parties A, B et C. Dans les régions A et C, le débit de dose qui a été maintenu constant et la puissance de pompe qui a été variée. Les conclusions sont qualitativement les mêmes que pour la fibre Yb : des états de dégradation réversibles existent et ils sont uniquement déterminés par le couple local (débit de dose, puissance de pompe).



**Figure 41.** (a) Évolution de la RIA assistée par la pompe (PRN) en fonction du temps lors d'une expérience continue de plus de 60 h sur un échantillon de fibre commerciale dopée erbium Liekki Er80 (la puissance de pompe injectée *P*<sub>in</sub> dans les régions A et C ainsi que le débit de dose utilisé dans la région C sont indiqués); (b) Évolution de la dose cumulée au cours du temps. Les valeurs indiquées sur la courbe donnent les débits de dose appliqués en Gy min<sup>-1</sup>

Entre la  $27^{\text{ème}}$  et la  $55^{\text{ème}}$  heure d'expérience, l'irradiation ionisante a été interrompue. La fibre n'était alors plus soumise qu'à l'effet de PB induit par la pompe. Malgré cela, le niveau de PRN ne retourne par vers zéro. Il tend plutôt vers une valeur constante voisine de 18 dB m<sup>-1</sup>. Cette dernière ne peut pas être vue comme une valeur d'équilibre du PN, car les fibres Er en général et la fibre Liekki Er80 en particulier n'y sont pas sujettes (fait vérifié par ailleurs). Cette guérison incomplète est plutôt due au fait que les photons à 980 nm ne sont pas suffisamment énergétiques pour photo-ioniser la totalité des états de trous piégés. Nous avons montré dans [P11] que l'irradiation des fibres Er produisait des ions  $\text{Er}^{2+}$  (par piégeage d'électrons sur les ions  $\text{Er}^{3+}$ ). Les trous se piègent alors selon une distribution similaire à celle de la figure 19(c), certains formant des centres colorés.

Les expériences illustrées sur les figures 40 et 41 ont été répétées sur des échantillons de fibres de diverses origines et de diverses longueur (0,5-2 cm) en conduisant toujours aux mêmes conclusions. Elles ne disent évidemment rien du comportement qu'auraient les fibres étudiées en conditions de service réelles (longueur de quelque mètres, pompe distribuée de manière inhomogène le long de la fibre, présence d'une émission stimulée amplifiée, d'un signal...). Par contre, elles nous renseignent de manière très précieuse sur les mécanismes à l'œuvre localement et sur leur calibration quantitative.

Les modèles locaux rendant compte des résultats précédents ont été proposés et discutés en détails dans la publication [P10] pour les fibres dopées Yb et dans la publication [P8] pour les fibres dopées Er. L'approche se fonde toujours sur un modèle de niveaux et de transitions liées au piégeage, à la recombinaison et au dépiégeage optique (par photo-ionisation). Par souci de simplicité, le dépiégeage thermique des porteurs n'est pas pris en compte. Cela se justifie notamment pour l'ytterbium puisque nous avons démontré dans [P1] que les trous piégés associés aux états Yb<sup>2+</sup> radio-induits occupaient préférentiellement des niveaux profonds comme ceux associés aux centres SiE' et surtout AlOHCs (> 1.3 eV, voir aussi partie IV-1-1).

### Modèle local suffisant (et validé) de la dégradation des fibres Yb

Le modèle se rapportant aux fibres Yb est schématisé sur la figure 42. Le piégeage des électrons excités par l'irradiation ionisante sur les ions Yb<sup>3+</sup> (coefficient  $\delta$ ) forme des ions Yb<sup>2+</sup>. Ces ions divalents peuvent aussi être produits par un processus intra-gap correspondant au transfert de charge. Un électron est alors directement transféré d'un ligand vers les ions Yb<sup>3+</sup> (coefficient de transition  $\sigma_{PD}$ ). Le trou laissé sur le ligand évolue vers un état de trou piégé (sites de pièges en densité *H*). Conformément à la conclusion que j'ai tirée dans [P19], les états de trous piégés formés par le PN d'une part et par l'irradiation ionisante d'autre part sont en grande partie partagés. Ainsi, la densité de trous piégés *h* est aussi alimentée par le piégeage des trous libres injectés par l'irradiation dans la bande de valence (coefficient de piégeage  $\beta$ ). Les trous libérés par photo-ionisation (coefficient  $\sigma_{PB}$ ), peuvent se recombiner avec les électrons piégés dans les états Yb<sup>2+</sup>. Cette recombinaison est radiative ; elle permet de reformer les ions Yb<sup>3+</sup> dont l'émission caractéristique constitue l'unique composante présente dans les spectres TSL du verre de cette fibre [P1].



Figure 42. Représentation schématique du modèle local des niveaux et des transitions considérées pour simuler la dégradation des fibres dopées Yb

Ce modèle de niveaux a été traduit en un jeu d'équations différentielles ordinaires non linéaires couplées introduites ci-dessous pour information (équations (37)-(40)). L'objet n'est pas de les discuter en détails, mais simplement d'illustrer comment le PN et le PB y sont modélisés. Nous considérons que le PN implique 4 ions Yb<sup>3+</sup> excités : trois se désexcitent de manière coopérative pour produire un photon virtuel absorbé par le quatrième dans la bande de transfert de charge. C'est pour

cela que les termes de PN des équations (38) et (39) font apparaître le taux d'inversion des ions  $x_{inv}$  à la puissance 4 et la durée de vie radiative de ces ions  $\tau$  au cube. Le terme  $x_{inv}(N - n)$  représente la densité d'ions Yb<sup>3+</sup> excités couramment disponibles et (*H* - *h*) la densité de sites encore disponibles pour accueillir des trous piégés. On notera que le taux d'inversion est le seul paramètre par lequel la puissance de pompe est introduite dans les calculs. Si les états piégés ont des énergies d'activation thermique > 1 eV, ils sont le plus efficacement photo-ionisés par des photons d'énergie environ 2 fois supérieure (voir partie IV-3). Nous supposons donc que la photo-ionisation résulte de la désexcitation simultanée de 2 ions Yb<sup>3+</sup> excités libérant une énergie de l'ordre de 2,2 à 2,5 eV (d'où le terme en  $x_{inv}^2(N - n)^2/\tau^2$  dans les équations (39) et (40)). Cette transition se fait vers la bande de valence où la densité équivalente d'états est notée  $N_V$ .

$$\frac{dn_c}{dt} = g_0 - \delta n_c (N - n), \tag{37}$$

$$\frac{dn}{dt} = \delta n_c (N - n)_k + \sigma_{\rm PD} \frac{x_{inv}^4}{\tau^3} (N - n)^4 (H - h) - \gamma n h_v,$$
(38)

$$\frac{dh}{dt} = \beta h_{\nu} (H - h) + \sigma_{\rm PD} \frac{x_{in\nu}^4}{\tau^3} (N - n)^4 (H - h) - \sigma_{\rm PB} \frac{x_{in\nu}^2}{\tau^2} (N - n)^2 N_{\rm v} h, \tag{39}$$

$$\frac{dh_{\nu}}{dt} = g_0 - \beta h_{\nu} (H - h) + \sigma_{\rm PB} \frac{x_{in\nu}^2}{\tau^2} (N - n)^2 N_{\rm v} h - \gamma n h_{\nu}.$$
(40)

Les équations (37)-(39) peuvent être résolues numériquement (utilisation de Scilab®) pour fournir l'évolution des 4 populations au cours du temps. Les centres à trous piégés étant considérés comme les centres colorés responsable de l'absorption optique induite, la RIA (ou plus exactement le PRN) est calculée d'après  $\sigma_{abs} \times h$ , où  $\sigma_{abs}$  est une section efficace d'absorption caractéristique des centres colorés. Plusieurs hypothèses ont été testées concernant la description théorique de phénomènes de PN et de PB (nombre d'ions impliqués, effet direct des photons de pompe...). Celles qui sont retenues dans les équations précédentes démontrent une supériorité décisive par rapport aux autres : elles permettent de reproduire l'ensemble des divers comportements originaux observés plus haut ou dans la publication [P12] pour le PRN, tout en rendant compte des niveaux d'équilibre et des temps caractéristiques de la PIA rapportés dans [22] (PN/PB sous pompe seule, sans irradiation ionisante). Je ne m'attarderais pas sur la façon dont les paramètres du modèle sont calibrés. La présentation en serait trop technique et trop longue. Les figures suivantes illustrent simplement sa capacité à rendre compte des données expérimentales à l'aide de quelques exemples, pour un jeu de paramètres unique.

La figure 43 montre les paliers simulés aux premiers débits de dose utilisés lors de la mesure présentée sur la figure 40. Le calcul reproduit cette expérience jusqu'à sa 22<sup>ème</sup> heure environ (début de la courbe expérimentale reproduit sur la figure 43(a), équivalent simulé tracé sur la figure 43(b)). Les figures 44(a) et (b) représentent les niveaux d'équilibre de la dégradation PRN et les temps de montées ou descente en 1/e vers ou depuis ces niveaux, respectivement, en fonction du débit de dose. Les valeurs expérimentales, extraites de la figure 40(a), y sont comparées avec les valeurs simulées. Les équations (37)-(40) étant purement locales, elles décrivent par principe le cas d'une fibre infiniment courte (L = 0 cm). Le résultat d'une simulation plus fine – non présentée dans ce mémoire - où une résolution spatiale sur la longueur de l'échantillon a été introduite est aussi reporté (simulation pour L = 2 cm). Aux très faibles de débit de dose, la simulation prévoit que les niveaux d'équilibre PRN tendent vers leur limite inférieure fixée par l'équilibre PN/PB (figure 44(a)). Ce fait a été expérimentalement vérifié dans la publication [P12]. L'irradiation n'agit alors pas assez rapidement de sorte que les cinétiques du PN et du PB dominent. C'est un résultat logique mais important, car il implique qu'aux débits de dose caractéristiques de l'environnement radiatif spatial (<< 10<sup>-3</sup> Gy min<sup>-1</sup>) une fibre dopée Yb ne subira pas de dégradation optique supérieure à son niveau de PN. Ce niveau dépend certes de la position le long de la fibre, car la puissance de pompe qui le détermine n'y est pas uniformément répartie. Il n'en reste pas moins qu'une fibre Yb conçue pour être résistante au PN sur Terre sera d'emblée résistante aux radiations spatiales.



**Figure 43.** (a) Zoom sur la dégradation optique mesurée pendant les premières 22 heures de l'expérience présentée sur la figure 40(a) ; (b) Équivalent simulé dans les mêmes conditions d'après le modèle de la figure 42 et des équations associées (37)-(40)



**Figure 44.** (a) États d'équilibre du PRN de l'échantillon de fibre AS:Yb relevés sur la figure 40(a) en fonction du débit de dose (symboles : expérience, lignes colorées : simulation) ; (b) Temps de montées et de descentes en 1/e vers les (ou depuis) les niveaux d'équilibre de la dégradation de l'échantillon de fibre AS:Yb relevés sur la figure 40(a) en fonction du débit de dose (symboles : expérience, lignes colorées : simulation) ; (b) Temps de montées et de descentes en 1/e vers les (ou depuis) les niveaux d'équilibre de la dégradation de l'échantillon de fibre AS:Yb relevés sur la figure 40(a) en fonction du débit de dose (symboles : expérience, lignes colorées : simulation)

Le modèle décrit par les équations (37)-(40) suffit à expliquer l'ensemble des comportements expérimentaux. Il contient a priori tous les éléments physiques nécessaires pour rendre correctement compte des compétitions s'établissant entre PN, PB et RIA en fonction du débit de dose et de la puissance de pompe (on notera que la dose totale n'est pas un paramètre déterminant au niveau local). Bien sûr, un raffinement de ce modèle local est toujours possible (prise en compté du dépiégeage thermique par exemple) ; c'est à ce titre que nous le qualifions de « suffisant » dans le titre de ce paragraphe. D'ores et déjà, les équations d'évolution (37)-(40) peuvent être facilement implémentées dans un modèle d'amplificateur fibré, en plus des équations de propagation et des autres équations temporelles usuelles. Cela devrait fournir un outil de simulation capable d'anticiper de manière auto-cohérente l'évolution de la dégradation optique pour un composant réel de plusieurs mètres soumis aux actions simultanées d'une pompe et d'une irradiation ionisante.

### Modèle local suffisant (et validé) de la dégradation des fibres Er

Le modèle se rapportant aux fibres Er est schématisé sur la figure 45. S'il est proche de celui proposé pour les fibres dopées Yb, il s'en distingue par deux spécificités. Les fibres Er ne présentant pas de

PN, les transitions intra-gap rendant compte du transfert de charge ne sont tout d'abord pas considérées. Puisque nous avons par ailleurs constaté que la pompe ne parvenait que partiellement à blanchir la fibre (jusqu'à un certain niveau de dégradation non nul), nous avons introduit 2 niveaux de trous piégés. Tous deux sont considérés comme des centres colorés responsables de la RIA, mais seul le niveau le moins profond est soumis à la photo-ionisation.



Figure 45. Représentation schématique du modèle local des niveaux et des transitions considérées pour simuler la dégradation des fibres dopées Er

Le modèle correspondant à ce schéma peut être rationnalisé mathématiquement par le jeu d'équations différentielles ordinaires non linéaires et couplées (41)-(45).

$$\frac{dn_c}{dt} = g_0 - \delta n_c (N - n),\tag{41}$$

$$\frac{dn}{dt} = \delta n_c (N - n)_k - \gamma n h_\nu, \tag{42}$$

$$\frac{dh_1}{dt} = \beta_1 h_{\nu} (H_1 - h_1) - \sigma_{\rm PB} P_{\rm p}^2 N_{\rm v} h_1, \tag{43}$$

$$\frac{dh_2}{dt} = \beta_2 h_{\nu} (H_2 - h_2), \tag{44}$$

$$\frac{dh_{\nu}}{dt} = g_0 - \beta_1 h_{\nu} (H_1 - h_1) - \beta_2 h_{\nu} (H_2 - h_2) + \sigma_{\rm PB} P_{\rm p}^2 N_{\rm v} h_1 - \gamma n h_{\nu}.$$
(45)

On suppose ici que le PB est déclenché par l'absorbation de 2 photons de pompe, en écrivant que sa fréquence augmente quadratiquement avec la puissance de pompe Pp. Nous avons testé d'autres hypothèses pour exprimer la fréquence de PB, reposant par exemple sur une désexcitation coopérative de 2 ions  $Er^{3+}$  excités (comme dans le cas de l'ytterbium), mais aucune autre n'a permis de reproduire avec la même qualité l'ensemble des comportements expérimentaux.

Les équations (37)-(39) peuvent être résolues numériquement (utilisation de Scilab®) pour fournir l'évolution des 5 populations au cours du temps. La RIA assistée par la pompe est alors calculée proportionnellement à la densité totale de centres colorés  $(h_1 + h_2)$ . Un très bon accord est notamment obtenu avec les mesures de la figure 41(a) pour un jeu de paramètre unique discuté dans la publication [P8]. Sur la base de ces paramètres, une comparaison entre expérience et simulation peut être envisagée grâce aux figures suivantes :

- La figure 46 reproduit par le calcul une partie des séquences de la figure 41(a), au début de la zone A (jusqu'à la 8<sup>ème</sup> heure de mesure) et autour de la zone B (entre 17,5 et 29,5 h de mesure),
- La figure 47 confronte la simulation à l'expérience quant à la variation des niveaux de dégradation d'équilibre tirés de la figure 41(a) avec le débit de dose (figure 47(a)) et la puissance de pompe (figure 47(b)),

• La figure 48 compare enfin les temps caractéristiques de montée et de descente en 1/e mesurés (vers ou depuis les états d'équilibre) à ceux produits par la simulation.

Comme précédemment pour les fibres dopées Yb, le modèle proposé rend très bien compte de l'évolution temporelle de la dégradation locale, de la façon dont les niveaux d'équilibre dépendent de débit de dose et de la puissance de pompe, et des temps caractéristiques en 1/e. Là encore, ces équations locales définissent un modèle « suffisant » et validé qui peut être facilement implémenté dans un code d'amplificateur fibré...



**Figure 46.** (a) Dégradation optique simulée pendant les premières 8 premières heures de l'expérience présentée sur la figure 41(a) ; (b) Dégradation optique simulée dans les conditions appliquées autour de la zone B (entre 17,5 et 29,5 h sur la figue 41(a), ici présentée entre 0 et 12 h)



**Figure 47.** (a) Niveaux d'équilibre du PRN de l'échantillon de fibre Liekki Er80 relevés sur la figure 41(a) en fonction du débit de dose (symboles noirs: expérience, symboles colorés : simulation) ; (b) Niveaux d'équilibre du PRN de l'échantillon de fibre Liekki Er80 relevés sur la figure 41(a) – zone B – en fonction de la puissance de pompe (symboles noirs: expérience, symboles colorés : simulation)



**Figure 48.** Temps de montées et de descentes en 1/*e* vers les (ou depuis) les niveaux d'équilibre de la dégradation de l'échantillon de fibre Liekki Er80 relevés sur la figure 41(a), en fonction du débit de dose (Symboles noirs : expérience, symboles colorés : simulation)

### IV-3. Modélisation de la RIA

La modélisation de l'atténuation radio-induite (RIA) est l'objet de la tâche 5 du projet PIA-ANDRA CERTYF en cours de réalisation (projet ANDRA RTSCNADAA17-0042, je suis le responsable scientifique de cette tâche 5). Les éléments figurant dans cette partie correspondent donc à des résultats assez récents. J'ai choisi de les présenter car ils s'inscrivent dans la continuité des parties précédentes. Ils en constituent la suite et la conséquence logiques, puisqu'ils découlent directement des densités d'états de trous piégés tirées de simulations dont nous avons démontré la capacité prédictive pour les effets de dose, de débit de dose, de temps et de température.

### Problématique

Dans la plupart de leurs applications, incluant les télécommunications, les amplificateurs, lasers ou détecteurs fibrés, les fibres optiques en silice sont opérées dans le domaine du PIR. C'est donc dans cette gamme spectrale que la RIA qui les affecte est la plus critique. Paradoxalement, c'est aussi dans cette gamme que les contributions à la RIA sont les moins connues.

En fait, l'absorption optique induite par irradiation est exclusivement imputée aux centres colorés formés dans le verre par le piégeage de porteurs libérés lors des processus d'ionisation. Ces centres colorés ont été très largement décrits dans la littérature, que leurs précurseurs soient des défauts intrinsèques à la silice ou liés aux dopants classiquement introduits dans les fibres (Ge, P, et Al notamment ; voir [9] pour une revue récente). Le point commun aux très nombreux centres colorés identifiés jusqu'à présent – dont les propriétés optiques sont désormais largement admises – est que leur bande d'absorption est toujours centrée dans le domaine VIS. Cela est vrai à une exception notable près : celles des centres « P1 » introduits par le phosphore, dont la bande d'absorption se situe précisément dans le PIR [16]. A titre d'illustration, la figure 49 montre la variété des bandes d'absorption des centres radio-induits propres à la silice, liés à l'aluminium et au phosphore.



Figure 49. Aperçu schématique des bandes d'absorption optiques liées aux centres radio-induits propres à la silice (de SiE' à POL71), liés à l'aluminium (de AlOHC23 à Al?) et au phosphore (de POHC22 à P4). Pour faciliter la comparaison, la représentation proposée suppose une densité identique pour tous les centres, les intensités des bandes étant normalisées par rapport à celle des centres SiE'

Dans les fibres ne contenant pas de phosphore, il n'y donc pas encore de candidat évident susceptible d'expliquer la RIA dans le PIR (notée dans la suite RIA-PIR). Cela peut conduire à penser que cette RIA-PIR, qui est de toute manière faible par rapport à celle mesurée dans le VIS, est simplement due aux « queues » des bandes d'absorption optique centrées aux plus basses énergies du spectre VIS, disons entre 2 et 3 eV typiquement. Cela pourrait par exemple être le cas pour le spectre RIA de l'échantillon de préforme AS de la figure 5 (partie IV-1-1) : une bande attribuée aux centres AlOHC,

centrée à 2,2 eV, s'étale clairement jusqu'à des énergies inférieures à 1.5 eV (c'est à dire dans le PIR). Pourtant, un examen plus précis des spectres RIA mesurés sur des fibres dopées Al (et non plus des préformes) révèle l'existence de « structures » dans le PIR qui ne sont pas expliquées par la queue de la composante Gaussienne centrée vers 2.2 eV. Ce problème est par exemple visible sur la figure 50, tirée de l'article de revue de Girard *et al.* [9] (figure 7(b) de cette référence). On y remarque un épaulement dans la partie PIR du spectre, entre 0,5 et 1 eV, qui n'est clairement pas attribuable à la base de la bande des AlOHCs centrée à 2.3 eV (composante verte).



**Figure 50.** Figure reproduite d'après [9]. Spectre de RIA d'une fibre dopée Al multimode à une dose de 200 Gy délivrée à la température ambiante à un débit de dose de 0.1 Gy s<sup>-1</sup>. Une décomposition possible en bandes Gaussiennes est proposée d'après les bandes d'absorption couramment attribuées aux centres AlOHC et AlE'.

Dans ces conditions, il paraît essentiel de rechercher les contributions possibles à la RIA-PIR qui permettraient de réconcilier les connaissances mécanistiques avec les mesures.

#### Simulation de la RIA-CC

Bien que la RIA produite par les centres colorés (notée RIA-CC dans ce qui suit) ne soit pas au cœur de nos préoccupations, elle peut en principe se « calculer » d'après les simulations de densités d'états présentées dans les parties précédentes. D'un côté, ces simulations donnent accès aux densités de trous piégés en fonction de leur niveau d'énergie dans le gap. D'un autre côté, ces niveaux peuvent être associés à des centres colorés, comme les centres SiE' (autour de 1,3 eV) et les centres AlOHCs (autour de 1,55 eV, pour les verres dopés Al) d'après l'étude menée dans [P1] et résumée à la partie IV-1-1. Il suffit alors de calculer l'absorption optique produite par ces densités de centres radioinduits, d'après les caractéristiques des bandes absorptions qui leurs sont attribuées dans la littérature, pour obtenir un spectre de RIA-CC. Dans cet exercice, l'une des difficultés concerne les centres à trous NBOHC. Ces derniers contribuent à la RIA, mais ils n'ont pas encore pu être associés à l'un ou l'autre des niveaux présents dans les densités d'états de trous piégés extraites ou simulées. À défaut d'une meilleure hypothèse, nous supposons pour le moment que leur densité est une fraction de celle des centres SiE', car ces deux types de défauts peuvent être produits par paires. Cette fraction est un paramètre ajustable du calcul. Pour les échantillons contenant de l'aluminium, la densité des centres à électrons AlE' représente une certaine part de la densité totale d'électrons piégés, donnée par la simulation.

Connaissant la densité de chaque type de centre coloré contribuant au spectre de RIA-CC, il est possible d'estimer l'amplitude de leur bande d'absorption optique grâce à la formule de Smakula pour les bandes Gaussiennes [23] :

$$N_k \times f_k = 8.7 \times 10^{16} \times \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \times W_k \times a_k \tag{46}$$

Dans cette expression,  $N_k$  est la densité du centre coloré de type k,  $f_k$  est la force d'oscillateur caractérisant l'absorption. Les grandeurs  $a_k$  et  $W_k$  définissent l'amplitude de la bande Gaussienne recherchée (en cm<sup>-1</sup>) et sa largeur à mi-hauteur (« FWHM » en eV), respectivement, alors que n est l'indice de réfraction du milieu connu avec précision pour tous les verres considérés. Les paramètres  $W_k$  et  $f_k$  se trouvent facilement dans la littérature. Le cas échéant, les valeurs qui en sont tirées peuvent être ajustées marginalement pour reproduire au mieux le spectre mesuré. À partir des amplitudes optiques déterminées d'après la formule (46), il est finalement aisé de calculer le spectre de RIA-CC en sommant les différentes contributions gaussiennes.

A titre de test, le spectre RIA-CC de l'échantillon AS (n = 1.4593) a été reconstruit selon cette approche. Le résultat en est présenté sur la figure 51. Le calcul s'est appuyé sur la distributions d'états simulées pour cet échantillon sur la figure 28 à une dose de 2400 Gy(SiO<sub>2</sub>). Il a par ailleurs utilisé les largeurs à mi-hauteur et les forces d'oscillateurs données dans le tableau 5. Ce spectre de RIA a été optimisé pour reproduire le spectre expérimental de la figure 5, le meilleur accord ayant été obtenu pour une densité de NBOHC égale à 97 % de celle des centres SiE'. Cet accord est uniquement relatif, car le niveau absolu de la RIA simulé est trop petit par rapport au niveau mesuré, d'un facteur proche de 3000. La raison en est connue et expliquée : cela vient du fait que les densités d'états simulées sont elles-mêmes artificiellement petites (origine du problème discutée à propos de la figure 28).

 Tableau 5 : Paramètres de calcul de la RIA de la préforme AS : largeurs à mi-hauteur des bandes (tirées de de la décomposition Gaussienne de la figure 5 et forces d'oscillateurs (on donne aussi, pour comparaison, les forces d'oscillateurs typiques couramment admises)

	Bande AlOHC 2,2 eV	Bande AlOHC 3,2 eV	Bande AlE' 4,05 eV	Bande NBOHC 4,8 eV	Bande SiE' 5,5 eV	Bande NBOHC 6,8 eV
Amplitude exp. dB m <sup>-1</sup> (Fig. 5)	1682	561	3626	1445	2395	
W, eV (Fig. 5)	0,82	0,98	1,11	0,79	1,08	1,76
f utilisée simul.	0,06	0,074	0,214	0,05	0,11	0,23
f typique (litt.)	0,06	0,124	0,214	0,03-0,2	0,14-0,4	0,05



Figure 51. RIA-CC simulée pour l'échantillon AS d'après la densité d'états piégés de la figure 28 (dose de 2400 Gy) et les paramètres du tableau 3. Ce calcul doit être comparé à la mesure (figure 5) qu'il reproduit par construction parfaitement

#### Une contribution nouvelle à la RIA-PIR

Dans la recherche d'une contribution nouvelle à la RIA dans le PIR, un élément de réflexion s'impose. Nous avons vu dans la partie IV-2-4 qu'une radiation infra-rouge guidée dans une fibre dopée TR – en l'occurrence la pompe - était capable de photo-ioniser les états piégés et de conduire au photoblanchiment de la RIA ou du PN. Cette propriété n'est en fait pas spécifique aux fibres dopées TR. La figure 52(a) montre par exemple le résultat d'un test mené en mesurant la RIA à 980 nm sur une courte longueur de fibre optique passive à cœur aluminosilicate (type AS). La puissance injectée à cette longueur d'onde était volontairement élevée, proche de 50 mW. Comme pour les expériences proposées pour les fibres Yb et Er, le débit de dose a été modifié au cours de la mesure. On constate qu'un état stationnaire de la RIA à 980 nm s'établit à chaque débit, résultant nécessairement d'un équilibre (et non d'une saturation) puisque les paliers apparaissent à des niveaux d'autant plus bas que le débit est petit. L'existence d'états d'équilibre démontre qu'un phénomène de guérison de la RIA-PIR, induit par la radiation PIR elle-même, entre en compétition avec la dégradation radioinduite. Si la RIA est d'une façon ou d'une autre due aux charges piégées, cela signifie que les photons à 980 nm sont capables de dépiéger ces charges et donc qu'ils participent à une photo-ionisation (notée PI dans la suite). Un tel phénomène prélève évidemment de l'énergie à la radiation PIR, et participe donc nécessairement à son atténuation. Notons que cette affirmation reste valable même si la puissance lumineuse injectée est bien plus faible : l'effet de PB sera alors trop lent pour équilibrer la RIA en un laps de temps raisonnable (effet imperceptible à l'échelle de temps de la mesure), mais la fraction relative de puissance incidente prélevée par la PI sera la même. En conclusion, la PI des états piégés radio-induits participe indubitablement à la RIA-PIR (illustration figure 52(b)). La seule question qui demeure est de savoir si cet effet est suffisamment prononcé pour être perceptible à l'échelle expérimentale. Pour tenter de répondre à cette question, il suffit de simuler la RIA due à la PI et en dégager les propriétés caractéristiques pour voir si ces « signatures » sont décelables dans les résultats expérimentaux. Par commodité, cette contribution spécifique à la RIA-PIR est notée RIAPI dans ce qui suit.



Figure 52. (a) Évolution mesurée « en ligne » de la RIA à 980 nm d'un échantillon de fibre AS soumis à des débits de doses décroissants. La puissance couplée à l'entrée de la fibre à 980 nm est d'environ 50 mW ; (b) Illustration de la photo-ionisation contribuant à l'absorption radio-induite dans le PIR.

### Calcul de la RIA-PI

On trouve dans la littérature des expressions de la section efficace de PI d'un niveau de profondeur *E* par un photon d'énergie  $h\nu$ . Les modèles les plus simples et les plus connus ont été proposés par Lucovsky (équation (47)) [24] et par Grimmeis et Ledebo (noté modèle GL, équation (48)) [25] :

$$\sigma_{PI}(h\nu, E) \propto \frac{\sqrt{E}(h\nu - E)^{\frac{3}{2}}}{h\nu^{3}}$$

$$\sigma_{PI}(h\nu, E) \propto \frac{\sqrt{E}(h\nu - E)^{\frac{3}{2}}}{h\nu \left[h\nu - E\left(1 - \frac{m_{0}}{m^{*}}\right)\right]^{2}}$$

$$(47)$$

$$(48)$$

Dans ces expressions, h est la constante de Planck. Le paramètre  $(m_0/m^*)$  qui apparaît dans l'équation (48) est le rapport entre la masse de l'électron au repos et sa masse effective dans la bande d'états étendus (bande de valence pour les trous). Le modèle GL introduit donc une inconnue supplémentaire (ajustable) ; il devient équivalent à celui de Lucovsky si  $m_0 = m^*$ . La figure 53 montre comment les sections efficaces de PI de Lucovsky et GL varient en fonction de l'énergie des photons pour des niveaux de diverses profondeurs. La section efficace de Lucovsky atteint son maximum pour une énergie de photon hv = 2E. La section efficace GL passe à son maximum pour hv < 2E lorsque  $m_0/m^* < 1$ , et inversement.



**Figure 53.** (a) Section efficace de PI de Lucovky, équation (47), en fonction de l'énergie des photons pour des pièges de profondeur 0,7, 1 et 1, 5 eV ; (b) Section efficace de PI de Grimmeis et Ledebo, équation (48), en fonction de l'énergie des photons pour un rapport de masses  $m_0/m^* = 0.5$  et pour des pièges de profondeur 0,7, 1 et 1, 5 eV. Dans les deux cas, les données sont normalisées par rapport à la section efficace maximum pour E = 1 eV

En présence d'une densité d'états piégés n(E), et non d'un niveau de piège unique, la densité de charges piégées par unité de volume entre les profondeurs E et E + dE vaut par définition n(E)dE. La RIA<sub>PI</sub> s'exprime alors simplement en fonction de l'énergie des photons :

$$\operatorname{RIA}_{PI}(h\nu) \propto \int_{F} \sigma_{PI}(h\nu, E)n(E)dE \quad (\text{en cm}^{-1})$$
(49)

En combinant les densités n(E) fournies par les simulations et un modèle de section efficace PI, on peut donc étudier les propriétés de la RIA<sub>PI</sub> en fonction du temps, de la température d'irradiation, du débit de dose... Les seuls paramètres ajustables dans cet exercice sont le rapport des masses  $m_0/m^*$ (du moins si on choisit le modèle GL) et la section efficace maximale de PI pour une profondeur de 1 eV, soit  $\sigma_{max}^{E=1eV}$ . Cette dernière calibre le niveau de RIA<sub>PI</sub>.

Le résultat d'un premier calcul est illustré sur la figure 54. La densité d'états piégés n(E) a été simulée dans des conditions similaires à celles utilisées par Girard *et al.* [9] pour la mesure reproduite sur la figure 50 (soit une dose de 200 Gy délivrée à 0.1 Gy s<sup>-1</sup> à la température ambiante). Cette densité a ensuite été utilisée pour évaluer la RIA-CC, en utilisant les paramètres du tableau 5, puis pour calculer la RIA<sub>PI</sub> d'après l'équation (49) et le modèle GL avec  $m_0/m^* = 0.01$  et  $\sigma_{max}^{E=1eV} = 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> (un ordre de grandeur tout à fait raisonnable). Sur la figure 54, le spectre de RIA simulé est donc complet : il résulte de la superposition de la RIA-CC et de la RIA<sub>PI</sub> obtenues. Une échelle logarithmique est utilisée pour le niveau de RIA de façon à bien mettre en évidence la contribution RIA<sub>PI</sub> mais aussi à faciliter la comparaison avec la mesure de la figure 50 qui adopte la même représentation.



**Figure 54.** RIA totale simulée (symboles noirs) pour l'échantillon AS d'après la densité n(E) générée à une dose de 200 Gy (0.1 Gy s<sup>-1</sup>). La RIAPI (ligne rouge) a été obtenue d'après le modèle de section efficace PI de Grimmeis et Ledebo pour  $m_0/m^* = 0.01$  et  $\sigma_{max}^{E=1eV} = 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>

La RIA simulée (figure 54) produit un épaulement en dessous d'une énergie de photon de 1 eV très similaire à celui qui est observé expérimentalement (figure 50). Cela permet de proposer une origine physique vraisemblable à cet épaulement qui reste par ailleurs inexpliqué. D'autres comportements inhérents au modèle de RIA<sub>PI</sub> doivent encore être établis pour fournir des éléments de comparaison supplémentaires avec l'expérience.

## Évolution de la RIA-PI à 1310 nm avec la dose

On s'intéresse désormais à l'évolution de la RIA<sub>PI</sub> à une longueur d'onde fixe de 1310 nm. Cette longueur d'onde correspond à l'une de celles auxquelles les mesures de RIA sont systématiquement effectuées dans le cadre du projet CERTYF. Pour se conformer un peu plus aux conditions expérimentales, cette évolution est caractérisée à 3 débits de dose :

- 660 Gy(SiO<sub>2</sub>) min<sup>-1</sup>,
- 50,3 Gy(SiO<sub>2</sub>) min<sup>-1</sup>,
- 5,09 Gy(SiO<sub>2</sub>) min<sup>-1</sup>.

Les calculs ont été réalisés avec les mêmes paramètres que ceux utilisé pour la simulation la figure 54. Seules les densités d'états piégés ont été recalculées pour chaque dose et débit de dose...

Les résultats obtenus pour le débit de dose le plus élevé sont visibles sur la figure 55. La figure 55(a) montre les densités d'états piégés simulées au cours d'une irradiation à 20 °C à différentes doses comprises entre 100 Gy et 1 MGy. La figure 55(b) présente le spectre de RIA<sub>PI</sub> calculé pour chacune de ces densités d'états (et donc chacune de ces doses) d'après l'équation (49). Une ligne verticale y repère l'énergie correspondant à 1310 nm. L'irradiation étant arrêtée à 1 MGy, on simule ensuite la relaxation isotherme à température ambiante : les densités d'états obtenues 0, 2, 6 et 10 h après la fin de l'irradiation et les spectres de RIA<sub>PI</sub> associés sont tracés sur les figures 55(c) et 55(d) respectivement. Les valeurs de RIA<sub>PI</sub> à 1310 nm tirées des figures 55(c) et 55(d) sont représentées sur la figure 56 en fonction du temps et de la dose (pendant et après irradiation en échelles linéaires sur la figure 56(a) ; pendant l'irradiation seulement et en échelles logarithmiques sur la figure 56(b)). Durant la phase d'irradiation, la RIA<sub>PI</sub> à 1310 nm augmente avec la dose selon une fonction puissance d'exposant 0.36. Ce type de variation est des plus classiquement observé expérimentalement. Cette dépendance sublinéaire est généralement attribuée au fait qu'un mécanisme de recombinaison non

précisé guérit les centres colorés pendant l'irradiation (voir par exemple [26]). Nos simulations indiquent que cette sublinéarité peut aussi s'expliquer par la « condensation » des charges dans des états de plus en plus profonds au cours du temps.



**Figure 55.** (a) Densités d'états piégés simulés entre 100 Gy et 1MGy au cours d'une irradiation à 660 Gy(SiO<sub>2</sub>) min<sup>-1</sup>; (b) Spectres de RIA<sub>PI</sub> correspondant aux densités d'états tracées en (a), calculées d'après l'équation (49) et le modèle de Grimmeis Lebedo pour  $m_0/m^* = 0.01$  et  $\sigma_{max}^{E=1eV} = 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>; (c) Densités d'états piégés à la fin de l'irradiation puis 2, 6 et 10 h après l'arrêt de l'irradiation ; (d) RIA<sub>PI</sub> correspondant aux densités d'états tracées en (c)



Figure 56. (a) RIA<sub>PI</sub> à 1310 nm tirées des figures 55(b) et (d) en fonction du temps d'irradiation et de la dose, puis après l'arrêt de l'irradiation. Les flèches colorées situent les différentes doses utilisées sur la figure 55 ; (b) Représentation logarithmique (phase d'irradiation seulement) et ajustement en loi puissance

Les mêmes simulations ont été réalisées pour le débit le plus bas (5,09 Gy min<sup>-1</sup>), aux mêmes niveaux de dose. Les résultats en sont résumés sur la figure 57 (seule la phase d'irradiation est illustrée dans ce cas). Le fait de diminuer significativement le débit tout en visant les mêmes doses totales augmente considérablement le temps d'irradiation (d'un facteur 130). La comparaison des figures 55(a) et 57(a) donnent une mesure de cet effet de temps : pour une même dose, les charges piégées sont bien moins nombreuses à bas débit, et elles occupent des niveaux statistiquement plus profonds. L'impact sur la RIA<sub>PI</sub> est lui aussi très clair (figures 55(b) et 57(b)). Une des conséquences remarquables est le fait que la RIA<sub>PI</sub> à 1310 commence par augmenter avec la dose avant de diminuer (figure 57(c)). Ce comportement très atypique s'explique lui aussi par la condensation des trous dans les niveaux profonds au cours du temps : le niveau maximal de la RIA<sub>PI</sub> augmente continûment avec la dose mais cette augmentation s'accompagne d'un décalage du spectre d'absorption vers les petites longueurs d'onde. Le moment de l'inversion de tendance sur la figure 57(c) marque l'instant où la diminution de la RIA<sub>PI</sub> à 1310 nm, due au décalage spectral, l'emporte sur l'augmentation globale. Ce basculement intervient d'autant plus tôt pendant l'irradiation que la longueur d'onde est grande.



**Figure 57.** (a) Densités d'états piégés simulés entre 100 Gy et 1MGy au cours d'une irradiation à 5.09 Gy(SiO<sub>2</sub>) min<sup>-1</sup>; (b) Spectres de RIA<sub>PI</sub> correspondant aux densités d'états tracées en (a), calculées d'après l'équation (49) et le modèle de Grimmeis Lebedo pour  $m_0/m^* = 0.01$  et  $\sigma_{max}^{E=1eV} = 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>; (c) RIA<sub>PI</sub> à 1310 nm tirées de la figure 57(b) en fonction du temps d'irradiation et de la dose. Les flèches colorées situent les différentes doses utilisées sur les figures 57(a) et (b); (d) Idem (c) mais en représentation logarithmique

Au débit de dose intermédiaire (50,3 Gy min<sup>-1</sup>), les simulations montrent sans surprise que l'évolution de la RIA<sub>PI</sub> à 1310 nm est elle aussi intermédiaire. Elle est en l'occurrence caractérisée par une relative stabilité malgré le cumul de dose, comme on peut le voir sur la figure 58. Pour ce débit, les cinétiques sont telles que l'augmentation de RIA<sub>PI</sub> due au remplissage continu des niveaux est globalement compensée par la diminution de la PI à 1310 nm qu'implique la condensation progressive des trous vers les niveaux profonds.



**Figure 58.** Comparaison des RIA<sub>PI</sub> simulées à 1310 pour des débits de dose de 5,09, 50,3 et 660 Gy min<sup>-1</sup>. Les courbes correspondant aux débits de dose de 660 et 5,09 Gy min<sup>-1</sup> sont celles des figures 56(a) et 57(c), respectivement

Pour juger de la pertinence des comportements spécifiques de la RIA<sub>PI</sub> démontrés par les simulations précédentes (figures 55-58), on peut les confronter à des résultats expérimentaux obtenus sur des fibres à cœur de silice pure (« Pure Silica Core Fiber », PSCF). Le choix de la silice pure comme matériau de comparaison répond à la nécessité de s'affranchir des « queues » des bandes d'absorption des centres colorés absorbant dans le visible, comme par exemple celles des centres AlOHC, liés à l'aluminium, qui s'étendent dans le PIR (notamment celle à 2,3 eV, voir figures 5, 50 ou 54). Ces queues pourraient masquer la RIA<sub>PI</sub> dont le niveau est probablement faible. Dans la silice pure, les centres colorés radio-induits se limitent a priori aux centres SiE' et NBOHC dont toutes les bandes d'absorption se situent dans l'UV (> 4,5 eV), donc à distance du PIR. Autrement dit, si la RIA<sub>PI</sub> doit apparaître dans les mesures de RIA-PIR, c'est dans les PSCF qu'elle doit s'observer le plus facilement et le plus « purement ».

La figure 59 présente l'évolution de la RIA d'une PSCF mesurée à 1310 nm lors de campagnes d'irradiation IRMA (rayons gammas émis par <sup>60</sup>Co) menées à 5,09 Gy min<sup>-1</sup> et 50,3 Gy min<sup>-1</sup>. Ces campagnes ont été organisées dans le cadre du projet CERTYF (Université Jean Monnet Saint Etienne et IRSN). Ces mesures recoupent qualitativement les comportements types prévus pour la RIA<sub>PI</sub> d'après nos simulations (figure 58). À bas débit (5,09 Gy min<sup>-1</sup>, figure 59(a)), la RIA passe par un maximum à une certaine dose avant de diminuer alors que l'irradiation se poursuit. À 50,3 Gy min<sup>-1</sup>, elle montre au contraire une certaine stabilité durant l'irradiation (figure 59(b), courbe « RT » mesurée à température ambiante). Ces mesures révèlent des dépendances en dose atypique qui ont soulevé quelque étonnement au moment de leur relevé. Nos simulations démontrent que la RIA PIR produite par la PI explique complètement ces comportements, aucune autre interprétation convaincante n'ayant pour le moment été apportée. La différence entre les évolutions mises en évidence sur les figures 59(a) et (b), qui pourrait apparaître comme un effet de débit de dose, résulte en fait bel et bien – d'après ce point de vue – d'un effet de temps (compétition entre cinétiques et non entre piégeage et recombinaison). Quoi qu'il en soit, il est clair que la RIA<sub>PI</sub> doit être considérée comme un candidat des plus sérieux pour expliquer la RIA-PIR.



**Figure 59.** Crédits figures : Université Jean Monnet Saint Etienne/IRSN pour le projet CERTYF. (a) RIA mesurée à 1310 nm dans une fibre à cœur de silice pure à 5,09 Gy min<sup>-1</sup>; (b) RIA mesurée à 1310 nm dans une fibre à cœur de silice pure à 50,3 Gy min<sup>-1</sup>

# IV-4. Résumé et conclusion

Au fil des parties de ce chapitre, j'ai essayé de montrer l'apport de luminescence stimulée thermiquement (TSL) dans l'analyse et la modélisation des processus radio-induits dans les fibres optiques en silice. Ce bénéfice peut être résumé en trois grandes étapes :

- 1. Judicieusement couplée aux mesures de RIA et de sa guérison thermique, la TSL donne tout d'abord accès aux mécanismes de guérison des centres colorés en fonction des dopants introduits dans la silice. Pour chaque composition, les centres agissant comme « pièges » au sens de la TSL (guéris par libération de leurs charges piégées) ou bien comme « centres de recombinaison » (guéris par recombinaison) sont identifiés. Le fait que la guérison implique principalement la libération et la recombinaison de trous semble constituer une propriété commune à tous les verres examinés. En l'absence de dopage aux terres-rares, les électrons sont essentiellement capturés par des lacunes d'oxygène (ODC) : Si- ou Al-ODC, mais aussi Ge-ODC (même si ce cas de dopage Ge n'a pas été explicitement traité dans ce mémoire). Les états d'électrons piégés ainsi formés, stables durant tout le processus TSL, jouent donc le rôle de centres de recombinaison. Dans les fibres actives dopées Er et Yb, les ions de terres-rares piègent eux aussi très efficacement les électrons dans des états profonds et stables. Le dopage Ce introduit un mécanisme de guérison parallèle et inverse, où les électrons (piégés par les ions Ce<sup>3+</sup> dans des états Ce<sup>2+</sup> peu profonds) sont libérés et se recombinent avec des états de trous piégés Ce<sup>3++</sup>.
- 2. Une analyse des courbes TSL mesurées à plusieurs vitesses de chauffe permet ensuite d'extraire les densités d'états de trous piégés dans la bande interdite. L'étude démontre que, dans l'ensemble des dopages examinés (Al, P, Er, Yb), le rendement de luminescence obéit à une loi simple de type Mott-Seitz [14] et que la section efficace de recombinaison des trous est très supérieure à leur section efficace de piégeage (cas dit « du premier ordre » des modèles TSL). Le dopage Ge est une exception notable à ces conclusions et mérite un traitement spécifique.
- 3. La combinaison des mécanismes identifiés en 1 et des distributions de trous piégés extraites en 2 permet de construire une modélisation complète des mécanismes de dégradation fondée sur les équations (12)-(15). On obtient alors des modèles de « connaissance physique » à l'opposé des modèles cinétiques ou semi-empiriques qui rendent naturellement compte de l'impact des paramètres d'irradiation (débit de dose, dose totale, temps, température) et même d'une pompe optique sur la formation des densités d'états piégés radio-induits.
- 4. Les densités d'états piégés simulées peuvent servir à calculer la RIA, dont la variation en fonction des divers paramètres externes peut à son tour être anticipée. La photo-ionisation des états de trous piégés, qui s'étendent jusqu'à environ 2 eV de la bande de valence, doit inévitablement contribuer de manière significative à la RIA dans le domaine du PIR. Quelques propriétés inhérentes à cette contribution ont été mises en évidence et illustrées ; elles rendent compte d'observations expérimentales « atypiques » par ailleurs inexpliquées.

Les modèles inspirés par l'analyse des mesures TSL représentent donc un outil puissant pour comprendre, décrire et anticiper la production d'états piégés et la RIA en fonction des divers paramètres d'irradiation et, le cas échéant, de la puissance de pompe. Le fait que les comportements prévus en fonction de chacun de ces paramètres s'accordent de manière répétée aux observations expérimentales (au moins qualitativement) en démontrent la pertinence, la fiabilité, et la capacité prédictive. Ces modèles peuvent également être mis à profit pour simuler la radioluminescence (RL) produite par les recombinaisons radiatives pendant l'exposition au rayonnement ionisant. C'est un avantage certain pour développer et optimiser de nouvelles fibres optiques dédiées à la dosimétrie des rayonnements, notamment pour les applications médicales.

# V – Perspectives à court et moyen terme

A court et moyen terme, mon activité de recherche va s'orienter vers la dosimétrie fibrée pour les applications médicales, spécifiquement en radiothérapie. Cette activité de traitement des cancers a en effet connu une évolution sans précédent de ses techniques et pratiques au cours des 20 dernières années. Les nouvelles technologies thérapeutiques utilisent des champs d'irradiation hautement modulés (radiothérapie conformationnelle à modulation d'intensité ou RCMI), de très petits faisceaux (radiothérapie stéréotaxique), une imagerie IRM embarquée pour un meilleur ciblage des tumeurs pendant le traitement, des faisceaux de protons dont l'intérêt radiobiologique est avéré... Les dosimètres radio-électriques usuels (chambres d'ionisation, diodes semiconductrices) ne sont que très peu adaptés à ces évolutions qui ont fait naître un important besoin de dosimètres innovants de petite taille (pour atteindre la résolution spatiale requise), insensibles aux perturbations électromagnétiques et, idéalement, permettant une mesure distribuée. La dosimétrie par fibre optique est une technologie des plus adaptées pour répondre à ce défi.

Deux projets sont en cours d'évaluation :

- Le projet **FIDELIO**, dont une pré-proposition a été soumise en octobre 2019 en réponse à l'appel à projets génériques 2020 (AAPG 2020), dans l'outil « PRCE » (projet de recherche collaborative entreprise). Ce projet est proposé en collaboration avec 2 laboratoires académiques (Laboratoire PhLAM de Lille et LabHC de Saint Etienne) ainsi qu'avec un industriel concepteur et fabricant de fibres spéciales : iXBlue. L'objectif est de concevoir des dosimètres fibrés spécifiquement adapté aux contraintes de la dosimétrie en protonthérapie et en radiothérapie pulsée (cette dernière technique, émergente, promet une révolution des pratique). Pour Université Côte d'Azur, je porte ce projet au nom de la Fédération de recherche Claude Lalanne, dans son axe INPHYNI-Centre Antoine Lacassagne.
- Le projet FIDO, dont l'objet est le développement d'un dosimètre à fibre optique permettant une mesure distribuée, pour la mesure des champs d'irradiation hautement modulés et la dosimétrie in-vivo en curiethérapie. Il s'agit d'un projet interne à Université Côte d'Azur, lui aussi proposé dans le cadre de la Fédération Claude Lalanne (axe INPHYNI-CAL). L'étude de faisabilité fait l'objet d'une demande de financement dans l'appel à projet « innovation » d'UCA dans le volet « pré-maturation ». Cette proposition a déjà été pré-sélectionnée.
# VI – Liste des publications et communication depuis 2003

## VI-1. Revues Internationales à comité de lecture (RICL)

- [P1] F. Mady, A. Guttilla, M. Benabdesselam, and W. Blanc, "Systematic investigation of composition effects on the radiation-induced attenuation mechanisms of aluminosilicate, Yb-doped silicate, Yb- and Ce-doped aluminosilicate fiber preforms", Opt. Mat. Express 9(6), 2466-2489 (2019). <u>Invited article.</u> https://doi.org/10.1364/OME.9.002466
- [P2] N. Garnier, B. Seranno, M. Benabdesselam, F. Mady, "Detectors assessment for stereotactic radiosurgery with cones", J. Appl. Clin. Med. Phys. 19, 88-98, (2018). https://doi.org/10.1002/acm2.12449
- [P3] M. Taneez, C. Hurel, F. Mady, P. Francour, « Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: evaluation of inorganic pollutants immobilization », Environ. Poll. 239, 714-721 (2018). https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.089
- [P4] J-F. Lupi, M. Vermillac, W. Blanc, F. Mady, M. Benabdesselam, B. Dussardier, D. R. Neuville, « Impact of cerium and lanthanum on the photo-darkening and photo-bleaching mechanisms in thulium-doped fibre », Opt. Mat. 72, 106-114 (2017). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.066
- [P5] F. d'Acapito, S. Pelli-Cresi, W. Blanc, M. Benabdesselam, F. Mady, P. Gredin, M. Mortier, *« The incorporation site of Er in nanosized CaF<sub>2</sub> »*, J. Phys.: Condens. Matter 28, 485301 (2016). https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/48/485301
- [P6] J-F. Lupi, M. Vermillac, W. Blanc, F. Mady, M. Benabdesselam, B. Dussardier, Daniel R. Neuville, « Steady photodarkening of thulium alumino-silicate fibers pumped at 1.07 um : quantitative effect of lanthanum, cerium and thulium », Opt. Lett. 41, n°12, p 2771-2774 (2016). https://doi.org/10.1364/OL.41.002771
- [P7] N. Ollier, C. Corbel, J-B. Duchez, O. Cavani, M. Benabdesselam, F. Mady, « In situ observation of the Yb<sup>2+</sup> emission in the radiodarkening process of Yb-doped optical preform », Opt. Lett. 41, n°9, p 2015-2028 (2016). https://doi.org/10.1364/OL.41.002025
- [P8] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, «Equilibrium degradation levels in irradiated and pumped erbium-doped optical fibers», IEEE Trans. Nucl. Sci. 62, 6, p 2948-2955 (2015). https://doi.org/10.1109/TNS.2015.2480888
- [P9] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, «Simultaneous effects of photoand radio- darkening in ytterbium-doped aluminosilicate fibers», AIP Conf. Proc. 1624, 31 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4900453
- [P10] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « A physical model of the photoand radiation-induced degradation of ytterbium-doped silica optical fibres », AIP Conf. Proc. 1624, 87 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4900462
- [P11] Y. Mebrouk, F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, W. Blanc, *«Experimental evidence of Er<sup>3+</sup> reduction ions in the radiation-induced degradation of erbium-doped silica fibers »*, Opt. Lett. 39, n°21, p 6154-6157 (2014). https://doi.org/10.1364/OL.39.006154

- [P12] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, N. Ollier, M. Benabdesselam, « Interplay between photo- and radiation-induced darkening in ytterbium-doped fibers », Opt. Lett. 39, n°20, p 5969-5972 (2014). https://doi.org/10.1364/ol.39.005969
- [P13] M. Benabdesselam, F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, S. Girard, « The opposite effects of the heating rate on the TSL sensitivity of Ge-doped fiber and TLD500 Dosimeters », IEEE Trans. Nucl. Sci. 61, p 3485-3490 (2014). https://doi.org/10.1109/TNS.2014.2354512
- [P14] S. Jain, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M.M.A.N. Velazquez, F. Mady, B. Dussardier, M. Benabdesselam and J.K. Sahu, *« Thermally-stimulated emission analysis of bismuth-doped silica fibers »*, Opt. Mater. Express 4, n°7, p 1361-1366 (2014). https://doi.org/10.1364/OME.4.001361
- [P15] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk and S. Girard, « Global view on dose rate effects in silica-based fibers and devices damaged by radiation-induced carrier trapping », IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, p 4341-4348, (2013). https://doi.org/ 10.1109/TNS.2013.2282410
- [P16] M. Benabdesselam, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, J-B. Duchez, M. Gaillardin and P. Paillet, « *Performance of a Ge-doped optical fiber as a thermoluminescent dosimeter* », IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, p 4251-4256, (2013). https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2284289
- [P17] M. Benabdesselam, F. Mady and S. Girard, «Assessment of Ge-doped optical fibre as a TL-mode detector », J. Non-Cryst. Sol. 360, p 9-12, (2013). https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.016
- [P18] M. Benabdesselam, A. Petitfils, F. Wrobel, F. Mady, S. Marcié and E. Gheeraert, «Behavior of CVD diamond-based TL dosimeters in radiotherapy environments using photon and electron beams from treatments accelerators », Diamond Relat. Mater. 20, p 520-522 (2011). https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.004
- [P19] F. Mady, M. Benabdesselam and W. Blanc, *«Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers»*, Opt. Lett. **35**, n°21, p 3541-3543 (2010). https://doi.org/10.1364/OL.35.003541
- [P20] M. Benabdesselam, A. Petitfils, F. Wrobel, J. E. Butler and F. Mady, *«Thermal quenching investigation in chemical vapor deposition diamond by simultaneous detection of thermally stimulated luminescence and conductivity»*, J. Appl. Phys. 103, 114908 (2008). https://doi.org/10.1063/1.2937243
- [P21] F. Mady, D. Lapraz and P. Iacconi « Dimensionless study of the total response of thermally stimulated luminescence », Rad. Meas. 43, pp 180-184 (2008). https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.022
- [P22] D. Lapraz, H. Prévost, G. Angellier, M. Benabdesselam, F. Mady and L. Dusseau, «PL and TSL properties of CaSO4:Sm3+ and CaSO4:Ce3+,Sm3+; Sm3+ → Sm2+ conversion and high temperature dosimetry», Phys. Stat. Sol. (a) 204, pp 4281-4287 (2007). https://doi.org/10.1002/pssa.200723155
- [P23] P. Iacconi, D. Lapraz, M. Benabdesselam, F. Mady, F. Wrobel, R. Bindi et S. Hachem, « 20 ans de recherche au LPES dans le cadre des LARD », Radioprot. 41, pp S103-S120 (2007). https://doi.org/10.1051/radiopro:2007018

- [P24] F. Mady, R. Renoud and P. Iacconi « Mobility reduction and apparent activation energies produced by hopping transport in presence of coulombic defects », J. Phys.: Condens. Matter 19, 046219 (13 pp) (2007). https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/4/046219
- [P25] F. Mady, R. Bindi, P. Iacconi, F. Wrobel, « Influence of absorbed dose and deep traps on thermoluminescence response: a numerical simulation », Radiat. Prot. Dosim. 119, pp 37-40 (2006). https://doi.org/10.1093/rpd/nci609
- [P26] F. Wrobel, M. Benabdesselam, P. Iacconi, F. Mady, «Kerma rate effects on TL response of CVD diamonds », Radiat. Prot. Dosim. 119, pp 115-118 (2006). https://doi.org/10.1093/rpd/nci585
- [P27] J-M. Reboul, F. Mady, « Simultaneous measurements of space charge and thermally stimulated depolarization currents in polymers », J. Electrostat. 64, pp 520-524 (2006). https://doi.org/10.1016/j.elstat.2005.10.005
- [P28] F. Mady, R. Renoud, J-P. Ganachaud, J. Bigarré, « Potential decay experiments for the characterization of electron transport. Modelling and discussion », Phys. Stat. Sol. (b) 242, pp 2089-2106 (2005). https://doi.org/10.1002/pssb.200440067
- [P29] F. Mady, J-M. Reboul, R. Renoud, « Formal analogy between multiple-trapping and polarization models. A physical picture for the Cole and Cole formula », J. Phys. D: Appl. Phys. 38, pp 2271-2275, (2005). https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/13/028
- [P30] R. Renoud, F. Mady, J. Bigarré, J-P. Ganachaud, « Monte Carlo simulation of the secondary electron yield of an insulating target bombarded by a defocused primary electron beam », J. Eur. Ceram. Soc. 25, pp 2805-2808, (2005). https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.144
- [P31] R. Renoud, F. Mady, C. Attard, J-P. Ganachaud, «Secondary electron emission of an insulating target induced by a well-focused electron beam. Monte Carlo simulation study », Phys. Stat. Sol. (a) 201, pp 2119-2133, (2004). https://doi.org/10.1002/pssa.200306815
- [P32] R. Renoud, F. Mady, J-P. Ganachaud, « Monte Carlo simulation of the charge implanted in an insulating target. Application to the electrostatic mirror method », Phys. Chem. News 10, pp 8-12, (2003).
- [P33] F. Mady, R. Renoud, J-P. Ganachaud, « Interpretation method for mirror experiments based on a Monte Carlo charge implantation model », Eur. Phys. J. AP 20, pp 41-53, (2002). https://doi.org/10.1051/epjap:2002074
- [P34] R. Renoud, F. Mady, J-P Ganachaud, « Monte Carlo simulation of the charge distribution induced by a high-energy electron beam in an insulating target », J. Phys.: Condens. Matter 14, pp 231-247, (2002). https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/2/310

# VI-2. Conférences Internationales

## L'auteur souligné a assuré la présentation

- [CI1] <u>W. Blanc</u>, M. Benabdesselam and **F. Mady**, "*Reconsidering nanoparticles in optical fibers*", **SPIE Photonics West OPTO**, San Francisco, USA, 1-6 February 2020. *Accepted*.
- [CI2] L. T. Ngoc Tran, C. Armellini, R Balda, M. Benabdesselam, S. Berneschi, W. Blanc, B. Boulard, A. Carpentiero, A. Chiappini, A. Chiasera, P. Dentella, D. Dorosz, S. Eaton, M. C. Falconi, J. Fernandez, <u>M. Ferrari</u>, J. Gates, P. Gluchowski, G. Ischia, A. Lukowiak, F. Mady, D. Massella, G. Nunzi Conti, F. Prudenzano, B. Rossi, R. Ramponi, G. C. Righini, P-J. Sazio, G. Speranza, S. Varas, D. Zonta and L. Zur, *« Photonics Glass Ceramics based on SnO<sub>2</sub> nanocrystals: advances and perspectives »*, SPIE Photonics West OPTO, San Francisco, USA, 1-6 February 2020. *Accepted*.
- [CI3] <u>H. El Hamzaoui</u>, B. Capoen, L. Bigot, G. Bouwmans, C. Kinowski, A. Cassez, M. Bouazaoui, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, M. Benabdesselam and F. Mady, « *Optical fibers doped with active ions for large mode fiber lasers and radiation dosimeters* », 5th International Conference on Physics, London, UK, October 14-16, 2019.
- [CI4] <u>M. Benabdesselam</u>, F. Mady, A. Guttilla, W. Blanc, H. El-Hamzaoui, M. Bouazaoui, N. Al-Helou, J. Bahout, G. Bouwmans and B. Capoen, «*Investigation of TSL properties of potential fibered-OSL dosimeter materials* », European Conference on Radiation and its Effects on Components and Systems (RADECS 2019), Montpellier, France, September 16 – 20, 2019.
- [CI5] <u>C. Campanella</u>, A. Morana, S. Girard, A. Guttilla, F. Mady, M. Benabdesselam, H. Desjonquères, C. Monsanglant-Louvet, C. Balland, E. Marin, Y. Ouerdane, A. Boukenter and S. Lessoille, « *Combined temperature and radiation effects on radiation-sensitive single-mode optical fibers »*, European Conference on Radiation and its Effects on Components and Systems (RADECS 2019), Montpellier, France, September 16 20, 2019.
- [CI6] F. Mady, A. Guttilla, M. Benabdesselam and W. Blanc, « Specific mechanisms associated with rare-earth dopants (Yb, Er, Ce) in the radiation-induced degradation in silica optical fibers », Photoluminescence in Rare Earth: Photonic Materials and Devices (PRE'19), Nice, France, 4-6 September 2019. Invited talk in the "Fibers and Glasses II" session.
- [CI7] W. Blanc, M. Ferrari, M. Vermillac, L. Petit, A. Lukowiak, Z. Lu, F. Mady, M. Benabdesselam, S. Chaussedent, A. Mehdi, «*Nanoparticles in optical waveguides: a toolbox to promote lasers, amplifiers and sensors »*, 21<sup>st</sup> International Conference on Transparence Optical Networks (ICTON) 2019, Angers, France, July 9-13, 2019.
- [CI8] <u>F. Mady</u>, M. Benabdesselam and W. Blanc, « The interplay between radiation-induced attenuation, photodarkening and photobleaching at pump wavelength in Er- and Yb-doped silica optical fibers », Photonics and Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019), Roma, Italy, 17-20 June 2019. <u>Invited talk</u> in the SC3 session "Glass Photonics: Novel Systems and Ongoing Applications".
- [CI9] S. Girard, F. Mady, H. Desjonqueres, A. Guttilla, C. Campanella, M. Benabdesselam, C. Monsanglant Louvet, C. Balland, A. Morana, A. Alessi, A. Boukenter, Y. Ouerdane, E. Marin and S. Sylvie Delepine-Lesoille, « Combined effects of radiation, temperature and hydrogen on silica-based optical fibers: recent progress of CERTYF project », International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA 2019), Portoroz, Slovenia, June 17-21, 2019.

- [CI10] W. Blanc, D. Tosi, C. Molardi, M. Bellec, F. Mady, M. Benabdesselam and M. Ferrari, *« Highly scattering fibers used as sensors »*, 25<sup>th</sup> International Congress on Glass (ICG 2019), Boston, USA, June 9-14, 2019.
- [CI11] W. Blanc, D. Tosi, C. Molardi, M. Bellec, F. Mady, M. Benabdesselam and M. Ferrari, « Sensors based on nanoparticles-doped optical fibers », Joint DGG-USTV Conference, Nürnberg, Germany, May 13-15, 2019.
- [CI12] <u>A. Guttilla</u>, F. Mady, W. Blanc, S. Girard and M. Benabdesselam, « Study of the response after irradiation of aluminum-doped silica preforms », COST Meeting, Warsaw, Poland, October 24-25, 2018.
- [CI13] <u>M. Vermillac</u>, M.R. Cicconi, M. Benabdesselam, F. Mady, D. De Ligny, C. Armellini, T.N.L. Tran Lam, A. Lukowiak, M. Ferrari and W. Blanc, « Energy levels of Ce<sup>3+</sup>-doped silica glass at energy higher than 2000 cm<sup>-1</sup>», 15th International Conference on the Physics on Non-Crystalline Solids and 14th European Society of Glass Conference (PNCS-ESG 2018), Saint Malo, France, July 9-13, 2018.
- [CI14] F. Mady, M. Benabdesselam, A. Guttilla, « Modelling of the RIA in silica-based optical fibers: contribution of the photoionization of radiation-induced trapped states », 12th Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2018), Bari, Italy, June 11-13, 2018.
- [CI15] <u>M. Benabdesselam</u>, F. Mady, A. Guttilla, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, N. Al Helou, J. Bahout, G. Bouwmans, B. Capoen, «Investigation by TSL of the properties of some potential fibred-OSL dosimeters », 12th Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2018), Bari, Italy, June 11-13, 2018.
- [CI16] J-F. Lupi, M. Vermillac, W. Blanc, F. Mady, M. Benabdesselam, B. Dussardier, D. R. Neuville, « Steady photodarkening of thulium alumino-silicate fibers pumped at 1.07 μm: quantitative effect of lanthanum, cerium and thulium » 11<sup>th</sup> International Symposium on SiO<sub>2</sub>, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2016), Nice, France, June 13-15, 2016.
- [CI17] N. Ollier, C. Corbel, K. Piven, F. Mady, J-B. Duchez, M. Benabdesselam, M. Lancry, « Contribution of in-situ cathodoluminescence and photoluminescence under 2.5 MeV electrons in amorphous silica », 11<sup>th</sup> International Symposium on SiO<sub>2</sub>, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2016), Nice, France, June 13-15, 2016.
- [CI18] J-B. Duchez, F. Mady, M. Vermillac, M. Benabdesselam, Y. Mebrouk, «Loss in ytterbiumdoped optical fibers: cross-effects of the pump power and dose rate on the photo-radiodarkening equilibrium level » 11<sup>th</sup> International Symposium on SiO<sub>2</sub>, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2016), Nice, France, June 13-15, 2016.
- [CI19] <u>F. Mady</u>, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « Equilibrium degradation levels in Irradiated erbium-doped fiber amplifiers », 2015 IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conference (NSREC 2015), Boston (MA), USA, July 13-17, 2015.
- [CI20] M. Benabdesselam, F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, S. Girard, « The opposite effects of the heating rate on the TSL sensitivity of Ge-doped fiber and TLD500 Dosimeters », 2014 IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conference (NSREC 2014), Paris, France, July 14-18, 2014.
- [CI21] <u>F. Mady</u>, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, «A sufficient model of photo-, radio-, and simultaneous photo-radio-induced degradation of ytterbium-doped silica optical

*fibres* », 10<sup>th</sup> Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2014), Cagliari, Italy, June 16-18, 2014.

- [CI22] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « Simultaneous effects of photoand radio- darkening in ytterbium-doped aluminosilicate fibres», 10<sup>th</sup> Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2014), Cagliari, Italy, June 16-18, 2014.
- [CI23] Y. Mebrouk, F. Mady, J-B. Duchez, M. Benabdesselam, « Color centers involved in radiation-induced losses in erbium-doped optical fibres », 10<sup>th</sup> Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2014), Cagliari, Italy, June 16-18, 2014.
- [CI24] <u>M. Benabdesselam</u>, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, J-B. Duchez, « Behaviour of Gedoped optical fibre in radiative environment », Int. Conf. on Optics Photonics and their Applications (ICOPA 2013), Algiers, Algeria, December 10, 2013. <u>Invited Talk</u>
- [CI25] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk and S. Girard, « Global view on dose rate effects in silica-based fibers and devices damaged by radiation-induced carrier trapping », 2013 IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conference (NSREC 2013), San Francisco (CA), USA, July 8-12, 2013.
- [CI26] M. Benabdesselam, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, J-B. Duchez, M. Gaillardin and P. Paillet, « *Performance of a Ge-doped optical fiber as a thermoluminescent dosimeter* 2013 IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conference (NSREC 2013), San Francisco (CA), USA, July 8-12, 2013.
- [CI27] <u>M. Benabdesselam</u> and F. Mady « Influence of the substrate tube quality on TSL features of Yb-doped silica performs of optical fibers », 9<sup>th</sup> Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2012), Hyères, France, June 17-20, 2012.
- [CI28] <u>M. Benabdesselam</u>, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, N. Seytre, « Assessment of Ge-doped optical fibre as a TL-mode detector », 9<sup>th</sup> Symposium SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2012), Hyères, France, June 17-20, 2012.
- [CI29] M. Benabdesselam, F. Mady, Y. Mebrouk, B. Dussardier, « Thermally Stimulated Luminescence Characterisation of darkening in Ytterbium doped optical fibres », Int. Conf. on Optics, Photonics and their Applications (ICOPA 2011), Algiers, Algeria, December 14, 2011. <u>Invited talk</u>.
- [CI30] <u>M. Benabdesselam</u>, F. Mady, « Use of TSL technique in the characterization of darkening of ytterbium doped optical fibres », LIFT: Leadership in Fibre Laser Technology, Lannion, France, July 12, 2011. <u>Invited talk</u>.
- [CI31] <u>B. Dussardier</u>, W. Blanc, V. Mauro, M. Udé, S. Trzesien, F. Mady, M. Benabdesselam, « *In-situ grown erbium-doped dielectric nanoparticles in silica-based transparent optical fibers* », Photonics India 2010. Int. Conf. on Fibre Optics and Photonics, Guwahati, India, December 12, 2010. *Invited talk*.
- [CI32] <u>F. Mady</u>, M. Benabdesselam, Y. Mebrouk and B. Dussardier, « Radiation effects in ytterbium-doped silica fibers: traps and color centers related to the radiation-induced optical loss», 12<sup>th</sup> European Conference on Radiation Effects on Components and Systems (RADECS 2010), Längenfeld (Tyrol), Austria, Sept. 20 – 24, 2010. <u>http://www.radecs2010.ait.ac.at/index.php?link=programme</u>
- [CI33] M. Benabdesselam, A. Petitfils, F. Wrobel, F. Mady, S. Marcié, <u>E. Gheeraert</u>, « *Behavior* of CVD diamond-based TL dosimeters in radiotherapy environments using photon and

*electron beams from treatment accelerators* », 21<sup>st</sup> Conference on Diamond, Diamond like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Budapest, Hungary, Sept. 5 – 9, 2010.

- [CI34] F. Mady, M. Benabdesselam, W. Blanc, B. Dussardier « Benefits of the thermally stimulated luminescence in the study of radiation-induced colour centres in ytterbium-doped silicabased optical fibres », 11<sup>th</sup> International Conference on Non-Crystalline Materials (NCM11), Paris, France, June 28 – July 2, 2010.
- [CI35] M. Benabdesselam, F. Mady, M. Ude, S. Trzesien, W. Blanc, B. Dussardier, L. Labonté and G. Monnom, *«Thermally stimulated luminescence and absorption features of some pure and Yb-doped silica preforms»*, 7th Symposium on SiO2, Advanced Dielectrics and Related Devices (SiO2 2008), Saint Étienne, France, June 29 – July 2, 2008.
- [CI36] <u>F. Mady</u> and P. Iacconi, *«Dose rate effects on the space-charge build-up in oxide layers»*, 9th European Conference on Radiation Effects on Components and Systems (RADECS 2007), Deauville, France, September 10 14, 2007.
- [CI37] <u>F. Mady</u>, D. Lapraz and P. Iacconi, *«Dimensionless study of the total dose response of thermally and optically stimulated luminescence»*, 15th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD 15), Delft, The Netherlands, July 8 13, 2007.
- [CI38] <u>F. Wrobel</u>, K. Castellani, F. Mady, S. Rocheman and P. Iacconi, *«SEU cross-section calculations by reverse Monte Carlo method in complex geometry devices»*, Symposium on Single Events Effects (SEE 2007), Long Beach (CA), USA, April 10-12, 2007.
- [CI39] <u>F. Mady</u>, P. Iacconi and F. Wrobel, *«Effect of the dose rate on the trapping efficiency in wide band gap materials submitted to ionizing radiations»*, 6th Conference on Space Charge (CSC'6), Tours, France, July 3 7, 2006.
- [CI40] J-M. Reboul, F. Mady, « Simultaneous space-charge and TSDC measurements on polarized polymers », 12th International Symposium on Electrets (ISE 12), Salvador-Bahia, Brasil, September 11 – 14, 2005. Ce travail a reçu le "DILIP DAS-GUPTA MEMORIAL AWARD" distinguant la meilleure communication le 14 Septembre 2005 lors de la cérémonie de clôture du congrès.
- [CI41] F. Mady, R. Bindi, P. Iacconi, F. Wrobel, « Influence of absorbed dose and deep traps on thermoluminescence response: a numerical simulation », 14th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD 14). Yale University, New Haven (CT), USA, June 27– July 2, 2004.
- [CI42] <u>F. Wrobel</u>, M. Benabdesselam, P. Iacconi, F. Mady, « Kerma rate effects on TL response of CVD diamonds », 14th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD 14). Yale University, New Haven (CT), USA, June 27– July 2, 2004.
- [CI43] F. Mady, J-M. Reboul, R. Renoud, J-P. Ganachaud, « Formal analogy between anomalous dispersive transport and dispersion in polarization processes. A Physical interpretation of the Cole and Cole formula », 8th International Conference on Solid Dielectrics (IEEE/DEIS CSD 2004), Toulouse, France, July 5 – 9, 2004.
- [CI44] J-M. Reboul, F. Mady, « Space-charge measurement by the Alternating Thermal Wave Method: thermal analysis and simulations for data processing improvement », 8th International Conference on Solid Dielectrics (IEEE/DEIS ICSD 2004), Toulouse, France, July 5 – 9, 2004.

- [CI45] <u>R. Renoud</u>, **F. Mady**, J. Bigarré, J-P. Ganachaud, «*Monte Carlo simulation of the secondary electron yield of an insulating target bombarded by a defocused primary electron beam* », **Electroceramics 2004**, Cherbourg, France, May 31 June 3, 2004.
- [CI46] F. Mady, R. Renoud, J-P. Ganachaud, J-M. Reboul, «Modelling of potential decay experiments. How to interpret the experimental results? », 7th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (IEEE/DEIS ICPADM 2003), Vol. 3, pp 957 – 961, Nagoya, Japan, June 1 – 5, 2003.
- [CI47] J-M. Reboul, <u>F. Mady</u>, M. Rouff, R. Carin, «A new technique for a complete study of spacecharge», 7th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (IEEE/DEIS ICPADM 2003), Vol. 2, pp 514 – 517, Nagoya, Japan, June 1 – 5, 2003.

# VI-3. Conférences et ateliers thématiques nationaux

## L'auteur souligné a assuré la présentation

- [CN1] <u>F. Mady</u>, A. Guttilla, M. Benabdesselam, W.Blanc, A. Alessi, S. Girard, Y. Ouerdane, A. Boukenter, H. Desjonquères and C. Balland, « *Extraction of the density of trapping states: general technique and application to some silica-based optical fiber glasses »*, 9èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2018 (FMR 2018), Université Jean Monnet, Saint Etienne, France, 3 et 4 Décembre 2018.
- [CN2] <u>A. Alessi</u>, F. Mady, H. Desjonquères, A. Dufour, A. Morana, C. Campanella, A. Guttilla, M. Benabdesselam, C. Monsanglant-Louvet, C. Balland, A. Boukenter, Y. Ouerdane, E. Marin, S. Délépine-Lesoille, S. Girard, «*Preliminary X-ray experiments of CERTYF project: combined radiations and temperature effects on optical fibers* », 9èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2018 (FMR 2018), Université Jean Monnet, Saint Etienne, France, 3 et 4 Décembre 2018.
- [CN3] <u>A. Guttilla</u>, F. Mady, M. Benabdesselam, W. Blanc, A. Alessi, S. Girard, Y. Ouerdane, A. Boukenter, H. Desjonquères, C. Balland, « *Response under gamma-ray irradiation of pure, Al- and P-doped silica preforms* », 9èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2018 (FMR 2018), Université Jean Monnet, Saint Etienne, France, 3 et 4 Décembre 2018.
- [CN4] <u>B. Capoen</u>, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, N. Al Helou, J. Bahout, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, J-Y. Michalon, A. Morana, R. Mahiou, G. Chadeyron, M. Benabdesselam, F. Mady, B. Dussardier, W. Blanc, « *Projet SURFIN : nouveaux matériaux pour la surveillance par fibre optique des installations nucléaires »*, 8èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2017 (FMR 2017), Mons, Belgique, 11 et 12 Décembre 2017.
- [CN5] <u>F. Mady</u>, J-B. Duchez, M. Benabdesselam, « Introduction de la dégradation radio-induite dans les simulations d'amplificateurs à fibres dopés terres rares », 7èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2016 (FMR 2016), ANDRA, Chatenay-Malabry, France, 12 et 13 Décembre 2016.
- [CN6] J-F Lupi, M. Vermillac, W. Blanc, F. Mady, M. Benabdesselam, B. Dussardier, D. Neuville, « Photo-noircissement des fibres alumino-silicates dopées pompées à 1,07 m : effet quantitatif du lanthane, cérium et thulium », 36èmes Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG 2016/Optique 2016), Bordeaux, France, 4-7 Juillet 2016, pp. 83-85.

- [CN7] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, « Étude systématique de l'implication des dopants dans la dégradation radio-induite des fibres optiques en silice », 6èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2015 (FMR 2015), Orsay, France, 7 et 8 Décembre 2015.
- [CN8] J-B. Duchez, F. Mady, M. Benabdesselam, Y. Mebrouk, « L'interaction du laser de pompe et des pertes radio-induites dans les Fibres Optiques dopées Terres Rares », 6èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2015 (FMR 2015), Orsay, France, 7 et 8 Décembre 2015.
- [CN9] <u>F. Mady</u>, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « Amplificateurs à fibres Er et Yb en milieu radiatif. Réversibilité et contrôle des états de dégradation d'équilibre locaux sous irradiation continue », <u>Conférence invitée</u>, Atelier Verres Irradiés, Nice, France, 17 novembre 2015.
- [CN10] M. Benabdesselam, F. Mady, S. Girard, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, « Propriétés de détection en mode passif de la fibre dopée Ge. Application à la dosimétrie clinique et aux milieux radiatifs sévères », <u>Conférence invitée</u>, Journées Nationales du GDR VERRE, Nice, France, 18 novembre 2015.
- [CN11] J-F. Lupi, M. Vermillac, M. Ude, S. Trzesien, F. Mady, M. Benabdesselam, W. Blanc, B. Dussardier, « Réduction du photo-noircissement par un co-dopage au lanthane ou au cérium des fibres optiques dopées au thulium pompées à 1070 nm », 33<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG 2015/ Optique 2015), Rennes, France, 6-9 Juillet 2015.
- [CN12] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « Un modèle physique validé de dégradation des amplificateurs à fibres dopées ytterbium opérant en milieu ionisant », 5èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2014 (FMR 2014), Lille, France, 1er et 2 Décembre 2014.
- [CN13] J-B. Duchez, Y. Mebrouk, F. Mady, M. Benabdesselam, « Les fibres ytterbium : influence de la pompe sur les pertes radio-induites », 5èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2014 (FMR 2014), Lille, France, 1er et 2 Décembre 2014.
- [CN14] M. Benabdesselam, F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, S. Girard, « Effets antagonistes de la vitesse de chauffe sur la sensibilité de la réponse de deux détecteurs en mode TL : le TLD500 et la fibre optique dopée Ge », 5èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2014 (FMR 2014), Lille, France, 1er et 2 Décembre 2014.
- [CN15] <u>F. Mady</u>, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « Un modèle suffisant de photo-, radio- et photo-radio-noircissement des fibres optiques en silice dopées ytterbium », 34<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG 2014), Nice, France, 29-31 Octobre 2014.
- [CN16] Y. Mebrouk, F. Mady, J-B. Duchez, <u>M. Benabdesselam</u>, « Implication des ions Er<sup>3+</sup> dans le processus de noircissement des fibres optiques dopées erbium », 34<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG 2014), Nice, France, 29-31 Octobre 2014.
- [CN17] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, « L'interaction entre le photo- et le radio-noircissement dans les fibres aluminosilicates dopées ytterbium », 34<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG 2014), Nice, France, 29-31 Octobre 2014.
- [CN18] J-B. Duchez, M. Benabdesselam, F. Mady et Y. Mebrouk, « Les effets simultanés du photoet radio-noircissement sur les fibres optiques aluminosilicates dopées ytterbium », 4èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2013 (FMR 2013), Lannion, France, 18 et 19 Novembre 2013.

- [CN19] Y. Mebrouk, J-B. Duchez, F. Mady and M. Benabdesselam, « Centres colorés induits par irradiation des germanosilicates », 4èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2013 (FMR 2013), Lannion, France, 18 et 19 Novembre 2013.
- [CN20] <u>F. Mady</u> et M. Benabdesselam, « Modélisation des effets de débits de dose. Des composants bipolaires aux fibres optiques, un examen critique », 3èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif (FMR 2012), Nice, France, 12 et 13 Novembre 2012.
- [CN21] Y. Mebrouk, J-B. Duchez, F. Mady, M. Benabdesselam, « Centres colorés induits par irradiation des fibres optiques fabriquées par MCVD », 3èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif (FMR 2012), Nice, France, 12 et 13 Novembre 2012.
- [CN22] J-B. Duchez, Y. Mebrouk, F. Mady et M. Benabdesselam, « Dégradation de la silice des fibres optiques dopées ytterbium soumises aux radiations », 3èmes Journées Nationales sur les Fibres optiques en Milieu Radiatif 2012 (FMR 2012), Nice, France, 12 et 13 Novembre 2012.
- [CN23] Y. Mebrouk, J-B. Duchez, F. Mady et M. Benabdesselam, « Dégradation de la silice des fibres optiques dopées ytterbium soumises aux radiations », 30<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée 2012 (JNOG 2012), Lyon, France, 10-12 juillet 2012.
- [CN24] F. Mady and M. Benabdesselam, « Mise en évidence par thermoluminescence des défauts induits dans les fibres en silice dopées ytterbium », 2èmes Journées Nationales sur la tenue des fibres optiques en milieu radiatif, Saint Etienne, France, 7 et 8 Novembre 2011.
- [CN25] F. Mady, M. Benabdesselam, Y. Mebrouk, W. Blanc, et B. Dussardier, « Caractérisation du photo-noircissement des fibres optiques dopées ytterbium par thermoluminescence », 28<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée 2010 (JNOG 2010), Besançon, France, 20-22 Octobre 2010.
- [CN26] F. Mady, M. Benabdesselam, S.Trzesien, E. Régnier et E. Burov, « Intérêt de la thermoluminescence dans l'étude des mécanismes de noircissement des fibres optiques actives ». Conférence sur les Lasers et l'Optique Quantique (COLOQ'11), Mouans-Sartoux, France, 7-9 Septembre 2009.
- [CN27] F. Mady, P. Iacconi et R. Bindi, « Modélisation de la thermoluminescence et interprétation expérimentale. Utilité d'une analyse globale de la réponse en fonction de la dose ». Réunion LARD 2005 (Laboratoires Associés en Radiophysique et Dosimétrie), Montbéliard, France, 20 et 21 Octobre 2005.

# VII – Références externes

- [1] T. Tiedje and A. Rose, «*A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors* », Solid State Commun. **37**, 49-52, 1980.
- [2] K.S. Cole and R.H. Cole, *«Dispersion and absorption in dielectrics II. Direct current characteristics », J. Chem. Phys.* **10**, 98-105, 1942.
- [3] W.D. Gill, « *Drift mobilities in aporphous charge-transfer complexes of trinitroflurenone and poly-n-vinylcarbazole* », J. Appl. Phys. **43**, 5033-5040, 1972.
- [4] S. Rackovsky and H. Scher, « *On the drift mobility of a molecular polaron in the presence of Coulomb traps* », J. Chem. Phys. **111**, 3668-3674, 1999.
- [5]https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000232845&categorieL ien=id

https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000232845&categor ieLien=id

https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000829165&dateTe xte=&categorieLien=id

https://www.ansm.sante.fr/var/ansm\_site/storage/original/application/e392f57a6648db387f39 b64abd0c464b.pdf

- [6] J. Gabzdyl, « *Fiber lasers make their marks* », Nat. Photonics **2**, 21-23, 2008.
- [7] P.D. Dragic, M. Cavillon and J. Ballato, *« Materials for optical fiber lasers: A review »*, Appl. Phys. Rev. **5**, 041301, 2018.
- [8] S. Delepine-Lesoille, S. Girard, M. Landolt, J. Bertrand, I. Planes, A. Boukenter, E. Marin, G. Humbert, S. Leparmentier, J-L. Auguste and Y. Ouerdane, «*France's state of the art distributed optical fibre sensors qualified for the monitoring of the French underground repository for high level and intermediate level long lived radioactive waste* », Sensors 17, 1377, 2017.
- [9] S. Girard, A. Alessi, N. Richard, L. Martin-Samos, V. De Michele, L. Giacomazzi, S. Agnello, D. Di Francesca, A. Morana, B. Winkler, I. Reghioua, P. Paillet, M. Cannas, T. Robin, A. Boukenter and Y. Ouerdane, *«Overview of radiation induced point defects in silica-based optical fibers »*, Rev. Phys. 4, 100032, 2019.
- [10] C. Ye, J.J. Montiel i Ponsoda, A. Tervonen and S. Honkanen, «*Refractive index change in ytterbium-doped fibers induced by photodarkening and thermal bleaching* », Appl. Opt. 49, 5799-5805, 2010.
- [11] C. Shao, W. Xu, N. Ollier, M. Guzik, G. Boulon, L. Yu, L. Zhang, C. Yu, S. Wang and L. Hu, « Supression mechanism of radiation-induced darkening by Ce doping in Al/Yb/Ce-doped silica glasses: Evidence from optical spectroscopy, EPR and XPS analyses », J. Appl. Phys. 120, 153101, 2016.
- [12] L. Remy, G. Cheymol, A. Gusarov, A. Morana, A. Marin and S. Girard, « Compaction in optical fibers and fiber Bragg gratings under nuclear reactor high neutron and gamma fluences», IEEE Trans. Nucl. Sci. 63, 2317-2322, 2016.
- [13] https://lunainc.com/wp-content/uploads/2012/08/OFDR-Based-Distributed-Sensing.pdf
- [14] D. Curie, Luminescence in Crystals, Methuen, London, 1963.
- [15] S. Girard, A. Morana, A. Ladaci, T. Robin, L. Mescia, J-J. Bonnefois, M. Boutillier, J. Mekki, A. Paveau, B. Cadier, E. Marin, Y. Ouerdane and A. Boukenter, *«Recent advances in radiation-hardened fiber-based technologies for space applications »*, J. Opt. 20, 093001, 2018.
- [16] D.L. Griscom, E.J. Friebele, K.J.Long and J.W. Fleming, «Fundamental defect centers in glass: Electrons spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus doped silica glass and optical fibers », J. Appl. Phys. 54, 3743-3762, 1983.

- [17] R.L. Pease, R.D. Schrimpf and D.M. Fleetwood, *« ELDRS in bipolar linear circuits: A review »*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **56**, 1894-1908, 2009.
- [18] D.M. Fleetwood, *« Total ionizing dose effects in MOS and low-dose-rate-sensitive linear bipolar devices »*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **60**, 1706-1730, 2013.
- [19] B. Brichard, A.F. Fernadez, H. Ooms and F. Bergmans, « Gamma dose rate effect in erbiumdoped fibers for space gyroscopes », in Proc. OFS'16 : Int. Conf. Optical Fiber Sensors, Nara City, Japan, 2003, pp. 336-339.
- [20] S. Girard, C. Marcandella, A. Morana, J. Perisse, D. Di Francesca, P. Paillet, J-R. Macé, A. Boukenter, M. Léon, M. Gaillardin, N. Richard, M. Raine, S. Agnello, M. Cannas and Y. Ouerdane, « Combined high dose en temperature radiation effects on multimode silica-based optical fibers », IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, 4305-4313, 2013.
- [21] M. Engholm, L. Norin and D. Aberg, « Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation », Opt. Lett. **32**, 3352-3354, 2007.
- [22] S. Jetschke, S. Unger, U. Röpke and J. Kirchhof, *«Photodarkening in Yb doped fibers: experimental evidence of equilibrium states depending on the pump power »*, Opt. Express **15**,14838-14843, 2007.
- [23] A. Smakula, « Über erregung und entfärbung lichtelektrisch leitender alkalihalogenide », Z. Phys. **59**, 603-614, 1930.
- [24] G. Lucovsky, « On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors », Sol. State Com. 3, 299-302, 1965.
- [25] H.G. Grimmeis and L-A. Ledebo, *« Photo-ionization of deep impurity levels in semiconductors with non parabolic bands »*, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 2615-2626, 1975.
- [26] O. Gilard, J. Thomas, L. Trousselier, M. Myara, P. Signoret, E. Burov and M. Sotom, *«Theoretical explanation of enhanced low dose rate sensitivity in erbium-doped optical fibers»*, Appl. Opt. **51**, 2230-2235, 2012.

# Annexe – Sélection de publications

Les articles intégrés dans les pages suivantes sont, dans l'ordre :

- [P29] F. Mady, J-M. Reboul, R. Renoud, « Formal analogy between multiple-trapping and polarization models. A physical picture for the Cole and Cole formula », J. Phys. D: Appl. Phys. 38, pp 2271-2275, (2005). <u>https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/13/028</u>
- [P24] F. Mady, R. Renoud and P. Iacconi « Mobility reduction and apparent activation energies produced by hopping transport in presence of coulombic defects », J. Phys.: Condens. Matter 19, 046219 (13 pp) (2007). <u>https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/4/046219</u>
- [P21] F. Mady, D. Lapraz and P. Iacconi « Dimensionless study of the total response of thermally stimulated luminescence », Rad. Meas. 43, pp 180-184 (2008). https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.022/
- [P1] F. Mady, A. Guttilla, M. Benabdesselam, and W. Blanc, "Systematic investigation of composition effects on the radiation-induced attenuation mechanisms of aluminosilicate, Yb-doped silicate, Yb- and Ce-doped aluminosilicate fiber preforms", Opt. Mat. Express 9(6), 2466-2489 (2019). <u>Invited article.</u> https://doi.org/10.1364/OME.9.002466
- [P15] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk and S. Girard, « Global view on dose rate effects in silica-based fibers and devices damaged by radiation-induced carrier trapping », IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, p 4341-4348, (2013). https://doi.org/ 10.1109/TNS.2013.2282410
- [P12] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, N. Ollier, M. Benabdesselam, « Interplay between photo- and radiation-induced darkening in ytterbium-doped fibers », Opt. Lett. 39, n°20, p 5969-5972 (2014). https://doi.org/10.1364/ol.39.005969
- [P8] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, «Equilibrium degradation levels in irradiated and pumped erbium-doped optical fibers», IEEE Trans. Nucl. Sci. 62, 6, p 2948-2955 (2015). https://doi.org/10.1109/TNS.2015.2480888

J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 2271–2275

# Formal analogy between multiple-trapping and polarization models: a physical picture for the Cole–Cole formula

## F Mady<sup>1,4</sup>, J M Reboul<sup>2</sup> and R Renoud<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> LPES-CRESA (EA 1174), Faculté des Sciences, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2, France
 <sup>2</sup> LUSAC (EA 2607), Université de Caen Basse-Normandie, École d'Ingénieurs de Cherbourg, rue Louis Aragon, BP 78, 50130 Cherbourg-Octeville, France
 <sup>3</sup> IREENA (EA 1770), Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, 44322 Nantes cedex 3, France

E-mail: mady@unice.fr

Received 13 December 2004, in final form 28 April 2005 Published 17 June 2005 Online at stacks.iop.org/JPhysD/38/2271

#### Abstract

Dielectric properties of insulators can often be explained with a complex dielectric constant taking the well-known form proposed by Cole and Cole. The latter consists in correcting the simple Debye expression to account for anomalous dispersion in time required to line up dipoles in a dielectric submitted to a static field. Despite its success, the Cole-Cole formula has not received any convincing physical explanation. It introduces anomalous dispersion from a mathematical trick and is not based on a particular description of the polarization at the microscopic scale. The physical reasons for the dispersion are therefore obscure. Carrier transport is another field where anomalous dispersion occurs. In this case, however, numerous published works have contributed to draw some clear physical pictures for it, the most successful models involving hopping and multiple-trapping (MT) in the presence of an exponential distribution of traps. This work shows that the Cole-Cole formalism is formally equivalent to the MT model of highly dispersive transport when written under adequate conditions. This analogy provides a possible physical framework for the Cole–Cole formula, leading for instance to an expression of the characteristic time involved in this formula as a function of the Debye relaxation time.

#### 1. Introduction

The dielectric response of insulators can be studied equivalently in time or frequency domains by measuring the so-called memory function  $\phi(t)$  or the complex dielectric constant  $\varepsilon(i\omega)$ , respectively. The fact that the Fourier or Laplace transform of  $\phi(t)$  is simply related to  $\varepsilon(i\omega)$  shows that results issued from these two approaches depend on the same microscopic processes.

<sup>4</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

In order to draw a physical picture of such processes, the simplest way probably consists in asking what happens to a set of dipoles when submitted to a voltage step. In this case, the description is made in the time domain by discussing the transient increase of polarization or, from an experimental point of view, the transient decrease of the absorption current (which is then proportional to  $\phi(t)$ ).

The tail of the transient can be due to very slow dipolar relaxation, or to the so-called low frequency dispersion (LFD) in systems dominated by hopping ions [1] or electrons [2]. In this paper, the discussion is focused on the slowest dipolar contribution, namely orientation polarization. In the simplest model (Debye theory), dipole orientation is assumed to obey first order kinetics and the absorption current decays as  $\exp(-t/\tau)$ , where  $\tau$  is the mean time required to line up a dipole in the field direction (relaxation or orientation time). In the frequency domain, this situation leads to the famous Debye formula, where  $\varepsilon_s$  and  $\varepsilon_{\infty}$  are the static and the high frequency dielectric constants:

$$\varepsilon(i\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}.$$
 (1)

Faced with the inability of this formalism to fit experimental data obtained for most of solid dielectrics, Cole and Cole [3] introduced a modified formula in the early forties:

$$\varepsilon(i\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau')^{1-\alpha}}.$$
 (2)

This expression differs from (1) by a parameter  $\alpha$  (0 <  $\alpha$  < 1) which is supposed to account for some kind of dispersion in the dipole orientation time. It produces absorption currents exhibiting power-law decays with the passage of time, in good agreement with a significant number of experimental observations.

The Cole–Cole formula has become familiar, but contrary to the clear physical framework existing for the Debye model, it has not received any convincing explanation in terms of the dipole orientation process at the microscopic scale. For instance, the characteristic time  $\tau'$  in (2) is usually referred to as 'mean relaxation time' without further consideration.

This paper proposes a physical framework for the Cole–Cole formalism. We show that anomalous dispersion in the relaxation time introduced by the parameter  $\alpha$  is rigorously equivalent to the high dwell-time dispersion generated by an exponential distribution of trap depths in the problem of isothermal multiple-trapping (MT) transport. This allows us to describe the Cole–Cole polarization as a dynamic process consisting of repeated relaxations of dipoles.

Section 2 gives a brief outline of the basic relations allowing for dielectric properties in time and frequency domains. Expressions of transient polarizations associated with equations (1) and (2) are derived in section 3. An adequate rewriting of the MT model is then proposed in section 4 to highlight its formal equivalence with the polarization expressions of section 3. On this basis, the physical framework for dispersive polarization consistent with the Cole–Cole formula is finally presented.

#### 2. Dielectric response in time and frequency domain

According to the superposition principle of Hopkinson, the general relation between an electric field E and the parallel polarization P it induces in a dielectric is

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{+\infty} \phi(u) E(t-u) du.$$
 (3)

It involves a function  $\phi$  which accounts for the 'memory' of the dielectric medium owing to the delay in dipolar response. In the absence of such memory, dipoles move fast enough to follow the field variations. This is, for instance, the case with the electronic polarization  $P_{\rm el}$ : one then has  $\phi(t) = (\varepsilon_{\infty} - 1)\delta(t)$ , where the Dirac function  $\delta(t)$  accounts for the instantaneous character of the response, and (3) gives  $P_{\rm el}(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_{\infty} - 1)E(t)$ . In what follows, equation (3) is related only to the slow orientation polarization and does not include the electronic polarization. Therefore, the electric induction *D* is written as

$$D(t) = \varepsilon_0 \left( \varepsilon_\infty E(t) + \int_0^{+\infty} \phi(u) E(t-u) \mathrm{d}u \right).$$
(4)

This is a crucial quantity since the density  $J_{abs}$  of the experimental absorption current is the time derivative of D(t).

In the time domain, orientation polarization results in an increase in the relative permittivity from  $\varepsilon_{\infty}$  up to its static value  $\varepsilon_s$  after application of a field step  $E(t) = E_0 H(t)$ , where H(t) denotes the Heaviside function. Since the transient relative permittivity  $\varepsilon_r(t)$  is such that  $D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(t) E_0$ , one has at any time

$$\varepsilon_{\rm r}(t) = \varepsilon_{\infty} H(t) + \int_0^t \phi(u) {\rm d}u. \tag{5}$$

In the frequency domain, the dielectric behaviour is characterized by the Laplace or Fourier transform of (4). By writing in bold characters, the various transforms can be shown as follows:

$$\boldsymbol{D}(\mathrm{i}\omega) = \varepsilon_0 \boldsymbol{E}(\mathrm{i}\omega)(\varepsilon_\infty + \boldsymbol{\phi}(\mathrm{i}\omega)). \tag{6}$$

The complex dielectric constant  $\varepsilon(i\omega)$  is then obtained by equating (6) with the definition  $D(i\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(i\omega) E(i\omega)$ ; that is to say,

$$\varepsilon(i\omega) = \varepsilon_{\infty} + \phi(i\omega). \tag{7}$$

The calculation of the transform of  $\varepsilon_{\rm r}(t)$  from (5) leads to  $\varepsilon_{\rm r}(i\omega) = (\varepsilon_{\infty} + \phi(i\omega))/i\omega$  and so to  $\varepsilon(i\omega) = i\omega\varepsilon_{\rm r}(i\omega)$ . Therefore, the complex dielectric constant is not simply the transform of the transient permittivity.

# 3. Transient polarizations associated with Debye and Cole–Cole formulae

The transient polarization following application of a field step  $E(t) = E_0 H(t)$  is after (3)

$$P(t) = \varepsilon_0 E_0 \int_0^t \phi(u) du.$$
(8)

In this case, the density of the absorption current is simply  $J_{abs} = \varepsilon_0 E_0 \phi(t)$  for t > 0.

A comparison between equation (7) and the Debye formula (1) indicates that within this model

$$\phi(i\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}.$$
(9)

Therefore, the corresponding  $\phi(t)$  and  $J_{abs}$  decay as  $\exp(-t/\tau)$  and (8) leads to

$$P(t) = P_{\rm s} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],\tag{10}$$

where  $P_s = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0$  is the orientation polarization at saturation, i.e. at thermal equilibrium, when dipoles are oriented in such a way that their electrostatic potential energy obeys the Boltzmann statistics. This well-known expression indicates that dipoles taking part in *P* line up with the constant rate  $\tau^{-1}$ .

Equating now the Cole–Cole formula (2) to equation (7) gives the corresponding  $\phi(i\omega)$  for which the inverse transform is

$$\phi(t) = \frac{\varepsilon_{\rm s} - \varepsilon_{\infty}}{\tau'^{1-\alpha}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{\tau'^{(k-1)(1-\alpha)}} \frac{t^{k(1-\alpha)-1}}{\Gamma[k(1-\alpha)]}.$$
 (11)

In this equation,  $\Gamma$  denotes the complete gamma function. It is worth noting that calculating  $J_{abs} = \varepsilon_0 E_0 \phi(t)$  according to this equation allows one to recover the expression of the absorption current derived by Cole and Cole [3] together with its asymptotic equivalents in  $t^{-\alpha}$  for  $t \ll \tau'$  and  $t^{-(2-\alpha)}$  for  $t \gg \tau'$ . The transient polarization inherent in this formalism is readily obtained by integrating (11) according to (8). It can be cast into the form

$$P(t) = P_{\rm s} \left( 1 - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma[1+k(1-\alpha)]} \left(\frac{t}{\tau'}\right)^{k(1-\alpha)} \right).$$
(12)

The physical interpretation of this expression is much less obvious than for the Debye polarization.

#### 4. Rewriting of the isothermal MT formalism

In the framework of MT models [4–8], the macroscopic features of carrier transport result from successive captures on—and releases from—traps consisting in structural defects or impurities. Charge carriers not being mobile when trapped, their mean or 'effective' mobility is apparently given by  $\mu_{\text{eff}} = \eta \mu_{\text{D}}$ , where  $\mu_{\text{D}}$  is the intrinsic drift mobility (i.e. in absence of traps) and  $\eta$  is the ratio of the non-trapped charge  $q_{\text{NT}}$  to the total charge  $q_0 = q_{\text{NT}} + q_{\text{T}}$  (non-trapped + trapped). Obviously,  $\eta < 1$  so MT results in a mobility reduction.

The calculation of  $\eta$  can be carried out analytically with two simplifying assumptions. First, trapping of thermal carriers occurs at a constant rate  $\omega_0 = v_{th}\sigma_c N_T$ , where  $v_{th}$ is the thermal velocity,  $\sigma_c$  is the capture cross-section and  $N_T$ is the density of traps per unit volume. Second, detrapping is a thermally-activated process. If the trap depth is  $\varepsilon$  with respect to the band edge, this process is characterized by the following release rate:

$$W(\varepsilon) = W_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\rm B}T}\right),$$
 (13)

where  $W_0$  is an attempt-to-escape frequency,  $k_B$  is the Boltzmann constant and *T* is the temperature taken here as a constant. The first hypothesis, which makes the trapping rate  $\omega_0$  spatially homogeneous and independent of time, is consistent with a large  $N_T$  and a small density of carriers (trap filling is negligible at any place and at any time).

In general, it is convenient to speak in terms of the density of the trapping states  $g(\varepsilon)$  rather than dealing with a single level. Then, each  $g(\varepsilon)$  is associated with a spectrum of release rates and the probability P(W)dW of obtaining a rate lying in the interval [W, W + dW] is:

$$P(W) = \int_0^\infty \delta(W - W(\varepsilon))g(\varepsilon)d\varepsilon, \qquad (14)$$

Thus, the probability for a carrier to be still on a trap at time *t* after its capture is given by

$$\pi(t) = 1 - \int_0^t \int_0^\infty W P(W) \exp(-W\tau) dW d\tau.$$
 (15)

Therefore, *if all the carriers are initially free*, the number of trapped particles at time *t* is the sum of the charges which have been captured within a time interval  $d\tau$  around  $\tau < t$  and which are still trapped after a  $(t - \tau)$  dwell-time:

$$q_{\rm T}(t) = \int_0^t \omega_0 q_{\rm NT}(\tau) \pi(t-\tau) \mathrm{d}\tau.$$
(16)

Equation (16) being a convolution integral, the use of the Laplace transform is convenient for calculating a time-resolved solution to the transient mobility reduction. If the total charge  $q_0$  is constant, one obtains

$$\eta(t) = \frac{q_{\rm NT}(t)}{q_0} = LT^{-1} \left( \frac{1}{s} \frac{1}{1 + \omega_0 \int_0^\infty (P(W)/(s+W)) dW} \right),\tag{17}$$

where  $LT^{-1}$  denotes the inverse Laplace transform and *s* the reciprocal time.

The calculation leads to the Laplace transform of  $\eta$  and not to  $\eta$  itself. This is a strong limitation of the formalism since the inversion cannot be carried out in many cases. Even by using a numerical inversion, the computation is usually inaccurate unless the original function is very smooth. To overcome this problem, the mobility reduction has to be studied for simple  $g(\varepsilon)$  forms, as shown below.

#### 4.1. Case of a single trapping level

For a single trapping level  $\varepsilon$  and so a unique release rate given by equation (13), the mobility reduction is readily resolved. Then,  $P(W) = \delta(W - W(\varepsilon))$  and inversion of (17) leads to

$$\eta(t) = \frac{1 + (\omega_0/W(\varepsilon)) \exp[-(W(\varepsilon) + \omega_0)t]}{1 + (\omega_0/W(\varepsilon))}.$$
 (18)

For deep traps, i.e. trap depths such that  $\varepsilon/k_{\rm B}T \gg 1$  and  $W(\varepsilon) \sim 0$  (definitive trapping), equation (18) reduces to  $\eta(t) = \exp(-\omega_0 t)$ . Correspondingly, the total trapped charge grows as

$$q_{\rm T}(t) = q_0[1 - \exp(-\omega_0 t)].$$
 (19)

#### 4.2. Case of an exponential density of trapping states

Highly dispersive transport is known to be induced by MT or hopping on an exponential distribution of traps [9–14].  $g(\varepsilon)$  is then of the form

$$g(\varepsilon) = \frac{N_{\rm T}}{\varepsilon_{\rm c}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\rm c}}\right),\tag{20}$$

where  $N_{\rm T}$  is the total concentration of traps and  $\varepsilon_{\rm c}$  is the mean level of the distribution. By inserting (20) in (14) and (14) in (17), one finds for  $t \gg W_0^{-1}$ 

$$\eta(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma[1+k(1-\beta)]} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{k(1-\beta)}.$$
 (21)

2273

In this expression, the parameters  $\beta$  and  $\theta$  are defined by

$$\beta = \frac{k_{\rm B}T}{\varepsilon_{\rm c}},\tag{22}$$

$$\theta = \left[\frac{W_0^{\beta}}{\omega_0 \Gamma(1+\beta) \Gamma(1-\beta)}\right]^{1/(1-\beta)},$$
(23)

and  $\Gamma$  denotes the complete gamma function again. The appearance of a characteristic time  $\theta$  is a natural consequence of the calculation. This time is found to control the dynamics of the trap-limited transport. For instance, expression (21) is equivalent to

$$\eta(t) \approx \frac{1}{\Gamma(\beta)} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{-(1-\beta)},$$
(24)

when  $t \gg \theta$ .

In deriving (21), the hypothesis  $0 < \beta < 1$  has been made. This hypothesis, together with equations (22) and (24), makes the present formalism consistent with conclusions of standard theories for anomalous dispersive transport due to MT [7-11] or hopping [12-14]. In particular, the powerlaw decay of equation (24) is in qualitative agreement with calculations carried out for isothermal MT under the so-called quasi-equilibrium approximation [10, 11], i.e. when the lifetime of free carriers in the band of extended states is assumed to be so small as to almost vanish (instantaneous trapping and retrapping) and  $q_{\rm T}(t) \gg q_{\rm NT}(t)$ . Here, this behaviour is only attained for  $t \gg \theta$  and not at any time because all carriers are initially free and have a finite mean life-time  $1/\omega_0$  in the band. To illustrate, a log-log plot of  $\eta(t)$  versus the dimensionless factor  $t/\theta$  is given in figure 1 for  $\beta = 0.05$  and  $\beta = 0.1$ . The curve of equation (21) first exhibits a kind of initial 'hump' before becoming equivalent to the characteristic straight-line of the power-law regime (24).

According to equation (21), the increase of the trapped charge under isothermal dispersive MT is shown in the present case by

$$q_{\rm T}(t) = q_0 \left( 1 - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma[1+k(1-\beta)]} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{k(1-\beta)} \right).$$
(25)



**Figure 1.** Drift mobility reduction factor  $\eta$  as a function of the reduced time  $t/\theta$  for highly dispersive trap-limited transport. The plots are given for  $\beta = 0.05$  and  $\beta = 0.1$  (-----) together with the corresponding long-time power-law behaviour (- - - -).

# **5.** Formal analogy between polarization and MT formalisms

The MT formalism, as rewritten earlier, is rigorously equivalent to the descriptions of the dielectric polarization. First, equation (19) is directly analogous to equation (10) if the following correspondences are made:  $q_T \equiv P$ ,  $\omega_0 \equiv 1/\tau$  and  $q_0 \equiv P_s$ . In other words, it is possible to assimilate the amount of trapped carriers with polarization, and by consequence that of mobile charges with the concentration of dipole components which do not contribute to polarization, i.e. dipole projections perpendicular to the field. These correspondences are reinforced by the formal equivalence existing between equations (25) and (12).

Actually, orientation of a dipole and capture of a mobile carrier are processes which lower the potential energy of systems where they occur. In both cases, thermal agitation competes with these processes, favouring the release of trapped carriers, or the random orientation of dipoles which does not produce polarization at the macroscopic scale. Therefore, the proposed analogy seems to be natural and easily understandable. It is, nonetheless, very instructive as regards the process responsible for anomalous dispersion in polarization kinetics and so for the Cole-Cole formula. Indeed, this process can now be interpreted in the light of the physical picture existing for highly dispersive MT provided  $\tau' = \theta$ and  $\alpha = \beta$  (the last equality is fully consistent because both parameters  $\alpha$  and  $\beta$  have to vary between 0 and 1). Making the hypothesis that these two identifications hold allows us to propose a possible explanation for the Cole-Cole formula as follows.

Macroscopic polarization results from a dynamic balance between dipolar contributions lined up with the field and those perpendicular to the field, all dipoles having initially random directions.

Dipole orientation (i.e. relaxation in the Debye sense) can be thermally activated, but it occurs at a constant rate and does not induce anomalous dispersion. In other words, the mean orientation time  $\tau$  is constant and analogous to the trapping time  $\omega_0^{-1}$ , as in the Debye mechanism.

Contrary to what happens in the Debye model, the relaxation is not definitive. Disorienting a dipole requires thermal activation, the corresponding rate being W  $= W_0 \exp(-\varepsilon/k_{\rm B}T).$ Anomalous dispersion arises from this frequency because activation energies are distributed according to an exponential probability similar to equation (20). Oriented dipoles experiencing weak activation energies quickly return in their random direction and subsequently undergo numerous orientation-disorientation events, while the others remain oriented for a much longer time. According to (23), the characteristic time  $\tau'$  appearing in the Cole-Cole formula (2), usually referred to as 'mean relaxation time', is in fact given by

$$\tau' = \left[\frac{\tau W_0^{\alpha}}{\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)}\right]^{1/(1-\alpha)}.$$
 (26)

It is found to depend on  $\alpha = k_{\rm B}T/\varepsilon_{\rm c}$ ,  $W_0$  and also on the Debye relaxation time  $\tau$ . It is, therefore, controlled by the relaxation kinetics, the disorienting kinetics and naturally by the dispersion itself. For instance, setting  $\alpha = 0$  in equations (2) and (26) reduces the Cole–Cole formula to the Debye formula (absence of anomalous dispersion). Correspondingly, this well leads to  $\tau' = \tau$ .

#### 6. Conclusion

A detailed comparison between transient polarization following application of a field step and isothermal MT transport shows that both issues can be described within rigorously equivalent formalisms. This equivalence obviously appears when the MT problem is solved according to the four following requirements: (i) the usual quasi-equilibrium approximation is not made, (ii) trap filling is always negligible along the MT process, (iii) all carriers are initially free (non-trapped) and (iv) the total charge undergoing transport is constant.

From the analogy between definitive trapping on deep traps and Debye polarization, it results that the polarization P plays the role of the amount of trapped charge  $q_{\rm T}$ , the orientation polarization at saturation  $P_{\rm s}$  the role of the constant total charge  $q_0$  and the relaxation time  $\tau$  the role of the inverse trapping frequency  $\omega_0^{-1}$ . Then, condition (iii) is consistent with the fact that dipole directions are randomly distributed before the field application (no macroscopic polarization at time t = 0).

As regards the comparison between highly dispersive MT and Cole–Cole polarization, formal analogy is established if the characteristic time of MT is, in addition, taken to be equal to that of the Cole–Cole formula ( $\tau' = \theta$ ) and when dispersion parameters are assumed to be the same ( $\alpha = \beta$ ). Within these working hypotheses, it is argued that anomalous dispersion introduced by the Cole–Cole formula has the same origin as that produced by MT on an exponential distribution of traps. On this basis, a physical mechanism responsible for the Cole–Cole dielectric constant is proposed in terms of a 'multiple relaxation' process where energies required to disorientate a dipole are exponentially distributed. According to this point of view, the characteristic time  $\tau'$  is not simply the mean relaxation time. Its expression is derived as a function of the orientation time  $\tau$  involved in the Debye theory.

All the above findings rely on a formal analogy, our working hypotheses being only justified by the striking similarities existing between the formalisms. Probably, other non-exponential trap distributions could be calculated to make MT analogous to other modified Debye formulas such as the empirical Davidson–Cole or Havriliak–Negami expressions (for them, however, analytical solutions are not obvious and a numerical procedure is likely to be used). In all cases, the main challenge remains in finding the physical origin of these distributions in the context of dipolar relaxation.

#### Acknowledgment

The authors are very grateful to Dr Roland Coelho for enlightening discussions. We dedicate this paper to the memory of this recognized scientist.

#### References

- [1] Jonscher A K 1996 Universal Relaxation Law (London: Chelsea Dielectric)
- [2] Bak G W and Jonscher A K 1999 J. Mater. Sci. 34 5505-8
- [3] Cole K S and Cole R H 1942 J. Chem. Phys. 10 98–105
- [4] Pollack M 1977 Phil. Mag. 36 1157-69
- [5] Noolandi J 1977 Phys. Rev. B 16 4466-73
- [6] Schmidlin F W 1977 Phys. Rev. B 16 2362-85
- [7] Noolandi J 1977 Phys. Rev. B 16 4474–9
- [8] Rudenko A I and Arkhipov V I 1978 J. Non-Cryst. Solids 30 163–89
- [9] Pfister G and Scher H 1978 Adv. Phys. 27 747
- [10] Tiedje J and Rose A 1980 Solid State Commun. 37 49
- [11] Orenstein J and Kastner M 1981 Phys. Rev. Lett. 46 1421
- [12] Scher H and Montroll E W 1975 Phys. Rev. B 12 2455-77
- [13] Marianer S and Shklovskii B I 1992 Phys. Rev. B 46 13100
- [14] Cleve B, Hartenstein B, Baranovskii S D, Scheidler M, Thomas P and Baessler H 1995 *Phys. Rev.* B **51** 16705

J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 046219 (13pp)

doi:10.1088/0953-8984/19/4/046219

# Mobility reduction and apparent activation energies produced by hopping transport in the presence of Coulombic defects

#### Franck Mady<sup>1</sup>, Raphaël Renoud<sup>2</sup> and Philibert Iacconi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPES-CRESA (EA 1174), University of Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, F-06108 Nice Cedex 2, France

 $^2$ IREENA (EA 1770), University of Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP92208, F-44322 Nantes Cedex 03, France

E-mail: franck.mady@unice.fr, raphael.renoud@univ-nantes.fr and iacconi@unice.fr

Received 13 September 2006, in final form 6 December 2006 Published 12 January 2007 Online at stacks.iop.org/JPhysCM/19/046219

#### Abstract

A Monte Carlo simulation is proposed to study the mobility reduction due to Coulombic defects for hopping transport in a one-dimensional regular lattice. Hops between energetically equivalent sites and within an exponential distribution of energy levels are considered. In the absence of Coulombic wells, the calculations reproduce the well known features of Gaussian and highly dispersive transport respectively. When the field due to Coulombic potential wells is superimposed on the applied one, the macroscopic conduction features change dramatically. The computed apparent mobilities or transit times exhibit a Poole–Frenkel character and a modified Arrhenius temperature dependence. Their activation energy differs from the mean energy characterizing hops at the microscopic scale and it is found to depend on parameters such as the defect charge. This has important practical consequences for data interpretation.

#### 1. Introduction

The electrical conduction in semiconductors and insulators is usually described in terms of multiple trapping (MT) and hopping. MT considers that conduction is due to the drift of electrons or holes in their respective bands of delocalized states, the motion being slowed down by a succession of capture on—and thermal release from—bandgap states (traps). By contrast, hopping transport describes tunnelling of a carrier from one localized state to another and does not require activation above a transport edge. Both mechanisms actually coexist and compete depending on the relative separations in energy and distance between traps. Even though this competition has been studied in detail by Blaise at thermodynamical equilibrium [1], a huge number of authors focused on transient behaviours related to pure MT or pure hopping. Both models succeed in producing the so-called anomalous dispersive transport observed in

0953-8984/07/046219+13\$30.00 © 2007 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

disordered materials [2] and originally rationalized by the famous continuous time random walk (CTRW) theory of Scher and Montroll [3]. The latter predicts that transient currents following carrier excitation obey  $I(t < t_T) \propto t^{-(1-\alpha)}$  and  $I(t > t_T) \propto t^{-(1+\alpha)}$  depending on whether the time *t* is smaller or greater than the transit time  $t_T$  required to move a mean carrier across the sample, where  $\alpha$  is the dispersion parameter lying between zero and unity.

Maybe the simplest hopping mechanism is the transport of small polarons, i.e. self-trapped charge carriers which move together with the surrounding structural deformation. The intrinsic motion of these quasi-particles can be described as a succession of jumps between energetically equivalent sites on a regular lattice, and the corresponding mobility can be cast into the following form, where F is the electric field [4]:

$$\mu(F) = \mu_0 \sinh\left(\frac{eF\lambda}{2k_{\rm B}T}\right) \bigg/ \bigg(\frac{eF\lambda}{2k_{\rm B}T}\bigg).$$
(1)

In equation (1),  $k_B$  is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature and e is the magnitude of the electron charge.  $\lambda$  represents the mean distance between polaronic sites and  $\mu_0$  is the thermally activated zero-field mobility ( $\mu_0 = \mu(0)$ ). Equation (1) is in fact valid at low fields and high temperatures. In the high field limit, the actual mobility is expected to vanish due to the decreasing probability of emission of the necessarily high number of phonons required to dissipate the energy  $eF\lambda$  during a downward hop in energy (see Emin [5, 6]).

Hopping within an either positionally or energetically disordered system of localized states is an alternative model relevant for describing conduction in disordered materials. This much more complicated problem was extensively investigated both analytically and by simulation. Analytical efforts ranged from the stochastic theory of Scher and Lax [7, 8] to the recent mobility calculations of Arkhipov *et al* [9–11] in disordered organic semiconductors. Monte Carlo simulations were used, for instance, to study hopping between band-tail states of amorphous materials by considering a uniform distribution of traps with randomly distributed activation energies [12–15]. Silver *et al* [14] showed that a density of traps which decays exponentially with the trap depth  $\varepsilon$  according to  $\exp(-\varepsilon/\varepsilon_c)$ , where  $\varepsilon_c$  is a given mean level, could generate dispersive transport analogous to that of the CTRW theory. The dispersion parameter was found to be  $\alpha = k_{\rm B}T/\varepsilon_c$  at low fields [14, 16] and to become field dependent at high field. This can be explained by the proposal that high field effects are embodied in an effective temperature  $T_{\rm eff}$  depending on both the lattice temperature and the field [12, 13, 15].

In the early 1970s, Gill [17] presented dispersive photocurrents measured on complexes of trinitrofluorenone and poly-*n*-vinylcarbazole (TNF:PVK). He found that the mobility evaluated from the inverse transit time was well fitted by an expression of the form

$$\mu(F,T) = \mu_0 \exp\left[-\frac{E_0 - \beta\sqrt{F}}{k_{\rm B}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right].$$
(2)

Since then, this unusual mobility has been observed in a wide class of materials, particularly in doped organic polymers, either for Gaussian or dispersive transport [17, 18]. The parameters  $E_0$ ,  $T_0$  and  $\beta$  can change with the material, but the  $F^{1/2}$  dependence and the modified Arrhenius behaviour are universal. Experimental estimates of  $\beta$  were found to be the same for electrons and holes [17] and to be roughly equal to the Poole–Frenkel coefficient  $\beta_{\text{PF}}$ . The appearance of an effective temperature  $(1/T - 1/T_0)^{-1}$  can be explained qualitatively by the 'modified Poole–Frenkel effect' of Jonscher and Ansari [19], who stipulated that hopping proceeds in the presence of a weak density of charged impurities, each of them extending over many localization centres. A detailed treatment of this situation and a theoretical support of equation (2) were more recently given by Rackovsky and Scher [18]. These authors considered a polaron executing a nearest-neighbour random walk on a two-dimensional lattice with a

central hole acting as a coulomb trap, by using the Holstein transition rates and Green's functions.

In this work, Gaussian motion of a small polaron and highly dispersive transport due to hopping in site-ordered exponential band-tails are successively considered (apparent mobility and transit time are retained as the relevant experimental observables respectively). The basic task is to show how the well known 'intrinsic' features of each model are modified by extrinsic charged defects responsible for Coulombic potential wells. It is demonstrated that the apparent mobility (2) is in fact consistent with the *simplest model* of one-dimensional hopping in the presence of Coulombic wells, and that it can fit both the extrinsic mobility and the extrinsic inverse transit time.

#### 2. Simulation model

The simulation of hopping transport is generally based on the simplest possible model [9-16] formulated by Miller and Abrahams [20]. In the case of a one-dimensional treatment, jumps from site *i* to site *k* are then governed by the following hopping rate:

$$R_{ik} = \begin{cases} R_0 \exp\left(-\frac{2r_{ik}}{d}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{ik} - q(V_i - V_k)}{k_{\rm B}T}\right) & \text{for } q(V_i - V_k) < \Delta_{ik}, \\ R_0 \exp\left(-\frac{2r_{ik}}{d}\right) & \text{for } q(V_i - V_k) > \Delta_{ik}. \end{cases}$$
(3)

In these expressions,  $r_{ik}$  and  $\Delta_{ik} = \varepsilon_i - \varepsilon_k$  are respectively the spatial and the energy distances between the involved sites and *d* is the wavefunction localization length.  $V_i$  (respectively  $V_k$ ) denotes the electrostatic potential experienced by a charge  $q = \pm e$  located on site *i* (respectively *k*).  $R_0$  is an attempt-to-escape frequency of the order of  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  the magnitude of a typical phonon frequency. Note that the choice of  $R_0$  only defines the timescale of the simulated experiment and does not affect the key results.

Simulations are carried out by considering a large number of sites placed along a regular one-dimensional lattice. The distance  $\lambda$  between sites is taken larger than *d* because carriers are no longer localized on separate sites if  $\lambda < d$ . The probability for a jump from site *i* to site *j* is given by

$$P_{ij} = \frac{R_{ij}}{\sum_{k \neq i} R_{ik}},\tag{4}$$

and the mean time required for the hop is

$$\tau = \left(\sum_{k \neq i} R_{ik}\right)^{-1}.$$
(5)

The simulation thus requires two random numbers per hopping event. The first gives the destination of the hop in agreement with (4). The second specifies the time t for such a hop according to the density of probability  $P(t) = \exp(-t/\tau)/\tau$ .

The electric potential at a given position r is due to the superimposition of a uniform applied field F parallel to the hopping site array and of a uniform distribution of Coulombic wells produced by ionized defects (as donors or acceptors) located at  $r_i$  and charged with Q, each of them being of the form

$$V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{Q}{\|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i\|},\tag{6}$$



**Figure 1.** Mobility edge given by the electron potential energy against position for (a)  $R_c = 10$  nm and (b)  $R_c = 20$  nm, in the absence of Coulombic centres (straight line), by including the contribution of all ions (thick solid line) and by considering the nearest charged centre only (dashed lines). The dots represent a statistical distribution of localized states below the mobility edge.

where  $\varepsilon_0$  and  $\varepsilon_r$  are the vaccum and the material relative permittivity respectively. Of course, most of these centres are actually neutralized because of the prohibitively high space charge that would accompany a high density of uncompensated ions. Thus, a reasonable consideration is that any particular carrier only feels the Coulombic field of the nearest ionized defect while the fields of more distant ones are effectively screened from it.

In practise, the history of each particle is followed from its injection on a site located at Z = 0 until it reaches a given sample thickness L. The retained results correspond to the average behaviour obtained from the simulation of several thousand independent 'trajectories'. According to this procedure, it is clear that filling or saturation of localized states is not taken into account. Particular attention is paid to the calculation of the mean velocity v of the carriers in the applied field direction. It provides information about their effective mobility after  $\mu = v/F$ .

Impurities are assumed to be separated by a constant distance  $R_c$  much greater than  $\lambda$ . The effect of the applied and Coulombic fields can be interpreted as a spatial deformation of the mobility edge above localized states, as illustrated for electrons in figure 1 for  $\lambda = 1$  nm, Q = +e,  $F = 0.5 \times 10^6$  V cm<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_r = 4$ ,  $R_c = 10$  and 20 nm. The thick line is the mobility edge in the absence of neutralization of distant centres, i.e. when *all* Coulombic centres contribute to the electron potential energy, whereas the dashed line corresponds to a localized electron, which only feels the potential of the nearest charged centre. The difference between these two situations is quite negligible for  $R_c = 20$  nm and remains slight for  $R_c = 10$  nm, that is for a high concentration of Coulombic centres (about  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>). Even if neutralization of distant ions is not explicitly included in calculations, hopping rates between localized states are therefore mainly perturbed by the first—and at worst the second—neighbouring defect, and not by more distant ions.

#### 3. Small polaron hopping motion

In the small polaron problem, charge carriers get localized because they dig their own potential well by distorting the surrounding medium. The non-occupied sites can be regarded as zero energy centres ( $\varepsilon = 0$ ), whereas the filled site can be characterized by the polaron activation energy  $\varepsilon = \Delta$ . Then, the intrinsic energy difference between the sites involved in a jump is constant,  $\Delta_{ik} = \Delta$ , and hops essentially take place between first neighbours.

Since the field-lowering of the small polaron activation energy is only one half of the difference in the site potential energies [4] the  $q(V_i - V_k)$  term in (3) has to be replaced by  $q(V_i - V_k)/2$ . In the absence of Coulombic potential wells, the simulation of the polaron hopping motion leads to the same mobility as (1) at low fields, with

$$\mu(0) \propto \frac{e\lambda^2}{k_{\rm B}T} \exp\left(-\frac{2\lambda}{d}\right) \exp\left(\frac{-\Delta}{k_{\rm B}T}\right).$$
(7)

This result is normal since both the analytical theory and the simulation make use of onedimensional models based on similar hopping rates [4, 5]. At high fields, the computed mobility departs from (1) and takes the decreasing form

$$\mu(F) = \frac{R_0 \lambda \exp(\frac{-2\lambda}{d})}{F}.$$
(8)

This law is satisfied when the field magnitude *F* exceeds the critical value  $F_0 = 2\Delta/e\lambda$ . Then, the condition  $q(V_i - V_k)/2 > \Delta$  is always satisfied and the simulation mostly generates forward jumps at a rate  $R = R_0 \exp(-2\lambda/d)$ . Correspondingly, the effective velocity of hopping carriers becomes constant, equal to  $R\lambda$ , and the mobility obeys expression (8). This simplistic behaviour is inherent in the simulation model; the high field mobility derived by Emin [5] is most probably more physical.

Coulombic potential wells strongly affect the field and temperature dependence of the mobility as illustrated in figures 2 and 3. The data have been obtained from simulations carried out with Q = +e (carriers are electrons),  $\varepsilon_r = 4$ ,  $R_c = 10$  nm,  $R_0 = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>,  $\lambda = 2$  nm, d = 0.5 nm, and  $\Delta = 0.185$  eV. The plots of figure 2 still exhibit two regimes with respect to the applied field. The high field decrease has to be connected to the behaviour discussed above. Because of the potential wells, the electrons can feel electric fields which locally exceed *F* and experience energy variations greater than  $eF\lambda$ , even for the shortest jumps. Thus, the high field decrease now begins below  $F_0 = 2\Delta/e\lambda$  ( $F_0^{1/2} = 1.36$  MV<sup>1/2</sup> cm<sup>-1/2</sup> here). In the low field region, the plots are linear and the slopes depend on temperature. The straight lines intersect for a particular field, which is found to be about  $F_0/2$  here. This indicates that the mobility no longer depends on temperature when the applied field is  $\Delta/e\lambda$ . As shown in figure 3, the temperature dependence of the mobility has similar properties: the plots are straight lines which intersect for a particular value  $T_0$  (the mobility is therefore independent of the field when  $T = T_0$ ).

The preceding features demonstrate that the simulation reproduces the phenomenological mobility (2) proposed by Gill [17] for  $F \leq \Delta/e\lambda$  (low fields). The fit of the simulation results with this expression allows an estimate of the relevant parameters:

$$\mu_0 = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}; \qquad E_0 = 0.295 \text{ eV};$$
  

$$\beta = 0.308 \text{ eV MV}^{-1/2} \text{ cm}^{1/2}; \qquad T_0 \approx 7500 \text{ K}.$$

The corresponding plots are drawn in dashed lines in figures 2 and 3. The  $\beta$  value is rather close to the Poole–Frenkel coefficient  $\beta_{\rm PF} = e(Q/\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r)^{1/2}$  for Q = +e and  $\varepsilon_r = 4$ , i.e.  $\beta_{\rm PF} = 0.379$  eV MV<sup>-1/2</sup> cm<sup>1/2</sup> if  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>. A better agreement was found from other calculations where each Coulombic well extends over ('contains') more localized



Figure 2. Mobility against the square root of the electric field at different temperatures and fits of the low field data with equation (1) (dashed lines).



Figure 3. Mobility against the temperature at low field and fits with equation (1) (dashed lines).

states, that is with  $R_c = 20 \text{ nm} (\beta = 0.342, E_0 = 0.32 \text{ eV})$  or  $\lambda = 1 \text{ nm} (\beta = 0.381, E_0 = 0.48 \text{ eV})$ . In addition, fits of simulation data carried out for  $R_c = 10 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 2 \text{ nm}$  but Q = 2e lead to  $\beta = 0.558$  (and  $E_0 = 0.523 \text{ eV}$ ), while the Poole–Frenkel coefficient is 0.536 in this case. General behaviours shown in figures 2 and 3 have been found to be remarkably reproducible for all sets of investigated parameters. The Poole–Frenkel behaviour, i.e. proportionality between the logarithm of the mobility and the square root of the field, is not the result of a presupposed mechanism. It is produced in a natural way due to the perturbations introduced by the Coulombic wells in the carrier hopping rates.

Since the mobility is temperature independent when  $F \approx \Delta/e\lambda$ , the macroscopic activation energy  $E_0$  necessarily satisfies

$$E_0 \approx \beta \sqrt{\frac{\Delta}{e\lambda}}.$$
 (9)

This expression is only deduced from numerical calculations and is not derived from physical or even mathematical arguments. It is roughly verified for all sets of reported parameters (Q,  $R_c$ ,  $\lambda$  and  $\Delta$  have been varied) within the error inherent in the simulation and fitting procedures. Perhaps a three-dimensional simulation would lead to a slightly different relation, but one can

nevertheless retain that the effective activation energy appearing at the scale of experiments is no longer the microscopic energy  $\Delta$  as in equation (7). It now depends on  $\Delta$ , but also on the mean distance  $\lambda$  between hopping sites and on the ion charge Q. This has a profound effect upon interpretation of experimental results since  $E_0$  cannot be uniquely associated with a trap depth or a polaron binding energy.

#### 4. Hopping in band-tails of disordered materials

We now consider hopping in site-ordered exponential band-tails [12–15]. The simulation differs from the small polaron study in the energy distribution of hopping sites. In order to reproduce the exponential density of localized states, proportional to  $\exp(-\varepsilon/\varepsilon_c)$ , an energy level  $\varepsilon_i$  is assigned to each localization site by drawing a random number  $\gamma_i$  uniformly distributed between zero and unity such that  $\varepsilon_i = -\varepsilon_c \ln(1 - \gamma_i)$ . In one dimension, this procedure has to be repeated before each particle injection to ensure the statistical reliability of the simulation. Hops are controlled by the competition between the spatial separation  $r_{ik}$  and the energy difference  $\Delta_{ik} = \varepsilon_i - \varepsilon_k$  between sites. A carrier can now jump to a distant site whose energy is close to the occupied level instead of tunnelling to a neighbouring site.

As expected, the simulation shows that hopping transport in an exponential band-tail is highly dispersive. It is therefore convenient to present the results in terms of transient current I(t) and transit time  $t_T$ . I(t) is calculated from the knowledge of the instant number  $N_S$  of carriers contained in the sample and from the evaluation of their mean position  $\overline{Z}$ . To make the results independent of the number  $N_{\text{tot}}$  of simulated particles, I(t) is expressed in the reduced form (10) with the dimension of an inverse time (s<sup>-1</sup>):

$$I_{\text{simul}}(t) = \frac{1}{L} \frac{N_s}{N_{\text{tot}}} \frac{d\bar{Z}}{dt}.$$
(10)

The band-tail width has been fixed by setting  $\varepsilon_c = 0.0862$  eV. Although arbitrary, this choice makes the low field dispersion parameter  $\alpha = k_{\rm B}T/\varepsilon_c$  easy to calculate (one then has  $\alpha = T/1000$ ). The calculations also use the following parameters:  $R_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = 1 \text{ nm}$ , d = 0.5 nm, L = 200 nm.

In the absence of Coulombic wells, the computed current reproduces the properties pointed out by prior research [12–15]. It is governed by an intricate interplay between temperature and field effects. For sufficiently low temperature and applied fields, the current satisfies the power law time dependence predicted by Scher and Montroll [3], where *A* and *B* are constants:

$$I(t) = \begin{cases} At^{-(1-\alpha)} & t < t_{\rm T} \\ Bt^{-(1+\alpha)} & t > t_{\rm T}. \end{cases}$$
(11)

The dispersion parameter is well given by  $\alpha = k_{\rm B}T/\varepsilon_{\rm c}$  at low field but it becomes field dependent as the field is increased. This feature is illustrated in figure 4 by the simulated currents obtained for T = 600 K ( $k_{\rm B}T < \varepsilon_{\rm c}$ ) and several applied fields (F = 0.1, 0.3 and  $0.6 \times 10^6$  V cm<sup>-1</sup>). For the lowest F value, the data are well fitted by (11) with  $\alpha = 0.6$ , as expected from  $\alpha = T/1000$ . For F = 0.3 and  $0.6 \times 10^6$  V cm<sup>-1</sup>, one has  $\alpha = 0.62$  and 0.69 respectively. Transit times can be estimated from the fitted plots according to  $t_{\rm T} = (B/A)^{1/2\alpha}$ . The values calculated for a significant set of temperatures indicate that the transit time is thermally activated:  $t_{\rm T} \propto \exp(E_{\rm a}/k_{\rm B}T)$ . A reproducible activation energy  $E_{\rm a}$  of about 0.2 eV was found for all the considered field.

Changes induced by the presence of the Coulombic potentials are illustrated in figure 5 for Q = +e,  $R_c = 10$  nm, T = 600 K and  $F = 0.2 \times 10^6$  V cm<sup>-1</sup>. The Coulombic wells slow down the carrier motion and are responsible for a decrease in the instantaneous current



**Figure 4.** Simulated anomalous dispersive currents at T = 600 K. The fits by the power-law functions are shown. For each plot, the transit time is given by the intersection of the two straight lines.



Figure 5. Simulated anomalous dispersive currents at T = 600 K and  $F = 0.2 \times 10^6$  V cm<sup>-1</sup> in the absence and in the presence of Coulombic defects. The fits show that the dispersion parameter is not modified.

as well as for an increase in the transit time. However, the current still obeys the power-law approximation (11) around the transit time for the same dispersion parameter  $\alpha = 0.63$  as for intrinsic transport (the ionized defects do not affect dispersion). Calculations carried out at other T (500 K, 700 K) and F (0.3, 0.4 × 10<sup>6</sup> V cm<sup>-1</sup>) confirmed that  $\alpha$  is independent of the presence of charged defects.

Equation (11) does not provide a proper description of the current at short time because of the delay required to reach the steady-state regime of trap-limited transport. The regions where the current decay follows straight lines are therefore 'shortened' and this affects the accuracy of the estimate of coefficients involved in (11). Even if any small change in A or B (or also  $\alpha$ ) only leads to a small shift of the transit time location on the logarithmic scale, it yields a significant change in the corresponding value. The evaluation of the trap-modulated transit times  $t'_{\rm T}$  has been carried out for a set of applied fields and temperatures. In each case,



Figure 6. Transit-time against the square root of the electric field at different temperatures and fits of the low-field data with the inverse of equation (1) (dashed lines).



Figure 7. Transit-time against 1000/T at different fields and fits of the low-field data with the inverse of equation (1) (dashed lines).

the extreme straight lines (upper and lower limits) which could reasonably fit the data on both sides of the transit time were considered. We then deduced a corresponding transit time range and noticed that the discrepancies never exceed a 20% relative error. The plots of figures 6 and 7 show the values of  $t'_{\rm T}$  taken at the middle of the error range, as a function of  $F^{1/2}$  and 1000/T respectively, together with the error bars accounting for the overall 20% uncertainty. Note that two points are not reported for the lowest temperature and the highest fields considered here, that is at T = 500 K, F = 0.5 and 0.6 MV cm<sup>-1</sup>. In these cases, field effects prevail over thermal ones and the steady-state trap-limited transport is not established before the first carrier transit. As a consequence, the related current plots depart markedly from straight lines and the transit times cannot be calculated in the framework of equation (11). Within the admitted error, impurity-limited transit times follow straight lines, which intersect for a particular field  $F_c$  and temperature  $T_0$ . They therefore satisfy

$$t'_{\rm T}(F,T) = t'_{\rm T_0} \exp\left[\frac{E_0 - \beta\sqrt{F}}{k_{\rm B}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right].$$
 (12)

9

The fits shown in dashed lines have been obtained for the following parameters:

$$t'_{\rm T0} = 8.4 \times 10^{-7} \text{ s};$$
  $E_0 = 0.64 \text{ eV};$   
 $\beta = 0.645 \text{ eV MV}^{-1/2} \text{ cm}^{1/2};$   $T_0 \approx 1760 \text{ K}$ 

There is now an appreciable difference between the  $\beta$  coefficient and the expected Poole– Frenkel one ( $\beta_{\rm PF} = 0.379 \text{ eV MV}^{-1/2} \text{ cm}^{1/2}$ ). This discrepancy is not surprising with regard to the combined error introduced by the successive fits, but it prevents any definitive conclusion. The apparent activation energy  $E_0$ , related to the critical field  $F_c$  by  $E_0 = \beta F_c^{1/2}$ , differs from the mean energy  $\varepsilon_c$  of the band-tail states and is greater than the 0.2 eV energy obtained in the absence of Coulombic defects.

#### 5. Discussion

It has been demonstrated in sections 3 and 4 that, statistically, the average mobility and transit time produced by the hopping rate (3) exhibit a Poole–Frenkel-like field dependence and a modified Arrhenius behaviour characterized by a critical temperature  $T_0$ . Two questions then remain: is the  $\beta$  coefficient of the phenomenological mobility (2) really the same as the Poole– Frenkel one and why? What is the physical origin of  $T_0$  and what are the parameters which control its value?

The well known Poole–Frenkel (PF) model basically describes the classical emission of a carrier from an energy depth  $E_t$  at the centre of a Coulombic or neutral trap over a barrier lowered by a uniform external field [21, 22]. If an external field of magnitude F is turned towards the -x direction, the potential energy of a carrier q at a distance x from a Coulombic centre can be written as

$$E_{\rm p}(x) = \frac{\beta_{\rm PF}^2}{4|x|q} + qFx.$$
 (13)

The constant  $\beta_{\rm PF}$  is defined as in section 3, that is here  $\beta_{\rm PF} = |q|(Q/\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^{1/2}$ , so  $\beta_{\rm PF}^2/4|x|q^2$  is the Coulombic potential (6) in one dimension. The maximum of potential energy occurs at  $x_0 = \beta_{\rm PF}/2|q|F^{1/2}$ , where  $E_{\rm p} = {\rm sgn}(q)\beta_{\rm PF}F^{1/2}$ . Then, if the Coulombic contribution in (13) and the trap depth  $E_{\rm t}$  are measured with respect to the potential energy at infinity, a trapped carrier will be emitted if it passes over a barrier  $E_{\rm t} - \beta_{\rm PF}F^{1/2}$  and the thermal emission rate W from the Coulombic trap is

$$W = W_0 \times \exp\left(\frac{E_t - \beta_{\rm PF}\sqrt{F}}{k_{\rm B}T}\right). \tag{14}$$

Corrections to this simple theory generally result in multiplying the barrier lowering by a correction factor [22].

Let us now turn to the case of hopping transport. For the sake of simplicity, we focus here on the small polaron hopping motion for which the most probable hops take place between nearest neighbours (the hopping range is just  $\lambda$ , the mean distance between sites). If one assumes positive  $x_i$ , the potential energy variation accompanying a hop from site *i* to site *k* is given by equations (15) and (16) for forward and backward jumps respectively.

$$q(V_i - V_k) = q F \lambda \left[ \frac{x_0^2}{x_i(x_i + \lambda)} - 1 \right], \qquad x_k = x_i + \lambda,$$
(15)

$$q(V_i - V_k) = qF\lambda \left[1 - \frac{x_0^2}{x_i(x_i - \lambda)}\right], \qquad x_k = x_i - \lambda.$$
(16)

10

If the centres are positively charged and carriers are electrons (Q > 0, q < 0), a forward jump in space will correspond to an upward hop in energy if  $q(V_i - V_k) < 0$  in (15), that is if  $x_i$  is smaller than the critical value  $x_c$  defined as

$$x_{\rm c} = \frac{\lambda}{2} \left( \sqrt{1 + 4\left(\frac{x_0}{\lambda}\right)^2} - 1 \right). \tag{17}$$

Similarly, (16) indicates that a backward jump in space will always correspond to a downward hop in energy if  $x_i$  is smaller than  $x_c + \lambda$ . As a consequence, carriers located on a site between 0 and  $x_c$  mainly undergo backward hops, i.e. towards the centre, and are likely to remain below  $x_c$ : they are 'trapped'. For carriers located on a site beyond  $x_c + \lambda$ , forward jumps correspond to downward hops whereas backward jumps are upward hops in energy. Thus, a carrier that has moved beyond  $x_c + \lambda$  is likely to move away from the centre: it is emitted. For carriers between  $x_c$  and  $x_c + \lambda$ , both forward and backward jumps will produce downward hops in energy, but the backward jump will favour trapping while the forward jump will favour emission. The hop direction then depends on *F*, *Q* and  $\lambda$ . For instance, if  $\lambda$  or *Q* is such that  $q(V_i - V_k)$  exceeds the polaron activation energy, equations (3)–(5) will make the probability of emission greater than that of capture.

A carrier bound to a Coulombic centre requires a certain average energy  $E_a$  to escape from the centre, just as in the classical PF effect, but this energy does not now refer to the edge of the barrier at  $x_0$  (edge of the conduction band), but to some level between  $x_c$  and  $x_c + \lambda$  at which the probability to escape is sufficiently high. One has

$$E_{\rm a} = E_{\rm a0} - \Delta E_{\rm a},\tag{18}$$

where  $E_{a0}$  is the average energy of electrons 'trapped' below  $x_c$  at equilibrium and  $\Delta E_a$  is the barrier lowering, now given by the potential energy at  $x_c$ . Note that  $x_c$  and  $x_c + \lambda$  both tend to  $x_0$  when  $\lambda$  tends to zero, so the classical PF effect is then recovered (continuous distribution of states along the band edge). In normal conditions, when the Coulombic trap contains a significant number of localized sites between x = 0 and  $x = x_c$  ( $x_0/\lambda \ll 1$ ), one has

$$x_{\rm c} = x_0 - \frac{\lambda}{2} \left( 1 - \frac{\lambda}{4x_0} \right). \tag{19}$$

Therefore,  $x_c$  is slightly smaller than  $x_0$ . Correspondingly, the barrier lowering at  $x_c$ , given by equation (20), is slightly greater than for the classical PF.

$$\Delta E_{\rm a} = \beta_{\rm PF} \sqrt{F} \left( 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\lambda}{x_0} \right)^2 \right). \tag{20}$$

This result suggests that the barrier lowering is not exactly the same in the case of hopping transport as in the classical effect. The difference is not constant when the applied field varies (it decreases at low fields due to the increase of  $x_0$ ), so the correction factor between  $\beta_{\text{PF}}$  and the constant coefficient  $\beta$  in (2) probably correspond to a mean correction averaged over the experimental field range. With regard to the experimental and fitting errors, one can reasonably retain that both coefficients are roughly the same. As regards our simulations, it is also difficult to discriminate between physical corrections and statistical and fitting errors in the deviations between  $\beta_{\text{PF}}$  and  $\beta$ . However, it has been mentioned in section 3 that increasing the number of centres within the Coulombic radius, i.e. decreasing  $\lambda/x_0$  at all fields, well produces a  $\beta$  value much closer to the expected one  $\beta_{\text{PF}}$ : the  $\beta$  value was found to be 0.381 for  $\lambda = 1$  nm instead of 0.308 with  $\lambda = 2$  nm, while the theoretical  $\beta_{\text{PF}}$  value is 0.379.

The  $T_0$  values reported in sections 2 and 4 are high, from about 1700 K for dispersive hopping transport up to 7500 K for small polaron motion. If experimental values of  $T_0$  in the

range 550-660 K have been reported for electrons and holes by Gill in TNF:PVK [17], the theoretical model of Rackovsky and Scher [18] predicts values between about 500 K and almost infinity. Our  $T_0$  values are of course included in this infinitely broad range, but comparison is difficult because of the differences in treatment: the  $T_0$  values in [18] are shown to depend on the initial position of the carrier on the lattice with respect to the Coulombic centre, while this position is not retained as a parameter in our study. It is likely that simulations based on equation (3) would have yielded different  $T_0$  values if the injection site (Z = 0 here, see section 1) had been varied. Actually, making an attempt at finding a straightforward interpretation of  $T_0$ , based on first principles and simple arguments, proves to be a very hard task. One may say that the modified Arrhenius behaviour is certainly associated with the field-assisted trapping of carriers since the derivative of the mobility (2) becomes a decreasing function of the field when  $T > T_0$  [18]. This idea is consistent with the dependence of  $T_0$  on the initial site because the latter also affects the trapping probability. To stand comparison with the experimentally measured  $T_0$ , which is of course independent of the initial position, the study would require a detailed calculation of the trapping and release probabilities averaged over a large number of initial sites. In this respect it seems that neither the present simulations nor the Rackovsky and Scher model are suitable for a proper examination of the modified Arrhenius law and of  $T_0$ .

#### 6. Conclusion

The phenomenological mobility (2), first reported by Gill [17] for dispersive transport, was related to hopping in the presence of Coulombic traps a long time ago [19]. A formal derivation was given quite recently by Rackovsky and Scher, but with a substantial formalism and in the context of Gaussian transport only [18]. The present work demonstrates that this mobility is actually consistent with the simplest model of hopping motion in the presence of Coulombic characteristics of this mobility, namely the Poole–Frenkel field dependence and the modified Arrhenius behaviour, are not only obtained for the Gaussian motion of polarons, but also in the case of a highly dispersive intrinsic transport (hopping in band-tails of disordered materials), provided the mobility is estimated after  $\mu \propto 1/t'_{\rm T}$  as in the Gill experiments.

Trap-limited mobilities also exhibit a Poole-Frenkel field dependence in the multipletrapping (MT) model of Gaussian transport (see [23, 24] for recent treatments of MT for Gaussian and dispersive transport). In this situation, however, the field-assisted lowering of the activation energy is initially assumed and included in the thermal release frequency W from Coulombic traps (equation (14)). It finally comes out in the apparent steady-state mobility because the latter is simply given by  $\mu = \tau W$  for sufficiently deep traps, where  $\tau$ is the mean lifetime before trapping. Then, the apparent activation energy of  $\mu$  is necessarily the same as the microscopic trap energy  $E_t$  in W. As regards hopping, the Poole–Frenkel behaviour appears naturally, i.e. without underlying assumption, because hopping rates are perturbed by the Coulombic potential. In this respect, hopping transport is rather limited by the electrical perturbation due to defects than by trapping on a bandgap level in the MT sense. Then, the apparent activation energy  $E_0$  in (2) is not simply related to a trap depth or to energies characterizing intrinsic transport. It depends on the extrinsic limiting defects through the coefficient  $\beta$ , comparable to the Poole–Frenkel coefficient, and is therefore proportional to the square root of the defect charge  $Q^{1/2}$ . It also depends on the critical field  $F_0$  where the mobility (2) is temperature independent and so probably on the mean distance between localized states.

Properties of anomalous dispersive transport resulting from MT on an exponential trap distribution are also similar to that of hopping in an exponential band-tail. Both

mechanisms give rise to currents obeying equation (11) with the same dispersion parameter  $\alpha = k_{\rm B}T/\varepsilon_{\rm c}$  [2, 23, 24]. Discrepancies between these models are expected at short time and high field. First, high field hopping transport is characterized by a field-dependent dispersion parameter which departs from the low field value. Second, multiple trapping can yield a specific current behaviour at short time [23, 24]. In all cases, discrimination between Coulombic traplimited MT and hopping can be made because of the modified Arrhenius law characterizing hopping, provided the effective temperature  $(1/T - 1/T_0)^{-1}$  clearly differs from *T*. The crossing temperatures  $T_0$  reported in figures 3 and 7 are very high and confusion would be possible at low *T* in the situation of an experimental data analysis. A detailed study of the origin and of the dependence of  $T_0$  and  $F_0$  or  $F_c$  is beyond the scope of this paper, whose objective is mostly a qualitative demonstration of basic properties.

#### References

- [1] Blaise G 2001 J. Electrostat. 50 69-89
- [2] Pfister G and Scher H 1978 Adv. Phys. 27 747–98
- [3] Scher H and Montroll E W 1975 Phys. Rev. B 12 2455-77
- [4] Austin I G and Mott N F 1969 Adv. Phys. 18 41–102
- [5] Emin D 1975 Adv. Phys. 24 305–48
- [6] Emin D 1991 Phys. Rev. B 43 11720-4
- [7] Scher H and Lax M 1973 Phys. Rev. B 7 4491-502
- [8] Scher H and Lax M 1973 Phys. Rev. B 7 4502–19
- [9] Arkhipov V I, Heremans P, Emelianova E V, Adriaenssens G J and Bässler H 2002 J. Phys.: Condens. Matter 14 9899–911
- [10] Arkhipov V I, Heremans P, Emelianova E V, Adriaenssens G J and Bässler H 2003 Chem. Phys. 288 51-5
- [11] Arkhipov V I, Heremans P, Emelianova E V, Adriaenssens G J and Bässler H 2004 J. Non-Cryst. Solids 338–340 603–6
- [12] Marianer S and Shklovskii B I 1992 Phys. Rev. B 46 13100–3
- [13] Cleve B, Hartenstein B, Baranovskii S D, Scheidler M, Thomas P and Baessler H 1995 Phys. Rev. B 51 16705-13
- [14] Silver M, Schoenherr G and Baessler H 1982 Phys. Rev. Lett. 48 352–5
- [15] Devlen R I, Antoniadis H, Schiff E A and Tauc J 1993 Phil. Mag. B 68 341-55
- [16] Grünewald M, Movaghar B, Pohlmann B and Würtz D 1985 Phys. Rev. B 32 8191-6
- [17] Gill W D 1972 J. Appl. Phys. 43 5033–40
- [18] Rackovsky S and Scher H 1999 J. Chem. Phys. 111 3668-74
- [19] Jonscher A K and Ansari A A 1971 Phil. Mag. 23 205-23
- [20] Miller A and Abrahams E 1960 Phys. Rev. 120 745-55
- [21] Arnett P C and Klein N 1975 J. Appl. Phys. 46 1399–400
- [22] Martin P A, Streetman B G and Hess K 1981 J. Appl. Phys. 52 7409–15
- [23] Mady F, Renoud R, Ganachaud J P and Bigarré J 2005 Phys. Status Solidi b 242 2089–106
- [24] Mady F, Reboul J M and Renoud R 2005 J. Phys. D: Appl. Phys. 38 2271–5



Available online at www.sciencedirect.com



Radiation Measurements 43 (2008) 180-184

**Radiation Measurements** 

www.elsevier.com/locate/radmeas

# Dimensionless study of the total response of thermally stimulated luminescence

Franck Mady\*, Dominique Lapraz, Philibert Iacconi

LPES-CRESA (EA 1174), Faculté des Sciences, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

#### Abstract

The response of thermally stimulated luminescence (TSL) is investigated theoretically. An original dimensionless treatment is proposed, first to highlight the key dimensionless factors rationalizing the competition between the mechanisms at play during the TSL readout, and second to clean up the approach from any particular values of the relevant physical parameters. The approach holds for an unlimited number of interactive traps. The total response from a current trap is derived and cast into simple formal expressions as a function of the recombination cross-section, the set of trapping cross-sections and of initial trap occupancies (i.e. those existing before the readout of the current peak). This allows one to calculate each peak response by taking proper account of carrier transfers accompanying the successive peak readouts. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Thermally stimulated luminescence; Response calculation

#### 1. Introduction

Thermally stimulated luminescence (TSL) is used as a routine solid-state dosimetry technique. Nevertheless, its modelling still suffers from a lack of dimensionless analysishighlighting the key factors which govern its response. Basic mechanisms at play—trapping, detrapping and recombination—are usually accounted for by a set of differential kinetic equations, but their resolution has not provided the sought factors: simplest formal treatments were based on severe approximations (well-known kinetic order models with single active traps and quasi-equilibrium approximation). More realistic models, involving several interactive traps, have been treated numerically for restricted sets of parameter values (see, e.g. Chen et al., 1981; Bull et al., 1986; Berkane-Krachai et al., 2002; Mady et al., 2006), or formally with significant complexity (Lewandowski and McKeever, 1991).

In dosimetry, what is expected from a TSL theory is basically a relation between the absorbed dose and the measured response. The total response integrated over a relevant temperature range is only governed by intrinsic dosimeter properties, as trapping and recombination cross-sections or trap concentrations, and by trap occupancy at the onset of this range. This occupancy depends on the radiation dose and dose-rate given to the dosimeter prior to the readout (Chen et al., 1981). Thus, the dose response modelling first requires the determination of the initial trap occupancy yielded by irradiation. It then demands to calculate the total response as a function of initial trap occupancy. The present work focuses on the latter stage.

Since we deal with integrated responses, there is no point in considering a time- or temperature-resolved approach here. This frees us from the mathematical complexity that forces to resort to numerical resolution and makes the theory independent of the nature or kinetics of the stimulation allowing the readout. Then, general expressions of the TSL response are derived within a simple formalism. The key coefficients governing the response are naturally pointed out by the dimensionless treatment.

#### 2. Theoretical route of attack

A typical system similar to that of usual TSL models is illustrated in Fig. 1. TSL is assumed to originate from the stimulated release of trapped electrons which subsequently

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +33 49 207 6330; fax: +33 49 207 6336. *E-mail address:* mady@unice.fr (F. Mady).

<sup>1350-4487/\$ -</sup> see front matter © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.radmeas.2007.11.022


Fig. 1. Typical energy scheme showing traps, recombination centres (RC), trapping and recombination transitions. Trap depths  $E_k$  increase with k.

recombine with holes on recombination centres (RC). The treatment being independent of the carrier polarity, it would hold for holes as well. A set of *M* discrete gap levels is considered. Each level is denoted by its order index *k* which increases with the trap depth  $(1 \le k \le M)$ .  $\beta_k$  is the trapping coefficient of traps *k* (electron thermal velocity multiplied by the capture cross-section of traps *k*), while  $\gamma$  is the recombination coefficient (electron thermal velocity multiplied by the recombination cross-section).  $N_k$  and  $n_k$  are the densities of traps *k* and of electrons in traps *k*, respectively, and *h* is the concentration of holes on RC.

The total TSL response of the *p*th peak, due to the emptying of trap *p*, results from a conversion between two equilibriums characterized by the absence of carriers in the conduction and valence bands. At initial state, electrons are distributed on traps *p* to *M*, levels 1 to (p-1) having been emptied at lower temperature. At final state, electrons that have escaped recombination are retrapped on traps (p + 1) to *M*.

In what follows, initial concentrations are indicated by a superscript (p). Final populations are denoted by a superscript (p + 1) since they also define initial occupancies relative to the emptying the (p + 1)th trap. The sample neutrality is then written as

$$h^{(p)} = \sum_{k=p}^{M} n_k^{(p)}$$
 or  $h^{(p+1)} = \sum_{k=p+1}^{M} n_k^{(p+1)}$ . (1)

During the readout of the current peak p,  $n_k$  (for  $p+1 \le k \le M$ ) and h obey usual equations, where  $n_c$  is the transient electron concentration in the conduction band:

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t} = \beta_k n_\mathrm{c} (N_k - n_k),\tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = -\gamma n_{\mathrm{c}}h.\tag{3}$$

For levels  $p + 1 \le k \le M$ , thermal release is neglected within the temperature range of the *p*th peak. Then, partial integration

of Eqs. (2) and (3) between initial and final states gives

$$n_{k}^{(p+1)} - n_{k}^{(p)} = (N_{k} - n_{k}^{(p)}) \left[ 1 - \left(\frac{h^{(p+1)}}{h^{(p)}}\right)^{\beta_{k}/\gamma} \right],$$
  

$$k \ge p + 1.$$
(4)

#### 3. Dimensionless formulation and total response

After Eq. (4), competition between recombination with holes on RC and retrapping on levels k > p is naturally rationalized by the  $\alpha_k = \beta_k / \gamma$  ratios. We furthermore define trap occupancies  $\varphi_k$  as the fraction of occupied traps  $n_k / N_k$ , and introduce the proportion  $\xi_k$  of traps k with respect to the total density of traps:  $\xi_k = \frac{N_k}{\sum_{j=1}^M N_j}$ .

The total TSL response of the *p*th peak is equal to the total number of recombination taking place throughout the peak readout. If every recombination is radiative, this response is equal to  $h^{(p)} - h^{(p+1)}$ , the variation of the hole concentration on RC between initial and final states. We then define the dimensionless total response  $R_p$  of the *p*th peak by

$$R_p = \frac{h^{(p)} - h^{(p+1)}}{N_p}.$$
(5)

The normalization is such that  $0 \le R_p \le 1$ . The case  $R_p = 1$  is achieved when all traps  $k \ge p$  are initially saturated.

From (1), (4) and (5), one obtains the formal equation of  $R_p$  for initial occupancy rates  $\varphi_k^{(p)}$ , trap weights  $\xi_k$  and cross-section ratios  $\alpha_k$  (k = p, ..., M):

$$R_{p} = \varphi_{p}^{(p)} - \frac{1}{\xi_{p}} \sum_{k=p+1}^{M} \xi_{k} (1 - \varphi_{k}^{(p)}) \\ \times \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\xi_{p} R_{p}}{\sum_{k=p}^{M} \xi_{k} \varphi_{k}^{(p)}} \right)^{\alpha_{k}} \right].$$
(6)

This leads to  $R_p = \varphi_p^{(p)}$ , that is  $h^{(p)} - h^{(p+1)} = n_p^{(p)}$ , in the absence of traps deeper than the *p*th one ( $\xi_k = 0$  for k > p), or if deep traps are initially saturated ( $\varphi_k^{(p)} = 1$  for k > p). Then, carriers released from the *p*th trap cannot be retrapped (except on the *p*th trap itself from which they are rapidly re-emitted). Finally, they all recombine and take part in the total response.

#### 4. Case of a single trapping cross-section

When traps have a same trapping cross-section, i.e.  $\alpha_k = \alpha$  for k = 1, ..., M, Eq. (4) shows that  $(\varphi_k^{(p+1)} - \varphi_k^{(p)})/(1 - \varphi_k^{(p)})$  does no depend on k.  $\varphi_k^{(p+1)}$  is therefore independent of k if  $\varphi_k^{(p)}$  is the same for any k. This is actually true regardless of initial and final moments, even between  $\varphi_k^{(1)}$  and trap occupancy before irradiation: if traps are all initially empty, they will fill up parallel to one another under irradiation. Thus, the  $\varphi_k^{(1)}$  and the subsequent  $\varphi_k^{(p)}$  for p > 1 will be all independent of k and



Fig. 2. Dimensionless integrated response of peak 2 as a function of initial occupancy of traps 2 and 3 for a three trap system with  $\xi_1 = 20\%$ ,  $\xi_2 = 30\%$  and  $\xi_3 = 50\%$ . The three traps have the same trapping cross-section ( $\alpha$  values are indicated on the plots).



Fig. 3. Same as Fig. 2 for  $\xi_1 = 69\%$ ,  $\xi_2 = 30\%$  and  $\xi_3 = 1\%$ . Note the difference due to the concentration of the deepest (third) trap at high  $\alpha$  and high initial occupancy rate.

Eq. (6) will reduce to

$$R_{p} = \varphi^{(p)} - \frac{\xi_{D}^{(p)}}{\xi_{p}} (1 - \varphi^{(p)}) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\xi_{p} R_{p}}{\varphi^{(p)} (\xi_{p} + \xi_{D}^{(p)})} \right)^{\alpha} \right].$$
(7)

Now,  $\varphi^{(p)}$  is the trap occupancy of traps  $k \ge p$  before the *p*th peak readout and  $\xi_D^{(p)}$  is the fraction of traps deeper than the *p*th one, that is  $\xi_D^{(p)} = \sum_{k=p+1}^M \xi_k$ . Note that  $\xi_D^{(0)} = 1$  and  $\xi_D^{(M)} = 0$ . Figs. 2 and 3 show the  $R_2$  plots obtained after Eq. (7) as a

Figs. 2 and 3 show the  $R_2$  plots obtained after Eq. (7) as a function of the initial occupancy  $\varphi^{(2)}$ . These examples consider a three trap system (M=3) with  $\xi_1=20\%$ ,  $\xi_2=30\%$ ,  $\xi_3=50\%$ 

(Fig. 2) and  $\xi_1 = 69\%$ ,  $\xi_2 = 30\%$ ,  $\xi_3 = 1\%$  (Fig. 3). They well illustrate the effect of the deep trap density ( $N_3$  here) on the total response.

# 5. Useful approximations

Explicit approximations of Eq. (6) can be derived for convenience. Let us first examine the strong retrapping hypothesis, when most carriers released from the *p*th trap are captured on levels (p + 1) to *M* instead of recombining. Then,  $(h^{(p)} - h^{(p+1)})/h^{(p)} \ll 1$ , that is  $\xi_p R_p \ll \sum_{k=p}^{M} \xi_k \varphi_k^{(p)}$ , and a first order expansion of (6) readily gives

$$R_{p} = \frac{\varphi_{p}^{(p)}}{1 + \frac{\sum_{k=p+1}^{M} \alpha_{k} \xi_{k} (1 - \varphi_{k}^{(p)})}{\sum_{k=p}^{M} \xi_{k} \varphi_{k}^{(p)}}}.$$
(8)

In case of weak retrapping, carriers released from the *p*th trap mostly recombine with holes and  $1 - R_p / \varphi_p^{(p)} \ll 1$ . If one further assumes that negligible retrapping is due to the predominance of the recombination cross-section over every trapping one rather than to saturation of traps k > p, one also has  $\alpha_k \ll 1$  for  $k = p + 1, \ldots, M$ . Then, the approximated  $R_p$  obtained by first order expansions of Eq. (6) is found to be the same as Eq. (8). Thus, Eq. (8) seems to be an appropriate approximation in either limit situation.

If a single trapping cross-section is assumed  $(\alpha_k = \alpha)$ , Eq. (8) can be written as

$$R_{p} = \frac{\varphi^{(p)}}{1 + \alpha \frac{\xi_{D}^{(p)}}{\xi_{D}^{(p-1)}} \times \frac{1 - \varphi^{(p)}}{\varphi^{(p)}}}.$$
(9)

At weak trap occupancy, the second term in the denominator of Eq. (9) is much greater than unity and  $R_p$  obeys

$$R_{p} = \frac{\xi_{D}^{(p-1)}}{\alpha \xi_{D}^{(p)}} \varphi^{(p)^{2}}.$$
(10)

The response is then quadratic with respect to initial occupancy (see examples of Figs. 2 and 3). As  $\varphi^{(p)}$  increases, the denominator of Eq. (9) tends to unity and the response becomes linear, independent of  $\alpha$ :  $R_p \sim \varphi^{(p)}$ . Such quadratic and linear TSL responses have already been predicted (Sunta et al., 1994; Kristianpoller et al., 1974; Mady et al., 2006). They are formally demonstrated here, and quantified as a function of the physical parameters of the standard model.

Eq. (9) becomes exact, i.e. rigorously equivalent to Eq. (7), when  $\alpha = 1$ . For examples of Figs. 2 and 3, Eq. (9) slightly overestimates  $R_p$  for  $\alpha < 1$  and yields an underestimated value for  $\alpha > 1$ . The relative error is only about a few percent over a wide range of initial occupancy, but it forms a peak around the quadratic-to-linear transition. The peak maximum is at 5–10% for  $\alpha < 1$ , so the approximation is always reliable in this case. This error is much greater for  $\alpha \ge 1$ , when the transition appears as a 'vertical' increase (e.g. when  $\varphi^{(2)}$  is in the range 0.5–1 in Fig. 2 or 0.01–0.1 in Fig. 3). Then, the term in square brackets of Eq. (7) tends to unity and a more adequate approximation is

$$R_p = \left(1 + \frac{\xi_D^{(p)}}{\xi_p}\right)\varphi^{(p)} - \frac{\xi_D^{(p)}}{\xi_p}.$$
(11)

This approximation also corresponds to a linear increase of  $R_p$ , independent of  $\alpha$ . It tends towards  $R_p \sim \varphi^{(p)}$  as  $\varphi^{(p)}$  approaches unity. A detailed examination of Eq. (7) indicates that Eq. (11) is valid when  $\varphi^{(p)} > \varphi_c$ . The critical value  $\varphi_c$  is  $\xi_D^{(p)} / \xi_D^{(p-1)}$ ; it gives the location of the vertical transition:  $\varphi_c = 0.625$  in Fig. 2 and  $\varphi_c = 3.2 \times 10^{-2}$  in Fig. 3. At  $\varphi \ll \varphi_c$ , the quadratic regime is accurately described by Eqs. (9) or (10), as for  $\alpha < 1$ .

In Eq. (8), for traps with different trapping cross-sections and initial occupancies, it is much more difficult to highlight linear and quadratic regimes of  $R_p$  according to  $\varphi_p^{(p)}$ . However, taking  $\alpha_k \ge 1$  for k = p + 1, ..., M in Eq. (6) still yields a linear relation at high occupancies:

$$R_{p} = \varphi_{p}^{(p)} + \frac{1}{\xi_{p}} \sum_{k=p+1}^{M} \xi_{k} \varphi_{k}^{(p)} - \frac{\xi_{D}^{(p)}}{\xi_{p}}$$
  
if  $\sum_{k=p}^{M} \xi_{k} \varphi_{k}^{(p)} > \xi_{D}^{(p)}.$  (12)

#### 6. Iterative calculation of successive peak responses

A simple iterative scheme can be proposed to predict the total response of the successive glow peaks. First, the total response  $R_p$  of a current peak p is given by Eq. (6). Second, Eq. (4) allows the calculation of initial trap occupancies  $\varphi_k^{(p+1)}$  at the (p + 1)th step as a function of initial occupancies at the pth step and of the pth peak response. For  $p + 1 \le k \le M$ :

$$\varphi_k^{(p+1)} = \varphi_k^{(p)} + (1 - \varphi_k^{(p)}) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\xi_p R_p}{\sum_{m=p}^M \xi_m \varphi_m^{(p)}} \right)^{\alpha_k} \right].$$
(13)

If initial occupancies are known at the *p*th step,  $R_p$  can be calculated either numerically by (6) or analytically with the approximated form (8) if applicable. Eq. (13) then provides new occupancies at the (p + 1)th step, thus enabling the calculation of  $R_{p+1}, \ldots$ . The problem now lies in finding the first trap filling state  $\varphi_k^{(1)}$  left by irradiation in the dosimeter. This state depends on the material, on the absorbed dose and on the dose-rate. Its general calculation is worth peculiar publication and is far beyond the scope of this work. The following section just presents a particular example where radiation-induced occupancies and the related responses can be calculated formally as a function of the absorbed dose.

# 7. Application example

The case  $\alpha_k = \alpha = 1$ , corresponding to a single cross-section equal to the recombination one, ensures a full formal treatment.

Then, trap occupancies are independent of the trap level k at any step p and Eqs. (9) and (13) lead to

$$\varphi^{(p+1)} = \frac{\xi_D^{(p-1)}\varphi^{(p)}}{\xi_p \varphi^{(p)} + \xi_D^{(p-1)}}.$$
(14)

For the sake of example, the assumption of low doses is made here: the dimensionless dose coefficient D, defined as the ratio of the total density of electron-hole pairs excited by irradiation to the total concentration of traps (sum of the  $N_k$  for k = 1, ..., M), is such that  $D \ll 1$ . Then, initial trap filling is approximately  $\varphi^{(1)} = D$  regardless of the dose-rate and the following equations can be derived from Eqs. (14) and (9):

$$\varphi^{(p)} = \frac{D}{D + \xi_D^{(p-1)}(1-D)},\tag{15}$$

$$R_p = \frac{D^2}{(D + \xi_D^{(p-1)})(D + \xi_D^{(p)})}.$$
(16)

The TSL response of the *p*th peak depends on the fractions of traps deeper than the (p-1)th and *p*th ones. If these fractions were very small, such as  $\xi_D^{(p-1)}$ ,  $\xi_D^{(p)} \ll D \ll 1$ ,  $R_p$  would tend to unity because of trap saturation. However,  $\xi_D^{(p-1)}$  and  $\xi_D^{(p)}$  are likely to be much greater than *D* if  $D \ll 1$ , so  $R_p$  is expected to be proportional to  $D^2$ . This quadratic dose response holds for all peaks *p*, except for p = M since  $\xi_D^{(M)} = 0$ . The response of this last peak varies linearly with the dose because of the absence of deeper traps.

## 8. Conclusion

Dimensionless expressions of the total TSL response have been derived in the context of a simple model accounting for essential physics in a set of interactive traps. The obtained equations clearly demonstrate that the  $\alpha_k = \beta_k/\gamma$  ratios are the only relevant coefficients that determine the effect of trapping and recombination cross-sections on each peak response. This fact, which has already been observed from simulations (Mady et al., 2006), is here formally demonstrated.

Starting from a given dosimeter model-defined by its crosssection ratios  $\alpha_k = \beta_k / \gamma$  and trap weights  $\xi_k$ —and from a set of initial trap occupancies, the iterative procedure of Section 6 gives the response of successive peaks associated with traps of increasing depths. Carrier transfer, i.e. enhancement of deep trap occupancies due to retrapping of carriers released during the readout of a shallow level, is naturally taken into account. The main assumption of the treatment is the absence of detrapping from traps deeper than the active one in the temperature range of the current peak. Therefore, what we refer to as successive peaks must be separate peaks. If a group of several neighbouring traps yields overlapping peaks, the formalism will provide the total response of the peak group if all associated traps have the same  $\beta$ . Then, subscripts p or k refer to the whole group of traps rather than to a single level. Apart from the particular case  $\alpha = 1$  where explicit equations and formal solutions exist, the proposed procedure can be implemented in

a computer program to perform very efficient calculations of the dose and dose-rate response of any peak of a series. This requires the calculation of initial trap occupancies as a function of dose and dose-rate. We currently consider this issue with an adequate dimensionless formalism which is to be presented in a forthcoming publication.

# References

- Berkane-Krachai, A., Iacconi, P., Bindi, R., Vinceller, S., 2002. Analysis with a multilayer model of heating rate effect on thermally stimulated luminescence, conductivity and exoelectronic emission of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Phys. D Appl. Phys. 35, 1895–1902.
- Bull, R.K., McKeever, S.W.S., Chen, R., Mathur, V.K., Rhodes, J.F., Brown, M.D., 1986. Thermoluminescence kinetics for multipeak glow curves

produced by the release of electrons and holes. J. Phys. D Appl. Phys. 19, 1321-1334.

- Chen, R., McKeever, S.W.S., Durrani, S.A., 1981. Solution of the kinetic equations governing trap filling. Consequences concerning dose dependence and dose-rate effects. Phys. Rev. B 24 (9), 4931–4944.
- Kristianpoller, N., Chen, R., Israeli, M., 1974. Dose dependence of thermoluminescence peaks. J. Phys. D Appl. Phys. 7, 1063–1072.
- Lewandowski, A.C., McKeever, S.W.S., 1991. Generalized description of thermally stimulated processes without the quasiequilibrium approximation. Phys. Rev. B 43 (10), 8163–8178.
- Mady, F., Bindi, R., Iacconi, P., Wrobel, F., 2006. Influence of absorbed dose and deep traps on thermoluminescence response: a numerical simulation. Radiat. Prot. Dosim. 119 (1–4), 37–40.
- Sunta, C.M., Yoshimura, E.M., Okuno, E., 1994. Supralinearity and sensitization of thermoluminescence. Part I: A theoretical treatment based on an interactive trap system. J. Phys. D Appl. Phys. 27, 852–886.

# Systematic investigation of composition effects on the radiation-induced attenuation mechanisms of aluminosilicate, Yb-doped silicate, Yb- and Yb,Ce-doped aluminosilicate fiber preforms

# FRANCK MADY,<sup>\*</sup> ANGELA GUTTILLA, MOURAD BENABDESSELAM, AND WILFRIED BLANC

Université Côte d'Azur, CNRS, Institute of Physics of Nice (INPHYNI), UMR 7010, Nice, France \*franck.mady@univ-cotedazur.fr

**Abstract:** We present an original experimental approach to the investigation of radiation-induced attenuation (RIA) mechanisms in optical fiber preforms. This protocol combines thermally stimulated luminescence (TSL) measurements with the characterization of RIA annealing during TSL readouts. It is systematically applied to compositions of increasing complexity to resolve the specific role played by each dopant. Silicate, aluminosilicate, Yb-doped silicate, Yb-doped and Yb,Ce-codoped aluminosilicate preform samples are examined. Annealing processes are described in detail as a function of temperature throughout TSL readouts. The protocol reveals the temperature ranges at which trapped-carrier states forming intrinsic or dopant-related color centers are released, thus enabling the assessment of their activation energies. Metastable Ce<sup>2+</sup> ions are proved to be formed by electron trapping under irradiation. Along with the formation of Ce<sup>3++</sup>, they play a crucial role in the RIA mitigation.

© 2019 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement

# 1. Introduction

The optical fiber technology has permitted to design high-power fiber laser sources [1,2] and offered novel metrological opportunities for the distributed sensing of temperature, pressure, strain or radiation doses [3]. Both application fields have however to deal with the formation of silica- or dopant-related color centers (CCs) which cause excess optical losses from the ultraviolet-visible (UV-VIS) down to the near-infrared (NIR) optical ranges. In fiber amplifiers and lasers, this detrimental effect is induced by pump photons through the decisive help of most rare-earth ions, notably ytterbium (Yb). It is referred to as photodarkening or PD (see e.g. [2] for a recent review). Fiber-based sensors rather use passive fibers, but they are often intended for the remote monitoring of harsh radiative environments (Ref. [3] gives a topical example). Then, the CC formation is due to ionizing radiations and it results into the so-called radiation-induced attenuation or RIA (see [4,5] for reviews of radiation effects). Space-based applications, where active fibers (in fiber optic gyroscopes or power laser sources) are simultaneously submitted to pumping and radiations, combine the PD and RIA issues and raise the question of their interaction. An interplay has been demonstrated and PD-related CCs were shown to be the same as part of those involved in RIA [6,7]. An expression of these shared origins lies in the fact that both degradation types are efficiently mitigated by cerium (Ce) co-doping [2,8-12]. This empirical recipe has enabled the fabrication of commercially-available radiation- and PD-resistant fibers, but it did not put an end to the quest for the elucidation of PD and RIA mechanisms. Radiation-induced defects have been extensively studied by the means of optical absorption (OA), luminescence, electron spin resonance (ESR) techniques and their combination (see [5,13–14] for reviews). Almost all intrinsic and dopant-related CCs that have been identified so far in

 #359440
 https://doi.org/10.1364/OME.9.002466

 Journal © 2019
 Received 1 Feb 2019; revised 4 Apr 2019; accepted 5 Apr 2019; published 6 May 2019

silica-based glasses have OA bands in the VIS and UV ranges (only one phosphorus-related color center, the P1 center, has a peak absorption at 1570 nm) [4,5,13]. For most of them, structural models have been debated, generation processes have been proposed in terms of photoionization or carrier trapping, and thermal stability has been assessed by isochronal annealing experiments [13–15]. Based on this rich and key knowledge, a much-refined understanding of the RIA or PD mechanisms is now expected which should reveal on which defect free carriers trap preferably, how trapping centers compete, how they transform over time or temperature, how they anneal... More quantitative information is also needed for future simulations, notably on thermal-release activation energies. Such data are important to anticipate the impact of temperature or time on the optical degradation. They also determine the dependence of photobleaching cross-sections on photon energy [16]. Optical (PD loss or RIA monitoring, fluorescence) and ESR measurements are of course of crucial interest to follow the CCs evolution with temperature, dose, pumping or annealing time. Their ability to provide an overview of the mechanisms is though limited, even if correlations between pairs of radiation-induced centers could be highlighted [12,17]. In addition, no information on activation energies can be expected from such measurements. Efforts made at modeling PD and RIA thus relied on kinetic equations including phenomenological parameters, not on an in-depth description of key physical processes [18,19].

The only luminescence technique that is known to provide thermal activation energies is the thermally-stimulated luminescence (TSL) [20], which was rarely applied to the study of PD or RIA [6,21]. The TSL technique nevertheless offers the great advantage of probing the thermal annealing of radiation-induced defects. It a priori provides an obvious solution to investigate recovery mechanisms and, by reverse reasoning, those of RIA or PD build-up. This opportunity has not been much exploited so far because a key challenge remains: trapping levels characterized by TSL have still to be associated with the CCs contributing to radiation-induced optical losses.

This work precisely aims at making a proper link between TSL and optical characterizations, to advance the understanding of the CC formation and annealing processes. We specifically focus on the question of RIA which involves a larger set of trapped states than PD [6]. Even if PD is not directly addressed, its mechanisms could be envisaged from those of RIA after making proper adjustments (particularly as regards intra-gap ionization processes). The objective of this article is in fact twofold.

First, we introduce an original experimental approach, based on the coupling of TSL characterizations (TSL curves and spectra) with the monitoring of the RIA annealing in the same heating conditions as in TSL readouts. On one hand, the TSL technique is used to probe the trapping levels at which radiation-induced states are formed, and to reveal species that are reformed by recombination during thermal annealing. On the other hand, the progressive annealing of the RIA is followed along the same heating profile as in the TSL readout. This allows us to build a 'bleaching map' which gives the annealing rate at any wavelength of the RIA spectrum and at any temperature of the TSL process. Since RIA spectra can be decomposed in various OA bands attributed to well-known CCs in silica, a straightforward connection is made between CCs and the trapping levels characterized by TSL. A decisive step is thus made towards the determination of the CC activation energies.

Second, we demonstrate the benefit of this approach by examining the results it provides on various fiber preform samples, the chemical composition of which is progressively complicated. Undoped silica, aluminosilicate, Yb-doped silicate, Yb-doped and Yb,Ce-codoped aluminosilicate preforms are investigated. This allowed us to gain insight into mechanisms in a systematic way, highlighting the specific role played by each newly added dopant. The way the Ce codoping hardens the glass against RIA is notably discussed, with novel conclusions compared with usual interpretations [8–12].

# 2. Materials and methods

**Research Article** 

Since this study aims at investigating the RIA mechanisms in terms of formation and annealing of CCs, it focuses on the characterization of the RIA that develops in the VIS and near UV ranges. In these spectral regions, where the attenuation of the pristine fiber and the RIA levels are both high, RIA is much easily characterized on short distances. Rather than fibers, we thus considered thin slices of fiber preforms as samples. OA bands of CCs formed in bulk glasses, as preforms, are not different from those observed in fibers [4]. Therefore, mechanisms investigated in preform samples are representative of those at play in fibers, at least qualitatively.

### 2.1. Samples

Samples consisted of 0.5-1.5 mm-thick disks cut out from silica-based fiber preforms fabricated by the standard Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) and solution doping techniques in our institute. The MCVD process used Heraeus F300 high-purity silica tubes as substrate. Preform slices were about 1 cm and 1 mm in external and core diameters, respectively. They were polished on both faces to allow OA measurements. The sample names, compositions and in-core dopant concentrations are summarized in Table 1. Each single sample (the same glass disk) was used for both optical (RIA) and TSL measurements. The silicate sample S was made by the MCVD technique following the same process as the others, but depositing undoped silica in the substrate tube. To highlight the role of each dopant along the progressive complexification of the glass composition, the concentration of common dopants would have been kept constant when passing from one dopant (AS and S:Yb) to two (AS:Yb) or three (AS:Yb,Ce) co-dopants. This systematic variation is however hard to achieve by solution doping. We thus selected a sample series where the concentration of at least one dopant was maintained constant. When the concentration of a common dopant changes when passing from one sample to another, it varies at worst by a 2.6 factor. We report on these selected samples for simplicity, but presented results are well representative of those we obtained for other elemental concentrations.

		,				
Name	Туре	e (mm)	Al	Yb	Ce	
S	Undoped silica	0.93				
AS	Aluminosilicate	1.02	0.5			
S:Yb	Yb-doped silicate	1.34		1.2		
AS:Yb	Yb-doped aluminosilicate	1.23	0.6	3		
AS:Yb,Ce	Yb- and Ce-doped aluminosilicate	0.75	1.3	1.5	1.0	

Table 1. Names, compositions, thickness *e* and dopant concentrations of the preform samples used in this work (dopant contents in wt%, determined from Energy-Dispersive X-ray spectrometry measurements)

# 2.2. Principle and benefits of the TSL technique

TSL measurements are conducted by heating irradiated samples at a constant heating rate to anneal radiation-induced trapped states progressively. The luminescence is then emitted upon radiative recombination of carriers released from traps with carriers of opposite polarity deeply trapped on thermally-stable levels (termed 'recombination centers' or RC). Carriers are progressively released from levels of increasing depths throughout the sample warming. Plotting the TSL intensity as a function of temperature gives a curve made of several peaks (one peak for each trapping level in principle) whose distribution along the temperature axis reflects that of trapping depths. Since trapping levels are closely distributed in disordered materials, TSL curves from glasses often consist of poorly-resolved broad peaks. It is natural to investigate the RIA by TSL,

**Research Article** 

since CCs specifically correspond to trapped carriers. Those formed in shallow trapped-states are the most critical for the thermal stability of PD or RIA. They are annealed by carrier detrapping and contribute to TSL peaks. Those formed in very deep states remain thermally stable during the TSL readout and serve as RC. They are only annealed thanks to recombination events, which reform their precursor in excited state and produces the subsequent TSL emission. Contrary to fluorescence techniques, which reveal CCs created by irradiation, the TSL spectrum contains characteristic emissions of those centers deleted by irradiation and reformed by annealing. This is a major asset to examine mechanisms.

#### 2.3. Irradiations and TSL measurements

Preform samples were irradiated at room temperature (RT) in the beam of an INEL XRG3D copper-anode x-ray tube operated at 30 kV. The dose rate was 670 Gy(SiO<sub>2</sub>) min<sup>-1</sup>, as determined by a PTW 23342 ionization chamber, the related UnidosE electrometer and proper recalibration (to pass from the dose in air given by the electrometer to that in silica). This value allowed us to irradiate samples at a typical dose of 10 kGy(SiO<sub>2</sub>) in 15 minutes.

TSL measurements were done with a laboratory-made TSL reader where the sample is placed on a copper plate that can be resistively heated from RT (~19 °C) to 600 °C. A PID regulation is used to achieve linear temperature profiles with constant heating rates q in the 0.1-5 °C s<sup>-1</sup> range. Presented experiments were made at q = 1 °C s<sup>-1</sup>. TSL was acquired by a water-cooled photo-multiplier tube (PMT) Philips XP-262B to obtain UV-VIS spectrally-integrated glow curves (in the range 290-620 nm, approximately) or by a Princeton Instruments Fergie spectrometer to resolve TSL spectra in the 200-1200 nm range. Both detection types complement each other. The PMT is very efficient to detect TSL in the VIS range but is quite blind with respect to NIR emissions that are much more efficiently revealed by the spectrometer. At high temperatures, TSL is corrected from the intense NIR black body radiation which is strongly detected, even by the PMT. This correction consists in subtracting the TSL response of un-irradiated samples from that of irradiated ones. The result is not accurate at high temperature, where both the raw and background curves are very intense due to the thermal emission, but where the difference between these curves is a priori small. In TSL curves and spectra reported below, the temperature scale is therefore restricted to 450 or 500 °C, even if heating was well continued up to 600 °C. The TSL from entire samples, including core and cladding, was detected. However, cladding is made of the F300 substrate tube and we checked beforehand that this high-purity silica does not produce any detectable TSL at similar dose levels as those given to the samples. Hence the measured TSL is that of the preform core. We also checked that TSL features, including TSL curves and spectra of all samples, exhibit qualitatively the same components for doses ranging from 77  $Gy(SiO_2)$  up to 1 MGy(SiO\_2). This suggests that the trap structures and recombination mechanisms we report in the following sections do not significantly depend on the dose.

Part of the radiation-induced defects can be unstable at RT in silica (notably in Yb-free samples). To characterize the widest defect range, we best reduced isothermal annealing effects by limiting the irradiation time (15 minutes) and by performing TSL or RIA measurements immediately after irradiation. In view of the necessary sample handling from irradiator to other setups, the 'fading time' between irradiations and readouts was always fixed to 90 seconds. Short irradiation times and immediate characterization are noticeable advantages offered by X rays as compared to remote gamma irradiations. The fading effect is illustrated for the S sample.

#### 2.4. RIA measurements and the thermal annealing protocol

A Perkin-Elmer Lambda 1050 UV-VIS-NIR spectrophotometer was used to measure the coreoptical absorption above 200 nm. Adequately perforated plates were used in the sample beamline as sample holder, but also in the reference beamline, to probe the doped core only. The pure silica S sample has no guiding core; then perforated plates were used to evaluate OA in the central

region made of MCVD-deposited silica. The RIA was calculated from the absorbances  $A_{before}$  and  $A_{after}$  measured before and after irradiation, respectively, according to RIA (dB m<sup>-1</sup>) = 10×( $A_{after} - A_{before}$ )/e, where e is the sample thickness (in meters). Under soft X rays, radiation-induced changes in the refractive index of silica-based glasses are very small [11]. Their impact on the reflection coefficient at the sample entrance is therefore negligible. The loss observed in the sample transmission is then largely dominated by radiation-induced absorption in the sample bulk. Consequently, the RIA estimated from the relationship above merely reflect the generation of CCs, as usually assumed (see e.g. [4–6,11]).

To make the sought connection between TSL mechanisms and RIA, thermal annealing was investigated in the TSL conditions according to the following procedure: the OA of pristine samples was measured before irradiation. After exposure to X rays at RT, the OA was again recorded, thus giving the RIA, and the sample was heated up to  $T_{stop} = 50$  °C on the TSL reader, at the same heating rate as in TSL readouts (q = 1 °C s<sup>-1</sup>). The new core OA was measured after cooling at RT. Then, the sample was heated from RT to  $T_{stop} = 100$  °C and the new core OA was measured, etc... This step was repeated to monitor the core OA at RT after  $T_{stop} = 150$ , 200, 250... up to 550 °C. In this way, the partial RIA recovery within 50 °C intervals could be followed correlatively to TSL peaks and emissions. From these measurements, we built thermal 'bleaching maps' by differentiating RIA spectra with respect to  $T_{stop}$ . At any wavelength, the absolute RIA variation around  $T_{stop}$  values were normalized to the total RIA to obtain the relative bleaching in each 50 °C interval in % of the RIA at the considered wavelength. Casted into the form of a color contour plot (the Origin software was used), these data are interpolated to provide an overview of the RIA annealing rate as a function of both wavelength and temperature throughout the TSL readout.

# 3. The preliminary case of undoped silica (sample S)

The RIA of the S sample is shown in Fig. 1 together with a Gaussian decomposition attempt. Gaussian components can be assigned to the so-called SiE' and Non-Bridging Oxygen Hole Centers (NBOHCs) [13–15]. Centers at 5.75-5.83 eV and full width at half maximum (FWHM) of 0.62-1.05 eV have been indeed widely admitted for the OA band of SiE' centers [13,22–24]. The NBOHC band at 4.8 eV (FWHM = 1.05 eV) has similar characteristics as usually reported ones (center at 4.75-4.9 eV and width of 1.05 eV [13,22-24]). We also attributed the 6.82 eV band (FWHM = 1.29 eV) to NBOHCs, following the proposal by Hosono *et al.* that NBOHCs also absorb at 6.8 eV (FWHM = 1.76 eV) [25]. SiE' centers correspond to threefold oxygen coordinated silicon atoms having an unpaired electron ( $\equiv$ Si $\bullet$ ). Almost all variants of SiE' centers have been described as holes trapped at neutral oxygen vacancies [14,15]. NBOHCs correspond to oxygen dangling bonds ( $\equiv$ Si–O•) that mainly result from the radiolysis of O-H bonds [14]. These centers feature a hole localized on the half-filled orbital of the non-bridging oxygen [26]. A SiE'-NBOHC pair generation mechanism has also been proposed based on the radiolysis of a strained ≡Si–O–Si≡ bridge giving ≡Si–O• + •Si≡ [28,29]. The RIA level is 'small' compared to the one of doped samples. It reaches about  $100 \text{ dB m}^{-1}$  in the UV region. Consistently, the TSL measured from this sample, displayed in Fig. 2, is of low intensity.

The TSL curve measured with the PMT (Fig. 2(a)) passes a maximum around 80 °C. The fact that it starts from a non-zero level reveals that a phosphorescence does exist at RT. Some carriers are already released during and after irradiation and recombine radiatively before the TSL readout. This isothermal annealing (at RT) can be confirmed by measuring the TSL after longer irradiation or fading time. Figure 2(a) shows for instance the contour plot of the TSL obtained after a 1-hour irradiation. The TSL spectrum is basically the same as the one measured after the 15-min exposure (not shown), but the TSL emission now passes its maximum around 125 °C. Carriers in shallow traps had then more time to detrap during irradiation: they were released and the distribution of occupied levels submitted to the TSL readout shifted towards deeper states.



**Fig. 1.** RIA spectrum of the S sample after  $10 \text{ kGy}(\text{SiO}_2)$  and a Gaussian decomposition attempt (peak positions and widths are indicated, with assignment).



**Fig. 2.** (a): TSL curve after a  $10 \text{ kGy}(\text{SiO}_2)$  dose given in 15 min (right vertical axis) and TSL contour plot after a 1-h irradiation (see the grayscale and the emission wavelength in the left vertical axis), (b) detail of the TSL spectrum, integrated from 20 to 220 °C, and its Gaussian decomposition.

The emission peak of the contour plot is therefore shifted towards high temperatures. In fact, the demarcation energy, that roughly separates empty from occupied trapping levels at a given temperature, shifts continuously towards greater depths with time.

The detailed TSL spectrum of the S sample (Fig. 2(b)) indicates that TSL is mainly emitted around 2.7 eV. This emission is characteristic of Oxygen Deficient Centers (Si-ODCs) [13,29–31]. Si-ODCs also possess a photoluminescence (PL) band at 4.4 eV [13] that is not present in the TSL spectrum, as already noted in [30] (weakly present in [29]). Conversely, the satellite emission at 2.2 eV has never been noticed in PL spectra of silica-based glasses. It might be present but not separated from the dominant 2.7 eV band in Refs. [29–31] where a 0.8 eV FWHM was found for 2.7 eV band, a much larger value than in Fig. 2(b). This 2.2 eV TSL band might be also assigned to Si-ODCs since the energy model of this defect well involves a triplet-triplet transition around 2.2 eV [13]. Even if the presented spectrum is integrated between 20 and 220 °C, it remains noisy compared with the amplified PMT signal (TSL curve, Fig. 2(a)). This well illustrates the advantage of PMT for measuring weak visible emissions. Whatever, Si-ODCs are clearly reformed by recombination during the thermal annealing process accompanying the TSL readout.

Two structural models exist for Si-ODCs, one under the form of a neutral oxygen vacancy between two silicon atoms, [=Si:Si=], and the other as a twofold-coordinated silicon (=Si:)

[13,14]. Both can trap a hole to give a SiE' center [13]. Since SiE' centers are formed during irradiation as proved by the RIA spectrum, the reformation of Si-ODCs during TSL could be readily considered the result of the recombination of thermally-released electrons at such trapped-hole centers. This point of view was however questioned by Trukhin *et al.* who gave experimental evidence that Si-ODCs trap electrons [29,30]. The 2.7 eV emission was indeed found to take place upon hole detrapping in TSL and x-ray-induced radioluminescence (XRL). These authors proposed a mechanism where radiation-excited electrons trap at neutral oxygen vacancies (termed ODC(I) in [13,29]) that are then changed into modified ODC(II):e<sup>-</sup> centers, where ODC(II) is a twofold-coordinated silicon and e<sup>-</sup> denotes an electron. The recombination of holes at such centers was explained to produce a 'modified' Si-ODC luminescence where the 4.4 eV band is absent or of low intensity, as seen in Fig. 2(b). According to this recombination process, the TSL curve of Fig. 2 indicates that holes are continuously detrapped throughout the TSL readout, at least up to 400 °C.

To go further in the mechanism investigation, a proper correlation between TSL and RIA annealing is needed. Unfortunately, we could not characterize reliably the bleaching of sample S in TSL conditions, due to its very low RIA level.

# 4. Adding a single dopant: aluminosilicate (AS) and Yb-doped silicate (S:Yb)

### 4.1. The AS sample

The RIA of the AS sample is presented in Fig. 3. A Gaussian decomposition attempt is again proposed which includes similar SiE' and NBOHC components as those found for the S sample. Lower-energy bands are necessarily associated with Al-related defects like the Al-Oxygen Hole Center (AlOHC) and the AlE' center [22]. AlOHCs were argued to have OA bands at 2.3 and 3.2 eV, whereas the 4.1-eV band is assigned to AlE' centers [22]. The fitting procedure was initiated with identical centers and widths as in Fig. 1 for the Si-related centers, or in accordance with values of [22] for the AlOHC and AlE' centers. At the end of the optimization process, band positions and widths rather correspond to those of Fig. 1 for Si-related centers, and they still match those of [22] for Al-related centers. We nevertheless note that the OA band of SiE' centers is slightly red-shifted down to 5.5 eV (about 5% below its usual location around 5.8 eV). This shift could be due to an enhanced contribution of a SiE' center variant in this sample, namely SiE'- $\beta$  centers that have an OA band at 5.41 eV (FWHM = 0.62 eV) [23]. The consequence is that the width of the NBOHC band at 4.8 eV is reduced to 0.8 eV instead of 1.05 eV (see [13,22–24] and Fig. 1). Finally, an additional OA band is required around 2.7 eV.



**Fig. 3.** RIA spectrum of the AS sample after  $10 \text{ kGy}(\text{SiO}_2)$  and a Gaussian decomposition attempt (peak positions and widths are indicated, with probable assignment).

Research Article

# Optical Materials EXPRESS

AlOHC correspond to holes trapped at negatively-charged fourfold oxygen coordinated aluminum units  $[\equiv AI-O-Si\equiv]$  [15,32]. AlE' centers are formed by electrons trapped at neutral oxygen vacancies shared by two Al atoms  $[\equiv AI \ AI \equiv]$  (see [32]) or more probably at positively charged oxygen 'pseudo vacancies'  $[\equiv AI \ ^+Si \equiv]$  [14,15]. AlE' centers therefore correspond to  $[\equiv AI \ ^+Si \equiv]$  units. Adding Al (0.5%wt) to S markedly increases the RIA. Its maximum level now reaches ~4000 dB m<sup>-1</sup> around 4 eV (310 nm). Beyond Al-related OA bands, the presence of Al stimulated the formation of SiE' centers and NBOHCs whose bands have been increased from ~70 to 2500 dB m<sup>-1</sup> and from 30 to 150 dB m<sup>-1</sup>, respectively.

TSL features of the AS sample are presented in Fig. 4(a) and (b). The glow curve (Fig. 4 (b), solid line), measured with the PMT, is plotted in log scale to highlight a broad shoulder between 200 and 350 °C. The contour plot shows that TSL is made of the same visible emission throughout the temperature range, the peak intensity being reached at ~65 °C. The TSL spectrum of Fig. 4(a) is an average of the most intense spectra measured between 50 and 100  $^\circ$ C. The TSL spectrum of the S sample, taken from Fig. 2(b), is also displayed for comparison (relative intensities are not significant). The 470 nm (2.7 eV) emission band of the S sample is still present for the AS sample, even enhanced, again revealing the reformation of silica-related ODCs (Si-ODCs) during thermal annealing. The main additional band at 405 nm (3.05 eV), together with the sharp peak at 313 nm (3.96 eV) are due to the presence of Al. Since these various emission bands parallel each other along the TSL process, they all result from the recombination of the same type of carriers. If the Si-ODC emission (470 nm) is due to the recombination of thermally-released holes (see the S sample section), this must be the case of Al-related emissions. Consequently, Al-induced recombination centers must be trapped-electron centers. The only Al-centers unambiguously described as trapped electrons in Al-doped silica are AlE' centers (electrons trapped at Al-related oxygen vacancies). Thus, the main TSL band at 405 nm can be assigned to oxygen vacancies reformed upon recombination of holes at AlE' centers. This interpretation is tempting because the involvement of such Al-related oxygen deficient centers – hereafter termed Al-ODCs – in TSL parallels the intrinsic process where Si-ODCs are reformed. It is noteworthy that, even in Ge-doped silica, the TSL annealing mechanism involve the reformation of Ge-ODCs (revealed by their typical blue-violet emission [33,34]). Further support is provided by Putsovarov *et al.* who reported a 198-nm-excited PL band at 3 eV (FWHM  $\sim 1 \text{ eV}$ ) in amorphous alumina (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [35]. These authors attributed this PL band, which is very like our Al-related TSL band at 405 nm  $(3.05 \text{ eV}, \text{FWHM} \sim 0.95 \text{ eV})$ , to oxygen vacancies in *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The results of the thermal annealing protocol conducted on the AS sample are summarized in Fig. 4(c) and (d). Its straightforward illustration is given in Fig. 4(c): the RIA decreases progressively as the  $T_{\text{stop}}$  temperature is increased by steps of 50 °C. RIA is almost completely annealed at  $T_{\text{stop}} = 450 \text{ °C}$ . In fact, full bleaching is achieved when heating is continued to 600 °C and we observed that repeating a TSL readout on the bleached sample does not produce any further signal. Therefore, the trap levels probed by TSL are well related to CCs responsible for RIA and the temperature range of the TSL readout is sufficient to bleach all the significant radiation-induced OA bands. The bleaching map of Fig. 4(d) was built from data in Fig. 4(c) according to the procedure detailed in section 2.4. In this map, which can be directly correlated with TSL in the figure above, black lines mark the centers of the OA bands used in the Gaussian decomposition of Fig. 3. As a reading guideline, we can mention for instance that  $\sim$ 22% of the RIA at 350 nm is bleached between 50 and 100 °C. AlE' centers present an intense recovery peak at 50-100 °C followed by a significant tail between 150 and 350 °C. They in fact anneal in a way that parallels the TSL curve of Fig. 4(b), thus confirming that TSL is emitted upon recombination at AIE' centers (that then disappear). Whereas the recovery of AIE' centers goes with a partial annealing of AlOHCs around 75 °C (main TSL and recovery peaks), it rather accompanies the disappearance of SiE' centers around 275 °C. The annealing of AlOHCs is completed above 325 °C. Since AIE' centers are recombined by holes, it is clear that trapped holes are continuously



**Fig. 4.** (a) Mean TSL spectrum (between 50 and 100 °C) of the AS sample compared to that of obtained for the S sample, (b) TSL curve (right vertical scale) and TSL contour plot (grayscale) after irradiation at 10 kGy(SiO<sub>2</sub>), (c) RIA and its annealing at successive  $T_{stop}$  temperatures ( $T_{stop}$  values in plot labels), (d) Bleaching map built from (c), lines mark the centers of the RIA bands used in Fig. 3.

released along the recovery process. In the main peak (50-100 °C), holes can be released neither from SiE' centers nor from AlOHCs, since these centers are still present at the onset of their final recovery at ~225 and ~325 °C, respectively (they correspond to deeper trapped states). It is more likely that holes are released from shallow intrinsic levels, as in the case of the S sample, in the main TSL peak. They are rather detrapped from SiE' centers between 200 and 350 °C, giving rise to the TSL shoulder seen within this range, and from AlOHCs above 325 °C. Holes released from AlOHCs only contribute to the tail of TSL (close to the noise level) since the reservoir of AlE' centers has been already exhausted below 350 °C. It remains that the AlE' recovery peak in the 50-150 °C range is accompanied by a partial loss of AlOHCs. This could be due to some AlE'-AlOHC pair annealing process (their creation by pair was suggested [22]) or, alternatively, to the recombination of AlOHCs by electrons released from shallow intrinsic traps. The last hypothesis is preferred since it explains why SiE' centers also anneal between 50 and 100 °C (about 7-10% of the RIA at 5.8 eV is bleached within this range). This recovery is however limited because a SiE' generation process is expected to take place simultaneously. Indeed, holes released from shallow states, that mainly recombine at AIE' centers, may also increase the number of SiE' centers between 50 and 150 °C by re-trapping to form such deeper states. Supporting this idea, we emphasize that a low-temperature increase of the SiE' density, preceding complete recovery, was already demonstrated [22]. The same effect should exist for AlOHCs, but their greater relative recovery in the 50-100 °C range suggests that re-trapping at the corresponding precursors is less efficient.

#### 4.2. The S:Yb sample

The attenuation spectra of the S:Yb sample, before and after irradiation, are presented in Fig. 5. Also shown are the RIA spectrum and a possible Gaussian decomposition. The absorption pattern of  $Yb^{3+}$  ions can be seen between 1.2 and 1.5 eV (resonant absorption line at 1.27 eV, 976 nm). The attenuation of the pristine sample features a broad OA band peaking at 5.4 eV. Because this strong UV absorption was not present in the pristine S sample, it must be due to ytterbium. The most natural candidate is the charge transfer (CT) absorption of  $Yb^{3+}$  ions. Absorption in this CT band transfers an electron from a nearby oxygen ligand to an  $Yb^{3+}$  ion which is then reduced into a divalent ion  $Yb^{2+}$ . The CT absorption of  $Yb^{3+}$  ions has been characterized by Engholm et al. [36–38] or Rybaltovsky et al. [39] in aluminosilicate glasses, where it was associated with strong OA bands at 5.3 and 6.4 eV [37] or 5.1 and 6.5 eV [39]. In the absence of Al, the assumed CT band is narrowed around 5.4 eV. Adding ytterbium (1.2 wt%) to silica enhances its RIA dramatically (compare Fig. 5 to Fig. 1). Clear evidences were given for the formation of  $Yb^{2+}$  ions in Yb-doped silica under ionizing irradiation [6,11,40,42]. In this case however, free electron-hole pairs are generated across the bandgap and  $Yb^{2+}$  ions are no longer created by CT. They rather result from electron trapping at an  $Yb^{3+}$  ion that can be remote from the trapped hole. Such trapped-electron states are very stable since the ground level of divalent Yb ions is deeply located in the bandgap [41].  $Yb^{2+}$  ions were shown to have several OA bands above 3 eV (3.2, 3.7, 4.2, 5.33 and 6 eV in [36], 3.1, 3.7, 4.2 and 4.6 in [39] or 3.2, 3.7, 4.2, 4.6, 5.5 and 6.1 eV in [42]). In the Gaussian decomposition of Fig. 5, the main Yb2+-ion OA bands are found at 3.41, 3.82, 4.12, 4.45, and 5.27 eV if the positions and widths of the Si-related bands (NBOHCs and SiE' centers) remain close to those of Fig. 1. The fit of the RIA spectra in its visible part required introducing two additional bands at 2.2 and 2.8 eV. The latter might be associated with self-trapped holes, namely the STH2 and STH1 centers, which absorb light at 2.15 and 2.6 eV, respectively [15]. This assignment is however questionable since STH are not expected to be stable at RT (they were found to anneal below 200 K) [15]. Correlatively to the creation of  $Yb^{2+}$  ions, the number of trivalent ions must decrease, as their CT absorption band. This surely explains why the RIA is significantly lower within the range of the CT band, above the maximum of the NBOHC peak. The excess absorption brought by SiE' centers is partly compensated by the loss in CT absorption.



**Fig. 5.** Attenuation spectrum of the S:Yb sample before irradiation, after irradiation at10 kGy(SiO<sub>2</sub>), and the RIA spectrum. A possible Gaussian decomposition of the RIA is shown (peak positions and widths are indicated, with probable assignment).

TSL characteristics of the S:Yb sample are displayed in Fig. 6(a) and (b). Spectrally-resolved measurements only reveal a NIR emission presenting a sharp peak at 976 nm. The NIR TSL curve raises and then decays rather symmetrically around its maximum at 225 °C (Fig. 6(b)).

**Research Article** 

Undoubtedly, this emission is due to the de-excitation of  $Yb^{3+}$  ions between the  ${}^{2}F_{5/2}$  and  ${}^{2}F_{7/2}$ levels. Relative intensities of the 976-nm line and satellites bands at 920 and 1020 nm vary with temperature, reflecting changes in the occupation probability of the Stark sublevels (Fig. 6(a)). However, the inset of Fig. 6(a) shows that the emission pattern at 30 °C somewhat differs from the usual shape of the emission cross-section of  $Yb^{3+}$  ions in aluminosilicate glasses (see [43] for instance). It much more resembles the luminescence measured by Engholm et al. upon excitation in the CT band [36]. The latter is triggered by the relaxation of the CT under excitation, when some holes recombine with Yb<sup>2+</sup> to reform Yb<sup>3+</sup> ions. Therefore, the NIR TSL demonstrates the recombination of thermally-released holes with Yb<sup>2+</sup> ions. Some Yb<sup>2+</sup>-hole recombination events can be observed at RT already, due to shallow traps (the NIR TSL curve does not starts strictly from zero at 20°C in Fig. 6(b)), and this explains why this emission can be observed in fluorescence experiments [36]. Measuring TSL with the PMT results in a different TSL curve that rapidly reaches a maximum at  $\sim$ 72 °C before decaying slowly up to 300 °C. This proves that a VIS TSL does also exist, which is in fact too low before the NIR luminescence to be seen in spectra of Fig. 6(a) and (b). Using proper (very long) integration times enabled us to identify the 2.7 eV band (Si-ODC emission) as the dominating emission in this VIS TSL. The VIS glow curve is very comparable to the ones measured on the S and AS samples (Fig. 2(a) and 4(b)).



**Fig. 6.** (a) TSL spectra of the S:Yb sample at 30, 140 and 280 °C. Inset: comparison of the 30°C spectrum (in black) with the usual emission cross-section of Yb<sup>3+</sup> ions (in red) and the emission of the CT relaxation (in blue) reproduced from [36], (b) NIR TSL curve (right vertical scale), VIS TSL curve (acquired with PMT, renormalized), and TSL contour plot (grayscale) after a 10 kGy(SiO<sub>2</sub>) dose, (c) RIA and its annealing at successive  $T_{stop}$  temperatures (in plot labels), (d) Bleaching map built from (c), lines mark the centers of the bands used in Fig. 5.

Conducting the thermal annealing protocol on the S:Yb sample led to the results of Fig. 6(c) and (d). Figure 6(c) illustrates the progressive annealing of the RIA as the stopping temperature

 $T_{\text{stop}}$  is increased. It was used to build the bleaching map of Fig. 6(d), which correlates to TSL of Fig. 6(b). Above 225 nm, thermal annealing is found to take place between 125 and 350 °C and presents an intense recovery peak at 225 °C. The recovery of the OA bands attributed to Yb<sup>2+</sup> ions notably parallels the NIR TSL emission revealing the reformation of  $Yb^{3+}$ . This strongly support the assignment of the bands between 3 and 4.5 eV (280 and 425 nm) to Yb<sup>2+</sup> ions. This also shows that, below 600 °C, Yb<sup>3+</sup> ions are restored by the recombination of holes at Yb<sup>2+</sup> ions, and not by the thermal release of electrons from Yb<sup>2+</sup> ions. This finding is consistent with the deep location of the Yb<sup>2+</sup> ground level in the bandgap [41]. Recovery is more difficult to interpret below 300 nm (above 4.1 eV), a region where annealing of SiE' centers (at 5.8 eV), annealing of  $Yb^{2+}$  ions (at 4.45 and 5.27 eV according to OA bands used in Fig. 5) and restoration of the Yb<sup>3+</sup> CT (at 5.5 eV) overlap. Basically, a *positive* annealing can be obtained either when the disappearance of Yb<sup>3+</sup> ions exceeds the net creation of SiE' and Yb<sup>2+</sup> ions or, conversely, when the creation of Yb<sup>3+</sup> ions is less important than the net annealing of SiE' or Yb<sup>2+</sup> ions (in terms of OA). We proposed from the study of the AS sample that both holes and electrons are released from shallow intrinsic traps below ~150 °C. This here imply that, within this range: (i) Yb<sup>3+</sup> can re-trap electrons to form deeper trapped states ( $Yb^{2+}$  ions), (*ii*) new SiE' can be formed by hole trapping into more stable (deeper) states or (iii) SiE' can be removed due to recombination by free electrons. The positive values of the relative annealing observed below 250 nm and 150  $^{\circ}$ C, between 12 and 20%, indicate that the disappearance of the CT absorption by Yb<sup>3+</sup> ions outreaches the net OA production (creation minus destruction) by SiE' centers and Yb2+ ions. Holes released from shallow traps also recombine to reform Si-ODCs, thus producing the VIS TSL that peak at ~72 °C. A new regime appears above 125 °C, where the restoration of Yb<sup>3+</sup> begins to prevail (as seen from TSL). Since trapped-holes forming SiE' centers were argued to detrap between 200 and 350 °C in the AS sample, it is most probable that holes recombining with Yb<sup>2+</sup> ions around 225 °C are here again released from SiE' centers (supported by the simultaneous annealing of companion NBOHCs). Now, the positive – but smaller – annealing percentage below 240 nm (above 5.2 eV), conversely indicates that the disappearance of the SiE' and  $Yb^{2+}$  OA bands slightly dominates the restoration of the  $Yb^{3+}$  ion CT band. Since CT absorption is strong and hence difficult to balance, it is not surprising to observe a lower recovery percentage around 225°C than below 100 °C. The unknown OA bands at 2.2 and 2.8 eV anneal together with Yb<sup>2+</sup> ions, also due to hole recombination probably.

# 5. Cases of co-doping: Yb- and Yb,Ce-doped aluminosilicate glasses

# 5.1. The effect of Al and Yb co-doping

The RIA of the AS:Yb sample is plotted in Fig. 7(a) together with the attenuations measured before and after irradiation. The pristine attenuation presents a strong UV absorption above 4.5 eV with a main band centered at 5.3 eV, in good agreement with the CT bands of  $Yb^{3+}$  ions previously described in aluminosilicate glasses [37]. The RIA of the AS:Yb sample is rather small in the range of the CT band, notably above 4 eV, due to destruction of  $Yb^{3+}$  ions under irradiation. This loss in trivalent ions is also detectable in the NIR range, where a "hole" is dug in the tail of the RIA spectrum at the position of the resonant absorption by  $Yb^{3+}$  ions (Fig. 7(b)). The number of OA bands that possibly take part in the RIA is now too large (intrinsic, Yb- and Al-related bands) to give a Gaussian decomposition; this effort would be meaningless. Instead, we propose two valuable comparisons. Figure 7(a) first compares the RIA of the S:Yb and AS:Yb samples to illustrate the impact of aluminum. The S:Yb RIA has been renormalized in order to align the maxima of both spectra in the region of the Yb<sup>2+</sup> ion absorption. This correspond to a case where the amount of radiation-induced Yb<sup>2+</sup> ions is roughly the same. Then, the RIA of the AS:Yb is smaller than that of S:Yb above 4 eV. For a similar amount of Yb<sup>2+</sup> ions, the production of SiE' centers and NBOHCs is apparently smaller in the AS:Yb sample. The AS:Yb RIA is conversely greater between 2 and 3 eV, in the absorption range of AlOHC. Clearly, the density of SiE' and NBOHCs has decreased in the presence of Al in favor of AlOHCs which are other trapped-hole centers. In Fig. 7(c), the RIA of the AS:Yb sample is now compared to that of the AS sample to highlight the impact of ytterbium. To simulate a similar concentration of AlOHCs, the AS RIA has been renormalized to present the same level level as the AS:Yb spectrum at 2.3 eV. The most striking effect is the quenching of the strong OA band of AlE' centers, suggesting that the latter have been mostly replaced by  $Yb^{2+}$  ions (which are other trapped-electron centers).



**Fig. 7.** (a) Attenuation spectrum of the AS:Yb sample before and after irradiation and the corresponding RIA spectrum. The renormalized RIA spectrum of the S:Yb sample is shown for comparison. (b) Detail of the RIA in the 1-1.5 eV range showing the absorption loss at 976 nm. (c) Comparison between RIA of the AS:Yb and AS samples (the AS RIA is renormalized with respect to that of AS:Yb at 2.3 eV).

TSL characteristics of the AS:Yb sample are displayed in Fig. 8(a). Measuring the TSL with the spectrometer only revealed the intense NIR emission of Yb<sup>3+</sup> ions. Normalized TSL spectra recorded at 30, 140 and 280 °C are not shown here in addition to the contour plot of Fig. 8(a), because they are identical to those reported in Fig. 6(a) for the S:Yb sample.

The NIR TSL of Fig. 8(a) attest that Yb<sup>3+</sup> ions are reformed by recombination of holes at Yb<sup>2+</sup> ions. The shape of the NIR TSL curve is however specific. After a wide plateau between 100 and 300 °C, it passes a peak at ~375 °C. The fact that this curve covers the entire temperature range confirms that holes are continuously released along the TSL readout and hence that a continuous and broad distribution of trapped-hole states spreads above the valence band. As for the S:Yb sample, the measurement done with the PMT reveals that a very weak VIS TSL does exist. It is again too low before the NIR emission to be seen in spectra, but proper examination showed it still consists of ODC emissions. The VIS TSL curves also resembles that of previous samples: it passes a peak at ~75 °C before decaying slowly and showing a shoulder around 275-300 °C. In fact, the most striking property of the TSL contour plot of the AS:Yb sample –

**Research Article** 



**Fig. 8.** (a) NIR TSL curve (right vertical scale), VIS TSL curve (acquired with PMT, renormalized), and TSL contour plot (grayscale) of the AS:Yb sample after irradiation at  $10 \text{ kGy}(\text{SiO}_2)$ , (b) Bleaching map (black lines locate the main OA band centers)

Fig. 8(a) – is the absence of the intense Al-related VIS TSL band at 405 nm observed for the AS sample (Fig. 4(a) and (b)), although both samples have approximately the same Al content (0.6 and 0.5 wt%, respectively). In section 4.1, this 405-nm TSL band was attributed to Al-ODCs reformed upon recombination of holes at AIE' centers (themselves formed under irradiation by the trapping of electrons at Al vacancies). Since holes are obviously still released throughout the TSL process, the most straightforward explanation for the remarkable 'quenching' of the Al-ODC luminescence is the suppression of the huge majority of AlE' centers. It thus appears that electrons are much more efficiently captured by Yb<sup>3+</sup> ions, forming deeply-trapped electrons in Yb<sup>2+</sup> ions, instead of being trapped at Al-ODCs to form AlE' centers. This conclusion, made from TSL results, is fully consistent with the one drawn from the RIA comparison in Fig. 7(c). Efficient electron trapping at Yb<sup>3+</sup> ions can also explain the weakness of the VIS TSL noticed for the S:Yb and AS:Yb samples. The latter is likely due to recombination of free holes at some remnant trapped-electron centers (ODC(II):e<sup>-</sup> centers in S:Yb or AlE' + ODC(II):e<sup>-</sup> centers in AS:Yb). This implies that trapped-hole states have different "affinities" with trapped-electron states: holes recombining at remnant ODC(II):e<sup>-</sup> or AlE' centers are preferably released from shallow traps (low-temperature VIS TSL peak in Fig. 6(b) and 8(a)), whereas holes recombining with Yb<sup>2+</sup> ions are mainly detrapped from deeper states (NIR TSL peak at 225 °C in Fig. 6(b), NIR TSL plateau between 100-300 °C and peak at 375 °C in Fig. 8(a)).

The bleaching map obtained with the AS:Yb sample, in Fig. 8(b), becomes difficult to analyze because of the multiplicity of centers whose OA bands overlap. In this map, black areas represent

regions of 'negative annealing', i.e. generation of excess absorption. The relative bleaching was obtained following the same method as for the previous samples but, because of the non-monotic behavior of the RIA against  $T_{stop}$  (annealing and generation), indicated percentages are less significant (possibly greater than 100% when integrated at given wavelength). In what follows, we propose an interpretation which is consistent with almost all the observations reported on the present and previous samples.

Basically, it appears that the TSL-induced thermal annealing can be divided in two phases on both sides of a temperature around 200 °C. Below 200 °C, annealing remarkably correlates with the VIS TSL. Above 200 °C, bleaching has more to do with the NIR TSL plot and the restoration of Yb<sup>3+</sup> ions. We already analyzed the bleaching map of the S:Yb sample based on a two-regime interpretation. Such an analysis can be taken up here, the major modification being due to AlOHCs and the stronger CT band of Yb<sup>3+</sup> ions.

In the low-temperature phase, both electrons and holes are thought to be released from shallow traps. Holes mainly recombine to produce the VIS TSL, but virtually not at  $Yb^{2+}$  ions. The restoration of  $Yb^{3+}$  ions is then negligible. The concentration of SiE' centers and AlOHCs may be increased by hole retrapping or decreased by electron recombination. Released electrons may also 'condense' in deep traps to form new  $Yb^{2+}$  ions. The annealing effect apparently prevails for AlOHCs since the bleaching rate is positive around 539 nm (2.3 eV). It is more difficult to decide whether SiE' centers are mainly created or removed since their OA band at 216 nm (5.75 eV) is largely masked by the strong and broad CT absorption band of  $Yb^{3+}$  ions, which is expected to reduce. The SiE' OA band also overlap with the 5.27-eV (235 nm) band attributed to  $Yb^{2+}$  ions (see Fig. 5). The high bleaching level observed below 300 nm and 150 °C however indicates that the net OA production by SiE' (and possibly by  $Yb^{2+}$  ions) is largely exceeded by the loss of  $Yb^{3+}$  CT absorption in this region.

When temperature approaches 200 °C, shallow electron traps get empty. The annealing of AlOHCs (and SiE' centers) and the production of  $Yb^{2+}$  ions slows down while the detrapping of holes, that mainly serve to restore  $Yb^{3+}$  ions, has become dominant (NIR TSL). In addition to their recombination at  $Yb^{2+}$  ions, free holes can also retrap to form new AlOHCs and SiE' centers. The generation of AlOHCs explains the negative bleaching rate at 539 nm around 200 °C. A negative bleaching, in fact more pronounced (not discernible with this color scale), is also seen it this region below 300 nm. It shows that the restoration of the CT band prevails over the net annealing of the SiE' and  $Yb^{2+}$  absorptions. This balance shifts as the detrapping of holes from SiE' centers, i.e. SiE' annihilation, strengthens. From 225 °C, the bleaching rate becomes positive again and its maximum is reached at  $\sim$ 275 °C, a temperature that well corresponds to the region where SiE' centers release their trapped hole and have their annealing peak in the AS and S:Yb samples. Below 300 nm, the bleaching rate becomes negative again around  $\sim$ 350 °C. Because of its good correlation with the NIR TSL peak at 375 °C, this negative zone can be attributed to the dominant reformation of Yb<sup>3+</sup> ions and of their CT band. This prevalence is reinforced by the fact that SiE' centers have been almost all annealed at this stage (recombination responsible for the 375-°C NIR TSL peak is thus poorly due to holes released from SiE' centers). In this region, holes are rather emitted from AlOHCs which anneal definitively under this NIR TSL peak (Fig. 8(b)). This statement is supported by the fact that AlOHCs were already shown to mainly anneal above 350 °C in the AS sample (Fig. 4(d)). According to this correlation,  $Yb^{2+}$ ions are preferably recombined by holes released from AlOHCs.

# 5.2. The effect of cerium co-doping

The benefit of cerium co-doping for improving the radiation resistance of silicate glasses has been proved for more than 55 years [8,9]. From these first observations, it was proposed that  $Ce^{3+}$  ions (resp.  $Ce^{4+}$ ) inhibit the formation of trapped-hole (resp. trapped-electron) CCs by

**Research Article** 

capturing holes (resp. electrons). Since then, this simple idea has remained popular [12,42,44]. Yet the results below lead to envision further important mechanisms brought by Ce.

The addition of Ce has a dramatic impact on the attenuation and RIA properties of the glass (Fig. 9). In Yb,Ce-co-doped aluminosilicate glasses, Ce can be present under the form of both Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> ions [44]. It was however demonstrated recently that the trivalent form is substantially prevalent (at least 85%) in preforms containing similar concentrations of Al as ours, although these preforms were also made in the oxidizing conditions of MCVD [45]. The pristine attenuation of the AS:Yb,Ce sample of Fig. 9(a) presents a strong and broad UV absorption that encompasses CT bands of  $Yb^{3+}$  ions, OA bands of  $Ce^{3+}$  ions and, probably in a lesser extent, CT band of Ce<sup>4+</sup> ions. 4f-5d OA bands of Ce<sup>3+</sup> ions have been reported at 3.9, 4.4, 5, 5.9 and above 6 eV whereas the CT band of Ce<sup>4+</sup> ions was located at 4.8 eV in Ce-doped silica [46]. Since the UV absorption is significantly broader than in Ce-free samples, notably below 4 eV, the contribution of  $Ce^{3+}$  ions must be important. After irradiation, the attenuation is increased in the VIS range, but markedly decreased in the UV region. We therefore obtain a quite unusual negative RIA above 3.7 eV. As we did in Fig. 7(a), we tried to compare this RIA with the one obtained for the AS:Yb sample in the case of a comparable production of  $Yb^{2+}$ ions. In Fig. 9(b), the AS:Yb RIA was renormalized to the same level as the one reached by the AS:Yb,Ce RIA around 3.4 eV (this energy being the center of the main OA band of  $Yb^{2+}$  ions, see Fig. 5). This rough qualitative attempt indicates that, for a comparable amount  $Yb^{2+}$ , the production of AlOHC and other VIS-absorbing CCs is heavily dropped. Given that the AlOHC band at 2.3 eV has a significant tail in the NIR region, this is one of the key reasons why Ce provides efficient mitigation of the NIR RIA. Obviously, the negative RIA above 3.7 eV is also due to Ce. If  $Ce^{4+}$  ions only represent a small fraction of Ce ions in the glass [45], it most likely reflects a massive loss of  $Ce^{3+}$  ions. The deficit of AlOHCs related to the disappearance of  $Ce^{3+}$ ions is a priori consistent with the standard vision of the role of Ce: trivalent ions may have disappeared by capturing holes, thus competing with AlOHC precursors. In these conditions, the reduction of the  $Ce^{3+}$  amount would however imply the production of an equal quantity of  $Ce^{4+}$ ions, or rather of  $Ce^{3++}$  ions ( $Ce^{3++}$  centers correspond to holes trapped at  $Ce^{3+}$  sites [8,47], so their OA properties differ slightly from those of  $Ce^{4+}$  ions. However, both species have a strong UV absorption [46]). Then, the negative variation of the UV absorption due to  $Ce^{3+}$ suppression should be roughly balanced by the enhancement of the Ce<sup>4+</sup> or Ce<sup>3++</sup> bands (no strong negative contribution to the RIA), unless the 'oscillator strength' is much smaller in the case of CT. Though, that does not seem to be the case according to Fasoli et al. [46]. These authors plotted the OA bands of  $Ce^{3+}$  ions from a 'reduced' silica and the CT band of  $Ce^{4+}$ ions from an 'oxidized' silica, and both show comparable optical intensities. If the trapping of holes at  $Ce^{3+}$  ions is proved, it is probably not the only mechanism of  $Ce^{3+}$  loss in view of the largely negative RIA of Fig. 9. In what follows, we use the notation  $Ce^{3++}$  to distinguish radiation-induced Ce<sup>4+</sup> from native Ce<sup>4+</sup> ions of the pristine glass.

The results of TSL characterization of the AS:Yb,Ce sample are presented in Fig. 10 (a)-(c). TSL is now emitted in the VIS and NIR ranges with pretty equivalent intensities. The NIR TSL is not strongly affected by Ce: it is again made of the characteristic emission of Yb<sup>3+</sup> ions reformed upon recombination with holes (Fig. 10(a) or (c)), and the shape of the NIR TSL curve is quite similar to the one observed with the AS:Yb sample (compare Fig. 10(b) to Fig. 8(a)). It notably exhibits the same main peak around 375 °C. By contrast, the addition of cerium has a huge impact on the VIS TSL. An asymmetric band is restored around 415 nm comprising a significant shoulder at 470 nm (Fig. 10(a) or (c)). This VIS TSL curve is unprecedented in shape compared with previously examined samples. It progressively increases, passing two peaks at 325 and 475 °C. In Fig. 10(a), intensities of the 976, 920 and 1020 nm emissions remain in the same ratios at 30, 140 and 280 °C as for the S:Yb or AS:Yb samples. This confirms that these ratios only depend on temperature, not on composition. However, the absolute intensity of the



**Fig. 9.** (a) Attenuation spectrum of the AS:Yb,Ce sample before and after irradiation and the corresponding RIA spectrum. (b) Comparison between RIA spectra of the AS:Yb,Ce and AS:Yb samples. The latter is renormalized at the same maximum, in the spectral range of the main OA band of  $Yb^{2+}$  ions (3.4 eV).

NIR emission is small, about 21 times smaller than the one of AS:Yb at the maximum of the common NIR TSL peak at 375 °C. Since the Yb content of AS:Yb,Ce is only one half that of AS:Yb, this difference is mainly due to the presence of Ce.

A smoother TSL spectrum is obtained by averaging TSL spectra over a given temperature range, as shown in Fig. 10(c). The inset of this figure compares the VIS TSL spectrum of AS:Yb,Ce with those of S and AS. What matters is determining whether this emission is due to the restoration of the VIS emission bands from Si- or Al-ODCs (at 470 nm (2.7 eV) and 405 nm (3.1 eV)) respectively, since they were previously shown to be suppressed by the introduction of Yb, or if it relates to Ce<sup>3+</sup> ions. PL characterizations of Ce-doped MCVD preforms brought out a  $Ce^{3+}$  emission band around 400 nm (3.1 eV) for Al-containing samples [45]. In addition, XRL measurements conducted on Al-free Ce-doped sol-gel silica glasses revealed a composite  $Ce^{3+}$  emission made of two overlapping bands, one around 2.7 eV and the other around 3 eV [46]. Emission mechanisms are expected to be the same in XRL and TSL, and these XRL sub-bands well correspond to those of the VIS TSL of AS:Yb,Ce which are located at 470 nm (2.65 eV) and 415 nm (3.0 eV), see Fig. 10(c). However, the shoulder at 470 nm (2.65 eV) was already present in S and AS where it was attributed to the emission of Si-ODCs. Therefore, only the 415-nm component can be unambiguously related to  $Ce^{3+}$  ions. The assignment to  $Ce^{3+}$  ions, instead of Al-ODCs, is supported by two further arguments. First, the 415-nm band is slightly different, both in position and width, from the one at 405 nm (3.1 eV) attributed to Al-ODCs (see inset of Fig. 10(c)). Second, the presence of the Al-ODC luminescence in the TSL spectrum would imply that AlE' centers are recombined by holes during thermal annealing and hence that AlE' were formed under irradiation. However, the strong OA band of AlE' centers should appear clearly in the RIA spectrum if a significant amount of these centers had been generated by irradiation. The AlE' OA band peaks at ~4000 dB m<sup>-1</sup> in the RIA spectrum of the AS sample (Fig. 3), a preform where the Al content is though 2.6 times lower than that of the present sample. If the OA band of AlE' centers was present in the RIA spectrum of Fig. 9(b), it should at least raise it up around 4 eV, a region where it is yet clearly negative. As a result, the density of AlE' centers generated in AS:Yb,Ce must be very weak and the recombination process responsible for the VIS TSL rather correlates with the main contributors to the negative RIA, namely  $Ce^{3+}$  ions. We therefore conclude from RIA and TSL results that Ce<sup>3+</sup> ions are undoubtedly destructed under irradiation and restored during the TSL readout.



**Fig. 10.** (a) TSL spectra of the AS:Yb,Ce sample at 30, 140 and 280 °C, (b) TSL contour plot (grayscale), NIR TSL curve and VIS TSL curve acquired with PMT (right vertical scale) after a 15-min irradiation at  $10 \text{ kGy}(\text{SiO}_2)$ , (c) TSL spectrum averaged between 100 and 150 °C, inset: detail of the VIS TSL spectrum compared to the ones of the S and AS samples, (d) Bleaching map (lines mark the main centers of some important RIA bands).

The destruction of  $Ce^{3+}$  ions can result from their oxidation by hole trapping to form  $Ce^{3++}$  or, alternatively, from their reduction into  $Ce^{2+}$  ions by electron trapping. Whereas the first destruction route has been largely emphasized from the 60s [8,9,12,42,44], the second one has never been mentioned so far. The reason is probably that  $Ce^{2+}$  ions are thought to be unstable in glasses, their ground level being close to the conduction band [41]. Nevertheless, reduction of trivalent into divalent rare-earth ions increasingly appears to be a rather usual feature under irradiation or pumping: it has already been demonstrated for Yb [6,11,40,42] but also for erbium [21] and thulium [48]. There is no obvious reason to rule out this possibility about cerium, even if a trend cannot serve as proof. Precisely, our RIA and TSL results bring evidence that metastable  $Ce^{2+}$  ions are formed under irradiation and play a major role in RIA processes. We already argued that the loss of  $Ce^{3+}$  by the sole formation of  $Ce^{3++}$  fails in explaining the strong negative RIA seen in Fig. 9. The analysis of TSL results bring further decisive arguments.

First, similarity between the NIR TSL curves of the AS:Yb and AS:Yb samples – which reflects hole detrapping and recombination at Yb<sup>2+</sup> ions – proves that the addition of Ce does not have much impact on those trapped-holes states that can be released below 600 °C (Fig. 8(a) and 10(b)). Even if the formation of Ce<sup>3++</sup> ions by hole trapping during irradiation is well proved by the deficit it induces in other trapped-hole CCs (Fig. 9(b)), it therefore appears that hole trapped in the form of Ce<sup>3++</sup> states are not released below 600 °C. They are apparently too deeply located in the bandgap and are necessarily annealed upon recombination by free electrons.

Second, the unprecedented VIS TSL curve of the AS:Yb:Ce sample (Fig. 10(b)) proves that Ce introduces other specific traps that are not sufficiently deep to remain stable across the TSL readout. Because of the preceding point, and because the VIS TSL curve present different shape and peaks from the NIR one (surely related to hole traps), these traps must be electron traps. Electrons released from these levels recombine to reform  $Ce^{3+}$  ions, as demonstrated by the VIS TSL spectrum (see Fig. 10(a),(d) and the discussion above). Recombination necessarily takes place with those holes trapped at  $Ce^{3++}$  ions.

Now, the crucial question is to state whether Ce-related trapped-electron states responsible for the VIS TSL curve correspond to radiation-induced  $Ce^{3+}$  (electrons trapped at  $Ce^{4+}$  ions) or  $Ce^{2+}$ ions (electrons trapped at Ce<sup>3+</sup> ions). Given that irradiation leads to a large loss of Ce<sup>3+</sup> ions, the reduction of native Ce<sup>4+</sup> into Ce<sup>3+</sup> ions by electron trapping must be much less efficient than the destruction of  $Ce^{3+}$ . This is by the way consistent with the fact that  $Ce^{3+}$  ions are expected to be much more abundant than Ce<sup>4+</sup> ions in pristine aluminosilicate glasses, even in MCVD samples [45]. The minority process during irradiation, namely the creation of  $Ce^{3+}$  ions by electron trapping at Ce<sup>4+</sup> ions, cannot become responsible for the dominant Ce<sup>3+</sup> restoration process reflected by the VIS TSL (electron detrapping and recombination at Ce<sup>3++</sup> ions). In addition, the ground state of  $Ce^{3+}$  ions is much more deeply located in the glass bandgap than that of  $Ce^{2+}$  ions [41]. As for Yb<sup>2+</sup> ions, the few electron trapped into  $Ce^{3+}$  ions are expected to remain thermally stable during TSL: they most probably anneal upon recombination by free holes. By contrast, electrons trapped into  $Ce^{2+}$  ions, which are much more numerous since they participate in the decrease of  $Ce^{3+}$  amount, lie in shallower levels and appear to be obvious candidates for the sought VIS TSL traps. We therefore come to the original conclusion that metastable  $Ce^{2+}$ ions are formed under irradiation, due to electron trapping. The distribution of the Ce<sup>2+</sup> levels below the conduction band is reflected by the VIS TSL curve.

Although the RIA annealing obtained by reading the TSL up to 600 °C finally results in the restoration of  $Ce^{3+}$  ions and in the destruction of  $Ce^{2+}$  and  $Ce^{3++}$  ions, the process is not monotonic along the TSL readout. Transient regimes do exist, where  $Ce^{3+}$  ions are well reformed or conversely destructed depending on the quantity of holes released from intrinsic levels, SiE' centers and AlOHCs. The bleaching map of Fig. 10(d) provides an insight into the different phases, in correlation with the TSL curves of Fig. 10(b). Here, the contour plot displays the absolute annealing in dB  $m^{-1}$ . The RIA being equal to zero when its spectrum crosses the energy axis, it cannot be used as denominator to obtain the relative bleaching rate. Black zones again represent regions of negative annealing, where the RIA increases (absorbing centers appear). Below 400 nm, the recovery process involves in principle a variety of absorption bands related to cerium ions, but also to Yb<sup>2+</sup> ions, SiE' centers, Ce- or Yb-related CT... For simplicity we focus the analysis on the OA bands of  $Ce^{3+}$  ions, the primary RIA contributors (the main OA band of Yb<sup>2+</sup> ions, at 364 nm is also marked). Below 125 °C, electron release from intrinsic traps or  $Ce^{2+}$  ions dominates: AlOHCs anneal (539 nm band) while  $Yb^{2+}$  and  $Ce^{3+}$  ions are formed upon electron retrapping and recombination, respectively. Between 125 °C and 225 °C, intrinsic electron traps get exhausted - as argued for preceding samples - while the release of holes, which follows the NIR TSL curve, goes to a secondary maximum or plateau at 175 °C. Then, the net annealing of AlOHCs, recombined by electrons released from Ce<sup>2+</sup>, is continued but some Yb<sup>2+</sup> ions disappear (recombined by holes) and a net destruction of  $Ce^{3+}$  ions is observed: the effect of hole retrapping (at  $Ce^{3+}$  ions) apparently prevails over electron release from  $Ce^{2+}$  ions and recombination at Ce<sup>3++</sup> ions. A similar phase starts at 275 °C, at the onset of the main NIR TSL peak at 375 °C. Here again, the effect of hole retrapping is dominant despite the secondary maximum of the VIS TSL curve (325 °C) which reveals a peak of electron release from Ce<sup>2+</sup> ions. As for the AS and AS:Yb samples, hole release from AlOHCs takes place between 300 and 400 °C, thus leading to final annealing of these centers and explaining the NIR TSL peak at 375 °C. Above 375-400 °C, hole traps are exhausted and the peak of electron release from  $Ce^{2+}$  at 475 °C is the sole remaining process that ensures the annealing completion. In this phase,  $Ce^{3+}$  ions are just reformed.

# 6. Summary of mechanisms and first insight into activation energies

In undoped silica (sample S), irradiation-excited holes trap to form SiE' centers, NBOHCs and a continuous distribution of shallow trapped-holes states. Counterpart electrons trap at oxygen vacancies (a type of oxygen-deficient center, Si-ODC [29]). The annealing process consists in the recombination of thermally-release holes with trapped electrons and is accompanied by the characteristic emission of Si-ODCs.

When aluminum is added to silica (AS sample), AIE' centers and AIOHC appear next to an enhanced concentration of intrinsic centers (SiE' centers and NBOHCs). A continuous distribution of holes trapped in shallow states is again found, probably of intrinsic character, together with an even shallower distribution of trapped-electron states. Holes detrapped from shallow intrinsic levels tend to increase the amount of SiE' centers by retrapping into such deeper states. Electrons released from shallow traps can recombine at AIOHC and SiE', thus contributing to their low-temperature annihilation. The main annealing process involves detrapping and recombination of free holes with electrons deeply trapped at AIE' centers and Si-ODCs. Si-ODCs and Al-ODCs are then reformed. Holes are emitted from intrinsic trapped states (from RT to  $\sim$ 350 °C in the TSL readout, with a peak at 65 °C), from SiE' centers (around 275 °C) and finally from AlOHC (above 350 °C), see Fig. 4(b) and (d).

If ytterbium is added to silica instead of Al (S:Yb sample), irradiation-excited electrons are efficiently captured by Yb<sup>3+</sup> ions, thus forming Yb<sup>2+</sup> which strongly contribute to the RIA (Fig. 5). The number of electrons trapped at Si-ODCs is thus markedly dropped. Holes still trap to form SiE' centers and NBOHCs, but related RIA is partly compensated by the decrease of the Yb<sup>3+</sup>-ion CT absorption. Again, continuous distributions of trapped electrons and holes are apparently created. Below 100 °C, electrons released from shallow intrinsic traps can recombine with SiE' centers, but they also condense into deeper Yb<sup>2+</sup> states, thus decreasing again the population of Yb<sup>3+</sup> ions. Holes released from shallow traps can form deeper SiE' states, but they also recombine with electrons captured at Si-ODCs, giving rise to VIS TSL (peak at 72 °C). The annealing of Yb<sup>2+</sup> (restoration of Yb<sup>3+</sup>) dominates above 125 °C, due to their recombination by holes released from SiE' centers are therefore closely related, as if they were formed as pairs of trapped electrons and holes.

When both Al and Yb are present in silica (AS:Yb sample), the radiation-induced hole and electron states are the same as in the S:Yb sample. The main difference is the additional creation of AlOHC centers, to the detriment of SiE' centers and NBOHCs. The production of AlE' centers by electron trapping is almost totally quenched due to Yb<sup>3+</sup> ions which capture the huge majority of electrons to form divalent ions. As for the S:Yb sample, the recombination of the very few electrons deeply trapped in the form of AlE' centers or at Si-ODCs takes place at low temperature (TSL peak at 75 °C, Fig. 8(a)), resulting from the release of holes from shallow traps. Holes recombining with Yb<sup>2+</sup> are preferably emitted from SiE' centers (peak at 275 °C in the bleaching map and plateau of the NIR TSL, Fig. 8), and even more from AlOHCs (NIR TSL and recovery peak at 375 °C, as in the AS sample).

Adding finally Ce to the Yb-doped aluminosilicate glass (i.e. considering the AS:Yb,Ce sample) does not change the basic Si-, Al-and Yb-related mechanisms. Ce is just involved in parallel but competing processes. A large part of  $Ce^{3+}$  ions, the most abundant in the pristine glass, are lost during irradiation. They indeed capture both holes and electrons, forming  $Ce^{3++}$  and  $Ce^{2+}$  ions, respectively. More marginally, native  $Ce^{4+}$  ions may reduce into thermally stable  $Ce^{3+}$  ions by electron trapping. During TSL, electrons trapped into  $Ce^{2+}$  states are progressively released (VIS TSL peaks at 325 and 475 °C, Fig. 10(b)) and recombine with the

radiation-induced Ce<sup>3++</sup>. Both processes lead to the efficient restoration of Ce<sup>3+</sup> ions. The presence of Ce has virtually no impact on the trapped-hole states which release holes below 600 °C and are complementary to electrons trapped into Yb<sup>2+</sup> ions (NIR TSL in Fig. 10(b)). Due to the release of holes from Si- or Al-related centers along with the release of electrons from Ce<sup>2++</sup>, the annealing process of Ce ions is not monotonic along the TSL readout. It goes across transient phases where Ce<sup>3+</sup> ions are well reformed or destructed.

The determination of activation energies from TSL curves is a hard task that well deserves a separate study. However, rough estimates can be gained from first-order kinetics approximation of the TSL equations. Then, the trap depth E can be related to the temperature of the peak maximum  $T_{\rm m}$  through  $qE/k_{\rm B}T_{\rm m}^2 = s \times \exp(-E/k_{\rm B}T_{\rm m})$ , where  $k_{\rm B}$  is the Boltzmann constant and s the attempt-to-escape frequency [20]. This relationship can be applied to annealing peaks at  $T_{\rm m}$  = 275 °C and 375 °C, that were associated with the release of holes from SiE' and AlOHC, respectively, in the AS, AS:Yb and AS:Yb,Ce samples. If a typical value  $s = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  is assumed, and for q = 1 °C s<sup>-1</sup>, it gives  $E_{SiE'} = 1.28$  eV and  $E_{AIOHC} = 1.54$  eV as center energies. The latter values are strikingly comparable to activations energies proposed for the bleaching of PD based on an isoconversional treatment (1.3 eV [49]) or on the Erdogan's kinetic model (1.3 or 1.5 eV, depending on the fiber [50]). The SiE' annealing peak was found at 225 °C for the Al-free S:Yb sample, locating the corresponding trapped holes around 1.15 eV above the valence band (center value). With the same parameters,  $Ce^{2+}$  trapped-electron states associated with the VIS TSL peaks at 325 and 475 °C (Fig. 10(b)) would be located at 1.4 and 1.8 eV below the conduction band. All these values require confirmation, notably by assessing the appropriateness of the first-order approximation of TSL models for the present samples and by refining the value of the attempt-to-escape frequency s.

# 7. Conclusion

We proposed an experimental approach enabling an in-depth investigation of the mechanisms of the RIA development and annealing in silica-based fiber preforms. Its originality first lies in coupling temperature- and spectrally-resolved TSL measurements with the characterization the RIA annealing in TSL conditions (construction of 'bleaching maps'). The fact that this experimental approach was applied in a systematic manner on glass compositions of increasing complexity is an additional asset. Such a systematic review allowed us to emphasize the specific role played by each newly added dopant. For illustration, undoped silica (S), aluminosilicate (AS), ytterbium-doped silica (S:Yb), Yb-doped aluminosilicate (AS:Yb) and Yb,Ce-codoped aluminosilicate (AS:Yb,Ce) glasses were investigated.

This approach allowed us to propose a very consistent description of thermal annealing mechanisms across all sample compositions, in a dynamic manner as a function of temperature. The major detrapping (annealing of trapped-carrier states), recombination (annealing of recombination centers) and retrapping effects (defect conversion from shallow to deeper trapped states) have been revealed throughout the temperature scale, up to full RIA bleaching. Even if the detailed results strongly depend on the chemical composition (see the mechanism summary section), some general trends could be demonstrated.

In irradiated silica-based glass, a continuous distribution of trapped holes extends at least up to 1.5 eV above from the edge of the valence band (VB). They are made of intrinsic trapping states (notably close to the VB) or of dopant-related levels. For instance, holes trapped in SiE' centers and AlOHCs have been roughly located at 1.3 and 1.5 eV above the VB, respectively. The distribution of hole traps is accompanied by a shallow distribution of electron traps below the conduction band, most probably of intrinsic nature. These states are emptied below 200 °C. Shallow electron or hole states play a major role in the temporal stability of the RIA at RT. They are indeed unstable and their relaxation can contribute to the recombination of the CCs (this effect is illustrated in the study of the S sample, section 3). Doping with Yb<sup>3+</sup> ions introduces

efficient electron traps that quench the formation of other trapped-electron CCs (as AlE' centers). Electrons trapped into Yb<sup>2+</sup> ions are not released below 600 °C in TSL conditions. Another original conclusion is that Ce<sup>3+</sup> ions are reduced into Ce<sup>2+</sup> ions by electron trapping under irradiation. This mechanism was proved to exist in addition to the usual capture of holes that forms Ce<sup>3++</sup> states. The trapping of electrons at Ce<sup>4+</sup> ions was found to be marginal. We therefore conclude that radiation hardening by Ce co-doping is above all due to the efficient trapping of both electrons and holes at Ce<sup>3+</sup> ions. This significantly lowers the number of electrons trapped at Yb<sup>3+</sup> ions and of trapped holes forming CCs, notably AlOHC.

However, hardening is not only gained from the competition brought by Ce-related traps. By trapping electrons at  $Ce^{3+}$  ions instead of  $Yb^{3+}$ , deep and stable trapped electron states  $(Yb^{2+})$  are partly replaced by metastable ones  $(Ce^{2+})$ . The low temperature component of the VIS TSL of Fig. 10(b) indicates that a small fraction of  $Ce^{2+}$  already release their trapped electron close to RT, then giving rise to the low temperature annealing of AlOHC seen in Fig. 10(d). An isothermal annealing of trapped-hole centers is therefore expected at RT, either during or after irradiation. Such a beneficial effect on RIA has been observed in [10] where Ce-codoping was found to increase the post-irradiation recovery rate. As regards PD, a post-exposure recovery was also noticed in photodarkened Yb,Ce-codoped aluminosilicate fibers [12]. Due to the presence of Ce, PD losses were found to fall steeply before showing a slow 'self-bleach' after turning off the pump. This behavior imitates the sudden fall and the long decaying tail exhibited by XRL signals after turning off ionizing irradiation, which is usually explained by the long-lasting recombination of carriers released from shallow traps at RT [51]. The bleaching effect has also direct consequences during irradiation. A dose given to a Ce-doped fiber at a low dose rate, i.e. during a long time, should produce less trapped-holes and CCs than the same dose delivered in a shorter time. This certainly enhances the benefit of Ce in applications concerned with low dose rates, as those embedding optical fibers in space.

#### References

- 1. J. Gabzdyl, "Fiber lasers make their mark," Nat. Photonics 2(1), 21–23 (2008).
- P.D. Dragic, M. Cavillon, and J. Ballato, "Materials for optical fiber lasers: A review," Appl. Phys. Rev. 5(4), 041301 (2018).
- S. Delepine-Lesoille, S. Girard, M. Landolt, J. Bertrand, I. Planes, A. Boukenter, E. Marin, G. Humbert, S. Leparmentier, J.-L. Auguste, and Y. Ouerdane, "France's state of the art distributed optical fibre sensors qualified for the monitoring of the French underground repository for high level and intermediate level long lived radioactive waste," Sensors 17(6), 1377 (2017).
- S. Girard, A. Morana, A. Ladaci, T. Robin, L. Mescia, J.-J. Bonnefois, M. Boutilier, J. Mekki, A. Paveau, B. Cadier, E. Marin, Y. Ouerdane, and A. Boukenter, "Recent advances in radiation-hardened fiber-based technologies for space applications," J. Opt. 20(9), 093001 (2018).
- S. Girard, J. Kuhnhenn, A. Gusarov, B. Brichard, M. Van Uffelen, Y. Ouerdane, A. Boukenter, and C. Marcandella, "Radiation effects on silica-based optical fibers: recent advances and future challenges," IEEE Trans. Nucl. Sci. 60(3), 2015–2036 (2013).
- F. Mady, M. Benabdesselam, and W. Blanc, "Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers," Opt. Lett. 35(21), 3541–3543 (2010).
- J.-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, N. Ollier, and M. NBenabdesselam, "Interplay beween photo- and radiationinduced darkening in ytterbium-doped fibers," Opt. Lett. 39(20), 5969–5972 (2014).
- 8. J. S. Stroud, "Color centers in a cerium-containing silicate glass," J. Chem. Phys. 37(4), 836-841 (1962).
- 9. J. S. Stroud, "Color-center kinetics in cerium-containing glass," J. Chem. Phys. 43(7), 2442–2450 (1965).
- E. J. Friebele, "Radiation-protection of fiber optic materials: effects of cerium doping on the radiation-induced absorption," Appl. Phys. Lett. 27(4), 210–212 (1975).
- C. Shao, W. Xu, N. Ollier, M. Guzik, G. Boulon, L. Yu, L. Zhang, C. Yu, and S. Wang, "Suppression mechanism of radiation-induced darkening by Ce doping in Al/Yb/Ce-doped silica glasses: Evidence from optical spectroscopy, EPR and XPS analyses," J. Appl. Phys. **120**(15), 153101 (2016).
- S. Jetschke, S. Unger, A. Schwuchow, M. Leich, and M. Jäger, "Role of Ce in Yb/Al laser fibers: prevention of photodarkening and thermal effects," Opt. Express 24(12), 13009–13022 (2016).
- L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide," J. Non-Cryst. Solids 239(1-3), 16–48 (1998).

**Research Article** 

- D. L. Griscom, "Trapped-electron centers in pure and glassy silica: A review and synthesis," J. Non-Cryst. Solids 357(8-9), 1945–1962 (2011).
- D.L. Griscom, "A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near-IR absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled," Phys. Res. Int. 2013, 1–14 (2013).
- R. Masut and C. M. Penchina, "Photoionization cross-section for δ-shell deep levels," Phys. Status Solidi B 130(2), 737–742 (1985).
- C. G. Carlson, K. E. Keister, P. D. Dragic, A. Croteau, and J. G. Eden, "Photoexcitation of Yb-doped aluminosilicate fibers at 250 nm: evidence for excitation transfer from oxygen deficiency centers to Yb<sup>3+</sup>," J. Opt. Soc. Am. 27(10), 2087–2094 (2010).
- O. Gilard, J. Thomas, L. Trousselier, M. Myara, P. Signoret, E. Burov, and M. Sotom, "Theoretical explanation of enhanced low dose rate sensitivity in erbium-doped optical fibers," Appl. Opt. 51(13), 2230–2235 (2012).
- U. Röpke, S. Jetschke, and M. Leich, "Linkage of photodarkening parameters to microscopic quantities in Yb-doped fiber material," J. Opt. Soc. Am. B 35(12), 3126–3133 (2018).
- S.W. McKeever, *Thermoluminescence*, in digital Encyclopedia of Applied Physics (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
- Y. Mebrouk, F. Mady, M. Benabdesselam, J.-B. Duchez, and W. Blanc, "Experimental evidence of Er<sup>3+</sup> ion reduction in the radiation-induced degradation of erbium-doped silica fibers," Opt. Lett. 39(21), 6154–6157 (2014).
- H. Hosono and H. Kawazoe, "Radiation-induced coloring and paramagnetic centers in synthetic SiO<sub>2</sub>:Al glasses," Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 91(1-4), 510–514 (1994).
- N. Kuzuu and H. Horikoshi, "X-ray induced absorption in fused silica containing various amounts of OH," J. Appl. Phys. 97(9), 093508 (2005).
- M. Cannas, L. Vaccaro, and B. Boizot, "Spectroscopic parameters related to non-bridging oxygen hole centers in amorphous-SiO<sub>2</sub>," J. Non-Cryst. Solids 352(3), 203–208 (2006).
- H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, and M. Hirano, "Vaccum ultraviolet optical absorption of non-bridging oxygen hole centers in SiO<sub>2</sub> glasses," Solid State Commun. **122**(3-4), 117–120 (2002).
- T. Suzuki, L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, "Electronic structure of oxgen dangling bond in glassy SiO<sub>2</sub>: The role of Hyperconjugation," Phys. Rev. Lett. **90**(18), 186404 (2003).
- T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, "Formation and decay mechanisms of electron-hole pairs in amorphous SiO<sub>2</sub>," Appl. Phys. Lett. 80(7), 1147–1149 (2002).
- L. Vaccaro and M. Cannas, "The structural disorder of a silica network probed by site selective luminescence of the nonbridging oxygen hole center," J. Phys.: Condens. Matter 22(23), 235801 (2010).
- A. N. Trukhin, J. Troks, and D. L. Griscom, "Thermostimulated and electron spin resonance in X-ray- and photon-irradiated oxygen-deficient silica," J. Non-Cryst. Solids 353(16-17), 1560–1566 (2007).
- A. N. Trukhin, J. Teteris, A. Fedotov, D. L. Griscom, and G. Buscarino, "Photosensitivity of SiO<sub>2</sub>-Al and SiO<sub>2</sub>-Na glasses under ArF (193 nm) laser," J. Non-Cryst. Solids 355(18-21), 1066–1074 (2009).
- A. N. Trukhin, A. Sharakovski, J. Grube, and D. L. Griscom, "Sub-band-gap-excited luminescence of localized states in SiO<sub>2</sub>-Si and SiO<sub>2</sub>-Al glasses," J. Non-Cryst. Solids 356(20-22), 982–986 (2010).
- 32. K. L. Brower, "Electron paramagnetic resonance of AlE' centers in vitreous silica," Phys. Rev. B 20(5), 1799–1811 (1979).
- 33. D. L. Griscom, "On the natures of radiation-induced point defects in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses: reevaluation of a 26-year-old ESR and optical data set," Opt. Mater. Express 1(3), 400–412 (2011).
- 34. M. Benabdesselam, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, J.-B. Duchez, M. Gaillardin, and P. Paillet, "Performance of a Ge-doped optical fiber as a thermoluminescent dosimeter," IEEE Trans. Nucl. Sci. 60(6), 4251–4256 (2013).
- 35. V. A. Putsovarov, V. S. Aliev, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, and A. P. Eliseev, "Electronic structure of an oxygen vacancy in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the results of ab-initio quantum-chemical calculations and photoluminescence experiments," J. Exp. Theor. Phys. **111**(6), 989–995 (2010).
- M. Engholm, L. Norin, and D. Aberg, "Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation," Opt. Lett. 32(22), 3352–3354 (2007).
- M. Engholm and L. Norin, "Preventing photodarkening in yetterbium-doped high power fiber lasers; correlation to the UV transparency of the core glass," Opt. Express 16(2), 1260–1268 (2008).
- M. Engholm and L. Norin, "Comment on "Photodarkening in Yb-doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation"," Opt. Lett. 33(11), 1216 (2008).
- 39. A.A. Rybaltovsky, K.K. Bobkov, V.V. Velmiskin, A.A. Umnikov, I.A. Shestakova, A.N. Guryanov, M.E. Likhachev, M.M. Bubnov, and E.M. Dianov, "The Yb-doped aluminosilicate fibers photodarkening mechanism based on the charge-transfer state excitation," *Proc. SPIE* 8961, 896116 (2014).
- N. Ollier, C. Corbel, J.-B. Duchez, O. Cavani, M. Benabdesselam, and F. Mady, "In situ observation of the Yb<sup>2+</sup> emission in the radiodarkening process of Yb-doped optical preform," Opt. Lett. 41(9), 2025–2028 (2016).
- P. Dorenbos, "Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies," J. Phys.: Condens. Matter 15(49), 8417–8434 (2003).
- C. Shao, J. Ren, F. Wang, N. Ollier, F. Xie, X. Zhang, L. Zhang, C. Yu, and L. Hu, "Origin of the radiation-induced darkening in Yb<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>/P<sup>5+</sup>-doped silica glasses: Effect of the P/Al ratio," J. Phys. Chem. B **122**(10), 2809–2820 (2018).

**Research Article** 

- D. J. Richardson, J. Nilsson, and W. A. Clarkson, "High power fiber lasers: current status and future perspectives," J. Opt. Soc. Am. B 27(11), B63–B92 (2010).
- M. Engholm, P. Jelger, F. Laurell, and L. Norin, "Improved photodarkening resistivity in ytterbium-doped fiber lasers by cerium codoping," Opt. Lett. 34(8), 1285–1287 (2009).
- 45. M. R. Cicconi, D. R. Neuville, W. Blanc, J.-F. Lupi, M. Vermillac, and D. de Ligny, "Cerium/aluminium correlation in aluminosilicate glasses and optical silica fiber preforms," J. Non-Cryst. Solids **475**, 85–95 (2017).
- M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, and M. Nikl, "Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses," J. Non-Cryst. Solids 355(18-21), 1140–1144 (2009).
- M.-L. Brandily-Anne, J. Lumeau, L. Glebova, and L. B. Glebov, "Specific absorption spectra of cerium in multicomponent silicate glasses," J. Non-Cryst. Solids 356(44-49), 2337–2343 (2010).
- 48. J.-F. Lupi, M. Vermillac, W. Blanc, F. Mady, M. Benabdesselam, B. Dussardier, and D. R. Neuville, "Steady photodarkening of thulium alumino-silicate fibers pumped at 1.07 µm: quantitative effect of lanthanum, cerium and thulium," Opt. Lett. 41(12), 2771–2774 (2016).
- M. Leich, U. Röpke, S. Jetschke, S. Unger, V. Reichel, and J. Kirchhof, "Non-isothermal bleaching of photodarkened Yb-doped fibers," Opt. Express 17(15), 12588–12593 (2009).
- M. Söderlund, J. J. Montiel i Ponsoda, J. P. Koplow, and S. Honkanen, "Thermal bleaching of photodarkening-induced loss in ytterbium-doped fibers," Opt. Lett. 34(17), 2637–2639 (2009).
- 51. E. G. Yukihara and S. W. S. McKeever, Optically Stimulated Luminescence (Wiley, 2011).

# Global View on Dose Rate Effects in Silica-Based Fibers and Devices Damaged by Radiation-Induced Carrier Trapping

Franck Mady, Mourad Benabdesselam, Jean-Bernard Duchez, Yasmine Mebrouk, and Sylvain Girard

Abstract—We give a novel and very general treatment to a standard model describing dose rate effects in systems damaged by carrier trapping. This model is well adapted for optical fibers, but the lessons we draw may also be helpful to discuss dose rate effects (DRE) in electronic devices. By highlighting the few determinant ratios of physical parameters that govern the system behavior, we clarify when, how and how much dose rate effects affect trap filling and radiation-induced degradation. Critical dose rate, marking the demarcation between low and high dose rate regimes, is also estimated as a function of these parameters. Taking this step back is important to enlighten contradictory results reported on DRE behaviors. The dose and dose rate dependencies of trap filling measured on silica optical fibers, as well as the critical dose rate, are successfully reproduced with a single set of a few adjustable physical parameters.

*Index Terms*—Carrier trapping, dose rate effects, modeling, optical fibers, total dose effects.

# I. INTRODUCTION

**S** ILICA optical fibers and fiber-based sensors are of major interest in a variety of applications in space or nuclear backgrounds. Embedded optical inter-satellite links (OISL) or remote sensing (LIDAR) could, e.g., benefit from high power fiber laser sources based on erbium or ytterbium-doped fiber amplifiers that offer the advantages of reduced weight, size, power consumption, cost, and greater efficiency compared with solid-state lasers. The development of the fiber technology is however limited by radiation-induced darkening, a considerable excess optical loss that develops across the UV, visible and near-IR spectral ranges. By affecting pump and signal wavelengths, it has dramatic consequences on the performance of fiber-based systems. The design and test of radiation-tolerant fibers have to cope with the dose rate dependency of darkening. This question is crucial in space-based applications where the radiation resistance is assessed by accelerated tests, conducted at a much higher dose rate than those encountered in actual operational conditions. Beyond the understanding of dose rate ef-

Manuscript received July 03, 2013; revised September 11, 2013; accepted September 11, 2013. Date of publication November 11, 2013; date of current version December 11, 2013. This work partly falls within the framework of the HAPoLO (098-AO11-2408) and PARADYSIO (ANR-11-JS04-007) projects supported by the EADS Foundation and the French Research National Agency (ANR).

F. Mady, M. Benabdesselam, J.-B. Duchez, and Y. Mebrouk are with the University of Nice Sophia Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7336, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06108 Nice, France (e-mail: franck.mady@unice.fr).

S. Girard is with the University Jean Monnet, Laboratoire Hubert Curien, CNRS UMR 5516, 42000 Saint Etienne, France.

Digital Object Identifier 10.1109/TNS.2013.2282410

fects (DRE), the challenge is to set proper accelerated test protocols.

DRE have been a major concern for a long time in electronics. Degradation of bipolar junction transistors (BJTs) is for instance very dose rate sensitive [1], [2]. At any given dose, these components most often present higher degradation levels at low than at high dose rates, this feature being termed "Enhanced Low Dose Rate Sensitivity" (ELDRS). An ELDRS explanation based on a trap model was proposed in [3]: assuming that degradation results from hole trapping on gap levels, and based on a simple set of rate equations, ELDRS was argued to result from the competition between trapping and recombination in the presence of a high concentration of recombination centers due to the poor oxide quality. The same group proposed the "dose rate switching" method to conduct accelerated tests on BJTs and related technologies [4].

Evidence for ELDRS in an erbium-doped fiber amplifier (EDFA), the most common type of fiber amplifier, was also reported [5]. This finding motivated attempts at dose rate switching experiments, as in [6] where a theory in qualitative agreement with data is also proposed. The model of [6] is based on a single rate equation, a single population, and thus poorly accounts for the competition between trapping and recombination. Color centers are generated following a power-law dose rate dependent term and relax according to dispersive detrapping kinetics. Dispersion is a key ingredient rather than a refinement in this model because taking classical (non-dispersive) detrapping would result in a dose-independent degradation at the low dose rate limit, and in enhanced high dose rate sensitivity only. Trapping-recombination models offer a better universality: they involve several carrier populations and are able to produce ELDRS regardless of the detrapping kinetics.

Similarities between BJTs and EDFA as regards ELDRS and possible routes of accelerated test suggest that electronics and fiber optics may, to a certain extent, receive a joint treatment. Darkening processes in fibers can be cast into trapping-recombination models, as shown by our works [7], [8]. Numerical treatments, including those of [3], were always restricted to a few particular sets of physical parameters and are unable to state clearly *when*, *how*, and *how much* the dose rate affects degradation. Given the general importance of this question, especially for space-based applications, and the contradictory results reported on the dose rate dependency of radiation-induced damage, this work brings a novel perspective and clarifies the conditions making low dose rate enhance or reduce the degradation resulting from carrier trapping. The critical dose rate, marking the demarcation between low and high dose



Fig. 1. Energy levels model with its transition parameters. Degradation is associated with electron traps. Hole traps act as the recombination centers.

rate regimes is also discussed, based on the defect density and the polarity of trapped carriers notably. Comparison with experimental data on silica optical fibers shows that the model is capable of describing the dose and dose rate dependences as well as the critical dose rate.

### II. MODEL AND ITS GLOBAL TREATMENT

#### A. General Model

A standard trapping-recombination model is illustrated in Fig. 1 and the related rate equations (1) to (4). Pair generation takes place at a constant rate  $g_0$  per unit volume and time. Holes generated in the valence band (VB) only undergo capture on recombination centers (RCs). Electrons generated in the conduction band (CB) can be trapped by a set of M discrete trapping levels or recombine with holes on RCs.  $n_c$  and  $h_v$ are the concentrations of electrons in the CB and of holes in the VB respectively.  $N_k$  is the concentration of traps kand  $n_k$  is the electron density on these traps. The trapping coefficient is  $\beta_k = \sigma_k v_{\rm th}$  for the kth trap, where  $\sigma_k$  is the capture cross-section and  $v_{\rm th}$  the thermal velocity in the CB. The recombination coefficient is  $\gamma = \sigma_r v_{\rm th}$  where  $\sigma_r$  is the recombination cross-section. The hole trapping coefficient is  $\delta$ . Hole traps, whose concentration is H, serve as RCs and are populated by h trapped holes (h also sets the RC density).

The evolution of the electron density in the CB is described by (1) where the right-hand side term represents the generation, trapping and recombination rates, respectively:

$$\frac{dn_c}{dt} = g_0 - n_c \sum_{k=1}^{M} \beta_k (N_k - n_k) - \gamma n_c h.$$
 (1)

The evolution of the trapped electron density is assumed to result from trapping only, as seen in (2):

$$\frac{dn_k}{dt} = \beta_k n_c (N_k - n_k), \quad k = 1..M.$$
(2)

The hole population in the VB varies according to the generation and trapping on RC and hence obeys (3):

$$\frac{dh_v}{dt} = g_0 - \delta \ h_v (H - h). \tag{3}$$

At last, the population of holes on RC evolves due to hole trapping and recombination according to (4):

$$\frac{dh}{dt} = \delta h_v (H - h) - \gamma n_c h.$$
(4)

As in [3] for BJTs or [6] for EDFA, this kinetic model describes a spatially homogeneous material, free of carrier flow. In the absence of electric field and population gradients, the electrical neutrality is an inherent property of the material described by (1) to (4). Based on the assumption that the radiation-induced degradation is represented by the amount of trapped carriers, our basic task was to predict the total dose and dose rate dependences of trap filling. This hypothesis is well justified for optical fibers since darkening develops due to the radiation-induced release of free carriers that trap on defects to form the color centers responsible for optical absorption. It is probably insufficient for BJTs whose degradation further involves the migration of protons released upon hole trapping to a  $Si/SiO_2$  interface. Migration would require drift or diffusion, but these phenomena are neither taken into account in (1) to (4), nor in [3].

All trapped states are assumed to be thermally stable during and after irradiation so detrapping is neglected. We thus focus on DRE resulting from the competition between trapping and recombination, the landscape being not clouded by thermal recovery under radiation exposure. The hypothesis of a single RC is made for simplicity, but it is rather justified for optical fibers where one RC most often prevails. This is, e.g., the case in germanium-doped fibers, where recombination mainly takes place on germanium-related oxygen deficient centers [9], or in ytterbium-doped fibers where ytterbium ions were shown to be the largely predominant RCs [8]. Then, color centers are essentially related to the trapping of carriers whose polarity is opposite to the charge of RCs. Here, we associate degradation with electron trapping only, the RCs being charged by holes. This arbitrary choice does not limit generality since the role of carriers can be freely reversed.

# B. Normalization Strategy

¥

A dimensionless formulation is most helpful to clear the formalism from particular values of the physical variables and highlight the few parameter ratios that rationalize the competition between the various transitions at play and hence govern the dose and dose rate dependences. Trap filling is estimated through single trap filling rates  $\varphi_k$  ( $0 \le \varphi_k \le 1$ ) and the overall trap filling rate  $\phi$  ( $0 \le \phi \le 1$ ), defined by

$$p_k = \frac{n_k}{N_k} \tag{5}$$

$$\phi = \frac{n}{N}$$
, with  $n = \sum_{k=1}^{M} n_k$  and  $N = \sum_{k=1}^{M} N_k$ . (6)

These filling rates are not independent, since

$$\phi = \sum_{k=1}^{M} \xi_k \varphi_k, \text{ with } \xi_k = \frac{N_k}{N}.$$
 (7)

The  $\xi_k$  coefficients define the relative fraction of each trap k and therefore the discrete density of trapping states.

The dose is proportional to the total number  $N_{\rm EHP}$  of electron-hole pairs (EHP) created by irradiation per unit volume. It

depends on the irradiation duration  $t_{\rm irr}$  according to  $N_{\rm EHP} = g_0 \times t_{\rm irr}$ . In the model,  $g_0$  and  $N_{\rm EHP}$  naturally represent the dose rate and the dose respectively. The latter is measured with respect to the trap density N to give the *dimensionless dose coefficient*  $D = N_{\rm EHP}/N$ . Taking  $D \ll 1$  will thus ensure that traps are kept far below saturation and conversely.

A possible dimensionless form of (1) to (4) is

$$\frac{du_c}{d\tau} = R - u_c \sum_{k=1}^{M} \alpha_k \xi_k (1 - \varphi_k) - r u_c \varphi_h \tag{8}$$

$$\frac{d\varphi_k}{d\tau} = \alpha_k u_c (1 - \varphi_k), \ k = 1..M \tag{9}$$

$$\frac{du_v}{d\tau} = R - \theta \, r u_v (1 - \varphi_h) \tag{10}$$

$$\frac{d\varphi_h}{d\tau} = \theta \, u_v (1 - \varphi_h) - u_c \varphi_h. \tag{11}$$

The populations  $n_c$  and  $h_v$  have been normalized to the density of traps to give  $u_c = (n_c/N)$  and  $u_v = (h_v/N)$  and  $\varphi_h = (h/H)$  is the RC occupancy rate. The reduced time is  $\tau = \gamma N t$ , and  $R = g_0/\gamma N^2$  appears as the *dimensionless dose* rate coefficient.

The system described by (8)–(11) is fully determined by M + 2 normalized parameters. Te ratio of the RC concentration to the density of traps, measured by r = (H/N), and the transition coefficient ratios representing the competition between electron trapping and recombination

$$\alpha_k = \frac{\beta_k}{\gamma}, \text{ for } k = 1..M$$
(12)

and between hole trapping and recombination

$$\theta = \frac{\delta}{\gamma}.$$
 (13)

If we make the convenient assumption that all traps have the same capture cross-section (the same  $\beta$ ,  $\alpha_k = \alpha$ ), only three parameters remain:  $r, \alpha$  and  $\theta$ . Then, (9) does not depend on k, each single  $\varphi_k$  obeys the same equation, and traps fill up parallel to one other following a same occupancy rate  $\varphi_k(\tau) = \phi(\tau)$ . Therefore the distribution of trapped electrons parallels the distribution of traps  $(n_k = \xi_k \times n)$  and the problem is reduced to a single trap system (M = 1). For the same reason, taking only one RC in Fig. 1 does not mean that the model is strictly restricted to a single type of RC. H and h should be seen as total concentrations related to a collection of RCs having the same cross-sections. The assumption of a single cross-section is not realistic, but it will give the correct trends if cross-sections roughly remain of the same order of magnitude (the single cross-section will be representative of a mean value). If not, the trapping coefficient, trap densities and trap populations should be associated with the averages of most attractive traps only, the other being neglected.

### **III. PREDICTED DOSE RATE EFFECTS**

Steady-state occupancy rates (SSORs) left by irradiation can be calculated by solving (8)–(11), first under irradiation (at given R and D) starting from  $\varphi_k(0) = 0$  for any k, and then by calculating the dark relaxation (R = 0), right after the end of the radiation exposure, until trap populations reach a constant value (empty bands). If recombination was neglected in the model of Fig. 1, all the generated electrons would be eventually trapped and the SSOR would necessarily be  $n = N_{\rm EHP}$ , i.e.,  $\phi = D$ . Even in the case of trap saturation ( $\phi = 1$ ), trap filling is therefore dose rate independent in the absence of recombination. Obviously, DRE result from the presence of a recombination mechanism competing with trapping. Equations (8)–(11) form a set of nonlinear coupled differential equations. It has generally to be solved numerically, even if decisive formal advances can be made if  $\theta \gg 1$  (strong hole trapping) and  $r \gg 1$  (much more RC than traps).

#### *A.* Case of Direct Recombination ( $\theta \gg 1$ and $r \gg 1$ )

Direct recombination, i.e., recombination between an electron from the CB and a hole in the VB, does not involve any RC. Holes can be both generated and recombined on a donor level in the gap, instead of the VB, provided generation is still unsaturable (dose below the donor exhaustion threshold). This case is rigorously achieved by making  $\delta$  and H tend to infinity and corresponds to the limit  $\theta \gg 1$  and  $r \gg 1$ . Then, the competition between trapping and recombination is solely governed by  $\alpha = \beta/\gamma$ , the electron trapping to recombination cross-section ratio. This case produces the largest DRE compared with situations with smaller  $\theta$  and r, i.e., when recombination is additionally limited by a small probability of hole trapping on RC (small  $\theta$ ) or/and by a small density of RC (small r). Merging (10) and (11) to consider direct recombination and eliminating  $u_c$  by partial integration of (8) and (9) allowed us to calculate the exact SSORs at both limit dose rates  $(R \to 0 \text{ and } R \to +\infty)$ . We obtained for p = 1..M

$$D = \sum_{k=1}^{M} \xi_k \left( 1 - \left( \frac{1}{\alpha_k} \right) \right) \left[ 1 - \left( 1 - \varphi_p \right)^{\alpha_k / \alpha_p} \right] - \frac{\ln \left( 1 - \varphi_p \right)}{\alpha_p}$$
(14)

for  $R \rightarrow 0$ , and

$$D = \frac{\sum_{k=1}^{M} \xi_k [1 - (1 - \varphi_p)^{\alpha_k / \alpha_p}]}{(1 - \varphi_p)^{1/\alpha_p}}$$
(15)

for  $R \to +\infty$ . Given the material parameters  $\xi_k$  and  $\alpha_k (k = 1..M)$ , (14) and (15) give the dose *D* required to achieve an SSOR  $\varphi_p$  in the *p*th trap. If traps have the same capture cross section ( $\alpha_k = \alpha$ ),  $\varphi_k = \phi$  (same single and global SSORs) and (14) and (15) reduce to

$$D = \left(1 - \left(\frac{1}{\alpha}\right)\right)\phi - \frac{\ln\left(1 - \phi\right)}{\alpha} \text{ and }$$
(16)

$$D = \frac{\phi}{(1-\phi)^{1/\alpha}} \tag{17}$$

for  $R \to 0$  and  $R \to +\infty$  respectively. These equations must be reversed to get SSORs as a function of the dose D. For identical trapping and recombination cross-sections ( $\alpha = 1$ ), e.g.,  $\phi =$  $1 - \exp(-D)$  if  $R \to 0$  and  $\phi = D/(1+D)$  if  $R \to +\infty$ .

Comparison of (14) and (15), or of simplified forms (16) and (17), shows that SSORs are always higher at the low dose rate limit than at the high one. Hence direct recombination ( $\theta \gg 1$  and  $r \gg 1$ ) always produces an ELDRS. Its amplitude is negligible for  $\alpha \ge 1$ , but it increases dramatically as  $\alpha$  passes below



Fig. 2. Examples of steady-state trap occupancy rates left by irradiation for direct recombination and a single trapping cross-section ( $\beta_k = \beta$ ). Traps are empty if SSORs = 0 and saturated when SSORs = 1. The plot SSOR = *D* locates the highest possible SSOR, obtained in the absence of recombination.

unity (more efficient recombination). Examples of SSORs calculated with (16) and (17) are plotted in Fig. 2 as a function of the dose for various  $\alpha$  values. Plots of SSORs as a function of R (at fixed dose), not shown here, are always found to be sigmoid-like curves, regardless of  $\alpha$ .

The preceding results can be altered either by a low  $\delta$ , by a small density of RCs, or by any combination of both effects. To discriminate between each single contribution, we focus on two particular situations in what follows: 1)  $\theta < 1$  and  $r \gg 1$ . Then, hole trapping is limited by a small cross-section (small  $\delta$ ), but not by RCs which saturate at much higher doses than electron traps; and 2)  $\theta \gg 1$  and r < 1. Then, the recombination efficiency only suffers from the saturation of RCs occurring from a dose below the saturation threshold of traps. We pay attention in cases where  $\alpha < 1$  because no noticeable DRE are found for  $\alpha > 1$ . All SSORs were calculated numerically with the Scilab® software.

# *B.* Effect of a Weak Hole Trapping Probability $(r \gg 1, \theta \le 1)$

Small hole capture cross-sections deteriorate recombination efficiency by delaying hole trapping. This effect is not significant if the rate of pair creation is much smaller than the rate of hole capture. Therefore SSORs are still given by (14)-or its simplified form (16)—if the dose rate tends to zero. Fig. 3 displays the SSOR dose dependence calculated at infinite dose rate for r = H/N = 100,  $\alpha = \beta/\gamma = 0.001$  and several values of  $\theta = \delta/\gamma$ . Also shown in dashed lines are the plot of (17) representing direct recombination, and the SSOR =  $D = N_{\rm EHP}/N$ curve setting the maximum trap filling (in the absence of recombination). The R = 0 limit plot, independent of  $\theta$  and given by (16), appears in thin line. Trap filling follows the direct recombination formula (17) at low doses  $(D < 10\theta)$  and then grows much faster towards saturation. A crossover thus appears if  $\theta < 1$  between infinite R plots and the  $\theta$ -independent one at R = 0, evidencing the possibility of obtaining a higher trap occupancy at high dose rate. As the ratio  $\theta$  between hole trapping and recombination is decreased, hole trapping becomes unlikely and curves move closer the recombination-free case (SSOR = D) while the crossover dose is shifted towards small



Fig. 3. SSORs at infinite dose rate (solid lines) for r = 100 and  $\alpha = 0.001$ . Dashed lines are for negligible recombination (upper curve) and direct recombination (lower curve, after (17)); the thin line is obtained when R tends to zero and is given by (16).



Fig. 4. SSORs as a function of the dose rate coefficient for r = 100,  $\alpha = 0.001$  and  $\theta = 0.001$ . Doses D are indicated by plot labels. Inset: focus on the plot D = 20.

doses. Computed SSORs are plotted against the dose rate coefficient in Fig. 4 for r = 100,  $\alpha = 0.001$  and  $\theta = 0.001$ . In agreement with Fig. 3, they decrease with increasing R for D < 20, increase with R otherwise, always following typical S-shaped curves. Variations are well monotonic, except around the crossover dose ( $D \sim 20$ , see inset).

# *C.* Effect of RC Saturation $(r \le 1, \theta \gg 1)$

In the complementary case, hole capture and recombination efficiency are limited by the saturation of RCs due to a small H. For r < 1 (more traps than RCs), this will occur before the saturation of electron traps, i.e., for SSORs significantly smaller than unity. At saturation, the condition  $\varphi_h = h/H = 1$  leads to the exact expression of the SSOR  $\phi = n/N$  for a single electron trapping coefficient, at any dose rate:

$$D = \phi - \ln(1 - \phi)^{r/\alpha}.$$
(18)



Fig. 5. SSORs at infinite and zero dose rate (solid lines) for  $\theta = 100$ ,  $\alpha = 0.01$  and r = 0.1. Thin lines show the same limit plots for direct recombination and the dashed line correspond to (18).

A sufficient condition to prevent RC saturation is  $N_{\rm EHP} \ll H$ , or  $D \ll r$  in dimensionless terms. Occupancy rates are therefore the same as those calculated for direct recombination if  $D \ll r$ , regardless of the dose rate.

SSORs obtained at both dose rate limits for  $\theta = 100$  ( $\delta =$  $100 \times \gamma$ , r = 0.1 ( $N = 10 \times H$ ), and  $\alpha = 0.01$  ( $\gamma = 100 \times \beta$ ) are shown by solid lines in Fig. 5. Direct recombination SSORs (16) and (17) are shown in thin lines, and the dashed line is the plot of (18) for saturated RCs. Computed plots well obey the direct recombination model for  $D \ll r$  at both limits. As D exceeds r, RC saturation first affects the high dose rate plot which departs from (17) to follow (18). The zero dose rate plot merges with (18) from a higher dose since RC saturation is delayed at low dose rate. Taking a larger r value would shift the onset of RC saturation towards higher doses and extend the validity of the direct recombination SSORs over a larger dose range. Of course, direct recombination is recovered up to trap saturation if  $r \gg 1$ . DRE obtained in conditions of RC saturation consist of ELDRS only, SSORs being always higher at low dose rate. Fig. 5 shows that the ELDRS amplitude is similar to that predicted for direct recombination if D < r. It nevertheless affects a much more restricted dose range because DRE vanish upon RC saturation.

#### D. Summary and Basic Lessons

DRE basically increase with the recombination efficiency, i.e., when  $\alpha$  decreases. The common DRE feature inherent in the trapping-recombination competition is an ELDRS. Its magnitude increases as r is raised at fixed  $\theta$  and conversely. Enhanced high dose rate sensitivity (EHDRS) occurs when recombination efficiency is limited by a small hole trapping cross-section ( $\delta \ll \gamma$  or  $\theta \ll 1$ ), above a certain dose, and is favored by small r values (more traps than RCs, see Fig. 6). EHDRS is therefore the signature of an indirect recombination process (i.e., through an RC center) *at least* limited by a weak probability of trapping on RCs.

Fig. 6 displays the relative difference  $\Delta$  (in %) between SSORs obtained for  $R \rightarrow 0$  and  $R \rightarrow +\infty$ , respectively, as a function of the dose for  $\alpha = 10^{-4}$ ,  $\theta = 10^{-2}$  and r = 2, 7, 20, and 100 ( $\Delta$  is positive for ELDRS and negative for EHDRS). These plots well illustrate that: 1) ELDRS is not an intrinsic



Fig. 6. Relative difference  $\Delta$  (in %) between SSORs obtained for  $R \rightarrow 0$  and  $R \rightarrow +\infty$  respectively as a function of the reduced dose D for  $\alpha = 10^{-4}$ ,  $\theta = 10^{-2}$  and r = 2, 7, 20, and 100.

property. Although DRE will depend on the physical nature of RC (controlling  $\delta$ ) and on their concentration H, they are also determined by the dose. The critical dose above which ELDRS can turn into EHDRS depends itself on  $\alpha$ ,  $\theta$  and r (Figs. 3 and 6). It cannot be predicted a priori, unless material defects are thoroughly and reliably characterized. This may explain why contradictory DRE behaviors can be measured on materials that are a priori of similar type. As a consequence, accurate DRE characterizations should consider varying the total dose; 2) as regards the concentration of RC, the crucial parameter is not H but r = H/N. The DRE magnitude increases with r and ELDRS prevails at high r for a given  $\theta$ . Therefore ELDRS exhibited by BJTs should not be explained by the poor quality of the oxide as proposed in [3]. Although low-quality silica most probably presents a high density of RC, it should also have a high density of trapping states and hence a rather small r value. A more reliable explanation is discussed in the conclusion.

#### IV. CRITICAL DOSE RATE

A crucial problem is now to identify the critical dose rate  $R_{\rm crit}$  that separates the low dose rate region from the high dose rate one. A good estimate is given by the location of the inflection point of sigmoid-like curves. The latter must be sought numerically, the formal treatment being intractable. For simplicity, we assume that traps share the same cross section ( $\alpha_k = \alpha$ ). For direct recombination ( $\theta \gg 1$  and  $r \gg 1$ ), computed  $R_{\rm crit}$  values are well fitted to  $R_{\rm crit} = 0.74 \times \alpha \times D^{1.07}$  when D and  $\alpha$  lie within the interval  $10^{-4}$  to 1. Given that  $R = g_0/\gamma N^2$ , the critical dose rate is then independent of  $\alpha$ . For a generation efficiency  $G \sim 5.18 \times 10^{12}$  EHP cm<sup>-3</sup> rad<sup>-1</sup> in silica:

$$g_{0_{\text{crit}}} \left( \text{rad}(\text{SiO}_2) \, \mathrm{h}^{-1} \right) \approx 5.14 \times 10^{-10} \times \beta \times N^2 \times D^{1.07}.$$
 (19)

If recombination efficiency is limited by a small  $\delta$  or H value,  $g_{0\text{crit}}$  is much smaller than predicted by (19). In situations where EHDRS can arise, i.e., for  $\theta \leq 1$ , it is found to be inversely proportional to  $\alpha = \beta/\gamma$ . The lowest value, reached for  $\alpha = 1$  (negligible DRE for  $\alpha > 1$ ), is approximately

$$g_{0_{\rm crit}} \left( {\rm rad}({\rm SiO}_2) \,{\rm h}^{-1} \right) \approx 4.56 \times 10^{-13} \times \beta \times N^2 \times D^{1.095}.$$
(20)



Fig. 7. Typical low dose rate, high dose rate and critical dose rate regions for indirect recombination ( $\alpha = 1, \theta \ll 1, r \gg 1$ ) and electron trapping, as delimited according to  $10^{-13} < \beta < 10^{-7}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> for  $D = 10^{-3}$  and D = 1.

Critical dose rates generated by this equation are actually among the lowest ones for indirect recombination. They roughly set a lower limit for trap systems. Fig. 7 situates the critical dose rate (20) in regions delimited by reasonable lower and upper order of magnitudes of  $\beta$  for electrons, namely  $10^{-13} < \beta <$  $10^{-7}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, for  $D = 10^{-3}$  and 1. For densities of traps in the range  $10^{15}$  to  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, the low dose rate region can extend up to at least 10 to  $10^7$  rad h<sup>-1</sup> if the total number of created EHP is one thousandth of the density of traps, and up to much greater values at higher doses.

#### V. EXAMPLE OF DATA INTERPRETATION FOR OPTICAL FIBERS

#### A. Materials

The trial material consisted of germano-silicate fiber (GSF) samples. Although technological applications would rather be interested in erbium-or ytterbium-doped fibers, this choice is the best to demonstrate the applicability of the model because very well characterized GSF samples are available. Mechanisms of defect formation under radiation exposure have been satisfacto-rily elucidated in these fibers, even if some controversies remain [10], [11]. GSF are the common passive fibers used for signal transmission at 1550 nm. They also serve as host matrix for erbium doping in the standard EDFA technology. In this respect, the results below provide a proper background to assess the effects of erbium addition.

Three types of GSF samples named GeD1, GeD2, and GeD3, produced by iXFiber SAS, France, have been drawn from the same preform at 3 drawing speeds. Composition and opto-geometrical details of the samples are given in [11] with the characterization of their major defects. Radiation-induced optically active centers mainly consist of the so-called Ge(1) and Ge(2) centers that are formed upon electron trapping [10], [11]. This directly matches the hypothesis made in the model and for the critical dose rate prediction. The density of radiation-induced Ge(1) and Ge(2) centers, i.e., trapped electrons, was measured by electron spin resonance (ESR) as a function of the dose [11]. It was found to saturate above  $10^3$  krad, at  $\sim 3.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> for Ge(1) and  $\sim 5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> for Ge(2). The total electron

IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, VOL. 60, NO. 6, DECEMBER 2013

trap density is thus  $N \sim 8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  at least (additional ESR-silent traps may contribute to N).

#### B. Irradiations and SSORs Measurements

Irradiations were performed by 3 different facilities at room temperature (RT). "Low" dose rate irradiations at 30, 100 and 500 rad h<sup>-1</sup> were given with gamma rays from a <sup>60</sup>Co source. A laboratory copper-anode x-ray tube operating at 45 kV was used for irradiations at  $2.2 \times 10^5$  and  $2.6 \times 10^6$  rad h<sup>-1</sup>. At least, the Asterix facility of the French Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), at Gramat, France, which delivers 1 MeV pulsed x-rays, allowed us to reach dose rates in the range  $4.5 \times 10^{13}$  to  $1.91 \times 10^{15}$  rad h<sup>-1</sup>.

Trap filling was measured by thermally stimulated luminescence (TSL) on irradiated fibers. In this technique, samples are heated up at 1 K  $s^{-1}$  from 40 to 600°C. Trapped carriers are progressively released from traps of increasing depth and the main part of them subsequently recombine with carriers of opposite polarity on RCs. A photo-multiplier tube detects the light emitted upon recombination and a glow curve is obtained by plotting the TSL intensity as a function of temperature. The glow curves we measured from GeD1, 2 and 3 all present a single broad peak around 250°C, irrespective of the photon energy [9]. As usual in amorphous materials, such a broad peak comprises the superimposition of overlapping elementary peaks related to defects whose energy levels are closely distributed in the gap. The TSL intensity is virtually zero at RT. In agreement with a basic hypothesis of the model, this indicates that traps were thermally stable during irradiation. TSL readouts were found to empty all traps and to result in full bleaching of the samples. We demonstrated in [12] that, in these particular conditions, the glow-curve integrals are directly proportional to the SSORs probed by the TSL readout. Integration was done on the whole of the temperature range so the measured SSORs given below refer to the full collection of traps (global trap filling).

# C. Results and Comparison With the Model

Fig. 8 shows the SSORs in GeD2 after 45 kV x-ray irradiations as a function of the dose. Error bars represent a 15% uncertainty estimated according to the typical accuracy of our dosimetry and TSL measurements. Doses below 15 krad have been given at  $2.2 \times 10^5$  rad h<sup>-1</sup>. Higher doses were given at  $2.6 \times 10^6$  rad h<sup>-1</sup>. In good agreement with the formation of Ge(1) and Ge(2) centers [11], saturation is observed from ~10<sup>3</sup> krad. SSORs on the vertical axis have been scaled by considering that saturation corresponds to SSOR = 1.

If  $G \sim 5.18 \times 10^{12}$  EHP cm<sup>-3</sup> rad<sup>-1</sup> and  $N > 8.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, the dose coefficient  $D_{\rm sat}$  corresponding to  $10^3$  krad is at the most 6.3. Far below saturation, at D = 0.063 (~ 10 krad), the *minimum critical dose* rate calculated according to (20) for  $\beta = 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and  $N = 8.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> is ~ $1.5 \times 10^9$  rad h<sup>-1</sup>. As a consequence, the dose rates used here should fall within the low dose rate region. Accordingly, we investigated possible fits of the dose dependency by calculating SSORs at the low dose rate limit. Two of them, referred to as fit#1 and fit#2, are shown in Fig. 8. As suggested by Figs. 9 and 10, all fits have been sought by exploring parameters able to produce EHDRS, i.e., for  $\theta \ll 1$ . For convenience, a same capture cross section has been taken for all traps (single  $\alpha$ ).



Fig. 8. Dose dependency of the TSL response of GeD2 in terms of SSOR (normalization with respect to the saturation plateau).



Fig. 9. Steady-sate trap filings in GeD1, GeD2 and GeD3 after 10, 50 and 100 krad doses. Symbols = data. Lines = computed projections for fit#1. TSL responses have been converted into absolute electron densities with  $N = 1.29 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Dose rates are calibrated with  $\beta = 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.



Fig. 10. Same as Fig. 9, except that computed curves were obtained for parameters of fit#2 (see text). Axes have been scaled with  $N = 1.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and  $\beta = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

In fit#1, the recombination efficiency is only limited by hole trapping and not by saturation of RCs  $(r \gg 1)$ . This fit therefore obeys the formal solution (16). Equation (16) has been fitted

to the data of Fig. 8 based on only 2 adjustable variables: the cross-section ratio  $\alpha$ , and the density of trap N. The latter is required to convert the dimensionless dose D into the physical dose in silica. The best fit was obtained for  $\alpha = 0.4$  and  $N = 1.29 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> (N is consistent with the minimal value  $8.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> set in [11]). We then computed the dose rate dependency of SSORs by taking  $\theta = 10^{-5}$  and  $r = 10^2$  to comply with the conditions  $\theta \ll 1$  and  $r \gg 1$ . Predicted behaviors are compared to data in Fig. 9 for 10, 50 and 100 krad doses. In addition to N and  $\alpha = \beta/\gamma$ , the parameter  $\beta = 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> was used to convert the dimensionless dose rate  $R = g_0/\gamma N^2$  into the physical one in rad h<sup>-1</sup>. Except this calibration, no additional parameters were fitted to pass from fit#1 of Fig. 8 to fits of Fig. 9 (greater  $\beta$  values would shift computed plots towards high dose rate).

Error bars in Fig. 9 still correspond to 15% of the mean value, except for gamma irradiations as explained below. This error only accounts for measurement uncertainties and not for variability between the GeD1, GeD2 and GeD3 samples. Apart from this variability, the drawing speed does not affect the dose and dose rate dependences. Taking the standard deviation into account would enlarge the error bars.

In Fig. 9, the predicted critical dose rates are about  $8 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{13}$ , and  $1 \times 10^{14}$  rad h<sup>-1</sup> at 10, 50, and 100 krad respectively. Data show that trap filling is slightly enhanced at high dose rate and suggest that transitions between the low and high dose rate regimes are well located in a region encompassing these predictions. The model is in qualitative and almost in quantitative agreement with measurements. The main discrepancies appear for gamma irradiations at 10 and 50 krad, where measured responses are markedly below the expected asymptote (encircled symbols), and for pulsed x rays at 100 krad where the EHDRS amplitude is underestimated.

As regard encircled data points, the distance to the expected value is similar at 10 and 50 krad. It does not correspond to a dose rate effect since the DRE magnitude should be dose dependent, as seen for the pulsed x-ray points (the EHDRS amplitude is slight, but it increases with the dose). Actually, gamma and x-ray irradiations were not conducted in the same conditions. Gamma irradiations and TSL readouts were separated by more than 2 months whereas the readouts were performed rapidly after exposures for continuous and pulsed x rays. Although thermal annealing of radiation-induced defects in GeD1–3 is slow at RT, about 5% in 8 hours [9], larger error bars, roughly estimated to 30% of the measurement, have been reported for gamma irradiations. At 100 krad, data points given by gamma irradiations did not suffer from this problem and match the predicted filling in the low dose rate regime.

To improve the agreement between measured and computed EHDRS amplitude at 100 krad, we tried other fit parameters accounting for both dose and dose rate dependences. As expected, increasing the DRE magnitude on the EHDRS side required decreasing  $\alpha$  and r. Equations could not be resolved analytically so the fitted curves were obtained numerically. A satisfactory result is given by the fit#2 of Fig. 8 whose parameters also led to the computed curves of Fig. 10 without additional fitting operation. The fitting parameters are now  $\theta = 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.25$ , r = 0.25. The best dose scaling (Fig. 8) is obtained for  $N = 1.15 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. In Fig. 10, the dose rate calibration again
corresponds to  $\beta = 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. The EHDRS amplitude produced by fit#2 describes the actual one more satisfactorily at 100 krad, but the theory now overestimates trap filling at small doses (see also fit#2 in Fig. 8). Fit#1 and fit#2 correctly reproduce the dose and dose rate dependences, each with a single set of a few adjustable parameters having a clear physical meaning. The order of magnitude of the critical dose rate, predicted, e.g., from (20) for electron trapping and  $\beta = 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, is also confirmed by data of Figs. 9 and 10. The coefficient  $\alpha$  is a few tenths in fit#1 and fit#2. This rather "high" value actually prevents the appearance of an ELDRS at low doses. Simulations indeed show that EHDRS is the case at any dose.

#### VI. CONCLUSION

For devices intended for space-based applications, it is crucial to state whether a dose rate extrapolation is required or not after accelerated irradiation tests. The answer depends on the DRE nature and the critical dose rate. Both are controlled by the relevant dimensionless ratios and by the dose. ELDRS constitutes the most adverse situation because degradation will be underestimated by accelerated tests compared with damage produced at typical space dose rate  $(10^{-2}$  to 1 rad h<sup>-1</sup>). In addition, the DRE amplitude is often much larger for ELDRS than for EHDRS (Fig. 6). Dose rate extrapolation is also unnecessary if dose rates used in routine tests fall well below the critical value. The latter has been shown to increase almost linearly with the dose and to be proportional to the trapping coefficient  $\beta$ . It also presents a quadratic dependency on the density of traps N. GSF, which e.g., exhibit a slight EHDRS within the 10 to 50 krad range and a critical dose rate above  $10^{11}$  rad  $h^{-1}$ , would not require dose rate extrapolation.

Each coefficient  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  is the product of the thermal velocity at the edge of the band by a trapping or recombination cross-section. In amorphous silica, disorder-related localization is weak at the bottom of the CB and the thermal velocity of electrons is very high, of the order of  $10^7 \text{ cm s}^{-1}$  [13]. Localization effects are stronger at the top of the VB where holes move by hopping between localized states. As a result, the intrinsic hole mobility is about  $10^6$  times smaller than that of electrons at RT  $(2 \times 10^{-5} \text{ vs } 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively [13]–[15]). Given that the field enhances the drift velocity of holes by lowering the hopping activation energy, the unbiased thermal velocity should be *at least*  $10^6$  times smaller for holes than for electrons. This probably explains why we found  $\theta \ll 1$  for both fit#1 and fit#2, that is  $\delta \ll \gamma$ . From  $\beta = \sigma v_{\rm th}$  and  $v_{\rm th} = 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ , the electron trapping cross section corresponding to the value  $\beta = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  found in Figs. 9 and 10, is  $\sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2$ . This order of magnitude is correct as regards trapping on neutral centers as in GSF [13].

In systems where degradation is due to hole trapping, DRE can be predicted by switching the conduction and valence bands in Fig. 1. Due to the very low thermal velocity of holes, the trapping and recombination coefficients  $\beta$  and  $\gamma$  should now be very small, and one should accordingly have  $\theta \gg 1$ . In these conditions, DRE should consist of ELDRS only. In addition, decreasing  $\beta$  by more than 6 orders of magnitude should drop the critical dose rate in similar proportion. According to the values given in Fig. 7 for electron trapping, critical dose rate associated with hole trapping should more likely fall within standard experimental ranges for a density of traps into the

range  $10^{15}$  to  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. The clear ELDRS reported in [5], [6] for an EDFA irradiated with dose rates between 50 and 1200 rad h<sup>-1</sup> thus suggests that the radiation-induced attenuation (RIA) in erbium-doped fibers probably results from the trapping of holes. Note also that BJTs are damaged by hole trapping [1]–[4] and significant ELDRS is observed at rather standard dose rates. Characterizations of radiation-induced centers in ytterbium-doped silica fibers also showed that traps populated under irradiation and involved in optical losses were hole traps [7], [8]. Major DRE should therefore be observed in these fibers. We are currently investigating the dose rate dependency of the RIA in erbium and ytterbium-doped fibers in the framework of the present model to confirm its good relevance for optical fibers of technological interest for the aerospace industry.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors are indebted to M. Gaillardin, C. Marcandella and P. Paillet, with CEA, France, for gamma and pulsed x-ray irradiations.

#### REFERENCES

- R. L. Pease, R. D. Schrimpf, and D. M. Fleetwood, "ELDRS in bipolar linear circuits: A review," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 56, no. 4, pp. 1894–1908, 2009.
- [2] D. M. Fleetwood, "Total ionizing dose effects in MOS and low-doserate-sensitive linear bipolar devices," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 3, pp. 1706–1730, 2013.
- [3] J. Boch, F. Saigné, A. D. Touboul, S. Ducret, J.-F. Carlotti, M. Bernard, R. D. Schrimpf, F. Wrobel, and G. Sarrabayrouse, "Dose rate effects in bipolar oxides: Competition between trap filling and recombination," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 232113, 2006.
- [4] J. Boch, F. Saigné, R. D. Schrimpf, J.-R. Vaillé, L. Dusseau, S. Ducret, M. Bernard, E. Lorfèvre, and C. Chatry, "Estimation of low-dose-rate degradation in bipolar linear integrated circuits using switching experiments," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 2616–2621, 2005.
- [5] B. Brichard, A. F. Fernandez, H. Ooms, and F. Bergmans, "Gamma dose rate effect in erbium-doped fibers for space gyroscopes," in *Proc. OFS*'16: 16th Int. Conf. Optical Fiber Sensors, Nara City, Japan, 2003, pp. 336–339.
- [6] O. Gilard, J. Thomas, L. Trousselier, M. Myara, P. Signoret, E. Burov, and M. Sotom, "Theoretical explanation of enhanced low dose rate sensitivity in erbium-doped optical fibers," *Appl. Opt.*, vol. 51, no. 13, pp. 2230–2235, 2012.
- [7] F. Mady, M. Benabdesselam, Y. Mebrouk, and B. Dussardier, "Radiation effects in ytterbium-doped silica optical fibers: Traps and color centers related to the radiation-induced optical losses," presented at the RADECS 2010: Int. Conf. Radiation Effects on Components and Systems, Sep. 2010, Paper LN2 [Online]. Available: http://www.radecs2010.ait.ac.at/index.php?link=programme
  [8] F. Mady, M. Benabdesselam, and W. Blanc, "Thermoluminescence
- [8] F. Mady, M. Benabdesselam, and W. Blanc, "Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbiumdoped silica fibers," *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 21, pp. 3541–3543, 2010.
- [9] M. Benabdesselam, F. Mady, and S. Girard, "Assessment of Ge-doped optical fibre as a TL-mode detector," *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 360, pp. 9–12, 2013.
- [10] D. L. Griscom, "On the natures of radiation-induced point defects in GeO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> glasses: Reevaluation of a 26-year-old ESR and optical data," *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 3, pp. 400–412, 2011.
- [11] A. Alessi, S. Girard, C. Marcandella, S. Agnello, M. Cannas, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, "X-ray irradiation effects on a multistep Ge-doped silica fiber produced using different drawing conditions," *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 357, pp. 1966–1970, 2011.
- [12] F. Mady, D. Lapraz, and P. Jacconi, "Dimensionless study of the total response of thermally stimulated luminescence," *Rad. Meas.*, vol. 43, pp. 180–184, 2008.
- [13] H. J. Fitting and J. U. Friemann, "Monte Carlo studies of the electron mobility in SiO<sub>2</sub>," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 69, pp. 349–358, 1982.
- [14] R. C. Hughes, "Charge-Carrier transport phenomena in amorphous SiO<sub>2</sub>: Direct measurement of the drift mobility and lifetime," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 30, pp. 1333–1336, 1973.
- [15] R. C. Hughes, "Time-resolved hole transport in a-SiO<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 4, pp. 2012–2020, 1977.

# Interplay between photo- and radiation-induced darkening in ytterbium-doped fibers

Jean-Bernard Duchez,<sup>1,\*</sup> Franck Mady,<sup>1</sup> Yasmine Mebrouk,<sup>1</sup> Nadège Ollier,<sup>2</sup> and Mourad Benabdesselam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Nice Sophia Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée CNRS UMR 7336,

Parc Valrose, 06108 NICE cedex 2, France

<sup>2</sup>Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642, CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France \*Corresponding author: jbduchez@unice.fr

Received July 23, 2014; revised August 25, 2014; accepted September 16, 2014;

posted September 17, 2014 (Doc. ID 217671); published October 13, 2014

This Letter demonstrates a remarkable interplay between photo- and radiation-induced darkening of ytterbium-doped alumino-silica optical fibers operated in amplifying conditions and harsh environments (as, e.g., in space-based applications). Influences of the pump power, ionizing dose, and dose rate on this interaction are characterized. The pump is capable of accelerating or slowing down the radiation-induced darkening build-up depending on the ionizing dose. The steady-state photo-radio-darkening level is independent of the dose and at least equal to the equilibrium level of pure photo-darkening. This lower limit is notably reached at low dose rates, including those encountered in space. We, therefore, argue that photo-resistant ytterbium-doped fibers will resist against a space mission, whatever the dose. © 2014 Optical Society of America  $OCIS \ codes:$  (140.3510) Lasers, fiber; (160.2750) Glass and other amorphous materials; (160.5690) Rare-earth-doped

OCIS codes: (140.3510) Lasers, fiber; (160.2750) Glass and other amorphous materials; (160.5690) Rare-earth-doped materials; (260.5210) Photoionization; (350.5610) Radiation; (140.3615) Lasers, ytterbium. http://dx.doi.org/10.1364/OL.39.005969

Ytterbium-doped silica optical fibers (YDF) serve to design efficient high-output power laser sources used for cutting, welding, surgery, signal transmissions (free space optical links), or remote sensing (light detection and ranging: LIDAR). Due to their reduced weight, size, and power consumption, YDF-based lasers offer a most appealing technology to implement, e.g., optical links and LIDAR in satellites or spacecrafts. Their development is however limited by the fact that YDF suffer from twofold degradation when operated in amplifying conditions and harsh radiative environments (as space). Excess optical losses can be induced by external ionizing radiations (radiation-induced darkening or RD), but also due to the pump (photo-darkening, PD). PD and RD have been examined separately so far, by distinct communities. PD has been well characterized [1-5] even if its origin and mechanism remain controversial [5]. RD has been rather poorly addressed in YDF [5,6] compared with erbiumdoped fibers [7,8]. The possible interplay between PD and RD has not been clearly examined to date, though pump and ionizing radiations will act simultaneously in space operation conditions. This Letter presents a detailed characterization of simultaneous photo-radiationinduced darkening (PRD) as a function of pump power, total ionizing dose, and dose rate. Major constructive or destructive superimposition effects are demonstrated and discussed.

The measurement setup, based on a standard pumpprobe scheme [2,9], is shown in Fig. 1. The fiber under test (FUT) is in-core pumped at 976 nm (input power ~250 mW) and a contra-propagative probe at 633 nm is used (a few mW). The bench allows in-line (under pumping) irradiations of the FUT by 45-kV x rays from a copper-anode Inel XRG 3500 generator. FUTs consisted of ~2-cm-long uncoated samples to ensure uniform inversion of Yb<sup>3+</sup> ions (pump power is almost constant along the sample). Dose rates and doses given to the FUTs were monitored by an ionization chamber (PTW 23342 with electrometer UnidosE), placed right below the

0146-9592/14/205969-04\$15.00/0

sample. In what follows, we thus give actual values rather than targeted ones. Pump and probe beams are supplied by temperature and fiber Bragg grating stabilized laser diodes (LD). Wavelength division multiplexers (WDM) are employed to couple pump and probe lights into the FUT. A set of 4 power-meters (PM) serve to estimate launched (PM 1 and 2) and transmitted (PM 3 and 4) powers at 976 and 633 nm, respectively.

Two aluminosilicate YDF have been compared. Their main characteristics are listed in Table <u>1</u>. The K10 fiber was fabricated in our laboratory by modified chemical vapor deposition (MCVD) and solution doping. This "classic" YDF is not optimized to resist against PD or RD. The Yb1200-4/125 fiber is a state-of-the-art commercial YDF manufactured by Liekki by the so-called direct nanoparticle deposition (DND) process. It offers low PD levels but probably contains additional co-dopants beyond aluminum.

The effect of the pump on fresh and photo-radio-darkened K10 samples is illustrated in Fig. 2 which displays the evolution of the pump output power normalized with respect to its initial value. Results are similar for the Yb1200 fiber. The upper curve corresponds to pure PD (pump input power  $P_{\rm in} = 250$  mW for >16 h). The 976nm FUT transmission decays due to PD and tends toward a PD equilibrium level (PDEL) around 0.82 (18% transmission loss). Such a PDEL has been evidenced already



Fig. 1. Experimental setup for the characterization of PD, RD, and simultaneous PRD.

© 2014 Optical Society of America

5970 OPTICS LETTERS / Vol. 39, No. 20 / October 15, 2014

Table 1. Characteristics of the Investigated YDF

YDF Name	K10	Yb1200
Core/clad diameter (µm)	7.6/125	$4/125^{a}$
Numerical aperture	0.11	$0.2^a$
Absorption at	575	$1200^{a}$
976 nm ( $dB m^{-1}$ )		
Yb conc. $(cm^{-3}/at\%)$	$4.5 \times 10^{19} / 0.13$	$9.4 \times 10^{19}$ /u.v. <sup>b</sup>
Al conc. $(cm^{-3}/at\%)$	$1.6 \times 10^{20} / 0.47$	u.v. <sup><i>b</i></sup>

<sup>a</sup>Nominal values from manufacturer.

<sup>b</sup>u.v. = undisclosed values.

[2] and shown to increase with inversion of Yb<sup>3+</sup> ions, so pump power [2]. The PD level stabilizes because the pump is responsible for PD, but also for a balancing photo-bleaching (PB) effect. The lower curve was recorded by submitting a fresh K10 sample to PRD (pumping and x-ray irradiation) for 900 s (340 krad) before leaving the FUT to the sole action of the pump for >22 h. Due to the high dose rate (22.7 krad min<sup>-1</sup>), the FUT output power decays rapidly in the PRD stage. RD largely dominates the PRD kinetics. At the end of PRD, the pump bleaches the fiber: its transmission tends remarkably toward the PDEL. Therefore the pump is also capable of bleaching RD. This is readily understandable from [5] where we demonstrated that color centers responsible for PD and RD are the same.

Similar experiments were conducted at 2 additional doses (45, 150 krad) on fresh K10 samples. Figures 3(a) and 3(b) display the normalized transmission at 976 and 633 nm, respectively. PD plots are also shown. For the 2 higher doses, the result is the same as in Fig. 2, namely PRD followed by pump-induced PB. When x rays are stopped at 45 krad, the output power is still above the PDEL, and the pump is responsible for further degradation, i.e., PD. All plots tend to the PDEL. The primary action of the pump (PD or PB) therefore depends on the ionizing dose! We always observed identical behaviors at pump and probe wavelengths, even if the degradation is—as usual—much higher in the visible range. To focus



Fig. 2. Normalized output power at 976 nm for K10 samples for pure PD, and PRD followed by PB. Pump input power is  $P_{\rm in} = 250$  mW. Inset: same graphs in logarithmic scales to enlarge the PRD region.



Fig. 3. Normalized output powers at (a) 976 nm and (b) 633 nm for pure PD and PRD at various doses (see plots) followed by PD or PB. Input pump power is  $P_{\rm in} = 250$  mW.

on the near-infra-red region, we hereafter report on losses induced at 976 nm only.

We now examine the role of the pump during x-ray irradiation. Doses of 30 and 450 krad were given to K10 and Yb1200 fiber samples. Each irradiation was repeated twice on fresh samples: one with the pump on  $(P_{\rm in} = 250 \text{ mW})$ , the other by keeping the pump off. Results are shown in Fig. 4. Data are plotted in terms of the excess absorption coefficient  $\Delta \alpha(t)$  calculated according to Eq. (1) where L = 2 cm is the FUT length.

$$\Delta \alpha(t) = -\frac{1}{L} \times \ln\left(\frac{P_{\text{out}}(t)}{P_{\text{in}}(t)} \times \frac{P_{\text{in}}(0)}{P_{\text{out}}(0)}\right),\tag{1}$$

where  $P_{in}(t)$  and  $P_{out}(t)$  are input and output powers at 976 nm and time *t*.  $P_{in}$  is *a priori* constant, but small drifts might have to be corrected. Graphs are divided into 3 phases. In the early one, x rays are off and the pump is turned on for 10 s to measure its initial transmission level. In the second stage, x rays are turned on. The pump is kept on (PRD) or turned off (pure RD, no data points). PRD and RD used the same dose rates (6.4 krad min<sup>-1</sup> at 30 krad, 24.6 krad min<sup>-1</sup> at 450 krad). After measuring the degradation level at the end of irradiation, we follow the pump-induced PD or PB in the third phase. The latter approach the PDEL, as in Fig. <u>3</u>. When degradation is stopped below the PDEL (30 krad), both YDF are less



Fig. 4. Excess loss  $\Delta \alpha$  at 976 nm, comparison between PRD and RD at 30 and 450 krad for the (a) K10 and (b) Yb1200 fibers. Pump power is  $P_{\rm in} = 250$  mW.

darkened in RD than in PRD conditions. Then the pump enhances darkening compared with pure RD. When induced losses exceed the PDEL (450 krad), RD yields more degradation than PRD. Then the pump slows down the darkening build-up; it mitigates RD. The pump has therefore the same PD or PB action, according to the dose, during as after PRD (Fig. 2).

At the same pump power, the PDEL is  $\sim 0.11$  cm<sup>-1</sup> for K10 and  $\sim 8 \times 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> for Yb1200: the commercial fiber is 14 times more PD resistant than our classic YDF. More strikingly, RD and PRD levels reached in K10 and Yb1200 at identical doses are proportionally scaled with respect to their respective PDEL. Since this homothetic connection holds for RD (x rays only, no pump), it is not due primarily to the pump. The fact remains that the ratio of the RD level of K10 to that of Yb1200 is ~14 at each dose, nearly equal to the PDEL ratio. Obviously, the technique employed to harden the Yb1200 fiber against PD also makes this fiber RD resistant. Unless the similarity between the PD and RD reduction factors stems from an astounding coincidence, we conclude that the hardening recipe has probably an effect on the trapping centers shared by PD and RD [5] and not on the PB efficiency of the pump.

Under irradiation and pumping, the pump acts as a photo-bleacher as soon as the degradation level exceeds the PDEL. Due to the homothetic connection between K10 and Yb1200 fibers, the dose required to pass the two markedly different PDEL is the same. At long time, PB balances PRD and a PRD equilibrium level (PRDEL) is reached above the PDEL. Examples of transient PRD and PRDEL are shown in Fig. <u>5</u>. The RD build-up is frozen at the PRDEL even if irradiation is continued. The strength of the RD mitigation by the pump and the PRDEL depend on the pump power, i.e., the PDEL, but also on the RD kinetics in relation to that of PD/PB, i.e., the dose rate.

The effect of a change in pump power at fixed dose rate is illustrated in Fig. <u>5</u>. It compares transient and steady-state PD and PRD obtained on K10 samples at  $P_{\rm in} = 250$  and 115 mW. PRD was monitored for about 7 h under irradiation at 7.2 krad min<sup>-1</sup> to approach the



Fig. 5. Development of PD- and PRD-induced losses in K10 at 2 pump powers. The PRD dose is 3 Mrad.

PRDEL (total dose ~3 Mrad). PD was recorded for more than 28 h. Increasing the pump power raises the PDEL from ~0.05 to ~0.07 cm<sup>-1</sup> [2]. Meanwhile the PRDEL lessens from ~0.83 to ~0.75 cm<sup>-1</sup>. A higher pump power leads to an enhanced PB and hence to a strengthened "restoring force" toward the PDEL. Therefore, the fiber is more photo-darkened but less radiation-induced darkened. At very high pump power, the PDEL and PRDEL are expected to merge. Then, the PRD resistance would be fully determined by the PD resistance.

PRD tests of Figs. 2–5 have been conducted at high dose rates leading to fast PRD build-up compared with PD. To characterize the competition between RD and PB when these processes come with closer kinetics, we examined the PRDEL evolution at decreasing dose rates but constant pump power  $P_{\rm in} = 250$  mW. In order to emphasize the PB action by the pump, we split a total dose of 900 krad in 1, 3, 6, and 12 equal fractions. Each fraction was given in PRD conditions at 43 krad min<sup>-1</sup>. We observed a 75-min PB time between each fraction to achieve mean dose rates of about 5.3, 2.3, and 1.1 krad min<sup>-1</sup> for the 3, 6, and 12 fraction runs, respectively. Results are displayed in Fig. 6 for K10 (a) and for Yb1200 (b). The relevance of the procedure was checked on K10 by doing the measurement with a 5.3 krad min<sup>-1</sup> constant dose rate. The corresponding curve is shown in Fig. 6, and its trend is well reproduced by the 3-fraction run. Induced losses oscillate around a mean tendency representative of the PRD build-up. The PRDEL sketched out from fractional irradiations is lowered and approaches the PDEL when the mean dose rate is decreased (constant dose 900 krad). It is difficult to achieve even lower mean dose rates, which would require too



Fig. 6. (a) Excess loss  $\Delta \alpha$  in K10 after a 900-krad x-ray dose given in 1, 3, 6, and 12 fractions. (b) Excess loss  $\Delta \alpha$  in Yb1200 after a 900-krad x-ray dose given in 1, 3, and 6 fractions.

long experiments, so we cannot directly show the limit case where the PRDEL reaches the PDEL. However, the fractional irradiation protocol well highlights that PRDEL and PDEL must merge at sufficiently low dose rates. Then, RD will develop so slowly that the pump will have time to bleach the fiber "adiabatically" down to the PDEL as soon as darkening will slightly exceed this level. Such a regulation around the PDEL is already clear in the first two fractions given to K10 in the 12 fraction irradiation test [Fig. 6(a)].

This work demonstrates and characterizes interaction modes between photo- and radiation-induced losses in YDF. The highlighted properties are general, holding for classic aluminosilicate YDF as well as state-of-theart low-PD commercial YDF based on more sophisticated composition and elaboration technique. The radiation resistance of YDF should be tested under simultaneous pumping unless the observed degradation levels and dose rate dependence will not reproduce those really achieved in operation conditions. The lowered degradation we found at low dose rate rests on the action of the pump. An opposite trend might be measured in passive tests [7,10]. The remarkable interplay between PD and RD basically arises from the fact that both degradation types share the same color centers, and therefore, that pump-induced PB competes with both PD and RD. Even not reported in this Letter focused on aluminosilicate fibers, this basic finding is found to hold in phosphorus co-doped fibers also. PD is added to RD at small ionizing doses, when the PRD level is below the PDEL. Conversely, PB prevails over PD as soon as the PRD level passes the PDEL. Then the pump mitigates RD and a PRDEL can be reached above a threshold dose from which the degradation is frozen. The PRDEL sets the worst degradation level achievable in PRD conditions and so the safest reference to be optimized to ensure the YDF resistance in operation conditions. According to Figs. 5 and 6, the PRDEL of a given fiber is determined by its intrinsic PD resistance, pump power (these two parameters set the PDEL), and dose rate. Although defined for pure PD, the PDEL turns out to be critical for the PRD resistance also. Low PDEL YDF will exhibit lower PRDEL than PD-sensitive ones due to more efficient PB by the pump. In fact the PDEL represents the minimum PRDEL value, reached at high pump power and/or low dose rate. Space-based applications are precisely concerned with very low dose rates, in the range  $\sim 10^{-7}$  to  $10^{-5}$  krad min<sup>-1</sup>. This range is reported in insets of Fig. 6, where the PRDEL of the K10 and Yb1200 fibers (estimated from fractional irradiation runs) are plotted as a function of the mean dose rate. Data points roughly describe a power-law decay with decreasing dose rate, and extrapolation of this trend toward low dose rates (arrows) indicates that the PRDEL will be equal to the PDEL in space conditions. This statement is most probably correct, although additional data points would be needed to refine the extrapolated cross-over dose rate where the PRDEL reach the PDEL. As a consequence, a PDresistant YDF will be also RD-resistant in space-based applications. This is true at low dose, as that cumulated throughout a typical 15-year space mission around the Earth (~30 krad), but also for much higher doses that should be encountered in deeper space exploration missions (up to 150 krad) [11].

This work has been funded by the French National Research Agency (ANR) under grant no. 11-JS04-007-11. The authors gratefully acknowledge this support.

#### References

- 1. A. Schwuchow, S. Unger, S. Jetschke, and J. Kirchhof, Appl. Opt. **53**, 1466 (2014).
- S. Jetschke, S. Unger, U. Röpke, and J. Kirchhof, Opt. Express 15, 14838 (2007).
- S. Rydberg and M. Engholm, Opt. Express 21, 6681 (2013).
- H. Gebavi, S. Taccheo, D. Tregoat, A. Monteville, and T. Robin, Opt. Mater. Express 2, 1286 (2012).
- F. Mady, M. Benabdesselam, and W. Blanc, Opt. Lett. 35, 3541 (2010).
- S. Girard, Y. Ouerdane, B. Tortech, C. Marcandella, T. Robin, B. Cadier, J. Baggio, P. Paillet, V. Ferlet-Cavrois, A. Boukenter, J.-P. Meunier, J. R. Schwank, M. R. Shaneyfelt, P. E. Dodd, and E. W. Blackmore, IEEE Trans. Nucl. Sci. 56, 3293 (2009).
- O. Gilard, J. Thomas, L. Troussellier, M. Myara, P. Signoret, E. Burov, and M. Sotom, Appl. Opt. 51, 2230 (2012).
   S. Girard, A. Laurent, E. Pinsard, T. Robin, B. Cadier, M.
- S. Girard, A. Laurent, E. Pinsard, T. Robin, B. Cadier, M. Boutillier, C. Marcandella, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, Opt. Lett. **39**, 2541 (2014).
- N. Li, S. Yoo, X. Yu, D. Jain, and J. K. Sahu, IEEE Photon. Technol. Lett. 26, 115 (2014).
- F. Mady, M. Benabdesselam, J.-B. Duchez, Y. Mebrouk, and S. Girard, IEEE Trans. Nucl. Sci. 60, 4341 (2013).
- S. Campagnola and Y. Kawakatsu, J. Spacecraft Rockets 49, 318 (2012).

1

## Equilibrium Degradation Levels in Irradiated and Pumped Erbium-Doped Optical Fibers

Franck Mady, Jean-Bernard Duchez, Yasmine Mebrouk and Mourad Benabdesselam

Abstract— This work investigates the local interplay between radiation-induced darkening and pump-induced bleaching in erbium-doped silica optical fibers. Thanks to proper characterization conditions using short fiber samples, we demonstrate that degradation levels can be tuned reversibly between equilibrium levels by varying the pump power and/or the dose rate while the dose is being accumulated. This novel finding inspires a local physical model of the radiation-induced degradation of erbium-doped fibers in active conditions. This model is shown to reproduce all empirical features, including dose rate and pump power dependencies. This validated local model could be implemented in long fiber amplifier simulations.

### *Index Terms*—Erbium-doped fiber amplifiers, Modeling, Optical fibers, Radiation effects, Radiation-induced attenuation.

#### I. INTRODUCTION

rbium-doped fibers amplifiers (EDFA) operating around Erbium-doped floets amplifieds (125 µm have proved to be a reliable technology, notably in ground fiber telecommunication networks. They also represent an attractive option to design compact and efficient optical amplifiers to be used in the harsh space environment, as in satellite fiber optic gyroscopes (FOG) or in power fiber laser sources required for future optical inter-satellite links (OISL) or remote sensing (LIDAR). The development of such systems is though limited by the fact that erbium-doped silicabased fibers (EDF) are damaged by ionizing radiations. An excess optical loss indeed builds-up due to the formation of color centers upon ionization effects, this effect being referred to as 'darkening'. A rather significant amount of publications has addressed the radiation-resistance of EDF and EDFA for more than 20 years [1-13], and several technological routes have been shown to greatly improve their radiation tolerance. Hardening recipes are based on cerium co-doping [12,13] (the benefit of cerium has been known for at least 40 years [14]), on the drastic reduction of aluminum content through nanoparticle doping process [11] (aluminum greatly enhances the formation of color centers), or on hydrogen loading coupled with hermetic fiber coating [7,8,12,13]. Thanks to this knowledge, EDF-based FOG have been flying around the

Manuscript received 07/06/2015.

Earth already. However, mechanisms of the radiation-induced darkening of EDF remain unclear. Whereas it is widely admitted that RIA is related to the host matrix absorption and color centers, some basic questions are still not clearly elucidated: what is the exact nature of color centers? What are the intrinsic silica- or dopant-related defects acting as precursors? How do precursors compete as regards trapping of charge carriers? How do color centers interact with the lights that propagate in the fiber? What are their thermal activation and photo-ionization energies? Etc... Such precise questions are crucial to gain the detailed understanding required to introduce relevant prediction/explanation frameworks (modeling). Models have been tentatively proposed to account for the dose-rate and total dose degradation dependence [3,10], but they rely on semi-empirical descriptions (power law dependence of the color center generation rate) and therefore lack in physical basis. In addition, a most basic mitigation agent, namely the pump, has not received the attention it deserves. It is well known that light at pump wavelength (most often around 980 nm) is responsible for photo-bleaching (PB) of darkened EDF [8,15], but pump power is too often not specified or not taken into account in data interpretation. A proper analysis of the pump-induced PB is however of crucial importance, first because the degradation of EDF is generally assessed by the measurement of the socalled radiation-induced attenuation (RIA) at pump or signal wavelengths, which requires of course the guidance of a light that does not act as a probe only, and second because the pump is naturally present in active operation conditions. Actually, the 1 to 10 m EDF lengths used in most of cited studies are a pitfall for PB characterization. They are chosen to comply with operation conditions, but result in an inhomogeneous distribution of the pump power along the fiber and so in a distributed PB efficiency that makes the pump effect - if sought through the length-integrated RIA - highly extrinsic (length-dependent). Therefore realistic amplifier lengths do not offer convenient conditions to investigate properly the sole role of PB. In what follows, we use short fiber pieces to demonstrate new remarkable features in the interplay between pump-induced PB and radiation-induced darkening. Highlighted mechanisms are included in a physical model of the local EDF darkening, as a function of the dose rate and pump power. This model is validated against data.

#### II. EXPERIMENTAL

The measurement setup, sketched in Fig. 1, is similar to the

This work falls within the framework of the HAPoLO (098-AO11-2408) and PARADYSIO (ANR-11-JS04-007) projects supported by the AirbusGroup Foundation and the French Research National Agency (ANR).

F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk and M. Benabdesselam were with the University of Nice Sophia Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7336, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06108 Nice, France (e-mail: franck.mady@unice.fr).

#### NSREC 2015 - PAPER #1101

one presented in [16], except that the 633 nm probe laser is not used here. The fiber under test (FUT) is in-core pumped at 976 nm (temperature and fiber-Bragg grating stabilized monomode laser diode) while being homogeneously irradiated in the narrow beam of an X-ray generator (Inel XRG 3500, copper anode, 45 kV accelerating voltage). The FUT is spliced to passive single mode fibers (SMF) at both ends. A large 3 mmthick lead lid, in which a rectangular opening can be adjusted to the FUT length, protects both SMF and splices. This lid efficiently screens soft x-rays and makes unwanted losses that could appear in splices and SMF negligible compared to the RIA of the FUT. Two InGaAs photodiodes served as powermeters (PM1 and PM4) to monitor launched and transmitted pump powers. Records made with PM1, which approximately corresponds to 1% of the power supplied by the laser diode, are properly corrected from losses in the SMF, multiplexor and in the connecting splice to provide the actual power launched in the FUT (pump power indicated below well correspond to actual values). Dose rates given to the FUT are monitored by an ionization chamber (PTW 23342 with an UnidosE electrometer) placed in the beam, right below the FUT. The 976 nm RIA is calculated according to:

$$RIA_{976} = -\frac{10}{L \times \ln(10)} \ln \left( \frac{P_{out}(t)}{P_{in}(t)} \times \frac{P_{in}(0)}{P_{out}(0)} \right), \text{ in dB m}^{-1}.$$

In this relationship, L is the FUT length in m,  $P_{in}(t)$  and  $P_{out}(t)$  are input and output powers at time t, respectively.  $P_{in}$  is actually constant ( $P_{in}(t) = P_{in}(0)$ , fluctuation limited to 2%).

We investigated a commercial off-the-shelf (COTS), Er80-4/125, and a tailor-made alumino-silicate EDF, M04, fabricated and drawn in our laboratory by the standard MCVD and solution doping techniques. The Er80-4/125 fiber is commercialized by Liekki (n-light) as a very highly doped erbium fiber designed for fiber lasers and amplifiers (80 dB m<sup>-1</sup> at 1530 nm, erbium ion concentration  $3 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>). The 1530 nm absorption of the M04 fiber, designed to have a rather similar erbium content, has been measured to 72.3 dB m<sup>-1</sup> (erbium ion concentration  $2.8 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>). We used very short fiber pieces to avoid amplification of spontaneous emission (ASE) and ensure a uniform distribution of both pump power and inversion ratio of Er<sup>3+</sup> ions before irradiation. For instance, the pump power was always virtually constant throughout 2 cm-long samples (varying by less than 0.8%). In long fibers, ASE powers are not negligible and their profiles, together with those of pump power, excitation ratio, and therefore PB efficiency, strongly depend on L and  $P_{in}$ . By taking short fiber pieces, we free the problem from extrinsic spatial variations to retain a well-defined power as the unique pump parameter. Profile effects, that additionally accompany changes in  $P_{in}$  or L and are necessarily integrated when the RIA is averaged over several meters, are thus ruled out. Builtin losses from the 976 nm laser diode to PM4, deduced from initial attenuation (in the presence of a FUT but before RIA develops), is about 3.05 dB in all experiments.



Fig. 1. Experimental setup, similar to that of reference [16] except that the visible RIA probe at 633 nm is not used in this study. PM are power-meters, SMF are passive single mode fibers (commercial SM980) and WDM are wavelength division multiplexors. A lead lid protects splices and SMF.

#### III. RESULTS

A typical experiment is reported in Fig. 2 for the Er80 fiber. A unique L = 2 cm-long fiber sample has been irradiated and pumped continuously for almost 3 days. The dose rate D' and the pump power  $P_{in}$  have been switched between various constant values, as indicated in graphs. The upper part of the figure displays the evolution of the RIA at 976 nm whereas the lower part gives the cumulated ionizing dose. The experiment can be divided into 3 parts: A, B and C. In A, the pump power was constant ( $P_{in} = 132 \text{ mW}$ ). The dose rate has been first set at 58 krad/min and then decreased by steps down to 39, 20, 10.5, 5, 2.6, 1.3 and 0 krad/min before being raised again to 5 and 10.5 krad/min. In the B region, the dose rate was constant (D' = 10.5 krad/min) but  $P_{in}$  was switched from 132 to 167.8 mW, 48.2 mW, and raised back to 132 mW. The pump power was again dropped to 48 mW to enter the C region where we started with D' = 0 before switching to 20, 39, and 58 krad min<sup>-1</sup>. Fig. 3 reports the record of another 6-day irradiation and pumping sequence for the same fiber (Er80) but a new sample of length L = 0.5 cm. Cumulated doses at the end of the various steps are now indicated in the RIA graph. This experiment is divided is 5 regions (A-E), each being characterized by a fixed input pump power (74.7-178.5 mW) and a similar sequence of decreasing dose rates in the 55-10 krad min<sup>-1</sup> range. Regions A and C include long photobleaching periods, of about 2 and 3 days respectively. The fiber sample is then submitted to the pump only (no x rays), at the same power (132 mW), but starting from different degradation levels (see arrows). Fig 4 displays the result of a similar 10-hour experiment made on a 2 cm-long sample of our laboratory-made M04 fiber. RIA of Fig. 2 to 4 show positive or negative short overshoots that correspond to natural transients betraying rapid pump power changes (switches). Positive overshoots mark sudden power rises whereas negatives ones reveal power drops. In these figures, the RIA is always calculated relative to the initial fiber absorption at 976 nm before irradiation, which is mainly due non-inverted erbium ions. Since the first applied pump power is always 132 mW, displayed RIA are constantly estimated with respect to the pristine absorption at 132 mW, which is much lower than the nominal small signal absorption for our 2 and 0.5 cm-long samples (about 0.39 dB m<sup>-1</sup> pristine loss at 976 nm and 132 mW, the small signal value being close to 30 dB m<sup>-1</sup> at this wavelength for the Er80-4/125 fiber). If the

#### NSREC 2015 - PAPER #1101



Fig. 2. Temporal evolution of the RIA under various pump power/dose rate couples (upper part), and the corresponding evolution of the cumulated dose in silica (lower part), applied continuously on the same 2 cm-long piece of the COTS Er80-4/125 fiber.



Fig. 3. Temporal evolution of the RIA under various pump power/dose rate (indicated on graph) applied continuously on the same 0.5 cm-long piece of the COTS Er80-4/125 fiber. Cumulated doses reached at the end of each step are indicated.



Fig. 4. Temporal evolution of the RIA under various pump powers/dose rates (indicated on graph) applied continuously on the same 2 cm-long piece of the M04 laboratory-made EDF. Cumulated doses reached at the end of each step are indicated.

pristine absorption is still virtually equal to 0.39 dB m<sup>-1</sup> for pump powers > 132 mW, it can be perceptibly greater at pump powers < 132 mW (1.05 dB m<sup>-1</sup> at 48.2 mW). As a result, RIA of Fig 2-4 are slightly overestimated at pump powers below 132 mW, but the error is lower than 1 dB m<sup>-1</sup> for the lowest power we used (48.2 mW).

#### A. Equilibrium degradation levels (EDL)

In experiments of Fig. 2-4, each couple  $(P_{in},D')$  was maintained a sufficiently long time to demonstrate that the RIA can reach a steady-state level (hereafter termed equilibrium degradation level, EDL). This original finding, made possible by the use of short EDF samples, well illustrates that a pump-induced PB effect exists. PB competes with radiation-induced darkening and balances it after a transient evolution, as confirmed by the fact that EDL are raised when the dose rate is increased and/or pump power is decreased. After its initial steep increase, the RIA decreases in zone A of Fig. 2-4 (transmission recovery) while the total dose increases continuously! This uncommon behavior is obviously enabled by PB, but it would not be observed if the dose rate was switched before EDL are reached. EDL formed under irradiation are entirely determined by the couple  $(P_{in},D')$ . They neither depend on the cumulated dose, i.e. the exposure history of the sample, nor on the starting RIA level. For instance, the couple (132 mW, 10.5 krad/min) is formed twice in region A and once in region B of Fig. 2, from various total doses and different initial RIA levels, but it always results in the same EDL around 30 dB  $m^{-1}$  despite a > 20 h temporal gap. In Fig. 2 and 4, dashed horizontal lines connect EDL obtained at identical pump/dose rate couples. The fact that existence and properties of EDL are established for two

Copyright (c) 2015 IEEE. Personal use is permitted. For any other purposes, permission must be obtained from the IEEE by emailing pubs-permissions@ieee.org.

3

NSREC 2015 - PAPER #1101

commercial and tailor-made EDF, fabricated in different units, probably with different co-dopants indicates that they result from most basic mechanisms (the unknown Er80 fiber composition is probably based on a alumino-silicate matrix also, even if additional co-dopants are present).

#### B. Zero-dose rate EDL

EDL obtained in the absence of irradiation are particular in some respects. First, they appear after very long transient periods, lower pump powers leading to longer transients (see e.g. photo-bleaching periods in regions A and C of Fig. 2). Much swifter kinetics, dominated by the dose rate, is achieved under irradiation. Second, they remain equal to zero when the pump is applied on a pristine sample. Indeed, EDF are not subjected to photo-darkening (PD) like ytterbium-doped fibers [16]. We submitted for instance a fresh 2 cm-long sample of Er80 to PD by pumping at 132 mW for more than 64 hours without observing any noticeable photo-induced loss. In the absence of irradiation, non-zero EDL are only reached when starting from some previous RIA level, i.e. after a certain dose (case of photo-bleaching, Fig. 2 and 3), and in that sense zerodose rate EDL depend on the initial darkening state. However, photo-bleaching periods followed at  $P_{in} = 132$  mW in regions A and C of Fig. 3, which start from different RIA levels but tend towards the same EDL around 6 dB m<sup>-1</sup>, show that zerodose rate EDL are independent of the initial degradation state provided it is not zero. The increase of the pump power from 132 to 178.5 mW at the onset of region D (between  $t \sim 117$ and 118.5 h in Fig. 3) does not lead to further decrease of this EDL. Therefore, zero-dose rate EDL neither depend on the pump power. This conclusion could not be drawn from photobleaching periods reported in Fig. 2, because of the very long transient at  $P_{in} = 48.2 \text{ mW}$  (region C) which is not completed when x rays are turned on again (at  $t \sim 55$  h). In this case, the zero-dose rate EDL is expected to be slightly below 13 dB m<sup>-1</sup>. The fact that photo-bleaching does not decrease the RIA down to zero but to a zero-dose rate EDL independent of the pump power and of the initial RIA level strongly suggest that part of color centers is not bleachable.

#### C. EDL dependence on dose rate and pump power

EDLs extracted from Fig. 2 to 4 are plotted in Fig. 5 (resp. 6) as a function of the dose rate (resp. pump power) at fixed pump powers (resp. dose rate).



Fig. 5. EDL as a function of dose rate at fixed pump powers between 48.2 and 178.5 mW, and power law fits in dashed lines. Fiber types, sample lengths, pump powers and fit equations are indicated on graphs.



Fig. 6. EDL as a function of input pump power at fixed dose rates between 10 and 55 krad min<sup>-1</sup>, and power law fits in dashed lines. Fiber types, sample lengths, dose rates and fit equations or exponents are indicated on graphs.

EDL variations are all well fitted by power laws in  $D^{a}$  or  $P_{in}^{b}$ . For a given fiber and length, the dose rate exponent *a* is quite independent of pump power. For Er80 samples, a = 0.22-0.23for L = 0.5 cm, and 0.17-18 for L = 2 cm (Fig. 5). Conversely, the pump power exponent b lies between -0.38 and -0.39whatever the dose rate for Er80 and L = 0.5 cm and its value decreases slightly down to -0.44 when L = 2 cm. Variations in a and b values are more pronounced when passing from the Er80 to the M04 fiber. For L = 2 cm and  $P_{in} = 132$  mW, the dose rate exponent of M04 is for instance twice that of Er80 (a = 0.34 instead of 0.17, see Fig. 5). The higher sensitivity of aand b to the fiber type, by comparison to extrinsic parameters such as dose rate, pump power or length, may indicate that these exponents primarily reflect intrinsic mechanisms whose efficiency vary with composition or doping level. A power law dependence of the RIA on the dose rate D' is not – a priori - an original finding, since the RIA was empirically found to vary as  $D^{(1-f)}$   $D^{f}$ , where D is the dose and f an exponent [3,4,17] (f is close to 0.8 in [4]). However, we deal here with new reference levels, i.e. EDL, which do not depend on the dose (RIA is frozen at the EDL, even under continuous irradiation at constant  $P_{in}$  and D'). We have therefore  $EDL \propto (D^{a} \times P_{in}^{b})$ , the dose exponent being zero.

#### D. Intermittent Pumping

Stabilization of the RIA at EDL is a direct consequence of continuous pumping. The modification of this property in case of intermittent pumping is now addressed, for two reasons. First, intermittent pumping can be considered more representative of actual operation conditions in space. To save energy, the pump should be turned on at some required times only (when the EDFA-based system is needed) rather than continuously. Since 976 nm photons do not only probe RIA but also affect it, it is also necessary to limit pump ignition to the bare minimum (discrete measurements) and assess whether the 'intrinsic' 976 nm RIA can be estimated reliably.

Intermittent pumping tests were made on fresh 2 cm-long pieces of the Er80 fiber at various dose rates. Results are illustrated in Fig. 7. The lower plot has been obtained under 40, 60 and 10 krad min<sup>-1</sup> continuous irradiations, by turning on the pump at 132 mW for 5 s every 15 minutes (pump ignition time ratio 0.56%), or every hour (0.14%). We set the record frequency to get one data point per second. RIA levels are

NSREC 2015 - PAPER #1101

higher than EDL found in Fig. 2 at this dose rates and pump power (40, 36 and 30 dB m<sup>-1</sup> respectively), but the pump effect is still strong. It prevents the RIA from continuous increase and leads to its stabilization at a mean level around 100-120 dB m<sup>-1</sup> at the three dose rates and both pump ignition periods. We again reduced the pump impact by dropping the pump power down to 7.7 mW and the ignition time ratio to 0.06 and 0.03 % (2 s ignition every 1 or 2 hours). We then obtained the upper plot of Fig. 7 at 40 and 60 krad min<sup>-1</sup> dose rates. Despite this further reduction, PB is still sufficient to make the RIA stabilize, now at a mean level around 260-270 dB m<sup>-1</sup>. In intermittent pumping conditions, the EDL still exists under the form of mean steady-state levels. Such mean EDL tend to increase with the dose rate, but very slowly compared with the case of continuous pumping (at least within the 10-60 krad min<sup>-1</sup> range explored in Fig. 7). Mean EDL are markedly enhanced at low pump power. They are almost independent of the ignition period (time between two successive pump ignitions), but highly sensitive to the duration of the pump operation. The RIA drops indeed very rapidly upon pump lighting, as evidenced by steep falls in Fig. 7. The fall rate tremendously increase with the starting RIA level: about 28 dB m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> around the mean EDL at 270 dB m<sup>-1</sup> (upper plot at 7.7 mW), but 'only' 14 dB m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> around 110 dB m<sup>-1</sup> (lower plot at 132 mW) for a pump power which is though >14 times greater. To maintain a low RIA, it is therefore much more efficient to increase the pump operation time than its ignition frequency. Even short, low-frequency and low-power pump actions induce efficient RIA mitigation. As a result, measuring the 'intrinsic' RIA at 976 nm turns out to be a really hard task! At the very low dose rates of spacebased applications, RIA will develop very slowly and will not be restored significantly between successive pump operations. Successive ignitions should keep degradation at a low level provided their duration and period are properly optimized. We finally estimated the room temperature annealing (RTA) by stopping x-rays and waiting for 9 h before the last RIA record. RTA is more significant when it starts from the 270 dB m<sup>-1</sup> level (upper plot, almost - 40 % in 9 h). The relative annealing is 4 times smaller when starting from 90 dB m<sup>-1</sup> (lower plot). In Fig. 2 to 4, RIA levels were such that RTA was weak: with significant RTA, we could not reach the same EDL, as we did three times in 21 h at 132 mW and 10.5 krad min<sup>-1</sup> (Fig. 2).



Fig. 7. RIA at 976 nm measured by short pump ignition periods. Lower plot:  $P_{in} = 132 \text{ mW}$  during 5 s every 15 min or 1 h. Upper plot:  $P_{in} = 7.7 \text{ mW}$  during 2 s, pump ignition period = 1 or 2 h at 60 krad min<sup>-1</sup> and 2 h at 40 krad min<sup>-1</sup>.

#### IV. MODELING AND DOSE RATE EXTRAPOLATION

#### A. Local physical model

The physical model of EDF degradation is adapted from that proposed for ytterbium-doped fibers (YDF) in [18] by introducing two specificities, namely the absence of photodarkening and the existence of a non-bleachable RIA. We also already proposed that radiation-induced ionization effects, which start by electron-hole pair excitation, are somewhat similar in YDF [19] and EDF [20]. Both notably include reduction of Yb<sup>3+</sup> or Er<sup>3+</sup> ions into divalent ions (due to free electron capture), and trapping of free holes on silica- or dopant-related precursors to form color centers. Spectrallyresolved thermoluminescence analyses, showing the typical emissions of trivalent ions, revealed that radiation-induced Yb<sup>2+</sup> or Er<sup>2+</sup> ions are the dominant recombination centers when trapped holes are released by thermal annealing (recombination re-forming trivalent ions) [19,20]. These hypotheses inspired the darkening/bleaching scheme of Fig. 8.



Fig. 8. Energy level scheme of the proposed model. Dashed arrows = trapping/recombination steps. Solid arrows = effective energy transitions between initial and final states.

The ionizing radiation creates electron-hole pairs at a rate  $g_0$ , representative of the dose rate. The total ionizing dose thus corresponds to the total density of generated pairs given by  $g_0 \times t_{irr}$ , where  $t_{irr}$  is the irradiation time. Electrons injected in the conduction band (CB) can be trapped by  $Er^{3+}$  ions (initial density N) to form  $\operatorname{Er}^{2+}$  ions in density n ( $\delta$  transitions). Holes in the VB are trapped by gap states to form color centers  $(H_{1,2})$ precursor states occupied by  $h_{1,2}$  holes,  $\beta_{1,2}$  transitions). These gap states should be associated with defects of the host matrix, i.e. silica point defects or dopant-related centers (due to, e.g., aluminum, phosphorus...). We assume photo-bleaching (PB) results from the photo-ionization of trapped holes to the VB ( $\sigma_{PB}$  transition) and from their subsequent recombination on  $Er^{2+}$  ions ( $\gamma$  transition). PB only concerns shallowest trappedhole states (density  $h_1$ ). 'Optically disconnected' deep hole traps  $(h_2)$  are introduced to account for the non-bleachable part of the RIA. Actually, even shallow traps are likely too deep to enable direct ionization by single pump photons (1.27 eV), because efficient photo-ionization requires about twice the thermal activation energy which is typically around or greater than 1 eV. Three mechanisms could then contribute to PB: a two-pump photon absorption (2.54 eV), the absorption of green photons emitted after pump-induced upconversion of  $Er^{3+}$  ions (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> to <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> radiative de-excitation, 2.28 eV), or cooperative de-excitation of 2 close inverted Er<sup>3+</sup> ions upon spontaneous  ${}^{4}I_{13/2}$  to  ${}^{4}I_{15/2}$  1530 nm relaxation (2 × 0.81 eV =

#### NSREC 2015 - PAPER #1101

1.62 eV). Retaining cooperative ion-pair de-excitation as the energy supplier of pump-induced PB enabled us to explain various experimental features in YDF [19]. In EDF however, first modeling attempts showed this hypothesis does not correctly render the observed EDL dependence on pump power. In EDFA operating at 1530 nm, upconversion is a detrimental effect causing parasitic losses. It is normally weak (neglected in [3] for instance) at low or moderate pump powers. It probably contributes to PB at high power levels, but its consideration adds much complexity in the equations and their treatment. For simplicity, we suppose that two-photon absorption is the dominant source of PB. This rough limitation offers future refinement opportunities. Fig. 8 presents a minimal model including only two discrete hole-trapping levels. Other possible electron traps besides  $Er^{3+}$  ions are neglected, as well as thermal release in agreement with preceding conclusions. It would be more realistic to include a distribution of gap levels because of the variety of centers identified in silicate or alumino-silicate glasses and of the inhomogeneity of such materials. This would introduce a significant complexity that would again interfere with the validation of the crucial mechanisms that are basically sufficient to explain the observed behaviors.

Transitions of Fig. 8 can be rationalized by the set of coupled non-linear differential equations (1)-(5) defining the local darkening/bleaching evolution model.

$$\frac{dn_{\rm c}}{dt} = g_0 - \delta n_{\rm c} (N - n), \tag{1}$$

$$\frac{dn}{dt} = \delta n_{\rm c} (N - n) - \gamma h_{\rm v} n, \tag{2}$$

$$\frac{dh_{\rm l}}{dt} = \beta_{\rm l} h_{\rm v} (H_{\rm l} - h_{\rm l}) - \sigma_{\rm PB} P_{\rm in}^2 N_{\rm v} h_{\rm l}, \qquad (3)$$

$$\frac{dh_2}{dt} = \beta_2 h_v (H_2 - h_2), \tag{4}$$

$$\frac{an_{\rm v}}{dt} = g_0 - \beta_1 h_{\rm v} (H_1 - h_1) - \beta_2 h_{\rm v} (H_2 - h_2)$$
(5)

+ 
$$\sigma_{\rm PB}P_{\rm in}^2 N_{\rm v} h_1 - \gamma h_{\rm v} n$$
.

In (1)-(4),  $n_c$  and  $h_v$  are the densities of electrons in the CB and of holes in the VB, respectively.  $N_V$  is the equivalent density of states in the VB. The photo-bleaching rate of shallow traps is taken proportional to the square of the pump power  $P_{\rm in}$ , as usual for two-photon processes, and the proportionality coefficient is  $\sigma_{\rm PB}$ . The latter includes among others the photo-ionization cross-section of trapped-hole color centers. Capture and recombination coefficients of free carriers ( $\beta_{1,2}$ ,  $\delta$  and  $\gamma$ ) are commonly described as the product of the thermal velocity of free carriers in their band by the trapping or recombination cross section.

Color centers associated with shallow and deep trapped-hole states produce overlapping optical absorption bands in the near infra-red range so they both contribute to the 976 nm RIA. Calculations show that transient band populations  $n_c$  and  $h_v$  are always negligible (by far) so n and  $h_1 + h_2$  are virtually identical. The computed RIA is proportional to the density of color centers,  $h_1 + h_2$  (or n), which is the output quantity to be compared with data. Time-resolved RIA and EDL have been

simulated by solving (1)-(5) numerically with the Scilab® software (all densities being initially equal to zero).

#### B. Validation against data

We first simulated parts of reported experiments to check the capability of the model of reproducing basic experimental features. Comparison is relevant since we confront at this stage a local model, rigorously valid for a fiber length tending to zero, to data measured in very short fiber samples. Calculations have been made with the following material parameters:  $N = 10 \times (H_1 + H_2) = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (case of the Er80 fiber),  $H_1 = 0.9 \times (H_1 + H_2)$ ,  $\gamma = \delta = 1.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_1 = 1.24 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \ \beta_2 = 1.26 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \ \text{and} \ \sigma_{\text{PB}}N_{\text{v}} = 4 \times 10^{-7} \text{ mW}^{-2} \text{ s}^{-1}.$  Orders of magnitude for trapping and recombination coefficients are consistent with those expected for trapping and recombination cross-sections (10<sup>-21</sup>  $-10^{-12}$  cm<sup>2</sup> [21]) and for the thermal velocity of holes in silica (significantly lower than that of electrons which is usually estimated to  $10^7$  cm s<sup>-1</sup>). They are also similar to those used in [22] where we applied a generalized model to germaniumdoped optical fibers. Given these values, the order of magnitude of  $\sigma_{\rm PB}N_{\rm v}$  was determined to reproduce correctly the experimental time scale. We used the unique set of parameters above for all results in Fig. 9-12, to allow comparison between the various simulations. A qualitative agreement with data is actually always obtained, even if these parameters are varied across several decades. Dose rates in krad min<sup>-1</sup> have been converted into pair generation rate  $g_0$  in cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> thanks to the silica pair generation efficiency G ~  $5.18 \times 10^{15}$  pairs cm<sup>-3</sup> krad<sup>-1</sup>. Computed RIA is presented in terms of the proportion of  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Er}^{2+}$  ion conversion given by the ratio r = n/N. With chosen parameters, this ratio can be converted into dB m<sup>-</sup> according to RIA(dB m<sup>-1</sup>) =  $\sigma_{CC} \times 3 \times 10^{22} \times r/\ln(10)$ , where  $\sigma_{CC}$ is the total optical absorption cross-section by color centers at 976 nm. This cross-section is not known, but taking  $\sigma_{\rm CC} = 10^{-19} \text{ cm}^2$  as a typical order of magnitude gives a correspondence of 13 dB m<sup>-1</sup> for each per cent of  $Er^{3+}$  to  $Er^{2+}$ ion conversion.



Fig. 9. Simulation of the first irradiation sequence of Fig. 2 (zone A) and a variant showing that EDLs given by the model are well reproducible for identical ( $P_{in}$ , D') couples. Numeric plot labels: dose rates in krad min<sup>-1</sup>. Inset: EDL as a function of the dose rate and its power law fit.

#### NSREC 2015 - PAPER #1101



Fig. 10. Simulation of irradiation sequences of Fig. 2: end of zone A, zone B and beginning of zone C (dose rates and pump powers indicated in plots). Inset: EDL vs pump power at 10.5 krad min<sup>-1</sup> and its power law fit.

Fig. 9 was obtained by simulating the first 6 steps of Fig. 2, zone A, with the same sequence of decreasing dose rates (from 60 down to 2.6 krad min<sup>-1</sup>). It also shows the result of a different series where the last two dose rates have been raised back to the third and second values to show that simulated RIA well returns to the same EDL at identical dose rates. Fig. 10 presents the simulation of the end of zone A, zone B, and of the beginning of zone C of Fig. 2. It mainly aims at showing that the modeled system behaves as real EDF when pump power switches are applied. As experimental RIA, the computed degradation well exhibits EDL that are only determined by the couple  $(P_{in}, D')$ . The power law dependence of the EDL on D' and  $P_{in}$  are qualitatively reproduced (see insets of Fig. 9 and 10). Computed dose rate and pump exponents, a = 0.27 and b = -0.44, are rather close to experimental ones for the Er80 fiber. Predicted conversion rates range between 5 to 10 percents. This order of magnitude is consistent with the 10 to 30 % estimates, according to the glass composition, given in [21] (aluminum enhances conversion). In this reference, conversion ratios were obtained after a 300 krad dose only, but in the absence of pump and hence of photo-induced mitigation.

Simulations of Fig. 11 have been done to check the model predictions with regards to zero-dose rate EDL. After irradiation at 10.5 krad min<sup>-1</sup> under 132 mW pumping to reach a significant RIA level, the system was left to the sole action of the pump at 48.2, 132 and 178.5 mW to make it tend to the zero-dose rate EDL. As observed in experiments, this EDL is not zero: deep hole traps well introduce a non-bleachable RIA background. The second pump power switch (from 132 to 178.5 mW) happens when the EDL is already established, and it does not induce any further bleaching. This point is in full agreement with the behavior highlighted in Fig. 3, region C (around 117 h, same powers involved). Modeled mechanisms are therefore sufficient to account for the independence of zero-dose rate EDL on the pump power. In Fig. 11, the EDL could seem to be higher under 48.2 mW than under 132 or 178.5 mW pumping. In fact the RIA always falls to the same limit, the decay is just much slower at 48.2 mW and PB is markedly accelerated when the pump power is raised to 132 mW. This may explain the apparent difference between the ill extrapolated zero-dose rate EDL marked in zones A and C of Fig. 2 at 13 and 18 dB m<sup>-1</sup>.



Fig. 11. RIA resulting from the simulation of zero-dose rate EDL after irradiation. Numeric labels: dose rates and pump powers.

#### V. DISCUSSION AND CONCLUSION

This work deals with RIA mitigation by 976 nm pumping in EDF. The underlying PB effect had been reported already [8-15] but not examined in detail. Proper characterization conditions using very short fibers samples have been proposed to liberate observables from spatial distribution effects and elucidate basic mechanisms. Our results demonstrate a novel and important property: due to pump-induced PB, the local RIA can be tuned reversibly between equilibrium degradation levels (EDL) by varying the local pump power  $P_{in}$  and/or the dose rate D' while the dose is being accumulated. EDL are found to vary as  $D^{a}$  and  $P_{in}^{b}$ , with a = 0.17 to 0.34 and b = -0.44 to -0.26 for investigated EDF. Intermittent pumping also leads to the formation of mean EDL determined by pump power and operation duration. Basically, EDL could provide a most relevant reference to assess the radiation-resistance of EDF. They set the maximum (worst) local degradation level achievable at given  $(P_{in},D')$ . Optimizing EDL, rather than lower dose-dependent levels, focuses the discussion on 'rates' (pump energy rate and dose rate), while offering the best safety margin. These features had never been noticed to date because studies were based on standard fiber amplifier lengths. At fixed launched power and dose rate, regions of long EDF experiencing higher pump power (Fig. 1) reach their EDL rapidly, whereas RIA in lower pump power regions cannot stabilize readily due to their high EDL. This kinetics difference is reinforced with the passage of time, since lower pump power means faster RIA build-up, higher pump losses, even less efficient PB and enhanced EDL... Thus it takes much more time for length-integrated RIA to reach a stationary level, and this considerable delay probably explains why EDL have not been observed in long fibers. Local EDL increase as the fiber is exposed to irradiation, due to the development of pump power loss ( $P_{in}$  decreases). EDF regions with initially high (resp. low) pump power will experience more (resp. less) efficient PB so their RIA, together with their local EDL, will increase slowly (resp. rapidly). In other words, lower EDL are less rapidly damaged (i.e. raised). In spacebased applications, the small dose rate will not only make initial EDL low, but it will also ensure a very slow increase of this EDL as well as of the RIA towards it. Low EDL also require high pump power, but the notion of 'high' power is only relative to the dose rate magnitude. It is defined as a

#### NSREC 2015 - PAPER #1101

power inducing efficient PB, i.e. capable of photo-ionizing color centers at a frequency comparable to that of their formation (set by D'). Under low dose rate conditions, 'high' pump powers can be low actually. Therefore efficient PB and low EDL may be the case throughout the fiber, even if a simple one-directional pumping scheme is used. As a result, the low 976 nm RIA level predicted by the local model (Fig. 12) at a space dose rate can be probably projected for long fibers: EDFA should not be significantly damaged in space, whatever the total duration and dose (since EDL do not depend on the dose). This conclusion is opposite to that of enhanced low dose rate sensitivity (ELDRS) demonstrated in [10], which anticipates higher degradation levels in space than in accelerated tests made on Earth. Our experimental results did not exhibit ELDRS. However, we established that ELDRS is the most usual form of dose rate effects inherent in trappingrecombination models when detrapping is neglected [22]. The model of Fig. 8 is thus capable of yielding ELDRS if pump power and PB are weak and observation of ELDRS is not inconsistent with our model, depending on experimental conditions (small launched pump power and long fibers). Since we have now a validated local degradation model at our disposal, the next step is to implement it into EDFA simulations to take pump, ASE and signal distribution effects into account and develop predictive simulators for realistic EDFA. Then, we will be able to confirm the qualitative arguments developed in this conclusion and explore the conditions enabling ELDRS.

#### REFERENCES

- G.M. Williams, C.G. Atkins, E.J. Friebele, "Radiation effects in erbiumdoped optical fibers," *Electron. Lett.*, Vol. 28, No 19, pp. 1816-1818, 1992.
- [2] G.M. Williams, E.J. Friebele, "Space radiation effects on erbium-doped fiber devices: sources, amplifiers and passive measurements," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 45, No 3, pp. 1531-1536, 1998
- [3] O. Berné, M. Caussanel, O. Gilard, "A model for the prediction of EDFA gain in a space radiation environment," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 16, No 10, pp. 2227-2229, 2004
- [4] M. Caussanel, O. Gilard, M. Sotom, P. Signoret, J. Gasiot, "Extrapolation of radiation-induced EDFA gain degradation at space dose rate," *Electron. Lett.*, Vol. 41, No 4, pp. 168-170, 2005
- [5] S. Girard, B. Tortech, E. Regnier, M. Van Uffelen, A. Gusarov, Y. Ouerdane, J. Baggio, P. Paillet, V. Ferlet-Cavrois, A. Boukenter, J-P. Meunier, F. Berghmans, J.R. Schwank, M.R. Shaneyfelt, J.A. Felix, E.W. Blackmore, H. Thienpont, "Proton- and gamma-induced effects on erbium-doped optical fibers," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 54, No 6, pp. 2426-2434, 2007
- [6] B. Tortech, S. Girard, E. Regnier, Y. Ouerdane, A. Boukenter, J-P. Meunier, M. Van Uffelen, A. Gusarov, F. Berghmans, H. Thienpont, "Core versus cladding effects of proton irradiation on erbium-doped optical fiber: micro-luminescence study," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 55, No 4, pp. 2223-2228, 2008
- [7] K.V. Zotov, M.E. Likhachev, A.L. Thomashuk, M.M Bubnov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov, S.N. Klyamkin, "Radiation-resistant erbiumdoped fiber for spacecraft applications," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 55, No 4, 2008
- [8] K.V. Zotov, M.E. Likhachev, A.L. Thomashuk, A.F. Kosolapov, M.M. Bubnov, M.V. Yashkov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov, "Radiationresistant Er-doped fibers: optimization of pump wavelength," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 20, No 17, 2008
- [9] M. Lezius, K. Predehl, W. Stöwer, A. Türler, M. Greiter, Ch. Hoeschen, P. Thirolf. W. Assman, D. Habs, C. Ekström, T.W. Hänsch, R. Holzwarth, "Radiation-induced absorption in rare earth doped optical fibers," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 59, No 2, pp. 425-433, 2012.
- [10] O. Gilard, J. Thomas, L. Trousselier, M. Myara, P. Signoret, E. Burov, M. Sotom, "Theoretical explanation of enhanced low dose rate

sensitivity in erbium-doped optical fibers," Appl. Opt., Vol. 51, No 13, pp. 2230-2235, 2012.

- [11] J. Thomas, M. Myara, L. Trousselier, E. Burov, A. Pastouret, D. Boivin, G. Mélin, O. Gilard, M. Sotom, P. Signoret, "Radiation-resistant erbiumdoped-nanoparticles optical fiber for space applications," *Opt. Express*, Vol. 20, No 3, pp. 2435-2444, 2012
- [12] S. Girard, M. Vivona, A. Laurent, B. Cadier, C. Marcandella, T. Robin, E. Pinsard, A. Boukenter, Y. Ouerdane, "Radiation hardening techniques for Er/Yb doped optical fibers and amplifiers for space applications," *Opt. Express*, Vol. 20, No 8, pp. 8457-8465, 2012
- [13] S. Girard, A. Laurent, E. Pinsard, T. Robin, B. Cadier, M. Boutillier, C. Marcandella, A. Boukenter, Y. Ouerdane, "Radiation-hard erbium optical fiber and fiber amplifier for both low- and high-dose missions," *Opt. Lett.*, Vol. 39, No 9, pp. 2541-2544, 2014
- [14] E.J. Friebele, "Radiation protection of fiber optic materials: effects of cerium doping on the radiation-induced absorption," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 27, pp. 210-212, 1975
- [15] T-S. Peng, Y-W. Huang, L.A. Wang, R-Y. Liu, F-I. Chou, "Photoannealing effects for erbium doped fiber sources after gamma irradiation tests by using 532 nm and 976 nm lasers," *Proc. of SPIE*, Vol. 7503, 750375, 2009
- [16] J-B. Duchez, F. Mady, Y. Mebrouk, N. Ollier, M. Benabdesselam, "Interplay between photo- and radiation-induced darkening in ytterbiumdoped fibers," *Opt. Lett.*, Vol. 39, No 20, pp. 5969-5972, 2014.
- [17] D.L. Griscom, M.E. Gingerich, E.J. Friebele, "Radiation-induced defects in glasses: origin of power-lax dependence of concentration on dose," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 71, No 7, pp. 1019-1022, 1993
- [18] F. Mady, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, M. Benabdesselam, "A physical model of the photo- and radiation-induced degradation of ytterbiumdoped silica optical fibers," AIP Conf. Proc., 1624, 87, 2014.
- [19] F. Mady, M. Benabdesselam, W. Blanc, "Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbiumdoped silice fibers," *Opt. Lett.*, Vol. 35, No 21, pp. 3541-3543, 2010.
- [20] Y. Mebrouk, F. Mady, M. Benabdesselam, J-B Duchez, W. Blanc, "Experimental evidence of Er<sup>3+</sup> ion reduction in the radiation-induced degradation of erbium-doped silica fibers," *Opt. Lett.*, Vol. 39, No 21, pp. 6154-6157, 2014.
- [21] D.J. DiMaria, "Defects and impurities in thermal SiO<sub>2</sub>", in *The Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces*, Elsevier, 1978, pp. 160-178.
- [22] F. Mady, M. Benabdesselam, J-B. Duchez, Y. Mebrouk, S. Girard, "Golbal view on dose rate effects in silica-based fibers and devices damaged by radiation-induced carrier trapping," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 60, No 6, pp. 4341-4348, 2013.