

V.1 Introduction.

Pour schématiser, on peut dire que jusqu'avant l'avènement du laser en 1962, les terres rares étaient considérées comme une curiosité scientifique en raison de la place spéciale qu'elles occupent dans le tableau de Mendeleïev. Depuis cette date et jusqu'en 1988, l'optique des terres rares a été dominée par le développement des lasers pompés par des lampes du type « corps noir » mettant essentiellement en jeu l'ion néodyme trivalent (Nd^{3+}). Plus particulièrement les lasers YAG : Nd (Yttrium-Aluminium Garnet : néodyme) ont montré leur utilité dans de nombreuses applications dans les laboratoires de physique soit en régime continu (CW) soit en impulsions brèves pour la génération d'harmoniques ou les effets d'optique non linéaires, mais aussi de manière plus appliquée pour la télémétrie, les soudures, le perçage, la médecine.

Depuis 1988, on peut distinguer une deuxième période, qui a vu la mise en jeu des sources de pompage monochromatique très efficaces que constituent les lasers à semi-conducteurs III-V. Ces sources, associées au confinement optique procuré par les fibres optiques, ont permis le développement de lasers et amplificateurs optiques basés sur d'autres ions du groupe des terres rares mais surtout l'erbium (Er^{3+}), très utilisé dès 1992 dans les télécommunications optiques à grandes distances. Ces évolutions justifient cette revue de synthèse sur les principes de l'optique des terres rares. Un historique plus détaillé de cette évolution peut être trouvé dans [1].

En parallèle avec le développement des sources de lumière cohérentes les terres rares (TR) se révélaient aussi être très utiles pour la création de nouveaux luminophores appliqués à l'éclairage (lampe à basse consommation), pour la télévision en couleur (luminophores pour tubes cathodiques à vision directe ou à projection, convertisseurs-amplificateurs de rayons X à usage médical. Quoique mettant en jeu les mêmes principes fondamentaux décrits ci-après pour les applications cohérentes, ces luminophores et leurs applications particulières ne seront pas décrits ici, et nous renvoyons le lecteur à une revue récente de ce domaine [2].

On montre ici d'abord la spécificité des terres rares parmi tous les autres atomes du tableau de Mendeleïev. Cette spécificité est liée à l'existence de la couche électronique 4f incomplète qui les caractérise, ce qui permet à leurs ions, généralement trivalents, d'avoir un comportement particulier quasi atomique même lorsqu'ils sont insérés dans une matrice solide soit comme dopants soit comme constituants. On décrit ensuite l'origine des niveaux d'énergie de ces ions trivalents dans une matrice solide comme un cristal ou un verre. Puis

l'origine des transitions entre ces niveaux est expliquée. Ce sont ces transitions qui vont commander les propriétés optiques des ions terres rares. On montre en particulier que ces propriétés sont plus liées aux transitions non radiatives que radiatives car les premières sont très sensibles à l'environnement de l'ion terres rares alors que les secondes le sont beaucoup moins. Les interactions ions-ions peuvent jouer un rôle important dans les propriétés optiques liées aux transferts d'énergie. Les différentes matrices qui peuvent recevoir des ions de terres rares sont décrites. Enfin, les applications de ces ions aux lasers et à l'amplification optique sont présentées.

V.2 Généralités sur les lanthanides.

V.2.1 Configuration électronique 4f.

Comme on peut le voir sur le tableau 1, les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s, 5p et 5d aient déjà été remplies. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Ces atomes, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique.

Cette propriété qui est un inconvénient pour la séparation des terres rares par voie chimique, devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se remplacer facilement l'une par l'autre dans une composition chimique donnée. Leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal [3]. Ainsi, dans un verre ou un cristal, les ions terres rares sont peu perturbés par le milieu qui les entoure et ont un comportement voisin de l'ion à l'état libre. L'ion, bien que peu perturbé, subit toutefois par l'intermédiaire de son champ électrostatique l'influence de son environnement proche. Pour des raisons historiques, ce champ est couramment appelé champ cristallin [4] indépendamment du milieu dans lequel on effectue l'étude, et est traité dans les calculs, comme une perturbation de l'ion libre.

Couche		K			L			M			N				O				P		
Configuration		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d			
Numéro atomique Z	Élément																				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2					
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2					
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2					
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2					
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2					
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2					
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6			2					
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2					
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2					
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2					
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2					
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2					
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2					

Les chiffres, **en gras**, montrent d'où sont pris les trois électrons participant à la liaison de l'ion lorsqu'il est trivalent. Par exemple, Nd³⁺ perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration 4f³.

Tableau 1. Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques.

V.2.2 Description de l'hamiltonien.

La spécificité des TR est de ne pas avoir leurs électrons de valence sur la couche électronique externe : en effet, l'orbitale 4f est masquée par les orbitales saturées 5d et 5s. Les niveaux électroniques, bien que sensibles à l'environnement, ne sont pas très perturbés. Ainsi, l'hamiltonien utilisé pour décrire l'environnement local des TR peut être considéré comme une perturbation de la configuration de l'ion libre. L'hamiltonien total s'écrit alors :

$$S O C C H = H + H + H + H 0 1 - , (1-2)$$

Où :

- Le terme $H0$ est l'hamiltonien de configuration. Il contient les termes qui décrivent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons de la couche 4f dans le champ créé par le noyau. Ce terme traduit donc l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau.
- Le terme HI correspond à l'hamiltonien dû à la répulsion électrostatique entre les électrons. Cette interaction conduit à l'obtention des termes spectroscopiques $2S+1L$, dégénérés $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'intensité de la répulsion, obtenue grâce aux paramètres de Racah [5-8], est exprimée en cm⁻¹. Ces paramètres sont maximums dans le cas de l'ion libre.
- Les interactions magnétiques entre les orbitales électroniques et les moments de spins magnétiques sont prises en compte dans le terme de couplage spin-orbite (aussi appelé « couplage de Russel Sanders ») noté $HS-O$. Ce terme lève partiellement la dégénérescence des

termes $L-S$. Ce couplage décompose chaque terme spectroscopique en $2S+1$ ou $2L+1$ niveaux selon que $s < l$ ou $s > l$. Les niveaux $2S+1LJ$ de l'ion libre obtenus sont des multiplets.

- Le dernier terme, HCC , est l'hamiltonien qui décrit l'influence du champ cristallin dû aux ions environnants sur l'électron considéré. Le terme « champ cristallin » provient à l'origine de l'application de cette théorie à des terres-rares introduites dans des matrices cristallines. Ce terme est aussi utilisé dans le cas des matériaux amorphes tels que les verres au même titre que celui de « champ de ligands ». Ce travail portant uniquement sur des verres, les deux termes seront employés indifféremment. Les multiplets $2S+1LJ$ sont décomposés en sous-niveaux Stark (Figure 1). Lorsque J est entier (cas de l'ion Eu^{3+}), on obtient au maximum $2J+1$ sous-niveaux Stark. Si J est demi-entier (cas de l'ion Nd^{3+}), la levée de dégénérescence est partielle, on obtient alors $J+1/2$ doublets de Kramers (Figure 2) [9-11].

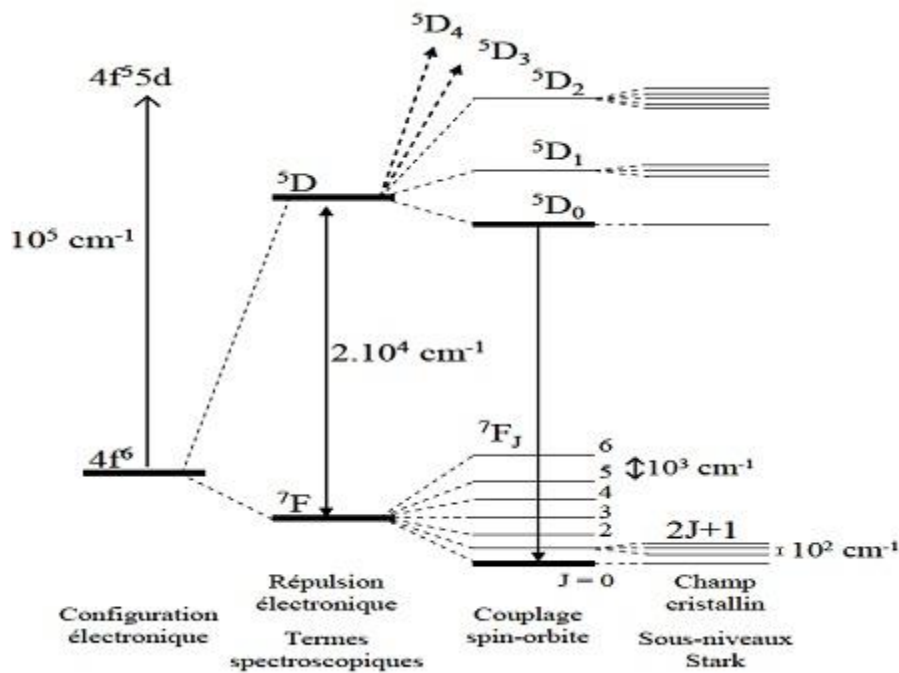


Figure 1. Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre

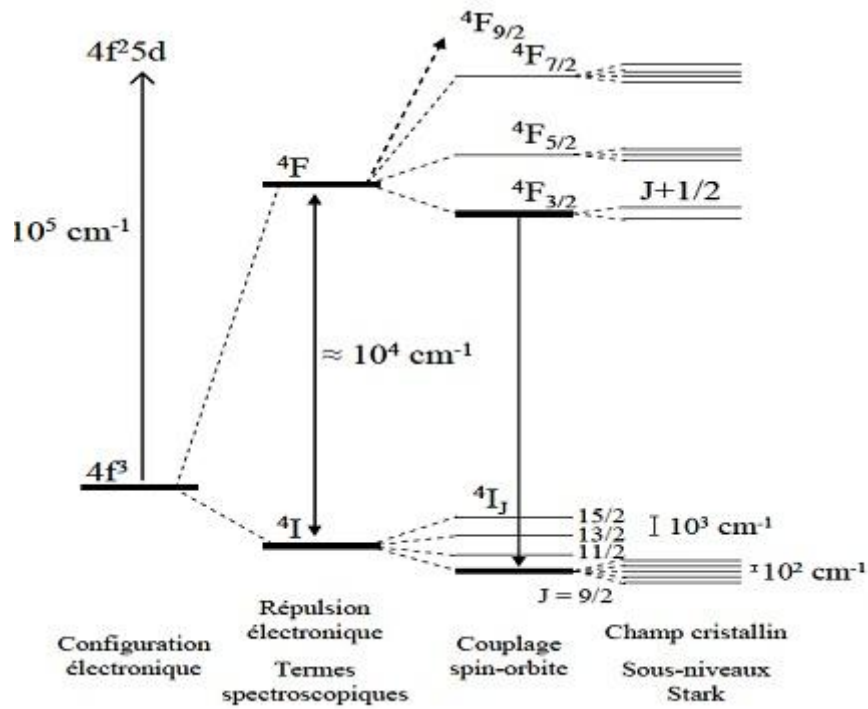


Figure 2. Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Nd^{3+} libre

V.3 Transitions électroniques.

V.3.1 Absorption.

Lorsqu'une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ pénètre dans un matériau contenant des ions TR, l'absorption des photons se traduit par le passage de l'ion TR de son niveau fondamental à un niveau excité. La différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux correspond à l'énergie des photons de l'onde électromagnétique.

A partir du niveau excité, il peut y avoir absorption d'un second photon vers un niveau d'énergie supérieur (ESA). Ce processus provoque une diminution du rendement quantique pour ce niveau excité [12] (Figure 3).

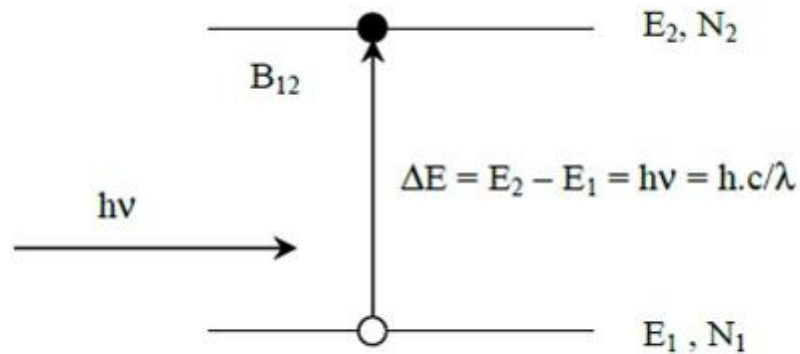


Figure 3. Principe de l'absorption.

V.3.2 Transitions radiatives [11, 13-15].

On distingue deux types de désexcitations radiatives : l'émission spontanée et l'émission stimulée.

a) Emission spontanée.

Non soumis à une action extérieure, un ion qui se trouve dans un état excité revient spontanément dans son état d'énergie minimum ou état fondamental. Il restitue alors l'énergie excédentaire au milieu ambiant sous la forme d'une émission de la lumière. Le rayonnement produit est isotrope et sa longueur d'onde vaut $\lambda = h.c / E$ c'est le phénomène d'émission spontanée (Figure 4a) .

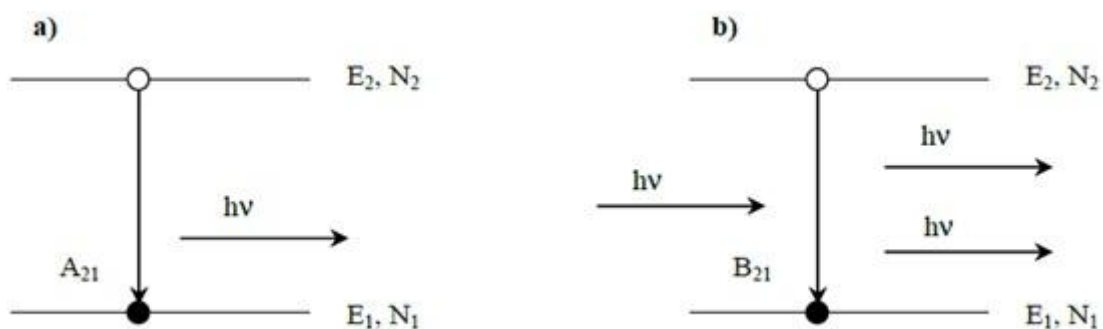


Figure 4. Principe des émissions spontanée (a), et stimulée (b).

La durée de vie de l'état excité est une grandeur statistique. Dans le cas d'un système simple à deux niveaux, et en considérant uniquement les transitions radiatives spontanée, elle est l'inverse du coefficient d'Einstein.

b) Emission stimulée

Lorsqu'un photon de longueur d'onde correspondant à l'écart d'énergie entre deux niveaux d'un ion excité atteint cet ion, il va se désexciter en émettant un photon en tous points identique au photon incident (longueur d'onde, direction, phase et polarisation). C'est le processus d'émission stimulée (Figure 4b).

V.3.3 Transitions non radiatives.

Quoique les durées de vie radiatives des terres rares soient théoriquement comprises entre quelques ms et quelques centaines de microsecondes, les durées de vie observées ont souvent des valeurs très inférieures et il existe même de nombreux niveaux qui n'émettent pas de fluorescence.

La raison en est que les transitions non radiatives sont bien plus sensibles à la matrice que les transitions radiatives qui ont des forces d'oscillateurs presque invariablement de 10^{-6} . En effet, les transitions non radiatives sont liées à la modulation de la position des niveaux d'énergie des ions terres rares par les vibrations de la matrice ; ce sont des effets au premier ordre de perturbation, alors que, comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent, les transitions radiatives ne sont permises qu'au deuxième ordre. On peut donc déjà prévoir que toute la science de l'ingénieur en matériaux dopés aux terres rares (le laser n'étant qu'un cas particulier) sera de minimiser les transitions non radiatives pour l'émission désirée et éventuellement de renforcer certaines autres utiles au peuplement rapide de certains niveaux.

Une approche simplifiée mais fructueuse pour la compréhension des transitions non radiatives est d'utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer pour la description des niveaux de terres rares couplés aux vibrations de la matrice. La figure 4 présente de tels niveaux dont la position en énergie dépend de la coordonnée de vibration Q dans un modèle simplifié à une dimension. On voit sur cette figure que l'énergie de l'état excité au lieu de passer «verticalement» sur le niveau fondamental en émettant un photon, peut transiter par effet tunnel au travers de la barrière qui sépare les deux niveaux lorsqu'ils s'approchent pour des valeurs de $Q \neq 0$, c'est-à-dire pour des amplitudes de vibration non nulles.

Mathématiquement le problème est traité de la façon suivante. On appelle hamiltonien non adiabatique H_{na} le terme qu'il faut négliger dans la théorie de Born-Oppenheimer pour établir des niveaux adiabatiques comme ceux représentés sur la Figure 5. Si l'on gardait ce terme on ne pourrait plus obtenir d'états distincts, cela signifierait que l'ion terre rare serait aussi bien dans son état excité que dans son état fondamental. On comprend alors que H_{na}

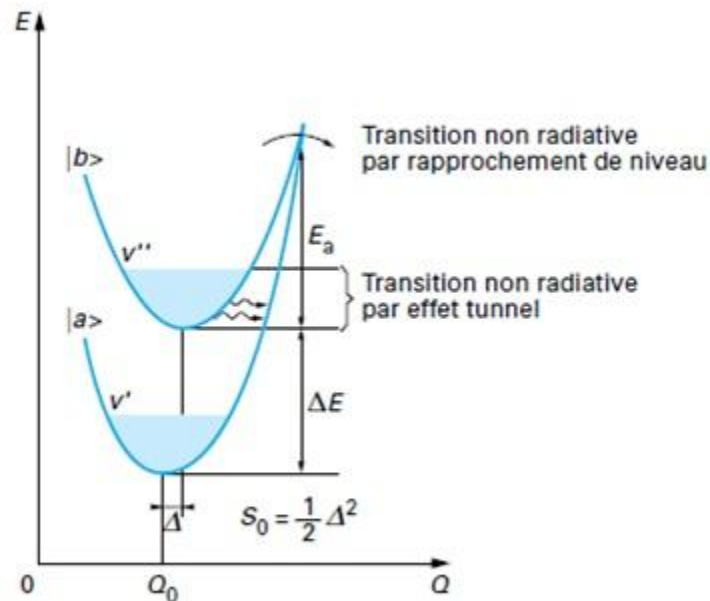


Figure 5. Diagramme de configuration montrant des états de Born-Oppenheimer et schématisation des processus multiphonon correspondants

causant ce mélange d'états, soit le terme qui provoque la transition non radiative induisant l'ion à passer de l'état excité au fondamental sans émettre de photon.

V.3.4 Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions terres rares est importante dans une matrice, des interactions ion-ion se produisent sous forme de transfert d'énergie. En effet, la probabilité pour que les terres rares se rapprochent augmente, et par conséquent la distance moyenne Terre-rare/Terre-rare diminue : la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie augmente.

Les mécanismes de transfert peuvent être résonnants ou non résonnants.

- On dit que le mécanisme est résonnant, lorsque l'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur, l'ion accepteur absorbe toute l'énergie libérée et passe du niveau fondamental à un niveau excité.
- On dit que le mécanisme est non résonnant, lorsque l'échange se fait avec l'émission ou l'absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

V.3.4.1 Relaxation croisée

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental, après transfert.

La Figure 6 schématise le processus de relaxation croisée. Ce processus est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte, parce qu'il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non radiatif en perdant la totalité de l'énergie d'excitation. On l'appelle aussi processus d'auto extinction. Ce phénomène dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

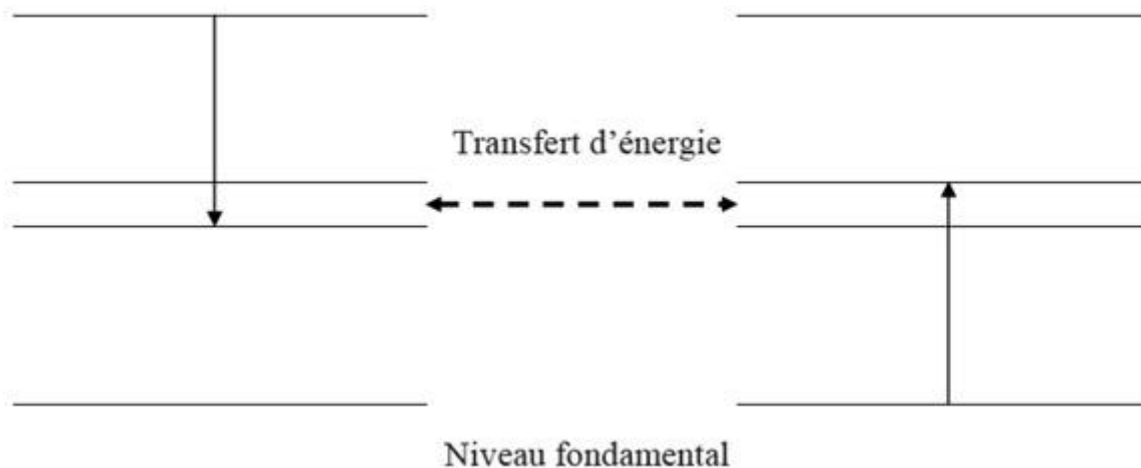


Figure 6. Processus de relaxation croisée

V.3.4.2 Transfert d'énergie assisté de phonons.

Considérons deux atomes de terres rares, un donneur (D) et un accepteur (A), dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice. Ce transfert est assisté par émission ou absorption de phonon selon que la différence d'énergie de transition du donneur ($D^* \rightarrow D$) est supérieure ou inférieure à celle de l'accepteur ($A \rightarrow A^*$) respectivement. Les Figure 7 et Figure 8 illustrent ce phénomène.

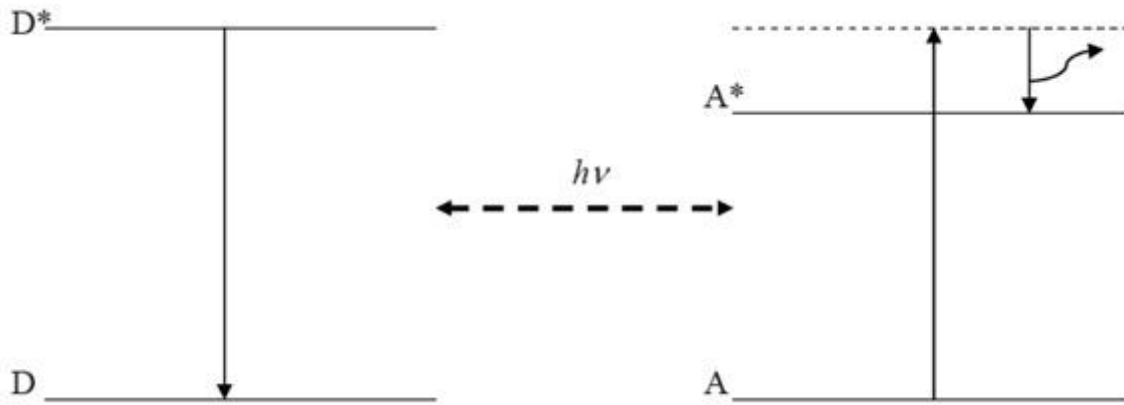


Figure 7. Transfert assisté par émission de phonons

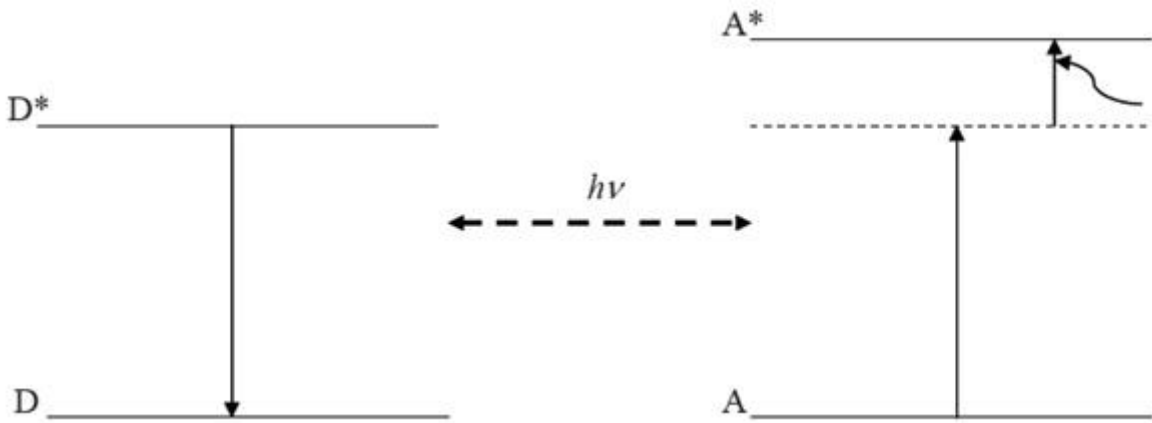


Figure 8. Transfert assisté par absorption de phonons

V. 4 Facteurs influençant le signal.

4. 1 Lumière parasite.

La présence d'une lumière parasite à une longueur d'onde extérieure à la bande ou au profil d'absorption et tombant sur le détecteur.

4. 2 Influence du bruit.

Toute mesure d'intensité du rayonnement est accompagnée d'un "bruit" qui a plusieurs origines: source de rayonnement, fluctuations dans le nombre d'espèces absorbantes, bruit du détecteur, de l'électronique... et à cause de la loi logarithmique, l'incertitude obtenue sur la concentration en exploitant la loi de Beer-Lambert va varier avec cette intensité. Dans le meilleur des cas le bruit va être apporté par le détecteur et il est différent en UV-VIS et en IR :

- en UV-VIS le bruit est proportionnel à \sqrt{I} , I étant l'intensité mesurée par le détecteur
- en IR, le bruit peut être considéré comme constant

On note qu'il vaut mieux éviter de travailler vers les absorbances très fortes ou très faibles pour obtenir une incertitude relative tolérable.

4. 3 Autres perturbations.

Il existe d'autres phénomènes pouvant perturber la mesure des intensités: notamment la présence de particules (diffusion, turbidité), la présence d'autres constituants ayant une absorption à la longueur d'onde de travail (interférences), la dérive d'intensité I_0 de la source... Un certain nombre de techniques et de traitements des données permettent de s'affranchir ou de limiter ces phénomènes, notamment en spectrophotométrie d'absorption atomique pour la correction de la diffusion ou absorption due au fond, en spectrophotométrie moléculaire (UV-VIS et IR) pour la correction des interférences ou mieux l'analyse multicomposants.

4. 4 L'effet STARK.

Sous l'action d'un champ électrique, les niveaux d'énergie d'un atome sont perturbés, et par conséquent, les raies émises par cet atome seront modifiées. Elles sont composées en plusieurs raies dont la "raie moyenne" peut être déplacée par rapport à la raie initiale. Cet effet, qui est analogue à l'effet *ZEEMAN*, est cependant beaucoup plus complexe à observer, car une source lumineuse est le plus souvent composée d'un gaz partiellement ionisé dans lequel le champ électrique qu'on peut appliquer est limité par la conductivité.

4.5 Largeur des transitions optiques.

Dans cette partie nous allons présenter les différents mécanismes qui sont à l'origine de l'élargissement des niveaux d'énergie.

L'une des principales causes de ce phénomène est le fait que les ions terre rare occupent dans la matrice hôte, verre ou cristal, des sites cristallographiques différents. Compte tenu de l'influence que la symétrie locale a sur les propriétés spectroscopiques de la terre rare, cela implique un comportement spécifique pour chaque ion de la matrice, par rapport à ses congénères.

Ce type d'élargissement est connu sous le nom d'élargissement inhomogène (Figure 9b), dans les verres, l'élargissement inhomogène est dû au désordre intrinsèque de la matrice vitreuse. Dans une telle matrice chaque ion se trouve dans un environnement unique, ce qui

explique le fait que les terres rares placées dans une matrice vitreuse présentent des largeurs inhomogènes très supérieures à celles dans un environnement cristallin [16].

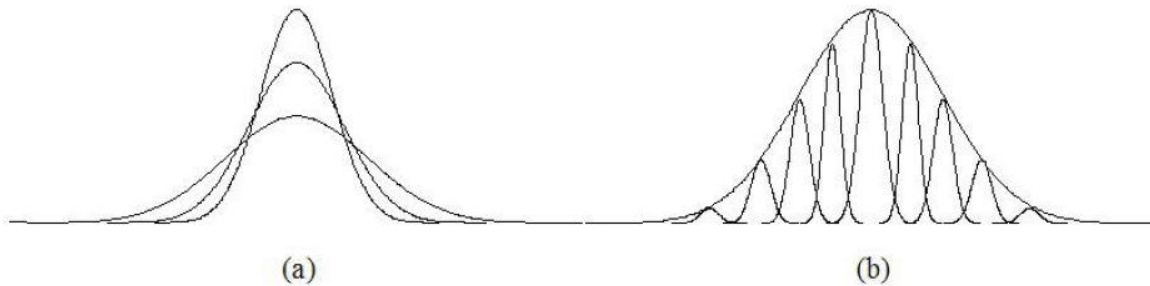


Figure 9. a) élargissement homogène et b) élargissement inhomogène

L'élargissement homogène (figure 9a) est dû à l'interaction entre l'atome et le champ de phonon l'environnant. Toutes les transitions ont le même pic en fréquence et la même largeur, l'élargissement homogène dépend de la température [17].

V.5 Etude Spectroscopique de fluorescence des systèmes vitreux.

Le dopage des verres est effectuée par des lanthanides . Les ions de terres rares sont incorporés sous forme de fluorures (LnF_3 où $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}$) par substitution d'oxyde d'antimoine. Les quantités incorporées sont de 0,2 % en mole pour les verres à base d'antimoine et de 0.8% en mole pour le verre à base d'oxyde de tellure.

V.5.1 Mesure expérimentale des spectres d'émission.

Le fluorimètre utilisé est un Fluorolog-3TM fluorimeter (FL3-22, Horiba Jobin Yvon, Japon), piloté par le logiciel FluorescenceTM (Figure 10). La source est une lampe Xénon de 450W, en solution l'intensité est collectée à 90% par rapport à la source (mode Right Angle). Typiquement les fentes (slit) sont réglées de manière symétrique en excitation et en émission (valeurs variant de 1 à 5 nm en fonction de la concentration et du rendement quantique du fluorophore) [18].



Figure 10. Fluorimètre (FL3-22, Horiba Jobin Yvon, Japon).

V.5.2 Verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$.

Le choix de la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ est dû à la grande stabilité de celui-ci ainsi que sa qualité vitreuse.

1) Spectroscopie de fluorescence du Dy^{3+} .

La Figure 11 représente le spectre d'absorption du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé à 0.2% d'ion Dy^{3+} . Toutes les transitions dans le spectre d'absorption de Dy^{3+} se font de l'état fondamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ aux différents états excités. Les bandes d'absorption observées centrées à 1089 nm, 1210 nm, 1356 nm, 1450 nm, 1521 nm, sont affectés à ${}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2}$.

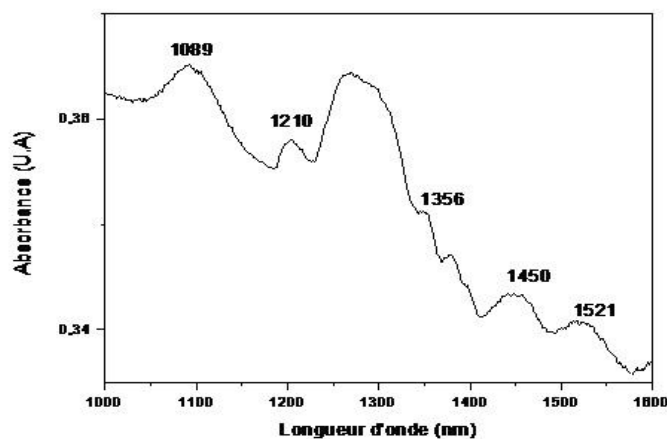


Figure 11. Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Dy^{3+}

On doit signaler que les pics trouvés dans le spectre d'absorption n'ont pas les mêmes valeurs que la littérature et d'autres pics ne sont pas apparus. Ceci est dû à l'effet Stark.

La Figure 12 présente le spectre d'émission du verre dopé 0.2 mol% Dy^{3+} avec une longueur d'onde égale à 395 nm. Lorsque le niveau $^4I_{13/2} + ^4F_{7/2}$ de Dy^{3+} est excité à une longueur d'onde de 388 nm et si ce niveau est à l'intérieur de l'énergie d'excitation thermique à température ambiante, nous n'obtenons pas de fluorescence à partir de ce niveau. L'état le plus proche du Dy^{3+} est $^4F_{9/2}$ dont l'énergie est de 21100 cm^{-1} par rapport à l'état fondamental. Cet état est séparé du niveau énergétique inférieur ($^6F_{1/2}$) par environ 7000 cm^{-1} , ce qui rend la relaxation multiphonon négligeable en dépit des grandes valeurs d'énergies de phonons sous forme de chaleur (900 cm^{-1}). A partir de ce spectre d'émission, nous avons observé trois transitions d'émission pour ce verre dopé 0.2% Dy^{3+} , qui sont affectées à $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (483 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (574 nm), et $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (663 nm) respectivement (Figure 13). Parmi ces transitions, on notera la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ qui a montré une intensité lumineuse d'émission jaune, soit une majeure partie de l'intensité d'émission.

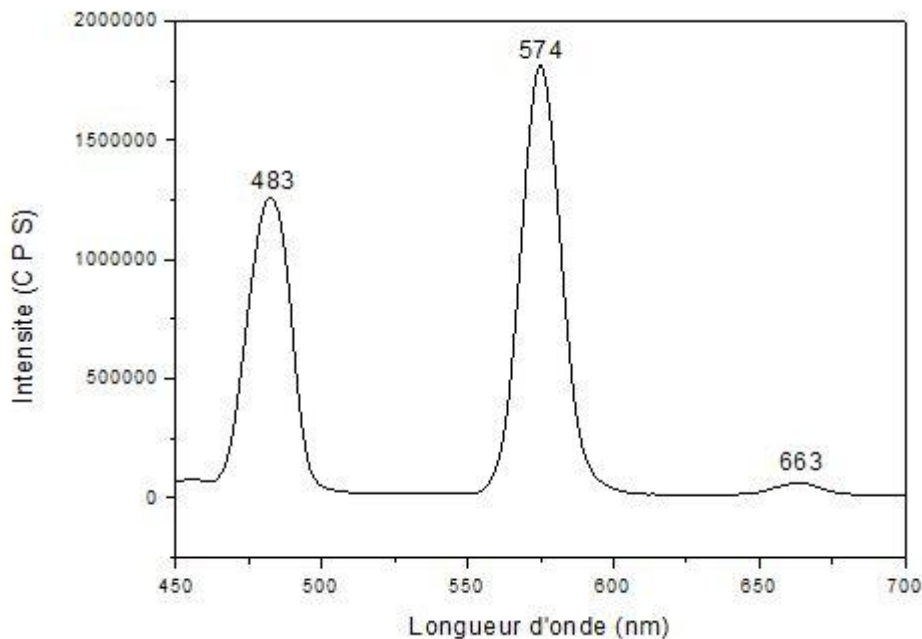


Figure 12. Spectre d'émission obtenu entre 450 et 700 nm par excitation à 395 nm dans le verre $80Sb_2O_3-20PbCl_2$ dopé 0.2% Dy^{3+} .

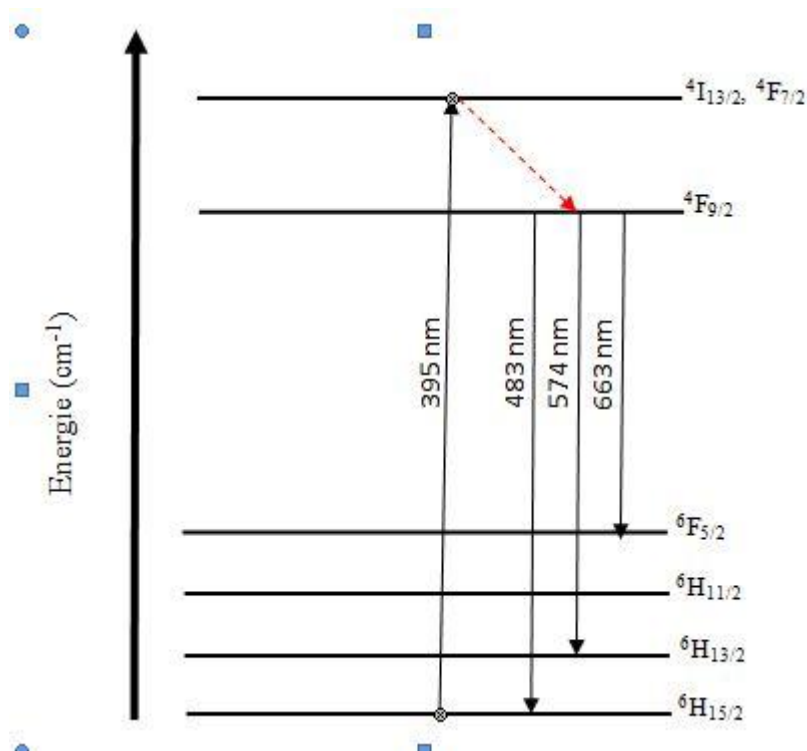


Figure 13. Mécanisme d'émission de l'ion Dy^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$

2) Spectroscopie de fluorescence du Sm^{3+} .

Le spectre d'absorption du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé aux ions Sm^{3+} (0,2%) est réalisé dans l'intervalle 400-2200nm. On a trouvé les bandes d'absorption suivantes (Figure 14):

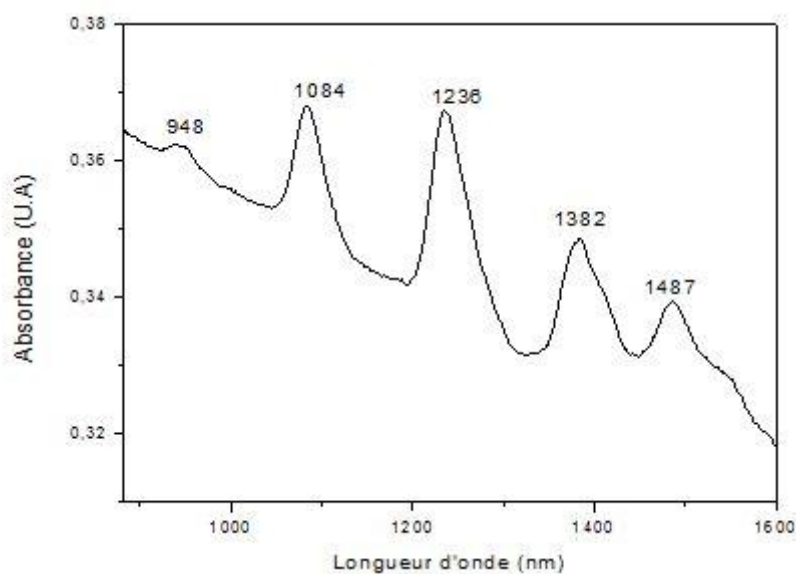


Figure 14. Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Sm^{3+} .

La Figure 15 représente le spectre d'émission du verre dopé à 0.2 Sm³⁺. Lorsque le niveau ⁴F_{7/2} (415nm) de Sm³⁺ est excité, la population initiale finit par atteindre le niveau ⁴G_{5/2}. Entre le niveau ⁴F_{7/2} et ⁴G_{5/2}, il y a plusieurs niveaux avec des différences d'énergies plus petites, qui, par leur efficacité de relaxation non radiative, favorisent la population du niveau ⁴G_{5/2}. Cet état est séparé du suivant ⁶F_{11/2} d'environ 7000 cm⁻¹, ce qui rend la relaxation multiphonon négligeable. Ainsi, il pourrait être précisé que les transitions radiatives et de relaxation par le transfert d'énergie non radiatives sont les deux principaux processus qui pourraient finalement dépeupler l'état ⁴G_{5/2}.

Les spectres d'émission ont mis en évidence quatre transitions d'émission, qui sont assignées à ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (563nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (599 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} (645 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{11/2} (706 nm)(figure 14). Parmi ces quatre bandes d'émission, la transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (599 nm) se traduit par une forte émission orange. Le Sm³⁺ a montré aussi des émissions de couleur orange vif-rougeâtre par exposition à une source UV. La transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} avec ΔJ = ± 1 est un dipôle magnétique (MD) mais il est également dominé par un dipôle électrique (ED), l'autre transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} est purement dipolaire électrique [19].

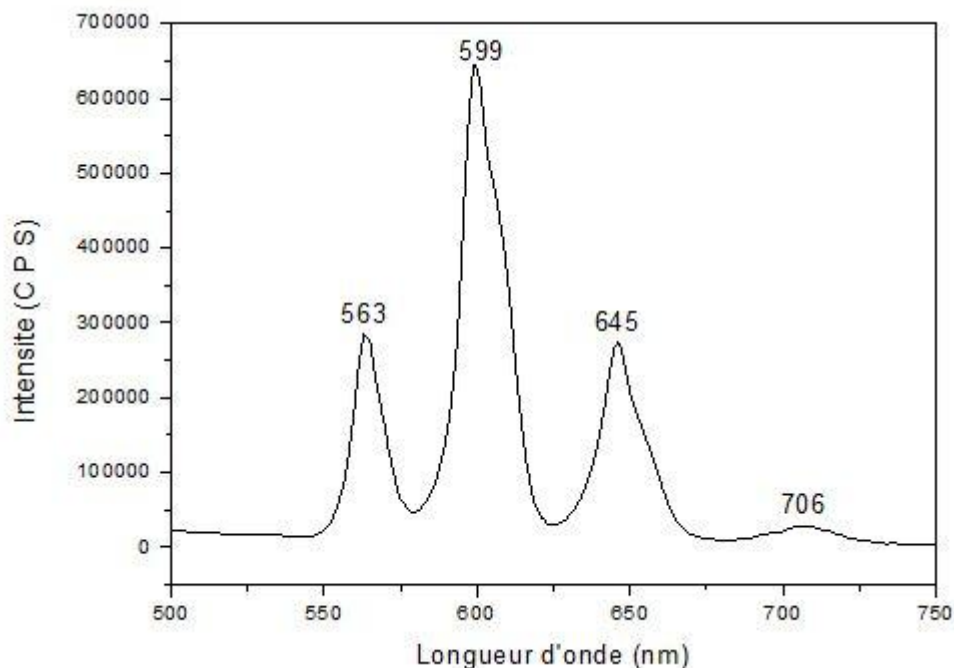


Figure 15. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 750 nm par excitation à 415 nm dans le verre 80Sb₂O₃-20PbCl₂ dopé 0.2% Sm³⁺.

En règle générale, le rapport de l'intensité de la transition ED à MD a été utilisé pour mesurer la symétrie de l'environnement local des ions trivalent 4f. Plus l'intensité de la transition ED est grande, plus le site est de nature asymétrique [24]. Dans notre cas, la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ de l'ion Sm^{3+} est plus intense que ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (MD), ce qui indique la nature asymétrique de la matrice du verre.

Le schéma des niveaux d'énergie pour l'excitation observée et les transitions d'émission des ions Sm^{3+} sont présentés dans la Figure 16.

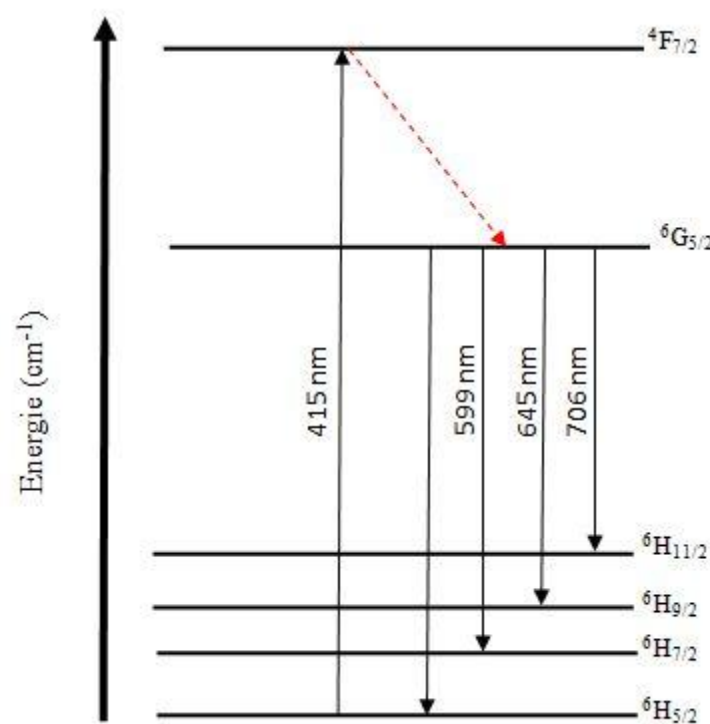


Figure 16. Mécanisme d'émission de l'ion Sm^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$

3) Spectroscopie de fluorescence du Tb^{3+} .

Les spectres d'absorption et la fluorescence de Tb^{3+} dans différents réseaux ont été étudiés par plusieurs chercheurs [2, 20-23]. L'état fondamental de Tb^{3+} est 7F_6 avec ses autres composants formant les états excités de basse amplitude. Certains de ses états excités bas de Tb^{3+} sont ${}^5D_{4,3,2,1}$, ${}^5L_{10}$, 5G_6 , 5L_9 , etc. Il a été constaté que les échantillons dopés Tb^{3+}

présentent des spectres d'absorption d'intensité très faible. Toutefois, ils donnent une fluorescence intense dans la région verte [24-27].

La Figure 17 montre le spectre d'émission du verre dopé à 0,2% de Tb^{3+} . Dans ce spectre d'émission on a identifié trois transitions : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm, vert fort, FWHM = 11 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 nm, orange moyen, FWHM = 15 nm) et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm, moyen rouge foncé, FWHM = 11 nm) qui sont schématisées dans la figure 16.

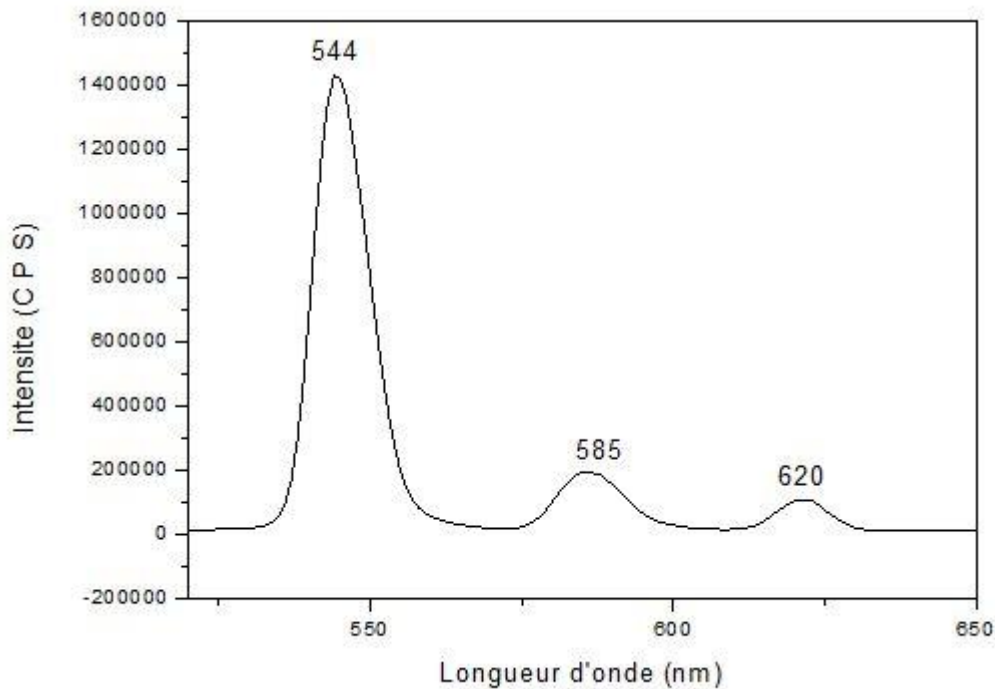


Figure 17. Spectre d'émission obtenu entre 480 et 650 nm par excitation à 488 nm dans le verre $80Sb_2O_3-20PbCl_2$ dopé 0.2% Tb^{3+}

Lorsqu'il est excité à longueur d'onde d'excitation de 488 nm, les niveaux 5D_4 de Tb^{3+} sont peuplés. En raison de la grande différence entre ce niveau et le niveau supérieur 7F_0 ($\Delta E = 14800 \text{ cm}^{-1}$) combiné avec la faible énergie phonons du verre, la relaxation multiphonon du niveau 4D_4 au niveau 7F_0 n'a pas eu lieu, puisque 25 photons sont nécessaires pour combler l'écart par la relaxation multiphonon. Par conséquent, la population du niveau 5D_4 devrait augmenter considérablement sous l'effet de la faible énergie de phonon du verre, ce qui conduit à une intense émission verte (Figure 18).

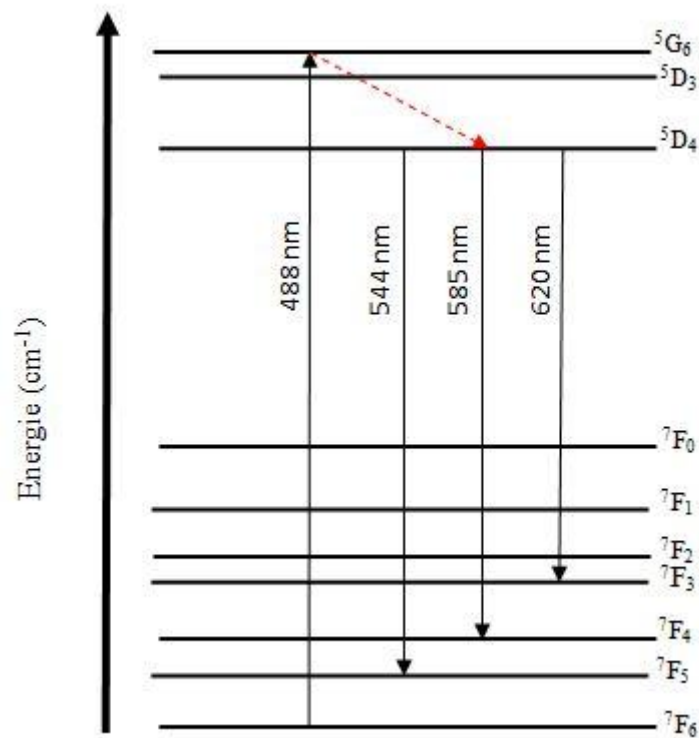


Figure 18. Mécanisme d'émission de l'ion Tb^{3+} dans le verre $80Sb_2O_3-20PbCl_2$.

4) Spectroscopie de fluorescence du Ho^{3+} .

Les minéraux du holmium activés manifestent une luminescence verte correspondant à la transition d'un état $5S_2$ à l'état fondamental $5I_8$. Parce que Ho^{3+} a des raies lumineuses liées à des transitions électroniques partant du même niveau excité, les spectres ne changent pas avec l'énergie d'excitation. La forte intensité de la luminescence verte indique que la désactivation des hauts niveaux $5S_2$ accompagnée de l'émission IR à partir du niveau $5I_7$ n'est pas complète, mais il en résulte un temps de décroissance relativement court de l'émission verte du Ho^{3+} [28].

La Figure 19 présente le spectre d'émission du verre dopé Ho^{3+} avec une longueur d'onde d'excitation de 470 nm. Trois bandes d'émission à 543 nm (couleur verte-jaune), 651 nm (couleur rouge) et 754 nm sont observées à partir de ce spectre, ce qui pourrait être attribué aux transitions $5F_4, 5S_2 \rightarrow 5I_8$, $5F_5 \rightarrow 5I_8$ et $5S_2 \rightarrow 5I_7$ respectivement.

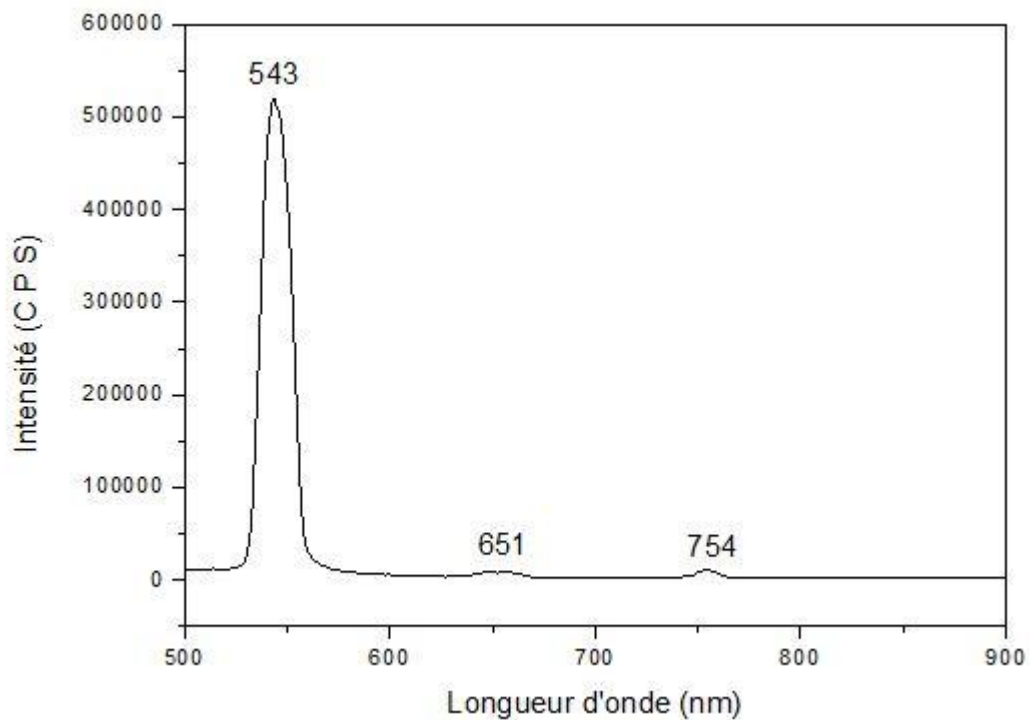


Figure 19. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 900 nm par excitation à 470 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Ho^{3+}

5) Spectroscopie de fluorescence de Er^{3+} .

La principale caractéristique est l'émission verte correspondant aux transitions d'un état $^4\text{S}_{3/2}$ à l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. En même temps, une luminescence intense peut être détectée à $1,5\ \mu\text{m}$, qui correspond aux transitions de résonance $^4\text{I}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$. La présence de la luminescence verte indique que la désactivation du haut niveau accompagné d'émission IR n'est pas complète, mais il en résulte un temps de décroissance relativement court d'émission verte de l' Er^{3+} [28].

La (Figure 20) figure 3 montre les spectres d'absorption du verre dopé Er^{3+} . A partir de ce spectre, des bandes d'absorption à 522 nm, 542 nm, 652 nm qui pourraient être assignées aux transitions vers $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ à partir de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ respectivement.

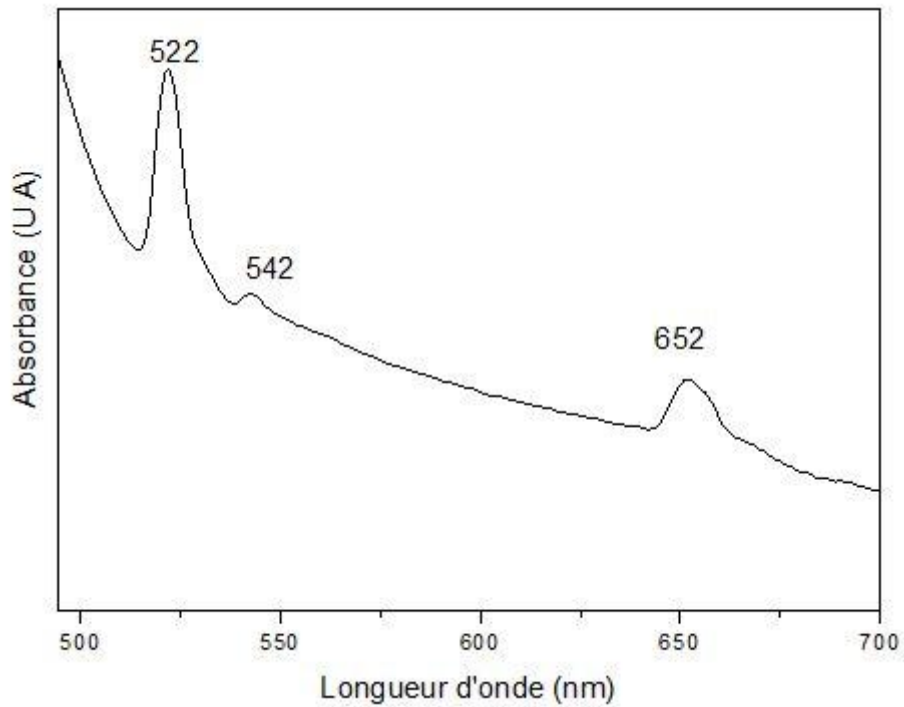


Figure 20. Spectre d'absorption de l'échantillon 80Sb₂O₃-20PbCl₂ dopé 0.2% Er³⁺.

La Figure 21 montre le spectre d'émission du verre dopé 0.2% Er³⁺ avec une longueur d'onde d'excitation de 465 nm, à partir de laquelle une forte bande d'émission dans le vert à 545 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et une autre bande d'émission faible à 524 nm ($^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) sont observées. On note qu'une autre bande à 619 nm ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) n'est pas détectée probablement en raison de l'effet Stark.

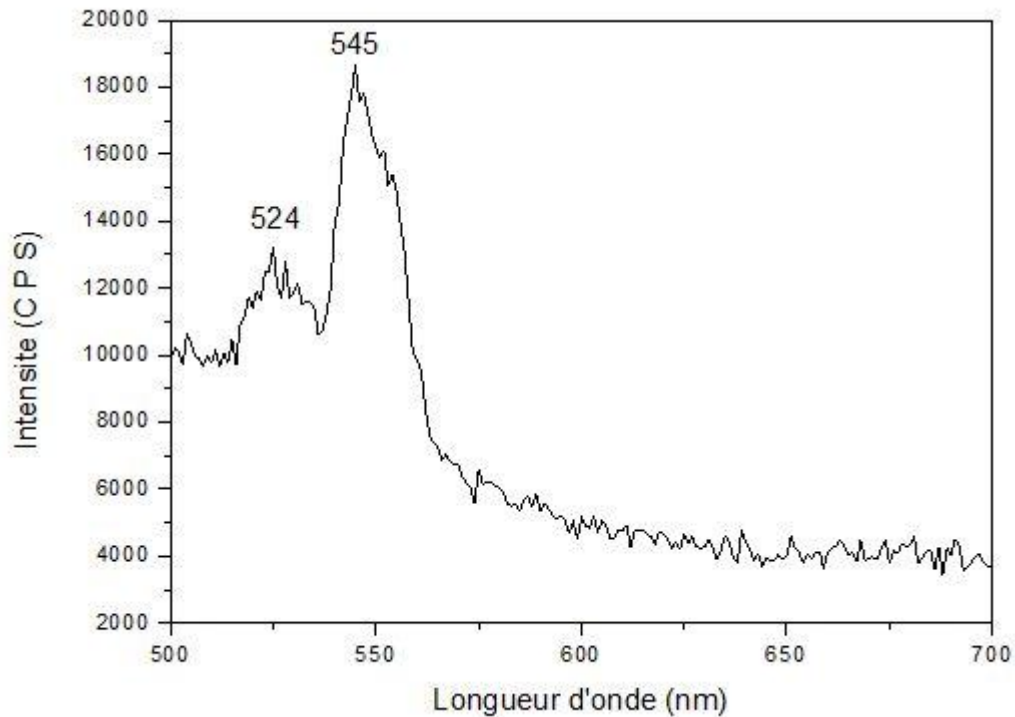


Figure 21. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 700 nm par excitation à 465 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Er^{3+}

V.5.3 Verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$.

Pour le verre ternaire, nous avons choisie la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ pour sa qualité vitreuse et voir une éventuelle différence entre le binaire choisie ($80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$) et notre verre ternaire.

1) fluorescence du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ dopés aux ions $0.2\%\text{Sm}^{3+}$.

Le spectre de fluorescence de Sm^{3+} obtenu lors de l'excitation à 415 nm est rapporté dans la Figure 22. Un spectre similaire est obtenu avec une excitation à 476,5 nm, 488 nm et 496,5 nm mais le rendement de fluorescence est faible [29]. Le spectre montre quatre pics larges près de 563, 599, 645 et 704 nm, où le dernier est très faible. Les pics de fluorescence sont attribués aux transitions $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (563nm), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (599 nm), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (645 nm), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (704 nm). Le pic de fluorescence du à la transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, près de 599 nm apparaît très intense et semble avoir deux composantes. Ces composantes sont très probablement dues à la division Stark des niveaux ioniques, bien que la possibilité de transition des niveaux $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{G}_{7/2}$ vers certains niveaux les plus bas pour donner des pics voisins ne puisse pas être exclue.

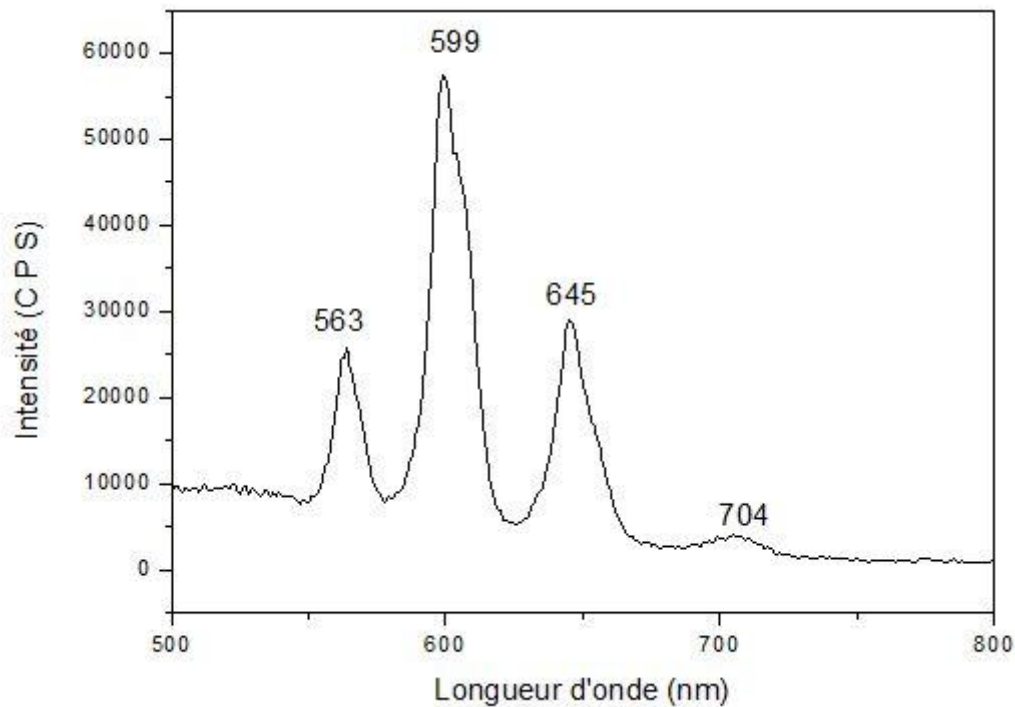


Figure 22. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 800 nm par excitation à 415 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2\text{-MoO}_3$ dopé 0.2% Sm^{3+}

V.5.4 Verre $\text{TeO}_2\text{-LaOBr}$.

Le choix de la composition vitreuse de notre verre est basé sur sa grande stabilité, l'absence de pic de cristallisation favorise notre choix (tableau 5, chapitre 4).

1) fluorescence du verre $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{LaOBr}$ dopés aux ions 0.8% Tb^{3+} .

La Figure 23 représente le spectre d'émission du verre $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{LaOBr}$ dopé à 0.8% Tb^{3+} . A partir de ce spectre, quatre bandes d'émission centrées à 546 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 587 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) et 622 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) [30, 31] ont été observées. Parmi elles, on notera l'émission verte brillante à 546 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). Les transitions d'émission ont montré des bandes d'émission nettes dues à une transition intérieure f-f, à partir du niveau excité vers un niveau inférieur, comme $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{J(=0-6)}$ pour Tb^{3+} . Lorsque les ions Tb^{3+} sont excités par des rayons UV, les transitions électroniques, soit $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (émission bleu) ou successives $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ et $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (émission verte) ont lieu, où $J = 0, 1, \dots, 6$ [32]. Des bandes d'émission de petites et grandes largeurs sont remarquées de 480 nm à 630 nm. L'émission est verte à 546 nm, découle de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ [33].

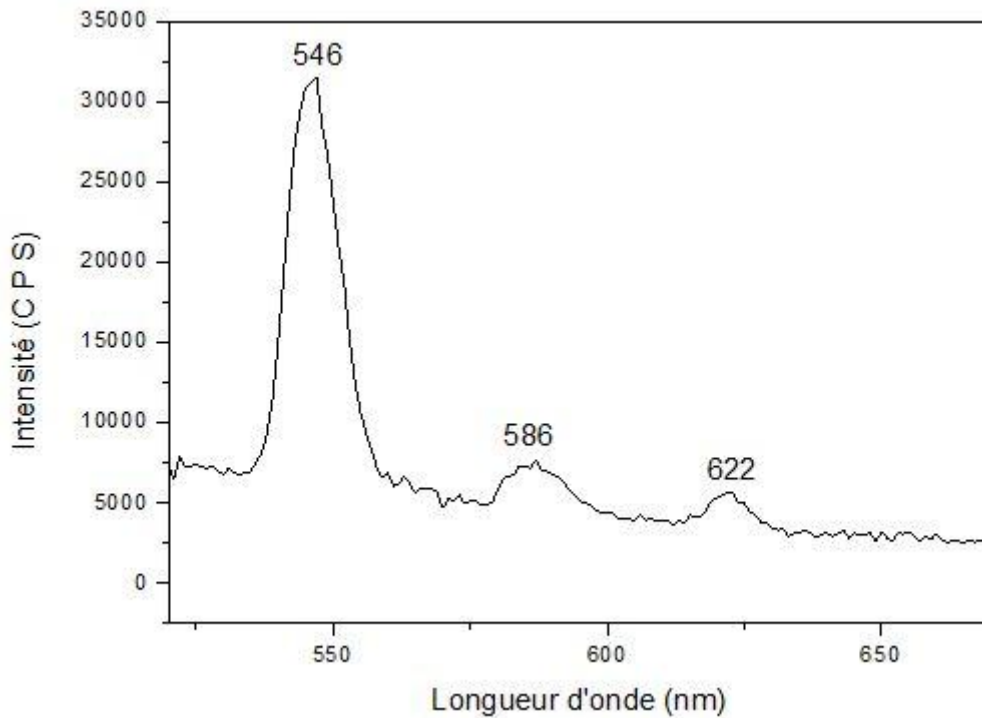


Figure 23. Spectre d'émission obtenu entre 480 et 700 nm par excitation à 488 nm dans le verre 80TeO₂-20LaOBr dopé 0.2% Tb³⁺

V.6 Conclusion.

Certaines propriétés spectroscopiques des terres rares (Dy³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Tb³⁺, Er³⁺) dans des matrices vitreuses ont été étudiées et sont présentées dans ce travail. La limite maximale du dopage a été identifiée à 0.2% pour les verres Sb₂O₃-PbCl₂, Sb₂O₃-PbCl₂-MoO₃ et 0.8% pour le binaire 80TeO₂-20LaOBr. Au delà de ces teneurs, les terres rares ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse et il y a formation d'agrégats avec des tailles plus ou moins grandes selon le taux de dopage. Cette agrégation provoque à son tour une saturation de l'émission induite par la désexcitation par transfert d'énergie entre les ions formant l'agrégat.

On envisage des mesures des durées de vie expérimentale et théorique des niveaux des ions terres rares dans nos verres à partir des probabilités d'émission radiative dipolaire électrique, calculées à partir des paramètres de Judd-Ofelt.

V.7 Bibliographies.

1. Auzel, F., Hand-book on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. Vol. 22. 1996: Elsevier Science.
2. (B.C.), B.G.e.G., Luminescent Materials (Les matériaux luminescents)1994: Spinger.
3. PEYROT, D.A., 2006, thèse de l'universite de Laval, Québec.
4. Bethe, H., Ann. Phys.(Leipzig), 1929. 3: p. 133.
5. Racah., G., Theory of Complex Spectra. I. Physical Review, 1942. 61: p. 186.
6. Racah, G., Theory of Complex Spectra. II. Physical Review, 1942. 62: p. 438.
7. Racah., G., Theory of Complex Spectra. III. Physical Review, 1943. 63: p. 367.
8. Racah., G., Theory of Complex Spectra. IV. Physical Review, 1949. 76: p. 1352.
9. BONFILS, J.d., 2007, thèse de l'universite de Claude Bernard-Lyon1.
10. ZOHRA, B.-C., 2007, thèse Doctorat de l'universite d'Annaba.
11. Guokui Liu, B.J., Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials2005: Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
12. Mougel, F., 1999, thèse de Doctorat de l'universite de Pierre et Marie Curie Paris VI.
13. BRUNET, F., 2000, université de LAVAL.
14. HAQUIN, H., 2003, thèse de Doctorat de l'université de Rennes1.
15. PERSON, J.L., 2004, thèse de Doctorat de l'universite de Rennes1.
16. VASILIEF, I., 2003, thèse de doctorat de l'universite Claude Bernard-LyonI.
17. ALOMBERT-GOGET, G., 2007, thèse de doctorat de l'Université d'Angers.
18. Farhaoui A., 2010, Mémoire de Master-Université de Rennes1-.
19. May P.S., D.H.M., F.S. Richardson, R.C. Carter, C.E. Miller, R.A. Palmer, J.Lumin., 1992. 51: p. 249.
20. RABBINER, N., J. Opt. Soc. Am., 1965. 55: p. 436.
21. JOUBERT M. F ., B.J., R. MONCORGE and G. BOULON, J. Phys. (Paris), 1982. 43: p. 893.
22. BRANDSTADTER I. J ., R.R.a.S.L., Solid State Commun., 1972. 11: p. 1235.
23. HOSHINA, S.K.a.T., J. Phys. Soc. Jpn., 1972. 32: p. 1059.
24. G. Lakshminarayana, J.Q., M.G. Brik, I.V. Kityk, J. Phys. Condens. Matter, 2008.
25. H. Lin, E.Y.-B.P., X. Wang, X. Liu, J. Alloys Compd., 2005. 390: p. 197-201.
26. K. Pátek, i.J.G.E.E. Glass Lasers1970: Butterworth,England.
27. Drexhage M.G., J.M. Parker, M.W. Moore, S.F. Carter, J.V. Wright (Eds.),. Fluoride Glass Optical Fibers1990: Blackie, Glasgow.

28. Michael Gaft, R.R., Gérard Panczer, *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* 2005: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
29. Mahato K.K., D.K.R.a.S.B.R., OPTICAL STUDIES OF Sm³⁺ DOPED OXYFLUOROBORATE GLASS. *Solid State Communications*, 1998. 108: p. P 671–676.
30. X. Zhang, J.Z., L. Liang, Q. Su, *Mater. Res. Bull.*, 2005. 40: p. 281.
31. G. Lakshminarayana, J.Q., Photoluminescence of Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺-doped transparent SiO₂–Al₂O₃–LiF–GdF₃ glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 476: p. 720-727.
32. T. Hayakawa, N.K., K. Yamada, *J. Lumin.*, 1996. 68: p. 179.
33. Z. Xu, Y.L., Z. Liu, D.Wang, *J. Alloys Compd.*, 2005. 391: p. 202.