

# CHAPITRE III

## SPECTROSCOPIE DE L'ION THULIUM DANS LES VERRES OXYBROMES $74,9Sb_2O_3-10ZnBr_2-15WO_3-$ $0,1TmF_3$ MASSIFS

### III.1. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'évaluer d'un point de vue spectroscopique la matrice oxybromée dans la perspective de développement d'amplificateurs optiques fonctionnant autour de certaines longueurs d'ondes. Il est connu que le thulium possède une bande d'émission à  $1,46 \mu m$ , plusieurs études ont été faites notamment dans des matrices fluorées tels que le ZBLAN et PIG. Les systèmes lasers à fibre basés sur les bandes d'émission  $1800 \text{ nm}$  de l'ion  $Tm^{3+}$  peuvent être développés pour des applications médicales. La bande d'absorption des verres dopés  $Tm^{3+}$ , autour de  $800 \text{ nm}$  coïncident bien avec les longueurs d'ondes opérant dans les lasers à diodes disponibles dans le commerce.

Plusieurs paramètres spectroscopiques aussi bien d'absorption que d'émission sont essentiels pour la prédiction des paramètres de l'amplificateur. Pour notre part, nous nous intéressons aux paramètres d'absorption notamment les sections efficaces d'absorption, la durée de vie radiative, le rapport de branchement.

A cet effet, nous avons enregistré les spectres d'absorption afin d'une part de comparer les sections efficaces d'absorptions et d'autre part d'évaluer les probabilités d'émission radiatives du thulium grâce à la théorie de Judd et Ofelt.

Le  $XX^{\text{ème}}$  siècle a connu ce transport d'informations par la lumière. Cette idée toute simple de remplacer les transmissions électriques par des transmissions optiques, c'est à dire en utilisant les photons comme support, n'a pu voir le jour que lorsqu'il a été possible de développer un milieu propagateur de faible perte d'une part et une source lumineuse puissante et suffisamment monochromatique d'autre part. Il s'agit respectivement de l'apparition des fibres optiques de faible atténuation [1] et des sources lasers [2].

Depuis quelques années, on observe un accroissement du nombre des applications industrielles des terres rares parce qu'elle possèdent des propriétés optiques luminescentes. En effet, l'excitation de ces atomes par des sources spécifiques provoque des émissions lumineuses à des longueurs d'ondes bien précises caractéristiques de l'élément. En particulier l'étude des propriétés luminescentes des terres rares insérées dans des matériaux vitreux est devenue fondamentale parce que la matrice d'accueil peut alors transmettre le signal lumineux fourni par la terre rare.

## II.2. LES TERRES RARES

### III.2.1. Introduction

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants). Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde  $4f$  (d'où le nom d'éléments  $4f$  que leur donnent parfois les physiciens).

Les lanthanides se trouvent toujours associés dans les minéraux, bien qu'en proportions assez variables. Ils sont, en outre, associés à l'yttrium, leur homologue situé au-dessus d'eux dans la colonne III A du tableau périodique, et au scandium dans la dénomination de *terres-rares*. Le thorium, qui fait partie des actinides, a des propriétés voisines des lanthanides et est souvent obtenu en même temps qu'eux.

La prédominance, dans les minéraux, soit des lanthanides légers, soit de l'yttrium et des lanthanides lourds, a conduit à subdiviser la famille en un "groupe cérique" (du lanthane au gadolinium) et un "groupe yttrique" (du gadolinium au lutétium). Néanmoins, la similitude des propriétés chimiques des lanthanides (trivalence uniforme en solution) a constitué longtemps l'obstacle majeur au développement de leur étude et de leur utilisation industrielle. C'est seulement avec le développement de l'industrie nucléaire et la mise au point de nouvelles techniques de séparation (échanges d'ions, extraction par solvants) que les composés des lanthanides sont devenus des produits chimiques plus courants. Les lanthanides sont alors considérés comme des matériaux industriels importants par la spécificité de leurs

caractéristiques, d'autant plus que leurs minerais se sont révélés beaucoup plus abondants qu'on ne le supposait autrefois.

Les "terres rares", contrairement à leur dénomination, sont des éléments assez répandus: leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016 %, c'est-à-dire aussi élevée que celle du zinc, dix fois plus que celle du plomb, mille fois plus que celle de l'argent; l'élément le plus abondant de la famille (environ le tiers), le cérium, se situe entre le cuivre et l'étain, les deux plus rares, le thulium et le lutétium, entre le mercure et le cadmium. Mais, en raison de leur grande dispersion à la surface du globe, leur relative abondance n'a été mise en évidence que progressivement, au fur et à mesure que les méthodes de détection et d'analyse se sont perfectionnées, et que la recherche de leurs minerais s'est développée. Les minéraux de lanthanides sont très nombreux, parmi les principaux, citons les carbonates et fluocarbonates, les phosphates (monazite) et les silicates. La production annuelle mondiale de lanthanides, exprimée en oxydes, s'est élevée, en 2000, à environ 50 000 tonnes, venant principalement des États-Unis et de Chine.

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe (électronique, télévision, magnétisme, catalyse).

### **III.2.2. Domaines d'application des lanthanides.**

L'utilisation des lanthanides a d'abord fait appel à des mélanges, tels que le mischmétal (mélange des métaux de lanthanides du groupe cérique) utilisé en alliage avec 30% de fer pour la fabrication des pierres à briquets. Les domaines d'applications se sont multipliés lorsque qu'il a été possible de bien séparer les terres rares et de nos jours ces applications sont de très haute valeur ajoutée.

### **III.2.3. Applications liées aux propriétés optiques.**

Pour le cérium  $[Xe] 6s25d14f1$ , l'électron  $f$  apparaît dans la configuration de base de l'atome neutre. Le cérium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons  $6s$  et de l'électron  $5d$ . Dans la plupart des combinaisons chimiques, la valence trois prédomine pour les ions lanthanides. Dans le cas du gadolinium (milieu de la série) la configuration de base est  $[Xe] 6s25d14f7$ , et par conséquent, le métal est "naturellement" trivalent (comme le

lanthane et le lutétium). Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium).

Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes: télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale. Une grande variété d'émission peut être obtenue en fonction de la nature de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux. Ainsi, en télévision couleur, l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique sélective de trois luminophores (bleu, vert et rouge) à base de lanthanides déposés sur la face interne de l'écran.

Dans le domaine de l'éclairage fluorescent, les luminophores aux terres rares ont permis de réaliser pratiquement les prévisions théoriques montrant que la lumière du jour pouvait être reconstituée à partir de l'addition dans des proportions définies de trois émissions primaires à 450 à 550 et à 610 nm. L'émission lumineuse est obtenue par excitation à l'aide de radiations ultraviolettes (photoluminescence). Suivant l'élément de lanthanide choisi, l'émission lumineuse est localisée dans le proche ultraviolet (avec le gadolinium, le cérium), le visible (rouge avec l'euporium, orange avec le samarium, vert avec le terbium, jaune avec le dysprosium, bleu avec le thulium), ou le proche infrarouge (avec le néodyme). Cela a permis la réalisation de lampes compactes pour les applications domestiques.

Un autre domaine privilégié de la luminescence des terres rares est celui de la radiographie médicale. L'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforçateur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, lumière à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles qu'aux rayons-X. Cela conduit de nos jours au développement de l'imagerie médicale.

### III.2.4. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales

L'industrie des catalyseurs a permis aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise au point de catalyseurs à base de terres rares pour le cracking du pétrole. Ces catalyseurs qui améliorent le rendement du cracking (en fractions plus légères) sont peu coûteux, car on les fabrique à partir de zéolites (alumino-silicates de sodium) où le sodium a été échangé par des mélanges de terres cériques (La, Nd, Pr). Cette application a pris aux États-Unis un développement très rapide et consomme, en tonnage, plus de la moitié de la production américaine d'oxydes de lanthanides. L'oxyde de cérium joue également un rôle important dans le domaine des catalyseurs pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer le niveau d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote  $NO_x$  en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde et dioxyde d'azote et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau. Le catalyseur est à double action ; oxydation de CO et HC et réduction des  $NO_x$ . L'utilisation de ce type de catalyseur dépend du ratio air-fuel (A/F) alimentant le moteur . Pour maintenir une bonne efficacité d'oxydation et de réduction, il est important de maintenir ce rapport à une valeur optimale. La solution retenue est de disposer d'un composé capable de relâcher ou de capter de l'oxygène. Le cérium est idéal, car son oxyde  $CeO_x$  existe pour x variant entre 1,5 et 2. En milieu réducteur, le  $Ce^{4+}$  se transforme très rapidement en  $Ce^{3+}$  par départ d'oxygène et inversement en milieu oxydant. L'oxyde de cérium joue ainsi le rôle de réservoir d'oxygène. Les catalyseurs sont constitués de métal précieux (100 à 3000 ppm de Pd, Rh ou Pt) dispersé sur un substrat d'alumine auquel on ajoute environ 20% d'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium assure aux températures élevées (> 800 °C) subies par le pot catalytique une bonne stabilité de la surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques. Pour les véhicules diesel, le problème est la combustion des particules émises lorsque la température est inférieure à 600 °C. Avec les catalyseurs à base de cérium (EOLYS-Rhodia), cette température limite est abaissée à 350° C. La quantité de catalyseur liquide nécessaire est de 1 litre pour 100 000 km.

Pour ses propriétés mécaniques, l'oxyde de cérium est depuis longtemps utilisé comme agent de polissage du verre du fait de la combinaison de sa dureté naturelle et d'une réaction chimique se produisant à l'interface silice (entrant dans la composition des verres) et oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate de cérium qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique lors du polissage. Les verres plats, les écrans de téléviseurs, les verres de lunettes et ceux pour l'optique de grande précision sont polis exclusivement avec des poudres d'oxydes de cérium.

### III.2.5. Applications liées aux propriétés magnétiques

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant *l'ordre magnétique* n'existe qu'à des températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500°C). Cela a débouché sur les alliages terres rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt ( $T_c > 700^\circ C$ ) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à 0,16 MJ/m<sup>3</sup> pour des champs coercitifs de l'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50 kJ/m<sup>3</sup> pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs). Les aimants néodyme-fer-bore atteignent des performances remarquables, ce qui a permis le développement de nombreuses applications domestiques (haute fidélité, téléphonie et électroménager) ou de l'imagerie médicale (IRM). Les nouveaux supports effaçables et réenregistrables dans la technologie laser (mini-disque) représentent une autre illustration des applications de ces aimants permanents. Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les "matériaux du XXI<sup>e</sup> siècle".

### III.3. Le thulium

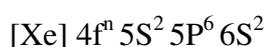
Parmi ces terres rares, le thulium trivalent  $Tm^{3+}$  est récemment devenu très attractif pour ses propriétés de fluorescence et il est reconnu comme l'un des ions de terres rares les plus importants pour l'obtention d'émission laser, de conversion ascendante d'énergie ou pour l'amplification optique lorsque il est incorporé dans des matrices spécifiques [3,4]. Par exemple, des études d'émission laser ou d'émission stimulée ont été menées dans des cristaux, des matrices vitreuses et des fibres optiques dopés par  $Tm^{3+}$  [3]. Le thulium est également un élément de choix pour étudier les phénomènes de conversion ascendante d'énergie [5,6]. En effet il permet d'obtenir une émission bleue par excitation dans le rouge et l'infrarouge [6,7].

Ces propriétés ont été très étudiées dans certaines matrices vitreuses comme les fluorozirconates [8,9], fluoroindates [10,11], fluorophosphates [12, 13] ou silicates [14]. Chaque verre possède des caractéristiques intrinsèques particulières qui favorisent certaines applications. A titre d'exemple, les verres de fluorophosphate ont été étudiés comme matrices laser et amplificateurs optiques [12, 15,16].

### iii.4. Aspects fondamentaux des ions de terres rares

#### III.4.1. Configuration Electronique

La configuration électronique fondamentale des terres rares s'écrit :



En règle générale, l'ionisation des atomes de terres rares produit généralement des ions trivalents. Mais il y a certains ions qui existent au degré +2 comme l'euprimum, ou au degré +4 comme le cérium. Ce sont les électrons de la couche  $6S^2$  et ceux de la couche 5d ou 4f qui sont perdus lors de l'ionisation. La configuration électronique des ions trivalents peut s'écrire :



Avec :  $0 \leq n \leq 14$  (du lanthane au lutécium)

La particularité de ce groupe d'éléments est d'avoir une couche électronique profonde incomplète.

Les électrons des couches externes  $5S^2$  et  $5P^6$  restent pleines et servent d'écran pour la couche 4f. D'après le calcul de Hartree-Fock, on peut obtenir la distribution radiale de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p

#### III.4.2. Diagramme D'énergie

A chaque niveau énergétique correspond un terme spectroscopique noté  $^{2S+1}L_J$ , où S désigne le moment résultant des couplages entre spins ( $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ ), L = S, P, D, F, G... exprime le moment résultant des couplages entre orbitales ( $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ ), J : moment cinétique total ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ )

Chaque terme spectroscopique est défini par un couple (L, S) et pour toute configuration électronique, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L,S) Les états stationnaires, associés à des énergies définies, sont solutions de l'équation (indépendante du temps).

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Pour un ion libre possédant N électrons et un noyau de charge Ze, de masse supposée infinie, l'Hamiltonien peut être décomposé sous la forme de 3 termes :

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{S-O} \quad (2)$$

$H_{conf}$  : Hamiltonien de configuration (Hamiltonien d'ordre zéro)

En symétrie sphérique, ce terme représente la somme des énergies cinétiques et potentielles des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques.

$$H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (3)$$

$H_{el}$  : Hamiltonien exprimant l'interaction coulombienne inter-électronique. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f, en termes spectroscopiques notés  $^{2S+1}L$  et elle est fonction de la distance entre les électrons i et j :

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

$H_{S-O}$  : est caractéristique du couplage spin-orbite et lève la dégénérescence des niveaux  $^{2S+1}L$  en J niveaux avec  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ , il s'écrit:

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum s_i J_i \quad (5)$$

$\lambda_i$  : coefficients de couplage spin-orbite.

En symétrie sphérique, les niveaux d'énergie d'un ion libre sont totalement dégénérés (J niveaux). La symétrie change quand l'ion est introduit dans un matériau cristallin ou vitreux. De ce fait, on doit prendre en considération l'influence du champ cristallin engendré par les atomes de la matrice sur les électrons de la couche f des ions de terre rare. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = -e \sum V(r_i) \quad (6)$$

Cet Hamiltonien va être fonction du champ cristallin de la matrice contenant l'ion de terre rare. Sa perturbation n'est pas très importante et n'engendre qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette dégénérescence des niveaux des niveaux J est levée en  $M_j$ , niveaux appelés niveaux Stark.

Seuls premiers voisins de l'ion ont une influence sur la levée de dégénérescence. Avec le changement de symétrie, le nombre de sous niveaux de Stark peut être déterminé grâce à la théorie des groupes [17].

De façon générale, pour une configuration donnée présentant n électrons dans une sous couche interne incomplète, la quantification des niveaux résulte de 3 interactions (**fig. 1**) [18] :

- la répulsion interélectronique.
- le couplage spin-orbite.
- l'effet du champ cristallin.

La répulsion interélectronique engendre des états énergétiques discrets séparés par des énergies de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque état est représenté par un terme spectroscopique  $^{2S+1}L$ . On mesure la force de cette répulsion à l'aide des paramètres de Racah  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ . Les niveaux énergiques  $2S+1$  sont présentés sous forme de combinaisons linéaires de ces paramètres.

On trouve les valeurs maximales des paramètres de Racah pour l'ion libre. La création de liaisons chimiques avec des ligands a pour effet d'affaiblir la répulsion interélectronique.

Le couplage spin-orbite a pour conséquence l'éclatement des termes  $^{2S+1}L$  en  $J$  états. La différence d'énergie entre les niveaux  $^{2S+1}L$  est de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Ce couplage détruit partiellement les couplages résultant de la répulsion interélectronique.

La dégénérescence des états  $J$  peut être partiellement ou totalement levée par l'action du champ cristallin. Cette levée donne naissance à un nombre maximal de composante Stark égale à  $(J+1/2)$  ou  $(2J+1)$ , selon que le nombre  $n$  d'électrons dans la sous-couche est impair ou pair.

Les différences d'énergie entre niveaux Stark dans une matrice vitreuse sont de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

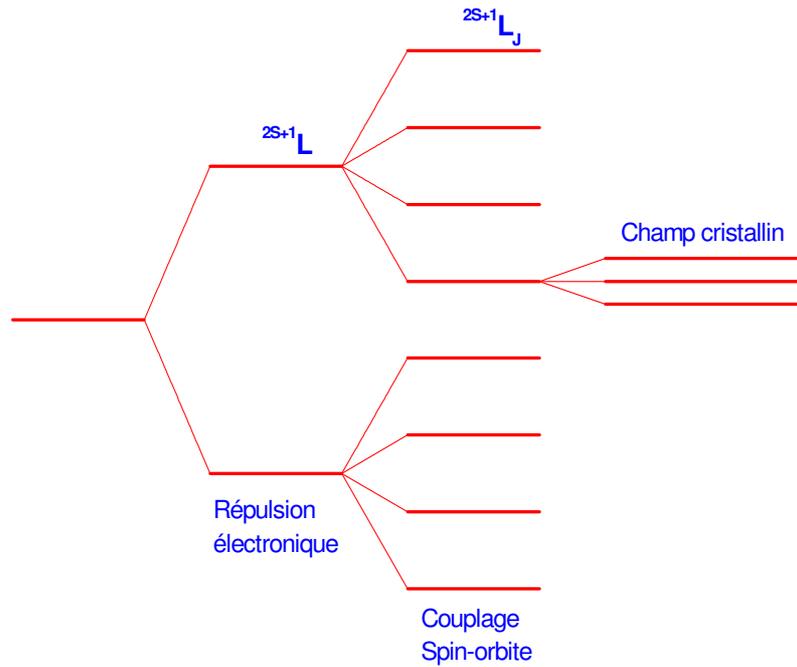


Figure 1 : Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence

Pour un ion de terre rare

### iii.5. LES PROCESSUS DE DESEXCITATION

Les matériaux dopés aux ions de terres rares présentent différents types de transitions électroniques.

#### III.5.1. Transition radiative :

##### III.5.1.1. L'émission spontanée de photons :

L'absorption d'un photon par un ion de terre rare incorporé dans d'un matériau fait passer ses électrons d'un niveau fondamental  $E_1$  à un état excité  $E_2$ . En l'absence d'une action extérieure, l'ion revient à son état initial d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière, c'est le phénomène d'émission spontanée.

La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  peut s'écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (7)$$

$N_1$  : le nombre d'ion de terre rare par  $cm^3$ .

$A_{21}$  : coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Il s'exprime en  $s^{-1}$  et est inversement proportionnel à la durée de vie radiative d'un niveau d'énergie  $E_2$ .

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (8)$$

Dans le cas général, on a plusieurs niveaux d'énergie  $E_j$  en dessous du niveau excité  $E_m$  et les ions peuvent effectuer des transitions comme spontanées vers chacun de ce niveau. On peut ainsi définir chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée  $A_{mj}$ . La probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes les probabilités et la durée de vie radiative est donc :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (9)$$

On définit le rapport de branchement  $\beta$  d'une transition donnée  $m_i$  par la relation :

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mj}} \quad (10)$$

### III.5.1.2. L'émission stimulée des photons

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atome, la population  $N_2$  au niveau d'énergie  $E_2$  est supérieure à celle du niveau fondamental  $N_1$  (on dit alors qu'on a réalisé une inversion de population). Ce mécanisme est obtenu grâce à une excitation extérieure appelée pompage qui permet de changer d'une manière appréciable les valeurs de populations des états quantifiés des atomes, des molécules, des ions. On peut ainsi créer une distribution de population très différente de la distribution d'équilibre thermique et maintenir un état permanent de cette nouvelle distribution.

Nous sommes en présence d'émission d'un photon qui a la même fréquence que le champ inducteur et surtout il émet en phase avec celui-ci et dans la même direction. Après

l'émission provoquée, rien ne permet de discerner le photon induit du photon inducteur. Ce phénomène est donc une véritable « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER.

### III.5.2. Les règles de sélection

Une transition entre deux niveaux d'énergie doit être considérée sous deux aspects:

- Les règles de sélection qui imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion terre rare ; les règles sélection sont déterminées grâce à la théorie des groupes.
- L'intensité de La transitions peuvent être calculée par la théorie judd-ofelt.
- L'interaction d'électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à des types de transition :
  - Les transitions dipolaires électriques.
  - les transitions dipolaires magnétiques.
  - Les transitions quadrapolaires électriques.

\* Les transitions dipolaires électriques qui vérifient la règle de parité de la porte  $\Delta l = \pm 1$  ( $f \rightarrow f$ ) sont les plus intenses. Elles ont une probabilité de transition de l'ordre de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$  [19]. Lorsque l'ion de terre rare est incorporé dans une matrice il est soumis à l'effet d'un champ de celle-ci. Les états de la configuration  $4f^n$  sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée  $4f^{n-1} 5d$ . Les transitions dipolaires qui étaient interdites deviennent permises et sont appelées transitions dipolaires forcées. Dans ce cas, les règles de sélection imposées (nous considérons les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin) sont [20] :

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta L \leq 2l$$

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta J| \leq 2l$$

Où  $l = 3$  pour les lanthanides

En outre pour  $J = 0$ , seules les transitions pour lesquelles  $\Delta J = 2, 4$  et  $6$  sont permises.

\*Les transitions dipolaires magnétiques sont généralement beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et peuvent être négligées [3,21]. Elles peuvent avoir lieu entre états de même parité. Les mêmes règles de sélection pour un ion libre et ion incorporé dans une matrice sont appliquées.

$$\begin{array}{ll} \Delta l = 0 & (\text{pas de changement de parité}) & |\Delta J| \leq 2l \\ \Delta L \leq 2l & & \Delta S = 0 \end{array}$$

### III.5.3. Les transitions non radiatives

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, un ion de terre rare présent dans une matrice fait passer ses électrons d'un état fondamental  $E_1$  à un état excité  $E_2$ .

L'électron peut revenir à son état initial par deux processus :

- radiatif comme décrit ci-dessus.
- non radiatif.

Lors qu'un ion désexcité de façon non radiative, l'énergie de transition est transférée à la matrice sous forme d'énergie vibrationnelle. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte.

La probabilité totale de relaxation  $W_T$  d'un état excité  $i$  vers un état quelconque  $j$  est donnée par la somme de probabilités de relaxation radiative  $A_{ij}$  et non radiative  $W_{NRij}$  :

$$W_T = \sum_j (A_{ij} + W_{NRij}) \quad (11)$$

Où :  $A_{ij}$  : probabilité de relaxation radiative

$W_{NRij}$  : probabilité de relaxation non radiative

$W_T$  est inversement proportionnelle à la constante de temps du déclin de fluorescence ou durée de vie moyenne  $\tau$  selon la relation :

$$W_{NRij} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{NR}} = \frac{1}{\tau} \quad (12)$$

Les émissions non radiatives (ou multiphonons) sont liées à l'énergie maximale de phonon de la matrice ( $\hbar\omega$ ) accueillant l'ion de terre rare.

$\tau_R$  : durée de vie radiative.

$\tau_{NR}$  : durée de vie non-radiative.

Le nombre de phonons effectuant cette transition est défini par :

$$P = \frac{\Delta E \cdot 2\pi}{h \cdot \omega} \quad (13)$$

$W_{NRij}$  La probabilité de transition non radiative peut s'exprimer donc par :

$$W_{NR}^P(T) = W_{NR}^P(0) \left[ 1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) - 1} \right]^P \quad (14)$$

Avec :

$W_{NR}^P(0)$  La probabilité de transition à 0 K telle que :

$$W_{NR}^P(0) = \beta_{el} \cdot \exp[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{\max})] \quad (15)$$

$\beta_{el}$  et  $\alpha$  des paramètres spécifiques aux matériaux.

$\hbar\omega_{\max}$  : est l'énergie maximale de phonons présents dans le matériau considéré.

La probabilité non radiative croît avec la température d'où une diminution de la durée de vie (éq.14)

### III.6. Theorie De JUDD-OFELT

La théorie développée par Judd et Ofelt permet de calculer les probabilités de transitions dipolaires radiatives entre niveaux  $4f^n$  d'un ion de terre rare à partir de paramètres traduisant l'interaction de cet ion avec le champ local créé par les atomes de la matrice hôte [22,23]. En effet, ces transitions interdites par la règle de Laporte, ne peuvent se produire que lorsqu'elles sont « forcées » par un champ non centro-symétrique permettant un mélange entre états de deux configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1} 5d$ .

Les paramètres utilisés par judd et ofelt pour décrire ce mélange sont au nombre de trois :  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , ils caractérisent les effets du champ cristallin. On trouve un développement détaillé des formules dans les travaux [20].

La théorie se base sur l'étude des bandes d'absorption de l'ion de terre rare pour déterminer les forces d'oscillateurs des transitions issues du niveau fondamental.

Ces forces d'oscillateurs caractérisent, comme l'indique leur nom, la force d'une transition entre deux niveaux. Ces forces sont des grandeurs adimensionnelles de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  pour les ions de terres rares dans les matrices solides [20].

On les détermine expérimentalement à partir du spectre d'absorption en utilisant la relation [21].

$$f_{\text{exp}} = \frac{2303mc^2}{N\pi e^2} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (16)$$

Avec  $\int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma$  : coefficient d'absorption intégré sur la largeur de la bande,  $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$

$m$  : masse de l'électron.

$c$  : vitesse de la lumière.

$N$  : nombre d'Avogadro.

$e$  : charge de l'électron.

$\varepsilon_i$  : absorptivité molaire d'une bande à l'énergie  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Le coefficient absorption molaire à une énergie donnée est déduit de la loi de Beer-Lambert :

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot l} \log \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

Avec  $c$  : concentration de l'ion terre rare en moles/litre

$l$  : épaisseur de l'échantillon (cm).

$\log I_0/I$  : coefficient d'extinction

L'équation (1) se réduit à :

$$f_{\text{exp}} = 4,32 \cdot 10^{-9} * A \quad (18)$$

$A$  : aire intégrée sur la largeur de la bande considérée du spectre d'absorption. On utilise pour l'intégration n'importe quel logiciel de calcul technique.

D'après le formalisme de Judd-Ofelt, la force d'oscillateur  $S_{\text{ed}}$  d'une transition dipolaire électrique forcée d'un niveau  $\langle SLJ \rangle$  à un niveau  $\langle S'L'J' \rangle$  peut être calculée d'après l'expression suivante :

$$S_{de} = \frac{1}{e^2} \left| \langle \Psi_f | H_{de} | \Psi_i \rangle \right|^2 = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \Psi J | U^{\lambda} | f^N \Psi' J' \rangle \right|^2 \quad (19)$$

$H_{ed}$  : est l'hamiltonien dipolaire électrique.

$U^{\lambda}$  : sont les éléments de matrice réduits, ils caractérisent de façon intrinsèque la transition considérée, indépendamment de toute action du champ des ligands.

$U^{\lambda}$  : sont constants et indépendants de la matrice vitreuse et ses valeurs sont tabulées [24,25].

Les  $\Omega_{\lambda}$  : sont les coefficients reflétant les effets de la matrice cristalline, des fonctions d'ondes électroniques et des séparations entre niveaux d'énergie.

Chacun des trois termes est le produit de deux termes prenant l'un par rapport à l'autre une importance relative plus au moins marquée selon que  $\lambda$  prend la valeur 2, 4 ou 6. Le premier de ces termes traduit uniquement la symétrie du champ s'exerçant sur l'ion terre rare.

Le second ne dépend que du degré de covalence de la liaison terre rare-ligand.

Ces deux effets ont une influence simultanée sur chacun des trois paramètres. La particularité de  $\Omega_2$  est d'être particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison : plus ce degré se renforce, plus la valeur de  $\Omega_2$  est élevée.

Les valeurs des forces de transitions  $S_{dm}$  et des forces d'oscillateur  $F_{dm}$  des transitions dipolaires magnétiques peuvent être calculées ou prises de la littérature pour le même ion, même s'il s'agit d'une matrice différente.

Les forces de transition de dipôle magnétique  $S_{dm}$  sont données par la formule suivante :

$$S_{dm} = \frac{e^2}{4m^2c^2} \left| \langle f^N \Psi J \| L + J \| f^N \Psi' \rangle \right|^2 \quad (20)$$

En combinant les équations (19) et (20), on obtient la force d'oscillateur  $f$  d'une absorption donnée grâce à l'équation :

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc \sigma}{3h(2J+1)e^2} [\chi_{de} \cdot S_{de} + \chi_{dm} \cdot S_{dm}] \quad (21)$$

Avec  $\sigma$  : différence d'énergie entre les deux niveaux ( $cm^{-1}$ ).

$h$  : constante de Planck.

J : nombre quantique du moment angulaire total du niveau fondamental.

$$\chi_{de} = (n^2 + 2)^2 / 9n$$

$\chi_{de}$ : facteur de correction du champ électrique local pour l'absorption, fonction de l'indice de réfraction n du milieu.

$$\chi_{dm} = n$$

$\chi_{dm}$  : facteur de correction du champ magnétique local pour l'absorption.

S, L, J sont le spin, l'orbitale et le moment angulaire total des nombres quantiques  $2S+1L_J$  impliqués dans la transition. Les différences entre les niveaux d'un ion libre ou un ion dans une matrice vitreuse sont secondaires. Donc, l'application du modèle de Judd-Ofelt pour analyser les spectres des ions de terres rares dans les verres est justifiée. Les paramètres de Judd-Ofelt sont déterminés à partir des forces de transitions en comparant les valeurs calculées aux valeurs expérimentales obtenues des spectres d'absorption à température ambiante.

En remplaçant la valeur des forces d'oscillateur de chaque transition (éq.18) pour tous les pics plus au moins intenses du spectre d'absorption dans l'équation (21), on forme la matrice nécessaire au calcul des paramètres  $\Omega_\lambda$ . Ces paramètres traduisent l'influence de la matrice hôte sur les transitions radiatives.

La qualité de l'affinement (gof), de l'anglais « goodness of fit » appelée aussi r.m.s. "root mean square error" est la déviation quadratique moyenne entre les forces d'oscillateur expérimentales et calculées, on l'exprime par :

$$r.m.s = \left\{ \left[ \sum (S_{cal} - S_{exp})^2 \right] / N \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

N = (nombre d'observations – nombre de paramètres).

En général, les spectres d'absorption des ions de terre rare, contiennent un grand nombre de transitions, les trois paramètres de Judd-Ofelt peuvent être en principe déduites des transitions.

Les probabilités des transitions radiatives  $A_{JJ'}$  entre deux niveaux J et J' sont reliées à la force d'oscillateur par l'expression suivante :

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h(2J+1)} [\chi_{de} \cdot S_{de} + \chi_{dm} \cdot S_{dm}] \quad (23)$$

Avec J : nombre quantique du moment angulaire total de niveau initial J.

$\chi_{de} = n(n^2 + 2)^2 / 9$  : facteur de correction du champ électrique local pour l'émission.

$\chi_{dm} = n^3$  : facteur de correction du champ magnétique local pour l'émission.

### III.7. Résultats obtenus sur les verres d'antimoine dopés avec $Tm^{3+}$

#### III.7.1. Mesure des spectres d'absorption

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5 opérant entre 200 et 3000  $\mu m$ . Ils sont donnés à la figure 2. Les positions des pics sont similaires aux verres  $Sb_2O_3-ZnBr_2$  [26], de phosphates et ZBLA [27].

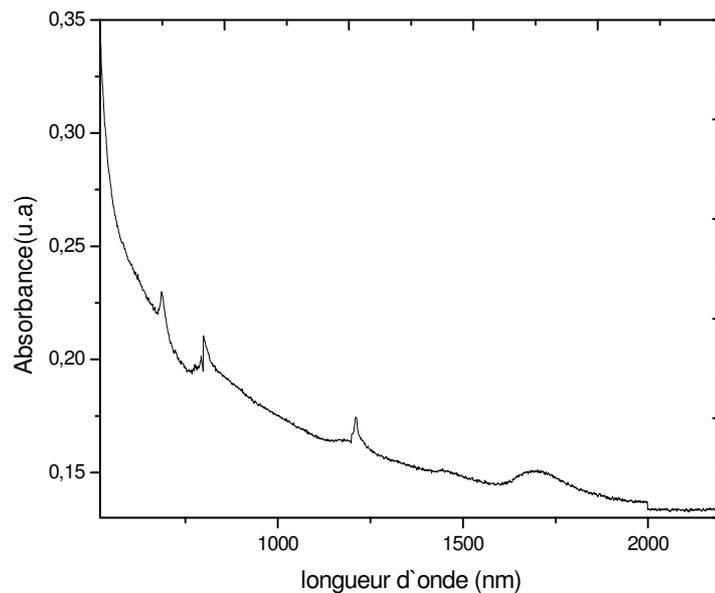


Figure 2 : Spectre d'absorption de  $Tm^{3+}$  dans le verre  $74,9Sb_2O_3-10ZnBr_2-15WO_3-0,1TmF_3$ .

### III.7.2. Description du système étudié

La figure 3 représente les niveaux d'énergie de l'ion thulium ainsi que les principales transitions susceptibles de nous intéresser. Contrairement à l'ion  $Pr^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  ne montre aucun comportement anormal quant à la prédiction des intensités spectrales d'après la théorie de Judd-Ofelt. Les résultats des intensités sont collectés dans le tableau 1. C'est la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  de  $1,47 \mu m$  qui pourra permettre l'amplification autour de  $1,5 \mu m$ .

Tableau 1 : Forces d'oscillateur expérimentales et calculées de l'ion  $Tm^{3+}$  dans le verre  $74,9Sb_2O_3-10ZnBr_2-15WO_3-0,1TmF_3$ .

Transitions	Energie ( $cm^{-1}$ )	$f_{Exp, (10^{-6})}$	$f_{Théo, (10^{-6})}$
${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$	5836	1,485E-06	1,570E-06
${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$	8285	1,1302E-06	1,543E-06
${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$	12639	1,967E-06	1,85E-06
${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{3,2}$	14880	2,695E-06	2,595E-06
${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$	21532	1,876E-06	1,95E-07

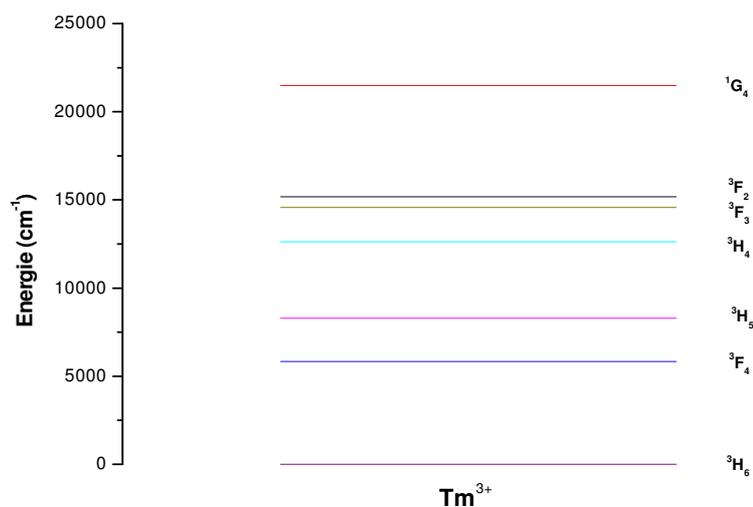


Figure 3 : Niveaux d'énergie des ions trivalents  $Tm^{3+}$ .

L'émission à 1,47  $\mu m$  pourra être observée en pompant directement dans le niveau  $^3H_4$  à 0,8  $\mu m$  ou en utilisant un pompage en plusieurs étapes dit « pompage par up-conversion » à 1,07  $\mu m$ . Le second processus, bien que moins direct, présente l'avantage de dépeupler le niveau  $^3F_4$  ce qui est intéressant dans le cas de l'amplification à 1,47  $\mu m$ , car la population du niveau  $^3H_4$  doit être supérieure à celle du niveau  $^3F_4$  pour obtenir une émission stimulée à cette longueur d'onde.

### III.7. 3. Analyse Judd-Ofelt appliquée aux ions thulium

Les calculs de Judd-Ofelt [22,23] ont permis, à partir des spectres d'absorptions de nos échantillons de déterminer les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . Les paramètres  $\Omega$  ont été estimés à partir des forces expérimentales (S) des transitions considérées. Les résultats sont  $\Omega_2 = 3,12 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_4 = 1,87 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_6 = 1,27 \times 10^{-20}$ . La déviation rms  $2,321 \times 10^{-7}$  implique le bon affinement des intensités spectrales mesurées. Les durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  des niveaux excités et les rapports de branchement  $\beta$  des transitions ont ainsi pu être calculés. Nous constatons que la bande  $D_2$  est légèrement masquée par l'absorption de la matrice. Les durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  des niveaux énergétiques et les rapports de branchement  $\beta$  des transitions sont reportés dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Valeurs du gap d'énergie  $\Delta E$ , des probabilités de transition  $A_{JJ'}$ , des taux de branchement  $\beta_{JJ'}$  et des durées de vie radiatives  $\tau_R$  de l'ion  $Tm^{3+}$  dans le verre  $74,9Sb_2O_3-10ZnBr_2-15WO_3-0,1TmF_3$**

Transitions		$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R$ ( $\mu$ s)
$^3F_4 \rightarrow$	$^3H_6$	5836	353,08	1	3465
$^3H_5 \rightarrow$	$^3F_4$	2448	10,86	0,028	
$^3H_5 \rightarrow$	$^3H_6$	8285	421,65	0,970	2342
$^3H_4 \rightarrow$	$^3H_5$	4353	22,16	0,023	
$^3H_4 \rightarrow$	$^3F_4$	6800	173,69	0,088	
$^3H_4 \rightarrow$	$^3H_6$	12639	1987,45	0,913	458
$^3F_3 \rightarrow$	$^3H_4$	1930	4,76	0,001	
$^3F_3 \rightarrow$	$^3H_5$	6280	500,78	0,176	
$^3F_3 \rightarrow$	$^3F_4$	8739	98,74	0,028	
$^3F_3 \rightarrow$	$^3H_6$	14572	2345,87	0,774	249
$^3F_2 \rightarrow$	$^3F_3$	605	0,01	0,001	
$^3F_2 \rightarrow$	$^3H_4$	2531	21,59	0,013	
$^3F_2 \rightarrow$	$^3H_5$	6882	103,51	0,146	
$^3F_2 \rightarrow$	$^3F_4$	2534	624,35	0,134	
$^3F_2 \rightarrow$	$^3H_6$	15186	878,93	0,657	412
$^1G_4 \rightarrow$	$^3F_2$	6287	33,54	0,014	
$^1G_4 \rightarrow$	$^3F_3$	6790	86,95	0,024	
$^1G_4 \rightarrow$	$^3H_4$	8732	327,37	0,121	
$^1G_4 \rightarrow$	$^3H_5$	13014	1088,92	0,339	
$^1G_4 \rightarrow$	$^3F_4$	15534	264,88	0,056	
$^1G_4 \rightarrow$	$^3H_6$	21532	1653,70	0,476	137

### **III.8. CONCLUSION**

Cette étude nous a permis de développer de nouveaux verres d'oxybromures d'antimoine dopés au thulium. Les résultats obtenus selon la théorie de Judd-Ofelt montrent que ces verres peuvent être des candidats pour l'amplification optique. Les valeurs des caractéristiques radiatives ( $A_{JJ'}$ ,  $\beta_{JJ'}$  et  $\tau_R$ ) sont compatibles avec les données bibliographiques.

**Il est évident que ces résultats qui ne sont que des prévisions nécessitent des confirmations en procédant à des mesures d'excitation.**

## Références Bibliographiques

- [1]. F.P.Kapron,D.B.Keck,R.D.Maurer,appl,phys.letters,17(1970)423.
- [2]. M.J.Weber,Handbook of laser science and technology,CRC Press,1982.
- [3]. M. J. F. Digonnet (Ed), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993
- [4]. M. Yamane and Y, Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [5]. D.C.Yeh,R.R.Petrin,W.A.Sibley,V.Madigou,J,L.Adam,M.J.Suscavage,phys.rev.b,39,80(1989).
- [6]. J.R.Bonar,M.V.D.Vermelho,A.J.McLaughlin,P.V.S.Marques,J.S.Aitchson,A.G.Bezer ra Jr,J.F.Martins-Filho,A.S.L.Gomes,C.B.de Araujo,opt.Commun,141,137(1997).
- [7]. A.S.L.Gomes,C.Bde Araujo,BJ Ainslie,S.P.Craig-Ryan,appl.phys.lett,57,2169(1990).
- [8]. R.S.Quimby,Jr,J.Appl.phys,90,1683(2001).
- [9]. W.Tian,B,R,Reddy,Opt.lett,26,1580(2001).
- [10]. S.Kishimoto,K.Hirao,J.Appl.phys.80,1966(1996).
- [11]. I.R.Martin,V.D.Rodriguez,R.Alcala,R.Casses,J.Non-Cryst.Solids,238,11(1998).
- [12]. M K. Binnemans, R. Van Deun, C. Görller-Walrand, J. L. Adam, J. Non-Crystal. Solids 238 (1998)11
- [13]. P. W. Atkins, Molecular quantum mechanics, Oxford University Press (1983)
- [14]. A.P.Otto,K,S,Brewer,A.J.Silversmith,J.Non-Cryst.Solids,265,176(2000).
- [15]. R.B,J.Fernandez,A.depablos,J.M.F.dezNavarro,M.A.Arriandiaga,Phys.Rev.B,53,5181(19996).
- [16]. R.Van Deun,K.Binnemans,C.Gorller-Walrand,J.L.Adam,J.Alloys and Comp.283,59(1999).
- [17]. K. Gatterer, P. Day, H. P. Fritzer, G. Sperka, J. Mol. Struct., 174, 429 1998)
- [18]. Y. Jestin, Thèse de l'Université du Maine, 2002

- [19]. P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press (1983)
- [20]. F. Auzel, *Annales des télécommunications*, 24, n° 5-6, (1969) 199
- [21]. M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [22]. B.R.Judd, *PHYS.Rev.*127(1962)750.
- [23]. G.S.Ofelt, *J.Phys.*37(1962)511.
- [24]. P.Chakraborty, *j.mater.science*, 33,2235(1998) .
- [25]. Reinhard Caspary, thèse de doctorat, Technical University of Braunschweig, 2002
- [26]. C.K. Jayasakar, E. Rukmini, *Optic., Mater.* 8 (1997) 193.
- [27]. P.Chakraborty, *j.mater.science*, 33,2235(1998)]
- [28]. M. Legouera, Thèse de l'Université de Annaba, 2004.
- [29]. K. Kanado et al. *J Non-Crystal. Solids* 274 (2000) 75.