**VI-1 Introduction :**

 Le modèle de Judd-Ofelt a été développé pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d’énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d’un matériau. Pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres Ω2, Ω4 et Ω6, caractérisant un couple matrice – ion dopant, sont calculés à partir du spectre d’absorption. Ces paramètres traduisent l’interaction de l’ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et/ou à la covalence de la liaison terre rare-ligand. La terre rare est donc utilisée comme sonde locale.

 Le but de ce chapitre est d’évaluer d’un point de vue spectroscopique la matrice de verre d’antimoine dans la perspective de développement d’amplificateurs optiques fonctionnant autour de certaines longueurs d’ondes. Il est connu que l’erbium possède une bande d’émission à 1,53 μm, plusieurs études ont été faites dans ce domaine. Les systèmes lasers à fibre basés sur les bandes d’émission 1530 nm de l’ion Er+3 peuvent être développés pour des applications d’amplification optique ou même dans des dispositifs médicales.

 Plusieurs paramètres spectroscopiques aussi bien d’absorption que l’émission sont essentiels pour la prédiction des paramètres de l’amplificateur. Notre étude a été basé sur la possibilité de dopage à l’erbium des verres d’antimoine dans le système (65Sb2O3-20K2O-10PbO -5ZnO),( 65Sb2O3-15K2O-10PbO -5ZnO) et d’étudier les paramètres d’absorption, telle que la section efficace, les forces d’oscillateurs, les forces de transitions. Cette étude a été faite par le biais de la théorie de Judd-Ofelt. Cette théorie permet aussi de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt Ω2, Ω4, Ω6 ainsi que les paramètres radiatifs comme la durée de vie, le rapport de branchement et la section efficace radiative. L’étude théorique se base sur les spectres d’absorption des verres dopés à l’erbium.

**VI.2 Rappel de la théorie de Judd-Ofelt**

Dans un ion, les transitions électroniques observées peuvent être de plusieurs natures : il peut s’agir de transitions dipolaires électriques ou de transitions dipolaires magnétiques. Pour un ion libre, les transitions dipolaires électriques entre configurations de même parité sont interdites par la règle de parité de Laporte. Elles sont pourtant observées entre les électrons 4f dans les terres rares, il s’agit de transitions forcées. En effet si l’ion se trouve dans un milieu qui ne possède pas de centres de symétrie, ces transitions sont alors permises. C’est le cas en particulier lorsque l’ion est incorporé dans une matrice vitreuse pour laquelle le champ cristallin local ne possède pas de centres de symétrie [1]**.** Il existe certaines règles de sélection imposées pour ces transitions [2] :

Δl = ± 1

ΔS = 0

ΔL ≤ 2 l

ΔJ ≤ 2 l

De plus, pour J = 0, seules les transitions pour lesquelles ΔJ = 2, 4, 6 sont permises.

Dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, elles peuvent avoir lieu entre états de même parité. Dans ce cas les règles de sélection sont [3]:

ΔS = 0

ΔL = 0

ΔJ = 0, ± 1 avec la transition J = 0 vers J’ = 0 interdite.

On peut cependant noter qu’elles sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et peuvent souvent être négligées [4-5-6]. Elles sont indépendantes de la matrice d’accueil.

 En 1962, Judd et Ofelt ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiatives entres niveaux d’énergie des ions de terres rares [7-8]. En particulier il est possible de déterminer des grandeurs physiques telles que la probabilité d’émission radiative entre deux niveaux d’énergie ou la durée de vie d’un état excité. Cette théorie, couramment appelée théorie de Judd-Ofelt, ne fait que des prévisions radiatives, c’est à dire qu’elle ignore les phénomènes de relaxation non radiative. Par exemple la détermination par cette théorie de la durée de vie d’un état excité est exacte si l’on considère que les processus de désexcitation de ce niveau seront seulement radiatifs.

Cette théorie se base sur l’étude des bandes d’absorption de l’ion de terre rare pour déterminer les forces d’oscillateur des transitions issues du niveau fondamental. Ces forces d’oscillateur caractérisent comme l’indique leur nom la force d’une transition entre deux niveaux. On les détermine expérimentalement à partir du spectre d’absorption.

**VI.3 Structure électronique des ions terres-rares**

 Parmi les différents dopants présentant des propriétés optiques intéressantes, les ions terres-rares (TR) se caractérisent par :

* de nombreuses transitions allant de l’infrarouge à l'ultraviolet
* des bandes d’émission et d’absorption étroites
* des niveaux d’énergie avec de longues durées de vie.

La configuration électronique de l’ion terre-rare trivalent au repos correspond à celle du xénon à laquelle s’ajoute de 0 à 14 électrons dans la couche 4f. Les transitions optiques dans les ions TR ont lieu entre les différents niveaux d’énergie de la configuration 4f. La figure III.1 représente les niveaux d’énergie de l’ion Erbium ainsi que les principales transitions observables dans une matrice vitreuse. Chaque niveau d’énergie correspond à une configuration électronique particulière de la couche 4f et est désignée sous la forme : 2S+1LJ.

 Avec S : Spin

 L : Moment angulaire orbital

 J : Moment angulaire total

D'une manière générale, lorsqu'un ion est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis à un champ électrique, appelé champ cristallin, créé par les ions voisins. Dans le cas des ions TR, l’interaction est faible car ces ions présentent la particularité d’avoir leur couche 4f protégée du champ cristallin par les couches saturées 5s et 5p. Cet effet d’écran perturbe peu les niveaux électroniques et est appelé "contraction des lanthanides".



 **Figure VI.1 :** Diagramme d’énergie partiel de l’ion erbium dans une matrice de verre [9].

**VI.4 Les hypothèses de Judd-Ofelt**

La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark. Si les écarts entre les niveaux Stark sont grands, les erreurs relatives peuvent s’avérer importantes. Les auteurs de cette théorie ont fait deux approximations :

* Une différence d’énergie entre les états ΔJ’> et ΔJ> faible devant la différence moyenne d’énergie entre les configurations 4fn et 4fn-1 5d.
* Les états de la configuration 4fn-1 5d mélangés aux états de la même configuration 4fn dégénérés.

**VI.5 Différentes étapes de calculs**

**VI.5.1 Intensités de transition d’absorption dipolaire électrique expérimentales**

Pour le calcul de la durée de vie ,Il faut, tout d’abord, déterminer les intensités de transitions d’absorption dipolaire électrique expérimentale. Le niveau fondamental de l’ion Er3+ est le niveau 4I15/2. Les transitions d’absorption à partir de cet état sont :

* 4I15/2 → 4I13/2 avec J’= 13/2
* 4I15/2 → 4I11/2 avec J’= 11/2
* 4I15/2 → 4I9/2 avec J’= 9/2
* 4I15/2 → 4F9/2 avec J’= 9/2
* 4I15/2 → 4S3/2 avec J’= 3/2
* 4I15/2 → 4H11/2 avec J’= 11/2
* 4I15/2 → 4F7/2 avec J’= 7/2
* 4I15/2 → 4F5/2 avec J’= 5/2
* 4I15/2 → 2H9/2 avec J’= 9/2
* 4I15/2 → 2G11/2 avec J’= 11/2
* 4I15/2 → 2G9/2 avec J’= 9

Chaque intensité de transition d’absorption dipolaire électrique est exprimée, en cm-2, à partir des spectres d’absorption à partir de la relation suivante [10] :

avec n : indice de réfraction. L’évolution de l’indice linéaire a été considérée, dans les calculs, comme nulle. En effet, l’erreur relative aux calculs des intensités de transition varie de 20 à 40% selon les compositions et les transitions considérées. L’erreur relative sur l’indice linéaire est estimée à 4%, ce qui justifie cette approximation. La valeur de l’indice est celle mesurée à λ=632 nm. h: constante de Planck

c: vitesse de la lumière dans le vide (3,1010 m.s-1)

e: charge de l’électron (4,8 10-10 c.g.s)

J(J’) : moment orbital du niveau fondamental (excité)

k(λ) : coefficient d’absorption (cm-1)

ρ: nombre d’ions optiquement actifs (ions/cm3).

**VI.5.2** **Intensités de transition dipolaire magnétique calculées**

Les intensités de transition d’absorption dipolaire magnétique expérimentale sont définies par la relation suivante :



Avec  : élément de matrice réduit de l’opérateur de l’élément L+2S qui ne dépend que de l’ion terre rare et de la transition  considérée. L’intensité des transitions dipolaires magnétique des ions ne dépend donc pas de la matrice hôte.

 La seule transition dipolaire magnétique pour est la transition. Toutes les autres transitions d’absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. La relation qui permet de calculer  est :

 

**VI.5.3 Paramètres Ω2, Ω4, Ω6**

La résolution d’un système de n équations à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d’accéder aux paramètres Ω2, Ω4 et Ω6. Un programme informatique permet d’ajuster ces paramètres pour satisfaire la relation suivante [11] :

 

 Les Ω*k*sont des coefficients phénoménologiques traduisent l’influence de la matrice hôte sur les probabilités de transitions radiatives. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils reflètent les effets de la matrice vitreuse, les fonctions d’ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d’énergie.

Les *U(k)* sont les composantes de l’opérateur tensoriel réduit reflétant l’approximation du couplage intermédiaire.

Lors d’un mélange de transitons, l’élément de matrice réduit correspondant est la somme des éléments de matrice de toutes les transitions participant au mélange. Chaque transition d’absorption ou d’émission observée donne lieu à l’équation :



Ces paramètres s’expriment en *cm2*.

**VI.5.4 Qualité de l’ajustement**

La qualité de l’ajustement, caractérisée par la valeur de RMS, entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités de transition dipolaire électrique est déterminée par l’équation suivante:

 

avec q : nombre de transitions considérées expérimentalement soit q=10

p : nombre d’inconnues, dans le cas présent p=3

**VI.5.5 Durée de vie**

La durée de vie est déterminée par la relation [12]:

 Avec ADE : probabilité d’émission radiative dipolaire électrique définie par

ADM : probabilité d’émission dipolaire magnétique définie par

**VI.6 Résultats des calculs de la théorie de judd-Ofelt**

L’objectif de cette étude est de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt Ω*k*, dans les différents verres (65Sb2O3 20K2O 10PbO 5ZnO) dopés aux ions Er+3, ce qui nous permet de trouver les autres grandeurs. Nous donnerons les résultats de calculs de di fférentes grandeurs, puis on fera une interprétation estimative des résultats obtenus.

**VI.6. 1 Forces de transitions** et **:**

 Les valeurs des forces de transition d’absorption dipolaire électrique mesurée  et dipolaire magnétique, des différentes matrices vitreuses sont regroupées dans le tableau VI.1.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Verres |  |  |  |  |  |  |  |  |
| **0.2 Er** |  | 2.1130.6962 | 0.7700 | 0.2620 | 1.8080 | 0.7130 | 5.8450 | 0.7490 |
| **0.3 Er** |  | 2.0700.6962 | 0.6980 | 0.2380 | 1.7320 | 0.6230 | 4.4570 | 0.7290 |

**Tableau VI.1 :** Forces de transitions dipolaire électrique et magnétique mesurées.

**VI.6. 2 Les paramètres de Judd-Ofelt ,et:**

 Rappelons que les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt ,et caractérisant le couple matrice – ion dopant, dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l’ion dopant et de la covalence des sites de ces ions**.** Ils donnent des indications sur les performances spectroscopies de la matrice vitreuse hôte de la terre rare afin d’obtenir les meilleures émissions spontanées des ions activateur.

Les paramètres de Judd-Ofelt obtenues pour différentes matrices sont regroupés dans le tableau VI.2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 0.2Er | 0.3Er |
|  | 6.837 | 6.354 |
|  | 2.099 | 1.997 |
|  | 1.209 | 1.178 |
| / | 1.736 | 1.695 |
|  | 0.290 | 0.252 |

**Tableau VI.2:** Paramètres,et  des verres d’antimoine dopés aux ions Er+3


**Figure VI.2 :** Variationdes paramètres de Judd-Ofelt dans les verres d’antimoine.

 Ce changement de valeurs des paramètres de judd-ofelt est dû au changement de structure du verre. Ce qui reflète le changement de l’environnement des ions erbium de sites tétraédriques vers des sites octaédriques.

**VI. 6.3 Forces de transition et forces d’oscillateur calculées**

 A partir les résultats de paramètre de Judd-Ofelt on déduira les valeurs des forces de transition et forces d’oscillateur calculées par les relations avent.

Nous exposerons ces résultats obtenus ainsi que la différence entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées, avec la qualité d’ajustement pour les différentes matrices dans les tableaux suivants :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorption |  |  |  |  |  |
|  | 1530 | 2.113 | 0.6962 | 2.110 | 0.003 |
|  | 977 | 0.770 | 0 | 0.671 | 0.099 |
|  | 800 | 0.262 | 0 | 0.376 | -0.114 |
|  | 652 | 1.808 | 0 | 1.682 | 0.126 |
|  | 544 | 0.713 | 0 | 0.267 | 0.446 |
|  | 522 | 5.845 | 0 | 5.849 | -0.004 |
|  | 489 | 0.749 | 0 | 1.066 | -0.317 |

  R MS ; 0.076 10-20 cm2

**Tableau VI.3** : Valeurs des forces, et  des ions 0.2 Er+3.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorption |  |  |  |  |  |  |
|  | 1530 | 2.44 | 1.83 | 0.612 | 1.85 | 0.59 |
|  | 977 | 1.07 | 1.07 | 0 | 0.94 | 0.13 |
|  | 800 | 0.45 | 0.45 | 0 | 0.65 | -0.2 |
|  | 652 | 3.89 | 3.89 | 0 | 3.62 | 0.27 |
|  | 544 | 1.86 | 1.86 | 0 | 0.70 | 1.16 |
|  | 522 | 16.08 | 16.09 | 0 | 16.10 | -0.02 |
|  | 489 | 2.22 | 2.22 | 0 | 3.15 | -0.93 |

**Tableau VI.4:** Valeurs des forces,, et des ions 0.2Er+3.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorption |  |  |  |  |  |
|  | 1530 | 2.070 | 0.6962 | 2.045 | 0.024 |
|  | 977 | 0.698 | 0 | 0.646 | 0.052 |
|  | 800 | 0.238 | 0 | 0.358 | -0.12 |
|  | 652 | 1.732 | 0 | 1.613 | 0.119 |
|  | 544 | 0.623 | 0 | 0.260 | 0.363 |
|  | 522 | 5.457 | 0 | 5.460 | -0.003 |
|  | 489 | 0.729 | 0 | 1.032 | -0.303 |

  RMS ; 0.0673 10-20 cm2

**Tableau VI.5** : Valeurs des forces, et  des ions 0.3 Er+3.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorption |  |  |  |  |  |  |
|  | 1530 | 2.40 | 1.79 | 0.612 | 1.79 | 0.61 |
|  | 977 | 1.97 | 0.97 | 0 | 0.90 | 1.07 |
|  | 800 | 0.41 | 0.41 | 0 | 0.62 | -0.21 |
|  | 652 | 3.72 | 3.72 | 0 | 3.47 | 0.25 |
|  | 544 | 1.63 | 1.63 | 0 | 0.68 | 0.95 |
|  | 522 | 15.02 | 15.02 | 0 | 15.03 | -0.01 |
|  | 489 | 2.15 | 2.15 | 0 | 3.05 | -0.90 |

**Tableau VI.6:** Valeurs des forces,, et des ions 0.3 Er+3.

**VI. 6.4 Les paramètres radiatifs :**

 En utilisant les valeurs, on peut extraire les diverses importantes propriétés radiatives d'une transition radiative, tels que les probabilités des transitions radiatives d'émission spontanée (Ar), la durée de vie de transition radiative (τr), on également étécalculés calculés sur la base de la théorie de Judd-Ofelt. Toutes ces grandeurs, sont exposées sur les tableaux suivants :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorption | λmax | *Ar (s-1)* | *Ared**(s-1)* | *Armd**(s-1)* | *τf (s-1)* |
|  | 1530 | 146.3 | 49.29 | 97.01 | 10.98×10-3 |
|  | 977 | 71.82 | 71.82 | 0 | 8.55×10-3 |
|  | 800 | 89.76 | 89.76 | 0 | 11.24×10-3 |
|  | 652 | 757.93 | 757.93 | 0 | 8.52×10-4 |
|  | 544 | 531.51 | 531.51 | 0 | 4.86×10-4 |
|  | 522 | 4480.50 | 4480.50 | 0 | 1.532.×10-4 |
|  | 489 | 1446.00 | 1446.00 | 0 | 6.37×10-4 |

**Tableau VI.7 :** Probabilités des transitions radiatives d'émission spontanée (Ar), la durée de vie de transition radiative (τr), du verre 0,2 Er+3.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Absorption | λmax | *Ar (s-1)* | *Ared**(s-1)* | *Armd**(s-1)* | *τf (s-1)* |
|  | 1530 | 144.78 | 47.77 | 97.01 | 7.4×10-3 |
|  | 977 | 69.14 | 69.14 | 0 | 6.3×10-3 |
|  | 800 | 85.46 | 85.46 | 0 | 8.26×10-3 |
|  | 652 | 726.84 | 726.84 | 0 | 5.84×10-4 |
|  | 544 | 517.58 | 517.58 | 0 | 3.72×10-4 |
|  | 522 | 4182.52 | 4182.52 | 0 | 1.10×10-4 |
|  | 489 | 1399.88 | 1399.88 | 0 | 4.42×10-4 |

**Tableau VI.8:** Probabilités des transitions radiatives d'émission spontanée (Ar), la durée de vie de transition radiative (τr), du verre 0,3Er+3.

**VI. 7 CONCLUSIO**

Cette étude nous a permis de développer de nouveaux verres d’oxyde d’antimoine dopés à l’Erbium. 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 (Ar,  et τR) sont comparables avec les autres travaux publiés.

L’étude spectroscopique de l’ion erbium dans ces verres a permis d’avoir les résultats suivants :

1. L’apparition de 7 niveaux énergétiques d’absorption dans les deux séries de verres.
2. Les paramètres de Judd-ofelt Ωi (i=2, 4 et 6) ont des valeurs assez moyennes et diminue avec l’augmentation de l’ion erbium. Avec des valeurs dans l’ordre Ω2> Ω4> Ω6.
3. Les valeurs de Ω2>6.2 prouve que les liaisons Er-O dans ces verres est plus ionique.
4. Les durées de vie trouvé pour le niveau 4I9/2 → 4I15/2 donne les meilleurs résultats puisque on trouve 11.24×10-3 et 8.26×10-3 pour les verres 65Sb2O3 20K2O 10PbO 5ZnO dopé 0.2 et 0.3 (% mol.) respectivement.

Ces résultats montrent que propriétés radiatifs dépendent énormément de la composition des verres alkali-antimonate et le taux de dopage.

**VI.8 Reference**

|  |  |
| --- | --- |
|  [1]  | G. F. Imbush, R. Kopelman, « Laser spectroscopy of Solids », *Topics in Applied*  *Physics*, Springer Verlag, 49 (1986) 1-37. |
|  [2]  | F. Auzel, *Annales des Télécommunications*, 24, n°5-6 (1969) 199. |
|  [3]  | W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak*, J. Chem. Phys*., 49 (1968) 4412. |
|  [4]  | Y. Jestin, Thèse de l’Université du Maine, (2002). |
|  [5]  | P. W. Atkins, Molecular quantum mechanics, Oxford University Press (1983). |
|  [6]  |  M. J. F. Digonnet (Ed), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993 |
|  [7]  | B. R. Judd, *Phys. Rev*., 127, 750 (1962). |
|  [8]  |  G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys*., 37, 511 (1962). |
| [9]  |  T. Belkhire. Memoire de Magistère, Université de Biskra (2010).  |
| [10]  | L .Petit. Thèse de l’Université de Bordeaux (2002).  |
| [11]  | D.Sardar ,Kelly, L.Nash,Raylon,M.yow.and John,B.G ruber ,Journal of applied physics 100,083108 (2006) |
| [12]  |  K.S.V Sudhakar, M. Srinivasa Reddy,L.Srinivasa Rao,N.Veraiah ,Journal of luminescncence 128 (2008) 1791-1798.  |