

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES SPECTROSCOPIQUES D'UN VERRE FLUOROPHOSPHATE DOPÉ NÉODYME

O. BENTOUILA, F. REHOUMA et K.E. AÏADI

Laboratoire de Développement des Énergies Nouvelles et Renouvelables

dans les Zones Arides et Sahariennes, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 30000 Ouargla, Algérie

E- mail : bentouila@yahoo.com

RÉSUMÉ : Les verres dopés avec des terres rares jouent un rôle important dans le développement de la technologie des communications optiques. L'étude spectroscopique des verres dopés avec des terres rares fournit des informations sur différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation des composants optiques actifs, comme les lasers et les amplificateurs optiques. Les verres dopés sont de bons candidats pour la réalisation de ces composants actifs. Parmi ces verres, les verres fluorophosphates montrent des avantages importants. Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle elles sont introduites. L'ion Nd^{3+} est reconnu comme un ion efficace pour obtenir l'émission laser. Pour déterminer le gain d'un verre, la détermination des paramètres spectroscopiques est nécessaire. La théorie de Judd-Ofelt représente un outil important pour la détermination de ces paramètres. Dans ce travail nous développons un programme de calcul basé sur cette théorie. A l'aide de ce programme de calcul, il est possible d'obtenir les paramètres spectroscopiques nécessaires pour la caractérisation du matériau hôte à partir d'une association entre des données expérimentales et théoriques. Le programme a été validé par des comparaisons avec des travaux publiés. Les résultats de comparaisons sont très concordants. Cet outil de calcul est indispensable pour le développement des verres dopés terres rares dans le but de réaliser des composants actifs.

MOTS-CLÉS : verre dopé, fluorophosphate, terres rares, néodyme, laser, amplificateur optique, gain, théorie de Judd-Ofelt, section efficace, durée de vie

1. Introduction:

Depuis plusieurs années, il y a eu un intérêt augmenté dans la caractérisation de nouveaux verres avec différentes compositions et également sur les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares dans les verres dus à leurs nombreuses applications pratiques. En particulier, les verres dopés avec des ions de terres rares ont attiré une grande attention en tant que matériaux potentiels pour différents dispositifs optoélectroniques tels que les lasers et les amplificateurs optiques [1].

Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par des faibles quantités d'ions de terres rares. La possibilité d'obtenir l'action laser dans les verres dépend de la composition du verre hôte et des niveaux d'énergie des ions terres rares résultant de la configuration électronique $4f^n$, qui sont caractérisés par une couche 4f partiellement remplies, alors que les sous-couches plus externes sont déjà remplies. La sous-couche 4f interne est responsable des propriétés optiques des ions terres rares. Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4f, engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

En outre, les verres sont les hôtes les plus prometteurs pour étudier l'influence de l'environnement locale sur les propriétés optiques des ions de terres rares. La caractérisation spectroscopique de verres dopés terres rares fournissent des informations sur les différents paramètres tels que la structure des niveaux d'énergie, les propriétés radiatives, les sections

efficaces d'absorption et d'émission stimulée, etc. Ces paramètres jouent un rôle principal pour améliorer ou développer de nouveaux dispositifs optique comme les lasers, les capteurs et les amplificateurs optiques. Dans ces dispositifs, les excitations et les émissions, dues aux transitions entre les états électroniques 4f, sont extrêmement sensibles à la symétrie, à la structure de l'environnement local et à l'énergie de phonons de matrice hôte [2,3].

Parmi les verres lasers, les verres fluorophosphates montrent des avantages importants. Ces verres sont caractérisés par une structure de réseau compliquée, teneur élevée des ions terres rares et une large bande de gain. Ils possèdent aussi une basse énergie de phonons, une transmittance allant de l'ultraviolet à l'infrarouge et un faible indice de réfraction non-linéaire. En raison de ces caractéristiques, les verres fluorophosphate dopés avec différents ions de terre rare : Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , etc., sont largement répandus dans la technologie laser et amplificateurs optiques [4,5,6]. Parmi les ions terres rares, l'ion Nd^{3+} a été reconnu en tant qu'un ion plus efficace pour obtenir l'émission de laser.

La base théorique pour la rationalisation de transitions entre les états électroniques 4f est bien établie. La théorie de Judd-Ofelt [7,8] a été employée dans la majorité des travaux sur les verres dopés terres rares. Cette théorie a été développée pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Dans cette théorie, trois paramètres Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 caractérisant le couple (matrice-ion dopant), sont calculés à partir du spectre d'absorption. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare et le champ des ligands. Une fois ces paramètres sont déterminés, le calcul de la durée de vie radiative, du rendement quantique et des sections efficaces d'émission stimulée est devenu possible.

Dans ce travail, on a développé un programme de calcul, qui permet de calculer les valeurs des Ω_k ($k=2,4,6$) et différents paramètres spectroscopiques caractérisant un verre fluorophosphate dopé Neodyme.

2. Théorie de Judd-Ofelt

Dans la théorie de Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux $|J'\rangle$ et $|J\rangle$ est donnée par la relation:

$$S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle J' || U^{(k)} || J \rangle \right|^2 \quad (1)$$

Les Ω_k sont des coefficients phénoménologiques traduisent l'influence de la matrice hôte sur les probabilité de transitions radiatives. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils reflètent les effets de la matrice cristalline, des fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie [9].

Les $U^{(k)}$ sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire. Les valeurs de $U^{(k)}$ sont constantes et indépendantes de la matrice hôte, et elles sont tabulées [10].

La force de transition dipolaire magnétique S_{md} expérimentale est définie par la relation suivante [11] :

$$S_{md} = \left(\frac{h^2}{4\pi mc} \right) \left| \langle J || L + 2S || J' \rangle \right|^2 \quad (2)$$

avec $\langle J || L + 2S || J' \rangle$: élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément $\bar{L} + 2\bar{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ considérée [10].

Les forces d'oscillateur sont définies par [12]:

$$f(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2\lambda} [\chi_{ed} S_{ed}(J, J') + \chi_{md} S_{md}(J, J')] \quad (3)$$

où : $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ et $\chi_{md} = n^3$ sont des termes correctifs du champ local autour de l'ion terre rare, m est la masse de l'électron, c est la célérité de la lumière dans le vide, n est l'indice de réfraction du milieu, h est la constante de Planck et λ est la longueur d'onde moyenne de la transition.

Les valeurs des Ω_k sont déterminées empiriquement soit à partir des forces de transitions, soit à partir des forces d'oscillateur, en comparant les valeurs calculées à partir de la formule (3) avec les valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres d'absorption à température ambiante. L'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle avec la force d'oscillateur, expérimentalement, elle donnée par la surface sous la courbe de la bande d'absorption. La force d'oscillateur f_{mes} peut être exprimée en fonction du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à une longueur d'onde particulière λ par la relation [13]:

$$f_{mes} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (4)$$

comme :

$$f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes} \quad (5)$$

donc on a :

$$f_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes} \quad (6)$$

et :

$$S_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left[\frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right] \quad (7)$$

Soit q le nombre des bandes d'absorption considérées expérimentalement, la résolution d'un système de q équation à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'atteindre les valeurs des paramètres Ω_k . Chaque transition observé donne lieu l'équation [11]:

$$[S] = [U] \cdot [\Omega] \Rightarrow [\Omega] = ([U]^T \cdot [U])^{-1} \cdot [U]^T \cdot [S] \quad (8)$$

Ces paramètres s'expriment en cm^2 .

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenus par comparaison entre les forces d'oscillateur mesurées f_{mes} et théoriques f_{calc} sont utilisées pour calculer les forces des transitions entre l'état initial J et l'état final J' à l'aide de l'équation (3).

Les probabilités des transitions radiatives sont données par l'équation :

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ed} \quad (9)$$

Les rapports de branchement peuvent être obtenir à partir des probabilités des transitions radiatives A_{rad} par l'équation :

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (10)$$

La durée de vie radiative du niveau J est donnée par:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (11)$$

La section efficace d'émission stimulée entre les états J et J' est donnée, d'après la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg , par [11,14,15] :

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2(\lambda_p) \Delta\lambda_{eff}} A(J, J') \quad (12)$$

avec : λ_p est la longueur d'onde au maximum du pic d'émission, c est la vitesse du lumière, $n(\lambda_p)$ est l'indice de réfraction à longueur d'onde d'émission, et $\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{max}}$ est longueur d'onde effective, où I_{max} est l'intensité maximale du pic d'émission.

3. Différents étapes de calcul

Les différentes étapes du calcul sont illustrées dans l'organigramme schématisé dans la figure1.

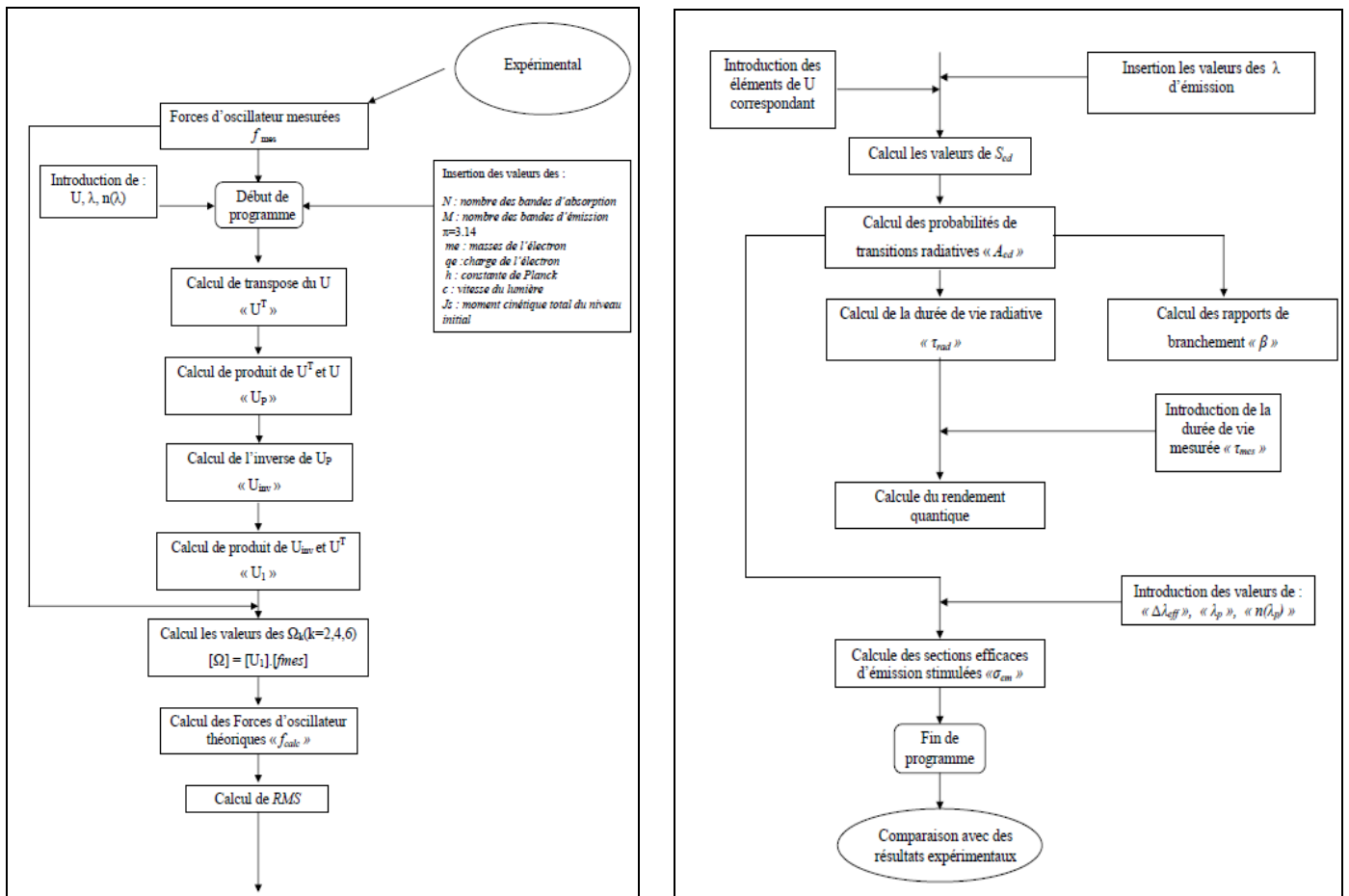


Figure 1 : Différents étapes de calcul

4. Résultats

Les résultats obtenus avec notre programme ont été comparés avec celles de la référence[5]. Le verre est fluorophosphate, dopé Néodyme en concentration de 2.5×10^{20} (ions/cm³). Les différentes grandeurs calculées sont tabulées dans la suite :

Tableau 1 : Forces des transitions ($\times 10^{-6}$)

Expérimental	Référence	Programme
11.56	12	11.85
19.38	23.28	23.09
18.57	17.12	17.06
8.66	1.57	1.57
38.03	38.20	38.25
24.22	21.02	20.90
3.07	5.18	5.19
3.62	3.59	2.44

Tableau 2 : Paramètres de Judd-Ofelt $\Omega_i(i=2,4,6)$ ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)

	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6
<i>Référence</i>	-1.2	10.82	4.27	2.54
<i>Programme</i>	-0.96	10.71	4.25	2.52

Tableau 3 : Force de transition dipolaire électriques ($S_{ed} \times 10^{-20} \text{cm}^2$) :

<i>Référence</i>	0.91	3.27	1.22
<i>Programme</i>	0.90	3.25	2.70

Tableau 4 : Probabilités des transitions radiatives, ($A_{ed} \text{s}^{-1}$) :

<i>Référence</i>	247.16	1783.53	1690.25
<i>Programme</i>	258.3	1852.6	2527.0

Tableau 5 : Rapports de Branchement, ($\beta\%$) :

<i>Référence</i>	7.81	56.35	35.84
<i>Programme</i>	5.56	39.94	54.48

Tableau 6 : Durée de vie radiative, τ (μs) :

<i>Référence</i>	316.4
<i>Programme</i>	215.6

Tableau 1 : Sections efficaces d'émission, $\sigma_{em} (\times 10^4 \text{pm}^2)$:

<i>Référence</i>	1.14	3.68
<i>Programme</i>	1.23	3.98

5. Discussion:

Après avoir comparé les résultats obtenus par notre programme avec des résultats publiés, on a trouvé une bonne convergence pour la plupart des grandeurs calculées, et le décalage pour certaines valeurs est dû de certains facteurs non maîtrisables. Généralement, l'accord des résultats montre que le programme est fiable, et on peut l'utiliser comme un moyen d'obtention des paramètres spectroscopiques à partir des mesures expérimentaux effectués sur des verres dopés terres rares propres.

6. Conclusion

Les paramètres spectroscopiques d'un verre fluorophosphate dopés néodyme ont été obtenus à l'aide d'un programme de calcul basé sur la théorie de Judd-Ofelt, à partir d'une association entre des données expérimentales et théoriques. Ce programme a été validé par la comparaison avec des travaux publiés, le résultat est assez satisfaisant. Ce programme de calcul sera indispensable pour le développement des verres dopés terres rares dans le but de réaliser des composants actifs.

Références

- [1] M. Jayasimhadri et al.; *Optical Materials* 29 (2007) 1321–1326.
- [2] E. De la Rosa-Cruz et al. ; *Optical Materials* 18 (2001) 321-329.
- [3] V. Venkatramu et al. ; *Optical Materials* 29 (2007) 1429–1439.
- [4] C. Brecher, L.A. Risberg, et M.J. Weber et al. ; *Pys. Rev. B* 18,10(1978).
- [5] J. H. Choi, Shi FG. A. Margaryan and A. Margaryan; *Proceedings of SPIE: Advance in Fiber Lasers*, San Jose, California, Jan. 2003, vol. 4974. pp 121-127.
- [6] Luciana R.P. Kassab, S. H. Tatumi, A. Moris, L.C.Courrol, N. U. Weter, at V. Salvador; *Opt. Express* 8, 585-589 (2001).
- [7] B. R. Judd ; *Phys. Rev.* 127, pp.750, 1962.
- [8] G.S. Ofelt; *J. Chem. Phys.* 37, pp.511, 1962.
- [9] Sylvain Bordai ; *Thèse Doctorat, Université de Rennes 1*, (2002).
- [10] W.T. Carnnall, P. R, Fields, and B. G. Wybourne; *J. Chem. Phys.*, Vol. 42, N° 11, 1965.
- [11] Laëticia Petit; *Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1*, (2002).
- [12] Renata Reisfeld; *Materials Sciences*, Vol. 20, N°.2, 2002.
- [13] M. B. Saisudha and J. Ramakrishna; *Physical Review B*, Vol. 53, N°10, (1996).
- [14] Ion Vasilief; *Thèse Doctorat, Université Claude Bernard –Lyon 1*, (2003).
- [15] Eric Tanguy; *Thèse Doctorat, Université Paris XI Orsay*, (1996).