



UNIVERSITE DE OUARGLA

N° d'ordre :
N° de série :

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire

Présentée pour obtenir un Diplôme de :

MAGISTERE

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux

Par : BENTOUILA OMAR

Thème :

Etude de l'effet des terres rares dans les verres
Applications : Lasers et amplificateurs optiques

Soutenue Publiquement le : 03/07/2005

Devant le jury composé de :

Mr. : Hamza Bouguettaia	<i>Maître de conférences (U. Ouargla)</i>
Mr. : Brahim Saad Allah	<i>Professeur (C.U.El-Oued)</i>
Mr. : Omar Boukraâ	<i>Maître de conférences (U. Ouargla)</i>
Mr. : Ferhat Rehouma	<i>Maître de conférences (U. Ouargla)</i>
Mr. : Kamal Eddine Aiadi	<i>M.A.C.C (U. Ouargla)</i>

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur
Co-Rapporteur

Dédicace

A...

... l'âme de ma grand-mère : Yamina.

Mes parents...

Mes frères et sœurs...

Toute ma famille...

Mes amis...

Et... à l'âme de « Thelib Mohammed Laid »

Omar...

Remerciements

Ce travail à été réalisé au Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LARENZA), Equipe Optoélectronique, Université de Ouargla.

Je désire exprimer ma reconnaissance au Mr. FERHAT REHOUMA et Mr. KAMAL EDDINE AIADI qui ont bien voulu encadrer ce travail. Je les remercie pour ses intérêts, ses disponibilités et ses patiences. Aussi pour l'aide précieuse, le travail rigoureux et les remarques toujours pertinentes apportés à ce travail du mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr BOUGUETTIA HAMZA pour avoir accepté de présider le jury du mémoire.

Je remercie également Mr. SAADALLAH BRAHIM professeur au C.U. ELOED, et Mr. BOUKRAA OMAR M.C au Université de Ouargla, pour avoir porté un regard critique sur mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'équipe dans laquelle j'ai évolué pendant ma mémoire : GHUOGHLI MEBROUK; BOOANANE RABAEH et BOURASS LEILA.

Je voudrais vivement remercier le Professeur MEFTEH MOUHAMMED TAYEB et Mr. BENBITOUR MOHAMMED pour ces conseils et aides scientifiques.

Un grand merci pour Mr. BECHKI DJAMEL, chef de département de physique à l'université de Ouargla, pour son soutien et ses encouragements.

Je tiens à remercier l'ensemble de mon promotion : DAOUI, AYAT, LARGOT, CHELGHEME et GHOUGHALI, pour la bonne ambiance durant la durée d'étude.

Je nous oublier pas tous mes amis avec ses encouragements : KAMEL, TAÏB, ABDEL LATIF, SALAH, NABIL, YACINE, MOUSSA, ABDALLAH...

Je voudrai plus particulièrement remercier BOUMADDA ABDELMADJID et KHEMGANI ABDELHAK pour avoir trouver en eux des véritables amis.

Enfin, je ne voudrai pas conclure ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse pour mes parents pour m'avoir aidé et encouragé durant tout la durée de mes études, et mille merci pour ma grande famille.

Omar Bentouifa

SOMMAIRE

Dédicace	i
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	ix
Introduction générale	01
Chapitre 1: Le Verre	05
I. Introduction.....	05
II. Histoire du verre.....	05
III. Différents états de la matière : ordre et désordre.....	06
IV. Etat vitreux.....	07
IV.1. Définition du verre	07
IV.2. Fabrication des verres.....	07
IV.3. Nature vitreuse.....	08
IV.3.1. Formation des verres	08
IV.3.2. Transition vitreuse- approche thermodynamique	09
V. Structure des verres	10
V.1. Structure des verres d'oxydes.....	10
V.1.1. Critère de GOLDSMITH.....	11
V.1.2. Hypothèse du réseau désordonné par ZACHARIASEN.....	12
V.1.2. Modèle de GREAVESE.....	13
V.2. Effet des oxydes alcalins.....	14
V.3. Effet des oxydes alcalinoterreux.....	17
V.4. Différents types de verres.....	17
V.5. Types des liaisons.....	18
VI. Quelques propriétés des verres	18
VI.1. Propriétés optiques des verres.....	19
VI.1.1. Indice de réfraction et dispersion.....	19
VI.1.2. Indice de réfraction d'un verre composé	20

VI.1.3. Transmission de la lumière.....	20
VI.2. Propriétés thermiques.....	22
VI.2. 1. Viscosité.....	22
VI.2.2. Dilatation thermique.....	24
VI.3. Propriétés chimiques.....	26
VI.4. Conductivité électrique.....	27
VI.5. Effet d'alcalins mixte.....	28
VII. Homogénéité du verre.....	29
VIII. Conclusion	30
Bibliographie du chapitre 1	31
Chapitre 2: Spectroscopie des ions terres rares.....	32
I. Introduction.....	32
II. Les terres rares.....	32
III. Spectroscopie des ions terres rares.....	33
III.1. Notation spectroscopiques.....	33
III.2. Niveaux d'énergie.....	34
III.3. Effet de la matrice.....	36
IV. Interaction de ions terres rares avec la lumière.....	37
IV.1. Règles de sélection.....	37
IV.2. Transitions électroniques..	38
IV.2.1. Mécanisme radiatives.....	38
IV.2.1. a- Absorption	39
IV.2.1. b- Emission spontanée.....	40
IV.2.1. c - Emission stimulée.....	41
IV.2.2. Désexcitations non-radiatives.....	43
IV.2.3. Transfert d'énergie.....	45
V. Rendement quantique.....	46
VI. Conclusion.....	47
Bibliographie du chapitre 2	49

Chapitre 3: Les matrices hôtes pour les ions terres rares.....	50
I. Introduction.....	50
II. les matrices hôtes pour les terres rares.....	50
III. La solubilité des terres rares.....	51
IV. Influences sur les propriétés de la luminescence.....	52
IV.1. Auto - extinction de la concentration.....	53
IV.2. Les interactions avec les phonons.....	53
IV.3. Les interactions ion-ion.....	54
IV.4. Effet de OH ⁻	54
V. Mécanismes de pompage et le gain.....	54
V.1. Généralités.....	54
V.1.1. L'amplification optique.....	54
V.1.2. Le Laser.....	55
V.2. Le gain.....	57
V.3. Mécanisme de pompage	58
V.3.1. système à trois niveaux	59
V.3.2. système à quatre niveaux	59
V.4. Le transfert d'énergie.....	60
- Absorption par états excités.....	60
VI. Différentes matrices vitreuses dopées terres rares.....	64
VII. Comparaison.....	65
- L'émission à 1.06 μm (Le néodyme)	65
- L'émission à 1.3 μm	66
- L'émission à 1.5 μm - L'ion Er ³⁺	67
- L'émission à 1.03 μm	68
VIII. Choix du matériau et dopant terre rare.....	69
Bibliographie du chapitre 3	72
Chapitre 4: Détermination des paramètres spectroscopiques.....	75
I. Introduction.....	75
II. Spectroscopie d'absorption.....	75
III. Spectroscopie d'émission.....	76

III.1. Mesure expérimentale des spectres d'émission.....	76
III.2. Méthodes de calcul des sections efficaces d'émission.....	76
III.2.1. Méthode de McCumber	77
III.2.2. Méthode de Fuchtbauer - Ladenbeurg.....	78
IV. Détermination du durée de vie radiative - Théorie de Judd-Ofelt.....	79
IV.1. Détermination expérimental de la durée de vie de fluorescence.....	79
IV.2. Détermination de la durée de vis radiative.....	79
III.2.1. Force de transition, force d'oscillation.....	79
III.2.2. Calcul des forces de transition.....	80
IV.3. Différents étapes de calcul.....	83
IV.4. Résultats	89
IV. 5. discussion.....	92
Conclusion.....	93
Bibliographie du chapitre 4	94
Conclusions et perspectives	95
Annexes.....	96
Annexe A : Constantes physiques, Unités utilisées en optique, Conversion entre $\Delta\lambda$, $\Delta\bar{\nu}$ et $\Delta\nu$...	96
Annexe B : Programme de calcul « Judd-Ofelt » (J-O).....	97

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE	
Figure 1 : Schéma de principe d'une communication.	02
Figure 2 : Spectres d'émission normalisés des ions Yb^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}	03
CHAPITRE 1	
Figure 1.1 : Les arrangements atomiques dans (a) un solide cristallin, (b) un solide amorphe, et (c) un gaz	06
Figure 1.2: Schéma général d'obtention des verres industriels	08
Figure 1.3 : variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température.	09
Figure 1.4 : Entropie excédentaire du verre par rapport au cristal	09
Figure 1.5: domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordinance N.C. suivant la valeur du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion	11
Figure 1.6 : Représentation schématique à deux dimensions d'un arrangement atomique dans (a) cristal et (b) verre, selon Zachariasen	13
Figure 1.7 : Modèle du réseau aléatoire modifié selon GREAVES	13
Figure 1.8: (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen	14
Figure 1.9 : Diagramme $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	16
Figure 1.10 : courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure.	21
Figure 1.11 : variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température.	23
Figure 1.12. Relation viscosité – température de quelques verres commerciaux.	24
Figure 1.13 : Evolution de la dilation thermique en fonction de la température	25
Figure 1.14 : croissance du coefficient de dilation thermique avec des modificateurs du réseau.	26
Figure 1.15 : Effet de remplacement partiel de SiO_2 par K_2O et Na_2O sur la conductivité électrique	27
Figure 1.16 : influence de la composition sur la conductivité électrique	28
Figure 1.17 : Effet d'alcalins mixte	29
CHAPITRE 2	
Figure 2.1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique	32
Figure 2.2 : Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin - orbite.	36
Figure 2.3 : Schéma des termes correctifs de l'hamiltonien	37
Figure 2.4 : Les principaux mécanismes d'interaction rayonnement-matière	38
Figure 2.5 : Principe de l'émission stimulée	42
Figure 2.6: principe général du transfert d'énergie	45
Figure 2.7 : Principe de l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE)	46

CHAPITRE 3	
Figure 3.1 : Incorporation d'un ion Er^{3+} dans une matrice à base de silice	52
Figure 3.2. : Schéma de principe d'un amplificateur optique	55
Figure 3.3. : Schéma de principe d'un dispositif laser	56
Figure 3.4 : Système à 3 niveaux d'énergie	59
Figure 3.5 : Système à 4 niveaux d'énergie	59
Figure 3.6. : Absorption par état excité	61
Figure 3.7: Spectres d'absorption et d'émission de l'ion néodyme dans le cristal YAG et le verre de phosphate	64
Figure 3.8: Diagramme d'énergie partiel de l'ion Nd^{3+}	65
Figure 3.9 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Er^{3+}	67
CHAPITRE 4	
Figure 4.1 : Les populations des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann: les sous-niveaux les plus bas, sont les plus peuplés	77
Figure 4.2 : comparaison entre les forces de transitions obtenus par notre programme avec celles de la référence [2].	91
Figure 4.3 : comparaison entre les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenus par notre programme avec celles de la référence [2].	92

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1	
Tableau 1.1 : classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen	12
CHAPITRE 3	
Tableau 3.1 : Quelques transitions radiatives des ions : Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Nd^{3+} .	63
Tableau 3.2 : Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Nd^{3+}	66
Tableau 3.3 : Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Er^{3+}	68
Tableau 3.4: Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Yb^{3+}	69
Tableau 3.5 : Récapitulatif des caractéristiques spectroscopiques des verres et leurs capacité à subir des procédures de fabrication	70

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La globalisation des marchés exige, essentiellement, d'un côté plus d'information pour le développement et production, et d'un autre, plus de communication avec les marchés distants. Il y a aussi une augmentation stable dans les exigences de la communication. Tout cela a mené à une augmentation rapide dans le nombre des télécommunications et cela a nécessité d'une façon marquée une plus grande bande passante de la transmission.

Dès l'apparition des premières civilisations, l'utilisation de la lumière (les feux) en communications était connue en Chine et en Egypte [1]. On peut poser les bases de ces premiers communications optiques : le **signal** est produit par une source lumineuse (le feu) ; il est transmis dans un **milieu** (l'air) et, à cause de l'**atténuation**, il est nécessaire d'employer des **répéteurs** (des hommes qui allument un nouveau feu, quand ils aperçoivent celui du message précédent) si l'on veut couvrir de grandes distances.

Autre application est assurée par les phares, où la flamme guide les navigateurs, et indique les dangers des roches. Dans ces applications, le milieu de propagation est l'air.

L'idée de transmettre des signaux lumineux par des fibres en verre remonte loin dans le temps. Dans la Grèce antique, où débuta la technique de fabrication du verre, on observa que la lumière pouvait être guidée par un tige de verre [2].

Cependant c'était seulement dans l'année 1962 avec le développement du premier laser à semi-conducteur, la réalisation technique sérieuse de la transmission des données par fibres optique a commencé. En utilisant ce laser comme une source et une fibre du verre comme un guide de la lumière, la production et la modulation de la lumière sont devenues disponibles. Le laser a permis d'accéder à une région du spectre électromagnétique comprenant des fréquences 10000 fois supérieures à celle typiquement mise à profit dans les télécommunications radio.

Jusqu'à maintenant, les câbles du cuivre sont utilisés, cependant ils sont surimposés face à ce défi. Comme la capacité d'information augmente directement avec la fréquence, la bande passante disponible est théoriquement augmentée de 10000 fois grâce au laser (de 10 Gigahertz à 100 Terahertz)[1].

Environ de 1966, les fibres optiques en verre ont été considérées comme des lignes de transmission efficaces, mais leur atténuation était à l'époque si élevée qu'on ne pouvait pas les employer [2]. Le problème est résolu en 1970: la compagnie « Corning Glass Works », de New York, produit la première fibre optique avec des pertes suffisamment faibles (20dB/km). Actuellement les pertes sont de l'ordre de 0,2 dB/km.

La notion de ligne de transmission «tout-optique» faisant appel exclusivement à la fibre optique apparaît au début des années 1990.

Cette évolution technologique des réseaux « tout-optique » a été rendue possible par la mise au point d'amplificateurs optiques dès la fin des années 80. En général, l'amplificateur utilise une fibre dopée à l'erbium dans laquelle se produit un mécanisme de transfert de puissance entre une pompe optique et le signal à transporter ; ainsi cela permet de contrôler sans conversion électro-optique la puissance des signaux transmis et compense les pertes subies lors de la propagation.

En 1995 le premier réseau sous-marin utilisant la technologie de l'amplification optique à fibre dopée à l'erbium (EDFA pour Erbium Doped Fiber Amplifier) est mis en service. Cette liaison longue de 6300 km (TAT 12, TAT 13) comporte 133 répéteurs en ligne et propose un débit total de 10 Gbit/s transmis sur deux fibres, équipées chacune d'une longueur d'onde modulée à 5 Gbit/s.

Les communications s'agit de transmettre des informations entre un émetteur (source de l'information) et un récepteur distants l'un de l'autre. En pratique, un opérateur de communication fournit les moyens d'établir la liaison entre l'émetteur et le récepteur. En particulier, il met à disposition le matériel d'émission, de réception ainsi que vecteur de communication (fils électriques, fibres optiques, etc...), comme illustré en figure 1.

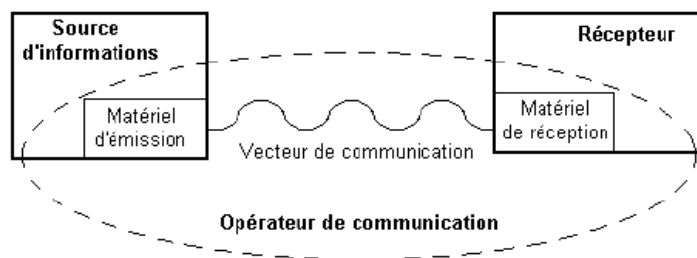


Figure 1 : Schéma de principe d'une communication.

Dans un système de transmission optique utilisé pour les télécommunications, le signal doit être régulièrement régénéré afin de compenser les pertes. En général, des fibres actives, faiblement dopées erbium et faisant plusieurs mètres de longueurs, sont utilisées pour l'amplification. L'avantage de l'amplificateur optique intégré est de réaliser la même fonction sur une puce de quelques centimètres de long, et qui de surcroît peut supporter d'autres fonctions passives telles que des multiplexeurs. Les terres rares émettant dans le proche infrarouge, qui sont potentiellement utilisables dans un réseau de télécommunications, sont indiquées par leurs spectres d'émission sur la figure (2).

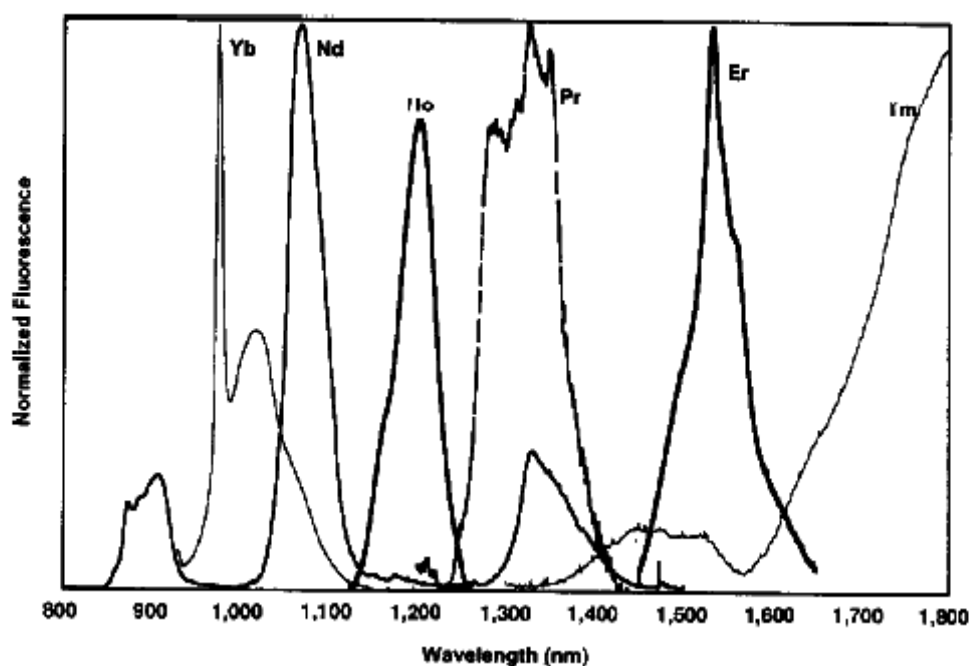


Figure 2 : Spectres d'émission normalisés des ions Yb^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}

Depuis plusieurs années, les recherches se sont tournées vers l'utilisation des verres en optique active, notamment pour deux applications importantes : **les lasers et les amplificateurs optiques**. Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les terres-rares (TR) par exemple. Ces ions terres-rares présentent de nombreuses transitions optiques, dans un large domaine de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. De plus, ils possèdent des niveaux d'énergie métastables qui facilitent l'inversion de population.

L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'effet des terres rares dans les verres pour les applications actives comme les lasers et les amplifications optiques. Pour cela, une meilleure compréhension des relations existant entre les compositions vitreuses, la structure, les propriétés de luminescence et du gain, est nécessaire.

Ce travail est organisé comme suit :

- Dans un premier chapitre : on fait un appel aux notions de base sur les verres, afin de comprendre le matériau de base pour les lasers et les amplificateurs optiques.
- La spectroscopie des ions actifs, les terres rares, est présentée dans le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré aux matrices vitreuses hôtes pour les terres rares.
- Dans le dernier chapitre nous présentons les différentes méthodes d'obtention des paramètres spectroscopiques, et nous présentons un programme de calcul permet de calculer ces paramètres, et enfin, les résultats avec la discussion.

[¹] Xavier Orignac, fabrication et caractérisation de guides d'ondes sol-gel dopés terres-rares pour réalisation d'amplificateurs optiques intégrés, Rapport de thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1997).

[²] Y. Sumatsu, K.-I. Iga, transmission sur fibres optiques, Traduit par D. de Pardieu, Masson, 1984. Publié en japonais par Ohmsha Ltd., 1976.

CHAPITRE 1

LE VERRE

I. Introduction :

Le verre est une substance qui, théoriquement, présente un nombre illimité de possibilités de compositions. C'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation.

La caractéristique de tous les verres rencontrés est leur isotropie due à leur nature amorphe, non cristalline, ce qui implique l'absence d'ordre au moins à moyenne et longue distance.

Cette partie a pour objectif de rappeler quelques notions de base sur le verre, puis d'évoquer brièvement les modèles structuraux proposés par différents auteurs ainsi que les propriétés de verre.

Encore aujourd'hui la structure vitreuse fait l'objet de recherche. Mais le nombre de publications sur le verre est également grand, et l'on y trouve, sur certains problèmes, des opinions qui ne concordent pas toujours.

II. Histoire du verre [1]

La première utilisation du verre par l'homme date de la préhistoire, quand l'obsidienne, du verre volcanique, était poli pour former des outils tranchants tels que couteaux, haches, pointes de flèches.

Les premiers verres artisanaux datent du troisième millénaire avant J.-C., au Moyen-Orient et en Égypte. Il s'agissait d'abord de verres colorés (donc non transparents) qui étaient taillés pour former des bijoux ou de petits flacons. Jusqu'au XII^e siècle avant J.-C., la production resta limitée à ces deux régions. À partir du IX^e siècle avant J.-C., la Syrie devint un grand centre puis l'activité se propagea dans toute la région méditerranéenne bien que les verres les plus transparents étaient fabriqués en Phénicie grâce à ses sables très purs.

La plupart des méthodes décoratives, avec des récipients composés de verres de différentes couleurs, datent de l'Empire romain. La technique de soufflage du verre date du I^{er} siècle avant Jésus-Christ, inventée en Phénicie, laquelle démocratisa l'usage du verre pour les récipients ou les vitrages.

Pendant le Moyen-Âge il y eut d'abord un fort déclin de l'utilisation du verre à cause de la fin des routes commerciales avec l'orient qui fournissaient les sables nécessaires. Il fut pourtant utilisé au moins à partir du VI^e siècle pour faire des vitraux, surtout en France. Il fallut apprendre empiriquement à s'accommoder des sables de moindre pureté qu'on pouvait trouver sur place, en dosant les divers additifs. À partir du XV^e siècle c'est avant tout les verreries vénitiennes qui

dominaient le marché, grâce au verre cristallo. Au XVII^e siècle, les Allemands mirent au point des verres à la chaux de potasse plus fin et plus durable.

Les verres cristallins, destinés à imiter l'éclat des cristaux, et contenant un fort pourcentage de plomb, furent inventés en Angleterre en 1676. Il fallut attendre 1781 pour que la méthode soit redécouverte en France aux cristalleries Saint Louis.

Par la suite la révolution industrielle s'étendit à la fabrication des verres et se développèrent des méthodes de laminage et de fonte en continue.

III. Différents états de la matière : ordre et désordre

Dans la nature, la matière se trouve sous trois formes : gaz, liquide ou solide. Il y a deux classes principales des solides, cristallin et amorphe. Ce qui les distingue les uns des autres est l'arrangement de leurs motifs constitutifs.

Les différences essentielles entre les états de la matière sont montrées sur la figure (1.1) :

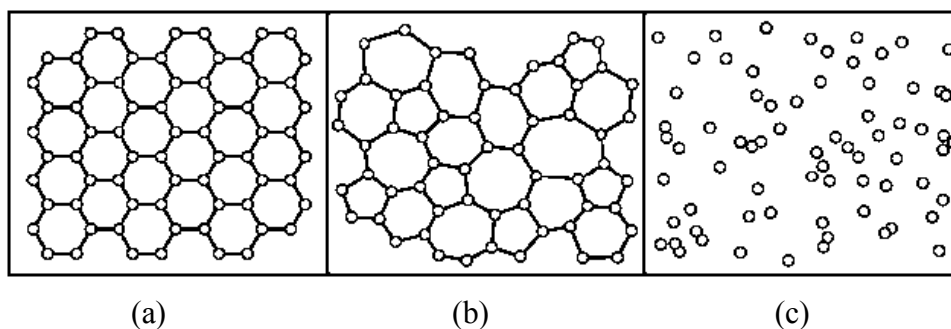


Figure 1.1 : Les arrangements atomiques dans (a) un solide cristallin, (b) un solide amorphe, et (c) un gaz

- *Il y a désordre* lorsque les particules formant la matière, atomes, molécules, ions, ont des positions indépendantes des positions des particules voisines (cas des gaz) (figure 1.1.c).
- *Il y a ordre à courte distance* lorsque la position d'une particule dépend de la position des particules voisines mais non de celles des particules plus lointaines (Cas des liquides ou des solides fondus, métaux par exemple) (figure 1.1.b). Cet ordre à faible distance est constamment détruit en raison de l'agitation thermique et reconstruit de façon différente sous l'action des forces faibles de Van Der Waals.

- *Il y a ordre à longue distance* si la position d'une particule dépend des positions de toutes les particules qui l'entourent (Cas des cristaux) (*figure 1.1.a*).

IV. Etat vitreux

La matière, en dehors des états solide, liquide et gazeux, peut exister sous d'autres formes, telles que vitreuses, le verre ordinaire en étant un exemple.

L'état vitreux est caractérisé par la présence d'une transition vitreuse, qui est une transformation caractéristique observée au refroidissement, lors de passage d'une phase liquide surfondue à une phase vitreuse, ou, inversement, à l'échauffement du verre au liquide surfondue.

La structure de l'état vitreux est caractérisée par l'absence d'ordre à longue distance, ce qui la rapproche de la structure des liquides. A courte distance en revanche, l'ordre est bien défini et correspond aux unités structurales de base du réseau (triangles, tétraèdres) et aux distributions des sites de coordination qui répondent aux lois de Pauling. La difficulté de la détermination structurale des verres se pose particulièrement à l'échelle des moyennes distances. C'est pourtant à cette échelle qu'on pourra différencier, d'un point de vue structurale, verres et liquides.

IV.1. Définition du verre

Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux (Zarzycki1982)[2].

IV.2. Fabrication des verres

L'élaboration des verres peut faire appel à de nombreux procédés impliquant la réalisation de l'un des trois phénomènes suivants [3] :

- Blocage de désordre structural d'une phase liquide par figeage d'un liquide surfondu, trempe et hypertrempe, précipitation et coprecipitation, gélification d'un sol, polymérisation de solvant, dépôt électrolytique, etc.

- Conservation du caractère désordonné d'une phase gazeuse par évaporation sous vide, pulvérisation cathodique (*cathode sputtering processes*), implantation ionique, Dépôt Chimique en Phase Vapeur (DCPV) (*Chemical Vapor Desposition, CVD*), pulvérisation réactive, etc.

- Désorganisation d'une phase cristalline par action des radiations, action mécanique (broyage) ou emploi d'ondes de choc.

Pratiquement, le schéma général d'obtention des verres industriels est le suivant :

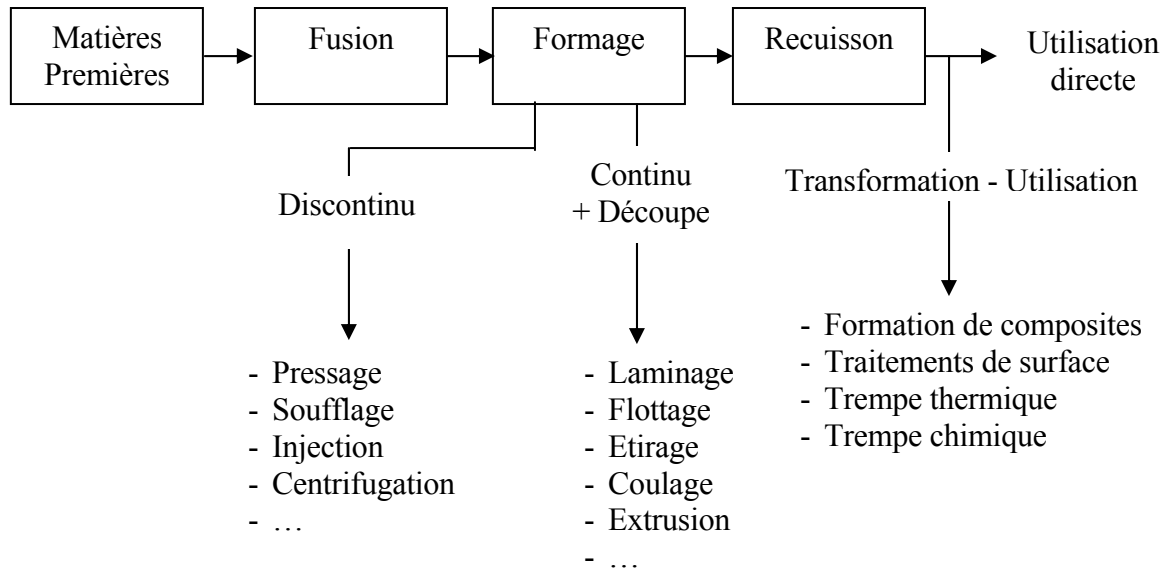


Figure 1.2: Schéma général d'obtention des verres industriels [3]

IV.3. Nature vitreuse

Le verre est un matériau amorphe et métastable de point de vue thermodynamique. Il est obtenu par trempe rapide d'un liquide en surfusion.

IV.3.1. Formation des verres

La plupart des éléments et des composés minéraux solides forment, en fondant, des liquides dont la viscosité est faible et, par abaissement de température, ceux-ci se solidifient de nouveau pour former un solide cristallin. Il existe, en revanche, des matériaux qui, fondus, sont des liquides dont la viscosité très élevée (10^5 à 10^7 poises). Lorsqu'on les refroidit au-dessus de leur point de fusion, ces liquides ne se solidifient pas instantanément, ils restent dans un état de surfusion, la viscosité du liquide croissant fortement lorsqu'on abaisse la température, puis ils se « figent » sous la forme d'un verre qui est un état solide non cristallin. On dit que le liquide a subi **une transition vitreuse** et que l'on a formé **un état vitreux** [4].

Le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux se caractérise par une température de transition vitreuse, notée T_g , qui correspond à une viscosité voisine de 10^{13} poise*[5].

* Poise : unité de mesure de la viscosité, où 1 poise = $1 \text{ dyne} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ (voir la section VI.2 de ce chapitre).

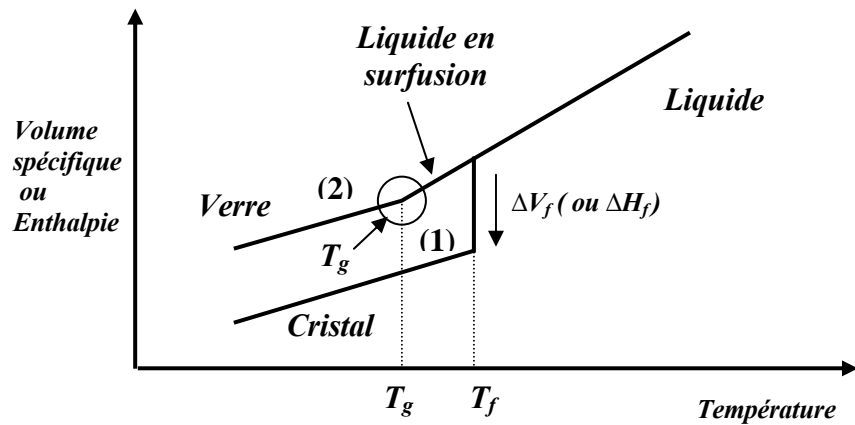


Figure 1.3 : variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température.

Lorsqu'on refroidit un liquide, son volume diminue en général. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion T_f , une cristallisation avec diminution du volume. Si à T_f il ne se produit aucune cristallisation, le volume poursuit constamment sa décroissance en suivant la courbe d'équilibre (2).

IV.3.2. Transition vitreuse- approche thermodynamique

Soit un liquide soumis à un refroidissement ; il pourra se recristalliser au dessous de la température de fusion, T_f , ou conduire à un verre s'il n'a pas recristallisé avant T_g . La variation d'entropie du système est :

$$ds = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (1.1)$$

La figure (1.4) représente la variation de la chaleur spécifique en fonction du logarithme de la température :

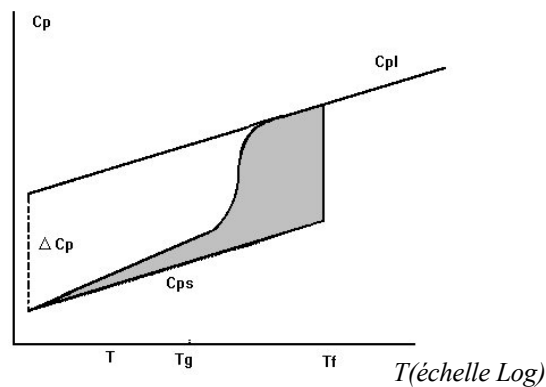


Figure 1.4 : Entropie excédentaire du verre par rapport au cristal[2]

On peut calculer l'entropie d'un verre en intégrant la chaleur spécifique à pression constante et comparer le résultat avec l'entropie du cristal à la même température. Comme on doit s'y attendre le verre n'a pas l'entropie la plus basse, il a un excès d'entropie ΔS par rapport à l'état cristallin mais cet écart entre les deux entropies diminue quand on abaisse la température.

$$\Delta S = S_{(\text{liquide ou verre})} - S_{(\text{cristal})} \quad (1.2)$$

On démontre qu'à température T , inférieur à T_f , la différence d'entropie entre le verre et le cristal correspondant est :

$$\Delta S = \frac{L_f}{T_f} - \int_T^{T_f} (C_{pl} - C_{ps}) \frac{dT}{T} \quad (1.3)$$

L_f est la chaleur latente de fusion du solide à T_f , C_{pl} et C_{ps} les chaleurs spécifiques du liquide et du solide.

Le verre tentera de prendre cet excès d'entropie pour atteindre l'ordre du cristal. Mais à T_g , la viscosité est trop grande, la mobilité des espèces est trop faible et le désordre correspondant à l'entropie excédentaire demeurera dans le matériau [4].

V. Structure des verres

Dans tous les solides, ainsi que les verres, l'arrangement existant entre les éléments constituants détermine sa structure. Il est nécessaire de connaître la structure des verres avant de comprendre ou de prévoir leurs propriétés. Nous présenterons, pour commencer, un ensemble de données définissant les structures des verres d'oxydes. Puis nous étendrons ces conclusions à des verres non traditionnels dans lesquels l'oxygène est remplacé par un autre élément tel que S , Se , Te ou F .

V.1. Structure des verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont constitués d'un réseau tridimensionnel formé par les atomes d'oxygène et les atomes d'un élément A , tel que Si , Ge , B , P , As ... Contrairement aux réseaux tridimensionnels et périodiques des produits cristallisés, les réseaux des produits vitreux ne sont pas réguliers, et l'absence de périodicité qui les caractérise, les rend peu compacts avec des

espaces vides ou lacunes en leur sein. Dans ces lacunes sont insérés divers cations B^{n+} , tels que Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , etc.

V.1.1 Critère de GOLDSMITH :

Les molécules constituant le verre forment des polyèdres dont la forme dépend de la composition chimique des molécules qui le compose [6]. La façon dont se construisent ces polyèdres dépend souvent du rapport des rayons cations-anions. (en général, les gros anions déterminent la compaction d'une structure donnée, et les cations se trouvent dans les trous de cette structure).

Trois anions A , de rayon $R_A=1$, forment (quand ils sont en contact) un triangle, au milieu duquel un cation C de rayon $R_C=0.155$ peut trouver place. La structure qui s'écrit donc $[CA_3]$ est un trièdre avec $(R_C/R_A)=0.1555$. Si le cation a un plus grand rayon, la structure correspondante à cette coordination s'élargit jusqu'à ce que $(R_C/R_A)=0.225$, la prochaine possibilité stable de coordination se construire, savoir le tétraèdre $[CA_4]$. Cette coordination se conserve à son tour jusqu'au rapport des rayons $(R_C/R_A)=0.414$: il y a alors place autour du cation pour six anions aux sommets d'un octaèdre $[CA_6]$. A partir d'un rapport $(R_C/R_A)=0.732$, c'est l'hexaèdre (cube) qui devient stable $[CA_8]$, et, au delà de 0.904, c'est l'icosaèdre $[CA_{12}]$ [7].

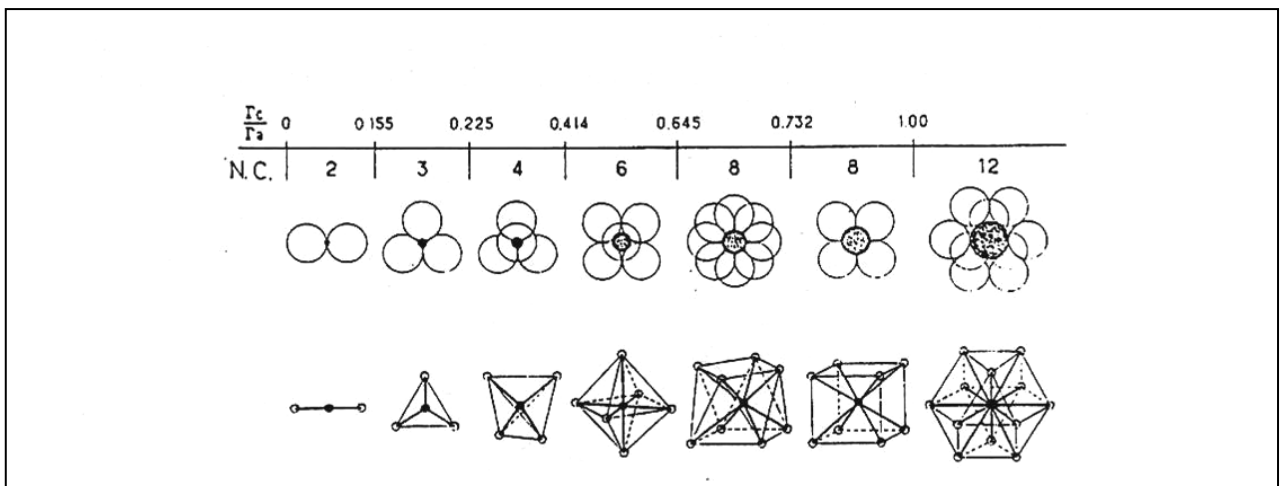


Figure 1.5: domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordination N.C. suivant la valeur du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion [6].

V.1.2. Hypothèse du réseau désordonné par ZACHARIASEN

Le point de départ de **ZACHARIASEN** fut la découverte que la différence d'énergie entre un verre et le cristal de la même composition est très faible, de sorte qu'il existe dans le verre les mêmes systèmes de liaisons ou les mêmes motifs structuraux que dans le cristal [7].

Pour les silicates, les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont ordonnés régulièrement dans le cristal, tandis qu'ils constituent dans le verre un réseau désordonné.

ZACHARIASEN a formulé les quatre conditions suivantes pour la formation des verres d'oxydes [6] :

- a)- La coordinance du cation doit être petite ;
- b)- Un ion oxygène ne doit être lié à plus de deux cations ;
- c)- Les polyèdres construits par les oxygènes ne peuvent avoir en commun que leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces ;
- d)- Trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de types : R_2O_3 , RO_2 et R_2O_5 . (B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5).

Les cations qui forment des polyèdres propres à engendrer un tel réseau sont alors appelés des ions **formateurs**. Les cations qui détruisent ou altèrent le réseau sont appelés **modificateurs**. Notons qu'un certain nombre d'éléments, **intermédiaire**, peuvent intervenir, parfois dans le même matériau, à la fois comme formateurs et comme modificateurs : tels sont *Al, Pb, Zn, Cd, Ti*, etc.

Voici la classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon **Zachariasen** (tableau 1.2) :

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	Ca_2O	CdO
As_2O_3	BaO	Ti_2O
As_2O_5		
V_2O_5		

Tableau 1.1 : classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen[5].

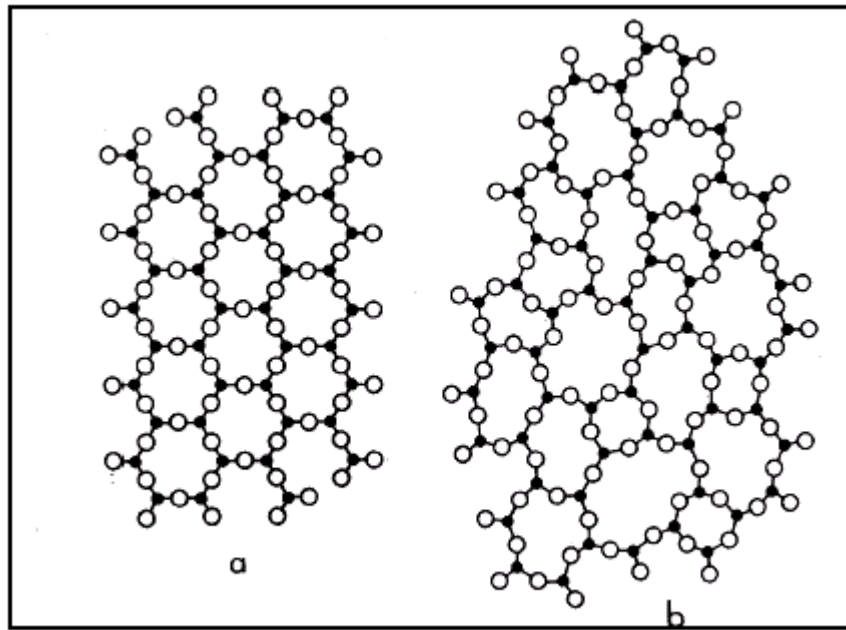


Figure 1.6 : Représentation schématique à deux dimensions d'un arrangement atomique dans (a) cristal et (b) verre, selon Zachariasen [8]

V.1.2. Modèle de GREAVESE

Parmi les modèles du verre proposés dans les années 80, on trouve celui de GREAVES [9] qui consiste en un réseau aléatoire modifié, avec des zones riches en modificateurs et d'autres en formateurs (figure 1.7).

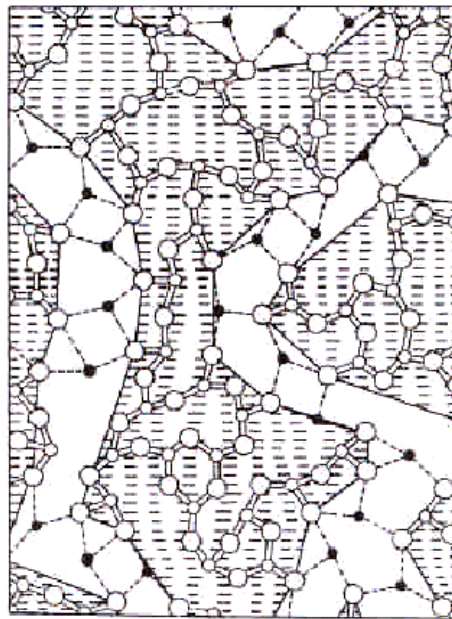


Figure 1.7 : Modèle du réseau aléatoire modifié selon GREAVES [9]

Ce dernier modèle permettrait d'expliquer en partie les variations brutales de conductivité observées dans le cas des verres contenant des alcalins [5].

V.2. Effet des oxydes alcalins

La formation de verre est également possible avec des systèmes comportant plusieurs composés [7], par exemple dans les systèmes binaires R_2O-SiO_2 (R étant un ion alcalin), on peut aisément reconnaître l'influence de l'oxyde alcalin sur la structure du verre de silice en isolant de celle-ci le motif $(-Si-O-Si-)$ et en y ajoutant Na_2O :

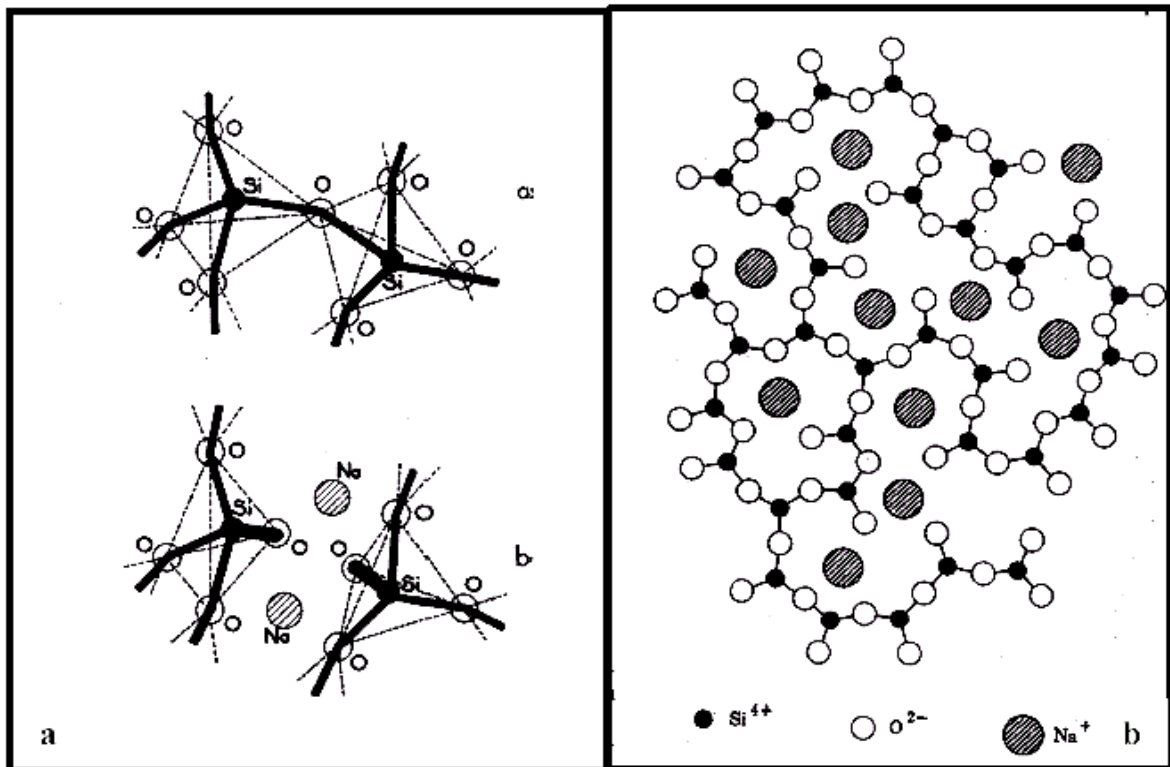
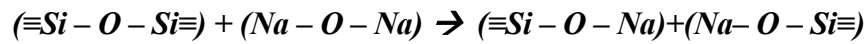


Figure 1.8: (a) Rupture d'une liaison $Si-O-Si$ par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen [4 - 8]

L'introduction de Na_2O apporte donc une modification importante dans la structure du verre. Dans le verre de silice pure, tous les ions O^{2-} sont liés à deux ions Si^{+4} . Comme les ions O^{2-} constituent des ponts entre deux ions voisins Si^{+4} , on les appelle « oxygènes pontants » [7]. L'introduction de l'oxyde Na_2O coupe la liaison. Il en résulte deux ions Si^{+4} contigus, à chaque desquels est attaché un ion O^{2-} lié d'un seul côté, de sorte qu'il n'existe pas de liaison directe entre eux. Du fait de discontinuités qui en résultent, on peut appeler ces ions O^{2-} liés d'un seul côté des ions « oxygènes non pontants » [7]. Tout ion Na^+ introduit crée ainsi un ion oxygène non pontant. La liaison $Na-O$ est beaucoup plus faible que la liaison $Si-O$. L'ion Na^+ n'en a pas moins tendance à se coordonner avec les ions O^{2-} . Cette tendance est satisfaite par l'ion Na^+ qui se place dans les vides importants du réseau vitreux, où les oxygènes pontants voisins participent à la coordination.

Pour que la condition du réseau tridimensionnel soit toujours satisfaite dans ces verres, il ne faut pas dépasser la limite de vitrification pour laquelle chaque tétraèdre est encore lié par trois sommets, ce qui correspond à la composition $R_2O.2SiO_2$ [6]. Pour des rapports plus élevés en R_2O , le réseau tridimensionnel se coupe, jusqu'à former des chaînes infiniment longues (théoriquement) lorsqu'on atteint la composition $R_2O.2SiO_2$. Mais, la vitrification est encore possible jusqu'à la composition $R_2O.2SiO_2$. Pour des teneurs supérieures en oxyde alcalin, les chaînes elles-mêmes s'ouvrent, et, pour une composition $(2R_2O.2SiO_2)$, il ne reste plus que des tétraèdres isolés, que ne relient plus aucuns ponts $Si-O-Si$: il n'y a plus alors de vitrification [2].

Le diagramme SiO_2-Na_2O montre que la chute de température de fusion des mélanges SiO_2-Na_2O est extrêmement rapide quand Na_2O augmente [10].

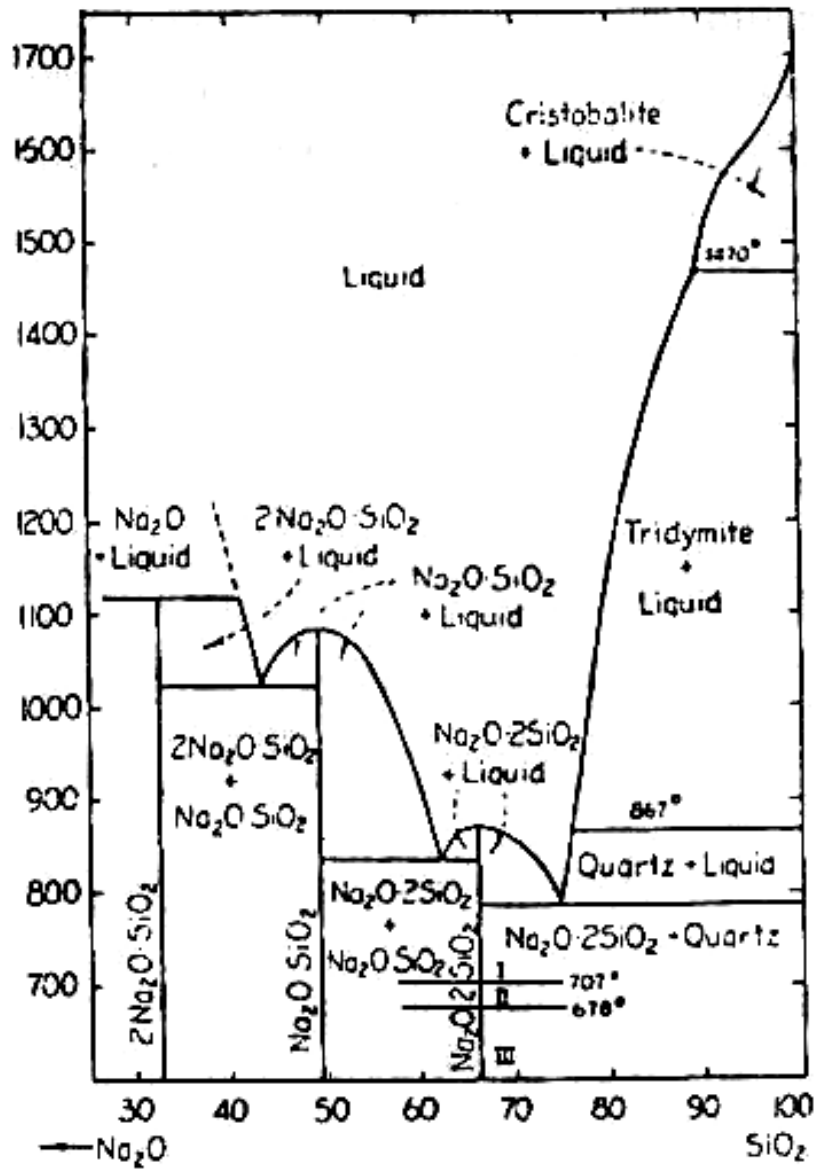
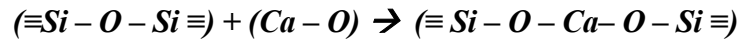


Figure 1.9 : Diagramme SiO_2 - Na_2O [10]

V.3. Effet des oxydes alcalinoterreux

Outre les oxydes alcalins tous les verres normaux contiennent des oxydes alcalinoterreux, parmi lesquels le plus courant est CaO . L'introduction de CaO dans la structure peut être décrite comme celle d'un oxyde alcalin [6]:



Cette fois encore l'introduction de CaO entraîne l'existence d'ions O^{2-} non pontants, mais la liaison $Ca-O$ est considérablement plus forte que la liaison $Na-O$, à cause de la bivalence de l'ion Ca^{+2} , de sorte que les deux oxygènes non pontants se trouvent en quelque sorte liés à travers l'ion Ca^{+2} . Le principe est le même pour les autres alcalinoterreux.

V.4. Différents types de verres

Les descriptions précédentes, destinées aux verres d'oxydes, sont encore valables pour des verres non traditionnels, tels que les verres de chalcogénures, ou les verres de fluorures, dans lesquels l'oxygène est remplacé par un autre non-métal, comme le soufre ou le sélénium, ou encore le fluor.

Les verres chalcogénures sont des matériaux vitreux dont la composition contient un ou plusieurs éléments chalcogènes S , Se ou Te , ainsi que des éléments des groupes IV et V de la classification périodique. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : $As-S$, $Ge-S$, $As-Se$, $Ge-Se$, $Ge-As-Se$, $Ge-P-S$, $La-Ga-Ge-Se$, $Ge-Sb-Se$, $Ge-Se-Te$, $As-Ge-Se-Te$, $As-Se-Te$ [11].

Dans le cas des verres de fluorures, les éléments formateurs sont le plus souvent des métaux de valence élevée, relativement lourds : trivalents tels que Al , Ga , In , Fe , Cr , ou tétravalent tels que Zr ou Th . Les cations modificateurs sont très variés : alcalino-terreux, éléments des terres rares, plomb, etc.

On peut distinguer deux grandes familles de verres fluorés :

- à base de métaux lourds, appelés aussi HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses)[12], comme $ZBLAN$ ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$) et $ZBLA$ ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$). Cette famille a été découverte en 1974 à l'université de Rennes [13].

- à base de métaux de transitions, on l'appelle aussi TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses), comme les verres *PM(Z)G* (PbF_2 - $Mn(Zn)Fe$ - GaF_3), *PBI* (PbF_2 - BaF_2 - InF_3) et *BYZIT* (BaF_2 - YbF_3 - ZnF_2 - InF_3 - ThF_4)[12]. Cette famille a été découverte au Mains en 1978 [13].

V.5. Types des liaisons

Dans tous ces matériaux vitreux, l'élément formateur *A* est associé au non-métal *O*, *S*, *Se*, *F* par des liaisons principalement *covalentes*, ce qui explique la formation du réseau vitreux tridimensionnel. Par contre, entre l'élément modificateur et le non-métal, les liaisons sont principalement *ioniques*. Cependant, lorsqu'on remplace le fluor ou l'oxygène par le soufre ou le sélénium, ces dernières liaisons deviennent progressivement plus covalentes.

VI. Quelques propriétés des verres

La composition chimique joue un rôle important dans la détermination des plusieurs propriétés des verres. L'intérêt fondamental des verres par rapport aux matériaux cristallisés réside dans la possibilité de les obtenir dans très larges domaines de compositions.

Depuis des décennies, plusieurs travaux de recherche ont été réalisés dans le domaine des verres afin d'établir des relations entre les propriétés physiques (le volume molaire, coefficient de dilatation thermique, indice de réfraction, etc.) et les compositions chimiques en se basant sur la relation des mélanges (relation d'additivité):

$$\text{Propriété} = \sum(\text{coefficients} \times \text{compositions}) \quad (1.4)$$

Soit *P* la propriété considérée, on peut l'exprimer approximativement en fonction de la proportion de chaque constituant, $f_1, f_2, f_3, \dots, f_i$, et des facteurs représentent leurs influence, $p_1, p_2, p_3, \dots, p_i$, par [8]:

$$P = \sum p_i f_i = p_1 f_1 + p_2 f_2 + p_3 f_3 + \dots + p_i f_i \quad (1.5)$$

VI.1. Propriétés optiques des verres

Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques. L'intérêt des verres en optique est lié à certaines caractéristiques : *isotropie, possibilité de variations étendues et continues des propriétés par variation des compositions, possibilité d'obtenir des pièces sans limitation des dimensions (contrairement aux cristaux), degré d'homogénéité élevé.*

VI.1.1. Indice de réfraction et dispersion:

L'indice de réfraction est égal au rapport de la vitesses c de la lumière dans le vide à celle c_v dans le matériau : $n=c/c_v$.

Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde et, normalement décroît lorsque la longueur d'onde λ augmente. Cette variation porte le nom de *dispersion* et peut être définie par la relation [6] :

$$D = \frac{dn}{d\lambda} \quad (1.6)$$

Pour caractériser les verres, on utilise les indices de réfraction correspondant à trois longueurs d'onde déterminées :

n_C pour $\lambda = 6563 \text{ \AA}$ (raie H_α de l'hydrogène)

n_D pour $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ (raie jaune de Sodium)

n_F pour $\lambda = 4861 \text{ \AA}$ (raie H_β de l'hydrogène)

Quelques fois à la place de n_D on emploie n_d , qui correspond à la raie jaune de l'hélium D_3 pour $\lambda = 5876 \text{ \AA}$. La différence ($n_F - n_C$) est appelée *dispersion moyenne* et le rapport $\left(\frac{n_F - n_C}{n_D - 1}\right)$ est appelée *dispersion relative*. L'inverse de la dispersion relative constitue le *nombre d'Abbe* :

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (1.7)$$

Le nombre d'Abbe est fréquemment employé pour caractériser les verres d'optique.

VI.1.2. Indice de réfraction d'un verre composé

Le calcul de l'indice de réfraction d'un verre composé est déterminé à partir de chacun de ses composants pris isolément, car l'effet de chaque composant est additif.

La relation entre densité, indice de réfraction, et composition est déterminée par Huggins, Sun et Davis [6] de façon empirique. L'indice de réfraction est donné par la formule :

$$n_s = 1 + \left(\frac{\sum^M a_M N_M}{V} \right) \quad (1.8)$$

où : n_s : indice de réfraction ;

a_M : constante de réfraction de l'espèce M;

N_M : nombre d'ions m par atome d'oxygène (les composés du verre étant de la forme M_mO_N) ;

V : volume occupé par les atomes d'oxygène.

Le rayon atomique de l'oxygène est beaucoup plus grand que celui des cations, donc le volume du verre est équivalent au volume occupé par les atomes d'oxygène.

L'indice de réfraction est plus élevé que la polarisabilité est plus grande, et que le volume molaire est plus faible (structure plus dense) [7].

Dans le verre de silice, il n'y a que des oxygènes pontants avec une polarisation faible, donc l'indice de réfraction est relativement faible. Pour les verres silicates alcalins binaires, il existe des oxygènes non pontants qui ont une polarisabilité plus grande, en conséquence on aboutit à une élévation de l'indice de réfraction lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente [6].

VI.1.3. Transmission de la lumière :

La transparence du verre varie avec sa composition et pour une composition donnée avec la partie du spectre lumineux considérée. L'utilisation courante des verres d'oxydes à base de silice est liée à leur bonne transmission dans la partie « optique » (U.V.+ visible + proche infrarouge) du spectre. Certains verres à base de fluorures et de phosphates transmettent dans l'ultraviolet plus que les verres à base de silice. La transmission dans l'infrarouge apparaît dans les verres de chalcogénures qui sont opaques dans le visible et commencent généralement à transmettre à partir de 1 à 15 μm pour les séléniures et 20 μm pour les tellurures [11]. La figure (1.10) montre les courbes de transmission de quelques types des verres.

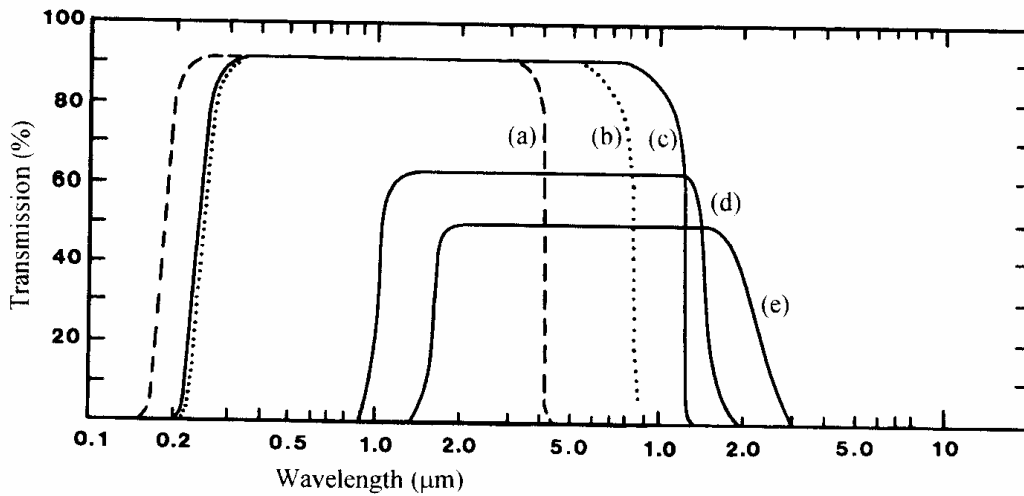


Figure 1.10 : courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure.

(a) verre de la Silice, (b) verre de : $57\text{HfF}_4\text{-}36\text{BaF}_2\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3$ (mol%), (c) verre de : $19\text{BaF}_2\text{-}27\text{ZnF}_2\text{-}27\text{LuF}_3\text{-}27\text{ThF}_4$ (mol%), (d) verre : As_2Se_3 , (e) verre de : $10\text{Ge-}50\text{As-}40\text{Te}$ (at.%) [8] .

La transmittance suit la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\varepsilon.c.x) \quad (1.9)$$

ε : coefficient d'extinction molaire décimal ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui a une valeur constante pour une longueur d'onde déterminée [7],

c : concentration d'ions absorbants en mole par dm^3 de verre,

x : épaisseur du verre en cm.

Le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha = \varepsilon.c \quad (1.10)$$

L'atténuation de la lumière traversant le verre d'épaisseur (x) est donnée par :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha.x) \quad (1.11)$$

Il s'ajoute à l'absorption, lors de la traverse d'un rayon lumineux dans barreau de verre, la réflexion de la lumière aux interfaces qui diminue la transmission d'un facteur $(1-2R)$ avec [6]:

$$R = \frac{(n_s - 1)^2}{(n_s + 1)^2} \quad (1.12)$$

Où n_s est l'indice de réfraction du verre.

La diffusion de la lumière dans le verre est présente lorsque ce dernier possède dans sa masse des particules étrangères, particules vitreuses (démixtion), cristallines (dévitrification). La présence au sein du matériau de bulles ou de différences d'indices de réfraction d'un point à l'autre du verre (inhomogénéités) induit également la diffusion.

VI.2. Propriétés thermiques :

VI.2. 1. Viscosité :

La viscosité η caractérise la force nécessaire pour déplacer deux surfaces parallèles à une distance déterminée l'une de l'autre avec une vitesse donnée.

On peut considérer les verres comme des liquides idéaux ou newtoniens, même s'ils présentent des signes de particularité [7]. Pour ces liquides, la viscosité η est liée à la contrainte de cisaillement σ et à la vitesse de déformation angulaire $d\gamma/dt$ par la relation :

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.13)$$

L'unité de mesure de la viscosité est « poise », où $1 \text{ poise} = 1 \text{ dyne.s.cm}^{-2}$.

L'importance de la viscosité si on considère la formation d'un verre, par exemple du verre de silice. La silice est un matériau réfractif, à la fusion, elle nécessite une température très élevée qui est de l'ordre de 1750 C°. Cela se traduit par une viscosité très élevée qui s'explique par les liaisons très fortes de (Si-O-Si). Plus la température est élevée, plus il y a de liaisons rompues et plus la viscosité devient faible. La figure (1.11) montre la variation de la viscosité avec la température.

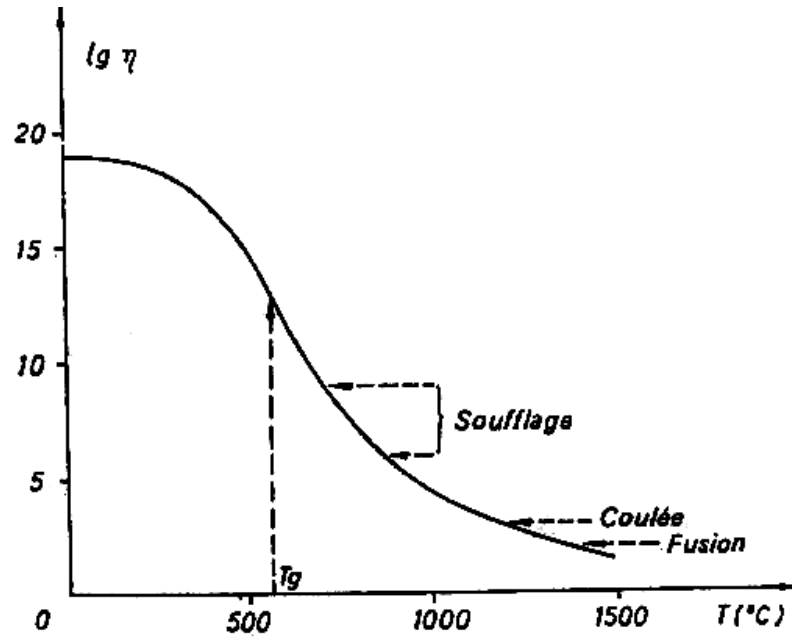


Figure 1.11 : variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température.

À la température ambiante, η est très élevée ($\sim 10^{19}$ poise), c'est-à-dire qu'elle représente un corps fragile. Lorsque la température augmente, η diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement, puis enfin plus lentement pour atteindre, aux températures habituelles de fusion (1400 C° à 1500 C°), une valeur encore relativement élevée d'environ 10^2 poise [7].

Le comportement de la viscosité du verre en fonction de la température est décrit par le modèle de Vogel-Fulcher-Tamman (V.F.T) par la relation suivante [6] :

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1.14)$$

ou A, B, T_0 sont des paramètres déterminés expérimentalement par la mesure de points de viscosité fixes.

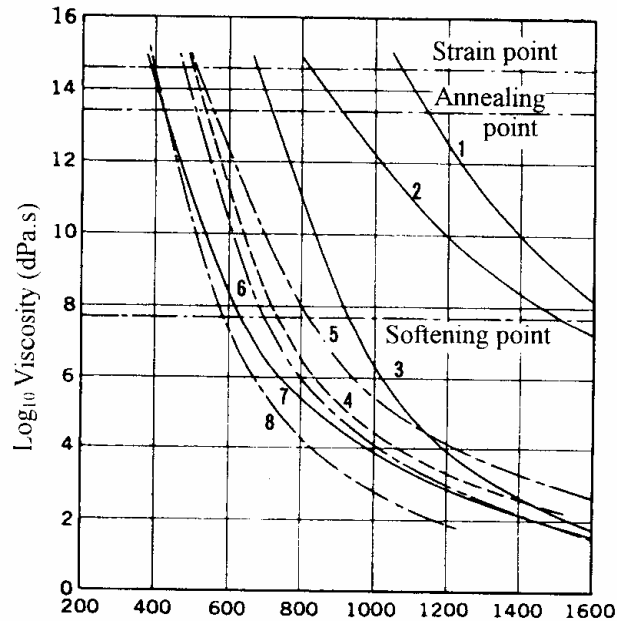


Figure. 1.12 : Relation viscosité – température de quelques verres commerciaux. 1: verre du silicate; 2: High (96%) silica glass; 3: Aluminosilicate; 4: Soda-lime silicate (sheet glass); 5: verre Borosilicate; 6: Soda Lime silicate (ampoule électrique « electric bulb »); 7: Lead-alkali silicate (usage électrique); 8: Lead-alkali silicate (haut contenu de Plomb). [8]

VI.2.2. Dilatation thermique :

La viscosité est une des propriétés décisives lors de la fusion du verre. Dans le processus de fabrication du verre, à la fusion et au formage s'ajoute le refroidissement. C'est à l'occasion de ce refroidissement qu'une autre propriété devient importante : la dilatation thermique.

Chaque particule de matière oscille par suite de l'énergie thermique. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules. Ainsi deux atomes liés l'un à l'autre par des forces (non harmoniques) voient leur distance s'accroître à cause de ce processus : cela signifie que, lorsque la température augmente, il se produit une dilatation. La dilatation thermique nous renseigne sur les réactions du verre aux chocs thermiques. L'évolution de la dilatation thermique en fonction de la température est représenté dans la figure (1.13), on voit que le point d'inflexion de la courbe correspond à la température de transformation vitreuse T_g .

On appelle *coefficient de dilatation* la pente de courbe et il est exprimé par :

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (1.15)$$

$\Delta l/l_0$: allongement relatif d'un échantillon de longueur initial l_0 .

ΔT : intervalle de température considéré.

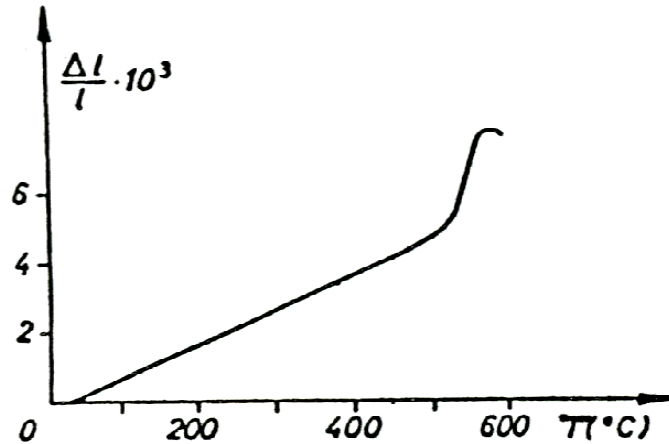


Figure 1.13 : Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température[6]

Le coefficient de dilatation présente un grand intérêt pratique car il lui est associé une résistance aux chocs thermiques.

La dilatation thermique dépend largement de la composition du verre. On prend le verre le plus simple, le verre de silice pure SiO_2 . Par la suite des liaisons Si-O très fortes, les possibilités d'oscillations des atomes qui le constituent sont limités. Mais les liaisons entre tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ voisins sont irrégulières si bien que l'interaction des différents tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ n'est guère possible. Le coefficient de dilatation est par conséquent très faible pour le verre de silice ($0.5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$). On augmente le coefficient de dilatation par l'introduction des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O , ...), des oxydes alcalino-terreux, PbO et ZnO , qui provoque un relâchement de la structure (structure moins solide) de la silice vitreuse et cela change les possibilités d'oscillations des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Pour une teneur constante en alcalins, α croît dans l'ordre Li-Na-K [6].

L'influence de l'alumine est très faible. Le remplacement de SiO_2 par Al_2O_3 diminue bien le nombre de coupures du réseau, mais il ne change pas sensiblement les possibilités d'oscillations, si bien que la dilatation demeure pratiquement constante (figure 1.14).

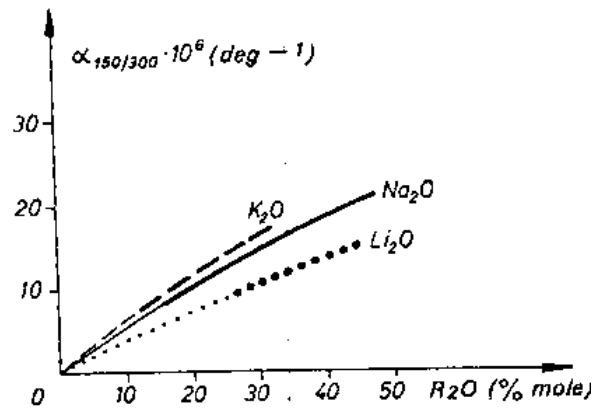


Figure 1.14 : croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau.

VI.3. Propriétés chimiques

Le verre se distingue par sa grande durabilité vis-à-vis de la majorité des produits chimiques aux températures ambiantes. Sans cette propriété, la grande étendue des applications du verre serait impensable.

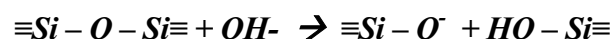
On appelle *durabilité chimique* la résistance chimique du verre aux acides et autres agents de dégradation.

De tous les réactifs les plus connus, seul l'acide fluorhydrique exerce sur le verre une attaque décelable immédiatement, au cours de laquelle le constituant principal du verre se trouve mis en solution suivant la réaction [7]:



Le verre est également sensible aux solutions aqueuses alcalines ou acides : l'attaque se fait par échange ionique entre les ions H^+ ou H_3O^+ du bain et les ions modificateurs.

L'attaque par solutions alcalines est régie par un autre mécanisme, l'ion OH^- a la possibilité de réagir avec le réseau suivant la réaction [7] :



Il apparaît par conséquent une destruction du réseau.

La sensibilité du verre dépend de la proportion des modificateurs de réseau et de leurs natures. La vitesse d'attaque est faible dans des verres contenant Li_2O et plus importante dans des verres contenant Na_2O et encore plus élevée dans les verres contenant K_2O [7].

La présence des ions divalents (Ca^{++} , Pb^{++} , Mg^{++} et Zn^{++}) accroît la durabilité du verre. Ils sont d'autant plus efficaces que leur taille est élevée.

L'effet des alcalins mixte permet d'augmenter la durabilité en se plaçant près du minimum de la conductivité. Aussi l'introduction d'azote augmente la durabilité chimique du verre.

VI.4. Conductivité électrique

Un corps est électriquement conducteur si les électrons ou les ions libres à l'intérieur de ce corps permettant le transport de courant.

Les verres sont formés d'un réseau dans lequel sont logés les cations modificateurs. Puisque ceux-ci, avant tous les ions alcalins, sont liés dans le réseau surtout de façon ionique, ils ont certaine mobilité, si bien que les verres possèdent une faible conductivité électrique.

La mobilité des ions divalents et de valence plus élevée est généralement très faible comparée à celle des ions alcalins. Donc la conductivité du verre augmente avec l'augmentation en teneur d'alcalin [7] (figure 1.15).

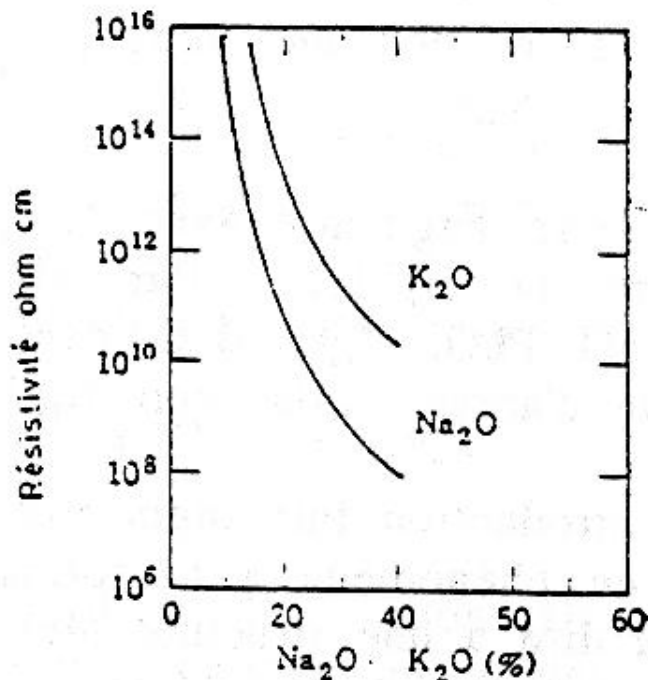


Figure 1.15 : Effet de remplacement partiel de SiO_2 par K_2O et Na_2O sur la conductivité électrique.

L'introduction de CaO , PbO , MgO , B_2O_3 dans des verres silicates de sodium diminue la conductivité (figure 1.16). En présence des ions des métaux de transitions, la conductivité électrique peut être prédominante. La conductivité des verres qui contiennent deux formateurs est plus élevée que pour ceux qui ne contiennent qu'un seul formateur.

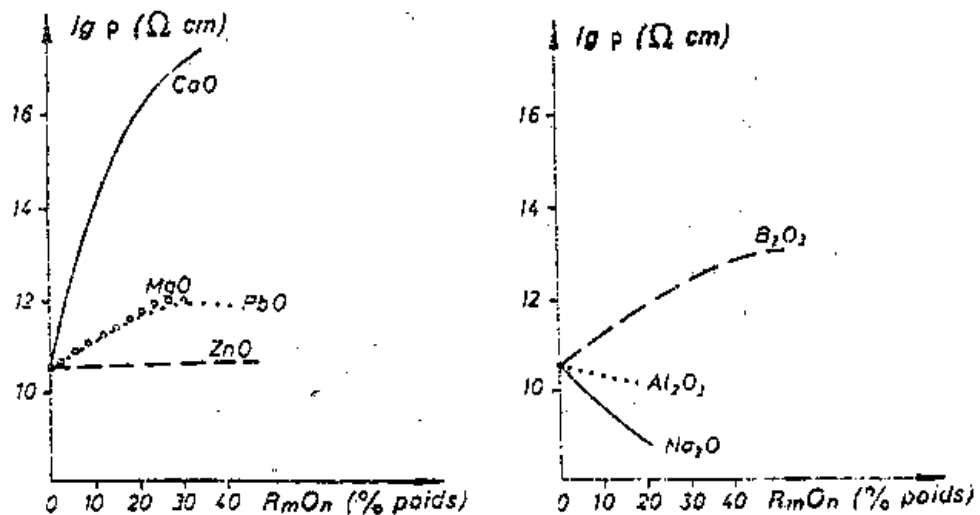


Figure 1.16 : influence de la composition sur la conductivité électrique

VI.5. Effet d'alcalins mixte:

Le changement des propriétés physiques du verre, tel que la conductivité, la diffusion ionique, la viscosité, les pertes diélectriques et la durabilité chimique, lors de l'addition d'un second oxyde alcalin à la composition initiale est appelé *effet d'alcalin mixte* [14].

Lorsqu'un second oxyde alcalin est ajouté en proportions variables, on observe que la résistivité passe par un maximum prononcé lorsque les deux oxydes sont présents approximativement en proportions égales (figure 1.17) [6].

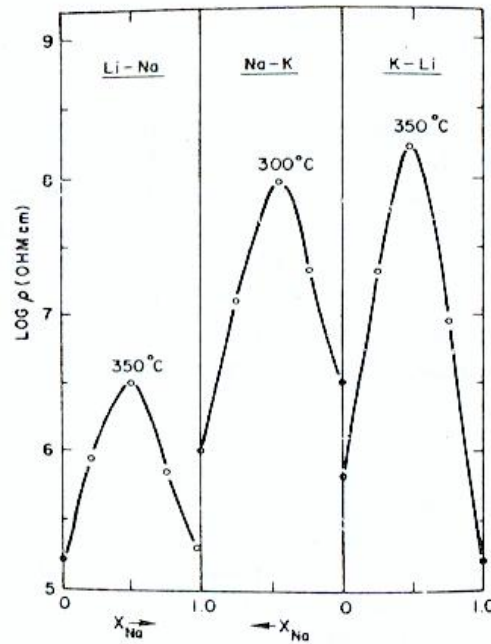


Figure 1.17 : Effet d'alcalins mixte

VII. Homogénéité du verre

La qualité du verre peut affectée d'une façon importante par la présence de bulles de gaz piégées à l'intérieur du matériau. L'élimination de ces inclusions s'effectue par affinage à haute température ($>1200\text{C}^\circ$), on ajoutant alors en petite quantité des agents affinant tels que Na_2SO_4 ou As_2O_3 . Cette opération s'effectue selon la réaction chimique suivante [6]:



L'inhomogénéité chimique macroscopique due à une variation de composition chimique est un autre défaut majeur provoquant l'inhomogénéité du verre. Cet inhomogénéité peut être due à un malaxage insuffisant du mélange à enfourner s'il s'agit d'un verre complexe, ou à des réactions inégales ou incomplètes des composées en présence, ou encore au mouvement de convection de la masses liquide, souvent très visqueuse, dans laquelle se former des régions de densités différentes qui ne s'écoulent pas de la même façon lors du moulage. On peut faire disparaître cette inhomogénéité par broyage et refonte complète.

VIII. Conclusion

Les notions de base sur le verre ont été rappelées dans ce chapitre. Le verre est un solide amorphe (non cristallin) caractérisé par le phénomène de transition vitreuses, et métastable d'un point de vue thermodynamique. Il est possible d'obtenir des verres avec plusieurs composantes, ceci résulte de la compréhension de la structure des verres. Pour cela, trois modèles structuraux, on été discutés dans le cas des verres d'oxydes (le silice). Puis nous avons parlé de deux autres types des verres : chalcogénures et fluorés.

Quelques propriétés des verres, telle que les propriétés optiques, thermiques et électriques ainsi que l'homogénéité de verre ont été rappelées à la fin du chapitre.

Le deuxième chapitre traitera les notions de base sur la spectroscopie des terres rares.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] « Verre », un article de Wikipédia, l'encyclopédie libre, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Verre>
- [2] Claude Parent et Josik Portier, « Matériaux non-cristallins- Modèles, propriétés », université de Bordeaux, <http://www.icmcb.u-bordeaux.fr/pub/MNC/mnc.html>
- [3] P.Perrin et J.-P.Scharff, Chimie industrielle (2), Masson,Paris,Milan,Bercelone, (1995)
- [4] P. Papon, J. Leblond et P. H.E.Meijer, « Physique des transition de phases, Concepts et applicatiuons »,Dunod, (2002)
- [5] S. Gavarini, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln=La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents, thèse doctorat, université d'Orléans ,Orléans, (2002)
- [6] F.Rehouma, Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate-application à un procédé d'enterrage selectif des guides, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994)
- [7] H.Scholze, Le verre, nature, structure et propriétés, Institut du verre, Paris, (1968)
- [8] M. Yamane et Y. Asahara, Glasses for photonis, Cambridge university press,(2000)
- [9] G.N. Greaves, J. Non-Cryst. Solids, vol. 71, N°1-3, p.203-217 (1985)
- [10] Azzedine ayadi, Technologie du Verre, O.P.U, Alger 2004.
- [11] Viorel Balan, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, thèse doctorat, de l'Université Sciences et Techniques du Languedoc –Montpellier II, (2003)
- [12] Yoann Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare,Thèses Doctorat, Université du Maine, (2002).
- [13] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium:spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2003).
- [14] A.H. Dietzel, on the so-called mixed alkali effect, Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 24, N°.6, December 1983.

CHAPITRE 2

SPECTROSCOPIE DES IONS TERRES RARES

I. Introduction

Les propriétés optiques des ions terres rares dépendent de façon très importante du champ local qu'il subit, ce dernier étant propre à chaque structure et composition du milieu hôte. Les ions terres rares sont utilisés comme milieu actif dans de nombreuses matrices solides en vertu de leurs nombreuses transitions radiatives dans le visible et le proche infrarouge.

Dans ce chapitre, nous rappelons l'origine des niveaux d'énergie des ions terres rares dans un milieu solide. En suite nous présentons les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions terres rares et nous définissons les divers paramètres spectroscopiques de ces ions.

II. Les terres rares

Les terres rares, dont le numéro atomique est compris entre $Z=57$ (Lanthane) et $Z=71$ (Lutécium), possèdent dans leur état neutre la configuration électronique : $[Xe]4f^n5d^06s^2$, où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium.

1 H													
3 Li	4 Be												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti										
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr										
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf										
←													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

Figure 2.1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique

Ils sont caractérisés par le remplissage progressif de la couche électronique $4f$, alors que les sous-couches plus externes sont déjà remplies.

A l'état ionique, ils existent dans les solides sous forme divalents ou trivalents [1] :

- l'état divalent résulte de la perte de 2 électrons $6s$,
- l'état trivalent est formé quand l'atome perd, en plus de ces électrons $6s$, un électron $5d$ s'il possède un, sinon un électron $4f$.

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.

III. Spectroscopie des ions terres rares

III.1. Notation spectroscopiques

La position des niveaux d'énergie et leur recensement, peuvent être obtenus à partir de la mesure d'absorption et d'émission, comme peuvent être obtenus par le calcul. Il est possible de recenser tous les niveau d'énergie de l'ion terre rare à partir de la connaissance de la configuration électronique décrivant pour chaque électron de cet ion à quelle couche et sous-couche il appartient. Chaque état de l'atome est caractérisé par son énergie et son moment cinétique total. D'autre part, les énergies que peuvent prendre les atomes dépendent de l'orientation des divers moments cinétiques intervenant dans l'atome.

Pour déterminer les schémas des niveaux à partir de la configuration électronique, il est donc nécessaire d'évaluer les moments cinétiques orbitaux, de spin et le moment cinétique total de l'atome ou de l'ion, afin d'obtenir les états dits de Russell-Saunders (ou termes L-S). les notations et la composition de moment cinétiques sont rappelés dans les ouvrages de physique atomique[2,3].

A chaque niveau énergétique, correspond un terme spectroscopique noté ($^{2s+1}L_J$), où S représente le moment résultant des couplages entre spins ($\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$), L = S, P, D, F, G, ... représente le moment résultant des couplages entre orbitales ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$), et J le moment cinétique total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) d'où ($|L - S| \leq J \leq |L + S|$). Chaque couple (L,S) définit un terme spectroscopique, et pour une configuration électronique donnée, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L,S). Cette configuration dans laquelle chaque niveau est caractérisé par le triplet (L, S, J) est celle dite de couplage *Russel-Saunders* ou couplage L-S.

Pour l'ytterbium,

- la configuration de l'atome est : $[Xe]4f^{14}6s^2$

- la configuration de l'ion est : $[Xe]4f^{d3}$

Les valeurs de L et S sont : $L=3$ et $S=1/2$.

Les termes $L-S$ correspondant à la configuration $4f^{d3}$ sont donc : ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$.

Le niveau fondamental est déterminé par la règle de Hund :

- S maximum,
- L maximum,
- $J=J_{min}=|L-S|$ pour une couche moins de moitié pleine,
 $J=J_{max}=|L+S|$ pour une couche plus que moitié pleine.

Ainsi le niveau fondamental de Yb^{3+} est : ${}^2F_{7/2}$.

Pour la praséodyme,

- la configuration de l'atome est : $[Xe]4f^3 6s^2$
- la configuration de l'ion est : $[Xe]4f^3$

Les valeurs de L et S sont :

$$L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

$$S=0, 1$$

Les termes $L-S$ correspondant à la configuration $4f^3$ sont : ${}^{3,1}S, {}^{3,1}P, {}^{3,1}D, {}^{3,1}F, {}^{3,1}G, {}^{3,1}H, {}^{3,1}I$.

Certains états sont exclus par le principe de Pauli : deux électrons équivalents (de même nombre quantiques n et l) ne peuvent posséder le même ensemble de nombres n, l, m_l, m_s .

Seuls les termes suivants satisfont au principe de Pauli :

$${}^1S_0, {}^3P_{0,1,2}, {}^1D_2, {}^3F_{2,3,4}, {}^1G_4, {}^3H_{4,5,6}, {}^1I_6.$$

Le niveau fondamental, d'après la règle de Hund, est : 3H_4 .

III.2. Niveaux d'énergie

Pour comprendre comment sont obtenues les positions des niveaux d'énergie, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où ψ est la fonction d'onde associée à l'atome, E est l'énergie du niveau et H l'Hamiltonien d'interaction.

Pour un ion libre possédant N électrons, et un noyau de charge Ze , de masse supposée infinie, l'Hamiltonien H peut se décomposer sous la forme de trois termes [4]:

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{S-O} \quad (2.2)$$

- H_{conf} est l'Hamiltonien d'ordre zéro, ou Hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du « champ central », qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ du noyau auquel s'ajoute le potentiel moyen créé par les autres électrons, ce terme présente la somme des énergies cinétiques et potentielles des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques :

$$H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (2.3)$$

- H_{el} reflète les interactions coulombiennes entre les électrons. 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 :

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (2.4)$$

- H_{S-O} décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron i . Il est connu sous le nom de *couplage Spin – Orbite*. Les moments S et L se couplent pour aboutir à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux $^{2s+1}L_J$, définis par leurs nombre quantique J , avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Il s'écrit :

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum_i s_i \cdot J_i \quad (2.5)$$

avec λ_i les coefficients de couplage Spin-Orbit.

Les Hamiltoniens H_{el} et H_{S-O} sont introduits comme perturbation. Ceci est valable dans le cas des terres rares.

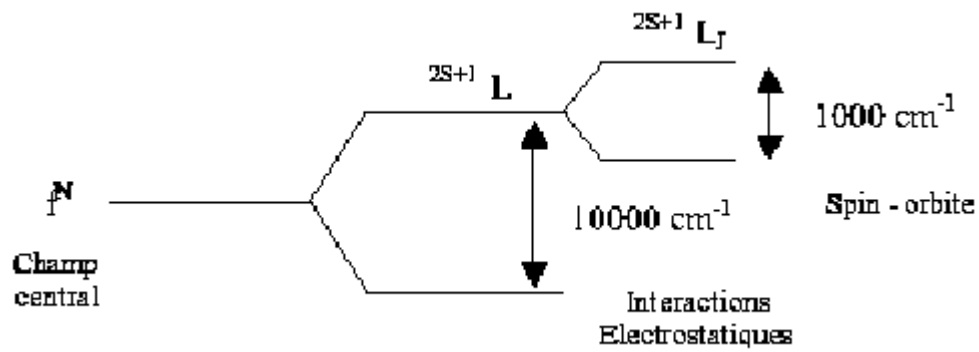


Figure 2.2 : Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin - orbite.

III.3. Effet de la matrice

Pour un ion libre en symétrie sphérique, les niveaux d'énergie sont totalement dégénérés (J niveaux). Lorsque l'ion est introduit dans un matériau vitreux ou cristallin, la symétrie change. On doit alors considérer l'influence du champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur les électrons $4f$ des ions des terres rares. L'Hamiltonien résultant de cette perturbation peut s'écrire :

$$H = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Cet Hamiltonien va être fonction de la symétrie du champ cristallin dans lequel est introduit l'ion de terre rare. Sa perturbation est faible et n'entraîne qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette dégénérescence des niveaux J est alors levée en M_J niveaux, appelés « niveaux Stark ». Seuls les premiers voisins de l'ion ont une influence sur la levée de la dégénérescence.

L'effet de la matrice sur l'ion de terre rare est beaucoup plus faible que l'interaction entre les électrons et l'interaction Spin-Orbit du fait de l'écran formé par les électrons $5s^2$ et $6s^2$ (Figure 2.2).

Un état $2s+1 L_J$ sera dégénéré en $g = J + \frac{1}{2}$ sous-niveaux dans le cas d'une transition purement dipolaire électrique et $g = 2J + 1$ pour une transition purement dipolaire magnétique. En général, l'environnement de l'ion fait que nous avons $g = 2J + 1$ sous-niveaux.

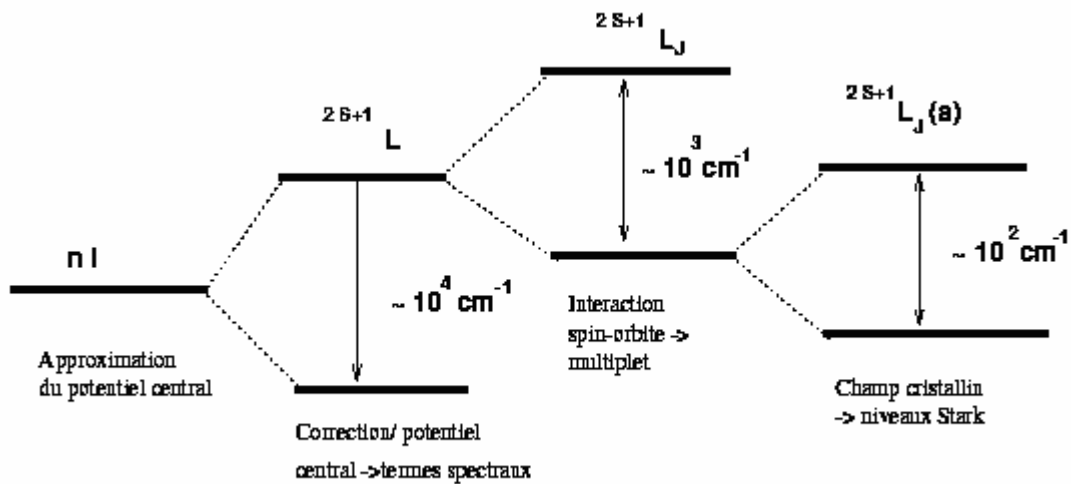


Figure 2.3 : Schéma des termes correctifs de l'hamiltonien

IV. Interaction de ions terres rares avec la lumière

IV.1. Règles de sélection

L'interaction des ions terres rares, dans une matrice hôte, avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie, transitions régies par des règles de sélection.

L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [4] :

- Les interactions dipolaires électriques.
- Les interactions dipolaires magnétiques.
- Les transitions dipolaires électriques, lorsqu'elles sont permises, sont les plus intenses.

Elles sont régies par les « règles de Laporte » :

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad |\Delta L| \leq 2l ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| \leq 2l \quad (2.7)$$

Si nous définissons la **parité** d'un niveau comme étant égale à : $(-1)^{\sum_{i=1}^n l_i}$, ces règles impliquent que les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites, ce qui empêche toutes les transitions intra-configurationnelles pour la couche $4f$. Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1}5d^1$ de parité opposée. Les transitions dipolaires électriques

deviennent alors permises et sont appelées *transitions dipolaires forcées*. Cela est possible lorsque l'ion n'est pas situé sur un centre de symétrie (site non centro-symétrique). Ce phénomène est d'autant plus efficace que la symétrie du site occupé par l'ion est basse [5].

- Les transitions dipolaires magnétiques, sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Elles sont, quant à elles, autorisées entre états de même parité, à condition de respecter les règles suivantes :

$$\Delta l = 0 ; \quad \Delta L = 0, \pm 1 ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| = 0, \pm 1 \quad (2.8)$$

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions [5].

IV.2. Transitions électroniques

Il existe dans les matériaux dopés aux ions terres rares, différents types de transitions électroniques : les transitions radiatives, et non radiatives.

IV.2.1. Mécanismes radiatives :

Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons peuvent être absorbés par les ions terres rares, qui passent ainsi dans un niveau d'énergie supérieur.

Les ions excités vont ensuite retomber sur le niveau énergétique de départ en rendant la surplus d'énergie sous forme d'un photon. Tous ces phénomènes ont comme caractéristique commune l'absorption ou l'émission d'un photon. Ce sont donc des mécanismes radiatifs.

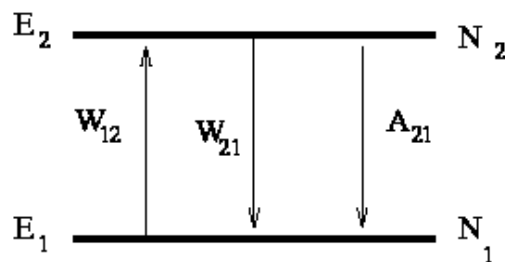


figure 2.4 : Les principaux mécanismes d'interaction rayonnement-matière

IV.2.1. a) Absorption

L'absorption d'un photon est le mécanisme que fait passer un ion du niveau «1» au niveau «2». Ce processus peut être modélisé de deux manières différentes suivant si on s'intéresse à l'évolution de l'intensité du faisceau incident au cours de la propagation ou à l'évolution du nombre d'ions excités au cours du temps.

Dans les deux cas nous devons introduire *la section efficace d'absorption*, σ_a , qui est le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de volume. Si nous considérons le modèle physique simple d'une collision élastique entre les ions et les photons, dans lequel les ions dopants seraient des disques à deux dimensions, la section efficace d'absorption pourrait être interprétée comme étant l'air des ces disques, «vue» par les photons incidents. Ce paramètre a donc les dimensions d'une surface.

L'intensité du faisceau diminue au cours de la propagation à travers le milieu absorbant :

$$\frac{dI(Z)}{dZ} = -\sigma_a I(z) N_1 \quad (2.9)$$

Dans l'hypothèse d'une faible probabilité d'absorption[5], la population du niveau excité «2» reste négligeable par rapport à la concentration totale en ions actifs $N(\text{cm}^{-3})$ et $N_1 \approx N$. Dans ces conditions, après intégration de l'équation (2.9), l'intensité résiduelle du faisceau laser, à la sortie du milieu absorbant d'épaisseur l , vaut :

$$I(l) = I_0 e^{-\sigma_a N l} = I_0 e^{-Kl} \quad (2.10)$$

Le paramètre $K = \sigma_a N$ est le **coefficient d'absorption** qui exprime en cm^{-1} . Il peut être interprété comme une probabilité d'absorption par unité de longueur.

- L'évolution de la population du niveau «2» au cours du temps permet de définir la **probabilité d'excitation par unité de temps** W_{12} :

$$\frac{dN_2(dt)}{dt} = \sigma_a D N_2(dt) = W_{12} N_2(dt) \quad (2.11)$$

Où D représente le débit de photons par unité de surface, c'est-à-dire le nombre de photons qui traversent la section droite en une seconde $D = \frac{I}{h\nu}$.

La probabilité de transition peut également être définie à l'aide du coefficient d'Einstein B_{12} (exprimé en $m^3 \cdot s^{-2} \cdot J^{-1}$):

$$W_{12}(\nu) = B_{12}\rho(\nu) \quad (2.12)$$

où $\rho(\nu)$ est la densité d'énergie par unité de surface du faisceau incident (en $J \cdot s \cdot m^{-3}$).

IV.2.1. b) Emission spontanée

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. Ils reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, en rendant le surplus d'énergie sous forme d'une émission de lumière. Ce phénomène est appelé l'**émission spontanée** et fait passer les ions du niveau « 2 » vers le niveau « 1 ». la durée de vie moyenne pendant laquelle les ions restent dans l'état excité s'appelle la **durée de vie** (en s) **de l'état excité**. Il s'agit d'une grandeur statistique dont la définition est :

$$\tau = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i \quad (2.13)$$

où nous supposons que N_0 est le nombre d'ions dans l'état excité à l'instant $t=0$.

Ce processus définit une probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps : A_{21} (ou coefficient d'Einstein) :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (2.14)$$

d'où, pour une excitation impulsionnelle (beaucoup plus courte que la désexcitation), on a :

$$N_2 = N_0 e^{-A_{21}t} \quad (2.15)$$

dans ce cas simple (système à deux niveaux), on définit la durée de vie radiative qui s'exprime comme :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.16)$$

Autres processus de désexcitation, ne faisant pas intervenir l'émission d'un photon, peuvent aussi apparaître, la durée de vie est dite **non-radiative**.

Un atome peut avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m . des transitions spontanées se produisent alors vers chacun de ces niveaux. Ces transitions sont caractérisées par les probabilités d'émission spontanée : A_{mj} . La probabilité totale de désexcitation est alors la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est égale à :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (2.17)$$

On définit le **rapport de branchement** pour une transition donnée $m \rightarrow j$ par la relation [6] :

$$\beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau_{rad} \quad (2.18)$$

Les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des niveaux peuvent être calculées en utilisant la **théorie de Judd-Ofelt** [7] [8].

IV.2.1. c) Emission stimulée

L'émission stimulée est un phénomène quantique directement induit par l'interaction entre un ion dans un état excité et un faisceau laser présentant des photons d'énergie correspondant à la transition $2 \rightarrow 1$.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population N_2 du niveau d'énergie E_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur par une excitation extérieure, appelée pompage, conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit.

L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes : les rayonnements inducteurs et induits ont les mêmes caractéristiques (ils ont même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation). Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER.

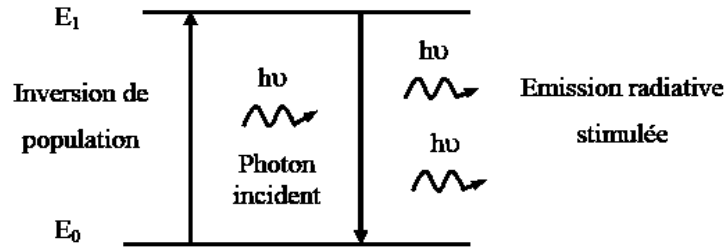


Figure 2.5 : Principe de l'émission stimulée

Nous pouvons modéliser ce phénomène de manière purement statistique en introduisant une probabilité d'émission, à l'aide de coefficient d'Einstein B_{21} :

$$W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu) \quad (2.19)$$

Le comportement temporel de la population N_2 dans le cas d'une désexcitation par émission stimulée s'écrit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 \quad (2.20)$$

Nous pouvons également introduire la section efficace d'émission σ_e (en cm^2):

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_{21}N_2 = -\frac{\sigma_e I_p}{h\nu} N_2 \quad (2.21)$$

où I_p est l'intensité du faisceau incident (W/cm^2).

Pour un système à deux niveaux présentant seules les désexcitations radiatives, on a :

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - (W_{21} + A_{21})N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (2.22)$$

À l'équilibre thermique, les populations des deux niveaux sont reliées par le facteur de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.23)$$

Où $g_i = 2J_i + 1$ est la dégénérescence du niveau d'énergie E_i , T la température et k la constante de Boltzmann, et en nous plaçant dans le cas du régime stationnaire, $\frac{dN_i}{dt} = 0$, on trouve :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{W_{12}}{W_{21} + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.24)$$

À partir de cette relation, on peut trouver l'expression de $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de surface du faisceau :

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{B_{12} g_1}{B_{21} g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (2.25)$$

D'après la loi de Planck, on a :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.26)$$

L'identification des termes entre les équations nous donne:

$$g_1 B_{21} = g_2 B_{12} \quad (2.27)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi^3 h \nu^3}{c^3} \quad (2.28)$$

IV.2.2. Désexcitations non-radiatives

L'interaction entre un atome dans l'état excité et les modes vibratoires du matériau hôte peut entraîner une relaxation non-radiative de l'atome.

Lorsqu'un ion se désexcite de façon non-radiative, l'énergie de la transition est transférée à la matrice. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présents dans le milieu. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte. Ces modes vibratoires peuvent aussi bien être les phonons du réseau cristallin que les modes d'absorption

des liaisons moléculaires d'un verre ou encore ceux d'impuretés. Nous désignerons par la suite tous ces modes sous le terme de phonons. Dans la plupart des cas qui nous intéressent (visible et proche infrarouge), l'énergie des transitions électroniques entre état excité et état fondamental est plus élevée que celle du plus énergétique des phonons. La désexcitation non-radiative par phonons est donc un processus multi phonons.

La probabilité de désexcitation multi phonons dépend de l'écart d'énergie entre les niveaux de la transition :

$$W_{MP} = W_0 [n(\nu) + 1]^p \quad (2.29)$$

où p est le nombre de phonons nécessaire pour combler l'écart énergétique entre les niveaux (l'entier le plus petit tel que $(h\nu/p)$ soit inférieur à l'énergie maximum des phonons de la matrice), W_0 est la probabilité de transition à 0°K telle que :

$$W_0 = B.e^{-a\Delta E} \quad (2.30)$$

ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux de la transition, $a(cm)$ et $B(s^{-1})$ sont des constantes positives caractéristiques de la matrice et ne dépendant pas de l'ion terre rare ou des niveaux énergétiques impliqués, et $n(\nu)$ est le nombre de Bose :

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.31)$$

On peut remarquer que la probabilité de transition non radiative décroît avec la différence d'énergie ΔE . Lorsque cette différence est telle que le nombre de phonons p nécessaire à la transition est inférieur à 4, la probabilité de transition non radiative entre en compétition avec le processus radiatif.

La probabilité de transition non radiative croît avec la température et conduit donc à une diminution de la durée de vie. Pour des niveaux d'énergie dont l'écart ΔE est proche de kT , on a un peuplement thermique des niveaux considérés, on peut considérer que $kT=200 \text{ cm}^{-1}$.

La probabilité de transition décroît rapidement lorsque le nombre de phonons nécessaire $p=\Delta E/h\nu$ croit. Il est également très différent d'une matrice à l'autre, car les modes vibratoires

varient énormément. D'une manière générale, l'influence de ces interactions conduit au comportement temporel suivant :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}} \quad (2.32)$$

où on introduit la durée de vie non radiative $\tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}}$.

IV.2.3. Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions actifs est importante, les distances entre ions diminuent et ils peuvent interagir sous l'influence des forces électrostatiques (interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle...), en donnant naissance à des phénomènes de transfert d'énergie.

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ou non identiques. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité.

- **Le transfert direct**, décrit dans la figures (2.6), est le processus à travers lequel deux ions, un dans un état excité D (donneur), l'autre dans l'état fondamental A (accepteur), peuvent échanger leur énergie. Cette énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à le rencontre d'une impureté ; dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons.

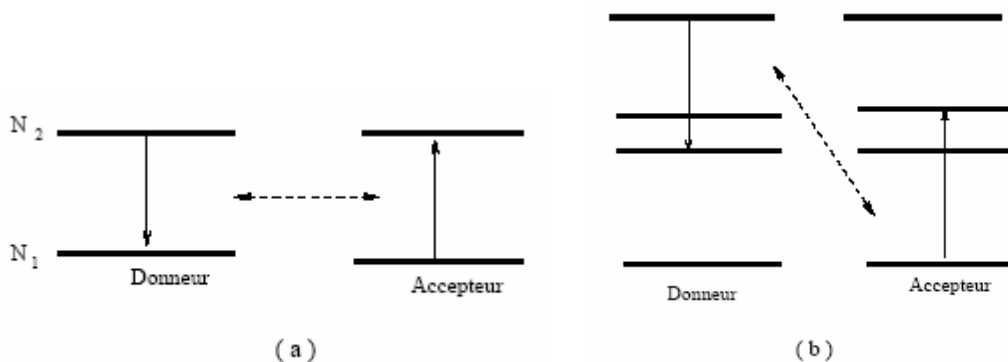


Figure 2.6 : principe général du transfert d'énergie

- **L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE)** qui est un phénomène « d'up-conversion » (conversion des basses fréquences vers les hautes fréquences). Dans ce

cas, deux ions, donneur et accepteur, se trouvant tous les deux dans l'état excité « i », échangent leur énergie. La figure (2.7) présente deux possibilités d'APTE, une résonnante (a) et une non résonnante (b), assistée par des phonons.

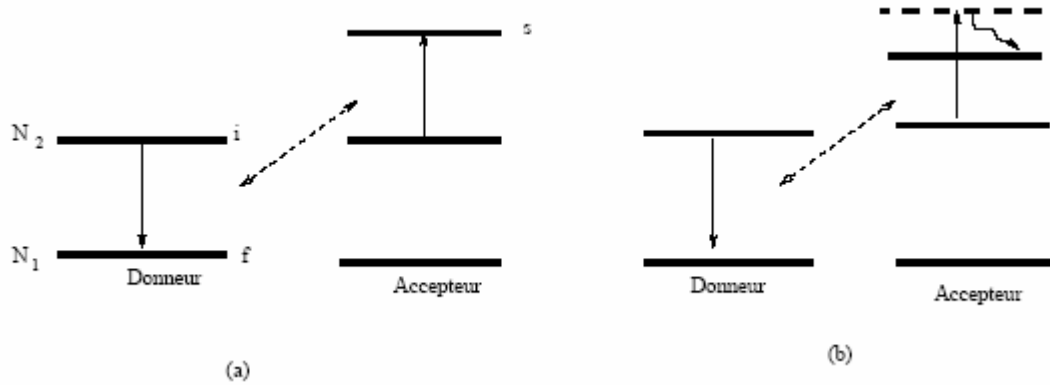


Figure 2.7 : Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE)

Ce phénomène est décrit par le paramètre W_{up} , défini comme suit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -2 \cdot W_{up} \cdot N_2^2 \quad (2.33)$$

Le facteur 2 provenant du fait que deux ions se désexcitent pour chaque transfert.

On voit donc qu'il s'agit d'un processus qui diminue l'inversion de population entre les niveaux "i" et "f", ce qui affecte le rendement de l'amplification optique.

Tous les mécanismes vus précédemment contribuent au peuplement et au dépeuplement d'un niveau énergétique. Par conséquent les probabilités de tous ces processus doivent être additionner pour obtenir la probabilité totale d'émission du niveau considéré et donc sa durée de vie:

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} \quad (2.34)$$

Où τ_{mes} et τ_{rad} sont les durées de vie mesurées et radiatives respectivement.

V. Rendement quantique

En prenant en compte les processus radiatifs et non-radiatifs, l'évolution du niveau excité 2 d'un système à deux niveaux peut s'écrire :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{mes}} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right) N_2 \quad (2.35)$$

L'évolution temporelle de $N_2(t)$ suit donc la loi exponentielle :

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-t / \tau_{mes}) \quad (2.36)$$

Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre d'atomes initialement excités au niveau 2. Ce rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}} \quad (2.37)$$

Pour optimiser les propriétés d'un matériau actif, il est donc important pour une même composition et une même microstructure de **maximiser la durée de vie** du niveau excité, de façon à tendre vers un rendement quantique proche de 1.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les notions de base de la spectroscopie des ions terres rares dans les verres.

Nous avons vu que lors de l'interaction avec un rayonnement électromagnétique, les phénomènes qui peuvent être apparaître sont l'absorption et l'émission spontanée et stimulée d'un photon, respectivement caractérisés par la section efficace d'absorption σ_a , la durée de vie radiative τ_{rad} et la section efficace d'émission σ_e .

D'autres mécanismes de transitions non-radiatifs peuvent également se produire. Il s'agit de la désexcitation multiphonons qui apparaît à la suite des interactions entre les ions terres rares et les phonons, et des transferts d'énergie entre les différents ions dopant, dus aux

interactions électrostatiques. Ces phénomènes réduisent les durées de vie des différents niveaux énergétiques.

Les transferts d'énergie ont pour principal effet la redistribution de la population excitée entre les différents niveaux.

Le rendement quantique est le rapport entre la durée de vie mesurée expérimentalement et la durée de vie radiative. Pour optimiser les propriétés d'une matrice hôte, il faut de maximiser la durée de vie du niveau excité.

« Les matrices hôtes pour les ions terres rares » est le thème de notre prochaine chapitre.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] Marc Le Flohic, Contribution à l'étude et à la réalisation des lasers à fibre dopée aux ions de Terres Rares, Thèses Doctorat, Université de Rennes1, (1991)
- [2] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Lalôê, Mécanique quantique, Hermann, Paris, (1986)
- [3] B. Cagnac, J-C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Dunoud, (1975)
- [4] Yoann Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, Thèses Doctorat, Université du Maine, (2002)
- [5] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003)
- [6] Kevin Jojeph Malone, Neodymium-Doped phosphate Glass Waveguide Laser, Ph.D. thesis, University of Colorado at Boulder, (1994)
- [7] B. R. Judd, Phys. Rev. 127, pp.750, 1962
- [8] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, pp.511, 1962

CHAPITRE 3

LES MATRICES HOTES POUR LES IONS TERRES RARES

I. Introduction

La demande en dispositifs optiques actifs, pour les télécommunications, relance la recherche sur les matériaux dopés terres rares. Dans une fibre, l'amplification se fait sur plusieurs mètres alors que pour un guide, elle doit se faire sur quelques centimètres. Les matériaux amplificateurs composant ces guides doivent donc être fortement dopés afin d'atteindre des gains optiques comparables. Or à forte concentration de terre rare, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non radiatives entre les terres rares. Ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des guides amplificateurs et l'obtention d'un gain significatif n'est pas évidente. Ces problèmes peuvent cependant être surmontés, des guides amplificateurs dopés erbium sont commercialisés aujourd'hui.

Dans ce chapitre, nous rappelons les caractéristiques des matériaux hôtes pour les terres rares, puis on discute la solubilité des ces derniers. L'influence sur les propriétés de la luminescence sera traitée en troisième étape. Deux systèmes d'amplification optique ont été traités afin d'obtenir les différents paramètres caractérisant le gain : le système à trois niveaux présenté par l'erbium et le système à quatre niveaux présenté par le néodyme. Enfin, une synthèse, des verres dopés avec des différents ions de terres rares afin de choisir un meilleur candidat pour les applications actifs, est faite.

I. Matrices hôtes pour les terres rares

Les matériaux hôtes peuvent être groupés en deux grands groupes : les verres et les solides cristallins. L'hôte doit avoir de bonnes propriétés optiques, mécaniques et thermiques pour résister aux conditions de fonctionnement sévères rencontrées. Les matrices dans lesquelles les ions actifs sont placés peuvent significativement altérer les caractéristiques des ions. Les interactions, entre la matrice et l'ion actif, limitent le nombre utile de matériaux, car il faut prendre en compte la taille de l'ion actif, la valence et les propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de l'ion actif devront correspondre à l'ion, du réseau cristallin, substitué [1].

Tous solide, cristallin ou vitreux, peut accepter les ions terres rares mais quelquefois en faible quantité seulement. Pour les cristaux comme pour les verres, le premier critère de choix sera de comparer l'écart entre les niveaux d'énergie de l'ion terre rare considérée et la fréquence

maximum du quanta de vibration de la matrice (phonon). On recherchera le maximum de concentration.

L'avantage des verres, par rapport aux cristaux, est la possibilité de stocker de plus grandes quantités d'énergie [2].

III. Solubilité des terres rares :

On exige une haute amplification dans une courte longueur dans un amplificateur d'optique intégré. D'où un taux de dopage élevé des ions actifs doit être accompli. Cela signifie que les ions ne peuvent pas être incorporé dans la matrice hôte dans une manière arbitraire, mais ils doivent être solubles dans la phase solide et ne doivent pas former des clusters [3].

La structure du verre est responsable, plus ou moins, de la facilité d'incorporation des modificateurs. Elle a aussi une influence sur les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare comme les sections efficaces, la forme de raies d'absorption et d'émission, la durée de vie des niveaux, les interactions ions-ions et les interactions ions-matrice[2].

Avec la température, la matrice de verre subit des vibrations générant des niveaux de vibration. Des valeurs importantes à connaître sont les énergies des phonons dans la matrice considérée [4]:

$$E_{\text{phonon}} = 1300 \text{ cm}^{-1} \text{ dans la Silice + Phosphore}$$

$$E_{\text{phonon}} = 1100 \text{ cm}^{-1} \text{ dans la Silice}$$

$$E_{\text{phonon}} = 900 \text{ cm}^{-1} \text{ dans la Silice + Germanium}$$

$$E_{\text{phonon}} = 500 \text{ cm}^{-1} \text{ dans le verre fluoré}$$

Pour s'insérer dans une matrice hôte, les ions terres rares requièrent de se lier à des nombreux atomes. Ils s'engagent dans des liaisons ioniques, en respectant la neutralité électrique totale. Dans les verres silicates, l'oxygène dans sa forme ionisée O^{2-} fournit deux charges négatives, de sorte que trois atomes d'oxygène sont nécessaires pour se coordonner à deux ions de terres rares trivalents [5].

Les ions de terres rares sont attachés avec des oxygènes non-pontants dans une matrice vitreuse [3]. Comme les atomes d'oxygène, dans la silice pure par exemple, sont pontant, donc ils ne sont pas disponibles pour se coordonner aux ions de terres rares, de sorte que ceux-ci se lient entre eux pour former des agrégats [5]. La figure (3.1) représente une possibilité d'incorporation d'un ion Er^{3+} dans une matrice à base de silice sans des modificateurs du réseau.

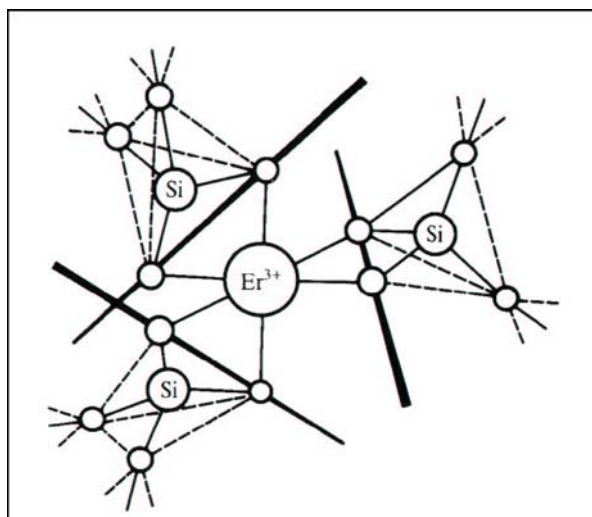


Figure 3.1 : Incorporation d'un ion Er^{3+} dans une matrice à base de silice.
Comme peut être vu, l'ion de la terre rare est liait avec l'oxygène non pontant [3]

Pour augmenter la fraction des oxygènes non-pontants, des modificateurs du réseau peuvent être ajoutés, comme les alcalins ou les alcalinoterreux (voir Chapitre 1). Des liaisons Si-O-Si sont alors rompus. Les oxygènes non-pontants résultants peuvent fournir des charges négatives pour se lier aux ions de terres rares et les isoler les uns des autres. Dans les verres silicates, le nombre de liaisons faibles entre groupes covalents n'est pas suffisant pour permettre de forts dopages (quelques % en poids) en ions de terre rare, donc une forte concentration conduit à la formation d'agrégats. L'addition de P_2O_5 et d' Al_2O_3 à la silice a permis l'incorporation de plusieurs % en poids de terre rare sans formation d'agrégats [2].

Au-dessus de certaines concentrations, les ions des terres rares tendent à former des précipités dans la plupart des matrices solides. Ces agrégats peuvent se présenter soit comme des clusters d'ions de terres rares, soit comme des alliages ou composés formés de ces ions et un élément de la matrice. Le rendement de la luminescence diminue par l'augmentation des interactions ion-ion entre les ions de terres rares, ou par la formation de composés optiquement inactifs. Alors, il existe des limites de dopage [6].

IV. Influences sur les propriétés de la luminescence

La différence entre les amplificateurs à fibres et les amplificateurs d'optique intégrée est le taux de dopage. Les premières acceptent un dopage très faible de terres rares, ce qui nécessite une longueur importante pour avoir un gain élevé. Par contre, en optique intégrée on peut doper un échantillon à petites dimensions avec des concentrations élevées des terres rares, d'où plusieurs effets additionnels, résultent de l'interaction ion-ion, se produisent.

Théoriquement, les durées de vie radiatives des terres rares sont situées entre quelques millisecondes et quelques centaines de microsecondes, mais les durées de vie mesurées ont des valeurs très inférieures. De plus, plusieurs niveaux des ions de terres rares n'émettent aucun photon après l'excitation (voir chapitre 2). Cela peut montrer qu'il y a des transitions non radiatives sensibles à la matrice hôte plus que les transitions radiatives.

IV.1. Auto - extinction de la concentration « Concentration Quenching »

Plusieurs effets réduisent l'efficacité de la luminescence sont connus sous le nom de « Auto-extinction de la concentration » (concentration quenching)[5]. ils se produisent avec la concentration élevée des ions actifs. Ces effets diminuent principalement la durée de vie de l'état excité à cause de l'interaction ion-ion. Le type d'interaction dépend fortement du type de la matrice hôte.

La durée de vie de fluorescence peut exprimer en fonction de la concentration à l'aide de l'équation suivante [3],[5],[7] :

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^p} \quad (3.1)$$

Où, τ_0 est la durée de vie de fluorescence à concentration nulle, ρ est la concentration actuelle de dopant, Q est la concentration d'extinction (quenching concentration). On a intérêt à ce que cette concentration soit la plus élevée possible, et p est un exposant phénoménologique, égale à 2 dans le cas de néodyme [7],[8].

IV.2. Interactions avec les phonons

Par conséquence, l'énergie transférée non seulement aux ions voisins, mais aussi une partie aux phonons, ce qui mène à la perte énergétique. Comme on a déjà montré dans le chapitre 2, la désexcitation non-radiative par phonons est un processus multiphonons. Ce type de processus apparaît quand un nombre réduit de phonons est requis pour passer l'écart énergétique entre le niveau fondamental et le niveau excité de l'ion de terre rare.

Pour des énergies des phonons comprises entre 0.1 et 0.25 de l'énergie de la transition, la durée de vie de la luminescence dépendra de la température. Pour des énergies des phonons plus faibles, la relaxation multiphonons deviendra négligeable [6].

IV.3. Interactions ion-ion

Lorsque la concentration en ions terres rares augmente, soit pour la même type d'ion soit pour deux types d'ions ou plus, des interactions ion-ion se produisent. Les durées de vie caractéristiques des niveaux en interaction sont généralement réduites par rapport à celle de l'ion isolé.

IV.4. Effet de OH

Un autre processus qui réduit la population de l'état excité, et par la suite qui conduit à une extinction de la luminescence, résulte de la présence des groupes OH⁻ dans la matière. La présence des groupes OH⁻ est connue par son influence pour l'émission infrarouge. Leurs modes vibrationnels se situent dans une large bande d'énergie environs de 3300 cm⁻¹ [5]. L'émission de l'erbium se fait à 1.55 μm (~ 6450 cm⁻¹), deux groupement OH⁻ suffisent à absorber cette émission. Dans le cas du néodyme, et pour l'émission à 1.06 μm (~9430 cm⁻¹), trois groupements OH⁻ sont nécessaires. Pour l'émission de l'ytterbium à 1.03 μm (~10000 cm⁻¹), aussi seulement trois groupements OH⁻ sont nécessaires pour la désexcitation non-radiative. Donc le néodyme et l'ytterbium sont sensibles aux groupements OH⁻, mais dans un moindres mesure que l'erbium. Il faut donc réduire la teneur en OH⁻ à des valeurs les plus faibles possibles.

L'effet des groupements OH⁻ a été étudiés dans les verres tetraphosphates [3] et dans les verres metaphosphate [9], et mise en évidence l'efficacité de ces groupements sur l'émission infrarouge.

Surtout pour hautes concentrations d'ions actifs, où les processus du transfert d'énergie ont lieu, les effets parasites des groupes de l'hydroxyle deviennent pertinents.

V. Gain et mécanismes de pompage

V.1. Généralités

On décrit dans ce paragraphe une introduction à l'amplification optique et le laser.

V.1.1. L'amplification optique

L'amplificateur optique permet d'amplifier un signal en utilisant le principe de l'émission stimulée. Les deux éléments de base d'un tel dispositif sont :

- **Le guide optique**, dopé par un ion de terre-rare.
- **La pompe** (laser) qui, par l'intermédiaire d'un coupleur et d'une fibre optique, est injectée dans le guide et crée une inversion de la population électronique des ions de terre-rare.

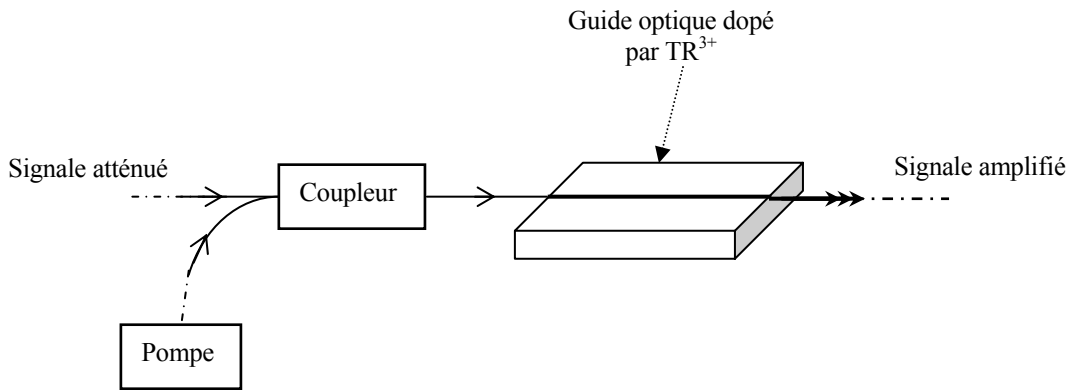


Figure 3.2 : Schéma de principe d'un amplificateur optique

On veut dire par l'amplification optique : l'amplification d'un signal optique. A la sortie d'un amplificateur optique, le nombre de photons récupéré est plus grand que celui introduit à l'entrée. Pour obtenir cela il est nécessaire d'avoir une structure de niveaux d'énergie permettant une inversion de population.

La connaissance de la position des niveaux Stark de la terre rare dans une matrices hôte est nécessaire, puisque l'effet laser est obtenu avec un système dans lequel le niveau laser terminal est l'un des sous niveaux Stark du multiplet fondamental. Cette étude va aussi nous permettre de déterminer certains paramètres laser comme nous le verrons ensuite.

Un grand nombre de phénomènes dépendent directement de la température gênant l'attribution des niveaux. Afin de réduire au maximum la contribution de ces effets sur les spectres, l'étude spectroscopique sera réalisée à basse température pour chaque matrice.

V.1.2. Le Laser

Un **LASER** (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) est un amplificateur de lumière qui fait appel au principe de l'émission stimulée décrit au chapitre 1. Le premier dispositif de ce type a été réalisé en 1960 par l'Américain Theodore H. Maiman. Un laser solide est constitué de trois éléments essentiels :

- **Un milieu amplificateur.**
- **Une source lumineuse :** permet le pompage optique du milieu actif amplificateur. Elle crée l'inversion de population entre le niveau émetteur et le niveau terminal de la transition mise en jeu.
- **Une cavité optique résonnante** constituée de deux miroirs parallèles : l'un réfléchissant, l'autre semi-réfléchissant afin que le rayonnement laser puisse sortir de la cavité.

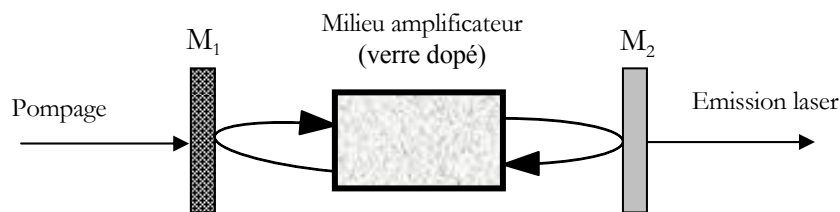


Figure 3.3 : Schéma de principe d'un diapositif laser

Pour obtenir un effet laser il faut réaliser l'inversion de population dans le milieu à gain. Les systèmes laser sont souvent décrits de manière idéale par des modèles à 3 ou à 4 niveaux.

L'efficacité d'un tel laser est liée au rapport des coefficients d'absorption à la longueur d'onde de pompe α_p et d'émission laser α_l par la relation [10]:

$$\eta_L = \frac{\alpha_p}{\alpha_l} = \frac{\sigma_p}{\sigma_l} \approx 1 \quad (3.2)$$

Où σ_p et σ_l sont les sections efficaces correspondantes. Ce rapport est fixé pour une matrice donnée. Il est possible d'augmenter ce rapport en codopant la matrice avec un autre ion des terres rares ayant une transition résonnante avec celle de l'ion initial, favorisant le transfert énergétique de cet ion vers l'ion initial.

V.2. Le gain

Considérons un atome à deux niveaux, avec N_1 et N_2 les populations respectives des niveaux 1 et 2, en présence d'une onde électromagnétique se propageant dans la direction Oz et dont la distribution spectrale est centrée sur la transition de 2 vers 1. L'évolution de l'intensité lumineuse I en fonction de la propagation selon Oz est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dI_\nu}{dz} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I \quad (3.3)$$

On utilise ici une approximation qui considère que la densité d'inversion de population $(\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ est constante dans le milieu amplificateur. Dans ce cas, on ne tient pas compte des équations de propagation de la pompe, du signal amplifié, et de l'émission spontanée amplifiée (ASE). L'intégration de l'équation (3.3) donne :

$$I_\nu(z) = I_\nu(0) \exp[(\gamma(\nu) - \alpha)z] \quad (3.4)$$

Avec $\gamma(\nu) = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ est le coefficient de gain.

Si $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_0$, on trouve l'expression simple suivante:

$$\gamma(\nu) = \sigma_0 \Delta N \quad (3.5)$$

Avec $\Delta N = N_2 - N_1$

Le gain est le rapport entre l'intensité à la sortie du milieu à celle à l'entrée :

$$G = \frac{I_\nu(L)}{I_\nu(0)} \quad (3.6)$$

Où L est la longueur de l'échantillon traversée par la lumière.

Comme la lumière incidente n'est pas répartie uniformément dans le milieu amplificateur, mais elle est confinée d'une certaine manière, et comme la répartition en ions

actifs ne soit pas uniforme, on introduit un facteur de confinement Γ [5]. Et on exprime le gain par l'équation suivante :

$$G = \exp[(\Gamma\gamma(\nu) - \alpha)L] \quad (3.7)$$

Donc, ***pour augmenter le gain, il faut augmenter le coefficient de gain γ , et diminuer les pertes α .*** Une autre remarque est ***qu'un même gain sera obtenu par une concentration élevée ou une grande longueur d'amplification.***

Le gain en décibels est donné par la relation :

$$G_{dB} = 10 \log(G) \quad (3.8)$$

Avec l'approximation que nous avons utilisées, le gain est :

$$G_{dB} = 4.34[(\Gamma\gamma(\nu) - \alpha)L] \quad (3.9)$$

V.3. Mécanisme de pompage

Le fonctionnement de l'amplification peut être décrit par un système d'évolution des populations à 3 et 4 niveaux. Le principe d'amplification est le suivant : après avoir provoqué par pompage optique une inversion de population entre deux niveaux d'énergie appropriés, des photons incidents, correspondant au signal à amplifier, sont envoyés dans le milieu actif pour déclencher l'émission de nombreux photons de même longueur d'onde. L'inversion de population étant difficile à réaliser, la puissance à injecter dans le matériau doit être très élevée[11].

V.3.1. système à trois niveaux

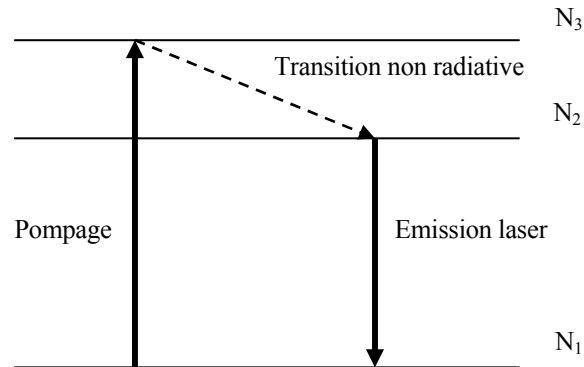


Figure 3.4 : Système à 3 niveaux d'énergie

Les atomes se trouvent dans le niveau fondamental (N_1) à l'équilibre thermodynamique. Une radiation de longueur d'onde appropriée les excite dans le niveau élevé (N_3). Par transition non radiative, ils peuvent passer vers un niveau d'énergie inférieure (N_2). Lorsque l'atome redescend à l'état fondamental, un photon est émis.

Donc, pour obtenir une bonne inversion de population, **il faut que les transitions non radiatives doit être efficaces pour permettre la désexcitation du niveau (N_3) vers le niveau (N_2) et que la durée de vie du niveau (N_2) doit être assez longue pour favoriser le peuplement de ce niveau.**

V.3.2. système à quatre niveaux

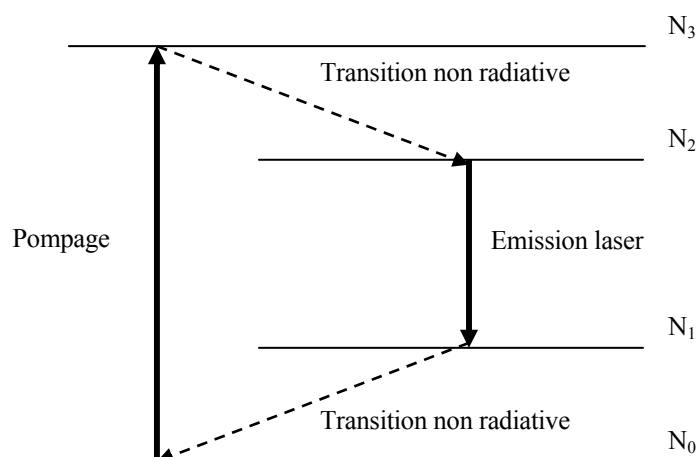


Figure 3.5 : Système à 4 niveaux d'énergie

Le principe de ce système est le même que le précédent, sauf que ici l'émission laser est suivi d'une autre transition non radiative de (N_1) vers (N_0).

L'émission laser de (N_2) vers (N_1) permet, en dépeuplant le niveau N_2 , d'inverser la population sur le niveau N_1 qui se vide par transition non radiative au profit du niveau fondamental N_0 , faisant de ce laser, un laser parfait en raison de niveaux N_2 et N_1 continuellement vides[11].

Dans ce système, le niveau (N_1) étant virtuellement vide, le coefficient de gain (équation 3.5) s'écrit $\sigma_{21}N_2$; c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'absorption du signal à partir du niveau (N_1), donc une puissance de pompe infiniment faible suffit de créer l'inversion de population [5]. Cette puissance de pompe est généralement moins élevée dans cette configuration que celui du système à 3 niveaux [11].

On voit que pour augmenter le gain, il faut augmenter la section efficace d'émission stimulée σ_{21} ou la population N_2 . Celle-ci s'augmente en augmentation de la puissance de pompe, ou bien **augmenter la durée de vie du niveau métastable (N_2).**

V.4. Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie est le transfert d'excitation d'un ion à un autre. On a déjà cité dans le deuxième chapitre deux types de transfert d'énergie : le transfert direct, et l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) ou l'upconversion, on a vu aussi que ce phénomène affecte le rendement de l'amplification optique. Généralement, les processus de transfert d'énergie sont complexes, surtout dans le cas où les niveaux métastables sont relativement nombreux, comme le cas dans les verres fluorés, et lorsqu'il existe des coïncidences entre différences d'énergie de divers niveaux.

- Absorption par états excités

Les deux systèmes que nous avons traités en haut sont idéals. En réalité, les niveaux responsables de l'absorption et l'émission sont subdivisés en sous-niveaux Stark, d'où des processus plus compliqués peuvent avoir lieu. Parmi ces processus, on trouve l'absorption par états excités(AEE) [2] (*en Anglais, Excited State Absorption, ESA*), qui est un type de phénomène de transfert d'énergie, et dans laquelle l'absorption se produit à partir d'un niveau excité, et non plus du niveau fondamental (*Figure 3.6*).

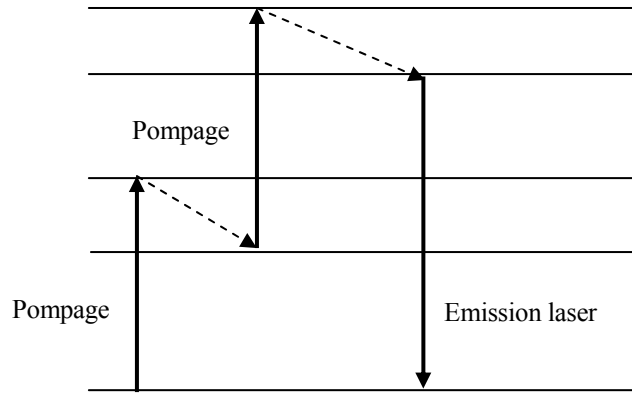


Figure 3.6. : Absorption par état excité. Les flèches pointillées représentent les transitions non radiatives.

On peut distinguer deux types d'ESA, ESA du signal si l'absorption se fait sur les photons du signal, et ESA de la pompe si l'absorption se fait sur les photons de la pompe. L'ESA du signal peut réduire l'intensité d'émission, alors que l'ESA de la pompe peut réduire l'efficacité de pompage [5].

Les transferts d'énergie sont des phénomènes importants dans le cas de système amplificateur. En effet, ils peuvent accroître ou bien éteindre la fluorescence responsable de l'amplification [12].

L'efficacité de certaines transitions, notamment celle où le niveau inférieur a une durée de vie supérieure à celle du niveau supérieur, peut augmenter par l'absorption par états excités. Ces transitions sont appelées « *Self-Terminating* » [2].

Par exemple, les transitions « *Self-Terminating* » dans ZBLAN (Fluororozeconates) dopé Er^{3+} sont [2]:

- à $0.85 \mu\text{m}$: ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, la durée de vie du premier niveau est $400 \mu\text{s}$ et pour le second est 10ms .
- A $2.7 \mu\text{m}$: ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, pour le premier, la durée de vie est 6ms , et 10ms pour le deuxième.

Un autre exemple pour ZBLAN dopé Tm^{3+} , à la transition ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, le niveau 3H_4 à une durée de vie environs 8.9ms , tandis que le niveau 1D_2 à une durée de vie de l'ordre $56 \mu\text{s}$ [13]

L'absorption par états excités permet d'obtenir des lasers à conversion vers le bleu ou le vert « *upconversion* »[14]

Le tableau (3.1), illustre quelques transitions radiatives des ions terres rares dans des verres d'oxydes, fluorés et chalcogénures.

L'ion	$\lambda_{em}(nm)$	Transition	Verres			Type De système	Ref.
			oxydes	fluorés	chalcogenures		
Tm ³⁺	~455	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	-	√	-	UC, ST	[2],[12], [14],[13] [15], [11]
	~482	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	√	√	-	UC, ST	
	803-825	$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	Non	√	-	3N	
	1460-1510	$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	Non	√	√	ST	
	~1510	$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	-	√	-	UC, 4N	
	1700-2015	$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	√	√	√	3N	
	2250-2400	$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	-	√	√	4N	
Pr ³⁺	~490	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	-	√	-	UC, 3N	[2], [15],[16] , [17], [18], [19], [20]
	~520	$^3P_1 \rightarrow ^3H_5$	-	√	-	UC, 4N	
	601-618	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	-	√	-	UC, 4N	
	631-641	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	-	√	-	UC, 4N	
	707-725	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	-	√	-	UC, 4N	
	880-886	$^3P_1 \rightarrow ^1G_4$	-	√	-	4N	
	902-916	$^3P_1 \rightarrow ^1G_4$	-	√	-	4N	
	1060-1110	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	√	-	-	4N	
	1260-1350	$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	Non	√	√	4N	
Ho ³⁺	~550	$^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$	Non	√	-	UC, 3N	[2],[15], [21], [22], [23]
	~1380	$^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_5$	-	√	-	4N	
	2040-2080	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	√	√	-	3N	
	~2900	$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$	Non	√	√	ST	
Er ³⁺	~550	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Non	√	-	UC, 3N	[15],[24]
	~850	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	Non	√	-	ST, 4N	
	980-1000	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Non	√	√	3N	
	1500-1600	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	√	√	√	3N	
	~1660	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	Non	√	-	4N	
	~1720	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	Non	√	-	4N	
	~2700	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	Non	√	√	ST	

Nd ³⁺	900-950	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	√	-	√	3N	[2],[15]
	1000-1150	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	√	√	√	4N	
	1320-1400	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	√	√	√	4N	

Tableau 3.1 : Quelques transitions radiatives des ions : Tm³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ et Nd³⁺.

(UC= upconversion, ST=self-termining, 3N= 3niveaux, 4N=4 niveaux)

La première remarque est que les verres fluorés peuvent avoir un grand nombre de transition pour les différents ions, par rapport aux verres d'oxydes. Donc la structure de verre affect d'une manière importante les propriétés spectroscopiques des ions terres rares.

On peut déduire que les verres fluorés admettront des transitions radiatives plus loin dans l'infrarouge que les verres de silice, qu'ils auront plus de niveaux métastables et qu'ils donneront donc lieu plus aisément à des absorptions multiphotoniques. Cette dernière propriété a des conséquence positives pour l'upconversion (comme il est montré dans le tableau 3.1, l'upconversion est aisée dans les verres fluorés et difficile dans les verres d'oxydes), mais aussi des aspects négatifs en réduisant par exemple le choix de la longueur d'onde de pompe pour une transition donnée.

Nous pouvons aussi remarquer que pour le même ion, des transitions peuvent intervenir dans des matrices et non dans des autres. On peu justifier ça par les processus non-radiatives qui trouvent lieu lorsque l'écart énergétique entre les niveaux mise en jeu est faibles devant l'énergie des phonons de la matrice hôte. Par exemple, l'ion Pr³⁺ avec la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ autour de 1300 nm. Cette transition trouve un problème majeur dans les verres de Silice : les transitions non radiatives causés par la faible différence d'énergie entre les niveaux 1G_4 et 3F_4 (environs de 2790 cm⁻¹) [12] ce que mène à une extinction complète du niveau 1G_4 dans le verre de silice. Donc il n'y a pas d'émission 1300 nm dans ce verre qui possède une grande valeur d'énergie des phonons (environs 1100 cm⁻¹).

VI. Différentes matrices vitreuses dopées terres rares

Les verres dopés terres-rares constituent une alternative aux monocristaux pour l'émission laser dans l'état solide. Ces derniers présentent en effet un coût de fabrication généralement élevé et des tailles limitées. Les matériaux vitreux utilisés pour l'amplification des pulses lasers ont la particularité d'avoir un facteur de gain constant pour différentes longueurs d'onde, du fait de leur largeur inhomogène de bande d'émission (figure 3.7). Ainsi, les candidats potentiels pour l'émission laser dans le moyen infrarouge peuvent être les verres de phosphates, de germanium, de silice et de fluorures.

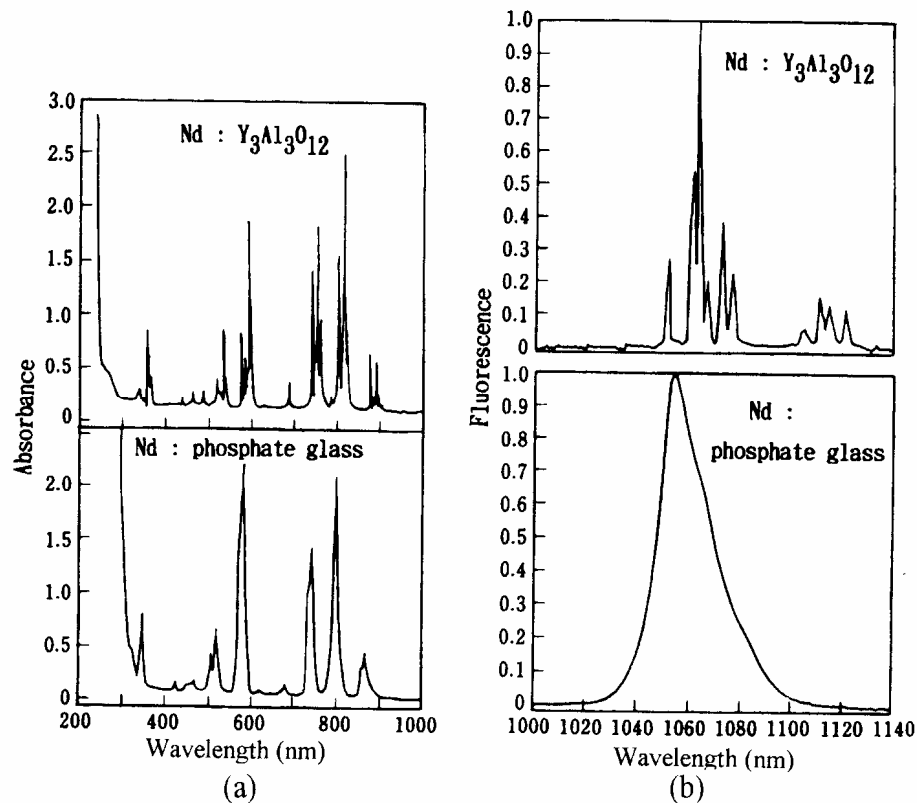


Figure 3. 7: Spectres d'absorption et d'émission de l'ion néodyme dans le cristal YAG et le verre de phosphate [25].

Les travaux publiés sur le sujet des lasers et amplificateurs optiques sont très nombreux. Cependant, le travail présent ne peut pas citer tous les auteurs ayant contribué aux travaux sur le sujet en question.

VII. Comparaison

Pour voir l'influence des matrices vitreuses sur les ions terres rares, on a fait une comparaison entre les paramètres spectroscopiques de quelques ions terres rares dans verres différents.

➤ L'émission à 1.06 μm (Le néodyme)

Le diagramme d'énergie partiel de l'ion néodyme est indiqué à la figure (3.8). Trois bandes d'émission sont visibles après le pompage à 0.8 μm :

- 0.9 μm correspondant à la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$
- 1.06 μm correspondant à la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$
- 1.3 μm correspondant à la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$

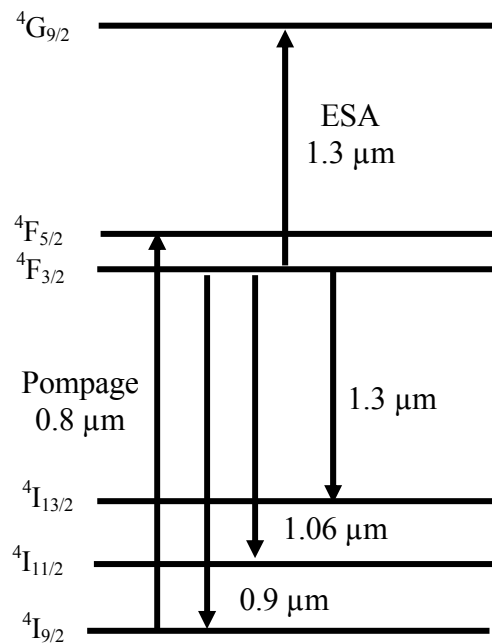


Figure 3.8: Diagramme d'énergie partiel de l'ion Nd^{3+}

N°	Verre	ion	Concentration	λ_{em} (nm)	τ_f (μ s)	σ_{em} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	Ref
1	Silicate	Nd ³⁺	0.927x10 ²⁰ ions/cm ³	1060	359	-	[26]
2	Phosphate	Nd ³⁺	0.971x10 ²⁰ ions/cm ³	1060	353	-	[26]
3	Borate	Nd ³⁺	0.86 x10 ²⁰ ions/cm ³	1060	394	-	[26]
4	Fluorophosphate	Nd ³⁺	1.88 x10 ²⁰ ions/cm ³	1060	465	-	[26]
5	MBBA/NdI	Nd ³⁺	2.5 x10 ²⁰ ions/cm ³	1056	168	3.68	[27]
6	MBBA/NdII	Nd ³⁺	6.26 x10 ²⁰ ions/cm ³	1057	141	6.68	[27]
7	KGSS 0180	Nd ³⁺	3.00x10 ²⁰ ions/cm ³	1053	310	3.1	[28]
8	NIST-1A	Nd ³⁺	2.0x10 ²⁰ ions/cm ³	1060	340	3.67	[29]

Tableau 3.2 : Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Nd³⁺ (BPB=Bi₂O₃-PbO-Ga₂O₃, MBBA/NdI, MBBA/NdII=fluorophosphates basé sur (Mg,Ba)F₂, KGSS 0180=phosphate, NIST-1A=Phosphate)

On peut cité quelques remarques :

- Large gamme de la section efficace : de 3.1 à 6.68 ($\times 10^{-20}$ cm²).
- Durée de vie de l'ordre de centaines de μ s, avec des petites variations d'une matrice à autre.
- Concentrations élevées pour les verres phosphates
- Sections efficaces élevées pour les verres phosphates et fluorophosphates.
- **L'émission à 1.3 μ m**

Pour le néodyme, l'obtention de l'émission à 1.3 μ m est conditionnée par la limitation de l'émission stimulée à 1.06 μ m, et l'obtention des gain élevées est incertains dans ces conditions. Le diagramme d'énergie du néodyme permet de comprendre les principaux phénomènes limitant le gain (figure 3.8).

Après avoir pomper le néodyme à 810 nm, la longueur d'onde du signal à amplifier est de 1.3 μ m. Les autres fluorescences comprises dans cet intervalle spectral vont être émises à savoir 0.9 μ m et 1.06 μ m. une partie de ces signaux sera guidée et amplifiée. On appelle ce phénomène : l'émission spontanées amplifiées (A.S.E.) [30]. Dans la plupart des verres, le néodyme présente un niveau d'énergie supérieur au niveau métastable favorisant l'absorption à 1.3 μ m. Ce qui mène au phénomène d'absorption par état excité (E.S.A.).

Selon la matrice vitreuse utilisée, le pic de fluorescence du néodyme autour de 1.3 μ m peut être décalé vers les grandes longueurs d'ondes et ne couvre pas parfaitement le fenêtre des télécommunications.

Les performances limitées de l'amplification par le néodyme ont conduit à porter les efforts sur le praséodyme.

➤ **L'émission à 1.5 μm - L'ion Er^{3+}**

La figure (3.9) donne le diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium.

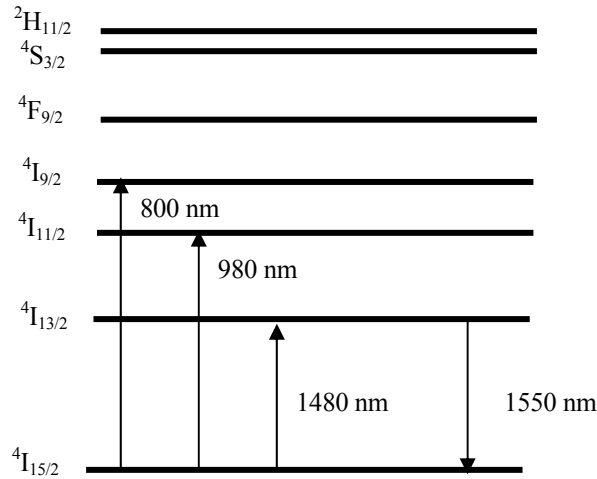


Figure 3.9 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Er^{3+}

L'ion Er^{3+} , avec la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ à environ 1,55 μm (Figure 3.), a largement démontré ses performances pour l'amplification dans la bande C "conventionnelle" (1530-1560 nm) des télécommunications. L'écart énergétique entre les deux niveaux est suffisamment important (6600 cm^{-1}) pour que les transitions non radiatives soient négligeables, ce qui se traduit par un rendement quantique proche de 1 dans la plupart des matrices hôtes. Cette particularité fait de l'ion Er^{3+} le meilleur candidat pour l'amplification à cette longueur d'onde.

De nombreuses études ont été réalisées sur les spécificités spectroscopiques de l'ion Er^{3+} dans les verres. Des propriétés spectroscopiques des verres dopés Er^{3+} sont illustrés dans le tableau (3. 3) :

N°	Verre	Ion	Concentration	λ_{em} (nm)	τ_f (ms)	σ_{em} ($\times 10^{-20} \text{cm}^{-1}$)	Ref
1	Flyorophosphate	<i>Er</i>	0.5 % mole (ErF_3)	1532.3	11.0	0.18	[31]
2	Soda-lime	<i>Er</i>	0.3 % mole (Er_2O_3)	1536.0	10.5	0.32	[8]
3	Zinc tellurite	<i>Er</i>	1.0 % mole (Er_2O_3)	1535	2.713	0.69	[32]
4	ZBLA	<i>Er</i>	3% mol(Er_2O_3)	1530	13.4	0.55	[5]
5	B-Ge-Na silicate	<i>Er/Yb</i>	0.52% mol(Er_2O_3) 1.26% mol(Yb_2O_3)	~1505	14.10	0.564	[33]
6	Barium phosphate	<i>Er</i>	1% mole($\text{Er}(\text{Po}_3)_3$)	~1525	7.22	0.604	[12]
7	Cadmium phosphate	<i>Er</i>	1% mole($\text{Er}(\text{Po}_3)_3$)	~1520	8.46	0.617	[12]
8	Metaphosphate	<i>Er</i>	0.01% mole($\text{Er}(\text{Po}_3)_3$)	~1530	8.492	-	[2]

Tableau 3.3 : Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Er^{3+}

Une petite comparaison donne les remarques suivantes :

- Variation de sections efficaces un peut sensible à la variation de la matrice
- Durée de vie de l'ordre de quelques ms, comparable de celle du Nd^{3+} , avec une large gamme de variation : de 2.713 à 14.10 ms.
- Concentrations fortes pour ZBLA (verre fluoré), chalcogénure et phosphate.
- Codopage avec Yb^{3+} permet d'améliorer les caractéristiques spectroscopiques.
- **L'émission à 1.03 μm**

L'ion Yb^{3+} donne l'émission laser autour de la longueur d'onde 1030 nm proche de l'émission du Nd^{3+} à 1060 nm. Les recherche concernant l'ion Yb^{3+} ont pour objectif le remplacement de l'ion Nd^{3+} pour certaines applications où l'ion Yb^{3+} serait plus performant[34].

Par rapport à Nd^{3+} , l'ion Yb^{3+} présent des avantages :

- Une durée de vie de l'état excité 4 fois supérieur de celle du Nd^{3+} (voir les tableaux 3.2 et 3.4), ce qui permet le stockage de l'énergie.
- Seulement deux niveaux d'énergie (voir chapitre 2) et donc pas d'absorption par état excité réduisant la section efficaces d'émission stimulée effective.

L'inconvénient est que le laser Yb^{3+} est à quasi- 3 niveaux [35], ce qui augmente le seuil laser par la réabsorption de l'émission. Le choix de la matrice est important de ce cas, puisque c'est le champ cristallin qui détermine l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le niveau terminal da la transition laser. L'éclatement du multiplet fondamental sous l'effet de la matrice doit être maximal [26].

Comme le domaine d'absorption de l'Ytterbium est localisé entre 900 et 980 nm, les diodes lasers InGaAs émettant autour de 950 nm sont utilisées comme des sources de pompage. Dans le tableau (3.4), on a synthétisé quelques propriétés spectroscopiques des différents verres :

N°	Verre	Ion	Concentration	λ_{em} (nm)	τ_f (ms)	σ_{em} ($\times 10^{-20} \text{cm}^{-1}$)	Ref
1	Fluoroborate	Yb^{3+}	$1.153 \times 10^{20} \text{ ion/cm}^3$	1022	0.81	1.07	[36]
2	FP	Yb^{3+}	-	1020	1.20	0.5	[28]
3	PSB-1	Yb^{3+}	1 % mole Yb_2O_3	1022	0.691	0.66	[37]
4	SiO_2	Yb^{3+}	-	1032	0.800	0.55	[29]
5	ZBLAN	Yb^{3+}	-	1001	1.810	0.46	[29]
6	BNB-0	Yb^{3+}	1 % mole Yb_2O_3	1018	1.360	0.89	[29]
7	QX	Yb^{3+}	-	1018	2.00	0.70	[28]
8	PNK	Yb^{3+}	-	1016	2.00	1.08	[28]

Tableau 3.4: Propriétés spectroscopiques pour des verres : fluoroborate, FPfluorophosphate, PSB-1 ($40\text{P}_2\text{O}_5-19\text{SiO}_2-40\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Yb}_2\text{O}_3$), SiO_2 , ZBLAN, Phosphate (BNB-0, QX, PNK).

On voit que :

- La durée de vie et de l'ordre de ms.
- La section efficace d'émission variée entre 0.46 (ZBLAN) et 1.08(phosphate).
- Les verres ZBLAN et phosphate possède des longues durées de vie (1.810 et 1.36 ms) et des sections efficaces adéquates.

VIII. choix du matériau et dopant terre rare

L'étude qui vient d'être menée concernant les paramètres spectroscopiques n'est exhaustive tant sur le nombre de paramètres considérés que sur les références citées.

Elle permet cependant de tirer des premières indications sur les propriétés de fluorescences des verres et de les classer en fonction de leurs performances.

- *Sur le plan spectroscopique:*
 - Les verres fluorés caractérisés par énergie de phonons faible, ce qui permet d'avoir une durée de vie élevée, en plus des sections efficaces d'émission importantes.
 - Les caractéristiques des verres fluorophosphates sont bonnes et proches des celles des verres fluorés excepté l'énergie de phonons.
 - Les verres phosphates caractérisés par :
 - Ils supportent des concentrations de dopants élevées.
 - Leurs sections efficaces d'émission sont élevées.
 - La durée de vie dans ces verres est relativement longue.

- Les silicates présentent des caractéristiques assez proches de celles des verres phosphates, mais cependant moins bonnes.

Les verres doivent présenter une bonne aptitude à certaines procédures de fabrication [38] pour permettre de réaliser des guides pour les applications amplificateurs optiques et lasers. De ce point de vue, les verres fluorés sont fragiles chimiquement et mécaniquement. De plus, la température de transition vitreuse T_g , très basse, impose de travailler à faibles températures. Les verres silicates et phosphates ont des propriétés spectroscopiques plus intéressantes et ont une bonne aptitude des procédures de fabrication.

Verres	Caractéristiques spectroscopiques	Procédures de fabrication
Silice	--	---
Silicates	-	+++
Phosphates	+	+++
Fluorophosphate	++	??
Fluoré	+++	-

+ : bon

- : mauvais

Tableau 3.5 : Récapitulatif des caractéristiques spectroscopiques des verres et de leurs capacités à subir des procédures de fabrication.

En général, les caractéristiques optimales du couple (*matériau hôte - atomes actifs*) peuvent être résumées de la façon suivante:

- **Matériau hôte**

- Faible présence de centres de diffusion.
- Absorption parasite minimale aux longueurs d'onde de pompe et d'émission.
- Energie de phonon réduite.
- Faible concentration d'impuretés.
- Faible indice de réfraction.
- Aptitude à l'échange d'ions (si on a intérêt à utiliser cette technique).

- Atomes actifs

- Forte section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe.
- Transfert efficace de l'énergie d'excitation du niveau de pompe au niveau métastable.
- Durée de vie de l'état métastable appropriée.
- Emission radiative efficace avec une efficacité quantique maximale.
- Concentration d'ions actifs appropriée pour avoir une interaction ion-ion raisonnable.

Une fois choisi ce couple et pour une composition donnée, les mesures de l'intensité de photoluminescence et de la durée de vie du niveau métastable permettent d'optimiser les conditions d'élaboration du matériau.

Dans le chapitre suivant, nous déduirons un moyen d'obtenir les différents paramètres spectroscopiques tels que les sections efficaces d'absorption et d'émission et la durée de vie radiative. Ce moyen est un programme de calcul basé sur la théorie de Judd-Ofelt.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] Yann Louyer, Développement de sources lasers à l'état solide pour la réalisation d'un horloge optique basée sur l'atome d'argent, Thèses Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, (2003).
- [2] Marc Le Flohic, Contribution à l'étude et à la réalisation des lasers à fibre dopée aux ions de terres rares, Thèse Doctorat, université de Rennes 1, (1991).
- [3] Tomas Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [4] Sylvain Bordais, Etude des amplificateurs et lasers 1 μm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium, Thèse Doctorat, Université de Rennes I, (2002)
- [5] Xavier Orignac, fabrication et caractérisation de guides d'ondes sol-gel dopés terres-rares pour réalisation d'amplificateurs optiques intégrés, Rapport de thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1997).
- [6] Viorel BALAN, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, thèse doctorat, Université Sciences et Techniques du Languedoc –Montpellier II, (2003)
- [7] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 263&264 (2000) 318-341.
- [8] É. Pecoraro, L. Antonio, J. A. Sampaio, S. Gama, et M. L. Baesso, Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd^{3+} , *Quimica Nova*, 23(2) (2000).
- [9] A. Speghini, et al., Spectroscopic properties of Er^{3+} , Yb^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped metaphosphate glasses, *Spectrochimica Acta Part A* 57 (2001) 2001–2008.
- [10] Eric Tanguy, Développement d'un laser verre codopé erbium et ytterbium compact à sécurité oculaire pour des applications de télémétrie, Thèse Doctorat, Université Paris XI Orsay, (1996).
- [11] Laëticia Petit, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse Doctorat, université bordeaux 1, (2002).
- [12] Hervé Haquin, verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er^{3+} ou Tm^{3+} - Applications à l'amplification optique -, thèse doctorat, université de Rennes 1, (2003).
- [13] François Brunet, Pierre Laperale, Réal Vallée, Sophie LaRoche, et Lionel Pujol, Modeling of Tm-doped ZBLAN blue upconversion fiber lasers operating at 455 nm, *SPIE proc.*, pp. 125-135 (1999).

- [14] Volker Gäbler, upconversionlaserfaser im blauen spektralbereich, Dipl. -Phys., Optisches Institut, Berlin, (2001).
- [15] J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, L. B. Shaw, L. E. Busse, P. Thielen, V. Nguyen, P. Pureza, S. Bayya, F. Kung, Applications Of Chalcogenide Glass Optical Fibers at NRL, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 3, No. 3, September 2001, p. 627 - 640
- [16] B. Boulard, S. Guy, I. Vasiliev, Y. Justin, C. Duverger, et M. Ferrari, Structural properties and luminescence of rare-earth ions in transition-metal fluoride glasses, Philosophical Magazine, Vol. 84, Nos. 13-16, 1645- 1650, (2004).
- [17] Raffaella Rolli, et al., Yellow-to-blue frequency upconversion in Pr^{3+} -doped aluminium fluoride glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 280 (2001) 269-276.
- [18] L. B. Shaw, et al., Spectroscopy of the IR transitions in Pr^{3+} doped heavy metal selenide glasses, Optics Express, Vol. 1, No. 4, pp. 87-96, (1997).
- [19] Se Ho Park, Jong Heo, et Hyoun Soo Kim, compositional dependence of the 1.3 μm emission and energy transfer mechanism in Ge-Ga-S glasses doped with Pr^{3+} , Journal of Non-Crystalline Solids 259 (1999) 31-38.
- [20] Anders Bjarklev, Optical Fiber Amplifiers : Desing and System Applications, Artech House, Boston, London.
- [21] M.C Brierly, P. W. France, C. A. Millar, lasing at 2.08 μm and 1.38 μm in a Holmium Doped Fluorozirconate fiber laser, Electron. Lett., Vol.24, pp.539-540 (1988).
- [22] D. C. Hanna, R. M. Percival, R. G. Smart, J. E. Townsend, et A. C. Tropper, Continuous-wave Osciallition of Holmium doped Silica Fiber Laser, Electron. Lett., Vol.25, N°9, pp.593-594 (1989).
- [23] L. Wetenkamp, Efficient CW Operation of a 2.9 μm Ho^{3+} Doped Fluorozirconate Fiber Laser Pumped at 640 nm, Electron. Lett., Vol.26, N°13, pp.883-884 (1990).
- [24] T. Schweizer, D.J. Brady and D.W. Hewak, Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulphide glass fibres for mid-infrared laser applications, Optics Express, Vol. 1, No. 4, pp. 102-107 (1997).
- [25] M. Yamane et Y. Asahara, Glasses for photonis, Cambridge university press,(2000)
- [26] C. Brecher, L.A. Risberg, et M.J. Weber et al., Pys. Rev. B 18, 10(1978).
- [27] J. H. Choi, Shi FG. A. Margaryan and A. Margaryan. Spectral Properties of Nd^{3+} Ion in New Fluorophosphates Glasses: Judd-Ofelt Intensity Parameters. Proceedings of SPIE: Advance in Fiber Lasers, San Jose, California, Jan. 2003, vol. 4974. pp 121-127.
- [28] Sergei G. Lunter, et al., Laser Glasses, SPIE Vol. 1513 Glasses for Optoelectronics II(1991).
- [29] Kevin Jojeph Malone, Neodymium-Doped phosphate Glass Waveguide Laser, Ph.D. thesis, University of Colorado at Boulder, (1994).

- [30] J.M. Jouanno, D. Barbier, B. Hyde, A. Kevorkian, Modélisation d'un amplificateur optique Atour de 1.3 μm dans du verre dopé au néodyme, JNOG 92, 22-23 Janvier 1992, pp. 39-41.
- [31] L. Congnolato, et al., Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped glasses for the realisation of active waveguides by ion-exchange technique, SPIE Vol. 1513 Glasses for Optoelectronics II (1991).
- [32] R. Rolli et al., Optical spectroscopy of lanthanide ions in ZnO–TeO₂ glass, Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 2009–2017
- [33] B.J. Chen et al., Journal of Non-Crystalline Solids 322 (2003) 319-323.
- [34] M^aElena Cañibano Crespo, Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans les familles d'oxydes de molybdates $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MO}_4)_4$, de grenats $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et de perovskites YAlO_3 . Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2004).
- [35] A. Brenier ,A new evaluation of Yb^{3+} doped crystals for laser application. Journal of Luminescence, vol. 92 n°3 (2001) 199-204.
- [36] Luciana R.P. Kassab, S. H. Tatumi, A. Moris, L.C.Courrol, N. U. Weter, at V. Salvador, spectroscopic properties of lead fluoroborate glasses doped with ytterbium, Opt. Express 8, 585-589 (2001).
- [37] Xuelu Zou and Hisayoshi Toratani, Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses, Physical Review B, Vol. 52, N° 22, (1995).
- [38] F.Rehouma, Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate-application à un procédé d'enterrage selectif des guides, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994)

CHAPITRE 4

DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES

I. Introduction :

La recherche des meilleurs matériaux hôtes pour les terres rares est toujours en cours, et la détermination des paramètres spectroscopiques (sections efficaces d'absorption et d'émission, durée de vie radiative,...etc.) est très intéressant dans le choix des verres pour des applications actives tel que les lasers et les amplificateurs optiques.

Dans ce chapitre nous présenterons un programme de calcul basé sur la théorie de Judd-Ofelt, et permis de trouver les différents paramètres spectroscopiques.

II. Spectroscopie d'absorption

Il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde à partir de mesure d'absorption. Les spectres d'absorption sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé dans un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde. Ensuite il est séparé en deux faisceaux de même intensité : un faisceau de référence, correspondant à $I_0(\lambda)$ et un faisceau passant par l'échantillon dont l'intensité est $I(\lambda)$. Les spectres sont enregistrés en échelle de densité optique $\rho(\lambda)$:

$$\rho(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (4.1)$$

L'intensité lumineuse absorbé dépend du coefficient d'absorption α et de l'épaisseur de matériau traversé dl :

$$\frac{dI}{I} = -\alpha \cdot dl \quad \Rightarrow \quad I = I_0 \exp(-\alpha \cdot l) \quad (4.2)$$

Le coefficient d'absorption α , en cm^{-1} , s'exprime en fonction de la densité optique $\rho(\lambda)$ selon la relation suivante [1]:

$$\alpha = \frac{\ln 10}{l} \cdot \rho(\lambda) \quad (4.3)$$

et nous en déduisons les sections efficaces d'absorption [2]

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} = \frac{\rho(\lambda) \cdot \ln 10}{N \cdot l} \quad (4.4)$$

où N est la concentration en atomes responsables de l'absorption.

L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres.

III. Spectroscopie d'émission

Il est très facile de déterminer les sections efficaces d'absorption à partir d'un spectre d'absorption, qui fournit une information quantitative. Par contre, les spectres d'émission fournissent toujours des informations relatives, ne permettant pas le calcul direct des sections efficaces d'émission.

III.1. Mesure expérimentale des spectres d'émission

Les mesures de fluorescence sont effectuées par un spectrofluorimètre[1]. On utilise un faisceau incident monochromatique, de longueur d'onde λ (nm), d'une diode lasers.

Les échantillons sont trouvés préalablement broyés afin de limiter les phénomènes de propagation et réabsorption de l'émission par piégeage radiatif au sein du verre.

III.2. Méthodes de calcul des sections efficaces d'émission

Pour contourner la difficulté d'obtenir les sections efficaces d'émission à partir de mesure expérimentale, on utilise les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein à l'aide de deux méthodes [3]:

- La méthode de McCumber.
- La méthode de Fuchtbauer-Ladenbeurg.

Ces relations peuvent être déterminées à partir des équations qui régissent l'évolution des populations d'un système à deux niveaux (voir chapitre 2):

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad ; \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h \nu^3}{c^3} \quad (4.5)$$

III.2.1. Méthode de McCumber

Dans une matrice amorphe, l'insertion d'un ion dopant ne relève pas d'un processus de substitution comme dans une matrice cristalline mais d'un processus " d'incorporation ". Le dopant n'a pas de " place " privilégiée au sein de la matrice hôte. Il subit donc un champ électrostatique différent d'un ion à l'autre. On peut donc considérer que dans une matrice amorphe comme le verre, la dégénérescence est totalement levée sur les niveaux concernés [4].

Dans le cas d'un ion libre, cadre dans lequel s'applique la théorie d'Einstein, nous avons obtenu :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{KT}} \quad (4.6)$$

$h\nu$ est l'énergie entre les deux niveaux E_1 et E_2 .

Dans le cas d'un ion dans une matrice vitreuse, le rapport $\frac{g_2}{g_1}$ n'est pas constant mais dépend de la

température et de l'énergie de sous niveaux, donc de la matrice. Il faut tenir compte de la répartition de la population en fonction de l'énergie de sous niveaux de Stark selon la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{g_2} e^{-\frac{E_{2j}}{KT}}}{\sum_{i=1}^{g_1} e^{-\frac{E_{1i}}{KT}}} = e^{-\frac{\Delta E_0}{KT}} \cdot \left(\frac{1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{KT}}}{1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{KT}}} \right) \quad (4.7)$$

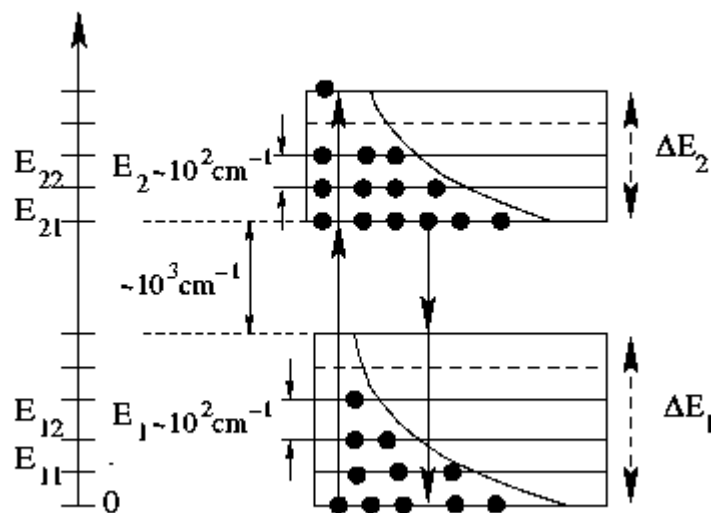


Figure 4.1: Les populations des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann: les sous-niveaux les plus bas, sont les plus peuplés[3].

Par conséquent la relation entre les sections efficaces d'émission et d'absorption s'exprime par la relation de McCumber [4]:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \cdot e^{\frac{\varepsilon - h\nu}{KT}} \quad (4.8)$$

avec [3]:

$$\varepsilon = \Delta E_0 - KT \ln \left(\frac{1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{KT}}}{1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{KT}}} \right) \quad (4.9)$$

Dans un matériau comme le verre où l'élargissement est inhomogène, il est très difficile de connaître exactement l'emplacement des différents sous niveaux Stark. Pour s'affranchir de ce problème, il est fréquemment supposé que ces niveaux sont séparés par le même gap d'énergie ε :

$$\varepsilon = \Delta E_0 - KT \ln \left(\frac{1 + (g_2 - 1)e^{-\frac{\Delta E_2}{KT}}}{1 + (g_1 - 1)e^{-\frac{\Delta E_1}{KT}}} \right) \quad (4.10)$$

Cette méthode donne des résultats précis, mais elle nécessite la connaissance du spectre d'absorption, ce qui peut poser des problèmes dans les cas où le niveau inférieur de transition est un niveau excité. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

III.2.2. Méthode de Fuchtbauer - Ladenburg

A partir du spectre de fluorescence obtenu, on peut remonter à la section efficace d'émission σ_e par la relation de Fuchtbauer-Ladenburg qui relie l'émission stimulée à la probabilité d'émission spontanée [1,3,4]:

$$\sigma_e = \frac{\lambda^4}{8\pi n^2} \cdot A_{21} \cdot \frac{I(\lambda)}{\int_{\text{raie}} I(\lambda) d\lambda} \quad (4.11)$$

Il faut connaître A_{21} , ce terme est calculé d'après le modèle de Judd-Ofelt.

La formule de Fuchtbauer-Ladenburg est valable si l'une au moins des conditions suivantes est remplie [3]:

- Les sous niveaux Stark des deux multiplets sont également peuplés.
- Toutes les transitions ont la même force ;

Aucun de ces deux conditions n'est parfaitement vérifié à température ambiante dans les verres, ce qui implique que cette méthode doit être utilisée avec prudence.

Dans le cas des verres dopés au néodyme, les résultats calculés avec cette méthode sont proches de ceux mesurés. Par contre dans le cas de l'erbium, l'erreur est assez importante.

IV. Détermination de la durée de vie radiative - Théorie de Judd-Ofelt

IV.1. Détermination expérimental de la durée de vie de fluorescence

A partir du coefficient d'absorption, il est possible de calculer la durée de vie du niveau associée grâce à la relation [4] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda_{pic}^4} \left(\frac{2J+1}{2J'+1} \right) \frac{1}{N} \int \alpha(\lambda) d\lambda$$

J, J' : moments du multiplet initiale et finale respectivement,

N : concentration d'ions actives,

n : indice du matériau,

c : vitesse de la lumière,

λ_{pic} : longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption,

τ : durée de vie du niveau excité.

IV.2. Détermination de la durée de vis radiative

La théorie de Judd-Ofelt à pour objectif le calcul de la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative $A_{JJ'}$ entre deux états $|J' \rangle$ et $|J \rangle$ de la configuration $4f^n$. Elle permet aussi de déterminer la durée de vie radiative $\tau_{J'rad}$ de l'état $|J' \rangle$ et le rapport de branchement $\beta_{JJ'}$ qui traduit la probabilité qu'un électron de se désexciter radiativement, selon une transition particulière, par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles à partir de $|J' \rangle$. Nous pouvons également calculer les sections efficaces intégrées d'émission stimulée $\bar{\sigma}_e$ et d'absorption $\bar{\sigma}_a$.

IV.2.1. Force de transition, force d'oscillation

La force d'une transition entre deux composantes Stark, notée $S(J, J')$, est définie comme l'élément de matrice au carré de l'opérateur responsable de la transition dipolaire électrique (DE) ou dipolaire magnétique (DM):

$$S_{ed}(J, J') = |\langle J | DE | J' \rangle|^2 \quad (4.12)$$

$$S_{md}(J, J') = |\langle J | DM | J' \rangle|^2 \quad (4.13)$$

La force d'une transition entre deux multiplets est la somme des forces de transition entre les niveaux Stark:

$$S_{ed,md}(J, J') = \sum S_{ed,md}(J, J') \quad (4.14)$$

Les forces d'oscillateur sont définies par [5]:

$$f(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2\lambda} [\chi_{ed} S_{ed}(J, J') + \chi_{md} S_{md}(J, J')] \quad (4.15)$$

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.

IV.2.2. Calcul des forces de transition

Les valeurs des forces de transitions S_{md} et des forces d'oscillateur f_{md} des transitions dipolaires magnétiques ne dépendent pas de la matrice hôte, seulement de l'ion terre rare. On peut les calculer ou bien utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion se trouvant éventuellement dans une matrice différente.

La force de transition S_{md} expérimentale est définie par la relation suivante [1] :

$$S_{md} = \left(\frac{h^2}{4\pi mc} \right) \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right|^2 \quad (4.16)$$

avec $\left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right|$: élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément $\vec{L} + 2\vec{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ considérée. Et on a [6] :

$$\text{a) } \underline{J=J'} : \begin{cases} \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right| = g\hbar [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}, \\ \text{où : } g = 1 + \left\{ \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\}, \end{cases} \quad (4.17)$$

b) $\underline{J=J-1}$:

$$\left| \langle J \| L + 2S \| J-1 \rangle \right| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.18)$$

c) $\underline{J=J+1}$:

$$\left| \langle J \| L + 2S \| J+1 \rangle \right| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, le calcul des intensités des transitions est très difficile. Les approximations de Judd et Ofelt ont permis de résoudre ce problème au prix de ces approximations :

- L'éclatement d'une configuration électronique est négligeable devant l'écart énergétique entre deux configurations. Les résultats qui en découlent ne sont plus valables pour des transitions intraconfigurationnelles qui mettent en jeu des états proches des autres configurations.
- La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark.
- Le spectre d'absorption nécessaire pour ces calculs doit être enregistré généralement à température ambiante.

D'après 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:

$$S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle J' || U^{(k)} || J \rangle \right|^2 \quad (4.20)$$

Les Ω_k sont des coefficients phénoménologiques traduisent l'influence de la matrice hôte sur les probabilité de transitions radiatives. Il sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils sont reflètent les effets de la matrice cristalline, des fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie [7].

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 [6].

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 (4.15) 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 [8]:

$$f_{mes} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (4.21)$$

comme :

$$f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes} \quad (4.21)$$

donc on a :

$$f_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes} \quad (4.23)$$

et :

$$S_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right] \quad (4.24)$$

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 [1]:

$$[S] = [U] \cdot [\Omega] \Rightarrow [\Omega] = ([U]^T \cdot [U])^{-1} \cdot [U]^T \cdot [S] \quad (4.25)$$

Ces paramètres s'expriment en cm^2 .

Chacun des trois paramètres est le produit de deux termes prenant l'un par rapport à l'autre une importance relative plus ou moins marquée selon que k vaut 2, 4 ou 6 :

- Le premier de ces termes traduit uniquement la symétrie du champ s'exerçant sur l'ion de terre rare.
- Le second ne dépend que du degré de covalence de la liaison terre rare-.

Ces deux effets ont une influence simultanée sur chacun des trois paramètres. La particularité de Ω_2 est d'être particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison : plus ce degré se renforce, plus la valeur de Ω_2 est élevée.

Judd utilisait les forces d'oscillateur, alors qu'Ofelt utilisait les forces des transitions. Comme la force d'oscillateur est proportionnelle à la force de transition pour une transition donné, on pourrait penser que les deux types d'ajustement conduisent aux même valeurs des Ω_k . Mais ce n'est pas vrai en réalité, car la constante de proportionnalité fait l'intervenir la longueur d'onde moyen de la transition considérée, et ce paramètre n'est pas la même pour les différents transitions, d'où désaccord entre les deux méthodes.

Dans la méthode de Judd-Ofelt, les transitions radiatives $4f$ des ions des terres rares se comportent comme transitions dipolaires électriques [9] [10].

Dans ce travail, on a développé un programme de calcul, en *FORTRAN 90*, qui permet de calculer les valeurs des Ω_k et différents paramètres spectroscopiques caractérisant le matériau hôte des terres rares, tel que les probabilités des transitions radiatives, les rapports de branchement, la durée de vie radiative, et les sections efficaces d'émission stimulée. On a utilisé l'ajustement du Judd, car la majorité des travaux l'utilisent et nous comparons les résultats obtenus par notre programme avec d'autres travaux publiés.

IV.3. Différents étapes de calcul :

On pose :

$$S_{ed} = \begin{pmatrix} S_{ed1} \\ \cdot \\ \cdot \\ S_{edi} \\ \cdot \\ \cdot \\ S_{edq} \end{pmatrix} ; \quad f_{ed} = \begin{pmatrix} f_{ed1} \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{edi} \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{edq} \end{pmatrix} ; \quad \Omega = \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix} ;$$

$$A = \begin{pmatrix} \langle \|U^{(2)}\|_1 \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_1 \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_1 \rangle^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \|U^{(2)}\|_i \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_i \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_i \rangle^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \|U^{(2)}\|_q \rangle^2 & \langle \|U^{(4)}\|_q \rangle^2 & \langle \|U^{(6)}\|_q \rangle^2 \end{pmatrix}$$

Où : $1, \dots, i, \dots, q$ correspondent aux q transitions considérées.

$$\text{Et posons : } C = \begin{pmatrix} C_1 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & 0 & C_i & 0 & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & 0 & C_q \end{pmatrix} = \xi \times \begin{pmatrix} \lambda_1^{-1} & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & 0 & \lambda_i^{-1} & 0 & . & . \\ . & . & . & 0 & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & 0 & \lambda_q^{-1} \end{pmatrix} = \xi \times C'$$

Où :

$$\xi = \frac{8\pi^2 mc(n^2 + 2)^2}{27hn(2J + 1)}$$

alors : $f_{ed} = C \times S_{ed}$

et : $S_{ed} = A \times \Omega$

Les valeurs des paramètres Ω sont données par l'équation matricielle suivante :

$$\Omega_S = (A^T A)^{-1} A^T S_{ed}$$

et on a :

$$f_{ed} = C \times S_{ed} \Rightarrow f_{ed} = C \times A \times \Omega = A' \times \Omega \quad \text{avec } A' = C \times A$$

donc :

$$\Omega_f = (A'^T A')^{-1} A'^T f_{ed}$$

On peut évaluer le désaccord entre les deux ajustements à l'aide des formules suivantes [..]:

$$\begin{aligned} \Omega_S - \Omega_f &= M_S [S_{ed}^{calc} - S_{ed}^{mes}] \\ \Omega_S - \Omega_f &= \xi^{-1} M_f [f_{ed}^{calc} - f_{ed}^{mes}] \end{aligned}$$

M_S et M_f : des matrices de passage définies par :

$$M_S = (A^T C^2 A)^{-1} A^T C^2$$

$$M_f = (A^T A)^{-1} A^T C'^{-1}$$

A partir des valeurs obtenus des Ω_k , les forces d'oscillateur sont calculées à l'aide de l'équation (4.15).

- **Qualité d'ajustement**

Pour évaluer la validité de ces paramètres, on détermine la qualité d'ajustement, caractérisée par la valeur de RMS (*the root-mean-square*) donné par :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{calc} - f_{mes})^2}{q - p}}$$

où q est le nombre des bandes spectrales analysées et p le nombre des inconnus, dans le cas présent est égal à 3.

- **Probabilités des transitions radiatives et rapports de branchement**

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 (4.20).

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

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

où : $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ est la correction de champ local dans l'état initial J , J' est l'état final, n est

l'indice de réfraction à la longueur d'onde de transition et S_{ed} est la force de transition dipolaire électrique qui s'exprime par l'équation (4.20).

Les rapports de branchement peuvent être obtenir à partir des probabilités des transitions radiatives A_{rad} par l'équation (voir chapitre 2) :

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

• **Durée de vie radiative**

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

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

• **Section efficace d'émission stimulée**

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

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

avec :

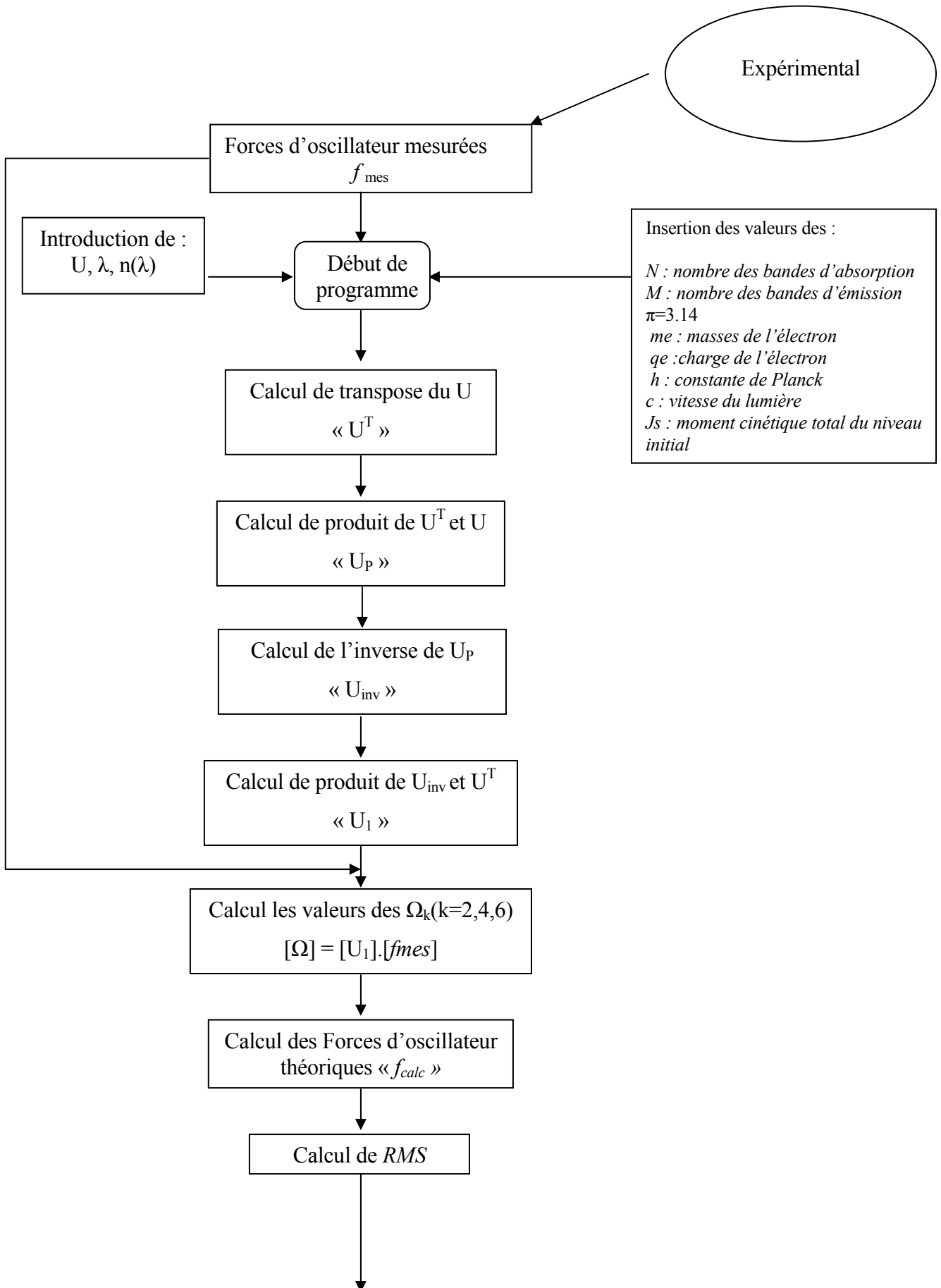
λ_p : longueur d'onde au maximum du pic d'émission,

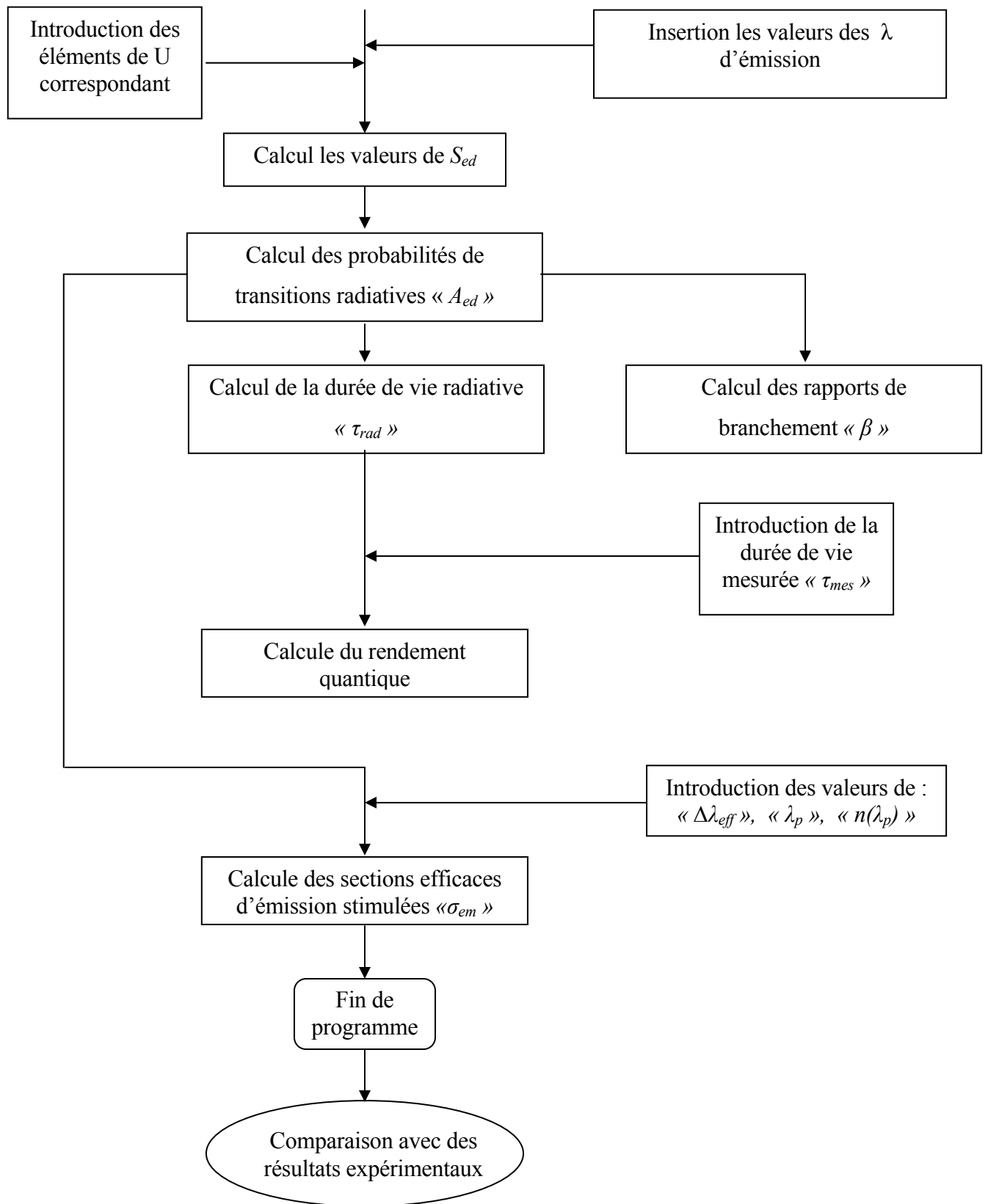
c : la vitesse de la lumière,

$n(\lambda_p)$: l'indice de réfraction à longueur d'onde d'émission,

$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{max}}$: longueur d'onde effective, où I_{max} est l'intensité maximale du pic d'émission.

Les différentes étapes du calcul sont illustrées dans l'organigramme suivant :





IV.4. Résultats

Les résultats obtenus avec notre programme ont été comparés avec celles de la référence[2]. Le verre est fluorophosphate, dopé Néodyme en concentration de 2.5×10^{20} (ions/cm³). Les différentes grandeurs calculées sont tabulées dans la suite :

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

<i>Expérimental</i>	<i>Référence</i>	<i>Programme</i>
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

Ω_i (i=2,4,6) ($\times 10^{-20}$ cm²):

<i>Référence</i>	-1.2	10.82	4.27
<i>Programme</i>	-0.96	10.71	4.25

$X = \Omega_4 / \Omega_6$:

<i>Référence</i>	2.54
<i>Programme</i>	2.52

S_{ed} ($\times 10^{-20}$ cm²):

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

$A_{ed}(s^{-1})$:

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

Rapports de Branchement ($\beta\%$) :

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

Durée de vie radiative, τ (μs) :

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

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

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

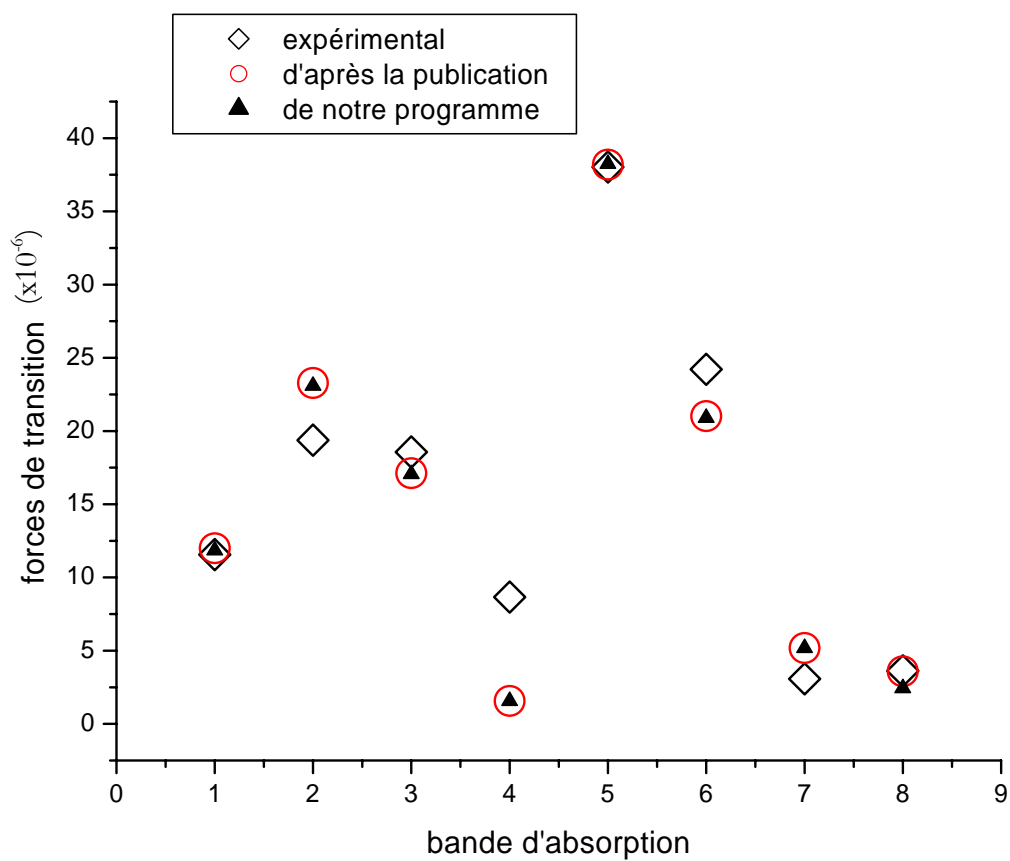


Figure 4.2 : comparaison entre le forces de transitions obtenus par notre programme avec celles de la référence [2].

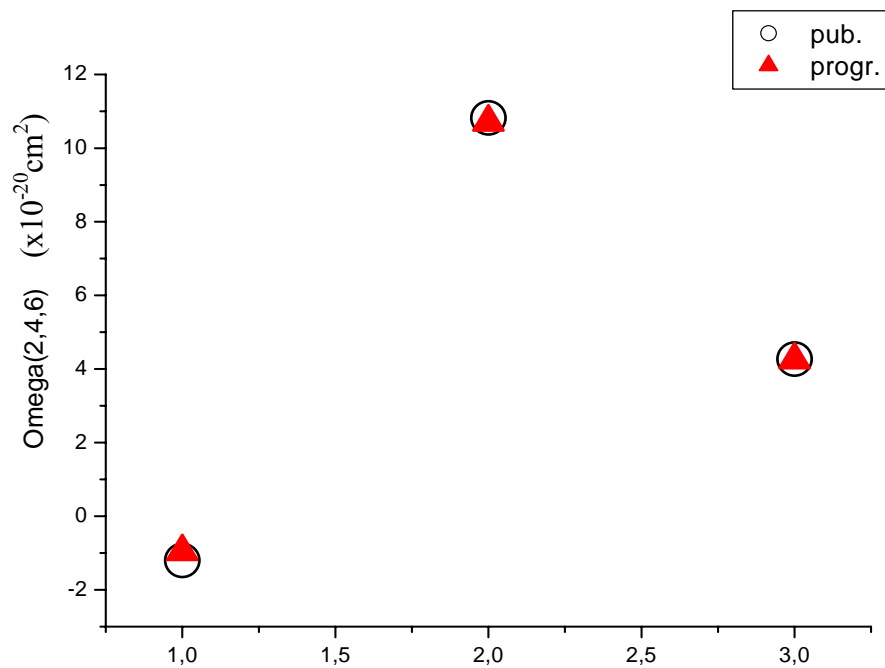


Figure 4.3 : comparaison entre les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenus par notre programme avec celles de la référence [2].

IV.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 due 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.

V. Conclusion

Les paramètres spectroscopiques (sections efficaces d'absorption et d'émission, durée de vie radiative, ...etc.) sont obtenus à partir des mesures expérimentales. On peut déduire directement les sections efficaces d'absorption en utilisant les spectres d'absorption qui donnent des résultats quantitatifs, mais ce n'est pas le cas pour les sections efficaces d'émission où les spectres d'émission ne permettent pas le calcul direct de ces sections, donc on a besoin des méthodes théoriques. Les méthodes de McCumber et de Fuchtbauer-Ladenburg sont devenues des solutions de ce problème.

La durée de vie de fluorescence est obtenue expérimentalement, et comme les transitions électroniques ne sont pas seulement radiatives, les matériaux actifs doivent avoir des excitations non radiatives minimales que possible, ce qui signifie un rendement quantique près de l'unité. La détermination de la durée de vie radiative devient nécessaire, et la théorie de Judd-Ofelt représente un outil important associant des données expérimentales et théoriques.

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. Dans ce modèle, 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.

Un programme de calcul basé sur la théorie de Judd-Ofelt, nommé « *programme J-O* », a été développé et testé.

Bibliographie du Chapitre 4

- [1] Laëticia Petit, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1, (2002).
- [2] J. H. Choi, Shi FG. A. Margaryan and A. Margaryan. Spectral Properties of Nd³⁺ Ion in New Fluorophosphates Glasses: Judd-Ofelt Intensity Parameters. Proceedings of SPIE: Advance in Fiber Lasers, San Jose, California, Jan. 2003, vol. 4974. pp 121-127.
- [3] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard –Lyon I, (2003)
- [4] Eric Tanguy, Développement d'un laser verre codopé erbium et ytterbium compact à sécurité oculaire pour des applications de télémétrie, Thèse Doctorat, Université Paris XI Orsay, (1996).
- [5] Renata Reisfeld, Rare earth complexes in sol-gel glasses, Materials Sciences, Vol. 20, N°. 2, 2002.
- [6] W.T. Carnall, P. R. Fields, and B. G. Wybourne, Spectral intensities of the trivalente Lanthanides and Actinides in solution. I., The Journal of Chemecal Physics, Vol. 42, N° 11, 1965.
- [7] Sylvain Bordais, Etude des amplificateurs et lasers 1 μm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium, Thèse Doctorat, Université de Rennes I, (2002).
- [8] M. B. Saisudha and J. Ramakrishna, Effect of host glass on the optical absorption properties of Nd³⁺, Sm³⁺, and Dy³⁺ in lead borate glasses, Physical Review B, Vol. 53, N°10, (1996).
- [9] B. R. Judd, Phys. Rev. 127, pp.750, 1962
- [10] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, pp.511, 1962

**CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'effet de terres rares dans les verres afin de réaliser des lasers et des amplificateurs optiques.

Pour une meilleure compréhension du couple (verre - ion dopant), un travail de synthèse nous a permis d'effectuer une comparaison entre plusieurs verres dopés avec différents terres rares. Nous avons vu que le verre à base de phosphate est un meilleur candidat en terme du gain, mais ce résultat n'est pas absolue car les recherches sur les matériaux dopés est toujours en cours, et d'autres compositions de verre sont actuellement à l'étude et devraient permettre d'améliorer encore les caractéristiques du matériau pour les applications actives.

Le programme de calcul qu'on a développé, permet d'obtenir les paramètres spectroscopiques nécessaires pour la caractérisation du matériau hôte à partir d'une association entre des données expérimentales et théoriques basé sur la théorie de Judd-Ofelt. Le programme est validé par sa comparaison avec des travaux publiés, le résultat est assez satisfaisant.

Dans le futur, la recherche sera axée vers des nouveaux verres pour y réaliser des guides. Ces verres présentant des sections efficaces et des durées de vie plus grandes que possible. La nouvelle matrice pourra être un verre phosphate. Mais la matrice peut être différent : elle peut s'agir d'un verre fluorophosphate ou d'un verre fluoré. Le programme de calcul sera indispensable pour la détermination des paramètres spectroscopiques des verres investigués.

ANNEXES

Constantes physiques

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$	constante de Planck
$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Cb}$	charge de l'électron
$m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ Kg}$	masse de l'électron (au repos)
$c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	vitesse de la lumière dans le vide
$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	constante de Boltzmann

Unités utilisées en optique

nombre d'onde	$\bar{\nu} (1/cm) \approx 10^4 / \lambda (\mu m)$
fréquence	$\nu (Hz) \approx 3 \times 10^{14} / \lambda (\mu m)$
énergie radiative	$E (eV) \approx 1.24 / \lambda (\mu m)$

Conversion entre $\Delta\lambda$, $\Delta\bar{\nu}$ et $\Delta\nu$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}}$$

$$\Delta\nu = c\Delta\bar{\nu}$$

$$\Delta\lambda = \Delta\bar{\nu} \cdot \lambda^2 = \Delta\nu \cdot \lambda^2 / c$$

Programme du calcul « Judd-Ofelt » (J-O)

```

PROGRAM JuddOfelt
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc*Déclaration Des Paramètres*cccccccccccccccccccccccc
REAL,DIMENSION(:,:),POINTER::lambda,Cte,Cte2,nr,U,S,lambda1,Uf
REAL,DIMENSION(:,:),POINTER::Ctef,Ctef2,Uf1,UT,ADE,lambda0,ne,Beta
REAL,DIMENSION(:,:),POINTER::Up,Uinv,B,U1,omega,Scal,Scal1
REAL,DIMENSION(:,:),POINTER::lambdap,np,del_lambda_eff
REAL,DIMENSION(:,:),POINTER::segma_em,segma_em1,segma_em2
REAL RMS,Sdif
REAL Co1,Co2,Co3,Co,As,Taux_r
REAL pi,ME,h,Js,Qe,Jm,C
INTEGER N,M,T,i,j
WRITE(*,*)'N=nbr de bandes d absorption'
READ(*,*)N
WRITE(*,*)'M=ndr de bandes d émission'
READ(*,*)M
WRITE(*,*)'T=nbr de bandes d émission considerés'
READ(*,*)T
ALLOCATE(lambda(1:N,1:N))
ALLOCATE(lambda0(1:N,1:1))
ALLOCATE(lambda1(1:M,1:1))
ALLOCATE(Cte(1:N,1:N))
ALLOCATE(nr(1:N,1:1))
ALLOCATE(ne(1:M,1:1))
ALLOCATE(Ctef(1:N,1:N))
ALLOCATE(U(1:N,1:3))
ALLOCATE(Uf(1:N,1:3))
ALLOCATE(Uf1(1:M,1:3))
ALLOCATE(UT(1:3,1:N))
ALLOCATE(Up(1:3,1:3))
ALLOCATE(Uinv(1:3,1:3))
ALLOCATE(B(1:3,1:3))
ALLOCATE(U1(1:3,1:N))
ALLOCATE(S(1:N,1:1))
ALLOCATE(omega(1:3,1:1))
ALLOCATE(Scal(1:N,1:1))
ALLOCATE(Cte2(1:M,1:1))
ALLOCATE(Ctef2(1:M,1:1))
ALLOCATE(Scal1(1:M,1:1))

```

```

ALLOCATE(ADE(1:M,1:1))
ALLOCATE(Beta(1:M,1:1))
ALLOCATE(lambdap(1:T,1:1))
ALLOCATE(np(1:T,1:1))
ALLOCATE(del_lambda_eff(1:T,1:1))
ALLOCATE(segma_em(1:T,1:1))
ALLOCATE(segma_em1(1:T,1:1))
ALLOCATE(segma_em2(1:T,1:1))
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC* Insertion Des Données *CCCCCCCCCCCCCCCC
WRITE(*,*)'nr='
READ(*,*)((nr(i,j),j=1,1),i=1,N)
! *****!
Co1=8*pi*pi*ME*C
Co2=27*h*((2*Js)+1)
Co=10*Co1/Co2
! *****!
WRITE(*,*)'entre les elements de lambda0'
READ(*,*)((lambda0(i,j),j=1,1),i=1,N)
WRITE(*,*)'lambda0=',lambda0
    DO i=1,N
DO j=1,N
    IF (i.NE.j) THEN
        lambda(i,j)=0
    ELSE
        lambda(i,j)=1/lambda0(i,1)
    END IF
END DO
END DO
WRITE(*,*)((lambda(i,j),j=1,N),i=1,N)
DO i=1,N
    DO j=1,N
    IF (i.NE.j) THEN
        Cte(i,j)=0
    ELSE
        Cte(i,j)=(nr(i,1)**2+2)**2/(nr(i,1)*lambda(i,j))
    END IF
    END DO
END DO
WRITE(*,*) 'Cte=',Cte

DO i=1,N

```

```

    DO j=1,N
        Ctef(i,j)=Co*Cte(i,j)
    END DO
END DO
WRITE(*,*)'Ctef=',Ctef
!*****!
WRITE(*,*) 'entre les element de U'
READ(*,*) ((U(i,j),j=1,3),i=1,N)
WRITE(*,*)'U=',U

Uf=MATMUL(Ctef,U)
WRITE(*,*)'Uf=',Uf

UT=TRANSPOSE(Uf)
WRITE(*,*)'UT=',UT

Up=MATMUL(UT,Uf)
WRITE(*,*)'Up=',Up

CALL gauss(Up,3,B,Uinv)
WRITE(*,*)'Uinv=',Uinv

U1=MATMUL(Uinv,UT)
WRITE(*,*)'U1=',U1

WRITE(*,*)'S='
READ(*,*)S
!*****!
omega=MATMUL(U1,S)/Qe**2
WRITE(*,*)'omega=',omega
!*****!
X=omega(2,1)/omega(3,1)
WRITE(*,*)'X=',X
!*****!
Scal=Qe*Qe*MATMUL(Uf,omega)
WRITE(*,*)'Scal=',Scal
!*****!
Sdif=0
DO i=1,N
    Sdif=Sdif+(Scal(i,1)-S(i,1))**2
END DO

```

```

WRITE(*,*)'Sdif=',Sdif
!*****!
RMS=SQRT(Sdif)/(N-3)
WRITE(*,*)'RMS=',RMS
!*****!
!*****!
WRITE(*,*)'lambda1='
READ(*,*) ((lambda1(i,j),j=1,1),i=1,M)

WRITE(*,*)'ne='
READ(*,*) ((ne(i,j),j=1,1),i=1,M)
      Co3=(64*(pi**4)*Qe*Qe)/(27*h*(2*Jm+1))
DO i=1,3
      Cte2(i,1)=ne(i,1)*(ne(i,1)*ne(i,1)+2)**2/lambda1(i,1)**3
END DO
WRITE(*,*)'Cte2=',Cte2
!*****!
DO i=1,3
      Ctef2(i,1)=Co3*Cte2(i,1)
END DO
WRITE(*,*)'Ctef2=',Ctef2
!*****!
WRITE(*,*)'Uf1='
READ(*,*) ((Uf1(i,j), j=1,M), i=1,M)
WRITE(*,*) 'Uf1=',Uf1
!*****!
      Scal1=MATMUL(Uf1,omega)
WRITE(*,*)'Scal1=',Scal1
!*****!
DO i=1,M
      ADE(i,1)=1E+27*Ctef2(i,1)*Scal1(i,1)
END DO
WRITE(*,*)'ADE=',ADE
!*****!
      As=0
DO i=1,M
      As=As+ADE(i,1)
END DO
      WRITE(*,*)'As=',As
!*****!
DO i=1,M

```

```

      Beta(i,1)=ADE(i,1)/As
END DO
WRITE(*,*)'Beta=',Beta
!*****!
Taux_r=1./As
WRITE(*,*)'Tauxr=',Taux_r
!*****!
!*****!
WRITE(*,*)'lambdap='
READ(*,*) ((lambdap(i,j),j=1,1),i=1,T)

WRITE(*,*)'del_lambda_eff='
READ(*,*) ((del_lambda_eff(i,j),j=1,1),i=1,T)

WRITE(*,*)'np='
READ(*,*) ((np(i,j),j=1,1),i=1,T)

DO i=1,2
      segma_em1(i,1)=lambdap(i,1)**4*ADE(i,1)
      segma_em2(i,1)=8*pi*C*np(i,1)**2*del_lambda_eff(i,1)
      segma_em(i,1)=segma_em1(i,1)/segma_em2(i,1)
END DO
WRITE(*,*)'segma_em=',segma_em
!*****!
STOP
END

```

Résumé

Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication. Le but de ce travail est l'étude de l'effet des terres rares dans les verres afin de réaliser des lasers et amplificateurs optiques. Cette étude a été divisée en deux parties : la première partie est un travail de synthèse général sur les verres dopés terres rares, tenant compte de la concentration en ions actifs et les paramètres spectroscopiques : la durée de vie et la section efficace d'émission, pour choisir un meilleur candidat en terme de gain. Le verre phosphate a été trouvé comme un bon candidat. La deuxième partie est consacrée à un programme de calcul pour obtenir des différents paramètres spectroscopiques caractérisants la matrice hôte terres rares. Ce programme est basé sur la théorie de Judd-Ofelt et écrit en FORTRAN. Le programme a été validé par la comparaison avec des travaux publiés et les résultats obtenus sont assez satisfaisants. Notre programme de calcul sera indispensable pour la détermination des paramètres spectroscopiques des verres dopés terres rares.

Mots clés : *Verre Dopé, Terres Rares, Laser, Amplificateur Optique, Gain, Théorie de Judd-Ofelt, Section Efficace, Durée de Vie.*

ملخص

يستعمل الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة كمركبات تكاملية فعالة في ميدان الاتصالات. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العناصر الترابية النادرة على الزجاج من أجل تحقيق ليزرات ومضخمات ضوئية. قسمت الدراسة إلى قسمين: القسم الأول هو عمل حوصلة عامة حول الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، آخذين بعين الاعتبار تركيز الأيونات الفعالة والوسائط الطيفية: مدة الحياة و المقطع الفعال للإصدار، وهذا من أجل اختيار أفضل زجاج مطعم. الزجاج الفوسفاتي وجد كأفضل مرشح. أما القسم الثاني فقد كان مكرسا لبرنامج حساب يسمح بالحصول على مختلف الوسائط الطيفية المميزة للمادة المطعمه بالعناصر الترابية النادرة. يستند هذا البرنامج على نظرية (جود-أوفلت)، ومنجز بلغة الفورتران. تأكدنا من صحة البرنامج بالمقارنة مع أعمال منشورة، وكانت النتائج مرضية جدا. إن برنامج الحساب الذي قمنا بإنجازه يعتبر ضروريا من أجل تعيين الوسائط الطيفية المختلفة للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة.

كلمات مفتاحية: *الزجاج المطعم، العناصر الترابية النادرة، الليزر، المضخم الضوئي، الريح، نظرية (جود-أوفلت)، المقطع الفعال، مدة الحياة.*

Abstract

Rare earth doped glasses are used as an active integrates components in telecommunication. The aim of this work is the study of the rare earth effect in glasses in order to realize lasers and optical amplifiers. This study was divided into two parts: the first one is a general synthesis work on rare earth doped glasses, taking into account actives ions concentration and spectroscopic parameters: lifetime and emission cross section, to choose a better candidate in term of the gain. Phosphate glass was found as a better candidate. The second part is devoted to a calculation program to obtain various spectroscopic parameters characterizing the matrix host rare earth. This program is based on the theory of Judd-Ofelt and writed in FORTRAN. The program was validated by the comparison with published works and the results obtained are rather satisfactory. Our calculation program will be essential for the determination of the spectroscopic parameters of rare earth doped glasses.

Key- Words: *Doped Glass, Rare Earth, Laser, Optical Amplifier, Gain, Theory of Judd-Ofelt, Cross Section, Lifetime.*