

SYNTHESE GENERALE SUR LES VERRES DOPES TERRES RARES TENANT COMPTE DE LA CONCENTRATION EN IONS ACTIFS ET LES PARAMETRES SPECTROSCOPIQUES

K. E. AIADI et O. BENTOUILA

Equipe Optoélectronique - Laboratoire des Energies Renouvelables dans les Zones Arides

Université de Ouargla, 30000 Ouargla, ALGERIE

E- mail : aiadi@yahoo.com

ملخص:

الأيونات الترابية النادرة تستعمل في التطعيم نظرا للانتقالات الضوئية العديدة ضمن المجال المرئي وفوق الأحمر، ونظرا لعدم تأثيرها المحسوس في المركبات التي تدخل فيها. الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة يستعمل كمركبات تكاملية فعالة في ميدان الاتصالات، مثل الليزر والمضخمات الضوئية. الدراسة الطيفية للزجاج المطعم بالأيونات الترابية النادرة تعطي معلومات عن مختلف الوسائط الطيفية (احتمالية الانتقال، مدة الحياة، المقطع الفعال للإصدار، المقطع الفعال للامتصاص...)، هذه الوسائط مهمة جدا لإنجاز المركبات الضوئية الفعالة. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العناصر الترابية النادرة على الزجاج. من أجل هذا قمنا بإنجاز عمل حوصلة عامة حول الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، أخذين بعين الاعتبار تركيز الأيونات الفعالة والوسائط الطيفية: مدة الحياة والمقطع الفعال للإصدار، وهذا من أجل اختيار أفضل زجاج مطعم. الزجاج السيليكاتي والزجاج الفوسفاتي لهما خصائص طيفية هامة.

كلمات مفتاحية: الزجاج المطعم، العناصر الترابية النادرة، الريح، المقطع الفعال، مدة الحياة.

Résumé :

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication : les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composantes actifs. Le but de ce travail est l'étude de l'effet des terres rares dans les verres. Pour cela un travail de synthèse général sur les verres dopés terres rares à été effectué, 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. Les verres silicates et phosphates ont des propriétés spectroscopiques intéressantes.

Mots clés : *Verre Dopé, Terres Rares, Gain, Section Efficace, Durée de Vie*

Abstract

Rare earths are used as doping agents because of their many transitions in the visible and the infra-red and of their relative insensitivity to the matrix into which are introduced. Rare earth doped glasses are used as an active integrates components in telecommunication, like lasers and optical amplifiers. The spectroscopic study of rare earth doped glasses provides information on various parameters (probability of transition, lifetime, absorption cross section, emission cross section...) which are significant in the active optical components realization. The aim of this work is the study of the rare earth effect in glasses. For that a general synthesis on rare earth doped glasses was realized, taking into account actives ions concentration and spectroscopic parameters: lifetime and emission cross section, to choose a better candidate in term of the gain. Silicates and phosphates glasses have interesting spectroscopic properties.

Key-Words: *Doped Glass, Rare Earth, Gain, Cross Section, Lifetime.*

I. Introduction

La demande en dispositifs optiques actifs, pour les télécommunications, relance la recherche sur les matériaux dopés terres rares. Les matériaux hôtes peuvent être groupés en deux grands groupes : les verres et les solides cristallins. L'hôte doit avoir des propriétés optiques, mécaniques et thermiques qui lui permet de résister aux conditions de fonctionnement sévère 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 considération la taille de l'ion actif, la valence et les propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de

l'ion actif doivent correspondre à l'ion, du réseau cristallin, substitué [1].

Les verres dopés terres-rares constituent une alternative pour l'émission laser dans l'état solide aux monocristaux qui présentent en effet un coût de fabrication généralement élevé et des tailles limitées.

Pour voir l'influence des matrices vitreuses sur les ions terres rares, on a fait, dans ce travail, une comparaison entre les paramètres spectroscopiques de quelques ions terres rares dans différents verres. Les travaux publiés sur le sujet de verres dopés terres rares sont très nombreux. Cependant, le travail présent ne peut pas citer tous les auteurs ayant contribué aux travaux sur le sujet en question.

II. Solubilité des terres rares

La structure du verre, plus ou moins, facilite d'incorporation des modificateurs. Elle a aussi une influence sur les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare comme les sections efficaces, la forme des 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 d'un verre subit des vibrations générant des niveaux de vibration. Les énergies des phonons dans la matrice considérée sont des valeurs importantes à connaître [3]:

- $E_{phonon} = 1300 \text{ cm}^{-1}$ dans la Silice + Phosphore
- $E_{phonon} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ dans la Silice
- $E_{phonon} = 900 \text{ cm}^{-1}$ dans la Silice + Germanium
- $E_{phonon} = 500 \text{ cm}^{-1}$ dans le verre fluoré

III. Différentes matrices vitreuses dopées terres rares

A cause de leur largeur inhomogène de bande d'émission, les matériaux vitreux utilisés pour les applications actives comme l'amplification des pulses lasers ont la particularité d'avoir un facteur de gain constant pour différentes longueurs d'onde.

La structure d'un verre a une influence d'une manière importante sur les propriétés spectroscopiques des ions terres rares. Les verres fluorés peuvent avoir un grand nombre de transition pour les différents ions, par rapport aux verres d'oxydes. Ces verres fluorés admettront des transitions radiatives plus loin dans l'infrarouge que les verres de silice, ce qu'ils les permettent d'avoir plus de niveaux métastables et de donner donc lieu plus aisément à des absorptions multiphotoniques. Cette dernière propriété a des conséquences positives pour l'upconversion, mais aussi des aspects négatifs en réduisant par exemple le choix de la longueur d'onde de pompage pour une transition donnée [2]. 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 [4] [5] [6] [7].

Pour le même ion, des transitions ne peuvent pas intervenir dans toutes les matrices. Ça peut justifier par les processus non-radiatif qui trouvent lieu lorsque l'écart énergétique entre les niveaux mis en jeu est faible devant l'énergie des phonons de la matrice hôte. Par exemple, l'ion Pr^{3+} 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}) [8] ce qui 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}).

IV. Etude Comparative

IV. 1 L'émission à 1.06 µm (Le néodyme)

Le diagramme d'énergie partiel de l'ion néodyme est indiqué à la figure (1). Trois bandes d'émission sont visibles après le pompage à 0.8 µm :

- 0.9 µm correspondant à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
- 1.06 µm correspondant à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
- 1.3 µm correspondant à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$

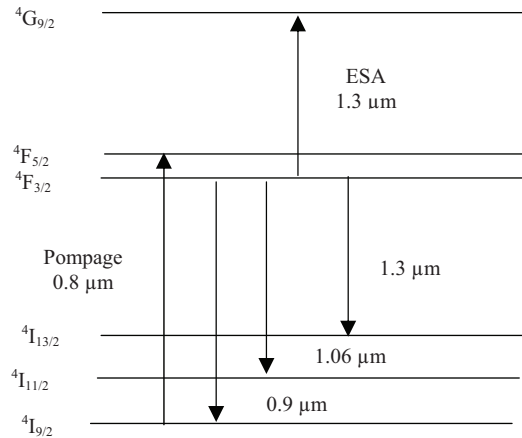


Figure 1: Diagramme d'énergie partiel de l'ion Nd^{3+}

N°	Verre	Concentration ions/cm ³	λ_{em} (nm)	τ_f (µs)	σ_{em} (x10 ⁻²⁰ cm ²)	Ref
1	Silicate	0.927×10^{20}	1060	359	-	[9]
2	Phosphate	0.971×10^{20}	1060	353	-	[9]
3	Borate	0.86×10^{20}	1060	394	-	[9]
4	Fluorophosphate	1.88×10^{20}	1060	465	-	[9]
5	MBBA/NdI	2.50×10^{20}	1056	168	3.68	[10]
6	MBBA/NdII	6.26×10^{20}	1057	141	6.68	[10]
7	KGSS 0180	3.00×10^{20}	1053	310	3.1	[11]
8	NIST-1A	2.00×10^{20}	1060	340	3.67	[4]

Tableau 1 : Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Nd^{3+} (BPB= $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$, MBBA/NdI, MBBA/NdII=fluorophosphates basé sur (Mg, Ba) F2, KGSS 0180=phosphate, NIST-1A=Phosphate)

IV. 2 L'émission à 1.5 µm - L'ion Er³⁺

La figure (2) donne le diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium.

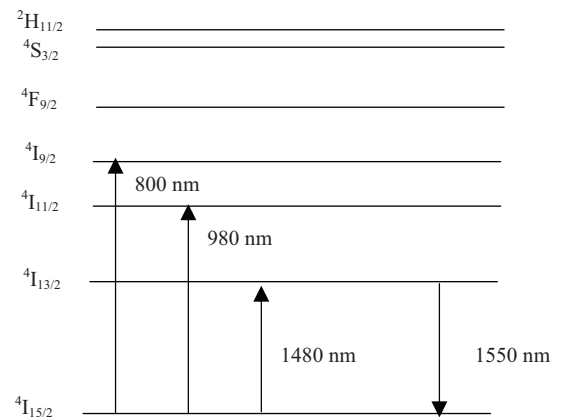


Figure 2 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Er^{3+}

L'ion Er^{3+} , avec la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ à environ 1,55 µm (Figure 2), 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.

Des nombreuses études ont été réalisées sur les spécificités spectroscopiques de l'ion Er^{3+} dans les verres. Les propriétés spectroscopiques des verres dopés Er^{3+} sont illustrées dans le tableau (2) :

Tableau 2: Propriétés spectroscopiques pour des verres dopés Er^{3+}

N°	Verre	Concentration	λ_{em} (nm)	τ_r (ms)	σ_{em} ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ref
1	Fluorophosphate	0.5 % mole (ErF_3)	1532.3	11.0	0.18	[12]
2	Soda-lime	0.3 % mole (Er_2O_3)	1536.0	10.5	0.32	[13]
3	Zinc tellurite	1.0 %mole (Er_2O_3)	1535.0	2.713	0.69	[14]
4	ZBLA	3% mol(Er_2O_3)	1530.0	13.4	0.55	[15]
5	B-Ge-Na silicate	0.52% mol (Er_2O_3) 1.26% mol (Yb_2O_3)	~1505	14.10	0.564	[16]
6	Barium phosphate	1% mole($Er(PO_3)_3$)	~1525	7.22	0.604	[8]
7	Cadmium phosphate	1% mole($Er(PO_3)_3$)	~1520	8.46	0.617	[8]
8	Metaphosphate	0.01% mole($Er(PO_3)_3$)	~1530	8.492	-	[2]

IV. 3 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 recherches 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 [17].

Par rapport à Nd^{3+} , l'ion Yb^{3+} présente les avantages suivants:

- Une durée de vie de l'état excité 4 fois supérieur de celle du Nd^{3+} (voir les tableaux 1 et 3), ce qui permet le stockage de l'énergie.
- Seulement deux niveaux d'énergie et donc pas d'absorption par l'état excité réduisant la section efficaces d'émission stimulée effective.

L'inconvénient est que le laser Yb^{3+} est à quasi- 3 niveaux [18], ce qui augmente le seuil laser par la réabsorption de l'émission. Le choix de la matrice est important dans ce cas, puisque c'est le champ cristallin qui détermine l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le niveau terminal de la transition laser. L'éclatement du multiplet fondamental sous l'effet de la matrice doit être maximal [9].

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), on a rassemblé quelques propriétés spectroscopiques des différents verres :

N°	Verre	Concentration	λ_{em} (nm)	τ_r (ms)	σ_{em} ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ref
1	Fluoroborate	1.153×10^{20} ion/ cm^3	1022	0.81	1.07	[19]
2	FP	-	1020	1.20	0.5	[11]
3	PSB-1	1 % mole Yb_2O_3	1022	0.691	0.66	[20]
4	SiO_2	-	1032	0.800	0.55	[4]
5	ZBLAN	-	1001	1.810	0.46	[4]
6	BNB-0	1 % mole Yb_2O_3	1018	1.360	0.89	[4]
7	QX	-	1018	2.00	0.70	[11]
8	PNK	-	1016	2.00	1.08	[11]

Tableau 3 : Propriétés spectroscopiques pour les verres : fluoroborate, FPfluorophosphate, PSB-1 ($40P_2O_5-19SiO_2-40B_2O_3-1Yb_2O_3$), SiO_2 , ZBLAN, Phosphate (BNB-0, QX, PNK).

IV. 4 L'émission à 1.3 μm

Pour le néodyme, l'obtention de l'émission à 1.3 μm est conditionnée par la limitation de l'émission stimulée à 1.06 μm , et l'obtention des gain élevées est incertaines dans ces conditions. Le diagramme d'énergie du néodyme permet de comprendre les principaux phénomènes limitant le gain (figure 1).

Après avoir pompé le néodyme à 810 nm, la longueur d'onde du signal à amplifier est de 1.3 μm . Les autres fluorescences comprises dans cet intervalle spectral vont être émises à savoir 0.9 μm et 1.06 μm . une partie de ces signaux sera guidée et amplifiée. On appelle ce phénomène : l'émission spontanées amplifiées (A.S.E.) [21]. Dans la plupart des verres, le néodyme présente un

niveau d'énergie supérieur au niveau métastable favorisant l'absorption à 1.3 μm . 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 μm 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 [22] [23] [24].

V. 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 sont 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.

Les verres doivent présenter une bonne aptitude à certaines procédures de fabrication [25] pour permettre de réaliser des guides pour les applications amplificateurs optiques et lasers.

De ce point de vue chimique et mécanique, les verres fluorés sont fragiles. De plus, leurs température de transition vitreuse T_g , très basse, impose le travaille à faibles températures.

Les verres silicates et phosphates ont des propriétés spectroscopiques intéressantes et ont une bonne aptitude aux procédures de fabrication.

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

+ : bon
- : mauvais

Tableau 4 : Récapitulatif des caractéristiques spectroscopiques des verres et de leurs capacités à subir des procédures de fabrication.

Une fois on choisie le couple (matrice-ions) 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.

VI. Conclusion

D'après notre synthèse, la durée de vie est de l'ordre de quelques centaines de μs , avec des petites variations d'une matrice à une autre, dans le cas des verres dopés Néodyme, par contre dans les cas des verres dopés Erbium ou Ytterbium, elle est de l'ordre de quelques ms .

La section efficace n'est pas sensible à la variation de la matrice. La concentration est élevée pour les verres phosphates en particulier.

A coté de leurs bonnes aptitudes aux procédures de fabrication, les verres silicates et phosphates ont des propriétés spectroscopiques intéressantes.

Bibliographie

[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] 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 1, (2002)

[4] Kevin Jojeph Malone, Neodymium-Doped phosphate Glass Waveguide Laser, Ph.D. thesis, University of Colorado at Boulder, (1994).

[5] 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

[6] Viorel BALAN, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, thèse doctorat, Université Sciences et Techniques du Languedoc –Montpellier II, (2003)

[7] 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, Vil. 84, Nos. 13-16, 1645- 1650, (2004).

[8] Hervé Haquin, verres et guides d'onde de fluorozirconates dopés Er³⁺ ou Tm³⁺ -Applications a l'amplification optique -, thèse doctorat, université de Rennes 1, (2003).

[9] C. Brecher, L.A. Risberg, et M.J. Weber et al., Pys. Rev. B 18,10 (1978).

[10] 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.

[11] Sergei G. Lunter, et al., Laser Glasses, SPIE Vol. 1513 Glasses for Optoelectronics II (1991).

[12] L. Congnolato, et al., Spectroscopic properties of Er³⁺-doped glasses for the realisation of active waveguides by ion-exchange technique, SPIE Vol. 1513 Glasses for Optoelectronics II (1991).

[13] É. Pecoraro, L. Antonio, J. A. Sampaio, S. Gama, et M. L. Baesso, Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd³⁺, Química Nova, 23(2) (2000).

[14] R. Rolli et al. Optical spectroscopy of lanthanide ions in ZnO–TeO2 glass, Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 2009–2017

[15] 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 gronoble, (1997).

[16] B.J. Chen et al., Journal of Non-Crystalline Solids 322 (2003) 319-323.

[17] M^eElena Cañibano Crespo, Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb³⁺ dans les familles d'oxydes de molybdates K₅Bi(MO₄)₄, de grenats Y₃Al₅O₁₂, Gd₃Ga₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂ et de perovskites YAlO₃. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2004).

[18] A. Brenier, A new evaluation of Yb³⁺ doped crystals for laser application. Journal of Luminescence, vol. 92 n°3 (2001) 199-204.

[19] Luciana R.P. Kassab, S. H. Tatum, 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).

- [20] Xuelu Zou and Hisayoshi Toratani, Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses, *Physical Review B*, Vol. 52, N° 22, (1995).
- [21] J.M. Jouanno, D. Barbier, B. Hyde, A. Kevorkian, Modélisation d'un amplificateur optique Atour de $1.3 \mu\text{m}$ dans du verre dopé au néodyme, *JNOG* 92, 22-23 Janvier 1992, pp. 39-41.
- [22] 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.
- [23] 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).
- [24] Se Ho Park, Jong Heo, et Hyoun Soo Kim, compositional dependence of the $1.3 \mu\text{m}$ emission and energy transfer mechanism in Ge-Ga-S glasses doped with Pr^{3+} , *Journal of Non-Crystalline Solids* 259 (1999) 31-38.
- [25] F.Rehouma, Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate- application à un procédé d'enterrage sélectif des guides, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994)