
**APPLICATION DE LA THÉORIE DE JUDD-OFELT
SUR UN VERRE CHLOFLUOROPHOSPHATE DOPÉ ERBIUM**

A. Babai^{*}, K. E. Aiadi, O. Bentouila, F. Rehoma, M. Poulain.

^{}Équipe Optoélectronique, Laboratoire LENREZA, Université Kasdi Merbah-
Ouargla, 30000 Ouargla, Algérie*

E- mail: afaf.babai@gmail.com

Accessible en ligne le 30 juin 2012

Abstract

A series of erbium doped glasses chlorofluorophosphates were prepared and characterized. The absorption spectra were analyzed to determine the Judd-Ofelt parameters. The optical performance of these doped glasses suggesting the relevance of these glasses for optical fiber/ wave guide lasers and optical amplifiers.

Keys words: glass doped, rare earth, erbium, Judd-Ofelt parameters, laser, and optical amplifier.

Résumé

Une séries de verres chlorofluorophosphates dopés Erbium ont été préparés et caractérisés. Les spectres d'absorption ont été analysés pour déterminer les paramètres de Judd-Ofelt. Les performances optiques de ces verres dopés suggérant la pertinence de ces verres pour les fibres optiques / guides d'ondes lasers et amplificateurs optiques.

Mots-clés: Verre dopé, terres rares, erbium, Paramètres de Judd-Ofelt, laser, amplificateur optique.

Introduction

L'utilisation des verres en optique active fait l'objet des recherches durant les dernières décennies. Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les ions de terres-rares (TR). 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.

Parmi les verres dopés terres rares, les verres fluorophosphates montrent des avantages importants. Ces verres sont caractérisés par une structure de réseau compliquée, teneur élevée des ions terres rares et une large bande de gain. Ils sont aussi possèdent une basse énergie de phonons, une transmittance allant de l'ultraviolet à l'infrarouge et un faible indice de réfraction non-linéaire [1-2-3]. En raison de ces caractéristiques, les verres fluorophosphate dopés avec différents ions de terre rare: Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , etc., sont largement répandus dans la technologie laser et amplificateurs optiques.

Dans ce travail, Nous avons étudié en particulier un verre de Chloro-fluorophosphate dopé avec Er^{+3} .

Procédure expérimentale

1. Synthèse des verres

Le verre fluorophosphate, dont la composition: NaPO_3 - PbCl_2 - ErF_3 avec la concentration en erbium égale à $0,722 \times 10^{20}$ ions/cm³, a été synthétisé dans le laboratoire des matériaux photoniques Université de Rennes 1 (France). Les produits de départ utilisés sont rassemblés dans le tableau. 1:

Tableau 1: Masse molaire des produits de départ

Produit	Masse molaire (g/cm ³)	Facteur molaire (% 100)
NaPO_3	101,96	90
PbCl_2	278,09	9
ErF_3	224,25	1

2. Analyse thermiques

La température de la transition vitreuse de notre verre a été mesurée par Calorimétrie Différentielle à Balayage (appelée encore: Analyse Calorimétrique Différentielle, en Anglais: Differential Scanning Calorimetry): D. S. C. la valeur de Tg a été trouvée environ de 250°C.

3. Mesures de densité

La densité expérimentale d_{exp} des échantillons de verre a été mesurée en utilisant la méthode du pycnomètre à Hélium. L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS à déplacement d'hélium (He)). Chaque mesure a été effectuée 5 fois, puis est moyennée afin d'obtenir des résultats fiables. Pour ce verre, la densité moyenne est égale à 2,9071 g/cm³.

4. Analyse optique

Le spectre d'absorption de verre dopé erbium a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau l'UV-Vis- Near IR CARY 5G de marque Varian opérant entre 200 et 3000 nm.

Théorie de Judd-Ofelt

La théorie développée par Judd [4] et Ofelt [5] permet d'obtenir des paramètres Ω_k (avec $k = 2, 4$ et 6) qui sont directement reliés à l'intensité des bandes d'absorption et d'émission. Ces paramètres permettent ainsi de prédire l'intensité des pics d'un spectre et donnent des informations sur la covalence entre les ions qui forment un verre [6].

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

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

Les Ω_k sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt. 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 [7].

La force de transition dipolaire magnétique S_{md} expérimentale est définie par la relation suivante [8]:

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

avec $\langle J \| L + 2S \| J' \rangle$: élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément $\vec{L} + 2\vec{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ considérée [7].

Les forces d'oscillateur sont définies par [9]:

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

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

Les valeurs des f_k sont déterminées empiriquement soit à partir des forces de transitions, soit à partir des forces d'oscillateur, en comparant les valeurs calculées à partir de la formule (3) avec les valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres d'absorption à température ambiante. L'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle avec la force d'oscillateur, expérimentalement, elle donnée par la surface sous la courbe de la bande d'absorption. La force d'oscillateur f_{mes} peut être exprimée en fonction du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à une longueur d'onde particulière par la relation [10]:

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

et comme:

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

on a donc:

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

et:

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

Soit q le nombre des bandes d'absorption considérées expérimentalement, la résolution d'un système de q équation à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'atteindre les valeurs des paramètres k . Chaque transition observée donne lieu l'équation [8]:

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

Ces paramètres s'expriment en cm^2 .

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenus sont utilisées pour calculer les forces des transitions entre l'état initial J et l'état final J' .

Résultats et discussions

Le spectre d'absorption verre $90NaPO_3 - 9PbCl_2 - 1ErF_3$, représenté dans la figure 1, montre qu'il y a 11 bandes d'absorption résultantes des transitions entre l'état initial $^4I_{15/2}$ et les différents états énergétiques de l'ion Er^{+3} .

Les forces de transition mesurés et calculés correspondantes à chaque transition sont illustrées dans le tableau 2. Le facteur de qualité d'ajustement (RMS) est trouvé de l'ordre de 0.8×10^{-20} , une valeur qui accorde avec les littératures [11-12-13-14-15-16].

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenus pour notre verre, ainsi les valeurs de le facteur de la qualité spectroscopique Ω_4/Ω_6 , sont tabulés dans le tableau 3 avec d'autres valeurs de littératures à titre de comparaison. Ces valeurs sont à l'ordre $\Omega_4 < \Omega_2 < \Omega_6$.

On voit que la valeur de Ω_2 du verre $90NaPO_3 - 9PbCl_2 - 1ErF_3$ est petite par rapport d'autres verres. Les valeurs de Ω_4 et Ω_6 sont petits par rapport à la plus part des autres verres.

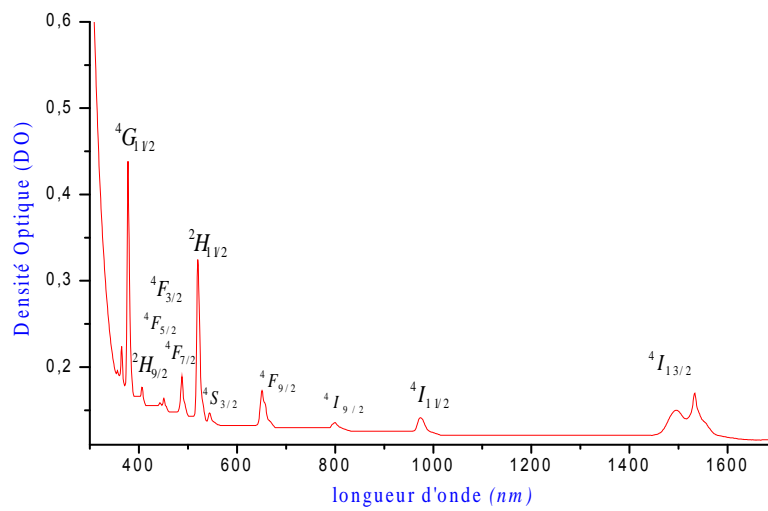


Figure 1: spectre d'absorption de verre $90NaPO_3 - 9PbCl_2 - 1ErF_3$

Tableau 2: forces de transitions ($\times 10^{-20} cm^2$)

Transitions $^4I_{15/2} \rightarrow$	Expérimental	Calculés
$^4I_{13/2}$	4.317	3.190
$^4I_{11/2}$	1.486	1.388
$^4I_{9/2}$	1.814	0.132
$^4F_{9/2}$	2.440	2.717
$^4S_{3/2}$	1.336	1.351
$^3H_{11/2}$	2.765	2.455
$^4F_{7/2}$	3.702	4.456
$^4F_{5/2}$	1.200	1.660
$^4F_{3/2}$	1.420	0.970
$^2H_{9/2}$	2.169	1.887
$^4G_{11/2}$	4.170	4.351
Qualité d'ajustement RMS ($\times 10^{-20}$)	0.81989	

Tableau. 3: les paramètres de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4,6}$ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)

Verres	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4 / Ω_6	Ref.
Travail actuel	0.50	0.19	1.50	0,127	-
ZBLAN(fluoré)	2.20	1.40	0.91	1,538	(11)
Er:ZBLALiP (fluoré)	3.12	1.49	1.15	1,296	(12)
NPP0 (chlorophosphate)	3.36	0.51	1.51	0,338	(13)
NPP30(chlorophosphate)	3.79	0.13	1.21	0,107	(13)
Chlorophosphate	1.013	0.938	0,936	1,002	(14)
Fluoroindat	2.45	1.47	1.22	1.205	(15)
Fluorophosphate	2.91	1.63	1.26	1,294	(16)

À partir des valeurs de Ω_2 et Ω_6 obtenus, on peut essayer d'extraire des informations sur les interactions locales des ions Er^{3+} avec l'environnement du réseau vitreuse comme une fonction de la composition de verre. Le paramètre Ω_2 mesure la degré de covalence de liaisons chimiques entre l' Er^{3+} et les atomes proches voisins. La valeur faible de Ω_2 indique que les liaisons chimiques liées avec les ions de terres rares dans notre verre est plus ionique que celles des autres verres. Le paramètre Ω_6 augment avec la diminution de la rigidité du milieu. La valeur de facteur de la qualité spectroscopique $Q = \Omega_4 / \Omega_6$ égale à 0,127. Cette valeur est intermédiaire entre celles trouvées pour les verres fluorés et les verres chlorophosphates.

Conclusions

La détermination des paramètres spectroscopiques du verre $90\text{NaPO}_3 - 9\text{PbCl}_2 - 1\text{ErF}_3$, qui passe par l'analyse du spectre d'absorption, montre une fortes Liaisons ioniques entre les ions de l' Er^{3+} et les plus proches voisins. Elle montre ainsi une rigidité de ce verre par rapport aux autres verres.

Les résultats obtenus peuvent être utilisés, prochainement, pour déterminer des autres paramètres spectroscopiques, comme la durée de vie et section d'émission, après avoir le spectre d'émission de notre verre.

Références

- [1] Binnemans K., Deun R.V., Görller-Walrand C., Adam J. L. Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998, 11, 238.
- [2] Zhang G.Y., Poulain M. J. Influence of rare-earth ions on fluorogallate glass formation and properties. *J. Alloys Compd.* 1998, 15, 275-277.
- [3] Philipps J. F., Töpfer T., Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D., Sauerbrey R. Spectroscopic and lasing properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ -doped fluoride phosphate glasses. *Appl. Phys.* 2001, B 72, 399.
- [4] Judd B. R. *Phys. Rev.* 1962, 127, 750.
- [5] Ofelt G. S. *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 511.
- [6] Reisfeld R. and Jorgensen C. K. 1987, In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Edited by K. A. Gschneider and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, Chap 58.
- [7] Carnall W.T., Fields P. R. and Wybourne B. G. Spectral intensities of the trivalent Lanthanides and Actinides in solution. I. *The Journal of Chemical Physics*. 1965, 42(11).
- [8] Petit L. (2002), *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.
- [9] Reisfeld R. Rare earth complexes in sol-gel glasses. *Materials Sciences*. 2002, 20(2).
- [10] Saisudha M. B. and Ramakrishna J. Effect of host glass on the optical absorption properties of Nd^{3+} , Sm^{3+} , and Dy^{3+} in lead borate glasses. *Physical Review B*. 1996, 53(10).
- [11] McDougall J., Hollios D. B. and Payne M. J. Spectroscopic properties of Er^{3+} in ZBLAN fluoride glass. *Phys.Chem. Glasses*. 1996, 37, 256.
- [12] Mortier M., Goldner P., Feron P., Stephan G. M., Xu H., Cai Z. New fluoride glasses for laser applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 326&327. 2003, 505–509.

- [13] Pradeesh K., Oton C. J., Agotiya V. K., Raghavendra M., Vijaya Prakash G. Optical properties of Er^{3+} doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers. *Optical Materials*. 2008, 31155–160.
- [14] Ratnakaram Y. C., Viswanadha Reddy A., Sreekanth Chakradhar R. P. Electronic absorption spectra and energy gap studies of Er^{3+} ions in different chlorophosphate glasses. *Spectrochimica Acta Part A*. 2002, 58, 1809–1822.
- [15] Florez A., Messaddeq Y., Malta O. L., Aegerter M. A. Optical transition probabilities and compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in fluoroindate glass. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, 227, 135-140.
- [16] Yamauchi H., Ohishi Y. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glass for optical amplifiers. *Optical Materials*. 2005, 27, 679–690.