

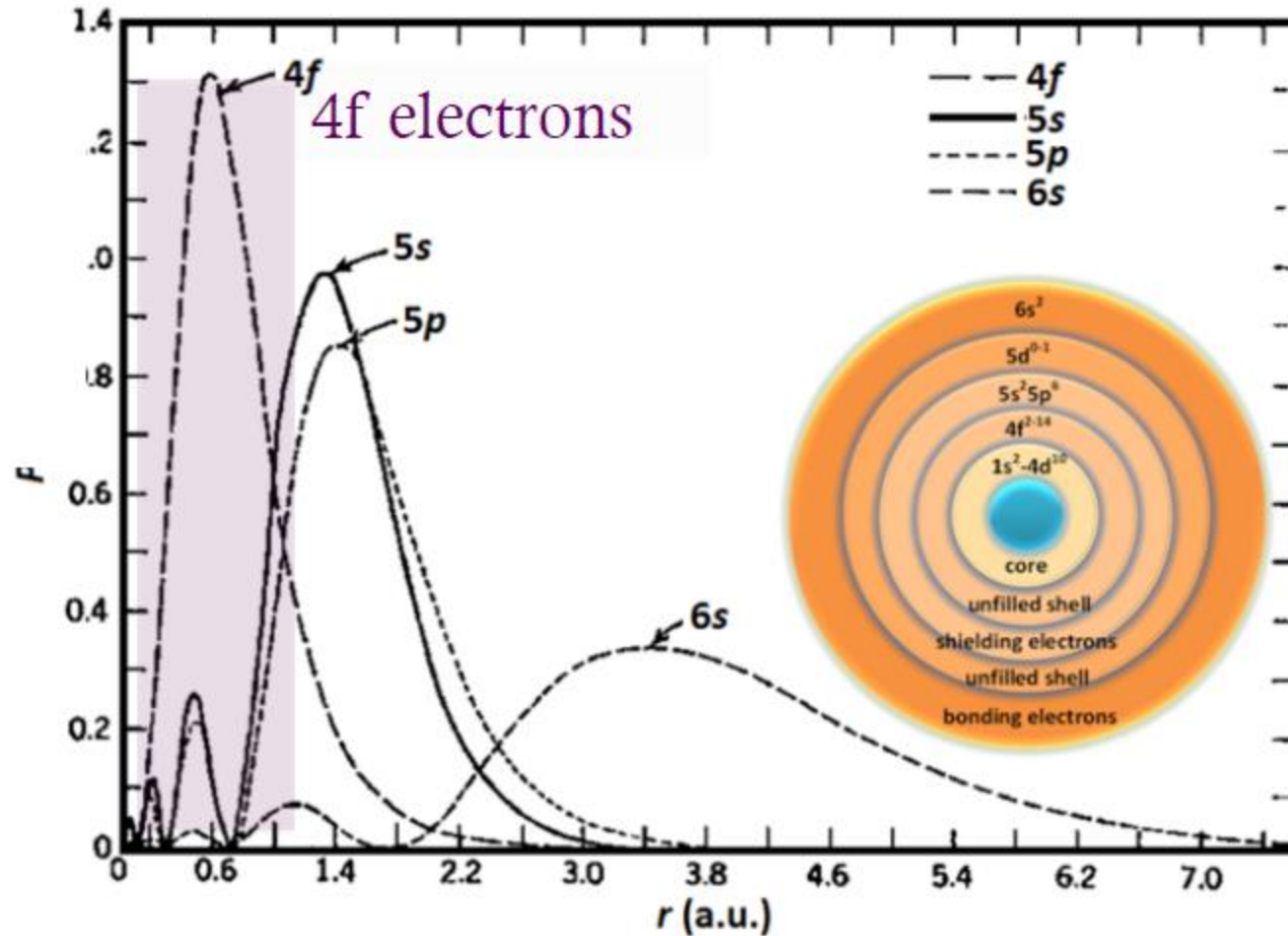
# Luminescence des ions de « terres rares » (TR)

**Anne-Marie Jurdyc**

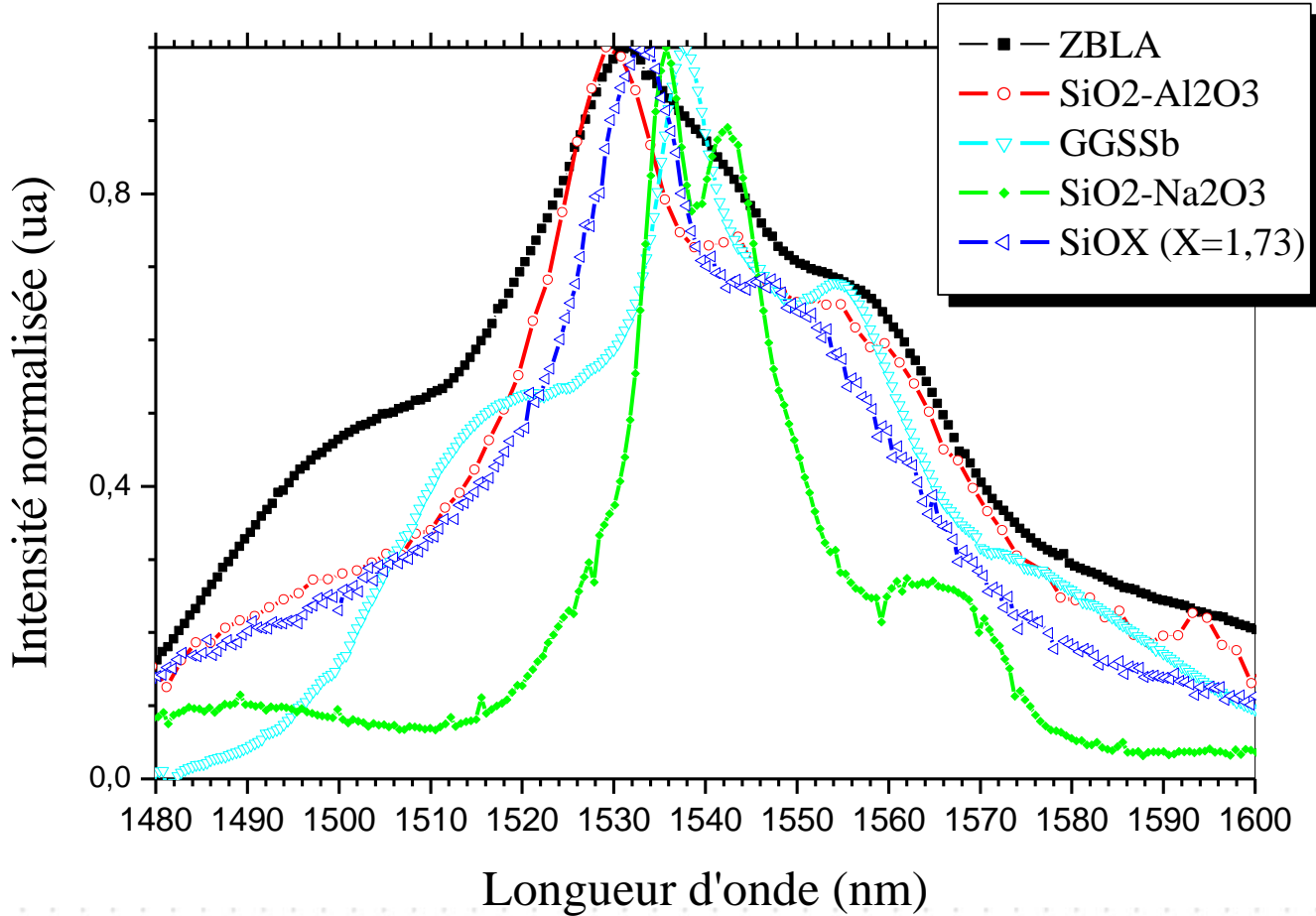
Institut Lumière Matière, Université Lyon 1-CNRS

- Terres rares:
  - Scandium, yttrium , 15 lanthanides
- On travaille en fait sur les lanthanides, les **éléments 4f**
  - éléments à la suite du lanthane qui remplissent la couche 4f
    - Ce (Z=58) [Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>2</sup> au Lu (Z=71) [Xe]6s<sup>2</sup>5d4f<sup>14</sup>
  - Mis à part Lu, tous les Ln<sup>3+</sup> sont optiquement actifs (Pm est radioactif)
    - Ce<sup>3+</sup> [Xe]4f<sup>1</sup> au Yb<sup>3+</sup> [Xe]4f<sup>13</sup>

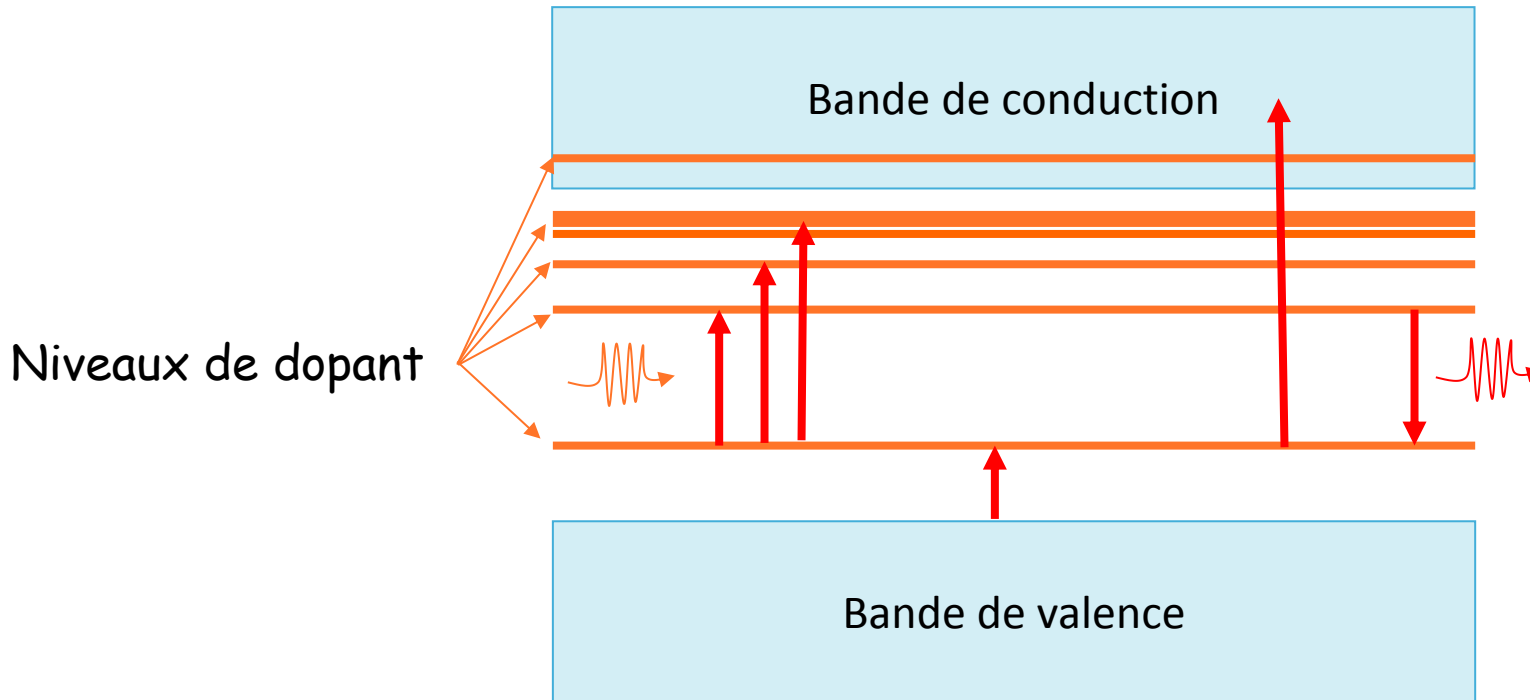
1 H Homme	IIA																2 He Hélium						
3 Li Libération	4 Be Berlusconi																	5 B Blonde	6 C Corne	7 N Nabot	8 O Obèse	9 F Femme	10 Ne Nègre
11 Na Nationalisme	12 Mg Migrator																	13 Al Alarme	14 Si Silence	15 P Persécution	16 S Sida	17 Cl Citrons	18 Ar Arme
19 K KKK	20 Ca Calomnie	21 Sc Scandale	22 Ti Tapis	23 V Vagin	24 Cr Crade	25 Mn Mine	26 Fe Fellation	27 Co Cocaine	28 Ni Nicotine	29 Cu Cul	30 Zn Zone	31 Ga Garce	32 Ge Gène	33 As Assisté	34 Se Séviços	35 Br Brute	36 Kr Krach						
37 Rb Rase-bitume	38 Sr Sarkozy	39 Y Youpin	40 Zr Zone rouge	41 Nb Normalisme	42 Mo Mort	43 Tc Tocard	44 Ru Rumeur	45 Rh Rhinoplastie	46 Pd Pédé	47 Ag Agression	48 Cd Condamner	49 In Intrusion	50 Sn Sale noir	51 Sb Sale bougroul	52 Te Terror	53 I Injustice	54 Xe Xénophobie						
55 Cs Castration	56 Ba Bastion	57-71 X XY	72 Hf Hitler	73 Ta Tapette	74 W Waouh	75 Re Rectum	76 Os Ossements	77 Ir Irresponsable	78 Pt Pétasse	79 Au Auliste	80 Hg Hargne	81 Tl Tarrouse	82 Pb Petite bite	83 Bi Biscrouel	84 Po Poutine	85 At Attentat	86 Rn Ruine						
87 Fr Français	88 Ra Rafus	89-103 XY XY	104 Rf Rafus	105 Db Débile	106 Sg Sale gosse	107 Bh Bouh	108 Hs Hous	109 Mt Mouh	110 Ds Dessé	111 Uu Uhuissier	112 Uu Uoussque	113 Nh Nouh	114 Fl Flouh	115 Mc Mouh	116 Lv Luh	117 Ts Touh	118 Og Ouh						
IIIB																		IIIB	IVB	VB	VIB	VIBB	
58 La Cerveau	59 Ce Prout	60 Pr Non droit	61 Nd Poule mouillée	62 Pm Super mecho	63 Sm Eugénisme	64 Eu Glandeur	65 Gd Tes bonne	66 Tb Dynamite	67 Dy Homophobie	68 Ho Erection	69 Er Ta mère	70 Tm Youpin bourne	71 Yb Lunation	72 Lu Lunation									
89 Ac Accusation	90 Th Théorie	91 Pa Patrie	92 U Uihes	93 Np Non productif	94 Pu Pute	95 Am Amer	96 Cm Came	97 Bk Burka	98 Cf Conformité	99 Es Esclave	100 Fm Femme	101 Md Merde	102 No Nouille	103 Lr Lucratif									



Emission Ln<sup>3+</sup>: fine et peut dépendante de l'environnement

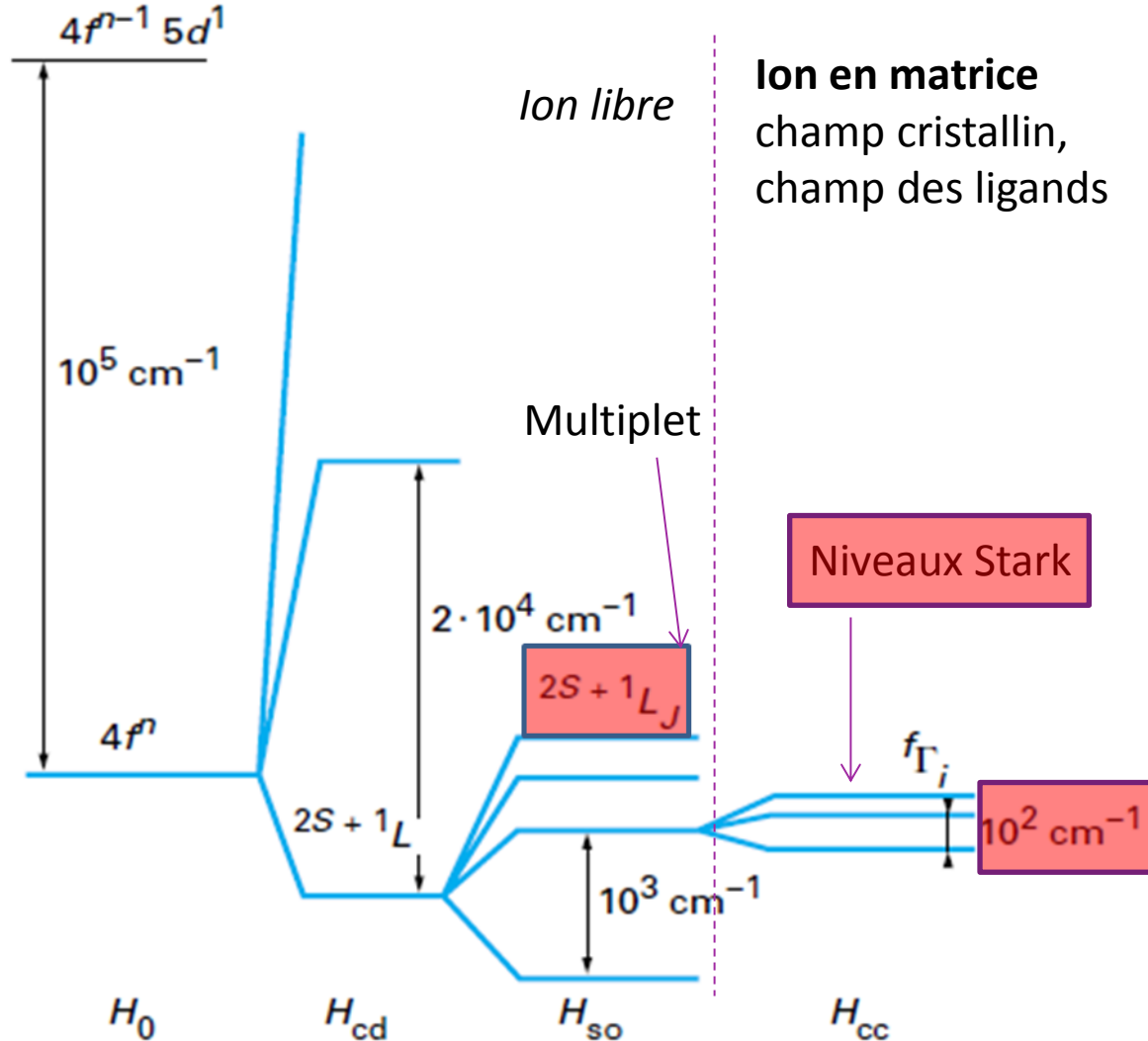


- En matrice, les Ln sont sous forme ionique, le plus souvent  $\text{Ln}^{3+}$
- Dopants dans le gap du matériau, luminescence extrinsèque



**Possible transfert de charge avec la matrice**

## Niveaux électroniques de la configuration 4f<sup>n</sup>

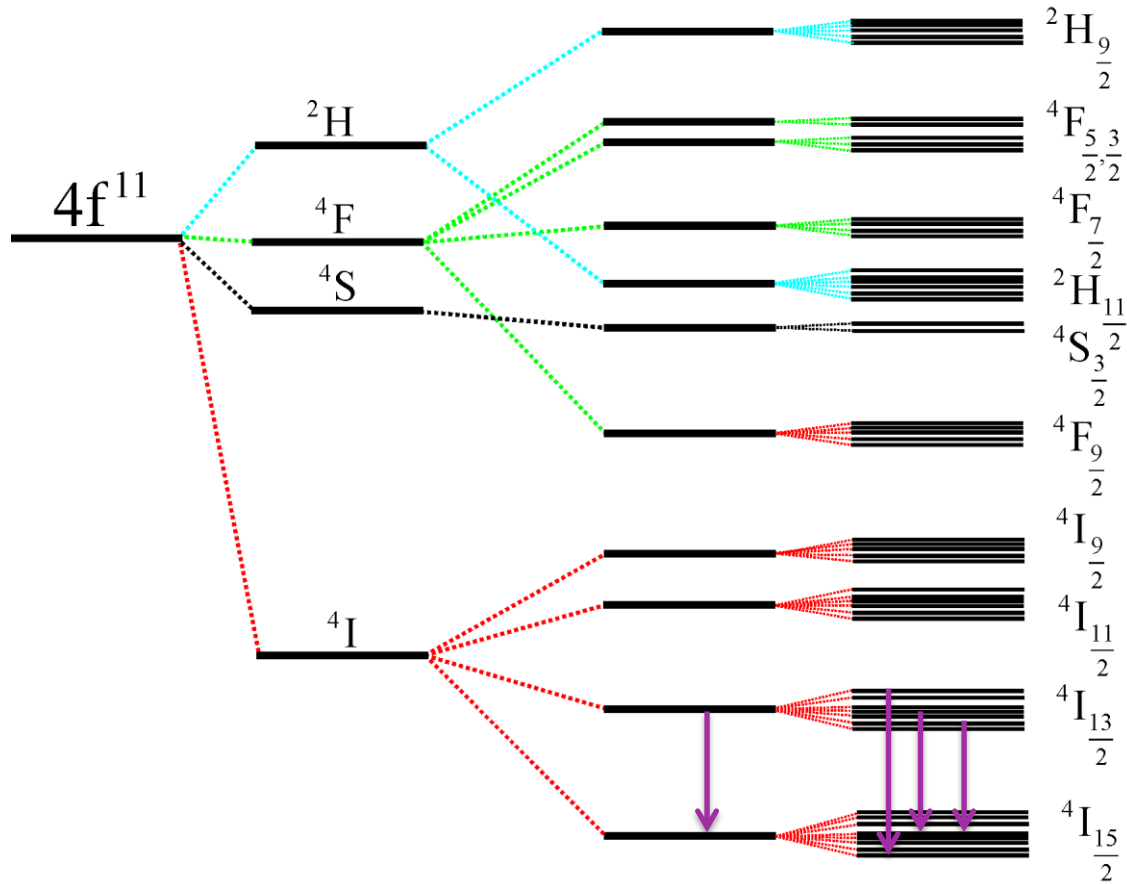


**Ion en matrice**  
champ cristallin,  
champ des ligands

S: spin  
L: moment cinétique orbital  
J: moment cinétique total

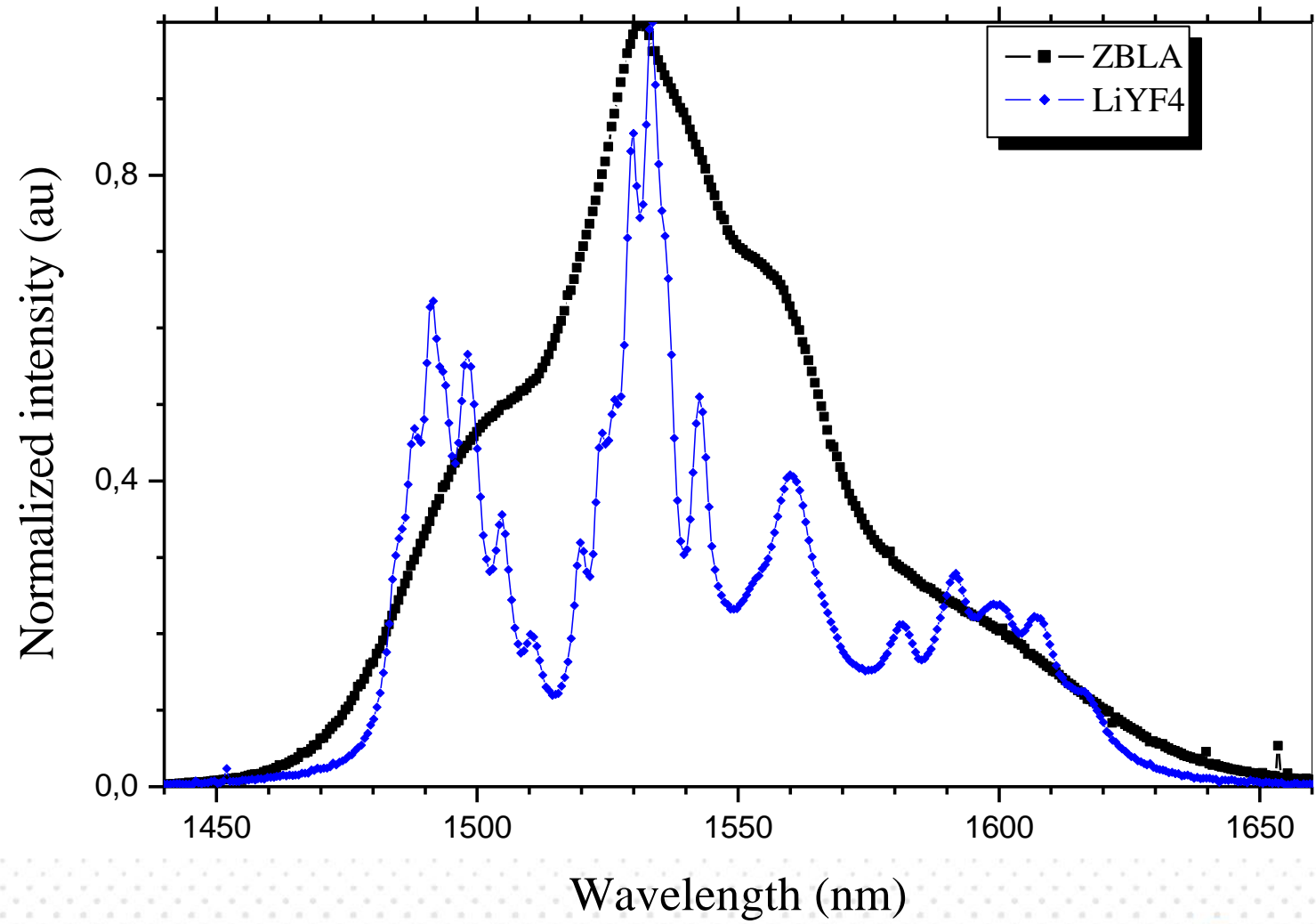
Niveaux Stark

$1 \text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 30 \text{ GHz}$

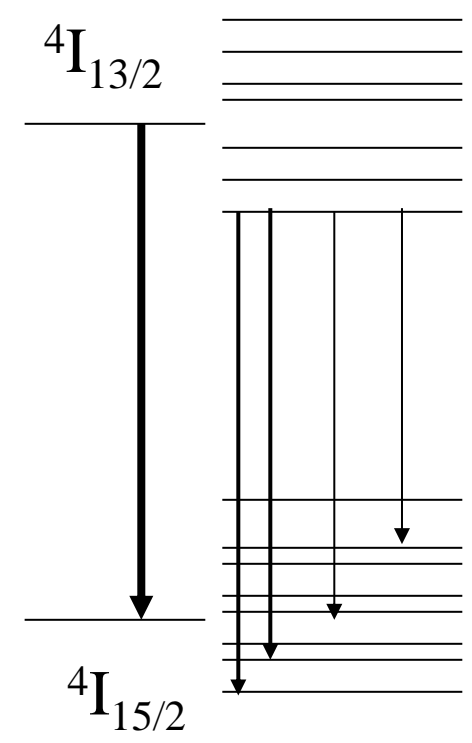
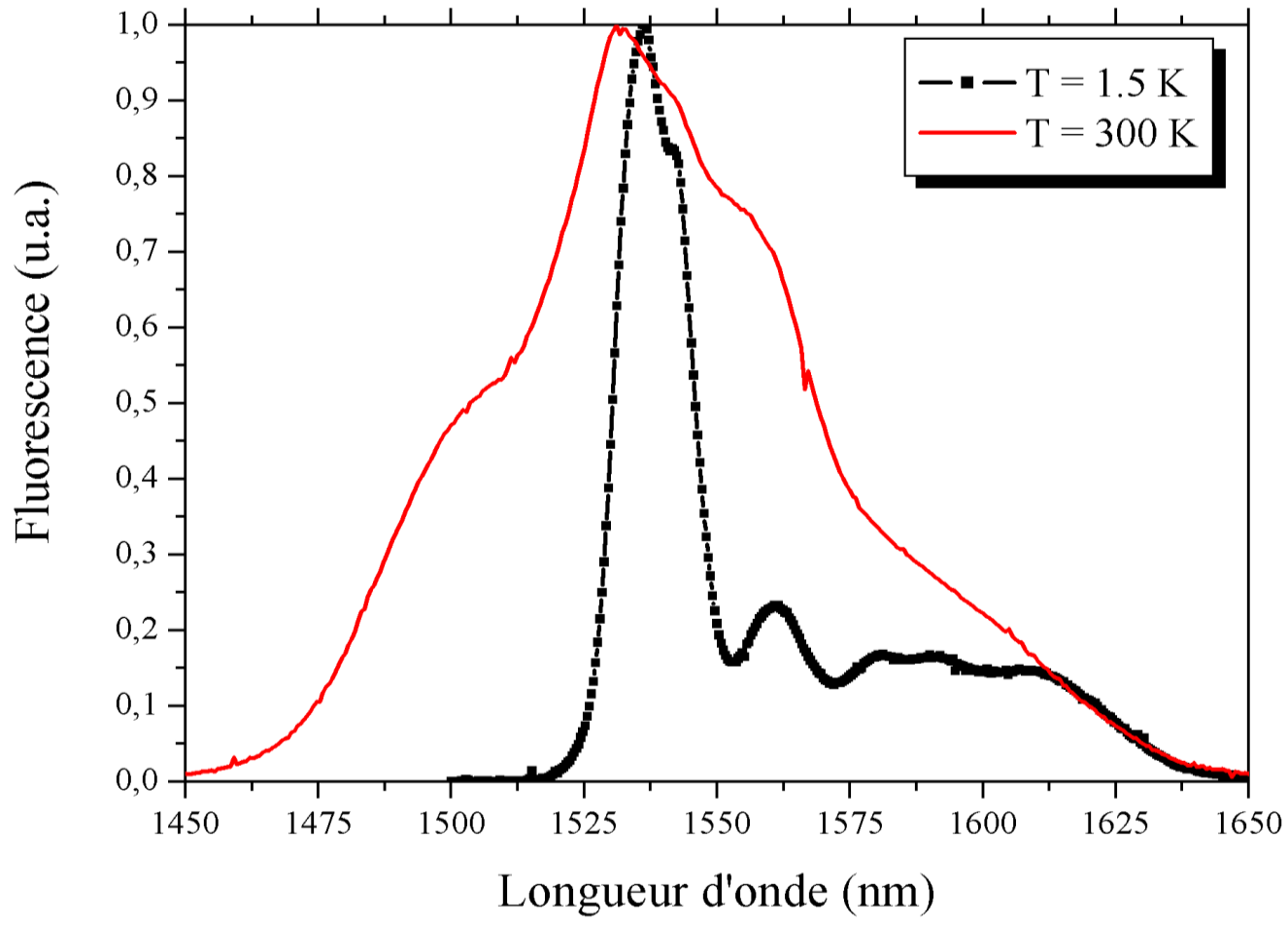


Transition  $4I_{13/2} - 4I_{15/2}$  : jusqu'à 56 transitions possible

Transition  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$

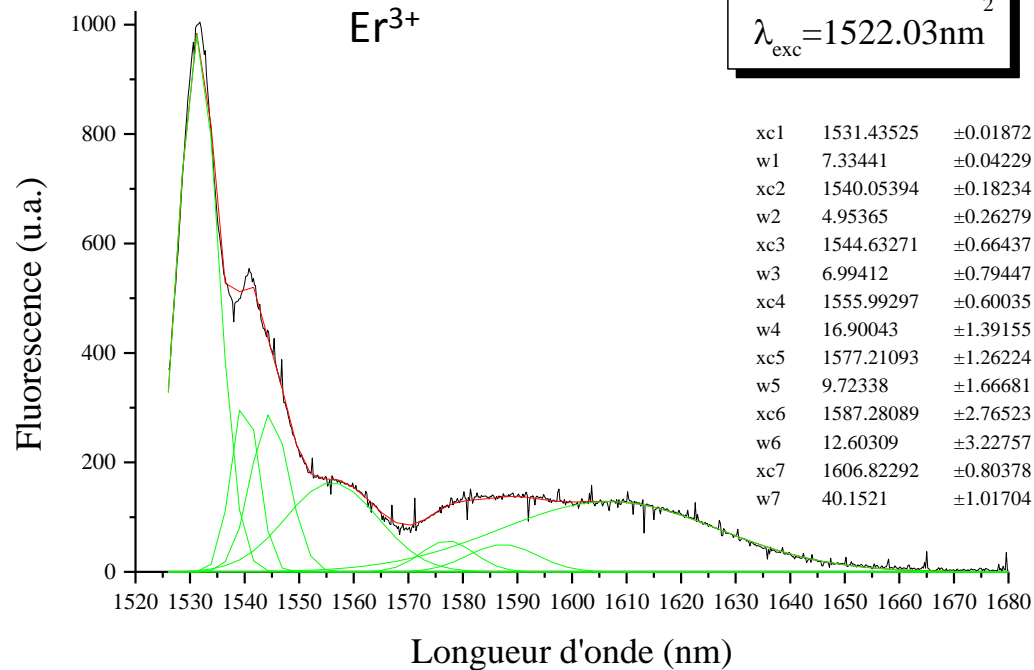
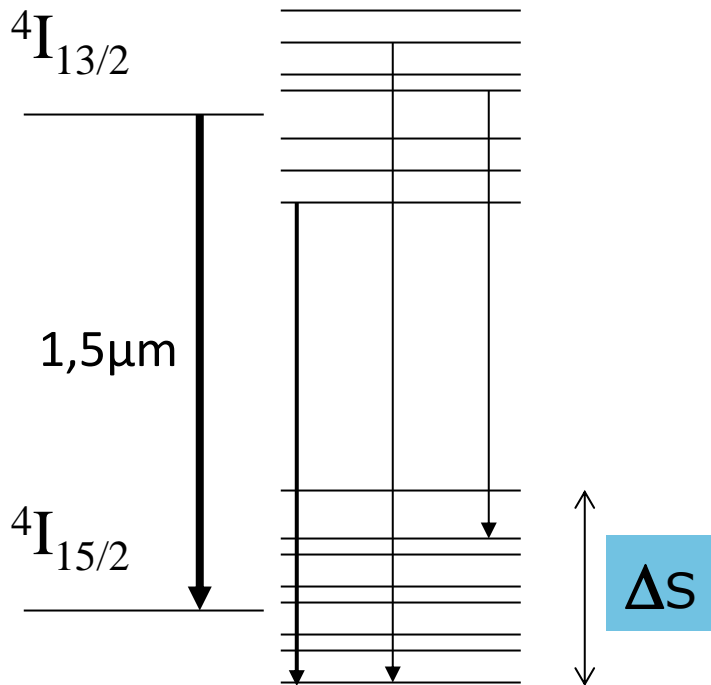






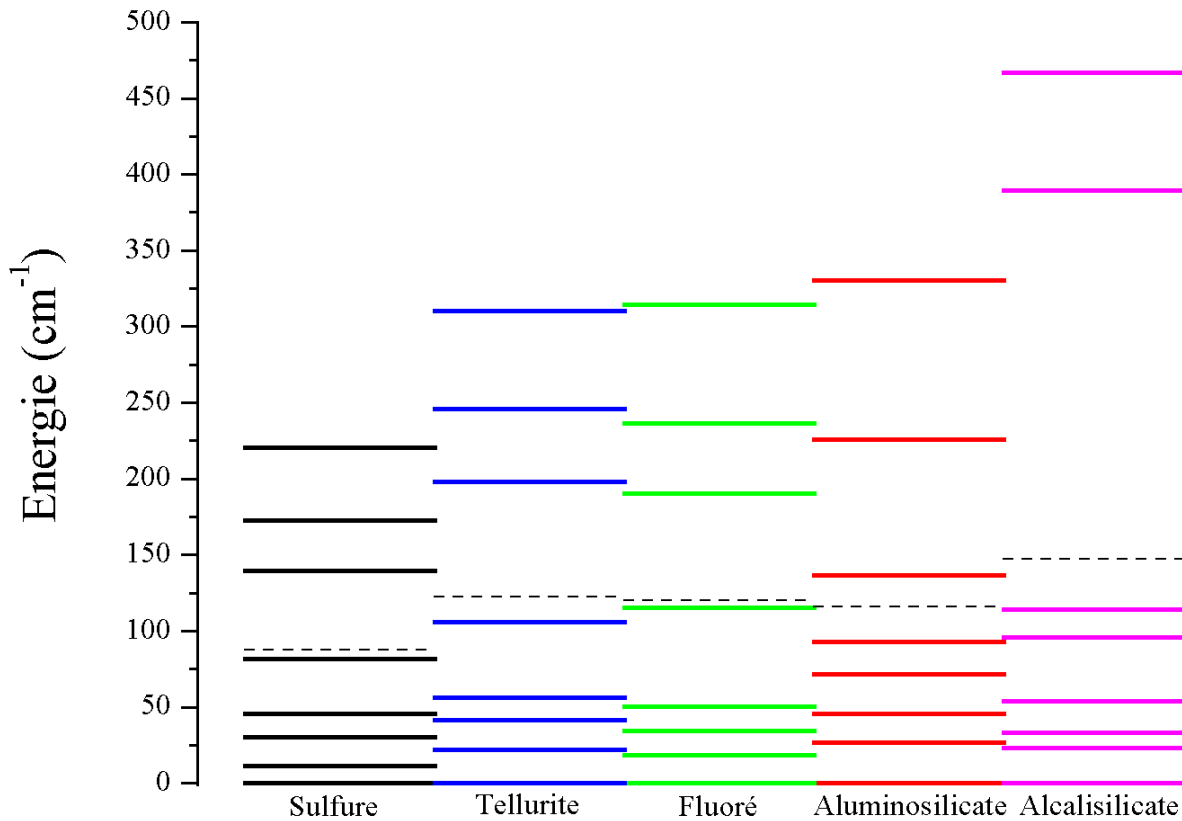
## Spectre d'émission à 1,5K

### Niveaux Stark (2J+1)



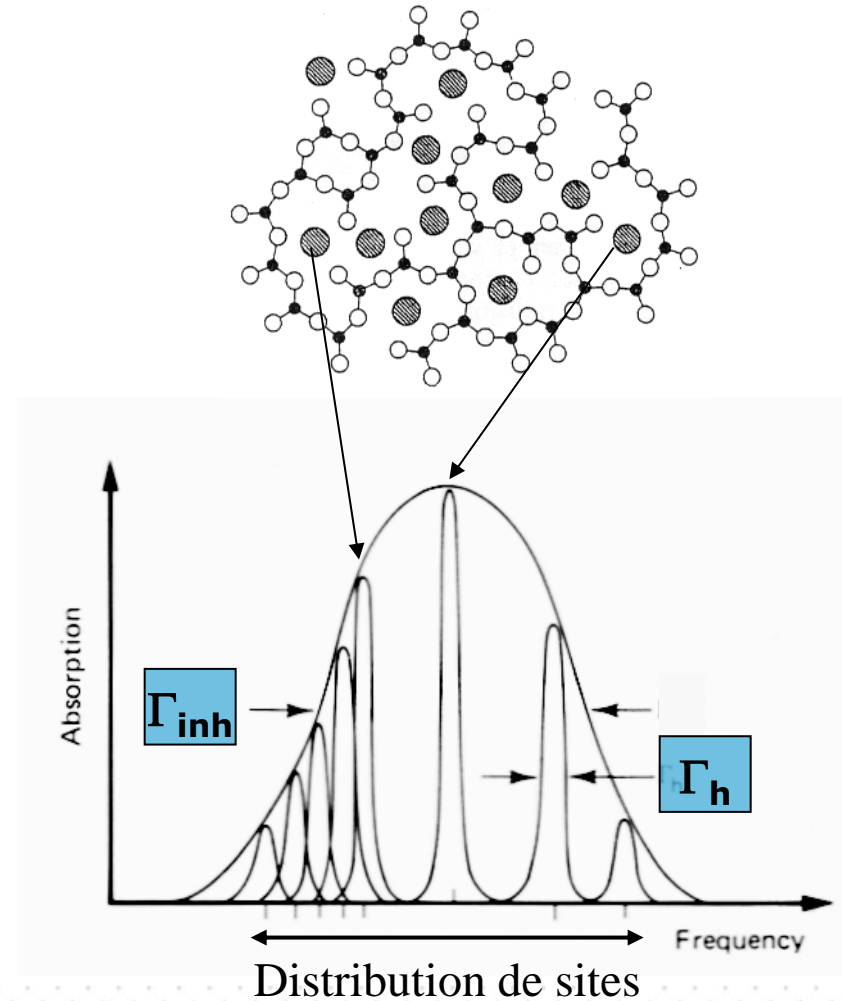
Largeur = f( $\Delta$ éclatement Stark,  $\Gamma$  homogène,  $\Gamma$  inhomogène)

## Eclatement $^4I_{15/2}$ Er<sup>3+</sup>

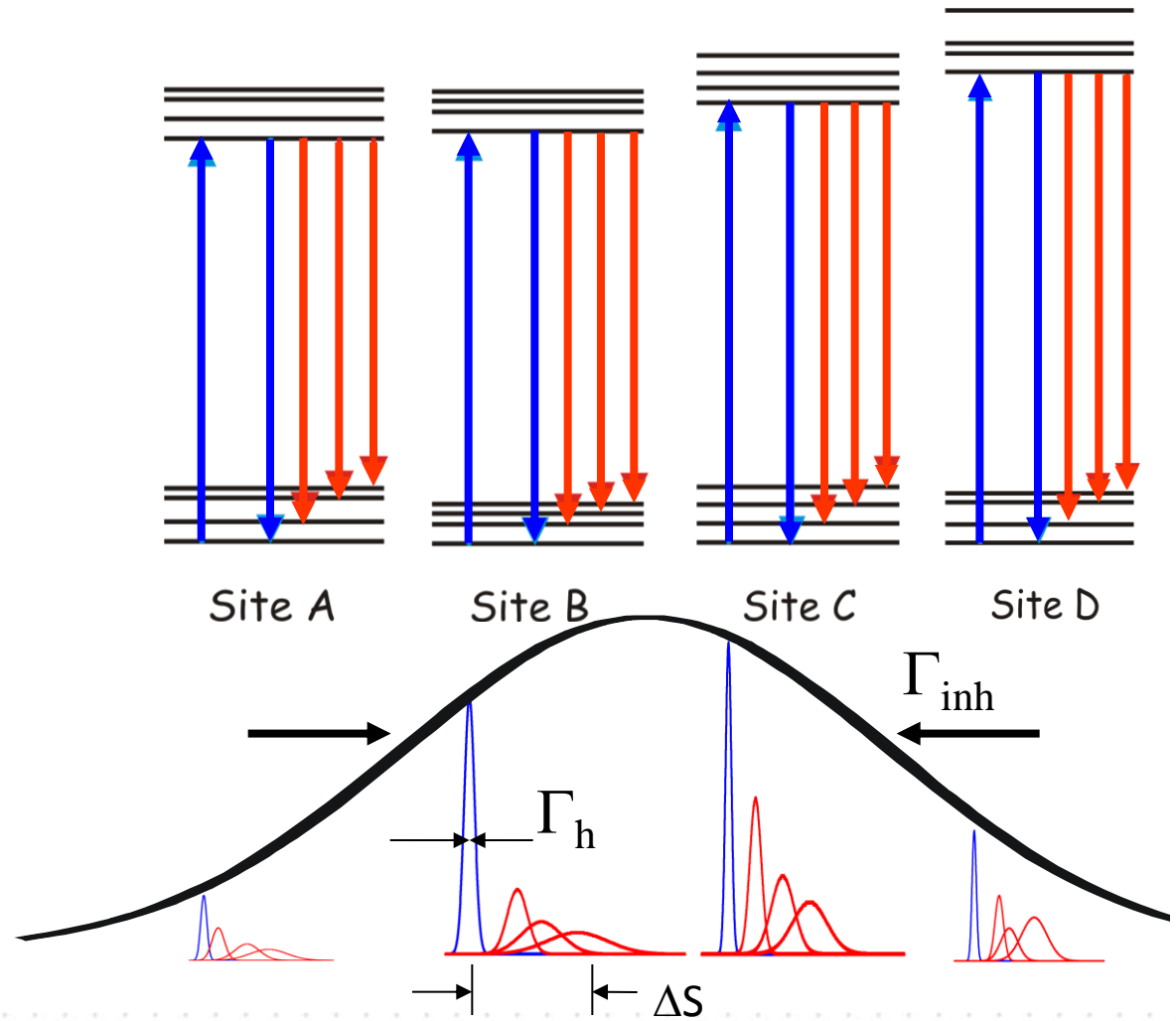


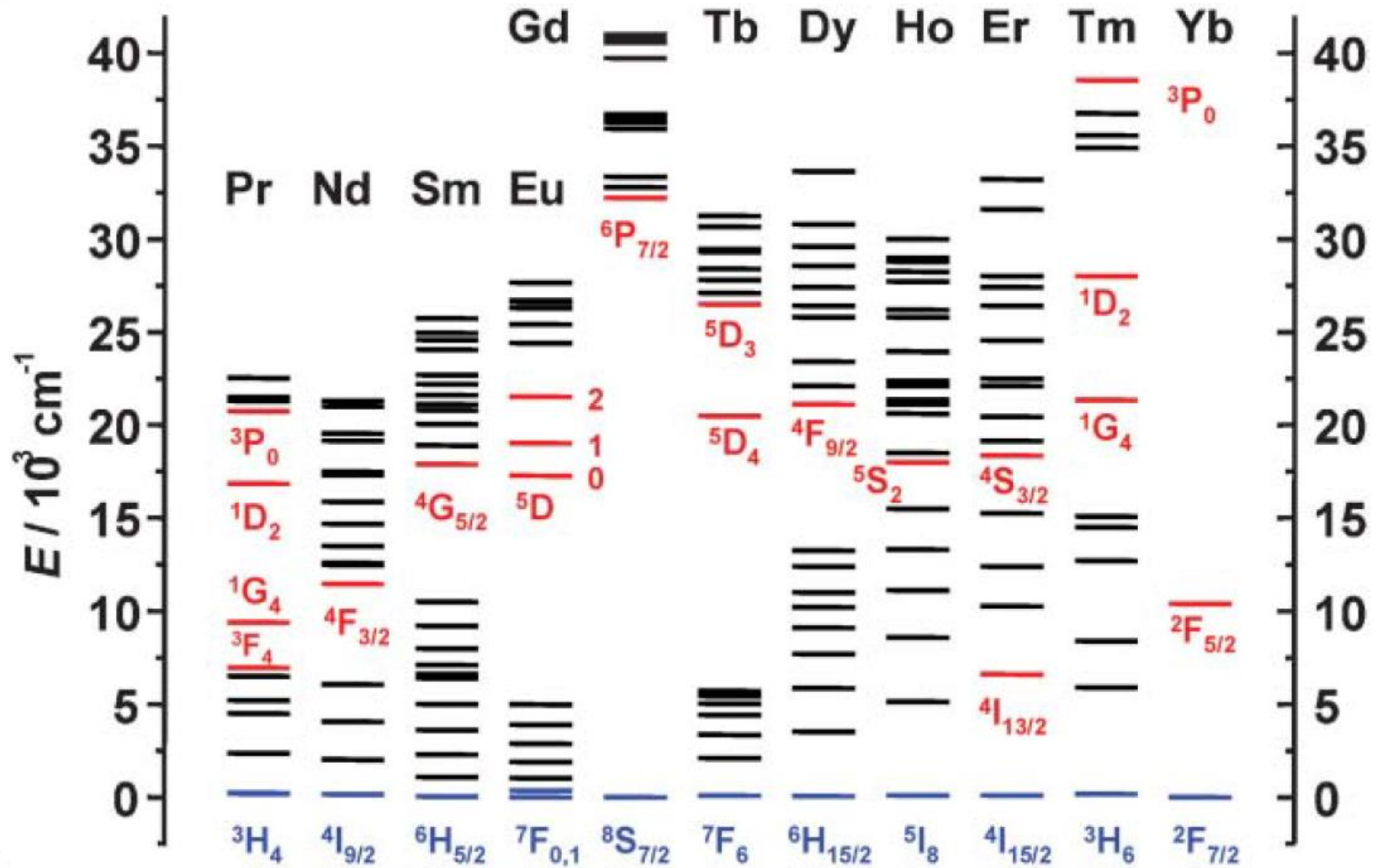
100cm-1 ~ 10nm

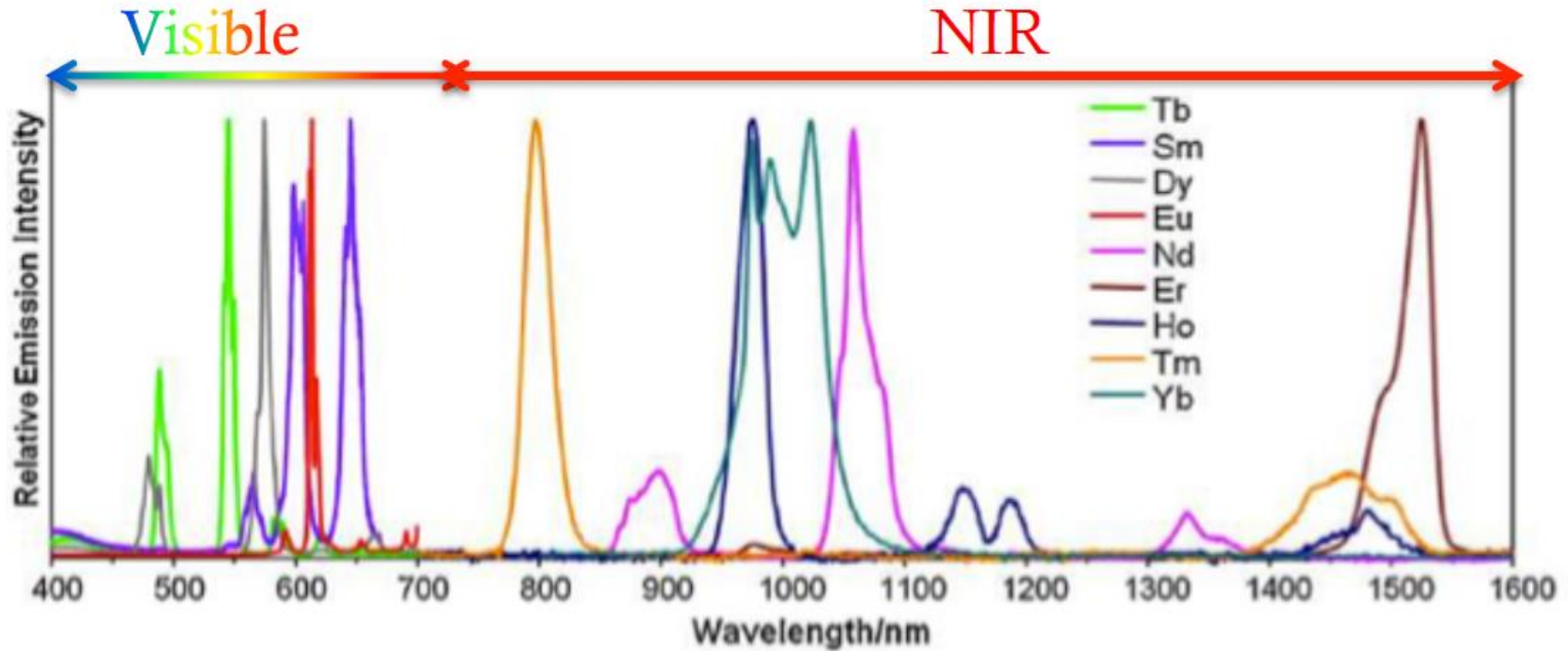
- Chacune des sous transitions est élargie de façon homogène  $\Gamma_h$  et inhomogène  $\Gamma_{inh}$ .
  - $\Gamma_h$  : élargissement intrinsèque de chacune des transitions, principalement dû dans les verres au **couplage électron phonon**.
  - $\Gamma_{inh}$  : provient de la variété des environnements (**sites**)
- Diversité des **sites**  $\Leftrightarrow$  distribution gaussienne



- ◆ Basse température
- ◆ Laser fin et accordable
- ◆ Monochromateur ayant une haute résolution







- Durée de vie [s]

$$\tau = \frac{1}{W}$$

- $W[s^{-1}]$  : taux de transition spontané, probabilité de désexcitation radiative et non radiative

$$W = W_{\text{rad}} + W_{\text{NRad}}$$

- $\tau_{\text{rad}} \sim 100\mu\text{s} - 10\text{ms}$  (niveaux métastables)
- On mesure  $\tau_{\text{totale}}$ 
  - Un  $\tau$  petit c'est une grande probabilité d'émission mais attention: radiative ou non radiative



- Les transitions radiatives sont
  - dipolaires électriques (DE) ou magnétiques (DM)
  - caractérisées par leur « force d'oscillateur » qui sont des nombres  $< 1$  (quelques  **$10^{-6}$  pour les TR**) caractérisant l'intensité d'une transition.

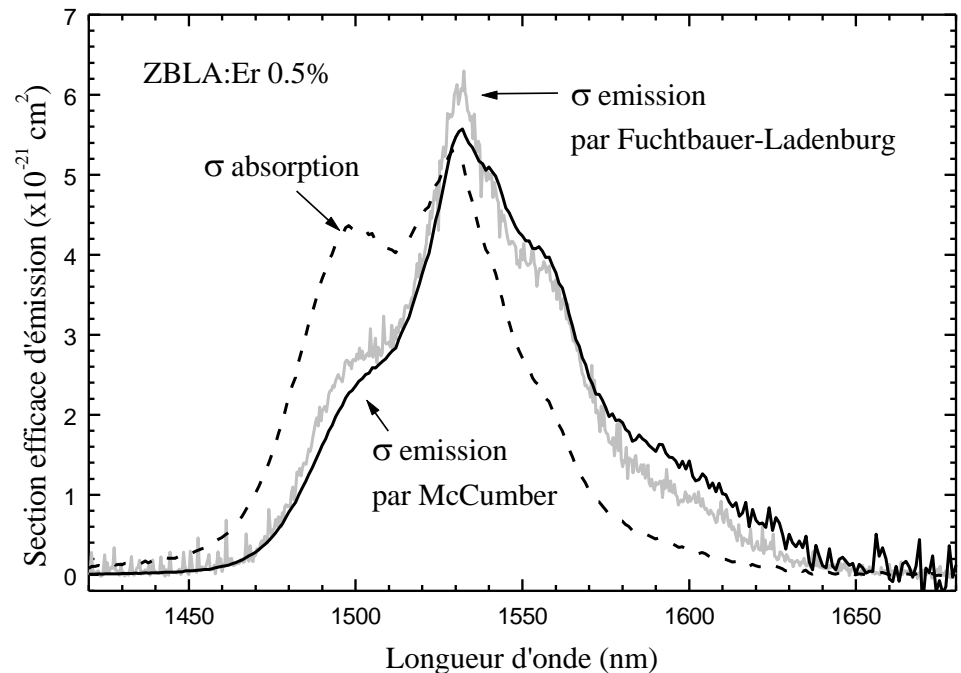
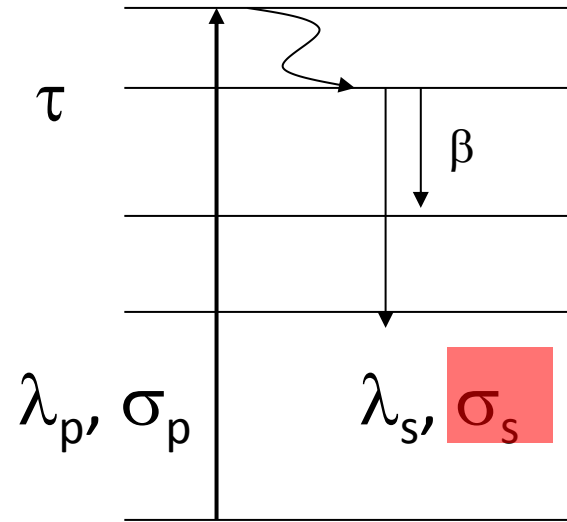
$$f_{ij} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2 (4\pi\epsilon_0)^{-1}} |M_{ij}|^2$$

$M_{ij}$ : élément de matrice de la transition

Les forces d'oscillateurs sont très faibles car les **transitions sont interdites au premier ordre** pour les ions terres rares, à comparer à  $10^{-2}$  pour une transition permise d'autres atomes.

- La théorie qui a permis de mieux appréhender et d'estimer les probabilités de transitions radiatives dans les terres rares est la **théorie de Judd** encore appelée **théorie de Judd-Ofelt (JO)**.
- La théorie de JO permet la détermination à partir d'un spectre d'absorption
  - des forces d'oscillateurs entre niveaux excités.
  - De la probabilité d'émission spontanée  $A_{ij}$  pour n'importe quelle transition  $i \rightarrow j$ . Ainsi que la durée de vie radiative  $\tau_i$  d'un niveau  $i$

- Mac Cumber
  - Spectre d'absorption
  - Niveaux Stark
- Ladenburg-Fuchtbauer
  - Spectre d'émission
  - $\beta$ ,  $n$ ,  $\tau_{\text{rad}}$



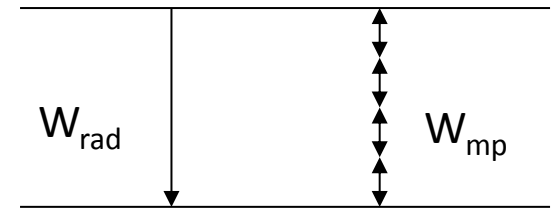
- Rendement quantique : efficacité relative de la fluorescence comparée aux autres voies de désexcitation

= nombre de photons émis /  
nombre de photons absorbés

EQ=1 , s'il n'y a pas de nonradiatif et pas de transfert.

- Perte non radiative, « quenching »: extinction de fluorescence, échange non radiatif d'énergie avec :
  - la matrice, les vibrations (désexcitation multiphonon, loi du gap)
  - des ions identiques, « quenching » de concentration, agrégats d'ions, transfert d'énergie, APTE (HUC)
  - des entités ponctuelles: défauts, pièges, OH, diffusion de l'énergie

- Soit 2 niveaux distants de  $\Delta E$



- Taux de désexcitation multiphonons =  $f(\Delta E)$

$$W_{mp}(T) = W_{mp}(0) [1 + n_m(T)]^p \quad p = \Delta E / \hbar \omega$$

$n_m$ : **nombre moyen de phonons** d'énergie  $h\nu$  présents dans la matrice à la température  $T$

$p$ : nombre de phonons intervenant lors d'une désexcitation (nombre **de phonons émis**)

$\hbar\omega$ : énergie maximale des phonons de la matrice

Le taux de désexcitation multiphonon dépend du gap ( $\Delta E$ ) et de l'énergie maximale des phonons de la matrice ( $\hbar\omega$ )

Si  $p \geq 10$ : transition radiative,  $\tau \neq f(T)$

Si  $p < 4$ , transition non radiative

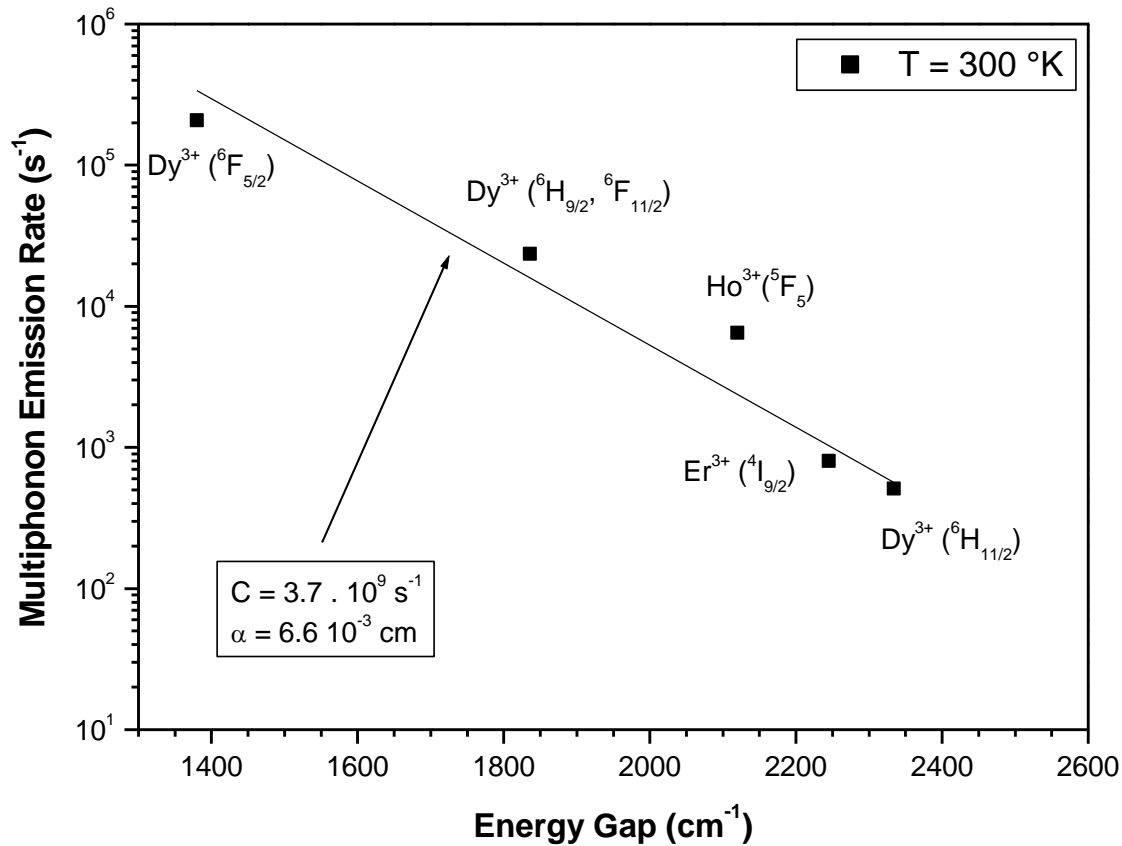
Si  $4 < p \leq 10$ , transition radiative et non radiative,  $\tau = f(T)$

Phénomène non radiatif augmente avec l'énergie de phonon

Verre	Energie de phonon (cm <sup>-1</sup> )
Borate	1400
Phosphate	1200
Silicate	1100
Germanate et Aluminate	900-800
Tellurite	700
Gallate	650
Fluorure	580
Sulfure	350

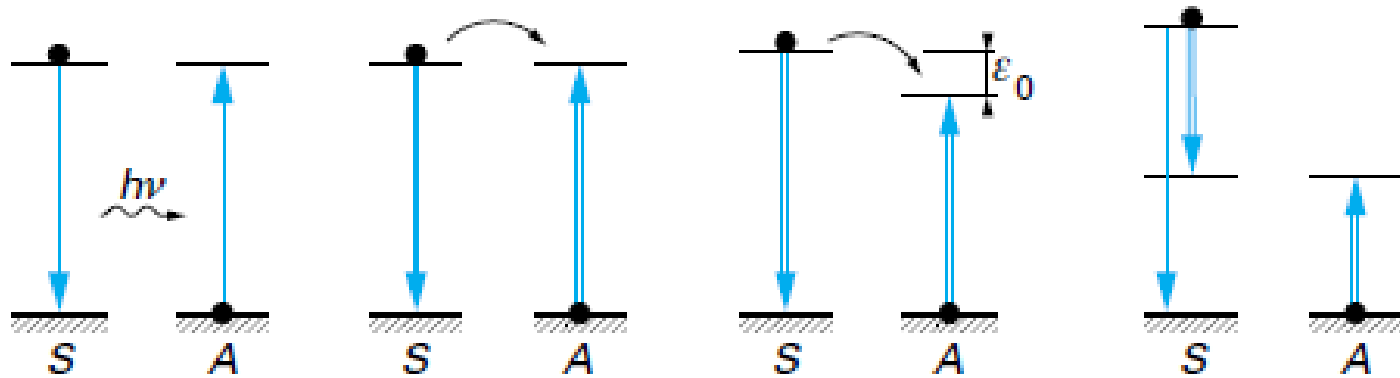
Vibration O-H: 3600cm<sup>-1</sup>

$$W_{mp}(0) = C \exp(-\alpha \Delta E)$$





- Quand la concentration augmente ( $\sim 10^{21}$  ions/cm<sup>3</sup>  $\sim 1\%$ wt) soit pour une répartition homogène que la distance entre 2 ions est  $\sim 2$ nm on peut observer des transferts d'énergie



(a) résonnant radiatif

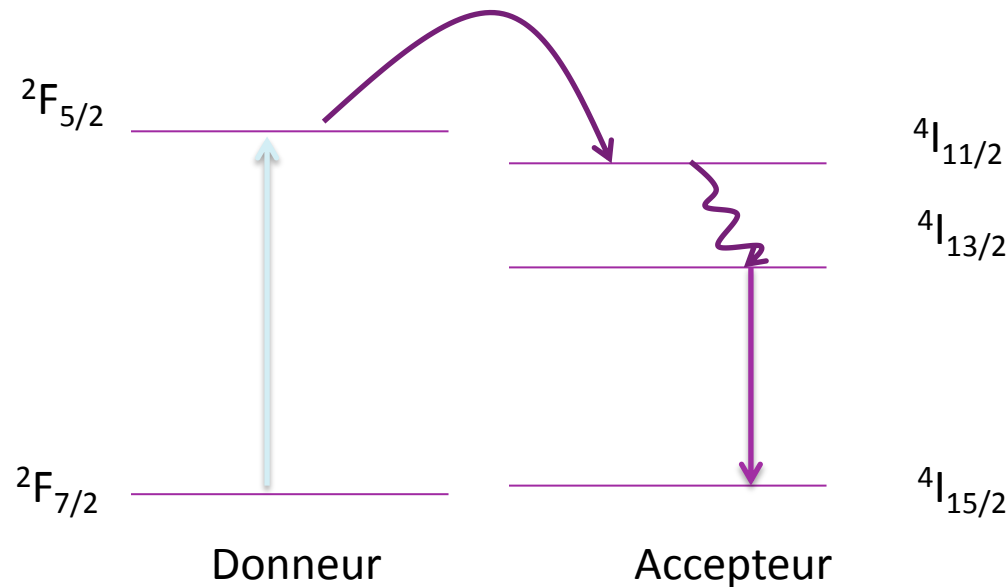
(b) résonnant non radiatif

(c) transfert d'énergie assisté par phonons

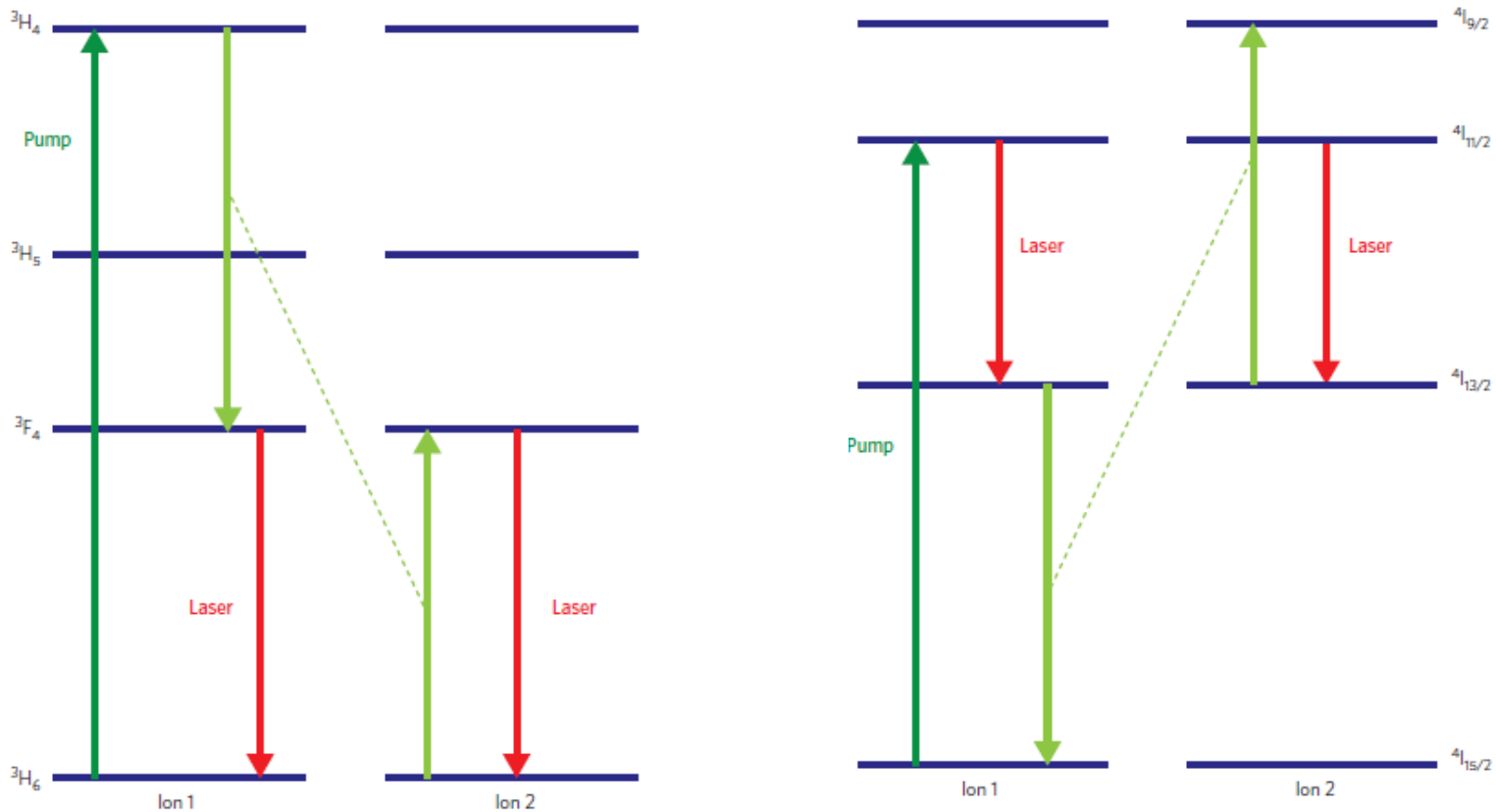
(d) cas particulier de l'auto-extinction par relaxation croisée

A ion activateur  
S ion sensibilisateur

- Transfert direct D-> A
  - Théorie Forster- Dexter (**FRET**)
- Mis à profit pour augmenter l'absorption
  - Er: Yb-Er (attention **transfert retour**, matrice à très **forte énergie de phonon** nécessaire )

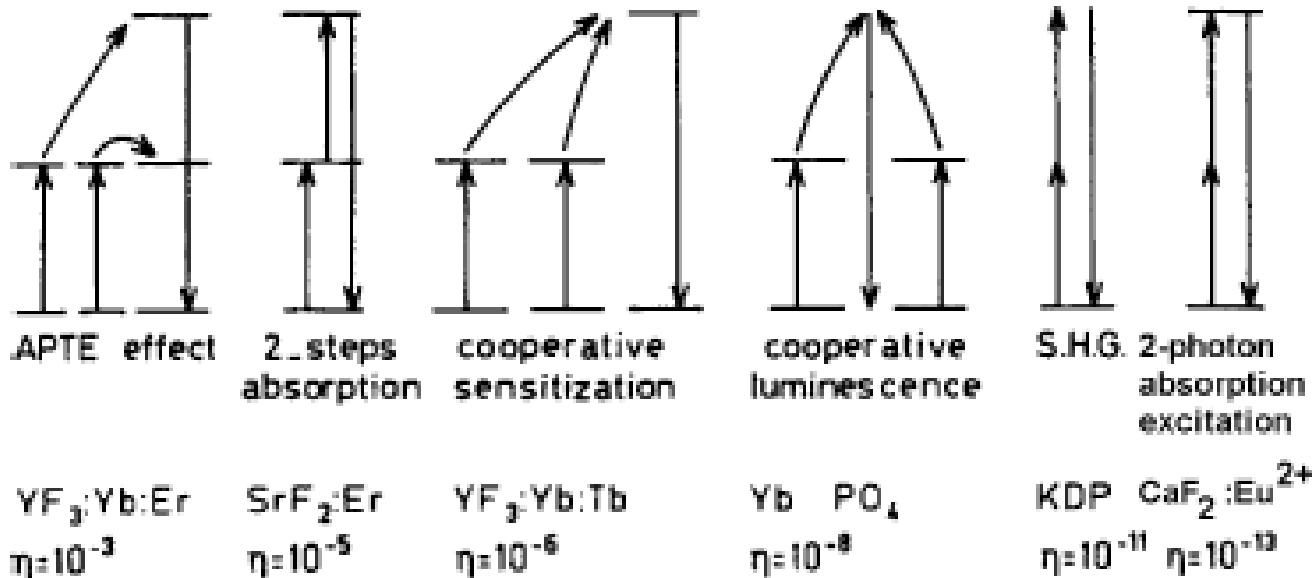


Relaxation croisée mise à profit pour lasers  
 $\text{Tm}^{3+}$  à  $2\mu\text{m}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  à  $2,75\mu\text{m}$

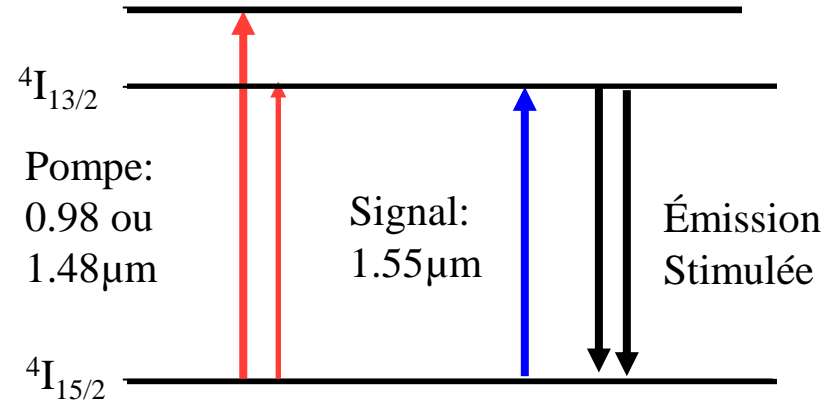
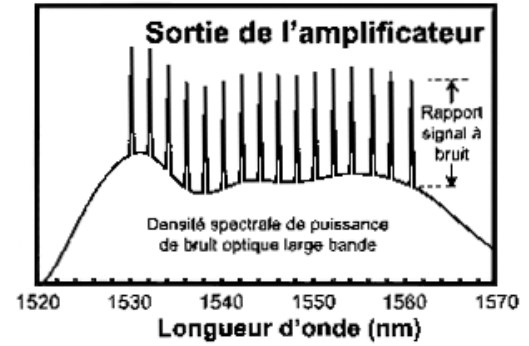
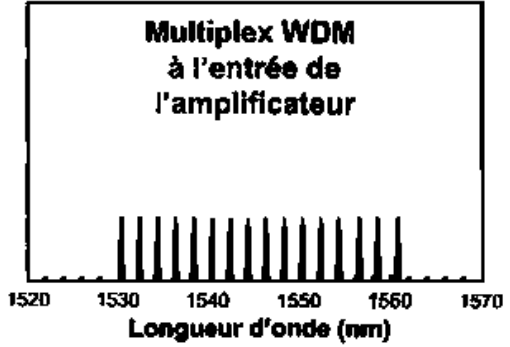
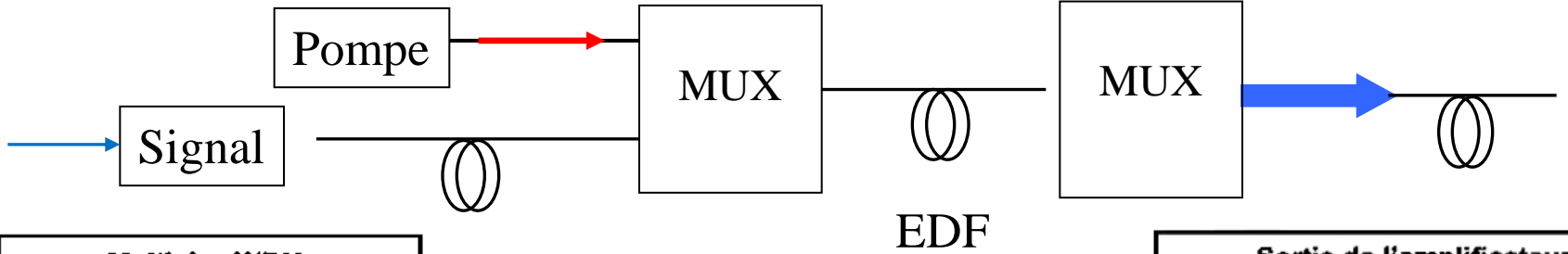


EQ=2

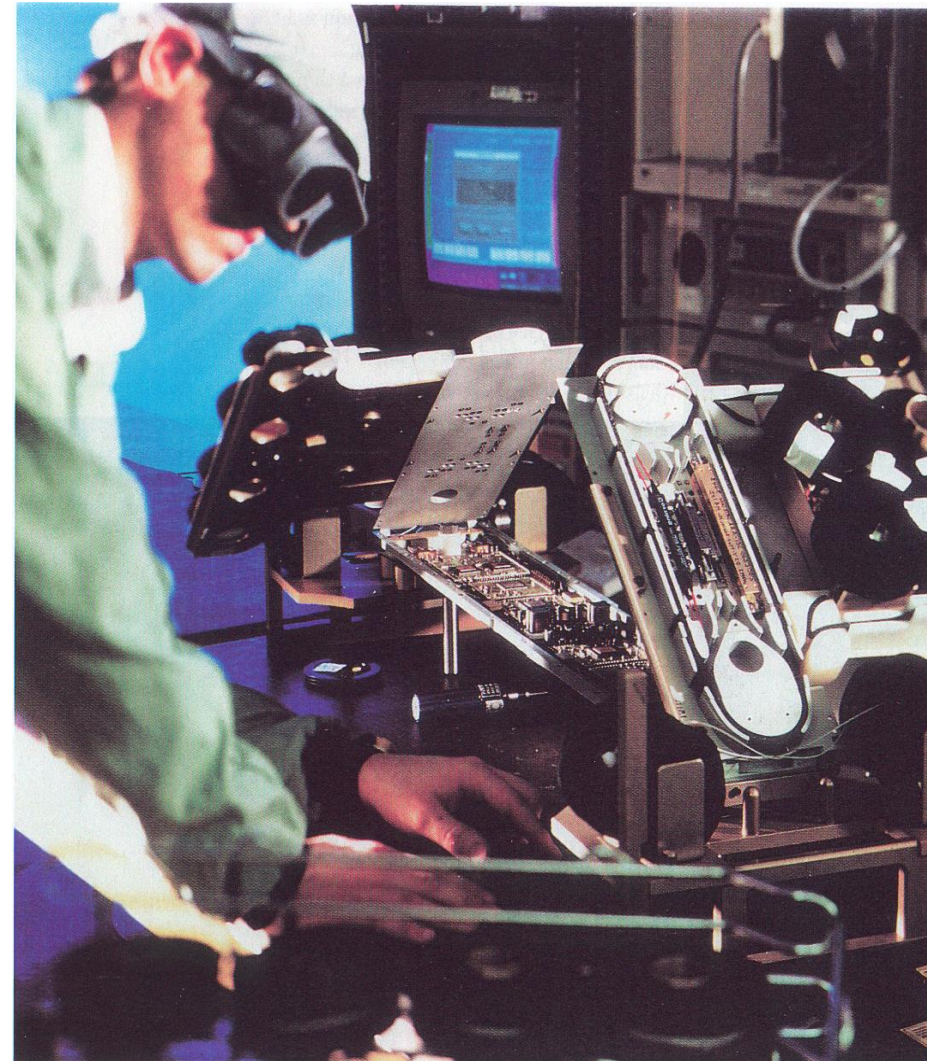
- Processus de conversion vers une plus grande fréquence (IR-> Vis- UV)
  - Dans un ion, AEE (ESA)
  - Entre ions, transfert : APTE (HUC), effets coopératifs



- Le laser YAG:  $\text{Nd}^{3+}$
- Luminophores RVB  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$
- Amplificateur à fibre dopée Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ )
  - Erbium-Doped Fiber Amplifier (EDFA)
  - Quenching
- Laser à fibre dopée Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ )
  - Ytterbium-Doped Fiber-based Laser (YDFL)
  - Photodarkening



- 1985: first demonstration
- 1995: TAT12
- Alumino silicate fiber (MCVD)
- 20m long
- **250wppm Er<sup>3+</sup> (1e18ions/cm<sup>3</sup>)**
- Pump@980nm
  - Pp<10mW~(1 chanel)
  - G=30dB (\*1000)
  - ½ EDFA Price
- WDM
  - band C (1530-1570nm)
  - band L (1570-1610nm)
- Market :
  - 50 000 EDFA/year
  - 250 M\$ (USD)





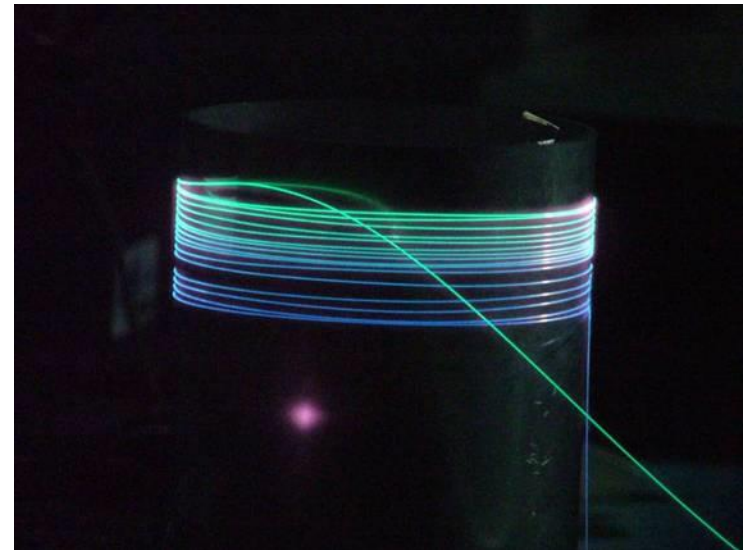
Continu ou à impulsion:  
Fibre monomode : **500W**  
Fibre multimode: **50KW**

Fibre dopée Ytterbium (MCVD)

Pour très forte puissance :

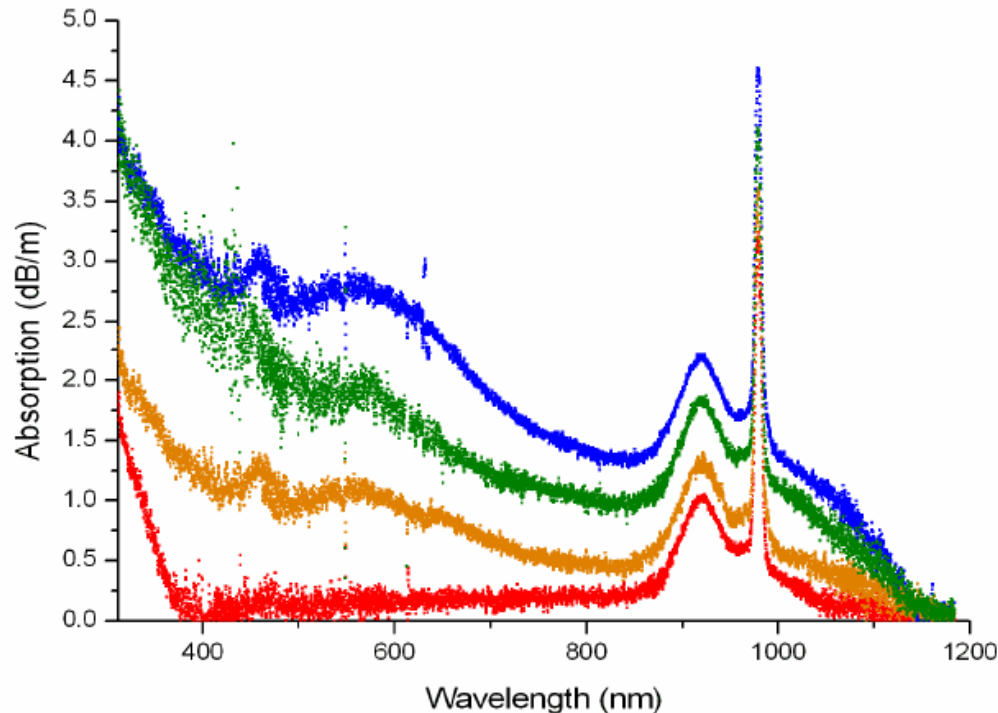
- Fibre microstructurée à large mode de coeur (Large Mode Area fiber **LMA**),

Pompée  $\sim 1\mu\text{m}$ , la fibre est **bleue-verte**



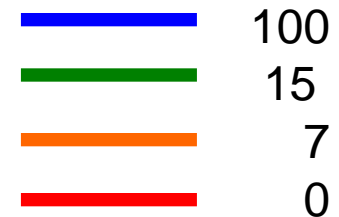


- Observation: vieillissement prématuré des lasers
  - Seuil augmente, puissance diminue
- Absorption photo induite (Photon Induced Absorption (PIA))
  - dans le visible et l'IR
  - Noircissement (Photodarkening)
  - Même dans les fibres à large mode (LMA fiber)



Irradiation 45W at 976nm

Times in min.



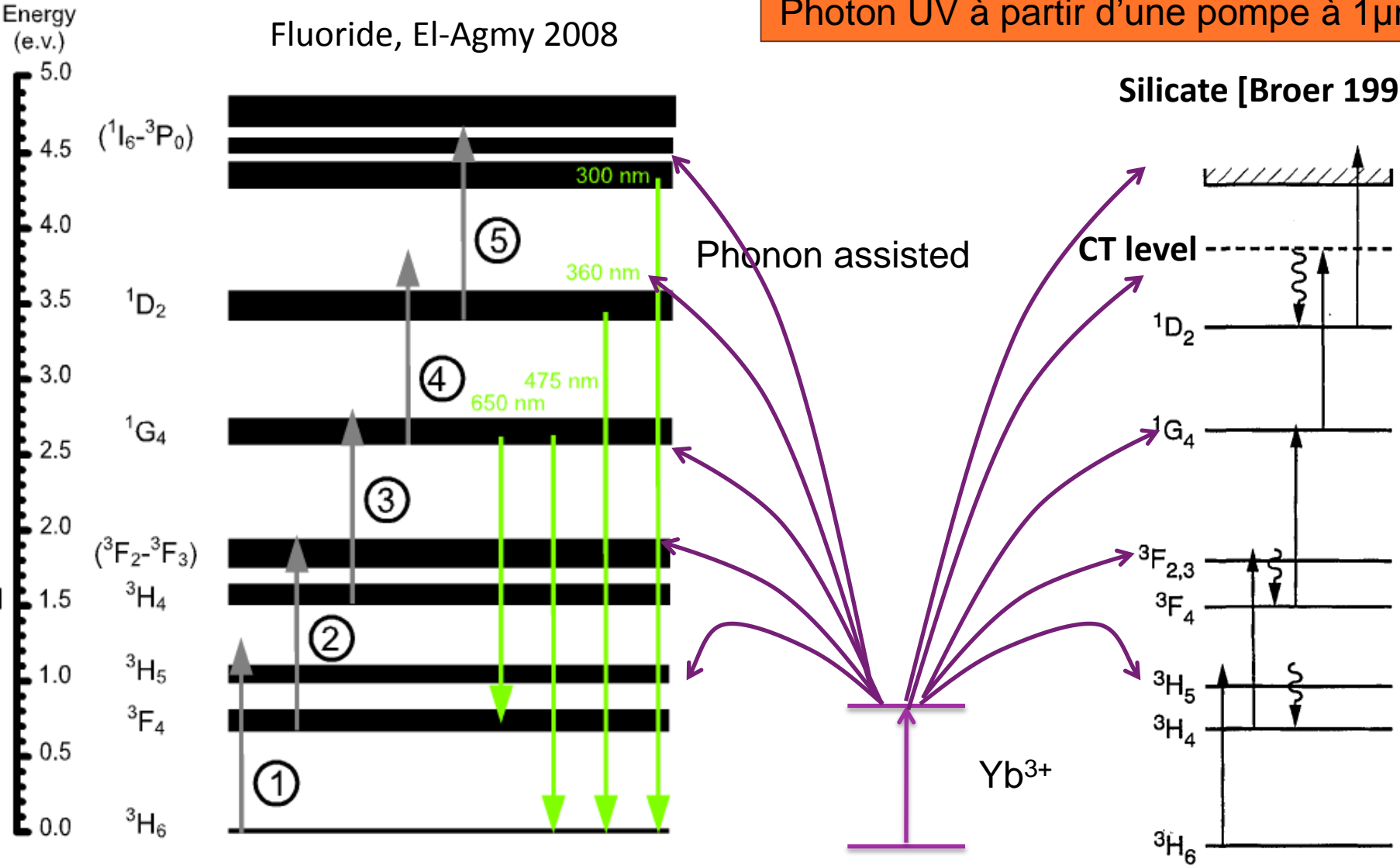
[Manek-Honninger *et al.* Optics Express, 15, 1606-1611 (2007)]

Création de défauts dans le visible, proche UV à partir d'une pompe à 1 $\mu$ m, comment?

Photon UV à partir d'une pompe à  $1\mu m$

Fluoride, El-Agmy 2008

Silicate [Broer 1993]



- Les TR sont de mauvais absorbeurs ( $f_{osc} \sim 10^{-6}$ ) mais de bons émetteurs ( $EQ=1$ )
- Isolés de leur environnement, ont des raies fines
- Souffrent de « quenching » de concentration au delà de  $\sim 10^{21}$  ions /cm<sup>3</sup>
- Processus complexes de transfert peuvent intervenir
- Large domaine d'émission (UV-IR)
  - Éclairage (lampe économique), télévision, laser, scintillateurs, marqueurs biologiques

## Bibliographie

F. Auzel, Propriétés optiques de TR, Techniques de l'ingénieur, E1980 (1998)

J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva. Basics of Lanthanide Photophysics, in Lanthanide Luminescence, vol. 7, p. 1-45, 2010.

# Merci de votre attention

## Screening of 4f electrons

Minimal perturbation by matrix field (crystal or ligand) 😊  
→ Narrow line quasi independent of complexation state

## Laporte parity rule:

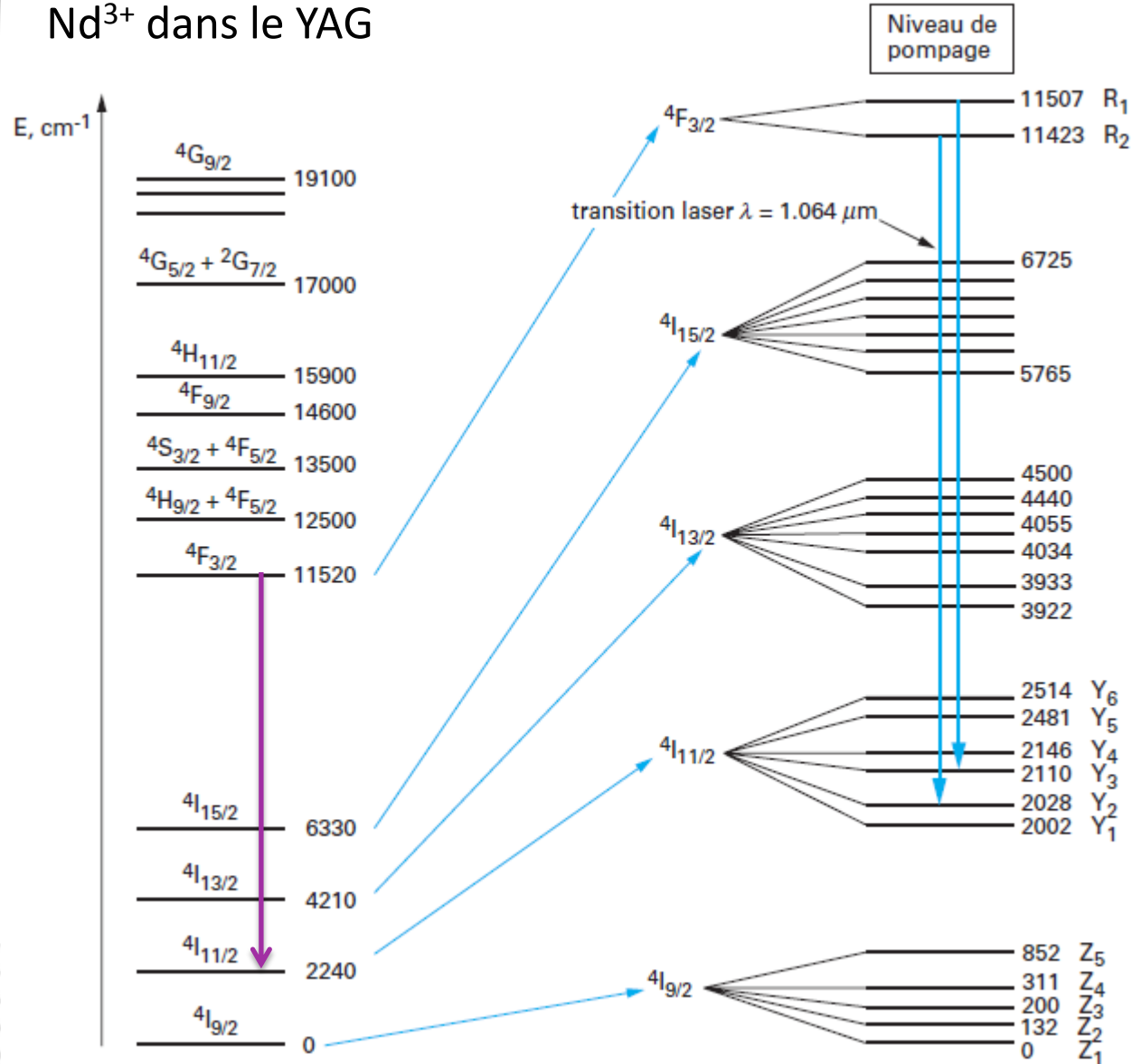
Dipolar Electric transition forbidden and dipolar magnetic transition allowed

- Rules could be relaxed in low symmetry sites
- Weak intensity for excitation (low absorption cross section and long lifetime) 😞

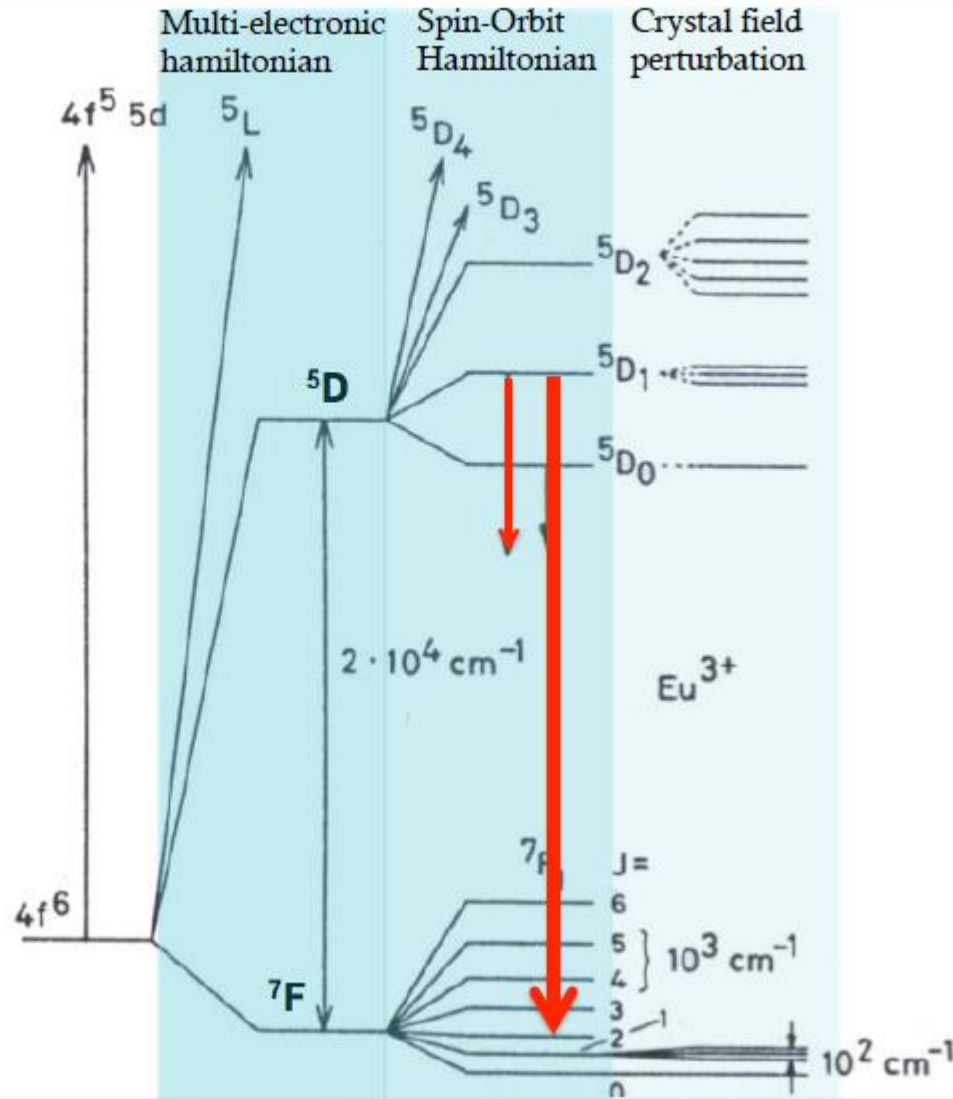
## Inserted in Inorganic matrix

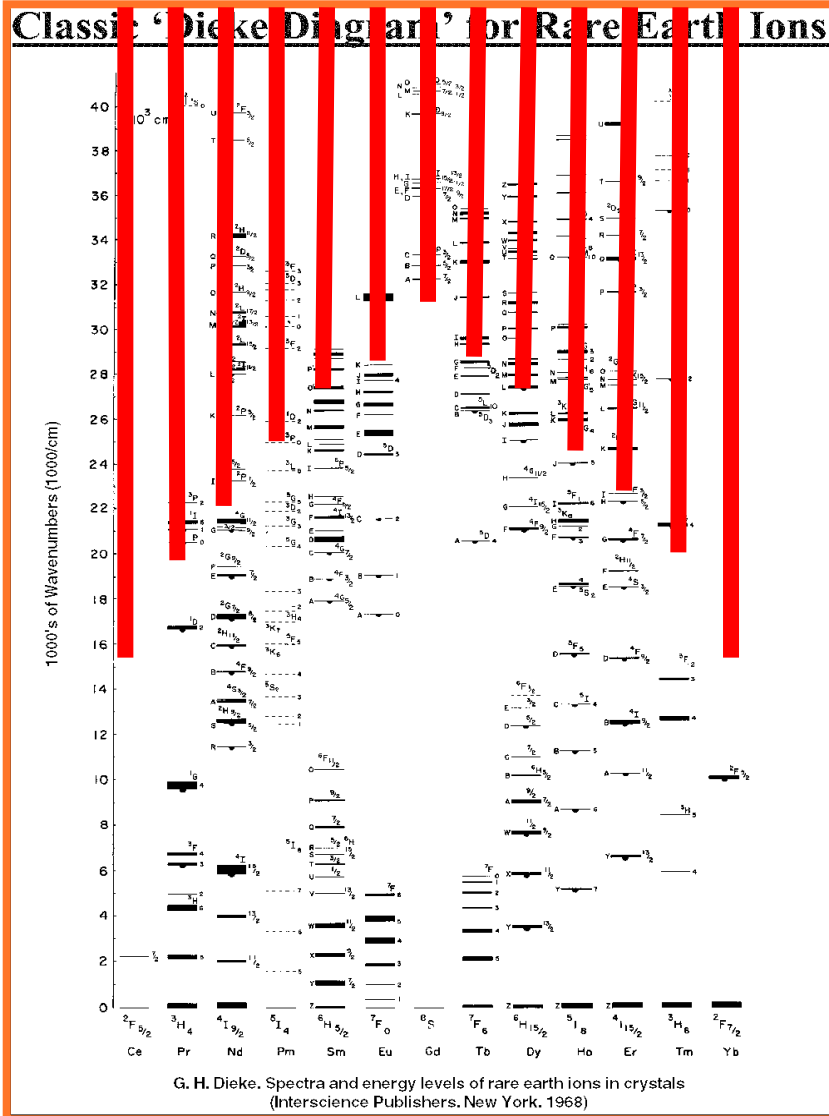
High quantum efficiency (closed to 1) 😊  
No bleaching (as Qds or chromophore) 😊

## Nd<sup>3+</sup> dans le YAG



$\text{Eu}^{3+}: [\text{Xe}]4f^6$

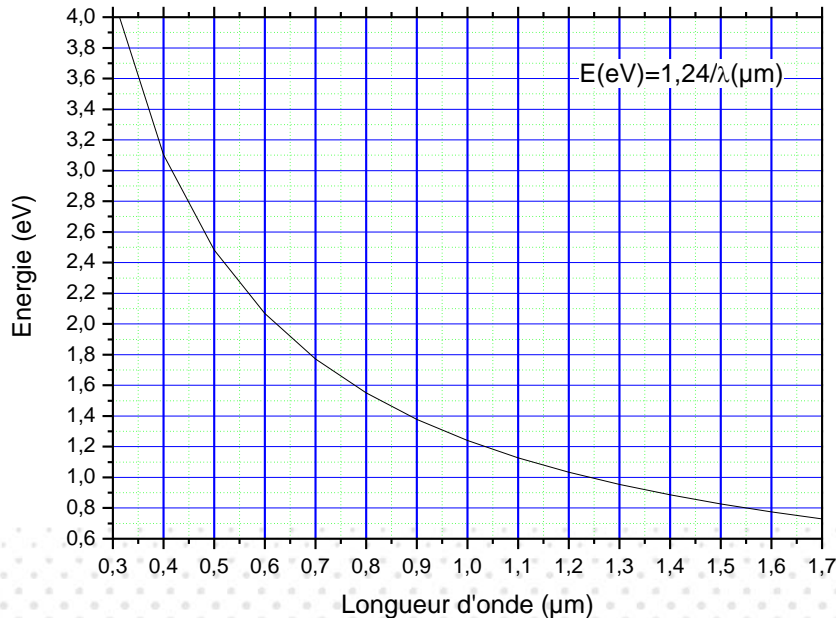




- f-f (intra-configurationnelle)
  - IR- Vis- proche UV
  - Raies f-f  
(« monochromatiques » qq 10nm)
- f-d (inter-configurationnelle)
  - UV- RX
  - Bandes f-d qq 10nm-100nm



- Position et écart entre niveaux:  $\text{cm}^{-1}$
- Transition:  $\mu\text{m}$  ou  $\text{eV}$
- Largeur des transitions:  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{nm}$ ,  $\text{MHz}$



$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$\sigma = 1/\lambda$$

$$\Delta\sigma = \Delta\lambda / \lambda^2$$

à  $1.5\mu\text{m}$

$0.1\text{nm} \rightarrow 0.5\text{cm}^{-1}$

à  $1\mu\text{m}$

$0.1\text{nm} \rightarrow 1\text{cm}^{-1}$

**100 $\text{cm}^{-1}$  ~ 10nm**