



Luminescence des ions de terres rares (TR)

Anne-Marie Jurdyc

Les TR, vocabulaire

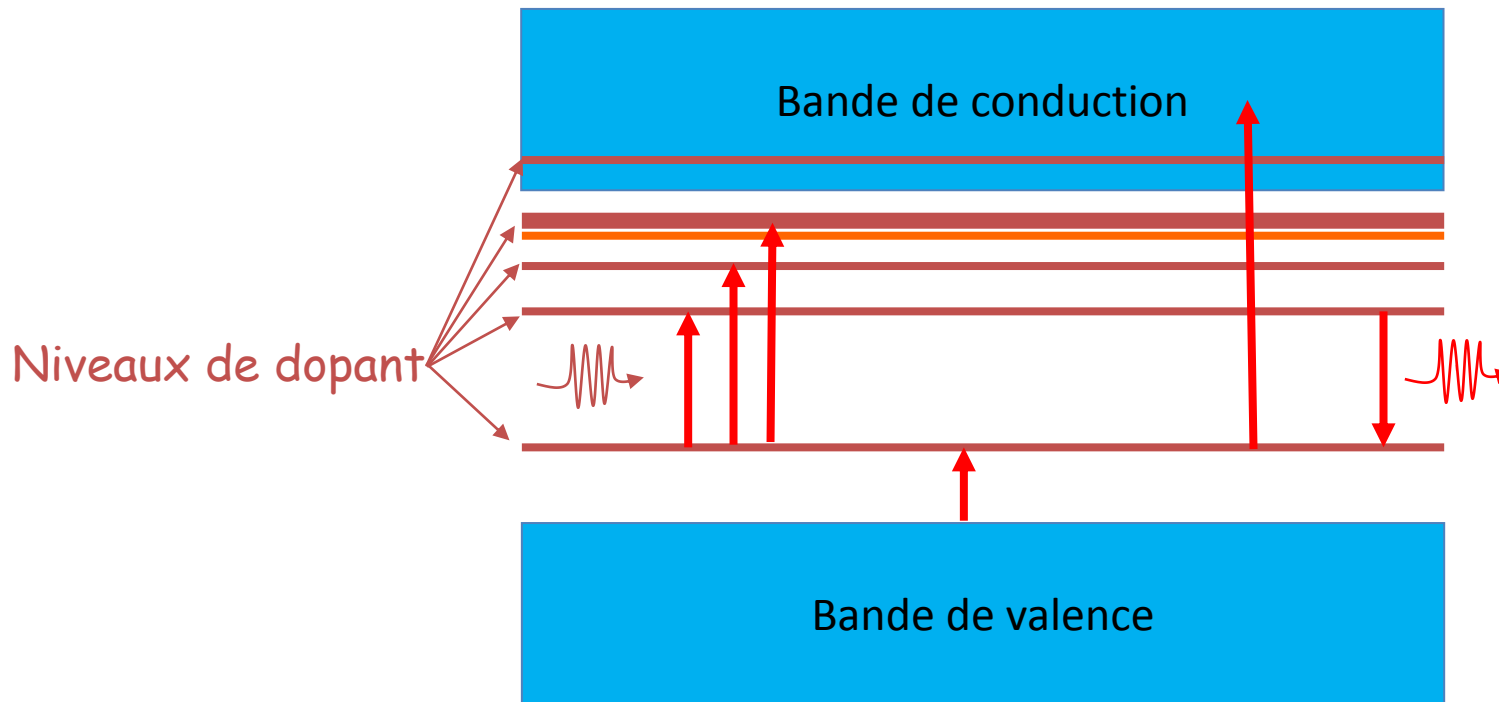
- Les « Terres rares » sont
 - le scandium, l'yttrium et le lanthane et les 14 lanthanides
- On travaille en fait sur les **éléments f**
 - ce sont les éléments à la suite du lanthane qui remplissent la couche 4f
 - Ce (Z=58) [Xe]6s²4f² au Lu (Z=71) [Xe]6s²5d4f¹⁴
 - Mis à part Lu, tous ces ions sont optiquement actifs (Pm est radioactif)
 - Ce³⁺ [Xe]4f¹ au Yb³⁺ [Xe]4f¹³

The image shows a periodic table with the f-block elements (lanthanides and actinides) highlighted in red. A red circle is drawn around the elements Scandium (Sc) and Yttrium (Y) in the d-block, and another red circle is drawn around the entire lanthanide and actinide series at the bottom of the table.

1	2											10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H	He											Ne	Ar	Kr	Xe	Rn					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
LANTHANIDE SERIES		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
ACTINIDE SERIES		87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102				
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

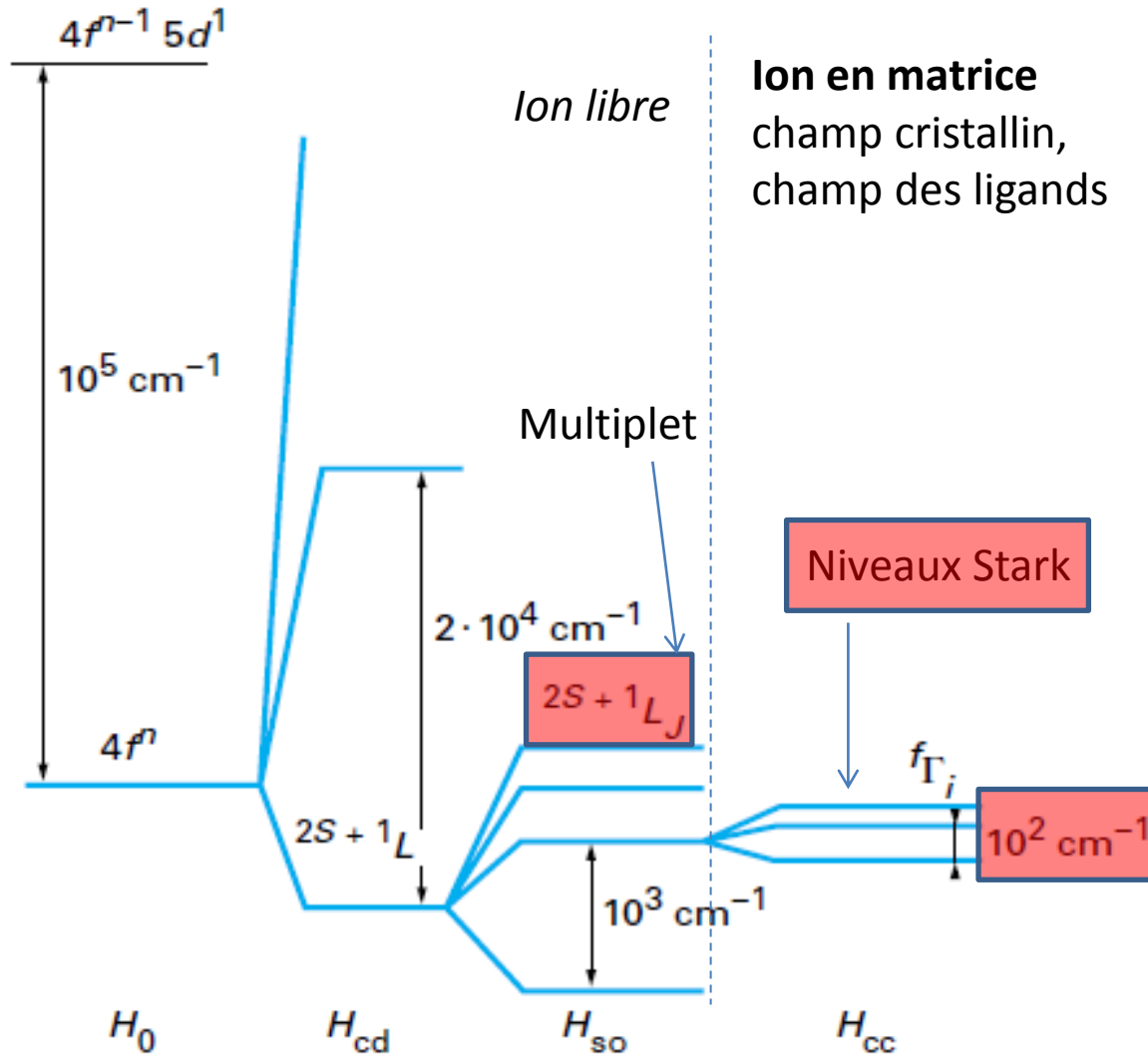
Les TR en matrice

- En matrice les TR sont sous forme ionique, le plus souvent Ln^{3+} , ce sont des dopants dans le gap du matériau





Position des niveaux électroniques 4f



Ion en matrice
champ cristallin,
champ des ligands

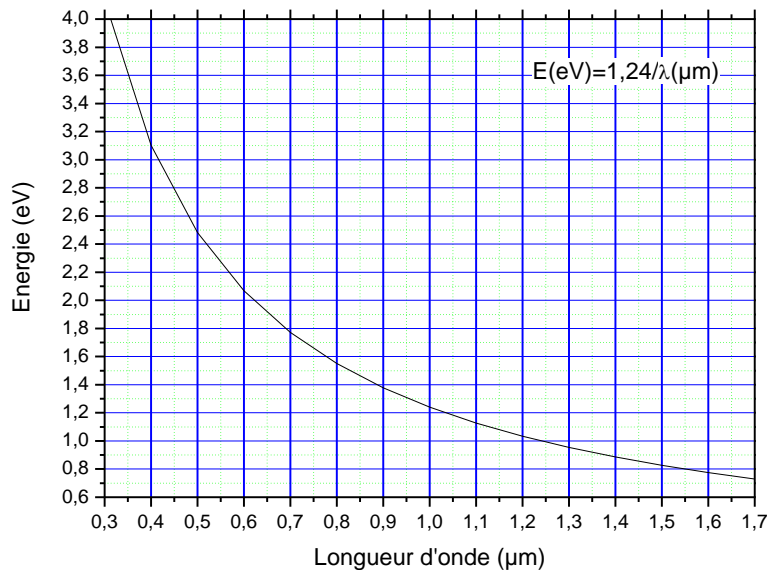
S: spin
L: moment cinétique orbital
J: moment cinétique total

Niveaux Stark

10^2 cm^{-1}

Les unités d'énergie

- Spectroscopie: cm^{-1} , position des niveaux, écart entre niveaux, énergie des phonons
- Transition: nm ou eV
- Largeur des transitions: cm^{-1} , nm, MHz



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

$$\sigma = 1/\lambda$$

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

à 1.5 μm

0.1 nm → 0.5 cm^{-1}

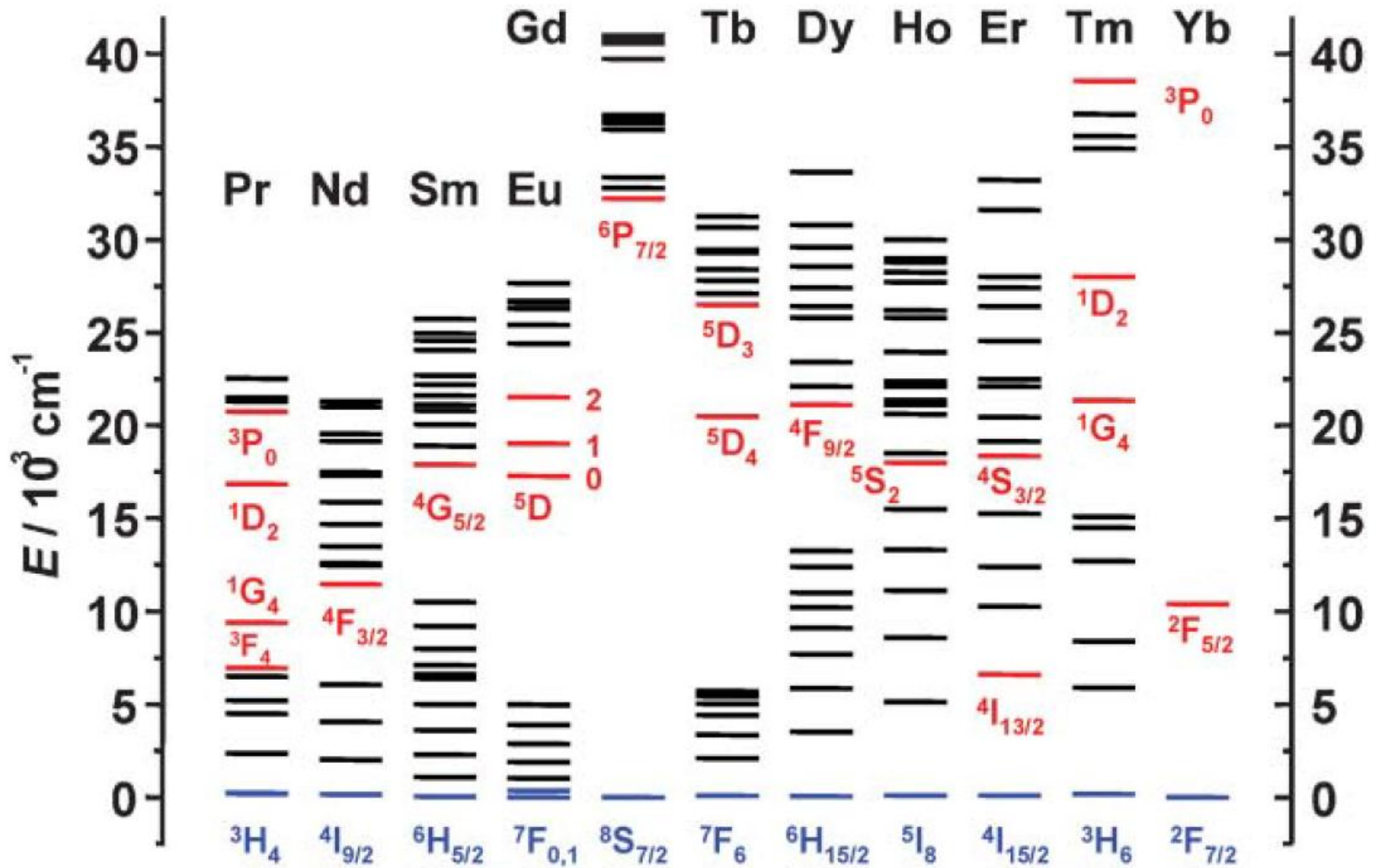
à 1 μm

0.1 nm → 1 cm^{-1}

100 cm^{-1} ~ 10 nm



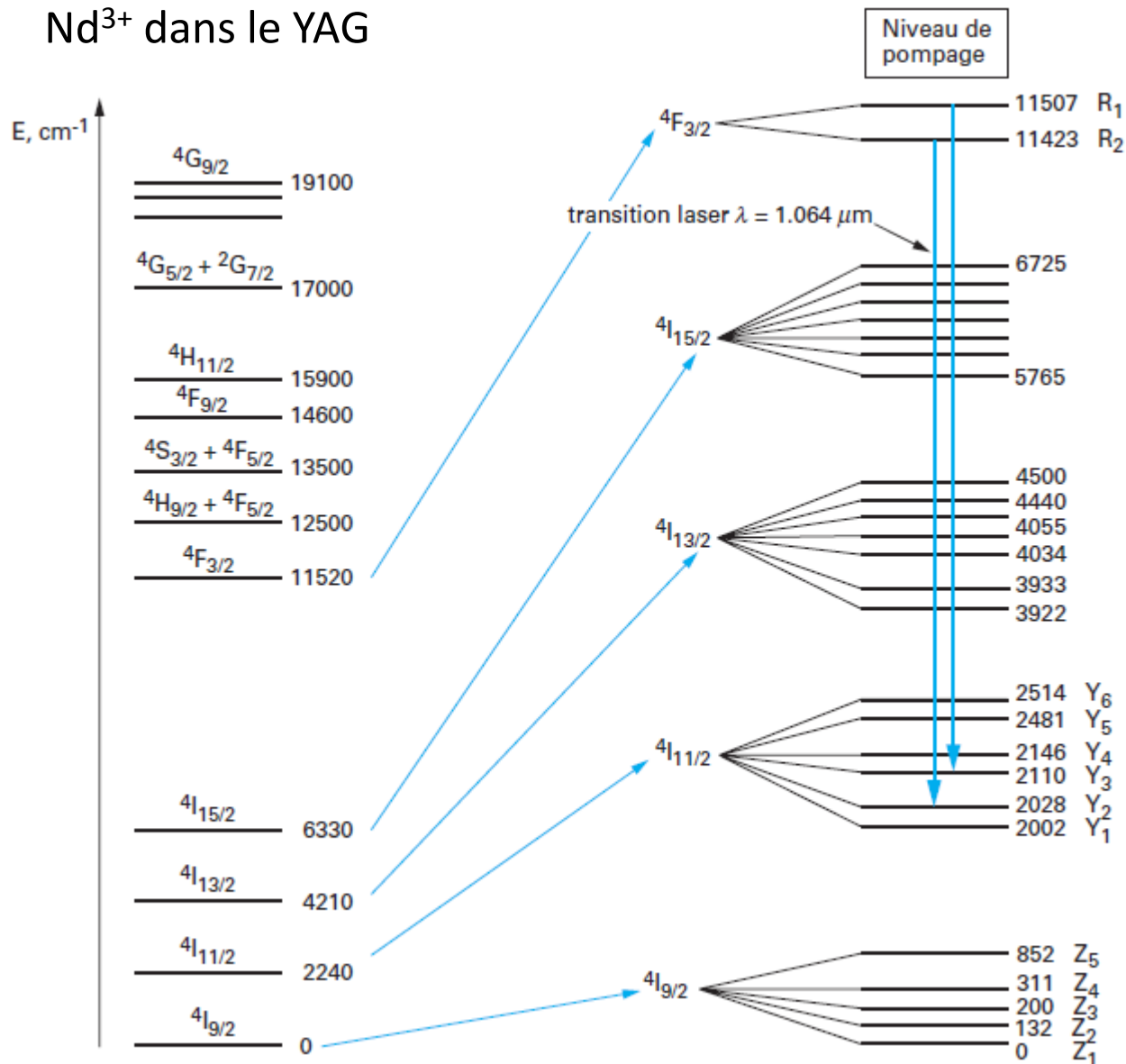
TR³⁺: diagramme niveaux d'énergie



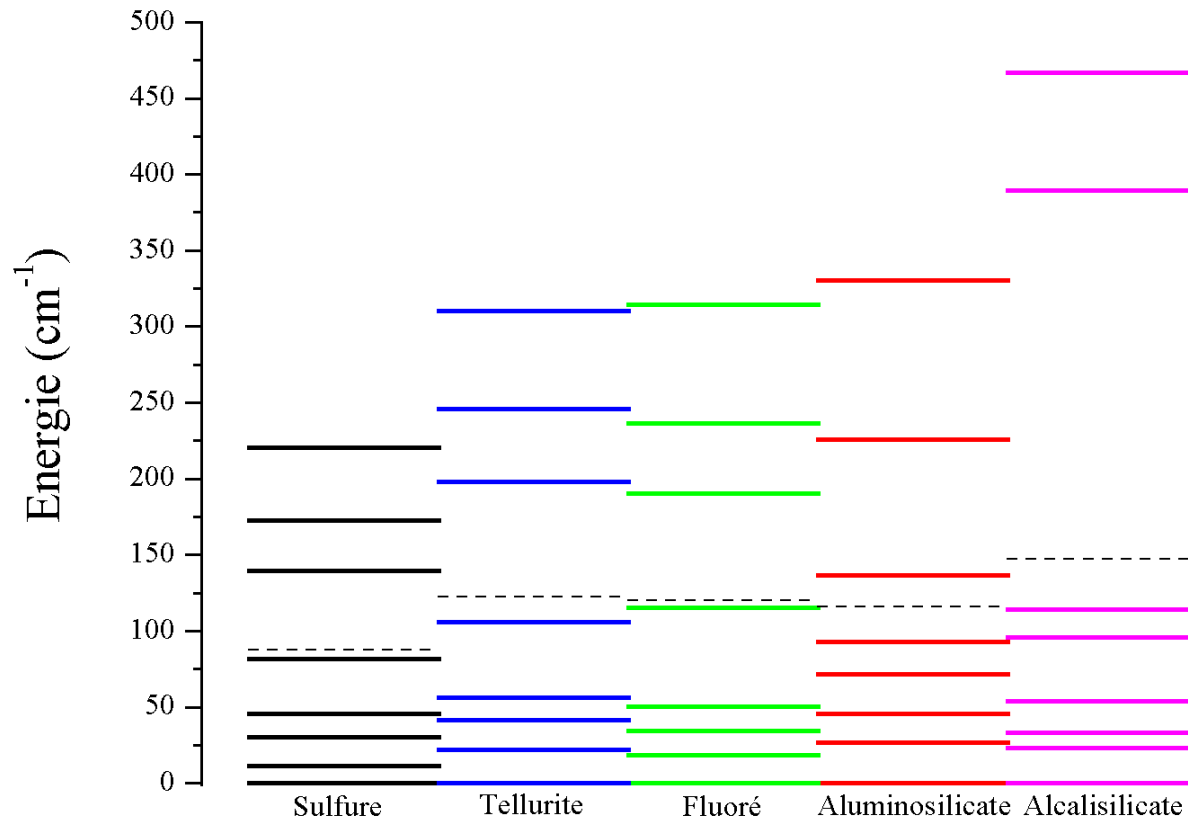
Principaux niveaux émetteurs en rouge

Exemple de niveaux Stark

Nd³⁺ dans le YAG



Eclatement $^4I_{15/2}$ Er³⁺

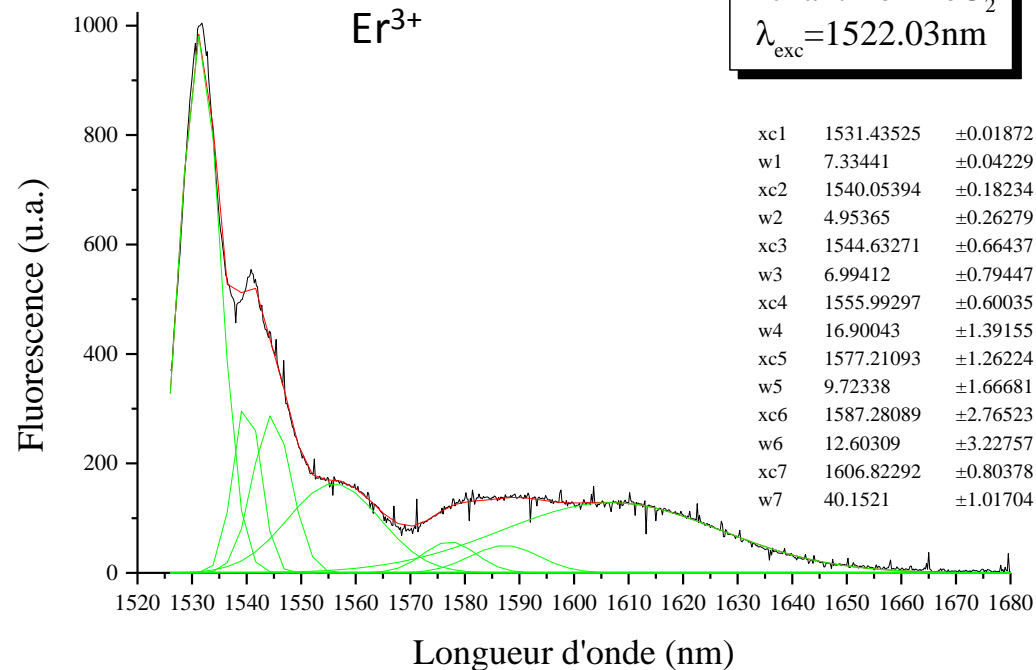
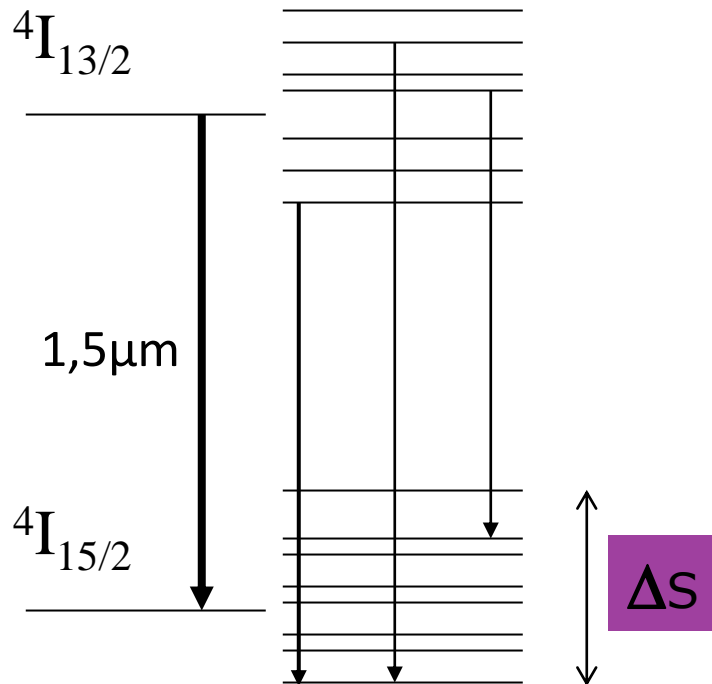


100cm⁻¹ ~ 10nm

Spectre d'émission à 1,5K

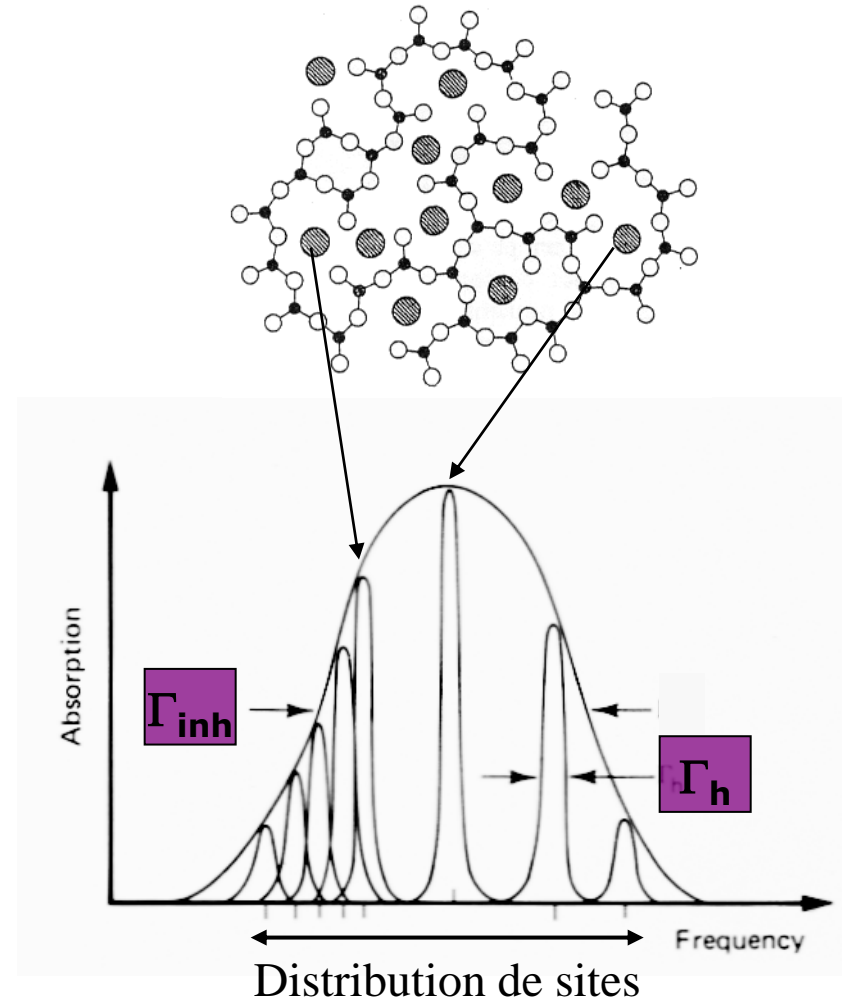
Niveaux Stark

(2J+1)



Largeur = f($\Delta_{\text{éclatement Stark}}$, $\Gamma_{\text{homogène}}$, $\Gamma_{\text{inhomogène}}$)

- Chacune des sous transitions est élargie de façon homogène Γ_h et inhomogène Γ_{inh} .
 - Γ_h : élargissement intrinsèque de chacune des transitions, principalement dû dans les verres au **couplage électron phonon**.
 - Γ_{inh} : provient de la variété des environnements des ions de terres rares (**sites**)
- La diversité des **sites** peut être présentée par une distribution gaussienne



- Durée de vie [s]

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

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

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

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

Désexcitation 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.

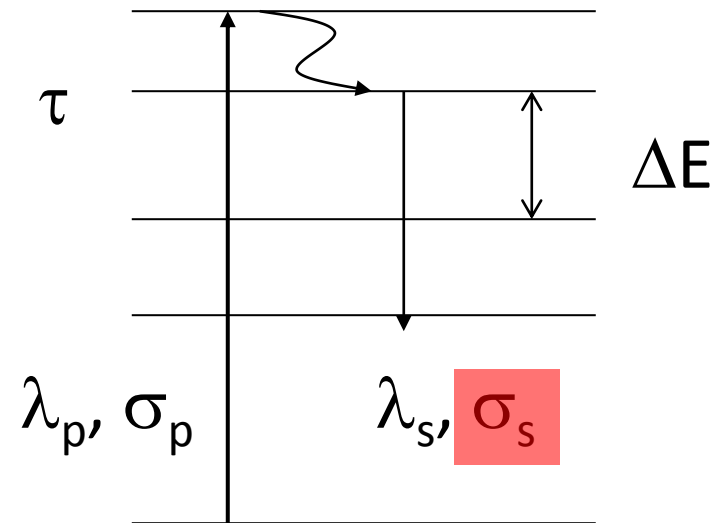
$$f_{ij} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2 (4\pi\epsilon_0)^{-1}} |M_{ij}|^2$$

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 τ_i d'un niveau i

- Mac Cumber
 - Absorption spectra
 - Stark levels energy
- Ladenburg-Fuchtbauer
 - emission spectrum
 - β , n , τ_{rad}



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

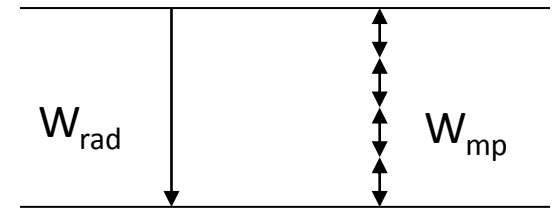
= nombre de photons émis /
nombre de photons absorbés

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

Désexcitation multiphonons

- Soit 2 niveaux distants de ΔE



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

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

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 multiphonons dépend du gap (ΔE) 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, $\tau = f(T)$

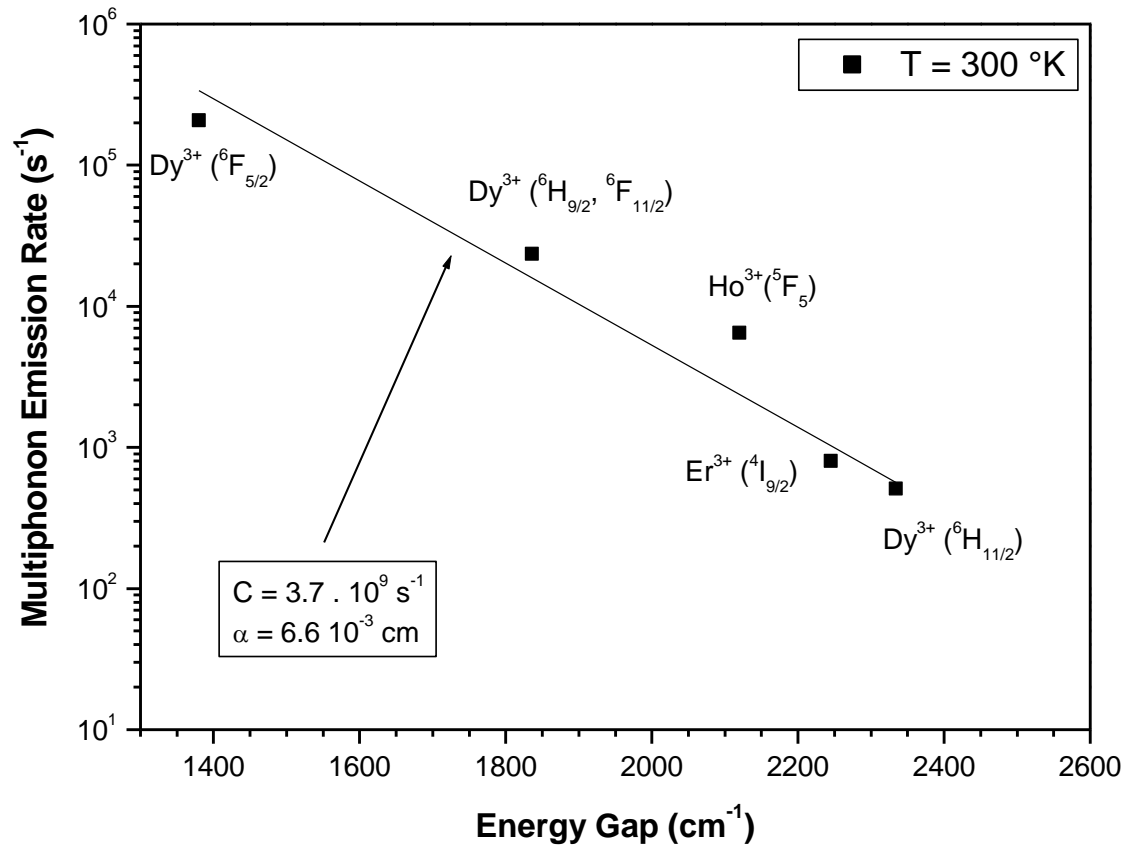
Energie de phonon

Non radiative process increase with the phonon energy

Matrix	Phonon energy (cm^{-1})
Borate	1400
Phosphate	1200
Silicate	1100
Germanate	900
Tellurite	700
Fluorozirconate	500
Sulfide	350

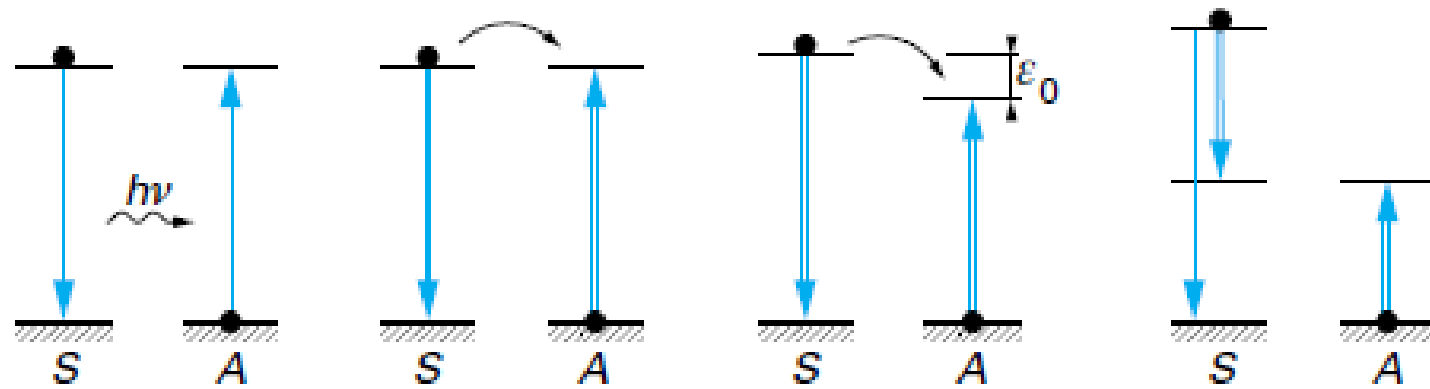
Loi du gap pour les sulfures

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



Interaction entre les ions

- Quand la concentration augmente ($\sim 10^{21}$ ions/cm³ environ 1%) soit pour une répartition homogène que la distance entre 2 ions est ~ 2 nm on peut observer des transferts d'énergie



(a) résonnant radiatif

(b) résonnant non radiatif

(c) transfert d'énergie assisté par phonons

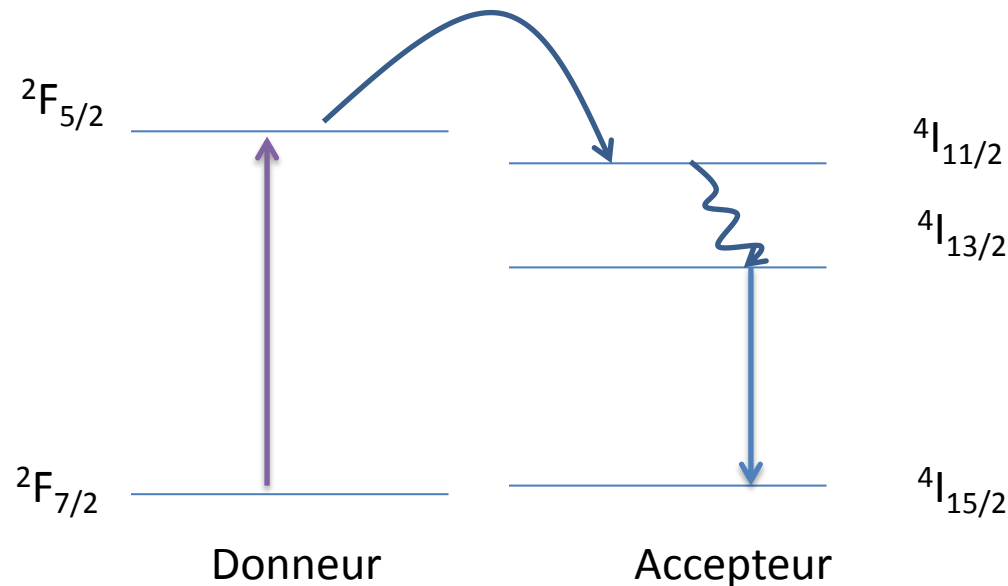
(d) cas particulier de l'auto-extinction par relaxation croisée

A ion activateur
S ion sensibilisateur



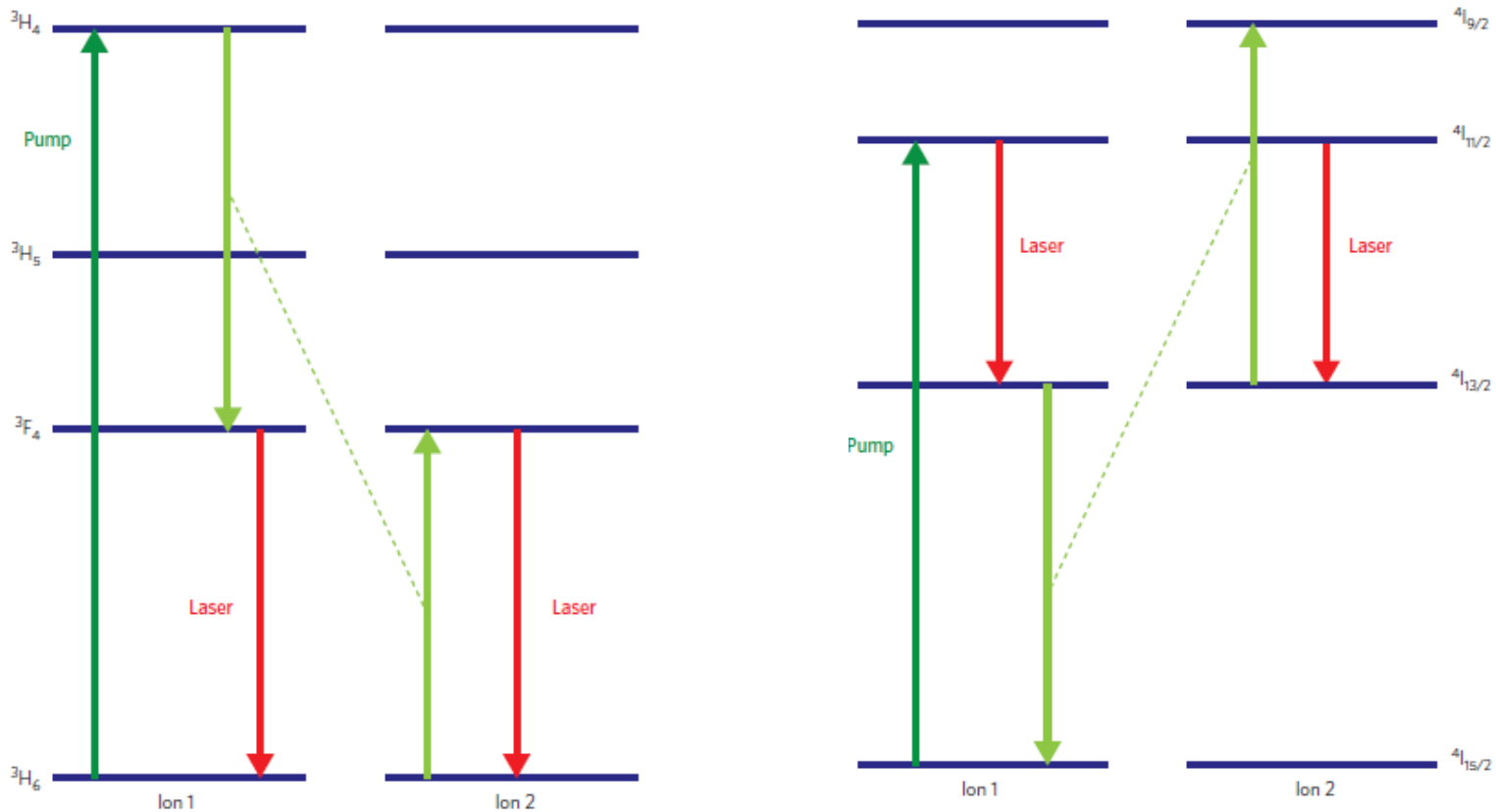
Transfert d'énergie non radiatif (ex1)

- 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** est nécessaire)



Transfert d'énergie non radiatif (ex2)

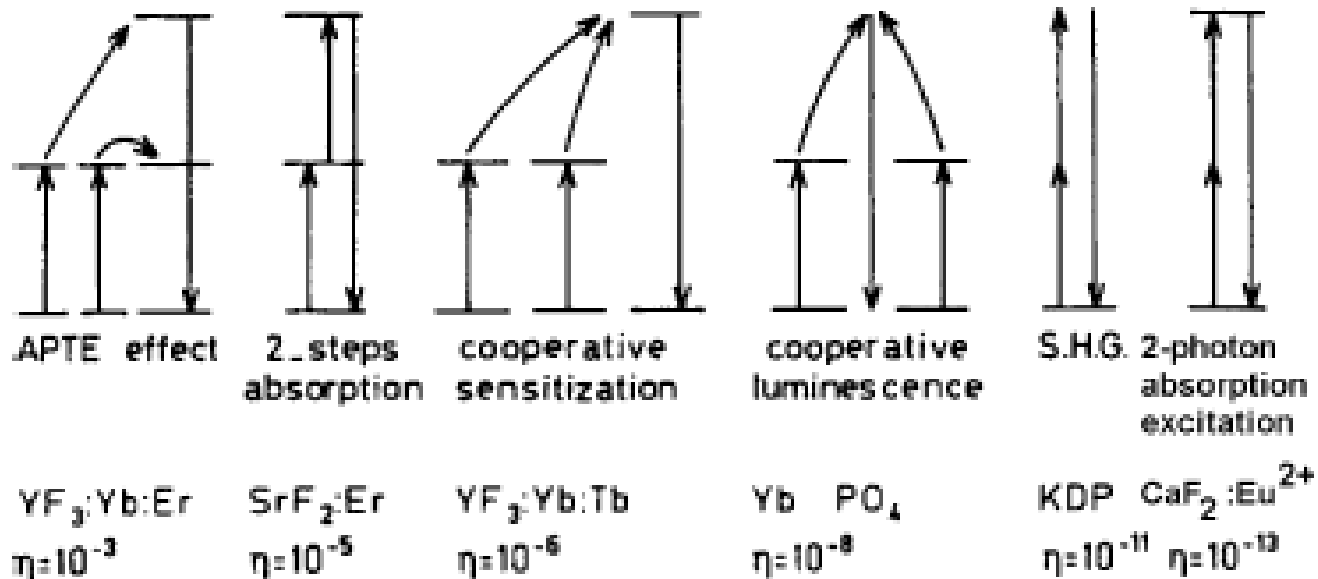
Relaxation croisée mise à profit pour lasers Tm^{3+} à $2\mu\text{m}$ ou Er^{3+} à $2,75\mu\text{m}$



EQ=2

Upconversion

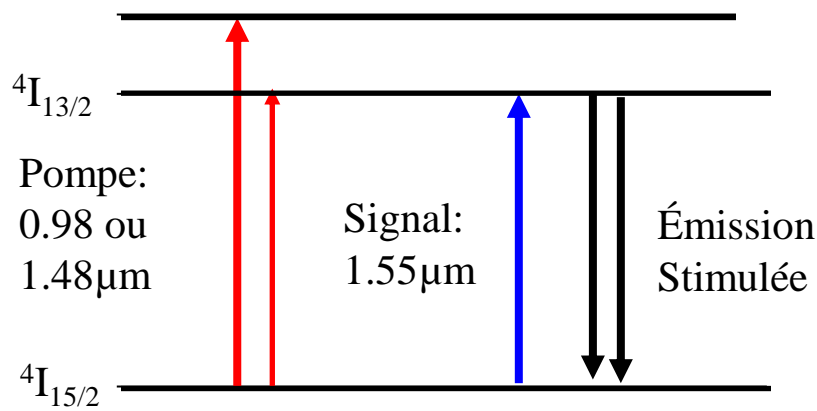
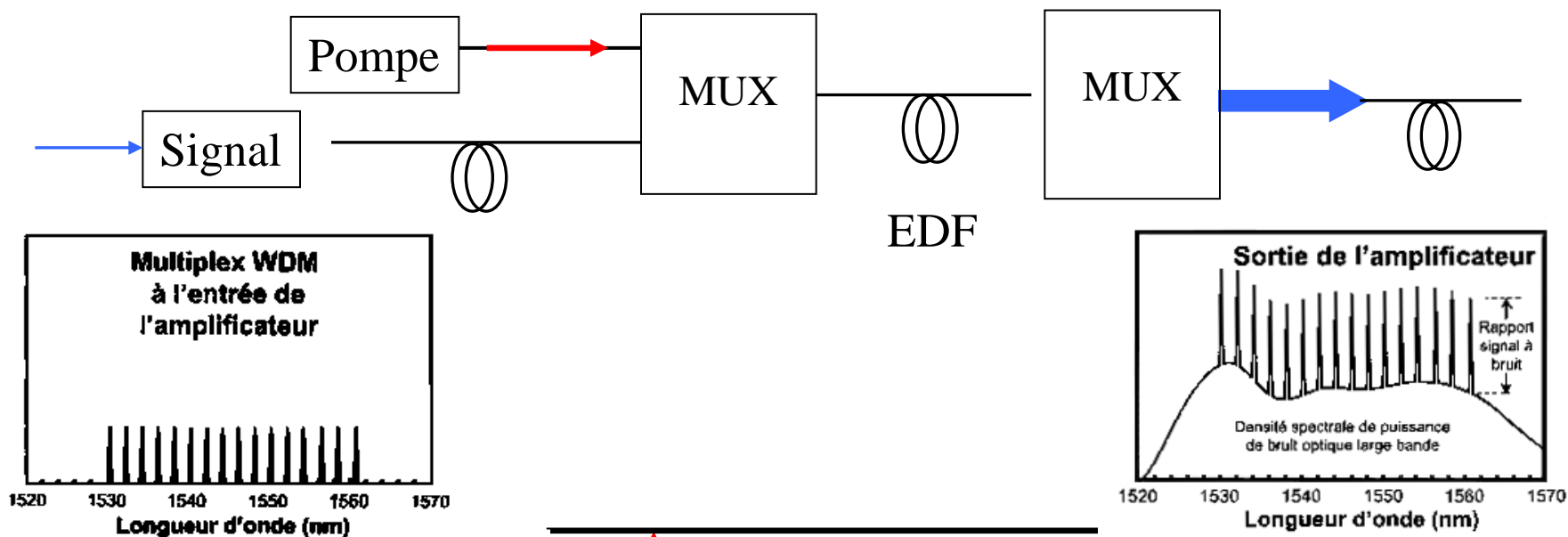
- Processus de conversion vers une plus grande fréquence (IR- \rightarrow Vis- UV)
 - Dans un ion, AEE (ESA)
 - Entre ions, transfert : APTE (HUC), effets coopératifs



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

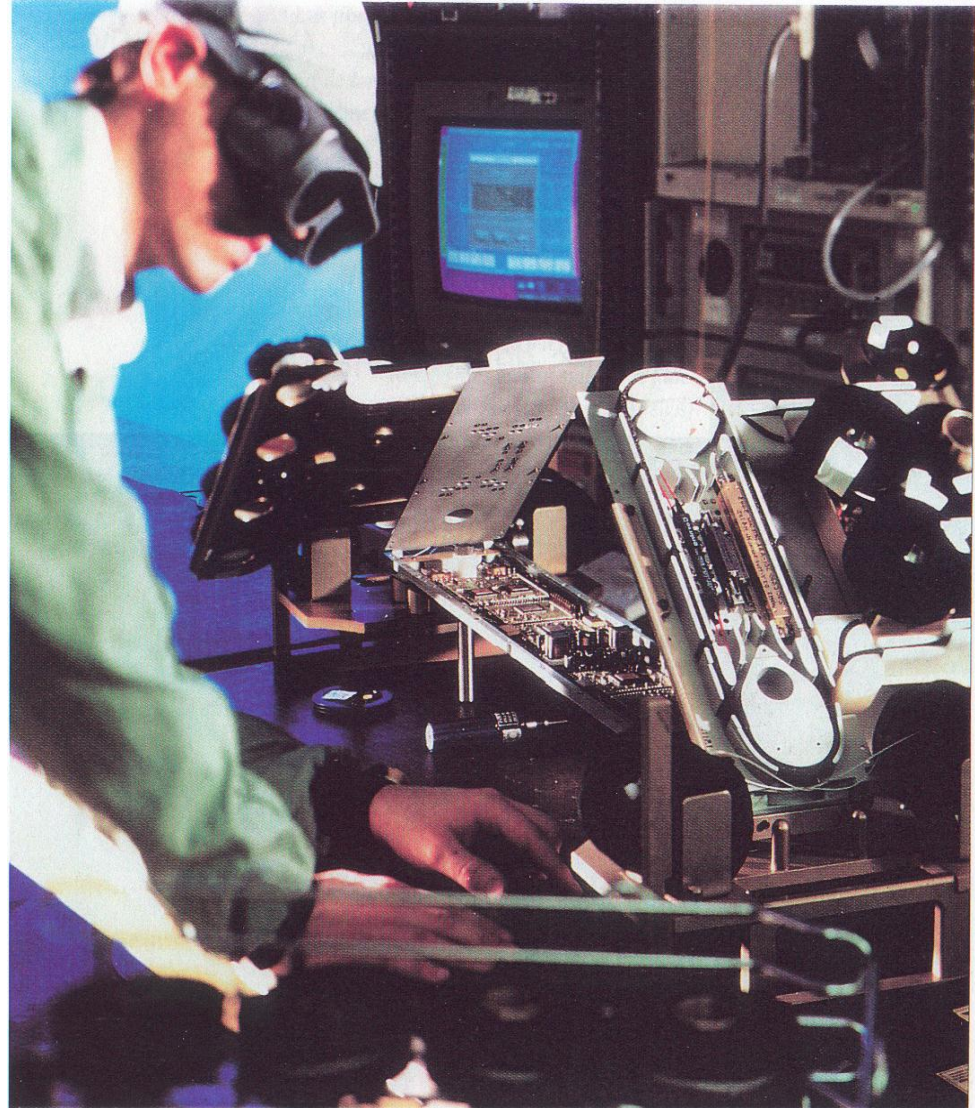


Principe d'un amplificateur TR



EDFA typique

- 1985: first demonstration
- 1995: TAT12
- Alumino silicate fiber (MCVD)
- 20m long
- **250wppm Er³⁺ (1e18ions/cm³)**
- 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)



Yb³⁺-doped fiber laser



CW or modulated operation :
Single mode fiber, up to **500W**
Multimode fiber up to **50KW**

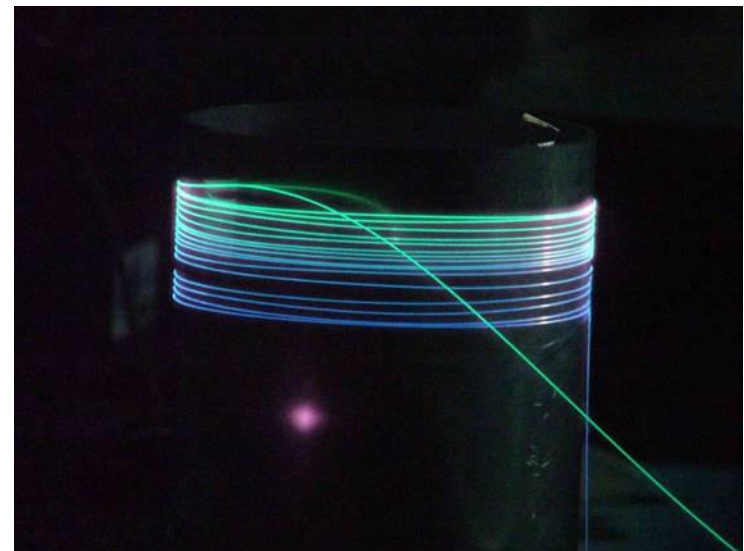
Pump conversion efficiency ~ **80%**

Ytterbium-doped MCVD silica fibers:

Recent route to reach very high power :

- Large Mode Area fiber (**LMA**), using microstructured fibre

Pompée ~1 μ m, la fibre est bleue-verte



Problème de vieillissement

- Premature ageing of the lasers
 - threshold increases , power decreases
- Photon Induced Absorption (PIA) in visible and near IR range
 - Photodarkening
 - Even in LMA fiber

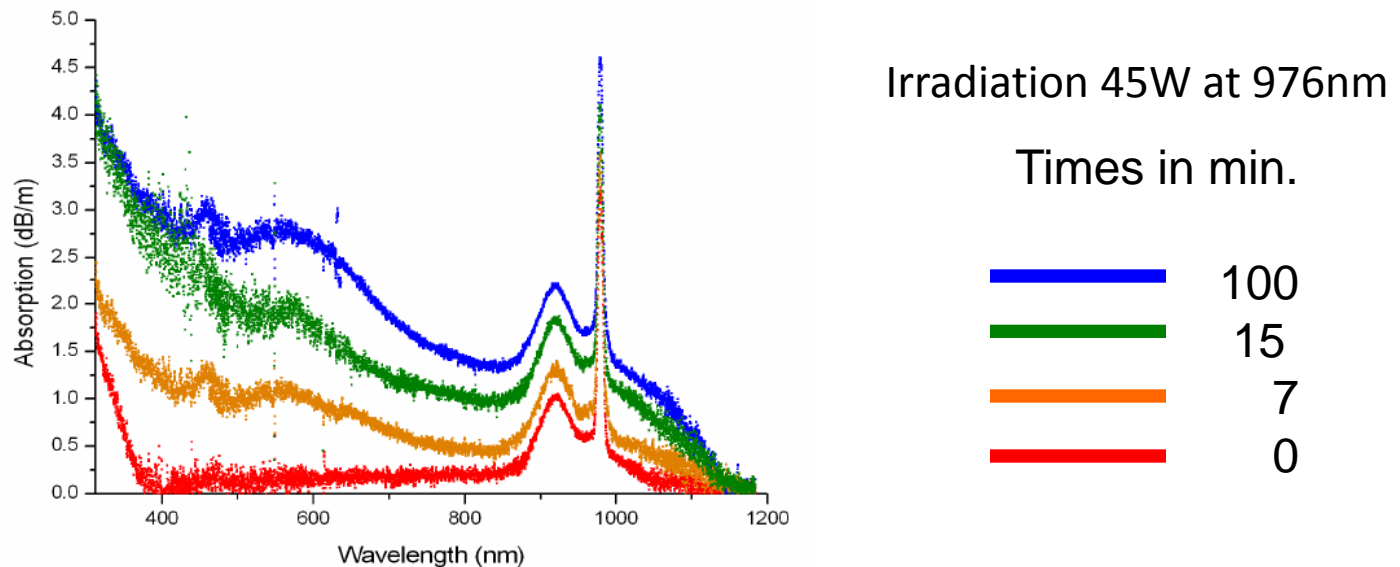


Fig. 1. Absorption spectra of a new Yb-doped LMA fiber (lower curve, red) and of the same fiber at different states of photodarkening at 7 min, 15 min and 100 min (upper curves, orange, green and blue) of pumping the fiber by light of 45 W at 976 nm.

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

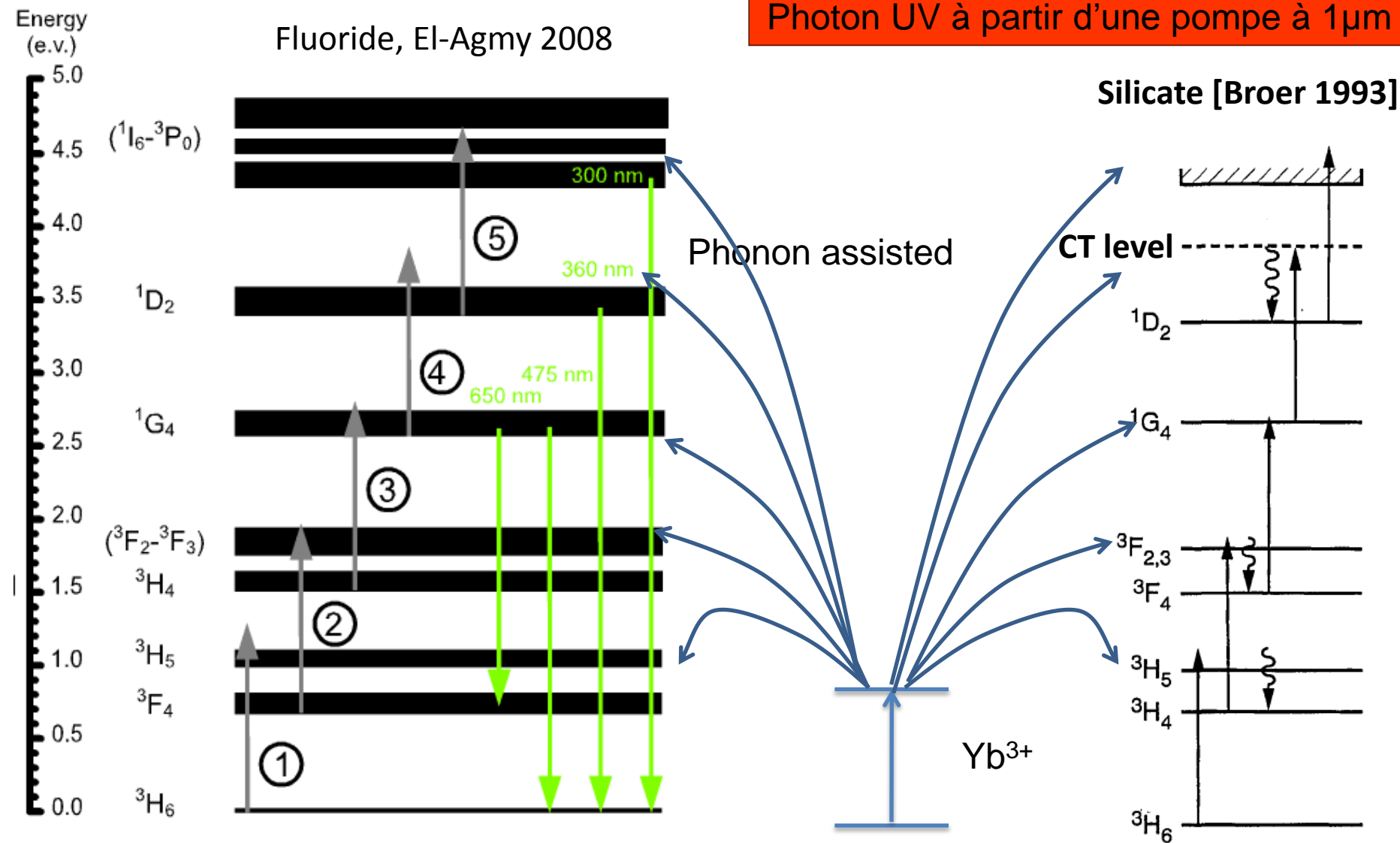


Tm³⁺ up-conversion mechanisms

Photon UV à partir d'une pompe à 1µm

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 /cm³
- 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)

Merci de votre attention