



# Luminescence des ions de terres rares (TR)

Anne-Marie Jurdyc

# Les TR, vocabulaire

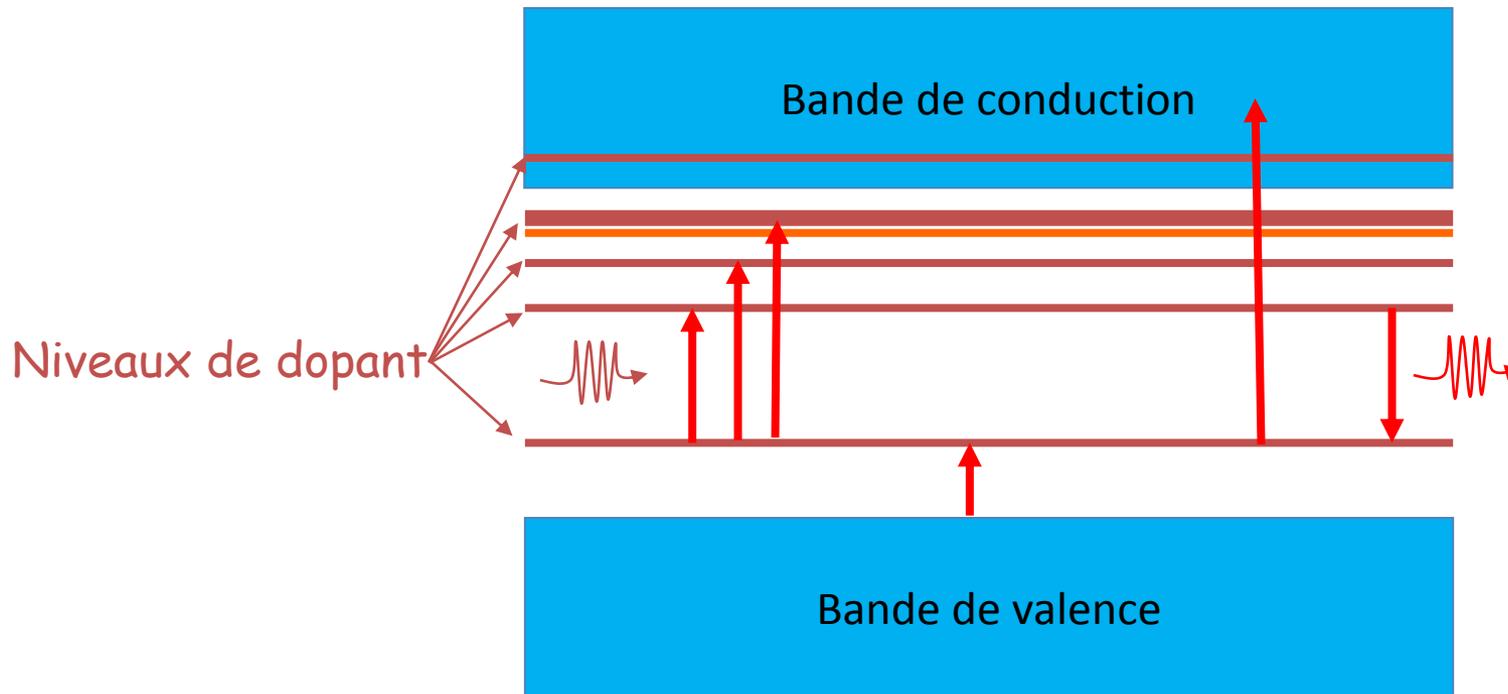
- Les « Terres rares » sont
  - le scandium, l'yttrium et le lanthane et les 14 lanthanides
- On travaille en fait sur les **éléments f**
  - ce sont les éléments à la suite du lanthane qui remplissent la couche 4f
    - Ce (Z=58) [Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>2</sup> au Lu (Z=71) [Xe]6s<sup>2</sup>5d4f<sup>14</sup>
  - Mis à part Lu, tous ces ions 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>

The image shows a periodic table with the f-block elements (lanthanides and actinides) highlighted in red. A red circle highlights the elements Scandium (Sc) and Yttrium (Y) in the d-block, and another red circle highlights the entire f-block series, including Lanthanum (La) through Lutetium (Lu) and Actinium (Ac) through Lawrencium (Lr).

H																	He				
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		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
ACTINIDE SERIES		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

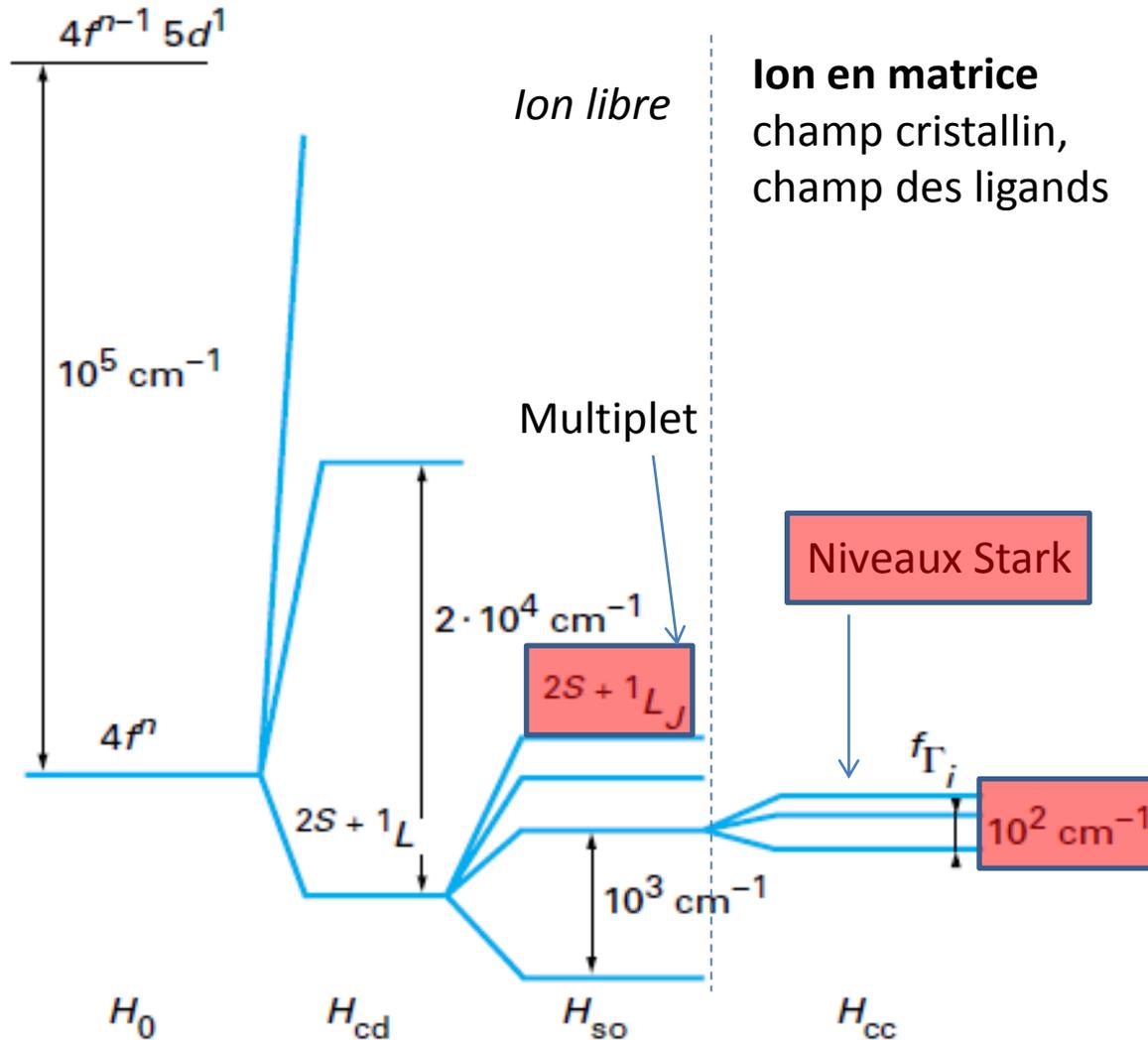
# Les TR en matrice

- En matrice les TR sont sous forme ionique, le plus souvent  $\text{Ln}^{3+}$ , 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

$10^2 \text{ cm}^{-1}$

$H_0$

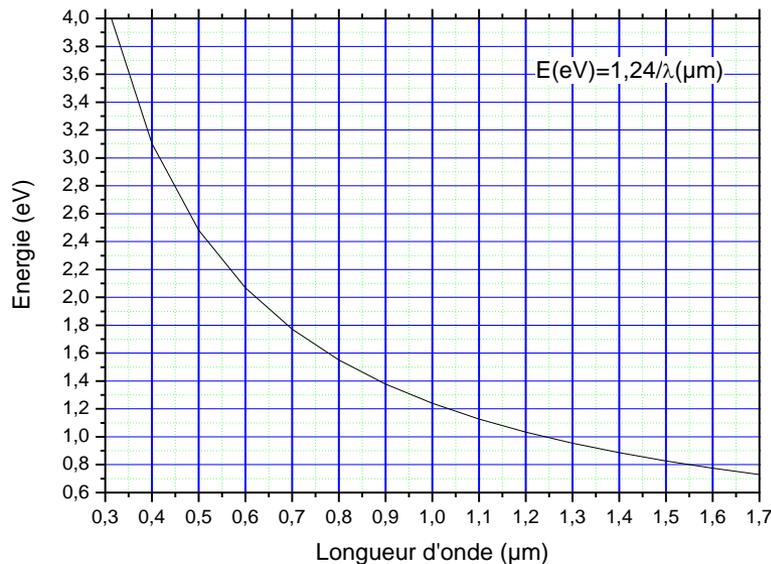
$H_{cd}$

$H_{so}$

$H_{cc}$

# Les unités d'énergie

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



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

$$\sigma = 1/\lambda$$

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

à  $1.5\mu\text{m}$

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

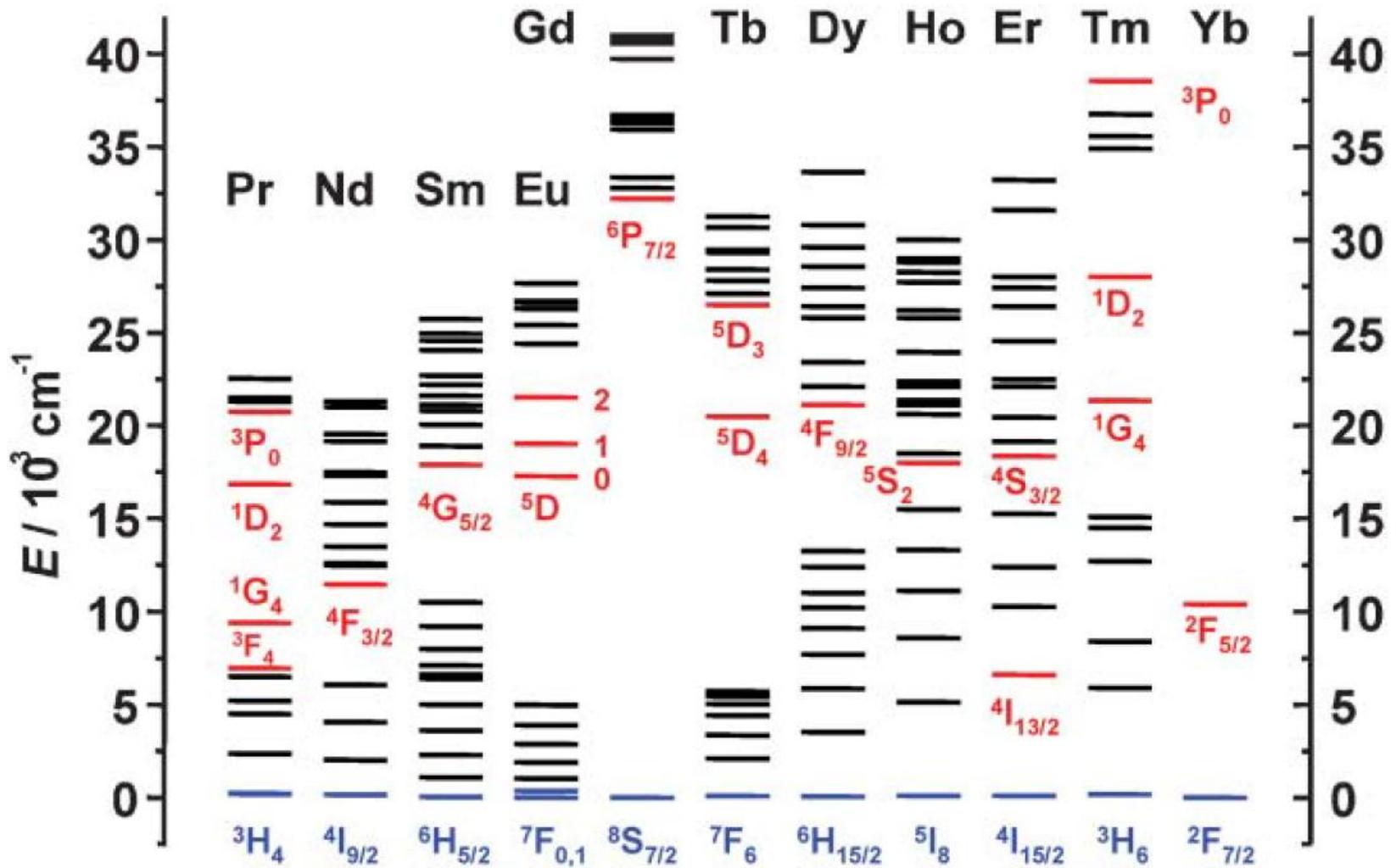
à  $1\mu\text{m}$

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

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



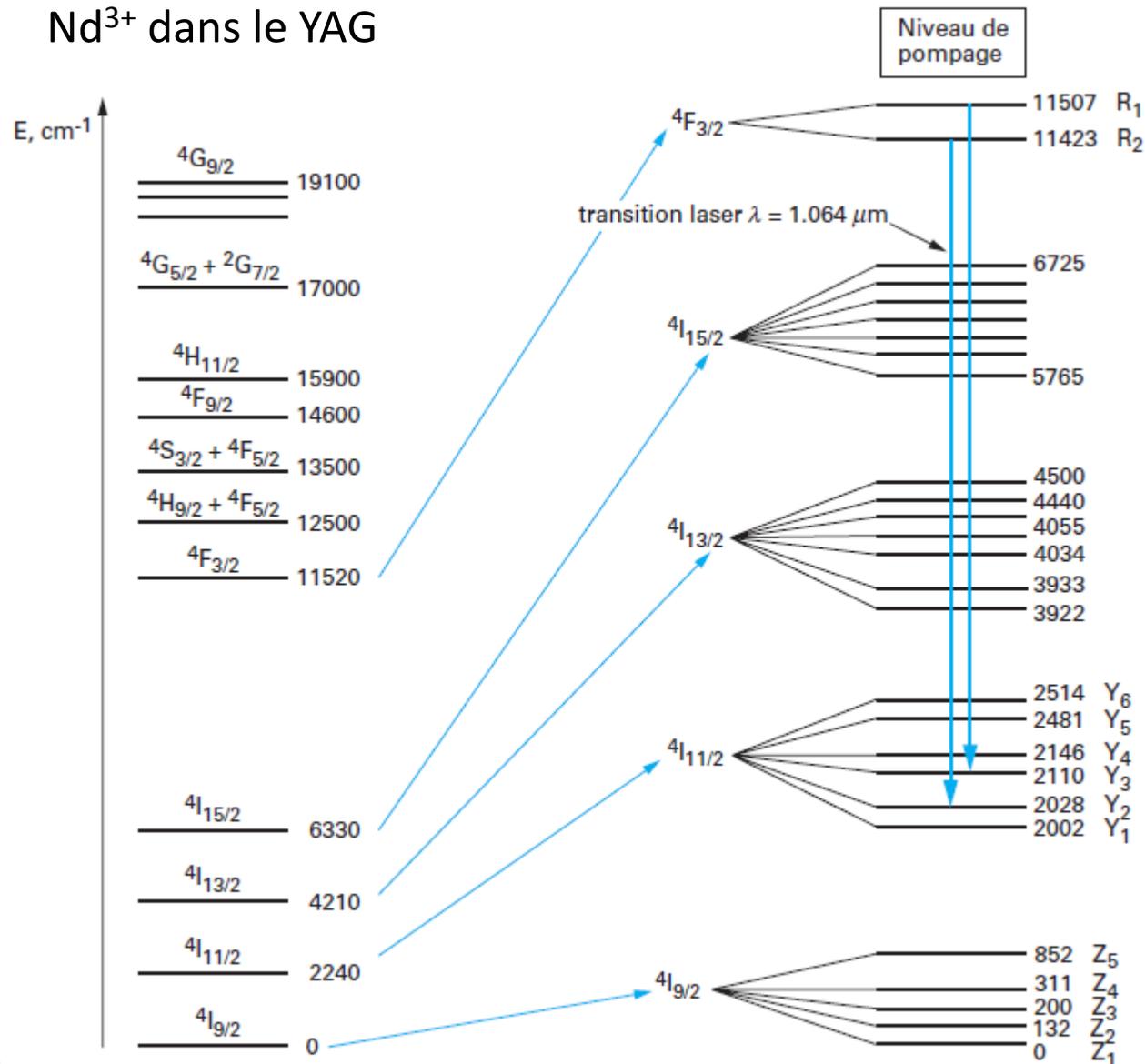
# TR<sup>3+</sup>: diagramme niveaux d'énergie



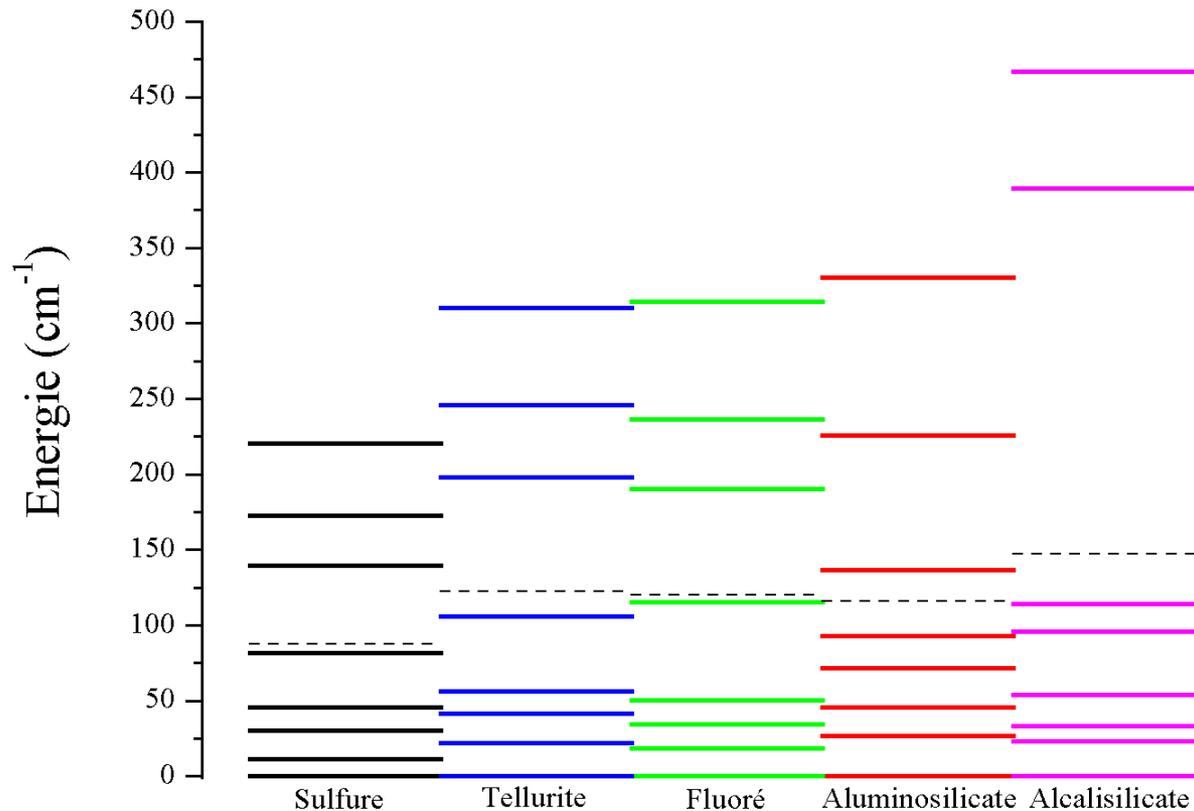
Principaux niveaux émetteurs en rouge

# Exemple de niveaux Stark

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



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

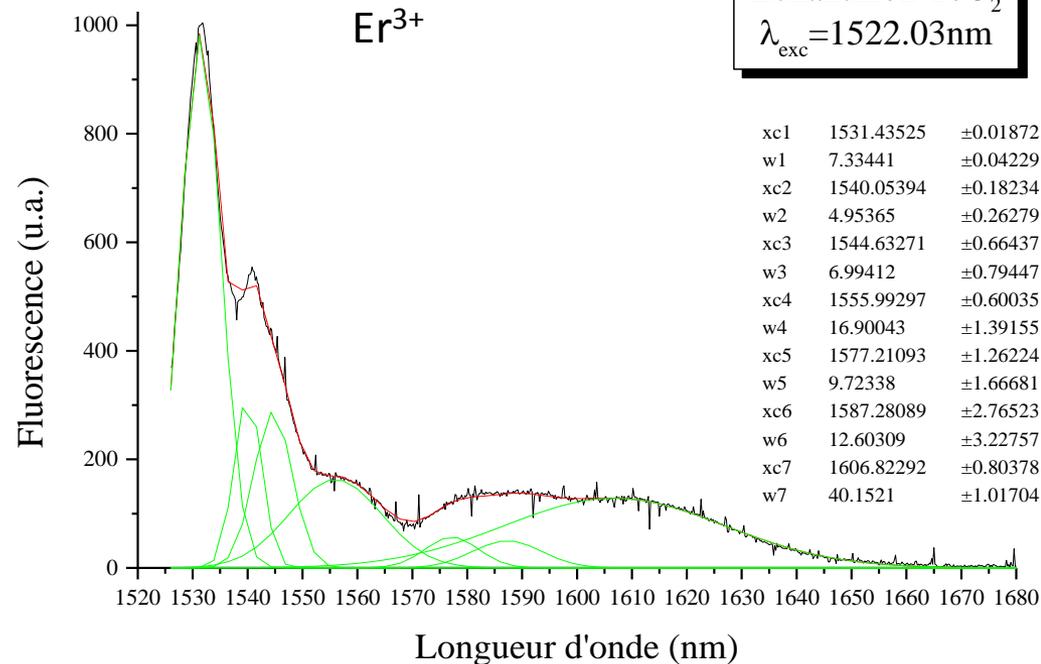
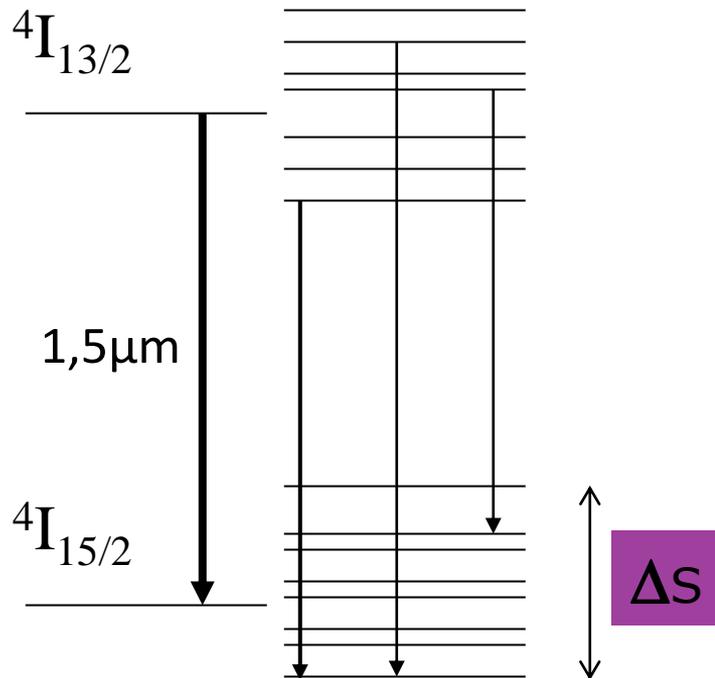


100cm<sup>-1</sup> ~ 10nm

## Spectre d'émission à 1,5K

### Niveaux Stark

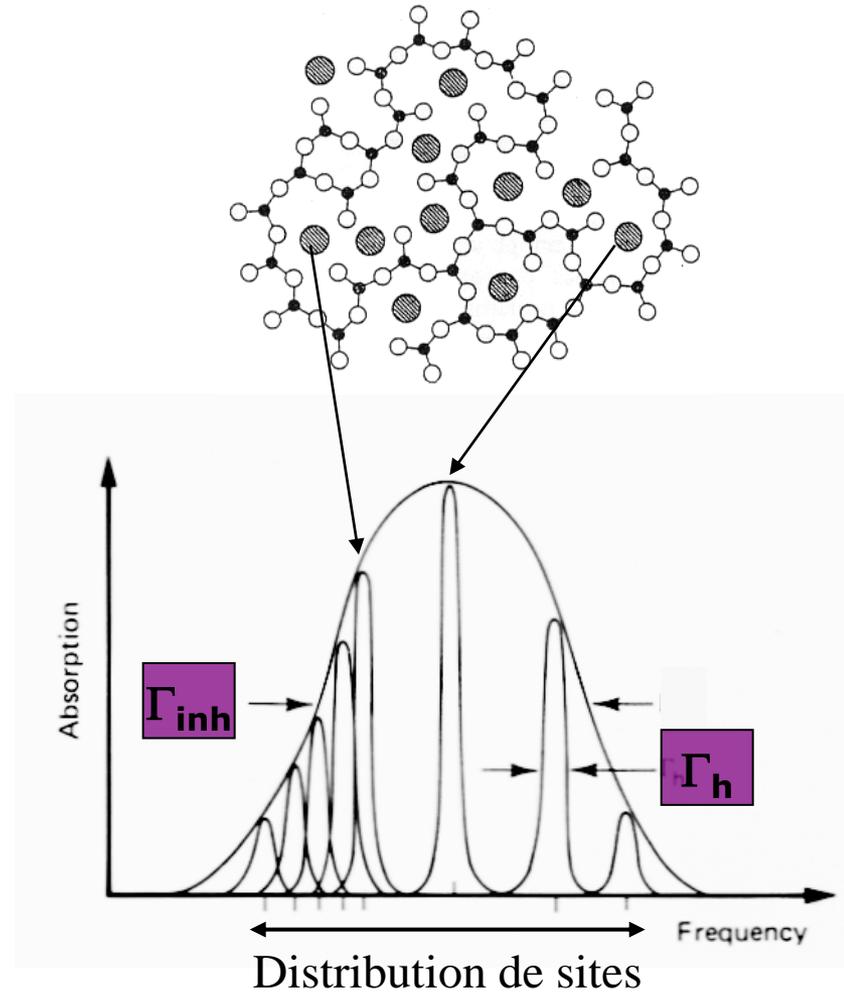
(2J+1)



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

# Largeur des transitions

- 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 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  $\tau_{\text{totale}}$ 
  - Un  $\tau$  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.

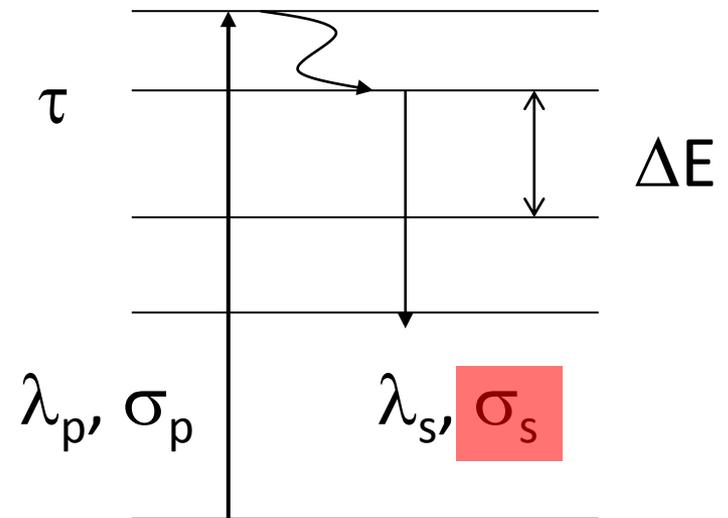
$$f_{ij} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2 (4\pi\epsilon_0)^{-1}} |M_{ij}|^2$$

Mij: 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
  - Absorption spectra
  - Stark levels energy
- Ladenburg-Fuchtbauer
  - emission spectrum
  - $\beta$ ,  $n$ ,  $\tau_{\text{rad}}$



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

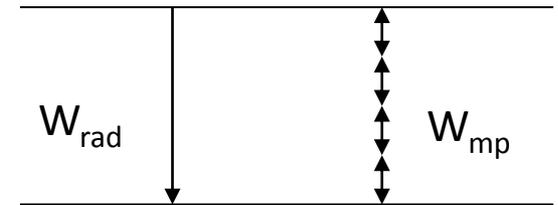
= nombre de photons émis /  
nombre de photons absorbés

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

# Désexcitation multiphonons

- Soit 2 niveaux distants de  $\Delta E$



- 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 ( $\Delta E$ ) 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,  $\tau = f(T)$

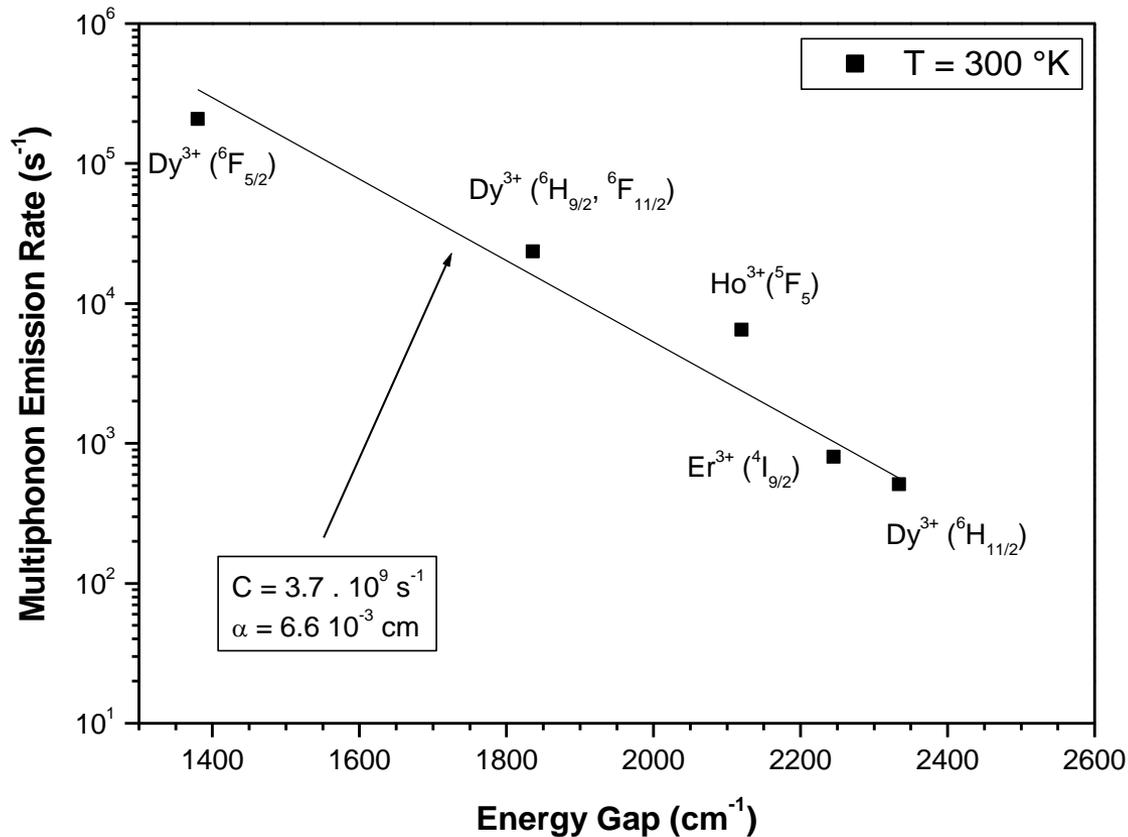
# Energie de phonon

Non radiative process increase with the phonon energy

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

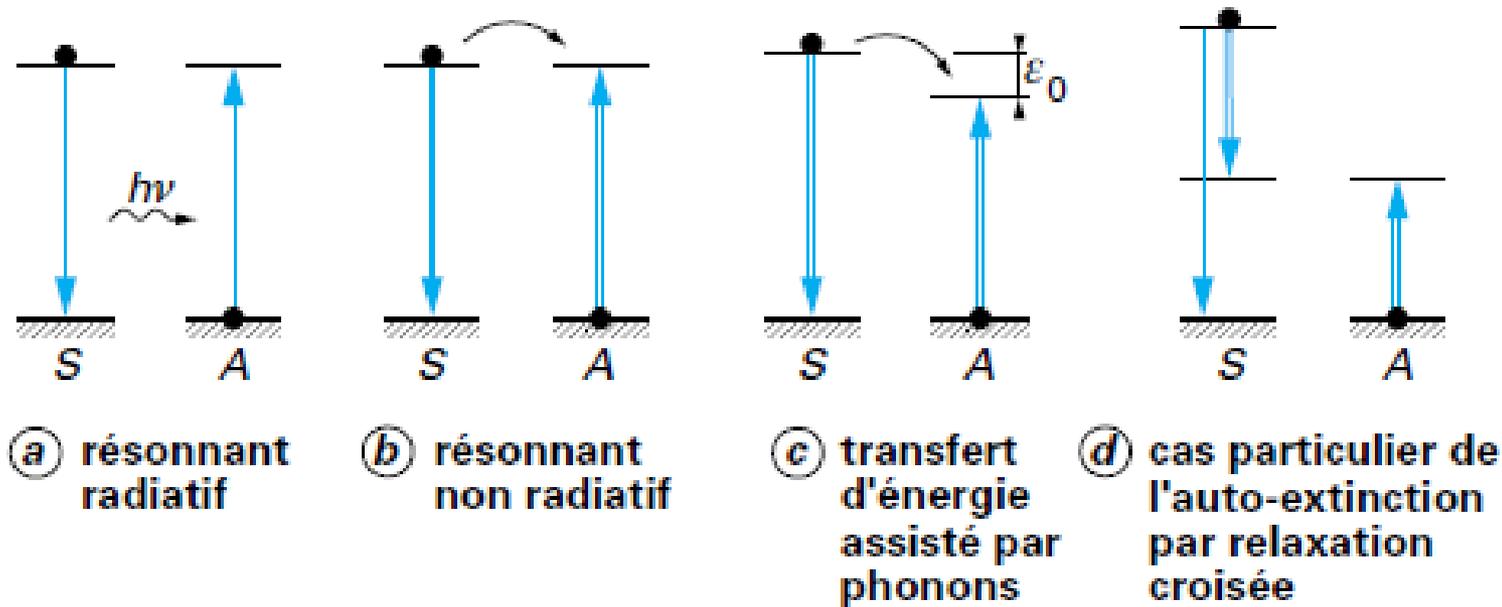
# Loi du gap pour les sulfures

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



# Interaction entre les ions

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

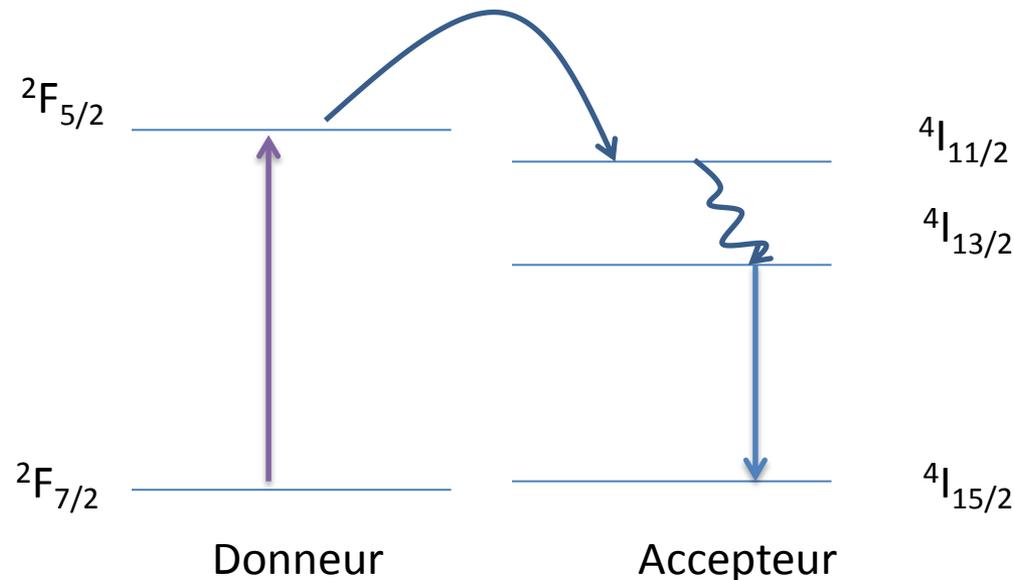


A ion activateur  
S ion sensibilisateur



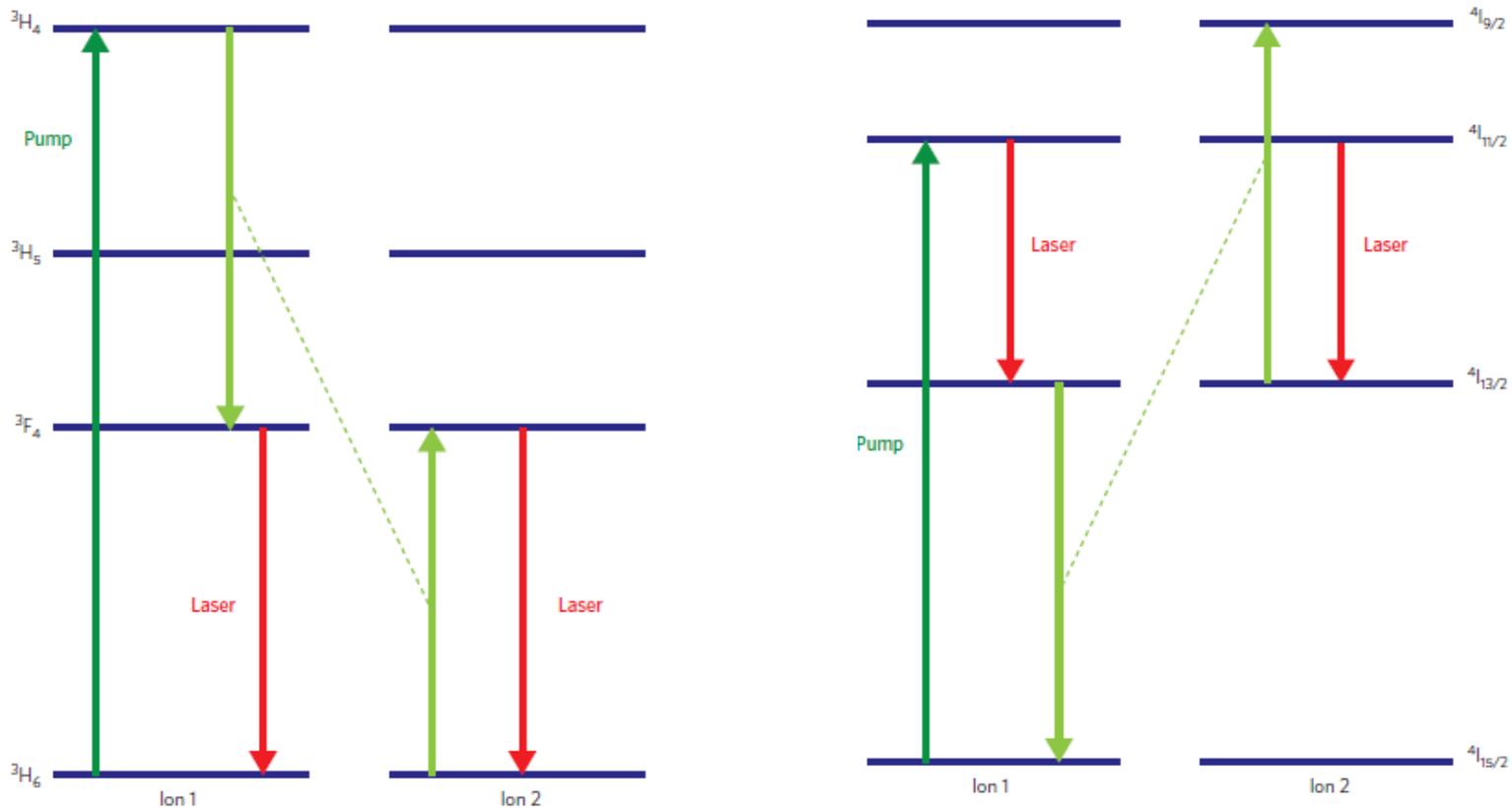
# Transfert d'énergie non radiatif (ex1)

- 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)

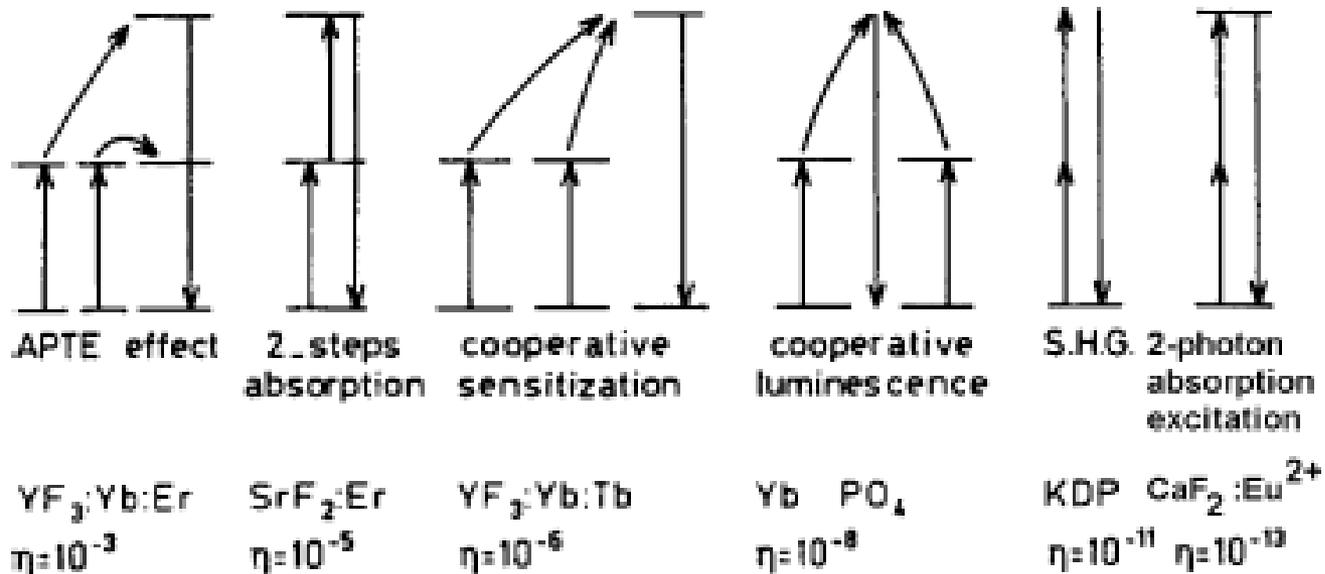
Relaxation croisée mise à profit pour lasers  $\text{Tm}^{3+}$  à  $2\mu\text{m}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  à  $2,75\mu\text{m}$



EQ=2

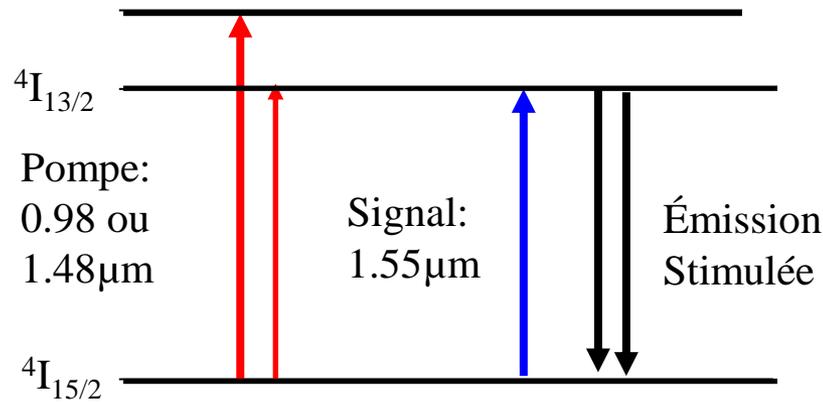
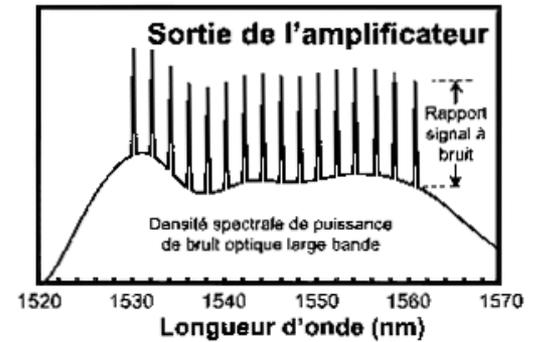
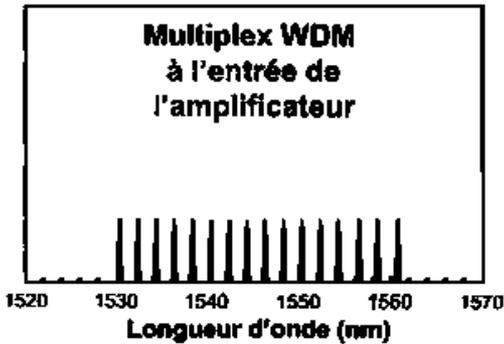
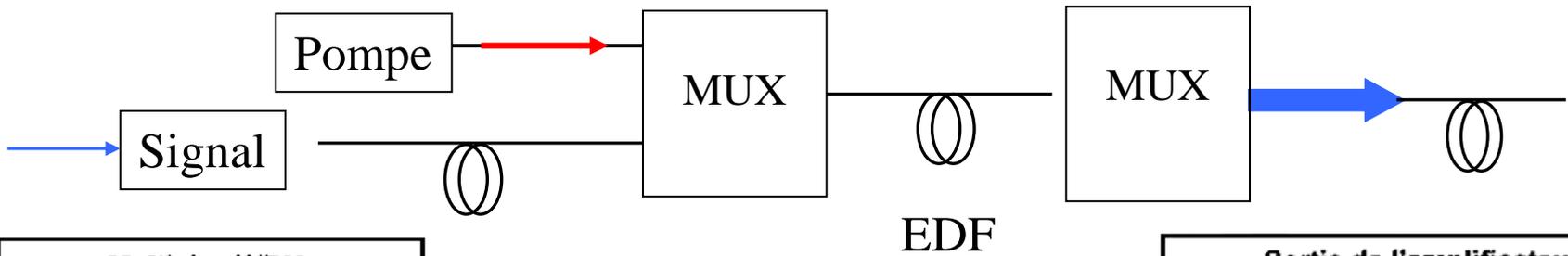
# Upconversion

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



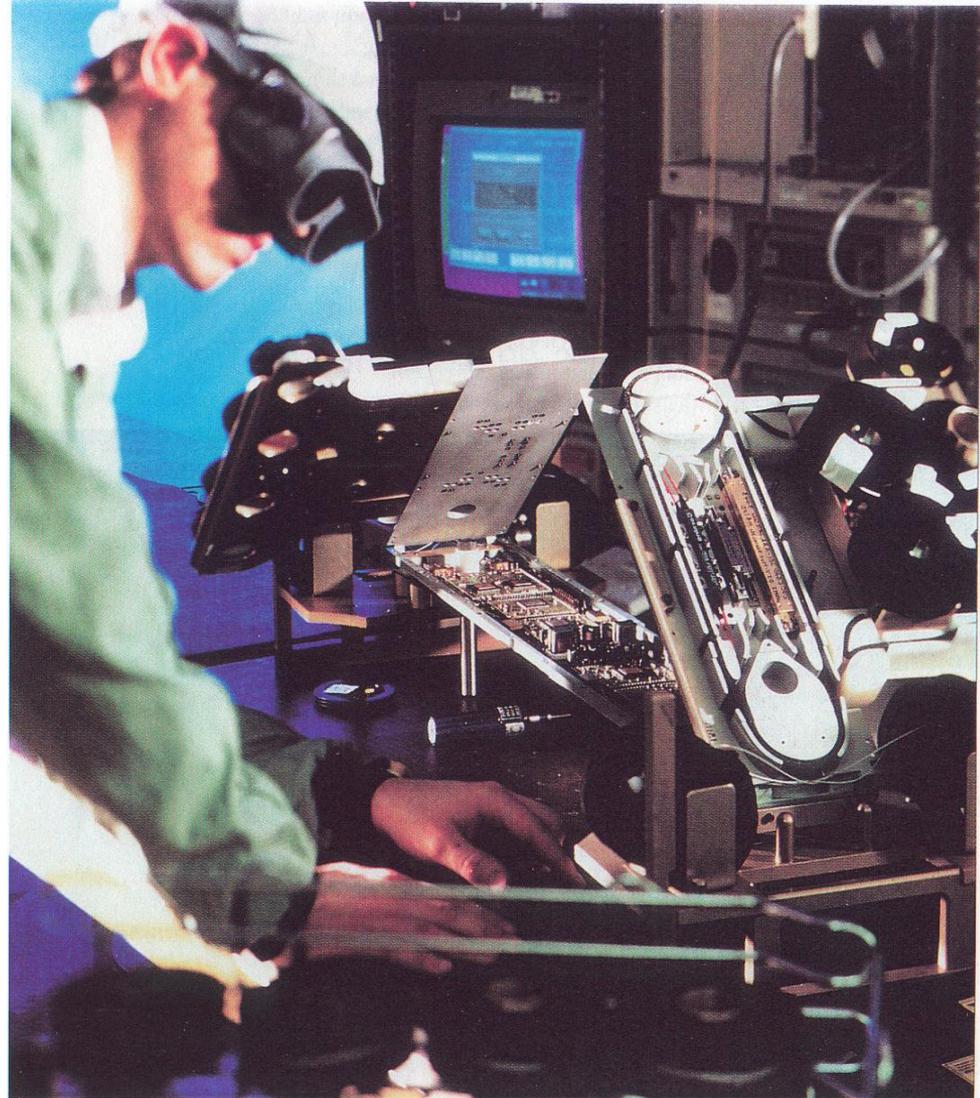
- Le laser YAG:  $\text{Nd}^{3+}$
- Luminophores RVB  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$
- Amplificateur à fibre dopée Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ )
  - Erbium-Doped Fiber Amplifier (EDFA)
  - Quenching
- Laser à fibre dopée Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ )
  - Ytterbium-Doped Fiber-based Laser (YDFL)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

# Principe d'un amplificateur TR



# EDFA typique

- 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)



# Yb<sup>3+</sup>-doped fiber laser



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

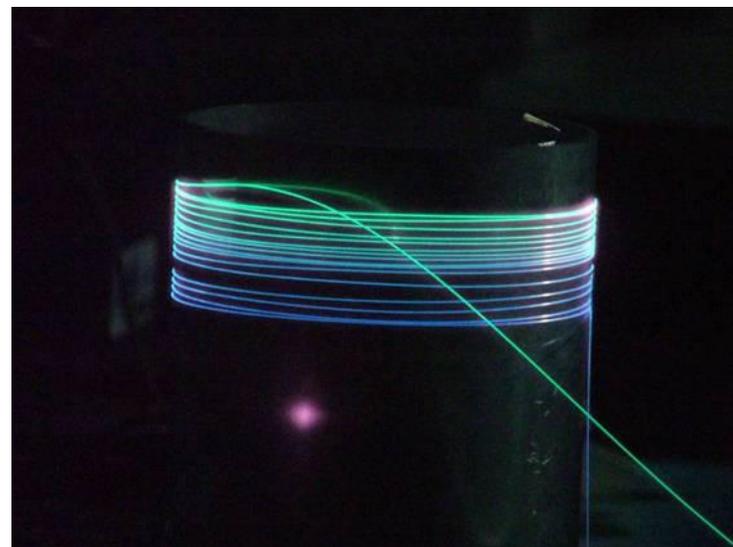
Pump conversion efficiency ~ **80%**

Ytterbium-doped MCVD silica fibers:

Recent route to reach very high power :

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

Pompée ~1 $\mu$ 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

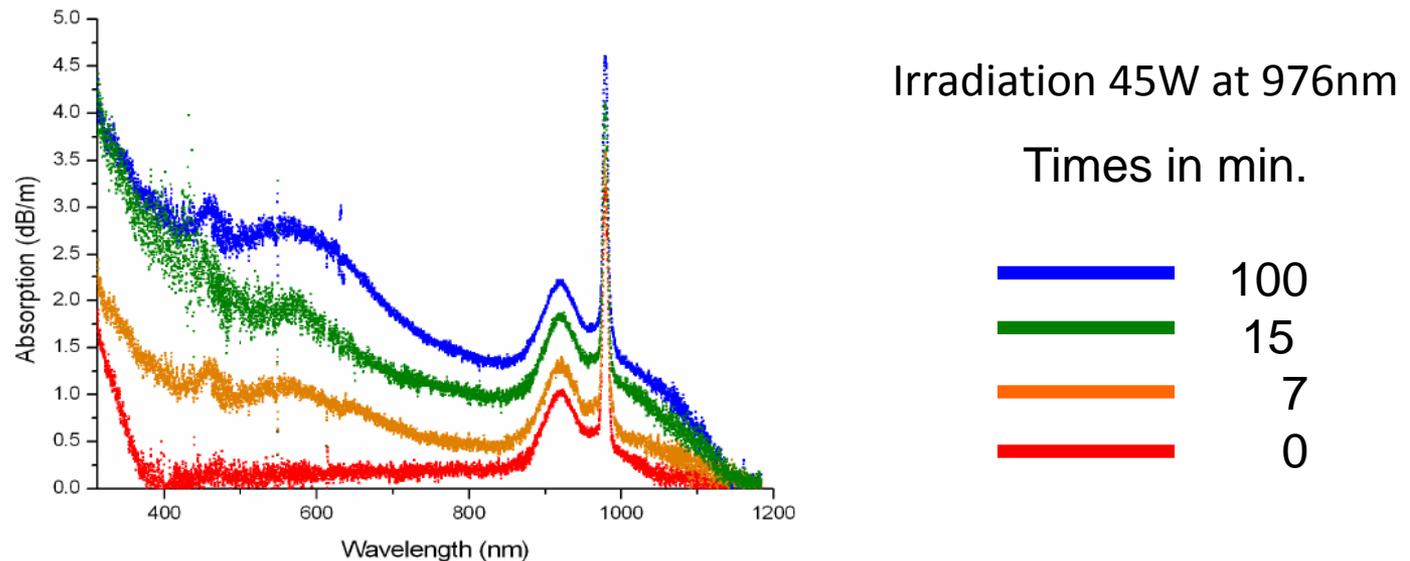


Fig. 1. Absorption spectra of a new Yb-doped LMA fiber (lower curve, red) and of the same fiber at different states of photodarkening at 7 min, 15 min and 100 min (upper curves, orange, green and blue) of pumping the fiber by light of 45 W at 976 nm.

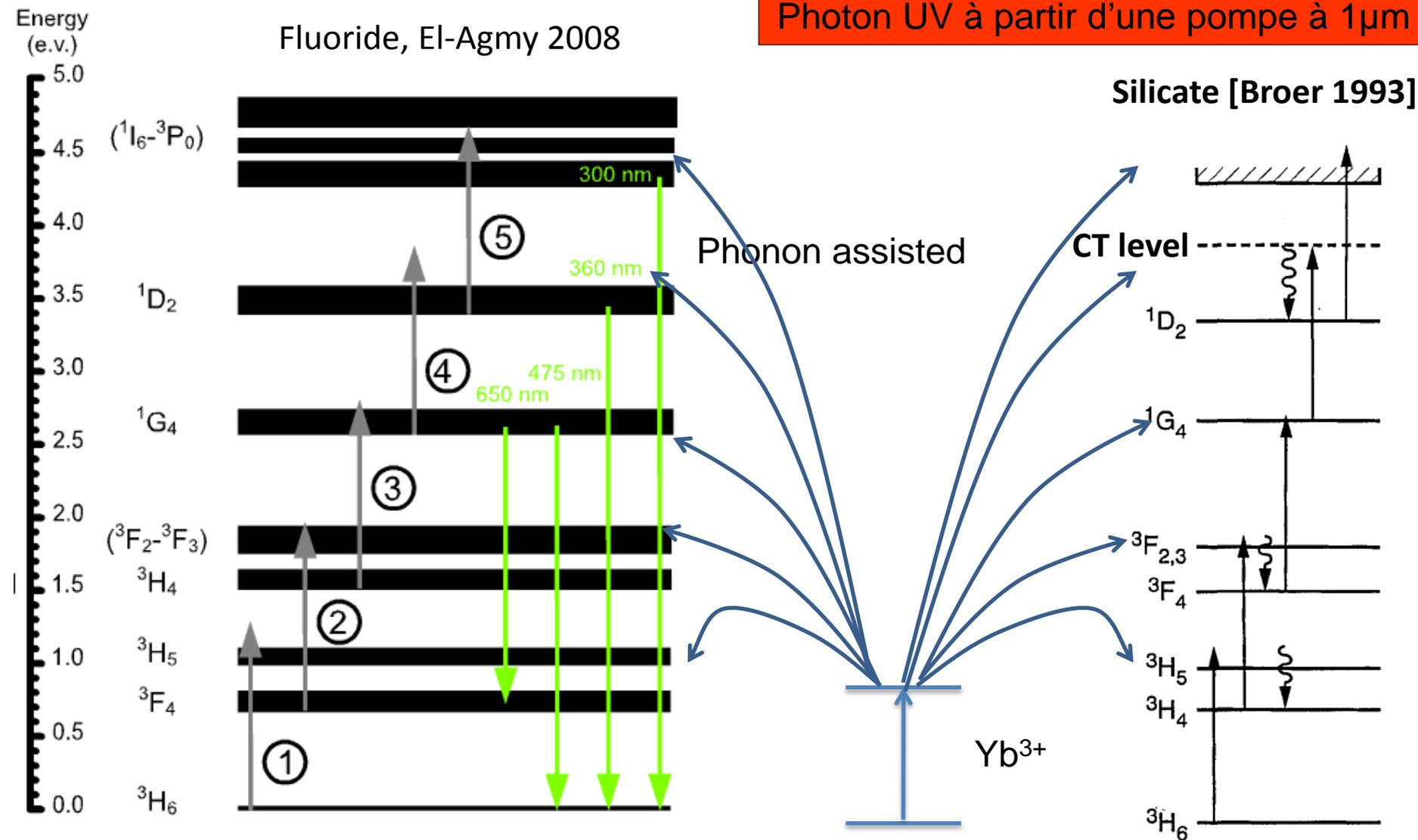
Création de défauts dans le visible, proche UV à partir d'une pompe à 1 $\mu$ m, comment?

# Tm<sup>3+</sup> 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 /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)

Merci de votre attention