

ETUDE ET CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES DES VERRES FLUORES ZBA DOPES PAR LES DIFFERENTS ELEMENTS DE TERRES RARES: l'Er, l'Ho et l'Eu

M. Chalal^{1,2}, T. Djouama², R.Ragheb¹, Y. Benmadani, A. Kermaoui

¹Département de physique, Faculté des Sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, UMBB- Boumerdès

²Laboratoire d'Electronique Quantique, Faculté de physique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB-Alger

E-mail :chalal-mohand@umbb.dz

Résumé

Les verres à base de ZrF_4 sont les premiers verres fluorés découverts par les frères Poulain en 1975. Depuis cette découverte, une véritable compétition a été lancée pour un choix judicieux de la composition chimique afin de synthétiser des verres plus stables thermiquement. En effet, plusieurs études ont été effectuées sur l'aptitude de certains fluorures à la vitrification et l'influence de tous les composants sur les propriétés du verre. En particulier des éléments de terres rares utilisés comme dopants pour l'amélioration des propriétés de luminescence du verre.

Nous avons réalisé une étude systématique sur l'effet de la matrice ZBA (ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3) sur les propriétés spectroscopiques des différents éléments de terres rares (Er, Eu et Ho).

Des spectres d'absorption (ou transmission) UV-Visible et IR ont été enregistrés pour les différents échantillons et révèlent une transparence des verres allant jusqu'à une longueur d'onde $\lambda = 8.7\mu m$. Cette limite appelée coupure multi-phonons est une caractéristique intrinsèque de la matrice ZBA.

Les courbes de transmission de ces échantillons présentent quelques pics dus à l'absorption des ions de terres rares.

Plusieurs spectres d'émission ont été réalisés pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes (532 et 808 nm). A partir de ces spectres, nous avons pu observer le phénomène d'upconversion, donnant des émissions plus énergétiques que les photons absorbés. Ce phénomène est particulièrement observé dans le cas de l'Er et complètement absent dans le cas de l'Eu et de l'Ho.

Il est lié au mécanisme d'absorption à deux photons qui dépend de l'énergie des états excités et de leurs durées de vie.

Mots clés : Verres fluorés, Fluorozirconates, terres rares, spectroscopie.

Abstract

Glasses based on zirconium fluoride (ZrF_4) are the first fluoride glasses discovered by the brothers Poulain in 1975. Since this discovery, a real competition has been launched for a judicious choice of the chemical composition in order to synthesize more thermally stable glasses. Indeed, several studies have been conducted on the ability of some fluorides verification and the effect of all components on the properties of glass. Especially, the rare earth elements used as dopants to improve luminescent properties of the glass.

We carried out a systematic study about the effect of the matrix ZBA (ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3) on the spectroscopic properties of different rare earth element (Er, Eu and Ho).

The UV-Visible and IR absorption spectra (or transmission) were recorded for the different samples. And show a glasses transparence up to the wavelength. This limit is known as the cutoff multi-phonons, it is an intrinsic characteristic of the ZBA matrix. The transmission curves samples depict a several peaks due to corresponding absorption of rare earth ions.

Several emission spectra were performed for two different excitation wavelengths of (532 and 808nm). Based on these spectra, we have observed the Up-conversion phenomenon, giving more energy emissions that photons absorbed. This phenomenon is particularly observed in the Er case and is completely absent in Eu and Ho cases.

It is connected to the two photons absorption mechanism which depends on excited states energy and their lifetimes.

1. Introduction

Les verres fluorés de métaux lourds (HMFG) ont fait l'objet de nombreuses études pour leurs applications potentielles [1-5]. L'un des intérêts de ces verres tient à leur faible énergie de phonon - inférieure à celle des verres classiques - qui leur permet, non seulement une transmission étendue dans le spectre infrarouge, mais aussi des propriétés spectroscopiques favorables à l'émission stimulée des ions de terres rares.

Marcel et Michel POULAIN ont découvert par hasard les verres fluorés en 1974 au laboratoire de chimie minérale de l'université Rennes1[1]; car l'état vitreux pour de tels matériaux n'est pas un état naturel. Le premier élément remarquable de ces verres est leur composition chimique : ils ne contiennent en effet aucun des vitrificateurs habituels, comme les oxydes de silicium, de bore, de germanium ou de phosphore. Ils sont le résultat de l'association de fluorures de métaux lourds dans des domaines de composition assez limités. Le système ternaire le plus utilisé actuellement est basé sur l'association des trois fluorures de zirconium, de baryum et de sodium. Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques. Ils sont caractérisés par une faible énergie de phonon [4,5]. Ils ont cela de commun avec les supraconducteurs qu'ils ont été trouvés par hasard, et que leur composition est sans cesse améliorée par tâtonnements.

Les verres ZBA (ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3) ont une composition ternaire en fluorures avec le ZrF_4 comme vitrificateur, le BaF_2 comme modificateurs et l' AlF_3 comme stabilisateur. Cette composition permet d'obtenir des matrices stables thermiquement avec des propriétés mécaniques très intéressantes [2,5,6]. Ces verres servent comme des matrices hôtes pour les ions de terres rares ayant des propriétés spectroscopiques exceptionnelles qui permettent leur utilisation comme des amplificateurs optiques dans les systèmes lasers.

Une fois les ions de terres rares sont introduits dans la matrice vitreuse, les probabilités de désexcitation non-radiative sont plus faibles dans le cas des matrices fluorées comme le ZBA, que dans le cas des matrices d'oxydes. Ces dernières permettent en particulier d'augmenter l'émission dans la gamme infrarouge où les processus de relaxation multiphonon se trouvent à des longueurs d'onde plus grandes. Le champ cristallin induit par les matrices fluorées est faible, ce qui réduit les probabilités de la relaxation croisées entre les ions actifs luminescents [7]. A cela s'ajoute des durées de vies très longues des états excités, ce qui

facilite les processus d'upconversion pour les lasers bleus et UV [8].

Un matériau vitreux, siège de l'effet laser, est constitué d'un ensemble de cations, appelés couramment dopants, inclus dans une matrice solide. Parmi les dopants susceptibles d'être actifs au sein du matériau, les terres rares ont été retenues pour leurs propriétés spectroscopiques intéressantes (spectres d'absorption et d'émission étroits, durées de vie longues). Ces terres rares peuvent être introduites dans le verre de différentes manières. La plus courante est de les incorporer sous forme solide (poudre) au cours de la vitrification. D'autres techniques peuvent être utilisées telles que l'implantation ionique, les sols-gels, le dépôt en phase vapeur ou en phase liquide [9].

Il existe 15 éléments de terres rares dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71. Ces éléments possèdent tous la structure électronique du xénon plus deux électrons 6s et éventuellement un électron 5d ou quelques électrons 4f. Les ions de terres rares sont caractérisés par un remplissage progressif de la couche interne électronique 4f, après que les couches 5s et 5p et 5d aient été remplies. Les transitions optiques se produisent dans la couche 4f qui est la seule couche incomplète. Les couches 5s et 5p comme elles sont complètes, constituent une sorte d'écran qui limite l'influence du champ électrique externe. Ces ions présentent la propriété de pouvoir absorber un rayonnement électromagnétique, grâce au niveau énergétique 4f qui peut acquérir des électrons [10, 11].

Ces éléments sont caractérisés par de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ils ont des bandes d'émission et d'absorption étroites avec des niveaux d'énergie métastables dont la durée de vie peut atteindre des millisecondes (ms) pour certains tel que l'euporium [12].

Notre choix est porté essentiellement sur trois éléments de terres rares, l' Er^{3+} , l' Ho^{3+} et l' Eu^{3+} . Nous avons réalisé une étude comparative des propriétés spectroscopique dans le domaine allant de l'UV proche du visible à l'infrarouge. Le tableau 1 résume les configurations électroniques de ces trois éléments.

Z atomique	Elément	Configuration électronique
63	Euporium (Eu)	$[Xe] 6s^2 4f^7$
67	Holmium (Ho)	$[Xe] 6s^2 4f^{11}$
68	Erbium (Er)	$[Xe] 6s^2 4f^{12}$

Tableau 1 : Configurations de l' Er^{3+} , l' Ho^{3+} et l' Eu^{3+}

Dans ce présent travail, nous rapportons une étude expérimentale sur les propriétés spectroscopiques des ions trivalents d'Er, d'Ho et d'Eu dans la matrice fluorée ZBA. Cette étude rassemble un maximum de résultats expérimentaux qui engendrent dans un premier volet toutes les propriétés de transmission ou d'absorption dans le domaine UV-Visible et aussi dans l'infrarouge en utilisant la FTIR. Dans un second volet, nous traitons les spectres d'émission de ces trois matrices après excitation laser particulièrement à la longueur d'onde 532 nm. Cette longueur d'onde se trouve dans la gamme des longueurs d'onde qui sont absorbées par les trois échantillons. Nous terminons par une étude très particulière sur le processus d'émission en Upconversion des ions d'Er³⁺.

2. Partie expérimentale

2.2. Préparation des échantillons

La synthèse des verres est effectuée à l'air libre, en creuset de platine par fusion, d'affinage et de coulée [6]. Après fusion, le mélange coulé dans un moule préchauffé à 200 °C. Une étape de recuit final est effectuée pendant 6 heures à une température inférieure de 10°C par rapport à la T_g, ce qui permet d'éliminer les tensions mécaniques internes lors du refroidissement du bain fondu (verre liquide) et de sa contraction au passage vers l'état solide. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à température ambiante puis poli afin d'obtenir des faces parallèles.

Trois types d'échantillons ont été obtenus avec des matrices ZBA qui sont quasiment identiques pour les trois éléments de dopage à base de terres rares. Le tableau 2 récapitule les différentes proportions molaires des constituants chimiques de ces verres :

	Composition chimique de la matrice	Élément de terres rares
Echantillon 1	63%ZrF ₄ - 32%BaF ₂ -3%AlF ₃	2%ErF ₃
Echantillon 2	62%ZrF ₄ - 32%BaF ₂ -3%AlF ₃	3%EuF ₃
Echantillon 3	62%ZrF ₄ - 32%BaF ₂ -3%AlF ₃	3%HoF ₃

Tableau 2 : compositions chimiques des matrices vitreuses étudiées dans ce travail.

2.3. Dispositifs expérimentaux de Spectroscopie d'absorption et d'émission

Comme décrit dans la figure 1, le dispositif expérimental dédié aux mesures d'absorption UV-Visible, est essentiellement constitué d'une lampe halogène et ponctuelle (émettant un spectre continu allant de 350 à 900nm), d'un système de collimation de la lumière, d'un support échantillon et d'un spectromètre de type Ocean Optics (S2000) ayant une résolution de l'ordre de 1nm dans une gamme spectrale allant de 350 à 1100nm.

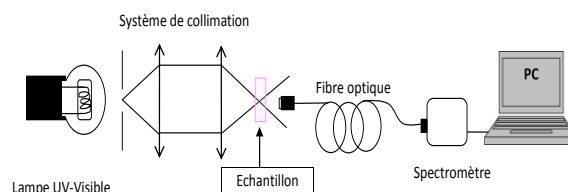


Fig.1 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'absorption UV-Visible

Un spectre d'absorption UV-Visible est une courbe précisant les variations des énergies absorbées par une substance soumise aux rayonnements ultraviolet et visible. L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons de l'état fondamental vers un état excité d'énergie supérieure. L'analyse du faisceau UV-Visible permet de détecter un certain nombre de bandes d'absorption caractéristiques du matériau. Les bandes d'absorption ont des intensités et des positions différentes et qui correspondent à des structures électroniques particulières des divers groupements contenus dans les produits analysés [13].

Les mesures expérimentales donnent les valeurs de la transmission $T(\%)$ qui exprime le rapport entre l'intensité transmise $I_T(\lambda)$ et l'intensité incidente $I_0(\lambda)$:

$$T(\%) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \times 100 \quad (\text{Eq 1})$$

Nous tenons à signaler que toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante.

Quant au domaine infrarouge, nous avons utilisé la FTIR (spectroscopie d'absorption infrarouge par transformée de Fourier). Le dispositif que nous avons utilisé a une courbe de réponse dans le domaine de nombre d'onde allant de 7000 à 400 cm⁻¹, ce qui

correspond à des longueurs d'onde allant de 1.43 à 25 μ m.

Le dispositif expérimental utilisé dans la spectroscopie d'émission est semblable à celui utilisé dans la spectroscopie d'absorption (figure 2). On utilise une source d'excitation monochromatique dont la longueur d'onde appartient au spectre d'absorption de l'échantillon à étudier. On peut alors utiliser soit des lampes spectrales dotées de filtres adéquats à l'étude souhaitée, soit des sources lasers.

Après avoir excité l'échantillon, on observe une fluorescence qui est due aux transitions radiatives à partir du niveau excité. Dans notre cas, nous avons utilisé des sources lasers, principalement les lasers Nd-YAG doublets en fréquence pour une excitation à 532 nm. En effet, la longueur d'onde de 532 nm s'avère la plus adéquate à utiliser dans notre cas. Elle est absorbée par la quasi-totalité de nos trois échantillons.

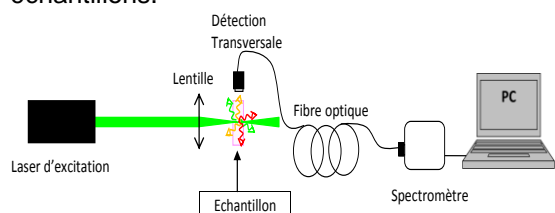


Fig.2 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectre d'émission.

La détection est réalisée avec le même spectromètre que celui utilisé dans la spectroscopie d'absorption. Cette fois-ci la disposition est un peu différente puisque la fibre de collection est placée perpendiculairement au faisceau d'excitation. Cette configuration permet d'enregistrer les spectres de fluorescence tout en évitant la saturation du spectromètre à cause de l'intensité très élevée du faisceau laser d'excitation (à défaut d'utiliser un filtre dichroïque à la longueur d'onde d'excitation).

3. Résultats et discussions

3.2. Spectres d'absorption UV-Visible

La figure 3 présente les spectres de transmission UV-Visible observés pour les trois échantillons vitreux.

Dans le spectre de transmission de ZBA dopé à l'Er³⁺, on trouve 9 pics d'absorption (correspondant à 9 creux dans les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde). Tous ces pics correspondent au spectre d'absorption de l'ion trivalent de l'Er³⁺ dans la gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 950 nm.

En effet, suivant la configuration électronique des niveaux d'énergie de l'Er³⁺, les longueurs d'ondes absorbées par cet échantillon coïncident avec les transitions de l'état fondamental ⁴I_{15/2} vers les niveaux supérieurs. Les résultats de cette correspondance entre les longueurs d'onde absorbées et les transitions électroniques sont récapitulés dans le diagramme de la figure 4(a). Tout comme le spectre d'absorption de la matrice ZBA dopé à l'Er³⁺, celle dopée à l'Ho³⁺ trivalent est aussi très riche. Ces pics sont dus uniquement à la présence de l'Ho³⁺ dont l'absorption correspond aux transitions électroniques de l'état fondamental ⁵I₈ vers les états excités.

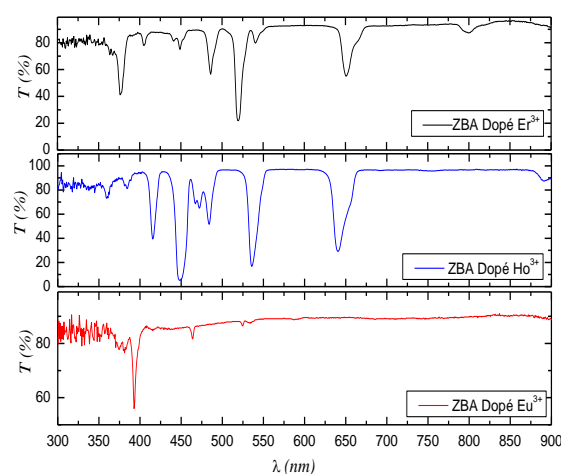


Fig.3 Spectres de transmission UV-visible des verres ZBA dopés à l'Er³⁺, Ho³⁺ et Eu³⁺

Sur la base des données spectroscopiques mesurées expérimentalement nous traçons dans figure 4(b), le diagramme énergétique de l'Ho³⁺ dans la matrice ZBA. Nous schématisons aussi les transitions observées lors du processus d'absorption dans ce domaine spectral tout en notant les niveaux d'énergie mis en jeu.

Dans le spectre de transmission ZBA dopé à l'Eu³⁺ (figure 4(c)), on observe moins d'absorption que dans les deux cas précédents. D'une manière générale, les amplitudes des pics d'absorption de cet échantillon sont faibles et on ne distingue que quatre pics correspondant aux longueurs d'onde de 392, 464, 524 et 533 nm. Cependant, l'agrandissement de l'échelle permet de visualiser aussi des absorptions aux alentours de 375, 381, 415 et 588 nm.

Généralement dans le processus d'absorption, les transitions s'effectuent entre le niveau fondamental et les états excités (de plus grandes énergie). Dans le cas de l'Eu³⁺, la situation est un peu différente. En effet,

certaines transitions, comme indiquer dans le diagramme de la figure 4(c), s'effectuent à partir du premier état excité de l'Eu³⁺ vers les niveaux supérieurs. Cette situation se présente pour cet élément à cause de sa configuration électronique donnant lieu à une différence énergétique très faible entre l'état fondamental et le premier état excité. Ce dernier peut se peupler facilement sous l'action de l'agitation thermique suivant la distribution de Boltzmann.

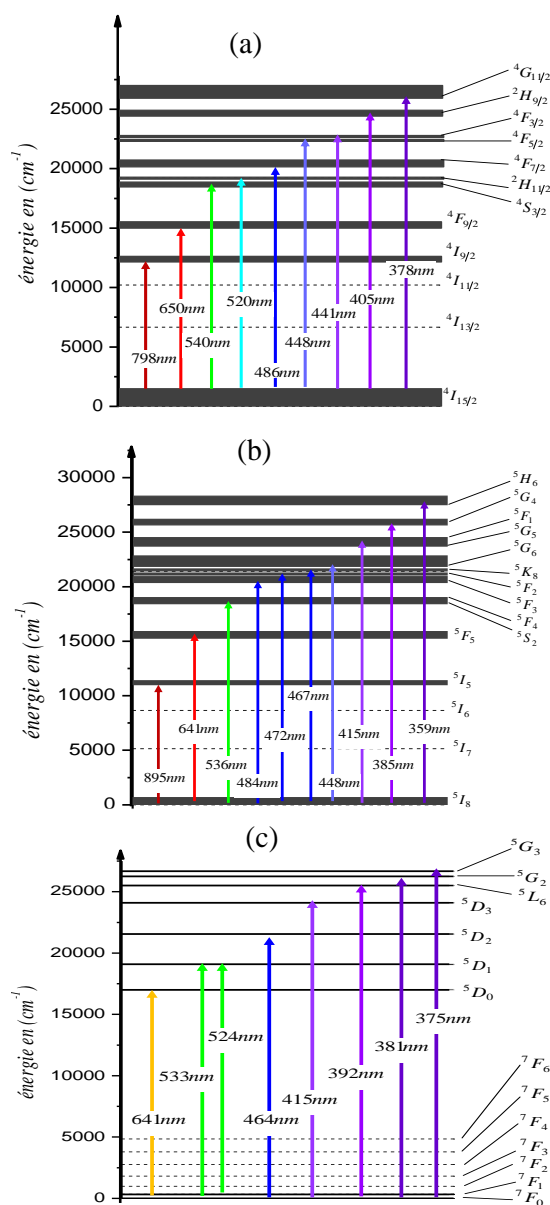


Fig.4 Niveaux d'énergie observés par la spectroscopie d'absorption UV-visible des verres ZBA dopés à l'Er³⁺(a), Ho³⁺ (b) et Eu³⁺(c). Ce schéma montre aussi les transitions dues à l'absorption dans le domaine allant de 350 à 900 nm.

3.3. Spectres d'absorption infrarouge

La figure 5 montre les courbes de transmission FTIR des trois échantillons de verres ZBA dopés aux trois ions trivalents de

terres rares (Er, Eu et Ho). En dehors des pics d'absorption que présente chaque échantillon, la transmission dépasse les 60 % pour les trois matrices. Ces dernières sont en principe caractérisées par une forte transmission dans l'infrarouge (IR), et doivent présenter des valeurs de la transmission qui avoisinent les 100%. En outre, les défauts de surfaces qui sont dus à un mauvais polissage, font que la lumière est diffusée par les hétérogénéités de surface.

La différence dans la position des pics d'absorption est généralement liée à la nature des dopants (éléments de terres rares) ou à la présence d'impureté (assez souvent les OH). Les pics qui se situent aux faibles valeurs du nombre d'ondes $\sigma(\text{cm}^{-1})$ sont dus aux vibrations moléculaires donnant lieu à des transitions non radiatives (phonons). Les autres pics qui se situent aux plus grandes valeurs de $\sigma(\text{cm}^{-1})$ sont d'origine radiative entre les niveaux d'énergie.

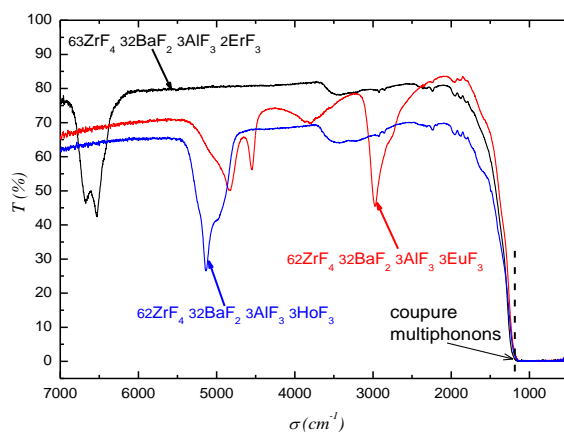


Fig.5 Spectres de transmission FTIR des différents verres ZBA dopés (Er³⁺, Eu³⁺ et Ho³⁺)

Cependant, les spectres FTIR des trois échantillons présentent un point commun intéressant qui est la coupure multiphonon. Cette dernière se situe au nombre d'onde $\sigma_{MP} \cong 1170 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la longueur d'onde $\lambda \cong 8.55 \mu\text{m}$ (IR_{cutoff}). L'étalement de la plage de transmission (coupure multiphonon) dans l'infrarouge est une caractéristique intrinsèque à la matrice elle-même et ne dépend pas de la nature des dopants. C'est une propriété très importante et intéressante pour divers applications. Notons que la valeur de la longueur d'onde correspondant à la coupure multiphonons dans le cas des verres de silice, n'excède pas les $3 \mu\text{m}$.

Dans le cas de la matrice ZBA dopé à l'Er³⁺, le spectre présente des pics d'absorption situés entre 6860 cm^{-1} et 6150 cm^{-1}

. Cette région présente au moins deux pics, le premier à 6675cm^{-1} correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 1498\text{nm}$ et le second à 6535cm^{-1} correspondant à $\lambda = 1530\text{nm}$. L'absorption dans cette région est due à la présence de l'ion trivalent d'Er. En effet, suivant la configuration électronique de l' Er^{3+} , la transition entre l'état fondamental $^4I_{15/2}$ et le premier état excité $^4I_{13/2}$ nécessite une énergie correspondant à la longueur d'onde allant de $\lambda \cong 1487\text{nm}$ à $\lambda \cong 1533\text{nm}$, ce domaine correspond à la largeur spectrale de l'état excité $^4I_{13/2}$ et coïncide à un écart près avec les valeurs mesurées expérimentalement. Cependant, la présence de deux pics dans notre cas, peut être due à la levée de la dégénérescence par effet Stark du niveau $^4I_{13/2}$ sous l'action du champ cristallin de la matrice ZBA.

En dehors de cette région, on observe une large bande d'absorption mais de très faible amplitude entre 3300cm^{-1} et 2500cm^{-1} . Cette région est généralement présente dans tous les spectres de verres synthétisés à l'air libre. Elle est relativement liée à la présence des groupements hydroxyles dans l'échantillon. Ces groupements sont très gênants pour certaines applications et particulièrement dans le processus d'amplification de l'émission aux alentours de la longueur d'onde de 1500nm .

Le spectre FTIR de la matrice ZBA dopé à l' Ho^{3+} présente une large bande d'absorption centrée à 3300cm^{-1} , ce qui montre que cette matrice contient des groupements hydroxyles avec une quantité plus grande que la matrice dopée à l' Er^{3+} . La présence des groupements hydroxyles dans cette matrice est moins gênante que dans le cas de la matrice dopée à l' Er^{3+} . En effet, l' Ho^{3+} ne dispose pas d'une configuration électronique permettant l'absorption de ses radiations par les OH. Par contre, on constate que ce verre présente un pic d'absorption qui se situe aux alentours de 5145cm^{-1} qui correspond à la longueur d'onde 1943nm . Cette énergie coïncide avec l'écart énergétique entre le niveau fondamental et le premier état excité de l'ion trivalent d'Holmium (Ho^{3+}). En d'autres termes, ce pic correspond à l'absorption radiative donnant lieu à la transition $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$. Ce qui complète le diagramme énergétique de l' Ho^{3+} dans la matrice ZBA.

Dans le spectre FTIR de la matrice ZBA dopé à l' Eu^{3+} , les pics d'absorption situés entre 2450cm^{-1} et 5360cm^{-1} sont généralement dus à la présence de l' Eu^{3+} . Le plus intense se situe

à 2972cm^{-1} correspondant à $\lambda = 3365\text{nm}$. Ce pic est épaulé par un second pic à 2742cm^{-1} correspondant à $\lambda = 3647\text{nm}$, le troisième présente une large bande centrée à 3797cm^{-1} qui correspond à $\lambda = 2627\text{nm}$, le quatrième pic se situe à 4552cm^{-1} donc à $\lambda = 2197\text{nm}$ et le dernier pic se situe 4833cm^{-1} correspondant à $\lambda = 2069\text{nm}$ épaulé d'un pic à 5075cm^{-1} à la longueur d'onde $\lambda = 1970\text{nm}$. Cependant la présence des OH ne peut être évaluée dans ce cas à cause de la présence des pics d'absorption de l' Eu^{3+} et qui coïncident avec ceux des OH (centré à 3300cm^{-1})

3.4. Spectroscopie d'émission dans le visible

Comme le montre la figure 6, le spectre d'émission de ZBA dopé par Er^{3+} contient essentiellement quatre bandes. La première est centrée à la longueur d'onde de 546nm contenant principalement deux pics à 543 et 549nm . Les trois autres bandes situées dans le domaine de longueurs d'onde allant de 600 à 1030nm sont de faible amplitude. L'agrandissement de ce domaine permet alors de clarifier la bande d'émission centrée à 660nm constituée de deux pics à 655 et 667nm , une autre bande centrée à 849nm et enfin une plus large bande d'émission dont on peut distinguer au moins deux pics, un à 977nm et l'autre à 1003nm environ. Il est important à signaler que la comparaison entre les intensités des pics n'est pas fiable du moment que les spectres ne sont pas normalisés par rapport à la courbe d'étalonnage du spectromètre (fonction d'appareil liée à la réponse du spectromètre).

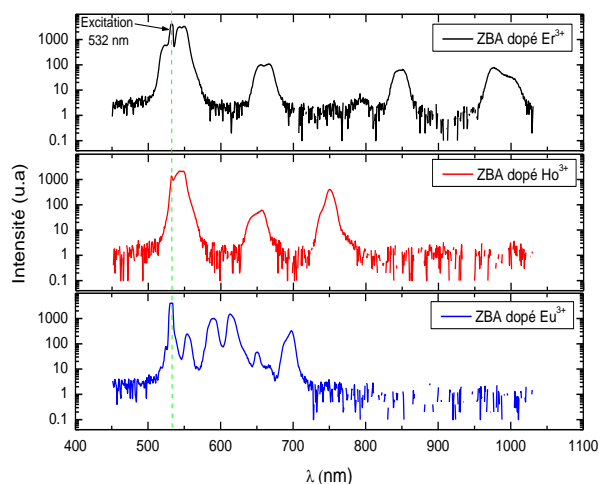


Fig.6 Spectres d'émission de verres ZBA dopé par Er^{3+} , Ho^{3+} et Eu^{3+}

La longueur d'onde 532nm est contenue dans la largeur du pic d'absorption permettant

l'excitation de l'ion d' Er^{3+} vers l'état $^4S_{3/2}$. Toutes les désexcitations possibles vers les états énergétiques inférieurs à ce niveau, sont alors observables. Les bandes d'émission centrées à 546, 660, 849 et 977 nm correspondent respectivement aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (figure 3 (a)).

L'Holmium trivalent dans les verres, est l'un des éléments les plus connus pour ses émissions dans le visible. Son spectre d'absorption montre que cet élément absorbe à la longueur d'onde de 536 nm environ. L'irradiation laser à 532 nm, permet d'exciter les ions d' Ho^{3+} pour atteindre le niveau 5S_2 ou même le niveau 5F_4 . Le retour à l'état fondamental est suivi par l'émission dans plusieurs domaines (figure 6). La bande d'émission la plus intense se situe à environ 545nm (contenant au moins deux pics à 543 et 548 nm, mettant en évidence les interactions avec le champ cristallin donnant lieu à la levée de la dégénérescence par effet Stark). On distingue aussi un pic d'émission centré à 650nm, et un autre pic plus fin qui se situe à 750 nm. La position spectrale de ces pics montre que ces derniers correspondent aux transitions ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$), ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) et ($^5S_2 \rightarrow ^5I_7$) (voir le schéma de la figure 3(b)).

L'euprotium trivalent est caractérisé par un pic d'absorption à 533nm qui correspond à la transition $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$. L'excitation à la longueur d'onde de 532nm de la matrice ZBA contenant cet élément, permet alors de peupler le niveau 5D_1 . Naturellement, le retour à l'état fondamental de l'ion, suit plusieurs voies de désexcitation selon les règles de sélection. Ces désexcitations donnent lieu comme dans le cas l'Er, à des émissions radiatives dont le spectre dans le domaine du visible est donné dans la figure 6. Les émissions observées ont des longueurs d'onde de 553nm, 590nm, 613nm, 650nm, 697nm et la plus intense est à 533 nm. Elles correspondent respectivement aux transitions : $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (voir diagramme de la figure 3(c)).

3.5. Spectroscopie d'émission du ZBA dopé à l' Er^{3+} après excitation à 808nm : Phénomène d'upconversion

Dans cette partie, nous nous focalisons spécialement sur la spectroscopie d'émission du verre ZBA dopé à l' Er^{3+} après une excitation laser à 808nm. Cette dernière est

contenue dans spectre d'absorption du verre étudié et correspond approximativement à la transition à partir de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers le troisième état excité $^4I_{9/2}$. Naturellement, le retour à l'état fondamental, est suivi d'une ou plusieurs émissions radiatives à des longueurs d'onde plus grandes (énergies plus faibles) que celle de l'excitation (émission ordinaire due à l'émission spontanée). Dans notre cas, comme le montre la figure 7, on observe aussi des émissions à des longueurs d'onde plus faibles (énergies plus grandes), cela est équivalent à la luminescence anti-Stokes et qu'on appelle processus d'upconversion.

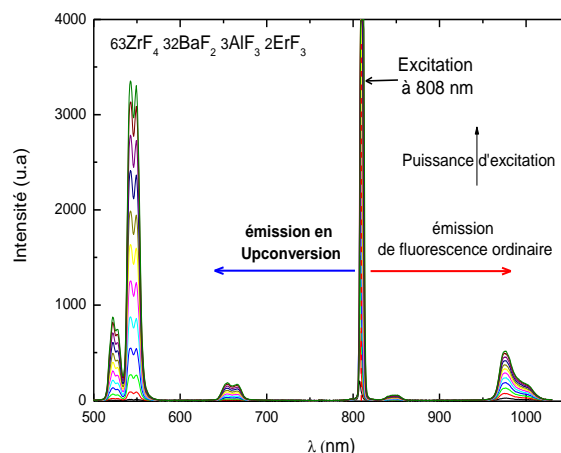


Fig. 7 Spectres d'émission de la matrice ZBA dopée à l' Er^{3+} pour différentes puissances d'excitation laser à 808nm. Les spectres mettent en évidence le phénomène d'émission en upconversion.

Le phénomène d'upconversion est basé sur le mécanisme de transfert d'énergie non radiative, favorisant le processus d'absorption à deux photons. En effet, la longueur d'onde de 808 nm correspond à l'écart énergétique entre les niveaux $^4I_{15/2}$ et $^4I_{9/2}$ et aussi entre les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^2H_{9/2}$ de l'Er. Le niveau $^4I_{9/2}$ ayant une durée de vie assez longue (état métastable), favorise l'absorption en cascade de deux photons à partir de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers l'état $^2H_{9/2}$. Il se trouve comme si l'ion d' Er^{3+} est excité à une longueur d'onde de 404 nm. Ce processus est illustré dans la figure 8.

Le processus d'upconversion peut se réaliser de deux façons différentes. La première correspond à l'absorption de deux photons qui provient directement à partir du faisceau d'excitation (c'est l'absorption simultanée de 2 photons). La seconde façon est celle qui correspond à l'échange radiatif ou

non radiatif entre un ion donneur et un ion accepteur

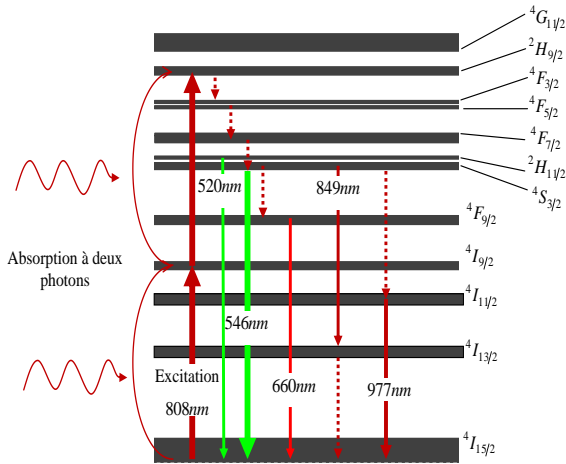


Fig.8 Schéma du mécanisme d'absorption à deux photons et du processus d'émission en upconversion ainsi que les niveaux d'énergie impliqués dans la matrice ZBA dopée à l'Er³⁺ après excitation à 808nm.

L'ion donneur se trouvant initialement à l'état excité $^4I_{9/2}$ reçoit un photon émis par un atome proche-voisin (donneur), ce qui permet une excitation vers l'état $^2H_{9/2}$. Une fois l'ion est dans son état excité $^2H_{9/2}$, il revient vers l'état fondamental en émettant toutes les longueurs d'onde correspondant aux transitions possibles à partir de l'état $^2H_{9/2}$ (figure 8). On observe alors des bandes d'émission en Up-conversion à 520nm, 546nm et 660nm correspondant aux transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivement. Cependant, l'émission à 849 nm relative à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, n'aurait pas lieu s'il n'y a pas de mécanisme d'absorption à deux photons à 808nm, c'est le mécanisme de Dawn-conversion (puisque la longueur d'onde émise est plus grande que l'excitation). On observe enfin de la fluorescence ordinaire aux alentours de 977nm correspondant à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Dans la figure 7, on a tracé plusieurs spectres correspondant aux différentes puissances d'excitation. On observe une augmentation systématique de la puissance émise pour toutes les longueurs d'onde en fonction de la puissance d'irradiation. L'émission en upconversion est considérée comme un processus non linéaire, donnant lieu à une fonction quadratique de la variation de l'intensité émise en fonction l'intensité

d'excitation. Pour suivre de près cette évolution, nous traçons dans la figure9, la variation de l'intensité I_{em} du plus grand pic d'émission en upconversion qui se situe à 543nm en fonction de la puissance d'excitation I_{ex} .

La courbe montre une variation linéaire à l'échelle logarithmique. Ce qui présente une loi de puissance à l'échelle linéaire. Cette réponse quadratique peut être décrite sous la forme d'une loi de puissance :

$$I_{em} = aI_{ex}^\gamma \quad (\text{Eq 2})$$

Dans notre cas, $\gamma = 1.83$ et $a = 0.087$. La valeur de l'exposant γ est proche de celle prédite théoriquement et qui est égale à 2 [14]. Ce résultat est très satisfaisant et met en évidence le comportement quadratique de l'intensité d'émission en upconversion en fonction de l'intensité d'excitation.

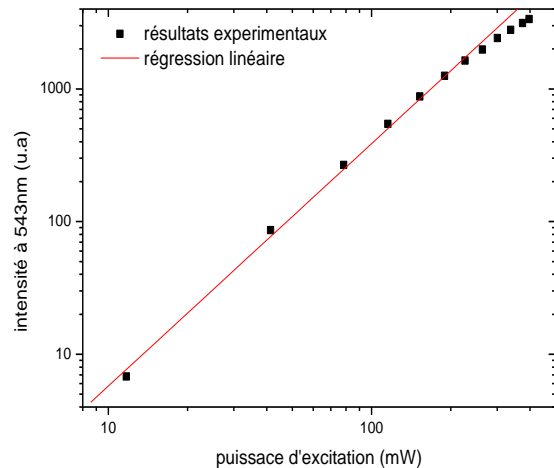


Fig.9 Variation de l'intensité d'émission en upconversion à 543nm en fonction de la puissance d'excitation à 808nm.

4. Conclusion

Nous avons pu suivre l'évolution des propriétés spectroscopiques des verres fluorés ZBA dopés en fonction de la nature de l'élément de terre rare incorporé. La longueur d'onde 532 nm est contenue dans la largeur du pic d'absorption permettant l'excitation de l'ion d'Er³⁺ vers l'état $^4S_{3/2}$. Toutes les désexcitations possibles vers les états énergétiques inférieurs à ce niveau, sont observables.

Nous avons pu observer également le processus « Up-conversion » uniquement avec l'Erbium. En effet, Ce dernier possède deux écarts d'énergie équidistants favorisant le processus d'absorption à deux photons. Ce phénomène qui correspond à l'émission dans le visible après excitation dans le proche IR est

basé sur le mécanisme de transfert d'énergie non radiative et radiative.

Remerciements :

Nous tenons à remercier vivement le professeur M Poulain directeur du laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes1 « Equipe Verres et Céramiques », de son accueil au sein de son laboratoire pour la préparation des verres fluorés.

Références

- [1] M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 243-246.
- [2] P. France, *Fluoride glass optical fibres*, Blackie, Glasgow, 1990.
- [3] I.D. Aggarwal, G. Lu, *Fluoride Glass Fiber Optics*, Academic Press inc., Boston, NewYork, London, 1991.
- [4] M. Poulain, in: S. Ganapathy (Ed.), *Fluoride Glasses: Properties, Technology and Applications*, ResearchSignpost, Kerala, India, (2010).
- [5] T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *Journal of Optoelectron. Adv. Mater.- Rapid Commun*, 1, 122-128, (2007)
- [6] C. Benhamidèche, A. Boutarfaia, and M. Poulain *Fluoroaluminate Glasses*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 366, 233-240, 2003.
- [7] M. Mortier, Y.D. Huang, F. Auzel, J. *Alloys Compd.* 300–301, 407–413, (2000)
- [8] H.M. Silva, L.C. Courrol, L. Gomes, R. Bertram, S.L. Baldochi, I.M. Ranieri, J. *Phys.: Conf. Ser.* 249, 012–047, (2010).
- [9] F. Brunet Thèse de doctorat ès sciences, « *Lasers à fibre de verre fluoré pompés par transitions multiples* » Université de Laval, Canada, (2000)
- [10] Mohamed El Jouad , « *Modélisation et Spectroscopie des Vitrocéramiques Fluorées dopés par des Ions de Terres Rares pour Applications en Amplification dans l'Infrarouge* » thèse de doctorat », Université d'Angers (2010).
- [11] B. Wybourne, *Spectroscopie properties of rare earths*, Wiley Interscience, Nex York, 1965
- [12] M. Dejneka et al : *Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu³⁺ in*

fluoride glasses : *Journal of Luminescence* 65, 227-245 (1995)

[13] J. Zarzycki, «*Les verres et l'état vitreux*», Edition Masson (Paris), (1982)

[14] S. Xu, Z. Yang, S. Dai, G. Wang, L. Hu, Z. Jiang, "Upconversion fluorescence spectroscopy of Er³⁺-doped lead oxyfluoride germinate" *Materials Letters* 58, 1026– 1029, (2004).