

III.1. La théorie de Judd-Ofelt

En 1962, Judd [1] et Ofelt [2] ont décrit un formalisme pour expliquer les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents. Cette théorie permet aussi de déterminer les trois paramètres, dit les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , ces derniers sont calculés à partir des spectres d'absorptions enregistrés à température ambiante. Ces paramètres traduisent l'interaction du champ cristallin sur l'ion terre rare. Il permette ainsi de calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergies de l'ion. Cette théorie permet aussi de déterminer les durées de vie radiative, rapports de branchement, section efficace d'émission L'étude théorique se base sur les spectres d'absorption.

III.2. Force de transition radiative

III.2.1. Force de transition dipolaire magnétique

Si on considère un ion de terre rares inclus dans une matrice, la force de transition entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$ d'état respectif

$$\left| \langle 4F^n \alpha[L, S]J \mid \overrightarrow{L} + \overrightarrow{2S} \mid 4F^n \alpha[L', S']J' \rangle \right|^2 \quad \text{III-1}$$

peut se décomposer en deux dipolaire magnétique (DM) et dipolaire électrique (DE). La force de transition dipolaire magnétique s'écrit sous la forme :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{2\pi mc} \right)^2 \left| \langle 4F^n \alpha[L, S]J \mid \overrightarrow{L} + \overrightarrow{2S} \mid 4F^n \alpha[L', S']J' \rangle \right|^2 \quad \text{III-2}$$

Ou $\langle 4F^n \alpha[L, S]J \mid \overrightarrow{L} + \overrightarrow{2S} \mid 4F^n \alpha[L', S']J' \rangle$ sont des éléments de matrice réduits de l'opérateur en couplage L-S pur. Ils dépendent de la transition considérée et l'ion de terre rare mais ne dépendent pas de la matrice hôte.

En effet, les valeurs des forces des transitions magnétiques S^{DM} sont indépendantes de la matrice hôte donc on peut calculer à partir de la fonction d'onde d'ion libre ou utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion avec une matrice différente. [3]

III.2.2. Force de transition dipolaire électrique

Dans le cas de transitions intra-configurationnelles, cette force de transition dipolaire électrique est nulle pour des raisons de symétrie. En effet, la probabilité de transition entre deux niveaux d'énergies différents est non nulle ; si la symétrie du niveau initial, du niveau final et de l'hamiltonien d'interaction l'autorise.

Les transitions dipolaires électriques ne sont pas permises entre états de la même configuration.

$$S_{JJ'}^{DE} = \left(\frac{1}{e^2}\right) \sum_{MM'} \left| \langle JM | \vec{D} | J'M' \rangle \right|^2 = \sum_{MM'} \left| \langle JM | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | J'M' \rangle \right|^2 \quad \text{III-3}$$

D'après la théorie de Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEcal}$ entre deux niveaux $|J\rangle$ et $|J'\rangle$ est donnée par la relation :

$$S_{JJ'}^{DEcal} = \sum_{2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4F^n \alpha[L,S]U^{(t)} | 4F^n \alpha[L',S']J' \rangle \right|^2 \quad \text{III-4}$$

III.3. Forces d'oscillateurs

Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition sont définies par les relations suivantes :

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{X_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{III-5}$$

$$S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{X_{DM}}{n^2} S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2}{3h(2J+1)\lambda} n S_{JJ'}^{DM} \quad \text{III-6}$$

On les détermine expérimentalement à partir de la section efficace intégrée en utilisant la relation :

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DM} + f_{JJ'}^{DE} = \frac{4\varepsilon_0 mc}{e^2} \int \sigma_{JJ'}(v) dv \quad \text{III-7}$$

Ou d'autre façon (sur un domaine de longueur d'onde)

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DM} + f_{JJ'}^{DE} = \frac{4\varepsilon_0 mc^2}{e^2 \lambda^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad \text{III-}$$

Les forces d'oscillateurs sont des grandeurs adimensionnelles de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} pour les ions de terres rares dans les matrices solides [4].

III.4.Détermination les coefficients de Judd-Ofelt

Pour trouver les valeurs de Ω_t expérimentalement et calculer soit a partir des spectres d'absorption à température ambiante doit être enregistré traduisant les transitions depuis le niveau fondamental J vers une série de niveaux excites J' ; soit à partir les force de transition ou les force d'oscillateur.

La force dipolaire électrique mesurée $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ entre deux multiples $^{2S+1}L_J$ et $^{2S+1}L_{J'}$ peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition $[\lambda_1, \lambda_2]$ et de la force de transition dipolaire magnétique calculée précédemment. Pour chacun de ces niveaux excités, on commence par le calcul de la force de transition radiative $S_{JJ'}^{mes}$

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right) \left(\frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\lambda} (2J+1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad \text{III-9}$$

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad \text{III-10}$$

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left(\frac{3hc(2J+1)\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2 \lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - n S_{JJ'}^{DM} \right) \quad \text{III-11}$$

h : constante de Planck

c : vitesse de la lumière

n : indice de réfraction du matériau a la longueur d'onde moyenne.

L'intégrale de la section efficace d'absorption $\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$ en $(\text{cm}^2 \cdot \text{nm})$ est calculée sur le domaine de longueur d'onde de la transition J vers J'.

Ou σ_{abs} : est la section efficace d'absorption calculée à partir d'un spectre d'absorption réalisé à température ambiante à l'aide de la formule :

$$\sigma_{abc}(\lambda) = \frac{Ln10 \cdot D \cdot O}{L \cdot N}$$

L : épaisseur de l'échantillon.

DO: la densité optique.

N : la concentration des ions dopants.

DO et N sont la densité optique et la concentration des ions dopants.

$\bar{\lambda}$: Longueur d'onde moyenne de la transition, est calculée par :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda} \quad \text{III-12}$$

Les paramètres de la Judd- ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) sont obtenus, de manière semi-empirique, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés. Ces derniers s'expriment en cm^2 .

La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en fonction d'écart type (la valeur RMS : « RootMean Square »)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q-p}} \quad \text{III-13}$$

p : le nombre de paramètres et q est le nombre de transitions d'absorption considérées.

Afin de déterminer les paramètres Ω_i et les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel U_i , nous pouvons déterminer les forces dipolaires électriques pour toutes les transitions, et surtout celles de l'émission spontanée en utilisant la formule III-4. Les calculs deviennent plus fiables lorsque la température est suffisamment élevée pour que la troisième hypothèse de Judd et Ofelt soit satisfaite.

III.5. Probabilités de transitions radiatives

Une fois les paramètres de la Judd-Ofelt sont calculés, Nous pouvons de déterminer un ensemble de grandeurs caractéristiques de l'ion terre rare dans une matrice :

Les probabilités des transitions radiatives A entre deux niveaux états $|JM\rangle$ et $|J'M'\rangle$ sont reliées à la force d'oscillateur, est donné par l'expression suivante[5] :

$$A_{JM,J'M'} = \frac{19\pi^3}{3h\varepsilon_0\lambda^3} |\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle|^2 \quad \text{III-14}$$

Avec

h : constant de plank

λ : longueur d'onde de la transition

ϵ_0 : permittivité électrique du vide.

Pour le terme $|\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle|$:

- Si la transition est une transition dipolaire électrique, ce terme représente l'élément de matrice, entre les deux états $\langle JM |$ et $| J'M' \rangle$, de l'opérateur moment dipolaire électrique :

$$\vec{P} = \vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad \text{III-15}$$

Ou \vec{r}_i est la position de l'ième électron, e étant la valeur absolue de sa charge et N étant le nombre électron $4f$

- Si la transition est une transition dipolaire magnétique, il représente l'élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire magnétique :

$$\vec{P} = \vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad \text{III-16}$$

Ou \vec{l}_i et \vec{s}_i sont les operateurs moments cinétiques orbitale et de spin de l'ième électron, \vec{L} et \vec{S} sont les opérateurs moments cinétiques orbital, de spin et total de N électron.

Dans le cas l'ion inclus dans une matrice, Les probabilités de transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétique deviennent :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{III-17}$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} n^3 S_{JJ'}^{DM} \quad \text{III-18}$$

- la probabilité d'émission spontanée $A_{JJ'}^{tot}$ elle s'exprime en s^{-1} et est formé par la somme des probabilités des transitions dipolaires électriques $A_{JJ'}^{DE}$ et dipolaires magnétiques

$$A_{JJ'}^{tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad \text{III-19}$$

Ou

χ_{De} et χ_{DM} sont facteurs de correction de champ effectif [6]

$\bar{\lambda}$ représente la longueur d'onde moyenne de la transition $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$,

- La durée de vie radiative τ_{rad} d'un niveau émetteur s'exprime en s est donnée par :

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{tot}} \quad \text{III-20}$$

- Le rapport de branchement (sans dimension) qui caractérise le pourcentage de désexcitation radiative d'un niveau $^{2S+1}L_J$ vers un niveau inférieur $^{2S'+1}L_{J'}$ est donnée par :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{tot}} \quad \text{III-21}$$

III.6. Eléments de matrice réduite

III.6.1. Eléments de matrice réduite de l'opérateur $U^{(t)}$

L'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t (t=2, 4, 6) est donné par l'interprétation $\langle 4f^N \alpha LS || U^t || 4f^N \alpha' L'S' \rangle$ tabulés par Nielson et Koster [7] et aussi dans le livre de Kaminski [8], Ces éléments permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DE}$, ils dépendent seulement de l'ion et de la transition considérée. Nous avons rassemblé Les carrés des éléments de matrice réduits de $U^{(t)}$ (t=2, 4, 6) obtenus entre le niveau fondamental 3H_6 est les niveaux excités $^{2S+1}L_J$ pour l'ion Tm^{+3} dans le tableau III-1.

III.6.2. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $(\vec{L} + 2\vec{S})$

Le calcul des éléments réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$, est identique à celui de l'opérateur $U^{(t)}$. Ces éléments ainsi calculés permettent d'évaluer les forces de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$. Les $U^{(t)}$ sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire utilisés dans ces calculs sont ceux de Weber [9] avec élément de matrice $\langle J || \vec{L} + 2\vec{S} || J' \rangle$ 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 $|J\rangle / |J'\rangle$ considérée .

Tableau III-1. Carrés des éléments de matrice réduits $|\langle 4f^{11}\alpha LS\|U^t\|4f^{11}\alpha'L'S'\rangle|^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental et les multiplets excités $^{2S'+1}L_J$ de l'ion Tm^{3+}

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L_J$	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
Absorption				
3H_6	3F_4	0.5589	0.7462	0.2574
	3H_5	0.1074	0.2313	0.6382
	3H_4	0.2187	0.0944	0.5758
	$^3F_3+^3F_2$	0	0.3163	1.1
	1G_4	0.0452	0.694	0.0122
	1D_2	0	0.3144	0.0916
Emission				
3F_4	3H_6	0.5589	0.7462	0.2574
3F_5	3H_6	0.1074	0.2313	0.6328
	3F_4	0.0915	0.1396	0.94
3H_4	3H_6	0.2187	0.0944	0.5758
	3F_4	0.1215	0.1329	0.2258
	3H_5	0.0152	0.4669	0.0153
3F_3	3H_6	0	0.3163	0.8409
	3F_4	0.0031	0.0011	0.1654
	3H_5	0.6286	0.3468	0
	3H_4	0.0816	0.3545	0.2988
3F_2	3H_6	0	0	0.2591
	3F_4	0.2849	0.0500	0.0448
	3H_5	0	0.2915	0.5878
	3H_4	0.3120	0.1782	0.0773
	3F_3	0.004	0.0738	0

1G_4	3H_6	0.0452	0.0694	0.0122
	3F_4	0	0.0186	0.0642
	3H_5	0.0042	0.0055	0.5176
	3H_4	0.0704	0.0046	0.3750
	3F_3	0.511	0.0698	0.2915
	3F_2	0.005	0.0695	0.0413
1D_2	3H_6	0	0.3144	0.0916
	3F_4	0.5792	0.0968	0.0194
	3H_5	0	0.0017	0.0164
	3H_4	0.1147	0.0138	0.2307
	3F_3	0.1637	0.0714	0
	3F_2	0.0639	0.30930	0
	1G_4	0.1926	0.1666	0.0006

III.7. Etapes de Calculs

On pose :

$$S_{DE} = \begin{pmatrix} S_{DE1} \\ \vdots \\ S_{DEi} \\ \vdots \\ S_{DEq} \end{pmatrix} ; \quad \Omega = \begin{pmatrix} \Omega_1 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix}$$

$$A_{JJ'} = \begin{pmatrix} |\langle \|U^{(2)}\| \rangle|_1^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_1^2 & |\langle \|U^{(6)}\| \rangle|_1^2 \\ |\langle \|U^{(2)}\| \rangle|_i^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_i^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_i^2 \\ |\langle \|U^{(2)}\| \rangle|_q^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_q^2 & |\langle \|U^{(6)}\| \rangle|_q^2 \end{pmatrix}$$

Ou 1...i..q correspondant au le nombre des bandes d'absorption observée sur le spectre.

$$C = \begin{pmatrix} C_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & C_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & C_i & 0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & C_q \end{pmatrix}$$

Nous avons : $f_{DE} = C \cdot S_{DE}$

Et $S_{DE} = A \cdot \Omega$

Les valeurs des paramètres Ω sont données par l'équation matricielle :

$$\Omega_s = \frac{A^T S_{DE}}{(A^T A)}$$

Et on a : $f_{DE} = C \cdot S_{DE} \Rightarrow f_{DE} = C \cdot A \cdot \Omega = A' \cdot \Omega$ ou $A' = C \cdot A$

$$\Omega_f = \frac{A^T f_{DE}}{(A^T A)}$$

On peut évaluer le désaccord entre les deux ajustements à l'aide des formules suivantes

$$\Omega_s - \Omega_f = M_s [S_{DE}^{scal} - S_{DE}^{mes}]$$

$$\Omega_s - \Omega_f = \frac{M_s}{\xi} [S_{DE}^{scal} - S_{DE}^{mes}]$$

M_s et M_f : des matrices de passage définies par :

$$M_s = (A^T C^2 A)^{-1} A^T C^2$$

$$M_f = (A^T A)^{-1} A^T C'^{-1}$$

Et

$$\xi = \frac{8\pi^2 mc(n^2+2)^2}{27hn(2J+1)}$$

III.8. Section efficace de gain

La section efficace de gain est noté par σ_g , permet d'évaluer les longueurs d'onde laser. Il est possible de calculer à partir des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée par l'expression suivante :

$$\sigma_g(\lambda) = p\sigma_{em}(\lambda) - (1 - p)\sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{III-22}$$

Où $p = N_e/N_{Tot}$ représente le taux d'inversion de population,

N_e le nombre d'ions dans l'état excité

N_{Tot} le nombre d'ions total.

L'effet laser peut être attendu à la longueur d'onde λ si $\sigma_g(\lambda) > 0$. Ce calcul permet d'estimer les longueurs d'onde laser les plus probables ainsi que le taux d'inversion de population minimal p_{min} [10]

Références

- [1] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761. doi:10.1103/PhysRev.127.750.
- [2] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520. doi:10.1063/1.1701366.
- [3] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424–4442. doi:10.1063/1.1669893.
- [4] F. Auzel, *Annales des télécommunications*, France, 1969.
- [5] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, H. Crosswhite, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [6] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate, *Phys. Rev. B.* 8 (1973) 47–53. doi:10.1103/PhysRevB.8.47.
- [7] K.G. Nielson, C.W. Spectroscopic Coefficients for the pn, dn and fn Configurations, The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.
- [8] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals. Their physics and properties*, Springer, Verlag Berlin, 1990.
- [9] J. Wu, Z. Yao, J. Zong, S. Jiang, Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser, *Opt. Lett.* 32 (2007) 638–640. doi:10.1364/OL.32.000638.
- [10] R. Moncorgé, *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, Springer, USA, 2005.