

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/324537293>

État d'art des verres dopés aux ions terres rares: Application Amplificateur Optique

Thesis · November 2010

DOI: 10.13140/RG.2.2.29317.86244

CITATIONS

0

READS

264

2 authors:



Azzeddine Beggas

El-Oued University

2 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



F. Rehouma

Echahid Hamma Lakhdar University, El Oued, Algeria

42 PUBLICATIONS 50 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Modeling of Thulium doped fluorophosphate glasses lasers [View project](#)



thin films materials for solar cells [View project](#)

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Centre Universitaire d'El-oued

Institut de Sciences et Technologie

N° Ordre :.....

série :.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

Magister en Physique

Option: Rayonnement et Optoélectronique

Par

BEGGAS Azzeddine

**Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares:
Application Amplificateur Optique**

Soutenu le : 04 / 11 /2010

Devant le jury composé de :

M. GUEDDA El habib	M.C.A	Centre Universitaire d'El-oued	Président
M. REHOUMA Ferhat	Pr.	Centre Universitaire d'El-oued	Rapporteur
M. AIADI Kamel eddine	M.C.A	U.K.M Ouargla	Examineur
M. BOUGUETTAIA Hamza	Pr.	U.K.M Ouargla	Examineur

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Rehouma Ferhat, mon Directeur de mémoire pour l'intéressant sujet qu'il m'a proposé.

Je lui suis également reconnaissant pour la confiance qu'il ma accordée. Il m'est impossible de lui exprimer toute ma gratitude en seulement quelques lignes.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux examinateurs Monsieur Aiadi Kamel Eddine, Monsieur Bouguettaia Hamza pour avoir accepté d'examiner ce travail et Monsieur Guedda El Habib qui me fait l'honneur d'être président du jury.

Je voudrais également remercier tous les membres du département de physique et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour achever ce travail.

Je tiens à remercier tous mes amis et mes collègues.

Je voudrais également remercier toute ma famille, ma mère, mes frères, mes sœurs, mon épouse et mes fils qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Table des matières

Introduction Générale	4
1 Le verre	9
1.1 Introduction	9
1.2 Histoire du verre	9
1.3 Qu'est-ce qu'un verre ?	10
1.4 Structure du verre	11
1.5 Verres pour l'optique	11
1.6 Propriétés générales des verres	18
1.7 Conclusion	33
2 Spectroscopie des ions de terre rare dans les verres	37
2.1 Introduction	37
2.2 Historique des terres rares	37
2.3 Configuration électronique des lanthanides neutres et des ions Ln^{+3}	38
2.4 Interaction des ions avec un rayonnement électromagnétique	44
2.5 Calcul des paramètres spectroscopiques	54
2.5.1 Section efficace d'absorption	54
2.5.2 Section efficace d'émission stimulée	57
2.5.3 Durée de vie	60
2.6 Conclusion	66
3 Verres dopés par des ions terres rares	69
3.1 Introduction	69
3.2 Solubilité des ions terres rares	70

TABLE DES MATIÈRES

3.2.1	Terres rares dans les verres silicates	73
3.2.2	Terres rares dans les verres phosphates	76
3.2.3	Terres rares dans les verres fluorophosphates	77
3.2.4	Propriétés des verres actifs	77
3.3	Amplification optique	78
3.3.1	Amplificateur optique	78
3.3.2	Laser	80
3.4	Optique intégrée	83
3.5	Conclusion	87
4	Etat d'art de matrices vitreuses dopées terres rares	90
4.1	Introduction	90
4.2	Fabricants des verres	90
4.3	Matrices vitreuses dopées Erbium	91
4.4	Matrices vitreuses dopées Er et / ou Yb	103
4.5	Matrices vitreuses dopées Nd	112
4.6	Matrices vitreuses dopées terres rares(Sm, Dy, Tm, Ho, Pr)	121
4.6.1	Comparaison	129
4.7	Conclusion	133
5	Modélisation de l'amplification optique	143
5.1	Calcul du gain de l'amplificateur	143
5.2	Modélisation	152
5.2.1	Variation du gain en fonction de la puissance de pompe et de rayon du guide	152
5.2.2	Variation du gain en fonction de la longueur du guide	153
5.2.3	Variation du gain en fonction de la puissance de pompe pour des différentes concentrations en erbium	155
5.2.4	Dépendance du gain avec la section efficace d'émission et la durée de vie de l'état excité	156
5.2.5	Pertes	156
5.3	Conclusion	157
	Conclusion Générale	159
	Annexe	162

Introduction Générale

La communication est un élément essentiel des sociétés humaines. Naturellement, celles-ci ont développé des outils pour perfectionner les échanges aujourd'hui, les télécommunications ou communications à distance ont pris une grande place dans l'économie de notre société. Les outils devenant de plus en plus performants. Les télécommunications optiques sont la technologie actuelle qui transporte le plus d'information, elle la transmet grâce à des rayons lumineux dans des fibres optiques [1]. Son principe de fonctionnement est basé sur la réflexion totale de la lumière. La première démonstration scientifique de ce phénomène a été faite en 1854 par un physicien irlandais Tyndall, dont l'expérience consistait à guider la lumière du soleil dans un jet d'eau [2]. La première application fructueuse de la fibre optique eut lieu dans les années 1950, avec le fibroscope flexible, permettant de transmettre une image le long d'une fibre de verre. Il fut particulièrement utilisé en endoscopie pour observer le corps humain [2]. Les télécommunications par fibre optique ne furent possible qu'après l'invention du laser. A partir de 1970, l'apparition des sources laser à 1300 nm [1], et les fibres commencèrent à remplacer les fils de cuivre, grâce à la fabrication par trois scientifiques de la société "Corning Glass Works" de la première fibre avec de pertes acceptables (20dB/km) [2]. Cette fibre était en mesure de transporter 65 000 fois plus d'information que le simple fil de cuivre traditionnel [3]. L'avantage des fibres optiques sur les fils de cuivre est énorme. Tout d'abord, les fibres optiques permettent de transporter une grande quantité d'information en même temps, grâce à une grande largeur de bande, de plus, le signal est beaucoup moins atténué, ce qui permet de limiter le nombre des répéteurs, ils ont une bonne isolation électromagnétique et électrique et une petite taille et un faible poids. Enfin, les fibres ne demandent pas d'entretien particulier et ont une très bonne durabilité chimique, alors que les fils de cuivre se dégradent vite à cause de la corrosion. En 1986, le premier câble optique sous-marin a été installé, son débit est de 280 Mbit/s (soit environ 4000 voies) [3], les amplificateurs utilisés alors sont électroniques, le signal lumineux doit être converti en signal électronique pour être amplifié puis reconverti en signal lumineux [1].

Le débit de ces lignes est limité par la rapidité de composants électroniques des amplificateurs, ainsi ce système comporte de nombreux éléments et coûte donc cher en installation et en maintenance, et il fonctionne

à une seule longueur d'onde. Pour une transmission utilisant un multiplexage en longueur d'onde (WDM), il faut donc autant de régénérateurs que de longueurs d'onde [4]. La conception de systèmes de communications optiques a été révolutionnée par le développement de l'amplification optique. Grâce à lui, il n'est plus nécessaire de convertir le signal de l'optique à l'électronique. Le signal lumineux est directement amplifié sans conversion électronique. L'énergie nécessaire à l'amplification est obtenue sous forme de lumière par un rayonnement laser de pompe [3]. L'amplificateur optique présente de nombreux intérêts qualitatifs par rapport aux répéteurs régénérateurs. Les amplificateurs sont potentiellement bidirectionnels et insensibles à la forme et à la polarisation des signaux qui les traversent. De plus, la bande passante dans un amplificateur optique n'est plus limitée par l'électronique et peut atteindre plusieurs centaines de gigahertz [3]. La notion de ligne de transmission tout-optique, faisant appel exclusivement à la fibre optique(EDFA) apparaît au début de l'année 1990. Cinq ans plus tard, le premier réseau sous-marin utilisant la technologie de l'amplification optique à fibre dopée erbium (Erbium Doped Fiber Amplifier) est mis en service avec des pertes de l'ordre de (0,2 dB/km) [4]. Le succès des fibres dopées erbium réside dans une propriété unique que possède cette terre rare c'est l'émission à 1530 nm, qui est au centre de la troisième fenêtre des télécommunications, et qui correspond à la longueur d'onde d'atténuation minimum des fibres optiques de silice [4].

La dispersion est nulle dans les fibres de silice autour de 1300 nm, cette longueur d'onde coïncide avec le second minimum d'atténuation.

Le développement actuel des liaisons à haut débit d'informations nécessite l'exploration de nouveaux composants optoélectroniques compacts et à faible coût de fabrication. L'utilisation en optique active de verres dopés terres rares provoque un intérêt croissant. La qualité de ces verres et les performances des composants fabriqués, dépendent essentiellement de la composition du verre ainsi que le type d'ion de dopage, les ions terres rares offrent plusieurs transitions radiatives entre leurs niveaux d'énergie de longueurs d'ondes allant de l'Ultra-Violet à l'Infra-Rouge, et l'existence d'une grande diversité de verres (silice, fluorés, au phosphore, au bore, au tellure, au germanium,...). Cette diversité permet d'obtenir des verres ayant des propriétés adaptées aux différentes terres rares, cela permettra, de sélectionner le couple verre – ion de dopage, qui donne des meilleures performances. De nombreuses recherches s'orientent vers la conception d'amplificateurs optiques intégrés, l'idée majeure est d'intégrer sur une puce optique faisant quelques centimètres de longueur diverses fonctions telles que l'amplification et le multiplexage, ou encore la commutation. L'une de différence majeure entre les fibres et les amplificateurs intégrés, ce que dans une fibre, l'amplification se fait sur plusieurs mètres alors que pour un guide, elle doit se faire sur quelques centimètres pour atteindre des gains optiques comparables. Les matériaux amplificateurs composant ces guides doivent être fortement dopés. La forte dopage rencontre les problèmes

de solubilité et d'interactions non radiatives, le choix de la matrice hôte est donc un paramètre à prendre en compte afin de limiter ce quenching de concentration. Ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des guides amplificateurs et l'obtention d'un gain significatif n'est pas évidente.

Dans ce travail, les conditions importantes qui doivent être remplies par un verre pour qu'il soit un bon candidat en tant que matrice hôte pour un dopage par des ions actifs et en tant que matériau amplification et laser sont présentées, ainsi les propriétés optiques des ions terres rares. Il s'agit maintenant de mettre en évidence la ou les combinaisons matrice hôte / ion actif susceptibles de conduire aux meilleures propriétés optiques. Un état d'art de verres dopés ions terres rares pour amplification et laser est présenté.

L'objectif de premier chapitre est de présenter les conditions de synthèse et les propriétés physiques des verres, afin de comprendre le matériau de base pour les lasers et les amplificateurs optiques.

Dans le deuxième chapitre, les généralités sur les ions terres rares, les propriétés spectroscopiques particulières des terres rares, ainsi que les différentes méthodes permettant de remonter aux grandeurs spectroscopiques de base sont rappelées.

Pour le troisième chapitre, la solubilité des ions terres rares dans les différentes matrices vitreuses est discuté, et nous allons présenter le rôle et le fonctionnement d'un amplificateur optique. Une présentation des éléments de base (le guide d'onde et le réseau de Bragg) constituant les circuits optiques intégrés est proposée.

Dans Le quatrième chapitre, un état de l'art sur les différentes matrices vitreuses dopées terres rares est présenté.

Le dernier chapitre concerne la modélisation de l'amplificateur optique dopé erbium, aux calculs numériques et résultats acquis.

Bibliographie

- [1] M. P. Romain, Saturation spectrale de gain dans les amplificateurs à fibres dopées erbium: largeurs homogène et inhomogène et approche des nanomatériaux, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2008).
- [2] G. Dantelle, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides Matériaux nanocomposites luminescents à 1.5 μm , thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (Paris VI), (2006).
- [3] B. Faure, Fabrication et caractérisation de fibres optiques en silice dopées au thulium : Influence de l'environnement des terres rares sur l'amplification dans la bande S, thèse doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2006).
- [4] V. Benoit, Conception d'un amplificateur optique à 1,3 μm , spectroscopie de couches minces de LaF_3 dopé Nd^{+3} et développement de procédés technologiques innovants, thèse doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).

Chapitre 1

Le verre

1.1 Introduction

Le verre est l'un des plus anciens et des plus beaux matériaux synthétisés par l'homme continue à évoluer, il était poli pour former des outils tranchants tels que couteaux, haches pointes de flèches. Actuellement les technologies modernes dans les usines permettent de fabriquer les plus courants des produits verriers: vitrages, bouteilles, laine et fil de verre (fibre optique), les guides d'ondes, etc. La fabrication de ces outils nécessite une bonne connaissance du structure et des propriétés du verre. Dans ce chapitre nous allons rappeler quelques notions de base sur la structure du verre, et l'influence des différents constituants du verre sur les propriétés physiques de ce dernier.

1.2 Histoire du verre

Pline l'Ancien raconte, que le verre a été découvert fortuitement il y a environ 4000 ans par des marchands mésopotamiens ou égyptiens qui transportaient du nitre, un carbonate de sodium qui servait notamment à l'embaumement des momies. Ayant allumé un feu dans le désert pour chauffer leurs vivres, ils auraient calé leurs casseroles sur des blocs de nitre qui au contact du sable auraient servi de fondant et permis de former un verre dont ils auraient retrouvé des gouttes solides le lendemain matin! Histoire ou légende, cette découverte est plausible, et de nombreux objets de verroterie ont été découverts datant de cette époque plus tard, aux époques grecque et romaine, le verre, toujours peu transparent sera utilisé pour fabriquer des vases et des coupes. La technique de soufflage du verre date du 1^{er} siècle avant Jésus-Christ, inventée en Phénicie, laquelle démocratisa l'usage du verre pour les récipients ou le verre plat nécessaire aux miroirs ou aux vitres. En 1666, Colbert et

Louis XIV, n'acceptant pas la primauté des verriers vénitiens dans la production des verres pour miroirs, créent la Manufacture Royale des Glaces (Compagnie de Saint-Gobain plus tard), où sera développée une nouvelle technique de fabrication du verre plat: on versait le verre liquide sur une grande table métallique, puis on le laminait pour en faire une feuille qu'on laissait refroidir cette technique fut la première qui permettait de réaliser de très grandes pièces de verre plat pour les fenêtres et les miroirs. A la fin du 18^{ème} siècle, une révolution se produit grâce à la chimie, en 1863 Deslandes (Saint-Gobain) démontre l'intérêt de la chaux pour préserver la durabilité chimique des verres. Les verres d'optique qui occupaient jusqu'à une certaine époque le second plan, ont été à l'origine d'une meilleure connaissance physico-chimique des verres. A partir de l'année 1600, les premiers microscopes et télescopes simples ont vu le jour mais les verres d'optiques n'ont repris la place qu'ils méritent qu'après l'introduction de la pratique de « brassage » par Guinand en Suisse au 18^{ème} siècle, technique visant à assurer une meilleure homogénéisation du verre, il s'en suivit un progrès considérable avec les contributions d'Abbe, Schott et Zeiss en Allemagne, qui introduisirent des oxydes (B_2O_3 , P_2O_5 ...) et développèrent de nouveaux verres. En 1930 Tammann a orienté les recherches vers l'étude de l'état vitreux, considéré comme un état physique de la matière. Deux ans plus tard, Zachariasen a proposé le modèle du réseau aléatoire. Par la suite, les travaux scientifiques étendirent le domaine d'application des verres. Le verre tient une part importante dans les nouvelles technologies dites de pointe.

Nul doute que ce vieux matériau a encore un bel avenir devant lui.

1.3 Qu'est-ce qu'un verre ?

Le verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire non cristallin, il ne possède pas de périodicité à grande échelle, présentant le phénomène de transition vitreuse et l'état physique correspondant est appelé «état vitreux», obtenus par figeage des liquides surfondus.

La (figure 1-1) illustre les variations du volume V lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin) [1].

Plus l'écart $\Delta T = (T_c - T_g)$, entre les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c est élevé (on utilise soit T_x qui est la température du début de cristallisation ou T_p qui est la température au pic de cristallisation) plus on considère le verre stable face à la cristallisation [2]. La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Au dessous de T_g , le matériau ne coule plus. T_c correspond à la cristallisation qui est l'opération qui consiste à partir d'une solution ou d'une solide fondu à former un solide cristallisé. Un verre ayant un ΔT supérieur à $100^\circ C$ est considéré comme stable face à la cristallisation. Un verre est dit stable si sa tendance à la dévitrification est

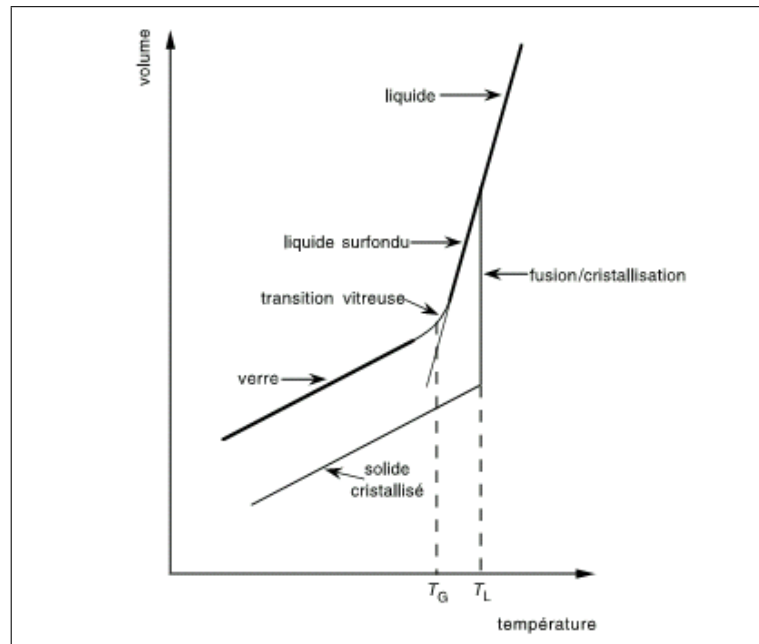


Figure 1-1: Variations thermiques du volume V lors du passage de l'état liquide à l'état solide

faible ou autrement dit s'il a la capacité à conserver l'état vitreux dans lequel il se trouve.

1.4 Structure du verre

L'étude de la structure du verre a été l'objet de nombreuses expériences.

- En 1921, les travaux du Lebedev le conduisent à élaborer l'hypothèse d'une structure partiellement ordonnée, c'est-à-dire un réseau comportant des cristallites (très petits domaines ordonnés) incorporées dans une matrice.

- En 1932, Zachariasen énonça son modèle dit "réseau aléatoire", c'est le modèle le moins contesté par l'expérience.

- 1971 à Leningrad, les scientifiques ont statué sur la validité du modèle de Zachariasen qui classe les oxydes en trois catégories suivant leur fonction à l'intérieur du réseau : Les oxydes formateurs, les oxydes modificateurs, et enfin les oxydes intermédiaires [3]

1.5 Verres pour l'optique

On distingue trois grandes familles de verres pour l'optique : Les oxydes, les halogénures et les chalcogénures.

Les éléments qui sont facilement vitrifiables sont pour la plupart issus de l'ensemble des éléments non métalliques des groupes IIIA, IVA et VA du tableau périodique (Si, B, As, Ge, P) [4]. Ils peuvent être combinés avec l'oxygène pour former de verres d'oxyde, avec un élément de la même colonne que l'oxygène, VIA (S, Se, Te) pour former des chalcogénures ou avec un halogène, VIIA, en particulier le fluor, pour former des halogénures. Les courbes ci-dessous présentent les spectres de transmission des verres silice, fluorure et chalcogénure (figure 1.2).

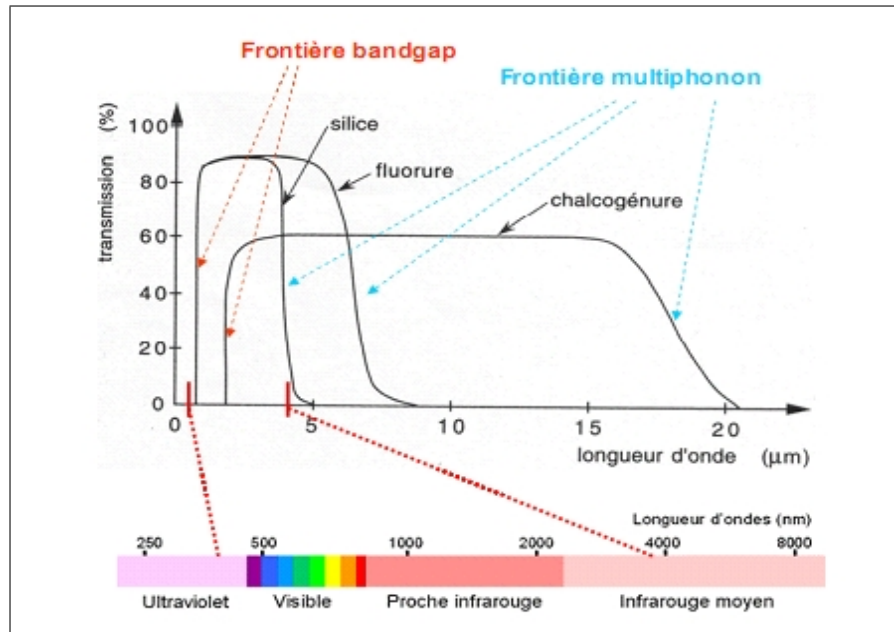


Figure 1-2: Spectres de transmission des trois principales familles de verres.

La fenêtre de transmission ou transparence d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La frontière bandgap, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques. La frontière multiphonon (appelée coupure multiphonon), aux grandes longueurs d'onde, est due aux vibrations des liaisons chimiques. Ces deux types d'absorption sont dits intrinsèques au matériau.

La coupure multiphonon provient de l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau.

La fréquence vibrationnelle fondamentale d'une molécule diatomique [5]:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

où, k : constante de force de la liaison;

μ : masse réduite de la molécule, telle que : $\mu = m_1^{-1} + m_2^{-1}$;

m_1, m_2 : masses atomiques d'atomes constituent la molécule.

Pour un vibreur triatomique on aura : $k=k_1+k_2$ et $\mu = m_1^{-1} + m_2^{-1} + m_3^{-1}$.

L'énergie de phonon étant directement liée à la masse des atomes et le lien entre les atomes [5], plus les atomes sont lourds ou le lien est faible, plus la coupure multiphonon se déplace vers l'infrarouge lointain. Ceci explique la transparence étendue dans l'infrarouge des verres de chalcogénures, pour le chalcogène, dont la masse atomique ($S = 32,06$ g/mol), étendant la transmission du verre dans l'infrarouge. Ce phénomène explique également la transparence limitée dans l'infrarouge des verres à base d'oxydes et de fluorures, leurs masses atomiques respectives ($O = 16$ g/mol et $F = 19,00$ g/mol) étant nettement inférieures à celles des éléments chalcogènes.

Verres d'oxydes

Formateurs de réseau

Sont des éléments qui peuvent seuls former un verre. Les plus courants sont la silice (SiO_2), le Bore (B_2O_3), le Phosphate (P_2O_5), le Germanium (GeO_2), et l'Arsenic (As_2O_3). Ce sont des éléments de valence assez élevée (généralement 3 ou 4). Ces oxydes forment des polyèdres (des tétraèdres dans le cas de SiO_4 et des triangles dans le cas de BO_3 par exemple). Ces polyèdres sont liés par leurs sommets selon un arrangement aléatoire, et forment le réseau vitreux.

La température de fusion des oxydes formateurs est élevée.

Zachariasen a défini les règles (restreintes aux oxydes) [1], que doivent suivre les formateurs pour composer un verre d'oxyde et a donné la vision classique de la structure de ces verres :

1 - Chaque ion oxygène ne peut être lié à plus de deux ions positifs.

2 - Un petit nombre (3 ou 4) d'ions doit entourer les cations.

3 - Les polyèdres d'oxygène doivent partager leurs sommets mais non leurs arêtes ou leurs faces.

4 - Un nombre suffisant de polyèdres doivent partager au moins trois de leurs sommets de façon à bâtir un réseau tridimensionnel de liaisons.

La silice est le premier oxyde à avoir été utilisé dans la fabrication de verres (elle est connue depuis plus de 4500 ans). Actuellement, la silice est encore un oxyde majeur que l'on retrouve dans la plupart des verres industriels. A l'état vitreux, le silicium adopte une coordinence tétraédrique.

Éléments tétraédriques de base (silicates SiO_4) : Un atome formateur, Si, est relié par des liaisons covalentes à quatre atomes d'oxygène (figure 1.3).

La forme cristalline de la silice et la forme amorphe de la silice sont illustrés (figure 1.4) [5].

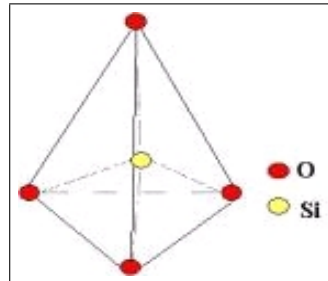


Figure 1-3: Élément tétraédrique silicate de la silice vitreuse.

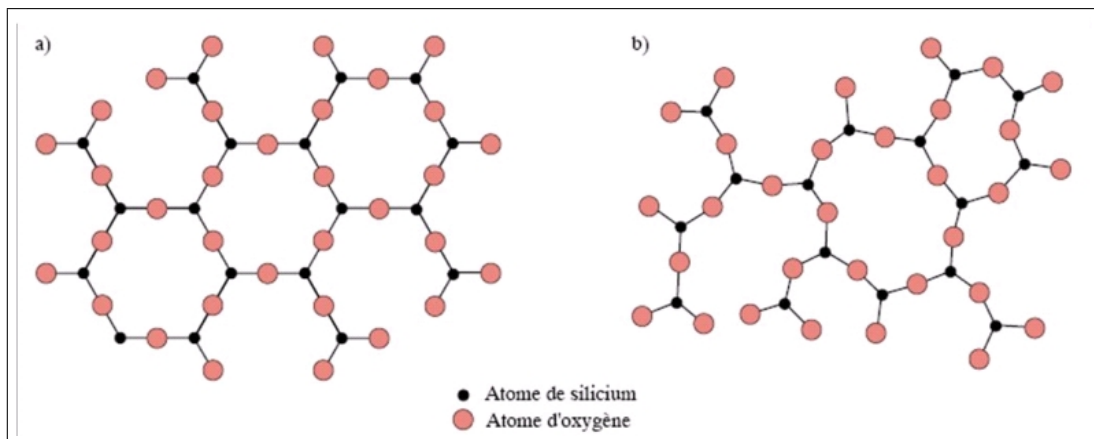


Figure 1-4: forme cristalline de la silice (a) et de la silice vitreuse (b)

Si un ion oxygène est relié à deux ions de silice, il est appelé ion "pontant", s'il est relié à un seul ion de silice on l'appelle ion "non-pontant".

Modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau ne peuvent pas seuls former du verre. Les plus courants sont les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont ioniques. L'introduction des modificateurs cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les oxygènes pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau en oxygènes non-pontants, liés à un seul formateur de réseau. Ceci se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du point de fusion et de la viscosité.

L'introduction de Na_2O dans un verre de silice pure engendre la formation d'oxygènes non-pontants (figure 1.5)

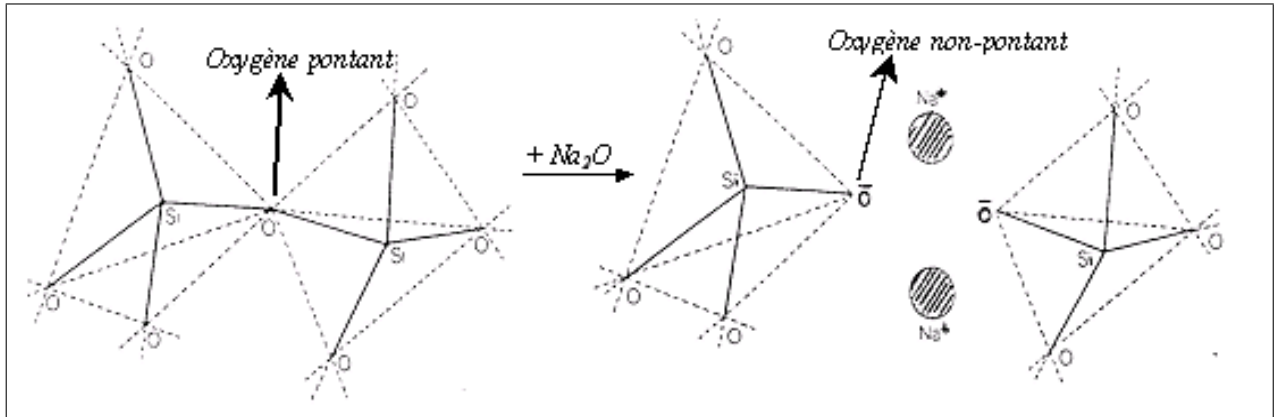
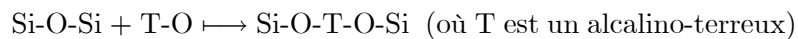


Figure 1-5: Formation d'une paire d'oxygènes non pontants.

De même pour CaO avec la différence que la liaison Ca-O est plus forte que la liaison Na-O à cause de la bivalence de l'ion Ca^{+2} . En général, l'ajout à la matrice de silice des oxydes alcalins (A) ou des oxydes alcalino-terreux (T), peuvent être schématisés par les réactions suivantes :



La liaison O-A étant très faible, elle peut être facilement brisée. En revanche, la liaison O-T étant plus forte, elle peut renforcer la dureté du verre.

La figure ci-dessous représente la structure d'un verre sodacalcique (figure 1.6) [5].

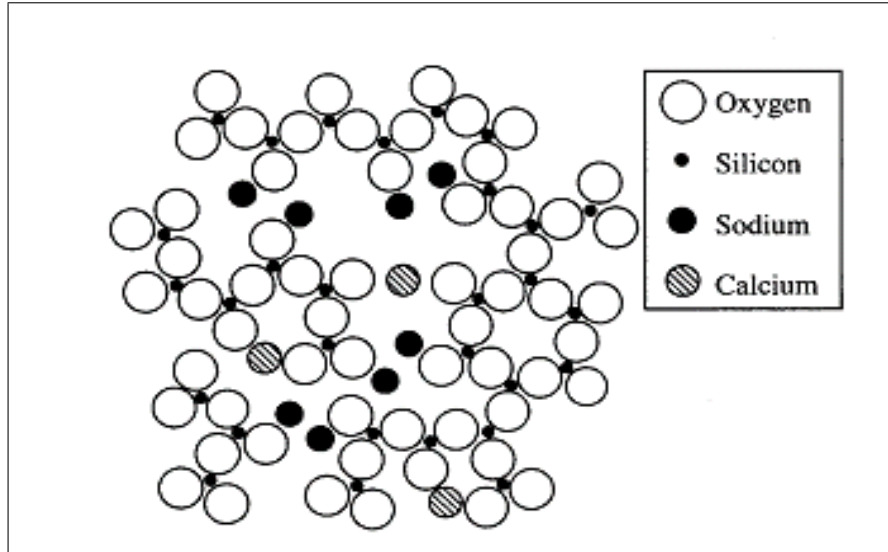


Figure 1-6: Représentation de la structure d'un verre sodocalcique

On peut noter que les oxydes alcalino-terreux, plus réfractaires que les oxydes alcalins favorisent moins la formation du verre [6].

Oxydes intermédiaires

Les oxydes intermédiaires les plus utilisés sont: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2 et ZrO_2 . Ils ont différents comportements suivant la composition: soit comme formateurs soit comme modificateurs. Al_2O_3 , oxyde intermédiaire. Lorsqu'elle est seule, elle ne peut pas vitrifier. L'introduction de l'alumine dans une matrice de silice pur (sans compensateur de charge) l'alumine se comportera comme un oxyde modificateur. Cependant lorsque Al_2O_3 est mis en présence de silice et d'un alcalin, Al^{+3} peut alors se substituer à un Si^{+4} dans le réseau si un Na^+ est dans son voisinage (joue le rôle de compensateur de charge) dans ce cas l'alumine est introduite dans le verre en tant que formateur de réseau (figure 1.7) [1].

Dans la (figure 1.8), Al_2O_3 comme formateur de réseau dans un verre silicate de sodium (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non pontants) [3].

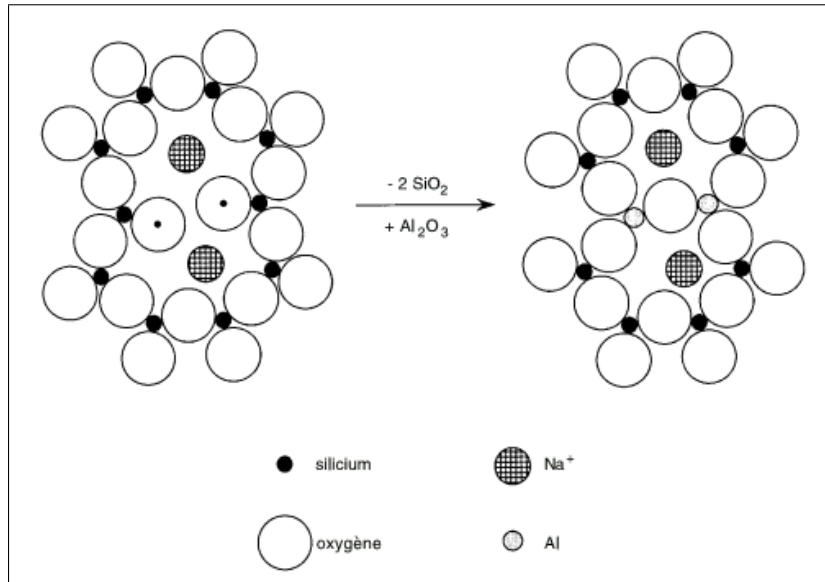


Figure 1-7: Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre silicate de sodium.

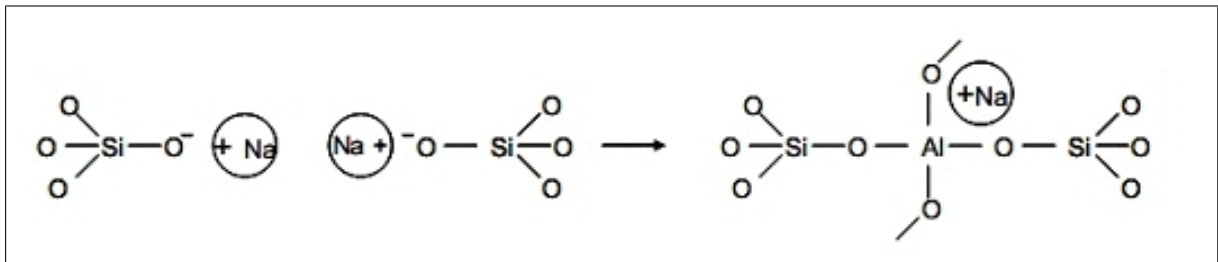


Figure 1-8: Insertion d' Al_2O_3 (comme formateur) dans un verre de silicate de sodium.

Pour qu'un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu'il trouve dans son environnement un compensateur de charge.

Verres d'halogénures

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds et moins chargés comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, les énergies de vibration moléculaires des réseaux vitreux sont réduites et la transparence dans l'infrarouge est étendue (jusqu'à $8 \mu\text{m}$ dans l'infrarouge) (figure 1.2), qui est une conséquence de la faible énergie de phonons (environ 500 à 600 cm^{-1}) [7]. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes [2], et leur minimum d'atténuation théorique est beaucoup plus faible, de l'ordre de

10^{-2} - 10^{-3} dB/ km entre 2.5-3 μm [8]. De plus, grâce à leur composition chimique et domaine de stabilité ces verres peuvent être dopés avec des concentrations importantes en ions actifs [8].

On peut distinguer deux grandes familles de verres fluorés :

- à base de métaux lourds, appelés aussi HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) [7]. En 1975 , une série de verres fluorés dont le formateur est le fluorure de zirconium ZrF_4 fut décrite [16]. Par la suite, d'autres formateurs comme AlF , GaF et InF furent revendiqués. Les premiers verres synthétisés étaient des fluoro zirconates ternaires de type $(\text{ZrF} - \text{BaF} - \text{LnF})$ Ln étant un lanthanide, l'ajout de quelques pour cent d'aluminium permet de stabiliser le réseau vitreux [1]. De cette famille de verre est issu le verre ZBLAN (53 ZrF_4 -20 BaF_2 -4 LaF_3 -3 AlF_3 -20 NaF) qui aujourd'hui, est le fluorure le plus largement utilisé en optique [2].
- à base de métaux de transitions, on l'appelle aussi TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses), comme les verres PM (Z) G (PbF_2 -Mn (Zn) Fe- GaF_3), PBI (PbF_2 - BaF_2 - InF_3) et BYZIT (BaF_2 - YbF_3 - ZnF_2 - InF_3 - ThF_4) [7], découverte en 1978.

Verres chalcogénures

Comportent deux series: verres de sulfures: As_2S_3 , GeS_2 , Ga_2S_3 et verres de séléniures As_2Se_3 , ZnSe , CdSe . La découverte de ces verres date du début des années 1950 [2]. Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge certaines compositions transmettent jusqu'à 20 μm (figure 1.2). Les verres de chalcogénures possèdent des liaisons chimiques à caractère covalent. Leurs indices de réfraction linéaires sont élevées ($n > 2$) et l'énergies de phonon inférieures à celles des verres de fluorures (environ 350cm^{-1}) [9]. La transparence exceptionnelle dans l'infrarouge des verres de chalcogénures explique leur utilisation en optique passive: réalisation de lentilles pour caméras infrarouge, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée ou de capteurs infrarouges [2].

1.6 Propriétés générales des verres

Propriétés optiques

La grandeur essentielle qui caractérise un milieu transparent d'un point de vue optique est son indice de réfraction. L'indice de réfraction est égal au rapport de la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le verre:

$$n = \frac{c}{v} = f(\lambda) . \quad \text{Le verre alors est un milieu dispersif.}$$

1.6. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES VERRES

Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde. Cette variation porte le nom de dispersion et peut être définie par la relation [10]:

$$D = \frac{dn}{d\lambda}$$

On caractérise la dispersion des verres par la constringence ν ou nombre d'Abbe défini par [11] :

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

où, $n_D = n(589.3 \text{ nm})$ Na lampe (jaune) ou

$= n(587.56 \text{ nm})$ He lampe

$n_F = n(486.13 \text{ nm})$ H2 lampe (bleue)

$n_C = n(656.27 \text{ nm})$ H2 lampe (rouge)

Plus ν est grand, moins le verre est dispersif.

La réfraction d'un verre est définie par $(n_D - 1)$ et la dispersion moyenne par $(n_F - n_C)$. La valeur $(n_D - n_C)$ attribuée à la dispersion partielle. Souvent, les fabricants du verre précisent le type de verre en utilisant une dénomination basée sur l'indice de réfraction du verre au sodium D-line et sur le nombre d'Abbe [11]. La (figure 1.9) représente la relation entre l'indice de réfraction et la dispersion pour différentes familles vitreuses [11].

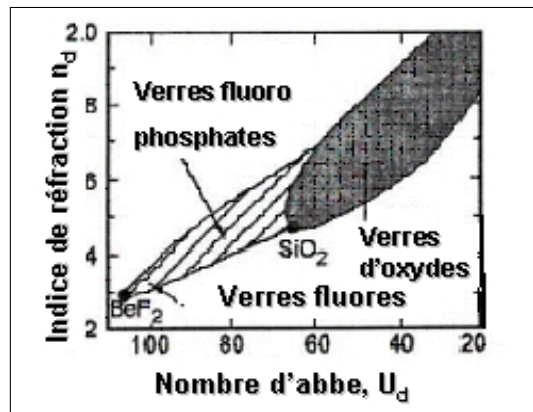


Figure 1-9: Courbe représente la relation entre l'indice de réfraction et la dispersion pour différentes familles vitreuses

La dépendance des indices de réfraction de la silice pure, et la silice dopée Ge ainsi la silice dopée F, en fonction de la longueur d'onde se visualise sur les courbes suivantes, (figure 1.10) [12]. L'indice de réfraction

décroit lorsque la longueur d'onde augmente.

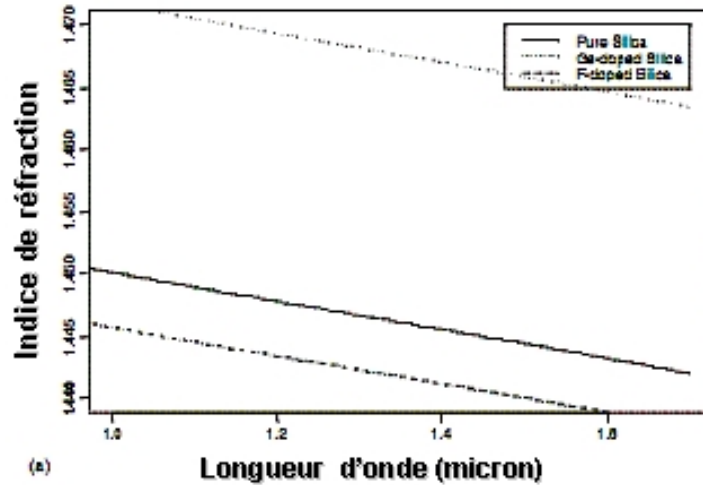


Figure 1-10: Evolution de l'indice de réfraction de la silice pure, dopé Ge et dopé F en fonction de la longueur d'onde

Dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la température

L'effet de la température sur l'indice de réfraction dépend de deux contre effet:

- La croissance de volume causée par l'augmentation de la température (coefficient de dilatation thermique positif). Cela diminue l'indice de réfraction.
- L'augmentation de la polarisabilité causé par la hausse de la température. Cela augmente l'indice de réfraction.

La (figure 1.11) montre la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la température pour les (SiO_2 , B_2O_3 et le verre borosilicate) [11], et présentant le type de dépendances qui sont possibles.

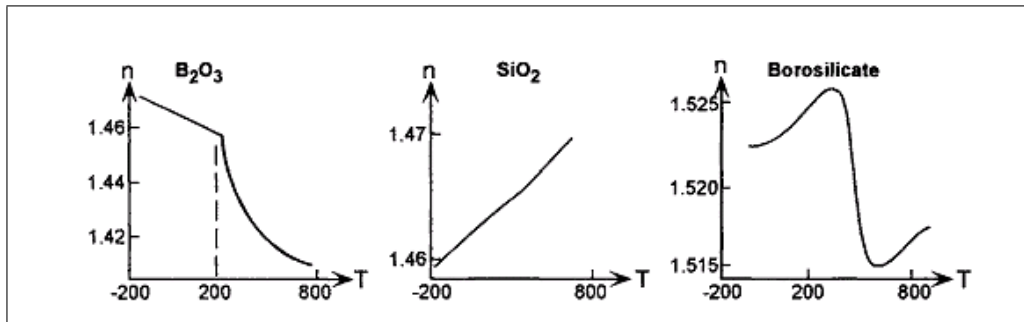


Figure 1-11: Variation de de l'indice de réfraction en foction de la température pour différents verres.

Dans l'ensemble, les matériaux à faible coefficient de dilatation thermique (α) aura un changement positif de l'indice quand la température augmente, tandis que les matériaux à haute valeur (α) présentent un comportement opposé. Trois grands types de comportements ont été observés [11]:

- Si l'effet de croissance de volume est plus important que la polarisabilité, l'indice diminue avec l'augmentation de la température. (C'est ce qu'on voit dans le verre B_2O_3 , borates, les phosphates, les verres organiques).

- Si l'effet de croissance de volume est moins important que la polarisabilité, l'indice augmente avec l'augmentation de la température à travers la gamme de transformation. (Verre de silice, avec son faible coefficient d'expansion, présente une augmentation de l'indice sur la plage de température du solide).

- Si l'effet de croissance de volume est comparable avec l'effet de la polarisabilité, selon les dépendances de la température, l'indice de réfraction peut soit augmenter, diminuer ou faire les deux quand la température est modifiée, comme dans les verres de borosilicate (figure 1.11).

Calcul de l'indice de réfraction d'un verre composé

Huggins, Sun et Davis ont déterminé de façon empirique la relation entre l'indice de réfraction et la composition du verre M_mO_N [13]:

$$n = 1 + \frac{\sum a_M \cdot N_M}{V}$$

avec,

n : indice de réfraction;

a_M : constante de réfraction de l'espèce M;

N_M : nombre d'ions M par atome d'oxygène;

V : volume occupé par les atomes d'oxygènes.

Dans un verre silicate comportant des oxygènes non pontants, qui ont une polarisabilité plus grande, l'interaction avec la lumière sera plus importante donc l'indice de réfraction sera plus élevé. L'indice augmente quand le volume molaire diminue (structure plus dense) [10], quand le rayon atomique du modificateur diminue.

Le germanium, l'aluminium, le phosphore et le titane sont utilisés pour augmenter l'indice de réfraction. Le bore et le fluor, à l'inverse, font diminuer l'indice de réfraction. L'adjonction du fluor diminue l'indice de réfraction mais sa teneur est limitée à moins de 4% (par rapport aux oxygènes) car il fragilise le verre et diminue sa durabilité chimique [10].

La (figure 1.12) montre l'élévation d'indice du verre de silice en fonction de la concentration de différents oxydes connus [14], et la (figure 1.13) montre la variation de l'indice de réfraction du verre selon la teneur en oxydes alcalins [5].

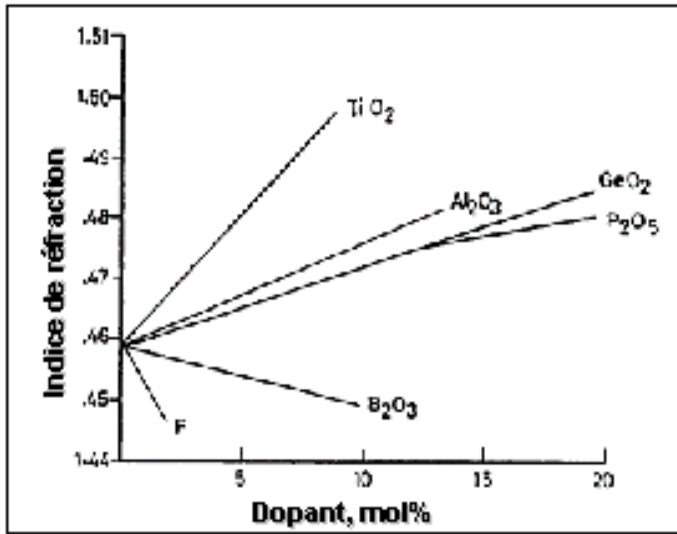


Figure 1-12: Variation d'indice en fonction du pourcentage molaire de dopants dans la silice

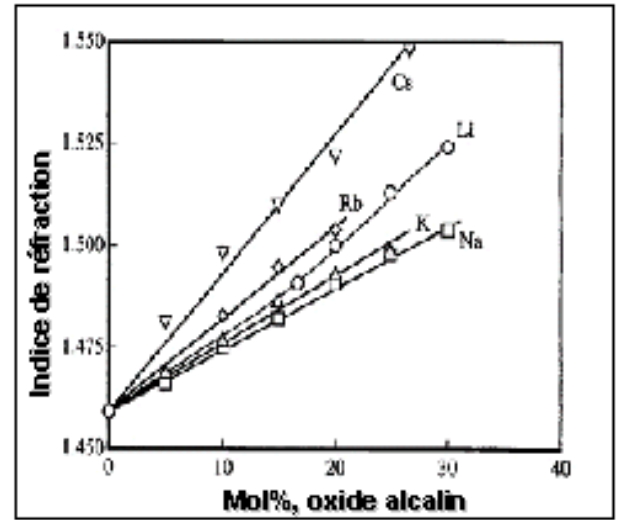


Figure 1-13: Variation de l'indice de réfraction du verre selon la teneur en oxydes alcalins

Viscosité

La viscosité dynamique est de considérer deux couches d'un fluide notées $abcd$ et $a'b'c'd'$. La couche $abcd$ étant animée d'une vitesse relative à $a'b'c'd'$ notée $d\nu$ et dirigée suivant x . Sous l'effet de la viscosité, une force F s'exerce sur la couche $a'b'c'd'$. La viscosité dynamique η est définie par la relation entre la norme de cette force et la vitesse relative $d\nu$:

$$F = \eta S \frac{d\nu}{dz}$$

S étant la surface de chaque couche, dz l'épaisseur de fluide séparant les deux couches (figure 1-14).

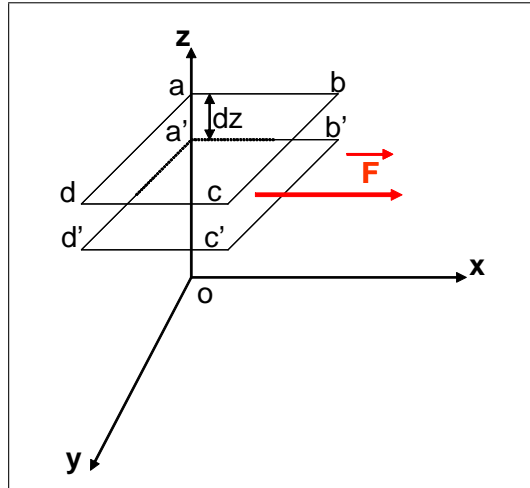


Figure 1-14: Force de viscosité agissant dans un fluide

La viscosité peut être définie comme étant la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Pour un liquide, la viscosité tend généralement à diminuer lorsque la température augmente. La viscosité dans les verres varie fortement avec la température comme le montre la (figure 1.15) .

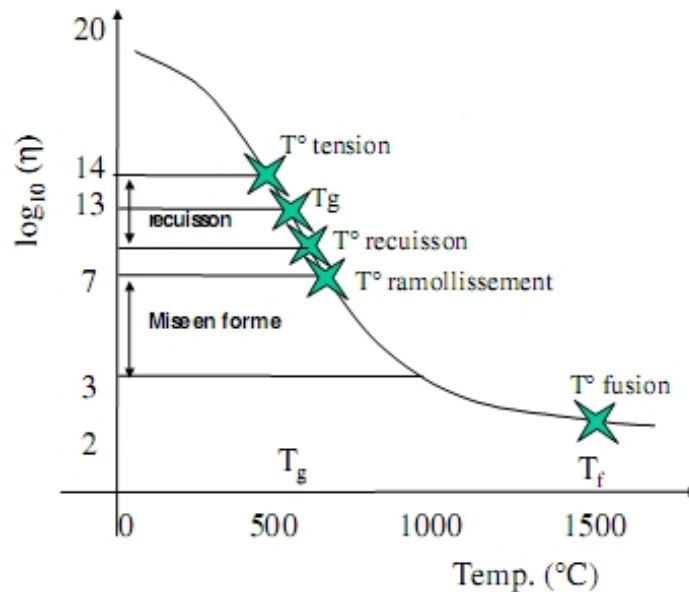


Figure 1-15: Variation de la viscosité d'un verre sodo-calciqque en fonction de la température.

On peut admettre que la valeur 10^{15} Pa.s représente la limite supérieure des viscosités mesurables [1].

La variation de la viscosité des verres avec la température est assez bien décrite par l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann [5]:

$$\text{Log}\eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{équation V.F.T}) \quad (1.2)$$

Les trois paramètres A , B et T_0 , dits paramètres V.F.T, déterminés expérimentalement à partir de trois valeurs de $\eta(T)$, permettent de connaître la variation de η sur tout le domaine de températures considéré. La (figure 1.16) montre la variation de la viscosité en fonction de la température pour un verre1 (aluminoborosilicate). Les points carrés représentent les données expérimentales et la courbe a été calculée à partir de la loi V.F.T [15].

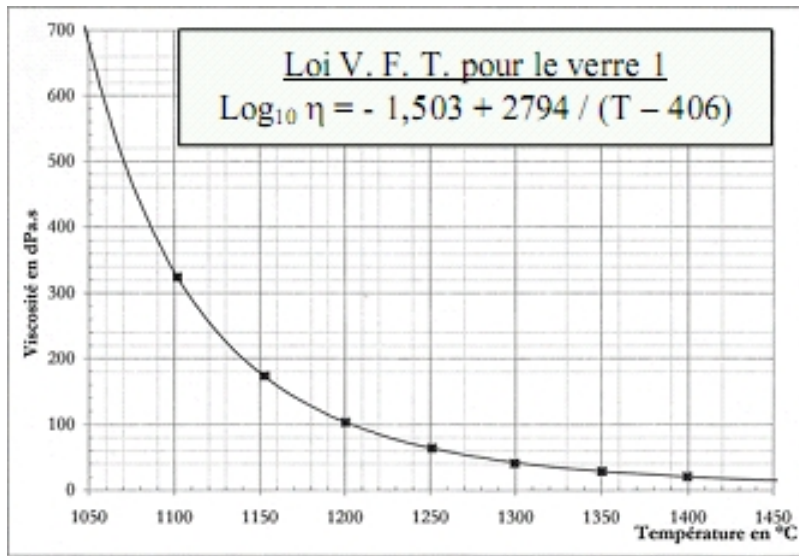


Figure 1-16: Courbe de viscosité en dPa.s (Poises) du verre1 en fonction de la température.

Bien que l'équation VFT fournit un bon ajustement des données de viscosité sur une large plage de température, il doit être utilisé avec prudence pour les températures à l'extrémité inférieure de la région de transformation, où l'énergie d'activation pour un écoulement visqueux devient constante [5]. L'équation VFT surestime toujours la viscosité dans ce régime de température [5].

L'unité de mesure de la viscosité est "Pascal-seconde" (Pa.s), on trouve encore parfois l'ancienne unité du système CGS la Poise (Po): 1 Pa.s = 10 Po.

La viscosité de l'eau à 20°C est de 1cPo (centipoise) = 10⁻³Pa.s, sous une atmosphère [5]. Dans les verres silicates, l'introduction d'oxydes alcalins abaisse notablement la viscosité [10]. La présence de CaO provoque l'apparition de deux oxygènes non pontants qui entraînent une baisse de la viscosité, mais moins importante que dans le cas d'un alcalin puisque les liaisons du réseau sont en partie conservées grâce à l'intermédiaire de Ca⁺² qui joue le rôle de liaison entre les deux oxygènes non pontants.

Plus la polarisabilité du cation est forte, plus la viscosité est faible. La présence des ions OH⁻ ou F⁻ dans

le verre abaisse la viscosité [10]. L'écart de viscosité entre la silice pure et la silice dopée fluor augmente au fur et à mesure que la température diminue. Dans le cas du silice dopée Germanium l'écart reste constant [14], (figure 1.17).

La présence de CaO et B₂O₃ abaisse la viscosité aux températures élevées et l'élèvent aux basses températures. Effet du remplacement de SiO₂ par B₂O₃, Al₂O₃ et Na₂O dans le système de composition (82 % SiO₂-18 % Na₂O). Températures correspondant aux viscosités 10² et 10¹² Pa.s, la (figure 1.18) représente cet effet [1].

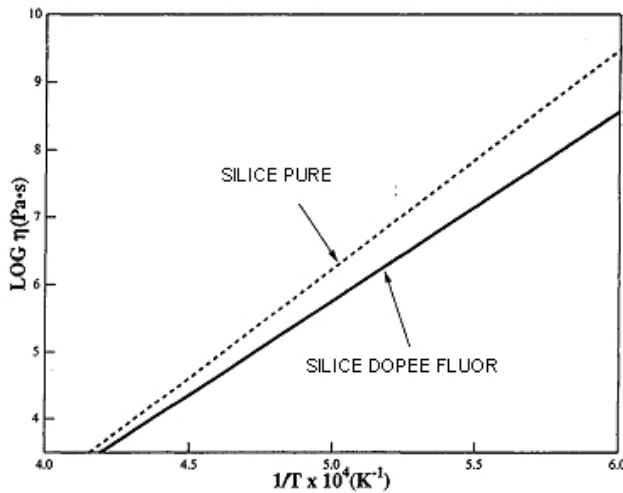


Figure 1-17: Variation de l'écart de viscosité entre la silice pure et la silice dopée fluor en fonction de la température

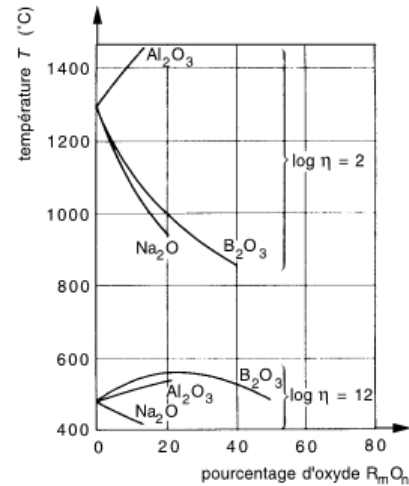


Figure 1-18: Remplacement de SiO₂ par B₂O₃, Al₂O₃ et Na₂O à Températures correspondant aux viscosités 10² et 10¹² Pa.s.

Transition vitreuse

Lors du refroidissement du liquide, lorsque la viscosité atteint 10¹³Poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques. La température à laquelle se produit ce changement s'appelle température de transition vitreuse T_g, pour une température inférieure à T_g, le matériau est un solide avec le désordre structural d'un liquide : c'est un verre.

Un verre refroidi rapidement aura une température de transition vitreuse élevée et donc un volume molaire plus important [10]. Par conséquent, sa structure est moins dense.

Les courbes ci-dessous (figure 1.19) représentent la variation du volume molaire V_m en fonction de la température T, et l'influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse T_g [1]

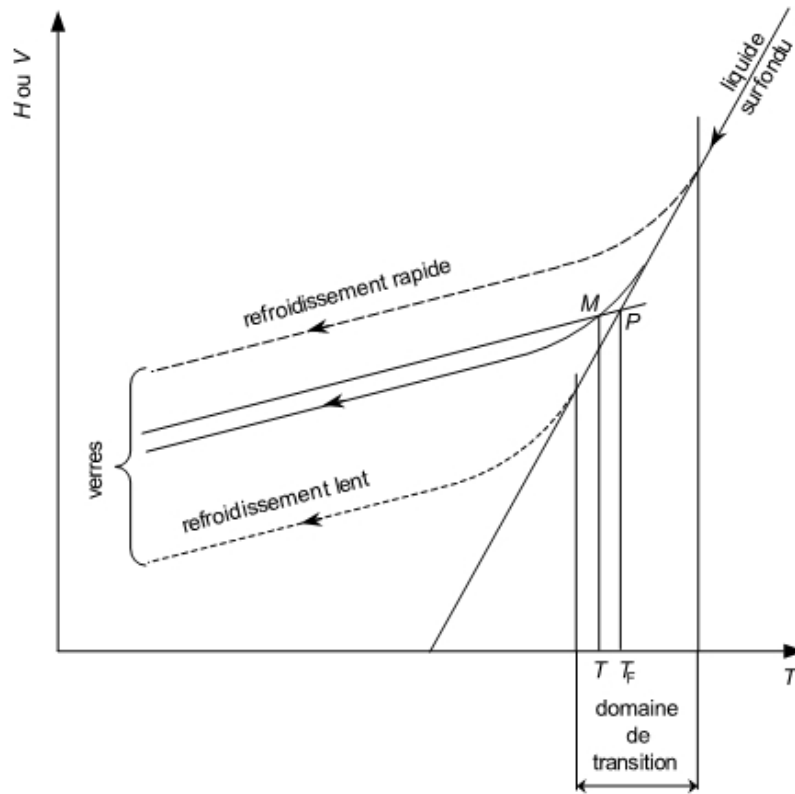


Figure 1-19: Variation du volume molaire V_m en fonction de la température T .

La température de transition T_g dépend fortement des concentrations en eau et impuretés. Par exemple, les ions OH^- dépolymérisent le réseau, le rendent moins rigide, ce qui a pour conséquence d'abaisser T_g .

Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation α renseigne sur la contrainte d'origine thermique. Lorsque α décroît, la résistance au choc thermique croît. Le coefficient de dilatation dépend de la composition du verre. Pour la silice pure vu les fortes liaisons Si-O, les oscillations thermiques sont d'amplitude très limitée et quasiment symétriques par rapport à la position de repos des atomes, la dilatabilité de la silice vitreuse est très faible ($\alpha \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [1]. En revanche, l'oscillation thermique d'un oxygène non-pontant ne soit pas symétrique par rapport à sa position de repos et que son élongation soit plus grande dans le sens de l'éloignement du silicium que dans celui du rapprochement vers ce dernier. On peut dire que l'introduction de modificateur

de réseau entraîne l'augmentation du coefficient de dilatation linéique de la silice, l'augmentation dans le cas d'alcalins plus importante que celle d'alcalino-terreux (les liaisons des ions alcalino-terreux dans le réseau sont plus fortes). Pour un verre sodocalcique α vaut $92.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ environ.

- Le coefficient de dilatation linéique:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T}$$

- Le coefficient de dilatation volumique:

$$\beta = \frac{1}{v_0} \times \frac{\Delta v}{\Delta T}$$

ΔT : intervalle de température considérée;

l et v : sont respectivement la longueur et le volume de l'éprouvette. Par suite de leur isotropie, on a toujours, pour les verres [1]:

$$\beta = 3\alpha$$

Dans un verre silicate si l'on accroît la quantité de B_2O_3 le coefficient de dilatation diminue ce dernier croît avec la présence de PbO et ZnO .

La dilatométrie ou dilatation thermique consiste à mesurer la dilatation d'un échantillon en fonction de la température. On s'intéresse à l'évolution de la longueur d'un barreau de verre suivant la température. La température de transition vitreuse peut être déterminée par dilatation thermique. La courbe enregistrée, présente un point d'inflexion et un sommet qui correspondent respectivement à la température de transition vitreuse et à la température de ramollissement (figure 1.20).

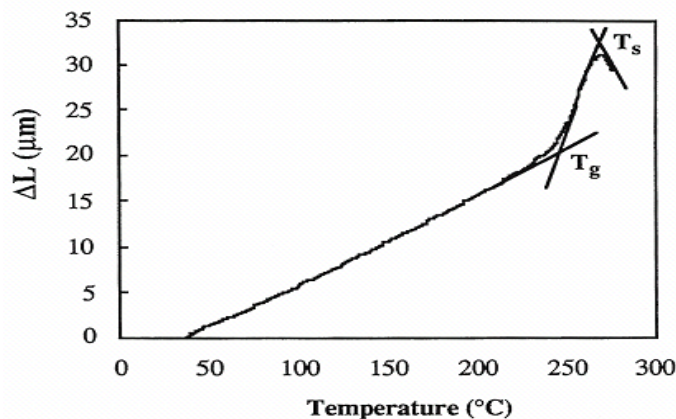


Figure 1-20: Courbe typique de dilatation thermique d'un verre fluoré

Conductivité thermique

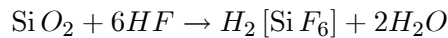
C'est l'aptitude à dissiper l'énergie thermique.

C'est bien la facilité qu'aura un matériau à laisser circuler la chaleur. Elle est liée à l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre. Les verres ont l'inconvénient majeur d'avoir une très mauvaise conductivité thermique, proche de $0.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les verres phosphates, $1.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les verres silicates [16] et de $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les verres de fluorures [17]. Dans un verre, l'absence d'ordre à grande distance, et donc de phonons, ne permet pas aux vibrations du réseau de se disperser facilement (sa structure amorphe empêche une bonne propagation des phonons), et la chaleur s'évacue mal [16], ce qui peut conduire à une détérioration des verres [17].

Durabilité chimique

C'est la résistance chimique du verre aux acides et autres agents de dégradation, les agents chimiques en général.

L'acide fluorhydrique HF attaque le verre silicate de la manière suivante [10]:



La vitesse d'attaque dépend du PH du solution acide, comme la montre la courbe ci-dessous (figure 1.21) [1].

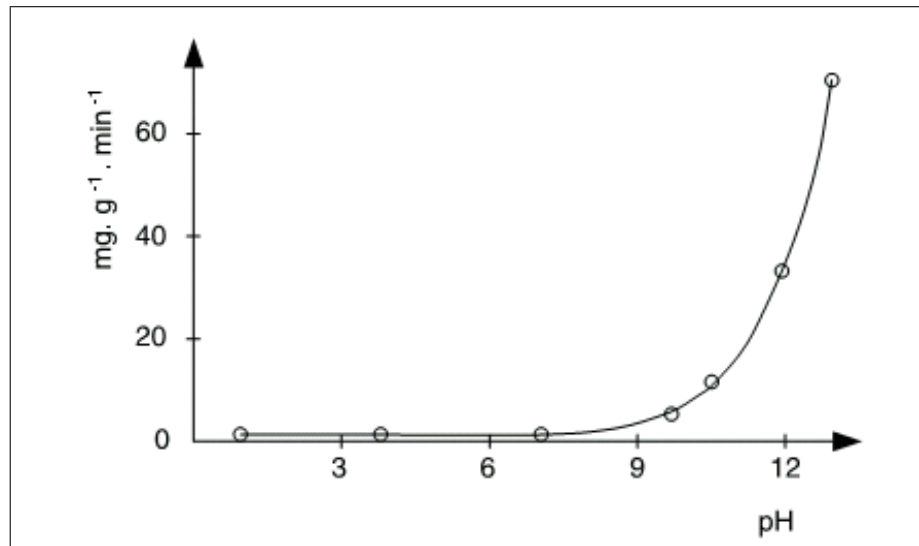
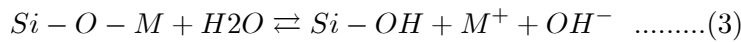
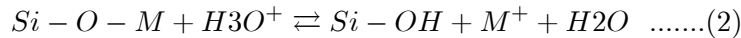


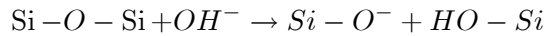
Figure 1-21: Influence du PH sur la vitesse d'attaque de la poudre de silice à 80°C.

Si le PH de la solution en contact ne dépasse pas 7, l'attaque du réseau ne se produit pas, cette condition est satisfaite si le verre ne contient pas d'ions modificateurs. L'eau a un effet chimique quasi négligeable sur la silice vitreuse comme sur le quartz [1]. Cependant, les verres phosphates peuvent être sensibles à l'eau [18]. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition.

Dans les solutions aqueuses acides le phénomène prépondérant est l'échange d'ions modificateurs du verre avec les ions H^+ ou H_3O^+ ou H_2O du solution suivant les reactions (1,2,3):



Dans les solutions aqueuses basiques il se produit une attaque du verre par rupture des liaisons Si-O suivant la réaction:



La vitesse d'attaque est faible dans le cas des verres contenant Li_2O , est importante dans le cas de Na_2O , et elle est plus élevée pour K_2O .

Les ions (Ca^{+2} , Pb^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2}) leur présence accroît la durabilité, parfois, des teneurs assez élevées en Mg (>6% en moles) peuvent favoriser l'altération des verres, peut-être du fait d'un phénomène de séparation de phase. L'introduction de Al_2O_3 ou B_2O_3 augmente la durabilité chimique du verre. L'avantage de B_2O_3 est qu'il augmente la durabilité chimique de l'ensemble en le rendant moins sensible à l'attaque par l'eau. Les verres riches en cations formateurs de réseau (Si^{4+} , Al^{3+} ..) sont plus résistants chimiquement que ceux riches en cations modificateurs de réseau (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) par exemple, les vitraux riches en ions K^+ sont plus altérés que ceux riches en SiO_2 .

La présence d'alcalins dans la composition fait chuter rapidement la durabilité. Le rôle néfaste des alcalins est réduit par l'introduction dans la composition d' Al_2O_3 et/ou de B_2O_3 .

Les obsidiennes, verres naturels d'alu-mino-silicates, qui ont parfois plusieurs dizaines de millions d'années, illustrent bien la durabilité de ces compositions [1].

L'effet alcalin mixte permet d'augmenter la durabilité [10], ainsi la Zn [6].

Conductivité électrique

Le courant électrique peut résulter du mouvement de deux types de charges:

- Les ions: la migration des ions entraîne le déplacement du charge associée.
- Les charges électroniques: électrons libres et trous .

Le verre souvent isolant électronique, mais a la possibilité de conduction ionique, les ions modificateurs (énergie de liaison faible) se glissent entre les ions "fixes" du réseau, on parle de mouvement interstitiel. Il est clair que la conductivité des verres contenant K_2O ou Li_2O est plus faible que celle de verres contenant Na_2O . La conductivité augmente avec l'augmentation en teneur d'alcalin. L'introduction de Al_2O_3 , fait augmenter la conductivité [10]. L'introduction de CaO et BaO fait diminuer la conductivité électrique [10]. Le déplacement des ions peut être le seul fait de l'agitation thermique, on parle alors de la diffusion ionique.

La conductivité dans les verres est liée à la diffusion ionique par la relation de Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{ne^2D}{KT}$$

- où: σ : conductivité électrique;
 D : coefficient de diffusion;
 e : charge élémentaire de l'électron;
 n : concentration des ions alcalins;
 K : constante de Boltzmann;
 T : température absolue.

La résistivité d'un verre mixte passe par un maximum prononcé lorsque les deux oxydes sont présents approximativement en proportions égales, comme l'indique la (figure 1.22), pour des verres mixtes de silicate contenant 30 % en moles d'oxydes alcalins et à la température de 150^0C [1].

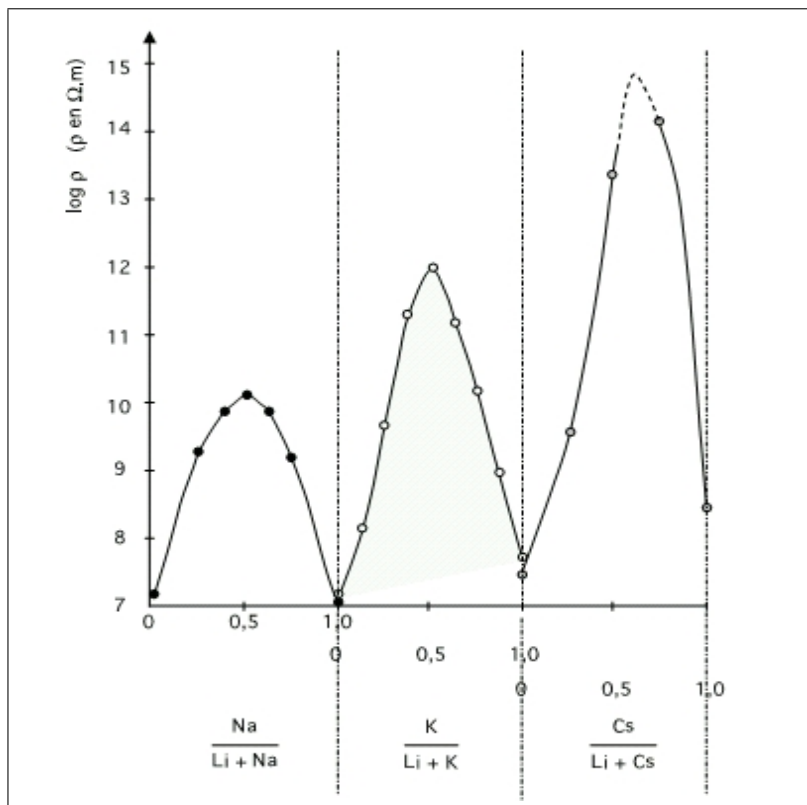


Figure 1-22: Résistivité à 150 °C de verres mixtes de silicate contenant 30 % en moles d'oxydes alcalins

L'effet de remplacement partiel de SiO_2 par K_2O et Na_2O sur la conductivité électrique est illustré dans la (figure 1.23), ci-dessous [10].

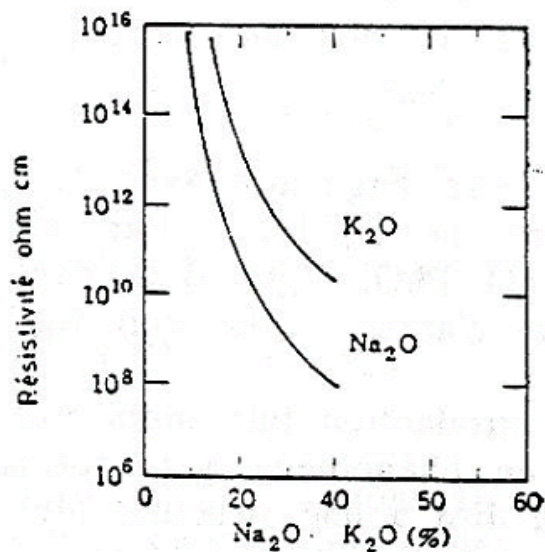


Figure 1-23: L'effet de remplacement partiel de SiO_2 par K_2O et Na_2O sur la resistivité électrique

a) Effet d'alcalins mixte

Le changement des propriétés physiques du verre lors de l'addition d'un second oxyde alcalin à la composition initiale est appelé effet d'alcalin mixte, parmi ces propriétés physiques qui peuvent être modifiées citons: la conductivité, la diffusion ionique, la viscosité, les pertes diélectriques et la durabilité chimique [10].

La résistivité électrique et la température de transition du verre qui passent par un minimum prononcé lorsque les deux oxydes alcalins sont présents approximativement en proportions égales, (figure 1.22) et (figure 1.24) illustrent ces phénomènes. Pour l'énergie d'activation passe par un maximum (La figure 1.25) présente le phénomène.

b) Effet de formateur mixte

Un verre MF_1F_2 constitué de deux formateurs F_1 , F_2 et un modificateur M, sa conductivité électrique peut être, pour un rapport modificateur/formateurs constant, supérieure à celle du MF_1 et MF_2 [10]. L'introduction de B_2O_3 comme deuxième formateur diminue la conductivité électrique.

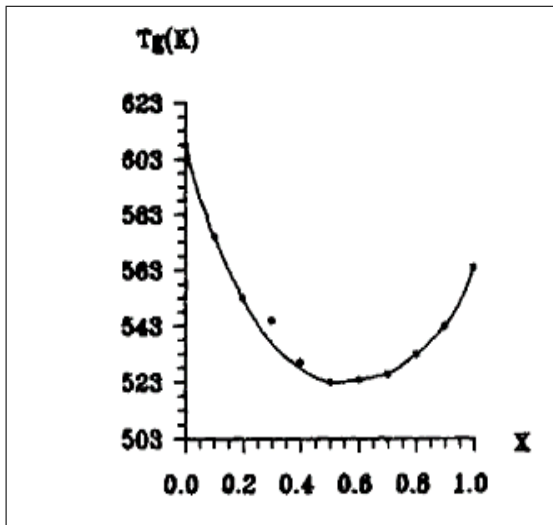


Figure 1-24: Variation de la température de transition en fonction de x pour le verre mixte

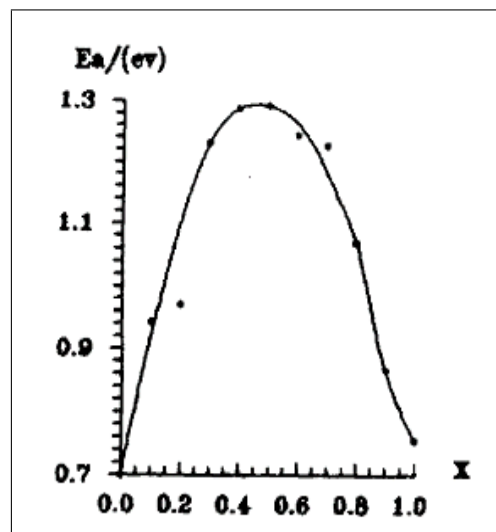
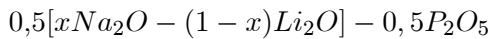
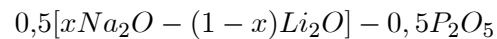


Figure 1-25: Variation de l'énergie d'activation en fonction de x pour le verre mixte



Diffusion Ionique

Dans un verre d'oxydes, seuls les ions modificateurs ont une énergie de liaison suffisamment faible pour pouvoir être mobiles à une température de quelques centaines de degrés Celsius. La conductivité ionique d'un verre contenant plusieurs sortes d'ions mobiles est donnée par:

$$D = \sum_i q_i \mu_i \alpha_i$$

avec q_i : charge de l'ion i en C;

μ_i : mobilité électrique des ions en $\text{m}^2 / \text{v.s}$;

α_i : fraction d'ion i mobiles / m^3 ;

D : conductivité ionique en $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$.

La conductivité ionique vérifie la loi d'Arrhénius:

$$D = D_0 . e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

avec,

D_0 : terme pré exponentiel;

R : constante des gaz parfait;

T : température absolue;

ΔE : énergie d'activation en $\text{J} . \text{mol}^{-1}$.

L'énergie d'activation est l'énergie qu'il faut fournir à l'ion mobile pour qu'il puisse quitter le site qu'il occupe dans la matrice vitreuse. Donc sa valeur dépendante de la composition du verre.

1.7 Conclusion

Les verres sont des matériaux solides amorphes, la transparence est peut-être la propriété la plus remarquable des verres. Ce sont des matériaux hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage), propriété que ne présentent pas les solides cristallins, donc ils peuvent être fabriqués facilement et en grandes dimensions.

De nombreuses variations autour des compositions majeures, permettent aujourd'hui de produire des verres

possédant une grande variété de propriétés. Autant de propriétés que l'on doit comprendre, utiliser lorsque cela est nécessaire ou lutter contre leurs conséquences dans le cas contraire.

Les verres sont souhaitables pour les éléments optiques en raison de leur transparence très bonne, homogénéité très élevée, et de la dureté élevée pour permettre le bon polissage et de résister aux rayures, et une fenêtre optique excellente sur le visible, ainsi de leur bonne durabilité chimique aux sels et à l'eau . Leur coût est raisonnable.

Bibliographie

- [1] J. Barton, C. Guillemet, Le verre science et technologie, Ed. E.D.P. Sciences, (2005).
- [2] V. Moisan, Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2008).
- [3] V. Martinez, Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice. Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2004).
- [4] B. Faure, Fabrication et caractérisation de fibres optiques en silice dopées au thulium : Influence de l'environnement des terres rares sur l'amplification dans la bande S, thèse doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2006).
- [5] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2nd edition, Ed. RS.C, (2005).
- [6] J. de Bonfils, Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicates comportement a long terme des matrices vitreuses de stockage des dechets nucleaires, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2007).
- [7] Y. Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèse doctorat, Université du Maine, (2002).
- [8] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2003).
- [9] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Ed. Springer, (2005).
- [10] F. Rehouma, Etude de l'échange d'ions a l'argent dans un verre aluminoborosilicate application a un procede d'enterrage selectif des guides, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994).
- [11] J. H. Simmons, K. S. Potter, Optical materials, Ed. Academic Press, (2000).
- [12] A. Méndez, T. F. Morse, Specialty Optical Fibers Handbook, Ed. Academic Press, (2007).
- [13] J. M. Jouanno, Amplification optique dans des guides d'ondes realises par échange d'ions dans des verres phosphates dopes par des terres rares, thèse doctorat, Institut national polytechnique, Grenoble, (1995).
- [14] D. Hewak, Properties Processing and Applications of Glass and Rare Earth-Doped Classes for Optical Fibres, Ed. I. E. E, (1998).
- [15] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares

- destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, PARIS VI, (2006).
- [16] M. Sentis, O. Utéza, Laser et technologies Femtosecondes, Ed. Université de Saint-Etienne, (2005).
- [17] G. Dantelle, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm , thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (Paris VI), (2006).
- [18] L. Petit, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse doctorat, Université bordeaux 1, (2002).

Chapitre 2

Spectroscopie des ions de terre rare dans les verres

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les ions de terres rares trivalents et leurs structures électroniques. Nous rappelons également l'origine des niveaux d'énergies des ions terres rares dans un milieu. Lors de l'absorption des photons, nous verrons les différents types d'interactions pouvant intervenir entre ces ions et faisons une description des propriétés spectroscopiques de ces ions tout en indiquant les méthodes expérimentales utilisées pour leur mesure.

2.2 Historique des terres rares

En 1794 Gadolin découvrera une nouvelle terre (élément sous forme d'oxyde) dans un minerai provenant de la carrière d'Ytterby près de Stockholm. Cette terre fut nommée yttria. Ce fut le point de départ de la découverte des terres rares [1].

A la fin du XIX siècle, on désigne sous ce vocable Terres rares «un certain nombre de sesquioxydes difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques différent extrêmement peu» [2]. Cette forte ressemblance chimique a rendu difficile la découverte et l'analyse des différentes terres rares qui ne sont possibles que si l'on arrive à isoler et purifier suffisamment les différents éléments contenus dans un minerai. A ce titre, en 1900 M.G. Urbain a écrit [2]: «Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances !». "Terres rares" est le nom général qui a été donné d'abords aux minerais

2.3. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE DES LANTHANIDES NEUTRES ET DES IONS Ln^{+3}

contenant les oxydes de ces éléments et ensuite aux éléments eux-même [3].

Au XX siècle, une nouvelle définition des terres rares a vu le jour (utilisée par les spectroscopistes). Qui considère comme terre rare les éléments caractérisés par le remplissage progressif des orbitales électroniques 4f et 5f [4].

Selon cette définition, les terres rares comprennent la série des lanthanides commençant par le cérium ($Z = 58$) et se terminant par le lutécium ($Z = 71$) ainsi que la série des actinides commençant par le thorium ($Z = 90$) et se terminant par le lawrencium ($Z = 103$) [5].

Les chimistes ajoutent le lanthane dans les lanthanides et l'actinium dans les actinides bien qu'ils ne possèdent pas d'électron 4f ni 5f. L'yttrium et le scandium peuvent être aussi considérés comme terres rares du fait de leurs propriétés chimiques voisines (à cause de la couche externe $6s^2$) [6].

2.3 Configuration électronique des lanthanides neutres et des ions Ln^{+3}

Dans cette mémoire les terres rares sont bien les lanthanides dont le numéro atomique est compris entre $Z = 57$ (Lanthane) et $Z = 71$ (Lutécium).

Leur structure électronique est celle du Xénon $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$, à laquelle s'ajoutent deux électrons 6s, des électrons 4f et éventuellement un électron 5d. Dans les matériaux solides on les retrouve sous forme d'ions trivalents (L'atome perd alors ses deux électrons 6s et son électron 5d s'il en possède sinon un électron 4f) de configuration: $[Xe] 4f^n$: $n=0$ pour Lanthane, et $n=14$ pour Lutécium.

Comme on peut le voir sur le tableau 1, les ions TR correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s, 5p, et 5d ont déjà été remplies. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Ces atomes, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique. Cette propriété qui est un inconvénient pour la séparation des terres rares par voie chimique devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se remplacer facilement l'une par l'autre dans une composition chimique donnée [7]. La principale caractéristique des terres rares d'un point de vue de structure électronique est le phénomène dit "contraction lanthanide" dont l'effet principal est l'écrantage de la couche 4f par les couches externes 5s et 5p, ces dernières constituent une sorte d'écran électronique qui limite l'influence de l'environnement.

La couche 4f interne est responsable des propriétés optiques des ions terres rares.

2.3. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE DES LANTHANIDES NEUTRES ET DES IONS LN^{+3}

Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4f engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge [8].

Les configurations électroniques d'atomes et ions terres rares ainsi le niveau fondamental sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

N°atom	Elément	Symbole	Confi- électro d'atomes	Confi- électro d'ions	Niveau fond ^l
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	¹ S ₀
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ²	³ H ₄
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
61	Prométhium	Pm	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

$$[\text{Xe}] = [1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$$

Structure électronique des lanthanides (Tableau 2.1).

Leur nom vient probablement de la difficulté à les extraire puis les séparer [25]. En effet, ils ont été découverts sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments très proches chimiquement donc difficiles à séparer [25].

Termes spectroscopiques, diagrammes d'énergies des terres rares

Chaque niveau est caractérisé par le triplet (L, S, J) est celle dite le couplage Russel- Saunders ou couplage $L - S$ noté

$$^{2S+1}L_J$$

où, S : spin total de l'atome. $S = \sum_i s_i$

L : moment angulaire orbital total. $L = \sum_i l_i$

L est désigné par les lettres S, P, D, F, G, H, I correspondant respectivement aux valeurs de $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

J : moment cinétique total. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

d'où

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

Pour une configuration électronique donnée, on a autant des couples (L, S) que des valeurs de l'énergie.

Le niveau fondamental est déterminé par la règle de Hund:

- S maximum
- L maximum
- $J = J_{\min} = |L - S|$ pour une couche moins qu'à moitié pleine.
 $J = J_{\max} = |L + S|$ pour une couche plus qu'à moitié pleine.

Niveaux d'énergie

Chaque ion terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie. Pour déterminer la position des niveaux d'énergie, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger:

$$H \Psi = E \cdot \Psi$$

Où, Ψ : La fonction d'onde associée à l'atome;

H : L'Hamiltonien d'interaction;

E : L'énergie du niveau.

Pour un ion libre ayant N électrons et noyau de charge (Ze) de masse supposée infinie, on peut écrire l'Hamiltonien, dit de l'ion libre H_o sous la forme [8]:

$$H_0 = H_c + H_{el} + H_{SO}$$

H_c : L'Hamiltonien de configuration. Ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons autour de noyau. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques [3]:

$$H_c = -\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

H_{el} : Reflète les interactions coulombiennes entre les électrons de la couche (Répulsion inter électronique). (Interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^4 cm^{-1}) [6]. Il décompose la couche en termes spectraux: ^{2S+1}L [8] :

$$H_{el} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

H_{so} : Représente les interactions entre le spin de chaque électron et son moment orbital (Couplage spin-orbite). (Interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^3 cm^{-1}) [6]. Il décompose le terme spectral en multiplet $^{2S+1}L_J$ définis par le nombre quantique J [3] :

$$H_{so} = \sum_i \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

avec λ_i : les coefficients de couplage spin-orbite.

Effet de la matrice vitreuse

Lorsque l'ion introduit dans une matrice vitreuse, on doit considérer l'influence du champ électrique extérieur crée par les ions de la matrice vitreuse sur les électrons 4f de l'ions de lanthanide. (Interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^2 cm^{-1}), qui peut, selon sa symétrie (Liée à la symétrie du site du lanthanide) lever la dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ en M_j sous niveaux appelés sous niveaux stark [10].

L'Hamiltonien de cette interaction s'écrit [3]:

$$H_{cc} = -e \sum v(r_i)$$

Le Hamiltonien H_{cc} est beaucoup plus faible que H_{el} et H_{so} car les niveaux 4f sont protégés de l'influence

2.3. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE DES LANTHANIDES NEUTRES ET DES IONS LN^{+3}

directe de l'environnement ionique de la terre rare par les orbitales 5s et 5p [6]. Dans les matrices vitreuses il est couramment admis que l'ion se trouve dans une symétrie très basse, ce qui implique une levée de dégénérescence totale [3]. On compte ainsi $(2J + 1)$ niveaux Stark pour les systèmes comportant un nombre pair d'électrons de la couche 4f et $(J + 1/2)$ niveaux pour les systèmes à nombre impair d'électrons de la couche 4f [6]. La décomposition des niveaux d'énergie de la configuration 4f des ions terres rares est illustré dans la (figure 2.1).

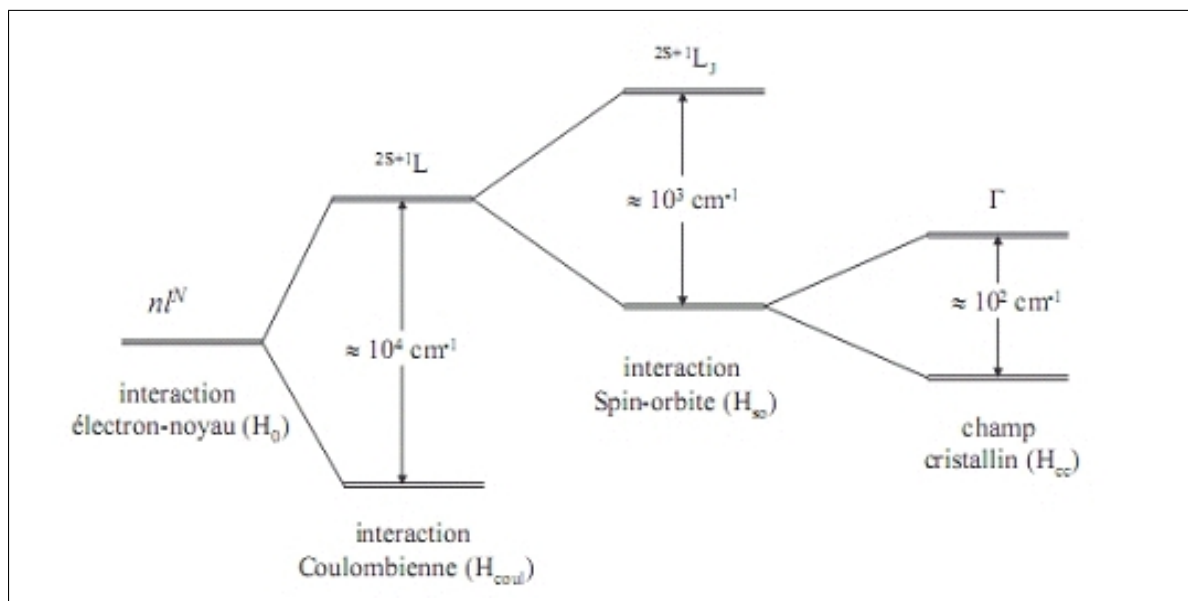


Figure 2-1: décomposition des niveaux d'énergie de la configuration 4f des ions terres rares

Effet de la matrice hôte sur le diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{+3} (figure 2.2) [9].

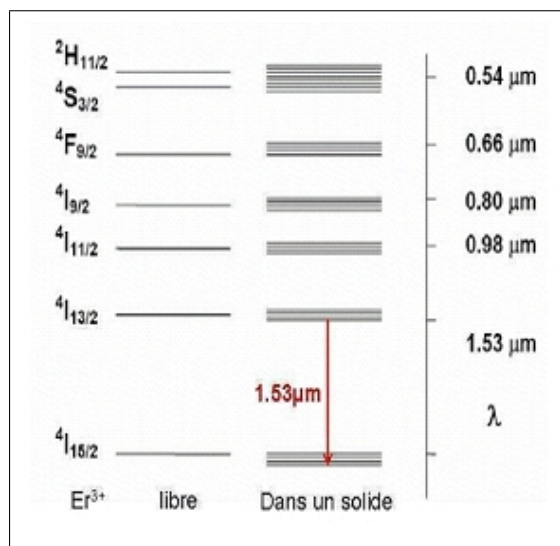


Figure 2-2: diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{+3}

Règles de transitions

L'interaction d'un ion lanthanide avec un rayonnement électromagnétique peut entraîner des transitions entre les niveaux d'énergie. Il existe des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques. Ces transitions régies par des règles de sélection sur (S, L, J) .

Pour les lanthanides les transitions dipolaires électriques intra-configurationnelles sont interdites puisqu'il s'agit des transitions entre niveaux de même parité ($\Delta l = 0$), ce qui empêche toutes les transitions intra-configurationnelles pour la couche 4f [8]. Lorsque l'ion lanthanide est introduit dans une matrice vitreuse, il est soumis à l'effet de champ extérieur produit par les ions de la matrice vitreuse est décrit par un terme supplémentaire dans l'hamiltonien, et lève la dégénérescence des multiplets qui se décomposent sous son influence en sous-niveaux Stark. D'autre part, si l'environnement est non centrosymétrique ce champ a pour effet de mélanger les niveaux issus de la configuration 4f avec des niveaux issus des configurations excitées de parité opposée (configuration 5d par exemple), et rend possible des transitions dipolaires électriques [3]. Ces transitions appelées transitions dipolaires électriques forcées. Ce phénomène est d'autant plus efficace que la symétrie du site d'accueil est plus basse [10], et les relations suivantes doivent être vérifiées [10]:

$$\Delta l = \pm 1, \quad |\Delta L| \leq 2l, \quad \Delta S = 0, \quad |\Delta J| \leq 2l$$

Les transitions dipolaires magnétiques peuvent également se produire. Elles sont permises à l'intérieur d'une même configuration (configurations de même parité).

$$\Delta l = 0, \quad \Delta L = 0, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1. \quad (\text{la transition } 0 \rightarrow 0 \text{ est interdite})$$

Les transitions dipolaires électriques sont néanmoins en général beaucoup plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques [6].

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions [10].

La (figure 2.3), donne l'ordre et l'énergie des niveaux électroniques $^{2s+1}L_J$ des ions lanthanides trivalents dans les matrices chlorures. La position des niveaux est sensiblement la même dans les matrices oxydes [11].

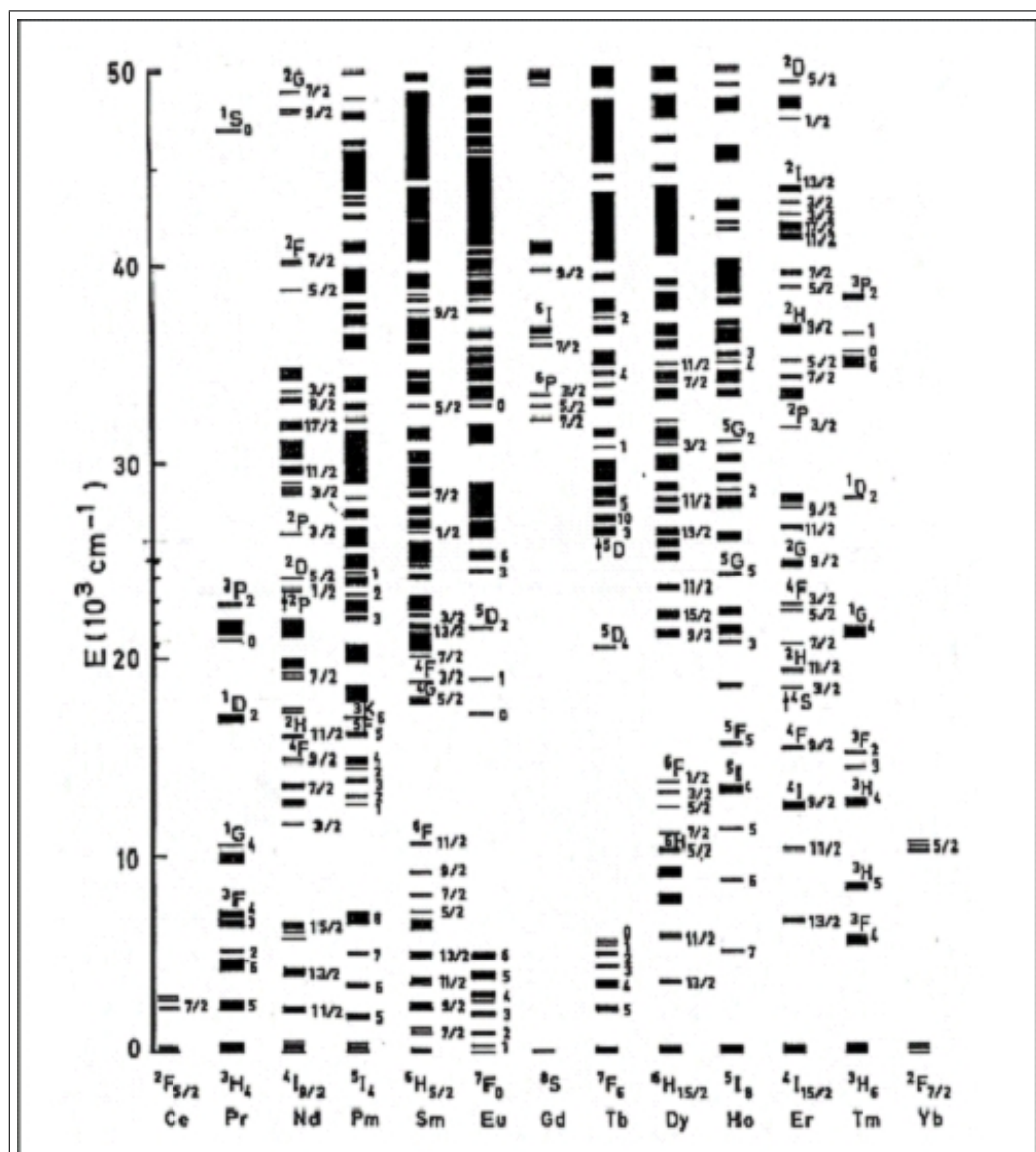


Figure 2-3: Niveaux d' Energie des ions terres rares dans LaCl3 d'après.

2.4 Interaction des ions avec un rayonnement électromagnétique

Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons incidents peuvent être absorbés par les ions terres rares. Les ions excités par le phénomène d'absorption vont ensuite se désexciter radiativement ou non. Par la suite on va étudier ces phénomènes plus en détail. Dans le cas simple on considère un système à deux niveaux d'énergies possibles dont les valeurs sont E_1 et E_2

Absorption

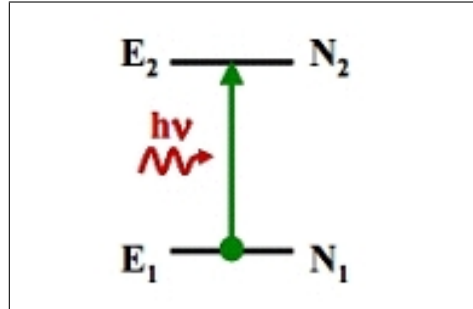


Figure 2-4: Principe de l'absorption.

Soit une onde électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions de terres rares. Si les photons incidents ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion de terres rares, ce dernier passe alors à l'état excité. L'électron qui absorbe le photon va transiter de l'état fondamental d'énergie E_1 vers un état excité d'énergie E_2 (figure 2.4).

On peut écrire:

$$E_2 - E_1 = h.\nu$$

On note par $N_1(t)$ et $N_2(t)$, les populations de deux niveaux énergétiques fondamental et excité respectivement. L'évolution de population de niveau "2" due à l'absorption seule:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -W_{12}.N_1(t) = -B_{12}.\rho(\nu).N_1(t). \quad (2.1)$$

W_{12} : Probabilité d'excitation par unité de temps;

B_{12} : Coefficient d'Einstein exprimé en $m^3.s^{-2}.J^{-1}$;

ρ : densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident en $J.s.m^{-3}$.

Quand la population du niveau excité est plus importante que la population du niveau fondamental ($N_2 > N_1$), on dit qu'il y a une inversion de population.

Désexcitations radiatives

Emission spontanée

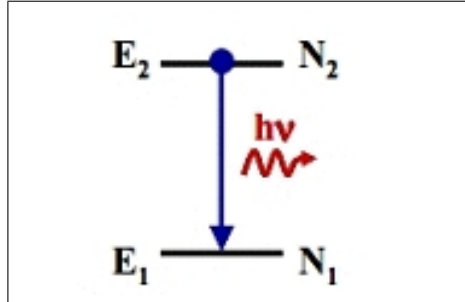


Figure 2-5: Désexcitation radiative.

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité et sans aucune action extérieure ils regagnent spontanément l'état fondamental en libérant leurs excès d'énergie sous forme d'un photon d'énergie (figure 2.5):

$$h\nu = E_2 - E_1$$

L'émission spontanée se fait sans direction privilégiée, les photons sont émis dans toutes les directions. On appelle la durée de vie de l'état excité le temps moyen pendant lequel les ions restent dans l'état excité. Cette émission spontanée dépeuple le niveau excité selon:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2 = -\frac{1}{\tau_{rad}} \cdot N_2 \quad (2.2)$$

où, $A_{21}(\text{s}^{-1})$ est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (la probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps);

τ_{rad} : la durée de vie radiative de l'état excité [3].

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.3)$$

On sait que les ions peuvent avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_i . Les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. La probabilité d'émission spontanée pour chacune de ces transitions A_{ij} . La probabilité totale de désexcitation est alors la somme de

2.4. INTERACTION DES IONS AVEC UN RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est [3]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad (2.4)$$

Le rapport de branchement β pour une transition donnée $i \rightarrow j$ s'exprime par la relation [10]:

$$\beta = \frac{A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} \quad (2.5)$$

Emission stimulée

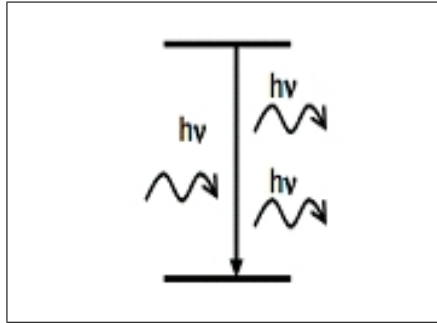


Figure 2-6: Désexcitation stimulée.

La présence d'un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents (même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation). Cela à condition que l'énergie de ces photons soit "résonnante", c'est-à-dire que $h\nu$ soit égale à l'écart d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur (figure 2.6). Pour obtenir l'émission stimulée, la population N_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 , c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique. Ceci est obtenu par une excitation extérieure, appelée pompage. Cette émission stimulée dépeuple le niveau excité selon:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 = -W_{21} \cdot N_2 \quad (2.6)$$

B_{21} : Coefficient d'Enstein pour l'émission exprimé en $m^3 \cdot s^{-2} \cdot J^{-1}$;

W_{21} : Pobabilité d'émission stimulée par unité de temps.

Pour un système à deux niveaux, et en supposant que seules les désexcitations radiatives contribuent au dépeuplement des niveaux, on a:

2.4. INTERACTION DES IONS AVEC UN RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (2.7)$$

En équilibre thermodynamique on a :

$$\frac{dN_i}{dt} = 0$$

d'où :

$$-B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 = 0$$

On aura :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \rho(\nu)}{B_{21} \cdot \rho(\nu) + A_{21}}$$

De plus à l'équilibre, N_1 et N_2 sont liées par la loi de distribution de Boltzmann [10] :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Donc :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \rho(\nu)}{B_{21} \cdot \rho(\nu) + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.8)$$

où, $g_i = 2J_i + 1$. est la dégénérescence du niveau d'énergie E_i ;

J : le nombre quantique;

T : la température absolue;

k : la constante de Boltzmann.

h : la constante de Planck

De l'égalité (2.8) on peut trouver l'expression de $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de surface du faisceau :

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left[\frac{B_{12}}{B_{21}} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right]} \quad (2.9)$$

D'après la loi de Plank, on a :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.10)$$

L'identification des termes entre les équations (2.9) et (2.10), permet d'obtenir les relations entre les coefficients d'Einstein :

$$g_1 \cdot B_{21} = g_2 \cdot B_{12} \quad (2.11)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h \nu^3}{c^3} \quad (2.12)$$

Désexcitations non-radiatives

Un ion de terre rare présent dans une matrice, les transitions radiatives rentrent en compétition avec les transitions non-radiatives qui contribuent au peuplement et au dépeuplement d'un niveau énergétique. La probabilité totale de relaxation W_t d'un état excité i vers un état j est donnée par la somme de probabilités de désexcitation radiative A_{ij} et non radiative W_{NRij} :

$$W_t = \sum_j (A_{ij} + W_{NRij}) \quad (2.13)$$

La durée de vie du niveau métastable s'exprime par la relation:

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} = W_t \quad (2.14)$$

où τ_{mes} est la durée de vie mesurée expérimentalement.

Désexcitations par des phonons

Les vibrations des atomes dans le réseau (appelées phonons), peuvent se coupler avec les électrons de la couche 4f des ions Ln^{+3} : Il s'agit du couplage électron-phonon ou vibronique où l'énergie de la transition est transférée au réseau, les atomes se mettent à vibrer avec des amplitudes plus grandes, il y a création des phonons (d'énergie égale à $\hbar\omega$). Ces couplages électron-phonon sont faibles (d'un facteur 200 environ par rapport aux atomes ordinaires) font que les transitions non-radiatives seront faibles [7]. Si l'énergie transférée au réseau est plus importante que l'énergie maximum des phonons dans la matrice considérée, plusieurs phonons seront créés, c'est ce qu'on appelle la désexcitation multiphonon [8].

Les transitions purement électroniques peuvent alors être accompagnées par des transitions vibroniques. Le couplage électron-phonon, qui n'est pas équivalent pour tous les ions Ln^{+3} est particulièrement important pour les ions Yb^{+3} [12].

La probabilité de relaxation multiphonon W_{ph} est donnée par la relation:

2.4. INTERACTION DES IONS AVEC UN RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

$$W_{ph} = W_0 \cdot \left[\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right]^p \quad (2.15)$$

W_0 : est la probabilité de transition à 0⁰K qui est donné par la loi semi-empirique suivant:

$$W_0 = B \cdot e^{-a \cdot \Delta E}$$

où ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux de la transition.

a (cm) et B (s⁻¹) sont des constantes positives caractéristiques de la matrice et ne dépendent pas de l'ion terre rare ou des niveaux énergétiques impliqués.

$\hbar\omega$ est l'énergie maximale de phonon qui dépend de la matrice ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

p : est le nombre de phonons intervenant dans la transition non-radiative entre les deux niveaux considérés, donné par:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$$

Plus il faut émettre de phonons, moins ce processus est probable. La probabilité de transition non radiative croît avec la température et conduit à une diminution de la durée de vie. Dans un matériau oxyde, les phonons ont une fréquence de coupure $\hbar\omega$ d'environ 1100-1400 cm⁻¹. Par conséquent, les transitions non-radiatives entre les niveaux I_{11/2} et I_{13/2} de l'ion Er³⁺ (dont la différence d'énergie est de $\Delta E \sim 3200$ cm⁻¹) [12], sont beaucoup plus probables que dans la matrice β -PbF₂ où la fréquence de coupure de phonons est de 337 cm⁻¹ [12].

Les paramètres de la relaxation multiphononique dans différents verres sont donnés dans le tableau suivant [13]:

Verre	$W_0(10^7 s^{-1})$	$a(10^{-3} cm)$	$E_{\text{phonons}}(cm^{-1})$
ZBLAN	9.3	5.2	500
TeO ₂	9.3	4.5	770
Sb ₂ O ₃	6.2	4.7	700
B ₂ O ₃	7.8	3.8	1400
Al ₂ O ₃	6.2	4.7	860
GeO ₂	0.55	4.9	900
SiO ₂	7.8	4.7	1100
P ₂ O ₅	7.6	4.7	1320

Paramètres de la relaxation multiphononique dans différents verres.

Transferts d'énergie

Quand la concentration en ions terres rares est élevée, les distances entre ces ions diminuent permettant des interactions entre eux, en donnant naissance à des phénomènes de transferts d'énergie.

Transferts d'énergie radiatif

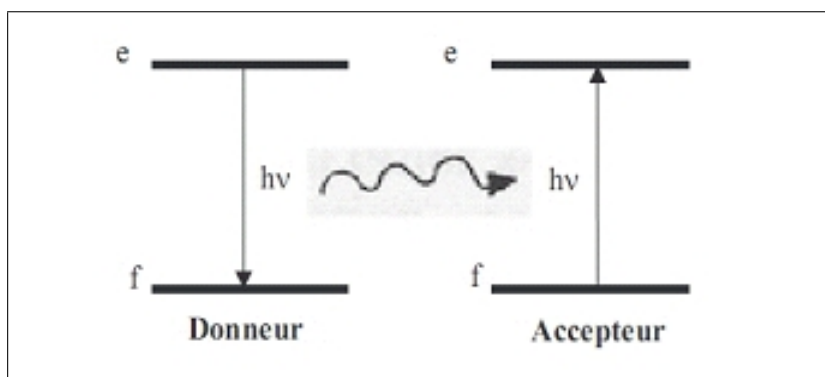


Figure 2-7: Transfert d'énergie radiatif

Un ion (donneur) dans un état excité émet un photon d'énergie $h\nu$, qui sera absorbé par un autre ion (accepteur), ce dernier passe à un état excité. Il faut donc un recouvrement important entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur (figure 2.7).

Transfert d'énergie non radiatif

Dans ce cas, un ion absorbe un photon, puis transfère son énergie à un second ion voisin sans qu'il y ait émission / réabsorption de photons, résultant d'une interaction (dipôle-dipôle, ..) entre deux ions très proches [12]. Ces processus se produisent quelle que soit la position des deux ions l'un par rapport à l'autre, par contre les processus radiatifs ne surviennent que lorsque le photon résultant de la désexcitation du premier ion est émis dans la direction du second ion.

Les principaux processus de transferts non radiatifs:

***Migration d'énergie entre un ion sensibilisateur S et un ion accepteur A** Ce processus permet de porter dans un état excité un ion A par l'intermédiaire d'un donneur ou sensibilisateur S (figure 2.8).

***Migration d'énergie entre des ions A** C'est un phénomène qui se produit entre deux ions identiques, l'énergie est transférée entre les ions terres rares de proche en proche (ce processus est d'autant plus efficace

que la concentration en ions A est élevée). Cette énergie peut être piégée par défaut ou une impureté et aucune émission de photons n'est observée (figure 2.8).

***Processus de relaxation croisée** Un ion (donneur) dans un état excité d'énergie x , l'autre (accepteur) dans son état fondamental. Si les diagrammes d'énergie le permettent et qu'ils sont suffisamment proches l'un de l'autre, le donneur transfère une partie de son énergie à l'accepteur qui passe à un état excité. Le phénomène peut être résonant ou assisté de phonons. Il a pour résultat de dépeupler le niveau d'énergie x . Dans le cas d'une faible concentration d'ions actifs, une émission est observée à partir de ce niveau, l'intensité de celle-ci diminue lorsque la concentration augmente. C'est le phénomène d'extinction par concentration (concentration quenching en anglais) [8] (figure 2.8).

***Processus d'up-conversion** Ce processus peut se dérouler de deux façons:

- Deux ions se trouvent dans un état excité, l'un d'eux se désexcite et donne son énergie au deuxième ion qui passe à un état doublement excité.

- Un ion dans un état excité absorbe un second photon et passe à un état doublement excité (figure 2.8).

***Effets coopératifs** Deux ions excités dans un état d'énergie $h\nu$ se désexcitent en même temps pour donner un photon d'énergie $2h\nu$. Bien que son efficacité soit très faible, la luminescence coopérative peut être observée dans des matériaux dopés Yb^{+3} vers 500 nm [14] (figure 2.8).

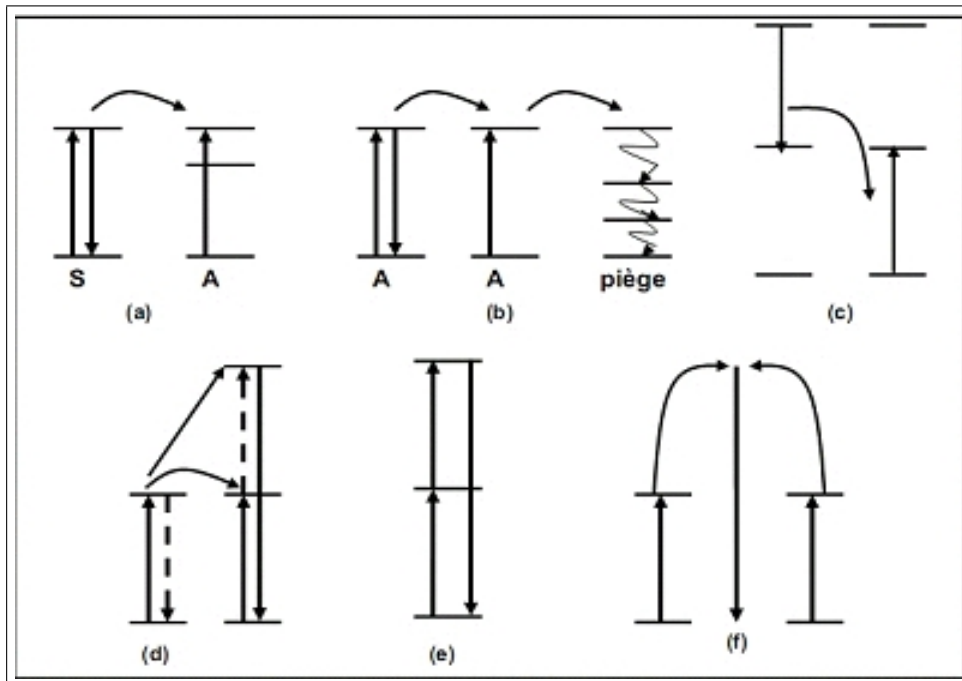


Figure 2-8: (a)Migration d'énergie de S vers A, (b)Migration d'énergie entre A, (c)Relaxation croisée, (d)Addition de photons par transfert d'énergie,(e)Absorption dans l'état excité,(f)Effet coopératif.

Co-dopage

Le terme co-dopant est associé à des ions dopants adjoint à l'ion dopant principal.

Dans les processus de transfert d'énergie les ions terres rares peuvent être différents. L'un donneur ou sensibilisateur, c'est-à-dire, cet ion permet de mieux capter l'énergie de la pompe avant de la transmettre à l'ion accepteur ou activateur. Les intérêts de co-dopage:

- Effectuer une adaptation de longueur d'onde quand la terre rare acceptrice ne présente aucune raie d'absorption aux longueurs d'onde des diodes laser.
- Le co-dopage permet une meilleure efficacité de pompe.

Co-dopage de l'Erbium avec de l'Ytterbium

L'ytterbium agit comme sensibilisateur de l'erbiom. Les ions ytterbium permettent de mieux capter l'énergie de la pompe, ils absorbent le faisceau de pompe à 980 nm, et par un transfert d'énergie efficace car résonant, ils excitent les ions Er^{+3} . Comme les ions Yb^{+3} ont une section efficace d'absorption environ 5 fois supérieure à celle des ions Er^{+3} à 980 nm, le codopage permet une meilleure efficacité de pompe [12]. L'efficacité du transfert d'énergie $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ peut atteindre 95% du fait du grand recouvrement entre le spectre d'émission de l'ytterbium (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) et le spectre d'absorption de l'erbiom (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) (figure 2.9).

Grâce à l'ytterbium, il est possible d'augmenter les concentrations d'ions Er^{+3} sans dégrader sensiblement l'efficacité du pompage [12]. Le codopage à l'Yb fait de la longueur d'onde de la pompe un paramètre moins contraignant vu que l'ytterbium présente une section efficace plus large et surtout une large bande d'absorption entre 800 et 1100 nm, permettant ainsi le pompage avec différentes sources [15].

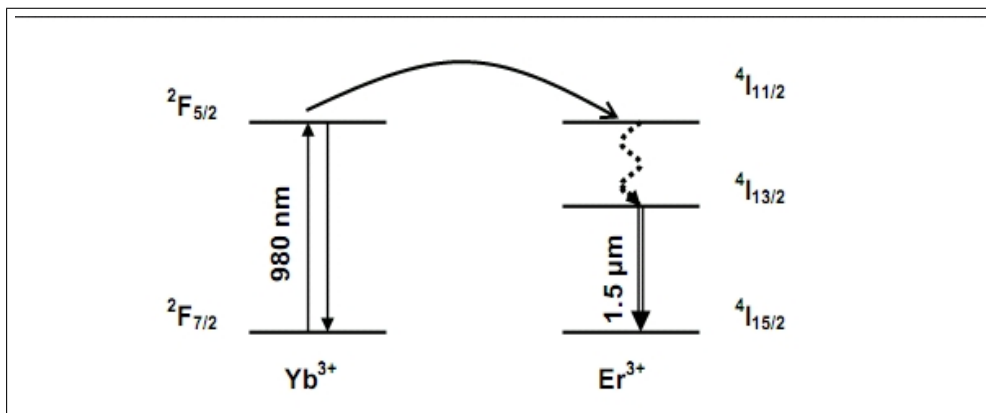


Figure 2-9: Co-dopage Ytterbium - Erbium.

2.5 Calcul des paramètres spectroscopiques

2.5.1 Section efficace d'absorption

Mesure expérimentale des spectres d'absorption

La section efficace d'absorption est calculée à partir du spectre d'absorption expérimental qui fournit une information quantitative [10]. Les spectres d'absorption sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux, qui renvoie la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde. Cette valeur est reliée aux intensités de référence (I_0) et l'intensité du faisceau transmis après traversée de l'échantillon (I) par la relation suivante [16]:

$$DO = \log \frac{I_0}{I}$$

L'intensité lumineuse absorbée dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de matériau traversé l , selon une loi de type Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} = 10^{-DO}$$

avec, α (cm^{-1}) le coefficient d'absorption;

l (cm) la longueur de l'échantillon.

L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres, pour que la fraction de lumière perdue par des processus tels que réflexion sur les deux faces de l'échantillon, la dispersion à l'intérieur de l'échantillon, soit négligeable.

La section efficace d'absorption σ_{ab} , est donnée par le rapport du coefficient d'absorption sur la concentration en ions lanthanide.

$$\sigma_{ab} = \frac{\alpha}{N}$$

qui peut être exprimé en fonction de la densité optique (DO) selon la relation:

$$\sigma_{ab} = \frac{\alpha}{N} = \frac{2,3 \cdot DO}{N \cdot l}$$

où N est la concentration en ions de terre rare RE (ion. cm^{-3}) définie par:

$$N = \frac{[REmol\%] \cdot \rho \cdot N_a}{M}$$

avec, ρ : la densité mesurée du matériau (g.cm^{-3});

M : La masse molaire du matériau (g.mol^{-1});

N_a : le nombre d'Avogadro.

Méthode de calcul de la section efficace d'absorption

La formule (2.7) qui donne la variation de la population du niveau fondamental quand le milieu est traversé par un faisceau incident est

$$-\frac{dN_1}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1$$

Soit x la direction de propagation du faisceau incident, donc on a:

$$x(t) = \frac{c}{n} \cdot t$$

et on aura:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{n}$$

L'équation (2.7), elle devient:

$$-\frac{c}{n} \cdot \frac{dN_1}{dx} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1$$

L'émission spontanée est isotrope, sa contribution selon x est faible donc, on peut négliger le terme d'émission spontanée, donc on peut écrire:

$$-\frac{c}{n} \cdot \frac{dN_1}{dx} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 \quad (2.16)$$

Chaque photon absorbé excite un atome donc on peut écrire:

$$\frac{dI(\nu)}{dx} = h\nu \cdot \frac{dN_1}{dx} \quad (2.17)$$

2.5. CALCUL DES PARAMÈTRES SPECTROSCOPIQUES

La densité spectrale est exprimée en fonction du profil normalisé de la transition $g(\nu)$ par la relation suivante:

$$\rho(\nu) = I(\nu).g(\nu)$$

$I(\nu)$ l'intensité du faisceau incident;

$g(\nu)$ facteur de forme normalisé.

$$g(\nu) = \frac{I(\nu)}{\int_{raie} I(\nu).d\nu} \quad \text{et} \quad \int_{raie} g(\nu).d\nu = 1$$

D'après les équations (2.16) et (2.17) on obtient:

$$\frac{1}{I(\nu)} \cdot \frac{dI(\nu)}{dx} = \frac{h\nu.n}{c} (B_{12}.N_1 - B_{21}.N_2).g(\nu) \quad (2.18)$$

L'intégrale de cette équation nous donne:

$$I(\nu) = I_0(\nu).e^{-\alpha x}$$

où

$$\alpha = \frac{h\nu.n}{c} (B_{12}.N_1 - B_{21}.N_2).g(\nu)$$

On appelle α : coefficient d'absorption en m^{-1} . Généralement on a: $N_1 \gg N_2$ donc on peut écrire α sous la forme:

$$\alpha = \frac{h\nu.n}{c} .B_{12}.N_1.g(\nu) \quad (2.19)$$

La section efficace d'absorption σ_{ab} entre les deux niveaux 1 et 2 est exprimée en fonction du profil normalisé de la transition $g(\nu)$ par la relation suivante:

$$\sigma_{ab} = \frac{\alpha}{N_1} = \frac{h\nu.n}{c} .B_{12}.g(\nu) \quad (2.20)$$

où, h (J.s) : la constante de Planck;

ν (s^{-1}) : la fréquence de la radiation;

n : l'indice de réfraction du milieu;

B_{12} : coefficient d'Einstein pour l'absorption;

c ($m.s^{-1}$) : la célérité de la lumière dans le vide.

2.5.2 Section efficace d'émission stimulée

Les mesures de fluorescence sont effectuées par un spectrofluorimètre. Un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde λ , provenant d'une diode laser. Les échantillons sont préalablement broyés afin de limiter les phénomènes de propagation et de réabsorption de l'émission par piégeage radiatif au sein du verre. Le spectre d'émission est collecté par un bras constitué d'un monochromateur et d'un détecteur germanium refroidi à l'azote liquide [17].

Les spectres d'émission fournissent toujours des informations relatives, ne permettant pas le calcul direct des sections efficaces d'émission [10]. Ces dernières étant difficilement accessible expérimentalement.

Méthodes de calcul des sections efficaces d'émission

Pour contourner la difficulté d'obtenir les sections efficaces d'émission à partir de mesure expérimentale, on utilise le calcul. Ce calcul est basé sur les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein, pour des transitions entre un niveau fondamental 1 (de dégénérescence g_1) et un niveau excité 2 (de dégénérescence g_2) pour un système à deux niveaux.

$$g_1 \cdot B_{21} = g_2 \cdot B_{12}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h \nu^3}{c^3}$$

Deux modèles ont été développés:

Méthode de Füchtbauer – Ladenburg

De la même manière qu'à la section efficace d'absorption, la section efficace d'émission stimulée peut donnée par la relation suivante:

$$\sigma_{em} = \frac{\alpha_{em}}{N_2}$$

Donc:

$$\sigma_{em} = \frac{h\nu \cdot n}{c} \cdot B_{21} \cdot g(\nu) \tag{2.21}$$

on sait que:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h \nu^3}{c^3}$$

Donc la section efficace d'émission s'exprime par la relation:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^2}{8.\pi.n^2} . A_{21} . \frac{I(\nu)}{\int_{raie} I(\nu).d\nu} \quad (\text{La relation de Fuchtbauer - Ladenburg}). \quad (2.22)$$

En introduisant l'équation (2.3) dans l'expression (2.22), elle devient:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^2}{8.\pi.n^2.\tau_{rad}} . \frac{I(\nu)}{\int_{raie} I(\nu).d\nu} \quad (2.23)$$

τ_{rad} : est la durée de vie radiative du niveau métastable, calculée d'après le modèle de Judd-Ofelt.

La formule de Fuchtbauer-Ladenburg est valable si l'une au moins des conditions suivantes est remplie [10]:

- les sous-niveaux Stark des deux multiplets sont également peuplés.
- toutes les transitions ont la même force.

Aucune de ces deux conditions n'est parfaitement vérifiée à température ambiante dans les verres, ce qui implique que cette méthode doit être utilisée avec prudence.

Méthode de McCumber

McCumber a mené un calcul plus précis pour calculer la section efficace d'émission en tenant compte, au contraire de la théorie d'Einstein, de la levée de dégénérescence des niveaux en sous-niveaux stark [18].

A partir de l'équation (2.11) et des équations (2.20) et (2.21) la relation entre les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée est la suivante:

$$g_1 . \sigma_{ab} = g_2 . \sigma_{em} \quad (2.24)$$

La levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ conduit à leur éclatement en M_J sous niveaux Stark très proches en énergie, les uns des autres, en tenant compte de la répartition de la population en fonction de ces énergies selon la distribution de Boltzmann l'équation (2.8) devient:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{g_2} e^{-\frac{E_{2j}}{kT}}}{\sum_{i=1}^{g_1} e^{-\frac{E_{1i}}{kT}}} \quad (2.25)$$

l'équation précédente peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{g_2} e^{-\frac{E_{2j}}{kT}}}{\sum_{i=1}^{g_1} e^{-\frac{E_{1i}}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_{21}}{kT}} + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{E_{2j}}{kT}}}{e^{-\frac{E_{11}}{kT}} + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{E_{1i}}{kT}}} = e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \frac{\left[1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{kT}} \right]}{\left[1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{kT}} \right]} \quad (2.26)$$

où E_0 représente la différence d'énergie entre les sous-niveaux les plus bas de chaque multiplet (figure 2.10).

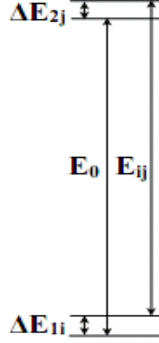


Figure 2-10: Représentation de transitions optiques entre deux niveaux Stark dans un verre dopé terre rare

A partir de l'équation (2.8) et les équations (2.24) et (2.26) la relation entre les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée devient:

$$\sigma_{em} = \sigma_{ab} \cdot e^{\frac{\varepsilon - h\nu}{kT}} \quad \text{La relation de McCumber} \quad (2.27)$$

avec:

$$\varepsilon = E_0 - kT \cdot \ln \left\{ \frac{\left[1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{kT}} \right]}{\left[1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{kT}} \right]} \right\} \quad (2.28)$$

Pour la longueur d'onde λ telle que: $h\nu = \varepsilon$, on a: $\sigma_{em} = \sigma_{ab}$.

Si on suppose les sous-niveaux Stark équidistants dans les verres, l'expression de ε devient:

$$\varepsilon = E_0 - kT \cdot \ln \left\{ \frac{\left[1 + (g_2 - 1) \cdot e^{-\frac{\Delta E_2}{kT}} \right]}{\left[1 + (g_1 - 1) \cdot e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}} \right]} \right\}$$

La théorie de McCumber (appelée aussi méthode de réciprocité) donne des résultats précis si nous connaissons la section efficace d'absorption et le diagramme d'énergie du terre rare, dans le cas où le niveau inférieur lui-même est le niveau fondamental. Par contre dans les cas où le niveau inférieur de la transition est un

niveau excité, la détermination de ce paramètre peut donc s'avérer imprécise [10]. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de la méthode de Fùchtbauer-Ladenburg.

Dans le cas des verres dopés au néodyme, les résultats calculés avec la méthode Fùchtbauer-Ladenburg sont proches de ceux mesurés. Par contre dans le cas de l'erbium, l'erreur est assez importante notamment pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ autour de 1540 nm [18]. Pour l'erbium et l'ytterbium, la formule de McCumber donne des résultats plus précis [18].

2.5.3 Durée de vie

Calcul des durées de vie radiatives par la méthode de Judd-Ofelt

Définitions

Soient αJ et $\alpha' J'$ deux multiplets dont les composantes respectives sont décrites par les états l'état initial $|\alpha JM\rangle$ et l'état final $|\alpha' J' M'\rangle$.

Les transitions radiatives dipolaires électriques (DE) et dipolaires magnétiques (DM) sont les plus probables dans ce type d'atome (Les transitions multipolaires électriques ou magnétiques l'étant moins) [24]. La force d'une transition entre deux composantes Stark, notée $S(\alpha JM, \alpha' J' M')$ est définie comme l'élément de matrice au carré de l'opérateur responsable de la transition (DE ou DM):

$$S_{ed}(\alpha JM, \alpha' J' M') = |\langle \alpha JM | DE | \alpha' J' M' \rangle|^2$$

$$S_{md}(\alpha JM, \alpha' J' M') = |\langle \alpha JM | DM | \alpha' J' M' \rangle|^2$$

La force d'une transition entre deux multiplets est la somme des forces de transition entre les niveaux Stark:

$$S_{ed,md}(\alpha J, \alpha' J') = \sum_{MM'} S_{ed,md}(\alpha JM, \alpha' J' M') \quad (2.29)$$

On peut définir les forces d'oscillateur tel que [19]:

$$f(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)h\lambda e^2 n^2} \cdot [\chi_{ed} S_{ed}(J \rightarrow J') + \chi_{md} S_{md}(J \rightarrow J')] \quad (2.30)$$

avec χ_{ed} et χ_{md} des facteurs de correction du champ local, fonction de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ tel que:

$$\chi_{ed} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad \text{et} \quad \chi_{md} = n^3$$

L'équation (2.30) peut s'écrire:

$$f(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J + 1)h\bar{\lambda}e^2} \cdot \left[\frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{ed}(J \rightarrow J') + n S_{md}(J \rightarrow J') \right] \quad (2.31)$$

où, h : la constante de Planck;

n : l'indice de réfraction du matériau;

e : la charge de l'électron;

m : la masse de l'électron;

$\bar{\lambda}$: la longueur d'onde moyenne de la transition;

J, J' : moments angulaires total de l'état initial et finale respectivement.

Calcul des forces des transitions

Calcul des forces des transitions dipolaires magnétiques

On peut calculer les valeurs des forces de transitions S_{md} et les forces d'oscillateur f_{md} des transitions dipolaires magnétiques, ou utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion même s'il s'agit d'une matrice différente, car ces forces ne dépendent que de l'ion lanthanide [3].

La force de transition S_{md} expérimentale s'exprime [17]:

$$S_{md}(J \rightarrow J') = \left[\frac{eh}{4\pi mc} \right]^2 | \langle J || L + 2S || J' \rangle |^2 \quad (2.32)$$

avec $| \langle J || L + 2S || J' \rangle |$: élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément

$\bar{L} + 2\bar{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition considérée [17]. L'intensité des transitions dipolaires magnétiques des ions ne dépend donc pas de la matrice hôte.

Hypothèses de Judd-Ofelt

La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark. Si les écarts entre les niveaux Stark sont grands, les erreurs relatives peuvent s'avérer importantes [17].

Les auteurs de cette théorie ont fait les approximations:

-La différence d'énergie entre les états $| J \rangle$ et $| J' \rangle$ est faible devant la différence moyenne d'énergie entre

les configurations $4f^N$ et $4f^{N-1}5d^1$.

-Les états de la configuration $4f^{N-1}5d^1$ mélangés aux états de la configuration $4f^N$ sont dégénérés.

-Le spectre d'absorption nécessaire pour ces calculs doit être enregistré généralement à température ambiante.

Calcul des forces des transitions dipolaires électriques

Le résultat fondamental de Judd-Ofelt est que la force d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux αJ et $\alpha' J'$ est donnée par la relation [19]:

$$S_{ed}(J \rightarrow J') = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \cdot |\langle \alpha J || U^{(k)} || \alpha' J' \rangle|^2 \quad (2.33)$$

$\langle J || U^{(k)} || J' \rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur U^k de rang k ($k=2, 4, 6$). Les valeurs numériques de ces tenseurs sont propres à l'ion lanthanide et ne dépendent donc pas de la matrice dans laquelle elle est plongée. Elles ont été calculées par Carnall puis complétées par Krupke et Auzel [18].

Les paramètres Ω_k sont des paramètres phénoménologiques d'intensité (connus sous le nom paramètres de Judd-Ofelt), ils caractérisent l'ion et son environnement, traduisent l'interaction de l'ion luminescent avec le champ des ligands.

La force d'oscillateur f_{mes} est reliée directement à la spectre d'absorption par la relation [20]

$$f_{mes}(J \rightarrow J') = f_{ed} + f_{md} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \cdot \int_{J \rightarrow J'} \alpha(v) \cdot dv = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \cdot \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^2} \quad (2.34)$$

$\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption

Les forces d'oscillateur et de transition dipolaires électriques sont données par:

$$f_{ed}^{mes} = f_{mes} - f_{md} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \cdot \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^2} - f_{md} \quad (2.35)$$

La force d'oscillateur dipolaire électrique f_{ed} est reliée à la force de transition S_{ed} entre deux niveaux J et J' par la relation:

$$f_{ed} = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)h\lambda e^2} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot S_{ed} = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)h\lambda} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \cdot |\langle \alpha J || U^{(k)} || \alpha' J' \rangle|^2 \quad (2.36)$$

La force d'oscillateur dipolaire magnétique f_{md} est reliée à la force de transition S_{md} entre deux niveaux J

et J' par la relation:

$$f_{md}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)h\lambda e^2} \cdot n S_{md}(J \rightarrow J') \quad (2.37)$$

De l'équation (2.36) on peut écrire:

$$S_{ed} = \left[\frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)h\lambda e^2} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right]^{-1} \cdot f_{ed} \quad (2.38)$$

La force expérimentale des transitions est donnée par:

$$S_{ed}^{mes} = \left[\frac{8\pi^2 mc}{3(2J+1)h\lambda e^2} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right]^{-1} \left(\frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^2} - f_{md} \right) = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left[\frac{3(2J+1)hc\lambda}{8\pi^3 N} \int \frac{\alpha(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^2} - n S_{md}^{mes} \right] \quad (2.39)$$

Les paramètres Ω_k sont déterminés empiriquement soit à partir des forces d'oscillateur par comparaison des résultats calculés à partir de l'équation (2.31) avec les résultats expérimentaux déterminés à partir du spectre d'absorption à température ambiante l'équation(2.34), soit à partir des forces des transitions par comparaison des résultats calculés à partir de l'équation(2.29) avec les résultats expérimentaux déterminés à partir du spectre d'absorption à température ambiante l'équation(2.39). Les paramètres de Judd-Ofelt Ω_k sont ajustés par la méthode des moindres carrés pour satisfaire la relation (2.33). Ils sont réutilisés pour calculer les forces d'oscillateur dipolaires électriques théoriques à partir de l'équation (2.31).

Pour chaque raie nous obtenons une égalité. Vu qu'il n'y a que trois inconnues, et le nombre de raie dans le spectre d'absorption généralement supérieur à trois, donc le système est surdéterminé, dans le cas des forces de transition. Matriciellement s'exprime par [18]:

$$[S] = [U] \cdot [\Omega] \Rightarrow [\Omega] = ([U]^k \cdot [U])^{-1} \cdot [U]^k \cdot [S] \quad (2.40)$$

Ces paramètres s'expriment en cm^2 .

Ω_2 : particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison lanthanide-ligand. Plus ce degré se renforce, plus la valeur de Ω_2 est élevée [3].

Judd utilisait les forces d'oscillateur, alors qu'Ofelt utilisait les intensités des transitions [10].

Judd-Ofelt dans leurs modèles ne considèrent que les transitions dipolaires électriques et supposent la contribution des transitions dipolaires magnétiques négligeable, cette hypothèse est fautive pour certaines transitions

par exemple dans le cas de l'erbium, l'émission autour de 1550 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) [18]. Il a été montré [21] que les transitions dipolaires magnétiques avaient le même ordre que les transitions dipolaires électriques. Dans ce cas la transition dipolaire magnétique ne peut pas être totalement négligée de nos traitements [22].

Verre	Borosilcate	Tellurite	Fluoride	Silicate	Phosphate	Ref
$S_{ed}/(S_{ed} + S_{md})$	0.787	0.763	0.683	0.675	0.652	21

$S_{ed}/(S_{ed} + S_{md})$, de la transition (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) pour Er^{+3} dans différentes matrices vitreuses

Actuellement les paramètres de Judd-Ofelt sont tabulés pour tout les ions lanthanides dans les diverses matrices vitreuses [22].

Qualité de l'ajustement

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de RMS (the root-mean-square), entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités de transition dipolaire électrique est déterminée par l'équation suivante [17]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^q (S_{ed}^{cal} - S_{ed}^{mes})^2}{q - p}} \quad (2.41)$$

avec; q : nombre de transitions considérées expérimentalement;

p : nombre d'inconnues, dans ce cas $p = 3$.

Il faut signaler qu'il existe deux méthodes pour réaliser cet ajustement: dans la première, qui a été présentée ci-dessus, l'ajustement se fait sur les forces de transition, tandis que dans la seconde, il utilise les forces d'oscillateur. Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition sont décrites par les équations (2.36) et (2.37). Les paramètres Ω_k obtenus en utilisant l'une ou l'autre des deux méthodes peuvent présenter des différences non négligeables [10]. Ces écarts proviennent essentiellement de ce que f est proportionnel à S/λ .

Un ajustement sur les forces d'oscillateur donnera donc un poids plus grand aux raies de courtes longueurs d'onde, un ajustement sur les forces de transition aux raies de grandes longueurs d'onde.

Calcul des paramètres spectroscopiques

A partir des paramètres de Judd-Ofelt, on peut calculer les forces des transitions, données par l'équation (2.33). Les probabilités de transition s'expriment en fonction de ces forces. Pour calculer les probabilités d'émission radiatives on utilise la formule suivante [23]:

$$A_{rad}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \cdot \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (2.42)$$

Les probabilités des émissions stimulée et d'absorption se déduisent ensuite à partir des relations entre les coefficients d'Einstein (2.12).

Durée de vie radiative

La durée de vie radiative du niveau J est donnée par [20]:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J \rightarrow J')} = \frac{1}{\sum_{J'} [A_{ed}(J \rightarrow J') + A_{md}(J \rightarrow J')]} \quad (2.43)$$

avec, A_{ed} : probabilité d'émission radiative dipolaire électrique définie par:

$$A_{ed}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed}(J \rightarrow J')$$

Et A_{md} : probabilité d'émission radiative dipolaire magnétique définie par:

$$A_{md}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 \cdot n^3}{3h(2J+1)\lambda^3} \cdot S_{ed}(J \rightarrow J')$$

Rapport de branchement

On appelle rapport de branchement la probabilité qu'un électron se désexciter radiativement selon une de ces transitions. Le calcul de ce rapport entre deux états (J, J') se détermine de la manière suivante [20]:

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} = \frac{[A_{ed}(J \rightarrow J') + A_{md}(J \rightarrow J')]}{\sum_{J'} [A_{ed}(J \rightarrow J') + A_{md}(J \rightarrow J')]} \quad (2.44)$$

Section efficace d'émission stimulée

La section efficace d'émission stimulée entre deux états (J, J') est donnée par la relation de Füchtbauer–Ladenburg (2.23):

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^2}{8 \cdot \pi \cdot n^2 \cdot \tau_{rad}} \cdot \int_{raie} I(\nu) \cdot d\nu = \sigma_{em} = \frac{\lambda^4}{8 \cdot \pi \cdot c \cdot n^2 \cdot \tau_{rad}} \cdot \int_{raie} I(\lambda) \cdot d\lambda$$

Cette dernière relation peut s'écrire sous la forme:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi \cdot c \cdot n^2(\lambda_p) \cdot \Delta\lambda_{eff}} \cdot A(J, J') \quad (2.45)$$

où, λ_p : longueur d'onde de pic d'émission;

$n(\lambda_p)$: l'indice de réfraction à la longueur d'onde d'émission;

2.6. CONCLUSION

$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda).d\lambda}{I_{max}}$: longueur d'onde effective;

I_{max} : l'intensité maximale du pic d'émission.

$\Delta\lambda_{eff}$ peut être calculer par les relations suivantes [5]:

$$\Delta\lambda_{eff} = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \cdot \Delta\lambda_{FWHM} \quad \text{profil Gaussien}$$

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta\lambda_{FWHM} \quad \text{profil Lorentzien}$$

A partir du coefficient d'absorption, il est possible de calculer la durée de vie du niveau excité, a partir de l'équation (2.19) et les équations (2.11) et (2.12) on trouve:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{8\pi cn^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{2J+1}{2J'+1} \right) \frac{1}{N} \int \alpha(\lambda).d\lambda \quad (2.46)$$

2.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que lors d'une interaction du rayonnement avec les ions terres rares plusieurs phénomènes peuvent se produire telque: Les transitions radiatives. Les phénomènes qui peuvent apparaitre sont l'absorption et l'émission spontanée ou stimulée d'un photon, respectivement caractérisés par la section efficace d'absorption, la durée de vie radiative et la section efficace d'émission. D'autres mécanismes de transition non-radiatifs peuvent également se produire. Il s'agit de la relaxation multiphonon, qui apparaît à la suite des interactions entre les ions terres rares et les quanta d'énergie vibrationnelle du réseau et des transferts d'énergie entre les différents ions dopants, dus aux interactions électrostatiques. L'intérêt des terres rares réside dans leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle elles sont incorporées. Cependant, cette faible influence suffit pour entrainer des variations sur les valeurs des paramètres spectroscopiques (σ_{em} , σ_{ab} , τ_{rad}) car ces paramètres dépendent d'une part de l'ion et d'autre part de la matrice, l'ion dopant détermine les principales caractéristiques spectroscopiques. La matrice apporte ensuite des modifications de second ordre à ces propriétés, dans le chapitre suivant on va discuter la solubilité des ions terres rares dans les différentes matrices vitreuses, et nous allons présenter le rôle et le fonctionnement d'un amplificateur optique.

Bibliographie

- [1] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of rare earths, Ed. CRC Press, (2004).
- [2] V. Benoit, Conception d'un amplificateur optique à 1,3 μm , spectroscopie de couches minces de LaF_3 dopé Nd^{+3} et développement de procédés technologiques innovants, thèse doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).
- [3] Y. Jestin, Verres fluorés à base de fluorindates et fluorogallates pour l'amplification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèse doctorat, Université du Maine, (2002).
- [4] J. de Bonfils, Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicates comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2007).
- [5] T. Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [6] R. Bazzi, Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd), thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2004).
- [7] F. Auzel, Quarante ans de télécommunications optiques, Signaux n°99, Décembre, (2004).
- [8] A. Jouini, Etude thermodynamique des systèmes: $\text{M}'\text{PO}_3 - \text{Y}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{M}' = \text{Li, K, Cs}$) synthèse et détermination structurale de $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ et NaLnP_2O_7 , Propriétés optiques de Pr^{+3} et Nd^{+3} dans $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ et NaLnP_2O_7 , ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$), thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2002).
- [9] M.A. Alchoueiry, Nanoparticules de silicium et ions erbium pour l'amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2007).
- [10] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003).
- [11] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie-ParisVI, (2006).
- [12] G. Dantelle, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm , thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2006).

- [13] B. Faure, Fabrication et caractérisation de fibres optiques en silice dopées au thulium : Influence de l'environnement des terres rares sur l'amplification dans la bande S, thèse doctorat, Université de Nice–Sophia Antipolis, (2005).
- [14] M. R. Gaume, Relations structures-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2002).
- [15] E. O. Herrero, Etude des effets non linéaires dans les lasers et amplificateurs de puissance à fibre double gaine dopée Er^{+3} / Yb^{+3} , thèse doctorat, Ecole nationale supérieure des télécommunications, (2003).
- [16] J. Sablayrolles, De l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent, thèse doctorat, Université Bordeaux 1, (2006).
- [17] L. Petit, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse doctorat, Université bordeaux 1, (2002).
- [18] J.M. Jouanno, Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1995).
- [19] A. Kermaoui, F. Pellé, Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm^{+3} doped phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 601–608.
- [20] S. Berneschi, Microlaser in Rare Earths Doped Glasses, thèse doctorat, Università Degli Studi Di Bologna, Anno Accademico, (2005-2006).
- [21] Q. Qian, Y. Wang, Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, Spectroscopic properties of Er^{+3} -doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1981–1985.
- [22] R. M. Martin, Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ion in Glass, thèse doctorat, Worcester Polytechnic Institute, (2006).
- [23] H. Ebendor, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini, Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{+3} in fluoride phosphate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 240 (1998) 66–78.
- [24] S. Bordais, Etude des amplificateurs et lasers $1 \mu\text{m}$ de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium, thèse doctorat, Université de Rennes1, (2002).
- [25] M. Szachowicz, Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et YAlO_3 dopés terres rares pour la conversion de fréquence, thèse doctorat, U. C. B. Lyon I, (2006).

Chapitre 3

Verres dopés par des ions terres rares

3.1 Introduction

Les verres dopés terre rare sont couramment employés pour réaliser des dispositifs actifs comme des lasers et des amplificateurs optiques. Les ions terres rares ont été choisis pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes:

- Ces nombreuses transitions radiatives allant de l'infrarouge à l'ultraviolet
- Des spectre d'émission et d'absorption étroites
- Des niveaux d'énergie avec durées de vie relativement 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 [1]

Les critères de choix des verres:

- La très bonne transparence. De plus, ils présentent l'avantage d'être faciles à élaborer et à mettre en forme. Capacité à être étirés en fibres, ces fibres présentent de bonnes qualités de guidage et de faibles pertes à la propagation

- Il est également possible de moduler les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique, ainsi leur faible coût.

Il existe une grande diversité de verres (silicate, fluorés, phosphate, fluorophosphate, borate, tellurite,...). Cette diversité permet d'obtenir des verres ayant des propriétés adaptées aux différentes terres rares.

Dans ce chapitre, nous discutons la solubilité des ions terres rares dans les différentes matrices vitreuses, et nous allons présenter le rôle et le fonctionnement d'un amplificateur optique (système à trois niveaux, à quatre niveaux et le système quasi - trois niveaux). Une présentation des éléments de base (le guide d'onde et le réseau

de Bragg) constituant les circuits optiques intégrés est proposée.

3.2 Solubilité des ions terres rares

Dans un système de transmission optique utilisé pour les télécommunications, le signal doit être régulièrement régénéré afin de compenser les pertes. En général, des fibres actives faiblement dopées erbium et faisant plusieurs mètres de longueurs, sont utilisées pour l'amplification. L'avantage de l'amplificateur optique intégré est de réaliser la même fonction sur une puce de quelques centimètres de long, et il est possible de les intégrer avec des fonctions passives sur un même substrat [2]. Particulièrement pour la fabrication d'amplificateurs optiques intégrés, une forte amplification est nécessaire avec des guides d'ondes courtes, par conséquent un niveau élevé de dopants optiquement actifs doit être réalisé. Cette propriété est très intéressante dans les applications d'amplification optique, car permettant une meilleure absorption de la puissance de pompe. Or à forte concentration de terre rare, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non radiatives entre les terres rares, ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des guides amplificateurs. Cela signifie que les ions ne doivent pas seulement être incorporé dans la matrice hôte de manière arbitraire, mais ils doivent être solubles dans la phase solide et ne doivent pas former de clusters ou de montrer les effets de ségrégation [3]. La formation des clusters apparaît comme un facteur rédhibitoire pour les matrices vitreuses car l'émission dans ces clusters est quasiment inexistante. Pour la plupart des applications la concentration en dopant utilisée dans les verres est faible, de l'ordre de 0,1 % molaire [4] car lorsque l'on augmente cette concentration, la durée de vie diminue (figure 3.1) [5].

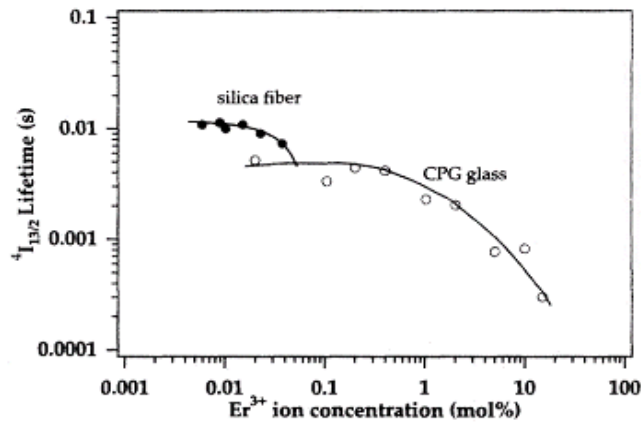


Figure 3-1: La durée de vie de l'état excité $I_{13/2}$ pour $L'Er^{+3}$ dans le verre silice et le verre calci-metaphosphate (CPG) en fonction de la concentration d'ions Er^{+3} .

Les ions de terres rares sont liés aux atomes d'oxygène non-pontants dans la matrice vitreuse [3]. Donc pour augmenter la solubilité de terres rares dans un verre d'oxyde il faut augmenter le nombre d'oxygène non pontant.

La durée de vie est plus importante à faible concentration et reste relativement stable aux faibles concentrations en erbium, puis elle décroît ensuite rapidement. A mesure que la concentration d'erbium augmente, les interactions entre erbiums proches voisins sont de plus en plus probables, ce qui favorise l'auto-extinction de la luminescence. En effet, si la probabilité qu'un ion erbium transfère son énergie à un ion voisin devient aussi forte que la probabilité de désexcitation radiative, le mécanisme de transfert d'énergie peut prédominer. Ce transfert cesse généralement lorsqu'un des ions excités se trouve proche d'une impureté (par exemple de type hydroxyle). Le transfert s'opère alors vers l'impureté, qui absorbe l'énergie et se relaxe de façon non-radiative [5]. Ce mécanisme d'auto-extinction a pour effet de faire chuter la durée de vie du niveau métastable [5]. La loi qui relie la concentration de terres rares et la durée de vie du niveau métastable varie selon le type de verre considéré [6], certaines matrices sont plus sensibles que d'autres à la concentration. La diminution de la durée de vie induite par auto-extinction de la luminescence est généralement modélisée par la relation empirique [7] suivante:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (\rho/Q)^p} \quad (3.1)$$

Dans cette équation, τ est la durée de vie du composé à la concentration ρ , ρ est la concentration actuelle de dopant, τ_0 est la durée de vie dans le cas limite d'une concentration de dopant infinitésimale (i.e. sans effet résonnant entre ions erbiums), Q est la concentration d'extinction (quenching concentration), c'est la concentration à moitié de durée de vie ($\tau = \tau_0/2$) [8], et p est un paramètre phénoménologique (ordre de décroissance). La concentration d'auto-extinction Q est généralement considérée comme offrant le meilleur compromis entre une forte concentration en centres émetteurs garantissant une intensité de luminescence importante et une minimisation des effets d'auto-extinction dus à la forte concentration d'ions actifs.

Lors de l'analyse de la largeur à mi-hauteur, [4] a observé une dégradation de la qualité spectroscopique du matériau à partir de 5% de dopants, cela se traduit ici par une brusque diminution de la durée de vie du niveau $^4F_{3/2}$ de l'ion Nd^{3+} [4].

Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres: Quenching concentrations Q , la durée de vie dans le cas limite d'une concentration de dopant infinitésimale τ_0 , et le paramètre phénoménologique p , pour l'ion Er^{+3} dans différentes matrices vitreuses [8].

3.2. SOLUBILITÉ DES IONS TERRES RARES

Le verre	Q	τ_0 (ms)	p
80SiO ₂ -20TiO ₂ -0.5Yb ₂ O ₃ -10Al ₂ O ₃ (molar)	$1,4 \cdot 10^{20}$ ions/cm ³	6.4	1.27
66SiO ₂ -13.9Na ₂ O-22.5PbO-2.5BaO-0.3Al ₂ O ₃ (weight)	$5,6 \cdot 10^{18}$ ions/cm ³	7.5	0.99
57SiO ₂ -14MgO-27Li ₂ O-2Al ₂ O ₃ (molar)	$4,2 \cdot 10^{20}$ ions/cm ³	8.9	1.33
Al-Ge-doped silica fiber	$1 \cdot 10^{20}$ ions/cm ³	9.6	1.27
Al-Ge-doped silica fiber	$4,4 \cdot 10^3$ ppm	10.1	1.65
Borosilicate	$7 \cdot 10^{19}$ ions/cm ³	9.9	1.55
Na ₂ O-2SiO ₂ (melted for 20 h at 1300C in air)	$6,8 \cdot 10^{20}$ ions/cm ³	19.9	3.66
Na ₂ O-2SiO ₂ (melted for 50 h at 1400C in air)	$1,4 \cdot 10^{21}$ ions/cm ³	19.7	28.4
Na ₂ O-2SiO ₂ (re-melted for 50 h at 1200C in a dry box)	$2,1 \cdot 10^{21}$ ions/cm ³	20.1	2.8
Phosphate	$(20-30) \cdot 10^{18}$ ions/cm ³	14	2
50P ₂ O ₅ -(26-30)Li ₂ O-(3-3.5)Al ₂ O ₃ -16BaO (molar) undried	0.29mol%	8.2	1.07
50P ₂ O ₅ -(26-30)Li ₂ O-(3-3.5)Al ₂ O ₃ -16BaO (molar) dried	4.49mol%	9.1	1.57
(38-40)P ₂ O ₅ -(38-40)Na ₂ O-(20-21.6)Al ₂ O ₃ (molar) undried	0.72mol%	10.7	1.06
(38-40)P ₂ O ₅ -(38-40)Na ₂ O-(20-21.6)Al ₂ O ₃ (molar) dried	2.83mol%	10.7	1.66
31P ₂ O ₅ -(42-44)Na ₂ O-(20-22.6)Al ₂ O ₃ -2BaO (molar) undried	0.83mol%	10.5	1.24
31P ₂ O ₅ -(42-44)Na ₂ O-(20-22.6)Al ₂ O ₃ -2BaO (molar) dried	2.51mol%	10.5	1.78
50P ₂ O ₅ -16.66MgO-33.33Li ₂ O (weight)	$1,9 \cdot 10^{18}$ ions/cm ³	4	1.26
12.5MgF ₂ -14.87CaF ₂ -33.41BaF ₂ -21.9AlF ₃ -15.35NaPO ₃ (weight)	$6 \cdot 10^{18}$ ions/cm ³	12.5	2.25
58.5CaO-27.5Al ₂ O ₃ -8.4MgO-5.6SiO ₂ (weight)	$4 \cdot 10^{18}$ ions/cm ³	7.6	0.97

Quenching concentrations Q, la durée de vie τ_0 , et le paramètre p, pour Er⁺³ dans différentes matrices vitreuses.

Il est probable que l'augmentation de la concentration augmente également la probabilité d'interaction avec les groupes hydroxyles, réduisant ainsi la durée de vie de manière beaucoup plus progressive [5]. Aux fortes concentrations, le mécanisme d'interaction erbium-erbium se rajoute alors à l'interaction erbium-groupes hydroxyles.

La structure du verre est responsable de la plus ou moins grande solubilité de terres rares [9]

3.2.1 Terres rares dans les verres silicates

$\text{SiO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$

L'incorporation des ions de terre rare dans une matrice vitreuse (SiO_2) pure est très difficile [2]. En effet, les tétraèdres constituant ces matrices sont étroitement liés à l'aide de liaisons dues aux atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène présents au sein du verre sont tous pontants et le réseau totalement polymérisé. Pour les faibles teneurs en terres rares dans le verre, la forte interaction entre le lanthanide et l'oxygène mène très rapidement à la formation de clusters $\text{TR} - \text{O} - \text{TR}$ coexistant avec les unités $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ [10]. L'existence de clusters $\text{Nd} - \text{Nd}$ au sein du verre dès les plus faibles taux de dopage en Nd_2O_3 (300 ppm en poids d'oxyde), et la présence de liaisons $\text{Nd} - \text{O} - \text{Nd}$, celles-ci apparaissent (pour un taux de dopage de 2400 ppm en Nd_2O_3 dans SiO_2) [10]. La (figure 3.2) représente une possibilité d'incorporation d'un ion Er^{3+} dans une matrice de silice pure [3].

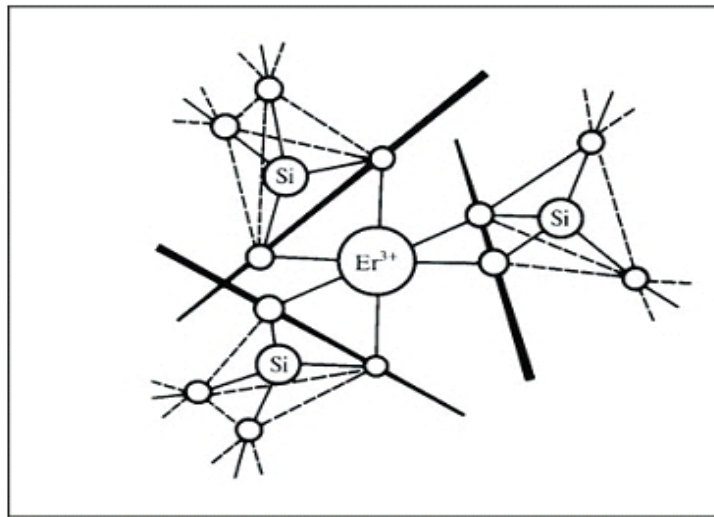


Figure 3-2: Comme peut être vu, l'ion terre rare est liait avec l'oxygène non pontant.

L'incorporation des ions de terre rare dans une matrice vitreuse (GeO_2 , B_2O_3) présente certaines difficultés, comme le cas de la silice pure [2].

$\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}(\text{et/ou M}'\text{O})\text{-TR}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{alcalin}$, $\text{M}' = \text{alcalino - terreux}$)

Dans le cas où un modificateur de structure est présent dans la matrice vitreuse (ions Na^+ par exemple), le réseau vitreux sera perturbé et les liaisons dues aux atomes d'oxygène seront modifiées en provoquant une augmentation du nombre d'oxygène non pontants au sein du réseau vitreux. Ainsi, les ions de terre rare peuvent

être incorporés plus facilement et préférentiellement à proximité des atomes d'oxygène non pontants dans ces matrices perturbées car la structure est plus ouverte [2] (figure 3.3).

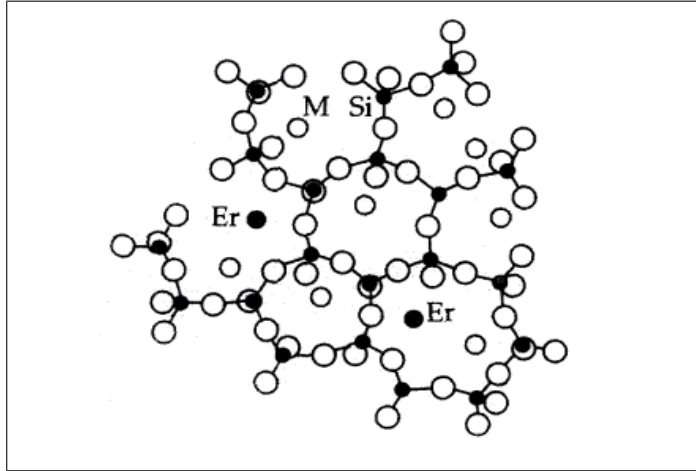


Figure 3-3: Placement d'ions Er^{+3} dans une matrice vitreuse $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ [12].

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$

Pour augmenter la solubilité des terres rares dans le verre de silice, l'ajout d'aluminium dans la composition du verre est souvent efficace [5]. En effet, l'ajout de cet élément permet d'insérer plus de terres rares dans le verre tout en limitant la formation d'agrégats [5]. L'aluminium est enfin utilisé dans les amplificateurs à fibre en silice dopée à l'erbium car il permet de modifier la forme des spectres d'émission et d'absorption de cette terre rare [10]. On peut déduire que les ions terres rares sont insérées dans un environnement proche de l'aluminium. Ainsi, la durée de vie augmente avec la concentration d'aluminium jusqu'à ce que tous les ions soient distribués de façon homogène [5]. Plus $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ est faible, moins la cristallisation est importante au sein du verre silicate [10].

$\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ (et/ou $\text{M}'\text{O}$)- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$

La structure du réseau vitreux dépend fortement du rapport molaire des concentrations $[\text{M}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$. On peut distinguer trois cas:

- $[\text{M}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] > 1$, les verres sont dits peralcalins et présentent un excès de modificateurs par rapport à l'alumine, cet excès crée des zones dépolymérisées où la terre rare semble s'insérer. Dans ce cas Al^{+3} joue alors le rôle de formateur de réseau, l'excès d'alcalin par rapport à l'alumine forme des NBO dans le verre, dans le cas de diminution du rapport le nombre de NBO du réseau vitreux diminue. Les spectres d'absorption sont très proches de ceux du système $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3$ (verres dépolymérisés) [10].

- $[\text{M}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1$, il est supposé ne plus y avoir de NBO au sein du réseau vitreux, car tous les ions modificateurs sont en compensation de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ [10].

- $[\text{M}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] < 1$, les verres sont dits peralumineux et présentent un excès de l'alumine par rapport aux modificateurs, plusieurs modèles structuraux existent. Les spectres d'absorption sont très similaires à ceux du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [10]. Il semble que la terre rare joue le même rôle de compensateur de charge des entités aluminate qu'au sein des verres aluminosilicates de terres rares [10].

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$

Pour tenter d'accroître la solubilité de la terre rare dans ce verre de base, Il a trouvé [10] qu'une augmentation de la concentration en bore et une diminution du taux d'alumine dans le verre augmentent significativement la solubilité de la terre rare.

Augmenter la teneur de B_2O_3 dans la composition du verre augmente la solubilité de la terre rare dans celui-ci [10]. L'addition de bore réduit considérablement la durée de vie de l'état métastable par l'augmentation de la probabilité désexcitation non radiative [14].

Lanthane

Il favorise aussi l'introduction de dopants dans la matrice vitreuse et donc augmente leur densité et l'absorption [9].

Phosphore

L'adjonction de phosphore permet d'insérer plus de terres rares dans le verre silice et mène à la formation de verre phosphosilicate [2]. Il est souvent destiné à améliorer l'introduction de co-dopants particuliers [9]. Il vient aussi augmenter l'indice du milieu mais pas autant que le Germanium.

L'adjonction de 2 % de phosphore permet typiquement d'abaisser la température de travail de la silice de 200°C [11].

Ytterbium:

L'Ytterbium lui-même est un co-dopant possible pour une variété d'ions et en particulier pour l'Er [10]. Celui-ci joue alors le rôle de sensibilisateur, c'est-à-dire qu'il améliore l'aptitude à capter l'énergie de la pompe, pour le transférer à l'Er. La pratique semble indiquer que le codopage à l'Yb améliore le transfert d'énergie si des ions de phosphore sont aussi inclus dans la matrice [9], ceux-ci limitent alors le transfert inverse de l'Er

vers l'Yb dû à l'importance du temps de vie du niveau $I_{11/2}$ de l'Er. On trouve aussi l'Ytterbium comme sensibilisateur dans les fibres dopées Tm, ou Ho [9].

Fluor

Le fluor s'incorpore au réseau de silice pour former SiO_3F . L'atome F est alors non-pontant, et le tétraèdre SiO_3F n'est plus lié au réseau que par trois atomes d'oxygène [11]. L'adjonction de fluor augmente la solvabilité de terres rares dans le verre silicate, améliore les propriétés spectroscopiques de ces ions dopants [14]. Le band-gap se déplace de l'UV (pour la silice) vers le visible (pour les verres oxyfluoride silicate) [14].

3.2.2 Terres rares dans les verres phosphates

Le verre de phosphate est basé sur une structure tétraédrique (figure 3.4), comme P est pentavalent, il crée une double liaison avec l'oxygène $\text{P} = \text{O}$, rendant ainsi l'oxygène non-pontant.

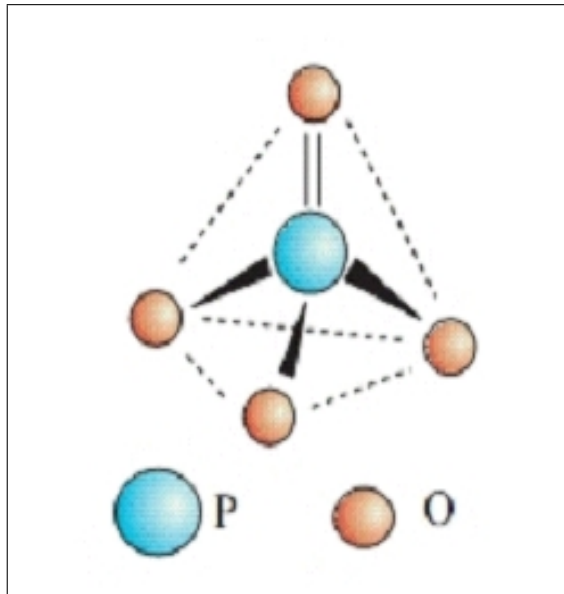


Figure 3-4: Tétraèdre $[\text{PO}_4]$ avec un oxygène non-pontant à cause de la double liaison $\text{P} = \text{O}$.

Les verres phosphates peuvent supporter des concentrations en terres rares très importantes sans montrer une extinction de luminescence par effet de concentration [1], (figure 3.5) montre le placement d'ions Er^{+3} dans une matrice vitreuse $\text{P}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$ [12].

On utilise le fluor, comme correcteur négatif d'indice, en liaison avec le phosphore pour obtenir un verre optiquement semblable à la silice, mais de température de fusion beaucoup plus basse [11].

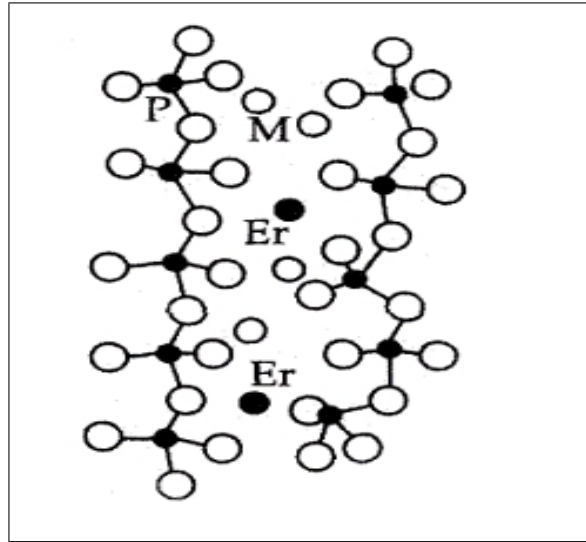


Figure 3-5: Placement d'ions Er^{+3} dans une matrice vitreuse $P_2O_5 - M_2O$.

3.2.3 Terres rares dans les verres fluorophosphates

On utilise le fluor, comme correcteur négatif d'indice, en liaison avec le phosphore pour obtenir un verre optiquement semblable à la silice, mais de température de fusion beaucoup plus basse [11], et l'énergie de phonon est plus faible que celle de la silice et ainsi du phosphate [11]. Grâce à leur composition chimique et domaine de stabilité ces verres peuvent être dopés avec des concentrations importantes en ions actifs [13]. Cette solubilité dépend largement de la stabilité de ces verres [13]. Le comportement spectral du verre fluorophosphate sont intermédiaires entre le comportement de verres phosphate et fluoré [20].

3.2.4 Propriétés des verres actifs

Dans le secteur de l'optique intégrée, et plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des verres dopées terre rare [5]. Pour qu'un verre soit employé pour réaliser des dispositifs actifs comme des lasers et amplificateurs optiques, il faut qu'il vérifie certaines propriétés:

- La transparence dans le visible et le proche infrarouge doit être aussi élevée que possible
- une indice de réfraction compatible avec celui de la silice pour permettre un bon couplage avec les fibres afin de minimiser les pertes dues à la non adaptation.
- une température de transition vitreuse (T_g), supérieure à la température d'échange d'ions dans le cas d'échange d'ions.
- une bonne durabilité chimique aux sels et à l'eau.

- le verre doit être homogène, et ne comporte pas des bulles.
- le verre doit résister aux chocs thermiques
- une bonne conductivité thermique
- bonne propriétés mécaniques pour résister aux conditions de fonctionnement sévères.

3.3 Amplification optique

3.3.1 Amplificateur optique

L'amplificateur optique peut être décrit comme un dispositif qui assure l'amplification du signal tout en restant dans le domaine optique. Il permet d'augmenter dans le domaine optique, la puissance d'un signal dans un certain rapport qui définit le gain, cela veut dire qu'à la sortie d'un amplificateur optique, le nombre de photons récupéré est plus grand que celui introduit à l'entrée. Les guides d'ondes amplificateurs dopés terres rares ont été développés dans ce sens. Les deux éléments de base d'un tel dispositif sont: le milieu amplificateur et un système de pompage (figure 3.6).

► **Le milieu amplificateur** est donc le guide d'onde optique, verre dopé terre-rare.

► **Le pompage** (laser) est réalisé optiquement par couplage dans la fibre optique d'une flux lumineux puissant provenant d'une diode laser de pompage, les ions optiquement actifs sont portés dans un état excité par ce flux lumineux, ce qui permet de réaliser l'inversion de la population électronique des ions de terre-rare. Pour être efficace vis-à-vis de la pompe, le matériau doit avoir:

- une section efficace de pompe la plus grande possible,
- un rendement de transfert du niveau de pompe vers le niveau métastable élevé,
- une longueur d'onde de pompe pour laquelle il existe des diodes lasers de puissance.

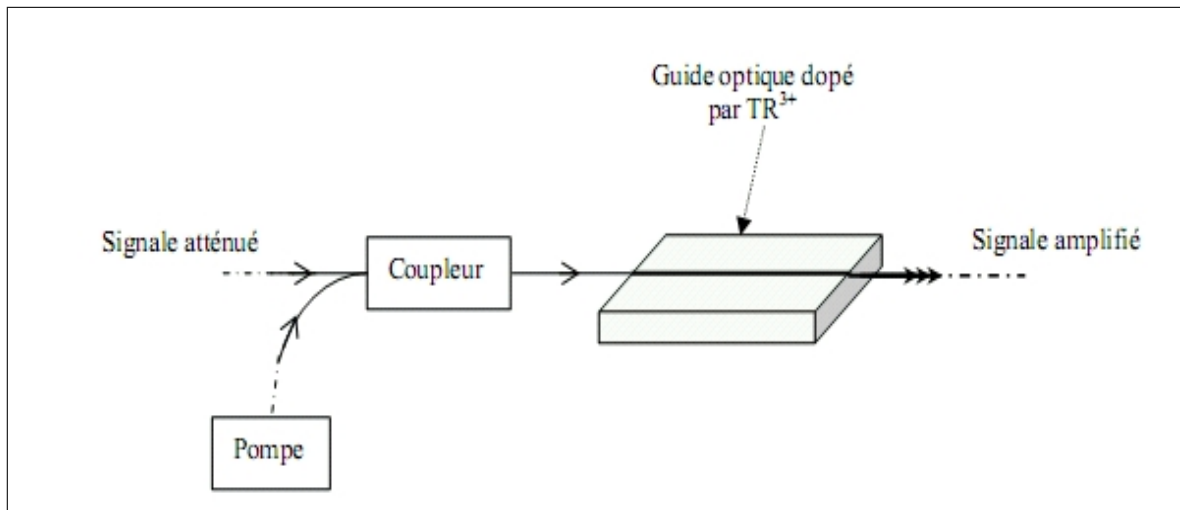


Figure 3-6: Schéma de principe d'un amplificateur optique.

Le transfert de l'état excité vers le niveau fondamental peut se faire de deux manières:

Emission spontanée

Les états électroniques excités ne sont pas stables. L'atome revient à son état fondamental en émettant un photon.

Emission stimulée

La présence d'un rayonnement incident (le signal à amplifier), provoque l'excitation d'un atome qui émet un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents. Les photons issus de l'émission stimulée vont induire de nouvelles émissions stimulées et ainsi de suite: c'est l'avalanche photonique. On peut atteindre un gain très important, (figure 3.7). La connaissance de la position des niveaux Stark de la terre rare dans la matrices hôte est nécessaire, puisque l'effet laser est obtenu avec un système dans lequel le niveau laser terminal est l'un des sous niveaux Stark du multiplet fondamental.

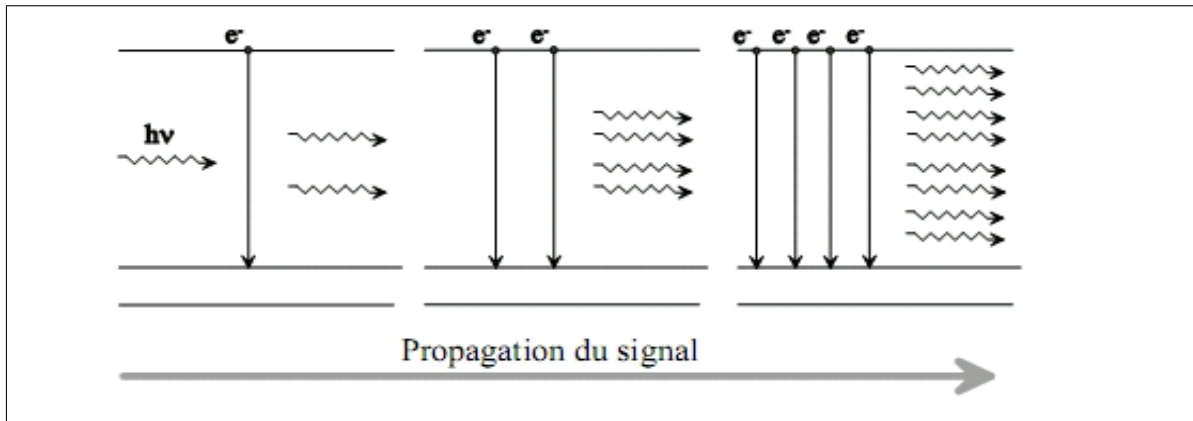


Figure 3-7: Schéma de principe de l'émission stimulée.

Si le nombre de photons réémis est supérieur au nombre de photons absorbés par le milieu actif, le faisceau signal ressortira amplifié.

Conditions pour obtenir un gain net

- d'avoir un recouvrement spectral entre la bande d'émission stimulée de l'ion et le signal à amplifier.
- d'inverser la population entre le niveau métastable et le niveau terminal de l'émission (qui n'est pas forcément le niveau fondamental).
- d'obtenir un bon confinement et un recouvrement spatial entre le signal à amplifier et les ions dans l'état métastable.
- d'avoir un gain plus important que les pertes à la propagation .

Le fonctionnement d'un amplificateur optique ressemble donc à celui d'un laser à la différence qu'il n'y a pas de cavité résonnante. Si on introduit en plus une rétroaction (c'est à dire de deux miroirs formant la cavité laser), dans un amplificateur optique, on peut obtenir l'effet laser.

3.3.2 Laser

Laser est l'acronyme de l'expression anglaise "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", ou en français « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement ». L'histoire du laser a débuté avec Albert Einstein. En 1905, il posait l'hypothèse que la lumière est constituée de quanta d'énergie, de photons. Il postula, par la même occasion, que l'énergie associée aux photons est donnée par: $E = h.v$.

En 1917, Einstein présenta finalement sa théorie de l'émission stimulée (ou émission induite), selon laquelle un matériau pouvait émettre de la lumière s'il était correctement excité. Le premier laser fonctionnel fut fabriqué par Theodore Maiman en 1960 [16]. Il découvrit que les ions de chrome d'un rubis artificiel émettaient de la lumière rouge lorsqu'ils étaient irradiés par la lumière verte d'une lampe au xénon.

Un laser repose sur 3 éléments: Un milieu amplificateur, un système de pompe et une cavité résonante.

► **Milieu amplificateur** Dans ce cas le milieu amplificateur est un verre, les éléments optiquement actifs étant les ions terres rares

► **Système de pompe** Les ions optiquement actifs sont portés dans un état excité par la source de pompe. Elle crée l'inversion de population entre le niveau émetteur et le niveau terminal de la transition mise en jeu. Ce processus s'appelle l'inversion de population dans le sens où il s'agit d'inverser la proportion naturelle d'atomes se trouvant dans les états E_m et E_n .

Par analogie avec une masse d'eau qui, par pompage, acquiert de l'énergie potentielle (figure 3.8), le mécanisme qui permet l'inversion de population est appelé pompage optique.

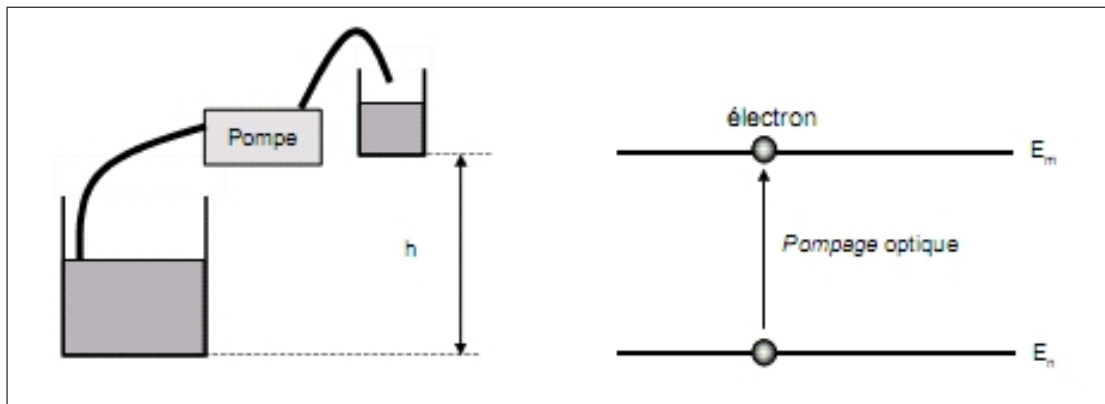


Figure 3-8: Analogie entre pompage et pompage optique: dans les deux cas on accroît par des moyens extérieurs le niveau d'énergie.

► **Cavité optique résonante** La cavité est constituée de deux miroirs. Le miroir d'entrée est transparent à la longueur d'onde de pompe afin de laisser passer le faisceau de pompe, et réfléchissant à la longueur d'onde laser. Le miroir de sortie est partiellement réfléchissant à la longueur d'onde laser afin d'extraire une partie de l'émission laser du dispositif, et généralement réfléchissant à la longueur d'onde de pompe, afin de recycler une partie du faisceau de pompe qui n'aurait pas été absorbée lors du premier passage dans le cristal (figure 3.9) [17]. Le rôle de la cavité optique est de faire osciller le rayonnement, et donc de permettre son amplification par passages successifs dans le milieu amplificateur.

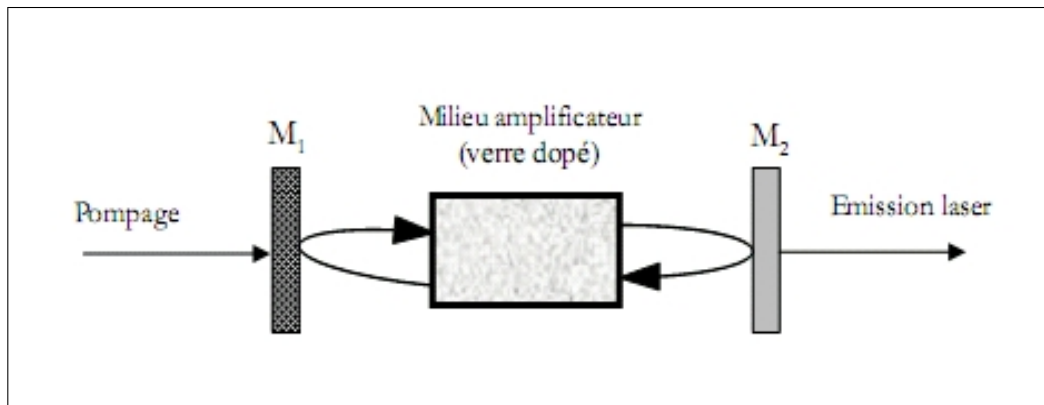


Figure 3-9: Schéma de principe d'un diapositif laser.

Schémas de fonctionnement des lasers peuvent se diviser en deux types

Système à trois niveaux

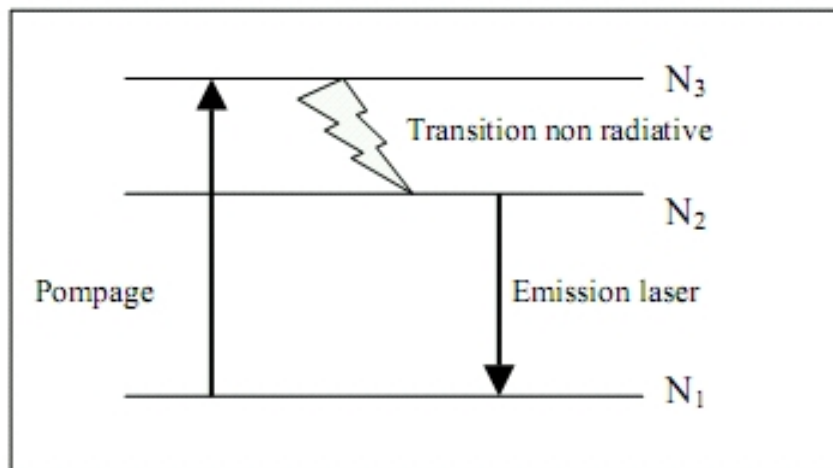


Figure 3-10: Système à 3 niveaux d'énergie.

A l'équilibre thermodynamique, le niveau fondamental est fortement peuplé, les ions se trouvent dans ce niveau fondamental (N_1) [1]. Une excitation optique de fréquence appropriée les excitent dans le niveau élevé (N_3). Par transition non radiative, Ils cèdent une partie de leur énergie sous forme de vibration au réseau et gagnent ainsi rapidement le niveau (N_2), très proche: c'est la relaxation multiphonons [17]. Puis les ions se désexcitent radiativement vers le niveau fondamental (N_1) (figure 3.10), c'est la transition laser attendue, puisque la transition laser aboutit sur le niveau fondamental (N_1), l'émission laser ne peut avoir lieu que lorsque plus de la moitié des ions actifs se trouvent dans le niveau (N_2) ($N_2 > N_1$) [18]. Cette condition, beaucoup plus restrictive, impose une très forte énergie de pompage.

La transition non radiative doit être efficace pour permettre la désexcitation du niveau (N_3) vers le niveau (N_2) et la durée de vie du niveau (N_2) doit être assez longue pour favoriser le peuplement de ce niveau [1]. Ces conditions doivent permettre une bonne inversion de population.

Systeme à quatre niveaux

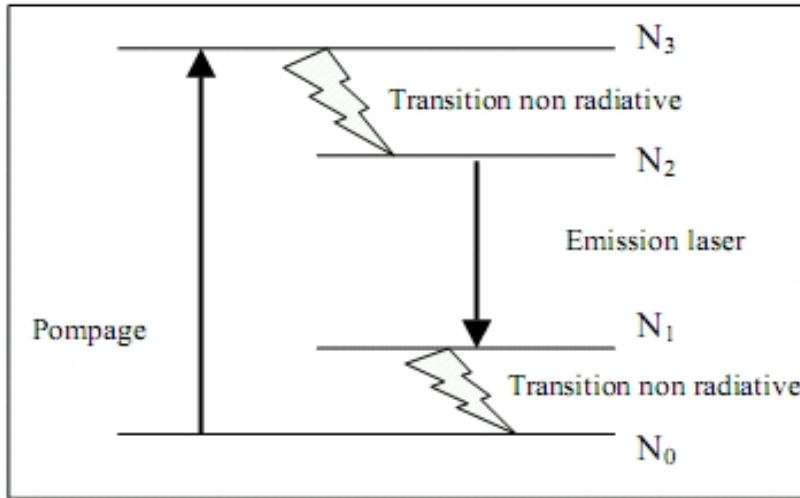


Figure 3-11: Fonctionnement d'un laser à 4 niveaux.

Dans ce cas, le niveau terminal de l'émission laser, est suivie d'une autre transition non radiative ($N_1 \rightarrow N_0$) comme le montre la (figure 3.11).

La relaxation multiphonons permet aux ions actifs de regagner rapidement le niveau fondamental. Dans un tel système, le niveau terminal (N_1) de la transition laser est suffisamment séparé de l'état fondamental (N_0) pour que sa population thermique soit faible. Il n'est cependant pas trop éloigné pour que les relaxations multiphonons soient très rapides et qu'il se dépeuple efficacement vers (N_0) [17]. Dans ces conditions, il est

facile d'atteindre une inversion de population significative. Le niveau (N_1) qui se vide rapidement par transition non radiative au profit du niveau fondamental (N_0), faisant de ce laser, un laser parfait. Ainsi, l'inversion de population est facilement réalisée entre les niveaux (N_2) et (N_1). La puissance de pompe est généralement moins élevée dans cette configuration [1].

Cas intermédiaire: Système quasi - trois niveaux

Ce système est intermédiaire entre les deux systèmes précédents: On parle de laser quasi-3-niveaux. Dans ce cas, le niveau fondamental et le niveau terminal de l'émission laser ne sont pas confondus mais sont les sous-niveaux Stark du même multiplet fondamental (figure 3.12). Suivant l'éclatement de ce terme avec le champ cristallin, le niveau terminal de l'émission laser est plus ou moins haut, donc plus ou moins thermiquement peuplé, selon la matrice cristalline considérée. S'il est haut, l'inversion de population est alors aisée. S'il est bas, l'inversion de population est alors difficile [17].

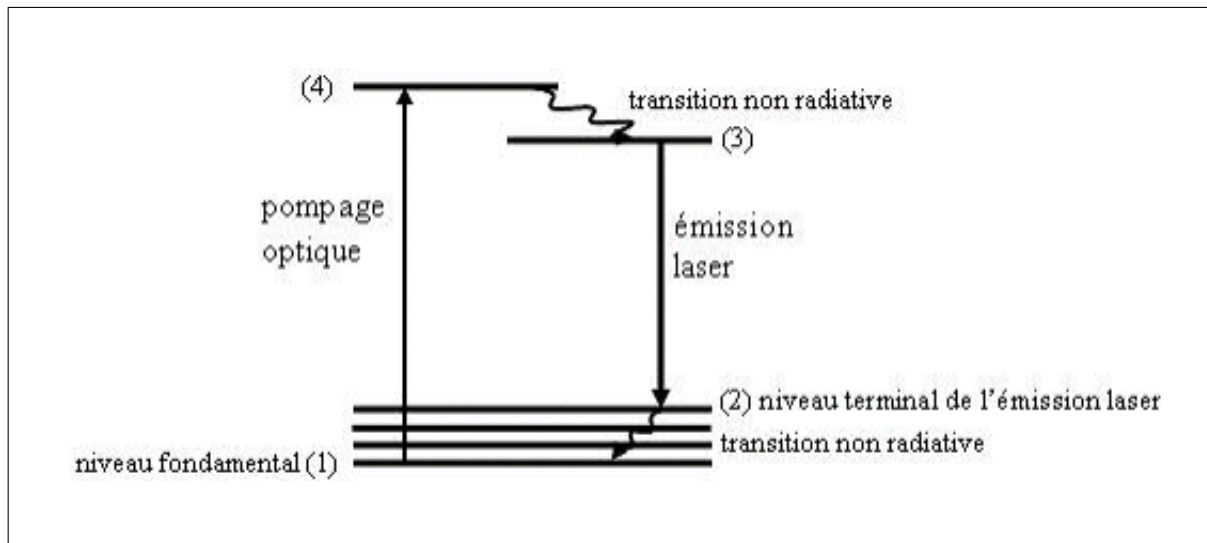


Figure 3-12: Schéma de fonctionnement d'un laser quasi - 3 niveaux.

3.4 Optique intégrée

Le concept de l'optique intégrée a été proposé par S.E. Miller du laboratoire de Bell en 1969. Dans sa forme la plus fondamentale le dispositif consiste en une source, un guide d'ondes et un détecteur [19].

Les circuits optiques intégrés sont basés sur deux éléments physiques fondamentaux [15]. Le premier est le guide d'onde qui permet le confinement et le transport de l'onde lumineuse. Le second est le réseau de Bragg utilisé pour ses propriétés de dispersion obtenues par diffraction.

Guide d'onde

Généralement un guide optique est défini comme une structure permettant de confiner et de guider de la lumière. En principe l'effet de confinement dans un guide donne lieu à de grandes densités d'énergie pour de faibles puissances de pompe.

Un guide d'onde est un système constitué de plusieurs milieux d'indice de réfraction différents. La lumière injectée peut rester confinée (phénomène de réflexion totale) dans une région à condition que l'indice de réfraction de celle-ci soit supérieure à celui des régions qui l'entourent. Lorsque le confinement de la lumière est imposé selon une seule direction transverse (x ou y), le guide est dit guide à deux dimensions (2D) ou guide plan (figure 3.13).

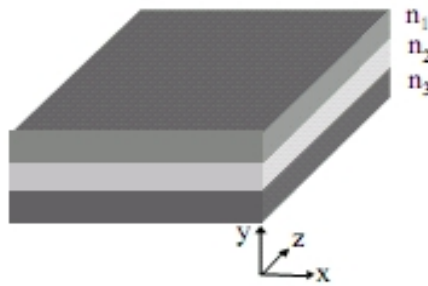
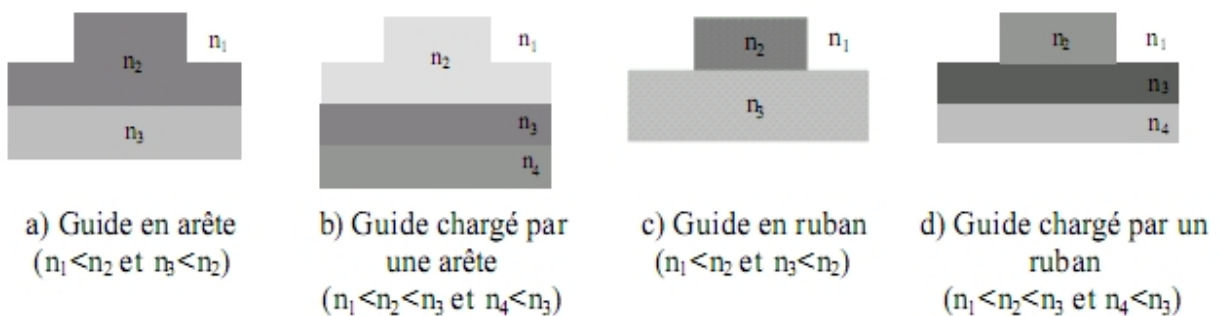


Figure 3-13: Guide d'onde plan ou à 2 dimensions (2D). ($n_1 < n_2$ et $n_3 < n_2$).

Lorsque le confinement de la lumière est imposé selon les deux directions transverse (x et y), le guide est dit guide d'onde à 3 dimensions (3D) [15]. Différents types de guides 3D représentés sur la (figure 3.14) ci-dessous:



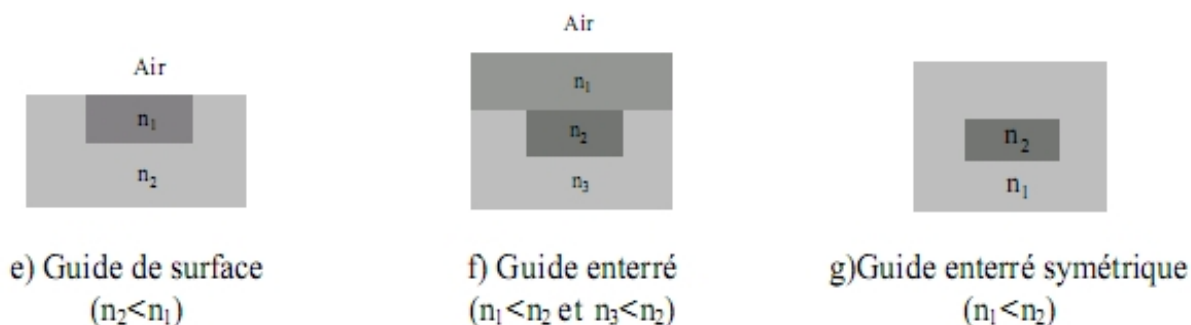


Figure 3-14: Différentes structures de guides d'ondes 3D.

Réseau de diffraction

Un réseau se compose d'une surface qui transmet ou réfléchit la lumière. Celle-ci présente une succession périodique de milieux d'indices de réfraction différents [15]. Le réseau de diffraction a la propriété de séparer les différentes longueurs d'ondes, contenues dans un même faisceau incident, selon des angles différents. En vertu du principe du retour inverse de la lumière, ce réseau peut recombinaison des faisceaux incidents avec des angles différents.

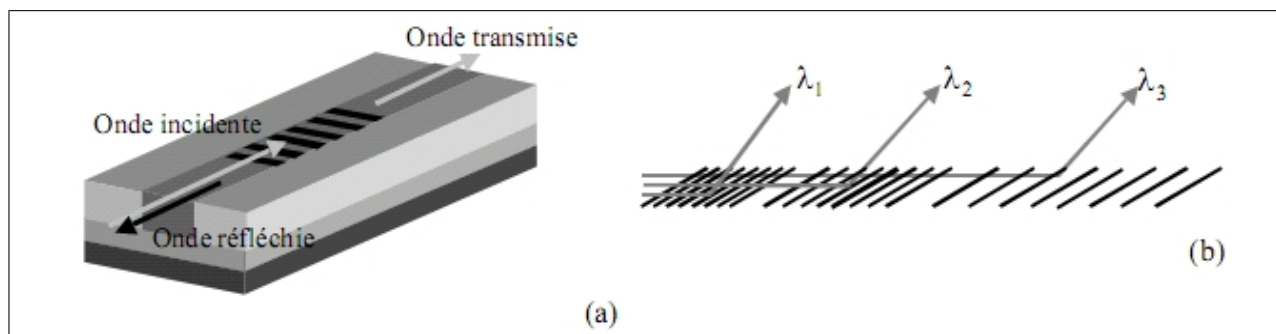


Figure 3-15: filtre réflecteur (a), filtre de longueur d'onde (b)

Techniques de fabrication des circuits optiques intégrés

Pour la réalisation de composants d'optique intégrée sur verre, il est nécessaire de créer des différences d'indice effectif entre différentes zones dans la direction latérale, afin de contraindre la lumière à se propager dans un volume fixé, cela nécessite une diversité de techniques telles que: échange ionique, diffusion de métaux, implantation ionique et méthodes de dépôt par vapeur chimique C.V.D, (Chemical Vapor Deposition), F.H.D: L'hydrolyse à la flamme (Flame Hydrolysis Deposition. . .) [1].

Echange ionique

Le principe de l'échange d'ions repose sur le fait qu'il est possible de remplacer certains d'ions modificateurs de réseau par d'autres ions différents tels que, par exemple, Ag^+ . Cet échange est rendu possible par phénomène de diffusion entre un milieu donneur et le verre [15]. Dans la région d'échange les propriétés sont alors modifiées, entraînant notamment une variation d'indice de réfraction permettant la réalisation de guides optiques, plus que la variation d'indice est élevée et plus il est aisé d'obtenir des guides monomodes très confinés présentant de faibles pertes de courbure [6].

Implantation ionique

(bombardement d'ions à l'aide d'un implantateur ou immersion dans un plasma), le support utilisé est un substrat ou un verre massif sur lequel est déposé un dépôt. Cela entraîne une variation d'indice liée à une densification du réseau et/ou à la nature des ions implantés [1].

Technique de dépôt en phase vapeur

Le principe consiste à déposer une couche dopée sur un support. Les motifs désirés sont délimités par le dépôt d'un masque sur le substrat en utilisant les procédés de photolithographie et de gravure classiques (par exemple: silice sur silicium) [15].

Les guides planaires ne permettent pas de réaliser des composants très intéressants notamment pour des applications dans le domaine des télécommunications car l'information y est transportée par des fibres optiques dont le cœur est cylindrique [6]. Pour optimiser le couplage, il faut que les guides réalisés dans le verre soient de largeur limitée qui confinent la lumière selon deux dimensions [6]. Un processus de photolithographie permet d'y parvenir. Les guides obtenus par cette technique sont des guides de surface. Ils sont ensuite enterrés par application d'un champ électrique qui fait diffuser les ions dans le verre [15], pour obtenir un guide circulaire et enterré. Ce procédé de fabrication présente de nombreux avantages dans la réalisation de structures de l'optique intégrée: Premièrement, il offre une flexibilité considérable dans le choix de paramètres de fabrication, il constitue une technologie compatible avec la fibre optique ce qui permet de l'utiliser dans des systèmes fibres/optique intégrée minimisant les pertes de couplage [6]. De plus ce procédé est simple, et conduit à la réalisation de guides à très faibles pertes de propagation [15].

3.5 Conclusion

L'optique intégrée apparaît comme une des technologies les plus prometteuses dans le contexte du développement énorme qui doit prendre l'optoélectronique. Idéalement, comme dans l'industrie de l'électronique, tous les composants indispensables à la réalisation d'une chaîne optoélectronique complète sont intégrés sur une plate-forme commune pour réduire le coût de fabrication, la taille et de répondre à la demande de plus en plus importante de la miniaturisation des systèmes. Aux avantages traditionnels bien connus des circuits optiques:

- grande vitesse de transport des signaux
- accroissement du nombre d'informations transportées grâce au multiplexage en longueurs d'ondes
- sécurité et fiabilité d'acquisition et de transport des informations en environnement sévère
- insensibilité aux bruits électrique électromagnétiques à cause de la très haute fréquence de la lumière
- possibilité de mesures sans contact
- faible pertes, faible coût de production industrielle et faible poids

L'optique intégrée ajoute les avantages apportés par la mise en oeuvre des techniques d'intégration

Miniaturisation des circuits optiques, propagation plus facile à contrôler, pas de problème d'alignement, une vitesse de fonctionnement et une densité de puissance élevées, des tensions électriques de commandes basses, des dispositifs compacts et légers.

La comparaison n'est pas facile entre l'optique intégrée et la microélectronique, même si le but final est le même, les obstacles à surmonter sont différents. Les lois qui les régissent sont très différents

-Les lois de la diffraction affectent directement les composants planaires et ne permettent pas de les réduire à des tailles comparables à celles des composants électroniques.

-La lumière guidée ne peut pas en général accepter des virages de trop faibles rayons de courbure.

-Les effets physiques qui mettent en jeu la matière et le rayonnement sont faibles et ne sont compensés que par des longueurs d'intégration importantes.

Dans le cadre de recherche des verres dopés terres rares pour application amplificateur et laser. Plusieurs compositions vitreuses ont été fabriquées. Les propriétés de verres pour l'optique intégrée dépendent à la fois de la nature du matrice hôte et de l'ion dopant. Un état d'art de verres dopés ions terres rares sera notre prochaine chapitre.

Bibliographie

- [1] L. PETIT, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse doctorat, Université bordeaux 1, (2002).
- [2] M.A. Alchoueiry, Nanoparticules de silicium et ions erbium pour l'amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2007).
- [3] T. Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [4] B. Viallet, Conception d'un amplificateur optique à $1,3 \mu\text{m}$: spectroscopie de couches minces de LaF_3 dopé Nd^{+3} et développement de procédés technologiques innovants, thèse doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).
- [5] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [6] J. M. Jouanno, Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares, thèse doctorat, Institut national polytechnique, Grenoble, (1995).
- [7] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003).
- [8] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy, E. Yeatman, Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at $1.5 \mu\text{m}$, *Optical Materials* 12 (1999) 1–18.
- [9] S. Bordais, Etude des amplificateurs et lasers $1 \mu\text{m}$ de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2002).
- [10] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2006).
- [11] B. FAURE, Fabrication et caractérisation de fibres optiques en silice dopées au thulium : Influence de l'environnement des Terres rares sur l'amplification dans la bande S, thèse doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2005).
- [12] P.C. Pecker, N.A. Ollsson, J.R. Simpson, Erbium doped fiber Amplifiers fundamentals and technology, Ed. Academic Press, (1997).

- [13] R. Balda, J. Fernandez, I. Saéz de Ocáriz, J. L. Adam, A. Mendioroz, E. Montoya, spectroscopic properties of Pr^{+3} ions in fluorophosphate glass, *Optical Materials* 13 (1999) 159 – 165.
- [14] S. Shen, A. Jha, The influence of F^- ion doping on the fluorescence ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) line shape broadening in Er^{+3} -doped oxyfluoride silicate glasses, *Optical Materials* 25 (2004) 321–333.
- [15] K. Kribich, Developpement et fabrication par écriture laser de circuits optiques intégrés pour les télécommunications, thèse doctorat, Université Montpellier II, sciences et techniques du Languedoc, (2002).
- [16] G. Dantelle, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm , thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2006).{plain
- [17] L. Gheorghe, Les oxoborates non linéaires $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{R} = (\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Nd})$: croissance cristalline et propriétés optiques, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2007).
- [18] J. Maran, Lasers multi-longueurs d’ondes à fibre dopée à l’erbium utilisant un decaleur de fréquence dans la boucle de contre-réaction, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2006).
- [19] M. Szachowicz, Réalisation et études spectroscopiques de guides d’ondes monocristallins de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et YAlO_3 dopés terres rares pour la conversion de fréquence, thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2006).
- [20] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, J.L. Adam, Optical properties of Nd -doped fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 275–277 (1998) 455–460.

Chapitre 4

Etat d'art de matrices vitreuses dopées terres rares

4.1 Introduction

Dans le cadre de recherche des verres dopés terres rares pour application amplificateur et laser. Plusieurs travaux ont été effectués. Les travaux publiés sur le sujet des verres actifs sont très nombreux, une synthèse de ces travaux a été faite. Cependant, ce travail ne peut pas citer tous les auteurs ayant contribué aux travaux sur le sujet en question. Le but de ce chapitre, est de faire une synthèse et mise à jour de tous les travaux effectués dans ce domaine depuis les années quatre vingt, jusqu'à ce jour, concernant les paramètres spectroscopiques d'ions terres rares dans les verres silicates, phosphates et fluorophosphates, cela permettra, de sélectionner le couple verre- ion de dopage, qui donne des meilleures performances.

4.2 Fabricants des verres

Schott Glaswerke AG, verrerie Schott, ou plus simplement **Schott** est le nom d'une manufacture industrielle de produits en verre de très haute qualité, comme les fibres optiques et les composants des écrans plats, située à Mayence. La compagnie est bien connue des photographes pour la production des composants en verre de Zeiss et des lentilles de Schneider Kreuznach [1]. Elle publie également le " Schott Glass Catalog", qui est une référence dans le domaine des propriétés de nombreux composants en verre, produits par eux et d'autres compagnies.

La compagnie a été fondée en 1884 à Jena, en Allemagne sous le nom Glastechnische Laboratorium Schott

& Genossen par Otto Schott, Ernst Abbe, Carl Zeiss et Roderich Zeiss. Elle a ensuite changé de nom pour s'appeler Jenaer Glaswerk Schott & Genossen. Après la Seconde Guerre mondiale, la compagnie a été forcée de se relocaliser à Mayence dans l'Allemagne de l'ouest, sous le nom Schott Glaswerke AG, après que les bureaux à Jena eurent été pris par le gouvernement communiste de l'Allemagne de l'est et furent devenus Jena Glaswerke VEB. Après la réunification allemande, Schott Glaswerke AG racheta Jena Glaswerke VEB pour redevenir une seule et même compagnie. La compagnie est aussi connue pour avoir inventé le verre-céramique "Zerodur", utilisé notamment pour faire des miroirs de télescopes.

Manufacture Royale des Glaces (Compagnie de Saint-Gobain plus tard)

En 1666, Colbert et Louis XIV, n'acceptant pas la primauté des verriers vénitiens dans la production des verres pour miroirs, créent la Manufacture Royale des Glaces (Compagnie de Saint-Gobain plus tard), où sera développée une nouvelle technique de fabrication du verre plat, cette technique fut la première qui permettait de réaliser de très grandes pièces de verre plat pour les fenêtres et les miroirs. En 1863 Deslandes (Saint-Gobain) démontre l'intérêt de la chaux pour préserver la durabilité chimique des verres.

Corning

est une entreprise de fabrication américaine du verre et du céramique (état de New York) (USA). Elle a été créée en 1851 sous le nom de Corning Glass Works. L'entreprise change de nom en 1989 pour s'appeler Corning Incorporated. Corning est la firme qui a développé le principe de la fibre optique dans les années 1970 [1]. Les vitrocéramiques, matériaux relativement modernes en comparaison aux verres, ont été découverts par hasard en 1954 par Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works [2].

Kigre Incorporated

est une entreprise américaine de fabrication du verre. La société Kigre a développé une technologie de fibre optique dopée composée d'une matrice phosphate appelée verre QX et non d'une matrice silice [3].

Asahi Glass Co., Ltd.

est une entreprise japonaise qui fait partie de l'indice TOPIX 100. Fondée en 1907, l'entreprise est active dans l'industrie du verre [1].

4.3 Matrices vitreuses dopées Erbium

* **Erbium Er^{+3}** : Pour sa transition $I_{13/2} \longrightarrow I_{15/2}$, cet ion a été choisi pour l'amplification dans la région de $1.5 \mu\text{m}$, dans la bande C (1.530 - 1.570) μm . Les niveaux d'énergie 4f correspondant à chaque état possible $2s+1L_J$ de l'ion Er^{+3} sont schématisés sur la (figure 4.1).

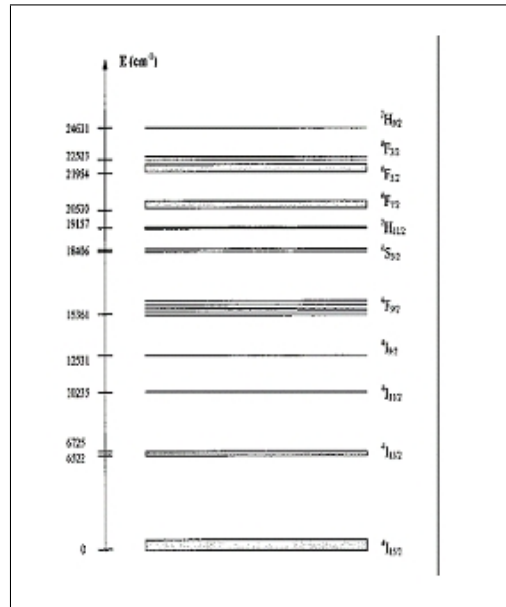


Figure 4-1: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Er³⁺.

L'émission à 1500 nm est obtenue à partir d'une configuration à 3 niveaux. Cette émission correspond à la transition de l'état métastable ⁴I_{13/2} vers l'état fondamental ⁴I_{15/2}. Pour obtenir cette émission, il est préférable d'exciter soit à 1480 nm (transition ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}) soit à 980 nm (transition ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}). Une excitation à 1480 nm présente l'inconvénient d'être proche de la longueur d'onde d'émission, il est préférable d'utiliser l'excitation à 980 nm [4].

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau:1- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	Al-Psilicate	-
V2	silicate L-22	-
V3	fluorophosphate-L11	-
V4	fluorophosphate-L14	-
V5	PE	$P_2O_5 - Li_2O - La_2O_3 - Er_2O_3$
V6	$GeO_2 - SiO_2$	$GeO_2 - SiO_2$
V7	$Al_2O_3 - SiO_2$	$Al_2O_3 - SiO_2$
V8	$GeO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$	$GeO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$
V9	B05	$77.29SiO_2 - 11.86K_2O - 10.37PbO - 0.48Sb_2O_3 - 0.5Er_2O_3$
V10	Phosphate L-28	-
V11	-	$35AlF_3 - 38RF_2 - 9YF_3 - 5Al(PO_3)_3 - 7KF - 6ErF_3 / RF_2 = (Mg, Ca, Sr, Ba)F_2$
V12	Phosphate L-12	-
V13	B05	$77.29SiO_2 - 11.86K_2O - 10.37PbO - 0.48Sb_2O_3 - 0.5Er_2O_3$
V14	A2	$65SiO_2 - 15Na_2O - 15NaF - 4PbF_2 - 1ErF_3$
V15	A4	$65SiO_2 - 9Na_2O - 5Al_2O_3 - 10PbF_2 - 10LaF_3 - 1ErF_3$
V16	A6	$61SiO_2 - 11Na_2O - 3Al_2O_3 - 12PbF_2 - 12LaF_3 - 1ErF_3$
V17	-	$68.94SiO_2 - 22.55Na_2O - 1.91CaO - 4.96K_2O - 0.85B_2O_3 - 0.29As_2O_3$

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau:1C- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau 1

Verre	Er ⁺³ con	λ_{ab} μm	$\sigma_{ab}(cm^2)$ $\cdot 10^{-21}$	λ_{em} μm	$\sigma_{em}(cm^2)$ $\cdot 10^{-21}$	n	τ (ms)	Re f
V1	-	1.530	6.60	1.531	5.70	-	10.8	[5]
V2	-	~1.530	5.80	1.536	7.27	-	14.5	[5]
V3	-	~1.530	6.99	1.533	7.16	-	8.25	[5]
V4	-	~1.530	5.76	1.532	5.79	-	9.5	[5]
V5	4.10 ²⁰	0.980	-	1.540	3.89	-	-	[6]
V6	-	1.530	7.9±0.3	1.530	6.7±0.3	-	8.7[7]	[5]
V7	-	1.530	5.1±0.6	1.530	4.4±0.6	-	-	[5]
V8	-	1.530	4.7±1.0	1.530	4.4±1.0	-	9.5-10	[5]
V9	2.2.10 ²⁰ io/cm ³	0.980	-	1.537	5.21	-	-	[10]
V6	-	0.980	2.52±0.03	-	-	-	-	[5]
V7	-	0.980	1.9±0.3	-	-	-	-	[5]
V8	-	0.980	1.7±0.3	-	-	-	-	[5]
V1	-	0.979	3.12	-	-	-	-	[5]
V2	-	0.981	3.12	-	-	-	-	[5]
V10	-	0.979	2.47	-	-	-	-	[5]
V3	-	0.974	2.46	-	-	-	-	[5]
V4	-	0.974	2.15	-	-	-	-	[5]
V11	11.9.10 ²⁰ io/cm ³	-	-	1.5	6.3	1.4635	6.8	[8]
V12	-	0.975	2.01	-	-	—	-	[5]
V13	2.210 ²⁰ io/cm ³	0.1536	4.33	1.537	5.21	1.5612	11.5±0.2	[7]
V14	1mol% ErF ₃	0.980	0.83	-	-	-	-	[9]
V14	1mol% ErF ₃	1.480	1.32	1.530	5.8	1.53	9.5±0.5	[9]
V15	1mol% ErF ₃	0.980	1.91	-	-	-	-	[9]
V15	1mol% ErF ₃	1.480	2.98	1.530	7.6	1.64	9.5±0.5	[9]
V16	1mol% ErF ₃	0.980	2.24	-	-	-	-	[9]
V16	1mol% ErF ₃	1.480	3.71	1.530	8.86	1.66	9.5±0.5	[9]
V17	0.5Er ₂ O ₃	378	-	$\frac{462.8}{499.8}$	$\frac{4.71}{6.49}$	-	$\frac{0.321}{0.221}$	[10]
V17	≡	≡	-	$\frac{530.5}{576}$	$\frac{17.31}{2.55}$	-	$\frac{0.190}{0.615}$	[10]

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 2- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Sympole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	Al1	72.64SiO ₂ -13.94Na ₂ O-10.96CaO-0.99Al ₂ O ₃ - 0.47Er ₂ O ₃ -(P ₂ O ₅ -K ₂ O)
V2	Al5	69.84SiO ₂ -13.40Na ₂ O-10.54CaO-4.81Al ₂ O ₃ - 0.45Er ₂ O ₃ -(P ₂ O ₅ -K ₂ O)
V3	Al10	66.64SiO ₂ -12.79Na ₂ O-10.05CaO-9.17Al ₂ O ₃ - 0.43Er ₂ O ₃ -(P ₂ O ₅ -K ₂ O)
V4	Al15	63.71SiO ₂ -12.23Na ₂ O-9.61CaO-13.16Al ₂ O ₃ - 0.41Er ₂ O ₃ -(P ₂ O ₅ -K ₂ O)
V5	Al25	58.70SiO ₂ -11.26Na ₂ O-8.86CaO-20Al ₂ O ₃ - 0.39Er ₂ O ₃ -(P ₂ O ₅ -K ₂ O)
V6	SBP3	45SiO ₂ - 5Bi ₂ O ₃ - 50PbF ₂
V7	SBP1	50SiO ₂ - 50PbF ₂
V8	SBP2	47SiO ₂ - 3Bi ₂ O ₃ - 50PbF ₂
V9	SBP4	42SiO ₂ - 8Bi ₂ O ₃ - 50PbF ₂
V10	SBP5	40SiO ₂ - 10Bi ₂ O ₃ - 50PbF ₂
V11	SBP6	37SiO ₂ - 13Bi ₂ O ₃ - 50PbF ₂
V12	SBP7	35SiO ₂ - 15Bi ₂ O ₃ - 50PbF ₂
V13	SP1E	39ZnF ₂ -10Al ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅ -1Er ₂ O ₃
V14	SP3E	37ZnF ₂ -10Al ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅ -3Er ₂ O ₃
V15	SP5E	35ZnF ₂ -10Al ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅ -5Er ₂ O ₃
V16	Al20	62SiO ₂ -12Na ₂ O-9CaO-17Al ₂ O ₃ -0.3P ₂ O ₅ -0.5K ₂ O- 0.4Er ₂ O ₃
V17	SBS1	5Na ₂ O-20Sb ₂ O ₃ -35B ₂ O ₃ -39SiO ₂ -1Er ₂ O ₃
V18	SBS2	5Na ₂ O-25Sb ₂ O ₃ -30B ₂ O ₃ -39SiO ₂ -1Er ₂ O ₃
V19	SBS3	5Na ₂ O-30Sb ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -39SiO ₂ -1Er ₂ O ₃
V20	SBS4	5Na ₂ O-35Sb ₂ O ₃ -20B ₂ O ₃ -39SiO ₂ -1Er ₂ O ₃
V21	B-Ge-Na silicate	67.35SiO ₂ - 8.79GeO-6.10B ₂ O ₃ -15.98Na ₂ O-0.52Er ₂ O ₃ -1.26Yb ₂ O ₃
V22	Ba-phosphate	99Ba(PO ₃) ₂ -1Er(PO ₃) ₃
V23	Cd-phosphate	99Cd(PO ₃) ₂ -1Er(PO ₃) ₃
V24	Ca-phosphate	99Ca(PO ₃) ₂ -1Er(PO ₃) ₃
V25	Sr-phosphate	97.5Sr(PO ₃) ₂ -2.5Er(PO ₃) ₃
V26	-	19NaF-38RF ₂ -30AlF ₃ -5YF ₃ -4Al(PO ₃) ₃ -4ErF ₃ . /R= (Mg,Ca,Sr,Ba)
V27	-	68.94SiO ₂ -22.55Na ₂ O-1.91CaO-4.96K ₂ O-0.85B ₂ O ₃ -0.29As ₂ O ₃

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 2C- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau 2

Verre	Er ⁺³ con	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_{ab} (μm)	σ_{ab} (cm ²) .10 ⁻²¹	λ_{em} (μm)	σ_{em} (cm ²) .10 ⁻²¹	τ (ms)	n	T _g
V1	0.47wt%Er ₂ O ₃	5.24 ,1.11,0.574	1.5	-	1.5	-	12.6	-	-
V2	0.45wt%Er ₂ O ₃	5.43 ,1.15, 0.691	1.5	-	1.5	-	11.4	-	-
V3	0.43wt%Er ₂ O ₃	6.12 ,1.38, 0.813	1.5	-	1.5	-	10.3	-	-
V4	0.41wt%Er ₂ O ₃	6.47 ,1.60, 0.98	1.5	-	1.5	-	8.76	-	-
V5	0.39wt%Er ₂ O ₃	7.89 ,1.83, 1.06	1.5	-	1.5	-	8.18	-	-
V6	1.98.10 ²⁰ io/cm ³	3.4 ,1.25, 1.05	1.532	6.4	1.55	7.3	7.8	1.8156	30
V7	2.20.10 ²⁰ io/cm ³	3.1 ,1.35, 1.0	1.532	6.1	1.55	6.85	9.0	1.7625	30
V8	2.06.10 ²⁰ io/cm ³	3.25,1.25,1.03	1.532	6.2	1.55	6.9	8.5	1.8012	30
V9	1.89.10 ²⁰ io/cm ³	3.27,1.23,1.01	1.532	6.3	1.55	7.0	7.3	1.8213	30
V10	1.86.10 ²⁰ io/cm ³	3.21,1.23,0.96	1.532	6.2	1.55	7.0	7.0	1.8365	30
V11	1.76.10 ²⁰ io/cm ³	3.23,1.21,0.92	1.532	6.3	1.55	7.1	6.8	1.8516	30
V12	1.71.10 ²⁰ io/cm ³	3.3,1.16,0.96	1.532	6.3	1.55	7.0	6.6	1.8620	30
V13	1%Er ₂ O ₃	-	0.980	6.50	1.535	7.50	-	1.523	40
V14	3%Er ₂ O ₃	-	0.980	6.69	1.535	7.72	-	1.531	40
V15	5%Er ₂ O ₃	-	0.980	6.71	1.535	7.75	-	1.538	40
V16	1.8.10 ²⁰ io/cm ³	7.15,1.95,1.01	0.975	6.5	1.533	7.7	8.4	-	-
V17	3.353.10 ²⁰ io/cm ³	4.22,1.85,1.62	0.980	6.05*	1.5	6.6	3.82	1.787	36
V18	3.325.10 ²⁰ io/cm ³	4.34,1.85,1.58	0.980	6.35*	1.5	7.0	3.60	1.810	36
V19	3.232.10 ²⁰ io/cm ³	4.95, 1.90,1.53	0.980	6.70*	1.5	7.1	3.45	1.857	35
V20	3.179.10 ²⁰ io/cm ³	5.24,1.80,1.41	0.980	6.80*	1.5	7.3	3.40	1.881	35
V21	1.0±0.05.10 ²⁰	4.05,0.70,0.403	1.505	5.64	-	-	14.1	1.53	-
V22	1.0±0.05.10 ²⁰	5.02,1.27,0.923	1.524	6.04	-	-	7.22	1.5849	-
V23	1.0±0.05.10 ²⁰	5.34,1.22,0.851	1.520	6.17	-	-	8.46	1.6039	-
V24	1.0±0.05.10 ²⁰	5.48,1.30,0.765	1.515	5.77	-	-	8.23	1.5479	-
V25	1.0±0.05.10 ²⁰	5.03,1.29,0.926	1.518	6.08	-	-	8.23	1.5585	-
V26	7.45.10 ²⁰	7.36,2.01,1.11	1.530	5.92	1.531	6.77	9.20	1.459	30
V27	0.5%	2.72,2.31,1.28	0.378	-	688	28.11	0.53	-	-

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 3- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	MM25	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Er}_2\text{O}_3$
V2	MM30	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Er}_2\text{O}_3$
V3	MM33	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Er}_2\text{O}_3$
V4	MM36	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Er}_2\text{O}_3$
V5	A	$39 (\text{NaPO}_3)_6 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{BaCl}_2 - 20\text{LiCl} - \text{ErCl}_3$
V6	B	$39 (\text{NaPO}_3)_6 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{BaCl}_2 - 20\text{NaCl} - \text{ErCl}_3$
V7	C	$39 (\text{NaPO}_3)_6 - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{BaCl}_2 - 20\text{KCl} - \text{ErCl}_3$
V8	NPP0	$60\text{PbCl}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5$
V9	NPP10	$10 \text{Na}_2\text{O} - 50\text{PbCl}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5$
V10	NPP20	$20\text{Na}_2\text{O} - 40\text{PbCl}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5$
V11	NPP30	$30 \text{Na}_2\text{O} - 30\text{PbCl}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5$
V12	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{Li}_2\text{O}$
V13	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O}$
V14	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$
V15	-	$77\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O}$
V16	-	$67\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 25\text{Na}_2\text{O}$
V17	-	$62\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{Na}_2\text{O}$
V18	-	$57\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 35\text{Na}_2\text{O}$
V19	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{MgO}$
V20	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{CaO}$
V21	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{SrO}$
V22	-	$72\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO}$
V23	-	$77\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{BaO}$
V24	-	$67\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 25\text{BaO}$
V25	-	$62\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{BaO}$
26	-	$57\text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 35\text{BaO}$
V27	FLSRP	$85(\text{AlF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{SrF}_2) - 15\text{Sr}(\text{PO}_4)_2$

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 3C- Paramètres caractérisent les verres cites au tableau 3

Verre	$Con Er^{+3}$ ion/cm ³	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_{ab} μm	$\sigma_a cm^2$.10 ⁻²¹	λ_e μm	$\sigma_e cm^2$.10 ⁻²¹	n	τ (ms)	Ref
V1	8.10 ²⁰	3.89,0.78,0.50	1.536	5.8	-	-	1.4884	14.7	[18]
V2	8.10 ²⁰	3.89,0.82,0.59	1.536	5.9	-	-	1.4875	13.6	[18]
V3	8.10 ²⁰	4.20,0.73,0.48	1.536	5.9	-	-	1.4902	14.9	[18]
V4	8.10 ²⁰	4.52,0.94,0.64	1.536	6.4	-	-	1.5133	12.3	[18]
V5	4.66.10 ¹⁹	12.83,1.79,3.33	0.380	-	0.530	49.72	1.568	0.063	[19]
V6	4.62.10 ¹⁹	11.49,3.07,3.69	0.380	-	0.530	41.70	1.574	0.065	[19]
V7	4.55.10 ¹⁹	11.9,0.22,4.30	0.380	-	0.530	37.10	1.566	0.072	[19]
V8	1wt% Er	3.36,0.51,1.51	1.5	-	1.5	-	1.73	2.34	[20]
V9	1wt% Er	4.11,0.47,1.16	1.5	-	1.5	-	1.57	2.13	[20]
V10	1wt% Er	3.66,0.34,1.86	1.5	-	1.5	-	1.64	2.44	[20]
V11	1wt% Er	3.79,0.13,1.21	1.5	-	1.5	-	1.59	2.50	[20]
V12	1.10 ²⁰	6.34,1.76,1.07	~1.5	6.73	1.5	7.54	1.523	8.20	[21]
V13	1.10 ²⁰	6.84,1.94,1.29	~1.5	7.41	1.5	8.23	1.509	7.47	[21]
V14	1.10 ²⁰	7.02,2.06,1.36	~1.5	7.79	1.5	8.60	1.500	7.33	[21]
V15	1.10 ²⁰	7.45,2.53,1.61	~1.5	10.09	1.5	11.15	1.510	6.32	[21]
V16	1.10 ²⁰	6.62,1.74,1.20	~1.5	7.10	1.5	7.73	1.503	7.99	[21]
V17	1.10 ²⁰	6.03,1.68,1.07	~1.5	6.60	1.5	7.22	1.501	8.63	[21]
V18	1.10 ²⁰	5.45,1.74,1.08	~1.5	6.51	1.5	7.14	1.500	8.65	[21]
V19	1.10 ²⁰	8.67,1.67,1.05	~1.5	8.61	1.5	9.65	1.508	8.45	[21]
V20	1.10 ²⁰	8.22,1.79,1.14	~1.5	8.46	1.5	9.35	1.527	7.74	[21]
V21	1.10 ²⁰	7.70,1.86,1.21	~1.5	9.16	1.5	10.13	1.532	7.40	[21]
V22	1.10 ²⁰	7.02,1.88,1.16	~1.5	8.15	1.5	9.01	1.549	7.35	[21]
V23	1.10 ²⁰	7.47,1.93,1.23	~1.5	8.42	1.5	9.31	1.547	7.10	[21]
V24	1.10 ²⁰	6.08,1.71,1.05	~1.5	7.21	1.5	7.96	1.551	7.87	[21]
V25	1.10 ²⁰	5.29,1.47,0.93	~1.5	6.36	1.5	7.03	1.553	8.55	[21]
V26	1.10 ²⁰	4.91,1.46,0.89	~1.5	6.01	1.5	6.64	1.560	8.66	[21]
V27	-	1.48 ,0.78, 1.07	-	-	1.5	-	-	8.5	[22]
V5	4.66.10 ¹⁹	12.83,1.79,3.33	0.380	-	0.487	17.96	1.568	0.132	[19]

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 4- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	R1	29.9Na ₂ O-30.8P ₂ O ₅ -18.7Nb ₂ O ₅ -13.9Ga ₂ O ₃ -6.6Er ₂ O ₃ -0.1(Al ₂ O ₃ +AlF ₃)
V2	R2	29.9Na ₂ O-30.8P ₂ O ₅ -18.7Nb ₂ O ₅ -14Ga ₂ O ₃ -6.6Er ₂ O ₃
V3	R964	38.1Na ₂ O-9.5P ₂ O ₅ -14.3Nb ₂ O ₅ -14.3Ga ₂ O ₃ -19BaO-4.8Er ₂ O ₃
V4	FP4	4Sr(PO ₃) ₂ -9.3MgF ₂ -27CaF ₂ -21.1SrF ₂ -36.8AlF ₃ -1.8ErF ₃
V5	FP8	8Sr(PO ₃) ₂ -9.9MgF ₂ -30.1CaF ₂ -16.7SrF ₂ -34.8AlF ₃ -0.5ErF ₃
V6	FP20	20Sr(PO ₃) ₂ -9.7MgF ₂ -21.2CaF ₂ -17.7SrF ₂ -29.1AlF ₃ -2.3ErF ₃
V7	FP20/Pb	20Sr(PO ₃) ₂ -9.6MgF ₂ -15.4CaF ₂ -12.8SrF ₂ -10PbF ₂ -28.7AlF ₃ -3.5ErF ₃
V8	KBaP	35KPO ₃ -45Ba(PO ₃) ₂ -19.1Al(PO ₃) ₃ -0.9Er ₂ O ₃
V9	CaZnBaP	7Mg(PO ₃) ₂ -(19.6Ca+18.9Ba+21.5Zn)(PO ₃) ₂ -21.5Al(PO ₃) ₃ -11.5Er ₂ O ₃
V10	B02	77.29 SiO ₂ -11. 86 K ₂ O-10.37PbO- 0.48 Sb ₂ O ₃
V11	-	68.94SiO ₂ -22.55Na ₂ O-1.91CaO-4.96K ₂ O-0.85B ₂ O ₃ -0.29As ₂ O ₃
V12	-	30AlF ₃ -46RF ₂ -9YF ₃ -5Al(PO ₃) ₃ -4KF-6ErF ₃ /RF ₂ = MgF ₂ ,CaF ₂ ,SrF ₂ ,BaF ₂
V13	-	30AlF ₃ -46RF ₂ -11YF ₃ -5Al(PO ₃) ₃ -2KF-6ErF ₃ /RF ₂ = MgF ₂ ,CaF ₂ ,SrF ₂ ,BaF ₂
V14	MBBA	40MgF ₂ -40BaF ₂ -10Ba(PO ₃) ₂ -10Al(PO ₃) ₃
V15	BBBM	20Bi(PO ₃) ₃ -10Ba(PO ₃) ₂ -35BaF ₂ -35MgF ₂
V16	-	75SiO ₂ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V17	-	70SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V18	-	65SiO ₂ -10Al ₂ O ₃ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V19	-	60SiO ₂ -15Al ₂ O ₃ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V20	-	55SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V21	-	50SiO ₂ -25Al ₂ O ₃ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V22	-	45SiO ₂ -30Al ₂ O ₃ -25Na ₂ O-0.5Er ₂ O ₃
V23	LiTFP	50(NaPO ₃) ₆ -10TeO ₂ -20AlF ₃ -19LiF-1Er ₂ O ₃
V24	NaTFP	50(NaPO ₃) ₆ -10TeO ₂ -20AlF ₃ -19NaF-1Er ₂ O ₃
V25	KTFP	50(NaPO ₃) ₆ -10TeO ₂ -20AlF ₃ -19KF-1Er ₂ O ₃
V26	-	35AlF ₃ -38RF ₂ -9YF ₃ -5Al(PO ₃) ₃ -7KF-6ErF ₃ /RF ₂ = MgF ₂ ,CaF ₂ ,SrF ₂ ,BaF ₂

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 4C- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau 4

Verre	Er ⁺³ Conc	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_a μm	$\sigma_a(\text{cm}^2)$.10 ⁻²¹	λ_e μm	$\sigma_e(\text{cm}^2)$.10 ⁻²¹	τ (ms)	n	Ref
V1	6.6wt%	4.70,1.09,0.64	0.980	-	1.531	-	7.8	1.737	[23]
V2	6.6wt%	3.89,1.00,0.55	0.980	-	1.531	-	8.9	1.713	[23]
V3	4.8%	4.60,1.09,0.69	0.980	-	1.531	-	8.6	1.667	[23]
V4	4.10 ²⁰	2.94,1.37,1.50	-	-	-	-	8.53	1.437	[24]
V5	1.10 ²⁰	3.25,1.41,1.49	-	-	-	-	8.24	1.454	[24]
V6	4.10 ²⁰	4.71,1.61,1.62	-	-	-	-	6.80	1.512	[24]
V7	6.10 ²⁰	3.82,1.52,1.33	-	-	-	-	7.33	1.543	[24]
V8	0.75.10 ²⁰	6.22,1.52,1.02	-	-	-	-	8.50	1.543	[24]
V9	6.10 ²⁰	5.85,1.41,0.84	-	-	-	-	9.58	1.541	[24]
V10	0.89.10 ²⁰	3.36,0.75,0.17	-	-	1.537	-	17.8	1.5602	[25]
V11	0.5Er ₂ O ₃	2.72,2.31,1.28	0.978	-	1.540	6.30	7.524	1.68	[10]
V12	12.0.10 ²⁰	-	-	-	1.5	5.94	7.4	1.4656	[8]
V13	12.2.10 ²⁰	-	-	-	1.5	5.2	9.0	1.4646	[8]
V14	2wt%	4.47,1.31,0.81	1.532	15.8	1.536	18.6	11.03	1.5885	[26]
V15	2wt%	4.03,1.34,0.53	1.5	18.7	1.516	31.4	10.39	-	[26]
V16	0.5wt%	4.5 , 2.1 , 0.5	-	-	1.53	-	8.2	1.488	[27]
V17	≡	4.5 , 2.1 , 0.5	-	-	1.53	-	9.2	1.488	[27]
V18	≡	4.8 , 2.1 , 0.5	-	-	1.53	-	9.3	1.492	[27]
V19	≡	4.9 , 2.1 , 0.6	-	-	1.53	-	10.2	1.494	[27]
V20	≡	6.5 , 2.8 , 1.2	-	-	1.53	-	9.8	1.496	[27]
V21	≡	9.5 , 3.8 , 2.0	-	-	1.53	-	9.0	1.502	[27]
V22	≡	8.0 , 3.9 , 2.8	-	-	1.53	-	7.0	1.518	[27]
V23	1%Er ₂ O ₃	-	-	-	$\frac{0.520}{0.550}$	$\frac{34.56}{3.41}$	$\frac{0.153}{0.575}$	-	[28]
V24	1%Er ₂ O ₃	-	-	-	$\frac{0.520}{0.550}$	$\frac{42.69}{4.05}$	$\frac{0.127}{0.513}$	-	[28]
V25	1%Er ₂ O ₃	-	-	-	$\frac{0.520}{0.550}$	$\frac{45.01}{4.09}$	$\frac{0.151}{0.514}$	-	[28]
V23	-	-	-	-	$\frac{0.625}{0.674}$	$\frac{10.09}{16.62}$	$\frac{0.362}{0.753}$	-	[28]
V24	-	-	-	-	$\frac{0.625}{0.674}$	$\frac{18.85}{21.98}$	$\frac{0.337}{0.747}$	-	[28]
V26	11.9.10 ²⁰	-	-	-	1.5	6.3	6.8	1.4635	[8]

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 5- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	-	56P ₂ O ₅ - 15.5BaO - 7.5Li ₂ O - 3Na ₂ O - 10K ₂ O - 7Al ₂ O ₃ - 1PbO
V2	LiTFP	50(NaPO ₃) ₆ - 10TeO ₂ - 20AlF ₃ - 19LiF - 1Er ₂ O ₃
V3	NaTFP	50(NaPO ₃) ₆ - 10TeO ₂ - 20AlF ₃ - 19NaF - 1Er ₂ O ₃
V4	KTFP	50(NaPO ₃) ₆ - 10TeO ₂ - 20AlF ₃ - 19KF - 1Er ₂ O ₃
V5	LSG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 20 Na ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V6	LSG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 4Li ₂ O - 16 Na ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V7	LSG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 8Li ₂ O - 12 Na ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V8	LSG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 12Li ₂ O - 8 Na ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V9	LSG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 16Li ₂ O - 4 Na ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V10	LSG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 20Li ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V11	LPG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 20 K ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V12	LPG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 4Li ₂ O - 16 K ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V13	LPG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 8Li ₂ O - 12 K ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V14	LPG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 12Li ₂ O - 8K ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V15	LPG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 16Li ₂ O - 4 K ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V16	LPG	59.5SiO ₂ - 20B ₂ O ₃ - 20Li ₂ O - 0.5Er ₂ O ₃
V17	LPCG	50P ₂ O ₅ - 30Na ₂ HPO ₄ - 19.8LiCl - 0.2ErCl ₃
V18	NPCG	50P ₂ O ₅ - 30Na ₂ HPO ₄ - 19.8NaCl - 0.2ErCl ₃
V19	KPCG	50P ₂ O ₅ - 30Na ₂ HPO ₄ - 19.8KCl - 0.2ErCl ₃
V20	CaPCG	50P ₂ O ₅ - 30Na ₂ HPO ₄ - 19.8CaCl ₂ - 0.2ErCl ₃
V21	PbPCG	50P ₂ O ₅ - 30Na ₂ HPO ₄ - 19.8PbCl ₂ - 0.2ErCl ₃
V22	SBS1	5Na ₂ O - 10Sb ₂ O ₃ - 45B ₂ O ₃ - 39SiO ₂ - 1Er ₂ O ₃
V23	-	52.0SiO ₂ - 33.0B ₂ O ₃ - 7.7Na ₂ O - 4.0CaO - 2.7Al ₂ O ₃ - 0.6CeO ₂
V24	-	52.0SiO ₂ - 33.0B ₂ O ₃ - 7.7Na ₂ O - 4.0CaO - 2.7Al ₂ O ₃ - 0.6CeO ₂
V25	-	52.0SiO ₂ - 33.0B ₂ O ₃ - 7.7Na ₂ O - 4.0CaO - 2.7Al ₂ O ₃ - 0.6CeO ₂
V26	-	50TeO ₂ - 20ZnO - 5Nb ₂ O ₅ - 5BaO - 5WO ₃ - 15P ₂ O ₅ - 0.5Er ₂ O ₃

4.3. MATRICES VITREUSES DOPÉES ERBIUM

Tableau: 5C- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau 5

Verre	Er ⁺³ Conc	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_a nm	σ_a (cm ²) .10 ⁻²¹	λ_e nm	σ_e (cm ²) .10 ⁻²¹	τ (ms)	n	Ref
V1	69.10 ¹⁸	8.10,2.20,1.85	-	-	1536	9.0	-	-	[29]
V2	1%Er ₂ O ₃	4.697,1.210,1.296	980	-	1534	11.29	6.836	1.585	[28]
V3	1%Er ₂ O ₃	5.918,1.070,1.441	980	-	1534	11.70	6.345	1.586	[28]
V4	1%Er ₂ O ₃	5.086,0.693,1.453	980	0.975	1534	12.42	6.488	1.582	[28]
V5	1%Er ₂ O ₃	1.59,0.61,0.15	378	4.8*	424	0.0138	0.023	-	[30]
V6	1%Er ₂ O ₃	1.56,0.64,0.07	378	2.7*	428	0.0085	0.040	-	[30]
V7	1%Er ₂ O ₃	4.66,1.58,0.95	378	24.2*	430	0.0677	4.484	-	[30]
V8	1%Er ₂ O ₃	4.69,1.63,0.88	378	22.9*	424	0.0740	4.732	-	[30]
V9	1%Er ₂ O ₃	3.73,1.61,0.71	378	19.1*	431	0.0533	5.706	-	[30]
V10	1%Er ₂ O ₃	3.87,1.54,0.72	378	19.3*	430	0.0546	5.600	-	[30]
V11	1%Er ₂ O ₃	5.65,0.82,0.45	378	11.6*	430	0.0339	9.418	-	[30]
V12	1%Er ₂ O ₃	5.89,0.97,0.79	378	19.3*	432	0.0383	5.699	-	[30]
V13	1%Er ₂ O ₃	5.78,1.37,1.19	378	28.9*	431	0.0826	3.744	-	[30]
V14	1%Er ₂ O ₃	4.72,1.12,0.95	378	23.2*	431	0.0637	4.694	-	[30]
V15	1%Er ₂ O ₃	4.76,1.25,0.98	378	24.2*	432	0.0665	4.507	-	[30]
V16	1%Er ₂ O ₃	3.87,1.54,0.72	378	19.3*	430	0.0546	5.600	-	[30]
V17	23.2.10 ²⁰	2.965,0.948,0.864	376	-	1500	0.83*	16.75	1.495	[31]
V18	25.3.10 ²⁰	1.013,0.938,0.936	376	-	1500	0.87**	15.70	1.489	[31]
V19	21.4.10 ²⁰	5.049,0.054,1.715	376	-	1500	1.56**	8.453	1.492	[31]
V20	21.1.10 ²⁰	8.144,1.075,2.240	376	-	1500	2.07**	6.766	1.483	[31]
V21	23.6.10 ²⁰	9.366,3.069,1.836	376	-	1500	1.93**	6.849	1.510	[31]
V22	3.35910 ²⁰	4.13,1.83,1.63	1500	5.2	1500	6.3	4.091	1.746	[31]
V23	0.34%	8.15,1.43,1.22	808	-	1500	5.1	9.1	1.462	[32]
V24	0.3%	14.72,3.55,1.91	1500	-	1500	-	7.36	1.462	[33]
V25	0.6%	7.93,1.70,1.13	1500	-	1500	-	7.28	1.462	[33]
V26	0.5%	-	1531	7.7	1532	8.7	3.0	-	[34]

* Integrated absorption section (.10⁻²²), **Integrated emission section (.10⁻¹⁸).

4.4 Matrices vitreuses dopées Er et / ou Yb

Propriétés spectroscopiques pour les verres dopés Er^{+3} et /ou Yb^{+3}

Ytterbium Yb^{+3}

L'ion Yb^{+3} est un système simple à deux niveaux d'énergie qui possède un niveau absorbant entre 960nm et 1000nm. Après absorption à 980nm, il y aura un transfert d'énergie de l'ion Yb^{+3} (niveau $F_{5/2}$) vers l'ion Er^{+3} (niveau $I_{13/2}$) sans perte notable d'énergie (figure 4.2). Le niveau $F_{5/2}$ de Yb^{+3} ayant une énergie très proche du niveau $I_{13/2}$ de Er^{+3} .

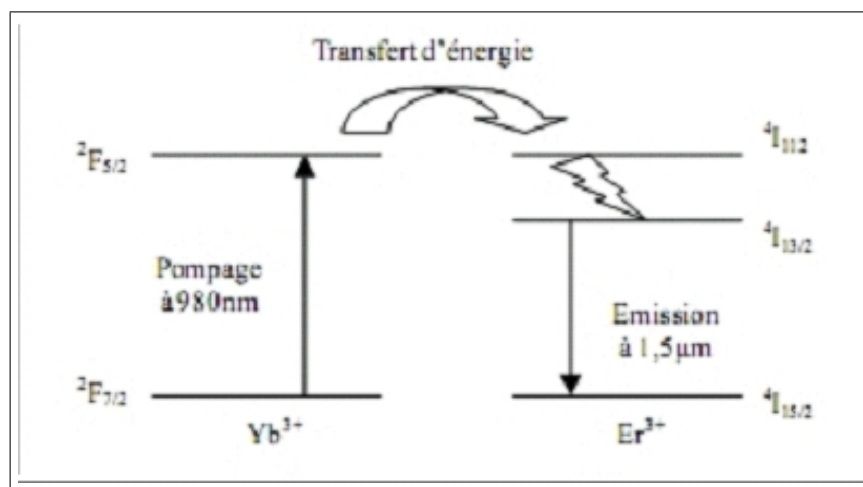


Figure 4-2: Schéma du transfert énergétique Yb^{+3} - Er^{+3} .

L'ion Er^{+3} , après une relaxation non radiative vers le niveau $I_{13/2}$, émet un photon à 1550nm correspondant à la transition (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), le niveau ${}^4I_{15/2}$ étant le niveau fondamental.

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: A- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Sympole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	MY2	$73\text{SiO}_2-14\text{Na}_2\text{O}-11\text{CaO}-1\text{Al}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{K}_2\text{O}-0.32\text{Er}_2\text{O}_3-0.63\text{Yb}_2\text{O}_3$
V2	SALYS1	$62\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-17\text{Al}_2\text{O}_3-0.3\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{K}_2\text{O}-0.4\text{Er}_2\text{O}_3-0.4\text{Yb}_2\text{O}_3$
V3	SALYS2	$62\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-17\text{Al}_2\text{O}_3-0.3\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{K}_2\text{O}-0.4\text{Er}_2\text{O}_3-0.61\text{Yb}_2\text{O}_3$
V4	SALYS3	$62\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-17\text{Al}_2\text{O}_3-0.3\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{K}_2\text{O}-0.80\text{Yb}_2\text{O}_3$
V5	10G10	Verre Silicate dopé: $1\text{Er}_2\text{O}_3+8\text{Yb}_2\text{O}_3$
V6	B05	$77.29\text{SiO}_2-11.86\text{K}_2\text{O}-10.37\text{PbO}-0.48\text{Sb}_2\text{O}_3-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$
V7	Nb2.5	$0,501 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,425 \text{NaPO}_3 - 0,049 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 0,025\text{Nb}_2\text{O}_5$
V8	Nb30	$0,360 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,305\text{NaPO}_3 - 0,035 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 0,30\text{Nb}_2\text{O}_5$
V9	Nb40	$0,308 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,262 \text{NaPO}_3 - 0,03 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 0,40\text{Nb}_2\text{O}_5$
V10	Nb50	$0,308 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - 0,262 \text{NaPO}_3 - 0,03 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 0,50\text{Nb}_2\text{O}_5$

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: A1- Paramètres caractérisent les verres cites au tableau A

Verre	$Conc(ion/cm^3)$ (Er ⁺³ -Yb ⁺³).10 ²⁰	λ_{ab} μm	α_{ab} (cm ⁻¹)	$\sigma_{ab}(cm^2)$.10 ⁻²¹	λ_{em} μm	$\sigma_{em}(cm^2)$.10 ⁻²¹	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$.10 ⁻²⁰ cm ²	τ_{rad} ms
V1	1.55 - 3.10	0.973	4.10	1.1	1.535	-	4.90 , 0.84 , 0.52	12.0
V2	1.80 - 1.80	0.975	3.69	2.5	1.534	7.0*	8.19 , 1.70 , 1.00	8.71
V3	1.80 - 2.70	0.975	5.35	2.7	-	-	-	-
V4	0 - 3.60	0.975	6.49	18.0	0.977	-	-	-
V1	1.55 - 3.10	1.533	0.43	2.8	-	-	-	-
V2	1.80 - 1.80	1.533	1.08	6.0	-	-	-	-
V3	1.80 - 2.70	1.533	1.07	5.9	-	-	-	-
V5	0.88 - 6.83	0.980	8.3	1.0	1.536	5.8	-	-
V8	0.527 - 10.54	1.500	0.33	6.26	-	-	-	-
V9	0.532 - 10.65	1.500	0.37	6.95	-	-	-	-
V5	0.88 - 6.83	1.530	0.5	5.7	-	-	-	17.8
V6	2.2 - 0	1.536	0.953	4.33	-	-	3.29 , 0.56 , 0.16	18.4
V7	0.511 - 0	0.980	0.09	1.76	1.533	4.86	6.23 , 1.27 , 0.54	11.4
V8	0.519 - 0	0.980	0.10	1.93	1.533	5.15	5.36 , 1.20 , 0.44	8.9
V9	0.543 - 0	0.980	0.11	2.03	1.533	5.39	4.67 , 0.82 , 0.38	7.0
V10	0.520 - 0	0.980	0.12	2.31	1.533	5.54	3.67 , 0.65 , 0.29	4.5
V7	0.511 - 0	1.530	0.30	5.87	-	-	-	-
V8	0.519 - 0	1.530	0.33	6.36	-	-	-	-
V9	0.543 - 0	1.530	0.34	6.26	-	-	-	-
V10	0.520 - 0	1.530	0.35	6.69	-	-	-	-
V7	0 - 10.43	0.980	10.21	9.79	0.976	3.69	-	2.1
V8	0 - 10.32	0.980	12.03	11.66	0.976	4.22	-	1.8
V9	0 - 10.53	0.980	14.10	13.39	0.976	5.45	-	1.1
V7	0.520 - 10.40	0.980	10.26	9.40	1.533	4.05	-	-
V8	0.527 - 10.54	0/980	12.63	11.41	1.533	4.86	-	-
V9	0.532 - 10.65	0/980	16.91	15.12	1.533	5.15	-	-
V7	0.520 - 10.40	1.500	0.30	5.77	-	-	-	-

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: B- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	10G2	$4.56\text{Na}_2\text{O} - 2\text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{Yb}_2\text{O}_3$
V2	10G1-A	$60\text{P}_2\text{O}_5 - 24\text{Na}_2\text{O} - 13\text{Al}_2\text{O}_3 - 3(\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3)\text{mol}\%$
V3	10G1-B	$60\text{P}_2\text{O}_5 - 24\text{Na}_2\text{O} - 13\text{Al}_2\text{O}_3 - 3(\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3)\text{mol}\%$
V4	10G1-C	$60\text{P}_2\text{O}_5 - 24\text{Na}_2\text{O} - 13\text{Al}_2\text{O}_3 - 3(\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3)\text{mol}\%$
V5	10G1-D	$60\text{P}_2\text{O}_5 - 24\text{Na}_2\text{O} - 13\text{Al}_2\text{O}_3 - 3(\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3)\text{mol}\%$
V6	-	$15\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{MgF}_2 - 2\text{H}_3\text{PO}_3 - 59\text{BaF}_2 - 1\text{ErF}_3 - 3\text{YbF}_3$
V7	-	$15\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{MgF}_2 - 15\text{H}_3\text{PO}_3 - 46\text{BaF}_2 - 1\text{ErF}_3 - 3\text{YbF}_3$
V8	A ₀	$63\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{Li}_2\text{O} - 18\text{BaO} - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V9	A ₁	$63\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Nb}_2\text{O}_5 - 7.5\text{Li}_2\text{O} - 13.5\text{BaO} - 2.5\text{LiF} - 4.5\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V10	A ₂	$63\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Nb}_2\text{O}_5 - 5\text{Li}_2\text{O} - 9\text{BaO} - 5\text{LiF} - 9\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V11	A ₃	$63\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Nb}_2\text{O}_5 - 2.5\text{Li}_2\text{O} - 4.5\text{BaO} - 7.5\text{LiF} - 13.5\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V12	A ₄	$63\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{LiF} - 18\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V13	B ₁	$44\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{LiF} - 10\text{NaF} - 24\text{MgF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V14	B ₂	$44\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{LiF} - 10\text{NaF} - 24\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V15	B ₃	$44\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{LiF} - 20\text{MgF}_2 - 14\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V16	B ₄	$44\text{P}_2\text{O}_5 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{NaF} - 20\text{MgF}_2 - 14\text{CaF}_2 - 1\text{Yb}_2\text{O}_3$
V17	-	$15\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{MgF}_2 - 5\text{H}_3\text{PO}_3 - 56\text{BaF}_2 - 1\text{ErF}_3 - 3\text{YbF}_3$
V18	-	$15\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{MgF}_2 - 8\text{H}_3\text{PO}_3 - 53\text{BaF}_2 - 1\text{ErF}_3 - 3\text{YbF}_3$
V19	-	$15\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{MgF}_2 - 11\text{H}_3\text{PO}_3 - 50\text{BaF}_2 - 1\text{ErF}_3 - 3\text{YbF}_3$
V20	-	$15\text{Al}(\text{PO}_3)_3 - 20\text{MgF}_2 - 20\text{H}_3\text{PO}_3 - 41\text{BaF}_2 - 1\text{ErF}_3 - 3\text{YbF}_3$
V21	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3) - 22\text{MgF}_2 - 52\text{BaF}_2 - 5\text{PbF}_2 - 1\text{YbF}_3$
V22	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3) - 22\text{MgF}_2 - 47\text{BaF}_2 - 10\text{PbF}_2 - 1\text{YbF}_3$
V23	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3) - 22\text{MgF}_2 - 42\text{BaF}_2 - 15\text{PbF}_2 - 1\text{YbF}_3$
V24	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3) - 22\text{MgF}_2 - 37\text{BaF}_2 - 20\text{PbF}_2 - 1\text{YbF}_3$
V25	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3) - 22\text{MgF}_2 - 32\text{BaF}_2 - 25\text{PbF}_2 - 1\text{YbF}_3$
V26	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3) - 22\text{MgF}_2 - 27\text{BaF}_2 - 30\text{PbF}_2 - 1\text{YbF}_3$

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: B2- Paramètres caractérisent les verres cites au tableau B

Verre	$Conc(ion/cm^3)$ (Er ⁺³ -Yb ⁺³).10 ²⁰	λ_{ab} μm	$\sigma_{ab}(cm^2)$.10 ⁻²¹	λ_e μm	$\sigma_{em}(cm^2)$.10 ⁻²¹	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$.10 ⁻²⁰ cm ²	τ_{rad} (ms)	n	T _g
V1	1.76 - 2.56	0.980	7.6	1.533	8.0	-	6.8	-	-
V2	0.99 - 3.99	0.975	6.65	1.534	7.35-7.31	6.17, 1.48,1.12	8.26	-	-
V3	1.88 - 3.98	0.975	6.72	1.534	7.09-7.28	5.72 ,1.36,1.00	9.18	-	-
V4	2.00 - 3.01	0.975	6.88	1.534	7.38-7.56	5.80 , 1.41,1.02	8.78	-	-
V5	3.47 - 2.53	0.975	6.90	1.534	7.56-7.60	5.76,1.40,0.99	7.82	-	-
V6	1%Er ₂ O ₃ -3%Yb ₂ O ₃	0.975	5.6	1.53	8.0	3.21 ,1.85 , 1.04	8.8	1.5673	48
V7	1%Er ₂ O ₃ -3%Yb ₂ O ₃	0.975	6.6	1.53	8.8	4.20,1.89 , 1.23	7.4	1.5584	53
V8	0 - 2.753	0.975	3.93*	0.975	5.98	-	0.84	1.556	-
V9	0 - 2.745	0.975	3.86*	0.975	6.01	-	0.87	1.551	-
V10	0 - 2.740	0.975	3.54*	0.975	6.08	-	0.98	1.548	-
V11	0 - 2.746	0.975	3.65*	0.975	6.49	-	1.03	1.543	-
V12	0 - 2.744	0.975	3.73*	0.975	6.53	-	1.08	1.540	-
V13	0 - 3.127	0.975	4.76*	0.975	9.15	-	0.89	1.509	-
V14	0 - 3.120	0.975	4.84*	0.975	9.47	-	0.87	1.510	-
V15	0 - 3.075	0.975	5.49*	0.975	10.65	-	0.73	1.510	-
V16	0 - 3.027	0.975	5.51*	0.975	10.32	-	0.75	1.510	-
V17	1%Er ₂ O ₃ -3%Yb ₂ O ₃	0.975	5.5	1.53	7.8	3.22 ,1.82, 1.10	-	1.5645	48
V18	1%Er ₂ O ₃ -3%Yb ₂ O ₃	0.975	5.6	1.53	8.0	3.10 ,1.80, 1.14	-	1.5621	49
V19	1%Er ₂ O ₃ -3%Yb ₂ O ₃	0.975	6.8	1.53	9.5	3.90 ,1.95, 1.20	-	1.5599	50
V20	1%Er ₂ O ₃ -3%Yb ₂ O ₃	0.975	6.6	1.53	8.8	4.66 ,1.82, 1.28	-	1.5561	54
V21	0 - 1.441	0.976	1.438	1.004	6.735	-	1.28	1.5670	50
V22	0 - 1.451	0.976	1.449	1.004	6.762	-	1.25	1.5820	47
V23	0 - 1.456	0.976	1.466	1.004	6.804	-	1.21	1.5978	46
V24	0 - 1.464	0.976	1.487	1.004	6.864	-	1.18	1.6100	44
V25	0 - 1.485	0.977	1.526	1.004	6.868	-	1.16	1.6258	46
V26	0 - 1.494	0.977	1.750	1.005	7.648	-	0.86	1.6399	47

* $\sum_{abs}(10^4 \text{ pm}^3)$. NC, no crystallization.

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: C- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	-	$30\text{AlF}_3-46\text{RF}_2-11\text{YF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-2\text{KF}-5\text{ErF}_3-1\text{Yb}_2\text{O}_3$ /R= Mg,Ca,Sr,Ba
V2	LAG10	Si
V3	-	$\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$
V4	FP3	$57\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-40\text{AlF}_3-3\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V5	FP5	$55\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-40\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V6	FP7	$53\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-40\text{AlF}_3-7\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V7	FP9	$51\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-40\text{AlF}_3-9\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V8	FP11	$49\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-40\text{AlF}_3-11\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V9	FP5Na4	$4\text{NaF}-58\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-33\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V10	FP5Na12	$12\text{NaF}-50\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-33\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V11	FP5Na20	$20\text{NaF}-42\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-33\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V12	FP5Pb2	$2\text{PbF}_2-60\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-33\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V13	FP5Pb6	$6\text{PbF}_2-56\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-33\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V14	FP5Pb14	$14\text{PbF}_2-48\text{Mg}_{0.17}\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_2-33\text{AlF}_3-5\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.8\text{ErF}_3-2.4\text{YbF}_3$
V15	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-72\text{BaF}_2-8\text{MgF}_2-1\text{YbF}_3$
V16	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-47\text{BaF}_2-33\text{MgF}_2-1\text{YbF}_3$
V17	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-42\text{BaF}_2-38\text{MgF}_2-1\text{YbF}_3$
V18	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-72\text{BaF}_2-8\text{CaF}_2-1\text{YbF}_3$
V19	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-47\text{BaF}_2-33\text{CaF}_2-1\text{YbF}_3$
V20	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-42\text{BaF}_2-38\text{CaF}_2-1\text{YbF}_3$
V21	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-72\text{BaF}_2-8\text{SrF}_2-1\text{YbF}_3$
V22	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-47\text{BaF}_2-33\text{SrF}_2-1\text{YbF}_3$
V23	-	$20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-42\text{BaF}_2-38\text{SrF}_2-1\text{YbF}_3$
V24	QX/Yb	QX:Phosphate. avec 5%Yb ₂ O ₃
V25	-	$50\text{SiO}_2-20.0\text{Al}_2\text{O}_3-20.0\text{CaF}_2-7.0\text{GdF}_3-1.0\text{ErF}_3-2.0\text{Yb}_2\text{O}_3$

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: C 3- Paramètres caractérisent les verres cites au tableau C

Verre	Conc(io/cm ³) (Er ⁺³ -Yb ⁺³)	λ_a μm	$\sigma_a cm^2$.10 ⁻²¹	λ_e μm	$\sigma_e cm^2$.10 ⁻²¹	$\tau(ms)$	n	T _g ⁰ C	T _c ⁰ C	Ref
V1	(10.6- 2.1).10 ²⁰	-	-	1.5	5.23	12.6	1.4647*	-	-	[8]
V2	(1.0 - 4.0).10 ²⁰	0.980	34.3	1.540	10.0	2.4	2.041	433	6	[39]
V3	(0.96-18.2)10 ²⁰	0.970	4.0	1.540	4.8	-	-	-	-	[40]
V4	(1.658 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.40	6.88	1.463	425	530	[41]
V5	(1.599 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.50	6.94	1.469	439	548	[41]
V6	(1.542 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.56	7.92	1.475	447	562	[41]
V7	(1.497 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.90	8.49	1.480	459	596	[41]
V8	(1.452 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.93	6.82	1.487	474	605	[41]
V9	(1.558 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.82	6.96	1.466	415	534	[41]
V10	(1.628 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	7.93	7.72	1.459	398	536	[41]
V11	(1.634 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	7.18	8.47	1.454	373	476	[41]
V12	(1.490 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.53	7.57	1.484	423	533	[41]
V13	(1.527 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	8.76	6.72	1.398	402	520	[41]
V14	(1.544 - -)10 ²⁰	0.970	-	1.528	9.02	7.53	1.521	386	479	[41]
V15	1Yb ₂ O ₃	0.975	36.5**	0.977	5.876	1.1	1.554	>520	***	[42]
V16	≡	0.975	38.4**	0.977	6.236	1.2	1.549	>520	***	[42]
V17	≡	0.975	35.8**	0.977	6.058	1.2	1.536	>520	***	[42]
V18	≡	0.975	36.1**	0.977	5.868	1.15	1.561	>520	***	[42]
V19	≡	0.975	38.0**	0.977	6.194	1.2	1.549	>520	***	[42]
V20	≡	0.975	36.8**	0.977	6.024	1.15	1.540	>520	***	[42]
V21	≡	0.975	36.4**	0.977	6.016	1.15	1.568	>520	***	[42]
V22	≡	0.975	39.5**	0.977	6.853	1.2	1.552	>520	***	[42]
V23	≡	0.975	36.6**	0.977	6.089	1.2	1.547	-	-	[42]
V24	0 - 2.215.10 ²⁰	0.946	2.0	0.975	7.0	2.0	1.53[44]	-	-	[43]
V25	(1-2)%R ₂ O ₃	980	-	1544	5.723	5.719	-	495	653	[45]

*n₁₅₅₀, ** : is integrated absorption cross-section, $\sum_{abs}(pm^2.nm)$, *** : T_x-T_g>90⁰C .

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: U- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	-	65P ₂ O ₅ - 4Yb ₂ O ₃ -11Al ₂ O ₃ -5BaO-15Na ₂ O- 1Er ₂ O ₃
V2	-	2.5Bi ₂ O ₃ -62.5P ₂ O ₅ - 4Yb ₂ O ₃ -11Al ₂ O ₃ -5BaO-15Na ₂ O- 1Er ₂ O ₃
V3	-	5Bi ₂ O ₃ -60P ₂ O ₅ - 4Yb ₂ O ₃ -11Al ₂ O ₃ - 5BaO-15Na ₂ O- 1Er ₂ O ₃
V4	-	7.5Bi ₂ O ₃ -57.5P ₂ O ₅ - 4Yb ₂ O ₃ -11Al ₂ O ₃ -5BaO-15Na ₂ O- 1Er ₂ O ₃
V5	-	10Bi ₂ O ₃ -55P ₂ O ₅ - 4Yb ₂ O ₃ -11Al ₂ O ₃ -5BaO-15Na ₂ O- 1Er ₂ O ₃
V6	Na	19Na ₂ O-30P ₂ O ₅ -50TeO ₂ -1Er ₂ O ₃
V7	Li	19Li ₂ O-30P ₂ O ₅ -50TeO ₂ -1Er ₂ O ₃
V8	-	50SiO ₂ -20.0Al ₂ O ₃ -20.0CaF ₂ -9.0GdF ₃ -1.0ErF ₃
V9	-	68.94SiO ₂ -22.55Na ₂ O-1.91CaO-4.96K ₂ O-0.85B ₂ O ₃ -0.29As ₂ O ₃
V10	-	68.94SiO ₂ -22.55Na ₂ O-1.91CaO-4.96K ₂ O-0.85B ₂ O ₃ -0.29As ₂ O ₃
V11	1	53SiO ₂ -10Al ₂ O ₃ -1Nb ₂ O ₅ -17.9M ₂ O-18M'O-0.3Sb ₂ O ₃ -0.5Yb ₂ O ₃
V12	2	61P ₂ O ₅ -9Al ₂ O ₃ -15M ₂ O-14M'O-0.5Sb ₂ O ₃ -0.5Yb ₂ O ₃
V13	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -30K ₂ O
V14	-	50P ₂ O ₅ -20Nb ₂ O ₅ -30K ₂ O
V15	-	40P ₂ O ₅ -30Nb ₂ O ₅ -30K ₂ O
V16	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20Na ₂ O
V17	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20Li ₂ O
V18	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20BaO
V19	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20SrO
V20	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20CaO
V21	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20ZnO
V22	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-20MgO
V23	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -25K ₂ O-5La ₂ O ₃
V24	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -25K ₂ O-5TiO ₂
V25	-	60P ₂ O ₅ -10Nb ₂ O ₅ -25K ₂ O-5WO ₃

4.4. MATRICES VITREUSES DOPÉES ER ET / OU YB

Tableau: U 3- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau U

Verre	Conc(io/cm ³ (Er ⁺³ -Yb ⁺³))	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ cm ²	λ_a μm	σ_a cm ² .10 ⁻²¹	λ_e μm	σ_e cm ² .10 ⁻²¹	τ ms	n	T _g ⁰ C	Ref
V1	(1-4)%R ₂ O ₃	6.9,1.3,1.5	-	-	1.54	5.8	9.09	-	494	[47]
V2	(1-4)%R ₂ O ₃	6.8,1.25,1.5	-	-	1.54	5.85	9.05	-	483	[47]
V3	(1-4)%R ₂ O ₃	6.7,1.1,1.5	-	-	1.54	5.9	9.00	-	470	[47]
V4	(1-4)%R ₂ O ₃	7.5,1.15,1.35	-	-	1.54	6.3	8.38	-	466	[47]
V5	(1-4)%R ₂ O ₃	8.2,0.95,1.25	-	-	1.54	6.7	8.03	-	460	[47]
V6	3.42.10 ²⁰ -0	3.94,1.31,0.37	1.55	6.8	1.55	6.8	6.6	1.96	340	[48]
V6	3.42.10 ²⁰ -0	3.94,1.31,0.37	$\frac{979}{799}$	$\frac{1.94}{0.846}$	-	-	-	1.96	340	[48]
V7	3.62.10 ²⁰ -0	4.04,1.43,0.40	1.55	6.2	1.55	6.2	5.9	2.01	335	[48]
V7	3.62.10 ²⁰ -0	4.04,1.43,0.40	$\frac{979}{799}$	$\frac{1.82}{0.744}$	-	-	-	2.01	335	[48]
V8	1%Er ₂ O ₃ - 0	4.85,0.77,1.26	0.98	-	1.532	10.81	5.28	-	495	[45]
V9	0.5%Er ₂ O ₃ -0	-	0.378	-	688.3	28.11	0.53	-	-	[10]
V10	0.5%Er ₂ O ₃ -0	2.72,2.31,1.28	0.378	-	530	17.31	0.19	-	-	[10]
V11	0-0.5%Yb ₂ O ₃	-	0.975	-	0.977	6.7	1.2	1.58	-	[49]
V12	0-0.5%Yb ₂ O ₃	-	0.975	-	0.977	7.5	1.0	1.53	-	[49]
V13	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	7.0	1.019	11.9	1.70	1.62	-	[50]
V14	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	5.9	1.024	12.1	1.65	1.76	-	[50]
V15	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.973	6.55	1.026	13.2	1.50	1.89	-	[50]
V16	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	6.8	1.018	10.6	1.70	1.64	-	[50]
V17	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	6.4	1.017	9.5	1.60	1.61	-	[50]
V18	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.973	6.4	1.013	10.8	1.60	1.66	-	[50]
V19	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	6.5	1.012	10.2	1.65	1.65	-	[50]
V20	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.973	6.7	1.012	9.6	1.70	1.64	-	[50]
V21	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.973	6.2	1.012	8.7	1.65	1.66	-	[50]
V22	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	6.0	1.012	7.9	1.60	1.62	-	[50]
V23	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	6.0	1.012	9.1	1.64	1.55	-	[50]
V24	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	6.4	1.014	9.9	1.66	1.70	-	[50]
V25	0-3%Yb ₂ O ₃	-	0.972	9.2	1.021	10.5	1.65	1.70	-	[50]

Pou le verre V8: T_c=653°C.

4.5 Matrices vitreuses dopées Nd

Néodyme : Nd^{+3}

Le néodyme pompé à 790 nm émet dans plusieurs longueurs d'onde dont les principales sont: 1300 nm, 1060 nm, et 860 nm. Son diagramme d'énergie est présenté sur la figure ci-dessous (figure 4.3).

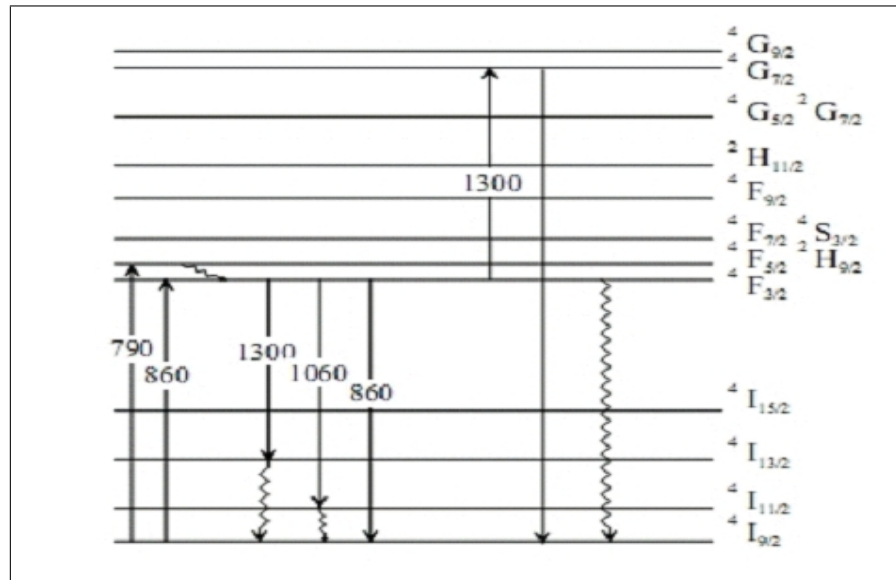


Figure 4-3: Niveaux d'énergie et transitions électroniques dans le néodyme.

Les transitions mises en jeu dans le processus d'amplification optique sont les suivantes:

- L'absorption de la pompe entre les niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$. Les niveaux de pompe $^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$ sont thermiquement couplés à température ambiante et forment donc un spectre continu d'absorption entre 775 nm et 810 nm [51]. Le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ est le niveau fondamental.

- Les niveaux $^4\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{H}_{9/2}$ ayant une durée de vie très courte [51], l'ion relaxe rapidement sur le niveau métastable $^4\text{F}_{3/2}$ de manière non radiative. De ce niveau métastable plusieurs transitions radiatives sont possibles:

- $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ qui donne une émission à $1,3 \mu\text{m}$
- $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ qui donne une émission à $1,06 \mu\text{m}$
- $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ qui donne une émission à $0,86 \mu\text{m}$

- A partir du niveau métastable $^4\text{F}_{3/2}$ il y a une absorption du signal à $1,3 \mu\text{m}$ selon la transition: $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$. Cette absorption dans l'état excité est un problème majeur du néodyme. Ce phénomène dépeuple le niveau métastable $^4\text{F}_{3/2}$ tout en absorbant le signal à amplifier. L'émission à $0,86 \mu\text{m}$ est aussi gênante cependant, lors de sa propagation dans le guide elle peut être partiellement réabsorbée pour repeupler le niveau métastable.

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: D- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	BBBM	20Bi(PO ₃) ₃ -10Ba(PO ₃) ₂ -35BaF ₂ -35MgF ₂ -0.5Nd ₂ O ₃
V2	BBBM	20Bi(PO ₃) ₃ -10Ba(PO ₃) ₂ -35BaF ₂ -35MgF ₂ -3Nd ₂ O ₃
V3	MBBA/NdI	fluorophosphates basé sur (Mg,Ba)F ₂
V4	MBBA/NdII	fluorophosphates basé sur (Mg,Ba)F ₂
V5	F7	Silicate basé sur (PbO, SiO ₂)
V6	LG:680	Commercial Laser Silicate
V7	1	68P ₂ O ₅ -5Li ₂ O-25K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V8	2	68P ₂ O ₅ -10Li ₂ O-20K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V9	3	68P ₂ O ₅ -15Li ₂ O-15K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V10	4	68P ₂ O ₅ -20Li ₂ O-10K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V11	5	68P ₂ O ₅ -25Li ₂ O-5K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V12	1	68P ₂ O ₅ -5Na ₂ O-25K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V13	2	68P ₂ O ₅ -10Na ₂ O-20K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V14	3	68P ₂ O ₅ -15Na ₂ O-15K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V15	4	68P ₂ O ₅ -20Na ₂ O-10K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V16	5	68P ₂ O ₅ -25Na ₂ O-5K ₂ O-2Nd ₂ O ₃
V17	KCPG	50P ₂ O ₅ -30Na ₂ HPO ₄ -20KCl
V18	PbCPG	50P ₂ O ₅ -30Na ₂ HPO ₄ -20PbCl
V19	PKFBAN10	55.5P ₂ O ₅ -14K ₂ O-6KF-14.5BaO-9Al ₂ O ₃ -1Nd ₂ O ₃
V20	PKBAN10	58.5P ₂ O ₅ +17K ₂ O+14.5BaO+9Al ₂ O ₃ + 1Nd ₂ O ₃
V21	PKBFAN10	55.5P ₂ O ₅ -17K ₂ O-11.5BaO-6BaF ₂ -9Al ₂ O ₃ -1Nd ₂ O ₃
V22	PKBAFN10	56.15P ₂ O ₅ -16.75K ₂ O-14.28BaO-8.37Al ₂ O ₃ -3.45AlF ₃ - 1Nd ₂ O ₃
V23	LG750	(55-60)P ₂ O ₅ -(8-12)Al ₂ O ₃ -(13-17)K ₂ O-(10-15)BaO-(0-2)Nd ₂ O ₃ [52]
V24	LHG8	(56-60)P ₂ O ₅ -(8-12)Al ₂ O ₃ -(13-17)K ₂ O-(10-15)BaO-(0-2)Nd ₂ O ₃ [52]
V25	0.5NdG	41.2SiO ₂ -29.4Al ₂ O ₃ -17.6Na ₂ CO ₃ -11.8LaF ₃ -0.5NdF ₃

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: D3- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau D

Verre	$ConNd^{+3}$ ion/cm^3	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$ $\cdot 10^{-20}(cm^2)$	λ_{ab} nm	λ_e nm	$\sigma_e(cm^2)$ $\cdot 10^{-21}$	n	$\tau(ms)$	Ref
V1	0.5wt%	2.54,6.86,5.74	808	1059	35.1	1.6263	0.237	[53]
V1	≡	≡	808	1332	6.1	≡	-	[53]
V2	3wt%	1.12,3.09,2.87	808	1059	17.0	1.6355	0.498	[53]
V2	≡	≡	808	1332	3.0	≡	-	[53]
V3	$2.5 \cdot 10^{20}$	1.02,10.82,4.27	-	1056	36.8	-	0.168	[54]
V4	$6.26 \cdot 10^{20}$	1.19,3.95,3.11	-	1057	66.8	-	0.141	[54]
V5	0.5wt%	-	800*	1060	24.0	1.625	0.500	[55]
V6	-	1.7,3.3,3.9[71]	-	1060	29.0	-	0.380	[55]
V7	2wt%	3.79,4.14,5.46	501	$\frac{595}{662}$	$\frac{108.2}{5.8}$	-	$\frac{0.182}{0.614}$	[56]
V8	≡	6.71,6.00,11.85	501	$\frac{597}{562}$	$\frac{196.1}{9.0}$	-	$\frac{0.106}{0.380}$	[56]
V9	≡	6.73,6.59,9.73	501	$\frac{597}{563}$	$\frac{201.6}{10.4}$	-	$\frac{0.106}{0.355}$	[56]
V10	≡	7.50,7.37,10.12	501	$\frac{595}{563}$	$\frac{251.4}{10.5}$	-	$\frac{0.096}{0.350}$	[56]
V11	≡	7.50,7.61,9.93	501	$\frac{597}{563}$	$\frac{281.4}{10.9}$	-	$\frac{0.095}{0.342}$	[56]
V12	≡	7.65,8.46,10.76	501	$\frac{596}{663}$	$\frac{223.8}{11.8}$	-	$\frac{0.090}{0.306}$	[56]
V13	≡	7.79,6.89,10.79	501	$\frac{593}{660}$	$\frac{275.4}{9.5}$	-	$\frac{0.091}{0.353}$	[56]
V14	≡	6.83,6.13,9.93	501	$\frac{593}{661}$	$\frac{220.5}{8.8}$	-	$\frac{0.104}{0.393}$	[56]
V15	≡	4.62,5.26,7.11	501	$\frac{596}{667}$	$\frac{161.4}{7.7}$	-	$\frac{0.149}{0.485}$	[56]
V16	≡	7.88,6.98,10.91	501	$\frac{596}{661}$	$\frac{272.3}{9.1}$	-	$\frac{0.093}{0.360}$	[56]
V17	0.1mol%	0.631,3.619,1.868	-	1060	-	-	0.702	[57]
V18	0.1mol%	0.193,1.931,1.192	-	1060	-	-	1.185	[57]
V18	0.5mol%	1.091,1.451,1.173	-	1060	-	-	0.878	[57]
V19	$2.573 \cdot 10^{20}$	4.92 ,3.67, 5.26	-	1053.5	36.7	1.547	0.348	[58]
V20	$2.300 \cdot 10^{20}$	9.23 ,7.00, 8.74	-	1054.4	64.8	1.525	0.214	[58]
V21	$2.489 \cdot 10^{20}$	4.49 ,8.28, 7.66	-	1054.4	62.3	1.532	0.211	[58]
V22	$2.427 \cdot 10^{20}$	6.60 ,6.36, 7.30	-	1054.4	52.7	1.541	0.244	[58]
V23	(0-2)mol%	4.6 , 4.8 , 5.6	800	1053.5	37.0	1.5257	0.367[60]	[58]
V24	(0-2)mol%	4.4 , 5.1 , 5.6	800	1053	36.0	1.5296	0.351[60]	[58]
V25	0.5wt%	4.34 , 4.70 , 4.24	-	1061	-	-	0.279	[59]

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: E- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	PKMAFN	56.15 P ₂ O ₅ -16.75 K ₂ O-14.28MgO-8.37 Al ₂ O ₃ -3.45 AlF ₃ -1Nd ₂ O ₃
V2	PKMABFN	55.5P ₂ O ₅ -17K ₂ O-11.5MgO-9Al ₂ O ₃ -6BaF ₂ - 1Nd ₂ O ₃
V3	PBK	57P ₂ O ₅ -28.5BaO-14.5K ₂ O-1.0Nd ₂ O ₃
V4	PKBAN10	58.5P ₂ O ₅ -17K ₂ O-14.5BaO-9Al ₂ O ₃ - 1Nd ₂ O ₃
V5	CSPN	CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅ -Nd ₂ O ₃
V6	PKMAN10	58.5P ₂ O ₅ -17K ₂ O-14.5MgO-9Al ₂ O ₃ - 1Nd ₂ O ₃
V7	ED2	verre Phosphate dopé Nd
V8	-	75NaPO ₃ -24LiF-1NdF ₃
V9	-	75NaPO ₃ -24NaF-1NdF ₃
V10	-	75NaPO ₃ -24KF-1NdF ₃
V11	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1NdF ₃
V12	-	75NaPO ₃ -24SrF ₂ -1NdF ₃
V13	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1NdF ₃
V14	-	75NaPO ₃ -24ZnF ₂ -1NdF ₃
V15	-	75NaPO ₃ -24CdF ₂ -1NdF ₃
V16	-	99NaPO ₃ -1NdF ₃
V17	-	75NaPO ₃ -24.5ZnO-0.5NdF ₃
V18	MBBA	0.4MgF ₂ -0.4BaF ₂ -0.1Ba(PO ₃) ₂ -0.1Al(PO ₃) ₃
V19	BBS2	43Bi ₂ O ₃ -42B ₂ O ₃ -15SiO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃
V20	BBS3	43Bi ₂ O ₃ -37B ₂ O ₃ -20SiO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃
V21	BBS4	43Bi ₂ O ₃ -19.5B ₂ O ₃ -37.5SiO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃
V22	BBS5	43Bi ₂ O ₃ -10B ₂ O ₃ -47SiO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃
V23	BBS6	43Bi ₂ O ₃ -57SiO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: E1- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau E

Verre	$ConNd^{+3}$ ion/cm^3	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$ $.10^{-20}(cm^2)$	λ_{exc} nm	λ_e nm	$\sigma_e(cm^2)$ $.10^{-21}$	n	$\tau(ms)$	Ref
V1	1.0%Nd ₂ O ₃	7.66 ,5.15, 6.99	-	$\frac{1324}{1054}$	$\frac{13.4}{44.0}$	-	$\frac{0.273}{-}$	[61]
V1	1.0%Nd ₂ O ₃	≡	-	893	12.5	-	-	[61]
V2	1.0%Nd ₂ O ₃	7.34 ,5.97, 6.69	-	$\frac{1323}{1055}$	$\frac{14.5}{44.6}$	-	$\frac{0.262}{-}$	[61]
V3	1.0%Nd ₂ O ₃	3.28 ,3.54, 4.67	-	1061	27.8	-	0.43	[62]
V4	1.0%Nd ₂ O ₃	9.23 ,7.00, 8.74	-	1054	64.8[62]	-	0.144[62]	[61]
V5	1.0%Nd ₂ O ₃	4.80 ,3.20, 5.15	-	1061	-	-	0.340	[61]
V6	1.0%Nd ₂ O ₃	6.22,5.95,6.83[60]	-	1053	44.1	-	0.262	[62]
V7	-	3.3 ,4.7, 5.2	-	1064	29.0	-	0.310[64]	[63]
V8	1.0%Nd ₂ O ₃	3.44 ,4.14, 6.28	860	-	-	-	0.369	[65]
V9	1.0%Nd ₂ O ₃	3.19 ,3.73, 5.55	860	-	-	-	0.346	[65]
V10	1.0%Nd ₂ O ₃	3.61 ,3.81, 5.83	860	-	-	-	0.355	[65]
V11	1.0%Nd ₂ O ₃	2.78 ,4.16, 5.56	860	-	-	1.485	0.392	[65]
V12	1.0%Nd ₂ O ₃	2.39 ,4.02, 6.10	860	-	-	-	0.370	[65]
V13	1.0%Nd ₂ O ₃	2.41 ,3.27, 5.19	860	-	-	-	0.425	[65]
V14	1.0%Nd ₂ O ₃	3.75 ,4.05, 5.99	860	-	-	-	0.344	[65]
V15	1.0%Nd ₂ O ₃	3.19 ,3.88, 5.73	860	-	-	-	0.370	[65]
V16	1.0%Nd ₂ O ₃	4.52 ,3.94, 5.93	860	-	-	-	0.346	[65]
V17	0.5%Nd ₂ O ₃	3.76 ,3.27, 5.23	860	-	-	-	0.410	[65]
V18	2%Nd ₂ O ₃	1.83 ,4.73, 4.19	800	1058	26.8	-	0.358	[66]
V18	1%Nd ₂ O ₃	0.53 ,6.54, 4.21	800	1059	29.7	1.5932	0.308	[66]
V18	1%Nd ₂ O ₃	0.53 ,6.54, 4.21	800	1332	11.0	1.5932	-	[66]
V18	5%Nd ₂ O ₃	2.12 ,4.51, 4.31	800	1059	26.9	1.5959	0.363	[66]
V18	5%Nd ₂ O ₃	2.12 ,4.51, 4.31	800	1332	11.5	1.5959	-	[66]
V19	$2.96.10^{20}$	4.16 ,2.98, 3.61	-	1346	4.74	1.9559	0.391	[67]
V20	$3.00.10^{20}$	4.04 ,2.73, 3.60	-	1346	4.81	1.9730	0.393	[67]
V21	$3.04.10^{20}$	4.40 ,3.35 3.79	-	1346	4.90	1.9729	0.365	[67]
V22	$3.07.10^{20}$	4.31 ,3.03, 3.73	-	1346	5.03	1.9778	0.368	[67]
V23	$3.15.10^{20}$	4.49 ,3.13, 3.53	-	1346	5.04	1.9928	0.355	[67]

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: EA - La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	PKSAN10	58.5P ₂ O ₅ – 17K ₂ O – 14.5SrO– 9Al ₂ O ₃ –1.0Nd ₂ O ₃
V2	PKSAFN10	55.5P ₂ O ₅ – 17K ₂ O – 14.5SrO– 8Al ₂ O ₃ – 4AlF ₃ –1.0Nd ₂ O ₃
V3	PKSABFN10	55.5P ₂ O ₅ – 17K ₂ O – 11.5SrO – 9Al ₂ O ₃ – 6BaF ₂ –1.0Nd ₂ O ₃
V4	LG770	(58–62)P ₂ O ₅ –(6–10)Al ₂ O ₃ –(20–25)K ₂ O–(5–10)MgO–(0–2)Nd ₂ O ₃ [72]
V5	LG760	-
V6	Q98	-
V7	N31	-
V8	1	69.9P ₂ O ₅ –15Na ₂ O –15K ₂ O – 0.1Nd ₂ O ₃
V9	2	69.5P ₂ O ₅ –15Na ₂ O –15K ₂ O – 0.5Nd ₂ O ₃
V10	3	69.0P ₂ O ₅ –15Na ₂ O –15K ₂ O – 1.0Nd ₂ O ₃
V11	4	68.5P ₂ O ₅ –15Na ₂ O –15K ₂ O – 1.5Nd ₂ O ₃
V12	5	68.0P ₂ O ₅ –15Na ₂ O –15K ₂ O – 2.0Nd ₂ O ₃
V13	BBS1	43Bi ₂ O ₃ –47B ₂ O ₃ –10SiO ₂ –1.0Nd ₂ O ₃
V14	KBAP	Phosphate (KBAP)
V15	LSCA	47.4CaO–41.0Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–0.5Nd ₂ O ₃
V16	-	47.4CaO–40.5Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–1.0Nd ₂ O ₃
V17	-	47.4CaO–40.0Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–1.5Nd ₂ O ₃
V18	-	47.4CaO–39.5Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–2.0Nd ₂ O ₃
V19	-	47.4CaO–39.0Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–2.5Nd ₂ O ₃
V20	-	47.4CaO–38.5Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–3.0Nd ₂ O ₃
V21	-	47.4CaO–38.0Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–3.5Nd ₂ O ₃
V22	-	47.4CaO–37.5Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–4.0Nd ₂ O ₃
V23	-	47.4CaO–37.0Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–4.5Nd ₂ O ₃
V24	-	47.4CaO–36.5Al ₂ O ₃ –7.0SiO ₂ – 4.1MgO–5.0Nd ₂ O ₃
V25	-	50SiO ₂ –20.0Al ₂ O ₃ –20.0CaF ₂ –9.0GdF ₃ –1.0NdF ₃
V26	A	78P ₂ O ₅ –10Na ₂ SO ₄ –10BaF ₂ –2NdF ₃
V26	A	78P ₂ O ₅ –10Na ₂ SO ₄ –10BaF ₂ –2NdF ₃

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: EA1- Paramètres caractérisent les verres citeé aux tableau EA

Verre	$ConNd^{+3}$ ion/cm^3	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$ $\cdot 10^{-20}(cm^2)$	λ_{exc} nm	λ_e nm	$\sigma_e(cm^2)$ $\cdot 10^{-21}$	n	$\tau(ms)$	Ref
V1	$2.46 \cdot 10^{20}$	6.74,3.86,6.35	355	1051.4	40.5	1.535	0.319	[68]
V2	$2.52 \cdot 10^{20}$	6.63,5.07,5.98	355	1051.6	50.8	1.536	0.290	[68]
V3	$2.50 \cdot 10^{20}$	6.50,4.64,5.99	355	1051.8	47.2	1.540	0.306	[68]
V4	(0-2)mol%	4.3,5.0,5.6	-	1053	39.0	1.5067	0.349 ^c	[68]
V5	-	-	803	1054	45.0	1.508	0.323	[69]
V6	2%	-	803	1054	45.0	1.555	0.308	[69]
V7	4%	-	803	1054	40.0	1.528	0.340	[69]
V8	0.1%Nd ₂ O ₃	8.3,5.73,11.31	501	$\frac{595}{661}$	$\frac{601}{75.4}$	-	0.049	[70]
V9	0.1%Nd ₂ O ₃	7.88,4.53,9.78	501	$\frac{598}{657}$	$\frac{414}{58.1}$	-	0.054	[70]
V10	0.1%Nd ₂ O ₃	6.94,6.85,9.61	501	$\frac{597}{663}$	$\frac{367}{63.6}$	-	0.051	[70]
V11	0.1%Nd ₂ O ₃	6.83,6.50,9.44	501	$\frac{599}{659}$	$\frac{369}{59.5}$	-	0.053	[70]
V12	0.1%Nd ₂ O ₃	5.59,6.15,8.05	501	$\frac{597}{661}$	$\frac{292}{57.5}$	-	0.061	[70]
V13	$2.94 \cdot 10^{20}$	4.09,2.17,3.65	501	1346	4.73	1.9534	0.414	[67]
V14	2%Nd ₂ O ₃	3.42,4.09,4.35	-	1057	23.0	-	0.376	[66]
V15	$0.63 \cdot 10^{20}$	3.11,4.18,1.92	800	1076	20.8	-	0.320	[64]
V16	$1.27 \cdot 10^{20}$	3.21,4.07,2.01	800	1076	21.9	-	0.300	[64]
V17	$1.92 \cdot 10^{20}$	3.20,4.51,1.98	800	1076	21.3	-	0.282	[64]
V18	$2.58 \cdot 10^{20}$	3.13,4.65,2.03	800	1076	22.1	-	0.260	[64]
V19	$3.24 \cdot 10^{20}$	3.34,4.42,2.02	800	1076	21.7	-	0.242	[64]
V20	$3.90 \cdot 10^{20}$	3.03,4.49,1.99	800	1076	21.5	-	0.215	[64]
V21	$4.57 \cdot 10^{20}$	3.09,4.12,2.10	800	1076	22.7	-	0.190	[64]
V22	$5.25 \cdot 10^{20}$	3.50,4.65,1.93	800	1076	20.6	-	0.170	[64]
V23	$5.77 \cdot 10^{20}$	3.55,4.35,2.00	800	1076	20.5	-	0.153	[64]
V24	$5.93 \cdot 10^{20}$	3.01,4.15,2.11	800	1076	23.3	-	0.137	[64]
V25	1%Nd ₂ O ₃	5.25,3.24,4.42	800	1038	47.42	-	0.282	[45]
V26	$0.98 \cdot 10^{20}$	5.7,15.8,9.8	807	1323	2.7	1.56	0.168	[71]
V26	$0.98 \cdot 10^{20}$	5.7,15.8;9.8	807	1055	1.0	1.56	-	[71]

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: J- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Vrre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	A	$78P_2O_5-10Na_2SO_4-10BaF_2-2NdF_3$
V2	B	$68P_2O_5-20Na_2SO_4-10BaF_2-2NdF_3$
V2	B	$68P_2O_5-20Na_2SO_4-10BaF_2-2NdF_3$
V3	C	$60P_2O_5-28Na_2SO_4-10BaF_2-2NdF_3$
V3	C	$60P_2O_5-28Na_2SO_4-10BaF_2-2NdF_3$
V4	LHG80	Verre Phosphate dopé Nd
V5	Q88	Verre Phosphate dopé Nd
V6	A	$50(NaPO_3)_6-10Zn_3(PO_4)_2- 10BaF_2- 9AlF_3- 20LiF- 1NdF_3$
V7	B	$50(NaPO_3)_6-10Zn_3(PO_4)_2- 10BaF_2- 9AlF_3- 20 NaF-1NdF_3$
V8	C	$50(NaPO_3)_6-10 Zn_3(PO_4)_2- 10BaF_2- 9AlF_3 - 20KF- 1NdF_3$
V9	A	$48(NaPO_3)_6-20BaCl_2-I0ZnCl_2-20LiCl-2NdCl_3$
V10	B	$48(NaPO_3)_6-20BaCl_2-I0ZnCl_2-20NaCl-2NdCl_3$
V11	C	$48(NaPO_3)_6-20BaCl_2-I0ZnCl_2-20KCl-2NdCl_3$
V12	D	$48(NaPO_3)_6-20BaCl_2-I0ZnCl_2-10LiCl-10NaCl-2NdCl_3$
V13	E	$48(NaPO_3)_6-20BaCl_2-I0ZnCl_2-10NaCl-10KCl-2NdCl_3$
V14	F	$48(NaPO_3)_6-20BaCl_2-I0ZnCl_2-10LiCl-10KCl-2NdCl_3$
V15	Alf70	$37AlF_3-12MgF_2-15CaF_2-9SrF_2-6BaF_2-14YF_2-6NaPO_3$
V16	LG810	Fluorophosphate
V17	LiTFP	$50(NaPO_3)_6 - 10TeO_2 - 20AlF_3 - 19LiF-1Nd_2O_3$
V18	NaTFP	$50(NaPO_3)_6 - 10TeO_2 - 20AlF_3 - 19NaF-1Nd_2O_3$
V19	KTFP	$50(NaPO_3)_6 - 10TeO_2 - 20AlF_3 - 19KF-1Nd_2O_3$

4.5. MATRICES VITREUSES DOPÉES ND

Tableau: J1- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau J

Verre	$ConNd^{+3}$ ion/cm^3	$\Omega_2-\Omega_4-\Omega_6$ $\cdot 10^{-20}(cm^2)$	λ_{exc} nm	$\sigma_a(cm^2)$ $\cdot 10^{-21}$	λ_e nm	$\sigma_e(cm^2)$ $\cdot 10^{-21}$	n	$\tau(ms)$	Ref
V1	$0.98 \cdot 10^{20}$	5.7,15.8,9.8	807	-	894	2.5	1.56	-	[71]
V2	$0.96 \cdot 10^{20}$	3.6,8.7,6.4	807	-	1327	1.4	1.55	0.286	[71]
V2	$0.96 \cdot 10^{20}$	3.6,8.7,6.4	807	-	$\frac{1055}{897}$	$\frac{5.9}{1.6}$	1.55	-	[71]
V3	$0.95 \cdot 10^{20}$	3.5,8.5,6.3	807	-	1325	1.4	1.53	0.288	[71]
V3	$0.95 \cdot 10^{20}$	3.5,8.5,6.3	807	-	$\frac{1057}{890}$	$\frac{5.7}{1.3}$	1.53	-	[71]
V4	-	3.6,5.0,5.5	-	-	-	42.0	1.5429	0.327	[52]
V5	-	3.3,5.1,5.6	-	-	-	40.0	1.5449	0.326	[52]
V6	$40.9 \cdot 10^{20}$	17.77,17.79,18.83	-	$\frac{7.91}{23.39}^*$	$\frac{1324}{1060}$	-	1.526	-	[72]
V7	$40.8 \cdot 10^{20}$	7.552,8.394,8.165	-	$\frac{7.92}{23.71}^*$	$\frac{1324}{1060}$	-	1.523	-	[72]
V8	$39.2 \cdot 10^{20}$	15.47,15.52,15.86	-	$\frac{8.08}{23.99}^*$	$\frac{1324}{1060}$	-	1.520	-	[72]
V9	$92 \cdot 10^{20}$	2.95,0.40,4.06	800	-	-	-	1.4862	0.803	[73]
V10	$82 \cdot 10^{20}$	3.09,0.86,4.24	800	-	-	-	1.4860	0.708	[73]
V11	$87 \cdot 10^{20}$	2.87,0.49,3.97	800	-	-	-	1.4866	0.804	[73]
V12	$87 \cdot 10^{20}$	2.85,0.30,4.49	800	-	-	-	1.4860	0.746	[73]
V13	$91 \cdot 10^{20}$	2.19,1.61,4.20	800	-	-	-	1.4858	0.630	[73]
V14	$93 \cdot 10^{20}$	2.02,1.41,4.21	800	-	-	-	1.4860	0.649	[73]
V15	-	1.44,2.95,4.06	-	-	1317	-	1.432	-	[74]
V16	-	2.65,3.22,5.06	-	-	1320	-	1.453	-	[74]
V17	$92.2 \cdot 10^{20}$	3.54,3.76,4.46	805	-	1060	-	1.577	-	[75]
V18	$91.5 \cdot 10^{20}$	3.02,5.27,4.21	805	-	1060	-	1.579	-	[75]
V19	$91.0 \cdot 10^{20}$	4.71,4.07,5.50	805	-	1060	-	1.578	-	[75]

Pour les verres V4 et V5, la valeur de T_g est $402^\circ C$ et $367^\circ C$ respectivement.

4.6 Matrices vitreuses dopées terres rares(Sm, Dy, Tm, Ho, Pr)

Tableau: F- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	-	70P ₂ O ₅ -15Al ₂ O ₃ -14Na ₂ O-1Dy ₂ O ₃
V2	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1SmF ₃
V3	-	75NaPO ₃ -24.5ZnF ₂ -0.5SmF ₃
V4	FPT5	95 (33AlF ₃ -11MgF ₂ -21CaF ₂ -8SrF ₂ -15BaF ₂ -10NaF-2LaF ₃)-5Al(PO ₃) ₃
V5	PKBAFD10	55.5P ₂ O ₅ -17K ₂ O-14.5BaO- 8Al ₂ O ₃ - 4AlF ₃ -1.0Dy ₂ O ₃
V6	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1CeF ₃
V7	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1PrF ₃
V8	-	70P ₂ O ₅ -15Al ₂ O ₃ -14Na ₂ O-1Tm ₂ O ₃
V9	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1SmF ₃
V10	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1EuF ₃
V11	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1GdF ₃
V12	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1TbF ₃
V13	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1DyF ₃
V14	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1HoF ₃
V15	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1ErF ₃
V16	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1TmF ₃
V17	-	75NaPO ₃ -24CaF ₂ -1YbF ₃
V18	-	75NaPO ₃ -20CaF ₂ -5EuF ₃
V19	-	75NaPO ₃ -20CaF ₂ -5TbF ₃
V20	GlassA	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +15Li ₂ O + 1Sm ₂ O ₃
V21	GlassB	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +15Na ₂ O + 1Sm ₂ O ₃
V22	GlassC	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +15K ₂ O + 1Sm ₂ O ₃
V23	GlassD	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +7.5Li ₂ O +7.5Na ₂ O+ 1Sm ₂ O ₃
V24	GlassE	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +7.5Li ₂ O +7.5K ₂ O+ 1Sm ₂ O ₃
V25	GlassF	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +7.5K ₂ O +7.5Na ₂ O 1Sm ₂ O ₃
V26	GlassG	69P ₂ O ₅ +15Na ₂ HPO ₄ +15CaO + 1Sm ₂ O ₃

4.6. MATRICES VITREUSES DOPÉES TERRES RARES(SM, DY, TM, HO, PR)

Tableau F1: Paramètres caractérisent les verres cités au tableau F.

Verre	Ion	Conc	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_{ab} nm	λ_{em} nm	σ_{em} (cm ²) .10 ⁻²¹	n	τ (ms)	Ref
V1	Dy ⁺³	1mol%	17.33,3.16,1.72	388	575	-	-	0.807	[76]
V2	Sm ⁺³	1mol%	2.23,3.82,2.18	-	-	-	1.506	-	[77]
V3	Sm ⁺³	0.5mol%	2.35,3.87,2.26	-	-	-	1.525	-	[77]
V4	Tm ⁺³	0.02mol%	2.52,1.62,1.56	-	-	-	1.460	-	[78]
V5	Dy ⁺³	2.466.10 ²⁰	12.34,2.67,2.30	457.9	$\frac{574}{485}$	$\frac{0.476}{0.041}$	1.539	0.732	[79]
V5	≡	≡	≡	≡	$\frac{663}{754}$	$\frac{0.093}{0.362}$	≡	0.669	[79]
V6	Ce ⁺³	1mol%	-	-	-	-	1.484	-	[80]
V7	Pr ⁺³	1mol%	3.74,5.75,5.59	442	-	-	1.487	-	[80]
V8	Tm ⁺³	1mol%	0.397,1.68,1.84	466	650	-	-	0.081	[76]
V9	Sm ⁺³	1mol%	2.18,3.80,2.15	400	-	-	1.486	5.9	[80]
V10	Eu ⁺³	1mol%	-	395	-	-	1.484	3.5	[80]
V11	Gd ⁺³	1mol%	- , - , 2.29	-	-	-	1.484	-	[80]
V12	Tb ⁺³	1mol%	4.23,2.92,2.78	374	-	-	1.485	-	[80]
V13	Dy ⁺³	1mol%	3.63,2.03,1.89	360	-	-	1.484	-	[80]
V14	Ho ⁺³	1mol%	3.23,2.71,1.82	-	-	-	1.484	-	[80]
V15	Er ⁺³	1mol%	2.25,1.01,0.80	-	-	-	1.485	-	[80]
V16	Tm ⁺³	1mol%	2.03,1.09,1.17	-	-	-	1.483	-	[80]
V17	Yb ⁺³	1mol%	-	-	-	-	1.484	-	[80]
V18	Eu ⁺³	5mol%	5.52,4.21,3.58	-	-	-	1.495	-	[80]
V19	Tb ⁺³	5mol%	- , 0.62, 2.78	-	-	-	1.488	-	[80]
V20	Sm ⁺³	1mol%	0.83,4.10,3.34	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.293}{0.459}$	-	3.45	[81]
V21	Sm ⁺³	1mol%	0.47,2.00,1.70	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.157}{0.283}$	-	6.00	[81]
V22	Sm ⁺³	1mol%	1.18,4.07,3.25	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.288}{0.451}$	-	3.28	[81]
V23	Sm ⁺³	1mol%	0.43,1.28,1.03	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.083}{0.122}$	-	10.64	[81]
V24	Sm ⁺³	1mol%	0.58,3.52,2.99	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.234}{0.358}$	-	3.81	[81]
V25	Sm ⁺³	1mol%	1.08,4.70,3.85	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.354}{0.515}$	-	2.88	[81]
V26	Sm ⁺³	1mol%	1.46,4.54,4.12	400	$\frac{560}{597}$	$\frac{0.508}{0.613}$	-	2.74	[81]
V20	Sm ⁺³	1mol%	0.83,4.10,3.34	400	$\frac{642}{702}$	$\frac{0.299}{0.373}$	-	-	[81]

4.6. MATRICES VITREUSES DOPÉES TERRES RARES(SM, DY, TM, HO, PR)

Tableau: G - La composition chimique de différentes matrices vitreuses

VERRE	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	GlassC	$69\text{P}_2\text{O}_5 + 15\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 15\text{K}_2\text{O} + 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V2	GlassD	$69\text{P}_2\text{O}_5 + 15\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7.5\text{Li}_2\text{O} + 7.5\text{Na}_2\text{O} + 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V3	GlassE	$69\text{P}_2\text{O}_5 + 15\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7.5\text{K}_2\text{O} + 7.5\text{Li}_2\text{O} + 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V4	GlassF	$69\text{P}_2\text{O}_5 + 15\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7.5\text{K}_2\text{O} + 7.5\text{Na}_2\text{O} + 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V5	GlassG	$69\text{P}_2\text{O}_5 + 15\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 15\text{CaO} + 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V6	KCaAlP	$50\text{P}_2\text{O}_5 - 30\text{K}_2\text{O} - 15\text{CaO} - 4.25\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.75\text{Tm}_2\text{O}_3$
V7	PKBAD	$58.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 14.5\text{BaO} - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Dy}_2\text{O}_3$
V8	PKBFAD	$55.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 11.5\text{BaO} - 6\text{BaF}_2 - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Dy}_2\text{O}_3$
V9	KCPG	$50\text{P}_2\text{O}_5 - 30\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 20\text{KCl}$
V10	PbCPG	$50\text{P}_2\text{O}_5 - 30\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 20\text{PbCl}$
V11	PKBAEu	$58.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 14.5\text{BaO} - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
V12	PKBFAEu	$55.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 11.5\text{BaO} - 6\text{BaF}_2 - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
V13	LiTFP	$50(\text{NaPO}_3)_6 - 10\text{TeO}_2 - 20\text{AlF}_3 - 19\text{LiF} - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
V14	NaTFP	$50(\text{NaPO}_3)_6 - 10\text{TeO}_2 - 20\text{AlF}_3 - 19\text{NaF} - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
V15	KTFP	$50(\text{NaPO}_3)_6 - 10\text{TeO}_2 - 20\text{AlF}_3 - 19\text{KF} - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
V16	PKBAS	$58.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 14.5\text{BaO} - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V17	PKBFAS	$55.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 11.5\text{BaO} - 6\text{BaF}_2 - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Sm}_2\text{O}_3$
V18	PKBAFEu	$55.5\text{P}_2\text{O}_5 - 17\text{K}_2\text{O} - 14.5\text{BaO} - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{AlF}_3 - 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
V19	PBEu	$\text{Eu}^{+3} : \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
V20	ASEu	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{SiO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$
V21	PNBYFEu	$58\text{Na}(\text{PO}_3)_2 - 11\text{BaF}_2 - 30\text{YF}_3 - 1\text{EuF}_3$
V22	-	$70\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 14\text{Na}_2\text{O} - 1\text{Sm}_2\text{O}_3$

4.6. MATRICES VITREUSES DOPÉES TERRES RARES(SM, DY, TM, HO, PR)

Tableau: G1- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau F

Verre	Ion	Conc mol%	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_{exc} nm	λ_{em} nm	σ_{em} (cm ²) .10 ⁻²¹	n	τ (ms)	Ref
V1	Sm ⁺³	1.0	1.18,4.07,3.25	400	$\frac{642}{702}$	$\frac{0.361}{0.245}$	-	-	[81]
V2	Sm ⁺³	1.0	0.43,1.28,1.03	400	$\frac{642}{702}$	$\frac{0.104}{0.062}$	-	-	[81]
V3	Sm ⁺³	1.0	0.58,3.52,2.99	400	$\frac{642}{702}$	$\frac{0.252}{0.145}$	-	-	[81]
V4	Sm ⁺³	1.0	1.08,4.70,3.85	400	$\frac{642}{702}$	$\frac{0.403}{0.237}$	-	-	[81]
V5	Sm ⁺³	1.0	1.46,4.54,4.12	400	$\frac{642}{702}$	$\frac{0.470}{0.312}$	-	-	[81]
V6	Tm ⁺³	0.75	5.63,1.75,1.11	792	$\frac{1477}{1789}$	$\frac{2.37}{5.79}$	1.504	$\frac{0.579}{4.6}$	[82]
V7	Dy ⁺³	1.0	9.72,3.08,1.66	457.9	574	3.56	1.547	0.79	[83]
V8	Dy ⁺³	1.0	10.41,2.29,2.07	457.9	574	3.54	1.540	0.75	[83]
V9	Pr ⁺³	0.1	-2.168,9.375,3.621	-	1060	-	-	0.345	[57]
V10	Pr ⁺³	0.1	3.571,7.161,3.325	-	1060	-	-	0.332	[57]
V9	Pr ⁺³	0.5	-5.988,12.285,17.301	-	1060	-	-	0.145	[57]
V10	Pr ⁺³	0.5	-2.263,12.532,10.759	-	1060	-	-	0.209	[57]
V11	Eu ⁺³	1.0	6.91,5.01,5.76	465.8	$\frac{592}{611}$	$\frac{0.33}{1.914}$	-	2.64 ^c	[84]
V12	Eu ⁺³	1.0	7.13,5.18,5.78	465.8	$\frac{592}{611}$	$\frac{0.325}{1.684}$	-	2.60 ^c	[84]
V11	Eu ⁺³	1.0	6.91,5.01,5.76	465.8	$\frac{702}{817}$	$\frac{1.582}{0.07}$	-	2.51 ^m	[84]
V13	Eu ⁺³	1.0	5.63,1.95, -	395	$\frac{619}{705}$	$\frac{1.359}{0.507}$	1.591	2.495	[85]
V14	Eu ⁺³	1.0	5.29,1.89, -	395	$\frac{618}{705}$	$\frac{1.342}{0.539}$	1.593	2.401	[85]
V15	Eu ⁺³	1.0	5.52,1.83, -	395	$\frac{618}{702}$	$\frac{1.362}{0.427}$	1.599	2.495	[85]
V16	Sm ⁺³	1.0	4.49,7.36,3.87	476.5	$\frac{645}{598}$	$\frac{1.034}{1.160}$	1.547	2.09	[86]
V16	Sm ⁺³	1.0	≡	476.5	$\frac{705}{561}$	$\frac{0.337}{0.147}$	≡	-	[86]
V17	Sm ⁺³	1.0	3.46,5.75,3.28	476.5	$\frac{645}{598}$	$\frac{0.801}{0.910}$	1.552	2.56	[86]
V17	Sm ⁺³	1.0	≡	476.5	$\frac{706}{562}$	$\frac{0.264}{0.127}$	≡	-	[86]
V18	Eu ⁺³	1.0	8.12,5.79, -	465.8	$\frac{701.6}{611.3}$	$\frac{1.95}{2.04}$	-	2.46 ^m	[87]
V18	≡	1.0	≡	≡	591.8	0.35	-	2.35 ^c	[87]
V19	≡	-	5.9,1.4,1.8	-	-	-	-	2.30	[87]
V20	≡	-	5.61,3.47,2.91	-	-	-	-	3.70 ^c	[87]
V21	≡	-	4.9,5.2,4.0	-	-	-	-	3.41 ^c	[87]
V22	Sm ⁺³	1.0	1.37,3.07,1.72	402	644	-	-	0.765	[76]

4.6. MATRICES VITREUSES DOPÉES TERRES RARES(SM, DY, TM, HO, PR)

Tableau: U- La composition chimique de différentes matrices vitreuses

Verre	Symbole	composition chimique des matrices vitreuses
V1	BAPT	35.0 BaO-4.0Al ₂ O ₃ -60.0P ₂ O ₅ -1.0Tb ₂ O ₃
V2	BGPT	35.0 BaO-4.0Ga ₂ O ₃ -60.0P ₂ O ₅ -1.0Tb ₂ O ₃
V3	BIPT	35.0 BaO-4.0In ₂ O ₃ -60.0P ₂ O ₅ -1.0Tb ₂ O ₃
V4	PPNSm10	55.0P ₂ O ₅ - 39.0PbO -5.0Nb ₂ O ₅ -1.0Sm ₂ O ₃
V5	-	44P ₂ O ₅ -25CaO-15BaO-15SrO-1Pr ₂ O ₃
V6	-	44P ₂ O ₅ -25CaO-15BaO-15SrO-0.2Sm ₂ O ₃
V7	ZP	33.3P ₂ O ₅ -66.7ZnO
V8	PKMAFDy	55.5P ₂ O ₅ -17K ₂ O-8Al ₂ O ₃ -14.5MgO-4AlF ₃ -1Dy ₂ O ₃
V9	-	40SiO ₂ -25Al ₂ O ₃ -18Na ₂ CO ₃ -7NaF-8YF ₃ -2DyF ₃
V10	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1PrF ₃
V11	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -EuF ₃
V12	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1DyF ₃
V13	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1HoF ₃
V14	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1ErF ₃
V15	-	75NaPO ₃ -24BaF ₂ -1TmF ₃
V16	FP1	5Al(PO ₃) ₃ -32AlF ₃ -10MgF ₂ -15CaF ₂ -7SrF ₂ -14BaF ₂ -10NaF-6LaF ₃ -1HoF ₃
V17	-	46PbO-53P ₂ O ₅ -1Ln ₂ O ₃ (where Ln =0.1 Sm, 0.9Gd)
V18	-	50KH ₂ P ₂ O ₅ - 49NaPO ₃ -1Pr ₂ O ₃
V19	-	50KH ₂ P ₂ O ₅ - 49NaPO ₃ -1Nd ₂ O ₃
V20	-	50KH ₂ P ₂ O ₅ - 49NaPO ₃ -1Er ₂ O ₃
V21	-	50KH ₂ P ₂ O ₅ - 49NaPO ₃ -1Tm ₂ O ₃

4.6. MATRICES VITREUSES DOPÉES TERRES RARES(SM, DY, TM, HO, PR)

Tableau: U1- Paramètres caractérisent les verres cités au tableau U

Verre	Ion	Conc mol%	$\Omega_2\text{-}\Omega_4\text{-}\Omega_6$.10 ⁻²⁰ (cm ²)	λ_{ex} nm	σ_a cm ² .10 ⁻²¹	λ_e nm	σ_e cm ² .10 ⁻²¹	n	τ (ms)	Ref
V1	Tb ⁺³	151.10 ²⁰	59,93,5.3	-	-	-	-	1.549	1.62	[88]
V2	Tb ⁺³	150.10 ²⁰	24,32,2.6	-	-	-	-	1.550	2.74	[88]
V3	Tb ⁺³	149.10 ²⁰	65,105,6.0	-	-	-	-	1.552	1.50	[88]
V4	Sm ⁺³	2.85.10 ²⁰	3.42,2.80,1.85	476.5	-	$\frac{645}{598}$	$\frac{0.706}{0.676}$	1.721	1.896	[89]
V5	Pr ⁺³	1%Pr ₂ O ₃	4.26,4.33,6.27	-	-	479	-	1.58	0.025	[90]
V6	Sm ⁺³	1Sm ₂ O ₃	1.37,2.72,1.58	-	-	1460	-	1.58	5.78	[90]
V7	Dy ⁺³	0.5Dy ₂ O ₃	2.48,0.954,0.67	-	-	1262	-	1.622	2.587	[91]
V8	Dy ⁺³	2.502.10 ²⁰	7.04,1.73,1.57	-	-	574	3.19	1.517	1.68	[92]
V9	Dy ⁺³	2%Dy ₂ O ₃	8.14,2.04,2.26	340	6.0	576.5	2.6	1.55	-	[93]
V10	Pr ⁺³	1mol%	-0.06,6.21,5.50	-	-	-	-	-	-	[94]
V11	Eu ⁺³	1mol%	4.07,5.09,3.74	-	-	-	-	-	-	[94]
V12	Dy ⁺³	1mol%	3.91,1.76,1.80	-	-	-	-	-	-	[94]
V13	Ho ⁺³	1mol%	3.78,2.97,2.05	-	-	-	-	-	-	[94]
V14	Er ⁺³	1mol%	2.27,0.86,0.84	-	-	-	-	-	-	[94]
V15	Tm ⁺³	1mol%	2.53,1.01,1.30	-	-	-	-	-	-	[94]
V16	Ho ⁺³	1mol%	2.08,3.11,1.50	800	-	1947	-	-	14.09	[95]
V17	Ln ⁺³	(0.1-0.9)%	0.225,3.78,2.02	401	-	-	-	1.688	3.565	[96]
V18	Pr	1mol%	10.74,1.81,6.82	1030	-	-	-	1.485	1.475	[97]
V19	Nd	1mol%	6.87,0.58,9.82	800	-	-	-	1.495	0.324	[97]
V20	Er	1mol%	14.11,5.49,5.13	1500	-	-	-	1.492	15.62	[97]
V21	Tm	1mol%	15.78,5.49,0.09	480	-	-	-	1.490	0.248	[97]

Pour les verres V1, V2, et V3 ($T_g = 727, 701$ et 735 . $T_c = 861, 805$ et 873)°C respectivement.

Paramètres utilisés

σ_{ab}, σ_{em} : Les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée respectivement, qui traduisent la probabilité d'absorption ou d'émission de photon. L'unité utilisée est le cm^2 .

τ_r : La durée de vie radiative, c'est le temps moyen pendant lequel les ions restent dans l'état métastable.

$n=n_D$: L'indice de réfraction (589.3nm).

Ω_2 : Particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison lanthanide-ligand. Plus ce degré se renforce, plus la valeur de Ω_2 est élevée [51]

Ω_6 : Ce paramètre est lié à la rigidité de la matrice hôte, matrice moins rigide, plus la valeur de Ω_6 est élevée [98].

T_g : Température de transition vitreuse au-dessus de laquelle le verre solide devient visqueux et peut être mis en forme.

C : Concentration d'ions terres rares. Dans des matériaux fortement dopés, on peut avoir à la fois présence de zones contenant des clusters et en contrepartie des zones faiblement dopées. La différence entre la concentration d'ions totale et la concentration d'ions actifs peut être très importante. Ainsi seule la mesure de gain optique, qui reste assez difficile à évaluer correctement, permet de connaître la proportion d'ions actifs [99].

Remarques

- La première remarque est que la structure de verre affect d'une manière importante les propriétés spectroscopiques des ions terres rares.

- On a vu que la section efficace d'émission varie comme une fonction inverse du carré de l'indice du verre. Un faible indice est donc préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée.

- Il est à noter que la section efficace est augmentée en utilisant plusieurs formateurs plutôt qu'un seul [100]. Dans certains cas (transitions hypersensibles), c'est la perte de symétrie due à un environnement complexe de modificateurs autour de l'ion dopant qui augmente les sections efficaces d'émission, tandis que la concentration en modificateur n'apporte pas d'effets significatifs [100].

- Le Phosphore augmente l'énergie maximale de vibration du réseau. Il conduit donc à la diminution de la durée de vie non-radiative des niveaux les plus rapprochés [101].

- La substitution de SiO_2 par Bi_2O_3 dans la structure d'un verre silicate diminue l'énergie de phonon du verre car ($E_{ph}(\text{SiO}_2) = 1100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{ph}(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 500 \text{ cm}^{-1}$), par conséquent, la durée de vie radiative augmente. D'autre part on sait que la durée de vie radiative varie comme une fonction inverse de l'indice du verre. Un faible indice est donc préférable pour maximiser la durée de vie radiative. L'indice du verre est d'autant plus élevé que la quantité de Bi_2O_3 est importante [12], donc la durée de vie radiative diminue. L'influence de

l'indice du verre sur la durée de vie est beaucoup plus importante que l'influence de l'énergie de phonon du verre [12].

- L'addition de B_2O_3 dans un verre oxyfluoride silicate diminue considérablement la durée de vie, cette diminution due à l'énergie de phonon élevée de B_2O_3 (1500 cm^{-1}), en comparant avec le silicate (1100 cm^{-1}), et phosphate (1200 cm^{-1}). La présence de B_2O_3 dans un verre silicate dopé Er provoque une relaxation multi-phonon rapide de $I_{13/2}$ vers $I_{15/2}$ [9].

- L'adjonction de l'antimoine Sb dans un verre silicate, abaisse T_g et T_c , mais augmente l'indice de réfraction considérablement jusqu'au (1.88) [16]. L'indice du verre est d'autant plus élevé que la quantité de Sb_2O_3 est importante [16], ce qui minimise la section efficace d'émission stimulée. Une séparation de phase est possible dans ce verre, et les ions TR seront préférentiellement incorporée dans la phase riche en Sb_2O_3 [9].

- Dans le but d'obtenir des verres réunissant les avantages des verres phosphates simples à cation alcalin (ceux-ci ont une bande de fluorescence étroite mais une médiocre stabilité chimique) [104], et ceux des verres à cation bivalent alcalino-terreux, (excellente stabilité chimique) [104], des verres mixtes comportent un grand nombre de composants, ont été préparés, ces verres ont une très bonne stabilité chimique.

- La durée de vie du verre phosphate est moins élevée que celle du verre silicate a cause du groupe hydroxyle OH^- [62]. Le verre silicate a des propriétés mécanique et thermique mieux que le verre phosphate [62]. L'addition de B_2O_3 au verre phosphate améliore les propriétés mécanique et thermique de ce dernier, sans montrer l'effet quenching concentration [62].

- On utilise le fluor, comme correcteur négatif d'indice, en liaison avec le phosphore pour obtenir un verre optiquement semblable à la silice, mais de température de fusion beaucoup plus basse [7]. Le verre oxyfluoride alumino-silicate dopé Er^{+3} présente une bonne stabilité chimique et un facteur de mérite plus important que celles de fluorosilicate et le verre ZBLAN [82].

- Dans les verres alumino- phosphates alcalins dopé erbium les sections efficaces d'absorption et d'émission augmentent quand le rayon atomique d'alcalins augmente dans l'ordre Li-Na-K [22].

- Le verre fluorophosphate sulfate dopé neodyme montre d'excellentes propriétés spectroscopiques par rapport aux verres phosphate et fluorophosphate purs. Le Sulfate est responsable de l'amélioration des propriétés radiatives de ce verre, il augmente considérablement la section efficace d'émission [88].

- L'adjonction de GeO_2 dans un verre silicate augmente la solubilité des ions terres rares, et augmente l'indice de réfraction. Il a été observé que pour un verre silica-germanium dopé erbium la section efficace d'absorption à 980 nm est plus que le double que celle du silice pure [3].

- L'adjonction de Al_2O_3 dans un verre silicate augmente la solubilité des ions terres rares, minimise les

perles à la longueur 1550 nm et minimise l'atténuation dans ces guides d'ondes d'aluminosilicate [3]. Dans ce verre la section efficace d'émission augmente, tandis que l'énergie de phonon diminue avec la formation de liaison Al-O-Si [102].

- Pour le verre fluorophosphate RF - RF₂ - AlF₃ - Al(PO₃)₃, il présente une bonne stabilité thermique quand les teneurs de RF et RF₂ soient les mêmes avec un grand nombre de composants RF et RF₂ sont inclus [103]. Tandis que l'introduction de PbF₂ et NaF avec des teneurs convenables dans un verre fluorophosphate augmente la stabilité thermique. L'introduction de PbF₂ diminue l'énergie de phonon légèrement [103]. Le comportement spectral du verre fluorophosphate est intermédiaire entre le comportement de verres phosphate et fluoré [105].

- La densité et l'indice de réfraction, pour des verres de même composition, augmente avec la teneur en Nd [103], tandis que l'augmentation des indices lors du codopage Yb / Er étant dans le domaine de l'incertitude de mesure.

4.6.1 Comparaison

On a synthétisé plusieurs travaux concernant les paramètres spectroscopiques d'ions terres rares dans les verres silicates, phosphates et fluorophosphates. Les résultats sont illustrés dans les tableaux ci-dessous:

Verres silicates

Ion	$\lambda_a(nm)$	$\sigma_a(pm^2)$	$\lambda_a(nm)$	$\sigma_a(pm^2)$	$\lambda_e(nm)$	$\sigma_e(pm^2)$	$\tau(ms)$	$T_g^{\circ}C$	n
Er	975-981	0.09-0.67	1480-1536	0.43-0.79	1530-1540	0.44-1.08	3.40-18.4		
Yb	975-	1.8	-	-	977	0.67	0.7-1.2	300	1.46
Nd	800-803	-	-	-	1038-1076	0.9-4.74	0.14-1.09		
Nd	-	-	-	-	1325-1366	0.31-0.67	0.355-0.414	753	1.88
Er+Yb	973-980	0.1-3.43	1530-1533	0.28-0.60	1534-1544	0.58-1.0	2.4-12.0		

Verres phosphates

Ion	$\lambda_a(nm)$	$\sigma_a(pm^2)$	$\lambda_a(nm)$	$\sigma_a(pm^2)$	$\lambda_e(nm)$	$\sigma_e(pm^2)$	$\tau(ms)$	$T_g^{\circ}C$	n
Er	975-980	0.18-0.25	1500-1550	0.57-1.01	1500-1550	0.39-1.17	2.13-16.75		
Yb	946-976	0.20-1.34	-	-	975-1026	0.37-1.32	0.84-2.1	290	1.55
Nd	800-860	-	-	-	1051-1061	2.0-6.48	0.17-0.53		
Nd	-	-	-	-	1323-1324	0.89-1.1	0.32-0.356	608	2.29
Er+Yb	970-980	0.40-1.51	1500-1530	0.57-0.69	1533-1540	0.48-0.76	6.8-12.6		

Verres fluorophosphates

Ion	$\lambda_a(nm)$	$\sigma_a(pm^2)$	$\lambda_a(nm)$	$\sigma_a(pm^2)$	$\lambda_e(nm)$	$\sigma_e(pm^2)$	$\tau(ms)$	T_g^0C	n
Er	970-980	0.22-0.67	1500-1532	0.58-1.87	1516-1536	0.58-3.14	6.8-11.03		
Yb	975-977	0.14-0.18	-	-	975-1005	0.60-1.07	0.73-1.28	200	1.46
Nd	800-808	-	-	-	1049-1060	1.7-6.68	0.14-0.498		
Nd	800-808	-	-	-	1320-1327	0.3-1.45	0.17-0.29	462	1.59
Er+Yb	970-975	0.55-0.68	-	-	1528-1530	0.72-0.95	6.72-8.8		

Pour comparer les verres actifs du point de vue du gain possible, on compare les sections efficaces d'émission, la durée de vie du niveau excité, le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera donc le produit ($\sigma_{em} \cdot \tau_{rad}$).

D'après ces résultats on peut dire que:

Emission à 1.5 μm

Cette longueur d'onde d'émission est intéressante pour plusieurs raisons: Elle est relativement inoffensive pour l'oeil car le faisceau est absorbé en volume par le milieu oculaire externe (humeur aqueuse et cristallin) et ne détériore pas la rétine. La zone spectrale 1.53-1.6 μm est dite "zone de sécurité oculaire". Des lasers pour la télémétrie dans le domaine militaire sont fabriqués pour émettre dans cette zone [2].

Le succès des verres dopés erbium réside dans une propriété unique que possède cette terre rare c'est l'émission à 1530 nm ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, qui est au centre du troisième fenêtre des télécommunications et qui correspond à la longueur d'onde d'atténuation minimum des fibres optiques de silice. La fréquence de coupure, joue un rôle important sur les deux transitions des ions Er^{+3} : ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, notre but est de favoriser une relaxation multiphonons rapide pour dépeupler rapidement le niveau excité ${}^4I_{11/2}$, vers le niveau émetteur ${}^4I_{13/2}$, situé à une énergie environ ($3200cm^{-1}$) plus faible. On cherche donc une fréquence de phonons élevée afin que le nombre de phonons mis en jeu soit le plus faible possible. D'autre part il y a un risque de relaxation non radiative entre le niveau ${}^4I_{13/2}$ et le niveau fondamental ${}^4I_{15/2}$ (écart énergétique d'environ $6500 cm^{-1}$), pour le limiter, il faut des fréquences de phonons faible afin que le nombre de phonons mis en jeu soit le plus grand possible. Il s'agit donc de trouver un compromis, il faudra utiliser préférentiellement des verres dans lesquels la fréquence de phonons maximale se situe autour de $1050 cm^{-1}$ [107]. Vu la relation (1.1), on évite les verres dans lesquels les fréquences de coupures sont associées à des éléments trop lourds ou trop légers. Précisément ce sont des matrices de types silicates ou phosphates qui semblent les mieux adaptées de ce point de vue. Les durées de vie des niveaux ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ sont des grandeurs intéressantes à considérer et qui permettent la comparaison entre matrices hôtes. Donc on cherche une relaxation multiphonons rapide

pour dépeupler rapidement le niveau excité ${}^4I_{11/2}$ afin de limiter les effets délétères des transferts d'énergie et d'absorption à l'état excité ou ESA (pour Excited State Absorption), plus le temps de vie des niveaux ${}^4I_{11/2}$ sera court, plus ces phénomènes parasites seront limités (dans le cas de codopage erbium-ytterbium, empêche l'erbium de restituer de l'énergie à l'ytterbium) [107]. En outre les désexcitations non radiatives sont possibles à partir de niveau ${}^4I_{13/2}$. Plus la durée de vie expérimentale sera proche de la durée de vie radiative, plus le taux de phénomènes non radiatifs sera faible⁻¹ [108]. Une valeur élevée de la durée de vie de niveau émetteur sera un gage d'inversion de population facilitée pour les applications amplification et laser. Une durée de vie de niveau ${}^4I_{13/2}$ élevée sera donc appréciable.

- **Verres fluorophosphates dopés Er^{+3}** Sont caractérisés par une durée de vie importante, une section efficace d'émission importante dont la valeur du facteur de mérite maximale est d'environ $326,3 \cdot 10^{-24}$ (s.cm²), plus élevé qu'aux verres fluorophosphates dopés Nd, Yb ou co-dopage Er-Yb, et température de transition très basse, ce qui impose de travailler à faibles températures. On trouve des verres fluorophosphates ont des températures de transition peu élevées (455-462)⁰C [103], mais l'inconvénient de ces verres, qu'ils ne sont pas stables face à la cristallisation ($\Delta T \leq 87^0C$). Ces verres sont fragiles chimiquement et mécaniquement.

- **Verres phosphates dopés Er^{+3}** Ont une durée de vie et une section efficace d'émission moins importantes que celles des verres fluorophosphates. En revanche leur température de transition est un peu élevée que celle de fluorophosphates, ils sont souvent plus résistants chimiquement et mécaniquement que les verres fluorophosphates, les verres phosphates peuvent être sensibles à l'eau. La valeur du facteur de mérite maximale est d'environ $81,54 \cdot 10^{-24}$ (s.cm²), plus élevé qu'aux verres phosphates dopés Nd, Yb ou co-dopage Er-Yb.

- **Verres silicates dopés Er^{+3}** Ont une durée de vie la plus élevée et une section efficace d'émission comparable avec celle des phosphates, et un peu moins élevée que celle des fluorophosphates. Le facteur de mérite maximal est d'environ $105,42 \cdot 10^{-24}$ (s.cm²), plus élevé qu'aux verres silicates dopés Nd, Yb ou co-dopage Er-Yb. La température de transition est suffisamment élevée. Ils ont de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques.

Les verres silicates dopés erbium ont des propriétés spectroscopiques intéressantes et ont de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques. Il paraît que ce couple (Si-Er), donne les meilleures performances pour la réalisation de guides d'ondes actifs dans le domaine de l'optique intégrée pour l'émission à $1,5 \mu m$.

Emission à $1,3 \mu m$

La dispersion est nulle dans les fibres de silice autour de 1300 nm, cette longueur d'onde coïncide avec le second minimum d'atténuation [108]. Quatre ions terres rares ont une émission possible vers 1300 nm: Nd^{+3} , Pr^{+3} , Sm^{+3} et Dy^{+3} . Le critère le plus important est la bande spectrale de gain. Il faut qu'elle soit la plus

large possible et obligatoirement qu'elle comprenne la bande 1300 nm – 1324 nm [51]. Les dopants respectant le mieux ce dernier critère sont le praséodyme et le dysprosium [51].

Samarium

Le samarium a une émission à 1293 nm environ. Cette émission a été obtenue en pompant à 488 nm grâce à un transfert d'énergie du niveau $G_{5/2}$ vers le niveau $F_{7/2}$ [51]. Elle est un peu décalée vers les basses longueurs d'ondes par rapport à la seconde bande de télécommunications. De plus elle est assez peu intense dans la plupart des matrices, une augmentation importante de l'intensité de luminescence du samarium a été observée par un co-dopage aluminium [106].

Dysprosium

Différentes longueurs d'ondes (0,8 μm , 0,9 μm , 1,1 μm et 1,3 μm) sont absorbées à partir du niveau fondamental et peuvent être envisagées pour pomper le dysprosium. Une émission à 1,3 μm a été obtenue en pompant vers 800 nm et vers 900 nm. Un autre point important de la spectroscopie du dysprosium est la très longue durée de vie des niveaux $H_{13/2}$ et $H_{11/2}$. Cette durée de vie peut entraîner deux inconvénients: L'accumulation d'ions dans un niveau qui ne favorise pas l'émission à 1,3 μm et l'apparition de deux bandes d'absorption à l'état excité [51].

Praséodyme

Le Pr est pompé vers 1,01 μm , et émet vers 1,3 μm à partir du niveau 1G_4 . Les autres émissions radiatives ont une probabilité relativement faible par rapport à l'émission à 1310 nm et peuvent donc être négligées. Par contre la transition non radiative $^1G_4 \rightarrow (^3F_4 - ^3F_3)$ est très probable et dépeuple le niveau métastable [51], sa probabilité dépend donc fortement de la nature de la matrice dans laquelle est incorporée le Pr, il est intéressant de choisir une matrice ayant une faible énergie de phonons. Cette transition trouve un problème majeur dans les verres de silice, les transitions non radiatives causés par la faible différence d'énergie entre les niveaux 1G_4 et 3F_4 (environs de 2790 cm^{-1}), ce que mène à une extinction complète du niveau 1G_4 dans le verre de silice. Donc il n'y a pas d'émission 1300 nm dans ce verre qui possède une grande valeur d'énergie de phonons (environs 1100 cm^{-1}). Un autre inconvénient du Pr est l'efficacité de pompage qui est très faible à cause d'une section efficace d'absorption très faible [57]. Pour compenser cette faible absorption, on ne peut pas trop augmenter la concentration d'ions sinon on diminue la durée de vie du niveau métastable [57]. Faire augmenter la longueur de l'amplificateur peut être une solution [51]. Plusieurs travaux ont été publiés sur de structures à base de Pr estiment qu'il constitue probablement l'avenir de l'amplification à 1300 nm [109, 110]

Néodyme

Le néodyme pompé à 800 nm émet dans plusieurs longueurs d'onde dont les principales sont: 1300 nm, 1060

nm, et 860 nm. L'absorption dans l'état excité est un problème majeur du néodyme [57]. Ce phénomène dépeuple le niveau métastable $F_{3/2}$, tout en absorbant le signal à amplifier. Vu que la section efficace d'absorption dépend de la matrice, en choisissant convenablement cette dernière, on peut donc minimiser l'influence de l'absorption dans l'état excité. Le néodyme a une bande d'émission qui n'est pas bien centrée sur la seconde bande de télécommunications. Mais, dans certains verres elle est translatée vers les grandes longueurs d'ondes. Un autre inconvénient du néodyme c'est l'émission à 1060 nm, quel que soit le verre utilisé la section efficace d'émission à 1300 nm est beaucoup plus faible qu'à 1060 nm [108]. L'obtention de l'émission à 1.3 μm est conditionnée par la limitation de l'émission à 1.06 μm , qui est possible grâce à un dispositif sélectif en longueur d'onde [57]. Le néodyme est l'ion le plus intéressant selon ces conditions.

D'après ces résultats on peut dire que:

Le couple (phosphate-néodyme), donne les meilleurs performances pour l'amplification à 1300 nm car les verres phosphates dopés Nd ont un facteur de mérite maximal plus élevé que cel des verres silicates dopés Nd

4.7 Conclusion

Les caractéristiques optimales du couple atomes actifs - matrice hôte peuvent être résumées de la façon suivante:

- Matériau hôte

- ▷ Energie de phonon réduite.
- ▷ Faible présence de centres de diffusion.
- ▷ Indice de réfraction faible et compatible avec celui de la silice pour permettre un bon couplage avec les fibres afin de minimiser les pertes dues à la non adaptation.
- ▷ Absorption parasite minimale aux longueurs d'onde de pompe et de signal.
- ▷ Faible concentration d'impuretés.

- Ions actifs

- ▷ Forte section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe.
- ▷ Transfert efficace de l'énergie d'excitation du niveau de pompe au niveau métastable.
- ▷ Durée de vie de l'état métastable le plus longue possible.
- ▷ Emission radiative efficace avec une efficacité quantique maximale.
- ▷ Phénomènes de réabsorption de l'émission limités
- ▷ Concentration d'atomes actifs appropriée pour limiter les interactions ion-ion.

Enfin, un fort confinement de la lumière dans les guides est souhaité pour atteindre de fortes intensités lumineuses et d'augmenter ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons de pompe.

Bibliographie

- [1] P. Richet, Verre, Une brève histoire du verre. Vol.13 N°4 - AOUT (2007).
- [2] G. Dantelle, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides. Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm , thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (Paris VI), (2006)
- [3] G. Canat, Conception et réalisation d' une source impulsionnelle à fibre dopée Erbium-Ytterbium millijoule de grande brillance spectrale, thèse doctorat, l'école nationale supérieure de l'aéronautique et de l'espace, (2006).
- [4] L. PETIT, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse doctorat, Université bordeaux 1, (2002).
- [5] P.C.Pecker, N.A.Ollsson, J.R.Simpson, Erbium doped fiber Amplifiers fundamentals and technology, Ed. Academic Press, (1997).
- [6] L. Zhang, H. Hu, F. Lin, Emission properties of highly doped Er^{+3} fluoroaluminate glass, Materials Letters 47 (2001) 189–193.
- [7] S. Berneschi, Microlaser in rare earths doped glasses, thèse doctorat, Università Degli Studi di Bologna (2006).
- [8] L. Zhang, N-K. Chen, L. Hu, High Er^{+3} concentration low refractive index fluorophosphate glass for evanescent wave optical amplifiers, J. Physica B 403 (2008) 3470– 3472.
- [9] S. Shen, A. Jha, The influence of F^- ion doping on the fluorescence ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) line shape broadening in Er^{+3} doped oxyfluoride silicate glasses, Optical Materials 25 (2004) 321–333.
- [10] Y.K. Sharma, S.S.L. Surana, R.K. Singh, R.P. Dubedi, Spectral studies of erbium doped soda lime silicate glasses in visible and near infrared regions, Optical Materials 29 (2007) 598–604.
- [11] G.C.Righini, C.Arnaud, S.Berneschi, M.Bettinelli, M.Brenici, A.Chiasera, P.Feron, M.Ferrari, M.Montagna, G.Nunzi Conti, S.Pelli, H.Portales, C. Siligardi, A. Speghini, L. Zampedri, Integrated optical amplifiers and micro-spherical lasers based on erbium-doped oxide glasses, Optical Materials 27 (2005) 1711–1717.
- [12] S. Xu, Z. Yang, S. Dai, G. Wang, L. Hu, Z. Jiang, Effect of Bi_2O_3 on spectroscopic properties of Er - doped lead oxyfluorosilicate glasses for broadband optical amplifiers, Journal of Non-Crystalline Solids 347 (2004) 197–203.
- [13] Q. Qian, C. Zhao, G.F. Yang, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang, Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{+3} -doped antimony-borosilicate glasses, Spectrochimica Acta Part A 71 (2008) 280–285.

- [14] S.W. Yung, H.J. Lin, Y.Y. Lin, R.K. Brow, Y.S. Lai, J.S. Horng, T. Zhang, Concentration effect of Yb^{+3} on the thermal and optical properties of $\text{Er}^{+3} / \text{Yb}^{+3}$ -codoped $\text{ZnF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 29–34.
- [15] Q. Qian, Y. Wang, Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, Spectroscopic properties of Er^{+3} doped $\text{Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1981–1985.
- [16] B.J. Chen, G.C. Righini, M. Bettinelli, A. Speghini, A comparison between different methods of calculating the radiative lifetime of the $^4\text{I}_{13/2}$ level of Er^{+3} in various glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 322 (2003) 319–323.
- [17] M. Liao, L. Hu, Z. Duan, L. Zhang, L. Wen, Spectroscopic properties of fluorophosphate glass with high Er^{+3} concentration *Appl. Phys. B* 86, 83–89 (2007).
- [18] P. Capek, M. Mika, J. Oswald, P. Tresnakova, L. Salavcova, O. Kolek, J. Schrofel, Journal Spirikova. Effect of divalent cations on properties of Er^{+3} -doped silicate glasses. *Optical Materials* 27 (2004) 331–336.
- [19] L. Rama Moorthy, T. Srinivasa Rao, K. Janardhnam, A. Radhapaty, Absorption and emission characteristics of Er ions in alkali chloroborophosphate glasses, *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 1759–1771.
- [20] K. Pradeesh, C.J. Oton, V.K. Agotiya, M. Raghavendra, G. Vijaya Prakash, Optical properties of Er^{+3} doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers, *Optical Materials* 31 (2008) 155–160.
- [21] Y. Gangfeng, J. Zhonghong, D. Zaide, Y. Bing, Y. Tingzhao, F. Zhouming, Effect of Network Modifiers on Spectroscopic Properties of Erbium-doped Phosphate Glasses, *Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci. Ed.* Vol. 20 No. 1. Mar. 2005.
- [22] A. Renuka Devi, C.K. Jayasankar, Optical properties of Er^{+3} ions in lithium borate glasses and comparative energy level analyses of Er^{+3} ions in various glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 197 (1996) 111–128.
- [23] G.C. Righini, S. Pelli, M. Fossi, M. Brenci, A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, A. Speghini, M. Bettinelli, Characterization of Er^{+3} -doped sodium-niobium phosphate glasses, *Rare-Earth-Doped Materials and Devices Proceedings of Spie* Vol. 4282 (2001).
- [24] H. Ebendor, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini, H. Ebendor, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini, Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{+3} in fluoride phosphate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 240 (1998) 66–78.
- [25] S.N.B. Bhaktha, B. Boulard, S. Chaussement, A. Chiappini, A. Chiasera, E. Duval, C. Duverger, S.

- Etienne, M. Ferrari, Y. Jestin, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Monteil, E. Moser, H. Portales, K.C. Vishunubhatla, Erbium-activated modified silica glasses with high ${}^4I_{13/2}$ luminescence quantum yield, *Optical Materials* 28 (2006) 1325–1328.
- [26] J.H. Choi, F.G. Shi, A. Margaryan, W. van der Veer, Novel alkaline-free Er^{+3} -doped fluorophosphate glasses for broadband optical fiber lasers and amplifiers, *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 540–545.
- [27] S. Tanabe, T. Hanada, Local structure and 1.5 μm quantum efficiency of erbium doped glasses for optical amplifiers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 101-105.
- [28] L.R. Moorthy, M. Jayasimhadri, S.A. Saleem, D.V.R. Murthy, Optical properties of Er^{+3} -doped alkali fluorophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1392–1396.
- [29] Y. Lu, Y. Lu, H. Fang, Nai-ben Ming, Upconversion of 1.064 μm Nd : YAG laser pulses into intense visible light in erbium-doped phosphate fibers, *Optics Communications* 115 (1995) 110 - 114 .
- [30] S. Liu, G. Zhao, Y. Li, H. Ying, J. Wang, G. Han, Optical absorption and emission properties of Er^{+3} doped mixed alkali borosilicate glasses, *Optical Materials* 30 (2008) 1393–1398.
- [31] Y.C. Ratnakaram, A. Viswanadha Reddy, R.P. Sreekanth Chakradhar, Electronic absorption spectra and energy gap studies of Er^{+3} ions in different chlorophosphate glasses, *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002) 1809–1822.
- [32] D. Ning, Y. lv-yun, P. Ming-ying, Z. Qing-ling, C. Dan-ping, T. Akai, K. Kadono, Preparation and spectroscopic properties of Er^{+3} -doped high silica glass fabricated by sintering nanoporous glass, *Materials Letters* 60 (2006) 1987–1989.
- [33] D. Ning, Q. Yanbo, Y. Luyun, P. Mingying, W. Chen, Z. Qingling, Z. Chongjun, Q. Jianrong, Z. Congshan, C. Danping, A. Tomoko, High Quantum Efficiency and High Concentration Erbium-Doped Silica Glasses Fabricated by Sintering Nanoporous Glasses, *Journal of Rare earths* 24 (2006) 761 - 764 .
- [34] S. Zhao, F. Zheng, S. Xu, H. Wang, and B. Wang, Er^{+3} -doped phosphor-tellurite glass for broadband and short-length Er^{+3} -doped fiber amplifier, *Chinese Optics Letters* / Vol. 6, No. 4 / April 10, 2008.
- [35] K. Liu, E.Y.B. Pun, Comparative studies of spectroscopic properties in Er^{+3} – Yb^{+3} codoped phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 470 (2009) 340–346.
- [36] L. Zhang, H. Sun, S. Xu, K. Li, L. Hu, Influence of B_2O_3 to the inhomogeneous broadening and spectroscopic properties of Er^{+3}/Yb^{+3} codoped fluorophosphate glasses, *Journal of Luminescence* 117 (2006) 46–52.

- [37] S. Liu, A. Lu, Physical and spectroscopic properties of Yb^{+3} doped fluorophosphate laser glasses, Hindawi Publishing Corporation, Laser Chemistry, Volume (2008), Article, I. D 656490, 6 pages, doi: 10. 1155/2008/656490.
- [38] L. Zhang, H. Sun, H. Wu, J. Wang, L. Hu, J. Zhang, Effects of PbF_2 on the spectroscopic lasing and structural properties of Yb^{+3} -doped fluorophosphate glass, Solid State Communications 135 (2005) 150–154.
- [39] F. Büllsfeld, B. Drapp, V. Hagemann, M. Letz, U. Peuchert, S. Reichel, R. Sprengard, T. Kaelber, M. Brinkmann, B. Schreder, E. Pawlowski, S. Pucilowski, J.S. Hayden, New heavy metal oxide silicate amplifier glass for compact and broadband amplifiers. Rare-Earth-Doped Materials and Devices VII, Shibin Jiang, Jacques Lucas, Editors, Proceedings of Spie Vol. 4990 (2003).
- [40] L. Zhang, H. Hu, C. Qi, F. Lin, Spectroscopic properties and energy transfer in $\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ doped phosphate glasses, Optical materials 17 (2001) 371-377.
- [41] M. Liao, Z. Duan, L. Hu, Y. Fang, L. Wen, Spectroscopic properties of $\text{Er}^{+3} / \text{Yb}^{+3}$ codoped fluorophosphate glasses, Journal of Luminescence 126 (2007) 139–144.
- [42] L. Zhang, L. Wen, J. Zhang, L. Hu, Spectroscopic and structural properties of YbF_3 -doped fluorophosphate glasses, Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 166–171.
- [43] R. Koch, W.A. Clarkson, D.C. Hanna, S. Jiang b, M.J. Myers, D. Rhonehouse, S.J. Hamlin, U. Griebner, H. Schönagel, Efficient room temperature cw Yb :glass laser pumped by a 946 nm Nd : YAG laser, Optics Communications 134(1997) 175-178.
- [44] G.Lei, M.I.Buchwald, B.C.Edwards, R.I.Epstein, Spectroscopic properties of Yb^{+3} doped glasses important for optical refrigeration, OSA.Trends in Optics and Photonics series, 19, Advanced Solid State Lasers, (1998).
- [45] G. Lakshminarayana, M. Mao, R. Yang, J.R. Qiu, M.G. Brik, Spectroscopic investigations of Nd^{+3} Er^{+3} , $\text{Er}^{+3} / \text{Yb}^{+3}$, and Tm^{+3} ions doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$ glasses, Physica B 404 (2009) 3348–3355.
- [46] S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, R. Dall’Igna, G. Nunzi Conti, S. Pelli, B. Profilo, S. Sebastiani, A. Speghini, G.C. Righini, Optical and spectroscopic properties of soda-lime alumino silicate glasses doped with Er^{+3} and/or Yb^{+3} , Optical Materials 28 (2006) 1271–1275.
- [47] Y. Fang, L. Hu, M. Liao, L. Wen, Effect of bismuth oxide on the thermal stability and Judd–Ofelt parameters of $\text{Er}^{+3} / \text{Yb}^{+3}$ co-doped aluminophosphate glasses, Spectrochimica Acta Part A 68 (2007) 542–547.

- [48] P. Nandi, G. Jose, Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1.5 μm optical amplifiers, *Optics Communications* 265 (2006) 588–593.
- [49] L. Shujiang, L. Anxian, T. Xiaodong, H. Shaobo, Investigation on Structures and Properties of Yb^{+3} Doped Laser Glasses, *Journal of rare earths* 24 (2006) 163 - 167 .
- [50] C. Jiang, H. Liu, Q. Zeng, X. Tang, F. Gan, Yb^{+3} : Phosphate laser glass with high emission cross-section, *Journal of Physics and Chemistry of solids* 61(2000) 1217-1223.
- [51] V. Benoit, Conception d'un amplificateur optique à 1,3 μm , spectroscopie de couches minces de LaF_3 dopé Nd^{+3} et développement de procédés technologiques innovants, thèse doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).
- [52] J. H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 263&264 (2000) 318–341.
- [53] J. H. Choi, A. Margaryan, A. Margaryan, Frank G. Shi, W. Van Der Veer, Fluorescence and Nonradiative properties of Nd^{+3} in Novel Heavy Metal Contained Fluorophosphate Glass, Hindawi Publishing Corporation *Advances in OptoElectronics* Volume 2007, Article ID 39892, 8 pages doi:10.1155/2007/39892.
- [54] J. H. Choi, F. G. Shi, A. Margaryan, Spectral properties of Nd^{+3} Ion in New Fluorophosphates Glasses : Judd-Ofelt Intensity Parameters, *Proceedings of SPIE : Advance in Fiber Lasers*, San Jose, California, Jan. 2003, vol. 4974. pp 121-127.
- [55] J. Wang, L. Reekie, W.S. Brocklesby, Y.T. Chow, D.N. Payne, Fabrication, spectroscopy and laser performance of Nd^{+3} -doped lead-silicate glass fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 180 (1995) 207-216.
- [56] Y.C. Ratnakaram, N.V. Srihari, A.Vijaya Kumar, D. Thirupathi Naidu, R.P.S. Chakradhar, Optical absorption and photoluminescence properties of Nd^{+3} doped mixed alkali phosphate glasses-spectroscopic investigations, *Spectrochimica Acta Part A* 72 (2009) 171–177.
- [57] Y. C. Ratnakaram, A. Viswanadha, R. Bull Mater, Correlation of radiative properties of rare earth ions (Pr^{+3} and Nd^{+3}) in chlorophosphate glasses—01 and 05 mol% concentrations, *Sci. Vol. 24*, No. 5, October 2001, pp. 539–545.
- [58] C.K. Jayasankar, R. Balakrishnaiah, V. Venkatramu, A.S. Joshi, A. Speghini, M. Bettinelli, Luminescence characteristics of Nd^{+3} -doped K–Ba–Al-fluorophosphate laser glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 697–701.
- [59] Y. Yu, D. Chen, E. Ma, Y. Wang, Z. Hu, Spectroscopic properties of Nd^{+3} doped transparent oxyfluoride glass ceramics, *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 709–713.

- [60] K. Upendra Kumar, P. Babu, Kyoung Hyuk Jang, Hyo Jin Seo, C.K. Jayasankar, A.S. Joshi, Spectroscopic and 1.06 μm laser properties of Nd^{+3} -doped K–Sr–Al phosphate and fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 458 (2008) 509–516.
- [61] S. Surendra Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, A.S. Joshi, and A. Speghini, M. Bettinelli, Laser transition characteristics of Nd^{+3} -doped fluorophosphate laser glasses, *Journal. of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1402–1406.
- [62] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, Yb^{+3} – Er^{+3} -codoped $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ glass : a new eye-safe laser at 1535 nm, *Journal of Alloys and Compounds* 300–301 (2000) 123–130.
- [63] L.R.P. Kassab, N.D.R. Junior, S.L. Oliveira, Laser spectroscopy of Nd^{+3} -doped PbO – Bi_2O_3 – Ga_2O_3 – BaO glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3224–3229.
- [64] E. Pecoraro, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, S. Gama, M.L. Baesso, Spectroscopic properties of water free Nd_2O_3 -doped low silica calcium aluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 277 (2000) 73–81.
- [65] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, J. L. Adam, Optical properties of Nd^{+3} -doped fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 275–277 (1998) 455–460.
- [66] J.H. Choi, A. Margaryan, A. Margaryan, F.G. Shi, Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Nd^{+3} -doped novel fluorophosphate glass, *Journal of Luminescence* 114 (2005) 167–177.
- [67] Q. Nie, X. Li, S. Dai, T. Xu, Y. Chen, X. Zhang, Investigation of 1.3 nm emission in Nd^{+3} -doped bismuth-based oxide glasses, *Science Direct. Physica B* 400 (2007) 88–92.
- [68] K. Upendra Kumar, P. Babu, K. H. Jang, H. Jin Seo, C. K. Jayasankar, A.S. Joshi, Spectroscopic and 1.06 nm laser properties of Nd^{+3} doped K–Sr–Al phosphate and fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 458 (2008) 509–516.
- [69] A. Agnesi, L. Carra, G. Reali, Phosphate Nd : glass materials for femtosecond pulse generation, *Optical Materials* 30 (2008) 1828–1831.
- [70] G. N. Hemantha Kumar, J. L. Rao, K. R. Prasad, Y.C. Ratnakaram, Fluorescence and Judd–Ofelt analysis of Nd^{+3} doped P_2O_5 – Na_2O – K_2O glass, *Journal of Alloys and Compounds* (2009), doi :10.1016/j. jallcom. 2009. 02. 033.
- [71] G.A. Kumar, A. Martinez, E. De La Rosa, Stimulated emission and radiative properties of Nd^{+3} ions in barium fluorophosphate glass containing sulphate, *Journal of Luminescence* 99 (2002) 141–148.
- [72] A. Srinivasa Rao, B. Rupa, V. Rao, M.V.V.K.S. Prasad, J.V. Shanmukha Kumar, M. Jayasimhadri,

- J.L. Rao, R.P.S. Chakradhar, Spectroscopic and optical properties of Nd⁺³doped fluorine containing alkali and alkaline earth zinc-aluminophosphate optical glasses, *Physica B* 404 (2009) 3717–3721.
- [73] K. S. Naidu, S. Buddhudu, Absorption properties of Nd⁺³-doped (NaPO₃)₆-BaCl₂-ZnCl₂-RCl glasses, *J. Quant, Spectrosr, Radiat. Transfer* Vol. 47, No. 6, pp. 515-519, (1992).
- [74] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Second Edition, Ed. RS.C, (2005).
- [75] M. Jayasimhadri, L. Rama Moorthy, R.V.S.S.N. Ravikumar, An investigation of the optical properties of Nd⁺³ ions in alkali tellurofluorophosphate glasses, *Optical Materials* 29 (2007) 1321–1326.
- [76] G.Lakshminarayana et al, Spectral analysis of RE⁺³(RE = Sm, Dy, and Tm) : P₂O₅-Al₂O₃-Na₂O glasses, *Opt. Mater*, (2009), doi:10.1016/j. optmat. 2009. 02. 010.
- [77] R.Van Deun, K.Binnemans, C.Gorlier-Warland, J.L. Adam, Spectroscopic properties of trivalent samarium ions in glasses, *Spie.Vol 3622. Conf. on Rare earth doped materials and devices*.
- [78] M. Wang, L. Yi, Y. Chen, C. Yu, G. Wang, L. Hu, J. Zhang, Effect of Al(PO₃)₃ content on physical, chemical and optical properties of fluorophosphate glasses for 2 μm application, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 295–299.
- [79] R. Praveena, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, Photoluminescence and energy transfer studies of Dy⁺³ doped fluorophosphate glasses, *Spectrochimica Acta Part A* 70 (2008) 577–586.
- [80] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, J.L. Adam, Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 238 (1998) 11–29.
- [81] M. Seshadri, K.Venkata Rao, J.L.Rao, Y.C. Ratnakaram, Spectroscopic and laser properties of Sm⁺³ doped different phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 263–270.
- [82] A. Kermaoui, F. Pellé, Synthesis and infrared spectroscopic properties of Tm⁺³-doped phosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 601–608.
- [83] S. Surendra Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Th. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, Optical properties of Dy⁺³-doped phosphate and fluorophosphate glasses, *Optical Materials* 31 (2009) 624–631.
- [84] S. Surendra Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, Th. Troster, G. Wortmann, Optical absorption and photoluminescence studies of Eu⁺³-doped phosphate and fluorophosphate glasses, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 109–120.
- [85] D. Uma Maheswari, J. Suresh Kumar, L.R. Moorthy, Kiwan Jang, M. Jayasimhadri, Emission properties of Eu⁺³ ions in alkali tellurofluorophosphate glasses, *Physica B* 403 (2008) 1690–1694.
- [86] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Th. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, Optical spectroscopy of Sm⁺³ ions in phosphate and fluorophosphate glasses, *Optical Materials* 29 (2007) 1429–1439.

- [87] R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, Characterization of Eu^{+3} doped fluorophosphate glasses for red emission, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1397–1401.
- [88] S. Prasad, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, Specific features of photo and thermoluminescence of Tb^{+3} ions in $\text{BaO-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ga, Al, In}$)- P_2O_5 glasses, *Journal of Luminescence* 127 (2007) 637–644.
- [89] R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Fluorescence spectroscopy of Sm^{+3} ions in $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ glasses, *Physica B* 403 (2008) 3527–3534.
- [90] M. Czaja, S. Body, J. Gabrys-Pisarska, Z. Mazurak, Applications of Judd–Ofelt theory to praseodymium and samarium ions in phosphate glass, *Optical Materials* 31 (2009) 1898–1901.
- [91] G. Jose, V. Thomas, G. Jose, P.I. Paulose, N.V. Unnikrishnan, Optical absorption spectrum of dysprosium doped zinc phosphate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 319 (2003) 89–94.
- [92] C. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, P.P. Chandrachoodan, Luminescence and laser transition studies of Dy^{+3} : K-Mg-Al fluorophosphate glasses, *Physica B* 404 (2009) 235–242.
- [93] W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, R. Lisiecki, Spectroscopic and optical properties of Nd^{+3} doped fluorine containing alkali and alkaline earth zinc-aluminophosphate optical glasses, Transition intensities and excited state relaxation dynamics of Dy^{+3} in crystals and glasses : A comparative study, *Optical Materials* 31 (2009) 1547–1554.
- [94] R. Van Deun, K. Binnemans, C. Gorller-Walrand, J.L. Adam, Judd–Ofelt intensity parameters of trivalent lanthanide ions in a $\text{NaPO}_3\text{-BaF}_2$ based fluorophosphate glass, *Journal of Alloys and Compounds* 283 (1999) 59–65.
- [95] M. Wang, L. Yi, G. Wang, L. Hu, J. Zhang, $2\mu\text{m}$ emission performance in HO^{+3} –doped fluorophosphate glasses sensitized with Er^{+3} and Tm^{+3} under 800 nm excitation, *Solid State Communications* 149 (2009) 1216–1220.
- [96] M. Sobczyk, P. Starynowicz, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Synthesis, optical spectra and radiative properties of Sm_2O_3 : $\text{PbO} : \text{P}_2\text{O}_5$ glass materials, *Optical Materials* 30 (2008) 1571–1575.
- [97] S. V. J. Lakshman, A. Suresh Kumar, Optical absorption spectra of Pr (III), Nd (III), Er (III) and Tm (III) ions in Potassium Sodium Phosphate glass, *J. Phys. Chem, Solids* Vol. 49, No. 2. pp. 133-138, 1988.
- [98] M. Liao, T. Yamashita, L. Huang, Y. Arai, T. Suzuki, Y. Ohishi, Relaxation process of the $^4\text{I}_{13/2}$ level of Er^{+3} in a borosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 96–100.
- [99] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de

- titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, thèse doctorat; Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [100] S. Bordais, Etude des amplificateurs et lasers $1\ \mu\text{m}$ de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2002).
- [101] G. Canat, Conception et réalisation d' une source impulsionnelle à fibre dopée Erbium-Ytterbium millijoule de grande brillance spectrale, thèse doctorat, l'école nationale supérieure de l'aéronautique et de l'espace, (2006) .
- [102] S. Tanabe, T. Hanada, Local structure and 1.5 μm quantum efficiency of erbium doped glasses for optical amplifiers, *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 101-105.
- [103] M. Liao, H. Sun, L. Wen, Y. Fang, L. Hu, Effect of alkali and alkaline earth fluoride introduction on thermal stability and structure of fluorophosphate glasses, *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 154–158.
- [104] O. K. Deutschbein, C. C. Pautrat, I. M. Svirchevsky, Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser, *Revue de physique appliquée*, Tome 2, mars 1967, page 29.
- [105] K. Binnemans, R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, J.L. Adam, Optical properties of Nd -doped fluorophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 275–277 (1998) 455–460.
- [106] G. Alombert-Goget, Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare influence du co-dopage, thèse doctorat, Université d'Angers, (2007).
- [107] C.Varona, Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2006).
- [108] J-M. Jouanno, Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1995).
- [109] M. Laroche, Matériaux dopés Ce^{+3} et Pr^{+3} pour laser UV accordable tout-solide : croissance cristalline, spectroscopie dans les états excités, fonctionnement laser, thèse doctorat de l'Université Caen / Basse-Normandie, (2001).
- [110] Y. A. Georges Ledemi, Verres et vitrocéramiques à base de chalcogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible, thèse doctorat, Universidade Estadual Paulista, (2008).

Chapitre 5

Modélisation de l'amplification optique

Dans ce chapitre nous allons modéliser le gain de l'amplificateur pour évaluer les performances auxquelles on peut s'attendre. Dans une première partie nous construirons un modèle pour calculer le gain de l'amplificateur. Ce modèle se veut aussi complet que possible en intégrant les différents phénomènes spectroscopiques ayant une influence importante sur le gain, ainsi les principaux paramètres optogéométriques propres au guide décrivent sa géométrie, sa capacité à guider un signal lumineux et la répartition d'erbium dans le guide. Dans une seconde partie, on va appréhender les influences des divers paramètres sur l'évolution du gain.

On va étudier le cas général d'un verre dopé par l'ion erbium et on néglige les effets dûs à la concentration élevée et l'absorption à partir des états excités.

5.1 Calcul du gain de l'amplificateur

Le modèle d'un amplificateur optique est illustré par le schéma de la (figure 5.1).

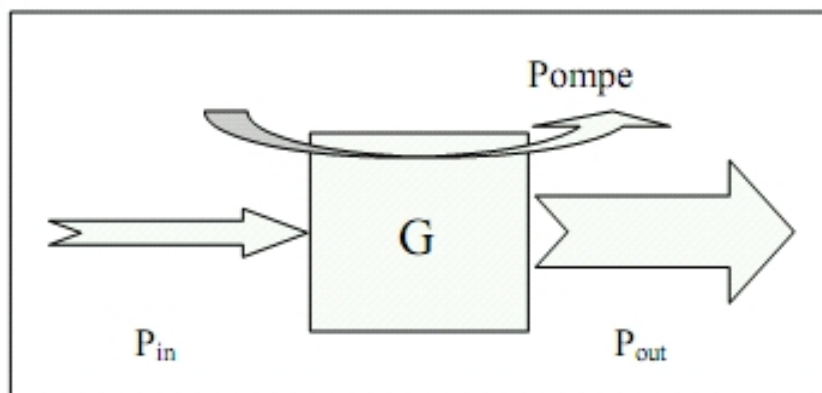


Figure 5-1: Modèle d'un amplificateur optique, G étant le gain optique.

Description du système

Les phénomènes pouvant avoir un rôle dans le fonctionnement de l'amplificateur sont listées ci-dessous.

- L'absorption de la pompe entre le niveau fondamental et les niveaux appelés niveaux de pompe.
- Les désexcitations rapides et non radiatives des ions vers le niveau métastable.
- L'émission stimulée du signal entre le niveau métastable et le niveau terminal de la transition radiative

(le niveau terminal de la transition radiative est confondu avec le niveau fondamental dans le cas de système à 3 niveaux).

- les transitions non radiatives multiphonons entre le niveau terminal de la transition radiative et le niveau fondamental (uniquement dans le cas de système à 4 niveaux).

Les conditions pour obtenir un gain net sont [1] :

- d'avoir un recouvrement spectral entre la bande d'émission stimulée de l'ion et le signal à amplifier.
- d'inverser la population entre le niveau métastable et le niveau terminal de l'émission (qui n'est pas forcément le niveau fondamental).
- d'obtenir un bon confinement et un recouvrement spatial entre le signal à amplifier et les ions dans l'état métastable.
- d'avoir un gain plus important que les pertes à la propagation.

Généralement, quatre niveaux interviennent dans l'amplification, ce sont:

- le niveau fondamental.
- le niveau de pompe.
- le niveau métastable.
- le niveau terminal de la transition radiative

Les populations de niveaux d'énergie sont désignées par:

- N_f : pour le niveau fondamental
- N_p : pour le niveau de pompe
- N_m : pour le niveau métastable
- N_i : pour le niveau terminal de la transition radiative

Les hypothèses couramment employées sont:

- Etant donné que le niveau pompe a une très faible durée de vie, ce niveau n'a pas le temps de se peupler et se désexcite rapidement sur le niveau métastable. On néglige donc la population dans ce niveau. On a: $N_p \simeq 0$ [2]. On peut par conséquent considérer que le pompage se fait directement sur le niveau métastable.

- Dans le cas d'un système à 4 niveau le niveau terminal de la transition radiative est supposé vide [1].

Ces hypothèses ont permis de justifier de ne prendre en compte que les populations des niveaux fondamental et métastable et de négliger les autres populations par rapport à ces dernières, donc la première approximation consiste à réduire le système à un système à deux niveau.

La population totale des ions terre rare est, répartie entre le niveau fondamental et le niveau métastable [2]

$$N_t = N_f + N_m \tag{5.1}$$

où N_t est la concentration totale d'ions terres rares.

Densité de population des niveaux d'énergie

Cas de l'erbium

La spectroscopie des ions erbium établit le diagramme général d'énergie de ces ions dans une matrice vitreuse. Cette étude permet de justifier l'utilisation des ions erbium comme dopants pour l'obtention d'un amplificateur de signal à 1550 nm ainsi que le choix des longueurs d'onde de pompage couramment utilisées pour solliciter cette transition sont les pompages à 980 nm où à 1480 nm, car la technologie des diodes laser associée à ces longueurs d'onde permet d'obtenir des sources de haute puissance, fiables et compactes [3]. De plus l'absorption à partir des états excités est réduite [4]. Par des considérations pratiques, il est parvenu à réduire le diagramme d'énergie à un système à trois niveaux [3], dans le cas d'une longueur d'onde de pompe à 980 nm, le niveau terminal de la transition à 1500 nm est confondu avec le niveau fondamental, tandis qu'à 1480 nm il s'agit d'un système à deux niveaux seulement, et le niveau de pompe est confondu avec le niveau métastable.

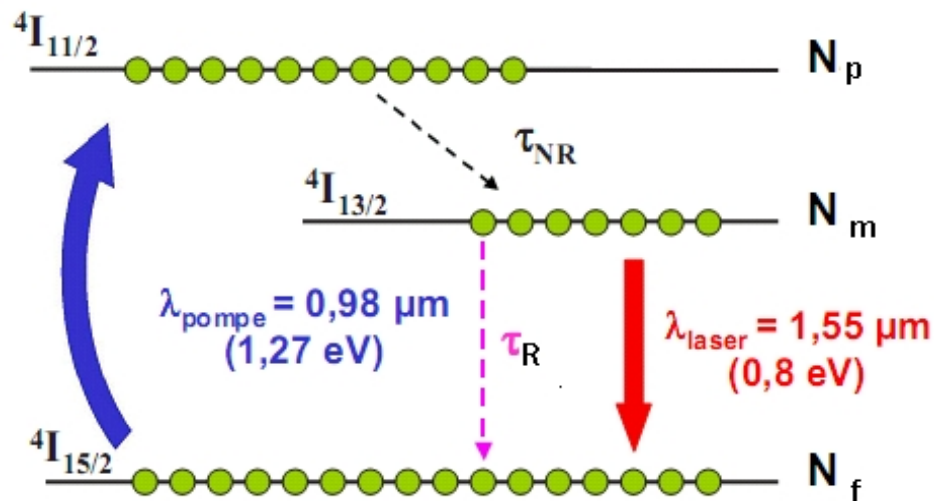


Figure 5-2: Représentation schématique de la structure énergétique de l'ion erbium.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'ion erbium peut être décrit par un système à trois niveaux lorsque la longueur d'onde de 980 nm est utilisée, il est possible de le réduire à un système à deux niveaux. Cette approximation est donc pleinement fondée pour les longueurs d'onde de pompe 980 et 1480 nm [4]. Le pompage à 980 nm, dans le sens du signal à amplifier, fournit une forte inversion de population qui contribue aux bonnes performances de l'amplificateur en matière de bruit. L'utilisation d'un signal à 1480 nm, dans l'autre sens, exploite la conversion efficace de la puissance pompe vers le signal à amplifier pour atteindre de fortes puissances en sortie [3].

Equations de population

Le faisceau de pompe, réalise le transfert de population entre le niveau fondamental et le niveau de pompage. Une désexcitation non-radiative à partir de ce dernier niveau vers le niveau métastable. Le passage de faisceau signal, dont la longueur d'onde correspond à la transition entre le niveau métastable et le niveau terminal de transition, des photons identiques à ceux qui composent ce faisceau excitateur seront réémis, grâce au phénomène d'émission stimulée. La population des différents niveaux change. Dans le modèle simple de ce paragraphe, on néglige le phénomène d'upconversion, et l'amplification des désexcitations spontanées (Amplified Spontaneous Emission ASE). C'est une source de bruit et de limitation de l'efficacité de l'amplification [9]. L'émission spontanée se produit en permanence dans un angle solide de 4π stéradian. Une partie de ce rayonnement est guidée dans le guide et est amplifiée en se propageant le long de cel-ci. Contrairement à l'émission stimulée amplifiée du signal, cette ASE amplifie un rayonnement indépendant du signal. C'est du bruit qui se rajoute au signal, tous les photons de l'ASE représentent un manque à gagner pour le signal amplifié [9]. L'ASE peut vider le niveau amplificateur et rendre l'inversion de population moins bonne.

Les équations qui régissent l'évolution des populations des niveaux énergétiques s'écrivent sous la forme:

Niveau de pompe

$$\frac{dN_p}{dt} = W_{fp} \cdot N_f - W_{pm} \cdot N_p - W_{pf} \cdot N_p \quad (5.2)$$

où, les w_{ij} sont des probabilités de transition entre les niveaux i et j e s^{-1}

$W_{fp} \cdot N_f$: correspond à l'absorption des photons de pompe par les ions du niveau fondamental;

$W_{pm} \cdot N_p$: correspond à la transition non-radiative entre le niveau de pompe et le niveau métastable;

$W_{pf} \cdot N_p$: correspond à la transition radiative entre le niveau de pompe et le niveau fondamental, transition très peu probable. Par conséquent

$W_{fp} \cdot N_f \gg W_{pf} \cdot N_p$ et $W_{pm} \cdot N_p \gg W_{pf} \cdot N_p$.[5] L'équation (1-3) s'écrit:

$$\frac{dN_p}{dt} = W_{fp} \cdot N_f - W_{pm} \cdot N_p \quad (5.3)$$

Niveau métastable

L'évolution temporelle de la population à l'état métastable, obéit à l'équation [5]:

$$\frac{dN_m}{dt} = W_{pm} \cdot N_p - W_{mf} \cdot N_m - \frac{N_m}{\tau_f} + W_{fm} \cdot N_f \quad (5.4)$$

$W_{mf} \cdot N_m$: correspond à l'émission stimulée à partir du niveau métastable;

$W_{fm} \cdot N_f$: correspond à la transition entre le niveau fondamental et le niveau métastable;

$\frac{N_m}{\tau_f}$: terme correspond à l'émissions spontanées à partir du niveau métastable;

τ_f : la durée de vie radiative de ce niveau.

Les populations tendent vers un état stationnaire. La solution dans l'état stationnaire s'obtient en annulant les dérivées par rapport au temps dans les équations d'évolution car les populations sont constantes au cours du temps [2]:

$$\frac{dN_f}{dt} = \frac{dN_p}{dt} = \frac{dN_m}{dt} = 0 \quad (5.5)$$

On passe alors d'un système d'équations différentielles à un système d'équations linéaires

Des équations (5.2), (5.3), (5.4) et (5.5), on peut obtenir l'expression de la population du niveau métastable en régime stationnaire:

$$N_m = \frac{(W_{fp} + W_{fm})}{(W_{fp} + W_{mf} + W_{fm} + \frac{1}{\tau})} \cdot N_t \quad (5.6)$$

La population du niveau fondamental s'écrit, alors, de la manière suivante :

$$N_f = \frac{(W_{mf} + \frac{1}{\tau})}{(W_{fp} + W_{mf} + W_{fm} + \frac{1}{\tau})} \cdot N_t$$

Les probabilités de transition W_{ij} sont liées aux sections efficaces (σ_{ij}), à l'énergie de la transition ($h\nu$) et à la densité de puissance (I_λ) par la relation suivante [5]:

$$W_{ij} = \frac{I_\lambda}{h\nu} \cdot \sigma_{ij} \quad (5.7)$$

I_λ : densité surfacique de puissance, ou intensité, transportée par le mode de longueur d'onde λ (W/m^2);
 σ_{ij} : section efficace de transition (émission ou absorption).

La symétrie de révolution du guide nous permet de la considérer dans un repère cylindrique (O,r,θ,z) . La similarité par translation de ce guide rend adaptée la séparation des variables (r,θ) de la variable (z) . L'intensité d'un signal, (I_λ) , qui intervient dans l'expression (5.7), suit la loi [6] :

$$I(r, \theta, z) = I(z).g(r, \theta) \quad (5.8)$$

ou, $g(r, \theta)$: profil d'intensité. Pour simplifier le calcul les auteurs le considèrent gaussien et constant sur toute la longueur de l'échantillon, et posent:

$$g(r, \theta) = \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad (5.9)$$

ou ω : Le rayon du mode.

La puissance transportée par un mode est donnée par la relation [5]:

$$P(z) = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty I(z).g(r, \theta).r.dr.d\theta = \pi.\omega^2.I(z). \quad (5.10)$$

On suppose que le verre est uniformément dopé, ce qui simplifie les expressions.

L'expression de la population du niveau métastable est obtenue, en remplaçant les probabilités de transition dans la relation (5.6), par leur expression donnée par l'équation (5.7), sous la forme:

$$N_m(r, \theta, z) = \frac{\left(\frac{I_{fp}(r, \theta, z)}{I_{sat}} + \frac{I_{mf}(r, \theta, z)}{I_{sat}} \cdot \frac{\sigma_{as} \cdot \nu_{fp}}{\sigma_{ap} \cdot \nu_{mf}}\right)}{\left[1 + \frac{I_{fp}(r, \theta, z)}{I_{sat}} + \frac{I_{mf}(r, \theta, z)}{I_{sat}} \cdot \frac{\sigma_{es} \cdot \nu_{fp}}{\sigma_{ap} \cdot \nu_{mf}} + \frac{I_{mf}(r, \theta, z)}{I_{sat}} \cdot \frac{\sigma_{as} \cdot \nu_{fp}}{\sigma_{ap} \cdot \nu_{mf}}\right]} \cdot N_t \quad (5.11)$$

La facilité avec laquelle on dépeuple le niveau fondamental au profit du niveau excité est donnée par l'intensité de saturation de la pompe [7]:

$$I_{sat} = \frac{h \cdot \nu_{fp}}{\sigma_{ap} \cdot \tau_{rad}} \quad (5.12)$$

La formule (5.12), souligne que la population d'une terre rare est d'autant plus facilement inversée que la durée de vie de son niveau métastable et sa section efficace d'absorption sont grandes, dans ce cas il est plus facile d'accumuler de l'énergie, et les ions seront nombreux à être dans l'état excité. .

Equations de propagation

Les équations de propagation sont des équations différentielles rendant compte de l'amplification ou de l'absorption d'un signal au cours de sa propagation. Ces équations servent à définir les intensités utilisées dans l'équation (5.11). L'expression générale qui décrit l'évolution de l'intensité d'un faisceau selon l'axe z du guide est [5]:

$$\frac{dI(r, \theta, z)}{dz} = [-\alpha - \gamma_i(\lambda)] \cdot I(r, \theta, z) \quad (5.13)$$

α : coefficient d'absorption ou d'amplification du faisceau lumineux en m^{-1} , tel que [5]:

Dans le cas où le faisceau est absorbé α s'écrit:

$$\alpha_p = \sigma_{ap} \cdot N_f = \sigma_{ap} \cdot (N_t - N_m) \quad (5.14)$$

Dans le cas où le faisceau est amplifié α s'écrit:

$$\alpha_s = \sigma_{es}(\lambda_s) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) N_f \quad (5.15)$$

γ_i : pertes de propagation à la longueur d'onde du faisceau considéré en m^{-1} .

En terme de puissance, l'équation (5.13) devient [5]:

$$\frac{dP(z)}{dz} = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{dI(r, \theta, z)}{dz} \cdot r \cdot dr \cdot d\theta = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [-\alpha - \gamma_i(\lambda)] \cdot I(r, \theta, z) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (5.16)$$

On indique par un indice "p" (respectivement "s") les éléments se référant à la pompe (resp. au signal).

Faisceau signal

Lorsqu'un élément de longueur dz du milieu dopé aux ions Er^{+3} est traversé par un signal, la variation de l'intensité de ce signal $I_s(r, \theta, z)$ est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dI_s(r, \theta, z)}{dz} = (\sigma_{ei}(\lambda_s) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) \cdot N_f - \gamma_s) \cdot I_s(r, \theta, z) \quad (5.17)$$

L'équation d'évolution de la puissance optique est donnée par :

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [\sigma_{es}(\lambda_s) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) N_f - \gamma_s] \cdot I_s(r, \theta, z) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (5.18)$$

En remplaçant dans la formule (5.18), La population du niveau fondamental par son expression donnée par l'équation(5.1), on obtient:

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [(\sigma_{es}(\lambda_s) + \sigma_{as}(\lambda_s)) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) N_t - \gamma_s] \cdot I_s(r, \theta, z) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (5.19)$$

Faisceau pompe

Le signal de pompe est absorbé à partir du niveau fondamental et est atténué par les pertes à la propagation γ_p . Par conséquent, la variation du signal lors de la propagation sur une distance élémentaire dz est :

$$\frac{dI_p(r, \theta, z)}{dz} = [-\sigma_{ap}(\lambda_p) [N_t - N_m] - \gamma_p] \cdot I_p(r, \theta, z) \quad (5.20)$$

L'évolution de la puissance de la pompe, se propageant à la longueur d'onde λ_p , s'écrit alors :

$$\frac{dP_p(z)}{dz} = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [-\sigma_{ap}(\lambda_p) [N_t - N_m] - \gamma_p] \cdot I_p(r, \theta, z) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (5.21)$$

Dépendant de $P_s(z)$ et de $P_p(z)$, il est possible d'estimer les performances de gain de l'amplificateur optique, à partir de l'équation de propagation des faisceaux signal et pompe.

En considérant que le dopage est uniforme dans les matériaux, les équations différentielles de propagation des faisceaux signal et pompe (relations 5.18 et 5.21), peuvent se simplifier:

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = I_s \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [\sigma_{es}(\lambda_s) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) N_f - \gamma_s] \cdot g_s(r, \theta) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (5.22)$$

$$\frac{dP_p(z)}{dz} = I_p \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [-\sigma_{ap}(\lambda_p) [N_t - N_m] - \gamma_p] \cdot g_p(r, \theta) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (5.23)$$

L'équation de population du niveau métastable devient:

$$N_m(z) = \frac{\left(\frac{I_p(z)}{I_{sat}} + \frac{I_s(z)}{I_{sat}} \cdot \frac{\sigma_{as} \cdot \nu_p}{\sigma_{ap} \cdot \nu_s} \right)}{\left[1 + \frac{I_p(z)}{I_{sat}} + \frac{I_s(z)}{I_{sat}} \cdot \frac{\sigma_{es} \cdot \nu_p}{\sigma_{ap} \cdot \nu_s} + \frac{I_s(z)}{I_{sat}} \cdot \frac{\sigma_{as} \cdot \nu_p}{\sigma_{ap} \cdot \nu_s} \right]} \cdot N_t \quad (5.24)$$

ou, $\nu_p = \nu_{fp}$ et $\nu_{mf} = \nu_s$.

cas simplifié

Pour le calcul du gain nous pouvons considérer un cas très simple, basé sur l'hypothèse suivante: L'intensité du faisceau signal est très faible par rapport à la pompe: $I_s \ll I_p$. L'expression de population du niveau

métastable (5.24), se simplifie sous la forme:

$$N_m(z) = \frac{\left[\frac{I_p(z)}{I_{sat}} \right]}{\left[1 + \frac{I_p(z)}{I_{sat}} \right]} \cdot N_t \quad (5.25)$$

L'équation de propagation de la pompe n'est plus couplée à celle de signal. L'équation (5.19), s'écrit:

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = [(\sigma_{es}(\lambda_s) + \sigma_{as}(\lambda_s)) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) N_t - \gamma_s] \cdot P_s(z) \quad (5.26)$$

On peut écrire l'équation précédente sous la forme:

$$\frac{dP_s(z)}{P_s(z)} = [(\sigma_{es}(\lambda_s) + \sigma_{as}(\lambda_s)) \cdot N_m - \sigma_{as}(\lambda_s) N_t - \gamma_s] \cdot dz \quad (5.27)$$

L'évolution de la puissance de la pompe, se propageant à la longueur d'onde λ_p , l'équation (5.23), s'écrit alors:

$$\frac{dP_p(z)}{dz} = [\sigma_{ap}(\lambda_p) [N_m - N_t] - \gamma_p] \cdot P_p(z) \quad (5.28)$$

La résolution du système d'équations permet de calculer le gain de l'amplificateur. Pour un amplificateur de longueur L, son expression est la suivante:

$$G = \frac{P_s(L)}{P_s(0)} \quad \text{ou en décibel} \quad G_{dB} = 10 \cdot \text{Log} \left[\frac{P_s(L)}{P_s(0)} \right] \quad (5.29)$$

Le système à résoudre est donc composé de deux équations différentielles du premier ordre couplées par l'équation de densité de populations dans le niveau métastable (5.24), ou dans le cas simple (5.25). Les équations différentielles sont les équations de propagations (5.22) et (5.23), ou (5.26) et (5.28) .

Si la puissance de pompe est suffisamment forte pour avoir $I_p \gg I_{sat}$ alors l'expression (5.25), se simplifie grandement [5].

$$N_m = N_t$$

Le système d'équations linéaires 5.22 et 5.23 peut alors se résoudre analytiquement . L'équation de propagation du signal s'écrit:

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = [\sigma_{es}(\lambda_s)N_t - \gamma_s] \cdot P_s(z) \quad (5.30)$$

On trouve que le gain net maximum par centimètre vaut [5]:

$$G_{dB/cm} = \frac{1}{10 \ln(10)} \cdot [\sigma_{es}(\lambda_s)N_t - \gamma_s] \quad (5.31)$$

Etant donné la complexité du système, on a eu recours à une méthode de résolution numérique qui ne sera pas décrite ici : la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 implémentée sous l'environnement MATLAB.

5.2 Modélisation

5.2.1 Variation du gain en fonction de la puissance de pompe et de rayon du guide

Les valeurs numériques que nous allons utiliser dans la modélisation sont issues du référence [5], ces paramètres sont spectroscopiques, caractéristiques de la matrice hôte et opto-géométriques qui dépendent du guide et de son processus de fabrication. Les résultats obtenus avec notre programme ont été comparés avec celles de la référence [5]. Le verre est phosphate, dopé Erbium. Ces résultats nous permettra d'appréhender facilement les influences des divers paramètres sur l'évolution du gain.

Résultats

Pp(mw)	20	40	60	80	100	Réf
Gain(db)	29	33	36	38	39	[5]
Gain(db)	31.4	34.2	35.7	36.8	37.6	notre resultats

Pp: La puissance de pompe.

Il n'y a réellement amplification que si ($G_{dB}(\lambda_s) > 0$ dB), dans le cas contraire, le gain quantifie l'atténuation du signal dans le guide dopé.

La (figure 5.2) représente la variation du gain en fonction de la puissance de pompe pour de différents rayons du guide, donnée par notre programme, en utilisant les paramètres du [5].

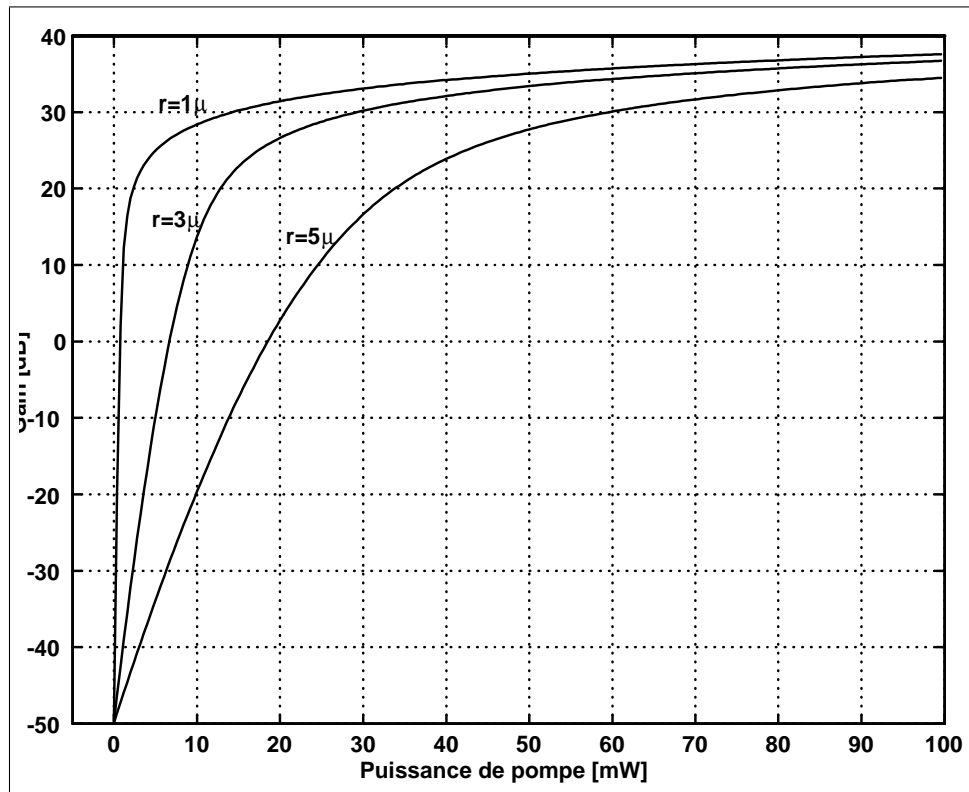


Figure 5-3: Variation du gain en fonction de la puissance de pompe.

Il est clair que le gain croît avec la puissance injectée pour de différents rayons du guide. Plus le rayon de guide est petit plus le gain est élevé. D'autre part, on sait que le rayon du mode diminue avec le rayon du guide, et l'intensité de pompe croît pour une puissance donnée de pompe. Le gain dépend fortement de rayon du guide d'onde conditionnant le recouvrement des deux faisceaux, d'où la nécessité d'utiliser des guides d'onde très confinés. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons de pompe [10].

5.2.2 Variation du gain en fonction de la longueur du guide

Les valeurs numériques, qui sont issues du référence [5], nous permet de tracer les courbes (figure 5.3), qui représente les variations du gain en fonction de la longueur du guide pour des différentes concentrations en erbium.

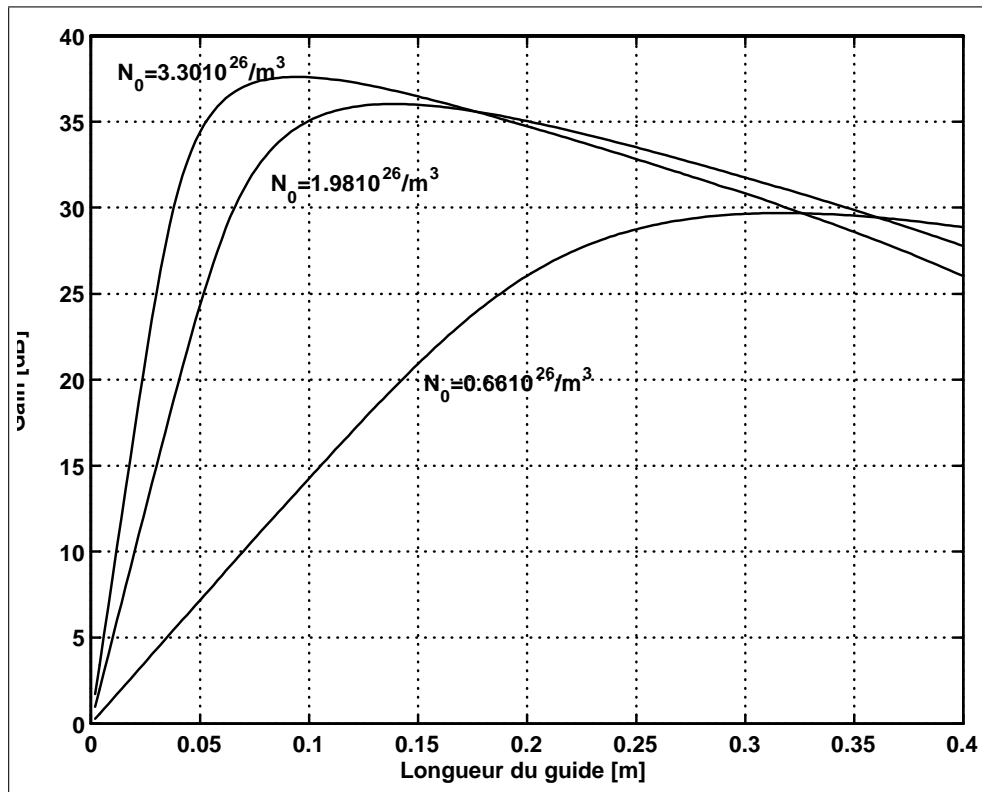


Figure 5-4: Variation du gain en fonction de la longueur du guide.

Avec la longueur de guide, le gain croît jusqu'à une valeur maximale puis décroît.

Pour la longueur du guide L , deux effets contraires on doit les prendre en compte: d'une part, il est nécessaire d'utiliser des guides suffisamment longs pour absorber efficacement la puissance de pompe, et d'autre part si la longueur est trop long, l'inversion de population n'est plus réalisée sur la dernière portion du guide et le gain diminue. La figure (5.2.2), fournit une idée de la plus courte longueur du guide à réaliser, compatible avec les performances voulus. La section efficace d'absorption de l'erbium est faible, les guides sont plus longs que dans le cas de néodyme [5].

Le phénomène d'absorption, σ_a doit être maximale à la longueur d'onde de pompe, pour optimiser l'absorption de l'énergie d'excitation (optimisation du paramètre P_{abs}). La puissance de pompe absorbée par le milieu amplificateur P_{abs} , est également un paramètre très important. Elle est directement reliée à la concentration en ions actifs N_t [8]. Plus la concentration est élevée plus la longueur du guide est courte. La dépendance du gain à la concentration en dopants est que la probabilité d'émission augmente avec le nombre d'ions, et de l'autre côté la durée de vie dans l'état métastable diminue avec la densité d'ions [1]. La dépendance est complexée.

5.2.3 Variation du gain en fonction de la puissance de pompe pour des différentes concentrations en erbium

Les valeurs numériques, qui sont issues du référence [5], nous permet de tracer les courbes (figure 5.4), qui représente les variations du gain en fonction de la puissance de pompe pour des différentes concentrations en ions erbium.

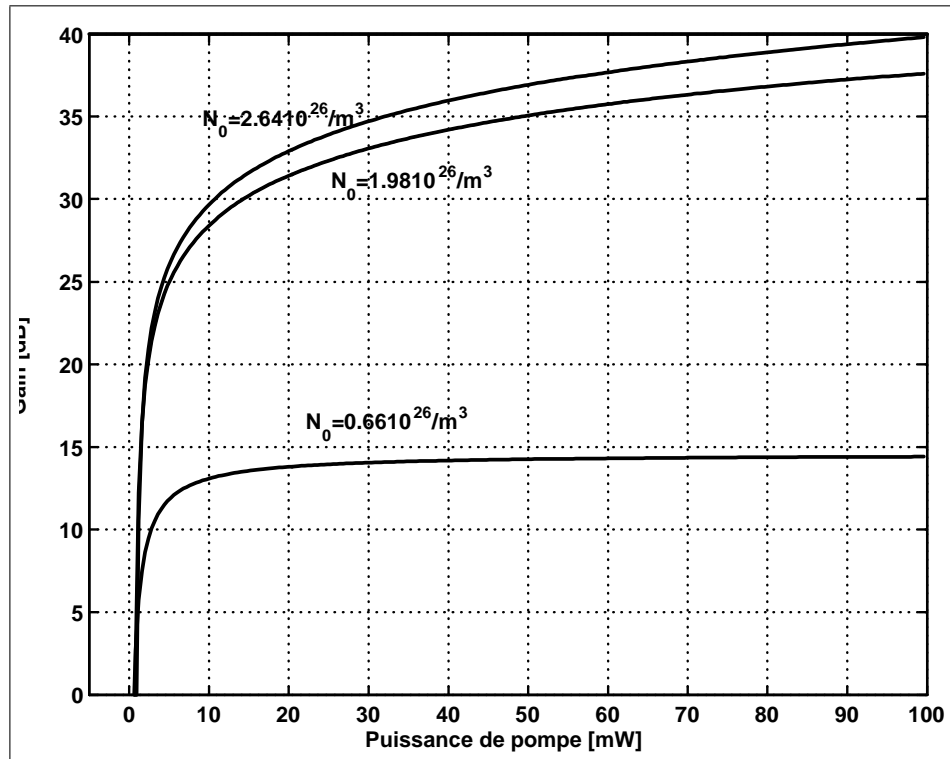


Figure 5-5: Variation du gain en fonction de la puissance de pompe pour des différentes concentrations en ions erbium.

On observe que le gain augmente quand la concentration en ion erbium augmente, en réalité l'influence du concentration est plus complexe. Une augmentation de la concentration provoque les interactions ion-ion. Elle diminue aussi la durée de vie, il faut déterminer la lois de dépendance entre la durée de vie et la concentration en ion erbium. Il s'agit donc de trouver un compromis, pour une puissance du pompe et une longueur du guide il y a une concentration du dopants optimale pour maximiser le gain.

5.2.4 Dépendance du gain avec la section efficace d'émission et la durée de vie de l'état excité

L'amplification étant due essentiellement au phénomène d'émission stimulée la section efficace d'émission σ_{em} , doit être la plus grande possible, la relation (5.31), montre que le gain croît avec la section efficace d'émission. La relation (2.22), montre que la section efficace d'émission varie comme une fonction inverse du carré de l'indice du matériau. Un faible indice est donc préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée. La durée de vie de l'état excité (τ_{rad}), est également importante car plus elle est longue, plus l'inversion de population est facile à réaliser. D'autre part, elle représente la capacité du matériau à stocker l'énergie. Le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera donc le produit ($\sigma_{em} \cdot \tau_{rad}$), appelé le facteur de mérite [12]. Les sections efficaces d'émission dépendent plus de la matrice que de l'ion. De même, les durées de vies, il est donc difficile de prendre en compte ces deux paramètres dans le choix de l'ion [8].

5.2.5 Pertes

Dans l'équation (5.27), le second terme de cette équation ($\sigma_a(\lambda_s)N_tL$), représente le coefficient de perte par absorption à partir du niveau fondamental dans le matériau, ce terme limite l'obtention du gain. C'est l'absorption du signal par les ions erbium non excités.

γ : représente les pertes de propagation hors absorption limite aussi l'obtention du gain. Les pertes sont classées dans deux catégories [11]:

- les pertes intrinsèques qui comprennent les pertes par absorption et par diffusion et,
- les pertes extrinsèques qui comprennent les pertes par absorption dues aux impuretés et les pertes par diffusion dues aux imperfections structurales.

Coefficient de gain

Une autre manière d'appréhender le comportement de l'amplificateur est d'utiliser le coefficient de gain g défini par:

$$g = [\sigma_e(\lambda_s) + \sigma_a(\lambda_s)] N_m - \sigma_a(\lambda_s)N_t - \gamma_s(\lambda_s) \quad (5.32)$$

On peut exprimer g en fonction de l'inversion de population relative $D = (N_m - N_f)/N_t$ par:

$$g = \frac{N_t}{2} [\sigma_e(\lambda_s)(1 + D) - \sigma_a(\lambda_s)(1 - D)] - \gamma_s(\lambda_s) \quad (5.33)$$

D'après cette dernière équation, le gain dépend de l'inversion de population et donc de la puissance du pompe.

De plus, dans le cas où il y a amplification, lorsqu'un signal de longueur d'onde (λ_s), entre dans l'amplificateur avec une trop forte puissance, il n'y a plus assez d'ions erbium dans l'état excité correspondant à la transition à λ_s . Par conséquent, l'émission stimulée devient moins efficace et on observe une réduction du gain, phénomène connu sous le nom de saturation du gain.

Le tableau ci-dessous récapitule les principaux paramètres qui peuvent influencer l'évolution du gain [8].

Paramètre	Signification physique
Durée de vie du niveau amplificateur: τ	$\tau \nearrow \iff \text{gain} \nearrow$
Sections efficaces d'émission: σ_e	$\sigma_e \nearrow \iff \text{gain} \nearrow$
Taux d'upconversion: W up	$W \text{ up} \nearrow \iff \text{gain} \searrow$
Puissance absorbée dans le guide: P_{abs}	$P_{abs} \nearrow \iff \text{gain} \nearrow$
Section du faisceau laser: A	$A \searrow \iff \text{gain} \nearrow$
Pertes de propagation: γ	$\gamma \nearrow \iff \text{gain} \searrow$

Tableau récapitulatif des principaux paramètres qui peuvent influencer l'évolution du gain

5.3 Conclusion

Ce modèle permet de connaître les différents paramètres intervenant dans les calculs, et d'appréhender les influences des divers paramètres sur l'évolution du gain, telque: Pertes de propagation, indice de réfraction, longueurs d'onde d'émission et d'absorption, rayon du guide, sections efficaces, durée de vie.....Dans le modèle simple de ce paragraphe, on a négligé le phénomène d'upconversion, et l'amplification des désexcitations spontanées (Amplified Spontaneous Emission ASE). Cette modélisation souligne l'importance des paramètres spectroscopiques, pour avoir un bon amplificateur optique il faut des sections efficaces d'émission élevées et une durée de vie du niveau métastable importante.

Bibliographie

- [1] B. Viallet, Conception d'un amplificateur optique à 1,3 μm : spectroscopie de couches minces de LaF_3 dopé Nd^{+3} et développement de procédés technologiques innovants, thèse doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).
- [2] L. PETIT, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse doctorat, Université bordeaux 1, (2002).
- [3] S. Calvez, Laser à fibre pour les télécommunications multiplexées en longueur d'onde, étude de l'acordabilité en longueur d'onde et de la génération de trains d'impulsions multi-longueurs d'onde par voie électro-optique, thèse doctorat, Université de Franche Comté, (2002).
- [4] J. Maran, Lasers multi-longueurs d'ondes à fibre dopée à l'erbium utilisant un décalage de fréquence dans la boucle de contre-réaction, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2006).
- [5] J-M. Jouanno, Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par de terres rares, thèse doctorat, I. N. Polytechnique de Grenoble, (1995).
- [6] S. Bordaïs, Etude des amplificateurs et lasers 1 μm de forte puissance à base de fibre double gaine dopée Ytterbium, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2002).
- [7] L. Gheorghie, Les oxoborates non linéaires $\text{Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{R} = (\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Nd})$: croissance cristalline et propriétés optiques, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2007).
- [8] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I, (2003).
- [9] B. FAURE, Fabrication et caractérisation de fibres optiques en silice dopées au thulium : Influence de l'environnement des Terres rares sur l'amplification dans la bande S, thèse doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2005).
- [10] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, thèse doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [11] Y. Jestin, Verres fluorés à base de fluorindates et fluorogallates pour l'amplification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèse doctorat, Université du Maine, (2002)
- [12] M. Liao, Z. Duan, L. Hu, Y. Fang, L. Wen, Spectroscopic properties of $\text{Er}^{+3} / \text{Yb}^{+3}$ codoped fluorophosphate glasses, Journal of Luminescence 126 (2007) 139–144.

Conclusion générale

L'amplificateur optique peut être décrit comme un dispositif qui assure l'amplification du signal tout en restant dans le domaine optique. Il permet d'augmenter, dans le domaine optique, la puissance d'un signal dans un certain rapport qui définit le gain. L'amplification optique dans de guides d'ondes amplificateurs réalisés dans des verres dopés par des ions terres rares ont été développés dans ce sens. Les propriétés de ces verres dépendent à la fois de la nature de la matrice hôte et de l'ion dopant.

. Pour qu'un verre soit employé pour réaliser des dispositifs actifs comme des lasers et amplificateurs optiques, il faut qu'il vérifie certaines propriétés :

- La transparence dans le visible et le proche infrarouge doit être aussi élevée que possible.
- l'indice de réfraction doit être le plus petit possible, compatible avec celui de la silice pour permettre un bon couplage avec les fibres afin de minimiser les pertes de couplage fibre - guide.
- la variation de l'indice de réfraction avec la température (dn/dT) doit être réduite le plus possible.
- une température de transition vitreuse (T_g), supérieure à la température d'échange d'ions.
- une bonne durabilité chimique aux acides.
- le verre doit être homogène, et ne comporte pas des bulles.
- la conductivité thermique doit être la plus grande possible.
- le verre doit résister aux chocs thermiques (la dilatation thermique doit être faible).
- le verre doit être dur.
- Possibilité d'augmenter le nombre d'ions actifs dans le verre tout en maintenant une qualité optique élevée.

Il existe une grande diversité de verres, qui permet d'obtenir des verres ayant des propriétés adaptées aux différentes terres rares. Ce travail a porté sur trois familles de verres, silicates, phosphates et fluorophosphates.

Les terres rares ont été choisies pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes, nombreuses transitions radiatives allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, des spectre d'émission et d'absorption étroites adaptées à l'accordabilité spectrale souhaitée, et des niveaux d'énergie avec durées de vie relativement 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. Le dopant doit pouvoir s'intégrer facilement dans la matrice vitreuse sans altérer ni l'homogénéité du milieu ni ses propriétés optiques et mécaniques (il existe, une concentration maximale en dopant à ne pas dépasser sous peine de créer des défauts conduisant à des modifications des propriétés optique du matériau).

Pour les verres actifs, il faut que les probabilités de relaxations radiatives et non radiatives des niveaux d'énergie de l'ion actif mis en jeu soient favorables à l'obtention de l'inversion de population, car le gain dans ces verres provient de l'inversion de population entre niveaux atomiques. Pour réaliser l'amplification optique le rendement quantique du niveau de départ de la transition amplificatrice, doit être le plus grand possible, vu que c'est le mécanisme d'émission stimulée qui est responsable de l'amplification. En général les transitions non radiatives vont dépeupler le niveau amplificateur et sont donc néfastes. Par contre, pour certaines applications où l'on cherche à peupler le niveau émetteur par pompage dans un niveau supérieur, ces mécanismes non-radiatifs peuvent s'avérer très utiles. La concentration en ions actifs est parfois très critique notamment s'il existe des processus de transfert d'énergie conduisant à un raccourcissement de la durée de vie du niveau supérieur et diminution du rendement quantique.

Plusieurs compositions des verres actifs ont été fabriquées. Dans une première étape on a synthétisé plusieurs travaux publiés sur le sujet des verres actifs, ce synthèse nous a permis d'effectuer une comparaison entre plusieurs verres dopés avec différents types d'ions terres rares.

Sur le plan purement spectroscopique les verres fluorophosphates dopés erbium sont les plus intéressants, ces verres sont fragiles chimiquement et mécaniquement. Les verres silicates dopés erbium présentent des caractéristiques spectroscopique mois bonnes de celles des verres fluorophosphates, ils ont de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Les verres phosphates présentent des caractéristiques spectroscopique proches des celles des verres silicates mais leurs propriétés thermiques et mécaniques mois bonnes de celles des verres silicates.

Il paraît que ce couple (erbium-silicate), donne les meilleurs performances pour la réalisation de guides d'ondes actifs dans le domaine de l'optique intégrée.

Une deuxième étape de notre travail a été la mise en place d'un modèle permettant de prévoir les performances d'un amplificateur en verre dopé erbium et la façon dont les paramètres optogéométriques et spectroscopiques influencent l'évolution du gain. Ce modèle a permis d'optimiser les différents paramètres (concentrations en ions dopants, taille des guides), en fonction des : puissance maximale de pompe, puissance du signal, etc.

Cette modélisation souligne l'importance des paramètres spectroscopiques, pour avoir un bon amplificateur optique il faut des sections efficaces d'émission la plus grande possible et une durée de vie du niveau métastable la plus longue possible.

La concentration en ions dopants a une grande influence sur le gain, on a vu que le gain augmente quand la concentration en ion erbium augmente ou les interactions ion-ion sont négligées. Les fortes concentrations en ions erbium, couramment utilisées dans le cas des guides d'ondes, entraînent des phénomènes de transfert d'énergie qui font diminuer la durée de vie du niveau amplificateur, et donc le gain.

Le gain augmente rapidement avec la puissance de la pompe, puis, commence à varier lentement. Le confinement permet d'atteindre des valeurs de gain plus importantes. En effet pour une puissance de pompe donnée quand le rayon de guide diminue, l'intensité de pompe croît et on obtient une plus forte inversion de population, et donc un gain important. Plus le guide est large et plus l'intensité de pompe est faible, par conséquent la puissance de pompe est insuffisante pour avoir de l'amplification

La section efficace d'absorption de l'erbium est faible, par conséquent la puissance de pompe est absorbée plus lentement, les guides sont plus longs que dans le cas de néodyme. Comme la section efficace d'absorption de l'ytterbium est forte, par conséquent la puissance de pompe est absorbée très rapidement dans le cas d'un codopage erbium- ytterbium, ce qui permet de réaliser des amplificateurs optiques très courts.

Il a été dit dans le paragraphe précédent, qu'il faut une section efficace d'émission la plus grande possible et une durée de vie du niveau métastable la plus longue possible, pour avoir un gain élevé, donc la recherche d'un verre, qui présente une section efficace d'émission la plus grande possible et une durée de vie du niveau métastable importante devient un challenge dans le secteur de l'optique intégrée.

Il est possible d'envisager les verres fluorophosphates vu leurs excellentes propriétés spectroscopiques mais pas de réalisation d'amplificateur optique en verres fluorophosphates malgré que des études récentes confirment l'existence des verres qui ont une T_g élevée qui permet la réalisation des guides d'ondes par l'échange ionique.

Annexe

Voici le listing du programme qu'on a développé sous l'environnement Matlab pour calculer le gain d'un amplificateur optique par la méthode de Range-Kutta d'ordre 4.

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Programme principal %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clc
clear
global L          %____ Longueur du guide _____%
global tau       %____ Durée de vie du niveau métastable _____%
global h         %____ Constante de Planck _____%
global C         %____ Vitesse de la lumière dans le vide _____%
global NO        %____ Concentration en ions actifs _____%
global lamda_s   %____ Longueur d'onde du signal _____%
global lamda_p   %____ Longueur d'onde du pompe _____%
global nup       %____ Fréquence du pompe _____%
global nus       %____ Fréquence du signal _____%
global sigma_ap  %____ Section efficace d'absorption à lamda_p ___%
global sigma_as  %____ Section efficace d'absorption à lamda_s ___%
global sigma_es  %____ Section efficace d'émission à lamda_s _____%
global sigma_ep  %____ Section efficace d'émission à lamda_p _____%
global gama_p    %____ Pertes de propagation à lamda_p _____%
global gama_s    %____ Pertes de propagation à lamda_s _____%
global Wp        %____ Rayon de mode du pompe _____%
```

```

global Ws      %____ Rayon de mode du signal _____%

L=0.1;  % en m
Pp0=50e-3;
Ps0=1e-3;
tau=7.6e-3;
h=6.625e-34;
C=3e8;
N0=1.98e26;

lamda_s=1535e-9;
lamda_p=980e-9;
nup=C/lamda_p;

nus=C/lamda_s;
sigma_ap=2e-25;
sigma_as=5.4e-25;
sigma_es=6.3e-25;
sigma_ep=0*0.68e-21;
gama_p=5;
gama_s=8;
Wp=0.793e-6;
Ws=1.2369e-6;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Partie Calcul %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
s=0;

for i=1:1:250      %% Boucle sur la puissance de pompe Pp: [0,100] mWatt
    s=s+1;
    Pp0=0.0004*(i-1);
    Ppt(s)=Pp0;
    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% L'appel de la fonction ODE45.m du Matlab pour résoudre

```

```

%%%%%%%%%%%%%% les équations par la méthode de Range-Kutta d'ordre 4.
[z,P]=ode45('gain',[0,L],[Pp0,Ps0]);
%%%%%%%%%%%%%%

%%%%%%%%%%%%%% Calcul du gain %%%%%%%%%%%%%%%
G(s)=10*log10(P(end,2)/P(1,2)); %% en décibel
end
%%%%%%%%%%%%%% Partie Resultat %%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%% Visualisation du gain en fonction de la puissance %%%%%%%%%%%%%%%
plot(Ppt*1000,G)

```

Le code de la fonction gain.m est :

```

%%%%%%%%%%%%%% fonction gain.m %%%%%%%%%%%%%%%
function dP=gain(z,P)

global tau
global h
global C
global NO
global lamda_s
global lamda_p
global nup
global nus
global sigma_ap
global sigma_as
global sigma_es
global sigma_ep
global gama_p
global gama_s
global Wp
global Ws

```

```

%%%%%%%%% Définition des dérivés dPp/dz=f1(Pp, Ps) et dPs/dz=f2(Pp,Ps) %%%
dP=zeros(size(P)); %%%% initialisation de la matrice des dérivés %%%%%%%%%%
%%%%%%%%% Calcul de la population N2 du niveau métastable %%%%%%%%%%
N2=N0*( P(1)*sigma_ap/(pi*Wp^2*h*nup) +P(2)*sigma_as/(pi*Ws^2*h*nus))/ ...
    (1/tau + P(1)*sigma_ap/(pi*Wp^2*h*nup) +P(2)*sigma_as/(pi*Ws^2*h*nus)...
    +P(2)*sigma_es/(pi*Ws^2*h*nus) );

dP(1)=(sigma_ap*(N2-N0)-gama_p)*P(1);

dP(2)=( (sigma_es+ sigma_as)*N2 -sigma_as*N0-gama_s)*P(2);

```