

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2006

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
DCTORAT D'ETAT

*Etude spectroscopique des cristaux dopés  
terres rares*

*Option*

*Matière et Rayonnement*

*Par*

*KHIARI Saïdi*

*Directeur de Thèse : Mr. DIAF Madjid    Professeur    Université de Annaba*

*Devant le jury*

<b>Président :</b>	Ali Gasmi	<b>Professeur</b>	<i>Université de Annaba</i>
<b>Examineurs :</b>	Mokhtar Ghers	<b>Professeur</b>	<i>Université de Annaba</i>
	Miloud Sebais	<b>Professeur</b>	<i>Université de Constantine</i>
	Med Chérif Sahour	<b>M.C.</b>	<i>Université de Guelma</i>

*A Mes Chers Parents  
A mon beau père  
A ma Femme  
Tarek  
Amine  
Nada  
A mes frères et soeurs*

## Remerciements

Le présent travail a été initié au sein de l'équipe Matériaux et Instrumentation Laser du département de physique de l'Université ANNABA.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Madjid Diaf du département de physique de l'Université de ANNABA de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et de m'avoir donné l'occasion à entreprendre ce travail de thèse sur la spectroscopie optique des matériaux lasers solides. Mr Madjid Diaf m'a longuement aidé tout au long de la réalisation de cette thèse ; je le remercie vivement tout en souhaitant d'être toujours ensemble dans ce domaine de recherche.

L'ensemble des manipulations expérimentales a été effectué au sein du Centre Interdisciplinaire de recherche des ions Lasers( C.I.R.I.L) de l'école nationale supérieure des ingénieurs de CAEN (France).

Je tiens à remercier Mr Richard Moncorgé sous directeur du laboratoire C.I.R.I.L et Chef de l'équipe M.I.L de m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'avoir mis à ma disposition l'ensemble des cristaux dopés  $\text{Pr}^{3+}$  ainsi que tout l'appareillage de son laboratoire pour effectuer ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Ali Guasmi du département de physique de l'Université de Annaba d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et d'avoir accordé beaucoup d'attention à ce travail.

Je suis très honoré d'avoir pu compter le Professeur Miloud Sebaissi du département de physique de l'Université de Constantine comme membre de jury de cette thèse et je l'en remercie.

J'adresse également tous mes remerciements envers le Professeur Mokhtar Ghers du département de physique de l'Université de ANNABA d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers le Maître de Conférence Med Cherif Sahour du département de physique de l'Université de Guelma d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'adresse également tous mes remerciements à tous les membres du laboratoire du département de physique et en particulier à Djamel Boudjaadar de L'Université de Skikda qui m'a aidé sur le plan informatique.

Un grand merci à toute l'équipe M.I.L du laboratoire C.I.R.I.L de CAEN : Jeans-Louis Doualan, Alain Braud, Matias Velasquez , Alban Ferrier et Vivien Ménard.

J'en profite ici pour remercier toute ma famille pour leur soutien et leur aide pendant la thèse.

## Résumé :

Le but de cette thèse est de faire une étude spectroscopique de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en tant que ion actif dans des cristaux fluorures ( $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{KYF}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiYF}_4$ ) en vue d'applications lasers; c'est à dire pour la construction éventuelle d'une source laser émettant dans le domaine visible et surtout dans le rouge.

Le **chapitre I** de cette thèse est consacré aux propriétés de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans le cas du modèle de l'ion libre ainsi qu'inséré dans une matrice cristalline où nous verrons l'effet du champ cristallin sur l'ion dopant.

Le chapitre **II** présente deux techniques d'enregistrement de spectres: la première technique utilise un spectrophotomètre Lamda 9 pour l'enregistrement des spectres d'absorption à température ambiante; quant à la deuxième technique réservée aux spectres d'émission, elle aborde le fonctionnement d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$ .

Le chapitre **III** présente l'analyse de Judd-Ofelt. Cette théorie permet d'accéder aux probabilités de transitions radiatives entre les différents niveaux d'énergie de l'ion de terre rare trivalent concerné, aux rapports de branchement et les durées de vie radiatives.

Le chapitre **IV** regroupe les résultats expérimentaux obtenus pour les matrices étudiées. Dans la première étape, nous avons traité les spectres d'absorption de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en utilisant la théorie de Judd-Ofelt, quant à la deuxième étape nous l'avons consacrée à la méthode de calibrage des spectres d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en section efficace d'émission stimulée (méthode de Füchtbauer-Ladenbourg) et à la dynamique de fluorescence de cet ion.

l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  pour une éventuelle construction de sources laser rouge pompées par une diode laser bleu.

## **Abstract :**

The objective of this work is devoted to the study of the spectroscopic properties of the ion  $\text{Pr}^{3+}$  as an active doping agent in fluoride crystals ( $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{KYF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$ ) for the development of a laser source emitting specially in the red.

The first part (chapter I) points out of the model of the free ion as well as the model of concentrated loadings which makes it possible to describe the effect of the crystal field on the doping ion . Moreover, we present the spectroscopic properties of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion in various matrices.

Two techniques of spectra recording are described (Chapter II): The absorption spectra at room temperature are recorded using a spectrophotometer Lamda 9. For the emission spectra of the ion  $\text{Pr}^{3+}$ , we exploit an optical parameter oscillator (OPO) pumped by a pulsed YAG:Nd<sup>3+</sup> laser.

The third chapter is devoted to the theory of Judd-Ofelt to reach the parameters known as <parameters of Judd-Ofelt>. This theory permits to estimate in particular the probabilities of radiative transitions between the energy levels from the trivalent rare earth ions, the branching ratios and the radiative lifetimes which characterize the doping ion in the studied matrices.

The fourth chapter gathers the experimental results related to the various studied matrices. The absorption spectra of the Praseodymium ion are presented and treated to determine the Parameters of Judd-Ofelt. The last part of this chapter concerns the calibration method of the  $\text{Pr}^{3+}$  emission spectra in cross section (method of Füchtbauer –Ladenburg ). On the other hand, it permits the fluorescence dynamics of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion for a possible construction of red lasers sources pumped by a blue laser diode.

## ملخص :

نهتم في هذه الرسالة بدراسة الخصائص الطيفية للأيون الترابي النادر  $Pr^{3+}$  في شكل مطعم فعال لبلورات فلورية ( $KY_3F_{10}$ ,  $KYF_4$ ,  $CaF_2$ ,  $LiYF_4$ ) من أجل إنشاء منبع ليزري ذي إنبعاث في المجال الأحمر خاصة.

إن الفصل الأول يقدم حالة الأيون الحرو أيضاً حالة الشحنات النقطية التي تسمح بدراسة فعل الحقل البلوري على الأيون المطعم، إضافة إلى ذلك نقدم الخصائص الطيفية لأيون  $Pr^{3+}$  في بلورات مختلفة. في الفصل الثاني، نقوم بوصف تقنيتين لتسجيل الأطياف: يتم تسجيل أطياف الإمتصاص في درجة حرارة الغرفة بواسطة جهاز مطياف Perkin-Elmer Lamda 9 و تسجيل أطياف الإنبعاث بواسطة جهاز وسيطي ضوئي (OPO) مضخ من طرف ليزر ومضي  $YAG:Nd^{3+}$  في الفصل الثالث نهتم بتقديم نظرية Judd-Ofelt التي تسمح بحساب الحدود المطيافية المسماة بحدود Judd-Ofelt .

و تسمح هذه النظرية بحساب إرتيابات الإنتقال الإشعاعية بين السويات الطاقوية لأيونات الترابيات النادرة ثلاثية التكافؤ، نسب الربط و كذلك مدة الحياة الإشعاعية الخاصة بالأيون المطعم في المصفوفة المدروسة. إن الفصل الرابع يجمع كل النتائج التجريبية المتعلقة بمختلف المصفوفات المدروسة. إن أطياف الإمتصاص لأيون  $Pr^{3+}$  معالجة من أجل حساب حدود Judd-Ofelt . في الجزء الأخير من هذه الرسالة نقوم بطرح طريقة معايرة لأطياف الإنبعاث لأيون  $Pr^{3+}$  بواسطة المقاطع الفعلية (طريقة Füchtbauer-Ladenburg) ومن جهة أخرى نتقدم أيضاً بتحريك الفلورة لأيون  $Pr^{3+}$  من أجل إنشاء منابع ليزرية مشعة للأيون في المجال الأحمر ومضخة بالصمام الليزري الأزرق.

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I-1</b>	Configurations électroniques des ions de terres rares.	5
<b>Tableau I-2</b>	Groupe ponctuel et paramètres de champ cristallin des ions de terres rares dans les matrices cristallines	15
<b>Tableau II-1</b>	Caractéristiques physiques et structurales	19
<b>Tableau II-2</b>	Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie $S_4$ .	26
<b>Tableau II-3</b>	Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie $C_{4v}$ .	28
<b>Tableau II-4</b>	Décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J dans la symétrie $S_4$ et dans la symétrie $C_{4v}$	28
<b>Tableau II-5</b>	Position des sous-niveaux Stark du $Pr^{3+}$ dans $KY_3F_{10}$	30
<b>Tableau II-6</b>	Diagramme des niveaux d'énergie du $Pr^{3+}$ dans $LiYF_4$ (10 K et 77 K).	32
<b>Tableau III-1</b>	des éléments de matrice réduits $\langle J \  U^{(l)} \  4f^2 \alpha' [S' L'] J' \rangle^2$ et $\langle 4f^2 \alpha [SL] J \  \vec{L} + 2\vec{S} \  4f^2 \alpha' [S' L'] J' \rangle^2$ pour des entre le multiplet fondamental $^3H_4$ et les multiplets excités	49
<b>Tableau IV-1</b>	Sections efficaces intégrées $\sigma$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion $Pr^{3+}$ dans la matrice $KY_3F_{10}$ .	55

<b>Tableau IV-11</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$	56
<b>Tableau IV -3</b>	Influence de la transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ sur les paramètres $\Omega_t$ .	57
<b>Tableau IV -4</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ .	58
<b>Tableau IV -5</b>	Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour $KYF_4 : Pr^{3+}$ dans le cas de la polarisation $\pi$	63
<b>Tableau IV -6</b>	Section efficace intégrée et longueur d'onde moyenne pour $KYF_4 : Pr^{3+}$ dans le cas de la polarisation $\sigma$	64
<b>Tableau IV -7</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$ et calculées $S_{JJ'}^{DEcal}$ pour $KYF_4 : Pr^{3+}$ .	64
<b>Tableau IV -8</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans $KYF_4 : Pr^{3+}$	66
<b>Tableau IV -9</b>	Section efficace intégrée et longueur d'onde moyenne pour $CaF_2 : Pr^{3+}$	71
<b>Tableau IV -10</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$ et calculées $S_{JJ'}^{DEcal}$ pour $CaF_2 : Pr^{3+}$ .	71
<b>Tableau IV-11</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans $CaF_2 : Pr^{3+}$ .	72

<b>Tableau IV-12</b>	Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le cas de la polarisation $\pi$ .	69
<b>Tableau IV-13</b>	Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le cas de la polarisation ( $\sigma$ ):	77
<b>Tableau IV-14</b>	Longueurs d'onde moyennes et forces de transitions dipolaires électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$ et calculées $S_{JJ'}^{DEcal}$ pour $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ .	78
<b>Tableau IV-15</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$	79
<b>Tableau IV-16</b>	Durées de vie mesurées ( $\tau_{mes}$ ) et calculées ( $\tau_{rad}$ ) pour le niveau émetteur $^3\text{P}_0$ de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ dans les quatre matrices citées ci-dessus.	80

## Listes des Figures

Figures	Titre	Page
<b>Figure I-1</b>	Niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares de ( $TR^{3+}$ ) dans $LaCl_3$	7
<b>Figure I-2</b>	Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions	9
<b>Figure I-3</b>	Diagramme d'énergie de l'ion praséodyme ( $Pr^{3+}$ )	13
<b>Figure II-1</b>	Schéma de principe du spectrophotomètre Perkin -Elmer Lamda 9	23
<b>Figure II-2</b>	Montage de fluorescence et de déclin de fluorescence	27
<b>Figure II-3</b>	Transition en absorption (a) et en émission (b) à $T = 0K$	34
<b>Figure III-1</b>	Différents processus d'interaction entre un ion actif et une onde électromagnétique	37
<b>Figure IV-1</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ , $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ et $^3H_4 \rightarrow ^3F_{3,4}$	54
<b>Figure IV-2</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	54
<b>Figure IV-3</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ , $^3H_4 \rightarrow ^3P_1+^1I_6$ et $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	55
<b>Figure IV-4</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $KYF_4 : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ , $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ et $^3H_4 \rightarrow ^3F_{3,4}$	62
<b>Figure IV-5</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $KYF_4 : Pr^{3+}$ pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	62
<b>Figure IV-6</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $KYF_4 : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ , $^3H_4 \rightarrow ^3P_1+^1I_6$ et $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	63
<b>Figure IV-7</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $CaF_2 : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ , $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ et $^3H_4 \rightarrow ^3F_{3,4}$	69
<b>Figure IV-8</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $CaF_2 : Pr^{3+}$ pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	70
<b>Figure IV-9</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $CaF_2 : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ , $^3H_4 \rightarrow ^3P_1+^1I_6$ et $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	70
<b>Figure IV-10</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $LiYF_4 : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ , $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ et $^3H_4 \rightarrow ^3F_{3,4}$	75
<b>Figure IV-11</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $LiYF_4 : Pr^{3+}$ pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	76
<b>Figure IV-12</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $LiYF_4 : Pr^{3+}$ pour les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ , $^3H_4 \rightarrow ^3P_1+^1I_6$ et $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	76
<b>Figure IV-13</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ pour la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	83
<b>Figure IV-14</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ pour la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	84
<b>Figure IV-15</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$ pour la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	85

<b>Figure IV-16</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	86
<b>Figure IV-17</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$	87
<b>Figure IV-18</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	88
<b>Figure IV-19</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	89
<b>Figure IV-20</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	90
<b>Figure IV-21</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$	91
<b>Figure IV-22</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	92
<b>Figure IV-23</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	93
<b>Figure IV-24</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	94
<b>Figure IV-25</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$	95
<b>Figure IV-26</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ .	96
<b>Figure IV-27</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	97
<b>Figure IV-28</b>	Déclin de fluorescence du niveau ${}^3\text{P}_0$ à 475 nm après une excitation à 443nm dans $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ dopé 0,35 % $\text{Pr}^{3+}$	99
<b>Figure IV-29</b>	Déclin de fluorescence du niveau ${}^3\text{P}_0$ à 480 nm après une excitation à 443 nm dans $\text{KYF}_4$ dopé 0,50 % $\text{Pr}^{3+}$	99
<b>Figure IV-30</b>	Déclin de fluorescence du niveau ${}^3\text{P}_0$ à 480 nm après une excitation à 443 nm dans $\text{CaF}_2$ dopé à 2.8 % $\text{Pr}^{3+}$	99
<b>Figure IV-31</b>	Déclin de fluorescence du niveau ${}^3\text{P}_0$ à 480 nm après une excitation à 443 nm dans $\text{LiYF}_4$ dopé à 0.26 % $\text{Pr}^{3+}$	99

# Liste des Symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

e : Charge de l'électron

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

$\Delta_i$  : Opérateur laplacien de l'électron numéro i

$r_i$  : Distance entre le noyau et le  $i^{\text{ème}}$  électron

$r_{ij}$  : Distance entre les deux électrons i et j

$l_i$  : Moment cinétique orbital de l'électron i

$s_i$  : Spin de l'électron i

$V(r_i)$  : Potentiel dans lequel se déplace l'électron i

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

a, c : Paramètres de maille

h : Constante de Planck

$\vec{P}$  : Polarisation électrique

$\chi$  = *Suceptibilité*

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\omega$  : Fréquence

$\tau_r$  : Durée de vie radiative

I(t) : Intensité de fluorescence

T : Température

$\xi(r_i)$  : Constante spin orbite

$H_{cc}$  : Hamiltonien du champ cristallin

$C^{(k)}$  : Opérateur tensoriel

$Y_k^q(\theta_i, \varphi_i)$  : Harmonique sphérique

$B_k^q$  : Paramètres du champs cristallin

$\vec{E}$  : Champ électrique

$\vec{H}$  : Champ magnétique

$\alpha$  : polarisation

$\sigma$  : polarisation  
 $\pi$ : polarisation  
 $C_{4v}$  : groupe ponctuel  
 $A_1, A_2, B_1, B_2, E$  : Représentations irréductibles du groupe  $C_{4v}$   
 $S_4$  : Groupe ponctuel  
 $Z_l$  : Fonction de partition  
 $g_n$  : Degré de dégénérescence  
 $E$  : Niveau d'énergie  
 $\lambda_{ZL}$  : Longueur d'onde de la raie à Zéro phonon  
 $\sigma_{aee}$  : Section efficace d'absorption dans l'état excité  
 $\sigma_{em}(\lambda)$  : Section efficace d'émission  
 $A_{ij}$ : Coefficient d'Einstein d'absorption  
 $B_{ij}$ : Coefficient d'Einstein d'émission  
 $|JM\rangle$  : Vecteur ket  
 $\vec{P}$  : Moment dipolaire électrique  
 $A_{JM,J'M'}$  : Probabilité d'émission spontanée  
 $\vec{M}$  : Moment dipolaire magnétique  
 $S_{JJ'}^{DE}$  : Force de transition dipolaire électrique  
 $S_{JJ'}^{DM}$  : Force de transition dipolaire magnétique  
 $f_{JJ'}^{DE}$  : Force d'oscillateur dipolaire électrique  
 $f_{JJ'}^{DM}$  : Force d'oscillateur dipolaire magnétique  
 $S_{JJ'}^{mes}$  : Section efficace d'absorption mesurée et intégrée

## *Table des matières*

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	1
 <b>Chapitre I : Propriétés spectroscopiques de base des terres rares dans les matrices fluorées</b>	
I-1 Généralités sur les ions de terres rares .....	4
I-2 Propriétés luminescentes des ions lanthanides .....	4
I-3 Hamiltonien de L'ion libre .....	6
I-3-1 Hamiltonien de L'ion libre .....	6
I-3-2 Niveaux d'énergie électronique de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ .....	10
I-4 Action du champ cristallin .....	11
I-4-1 Théorie du champ cristallin .....	11
I-4-2 Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark .....	15
 <b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b>	
II-1 Matrices étudiées.....	18
II-2 Caractéristiques physiques et structurales des matrices fluorées .....	19
II-2 -1 Matrice $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ .....	20
II-2-2 Matrice de $\text{LiYF}_4$ .....	20
II-2-3 Matrice de $\text{KYF}_4$ .....	20
II-2-4 Matrice $\text{CaF}_2$ .....	21
II-3 Enregistrement des spectres d'absorption d'émission et de déclin .....	22
II-3-1 Spectres d'absorption à température ambiante .....	22
II-3-2 Spectres de fluorescence à température ambiante .....	24
II-3-3 Déclin de fluorescence à température ambiante .....	25
II-4 Utilisation de la théorie des groupes .....	26
II-4-1 Règles de sélection dans le cas du $\text{Pr}^{3+}$ dans $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ .....	26
II-4-2 Règles de sélection dans le cas du $\text{Pr}^{3+}$ dans $\text{LiYF}_4$ .....	26
II -5 Section efficace d'émission Stimulée .....	33
II -5-1 Méthode de réciprocité .....	33
II -5-2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg .....	35
 <b>Chapitre III : Analyse de Judd – Ofelt</b>	
III- 1 Analyse de Judd – Ofelt .....	36
III-1-1 Transitions dipolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques.....	36
III-1-1-1 transitions radiatives .....	36
III-1-1-2 Probabilités et forces de transition radiative .....	36
III-1-1-3 Forces d'oscillateur .....	39
III-1-2 Calcul des forces de transition radiative .....	40
III-1-2-1 :Forces de transition dipolaire magnétique.....	40
III-1-2-2 :Forces de transition dipolaire électrique -Analyse de Judd-ofelt .....	41
III-1-2-2-2 Détermination des paramètres $\Omega_i$ .....	43
III-1-2-3 Cristaux uniaxes .....	45
III-1. 3 Règles de sélection .....	46

III-1.3.1 Transitions dipolaires électriques forcées .....	46
III-1.3.2 Transitions dipolaires magnétiques .....	44
III-1.3.4 Calcul des probabilités des transitions et des paramètres qui en découlent.....	49
III-2 Calcul des éléments de matrice réduits .....	49
III-2-1 Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ .....	49
III-2-2 Eléments de matrice réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$ .....	49
III-2-3 Cas du doublet : ( $^3F_3, ^3F_4$ ) .....	49
III-2-4 Transitions non radiatives .....	50
III-2-4-1 Relaxations multi phonons .....	50
III-2-4 -2 Transferts d'énergie entre ions actifs .....	50
III-2-4-3 Durée de vie d'un niveau émetteur .....	51

## Chapitre IV :Analyse des résultats

IV -1 Analyse de Judd-Ofelt .....	53
IV -1-1 Cas de $KY_3F_{10} :Pr^{3+}$ .....	53
IV -1-2 Cas de $KYF_4 :Pr^{3+}$ .....	61
IV -1-3 Cas de $CaF_2 :Pr^{3+}$ .....	69
IV -1-4 Cas de $LiYF_4 :Pr^{3+}$ .....	75
IV -2 Spectres d'émission .....	83
IV -2 -1 Spectres d'émission de $KY_3F_{10} :Pr^{3+}$ .....	83
IV -2 -1 -1 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ .....	83
IV -2 -1 -2 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ .....	84
IV -2 -1 -3 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ .....	85
IV 2 -2 Spectres d'émission de $KYF_4 :Pr^{3+}$ .....	86
IV -2 -2 -1 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ .....	86
IV -2 -2 -2 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ .....	87
IV -2 -2 -3 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ .....	88
IV -2 -2 -4 Cas de la transition $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ .....	89
IV -2-3 Spectres d'émission de $CaF_2 :Pr^{3+}$ .....	90
IV -2-3 -1 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ .....	91
IV -2-3 -2 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ .....	92
IV -2-3 -3 Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ .....	93
IV 4-2-3 -4 Cas de la transition $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ .....	93
IV -2-4 Spectres d'émission de $LiYF_4 :Pr^{3+}$ .....	93
IV -2-4 -1 :Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ .....	93
IV -2-4 -2 :Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ .....	94
IV -2-4 -3 :Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ .....	95
IV -2-4 -4 :Cas de la transition $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ .....	96
IV -3 Dynamiques de Fluorescence dans les matrices fluorées étudiées .....	97

### Conclusion

générale.....	100
---------------	-----

Références bibliographiques.....	101
----------------------------------	-----

## *Introduction générale*

## Introduction :

En 1960, T. Maiman [1] a obtenu la première émission laser dans le rubis. Quarante ans plus tard et après de nombreux travaux, les lasers sont devenus un outil extrêmement polyvalent et sont devenus très répandus aussi bien dans le grand public (stockage optique de données sur CD ou DVD) que dans l'industrie (découpe de matériaux), le domaine médical(chirurgie, imagerie), les télécommunications (liaisons par fibres optiques) et la recherche scientifique (sources lumineuses).

Les applications nécessitent des sources lasers émettant à une longueur d'onde précise. Pour la télémétrie, les lasers dits à sécurité oculaire, ont leur longueur d'onde d'émission située à 1,54  $\mu\text{m}$  présentent le minimum de risque pour l'œil (une telle radiation est absorbée par l'humeur aqueuse et la cornée, ce qui évite l'endommagement de la rétine). De nombreuses molécules organiques absorbent des rayonnements entre 3  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , or cette région correspond à une fenêtre de transmission de l'atmosphère ( appelée bande II), ce qui permet de détecter différents gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) d'en évaluer la concentration et donc de contrôler la pollution de l'air. Cette bande II est généralement utilisée pour la télémétrie et les contre mesures dans le domaine militaire.

Les ions de terres rares sont des éléments de la famille des lanthanides. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents  $\text{TR}^{3+}$  dans les solides. Les ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés magnétiques, mais aussi pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. Cette dernière propriété leur confère de nombreuses applications qui ont été largement développées ces dernières années, comme les luminophores de la télévision, les scintillateurs à usage médical ou scientifique ou les matériaux lasers.

Ces ions placés dans des réseaux cristallins ou vitreux ont démontré leur aptitude à réaliser des effets lasers, car outre leurs richesse spectrale, ils possèdent des niveaux d'énergie métastables qui facilitent l'inversion de population. C'est ainsi que l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ s'est avéré, dès le début des années 70, l'un des meilleurs systèmes pour réaliser des lasers de puissance. D'autres ions ont ensuite montré leur efficacité et principalement l'ytterbium, l'erbium, le praséodyme et le thulium.

La métastabilité de certains niveaux d'énergie des terres rares offre une autre possibilité celle de convertir la fréquence d'un rayonnement (infrarouge, par exemple) en une fréquence plus élevée (visible, par exemple). Ces processus sont dits « d'upconversion ». Les ions intéressants dans le domaine des lasers visibles sont par exemple l'erbium pour le vert, le praséodyme pour le bleu, l'orange et le rouge, le thulium pour le bleu.

La possibilité d'obtention d'une émission laser à 640 nm est l'utilisation de la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Contrairement à la transition  ${}^3F_5 \rightarrow {}^3I_8$  de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$ , la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  a lieu entre deux états excités et correspond donc à un fonctionnement laser à quatre niveaux. En outre, l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  présente l'avantage de pouvoir être excité directement dans le niveau émetteur  ${}^3P_0$  par un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par le YAG :Nd<sup>3+</sup> autour de 470 nm.

Cependant, malgré cet avantage la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  se trouve intrinsèquement limité par un effet de goulot d'étranglement lié à la durée de vie du niveau terminal  ${}^3F_2$  qui est beaucoup plus grande que la durée de vie du niveau émetteur  ${}^3P_0$ .

Aussi, le travail de cette thèse fait suite à plusieurs travaux déjà effectués [2], [3], porte particulièrement sur l'étude d'un codopage avec des ions tels que l'ytterbium.

Le choix des matrices cristallines fluorées dopées avec l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est lié au fait que les fluorures possèdent des énergies de phonons maximales plus faibles que les oxydes, ce qui permet d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence élevés en limitant les probabilités de désexcitations non radiatives.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Le premier chapitre rappelle le modèle de l'ion libre ainsi que le modèle de charges ponctuelles qui permet de décrire l'effet du champ cristallin sur l'ion dopant. En plus, nous présentons les propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les différentes matrices fluorées.

Le second chapitre est consacré à la description de deux techniques d'enregistrement de spectres: la première technique consiste à l'enregistrement de spectres d'absorption à l'ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 9, quand à la deuxième technique elle exploite un oscillateur paramétrique optique pompé par un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> pour enregistrer les spectres d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les matrices d'accueil.

Le troisième chapitre est consacré à la théorie de Judd-Ofelt pour accéder aux paramètres dits « paramètres de Judd-Ofelt ». Cette théorie permet d'estimer en particulier les probabilités de

transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives qui caractérisent l'ion dans la matrice étudiée.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats expérimentaux relatifs aux différentes matrices étudiées. Les spectres d'absorption de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont présentés et traités pour déterminer les paramètres de Judd-Ofelt. La dernière partie est consacrée d'une part à la méthode de calibrage des spectres d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en section efficace d'émission stimulée (méthode de Füchtbauer-Ladenbourg) et d'autre part aux déclins de fluorescence du niveau émetteur  $^3\text{P}_0$ .

## Chapitre 1

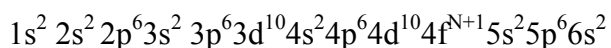
*Propriétés spectroscopiques de  
base des terres rares dans les  
matrices fluorées*

## **I-1 : Généralités sur les ions de terres rares**

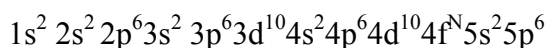
Les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques semblables que l'on désigne sous le nom de terres rares. Les ions de terres rares sont originaires de Suède. Plus précisément, la plupart de ces éléments ont été découverts à Ytterby, qui a donné son nom à l'ytterbium. Les terres rares contrairement à leur nomination, sont des éléments très répandus ; et se trouvent sous forme de minerais. Leur obtention à l'état pur est très difficile car souvent il y a des traces d'impuretés. Ils sont sensibles à l'oxygène donc s'oxydent très facilement en présence de l'air; ce qui nécessite leur manipulation en boîtes à gants sous atmosphère contrôlée d'argon très purifié. Les terres rares non séparés se présentent sous forme d'oxydes, de fluorures, de chlorures, et d'hydroxydes; sont devenus importants par leurs propriétés physiques et leurs applications spécifiques ( électronique, télévision, magnétisme). Les électrons de la couche 4f partiellement remplie sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions terres rares. L'oscillation laser a été obtenue pour la première fois dans le rubis[1] : un cristal d'alumine  $Al_2O_3$  (matrice ) dopé par les ions chrome  $Cr^{3+}$  (centres actifs). Leur étude est devenue très importante surtout pour expliquer les propriétés magnétiques de certains sels de terres rares à basse température.

## **I-2 : Propriétés luminescentes des ions lanthanides**

Les ions trivalents de terres rares correspondent au remplissage de la sous couche 4f. Cette sous couche est entourée d'une couche saturée  $5s^2 5p^6$  formant un écran électrostatique. La configuration électronique des éléments de la famille des lanthanides est :



Les éléments de terres rares perdent facilement trois électrons pour devenir des ions trivalents ; leur configuration électronique est la suivante :



Avec  $N=0$  à 14 en allant du lanthane ( $La^{3+}$ ) au lutécium ( $Lu^{3+}$ ).

Les configurations électroniques des ions de terres rares sont représentées dans le **tableau I-1**

Ions de terres rares trivalents	Configurations électroniques
Lanthane, La <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>0</sup>
Cérium, Ce <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>1</sup>
Praséodyme, Pr <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>2</sup>
Néodyme, Nd <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>3</sup>
Prométhium, Pm <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>4</sup>
Samarium, Sm <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>5</sup>
Europium, Eu <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>6</sup>
Gadolinium, Gd <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>7</sup>
Terbium, Tb <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>8</sup>
Dysprosium, Dy <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>9</sup>
Holmium, Ho <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>10</sup>
Erbium, Er <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>11</sup>
Thulium, Tm <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>12</sup>
Ytterbium, Yb <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>13</sup>
Lutécium, Lu <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 4f <sup>14</sup>

**Tableau I-1:** Configurations électroniques des ions de terres rares

Les ions lanthane (La<sup>3+</sup>) et lutécium (Lu<sup>3+</sup>) sont optiquement inactifs car le lanthane possède une couche 4f vide, par contre le lutécium a une couche complètement remplie avec 14 électrons.

L'ion trivalent praséodyme étant le troisième élément de la série, de numéro atomique 59. Il a un nombre pair d'électrons. Sa configuration électronique fondamentale est 4f<sup>2</sup> et sa première configuration excitée est 4f5d.

Les sous couches saturées 5s et 5p, formant un écran électrostatique entre les électrons 4f et l'environnement, affaiblissent l'effet du champ cristallin des ions ligands.

Les spectres d'absorption et d'émission sont formés de raies étroites et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare dans un solide sont proches de ceux de l'ion libre. Ces niveaux d'énergie sont reportés dans le diagramme d'énergie de **Dieke** [4] (voir Figure **I-1**).

La première configuration excitée correspond à un saut de l'électron de la couche  $4f^2$  à la couche  $4f5d$  et le recouvrement des électrons  $4f$  avec les fonctions d'onde des ions ligands est important car l'électron n'est pas écranté par les couches saturées externes  $5s$  et  $5p$ . Cependant, les électrons  $4f$  sont soumis directement à l'effet du champ cristallin des ions ligands. Les niveaux d'énergie sont dépendants du champ cristallin, varient selon la matrice hôte (distance inter atomique, valence et électronégativité des ions ligands, site occupé par l'ion terre rare, etc. ).

Le nombre et la nature des raies sont caractéristiques de la symétrie du site occupé par l'ion terre-rare. L'analyse des spectres des ions trivalents permet la détermination des niveaux d'énergie des sous niveaux Stark.

### **1-3: Hamiltonien de L'ion libre**

Les niveaux d'énergie des ions de terre rare sont indépendants du réseau cristallin, donc peuvent être décrits par l'hamiltonien de l'ion libre. L'obtention des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde nécessite la recherche d'un hamiltonien regroupant toutes les interactions entre les électrons  $4f$  et son environnement.

L'hamiltonien d'un ion de  $N$  électrons de la sous couche incomplète  $4f$  s'écrit :

$$H = H_{conf} + H_{ee} + H_{so} \quad (I.1)$$

Le terme  $H_{conf}$  correspond à l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie potentielle d'énergie électrostatique, calculé pour un champ central créé par le noyau.

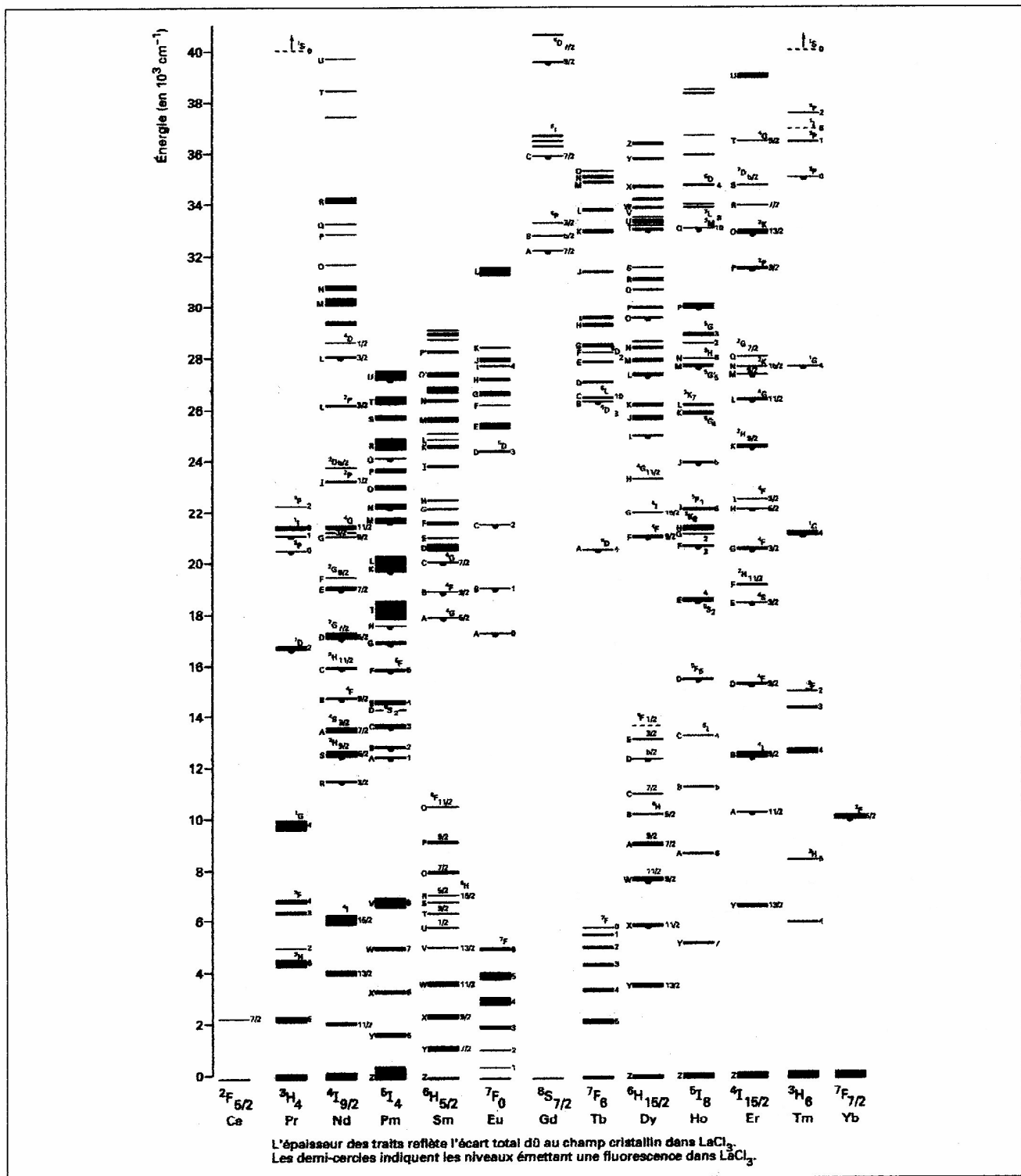


Figure I-1: Niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares de  $(\text{TR}^{3+})$  dans la matrice  $\text{LaCl}_3$

$$H_{conf} = \sum_i \left( \frac{P_i^2}{2m} + V(r_i) \right) \quad (I.2)$$

(avec  $i$  pour l'ensemble des électrons)

$$\text{et } H_{ee} = \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (I.3)$$

$$\text{avec } r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

$e$  et  $m$  représentent la charge et la masse de l'électron,  $r_i$  distance entre l'électron  $i$  et le noyau et  $r_{ij}$  correspond à la distance qui sépare l'électron  $i$  de l'électron  $j$ .

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  est l'opérateur de répulsion coulombienne entre le  $i^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  électron.

Enfin, l'hamiltonien  $H_{so}$  représente l'interaction spin-orbite et s'écrit :

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (I.4)$$

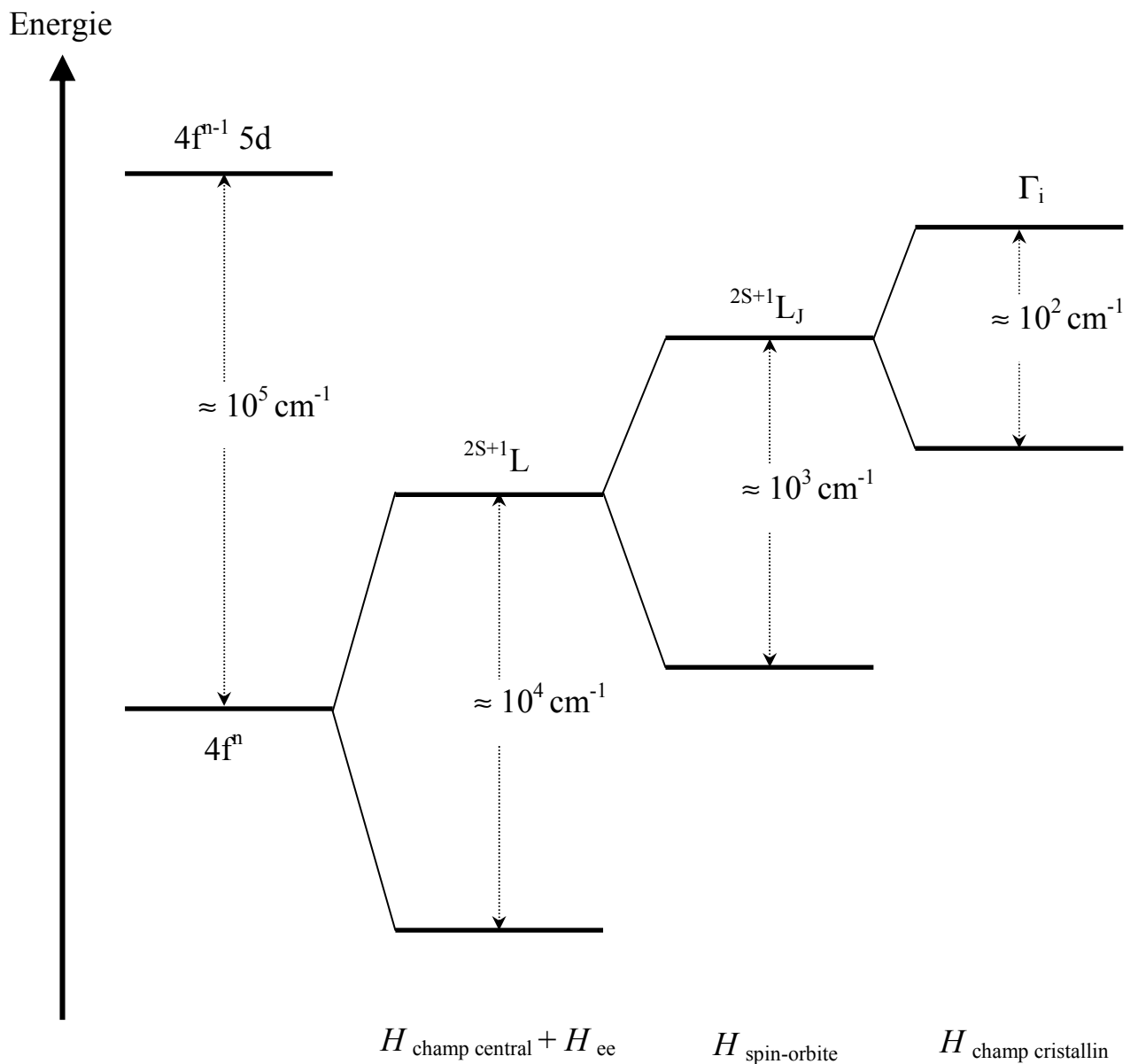
ou  $\xi(r_i)$  est la constante de couplage spin-orbite avec  $\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \left( \frac{dU}{dr_i} \right)$ ;  $\vec{l}_i$  représente le moment cinétique orbital et  $\vec{s}_i$  le moment cinétique de spin de l'électron  $i$ .

La figure ( I-2 ) représente dans le cas des ions de terres rares, l'ordre de grandeur des différents interactions mises en jeu.

La configuration électronique des ions terres rares est  $4f^n$ ; la dégénérescence vaut  $14!/(n!(14-n)!)$ . Dans le cas du praséodyme, le nombre d'électrons  $n$  est égal à 2. La différence en énergie entre deux configurations est de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . La répulsion électronique vient ensuite lever la dégénérescence de la configuration  $4f^n$ . Les termes correspondants sont notés  $^{2S+1}L$  de dégénérescence  $(2L+1)(2S+1)$ . La différence d'énergie entre deux termes est  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

L'importance des deux autres interactions est liée au type d'ion étudié : le champ cristallin est plus important devant l'interaction spin-orbite, et parfois sur le couplage électrostatique pour les ions de transition. Pour les terres rares, les orbitales  $4f$  sont profondes, donc peu sensibles au champ cristallin qui est plus faible que l'interaction spin-orbite.

Nous allons considérer le cas où l'interaction spin-orbite est faible devant la répulsion électronique  $H_{so} \ll H_{ee}$ ; l'action de cette perturbation va diviser les termes  $^{2S+1}L$  de fonction



**Figure I-2 :** Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions.

d'onde  $|L, S, M_L, M_S\rangle$  en différents multiplets  $^{2S+1}L_J$  de dégénérescence  $2J+1$  telles que les fonctions d'onde  $|L, S, J, M_J\rangle$  sont des combinaisons linéaires sur  $M_L, M_S$  des termes précédents : C'est l'approximation de Russels-Sanders ou couplage L-S.

Les états propres des niveaux d'énergie de l'ion libre sont caractérisés par leur nombre quantique J où J est compris entre L+S à |L-S|.

Pour les ions de terres rares l'approximation précédente n'est pas valable lorsque  $H_{so} \approx H_{ee}$ . Dans ce cas, il y a mélange d'états de même valeur de J mais de nombres quantique L et S différents (couplage intermédiaire). En gardant tout de même les fonctions d'onde de Russels-Saunders  $|L, S, J, M_J\rangle$  et la solution sera une combinaison linéaire dont les coefficients sont déterminés par diagonalisation de la matrice  $H_{so} + H_{ee}$  et par ajustement avec l'expérience. Le terme utilisé pour représenter un état correspond à celui de la fonction d'onde  $|L, S, J, M_J\rangle$  ayant le plus fort coefficient.

La notation des niveaux d'énergie est  $^{2S+1}L_J$ , l'état change selon la valeur du nombre quantique de L :

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
état	S	P	D	F	G	H	I	J	K	L	M	N

### **1-3-1 : Niveaux d'énergie électronique de l'ion Pr<sup>3+</sup>**

Pour le praséodyme, qui a deux électrons optiquement actifs, son diagramme d'énergie (Figure I) est composé de 13 multiplets correspondant à trois triplets ( $^3H_{4,5,6}$ ,  $^3F_{2,3,4}$ ,  $^3P_{0,1,2}$ ) et 4 singulets ( $^1G_4$ ,  $^1D_2$ ,  $^1I_6$ ,  $^1S_0$ ).

La règle de Hund permet de déterminer le terme spectral fondamental ; c'est celui de multiplicité (2S+1) maximum et ayant le nombre quantique orbital L maximum. Il s'agit de  $^3H_4$  dans le cas du praséodyme.

La configuration complémentaire de l'ion Praséodyme est celle de l'ion Thulium ( $4f^{12}$ ). La répartition énergétique des termes LS des deux ions est identique. La différence essentielle apparaît du fait de l'interaction spin-orbite, la constante de couplage  $\zeta$  est positive pour le praséodyme alors qu'elle est négative pour l'ion Thulium,  $\zeta(\text{Pr}^{3+})=700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta(\text{Tm}^{3+})= -3000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur  $\zeta$  plus grande pour le Tm<sup>3+</sup> conduit à un éclatement plus important pour des multiplets issus d'un même terme. Dans le cadre du couplage spin-orbite ; ces niveaux d'énergie d'un même terme spectral sont classés par ordre de J croissant pour l'ion praséodyme lorsque l'énergie croit (la constante de structure fine  $\zeta$  étant positive lorsque la couche 4f est à moins qu'à demi-pleine) où

apparaissent les 13 multiplets ou 6 multiplets correspondent à des transitions optiques situées dans le domaine infrarouge et 5 dans le domaine visible. Le niveau  $^1S_0$  situé à  $47000 \text{ cm}^{-1}$  du niveau fondamental correspond à une transition optique à une longueur d'onde 213 nm (ultra-violet), ce niveau d'énergie a été mis en évidence dans certaines matrices cristallines avec un champ faible [5].

Des transitions intraconfigurationnelles 4f-4f de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ont suscité un grand intérêt du fait des 16 transitions laser observées dans le domaine du visible et de l'infrarouge à partir des niveaux  $^3P_j$ ,  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3F_3$  [4]. La transition  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  correspond à la longueur d'onde la plus courte située dans le bleu, alors que la transition  $^3F_3 \rightarrow ^3F_2$  correspond à la longueur d'onde la plus longue située dans l'infrarouge lointain à  $7.24 \mu\text{m}$  [6]. Cette dernière transition laser de plus grande longueur d'onde n'a jamais été observée dans des matrices dopées par des ions de terres rares. L'ion  $\text{Pr}^{3+}$  peut être considéré comme étant l'un des ions de terres rares les plus riches, avec son complémentaire  $\text{Tm}^{3+}$ , en émission dans un large domaine spectral. De nombreux travaux ont été menés pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en raison des émissions bleue ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ), verte ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ ), jaune ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ) et rouge ( $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ ) dans des matrices fluorées [2], [7].

## 1-4: Action du champ cristallin

### 1-4-1 : Théorie du champ cristallin

L'ion dopant  $\text{Pr}^{3+}$ , une fois inséré dans une matrice cristalline ou dans un verre est entouré d'ions ligands placés dans un site géométrique. L'ion  $\text{Pr}^{3+}$  se substitue à un cation, est entouré d'anions oxygène, fluor, chlore ou brome. Les ions de la matrice hôte interagissent avec les électrons 4f du  $\text{Pr}^{3+}$ . Cette interaction de type coulombienne caractérise la présence du champ cristallin. L'interaction avec le champ cristallin est de faible intensité, et sera traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion libre.

$$H = H_{\text{ionlibre}} + H_{\text{champcristallin}} \quad (1.5)$$

Ce problème peut être résolu à l'aide d'un modèle théorique [8], appelé <modèle de charges ponctuelles>. C'est un modèle simple qui considère que chaque ion ligand autour de l'ion dopant est assimilable à une charge ponctuelle. Les ions ligands créent un champ électrostatique qui va lever partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux de structure fine de l'ion dopant.

Ce modèle ne tient pas compte de la distribution spatiale de la densité de charges des ligands ni du recouvrement des fonctions d'onde des électrons optiquement actifs de l'ion dopant avec celles des ions ligands.

Le terme  $H_{cc}$  (champ cristallin) va être ajouté à l'hamiltonien de l'ion libre lorsque l'ion dopant se trouve dans une matrice.

$$H = H_{conf} + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} \quad (I.6)$$

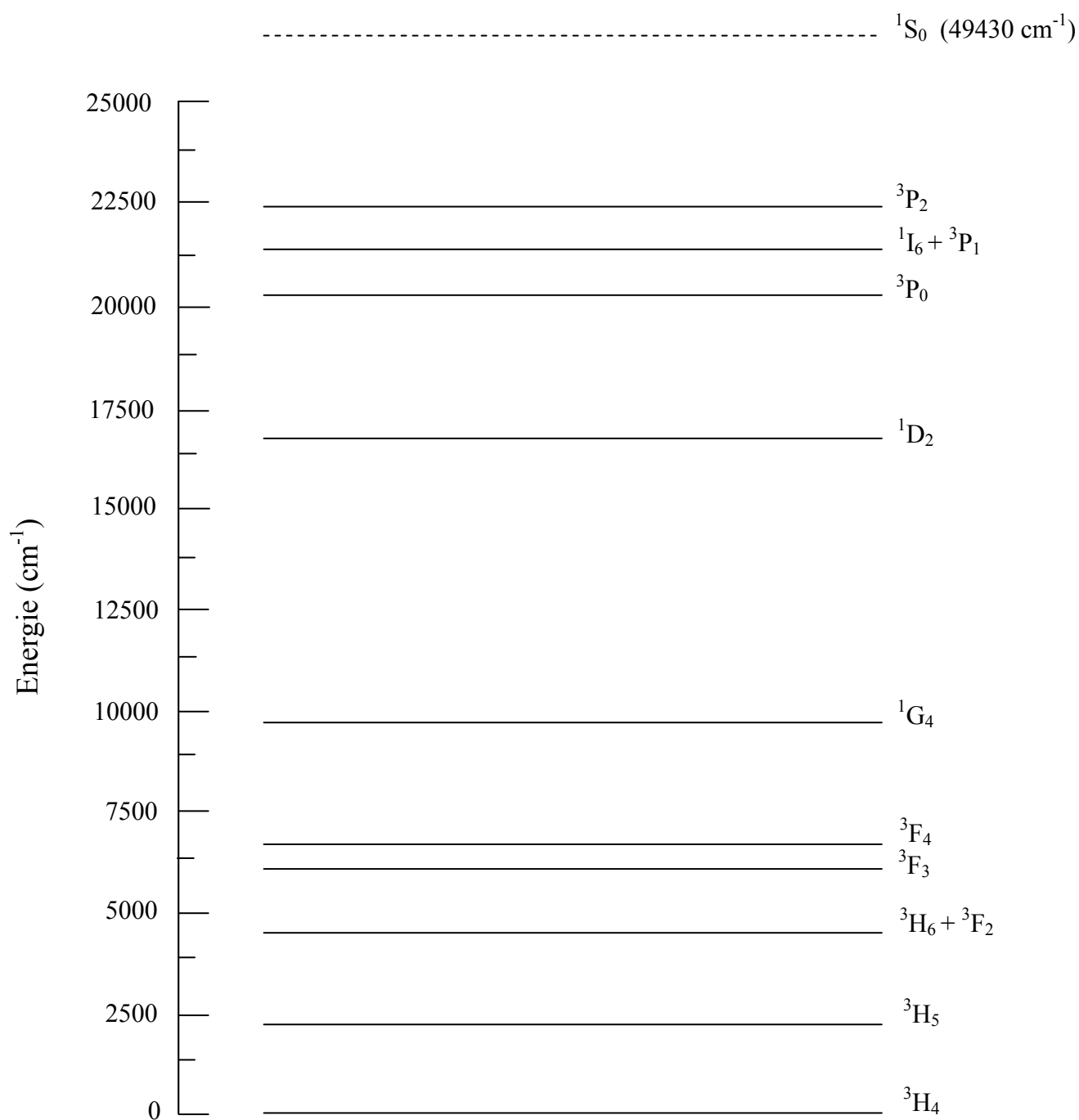
ou  $H_{cc} = \sum eV_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$  est l'hamiltonien d'interaction des ions ligands, le potentiel  $V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$  est le potentiel électrostatique créé par les ions ligands au point occupé par le  $i^{\text{ème}}$  électron et situé à la distance  $r_i$ . Chaque ion ligand  $j$  a une charge ponctuelle  $Z_j e$  située à la distance  $R_j$  dans le réseau cristallin, le potentiel  $V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$  est donné par :

$$V_c(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_j \frac{Z_j e}{|R_j - r_i|} \quad (I.7)$$

Cette relation peut être développée sur la base des harmoniques sphériques  $Y_k(\theta_i, \phi_i)$  et s'exprime en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel  $C^{(k)}$  de composante :

$$(C_k^q)_i = \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \quad (I.8)$$

$$D'où H_{\text{champ cristallin}} = \sum B_k^q (C_k^q)_i \quad (I.9)$$



**Figure I-3** : Diagramme d'énergie de l'ion praséodyme Pr<sup>3+</sup>

Les paramètres  $B_k^q$  sont appelés paramètres du champ cristallin. Ce sont des paramètres semi empiriques déterminés par ajustement des calculs sur les positions de sous-niveaux Stark mesurés expérimentalement. Leur calcul est possible [9], les résultats ne sont pas toujours satisfaisants à cause de la complexité du problème.

Ces paramètres peuvent s'exprimer en fonction des intégrales radiales  $\langle r^k \rangle$  d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant.

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \quad (\text{I.10})$$

Les intégrales radiales  $\langle r^k \rangle$  ne dépendent pas de la matrice d'accueil, les paramètres  $A_k^q$  représentent les composantes du champ cristallin, sont liés à la symétrie du site occupé par l'ion dopant. Selon la symétrie du site occupé par l'ion dopant, l'action du champ cristallin sur le même ion dopant peut varier. En plus,  $A_k^q$  traduit la force du potentiel des ligands et le signe de  $A_k^q$  dépend de l'environnement. Le nombre de paramètres  $B_k^q$  à considérer dépend de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. Le groupe ponctuel associé à ce site est un groupe d'opérations de symétrie : réflexion /un plan, inverse /à l'origine, et rotation autour d'un axe.

Une fois les paramètres du champ cristallin sont trouvés, les valeurs propres et les états propres de l'ensemble des sous-niveaux Stark peuvent être déterminés pour le couple matrice hôte-ion actif étudié. L'identification des sous niveaux Stark est aisée lorsque la matrice est monosite (l'ion dopant occupe un seul site de symétrie donnée). Par contre, lorsque l'ion actif occupe plusieurs sites de symétrie différente dans la matrice, l'identification des sous-niveaux Stark devient compliquée et la détermination des  $B_k^q$  devient difficile.

D'après la loi de Curie, l'hamiltonien du champ cristallin doit rester invariant par l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel. Par conséquent, certains paramètres  $B_k^q$  peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente.

Les paramètres du champ cristallin autorisés par les symétries d'un groupe ponctuel sont regroupés dans le **tableau I-2** :

Groupe ponctuel	Système cristallin	Paramètres de champ cristallin
$O_h, T_d, O, T_h, T$	Cubique	$B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
$D_{6h}, D_{3h}, D_6, C_{3h}, C_{6v}$ $C_{3h}, C_6$	Hexagonal	$B_2^0, B_4^0, B_6^0, \text{Re}(B_6^6)$
$D_3, D_{3d}, C_{3v}$	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, \text{Re}(B_6^3), \text{Re}(B_6^6)$
$C_3, C_6$	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, B_6^3, B_6^6$
$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4$	Tétragonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
$C_4, C_{4h}, S_4$	Tétragonal	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4), B_6^0, B_6^4$
$D_2, D_{2h}, C_{2v}$	Orthorhombique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4),$ $B_6^0, \text{Re}(B_6^2), \text{Re}(B_6^4), \text{Re}(B_6^6)$
$C_2, C_{2h}, C_{1h}$	Monoclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, B_4^2, B_4^4, B_6^0, B_6^2, B_6^4, B_6^6$
$C_1, C_i$	Triclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^1), B_2^2, B_4^0, B_4^1, B_4^2, B_4^3, B_4^4,$ $B_6^0, B_6^1, B_6^2, B_6^3, B_6^4, B_6^5, B_6^6$

**Tableau I-2 :** Groupe ponctuel et paramètres de champ cristallin des ions de terres rares dans les matrices cristallines.

#### **I-4-2 : Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark**

La symétrie sphérique de l'ion libre va être brisé par le champ cristallin, ce dernier va scinder chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  en plusieurs sous niveaux Stark. La levée de la dégénérescence va dépendre de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. L'éclatement des sous niveaux Stark dépend d'une part de l'environnement cristallin mais également de la nature des électrons optiquement actifs.

Le tableau (I-3) rassemble le nombre de sous niveaux Stark attendus. On compte 7 systèmes cristallographiques classés par ordre de symétrie décroissante .

		<b>J=0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Local symmetry	Shonflies designation	2J+1=1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubic	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	D <sub>6h</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>6v</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6h</sub> , C <sub>3h</sub> , C	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	D <sub>3d</sub> , C <sub>3v</sub> , D <sub>3</sub> , C <sub>3i</sub> , C <sub>3</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	D <sub>4h</sub> , D <sub>2d</sub> , C <sub>4v</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4h</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub>	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorhombic	D <sub>2h</sub> , C <sub>2v</sub> , D <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinic	C <sub>2h</sub> , C <sub>s</sub> , C <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinic	C <sub>i</sub> , C <sub>1</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		<b>J=1/2</b>	<b>3/2</b>	<b>5/2</b>	<b>7/2</b>	<b>9/2</b>	<b>11/2</b>	<b>13/2</b>	<b>15/2</b>	<b>17/2</b>
		2J+1=2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubic	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Other lower Symmetry types		1	1	2	3	3	4	5	5	6

**Tableau I-3** : Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnée

Les ions possédant un nombre pair d'électrons (Pr<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) sur la couche 4f diffèrent des ions possédant un nombre impair d'électrons (Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>).

Pour un nombre pair d'électrons, le nombre quantique  $J$  est entier et le nombre de sous niveaux Stark est  $(2J+1)$ . Cependant, pour un nombre impair d'électrons  $J$  est demi-entier du fait de l'existence d'un spin non apparié, le nombre maximal de sous niveaux Stark est  $J+1/2$ ; les niveaux restent doublement dégénérés quelque soit la symétrie locale. Dans ce dernier cas, la dégénérescence ne pourra être levée que par un champ magnétique. La levée de la dégénérescence est d'autant plus grande que la symétrie du site de l'ion est basse.

La détermination de la position en énergie des sous niveaux Stark nécessite des spectres d'absorption et d'émission à basse température. La distribution des populations entre les sous niveaux Stark obéit à la loi de Maxwell Boltzmann. L'identification des sous niveaux Stark se fait à l'aide de la théorie des groupes. Cette théorie permet de recenser à partir de la symétrie du site de l'ion dopant le nombre de sous niveaux Stark pour un  $J$  donné.

## Chapitre 2



### *Techniques expérimentales*

## II-1 : Matrices étudiées

Notre étude porte sur quatre matrices fluorées qui sont  $KY_3F_{10}$ ,  $KYF_4$ ,  $LiYF_4$ ,  $CaF_2$ .

- $LiYF_4$  est un matériau laser qui a fait l'objet de nombreux travaux depuis 1969 une fois dopé avec l'ion  $Nd^{3+}$ . Une littérature abondante offre des études spectroscopiques sur ce matériau [10], [11].

- Un autre matériau monocristallin à base de fluor, bien connu comme matériau laser. Lorsqu'il est dopé aux ions de terres rares est le composé  $KY_3F_{10}$ , synthétisé pour la première fois en 1971 [12]. Les premiers travaux portant sur ses potentialités laser datent de 1986 [13], 1987 [14] et de 1999[15]. Ce matériau peut être synthétisé facilement mais pose des difficultés pour l'obtention de cristaux d'excellente qualité optique.

- Le matériau  $KYF_4$  possède une symétrie trigonale ainsi qu'un caractère multisite [16]. Les propriétés les plus intéressantes sont l'énergie maximale de phonons faibles et les durées de vie élevées ; ce qui réduit les désexcitations non radiatives [17].

Ces matériaux sont d'excellentes matrices d'accueil pour les ions de terres rares trivalents car ces derniers utilisent le site yttrium  $Y^{3+}$  ; ne nécessitant pas de compensation de charge.

- La matrice fluorée  $CaF_2$  possède des propriétés optiques, structurales et thermomécaniques remarquables. C'est une matrice étudiée abondamment et nous possédons beaucoup d'informations concernant sa fabrication et son étude avec des ions de terres rares.

C'est en 1961 que Sorokin [18] a pu obtenir une émission laser du Samarium  $Sm^{2+}$  dans du  $CaF_2$ . En 1964, le premier laser pompé par diode laser est obtenu à partir d'une matrice  $CaF_2$  dopé Uranium [19]. Les premiers compteurs quantiques infrarouges sont portés sur l'ion Thulium trivalent  $Tm^{3+}$  dans  $CaF_2$  [20].

L'effet laser Stokes et anti-Stokes a été observé avec plusieurs ions lanthanides comme par exemple  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ . Les applications envisagées sont le stockage numérique optique à haute densité, l'impression laser, la photographie sous marine et d'autres domaines de haute technologie.

## II-2 : Caractéristiques physiques et structurales des matrices fluorées :

Matrice	KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	KYF <sub>4</sub> [16]	LiYF <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>
Structure	Cubique [21]	trigonal	Tétraгонаle [23]	Cubique
Groupe d'espace Shonfliess – Fedorov	O <sub>5</sub> <sup>h</sup> [14]	D <sub>3</sub> <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> <sup>4h</sup> [24]	O <sub>5</sub> <sup>h</sup>
Paramètre de maille (Å°)	a = 11.53 Å° [22]	a = 14.060 Å° c = 10.103 Å°	a = 5.16 Å° c = 10.85 Å° [24]	a = 5.462 Å° [25]
Nombre de motifs par maille	8	8	4	4
volume de la maille (Å° <sup>3</sup> )	1532.8	1729,60	288.9	162.9
Symétrie du site cationique par l'ion Praséodyme	C <sub>4v</sub> [21]	C <sub>3v</sub>	S <sub>4</sub> [24]	C <sub>4v</sub>
Indice de réfraction	$\lambda = 1.6\mu m$ n=1.4769 [21]	1.44	$\lambda = 1.6\mu m$ n <sub>e</sub> =1.470 n <sub>o</sub> =1.445 [21]	1.42 [26]
Energie maximale des phonons (cm <sup>-1</sup> )	420		460 [24]	496
Conductivité thermique ( $\frac{W}{cm.K}$ )	0.03 [16]		0.06 [23]	9.7 [27]

**Le tableau II-1 :** Caractéristiques physiques et structurales des matrices

## II-2 -1 : Matrice KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> est un monocristal isotrope possédant une structure cubique à faces centrées de type fluorine avec un groupe d'espace O<sup>h</sup>. L'ion dopant se substitue à l'ion Y<sup>3+</sup> qui possède une symétrie ponctuelle C<sub>4v</sub>. Ce matériau est à fusion congruente, cristallise relativement facilement mais il est difficile d'obtenir des cristaux parfaitement transparents. La cellule élémentaire contient huit unités formulaires et a un paramètre de maille  $a = 11,53 \text{ \AA}$ . Plusieurs auteurs ont établi des diagrammes de phase [22]. Un diagramme de phase récent du système binaire KF-YF<sub>3</sub> a été établi par B. Chai [28]. Le composé KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> est monosite. L'échantillon est synthétisé par la méthode de Bridgman ou Czochralski. La matrice KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> possède des propriétés optiques et thermomécaniques remarquables (indice de réfraction, fenêtre de transparence, dureté, conductivité thermique). Les systèmes lasers basés sur ce matériau sont : KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> : Nd<sup>3+</sup> [29], KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> : Tm<sup>3+</sup> [15] pour une émission laser à 1.85  $\mu\text{m}$  correspondant à la transition laser entre le premier niveau excité et le niveau fondamental <sup>3</sup>H<sub>6</sub> du Tm<sup>3+</sup>.

## II-2-2 : Matrice de LiYF<sub>4</sub>

LiYF<sub>4</sub> est un cristal uniaxe possédant une structure tétragonale de type Sheelite (CaWO<sub>4</sub>) avec un groupe d'espace I4<sub>1/a</sub>. La cellule élémentaire de LiYF<sub>4</sub> contient 4 unités formulaires et a pour paramètres de maille  $a = 5.16 \text{ \AA}$  et  $b = 10.85 \text{ \AA}$ . Le groupe ponctuel associé à la symétrie du site local de l'ion Y<sup>3+</sup> est S<sub>4</sub>. LiYF<sub>4</sub> possède donc un axe d'ordre 4 parallèle à l'axe optique, que l'on note traditionnellement (c). La fusion est incongruente [30], a pour composition péritectique 49:51 (rapport YF<sub>3</sub> : LiF) à une température 842°C [31]. Si le champ électrique E d'un faisceau de lumière est orienté parallèlement à cet axe (c), son état de polarisation est  $\pi$  ; s'il est orienté perpendiculairement son état de polarisation est  $\sigma$ .

## II-2-3 : Matrice de KYF<sub>4</sub>

La matrice KYF<sub>4</sub> possède une symétrie trigonale ainsi qu'un caractère multisite, de même, le groupe de symétrie de cette structure est P3<sub>1</sub> [16]. Ce matériau est à fusion incongruente ; sa température de fusion est au dessus de 800°C. Les six sites ponctuels pour l'ion dopant entraînent un élargissement inhomogène des transitions en absorption et en émission mais les propriétés

intéressantes sont les durée de vie élevées, ainsi que l'énergie maximale de phonon relativement faible, ce qui conduit à une réduction des désexcitations non radiatives.

## II-2-4 : Matrice CaF<sub>2</sub>

La matrice CaF<sub>2</sub> possède une structure cubique à faces centrées. Le groupe de symétrie de cette structure est O<sub>5</sub><sup>h</sup>. La constante du réseau mesurée par diffraction des rayons X est a=5.46 Å°. La maille élémentaire de côté a contient 4 ions Ca<sup>2+</sup> et huit ions fluor F<sup>-</sup>. Elle comporte donc quatre motifs CaF<sub>2</sub>. Le réseau peut être décomposé en trois sous réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes de côté a s'interpénètrent :

- un sous-réseau de cations M<sup>2+</sup> dont l'origine est située en (0,0,0).
- deux sous-réseaux d'anions fluor F<sup>-</sup> dont les origines respectives sont situés en (a/4, a/4, a/4) et (3a/4, 3a/4, 3a/4). On peut aussi considérer que les ions fluorures constituent :
- un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté a /2 et dont le centre est occupé une fois sur deux par un ion M<sup>2+</sup>, ainsi le cation M<sup>2+</sup> est entouré par : les plus proches voisins :
- huit ions fluor situés aux sommets du cube de côté a/2 donc à une distance valant  $a\sqrt{3}/4$  de l'ion Ca<sup>2+</sup>.
- douze ions Ca<sup>2+</sup> situés à une distance de  $a\sqrt{2}/2$
- 24 ions fluorures à une distance de  $a\sqrt{11}/4$
- 6 ions Ca<sup>2+</sup> à une distance a etc.....

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique O<sub>h</sub>. Le site de l'ion fluorure quant à lui possède la symétrie tétraédrique, car il est entouré en plus proches voisins par quatre ions métalliques Ca<sup>2+</sup>.

Le fait qu'un cube sur deux du réseau des ions fluorure soit occupé par un ion métallique, montre qu'il subsiste un site interstitiel inoccupé, de symétrie cubique. L'énergie maximale des phonons pour le CaF<sub>2</sub> est de 482 cm<sup>-1</sup>. La formation des structures complexes conduit à un élargissement des bandes d'émission et d'absorption, comparable à celles que l'on trouve dans les verres. Ces bandes larges conviennent pour le pompage par diode laser et peuvent être mises à profit pour la réalisation des lasers accordables. La matrice CaF<sub>2</sub> présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres pour les bandes d'absorption et d'émission larges.

## **II-3 : Enregistrement des spectres d'absorption d'émission et de déclin**

### **II-3-1 : Spectres d'absorption à température ambiante**

Les spectres d'absorption à partir du niveau fondamental sont enregistrés à l'aide du spectrophotomètre à double faisceau de type Perkin-Elmer Lambda 9. Le domaine spectral du spectrophotomètre s'étend de 185 à 3200 nm. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe de deutérium dans le domaine ultra-violet et une lampe halogène pour le visible et le proche infrarouge. La lumière émise par la source est sélectionnée en longueur d'onde à l'aide de deux monochromateurs montés en série. Le faisceau sonde est ensuite alternativement envoyé soit sur une voie qui sert de référence, soit sur une voie qui traverse l'échantillon et qui sert de voie de mesure. La détection est assurée dans l'ultraviolet et le visible par un photomultiplicateur et dans l'infrarouge par une cellule PbS.

Les signaux détectés sont respectivement  $I_T(\lambda)$  pour la voie de mesure et  $I_0(\lambda)$  pour la voie de référence. Après détection, les deux signaux  $I_T(\lambda)$  et  $I_0(\lambda)$  sont comparés et le rapport de ces signaux permet de calculer la densité optique  $DO(\lambda)$  :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-DO(\lambda)} \quad (\text{II.1})$$

Pour s'affranchir de la concentration en ions dopants et de l'épaisseur de l'échantillon, on utilise plus volontiers la notion de section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  exprimée en  $\text{cm}^2$  qui se déduit de la densité optique par :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-N\sigma_{abs}l} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{où } \sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\ln(10)DO(\lambda)}{N_{totale}l} \quad (\text{II.3})$$

$N_{totale}$  est la concentration en ions  $/\text{cm}^3$  et  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau sonde exprimée en cm. Des descriptions détaillées du spectrophotomètre sont données dans la littérature [32].

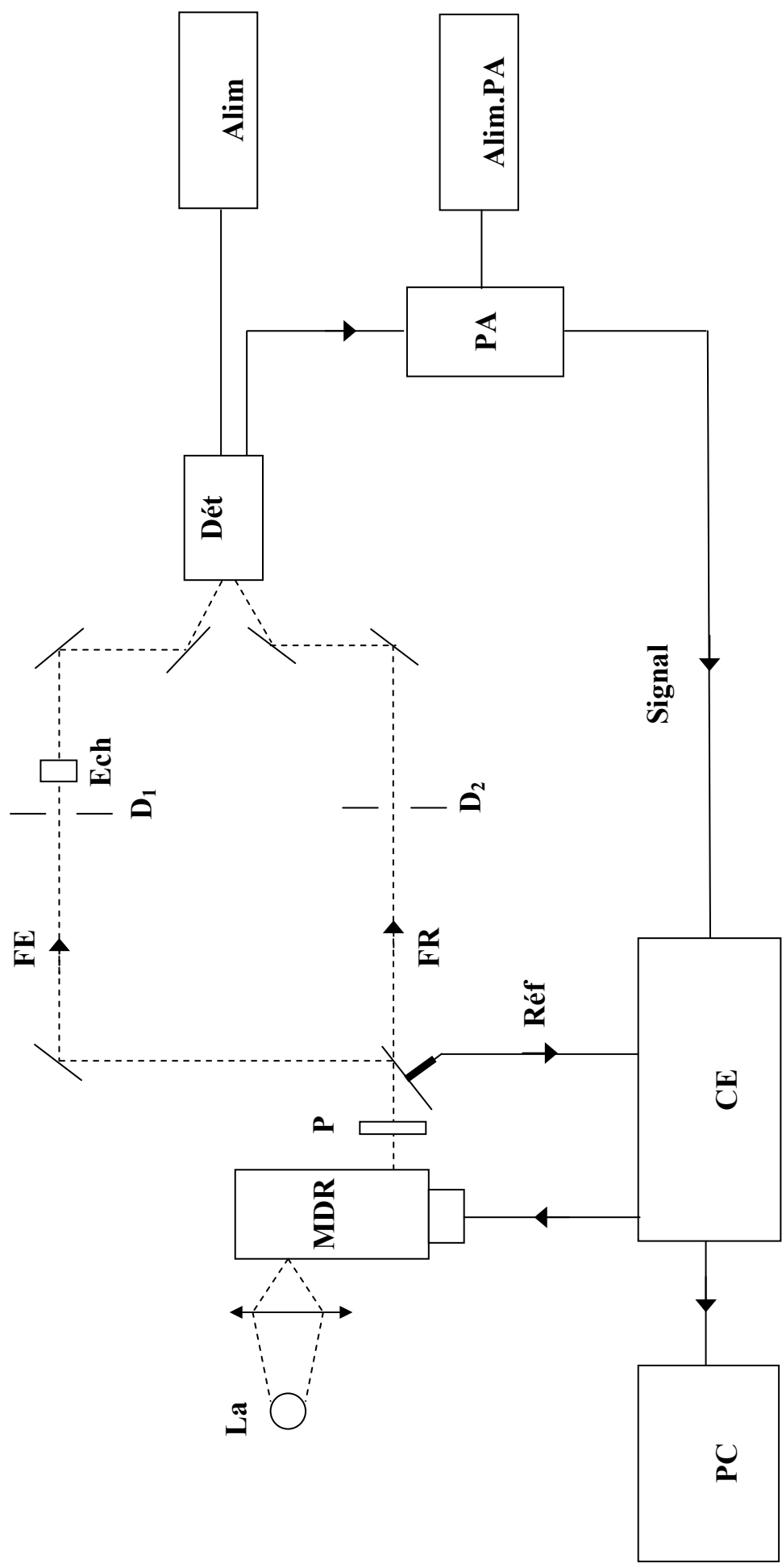


Figure II-1: Schéma de principe du spectrophotomètre Perkin Elmer

### **II-3-2 : Spectres de fluorescence à température ambiante**

Les spectres d'émission sont obtenus après excitation des échantillons par un oscillateur paramétrique optique (OPO) large bande ( $\Delta\lambda=1$  nm) (GWV, OPO modèle C355) continûment accordable entre 400 et 700 nm pour le signal et de 720 à 2400 nm pour le complémentaire, utilisant comme cristal non linéaire un cristal de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO). Cet OPO est pompé par un laser YAG : Nd<sup>3+</sup> modèle Spectron 404G, déclenché fonctionnant avec un taux de répétition de 10 Hz, triplé en fréquence à l'aide de deux cristaux de KDP. A la sortie de l'OPO, l'énergie typique par impulsion est répartie sur le signal et le complémentaire vaut environ 15 mJ sur l'ensemble de la plage d'accord. Ce faisceau est coulé à 90° à l'aide d'un prisme triangulaire, puis tombe sous une incidence de Brewster sur un prisme de dispersion de type Pellin-Broca (Figure II-2) pour éviter la réflexion de la lumière. Le prisme de Pellin-Broca permet la dispersion de la lumière de l'OPO (1.064 nm, 532 nm, 354 nm). Cette radiation tombe sur l'échantillon étudié. La fluorescence émise par l'échantillon est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Oriel modèle 1/4m série 77200) à l'aide d'une lentille de focale  $f=12$  cm. Dans le cas des spectres de fluorescence dans le visible, un réseau de 600traits/mm blasé à 750 nm a été utilisé et dont la dispersion est de 6nm/mm. Un photomultiplicateur Hamamatsu modèle R3896 a été utilisé pour les domaines UV- Visible et proche Infrarouge. Le courant photoélectrique en sortie du photorécepteur est converti en tension en utilisant un préamplificateur. Un oscilloscope numérique Tektronix modèle TDS350 permet de visualiser et d'enregistrer le signal de fluorescence du niveau considéré au cours du temps. Un box car intégrateur permet d'intégrer et d'améliorer le rapport signal/ bruit.

Dans le cas des cristaux uniaxes possédant un axe optique ( $\vec{c}$ ), comme dans le cas de LiYF<sub>4</sub>, les spectres sont enregistrés en fonction de la polarisation, dans ce cas un polariseur de Glan Thomson est placé derrière la lentille de focalisation. On distingue plusieurs cas selon l'état de polarisation :

$$\text{Pol } \alpha : \vec{k} // \vec{c} , \vec{E} \perp \vec{c} , \vec{H} \perp \vec{c}$$

$$\text{Pol } \pi : \vec{k} \perp \vec{c} , \vec{E} // \vec{c} , \vec{H} \perp \vec{c}$$

$$\text{Pol } \sigma : \vec{k} \perp \vec{c} , \vec{E} \perp \vec{c} , \vec{H} // \vec{c}$$

où  $\vec{k}, \vec{E}, \vec{H}$  désignent le vecteur d'onde, le champ électrique et le champ magnétique associé à l'onde électromagnétique dont on enregistre le spectre. Les vecteurs  $\vec{k}, \vec{E}, \vec{H}$  forment un trièdre rectangle.

Dans le cas des transitions dipolaires électriques, seule compte l'orientation du champ électrique  $\vec{E}$  par rapport à l'axe optique. Aucune distinction ne sera faite entre la polarisation  $\alpha$  et la polarisation  $\sigma$ .

Pour les transitions dipolaires magnétiques, c'est la position du vecteur  $\vec{H}$  qui importe; la distinction ne se fait plus entre la polarisation  $\alpha$  et la polarisation  $\pi$ .

Les transitions radiatives entre multiplets des ions de terres rares sont essentiellement à caractère dipolaire électrique. L'enregistrement des spectres en polarisation  $\pi$  et  $\sigma$  est suffisant. La polarisation  $\alpha$  devient nécessaire lorsque la force de transition dipolaire magnétique est non négligeable.

### **II-3-3 : Déclin de fluorescence à température ambiante**

Pour enregistrer le déclin de fluorescence du niveau considéré, on utilise le même montage que celui de la fluorescence. On excite l'échantillon par une radiation d'une certaine longueur d'onde délivrée par l'oscillateur paramétrique optique (OPO) étalonné en longueur d'onde. L'émission a lieu dans tout l'espace environnant l'échantillon. A l'aide d'une lentille convergente, on focalise le signal émis sur la fente d'entrée du monochromateur. Pour ne pas enregistrer le signal d'excitation, on place un filtre optique GG475 au niveau de la fente d'entrée du monochromateur piloté par un ordinateur pour l'enregistrement du déclin de la fluorescence du niveau étudié et de défiler tout le spectre d'émission. Le signal est visualisé au moyen d'un oscilloscope puis transmis au micro-ordinateur via une interface. Le spectre enregistré est représenté en intensité relative en fonction du temps.

## II-4 : Utilisation de la théorie des groupes

### II-4 -1 : Règles de sélection dans le cas du Pr<sup>3+</sup> dans KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

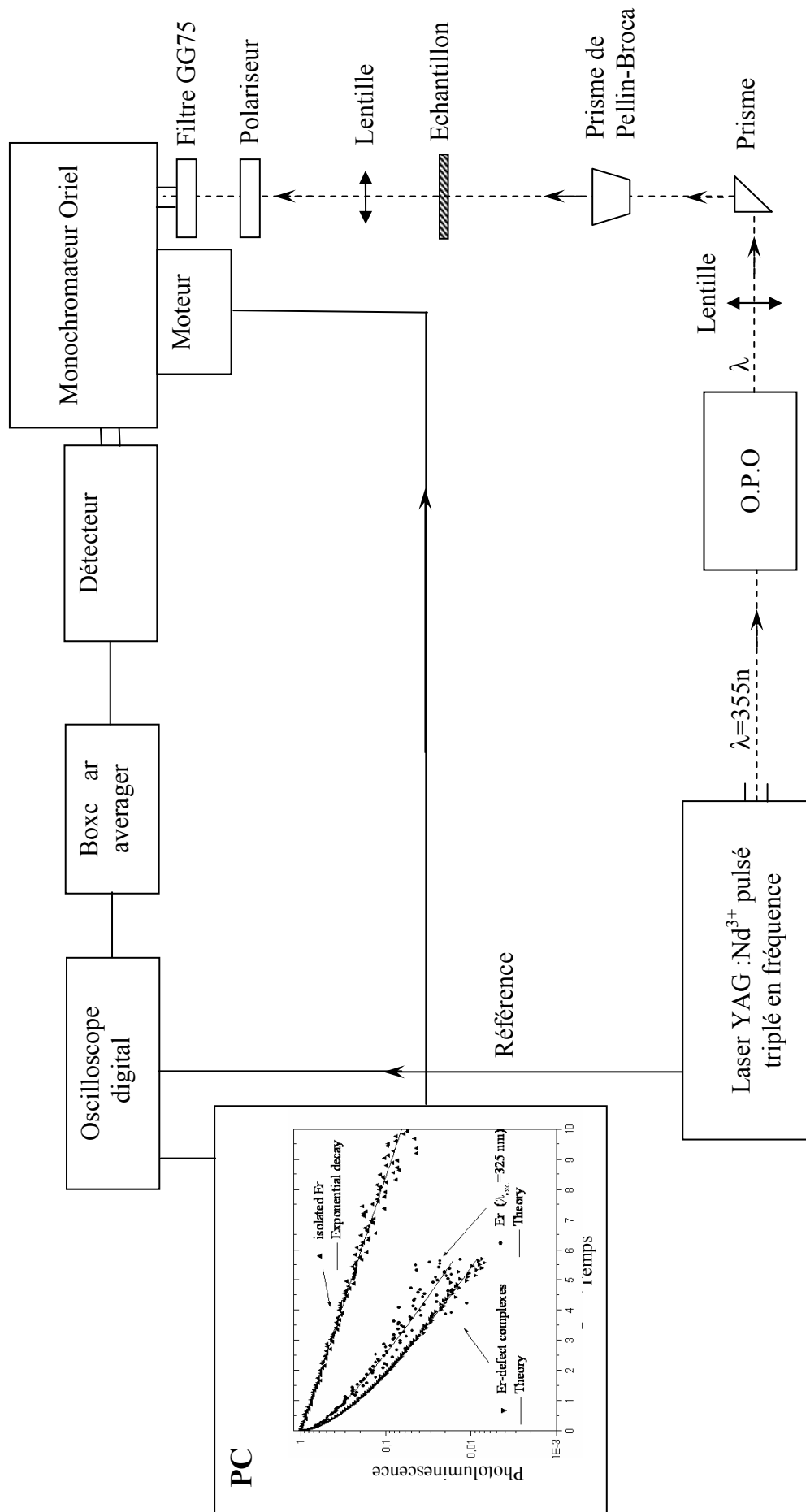
Le site occupé par le Pr<sup>3+</sup> dans KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> a une symétrie C<sub>4v</sub>; les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques sont gérées par des règles de sélection. Le groupe ponctuel C<sub>4v</sub> (symétrie tétragonale) pour un nombre pair d'électrons possède cinq représentations irréductibles (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, E en notation de Mulliken) ou A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> sont non dégénérées et E a une dégénérescence double. La décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J, et les règles de sélection sont représentées dans les tableaux (II-3 et II-4).

### II-4 -2 : Règles de sélection dans le cas du Pr<sup>3+</sup> dans LiYF<sub>4</sub>

Le Groupe ponctuel associé au site local de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans LiYF<sub>4</sub> est S<sub>4</sub>. Les sous-niveaux Stark possèdent l'une des représentations irréductibles suivantes du groupe S<sub>4</sub> (A, B, et E selon la notation de Mulliken). Les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques sont données dans le tableau II-2. Pour le groupe ponctuel S<sub>4</sub>, la décomposition en représentations irréductibles du groupe S<sub>4</sub> est donnée dans le tableau II-2 pour chacune des représentations D<sub>J</sub><sup>+</sup> du groupe des rotations [33]. La théorie des groupes permet ainsi de l'identification des sous-niveaux Stark des différents multiplets.

Dipolaire électrique				Dipolaire magnétique			
S <sub>4</sub>	A	B	E	S <sub>4</sub>	A	B	E
A	.....	π	σ	A	σ	.....	π
B	π	.....	σ	B	.....	σ	π
E	σ	σ	π	E	π	π	σ

**Tableau II-2** : Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie S<sub>4</sub>



**Figure II-2** : Montage de fluorescence et de déclin de fluorescence.

Dipolaire électrique						Dipolaire magnétique				
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E
A <sub>1</sub>	π	.....	.....	.....	σ	.....	π	.....	.....	σ
A <sub>2</sub>	.....	π	.....	.....	σ	π	.....	.....	.....	σ
B <sub>1</sub>	.....	.....	π	.....	σ	.....	.....	.....	π	σ
B <sub>2</sub>	.....	.....	.....	π	σ	.....	.....	π	.....	σ
E	σ	σ	σ	σ	π	σ	σ	σ	σ	π

**Tableau II-3 :** Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie C<sub>4v</sub>

	S <sub>4</sub>	C <sub>4v</sub>
J=0	A	A <sub>1</sub>
J=1	A + E	A <sub>2</sub> +E
J=2	A + 2B + E	A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + E
J=3	A + 2B + 2E	A <sub>2</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + 2E
J=4	3A + 2B + 2E	2A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + 2E
J=5	3A + 2B + 3E	A <sub>1</sub> + 2A <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> + 3E
J=6	3A + 4B + 3E	2A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + 2B <sub>1</sub> + 2B <sub>2</sub> + 3E

**Tableau II -4 :** Décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J dans la symétrie S<sub>4</sub> et dans la symétrie C<sub>4v</sub>

a) La position des sous-niveaux Stark du Pr<sup>3+</sup> dans KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> [34] est donnée dans le tableau II-5 .

Le premier sous-niveau Stark de <sup>3</sup>H<sub>4</sub> se trouve à 97 cm<sup>-1</sup>, ainsi les spectres d'absorption peuvent évoluer à basse température .De même que pour la symétrie C<sub>4v</sub> de l'ion Pr<sup>3+</sup>; les règles de sélection autorisent les transitions à partir du premier sous-niveau Stark (E) de <sup>3</sup>H<sub>4</sub> vers le premier sous-niveau Stark des multiplets excités ( <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2</sub> , <sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub> , <sup>1</sup>D<sub>2</sub> , <sup>3</sup>P<sub>0,1,2</sub> ) qui sont E, A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, E, B<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>. Ainsi l'observation des raies < Zéro line> pour l'ensemble de ces multiplets deviennent possibles aussi bien en absorption qu'en émission ;ce qui rend facile l'interprétation des spectres .

b) L'énergie mesurée et calculée pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LiYF}_4$  [35] est reportée dans le tableau II-6.

A basse température, le spectre d'absorption concernant la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$  ne peut contenir qu'une raie (  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  ) de polarisation  $\pi$  située à  $20877 \text{ cm}^{-1}$ . Pour cette transition, et dans le cas des transitions dipolaires électriques et en symétrie  $\text{S}_4$ , le sous-niveau Stark le plus bas est de symétrie B. A haute température, une raie d'absorption (  $\text{E} \rightarrow \text{A}$  ) de polarisation  $\sigma$  sera observée à  $20796 \text{ cm}^{-1}$  indiquant que le niveau E se trouve à  $81 \text{ cm}^{-1}$  au dessus du niveau fondamental du multiplet  ${}^3\text{H}_4$ .

Le multiplet  ${}^1\text{D}_2$  se décompose en 4 sous-niveaux Stark : A, 2B, E dans le groupe ponctuel  $\text{S}_4$ ; les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques autorisent un spectre d'absorption à basse température contenant une raie (  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  ) de polarisation  $\pi$  située à  $16824 \text{ cm}^{-1}$  et une raie (  $\text{B} \rightarrow \text{E}$  ) de polarisation  $\sigma$  située à  $17117 \text{ cm}^{-1}$ . A haute température, à partir du sous-niveau Stark de symétrie E du niveau  ${}^3\text{H}_4$  situé à  $81 \text{ cm}^{-1}$ , les règles de sélection autorisent un spectre d'absorption formé de trois raies de polarisation  $\sigma$  et une raie de polarisation  $\pi$ . Le multiplet  ${}^3\text{H}_4$  se subdivise en 7 sous-niveaux Stark dans le groupe ponctuel  $\text{S}_4$  ( 3A, 2B, 2 E ).

Les niveaux d'énergie de  ${}^3\text{H}_4$  peuvent d'être déduits à partir de spectre de fluorescence des multiplets  ${}^3\text{P}_0$  et  ${}^1\text{D}_2$ . Le spectre de fluorescence concernant la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  contient deux raies de polarisation  $\pi$  (  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  ) et deux raies de polarisation  $\sigma$  (  $\text{A} \rightarrow \text{E}$  ).

Multiplet	Symétrie	Energie Expérimentale (en cm <sup>-1</sup> )	Energie Calculée (en cm <sup>-1</sup> )	Eclatement ΔE (en cm <sup>-1</sup> )
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	E	0	10	508
	B <sub>1</sub>	....	107	
	A <sub>1</sub>	136	133	
	E	170	191	
	B <sub>2</sub>	214	200	
	A <sub>2</sub>	.....	513	
	A <sub>1</sub>	508	520	
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	E	2186	2186	450
	B <sub>2</sub>	2216	2215	
	A <sub>2</sub>	.....	2214	
	A <sub>1</sub>	2263	2262	
	E	2277	2257	
	B <sub>1</sub>	2287	2295	
	A <sub>2</sub>	2306	2308	
E	2636	2620		
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	A <sub>1</sub>	4285	4298	671
	E	4347	4352	
	A <sub>2</sub>	.....	4376	
	B <sub>1</sub>	4417	4411	
	E	4429	4430	
	A <sub>1</sub>	4433	4431	
	E	4478	4490	
	B <sub>2</sub>	4495	4498	
	B <sub>1</sub>	.....	4968	
B <sub>2</sub>	.....	4969		
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	B1	5042	5043	179
	B2	5075	5065	
	E	5100	5112	
	A1	5230	5222	
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	B1	6430	6444	130
	E	6435	6404	
	B2	6444	6457	
	E	6497	6487	
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	A2	6576	6574	311
	E	6831	6835	
	B1	6859	6845	
	B2	6901	6904	
	A1	7006	6983	
	A2	.....	6988	
	E	7056	7064	
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	A1	7126	7146	579
	B2	16657	17179	
	B1	16712	17327	
	A1	16886	17336	
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	E	17236	17665	0
	A1	20733	20738	

Tableau II - 5 : Position des sous-niveaux Stark du Pr<sup>3+</sup> dans KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

Multiplet	symétrie	Energie ( cm <sup>-1</sup> )	Eclatement ΔE en ( cm <sup>-1</sup> )
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	B	0	496
	E	81	
	A	220	
	E	496	
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	A	2253	296
	E	2272	
	B	2280	
	A	2297	
	E	2341	
	B	2549	
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	B	4314	641
	E	4403	
	E	4454	
	A	4486	
	B	4557	
	E	4907	
	A	4955	
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	B	5201	141
	E	5230	
	B	5342	
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	E	6497	202
	B	6541	
	A	6604	
	E	6689	
	B	6699	
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	A	6920	311
	E	6935	
	B	6983	
	A	7105	
	B	7116	
	E	7160	
	A	7231	
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	A	9718	595
	E	9840	
	B	9930	
	B	10011	
	E	10112	
	A	10217	
	A	10313	
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	B	16740	682
	A	16824	
	E	17117	
	B	17422	
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	A	20877	0
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	B	.....	?
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	E	21432	?
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	A	21768	?
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	A	22543	143
	E	22686	

**Tableau II-6 :** Diagramme des niveaux d'énergie du Pr<sup>3+</sup> dans LiYF<sub>4</sub> à 10 K et 77 K

## II -5 : Section efficace d'émission Stimulée

### II -5-1 : Méthode de réciprocité

A partir d'un spectre d'absorption à température ambiante, les sections efficace d'émission stimulée peuvent être évaluées par la méthode de réciprocité. Cette dernière est proposée par Mc Cumber [36]. Cette méthode provient de la relation qui existe entre les probabilités de transition d'absorption et d'émission stimulée  $\frac{B_{i,j}}{g_j} = \frac{B_{ji}}{g_i}$ . La méthode de

réciprocité lie la section efficace d'émission stimulée à la section efficace d'absorption de la transition considérée entre un état l ( low ) et un état u ( up ) d'énergie plus élevée :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \quad (\text{II.4})$$

$$\text{où } Z_l = \sum_n g_n \exp\left[\frac{-(E_n - E_l)}{kT}\right] \quad (\text{II.5})$$

$$\text{et } Z_u = \sum_m g_m \exp\left[\frac{-(E_m - E_u)}{kT}\right] \quad (\text{II.6})$$

où n et m représentent le nombre de sous-niveaux Stark de chaque multiplet inférieur et supérieur,  $g_n$  et  $g_m$  sont les dégénérescences du sous-niveau Stark,  $E_l$  et  $E_u$  représentent l'énergie du premier niveau Stark pour le niveau inférieur et le premier sous-niveau Stark pour le niveau supérieur,  $E_n$  et  $E_m$  sont les énergies des sous-niveaux Stark du niveau inférieur et supérieur. T est la température de l'échantillon et  $\lambda_{ZL}$  (ZL : « zero line » est la longueur d'onde entre le plus bas des sous-niveaux Stark du niveau fondamental et le plus bas des sous-niveaux Stark du niveau excité considéré). Cette méthode nécessite d'une part la connaissance exacte de la concentration de l'échantillon, et d'autre part la position précise des sous-niveaux Stark pour calculer les fonctions de partition  $Z_u$ ,  $Z_l$  et  $\lambda_{ZL}$  pour étalonner en section efficace les spectres d'absorption. Cette méthode n'est pas du tout sans faille, car dans le domaine des longueurs d'onde correspondant à  $\lambda > \lambda_{ZL}$ , les sous-niveaux Stark les plus élevés du multiplet l sont peu peuplés à température ambiante; ce qui conduit à une incertitude sur l'évaluation des sections efficace d'absorption car elles sont faibles.

Lorsque l'énergie thermique est faible par rapport à la différence d'énergie entre les sous-niveaux Stark (lorsque la température est basse), seul le sous-niveau Stark de plus basse énergie est occupé, le recensement des sous-niveaux Stark est facile compte tenu du nombre

limité des transitions impliquées aussi bien en émission qu'en absorption. Les sous niveaux Stark d'un niveau excité seront déduits d'un spectre d'absorption ; par contre les sous-niveaux Stark du niveau fondamental sont tirés à partir d'un spectre d'émission. Des spectres à différentes températures (8K et 300K) doivent être enregistrés pour pouvoir trouver tous les sous-niveaux Stark des différents multiplets de l'ion dopant concerné, sans toutefois oublier que certaines transitions sont interdites.

Cette méthode peut s'appliquer également pour des transitions entre états excités .La section efficace d'absorption (dans l'état excité) est reliée à la section efficace d'émission correspondante à l'aide de l'expression :

$$\sigma_{ae} = \sigma_{em}(\lambda) \frac{Z_u}{Z_l} \exp\left(\frac{-hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \tag{II.7}$$

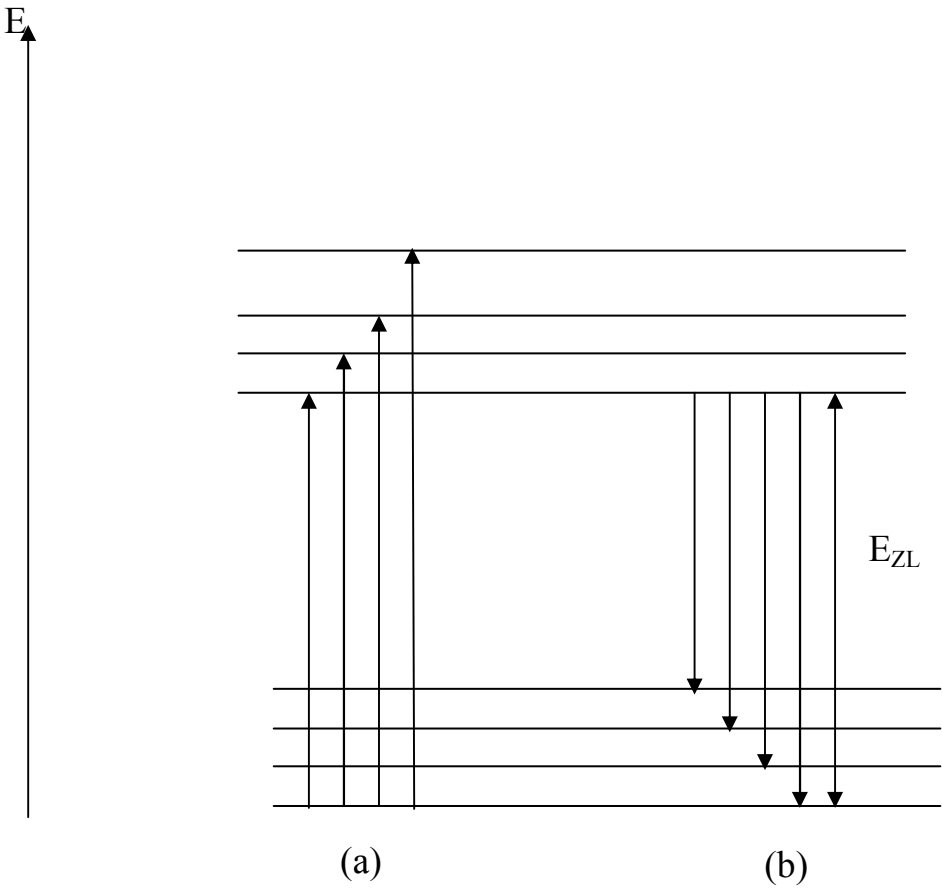


Figure II -3 : Transition en absorption (a) et en émission (b) à T = 0K

## II -5-2 : Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg ( F-L ) est basée sur la relation entre les coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'émission stimulée :

$$\frac{A_{i,j}}{B_{i,j}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (\text{II.8})$$

La section efficace d'émission stimulée se déduit du rapport de branchement  $\beta$  de la transition considérée et de la durée de vie radiative  $\tau_R$  du niveau émetteur :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II.9})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de l'échantillon. La forme de la raie se déduit du spectre de la fluorescence de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Cette méthode présente d'autres impératifs et inconvénients que ceux de la méthode

de réciprocité. Il faut déterminer le rapport de  $\frac{\beta}{\tau_r}$  par la méthode d'analyse de la Judd-Ofelt

(voir chapitre III), les résultats de Judd- Ofelt sont souvent entachés d'erreur. De plus la méthode (F-L) nécessite l'enregistrement d'un spectre de fluorescence.

Dans le cas d'un cristal uniaxe, tel que  $\text{LiYF}_4$ ; les spectres de fluorescence sont enregistrés en lumière polarisée, l'équation de Fuchtbauer-Ladenburg ( F-L ) devient alors pour une polarisation  $p$  donnée :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I_p(\lambda) 3}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda [I_\alpha(\lambda) + I_\pi(\lambda) + I_\sigma(\lambda)] d\lambda} \quad (\text{II.10})$$

où  $I_p(\lambda)$  est le spectre de fluorescence pour une polarisation  $p$  donnée (  $\alpha, \pi, \sigma$  ). Dans le cas d'un spectre de fluorescence sur poudre, le problème de polarisation n'est plus posée car l'anisotropie de l'émission disparaît. Le spectre d'émission étalonné en section efficace peut être obtenu en faisant une moyenne sur les trois sections efficaces des trois polarisations

(  $\alpha, \pi, \sigma$  ).

## Chapitre 3

### *Formalisme de Judd – Ofelt*

### **III- 1 : Analyse de Judd – Ofelt**

Les trois paramètres, dits « paramètres de Judd-Ofelt » [37], [38] sont déterminés à partir des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante. Ces paramètres nous permettent d'évaluer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents. Ces probabilités donnent accès aux grandeurs telles que les durées de vie radiatives et les rapport de branchement de l'ion dopant dans la matrice hôte étudiée. Les sections efficaces d'absorption dans l'état excité et d'émission stimulée découlent principalement de ce calcul. La connaissance de ces grandeurs est essentielle pour les applications lasers envisagées. Une littérature abondante est disponible pour décrire l'analyse de Judd-ofelt; les détails sont essentiellement reportés dans les références suivantes [39], [40].

#### **III-1-1 : Transitions dipolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques**

##### **III-1-1-1 : Transitions radiatives**

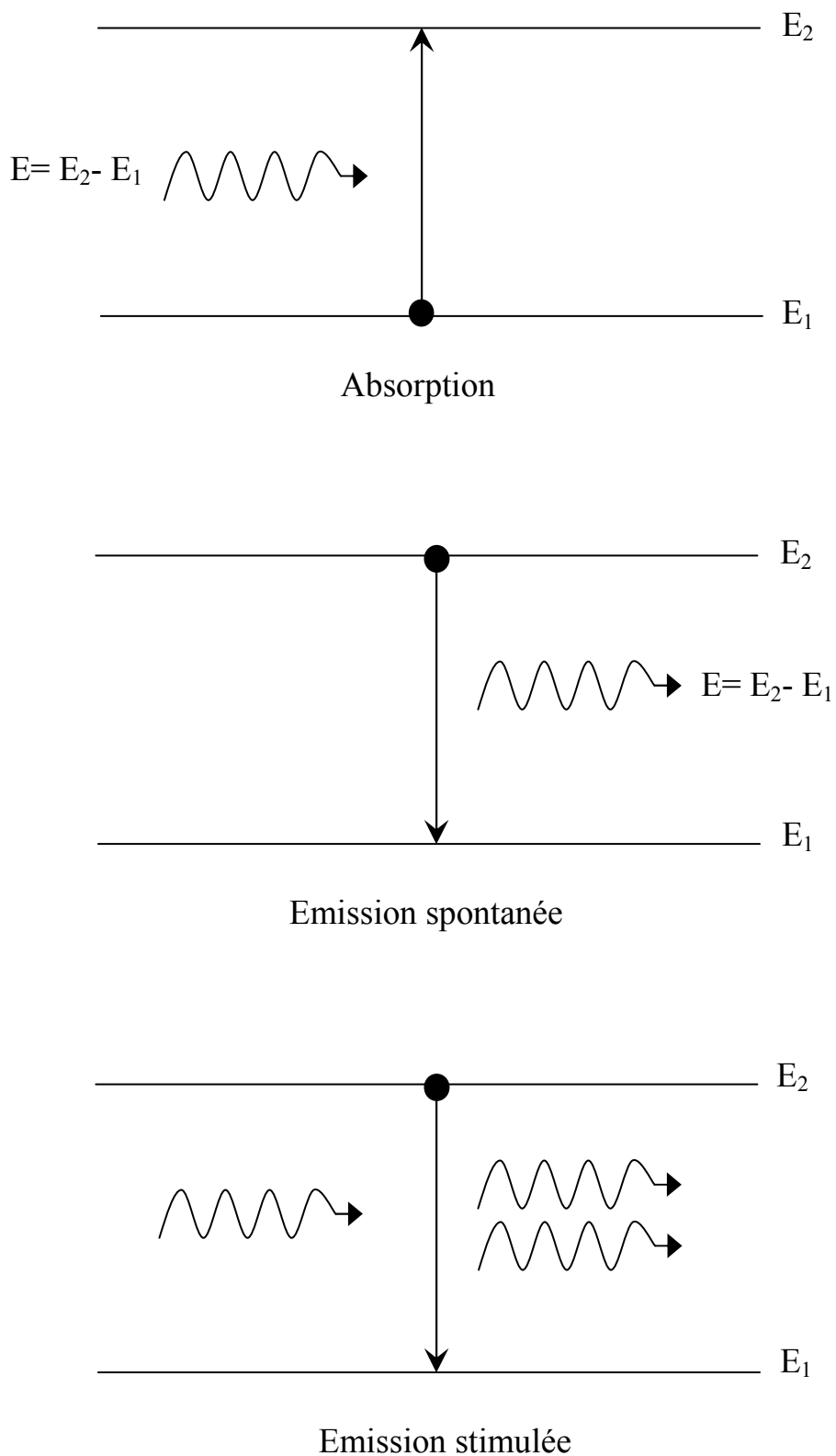
Les transitions radiatives dans les ions de terre rares peuvent être de nature dipolaires électriques (DE), dipolaires magnétiques(DM), et quadripolaires électriques(QE). Broer et al [42] ont montré que la probabilité des transitions quadripolaires électriques est très faible par rapport à celle des transitions DE et DM.

Les interactions entre ions activateurs et onde électromagnétique peuvent être de trois types dans le cas d'une transition radiative (Figure III-1 ).

L'amplification de la lumière est générée suite au processus de l'émission stimulée; le photon émis par l'ion actif est identique au photon incident (longueur d'onde, phase, direction de propagation).

##### **III-1-1-1-1 : Probabilités et forces de transition radiative**

Soient deux sous niveaux appartenant à deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_J$ , différents d'un ion libre de terre rare. Les vecteurs kets  $|JM\rangle$  et  $|J'M'\rangle$  caractérisent ces deux sous



**Figure III-1 :** Les différents processus d'interaction entre un ion actif et une onde électromagnétique.

niveaux. Pour une transition radiative entre l'état  $|JM\rangle$  et l'état  $|J'M'\rangle$ , la probabilité d'émission spontanée par unité de temps est donnée par le coefficient d'Einstein [41].

$$A_{JM,J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\varepsilon_0 h \lambda^3} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.1})$$

avec  $h$  : constante de Planck

$\lambda$  : longueur d'onde de la transition

$\varepsilon_0$  : permittivité électrique du vide

Pour ce qui concerne l'élément de matrice  $\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle$  :

-si la transition radiative est dipolaire électrique, l'élément de matrice  $\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle$  représente l'opérateur moment dipolaire électrique entre les états  $|JM\rangle$  et  $|J'M'\rangle$  :

$$\vec{P} = \vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (\text{III.2})$$

où  $\vec{r}_i$  est la position du  $i^{\text{ème}}$  électron,  $e$  la valeur absolue de sa charge et  $N$  le nombre d'électrons 4f.

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

$$\vec{P} = \vec{M} = \frac{-e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = \frac{-e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{III.3})$$

où  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont les opérateurs moments cinétiques orbital et de spin du  $i^{\text{ème}}$  électron,  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{J}$  sont les opérateurs moments cinétiques orbital, de spin et total des  $N$  électrons .

La probabilité de transition radiative entre deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L_{J'}$ , s'exprime en  $s^{-1}$ , se calcule en faisant la somme sur l'ensemble des probabilités d'émission spontanée sur le sous niveau final et en moyennant sur le sous-niveau initial :

$$A_{JJ'} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{M,M'} A_{JM,J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\varepsilon_0 h (2J+1) \lambda^3} \sum_{M,M'} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.4})$$

Le facteur  $(2J+1)$  représente la dégénérescence du multiplet du niveau émetteur ; car en absence de toute champ perturbateur, chaque niveau  $^{2S+1}L_J$  est  $(2J+1)$  fois dégénéré. Toutes les transitions entre des états  $|JM\rangle$  et  $|J'M'\rangle$  ont donc pour longueurs d'onde unique  $\lambda$ .

Selon la transition radiative, il y a la force de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DE}$  ou la force de transition dipolaire magnétique  $S_{JJ'}^{DM}$  :

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{1}{e^2} \sum_{MM'} \left| \langle JM | \bar{D} | J' M' \rangle \right|^2 = \sum_{MM'} \left| \langle JM | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | J' M' \rangle \right|^2 \quad (III.5)$$

$$S_{JJ'}^{DM} = \frac{1}{e^2} \sum_{MM'} \left| \langle JM | \bar{M} | J' M' \rangle \right|^2 = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \sum_{MM'} \left| \langle JM | \bar{L} + 2\bar{S} | J' M' \rangle \right|^2 \quad (III.6)$$

Jusqu'à présent, nous avons considéré le cas de l'ion libre, dans le cas de l'ion inséré dans une matrice cristalline; les probabilités de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique sont données [42] , [43] par les formules suivantes :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (III.7)$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} n^3 S_{JJ'}^{DM} \quad (III.8)$$

où  $\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$  et  $\chi_{DM} = n^3$  sont des corrections de champ effectif [44] qui montrent l'effet de la matrice dans laquelle est piégée l'ion sur l'onde électromagnétique suivant la nature de la transition considérée ( n est l'indice du milieu considéré).

Les expressions des probabilités  $A_{JJ'}^{DE}$  et  $A_{JJ'}^{DM}$  mentionnées ci-dessus, dans lesquelles  $\bar{\lambda}$  représente la longueur d'onde moyenne de la transition  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$ , sont des expressions approchées.

Les expressions des forces de transition ont la même forme que dans le cas de l'ion libre, ce qui ne signifie pas qu'elles sont indépendantes de la matrice hôte de l'ion de terre rare.

### **III-1-1-1-2 : Forces d'oscillateur**

L'intensité d'une transition radiative peut être caractérisée par la force d'oscillateur. Les relations entre les forces de transition définies précédemment et les forces d'oscillateur [45] sont de la forme :

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi mc^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{\chi_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad (III.9)$$

$$f_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi mc^2}{3h(2J+1)\lambda} \frac{\chi_{DM}}{n^2} S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} n S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III.10})$$

La force d'oscillateur relative à une transition entre deux multiplets J et J' peut être déduite expérimentalement de la section efficace intégrée [46].

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DE} + f_{JJ'}^{DM} = \frac{4\varepsilon_0 mc}{e^2} \int \sigma_{JJ'}(\nu) d\nu \quad (\text{III.11})$$

où de façon approchée (sur un domaine de longueur d'onde) :

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DE} + f_{JJ'}^{DM} = \frac{4\varepsilon_0 mc^2}{e^2 \lambda^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.12})$$

Les forces d'oscillateur sont des grandeurs sans dimension et sont de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  pour les ions de terres rares dans les matrices solides .

### **III-1-2 : Calcul des forces de transition radiative**

#### **III-1-2-1 : Forces de transition dipolaire magnétique**

A partir de l'équation (III-7), la force de transition dipolaire magnétique  $S_{JJ'}^{DM}$  peut prendre la forme suivante [47]:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \left\langle 4f^N \alpha [SL] J \bar{L} + 2\bar{S} \left| 4f^N \alpha' [S'L'] J' \right. \right\rangle \right|^2 \quad (\text{III.13})$$

Le terme  $\left\langle 4f^N \alpha [SL] J \bar{L} + 2\bar{S} \left| 4f^N \alpha' [S'L'] J' \right. \right\rangle$  représente l'élément de matrice réduit de l'opérateur  $\bar{L} + 2\bar{S}$  entre deux états propre de l'ion en couplage intermédiaire. La méthode de calcul des éléments de matrice réduits est décrite dans la littérature [47]. Par exemple, les états propres de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont tabulés par Weber[47]; ces éléments de matrice réduits ne dépendent pas du milieu d'accueil de la terre rare mais uniquement de l'ion dopant et de la transition considérée, il en est de même pour les forces de transition dipolaire magnétique. Il y a une autre manière de les déduire (équation III.11) des forces d'oscillateur  $f_{JJ'}^{DM}$  obtenues par Carnall, Fields et Wybourne [48] et complétées par Carnall, Fields et Rajnak [49] pour tous les ions de terres rares.

### **III-1-2-2 : Forces de transition dipolaire électrique** **et Analyse de Judd-ofelt**

L'opérateur dipolaire électrique  $\bar{D}$  peut s'écrire comme suit [42] :

$$\bar{D} = \sum_{q=-1}^1 D_q^{(1)} \quad (\text{III.14})$$

où les  $D_q^{(1)}$  sont les éléments de l'opérateur dipolaire électrique  $\bar{D}$ .

Soient  $\langle a |$  et  $| a' \rangle$  les états issus de la configuration fondamentale  $4f^N$  :

$$\langle a | = \langle 4f^N \alpha [SL] JM | \quad | a' \rangle \quad (\text{III.15})$$

$$| a' \rangle = | 4f^N \alpha' [S' L'] J' M' \rangle \quad (\text{III.16})$$

La parité  $\Pi$  d'une configuration est définie de la façon suivante :

$$\Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N l_i} \quad (\text{III.17})$$

où  $l_i$  est le nombre quantique orbital du  $i^{\text{ème}}$  électron de la couche incomplète qui contient  $N$  au total.

Les états  $\langle a |$  et  $| a' \rangle$ , construits à partir de la même configuration, possèdent la même parité. Comme  $D^1$  est un opérateur impair, les éléments de matrice des composantes  $D_q^{(1)}$  sont tous nuls.

$$\langle a | D_q^{(1)} | a' \rangle = 0 \quad (\text{III.18})$$

C'est une façon d'énoncer la règle de Laporte. Un opérateur dipolaire électrique ne peut connecter que deux états de parités opposées.

Pour que l'élément de matrice de l'élément dipolaire électrique ne soit pas nul; un mélange de configurations doit être envisagé entre d'états de parités opposées (mélange de configuration entre  $4f^N$  et  $4f^{N-1}5d$  par exemple). Deux cas possibles :

#### **1<sup>er</sup> cas :**

Lorsque l'ion de terre rare occupe un site appartenant à l'un des groupes de symétrie ponctuelle suivants [50]:

$C_1, C_s, C_2, D_2, C_3, C_{3v}, C_4, C_{4v}, C_6, C_{6v}, D_{2d}, D_3, D_{3h}, D_4, D_6, C_{3h}, S_4, T, T_d$  et  $O$  ; le champ cristallin possède une composante impaire  $V_c^i$  non nulle. Dans ce cas, on parle de transitions dipolaires électriques « forcées ».

## 2<sup>ème</sup> cas :

Un autre mécanisme peut expliquer ce mélange de fonctions d'ondes de parités opposées :

L'interaction de phonons de symétrie convenable de la matrice cristalline avec les états électroniques.

Soit  $|b\rangle$  un état issu d'une configuration excitée de parité opposée à celle de la configuration  $4f^N$ . En appliquant la théorie des perturbations au premier ordre, les états  $|\tilde{a}\rangle$  et  $|\tilde{a}'\rangle$  issus du mélange de configurations sont donnés par [42] :

$$\langle \tilde{a} | = \langle a | - \sum_b \langle b | \frac{\langle a | V_c^i | b \rangle}{E(a) - E(b)} \quad (\text{III.19})$$

$$|\tilde{a}'\rangle = |a'\rangle - \sum_b \frac{\langle b | V_c^i | a' \rangle}{E(a') - E(b)} |b\rangle \quad (\text{III.20})$$

où  $E(a)$ ,  $E(a')$ , et  $E(b)$  sont les énergies des niveaux  $a$ ,  $a'$  et  $b$ . La sommation a lieu sur tous les nombres quantiques décrivant les différents états  $|b\rangle$  responsables de la perturbation.

Les éléments de matrice des composantes de l'opérateur dipolaire électrique s'écrivent [42] :

$$\langle \tilde{a} | D_q^1 | \tilde{a}' \rangle = - \sum_b \frac{\langle a | V_c^i | b \rangle \langle b | D_q^1 | a' \rangle}{E(a) - E(b)} - \sum_b \frac{\langle a | D_q^1 | b \rangle \langle b | V_c^i | a' \rangle}{E(a') - E(b)} \quad (\text{III.21})$$

Le second membre de cette expression est difficile à résoudre, car il est nécessaire de connaître non seulement les énergies  $E(b)$  et les fonctions d'onde des états  $|b\rangle$  issus des configurations excitées, mais aussi la partie impaire du champ cristallin responsable du mélange de configuration .

Judd et Ofelt [37], [38] ont proposé des approximations pour contourner ces difficultés :

1) Les configurations mélangées à la configuration fondamentale  $4f^N$  sont entièrement dégénérées.

2) Les différences d'énergie entre les niveaux de  $4f^N$  et les configurations excitées de parité opposée sont égales :

$$E(a) - E(b) = E(a') - E(b) = \Delta E \quad (\text{III.22})$$

3) il y a équipartition des populations entre les sous niveaux Stark du niveau initial de la transition.

Les deux premières approximations montrent que l'éclatement d'une configuration est négligeable devant l'écart en énergie séparant  $4f^N$  des configurations excitées.

La dernière approximation est très valable à température ambiante ( la population des sous niveaux Stark obéit à la répartition de Maxwell- Boltzmann ) tant que l'étalement en énergie du niveau initial n'est pas trop important.

Il en découle l'expression de la force de transition dipolaire électrique(en  $\text{cm}^2$  ) qui prend la forme suivante :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle 4f^N \alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^N \alpha'[S'L']J' \right\rangle^2 \quad (\text{III.23})$$

où  $\langle 4f^N \alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^N \alpha'[S'L']J' \rangle$  est l'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang  $t$  ( $t$  se limitant aux trois valeurs 2, 4 et 6 ) et  $\Omega_t$  paramètres de Judd-Ofelt.

Les éléments  $\langle \parallel U^{(t)} \parallel \rangle$  ne dépendent pas de la matrice hôte mais uniquement de l'ion terre rare et de la transition considérée. Le calcul de ces éléments a été fait pour la plupart des ions de terres rares et pour toutes les transitions. Pour ce qui concerne l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , on peut se reporter à l'article de Weber [47], et aux références bibliographiques rassemblées dans le livre de Kaminski[46] .

Dans l'expression de la force de transition dipolaire électrique  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  sont les paramètres d'intensité décrivant la force et la symétrie du champ électrostatique créé par les ions ligands (ions plus proches voisins) ,ainsi que l'intégrale de recouvrement radial interconfigurationnel. Ces paramètres appelés depuis « paramètres de Judd-Ofelt », sont caractéristiques du couple formé par l'ion terre rare et la matrice cristalline étudiée.

### III-1-2-2-2 : Détermination des paramètres $\Omega_t$

Pour trouver les valeurs de  $\Omega_t$ , un ensemble de transitions du système (ion +matrice) doit être Considéré. Un spectre expérimental d'absorption à l'ambiante doit être enregistré, traduisant toutes les transitions depuis le niveau fondamental  $J$  vers une série de niveaux excités  $J'$ . La force de transition dipolaire électrique mesurée entre les multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_{J'}$  peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition  $[\lambda_1, \lambda_2]$ .

$$S_{JJ'}^{mes} = \left( \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left( \frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (III.24)$$

$h$  : constante de Planck

$c$  : vitesse de la lumière

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

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

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

En soustrayant à  $S_{JJ'}^{mes}$  la contribution de la force dipolaire magnétique  $S_{JJ'}^{DM}$  qui peut ne pas être négligeable dans certains cas; nous obtenons la force de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DEmes}$ . Elle est exprimée ( en  $cm^2$  ) car les éléments de matrice réduits étant des grandeurs sans dimension.

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle 4f^N \alpha [L, S] J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^N \alpha' [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (III.25)$$

avec  $\langle \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel \rangle$  éléments de matrice réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  en couplage L-S.

Les valeurs de  $S_{JJ'}^{DM}$  ne dépendent pas de la matrice hôte. On peut les déduire à partir du même ion inséré dans une autre matrice .

La force de transition dipolaire électrique est en ( $cm^2$ ) :

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left( \frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad (III.26)$$

Les forces de transition dipolaires électriques mesurées sont comparées à l'expression (III.23). A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés pour égaler les forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et  $S_{JJ'}^{DEcal}$ , nous pouvons obtenir les paramètres  $\Omega_i$  de Judd-Ofelt. Ces derniers ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de  $10^{-20} cm^2$ .

La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en terme d'écart- type :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q ((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (III.27)$$

où  $q$  est le nombre de transitions d'absorption considérées, et  $p$  le nombre de paramètres ajustables ( $p = 3$ ).

L'écart type peut être de quelques ordre de grandeur; cela peut provenir d'une part de l'hypothèse d'équipartition des populations des sous niveaux Stark qui n'est pas vérifiée à température ambiante, et d'autre part aux incertitudes expérimentales liées à la concentration en ions actifs surtout.

Une fois ces paramètres  $\Omega_t$  sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^t$ , nous pouvons déterminer les forces dipolaires électriques (III-23) pour toutes les transitions, et surtout celles de l'émission spontanée en utilisant la formule (III-7 et III-8). Les calculs deviennent plus fiables que lorsque la température est suffisamment élevée pour que la troisième hypothèse de Judd et Ofelt soit satisfaite.

### III-1-2-3 : Cristaux uniaxes

Dans le cas des cristaux uniaxes, la structure cristalline des matrices présente une symétrie telle que deux des trois permittivités diélectriques principales sont égales ; il en découle deux des trois indices principaux sont égaux. L'indice ordinaire ( $n_o$ ) est la valeur commune et l'indice extraordinaire principal ( $n_e$ ) est la valeur du troisième indice principal. Un cristal uniaxe ne possède qu'un axe optique que l'on note ( $\vec{c}$ ).

Dans le cas d'une transition purement dipolaire électrique, il suffit d'enregistrer deux spectres : l'un selon la polarisation  $\pi$  et l'autre selon la polarisation  $\sigma$  pour pouvoir déterminer  $S_{JJ'}^{DE}$  :

Très souvent ,nous utilisons les approximations suivantes :

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\bar{\lambda}_{pol\sigma} + \frac{1}{3}\bar{\lambda}_{pol\pi} \quad \text{et} \quad \bar{n} = \frac{2}{3}n_o + \frac{1}{3}n_e \quad (\text{III.28})$$

Lors d'une transition entre deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_{J'}$ , la lumière émise ou absorbée possède plusieurs états de polarisation correspondant aux différentes transitions entre les sous niveaux Stark de  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_{J'}$ . Les relations établies précédemment sur les forces de transition ont un sens dans le cas de substances optiquement isotropes uniquement. Les cristaux uniaxes permettent de mesurer assez facilement la répartition des forces de transition. Lors de l'étude d'un matériau anisotrope, nous appliquons les relations précédentes pour chaque polarisation, nous obtenons un jeu de paramètres  $\Omega_t$  par polarisation. Les valeurs de  $\Omega$  calculés sont donnés par les relations :

$$\Omega_2 = \frac{1}{3}\Omega_{2,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{2,\sigma} \quad (\text{III-29})$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{3}\Omega_{4,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{4,\sigma} \quad (\text{III-30})$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{3}\Omega_{6,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{6,\sigma} \quad (\text{III-31})$$

Pour plus de détails sur les milieux anisotropes, on pourra consulter les livres de Bruhat [51] et Pérez [52] .

### III-1. 3 : Règles de sélection

#### III-1.3.1 : Transitions dipolaires électriques forcées

Dans le cadre de la théorie Judd-Ofelt, les transitions dipolaires électriques forcées obéissent à la règle de sélection suivante :

$$|\Delta J| \leq 2l \text{ c'est à dire } |\Delta J| \leq 6 \text{ ici } (l=3) \quad (\text{III.29})$$

$J=0 \leftrightarrow J$  impair interdite

Cette règle est valable tant que  $J$  reste un 'bon' nombre quantique; ce qui est généralement le cas pour les terres rares. Cependant, il y'a des exemples où cette règle est violée [42] ( $J$  mixing).

Il existe d'autres règles de sélection qui concernent les transitions entre sous-niveaux Stark . Elles concernent les nombres quantiques cristallographiques [42], [53] et ne seront pas discutées ici .

#### III-1.3.2 : Transitions dipolaires magnétiques

La règle de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques est la même que pour l'ion libre :

$$\Delta J \leq 1 \text{ ou } \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (mais } 0 \leftrightarrow 0 \text{ interdit )} \quad (\text{III.30})$$

Cette règle découle du théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle JM | L_q + 2S_q | J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \langle J || \vec{L} + 2\vec{S} || J' \rangle \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (\text{III.31})$$

où le dernier facteur est un symbole 3-j qui est différent de zéro seulement si :

$$|J - J'| \leq l \leq J + J' \quad (\text{III.32})$$

Comme pour les transitions dipolaires électriques forcées, il existe aussi des règles de sélection sur les nombres quantiques cristallographiques qui correspondent aux règles sur le nombre quantique M pour les ions libres.

### **III-1.3.4 : Calcul des probabilités de transition radiative et des paramètres qui en découlent**

Nous allons citer les formules qui interviennent dans le formalisme de la Judd-Ofelt : La probabilité d'émission spontanée se déduit des forces de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique à l'aide des équations ( III-7) et (III-8) :

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \left( \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III.33})$$

La connaissance des  $A_{JJ'}$  permet de prévoir et de comprendre les processus (radiatifs et non radiatifs) dont sont le siège les matériaux lasers dopés par les ions de terres rares[54]. Grâce aux équations (III-7) et (III-8), les  $A_{JJ'}$  vont nous permettre de calculer les durées de vie radiative  $\tau_{rad}(J)$  et les rapports de branchement  $\beta(J \rightarrow J')$  :

Lorsqu'un ion lanthanide est inséré dans une matrice cristalline, et se trouvant dans un état excité  $J'$ , il peut se désexciter vers un niveau J inférieur d'au moins de deux façons distinctes : soit en émettant un photon (émission radiative), soit en cédant une partie de son énergie à la matrice (Couplage électron- phonon). Il en résulte que la durée de vie de fluorescence  $\tau_f$  mesurée expérimentalement diffère de la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$ . Pour un niveau J donné, la probabilité de transition non radiative par émissions de phonons est donnée par :

$$W_{nr}(J) = \frac{1}{\tau_f(J)} - \frac{1}{\tau_{rad}(J)} = \frac{1}{\tau_f(J)} - \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (\text{III.34})$$

Weber [47] fut l'un des premiers à calculer ces probabilités de transition radiative pour l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LaF}_3$  à partir de la durée de vie radiative.

L'efficacité quantique d'un niveau  $^{2S+1}L_J$  est le rapport entre le nombre de photons émis par ce niveau et le nombre d'ions portés dans l'état J [55].

$$\eta(J) = \frac{\tau_f(J)}{\tau_{rad}(J)} = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr}(J)} \quad (\text{III.35})$$

Le rendement quantique est défini quant à lui pour une transition  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_{J'}$  :

$$\eta(J \rightarrow J') = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr}(J)} = \beta(J \rightarrow J')\eta(J) \quad (\text{III.36})$$

La valeur de ces grandeurs est importante pour les applications laser et dépendent de la matrice étudiée. Les matrices cristallines oxydes possèdent des énergies de phonons élevées (de 600 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ ), ont pour une transition donnée des probabilités de transition non radiative par émission multi phonons importantes et des rendements quantiques plus faibles. Par contre, les fluorures dont les énergies des phonons sont plus petites (de 400 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ), une émission qu'on ne peut pas observer dans une matrice oxyde pour une transition donnée, peut être enregistrée dans une matrice fluorure ou bromure.

## **III-2 : Calcul des éléments de matrice réduits**

### **III-2-1 : Éléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$**

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang  $t$  sont calculés entre les niveaux  $(S, L, J)$  dans l'approximation du couplage LS pur dans le livre de Judd [56], et des éléments de matrice réduits entre termes spectraux  $\langle 4f^N \alpha SL \| U^{(t)} \| 4f^N \alpha' S' L' \rangle$  tabulés par Nielson et Koster [57]. Ces éléments réduits sont aussi tabulés dans le livre de Kaminski [11]; permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DE}$ . Le tableau **III- 1** rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de  $U^{(t)}$  ( $t$  prend les valeurs 2, 4, 6) obtenus entre le niveau fondamental  $^3H_4$  et les niveaux excités  $^{2S'+1}L'_{J'}$ , dont nous avons besoin pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ .

### **III-2-2 : Éléments de matrice réduits de l'opérateur $\bar{L} + 2\bar{S}$**

Le calcul des éléments réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  [48] est identique à celui de l'opérateur  $U^{(t)}$ . Ces éléments ainsi calculés permettent d'évaluer les forces de transition dipolaire magnétique  $S_{JJ'}^{DM}$ .

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L'_{J'}$	$\left\langle \left\  U^{(2)} \right\  \right\rangle^2$	$\left\langle \left\  U^{(4)} \right\  \right\rangle^2$	$\left\langle \left\  U^{(6)} \right\  \right\rangle^2$	$\left\langle \left\  \vec{L} + 2\vec{S} \right\  \right\rangle^2$
$^3H_4$	$^3H_6$	0.00015	0.0322	0.1407	0
	$^3F_2$	0.5079	0.4047	0.1195	0
	$^3F_{3,4}$	0.0819	0.4014	1.1903	0.1657
	$^1G_4$	0.0018	0.0043	0.0118	0.05589
	$^1D_2$	0.0020	0.0164	0.0492	0
	$^3P_0$	0	0.17131	0	0
	$^3P_1+^1I_6$	0.00808	0.21683	0.02030	0
	$^3P_2$	0.00006	0.03617	0.1373	0

**Tableau III-1 :** Carrés des éléments de matrice réduits  $\left\langle 4f^2\alpha[SL]J \left\| U^{(t)} \right\| 4f^2\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$  et  $\left\langle 4f^2\alpha[SL]J \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| 4f^2\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  $^3H_4$  et les multiplets excités  $^{2S'+1}L'_{J'}$  de l'ion  $Pr^{3+}$  [11].

Dans le cas de l'ion  $Pr^{3+}$ , le nombre des éléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique non nuls est très limité. En tenant compte des règles de sélection, les seules transitions, ayant lieu à partir du niveau fondamental  $^3H_4$ , présentant une composante dipolaire magnétique sont classées par énergies croissantes du niveau excité :  $^3H_4 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4, ^1G_4$ . Pour l'analyse de Judd-Ofelt de l'ion  $Pr^{3+}$  chapitre IV, nous considérons les trois transitions dipolaires magnétiques.

Les équations III-7 et III-8 nous permettent de calculer les éléments de matrice réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  à partir des probabilités de transition dipolaire magnétique données dans la littérature à condition de connaître la longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  de la transition considérée, et l'indice de réfraction  $n$  correspondant à cette longueur d'onde de la matrice hôte dopée par l'ion terre rare  $Pr^{3+}$ .

### III-2-3 : Cas du doublet ( $^3F_3, ^3F_4$ )

Dans l'analyse de Judd-Ofelt, les sections efficaces intégrées d'absorption du niveau fondamental vers les niveaux excités seront considérées séparément. Deux transitions à partir du niveau fondamental peuvent couvrir le même domaine de longueur d'onde et peuvent ainsi se chevaucher; cela se produit lorsque l'écart énergétique moyen entre les deux niveaux excités devient inférieur à l'éclatement du niveau fondamental en sous niveaux Stark. Les positions des sous niveaux Stark pour les ions de terre rares dans les cristaux lasers sont rassemblées dans le livre de Kaminski [11]. Ces données vont nous permettre de prévoir un recouvrement éventuel de deux transitions.

Dans l'analyse de Judd-Ofelt appliquée au  $\text{Pr}^{3+}$  que nous allons traiter au chapitre IV, on se limite aux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^{2\text{S}+1}\text{L}_J$  présentant des longueurs d'onde supérieures à 450 nm. La section efficace intégrée sera calculée sur le domaine de longueur d'onde <réuni> des transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ , car c'est difficile de connaître les longueurs d'onde moyenne de chacune de ces deux transitions. De même, les éléments de matrice réduits de l'opérateur  $U^{(0)}$  nécessaires à l'ajustement seront la somme des éléments de matrice tabulés pour chaque transition. La longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  sera calculée à l'aide de l'équation (équation III-26) en utilisant comme domaine d'intégration le domaine <réuni> des deux transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Le traitement du doublet ( ${}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6$ ) sera identique à celui du doublet ( ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_3$ ).

Pour certains cristaux dopés par l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , le cas du doublet peut être observé également entre les transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . Dans ce cas, on traitera le doublet ( ${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$ ) de la même façon que le doublet ( ${}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_3$ ). Les spectres d'absorption dans l'état fondamental  ${}^3\text{H}_4$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  pour le calcul de paramètres  $\Omega_i$  seront présentés dans le chapitre IV pour toutes les matrices étudiées. Ils sont enregistrés à température ambiante afin de satisfaire le mieux possible l'hypothèse d'équipartition pour tous les sous niveaux Stark du niveau fondamental  ${}^3\text{H}_4$ .

### **III-2-4 : Transitions non radiatives**

Les relaxations multiphonons dues à l'interaction entre l'ion dopant et la matrice d'accueil et les transferts d'énergie entre ions actifs, sont deux processus non radiatifs différents.

#### **III-2-4-1 : Relaxations multi phonons**

Des transitions non radiatives peuvent se produire entre deux niveaux d'énergie par émission d'un nombre de phonons. Ce processus provient de l'interaction entre l'ion actif et les vibrations du réseau cristallin. L'énergie des vibrations quantifiée en phonons, est déterminée par la masse des constituants de la matrice hôte et par les forces de liaison.

La probabilité de relaxation multi phonon est déterminée grâce à la relation empirique appelée « loi du gap » suivante :

$$W_{NR} = C \exp(-\alpha\Delta E) = C \exp(-\alpha p \hbar \omega) \quad (\text{III-37})$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre deux multiplets de la transition.  $C$  et  $\alpha$  sont deux constantes caractéristiques de la matrice d'accueil.

Le nombre de phonons mis en jeu dans cette transition est :

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_m} \quad (\text{III-38})$$

$\hbar \omega_m$  est l'énergie maximale des phonons dans la matrice.

Les relations (III-37) et (III-38) montrent que  $W_{NR}$  est d'autant plus faible que  $p$  est grand. Les relaxations multiphonons ne sont pas importantes dans le cas des matrices de faible énergie de phonons ; c'est le cas des bromures et chlorures ( $\hbar \omega_m = 200 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport aux fluorures ( $\hbar \omega_m = 300 \text{ cm}^{-1}$ ) et surtout les oxydes ( $\hbar \omega_m = 500 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### **III-2-4-2 : Transferts d'énergie entre ions actifs**

Lorsque la concentration en ions actifs dans la matrice devient importante (quelques pourcent), les transferts d'énergie (relaxation croisée, migration d'énergie, up-conversion) entre ces ions dopants ne sont plus négligeables, et peuvent rendre impossible l'observation d'une émission laser envisagée.

#### **III-2-4-3 : Durée de vie d'un niveau émetteur**

Lorsque la concentration en ions dopants est faible, les transferts d'énergie sont négligeables; la fluorescence d'un niveau émetteur décroît de manière exponentielle avec le temps selon la relation :

$$\frac{1}{\tau_{fluorescence}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} \quad (\text{III-39})$$

$W_{NR}$  = Probabilité de désexcitation par relaxation multiphonons

$\tau_{rad}$  = Durée de vie radiative


$\tau_{fluorescence}$  = Durée de vie expérimentale

Lorsque la concentration en ions dopants est importante, le déclin de la fluorescence n'est plus exponentiel, les transferts d'énergie  $W_{TE}$  se manifestent et la loi de la fluorescence prend la forme :

$$\frac{1}{\tau_{fluorescence}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} + W_{TE} \quad (\text{III-40})$$

$W_{TE}$  = Probabilité de désexcitation par transfert d'énergie

## Chapitre 4



*Analyse des résultats  
expérimentaux*

## IV -1 : Analyse de Judd-Ofelt

Les échantillons que nous avons étudiés, nous ont été fournis par le laboratoire C.I.R.I.L de E.N.S.I Caen (France).

Dans le cas de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans une matrice à base de fluor, l'effet du champ cristallin est plus faible que dans le cas d'une matrice à base d'oxygène, en raison de l'état de valence des ions ligands  $\text{F}^-$ ; ce qui conduit à un éclatement faible des sous niveaux Stark et l'hypothèse d'équipartition des populations se trouve approximativement justifiée.

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé d'études sur l'analyse de Judd-Ofelt réalisée sur l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , pour faire une comparaison avec ces travaux. Nous avons donc réalisé notre propre analyse de Judd-Ofelt.

### IV -1-1 : Cas de $\text{KY}_3\text{F}_{10} : \text{Pr}^{3+}$

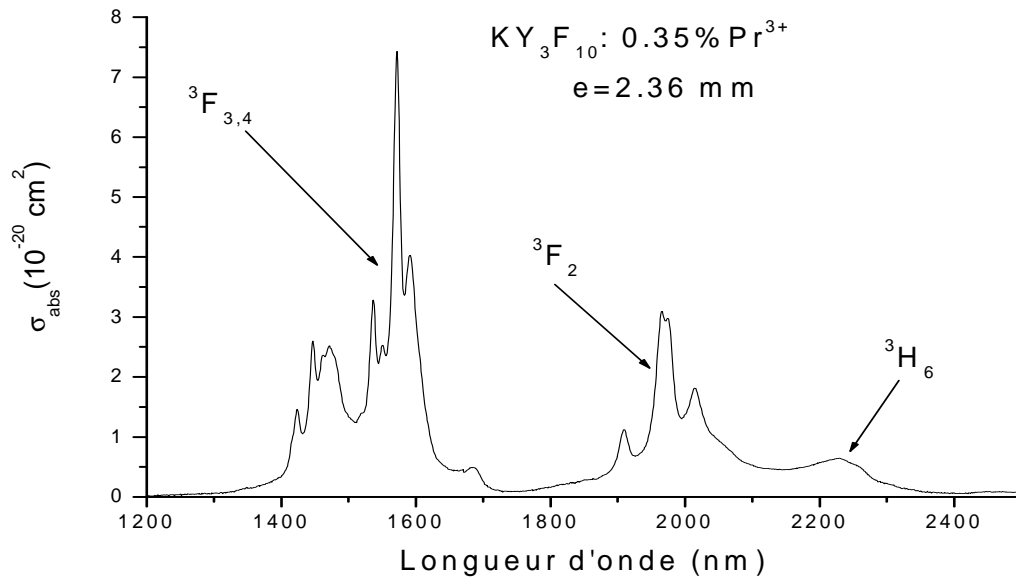
Un monocristal de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  avec une concentration de 0.35% soit une concentration en ions dopant de  $0.55 \cdot 10^{20}$  ions  $\cdot \text{cm}^{-3}$  et d'épaisseur 2,36 mm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption (Figures : IV-1, IV-2 et IV-3). Une seule série de spectres dans le domaine visible et infrarouge a été enregistrée à température ambiante en lumière non polarisée car la matrice est isotrope.

Ces spectres sont assez structurés, se composent de bandes larges pour les transitions infrarouges et de raies dans la partie du domaine visible. Nous avons pu observer toutes les transitions de tous les multiplets. Ces spectres sont calibrés en section efficace d'absorption à partir de la relation II-3.

Nous avons traité tous les spectres enregistrés par soustraction d'un fond linéaire et délimitation du domaine d'absorption de chaque multiplet pris individuellement sauf pour les deux multiplets thermalités  $^3\text{P}_1$  et  $^1\text{I}_6$ , ce qui nous a permis de calculer pour chaque transition

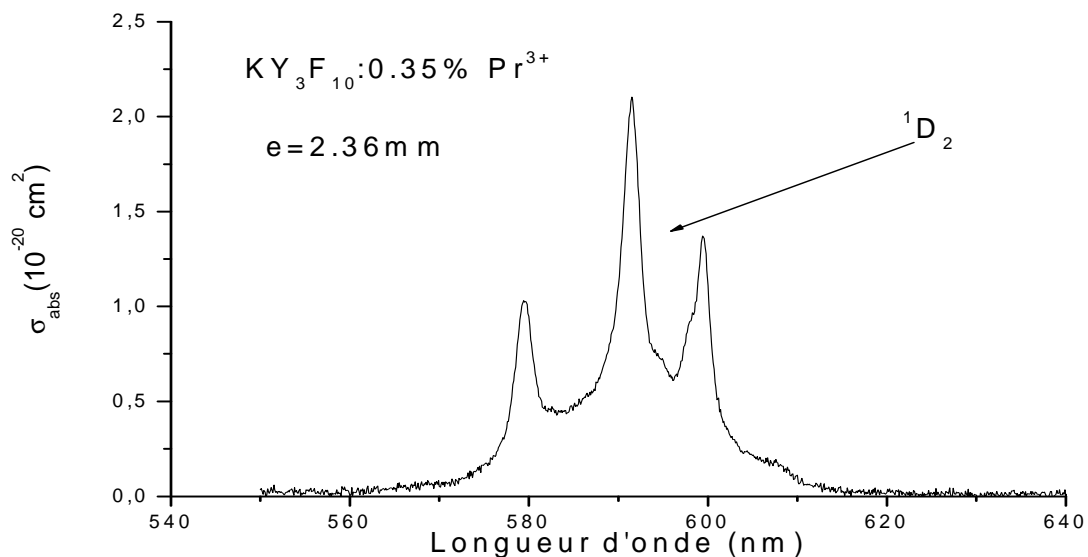
la longueur d'onde moyenne ( $\bar{\lambda}$ ) et la section efficace  $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma d\lambda$ . L'ensemble de ces mesures

sont reportés sur le tableau IV-1. Pour le calcul des sections efficaces d'absorption, nous avons pris comme concentration des ions  $\text{Pr}^{3+}$  la concentration mesurée au centre d'analyses de VERNAISON (FRANCE).

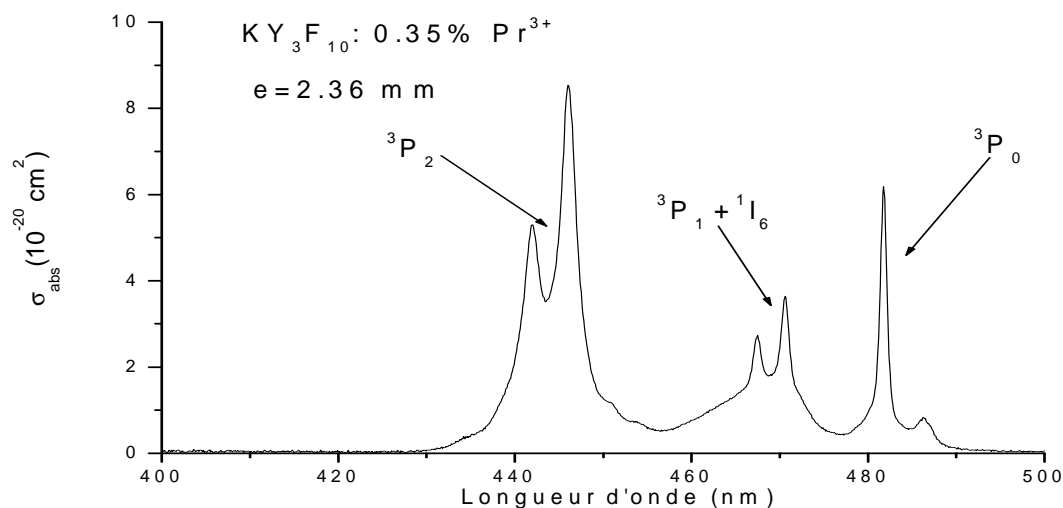


**Figure IV -1** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}: \text{Pr}^{3+}$  pour les transitions

infrarouges  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{3,4}$



**Figure IV -2 :** Spectre d'absorption à température ambiante de  $KY_3F_{10}: Pr^{3+}$  pour la transition visible  $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$



**Figure IV -3 :** Spectre d'absorption à température ambiante de  $KY_3F_{10}: Pr^{3+}$  pour les transitions visibles  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ ,  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$  et  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$

Transition $^3H_4 \rightarrow$	Domaine(nm)	$\int D.Od\lambda$	$\int \lambda D.Od\lambda$	$\bar{\lambda}$ (nm) longueur d'onde moyenne	$\sigma$ section efficace intégrée ( $10^{-20} \text{ nm.cm}^2$ )
$^3H_6$	2124→2319	1,67	3721,15	2225,93	29,85
$^3F_2$	1867→2123	10,48	20807,57	1983,97	187,28
$^3F_{3,4}$	1320→1724	30,73	47170,98	1534,58	548,90
$^1G_4$	997→1055	0,13	140,97	1027,48	2,41
$^1D_2$	561 → 617	1,31	776,51	590,79	23,47
$^3P_0$	477,29→ 489,10	0,53	258,04	482,34	9,55
$^3P_1 + ^1I_6$	457,29→477,10	0,92	431,68	468,20	16,46
$^3P_2$	431,70→456,20	2,54	1130,32	444,50	45,40

**Tableau IV -1** : Sections efficaces intégrées  $\sigma$  et longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  des différentes

transitions de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  (épaisseur du cristal =2,36 mm

et

$$N(\text{Pr}^{3+})= 0,55.10^{20} \text{ ions.cm}^{-3}$$

Le tableau **IV-2** résume l'ensemble de toutes les forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées pour toutes les transitions à partir du niveau fondamental  $^3\text{H}_4$  vers les différents niveaux excités de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ .

Les paramètres mesurés du tableau **IV-1** nous permettent de mesurer les forces de transition au moyen de la relation III-26 . Les forces de transition dipolaires magnétiques qui sont indépendantes de la matrice ont été prises de la littérature. Nous avons du prendre un indice de réfraction moyen de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $n=1,48$ , avons utilisé la relation III-23 pour les forces de transition calculées à l'aide du logiciel de Calcul Mathcad professionnel .

L'ajustement des forces de transition mesurées et calculées permet de dégager les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  . Le meilleur ajustement a été opéré en tenant compte des 8 transitions et a donné les valeurs suivantes.

$$\Omega_2=1,66 \quad \Omega_4=9,95 \quad \Omega_6=19,02 \quad (\text{en } 10^{-20} \text{ cm}^2)$$

L'écart type  $\delta$  qui caractérise cet ajustement est :  $\delta = 1,23 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$

Transition $^3\text{H}_4 \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^3\text{H}_6$	2225,93	1,01	2,99
$^3\text{F}_2$	1983,97	7,108	7,142
$^3\text{F}_{3,4}$	1534,58	26,93	26,76
$^1\text{G}_4$	1027,48	0,174	0,27
$^1\text{D}_2$	590,79	2,99	1,10
$^3\text{P}_0$	482,34	1,49	1,70
$^3\text{P}_1+^1\text{I}_6$	468,20	2,65	2,58
$^3\text{P}_2$	444,50	0	0

**Tableau IV-2** : Forces de transitions dipolaires électriques mesurées  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  et calculées

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$$

Ces paramètres de Judd-Ofelt dépendent du nombre de transitions considérées. Nous avons constaté que la prise en compte de la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$  n'a aucune influence. Par contre, la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  influe légèrement sur la mesure des trois paramètres  $\Omega_i$ . L'affinement devient moins bon, la valeur de l'erreur  $\delta$  est alors de  $2.43 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (tableau IV -3). La méthode des moindres carrés est beaucoup plus fiable lorsque le nombre de transitions est important (comme c'est le cas de l'erbium  $\text{Er}^{3+}$  et du Thulium  $\text{Tm}^{3+}$ ), contrairement au cas de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  où le nombre de niveaux d'énergie reste limité. L'objectif de cette analyse est le choix des valeurs qui représentent au mieux les forces de transitions dans le visible. Les valeurs des paramètres que nous avons gardées sont reportées dans le tableau IV-3 :

	$\Omega_2$ (en $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ (en $10^{-20} \text{ m}^2$ )	$\Omega_6$ (en $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\delta$ (en $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
Transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ est prise en compte	1,54	9.72	19.55	2.43
Transition ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ n'est pas prise en compte	1.66	9.95	19.02	1.23

**Tableau IV -3** : Influence de la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  sur les paramètres  $\Omega_i$

Pour la transition à partir du niveau  ${}^3F_3 + {}^3F_4$ , le calcul a été effectué pour chaque multiplet pris séparément puis les probabilités ont été moyennées en tenant compte des dégénérescences [58].

Notre étude porte surtout sur le niveau émetteur  ${}^3P_0$ , sa durée de vie est inférieure à celles des niveaux terminaux  ${}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^3F_2$ .

Pour une éventuelle émission laser dans le visible, ces niveaux vont emmagasiner de l'énergie et ainsi empêcher l'inversion de population (effet du goulot d'étranglement). Ce

problème peut être évité en codopant le matériau étudié avec un ion sensibilisateur tel que par exemple l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  [2], [7].

La détermination des paramètres  $\Omega_t$  conduit à la mesure des probabilités de transitions radiatives entre tous les niveaux, les durées de vie et les rapports de branchement. L'ensemble de ces résultats sont reportés dans le tableau IV -4.

Pour le calcul de la durée de vie effective  $\tau_{eff}$  des niveaux  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$ , nous prenons en compte l'effet de thermalisation à température ambiante :

$$\tau_{eff} = \frac{g_{(3P_0)} + (g_{(3P_1)} + g_{(1I_6)}) \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}{g_{(3P_0)} \sum_{J'} A_{(3P_0 \rightarrow J')} + g_{(3P_1)} \sum_{J'} A_{(3P_1 \rightarrow J')} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + g_{(1I_6)} \sum_{J'} A_{(1I_6 \rightarrow J')} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (\text{IV-1})$$

où les dégénérescences des niveaux  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$ , sont respectivement  $g(^3P_0)=1$ ,  $g(^3P_1)=3$  et  $g(^1I_6)=13$ .  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les multiplets  $^3P_0$  et  $^3P_1 + ^1I_6$  soit  $626,13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $kT$  vaut  $204 \text{ cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Le calcul donne une durée de vie radiative pour ces trois niveaux de  $27,77 \mu\text{s}$ .

Transitions	$\lambda(\text{nm})$	$A_{DE}(\text{s}^{-1})$	$A_{DM}(\text{s}^{-1})$	Rapport de Branchement (%)	Durée de vie radiative (ms)
$^3H_5 \rightarrow ^3H_4$	4878	19.10	0.63	100	50,74
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	4094,16	29.09	0.96	44.10	15,15
$\rightarrow ^3H_4$	2225,93	36.89	0	55.90	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	18252,50	0.35	0	0.07	2,13
$\rightarrow ^3H_5$	3344,06	146.39	0	31.16	
$\rightarrow ^3H_4$	1983,78	323.06	0	68.77	
$^3F_3 + ^3F_4 \rightarrow ^3F_2$	6774,74	0.82	0.21	0.10	0,97
$\rightarrow ^3H_6$	4940,85	33.75	0	3.28	
$\rightarrow ^3H_5$	2238,91	176.39	0.23	17.16	
$\rightarrow ^3H_4$	1534,58	817.21	0.41	79.46	

${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	3109,05	49.66	1.24	5.52	1,11
$\rightarrow {}^3F_2$	2131,21	4.02	0	0.47	
$\rightarrow {}^3H_6$	1908,38	162.59	0	18.08	
$\rightarrow {}^3H_5$	1301,65	633.35	0.87	70.43	
$\rightarrow {}^3H_4$	1027,48	49	0.78	5.50	
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1390,05	359.30	0	9.40	0,26
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	960,61	544.88	2.48	14.24	
$\rightarrow {}^3F_2$	841,31	492.96	1.90	12.88	
$\rightarrow {}^3H_6$	804,24	512.41	0	13.40	
$\rightarrow {}^3H_5$	672,20	29.70	0	0.78	
$\rightarrow {}^3H_4$	590,79	18.87	0	49.30	
${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$	2627,56	2.15	0	0	0,02777
$\rightarrow {}^1G_4$	909,11	993.40	0	2.08	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	703,44	6120	0	12.83	
$\rightarrow {}^3F_2$	637,27	3329	0	6.98	
$\rightarrow {}^3H_6$	615,77	1044	0	21.89	
$\rightarrow {}^3H_5$	535,26	0	0	0	
$\rightarrow {}^3H_4$	482,34	26810	0	56.21	

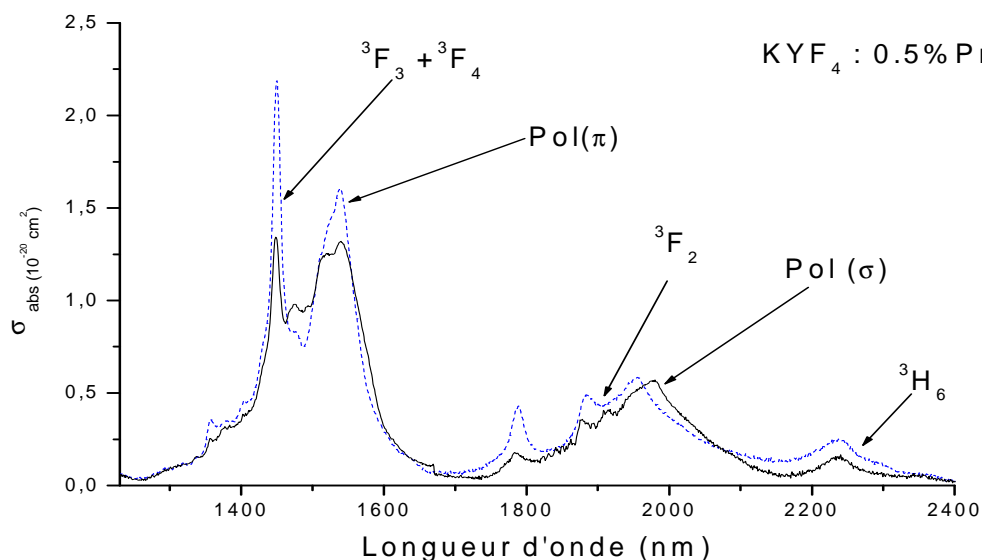
${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$	15971,12	0	0	0	0,02777
$\rightarrow {}^1D_2$	2256,36	6,362	0,93	0,013	
$\rightarrow {}^1G_4$	860,15	556,537	0	1,13	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	673,76	9218	0	18,74	
$\rightarrow {}^3F_2$	612,81	2423	0	4,92	
$\rightarrow {}^3H_6$	592,91	7952	0	16,16	
$\rightarrow {}^3H_5$	517,90	19230	0	39,08	
$\rightarrow {}^3H_4$	468,20	9816	0	19,95	
${}^1I_6 \rightarrow {}^3P_0$	15971,12	0,0017	0	0	0,02777
$\rightarrow {}^1D_2$	2256,36	404,96	0	2,98	
$\rightarrow {}^1G_4$	860,15	6493	0	47,83	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	673,76	5007	0	36,88	
$\rightarrow {}^3F_2$	612,81	365,97	0	2,70	
$\rightarrow {}^3H_6$	592,91	146,43	0,91	1,08	
$\rightarrow {}^3H_5$	517,90	42,08	1,16	0,31	
$\rightarrow {}^3H_4$	468,20	1115	0	8,22	
${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$		1,89			0,019
$\rightarrow {}^3P_0$	8781,25	0,62	0	0	
$\rightarrow {}^1D_2$	5665,97	43,68	0	0	
$\rightarrow {}^1G_4$	1795,51	1193	1,32	0,08	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	783,41	8159	0	2,26	
$\rightarrow {}^3F_2$	625,75	5706	0	15,50	
	572,75	12400	0	10,83	

→ ${}^3H_6$	555,41	13220	0	23,55	
→ ${}^3H_5$	489,06	11940	0	25,10	
→ ${}^3H_4$	444,50		0	22,68	

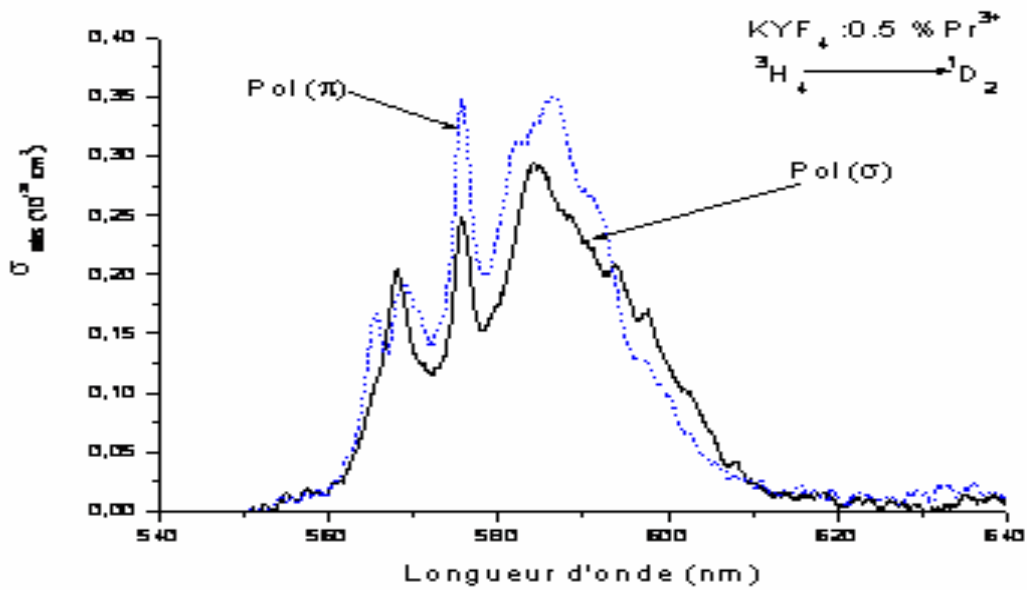
**Tableau IV -4 :** Longueur d'onde moyenne, probabilités de transitions dipolaires électriques, probabilités de transitions dipolaires magnétiques, rapports de branchement et durées de vie dans  $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$

#### IV -1-2 : Cas de $KYF_4 : Pr^{3+}$

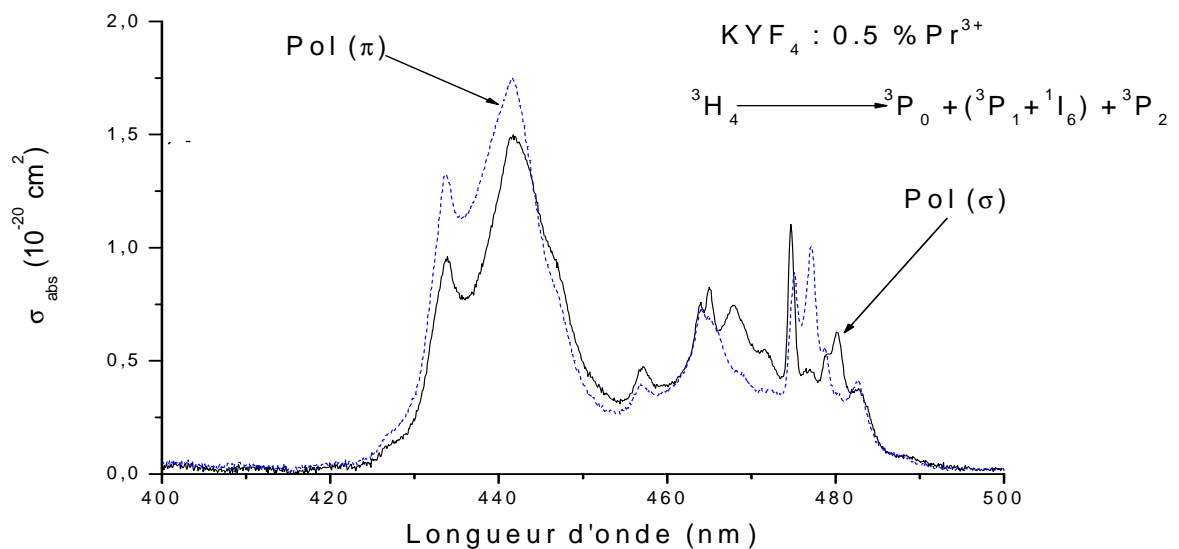
Un monocristal de  $KYF_4$  dopé  $Pr^{3+}$  à hauteur de 0,5% soit  $0,52 \cdot 10^{20}$  ions  $.cm^{-3}$  et d'épaisseur 2,74 mm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption (Figure IV-4). La matrice de  $KYF_4$  étant un matériau uniaxe, nous avons donc enregistré chaque spectre suivant les polarisations  $\pi$  et  $\sigma$ . Un paramètre important pour l'analyse de Judd-Ofelt est la concentration exacte en ions dopant dans l'échantillon étudié.



**Figure IV-4 :** Spectre d'absorption à température ambiante de  $KYF_4 : Pr^{3+}$  pour les transitions infrarouges  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$



**Figure IV-5** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{KYF}_4: \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$



**Figure IV-6** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{KYF}_4: \text{Pr}^{3+}$  pour les transitions visibles  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$

Les forces de transitions ont été déterminées de la même manière que lors des calculs concernant  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  (tableau IV-5). Les forces de transition dipolaires magnétiques sont prises en compte lorsque c'est nécessaire.

**1<sup>er</sup> cas : Polarisation  $\pi$**

Transition $^3H_4 \rightarrow$	Domaine	$\int D.Od\lambda$	$\int \lambda D.Od\lambda$	$\lambda$ (nm) longueur d'onde moyenne	$\bar{\sigma}$ ( $10^{-20}$ nm.cm <sup>2</sup> ) section efficace intégrée
$^3H_6 + ^3F_2$	1710→2490	8.26	16915.22	2047.85	133.31
$^3H_6$	2088→2490	1.02	2288.36	2258.00	16.35
$^3F_2$	1710→2088	7.29	14226.86	1951.56	117.66
$^3F_{3,4}$	1301→1705	12.38	18478.81	1492.04	199.89
$^1D_2$	550.79 → 620.59	0.55	320.27	583.03	8.87
$^3P_0$	471.20→ 485.39	0.21	98.42	477.91	3.32
$^3P_1 + ^1I_6$	453.60→ 471.10	0.15	71.66	463.72	2.49
$^3P_2$	423→ 454.29	1.26	552.96	439.29	20.32

**Tableau IV-5:** Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour KYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> dans le cas de la polarisation  $\pi$

**2<sup>ème</sup> cas : polarisation  $\sigma$  :**

Transition $^3H_4 \rightarrow$	Domaine (nm)	$\int D.Od\lambda$	$\int \lambda D.Od\lambda$	$\lambda$ (nm) longueur d'onde moyenne	$\bar{\sigma}$ ( $10^{-20}$ nm.cm <sup>2</sup> ) section efficace intégrée
$^3H_6 + ^3F_2$	1710→2490	7.96	15983.58	2007.98	128.47
$^3H_6$	2089→2475	1.50	3382.18	2254.00	24.21
$^3F_2$	1709→2088	6.46	12601.40	1950.00	104.26
$^3F_{3,4}$	1301→1705	13.04	19502.12	1490.97	211.11
$^1D_2$	552.40→ 620.70	0.48	283.62	584.60	7.83
$^3P_0$	473.39→ 486.50	0.14	69.03	478.94	2.33
$^3P_1 + ^1I_6$	455.20→ 473.25	0.20	93.13	465.42	3.23
$^3P_2$	424.60→ 454.30	0.99	437.44	440.37	16.03

**Tableau IV-6:** Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour KYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> dans le cas de la polarisation  $\sigma$

Transition : $^3H_4 \rightarrow$	$\lambda_{moyenne} (nm)$	$S_{JJ'}^{DEmes} (10^{-20} cm^2)$	$S_{JJ'}^{DEcal} (10^{-20} cm^2)$
$^3H_6 + ^3F_2$	2021,27	4,85	4,85
$^3F_{3,4}$	1491,33	10,47	10,49
$^1D_2$	584,08	1,05	0,43
$^3P_0$	478,60	0,42	0,31
$^3P_1 + ^1I_6$	464,85	0,48	0,58
$^3P_2$	440	2,99	1,16

**Tableau IV-7** : Forces de transitions dipolaires électriques mesurées  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et calculées

$$S_{JJ'}^{DEcal} \text{ pour } KYF_4 : Pr^{3+}$$

Pour certaines transitions, les bandes spectrales d'absorption se chevauchent, dans ce cas l'addition des éléments de matrice réduits de l'ion dopé  $Pr^{3+}$  s'impose. Les contributions magnétiques sont identiques à la matrice  $KY_3F_{10}$  car celles-ci ne dépendent que de l'ion étudié. Les forces de transition dipolaires électriques moyennes sont calculées en posant

$$\bar{S}^{DE} = \frac{2S_{\sigma}^{DE} + S_{\pi}^{DE}}{3}. \text{ L'affinement est moins bon lorsque qu'on tient compte de la transition}$$

$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ ; cette transition est connue comme transition hypersensible selon certains auteurs puisque le paramètre  $\Omega_2$  peut même devenir négatif ce qui n'a pas de sens physique. La transition hypersensible perd son poids surtout lorsque l'ion possède plusieurs niveaux d'énergie. Par conséquent, l'affinement a été fait sur les 7 premières transitions et les valeurs retenues sont :

$$\Omega_2 = 3,93, \quad \Omega_4 = 1,79, \quad \Omega_6 = 7,94 \quad (\text{en } 10^{-20} cm^2).$$

L'erreur  $\delta$  commise est de l'ordre de 1,12 (en  $10^{-20} cm^2$ ).

Les probabilités des transitions radiatives entre tous les niveaux, les durées de vie et les rapports de branchement sont reportées dans le tableau **IV-8**.

Pour le calcul de la durée de vie effective  $\tau_{eff}$  des niveaux  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$ , nous prenons en compte l'effet de thermalisation à température ambiante :  $\tau_{eff} =$

$$\frac{g_{(3P_0)} + (g_{(3P_1)} + g_{(1I_6)}) \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}{g_{(3P_0)} \sum_{J'} A_{(3P_0 \rightarrow J')} + g_{(3P_1)} \sum_{J'} A_{(3P_1 \rightarrow J')} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + g_{(1I_6)} \sum_{J'} A_{(1I_6 \rightarrow J')} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}$$

où  $\Delta E = 632 \text{ cm}^{-1}$ ,  $kT$  vaut  $204 \text{ cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

$$\sum A_{(3P_0)} = 18845,18 \text{ s}^{-1}, \quad \sum A_{(3P_1)} = 8894,83 \text{ s}^{-1}, \quad \sum A_{(1I_6)} = 4583,10 \text{ s}^{-1}$$

Le calcul donne une durée de vie radiative  $\tau_{eff} = 72 \mu\text{s}$  pour ces trois niveaux  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$ .

Transition $^3H_4 \rightarrow$	$\lambda(\text{nm})$	$A_{DE}(\text{s}^{-1})$	$A_{DM}(\text{s}^{-1})$	Rapport de Branchement	Durée de vie $\tau(\text{ms})$
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	4194	10,93	0,89	0,46	38,85
$\rightarrow ^3H_4$	2255	13,92	0	0,54	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	14409	0,288	0	0,0012	42,68
$\rightarrow ^3H_5$	3249	59,41	0	0,2535	
$\rightarrow ^3H_4$	1950	174,58	0	0,7452	
$^3F_3 + ^3F_4 \rightarrow ^3F_2$	6333	0,40	0,25	0,0014	2,18
$\rightarrow ^3H_6$	4399	19,56	0	0,043	
$\rightarrow ^3H_5$	2147	89,46	0,26	0,1952	
$\rightarrow ^3H_4$	1491	349,25	0,44	0,7608	

${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$	3182	18,97	1,21	0,051	2,54
$\rightarrow {}^3F_2$	2118	1,05	0	0,0026	
$\rightarrow {}^3H_6$	1846	80,38	0	0,2039	
$\rightarrow {}^3H_5$	1282	270,34	0,90	0,6883	
$\rightarrow {}^3H_4$	1015	20,38	0,79	0,0537	
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1375	308,93	0	0,1377	0,45
$\rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$	960	927,02	2,48	0,4144	
$\rightarrow {}^3F_2$	834	119,84	1,96	0,0543	
$\rightarrow {}^3H_6$	788	116,81	0	0,0520	
$\rightarrow {}^3H_5$	663	7,48	0	0,0033	
$\rightarrow {}^3H_4$	584	758,49	0	0,3382	
${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$	2633	5,05	0	0	0,072
$\rightarrow {}^1G_4$	903	182,13	0	0,0096	
$\rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$	704	1097	0	0,0582	
$\rightarrow {}^3F_2$	633	8041	0	0,4266	
$\rightarrow {}^3H_6$	606	4574	0	0,2426	
$\rightarrow {}^3H_5$	530	0	0	0	
$\rightarrow {}^3H_4$	478	4949	0	0,2625	
${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$	15823	0	0	0	0,072
$\rightarrow {}^1D_2$	2258	15,02	0,95	0,0084	
$\rightarrow {}^1G_4$	855	101,81	0	0,0054	
$\rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$	674	5963	0	0,3156	

$\rightarrow {}^3F_2$	609	2757	0	0,1459	
$\rightarrow {}^3H_6$	584	2923	0	0,1550	
$\rightarrow {}^3H_5$	513	5323	0	0,2817	
$\rightarrow {}^3H_4$	464	1812	0	0,0958	
${}^1I_6 \rightarrow {}^3P_0$	15823	0	0	0	0,072
$\rightarrow {}^1D_2$	2258	164,35	0	0,0358	
$\rightarrow {}^1G_4$	855	2152	0	0,4695	
$\rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$	674	1681	0	0,3667	
$\rightarrow {}^3F_2$	609	148,61	0	0,0324	
$\rightarrow {}^3H_6$	584	50,08	0,96	0,0111	
$\rightarrow {}^3H_5$	513	16,86	1,19	0,0039	
$\rightarrow {}^3H_4$	464	370,20	0	0,0807	
${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1+{}^1I_6$	8511	1,62	0	0	0,048
$\rightarrow {}^3P_0$	5534	1,58	0	0	
$\rightarrow {}^1D_2$	1784	8,25	1,35	0,0004	
$\rightarrow {}^1G_4$	777	1822	0	0,0879	
$\rightarrow {}^3F_3+{}^3F_4$	624	5645	0	0,2725	
$\rightarrow {}^3F_2$	568	1277	0	0,0616	
$\rightarrow {}^3H_6$	547	2863	0	0,1382	
$\rightarrow {}^3H_5$	484	4305	0	0,2078	
$\rightarrow {}^3H_4$	440	4788	0	0,2311	

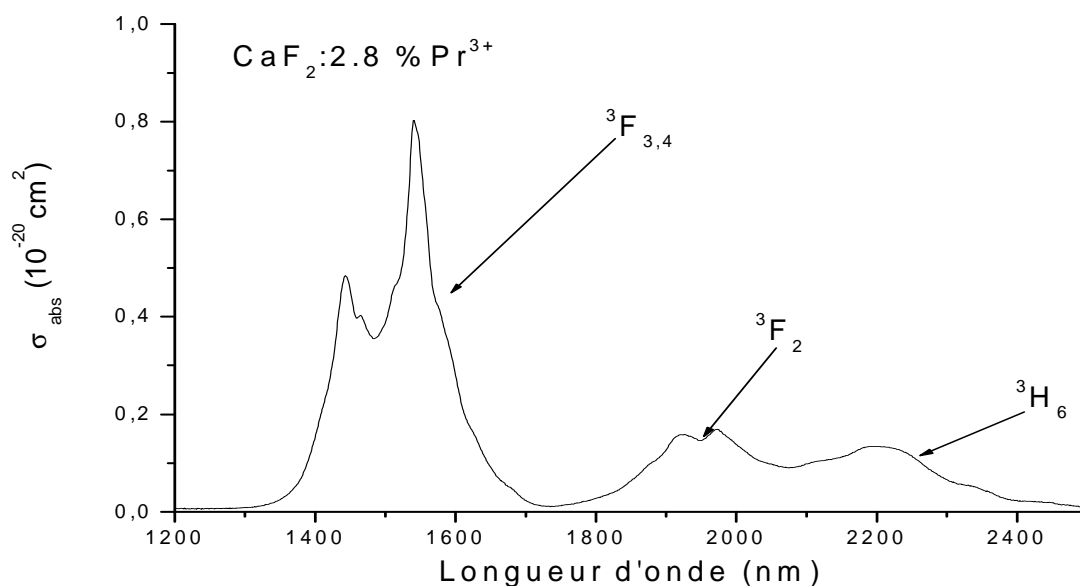
**Tableau IV-8 :** Longueurs d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans  $KYF_4 : Pr^{3+}$

### IV -1-3 : Cas de CaF<sub>2</sub> dopé Pr<sup>3+</sup>

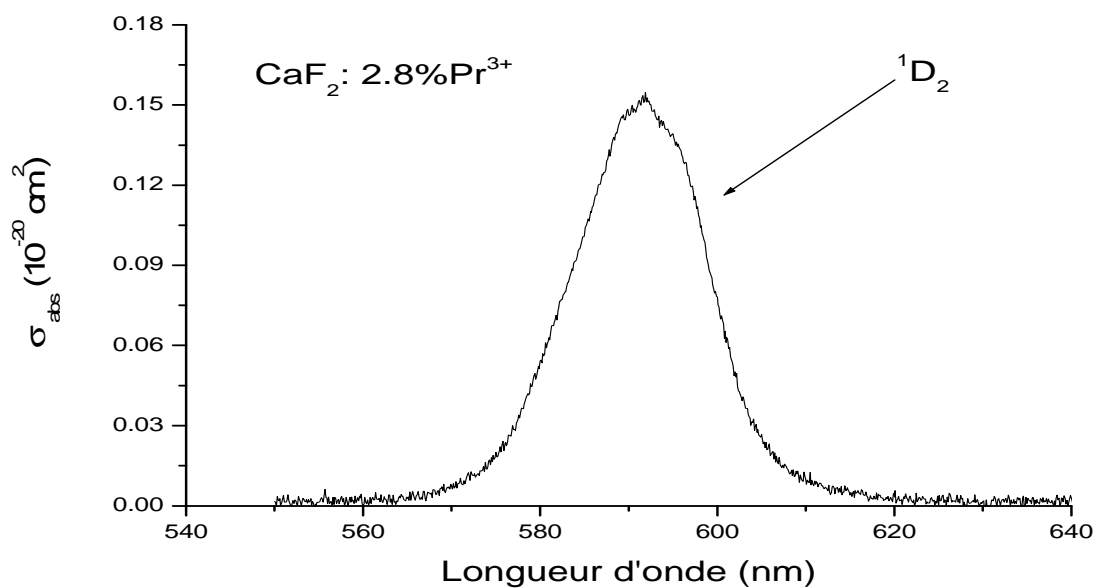
Un monocristal de CaF<sub>2</sub> dopé Pr<sup>3+</sup> à hauteur de 2,8% soit  $6,86 \cdot 10^{20}$  ions.cm<sup>-3</sup> et d'épaisseur 1,19 mm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption (Figure IV-5). La matrice étant isotrope, une seule série de spectres a été enregistrée en lumière non polarisée.

L'étude spectroscopique à température ambiante a pour objectif de déterminer les propriétés optiques (section efficace d'absorption et d'émission, les durées de vie) de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans la matrice CaF<sub>2</sub> en vue d'une émission laser. La figure IV-5 présente les principales transitions à partir du niveau fondamental <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Nous trouvons des bandes larges caractéristiques d'une matrice multisite.

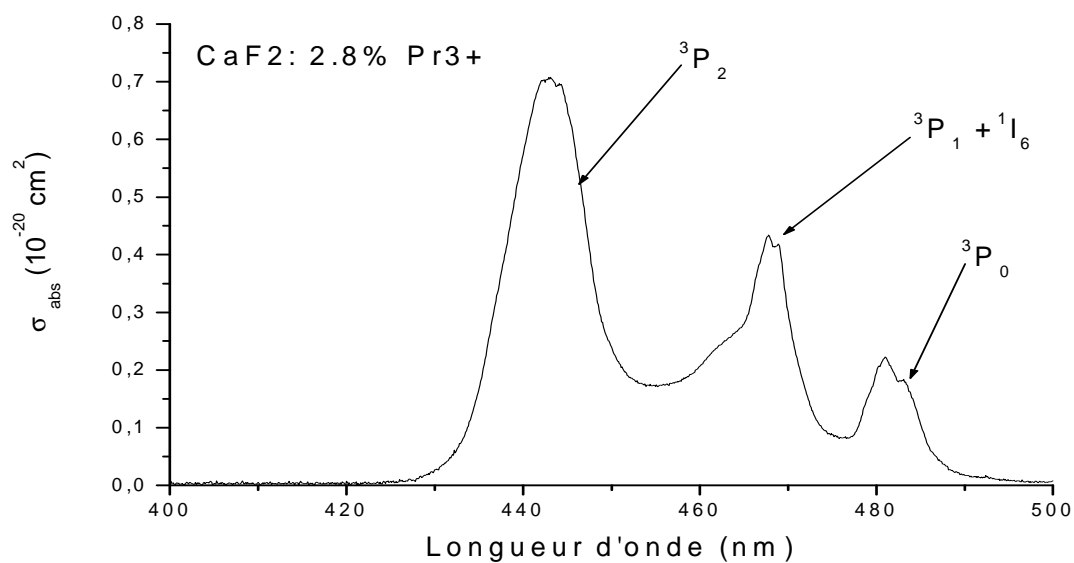
Les forces de transitions ont été déterminées de la même manière que lors des calculs concernant KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>.



**Figure IV-7 :** Spectres d'absorption à température ambiante de CaF<sub>2</sub>: Pr<sup>3+</sup> pour les transitions Infrarouges <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> et <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>3,4</sub>.



**Figure IV-8 :** Spectre d'absorption à température ambiante de CaF<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> pour la transition visible <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>D<sub>2</sub>



**Figure IV-9 :** Spectre d'absorption à température ambiante de CaF<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> pour les transitions visibles <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>1</sub>+<sup>1</sup>I<sub>6</sub> et <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>2</sub>

Transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	Domaine	$\int \text{D.Od}\lambda$	$\int \lambda \text{ D.Od}\lambda$	$\lambda$ (nm) longueur d'onde moyenne	$\sigma$ ( $10^{-20}$ nm.cm <sup>2</sup> ) section efficace intégrée
${}^3\text{H}_6 + {}^3\text{F}_2$	1774→2389	26.47	54799.12	2070	134.20
${}^3\text{H}_6$ ${}^3\text{F}_2$	2082→2389 1774→2082	6.18 8.35	13717.45 16200.36	2363 2200	32.70 53.20
${}^3\text{F}_{3,4}$	1298→1728	54.62	82856.25	1517	277.12
${}^1\text{G}_4$	971→1066	0.13	132.34	1018	0.80
${}^1\text{D}_2$	565.40 → 619	1.56	924.65	591	7.94
${}^3\text{P}_0$	475.89→ 489.10	0.53	255.81	481	2.63
${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$	565.40 → 619	1.56	924.63	470	7.50
${}^3\text{P}_2$	475.89→ 489.10	0.53	255.81	442	13.07

**Tableau IV-9:** Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$

Transition : ${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	$\lambda_{\text{moyenne}}$ (nm)	$S_{JJ'}^{\text{DEmes}}$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$S_{JJ'}^{\text{DEcal}}$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )
${}^3\text{H}_6 + {}^3\text{F}_2$	2070	4.76	4.76
${}^3\text{F}_{3,4}$	1517	13.42	13.44
${}^1\text{D}_2$	591	0.98	0.55
${}^3\text{P}_0$	481	0.40	0.62
${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$	470	1.17	0.99
${}^3\text{P}_2$	442	2.17	1.51

**Tableau IV-10 :** Forces de transitions dipolaires électriques mesurées  $S_{JJ'}^{\text{DEmes}}$  et calculées  $S_{JJ'}^{\text{DEcal}}$  pour  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$

Nous avons donc procédé à un ajustement des paramètres  $\Omega_t$  à l'aide des six mêmes transitions que dans le précédent cas du  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{KYF}_4$ . En soustrayant la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ , les valeurs des paramètres de J.O ainsi obtenus sont :

$$\Omega_2=1,15.10^{-20}\text{cm}^2 \quad , \quad \Omega_4=3,60. 10^{-20}\text{cm}^2 \quad , \quad \Omega_6=10.10^{-20}\text{cm}^2 .$$

L'écart quadratique moyen associé est de  $0,26.10^{-20} \text{ cm}^2$ .

L'affinement est meilleur lorsqu'on ne tient pas compte de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ ; cette transition est connue comme transition hypersensible. De même, le calcul a été mené pour savoir avec une bonne précision l'absorption vers tous les niveaux excités. Lors de l'évaluation des paramètres ( $\Omega_t$ ), des incertitudes de calcul peuvent survenir sur l'estimation des sections efficaces intégrées notamment sur le fond retranché aux spectres d'absorption et sur la connaissance précise de la concentration en ions dopants de la matrice.

Connaissant les paramètres  $\Omega_t$ , on peut évaluer les probabilités de transition, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives .

Le tableau **IV-11** récapitule les données pour le  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{CaF}_2$ .

Pour le calcul de la durée de vie effective  $\tau_{eff}$  des niveaux  ${}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{P}_1$  et  ${}^1\text{I}_6$ , nous prenons en compte l'effet de thermalisation à température ambiante :  $\tau_{eff} = 56 \mu\text{s}$

Transition	$\lambda(\text{nm})$	$A_{DE}(\text{s}^{-1})$	$A_{DM}(\text{s}^{-1})$	Rapport de Branchement	Durée de vie $\tau(\text{ms})$
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$					
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	4545	11,47	0,78	41,79	34,12
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	2353	17,06	0	58,21	
${}^3\text{F}_2 \rightarrow$	14286	0,40	0	0,18	4,53
${}^3\text{H}_6 \rightarrow$	3448	70,97	0	32,15	
${}^3\text{H}_5 \rightarrow$	2020	149,38	0	67,67	
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$					

${}^3F_3 + {}^3F_4 \rightarrow$	6090	0,59	0,31	0,15	1,73
${}^3F_2$	4270	27,35	0	4,72	
$\rightarrow {}^3H_6$	2202	94,55	0,27	16,35	
$\rightarrow$					
${}^3H_5$	1517	456,50	0,47	78,78	
$\rightarrow$					
${}^3H_4$					
${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_3$	3095	27,17	1,38	5,47	1,92
$+ {}^3F_4$	2052	2	0	0,38	
$\rightarrow {}^3F_2$	1794	101,31	0	19,44	
$\rightarrow {}^3H_6$	1286	360,37	0,99	69,33	
$\rightarrow {}^3H_5$	1018	27,16	0,86	5,38	
$\rightarrow$					
${}^3H_4$					
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1409	199,21	0	9,88	0,49
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	968	356,13	2,70	17,80	
$\rightarrow {}^3F_2$	835	201,25	2,16	10,08	
$\rightarrow {}^3H_6$	789	225,35	0	11,17	
$\rightarrow {}^3H_5$	672	12,94	0	0,64	
$\rightarrow$					
${}^3H_4$	591	1017	0	50,43	
${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$	2584	1,70	0	0	0,056
$\rightarrow {}^1G_4$	912	383,41	0	1,73	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	704	2379	0	10,77	
$\rightarrow {}^3F_2$	631	2579	0	11,67	
$\rightarrow {}^3H_6$	605	6217	0	28,14	
$\rightarrow {}^3H_5$	534	0	0	0	
$\rightarrow {}^3H_4$	481	10530	0	47,68	

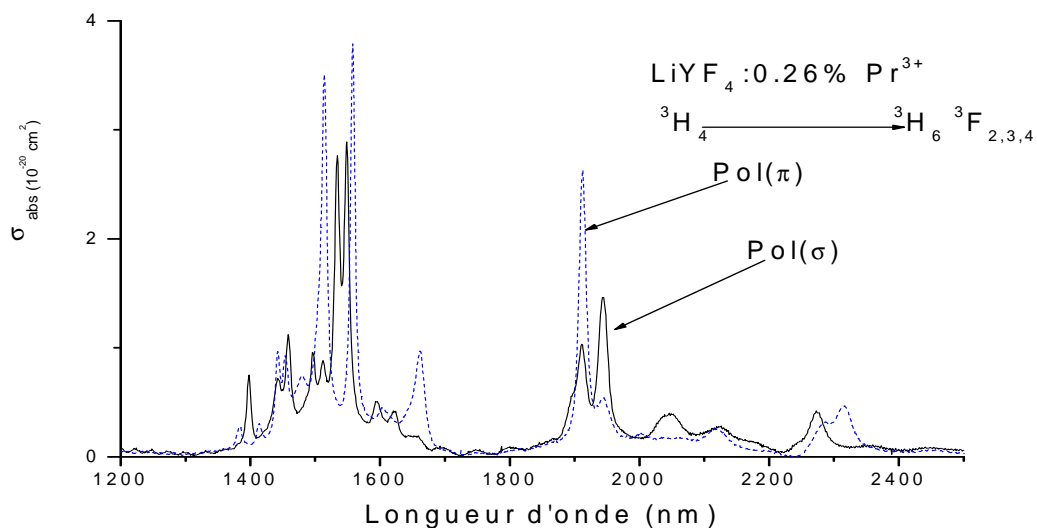
${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$	20530	0	0	0	0,056
$\rightarrow {}^1D_2$	2295	4,55	0,99	0,024	
$\rightarrow {}^1G_4$	873	207,42	0	0,91	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	681	3478	0	15,23	
$\rightarrow {}^3F_2$	612	1829	0	8,01	
$\rightarrow {}^3H_6$	587	4873	0	2,13	
$\rightarrow {}^3H_5$	520	8649	0	37,89	
$\rightarrow {}^3H_4$	470	3781	0	16,56	
${}^1I_6 \rightarrow {}^3P_0$	20533	0,0005	0	0	0,056
$\rightarrow {}^1D_2$	2295	214,30	0	3,35	
$\rightarrow {}^1G_4$	873	2974	0	46,48	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	681	2392	0	37,36	
$\rightarrow {}^3F_2$	612	202,38	0	3,16	
$\rightarrow {}^3H_6$	587	70,54	1,24	1,10	
$\rightarrow {}^3H_5$	520	22,43	1,034	0,35	
$\rightarrow {}^3H_4$	470	524,38	0	8,19	
${}^3P_2 \rightarrow$ ${}^3P_1 + {}^1I_6$	7424	1,84	0	0,007	0,039
$\rightarrow {}^3P_0$	5453	0,53	0	0,002	
$\rightarrow {}^1D_2$	1753	18,33	1,28	0,071	
$\rightarrow {}^1G_4$	781	765,77	0	2,96	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	624	3924	0	15,21	
$\rightarrow {}^3F_2$	566	2343	0	9,08	
$\rightarrow {}^3H_6$	544	5540	0	21,48	
$\rightarrow {}^3H_5$	486	6598	0	25,58	
$\rightarrow {}^3H_4$	442	6604	0	25,60	

**Tableau IV-11** : Longueurs d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$

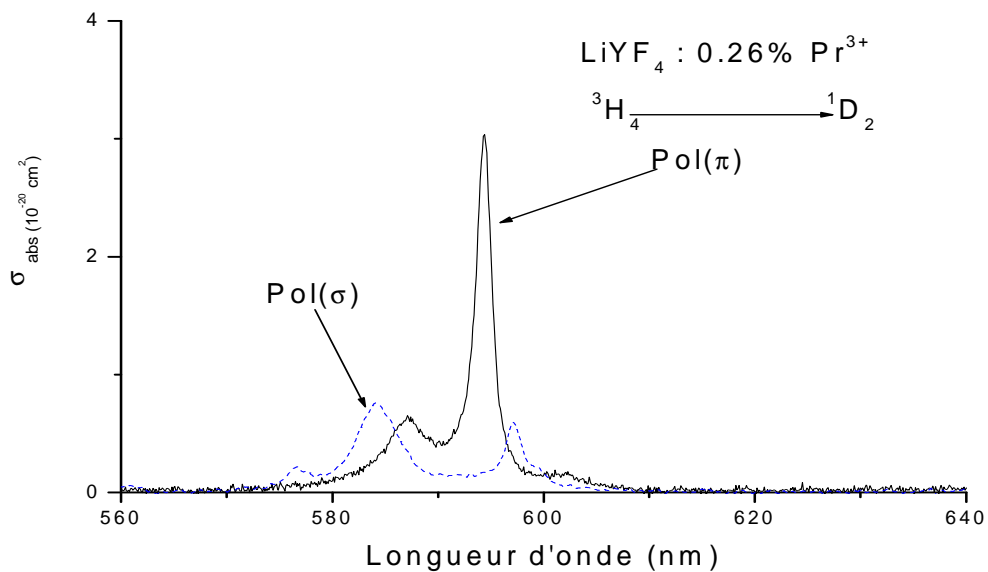
#### IV -1-4 : Cas de $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$

Le cas du  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LiYF}_4$  est similaire au cas de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  compte tenu des ions ligands (ions  $\text{F}^-$ ) et de la similitude de la symétrie ponctuelle des sites occupés par l'ion dopant ( $S_4$  pour  $\text{LiYF}_4$  et  $C_{4v}$  pour  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ) qui sont tous les deux des sites tétraédriques. La principale différence est liée à la nature isotrope du point de vue optique de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , puisque cette matrice cristalline a une structure cubique.

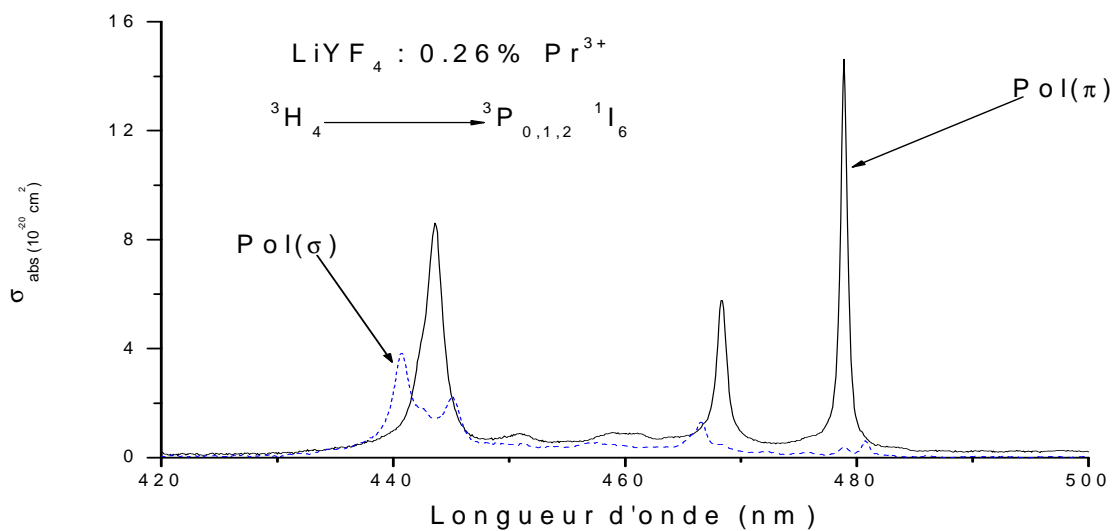
Un monocristal de  $\text{LiYF}_4$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  à hauteur de 0,26% soit  $0,36 \cdot 10^{20}$  ions  $\cdot \text{cm}^{-3}$  et d'épaisseur 2,72 mm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption (Figures : IV-10, IV-11 et IV-12). Le cristal étant uniaxe, il est nécessaire d'enregistrer les spectres suivant les polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ).



**Figure IV-10** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour les transitions infrarouges  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{3,4}$



**Figure IV-11** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$



**Figure IV-12** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$  pour les transitions visibles  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$  et  $\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$

Les forces de transitions ont été déterminées de la même manière que lors des calculs concernant  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ . Les forces de transition dipolaires magnétiques sont prises en compte lorsque c'est nécessaire.

**1<sup>er</sup> cas** : Polarisation ( $\pi$ ) :

Transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	Domaine (nm)	$\int \text{D.Od}\lambda$	$\int \lambda \text{ D.Od}\lambda$	$\lambda$ (nm) longueur d'onde moyenne	$\sigma$ ( $10^{-20}$ nm.cm <sup>2</sup> ) section efficace intégrée
${}^3\text{H}_6 + {}^3\text{F}_2$	1721→2491	5.93882	12011.34	2022.51	36.40
${}^3\text{H}_6$	2219→2491	0.69991	1604.96	2293.10	4.29
${}^3\text{F}_2$	1721→2215	5.06966	10031.04	1978.64	31.07
${}^3\text{F}_{3,4}$	1335→1717	7.28687	11084.63	1521.18	44.67
${}^1\text{D}_2$	563.20→ 610.20	0.3484	204.66	587.42	2.14
${}^3\text{P}_0$	477→ 483.60	0.04505	21.63	480.17	0.28
${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$	453→ 477	0.1719	79.89	464.76	1.05
${}^3\text{P}_2$	429.39→ 455.25	0.70827	313.22	442.24	4.34

**Tableau IV-12:** Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  dans le cas de la polarisation  $\pi$

2<sup>ème</sup> cas :Polarisation ( $\sigma$ ) :

Transition ${}^3H_4 \rightarrow$	Domaine	$\int D.Od\lambda$	$\int \lambda D.Od\lambda$	$\lambda$ (nm) longueur d'onde moyenne	$\sigma$ ( $10^{-20}$ nm.cm <sup>2</sup> ) section efficace intégrée
${}^3H_6 + {}^3F_2$	1723→2492	6.17	12617.40	2045.54	37.81
${}^3H_6$	2218→2492	1.32	3068.93	2320.00	8.11
${}^3F_2$	1722→2216	4.50	8851.08	1965.98	27.60
${}^3F_{3,4}$	133→1718	9.34	14323.12	1533.49	57.26
${}^1D_2$	563.20→ 610.20	0.55	326.39	591.65	3.38
${}^3P_0$	474.20→ 484.50	0.66	318.43	478.86	4.08
${}^3P_1 + {}^1I_6$	455→ 475	0.52	243.66	466.36	3.20
${}^3P_2$	429→ 456.10	1.09	486.88	443.29	6.73

**Tableau IV-13:**Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour LiYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> dans le cas de la polarisation ( $\sigma$ ) :

Transition ${}^3H_4 \rightarrow$	$\lambda_{moyenne} (nm)$	$S_{JJ'}^{DEmes} (10^{-20} cm^2)$	$S_{JJ'}^{DEcal} (10^{-20} cm^2)$
${}^3H_6+{}^3F_2$	2036,66	5,31	5,32
${}^3F_{3,4}$	1523,33	9,14	9,23
${}^1D_2$	589	1,36	0,38
${}^3P_0$	478,66	0,78	0,66
${}^3P_1+{}^1I_6$	466,47	0,91	1,004
${}^3P_2$	442,33	3,18	0,98

**Tableau IV-14 :** Longueurs d'onde moyennes et forces de transitions dipolaires électriques

mesurées  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et calculées  $S_{JJ'}^{DEcal}$  pour  $LiYF_4: Pr^{3+}$

Nous avons donc procédé comme dans le cas du  $Pr^{3+}$  dans  $KY_3F_{10}$ , à l'aide des sept transitions pour la détermination des paramètres  $\Omega_r$ . En soustrayant la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ , les valeurs des paramètres de J.O ainsi obtenus sont :

$$\Omega_2 = 3,95 \cdot 10^{-20} cm^2, \quad \Omega_4 = 3,91 \cdot 10^{-20} cm^2, \quad \Omega_6 = 6,16 \cdot 10^{-20} cm^2.$$

L'écart quadratique moyen associé est de  $1,39 \cdot 10^{-20} cm^2$ .

Pour certaines transitions, les bandes spectrales d'absorption se chevauchent, dans ce cas nous avons additionné les éléments de matrice réduits de l'ion dopant  $Pr^{3+}$ . La différence entre la force de transition mesurée et calculée est minimale pour les transitions  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1+{}^1I_6$ , alors qu'elle est importante surtout pour la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$  qualifiée de transition hypersensible.

Les probabilités des transitions radiatives entre tous les niveaux, les durées de vie et les rapports de branchement sont reportées dans le tableau **IV-15**.

Pour le calcul de la durée de vie effective  $\tau_{eff}$  des niveaux  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$ , nous prenons en compte l'effet de thermalisation à température ambiante :

Le calcul donne une durée de vie radiative  $\tau_{eff} = 53,46\mu s$  pour ces trois niveaux  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  et  $^1I_6$ .

Transition $^3H_4 \rightarrow$	$\lambda(nm)$	$A_{DE}(s^{-1})$	$A_{DM}(s^{-1})$	Rapport de Branchement	Durée de vie $\tau(ms)$
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ $\rightarrow ^3H_4$	4378	9,48	0,75	45,71	44,68
	2307	12,15	0	54,29	
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ $\rightarrow ^3H_5$ $\rightarrow ^3H_4$	13298	0,32	0	0,12	3,56
	3294	57,15	0	20,35	
	1966	223,31	0	79,53	
$^3F_3 + ^3F_4 \rightarrow ^3F_2$ $\rightarrow ^3H_6$ $\rightarrow ^3H_5$ $\rightarrow ^3H_4$	6757	0,34	0,23	0,13	22,90
	4480	20,12	0	4,61	
	2214	96,47	0,27	22,15	
	1523	318,86	0,38	73,11	
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3 + ^3F_4$ $\rightarrow ^3F_2$ $\rightarrow ^3H_6$ $\rightarrow ^3H_5$ $\rightarrow ^3H_4$	3043	21,52	1,50	5,79	2,52
	2098	1,75	0	0,44	
	1812	97,09	0	24,43	
	1282	253,43	1,02	64,04	
	1015	20,14	0,89	5,30	
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ $\rightarrow ^3F_3 + ^3F_4$ $\rightarrow ^3F_2$	1403	317,80	0	12,38	0,39
	960	1041	2,76	40,66	
	841	244,29	2,16	9,60	

$\rightarrow {}^3H_6$	791	229,24	0	8,93	
$\rightarrow {}^3H_5$	670	12,50	0	0,49	
$\rightarrow {}^3H_4$	589	717,16	0	27,94	
${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$	2565	6,11	0	0,02	
$\rightarrow {}^1G_4$	907	437,37	0	1,56	
$\rightarrow {}^3F_3$	699	2727	0	9,70	
${}^3F_4$	633	8999	0	32,02	0,5346
$\rightarrow {}^3F_2$	604	3960	0	14,10	
$\rightarrow {}^3H_6$	531	0	0	0	
$\rightarrow {}^3H_5$	479	11970	0	42,60	
$\rightarrow {}^3H_4$					
${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$	17182	0	0	0	
$\rightarrow {}^1D_2$	2232	17,41	1,11	0,06	
$\rightarrow {}^1G_4$	862	241,77	0	0,86	
$\rightarrow {}^3F_3$	671	8969	0	31,88	
${}^3F_4$	611	3057	0	10,86	0,5346
$\rightarrow {}^3F_2$	522	3509	0	12,47	
$\rightarrow {}^3H_6$	515	7988	0	28,39	
$\rightarrow {}^3H_5$	466	4353	0	15,48	
$\rightarrow {}^3H_4$					

$^1I_6 \rightarrow ^3P_0$	17182	0	0	0	0,5346
$\rightarrow ^1D_2$	2232	151,30	0	2,62	
$\rightarrow ^1G_4$	862	2783	0	48,21	
$\rightarrow ^3F_3+^3F_4$	671	2093	0	36,25	
$\rightarrow ^3F_2$	611	134,53	0	2,33	
$\rightarrow ^3H_6$	522	99,16	1,35	1,74	
$\rightarrow ^3H_5$	515	16,52	1,32	0,31	
$\rightarrow ^3H_4$	466	492,93	0	8,54	
$^3P_2 \rightarrow$ $^3P_1+^1I_6$	5402	6,55	0	0,02	0,032
$\rightarrow ^3P_0$	4110	4,31	0	0,01	
$\rightarrow ^1D_2$	1579	28,44	1,78	0,09	
$\rightarrow ^1G_4$	743	2368	0	7,58	
$\rightarrow ^3F_3$	597	8848	0	28,34	
$+^3F_4$	549	3086	0	9,88	
$\rightarrow ^3F_2$	527	6149	0	19,73	
$\rightarrow ^3H_6$	470	5838	0	18,70	
$\rightarrow ^3H_5$	429	4884	0	15,75	
$\rightarrow ^3H_4$					

**Tableau IV-15** : Longueurs d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans  $LiYF_4 : Pr^{3+}$

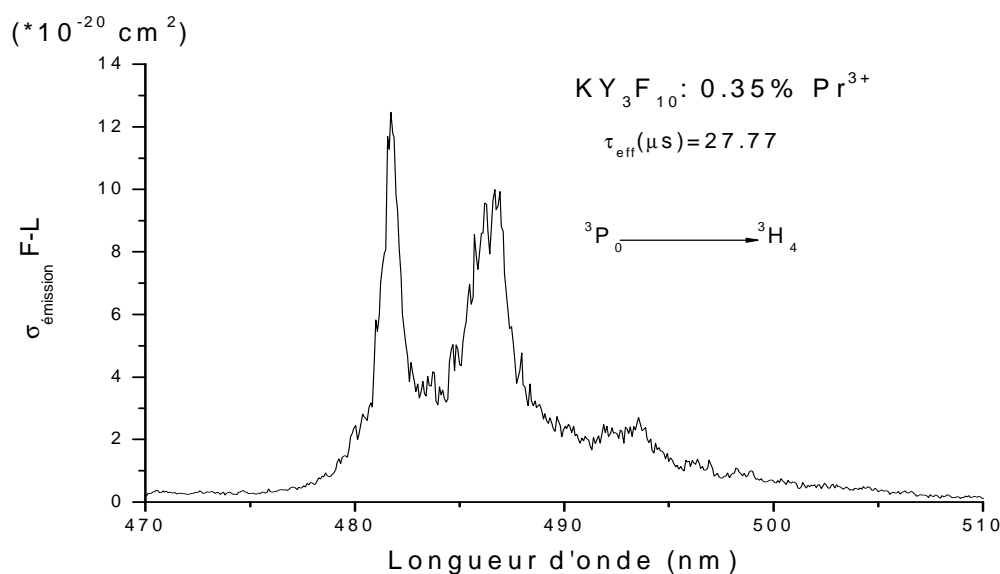
## IV -2- : Spectres d'émission

### IV -2-1 : Spectres d'émission de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$

#### IV -2-1 -1 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$

Les spectres d'émissions ont été enregistrés en lumière non polarisée dans le domaine visible sur un échantillon en utilisant comme source d'excitation un laser pulsé YAG :Nd<sup>3+</sup> + OPO (voir chapitre III), accordé à 480 nm. Ils sont ensuite étalonnés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg grâce aux valeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt.

Le spectre est représenté sur la figure IV-13:



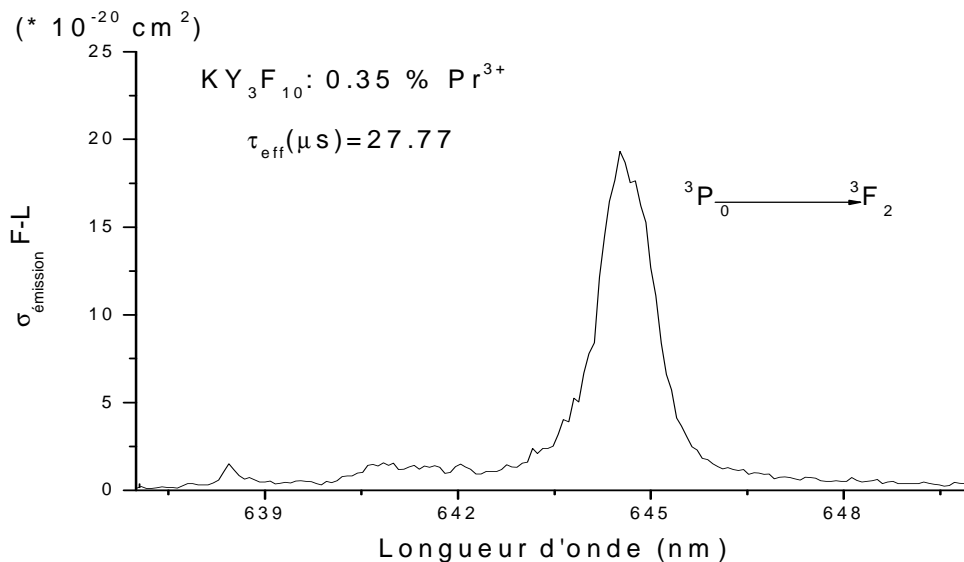
**Figure IV-13:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{KY}_3\text{F}_{10} : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$

Le maximum des sections efficaces est atteint à  $\lambda = 481 \text{ nm}$  où  $\sigma_{em} = 12,34 * 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Le sous niveau Stark le plus élevé du niveau d'énergie  $^3H_4$  est suffisamment éloigné du sous niveau Stark le plus bas, l'éclatement du niveau  $^3H_4$  ( $\Delta E > k_b T$ ), donc quasiment inoccupé alors il est facile d'atteindre une inversion de population et le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.

Comme le montre la figure **IV-13**, une émission laser ne sera pas observée à une longueur d'onde supérieure à 494 nm. Cette longueur d'onde correspond à une transition entre le seul sous niveau Stark du niveau  $^3P_0$  vers le dernier sous niveau Stark du niveau  $^3H_4$ . L'écart en énergie entre le seul sous niveau Stark  $^3P_0$  et le sous niveau le plus élevé de  $^1D_2$  est de  $3497 \text{ cm}^{-1}$ , et compte tenu de la faible énergie des phonons dans cette matrice ( $420 \text{ cm}^{-1}$ ), les ions excités au niveau  $^3P_0$  vont relaxer majoritairement de façon radiative vers le niveau  $^3H_4$ .

#### 4-2-1 -2 : Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$

La section efficace maximale obtenue pour cette transition est  $\sigma_{em}(644 \text{ nm}) = 19,20 * 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Cette valeur est proche de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  ( $15,53 * 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [2]. Le rapport de branchement  $\beta = 0,07$  pour cette transition est en accord avec celui obtenu dans  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$   $\beta = 0,078$  [2].



**Figure IV-14:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{KY}_3\text{F}_{10} : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$

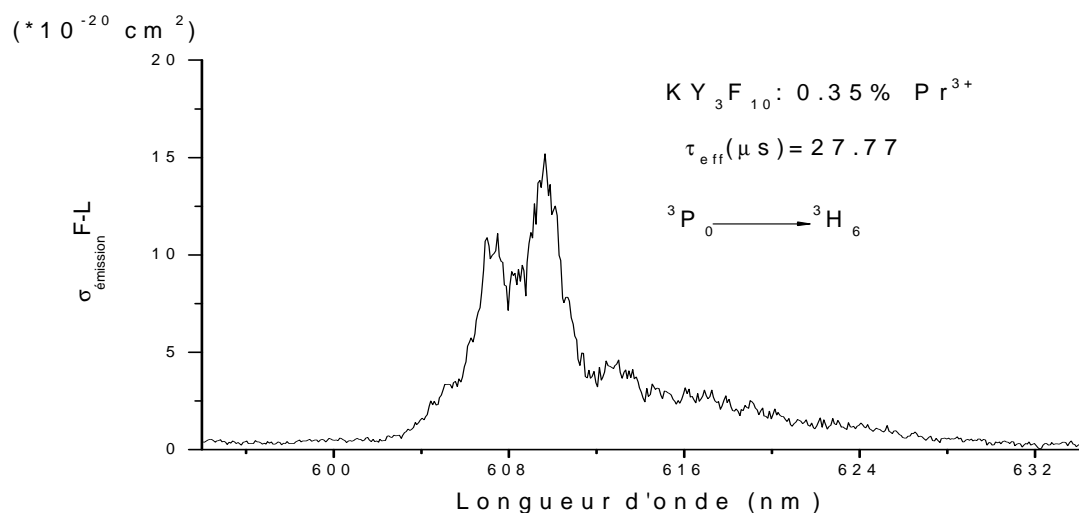
La figure **IV-14** montre qu'une émission laser ne sera pas observée à une longueur d'onde supérieur à 647 nm. Cette longueur d'onde correspond à une transition entre le seul

sous niveau Stark  $^3P_0$  vers le dernier sous niveau Stark du niveau  $^3F_2$ . L'écart en énergie entre  $^3P_0$  et le sous niveau sous-jacent  $^1D_2$  est important, ce qui conduit à de très faibles relaxations non radiatives. Le problème du goulot d'étranglement risque de se poser pour la transition  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$  car la durée de vie du niveau terminal  $^3F_2$  de la transition laser est supérieure à celle du niveau émetteur  $^3P_0$ ; il s'agit ici d'une transition (laser à quatre niveaux) dans le cas où le niveau terminal se désexcite très rapidement par émission multiphonon. Pour remédier au problème d'effet d'étranglement, une solution s'impose : elle consiste à codoper [2], [7] la matrice avec un ion sensibilisateur tel que l'Ytterbium ( $Yb^{3+}$ ) pour augmenter artificiellement la durée de vie du niveau émetteur  $^3P_0$ .

#### 4-2-1 -3 : Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$

La matrice offre un pic intense à 609,76 nm où  $\sigma_{em} = 15,23 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Le rapport de branchement pour cette transition est  $\beta = 0,22$ .

Aucune émission laser ne sera pas observée à une longueur d'onde supérieure à 632 nm. Cette longueur d'onde correspond à une transition entre le seul sous niveau Stark  $^3P_0$  vers le dernier sous niveau Stark du niveau  $^3H_6$ . La différence d'énergie entre  $^3P_0$  et le niveau  $^1D_2$  est importante, ce qui conduit à une transition radiative. Le problème de goulot d'étranglement risque de se poser pour la transition  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ , il s'agit ici d'une transition (laser à quatre niveaux).



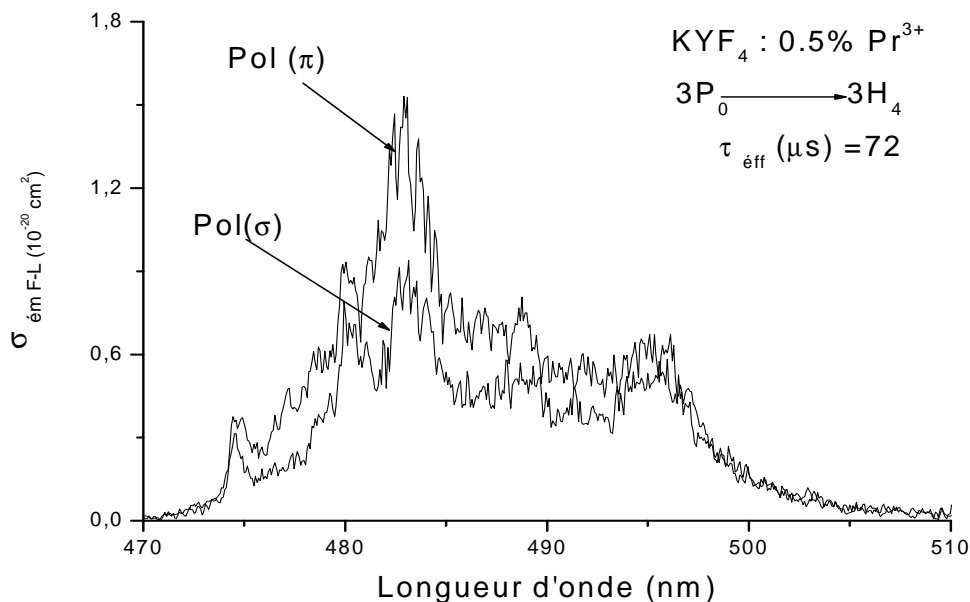
**Figure IV-15:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $KY_3F_{10} : Pr^{3+}$  pour la transition visible  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$

## IV-2-2 : Spectres d'émission de KYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>

### IV-2-2 -1 : Cas de la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>

Les spectres de fluorescence dans le cas de KYF<sub>4</sub> sont enregistrés selon les deux polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ), puis calibrés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Pour cette transition la polarisation n'a aucun effet, on constate que les polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ) sont proches. Le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic à 482,97 nm où  $\sigma_{ém} = 1,50 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic se trouve à 483,17 nm où  $\sigma_{ém} = 0,94 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . La durée de vie du niveau terminal <sup>3</sup>H<sub>4</sub> est très supérieure à celle du niveau émetteur, rendant impossible l'inversion de population (effet de goulot d'étranglement).

En effet, il s'agit ici d'une véritable transition laser à quatre niveaux. Nous trouvons une bande d'émission large caractéristique d'une matrice multisite; semblable à celle des verres fluorés. La figure IV-16 montre l'accordabilité de la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, ce qui peut faire de ce cristal un candidat prometteur pour une émission laser autour de 482,97 nm.



**Figure IV-16:** Spectre de fluorescence à température ambiante de KYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> pour la transition visible <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>

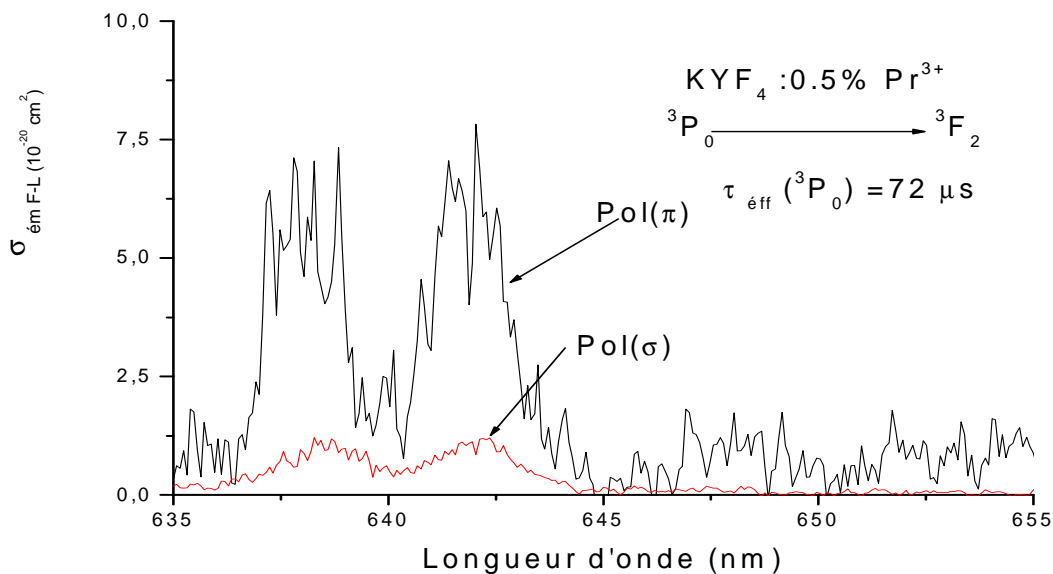
#### IV -2-2 -2 : Cas de la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$

Le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic à 642,03 nm où  $\sigma_{ém} = 7,73 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic se trouve à 642,32 nm où  $\sigma_{ém} = 1,20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Pour cette transition, comme on peut le voir sur la figure IV-17,  $\sigma_{\pi}$  est plus élevée que  $\sigma_{\sigma}$ ; ce qui va favoriser l'émission laser selon la première orientation.

Pour la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ , la matrice  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  semble plus intéressante pour une émission autour de  $\lambda = 642,03 \text{ nm}$  car la section efficace y est beaucoup plus importante que dans  $\text{KYF}_4$ .

Le système s'apparente à un laser à 4 niveaux car tous les sous niveaux Stark du niveau d'énergie  ${}^3F_2$  sont inoccupés.

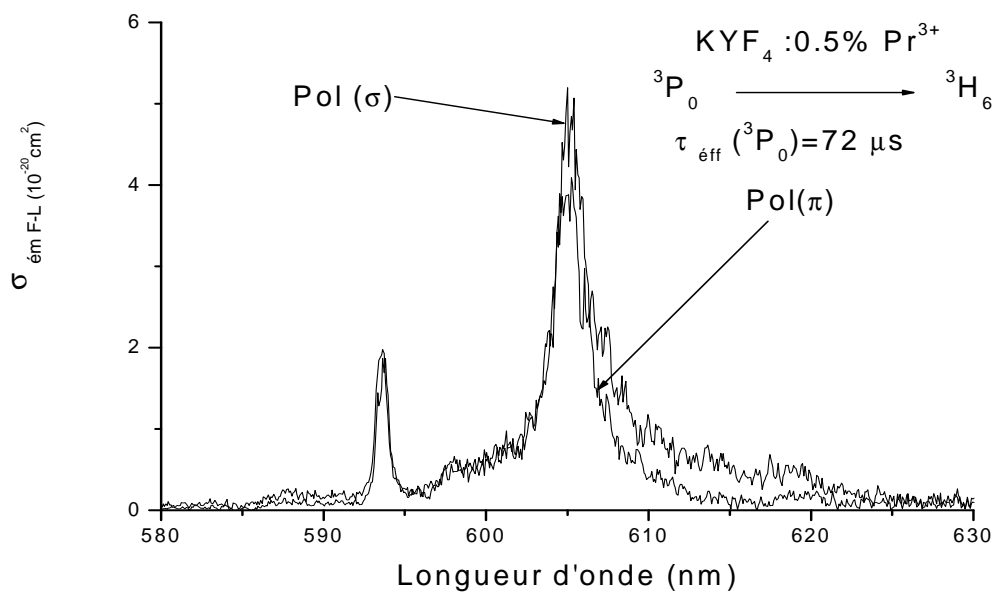


**Figure IV-17:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{KYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  pour la visible transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$

### IV -2-2 -3 : Cas de la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$

Pour cette transition, on constate que les polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ) sont proches. Le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic intense à 605,63nm où  $\sigma_{ém} = 4,21.10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic se trouve à 605,14 nm où  $\sigma_{ém} = 5,20.10^{-20} \text{ cm}^2$ . L'orientation est favorisée selon ( $\sigma$ ); ce qui nous conduit à considérer le cristal  $\text{KYF}_4$  comme un autobouleur de fréquence.

La durée de vie du niveau terminal  ${}^3H_6$  est très supérieure à celle du niveau émetteur  ${}^3P_0$ , rendant impossible l'inversion de population (effet de goulot d'étranglement). Comme les sous niveaux Stark du niveau  ${}^3H_6$  sont inoccupés, le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.



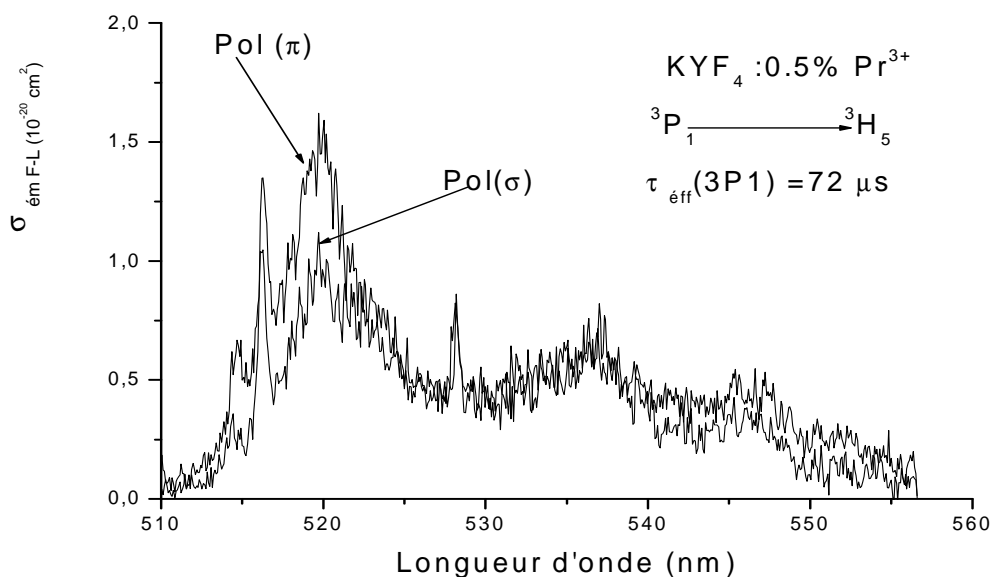
**Figure IV-18:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{KYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$

#### IV -2-2 -4 : Cas de la transition ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$

Comme le montre la figure IV-19, le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic intense à 519,90 nm où  $\sigma_{ém} = 1,56 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic se trouve à 519,78nm où  $\sigma_{ém} = 1,05 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  ; les deux polarisations sont proches. La durée de vie du niveau terminal  ${}^3H_5$  est très supérieure à celle du niveau émetteur  ${}^3P_0$ , rendant impossible l'inversion de population (effet de goulot d'étranglement).

Comme les sous niveaux Stark du niveau  ${}^3H_5$  sont inoccupés, le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.

De même, La figure IV-19 montre l'accordabilité de la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ , ce qui peut faire du cristal  $\text{KYF}_4$  un candidat prometteur pour une émission laser autour de 520 nm.



**Figure IV-19:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{KYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$

## IV -2-3 : Spectres d'émission de CaF<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup>

### IV -2-3 -1 : Cas de la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>

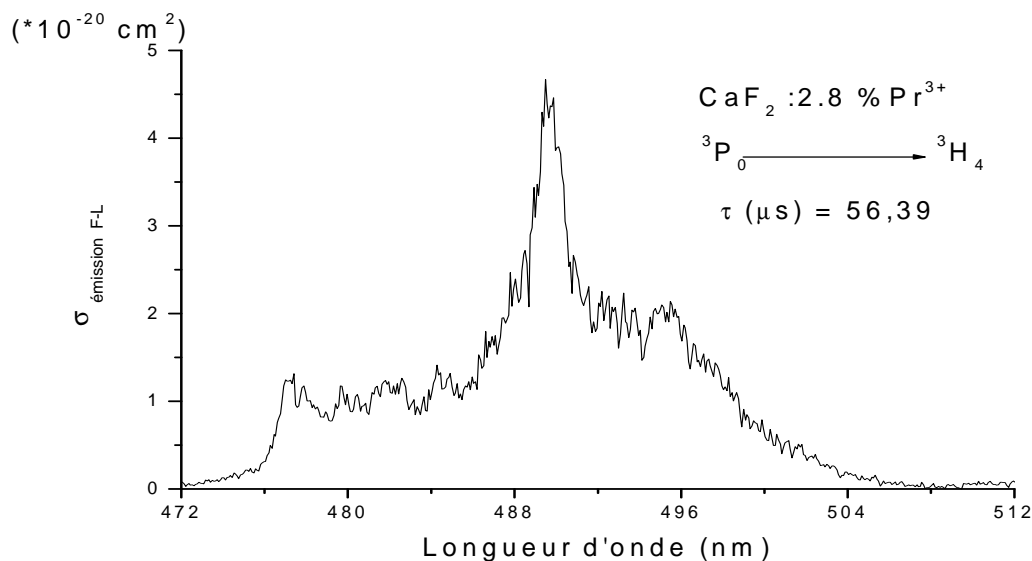
Des travaux ont montré que les matrices dopées par les ions de terres rares à petit rayon ionique comme l'Er<sup>3+</sup>, le Tm<sup>3+</sup> et l'Yb<sup>3+</sup> engendrent la formation des sites C<sub>3v</sub>, alors que celles dopées par les ions à large rayon ionique comme le Ce<sup>3+</sup>, le Pr<sup>3+</sup> et le Nd<sup>3+</sup> favorisent la formation des sites de type C<sub>4v</sub>, les sites C<sub>4v</sub> sont majoritaires dans CaF<sub>2</sub> [ 59], [ 60].

Le maximum des sections efficaces est atteint à  $\lambda = 489,43$  nm où  $\sigma_{em} = 4,71 \cdot 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>.

Dans la littérature, il n'y a pas d'étude rigoureuse sur la détermination des sous niveaux Stark de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans CaF<sub>2</sub>. L'éclatement du niveau <sup>3</sup>H<sub>4</sub> doit être suffisant pour une inversion de population entre <sup>3</sup>P<sub>0</sub> et <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, et ainsi le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.

La figure IV-20 montre qu'une émission laser ne sera pas observée à une longueur d'onde supérieure à 496 nm ; celle-ci peut correspondre sûrement à une transition entre le seul sous niveau Stark du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> vers le dernier sous niveau Stark du niveau <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. L'écart en énergie entre les deux multiplets <sup>3</sup>P<sub>0</sub> et <sup>1</sup>D<sub>2</sub> est important; donc les relaxations multiphonons sont faibles.

De même, La figure IV-20 montre l'accordabilité de la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, ce qui peut faire du cristal CaF<sub>2</sub> un candidat prometteur pour une émission laser autour de 490 nm.



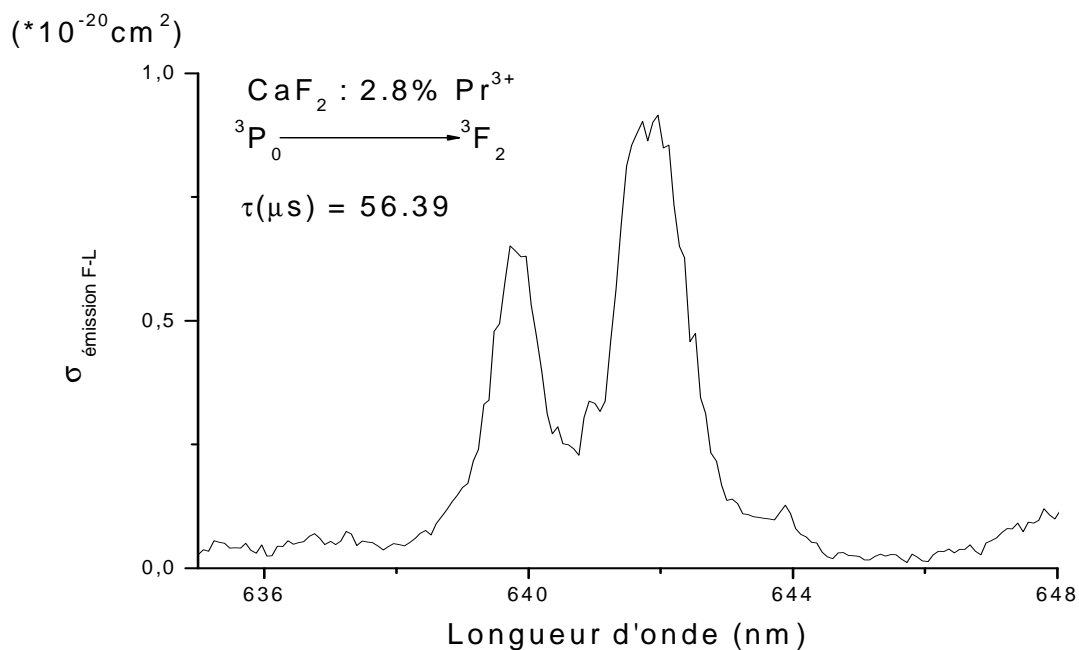
**Figure IV-20:** Spectre de fluorescence à température ambiante de CaF<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup> pour la transition visible <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>

### IV -2-3 -2 : Cas de la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$

La section efficace maximale obtenue pour cette transition est  $\sigma_{em}(641,92nm) = 0,91.10^{-20}$   $cm^2$ .

La figure IV-21 montre que dans le domaine des grandes longueurs d'onde où l'absorption est faible; l'émission laser ne sera pas observable au-delà de 644 nm. Cette longueur d'onde correspond à une transition entre le seul sous niveau Stark  ${}^3P_0$  vers le dernier sous niveau Stark du niveau  ${}^3F_2$ .

L'effet du goulot d'étranglement pour la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  sera posée car la durée de vie du niveau terminal  ${}^3F_2$  de la transition laser est supérieure à celle du niveau émetteur  ${}^3P_0$ ; il s'agit ici d'une transition( laser à quatre niveaux ) dans le cas où le niveau terminal se désexcite très rapidement par émission multiphonon. Le codopage sera une solution pour amorcer l'oscillation laser, ou un fort pompage pour créer l'inversion de population.

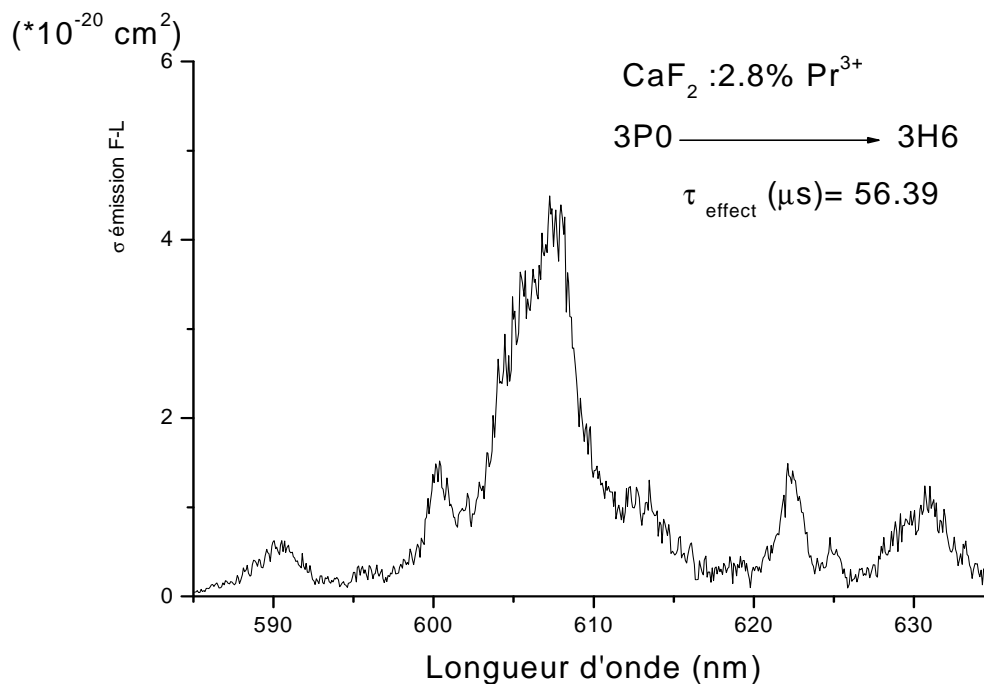


**Figure IV-21:** Spectre de fluorescence à température ambiante de CaF<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup> pour la transition visible  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$

### IV -2-3 -3 : Cas de la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$

Le pic le plus intense est observée à 607,28 nm où  $\sigma_{em} = 4,35 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

La longueur d'onde maximale d'émission laser pour cette transition se situe aux environs de 635nm. La différence d'énergie entre  ${}^3P_0$  et le niveau  ${}^1D_2$  est importante, cela conduit à une transition presque radiative. Le système peut être considéré comme un laser à quatre niveaux.



**Figure IV-22:** Spectre de fluorescence à température ambiante de CaF<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup> pour la transition

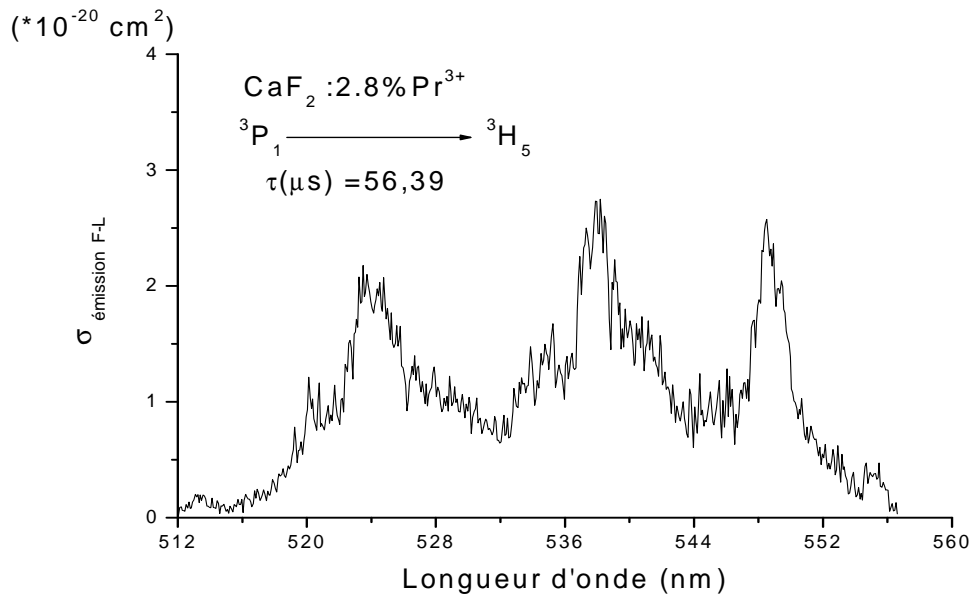
visible  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$

### IV -2-3 -4 : Cas de la transition ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$

Le spectre de la figure ( **IV-23** ) présente un pic intense à 538,03 nm où  $\sigma_{em} = 2,70 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

La durée de vie du niveau terminal  ${}^3H_5$  est très supérieure à celle du niveau émetteur  ${}^3P_0$ , rendant impossible l'inversion de population (effet de goulot d'étranglement). Pour réaliser l'oscillation laser, un codopage avec un ion sensibilisateur s'impose avec l'ion Yb<sup>3+</sup> par exemple, ou un fort pompage sont nécessaires. Comme le sous niveau Stark le plus élevé du niveau  ${}^3H_5$  est inoccupé, le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.

De même, La figure IV-23 montre que la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  dans le cristal  $\text{CaF}_2$  est accordable dans un large domaine d'émission .



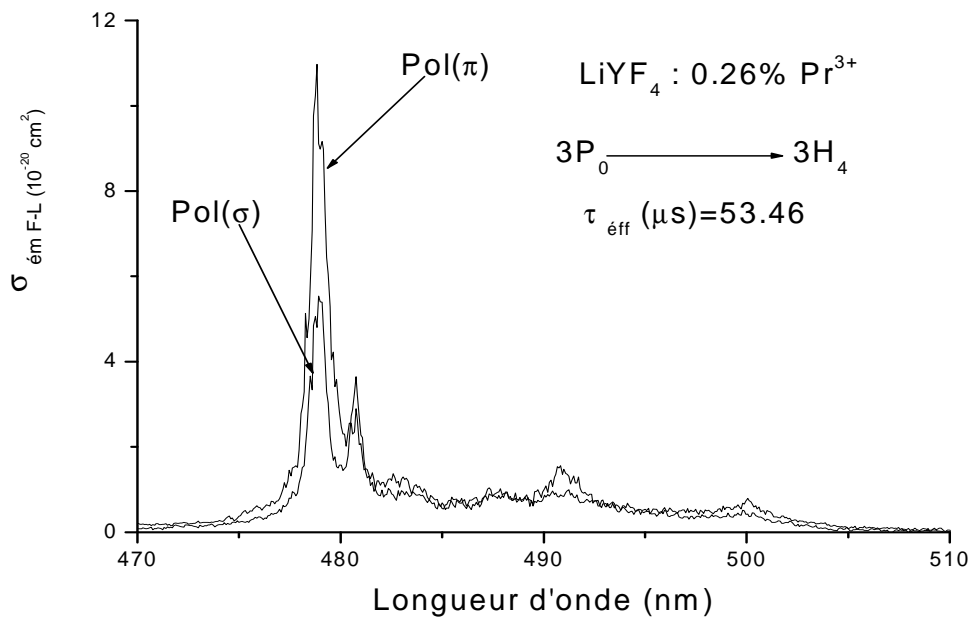
**Figure IV-23:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$

#### IV -2-4 : Spectres d'émission de $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$

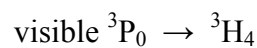
##### IV -2-4 -1 : Cas de la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$

Les spectres de fluorescence de la matrice  $\text{LiYF}_4$  sont calibrés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Pour cette transition, la polarisation n'a aucun effet et on constate que les polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ) sont proches. Le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic à 478,81 nm où  $\sigma_{\text{ém}} = 10,93 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic se trouve à 478,91 nm où  $\sigma_{\text{ém}} = 5,58 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . La durée de vie du niveau émetteur  ${}^3P_0$  est inférieure à celle du niveau terminal  ${}^3H_4$ , rendant impossible l'inversion de population (effet de goulot d'étranglement). Une forte densité de

puissance est nécessaire pour amorcer l'oscillation laser. Le système s'apparente à un laser à quatre niveaux ; car le sous niveau Stark supérieur du niveau  $^3H_4$  n'est pas peuplé.



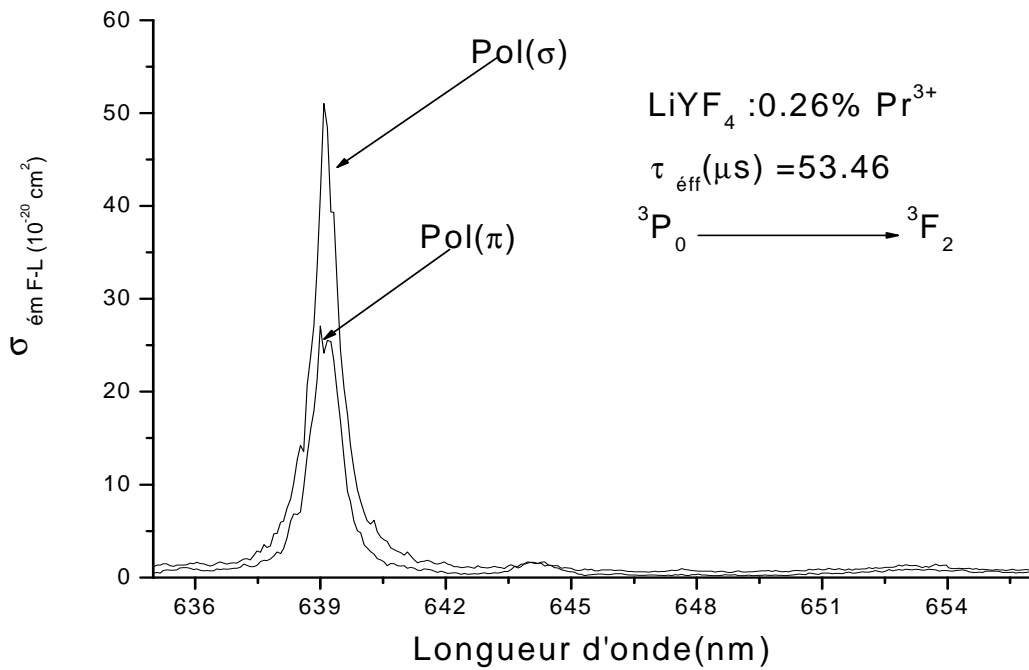
**Figure IV-24:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition



#### **IV -2-4 -2 : Cas de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$**

Le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic intense à 639 nm où  $\sigma_{ém} = 26,90.10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre la polarisation ( $\sigma$ ) montre un pic important à 639,05 nm où  $\sigma_{ém} = 51,23.10^{-20} \text{ cm}^2$ . La figure **IV-25** montre que la section efficace d'émission stimulée est beaucoup plus favorisée selon l'orientation ( $\sigma$ ). Ce cristal peut être considéré comme un autobouleur de fréquence car la section efficace est plus élevée selon l'orientation ( $\sigma$ ).

Pour la transition  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ , la matrice  $\text{LiYF}_4$  semble beaucoup plus intéressante que la matrice  $\text{KYF}_4$  pour une émission autour de  $\lambda = 640 \text{ nm}$  car la section efficace y est beaucoup plus élevée. Le système s'apparente à un laser à 4 niveaux car tous les sous niveaux Stark du niveau d'énergie  $^3F_2$  sont inoccupés.

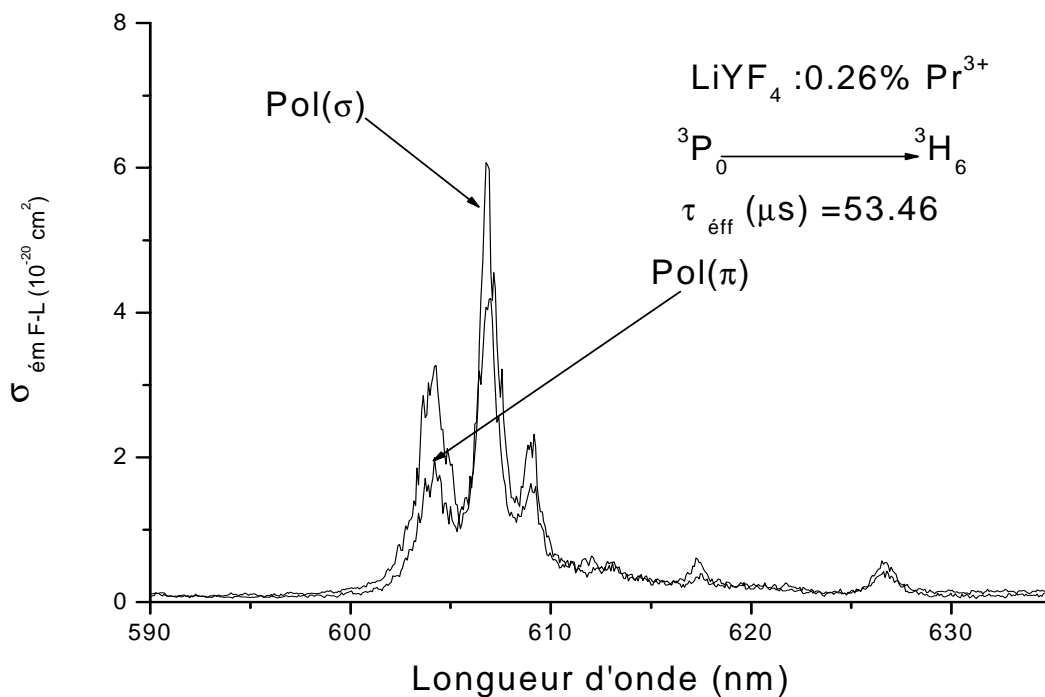


**Figure IV-25:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$

#### **IV -2-4 -3 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$**

D'après la figure **IV-26**, l'orientation n'a aucun effet, car les polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ) sont proches. Le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic intense à 607,05nm où  $\sigma_{em} = 4,53 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic important se trouve à 606,71 nm où  $\sigma_{em} = 6,04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

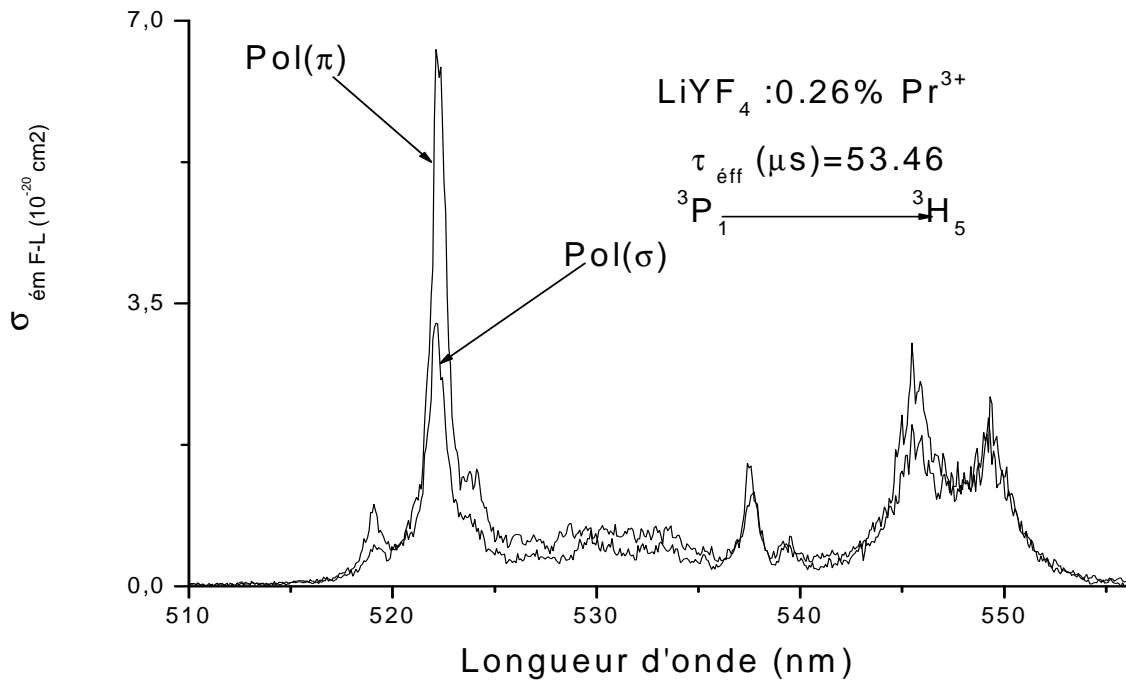
Le problème du goulot d'étranglement est posée car la durée de vie du niveau terminal  ${}^3\text{H}_6$  est très supérieure à celle du niveau émetteur  ${}^3\text{P}_0$  ce qui rend difficile l'inversion de population. Comme les sous niveaux Stark du niveau  ${}^3\text{H}_6$  sont inoccupés, le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.



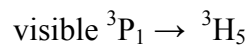
**Figure IV-26:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$

#### **IV -2-4 -4 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$**

Comme le montre la figure IV-27, le spectre en polarisation ( $\pi$ ) présente un pic intense à 522,07 nm où  $\sigma_{ém} = 6,66 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , par contre pour la polarisation ( $\sigma$ ), on observe que le pic se trouve à 522,07nm où  $\sigma_{ém} = 3,28 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; les deux polarisations sont proches c'est à dire que l'orientation n'a aucun effet. La durée de vie du niveau terminal  ${}^3\text{H}_5$  est très supérieure à celle du niveau émetteur  ${}^3\text{P}_0$ , rendant impossible l'inversion de population (effet de goulot d'étranglement). Comme les sous niveaux Stark du niveau  ${}^3\text{H}_5$  sont inoccupés, le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.



**Figure IV-27:** Spectre de fluorescence à température ambiante de LiYF<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> pour la transition



### **IV -3 : Dynamiques de Fluorescence dans les matrices fluorées étudiées**

#### **1<sup>er</sup> cas : Matrice KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>**

Le déclin de fluorescence associé à la bande d'émission correspondant à la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  présentée précédemment, a été enregistré pour les quatre matrices fluorées (KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, KYF<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, LiYF<sub>4</sub>). Le temps de vie de fluorescence a été déterminé en utilisant l'expression :

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

où  $\tau$  représente la durée de vie mesurée du niveau excité, et  $I_0$  l'intensité à  $t = 0$ .

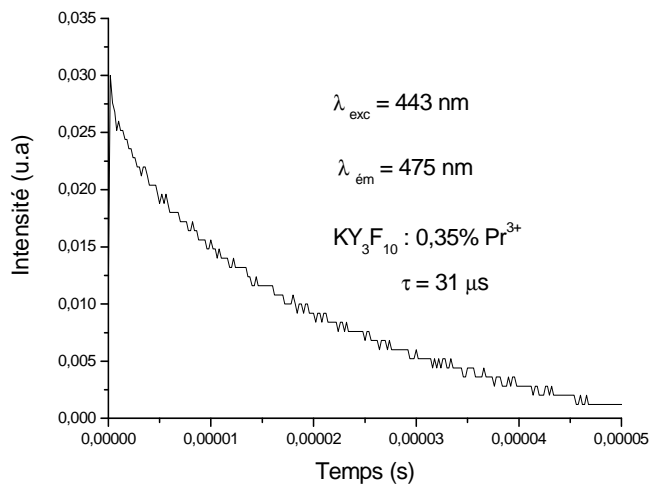
Matrices fluorées	Durée de vie mesurée ( $\tau_f$ ) (en $\mu s$ )	Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ) (en $\mu s$ )
KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub> : 0,35 % Pr <sup>3+</sup>	31	27,77
KYF <sub>4</sub> : 0,50 % Pr <sup>3+</sup>	60	72
CaF <sub>2</sub> : 2,8 % Pr <sup>3+</sup>	45	56,39
LiYF <sub>4</sub> : 0,26 % Pr <sup>3+</sup>	50	53,46

**Tableau IV-16:** Durées de vie mesurées ( $\tau_{mes}$ ) et calculées ( $\tau_{rad}$ ) pour le niveau émetteur <sup>3</sup>P<sub>0</sub>

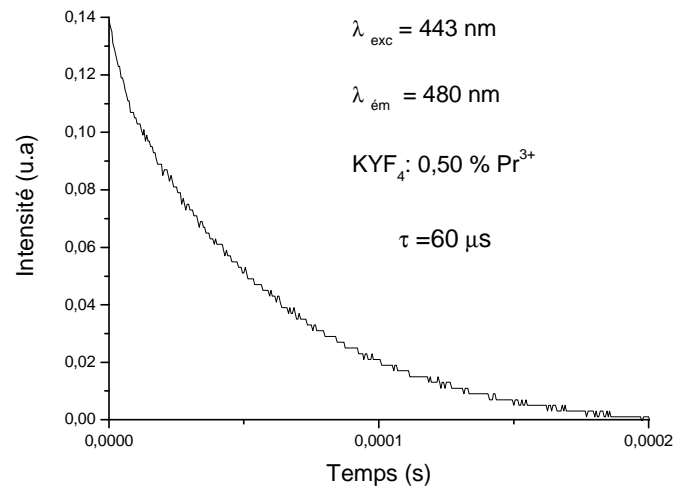
de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans les quatre matrices fluorées étudiées

Les temps de vie des niveaux de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans les échantillons que nous avons étudiés sont comparables à ceux trouvés dans le ZBLAN : Pr<sup>3+</sup> [ 61] pour lequel le temps de vie du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> est de l'ordre de 50  $\mu s$ , mais restent longs devant le YAG :Pr<sup>3+</sup> et le YAP : Pr<sup>3+</sup> pour lesquels le temps de vie du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> est respectivement de 15 $\mu s$  et 11 $\mu s$  [ 62 ]. Par contre, le matériau LiYF<sub>4</sub> :Pr<sup>3+</sup> demeure le meilleur candidat du moins pour le moment pour des émissions

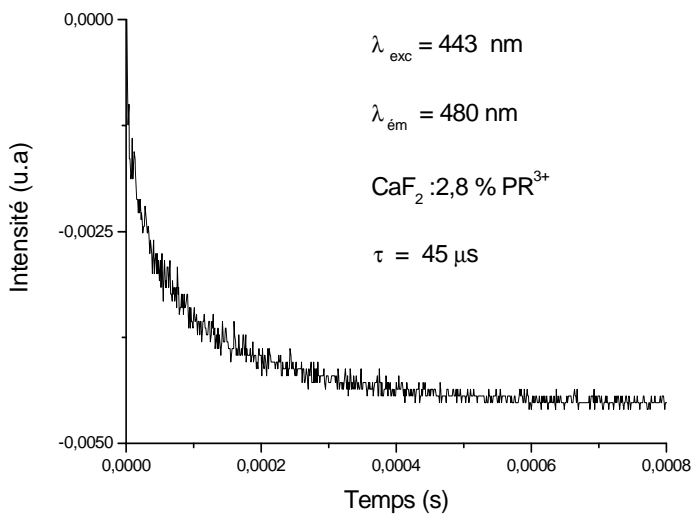
dans le visible pour deux raisons, l'une concerne le temps de vie du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> et l'autre est liée à la section efficace d'émission très élevée.



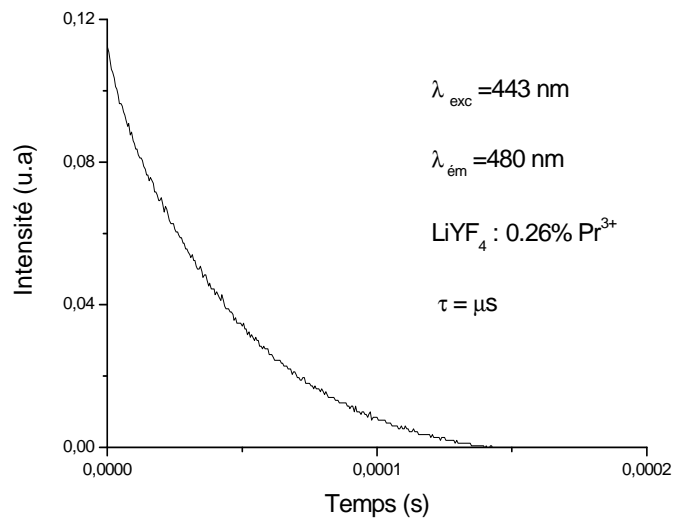
**Figure IV-28** :Déclin de fluorescence du niveau  $^3P_0$  à 475 nm après une excitation à 443nm dans  $KY_3F_{10} : 0,35 \% Pr^{3+}$



**Figure IV-29** :Déclin de fluorescence du niveau  $^3P_0$  à 480 nm après une excitation à 443 nm dans  $KYF_4 : 0,50 \% Pr^{3+}$



**Figure IV- 30** :Déclin de fluorescence du niveau  $^3P_0$  à 480 nm après une excitation à 443 nm dans  $CaF_2 : 2.8 \% Pr^{3+}$



**Figure IV- 31** : Déclin de fluorescence du niveau  $^3P_0$  à 480 nm après une excitation à 443 nm dans  $LiYF_4 : 0.26 \% Pr^{3+}$

## *Conclusion générale*

## Conclusion :

L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  pour une émission laser dans le rouge. Le choix de l'ion actif repose d'une part sur les nombreuses émissions dans le visible correspondant à des transitions à partir du niveau émetteur  $^3\text{P}_0$ , et d'autre part de sélectionner le matériau fluoré dopé  $\text{Pr}^{3+}$  le plus favorable pour une émission laser dans le rouge. L'espèce active possède un point très important qui tient à ses propriétés optiques très intéressantes; des éclatements suffisants de niveaux d'énergie  $^{2S+1}L_J$  telles que des émissions peuvent être observées dans le visible, le proche et le moyen infrarouge, à des longueurs d'onde intéressantes dans les domaines( médecine et environnement ). En outre, la littérature scientifique dispose peu d'informations sur la spectroscopie et la dynamique de fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Notre choix sur les matrices hôtes est lié à l'énergie basse des phonons ( $\hbar\omega < 500 \text{ cm}^{-1}$ ), pour réduire au maximum les probabilités de désexcitations non radiatives entre les différents niveaux d'énergie. Nous avons également exploité à partir de la littérature des données relatives à la position des sous niveaux Stark des multiplets les plus importants de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans certaines matrices, et nous avons pu observer l'influence du champ cristallin sur les multiplets .

La première étape nous a conduit à calculer les probabilités de désexcitations radiative d'un certain nombre de transitions en se basant sur le formalisme de la Judd-Ofelt et les paramètres  $\Omega_{(\lambda=2,4,6)}$  qui en sont déduits. Nous avons constaté que la prise en compte de la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  qualifiée de transition hypersensible n'influence d'aucune façon les valeurs obtenues, de même la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$  généralement centrée autour de 1000 nm n'a pas été considérée, ce qui s'explique par une faible probabilité. La section efficace d'absorption pour la transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  évolue d'un matériau à l'autre: le pic de section efficace atteint  $6.10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et de  $1,20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{KYF}_4$ , de même elle se situe autour de  $0,20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{CaF}_2$  et environ  $16.10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{LiYF}_4$  .

Dans la deuxième étape, nous avons enregistré les spectres d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les différentes matrices fluorées, les avons calibrés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer –Ladenburg. Plusieurs émissions ont été observées, issues du niveau émetteur  $^3\text{P}_0$ . Dans le cas de la transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ , la section efficace maximale atteint  $19,20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , et de  $7,73 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{KYF}_4$ , autour de  $0,91 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{CaF}_2$  et environ de  $51,23 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{LiYF}_4$  .D'autre part, des bandes d'émission peuvent se superposer à mon avis, impliquant les transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow$

$^3H_4$  ; difficiles de les séparer pour voir la contribution de chacune, de même la dynamique de fluorescence qui est différente pour les deux transitions car les durées de vie de  $^3P_0$  et  $^1D_2$  sont différentes, ce point ne rentre pas dans le cadre de notre travail.

Les déclin de la fluorescence du niveau émetteur  $^3P_0$  de l'ion  $Pr^{3+}$  dans les matrices fluorées ont été enregistrés à température ambiante. Les temps de vie expérimentaux des matrices étudiées sont comparables à ceux du ZBLAN : $Pr^{3+}$ , mais restent longs comparés à ceux observés dans les matériaux comme le YAG : $Pr^{3+}$  et le YAP : $Pr^{3+}$  pour lesquels le temps de vie du niveau  $^3P_0$  est respectivement 15  $\mu s$  et 11  $\mu s$ . En revanche, les matériaux que nous avons examinés peuvent être considérés comme un concurrent sérieux du YAG : $Pr^{3+}$  et du YAP : $Pr^{3+}$ .

En conclusion, ce travail nous a permis de faire une étude complète sur la spectroscopie de l'ion  $Pr^{3+}$  dans diverses matrices cristallines à basse énergie de phonons, en vue de la réalisation d'une source laser rouge pompée par une diode laser bleue.

## *Références bibliographiques*

## Bibliographie :

- [1] Maiman.T.H, Nature, 187(1960)493.
- [2] Osiac.E, Heumann.E, Huber.G, Kuck.S, Sani.E, Toncelli.A, Tonelli.M, Applied Physics, 82(22)(année)3832.
- [3] Scheife.H, Huber.G, Heumann.E, Bär.S, Osiac.E, Optical Materials, 26(2004)365.
- [4] Dieke .G.H, Crosswhite.H.M, Applied Optics, 2(7)(1963)675.
- [5] Lezama.A, Araujo C.B, Phys.Rev.B, 34(1986)126.
- [6] Bowmann.S.R, Shaw.L.S, Feldmann.B.J et Ganem.J, Addendum and Postdeadline Papers of Advanced Solid State Lasers(Washington),PD-1, (1995).
- [7] Sandroek.T, Heumann.E, Huber.G, OSA TOPSon Advanced Solid State Lasers, 1(1996)550.
- [8] Henderson.B, Imbusch.G.F, Optical Spectroscopy of Inorganic solids, (Oxford Science Publications),(1989).
- [9] Morrison.C.A, Leavitt.R.P, J.Chem.Phys, 71(6)(1979)2366.
- [10] Harmer.A.L, Linz.A, Gabbe.D.R, J.Chem.Phys, 30(1969)1483.
- [11] Kaminski.A.A, Crystalline lasers : Physical Processes and operating scheme, Livre, (CRC press, Boca Raton), (1996).
- [12] Borzenkova.M.P, Kuznetsova.G.N, Novoselova.A.V, Inorg.Mat, 7(2)(1971) 214.
- [13] Kaminski.A.A, Physical statu Solidi, K53(a)(1986) 97.
- [14].R.Y, DubiniskiiM.A, KazakovN.M, Silkin.N.I ,Yagudin.S.I ,Sov.Phys.Cristallogr, 32(4)(1987a)559.
- [15] Braud.A, Girard.S, Doualan.J.L, Moncorge.R, Diaf.M, Thuau.M, OSA TOPS Advanced solid-State Lasers, 26(1999) 476.
- [16] Le FurY., Khaidukov.N.M, Aleonard.S, Acta .Cryst, C48(1992)978.
- [17] Allik.T.H., Lefaucheur.V,Utano.R.A, Merkle.L.D,Voss.H,10(4)(1993)633.
- [18] Sorokin.P.P, Stevenson.M.J, IBM Journal, 1(1961)56.
- [19] Keyes.R.J,Quist.T.m, Appl.Phys.Lett,5, P.50-51.
- [20] Esterowitz.L, Noonan.J,Schnitzler.A., Appl.Phys.Lett, 8(1996)271
- [21] Morrisson.C.A, Leavitt.R.P, Handbook on the physics and chemistry of rare earth, 46(5)(1982)624.
- [22] Pierce.J.W, Hong.H.Y.P, Proc.Rare.Earth.Res.Conf.10<sup>th</sup>, (1973)527.
- [23] PollackS.A, Chang.D.B, Moise.N.M, J.Appli.Phys, 60(12)(1986) 4077.

- [24] Kaminski.A.A, livre: (CRS Press, Boca Raton),(1996).
- [25] Krivandina.E.A, Bystrova.A.A, Sobolev.B.P, Konstantinova.A.F, Ulhukhanov. J.T, Glushkova.T.M, Kiselev.D.F, Firsova.M.M, shtyrkova.A.P, Sov.Phys.Crystallogr,37(6)(1992)825
- [26] Société. Crystal.GmbH ([www.crystal-gmbh.com](http://www.crystal-gmbh.com))
- [27] Woods.B.W, Payne.S.A, Marion.J.E, Hughes.R.S, Davis.L.E, Josa.B, 8(5)(1991)970.
- [28] Chai.B, Lefaucheur.J, Pham.A, Lutts.G, Nicholls.J, SPIE, 1863/135,(1993).
- [29] Dubinskii.M.A, Schepler.K.L, Naumov.A.K, Semashko.V.V, Abdulsabirov.R.Y, Korablova.S.L, Advanced. Solid..state.Lasers(OSA TOPS), 10(1997)164.
- [30] Thoma.R.E,Weaver.C.F, Friedman.H.A, Insley.H, Harris.L.A, Yakel.H.A, Jour.Phys.Chem, 65(1961)1096.
- [31] Rogin.P, Hullinger.J, Jour.Cryst.Growth,179(1997)551.
- [32] Leboulanger., Thèse de l'Université de Caen, (1998).
- [33] Koster.G.H, Dimmock.J.O, Wheeler.R.G, Statz.H, Livre :M.I.T Press, Massachusetts, (1963).
- [34] R Wells.J., Mitsuo.Y, Thomas.P.J, Han .T.P.J, Gallagher.G.H, J.Phys.Condens.Matter, 12(2000)5297.
- [35] Adam.J.L, Sibley.W.A, Gabbe.D.R, Journal of luminescence, 33(1985)391.
- [36] McCumber.D.E, Phys.Rev, 136(4A) (1964)A954.
- [37] Judd.B.R, Phys.Rev, 127(1962)750.
- [38] Ofelt.G.S, Jour.Phys.Chem, 37(1962)511
- [39] A.A. Kaminski, Laser Crystals .Their Physics and Properties ( Springer-Verlag,Berlin, 1990).
- [40] M.J. Weber, Phys Rev.157,262(1967).
- [41] Dieke.G.H, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (Interscience NewYork),(1968).
- [42] Wybourne.B.G, Spectroscopic Properties of Rare Earths(Interscience New York), (1965).
- [43] Kaminski.A.A, Li.L, Phys.Stat.Sol.(a), 26(1974) 593.
- [44] Weber.M.J, Varitimos.T.E, Matsinger.B.H, Phys.Rev.B, 8(1973)47.
- [45] Shinn.M.D, Sibley.W.A, Drexhage.M.G, Brown.R.N, Phys.Rev.B , 27(1983)6635..
- [46] Kaminski.A.A, Laser Crystals: Their Physics and Properties ( Springer-Verlag, Berlin), (1990).
- [47] Weber.M.J, Phys.Rev, 157(1967)262.
- [48] Carnall.W.T, Fields.P.R, Wybourne.B.G, J.Chem.Phys, 42 (1965)3797.
- [49] Carnall.W.T, Fields.P.R, Rajnak.K, J.Chem.Phys, 49(1968)4412.
- [50] Riseberg.L.A, Weber.M.J, Progress in Optics, 14(1976)91.

- [51] Bruhat.G, Optique version revue et complétée par Kastler.A, édition : Masson, Paris, (1965).
- [52] Perez.J.P, Optique.Fondements et applications (Mason,paris, 1996).
- [53] Hellwege.K.H, Ann .Physik, 4(1949)95.
- [54] Krupke.W.F, IEEEJ.Quantum Electron .QE-7, 153(1971).
- [55] Auzel.F, handbook on the Physics and Chemistry of rare earths, 22(1996)507.
- [56] Judd.B.R, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (Mc Graw-Hill, New York, 1963).
- [57] Nielson.C.W, Koster.G.F, Spectroscopic Coefficients for the  $p^n$ ,  $d^n$  and  $f^n$  Configurations(The M.I.T.Press, Cambridge, Massachusetts, 1963).
- [58] Guimond.Y, Adam.J.L, Jurdyc.A.M, Mugnier.J, Jacquier.B, Zhang.X.H, Opt. Mat,12(1999)467.
- [59] Fong.F.K, Ford .R.L, Heist.R.H, Phys.Rev.B, 2(1970)4202.
- [60] Payne.S.A, Caird.J.A , Chase.L.L, Smith.L.K, Nielsen.N.D, Krupke.W.F, J.Opt.Soc.Am.B, 8( )726.
- [61] A.Remillieux.A, Thèse de l'Université Claude Bernard –Lyon I, (1995).
- [62] Malinowski.M, Joubert.M.F., Mahiouet.R, Jacquier.B, ''Visible laser émission of  $Pr^{3+}$  in various hosts'', J.Phys.,(4) (1994), Colloque 4 Suppl.JPIII.