

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 2017

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Etude des propriétés de spectroscopie optique des matériaux lasers solides dopés aux ions trivalents de terres rares

Option : Matière et rayonnement

Par

BENDJEDAA Faiza

Directeur de Thèse : Mr. DIAF Madjid Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Devant le Jury :

President Mr. GHELDENE Farid

Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Examineurs

Mr. SATHA Hamid

Professeur

U. 08 Mai 45 Guelma

Mr. BOUDINE Boubakeur

Professeur

U. Constantine 1

Mr. KHIARI Saidi

Professeur

U. C. Bendjedid El Tarf

باسم الله الرحمان الرحيم

اهداء

بادئ دي بدأ أشكر الله سبحانه وتعالى على نعمه علينا وعلى توفيقه لنا ونتقدم في المقام الثاني بهذا

الاهداء الى روح أبي الغالية الى والدتي المذكورة بالخير عند الله على تشجيعها من أجل تحضير هذه

الرسالة.

أهدي ثمرة جهدي المتواضع إلى إختوتي صالح، رشيد، حياة، خديجة، نسيمة وبناتها أمينة مريم ونرجس

الى المولود الصغير والضيف العزيز شهاب وبنات عمته ندين ودرين.

أهديها كذلك الى أولياء العهد زكريا، سامي، والى النابغة رستم الصغير.

Remerciements

*Je suis très reconnaissante à mon encadreur de thèse, Monsieur **DIAF Madjid** Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba et directeur du laboratoire LAPLASO, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées.*

*Je remercie vivement monsieur **Mr GheldeneFarid, Professeur** à l'université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

Je suis honoré par la présence au sein du jury de ma thèse, en tant qu'examineurs, de :

*-Monsieur **Satha Hamid, Professeur** à l'université 08 Mai 45 Guelma*

*- Monsieur **Boudine Boubakeur, Professeur** à l'université de Constantine 1*

*- Monsieur **KHIARI Saidi, Professeur** à l'université C. Bendjedid El Tarf*

*Je tiens à remercier sincèrement tous les membres du laboratoire **LAPLASO**, pour leurs aides et leurs encouragements lors de préparation de ce travail.*

Résumé

L'objectif du travail présenté dans le cadre de cette thèse est axé sur les propriétés spectroscopiques des matrices cristallines fluorures de type MF_2 ($M = Cd, Sr$) dopés par des ions de terres rares. Les cristaux de fluorure de cadmium (CdF_2) codopés par le fluorure d'Erbium (ErF_3) et par le fluorure d'Ytterbium (YbF_3) ont été élaborés en utilisant la méthode de Bridgman. Les monocristaux relatifs à la composition $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ du système pseudo-binaire CdF_2 - SrF_2 ont été obtenus en utilisant la même technique, après purification des produits de départ. L'ensemble des échantillons sont d'une bonne qualité optique.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption et d'émission à température ambiante. Ces spectres sont exploités par la théorie de Judd-ofelt (JO) afin d'obtenir les trois paramètres phénoménologiques et les forces de transition par ajustement par la méthode des moindres carrés. Pour la matrice CdF_2 codopés avec des ions luminescents de terres rares Er^{3+} et Yb^{3+} , les valeurs de ces paramètres sont : $\Omega_2=1.057.10^{-20}cm^2$, $\Omega_4=0.524.10^{-20}cm^2$, $\Omega_6=1.108.10^{-20}cm^2$ avec un bon écart quadratique moyen $\delta = 0.12.10^{-20}cm^2$. Le calcul des probabilités de transition est en accord avec les intensités des raies d'émissions. Nous avons aussi exploré les émissions Stokes et anti-Stokes des ions Er^{3+} codopant avec les ions Yb^{3+} dans cette même matrice. Ces émissions ont montré un transfert d'énergie efficace de l'Ytterbium à l'Erbium. Nous avons mesuré pour les émissions verte et rouge des sections efficaces appréciables et des durées de vie de fluorescence métastables avec des rapports de branchement importants montrant la forte possibilité d'obtenir une émission laser à la longueur de la raie d'émission.

Dans le cas de la matrice $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$: Er^{3+} (1%), Yb^{3+} (4%) les valeurs obtenues donnent un écart quadratique moyen $\delta = 0.066.10^{-20}cm^2$ plus affiné que celui de la phase CdF_2 . Le spectre d'émission anti-Stokes obtenu selon un mécanisme d'absorption à photons multiples s'avère identique à celui obtenu par un autre mécanisme cité dans la littérature.

Abstract

The objective of the work presented in this thesis focuses on the spectroscopic properties of the MF_2 ($M = \text{Cd}, \text{Sr}$) crystalline fluoride type doped by rare earth ions. The cadmium fluoride (CdF_2) crystals codoped by Erbium fluoride (ErF_3) and Ytterbium fluoride (YbF_3) were prepared using the Bridgman method. The single crystals with the composition $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ of the pseudo-binary system $\text{CdF}_2\text{-SrF}_2$ were obtained using the same technique after purification of the starting materials. All the samples are of good optical quality.

We have recorded absorption and emission spectra at room temperature. These spectra are exploited by the Judd-Ofelt theory (JO) in order to obtain the three phenomenological parameters and the transition forces by the least square method fitting. For the CdF_2 matrix codoped with rare earth luminescent ions Er^{3+} and Yb^{3+} , the values of these parameters are: $\Omega_2 = 1.057 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.524 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.108 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ with a good root mean square deviation $\delta = 0.12 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

The calculation of the transition probabilities is in agreement with the intensities of the emission lines. We also explored the Stokes and anti-Stokes emissions of Er^{3+} ions codoping with the Yb^{3+} ions in this same matrix. These emissions showed an efficient energy transfer from Ytterbium to Erbium. We measured for green and red emissions appreciable cross sections and metastable fluorescence lifetimes with high branching ratios showing the strong possibility of obtaining laser emission along the wavelength of the emission line.

In the case of the matrix $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$: Er^{3+} (1%), Yb (4%) the obtained values give a root mean square deviation $\delta = 0.066 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ more refined than that of the CdF_2 phase. The anti-Stokes emission spectrum obtained according to a multi-photon absorption mechanism is identical to that obtained by another mechanism cited in the literature.

المخلص:

يهتم العمل المقدم في هذه الأطروحة بدراسة الخصائص الطيفية للمصفوفات البلورية الفلورية من النوع $(M=Cd,Sr) MF_2$ المطعمة بالأيونات الترابية النادرة.

البلورات الفلورية لعنصر الكاديوميوم (CdF_2) المطعمة بفلور الأربيوم (ErF_3) و فليور الأيتربيوم (YbF_3) محضرة باستعمال تقنية Bridgman. المصفوفات أحادية التبلور $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ ذات النظام المزدوج $CdF_2 - SrF_2$ حضرت بنفس الطريقة بعد تنقية المواد الأولية.

مجموعة العينات تتميز بجودة عالية. سجلنا أطياف الامتصاص و الانبعاث في درجة حرارة الغرفة. حللت هذه الأطياف بطريقة Judd – Ofelt والتي تسمح لنا بحساب حدود J.O و قوى الانتقال بالمطابقة بطريقة أدنى الفروق المربعة.

بالنسبة للمصفوفة CdF_2 مزدوجة التطعيم بالأيونات الترابية المشعة Er^{3+} و Yb^{3+} قيمة هذه الحدود هي:

$$\Omega_6=1,108.10^{-20}cm^2 \quad \Omega_4=0,524.10^{-20}cm^2 \quad \Omega_2=1,057.10^{-20}cm^2 \\ \delta =0,12.10^{-20}cm^2 \text{ متوسط جيد}$$

حساب احتمالات الانتقال على توافق مع شدات خطوط الانبعاث، تعرضنا كذلك لدراسة انبعاث Stokes و anti Stokes للأيونات Er^{3+} المطعمة مع الأيونات Yb^{3+} لنفس المصفوفة، أظهرت هذه الانبعاثات تحول طاقي فعال للعنصرين أربيوم و إيتربيوم.

قمنا بقياس المقاطع الفعلية و مدة حياة الفلورة معتبرة نوعا ما مع حساب نسب الربط للانبعاثين الأخضر والأحمر و التي تبين احتمال كبير للحصول على انبعاث ليزري.

في حالة العينة $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ ($Er^{3+}(1\%), Yb^{3+}(4\%)$) النتائج المحصل عليها أعطت فارق تربيعي متوسط $\delta =0,066.10^{-20}cm^2$ أحسن منه و الخاص بالعينة CdF_2

طيف الانبعاث anti Stokes المحصل عليه بطريقة الامتصاص متعددة الفوتونات شبيه بالمتحصل عليه بطريقة أخرى و المذكورة في النصوص العلمية النظرية.

Liste des symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

ψ, φ : Fonction d'onde

e : Charge de l'électron

h : Constante de Planck

ϵ_0 : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

c : Vitesse de la lumière

Δ_i : Opérateur laplacien de l'électron numéro i

Z : Le nombre atomique de l'atome ou l'ion

r_i : Distance entre le noyau et le i 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(ri) : Potentiel dans lequel se déplace l'électron i

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

J : Moment cinétique total

χ_i : Fonction de spin

$H_{\text{ion libre}}$: Hamiltonien de l'ion libre

H_0 : Hamiltonien du champ central

H_{so} : Hamiltonien de l'interaction spin-orbite

H_{ee} : Hamiltonien de l'interaction électrostatique

H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin

ξ : Constante du couplage spin orbite

$^{2S+1}L_J$: Terme spectroscopique

B_q^k : Coefficient du champ cristallin

A_q^k : Composantes angulaire du champ cristallin

$4f^N$: Etats propres de l'ion TR dans la matrice

C(k) : Opérateur tensoriel

Γ : Représentation irréductible de la symétrie des groupes ponctuels selon Bethe

A_{12} : Probabilité de transition

σ_{abs} : Section efficace d'absorption

τ_{rad} : Durée de vie radiative

β : Rapport de branchement

λ : Longueur d'onde

$\hbar\omega$: caractérise l'énergie des phonons de la matrice

τ_{mes} : Durées de vie mesurées

TR^{3+} : Ion de terre rare

Er^{3+} : Ion trivalent d'erbium

Yb^{3+} : Ion trivalent d'Ytterbium

$|JM\rangle$: Vecteur ket d'état

$f_{JJ'}$: Force d'oscillateur

$S_{JJ'}$: Force de transition

q_e : Charge d'électron

N : Nombre d'électron de la configuration $4f^N$

$4f^N$: Configuration fondamentale

Ω_t : Paramètres d'intensité connus ou paramètres de Judd-Ofelt

$(2J+1)$: Dégénérescence du niveau initial de la transition

σ_{em} : Section efficace d'émission

$G(\lambda)$: Coefficient de gain optique

a : Paramètre de maille

n : Indice de réfraction

T : Température

UV : Ultraviolet

VIS : Visible

IR : Infrarouge

$I(t)$: Intensité de fluorescence

$D.O.(\lambda)$: Densité optique

$\left\| \left\| U^{(t)} \right\| \right\|^2$: Carrés des éléments réduits de l'opérateur tensoriel irréductible $U(t)$

$\left\| \left\| \bar{L} + 2\bar{S} \right\| \right\|^2$: Eléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique

$\bar{\lambda}$: Longueur d'onde moyenne

δ : Root -mean square en anglais

g_n : Degré de dégénérescence

λ_{ZL} : Longueur d'onde de la raie à Zéro phonon

TE : Transfert d'énergie

CR : Relaxation croisée

Liste des figures

Fig	Titre	Page
Figure I-1	Niveaux d'énergie des ions de TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$	7
Figure I-2	Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de TR^{3+}	9
Figure I-3	Diagramme d'énergie des ions Erbium et Ytterbium	18
Figure I-4	(a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, (b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu=E_2-E_1$, (c) Emission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$	22
Figure I-5	Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE)	23
Figure I-6	Transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental	24
Figure I-7	principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée	25
Figure I-8	Mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion	26
Figure II-1	Principe de la méthode de tirage Bridgman	30
Figure II-2	Structure de type fluorine	33
Figure II-3	Symétrie tétragonale C_{4v}	35
Figure II-4	Symétrie trigonale C_{3v} (mêmes légendes avec la figure précédente)	36
Figure II-5	Symétrie orthorhombique C_{2v}	37
Figure II-6	Symétrie tétragonal C_{4v}	37
Figure II-7	Symétrie trigonal C_{3v} (I)	38
Figure II-8	Symétrie trigonal C_{3v} (II)	38
Figure II-9	Symétrie O_h	39
Figure II-10	Spectrophotomètre Cary 500	41
Figure II-11	Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%)) (a) Photographie de l'appareillage, (b) Schéma de principe	41

Figure II-12	Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage, (b) Principe de fonctionnement	43
Figure III-1	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{13/2}$	54
Figure III-2	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{11/2}$	55
Figure III-3	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{9/2}$	56
Figure III-4	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4F_{9/2}$	57
Figure III-5	Processus d'upconversion dans le cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+}	58
Figure IV-1	Spectre d'absorption à température ambiante de $CdF_2 : Er^{3+}$ (1 mol. %), Yb^{3+} (4 mol. %) : (a) Domaine UV-visible (b) Domaine infrarouge	62
Figure IV-2	Spectre d'excitation à température ambiante des monocristaux $CdF_2 : Er^{3+}$ (1 mol. %), Yb^{3+} (4 mol. %)(Emission à 540 nm)	67
Figure IV-3	Spectre d'émission Stokes à température ambiante de $CdF_2 : Er^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (4%) sous excitation à 376 nm (a) et sous excitation à 252 nm (b)	69
Figure IV-4	Spectre d'émission résolu en temps de $CdF_2 : Er^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (4%)	70
Figure IV-5	Déclin de fluorescence du niveau rouge de $CdF_2 : Er^{3+}$, Yb^{3+} ajusté par une courbe exponentielle donnant lieu à une durée de vie expérimentale de 0.343 ms.	71
Figure IV-6	Déclin de fluorescence de l'émission verte de $CdF_2 : Er^{3+}$, Yb^{3+}	72
Figure IV-7	Photoluminescence par up-conversion de $CdF_2 : 1\% Er^{3+}$, $4\% Yb^{3+}$ sous une excitation à 980nm.	75
Figure IV-8	Mécanismes d'UP conversion responsables de l'émission verte et rouge dans la matrice $CdF_2 : Yb^{3+} - Er^{3+}$ sous $\lambda_{ex}=980nm$	76
Figure IV-9	Spectre d'absorption à température ambiante de $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2 : Er^{3+}$ (1% molaire), Yb^{3+} (4% molaire) monocristal. (a) UV-visible et (b) proche infrarouge	80
Figure IV-10	Spectre d'excitation à température ambiante de $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2 : Er^{3+}$	86

	(1% molaire), Yb ³⁺ (4% en moles), surveillée par l'émission à 552 nm correspondant à l'émission $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et enregistrée entre 200 et 500 nm(b) domaine UV-Visible.	
Figure IV-11	La température ambiante Stokes les spectres d'émissions de Cd _{0,7} Sr _{0,3} F ₂ : Er ³⁺ (1 mol%), Yb ³⁺ (4% molaire) excité par le rayonnement de longueur d'onde de 376 nm (a) et 252 nm (b) et enregistré entre 400 et 750 nm	88
Figure IV-12	Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante, de Cd _{0,7} Sr _{0,3} F ₂ : Er ³⁺ (1% molaire), Yb ³⁺ (4% molaire) monocristallin, enregistré dans la plage	90
Figure IV-13	Courbes de décroissance de la fluorescence (émissions verte (a) et rouge (b)) de monocristaux de Cd _{0,7} Sr _{0,3} F ₂ : Er ³⁺ (1% molaire), Yb ³⁺ (4 mol%) à $\lambda_{ex} = 376$ nm	91
Figure IV-14	Spectre de la section transversale d'émission à température ambiante de Cd _{0,7} Sr _{0,3} F ₂ : Er ³⁺ (1% molaire), Yb ³⁺ (4% molaire) de monocristaux excités à 376 nm	93

Liste des tableaux

Tab	Titre	Page
Tableau I-1	Configuration électronique des ions de terres rares trivalents	6
Tableau I-2	Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR^{3+} en fonction de la symétrie du champ cristallin	14
Tableau II-1	Principales propriétés physiques des cristaux MF_2 ($M = Cd, Sr$)	32
Tableau III-1	Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \left\ U^{(t)} \right\ 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \left\ \bar{L} + 2\bar{S} \right\ 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental ${}^4I_{15/2}$ et les multiplets excités ${}^{2S'+1}L'_J$ de l'ion Er^{3+}	51
Tableau IV-1	Forces de transitions mesurées et calculées des ions Er^{3+} codopant avec les ions Yb^{3+} les monocristaux de CdF_2	63
Tableau IV-2	Comparaison des paramètres de JO des ions Er^{3+} codopant avec les ions Yb^{3+} les monocristaux de CdF_2	65
Tableau IV-3	Probabilités de transition dipolaires électriques et magnétiques, Rapport de branchement et durée de vie radiative des principales transitions de l'erbium dopant la matrice CdF_2	66
Tableau IV-4	Longueur d'onde d'émission, durée de vie radiative, durée de vie mesurée, section efficace d'émission, rendement quantique radiatif et gain optique	73
Tableau IV-5	Forces de transition mesurées et calculées pour les monocristaux codopés $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$ codés $Er^{3+} - Yb^{3+}$	82
Tableau IV-6	Comparaison des paramètres JO des monocristaux $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$ codopés $Er^{3+} - Yb^{3+}$ et d'autres matrices hôtes fluorées	83

Tableau IV-7	Calcul des probabilités d'émission des dipôles électriques et magnétiques (A_{DE} et A_{DM} respectivement), du rapport de ramification (β_{JJ}) et des durées de vie radiative (τ_{rad}) dans les monocristaux Er^{3+} - Yb^{3+} codés $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ pour les transitions principales Er^{3+}	85
Tableau IV-8	Longueur d'onde d'émission, durée de vie radiative, durée de vie mesurée, section efficace d'émission, efficacité quantique radiative et gain optique pour la fluorescence verte et rouge associées aux transitions ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivement pour le monocristal $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ codopé Er^{3+}/Yb^{3+} sous 375 nm de longueur d'onde d'excitation	94

Table des matières

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Propriétés spectroscopiques de base des ions de terres rares	
I-1. Généralités sur les terres rares.....	4
I-2. Structure électronique.....	5
I-3. Propriétés optiques des ions de terres rares	8
I-4. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte.....	10
I-5. Champ cristallin	11
I-6. Règles de sélections des transitions optiques.....	15
I-6-1. L'ion Erbium (Er^{3+}).....	16
I-6-2. L'ion Ytterbium (Yb^{3+}).....	16
I-7. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares.....	19
I-7-1. Absorption.....	19
I-7-2. Emission spontanée.....	20
I-7-3. Emission stimulée.....	21
I-7-4. Emission Stokes et anti-Stokes.....	22
I-7-5. Absorption dans l'état excité.....	23
I-8. Transfert d'énergie entre ions de terre rare.....	24
1) Transfert direct.....	25
2) Migration de l'énergie.....	25
3) Relaxation croisée.....	25
I-9. Transfert d'énergie par up- conversion.....	26
Références bibliographiques	27

CHAPITRE II : Techniques expérimentales et propriétés structurales et physico-chimiques des matrices hôtes

II-1. Technique de synthèse des monocristaux Bridgman-Stockbarger.....	29
II-1-1. Principe de la méthode Bridgman-Stockbarger.....	29
II-2. La structure cristallographique des fluorites.....	31
II-3. Caractère multi-sites des cristaux MF_2	34
II-4. Insertion de l'ion lanthanide dans les cristaux de type fluorine.....	34
II-4-1. Compensation par un anion F^- interstitiel.....	35

II-4-2. Cation monovalent (Na^+).....	36
II-4-3 Anion divalent.....	38
II-4-4. Site cubique.....	39
II-5. Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission.....	40
II-5-1. Spectres d'absorption à température ambiante.....	40
II-5-2. Spectres de fluorescence à température ambiante.....	42
II-5-3. Spectres de déclin de fluorescence	44
Références bibliographiques.....	45

CHAPITRE III : Théorie de Judd-Ofelt et ses applications

III- 1. Forces de transitions dipolaires magnétiques.....	46
III-2. Forces des transitions dipolaires électriques.....	47
III-3. Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt.....	49
III-4. Calcul des éléments de matrice réduits.....	50
III-4-1. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$	50
III-5. Calibrage des spectres d'émission en section efficace d'émission	51
-Méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L).....	52
III-6. Différents mécanismes d'up-conversion de l'ion Er^{3+}	52
III-6-1. Cas d'un simple dopage par l' Er^{3+}	53
1) Excitation du niveau $^4\text{I}_{13/2}$	53
2) Excitation du niveau $^4\text{I}_{11/2}$	54
3) Excitation du niveau $^4\text{I}_{9/2}$	55
4) Excitation du niveau $^4\text{F}_{9/2}$	56
III-6-2. Cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+}	57
Références bibliographiques.....	59

CHAPITRE IV: Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

IV-1. Résultat de synthèse et de spectroscopie optique de la matrice CdF ₂ : Er ³⁺ (1%), Yb ³⁺ (4%).....	60
IV-1-1. Propriétés d'absorption.....	60
IV-1-1-2. Propriétés spectroscopiques.....	65
IV-1-1-3. Spectre d'excitation et spectres d'émission.....	66
IV-1.1.4. Rendement quantique radiatif, section efficace d'émission et gain optique des émissions visibles.....	73
IV- 5 Photoluminescence Anti-stokes.....	74
IV- 2 Résultats de synthèse et de spectroscopie optique de la matrice Cd _{0,7} Sr _{0,3} F ₂ :Er ³⁺ (1%), Yb ³⁺ (4%).....	79
IV-2-1. Introduction.....	79
IV-2-2. Détails expérimentaux.....	79
IV-2-2-1. Préparation des échantillons.....	79
IV-2-2-2. Mesures d'absorption et analyse de Judd-Ofelt.....	80
IV-2-2-3. Probabilité d'émission radiative.....	84
IV-2-2-4. Spectres d'excitation et d'émission.....	86
IV-2-2-5. Spectre d'émission résolu en temps.....	89
IV-2-2-6. Paramètre d'émission efficace et gain optique.....	92
Références Bibliographiques.....	95
Conclusion générale	98

Introduction générale

Introduction générale

En 1960, Theodore Harold Maiman obtient pour la première fois l'émission laser au moyen d'un cristal de rubis, mais il faut cependant attendre, le début des années 80, pour que le développement des lasers solides soit renforcé grâce à l'apparition des premières diodes lasers de pompe. Ainsi, ces faisceaux de lumière cohérente sont-ils utilisés dans les domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, les spectacles, la chirurgie et la médecine, l'usinage, les télécommunications, l'affichage, le stockage optique de l'information, l'impression laser, etc.... Les longueurs d'onde de l'émission laser doivent couvrir un large domaine, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. La recherche dans le domaine des émissions lasers couvre une panoplie de matériaux sous diverses formes, i.e. cristaux, verres, fibres, couches minces,... Les matériaux dopés par des ions de terres rares ou des ions de transitions sont aussi les matériaux les plus visés par des applications lasers dans tout le domaine spectral Proche UV- Visible et proche infrarouge. Les ions de terres rares (TR^{3+}) font partie des éléments de la famille des lanthanides. Ces ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. Mais le laser YAG : Nd^{3+} est probablement le laser qui a fasciné les physiciens par la qualité de son faisceau et les propriétés physiques et thermomécanique de son matériau dénommé YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) de l'acronyme anglais 'Yttrium Aluminium Garnet'. Il est dopé par des ions Nd^{3+} . C'est probablement l'un des lasers qui, a le plus d'applications surtout dans le domaine médical. Les chercheurs dans le domaine des matériaux lasers solides ont, depuis, cherché à trouver un concurrent aussi bien à la matrice YAG qu'au dopant Nd^{3+} .

Parmi les ions de terres rares, les ions Er^{3+} et Yb^{3+} jouent un rôle important dans la technologie optique comme étant les constituants actifs de matériaux. Les matériaux de type MF_2 , où M est un élément alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr), du Pb ou du Cd, dopés aux ions de terres rares ont permis le développement de l'efficacité laser et un bon nombre de ces matrices ont donné l'effet laser. Les recherches actuelles sur les ions Er^{3+} portent sur son émission dans les régions spectrales vertes et rouges ($^4S_{3/2}, ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) qui peuvent émettre grâce à des phénomènes d'up-conversion mais aussi sur toutes les transitions, comme par exemple les émissions infrarouges émanant des transitions $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Les recherches concernant l'ion Yb^{3+} ont pour objectif le remplacement de l'ion Nd^{3+} pour certaines applications où l'ion Yb^{3+} serait plus performant. L'apparition au début des années 90 de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm relance l'intérêt des nouvelles matrices

dopées par l'ion Yb^{3+} . Ces nouvelles sources de pompage sont parfaitement adaptées à l'excitation de l'Ytterbium qui présente un domaine d'absorption localisé entre 900-980 nm. Ces principales transitions sont 1030 nm et 1050 nm dans le laser $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$.

En ce sens, nous sommes engagés à explorer les émissions lasers possibles émanant de deux matériaux de structure simple à savoir CdF_2 et $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ codopé par des ions Er^{3+} et Yb^{3+} . Tout d'abord, nous étayons leurs propriétés de luminescence surtout visibles par un pompage simple par des diodes lasers. Ensuite, faut-il aussi s'intéresser à leurs émissions lasers proche infrarouges dans le domaine de sécurité oculaire qui pour le moment n'a pas donné de résultats escomptés par la recherche dans ce domaine. Notre démarche est de présenter une suite chronologique des propriétés spectroscopiques de ces matériaux lorsqu'ils sont dopés par les deux ions luminescents de terres rares. Ils se présentent sous forme de monocristaux. Des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante, nous exploitons la théorie de Judd-Ofelt afin de dégager un certain nombre de grandeurs spectroscopiques. Cette théorie est largement exploitée jusqu'à nos jours. Elle permet principalement de prévoir les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau via la détermination des paramètres phénoménologiques Ω_t par l'ajustement par la méthode des moindres carrés des forces de transitions mesurées et calculées. Nous utilisons ces résultats spectroscopiques pour mesurer aussi d'autres paramètres essentiels à connaître avant tout test laser. Il s'agit principalement de la mesure de la section efficace d'émission, du rendement quantique radiatif et du gain optique. De telles grandeurs sont potentiellement déterminantes pour entamer des expériences de tests lasers. Les émissions ciblées dans le présent travail sont essentiellement les émissions verte et rouge par les deux mécanismes d'excitation Stokes et anti-Stokes.

Le présent travail de thèse est alors composé en deux grandes parties. La première partie couvrant les trois premiers chapitres est consacrée à la présentation des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares à l'état libre puis après incorporation de ces ions dans une matrice cristalline. Nous avons illustré les différents termes d'échange entre les ions de terres rares et le champ cristallin généré par les ions ligands du réseau cristallin. Les propriétés d'absorption et d'émission des ions de terre rares sont aussi présentées avec les mécanismes de transfert d'énergie. Ensuite, nous terminons cette première partie par la description de la structure cristalline des matrices étudiées. Comme ces matrices ont un caractère multi-sites, il est nécessaire de voir les différents sites possibles occupés par les ions de terres rares dilués dans ces réseaux cristallines. Dans cette première partie, nous passons en

revue toutes les techniques d'enregistrement des spectres d'absorption, d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence à température ambiante. La première partie est consacrée aussi à exposer la théorie de Judd-Ofelt (JO) largement décrite dans la littérature pour accéder aux grandeurs spectroscopiques permettant de calculer les probabilités de transitions radiatives. Le succès de ce modèle à travers la plus part de la série des terres rares indique que des mesures des spectres d'absorption sont suffisantes pour prédire les forces des transitions radiatives, les probabilités des transitions, les rapports de branchement, les durées de vie radiative et les sections efficaces d'émission stimulée des ions de terres rares dans cette matrice hôte.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'ensemble des mesures et calculs effectués suivies de l'analyse des résultats obtenus sur les deux matrices étudiées qui sont dopées par les deux mêmes ions. Pour chaque matrice explorée, nous présentons en détail la spectroscopie d'absorption suivie par l'analyse de JO et les paramètres spectroscopiques qui en découlent. Nous comparons les résultats obtenus avec d'autres matrices que ce soit cristallines ou vitreuses. Nous explorons ensuite la longueur d'onde appropriée pour l'émission escomptée par l'analyse des spectres d'excitation et de fluorescence. Ce travail sera suivi par le calcul des principales grandeurs optiques exigées pour établir une émission laser donnée.

CHAPITRE I

*Propriétés spectroscopiques de base
des ions de terres rares*

Les matériaux lasers solides sont composés d'une matrice [1] monocristalline ou vitreuse, optiquement inerte et d'une ou plusieurs sortes d'ions actifs. Ces dopages en ions actifs représentent quelques pour cent de l'ion substitué par le dopant. Les dopants les plus communs pour les lasers à longueur d'onde fixe sont les ions de terres rares trivalents.

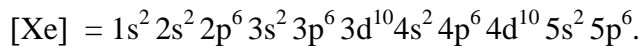
I-1. Généralités sur les terres rares

Les Terres Rares ont été découvertes en 1794 par J. Gadolina Ytterby en Suède sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria. La séparation de ces éléments, très proches chimiquement, a été laborieuse puisqu'il a fallu plus de 100 ans pour qu'ils soient tous isolés. Le néodyme, par exemple, est resté pendant longtemps associé au praséodyme dans un composé nommé didyme (du grec « didymes » signifiant jumeaux) dans lequel la présence de plusieurs éléments était soupçonnée malgré les échecs de nombreuses tentatives de séparation. La famille des Terres Rares regroupe les éléments lanthanides de numéros atomiques compris entre $Z=57$ (lanthane, La) et $Z=71$ [2] (lutécium, Lu), auxquels sont associés les éléments scandium (Sc, $Z=21$) et yttrium (Y, $Z=39$) de propriétés chimiques voisines. Ces éléments sont généralement présents sous leur forme trivalente dans différents composés. Les ions lanthanides trivalents qui possèdent une couche 4f incomplète (du Ce^{3+} de structure électronique $[Xe] 4f^1$, à l' Yb^{3+} de structure électronique $[Xe] 4f^{13}$) présentent des propriétés optiques particulières et sont pour cette raison largement utilisés en tant qu'ions optiquement actifs dans les matériaux luminescents. Cette famille de composés est actuellement utilisée pour de nombreuses applications, notamment en catalyse, métallurgie, magnétisme et naturellement en optique. Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) moyen. Ces éléments de terres rares sont très sensibles à l'oxygène et s'oxydent très facilement en contact de l'air. Leur manipulation se fait le plus souvent en boîtes à gants sous atmosphère contrôlée d'argon hautement et continuellement purifié. On les trouve à l'état métallique où ils s'associent facilement à d'autres éléments de transitions sous forme de composés intermétalliques largement étudiés pour leurs propriétés magnétiques. A l'état ionique, ils proviennent de matériaux solides ioniques tels que les fluorures et les oxydes de terres rares. On les trouve le plus souvent à l'état ionique trivalent qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[Xe] 4f^N, N$

variant de 1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} et Tm^{2+}) ou à l'état tétravalent (Ce^{4+}). Les éléments de terres rares sont caractérisés par une couche 4f interne partiellement remplie, les électrons de la couche 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des terres rares et toutes les transitions optiques tiennent lieu entre les niveaux d'énergie de la configuration 4f

I-2. Structure électronique

La structure électronique des ions TR^{3+} est basée sur celle du Xénon :



à la quelle vient s'ajouter la couche 4f, qui contiendra de 1 à 14 électrons en allant du Ce^{3+} au Lu^{3+} (tableau I-1). Dans l'état trivalent, les électrons des couches 5d et 6s de l'atome neutre disparaissent. La configuration électronique fondamentale est donc $4f^N$ (N prenant les différentes valeurs comprises entre 1 pour le Cérium et 14 pour le Lutécium).

Diecke et ses collaborateurs [3] ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ pour les ions de TR^{3+} du Cérium à l'Ytterbium dans la matrice LaCl_3 . Ce travail est reporté sur la (figure I-1)

Tableau I-1: Configuration électronique des ions de terres rares trivalents.

Numéro atomique	Ion de terre rare trivalent	Nombre d'électrons 4f	Configuration électronique
58	Cérium, Ce ³⁺	1	[Xe] 4f ¹
59	Praséodyme, Pr ³⁺	2	[Xe] 4f ²
60	Néodyme, Nd ³⁺	3	[Xe] 4f ³
61	Promethium, Pm ³⁺	4	[Xe] 4f ⁴
62	Samarium, Sm ³⁺	5	[Xe] 4f ⁵
63	Europium, Eu ³⁺	6	[Xe] 4f ⁶
64	Gadolinium, Gd ³⁺	7	[Xe] 4f ⁷
65	Terbium, Tb ³⁺	8	[Xe] 4f ⁸
66	Dysprosium, Dy ³⁺	9	[Xe] 4f ⁹
67	Holmium, Ho ³⁺	10	[Xe] 4f ¹⁰
68	Erbium, Er³⁺	11	[Xe] 4f¹¹
69	Thulium, Tm ³⁺	12	[Xe] 4f ¹²
70	Ytterbium, Yb³⁺	13	[Xe] 4f¹³
71	Lutetium, Lu ³⁺	14	[Xe] 4f ¹⁴

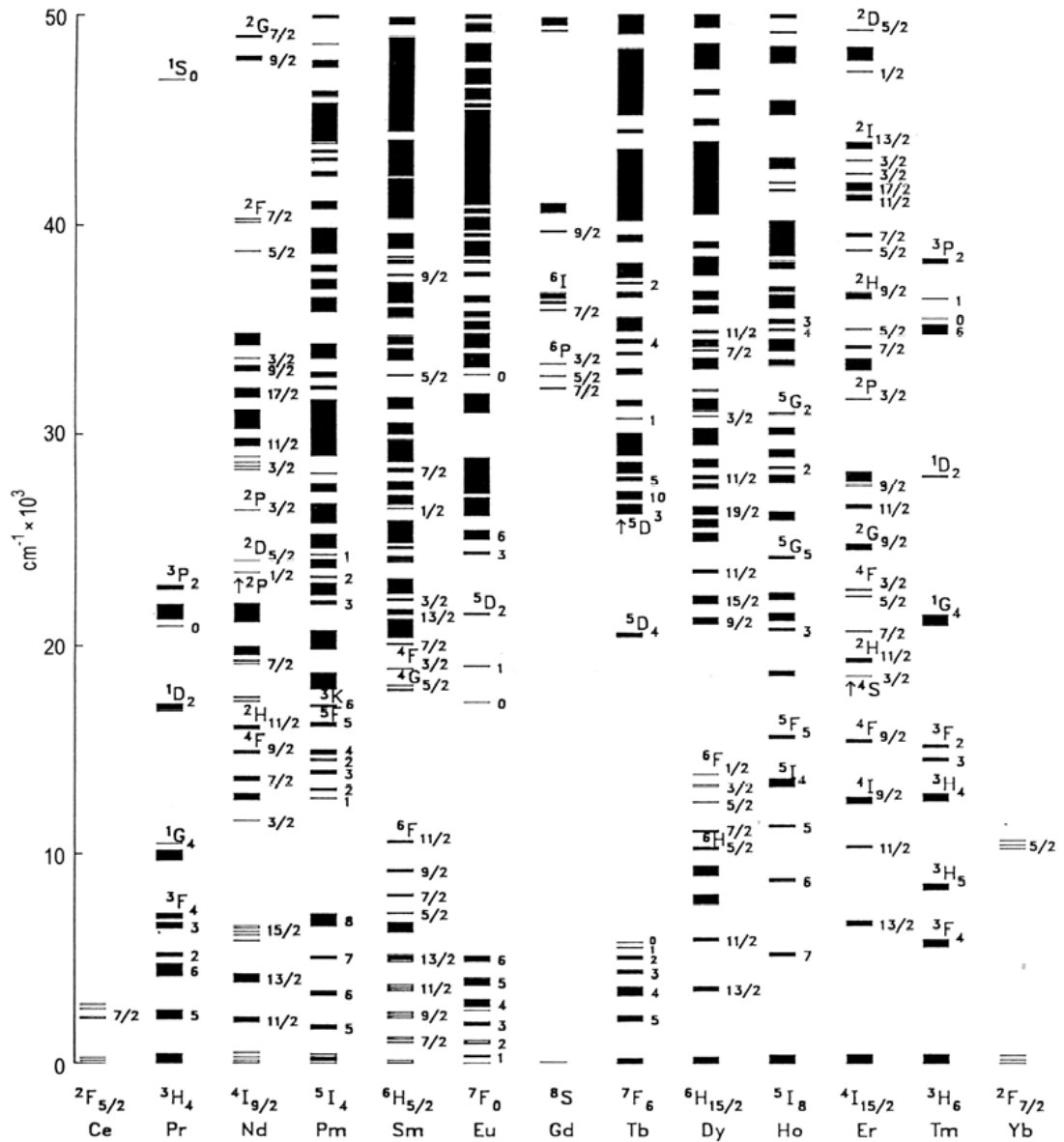


Figure I-1: Niveaux d'énergie des ions $deTR^{3+}$ dans la matrice $LaCl_3$ [3]

I-3. Propriétés optiques des ions de terres rares

Les électrons appartenant à la couche interne incomplète $4f^N$ (électrons optiquement actifs) vont ainsi se trouver écrantés de l'environnement cristallin par les couches internes complètement remplies $5s^2 5p^6$, donc les électrons de la couche interne incomplète $4f^N$ sont responsables des propriétés optique et magnétiques des ions de terres rares.

Les spectres optiques des ions de terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche $4f$.

Ils sont caractérisés par des raies fines à cause de l'effet d'écran que font les couches externes complètement remplies $5s^2 5p^6$ sur le champ cristallin auquel sont soumis les électrons $4f$.

Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ des ions Lanthanides sont dégénérés en $14! / (14-N)! N!$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations.

- ♣ La répulsion coulombienne, provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .
- ♣ Le couplage spin orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$, l'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3 cm^{-1} .
- ♣ L'effet du champ cristallin, lève partiellement ou totalement la dégénérescence des différents multiplets en donnant les sous-niveaux Stark Γ_i . L'éclatement des sous-niveaux Stark correspondant à un multiplet donné est quelques 10^2 cm^{-1} . L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare, à partir de la configuration $4f^N$ sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la figure (I-2).

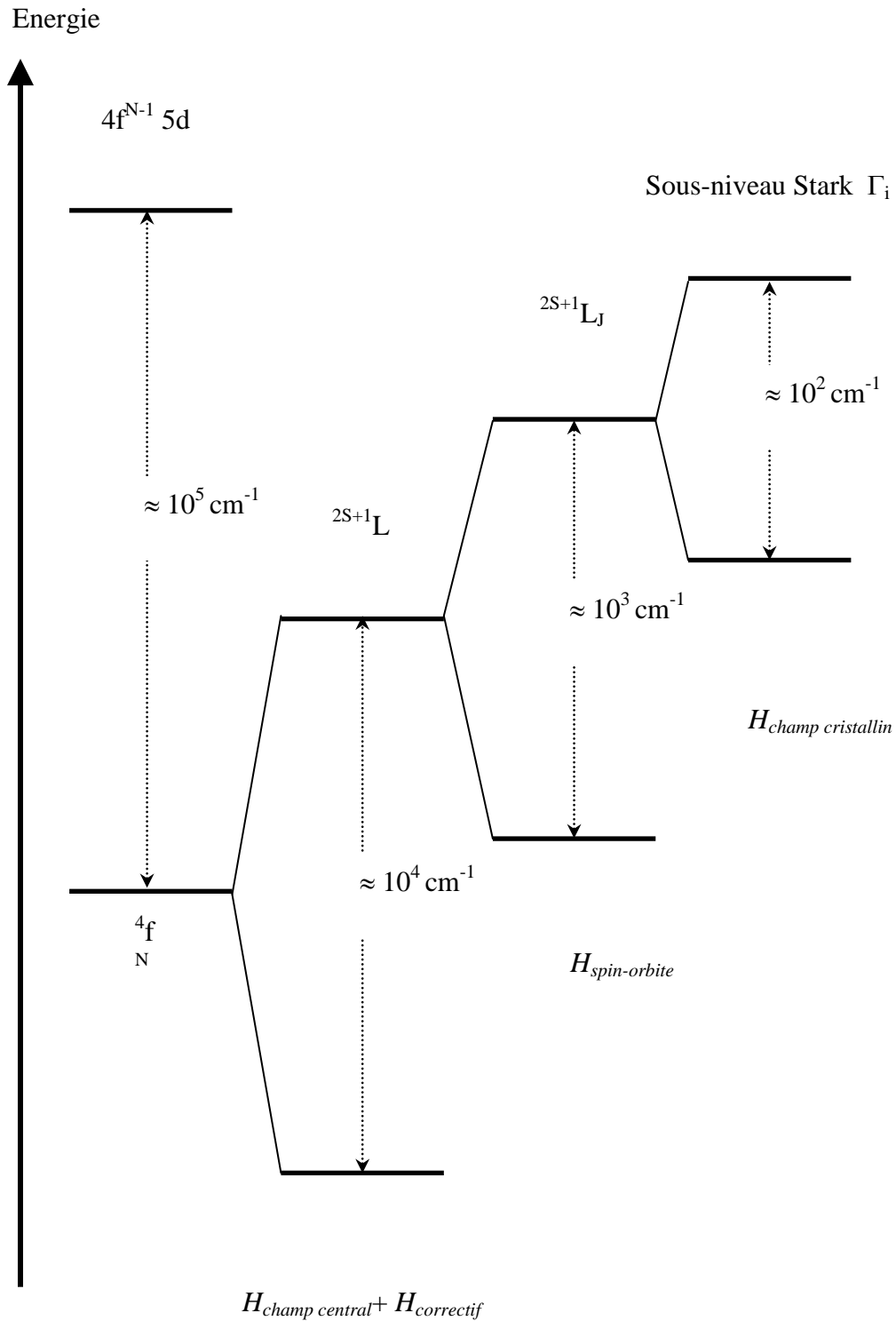


Figure I-2: Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de TR^{3+} [4]

I-4. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

Dans la mécanique quantique, les niveaux d'énergie d'un ion sont, en fait, les états propres d'un système microphysique. Ils peuvent être obtenus par la solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

L'hamiltonien H de l'ion de terre rare dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et de l'hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active 4f avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (\text{I-2})$$

L'hamiltonien de l'ion libre se compose lui-même de plusieurs termes.

$$H_{\text{ion libre}} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{I-3})$$

$\frac{P_i^2}{2m}$: L'opérateur énergie cinétique du $i^{\text{ème}}$ électron (de masse m et de charge $-e$),

$\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$: L'opérateur attraction coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau (de charge Ze),

$\xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$: L'hamiltonien de couplage spin-orbite du $i^{\text{ème}}$ électron,

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

Les sommes ont lieu sur les N électrons de la couche incomplète 4f.

On voit que cet Hamiltonien ne tient compte d'aucune interaction relative à l'intérieur de l'ion comme : les interactions- magnétiques intrinsèques liées à la structure de l'électron par exemple : l'interaction des moments magnétiques des électrons entre eux, (interaction spin) et aussi l'interaction des moments magnétiques orbital et intrinsèque des électrons avec le moment magnétique du noyau ou bien la structure hyperfine car ces interactions sont très faibles par rapport aux interactions électrostatiques et l'interaction spin-orbite.

De manière tout à fait générale l'hamiltonien d'un ion libre peut s'écrire :

$$H_{\text{ion libre}} = H_{\text{champ central}} + H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}} \quad (\text{I.4})$$

La première partie de l'hamiltonien comprend les contributions cinétiques et potentielles de chaque électron 4f dans « l'approximation du champ central ». Nous considérons alors que chaque électron subit un potentiel central moyen généré par le noyau et tous les autres électrons. Cet Hamiltonien s'écrit :

$$H_{\text{champcentral}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right] \quad (\text{I.5})$$

Le second terme correspond à une correction de l'hamiltonien décrivant l'effet coulombien entre deux électrons et entre un électron et le noyau. Cette correction est imposée par l'utilisation de l'approximation du champ central (pour améliorer l'approximation, on essaie de représenter au mieux les effets coulombiens) :

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V(r_i) \right] + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.6})$$

Le dernier terme de l'hamiltonien rend compte du couplage spin-orbite:

$$H_{\text{spin-orbite}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{avec} \quad \xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Donc : } H_{\text{ionlibre}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

I-5. Champ cristallin

Lorsque l'ion libre est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, de façon qu'on puisse négliger les interactions entre les ions de terres rares, il devient nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion de terre rare.

Cette nouvelle interaction, appelée champ cristallin. La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de terre rare. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion de terre rare.

Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$

qui se décomposent en $(2J+1)$ sous niveaux Stark si J est entier, et en $(J+1/2)$ sous niveaux si J est demi-entier. Le nombre des sous niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de l'ion de terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle [5, 6].

Cependant, la couche $4f^N$ étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches $5S^2$ et $5P^6$, l'effet du champ cristallin restera assez faible. Ce phénomène d'écrantage permet d'étudier le champ cristallin comme une perturbation appliquée à l'ion libre. L'hamiltonien d'un ion de TR^{3+} dans une matrice est alors :

$$H = H_{ion\ libre} + H_{champ\ cristallin} \quad (I.8)$$

Et l'hamiltonien du champ cristallin est :

$$H_{champcristallin} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{\|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|} \quad (I.9)$$

Où r_i est la position du $i^{\text{ème}}$ électron.

r_j est la position par rapport au centre du site occupé par l'ion dopant du $j^{\text{ème}}$ ligand qui a pour charge (positive ou négative) $q_j = -z_j e$

La somme s'effectue sur l'ensemble de ligands et des électrons.

Etant donné que $H_{ion\ libre}$ a été résolu pour une symétrie sphérique, $H_{champ\ cristallin}$ va être développé en harmoniques sphériques ou bien en opérateurs se transformant comme des harmoniques sphériques [2]. L'hamiltonien du champ cristallin devient alors :

$$H_{champcristallin} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (I.10)$$

$$\text{Avec } (C_q^k)_i = \left[\frac{4}{2k+1} \right]^{1/2} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (I.11)$$

et les paramètres semi-empiriques B_q^k sont les paramètres du champ cristallin, qui dans le cadre du modèle des charges ponctuelles sont donnés par :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle \quad (I.12)$$

L'identification des sous-niveaux d'énergie, condition nécessaire au calcul des paramètres de champ cristallin, est relativement aisée lorsque la matrice est monosite (un seul site de symétrie donnée possible pour accueillir l'ion dopant). Mais si l'ion actif peut occuper plusieurs sites de symétrie différente, l'identification des sous-niveaux devient plus ambiguë et rend plus difficile le calcul des B_q^k . Le groupe ponctuel de symétrie du site occupé par l'ion actif joue également un rôle dans la détermination de la dégénérescence d'un multiplet comme le montre le tableau (I-2) [2].

Tableau I-2: Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR^{3+} en fonction de la symétrie du champ cristallin [2]

Symétrie	Symboles	J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1= 1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v},$ $D_6, C_{6h}, C_{3h},$ $C_6, D_{3d}, C_{3v},$ D_3, S_6, C_3	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétraгонаle	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v},$ D_4, C_{4h}, S_4, C_4	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Symétries basses	$D_{2h}, C_{2v}, D_2,$ $C_{2h}, C_s, C_2, S_2,$ C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J = 1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1= 2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Autres Symétries		1	2	3	4	5	6	7	8	9

I-6. Règles de sélections des transitions optiques

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$, transitions régies par des règles de sélection. L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [7] : les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques.

Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelés *transitions dipolaires forcés*. En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [8, 9] décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcées :

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta L \leq 6 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 6$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont définies par :

$$\Delta l = 0 \text{ (Pas de changement de parité)} \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0$$

I-6-1. L'ion Erbium (Er^{3+})

D'après le tableau (I-1), L'ion Erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons optiquement actifs, dans la sous-couche électronique 4f. Il conduit à 12 doublets [2P , $^2D(1)$, $^2D(2)$, $^2F(1)$, $^2F(2)$, $^2G(1)$, $^2G(2)$, $^2H(1)$, $^2H(2)$, 2I , 2K , 2L] et 5 quartets [4S , 4D , 4F , 4G , 4I] [10] qui donnent naissance à 41 niveaux de structure fine étendus sur $70\,000\text{ cm}^{-1}$. Nous présentons les premiers niveaux de 0 à $35\,000\text{ cm}^{-1}$ (Figure I-3). Dans un champ cristallin de basse symétrie, ces 41 niveaux éclatent en 182 doublets de Kramers. Il devrait apparaître 364 niveaux d'énergie, mais Kramers et al [11,12] ont démontré que pour les ions à nombre impair d'électrons les niveaux Stark restent doublement dégénérés. En 1996 [13] on dénombrait 16 transitions pour lesquelles l'effet laser a été obtenu entre les niveaux d'énergie de l'ion Erbium dans les oxydes et les fluorures. Les recherches actuelles portent surtout sur son émission dans les régions spectrales vertes et rouges ($^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) qui peuvent émettre grâce à des phénomènes d'up-conversion ($\lambda_{\text{pompe}} > \lambda_{\text{émission}}$) [14, 15] mais aussi sur toutes les transitions, comme par exemple $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1.55\text{ }\mu\text{m}$), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\lambda \approx 2.8\text{ }\mu\text{m}$) et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 0.98\text{ }\mu\text{m}$).

I-6-2. L'ion Ytterbium (Yb^{3+})

L'ytterbium de nombre atomique $Z = 70$, est un élément qui appartient comme le reste des Lanthanides à la famille des terres rares. La structure électronique sous forme trivalente est $[\text{Xe}]4f^{13}$. L'ion Ytterbium donne une émission laser autour de 1030 nm, longueur d'onde proche de l'émission du Nd^{3+} à environ 1060 nm. Les recherches concernant l'ion Ytterbium ont pour objectif le remplacement de l'ion Nd^{3+} pour certaines applications où l'ion Ytterbium serait plus performant.

L'apparition au début des années 90 de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm relance l'intérêt des nouvelles matrices dopées par l'ion Yb^{3+} . Ces nouvelles sources de pompage sont parfaitement adaptées à l'excitation de l'Ytterbium qui présente un domaine d'absorption localisé entre 900-980 nm par rapport au Nd^{3+} , l'ion Ytterbium présente plusieurs avantages :

* Structure électronique très simple (figure I-3) constituée de seulement deux niveaux d'énergie d'où l'absence d'absorption à partir de l'état excité puisque aucun niveau n'est

accessible à des énergie raisonnables ($\lambda > 260\text{nm}$) et des processus de transfert d'énergie par relaxation croisée qui limitent les performances lasers en réduisant la section efficace d'émission stimulée effective.

* Un défaut quantique plus faible (moins de 10%, contre 20% à 25% pour les lasers au néodyme) conduisant à la diminution de la charge thermique et des effets de lentille du barreau laser en fonctionnement. Cependant l'ion Ytterbium présente l'inconvénient suivant : le niveau terminal de l'émission laser se situe dans le multiplet fondamental dont la position en énergie de ce niveau n'excède pas quelques centaines de cm^{-1} et est donc peuplé thermiquement. La réabsorption de l'émission augmente alors le seuil laser augmente.

Lorsque l'ion Yb^{3+} est inséré dans une matrice hôte, il ressent l'influence des ions avoisinants. Les ions de la matrice exercent ainsi les électrons de la couche 4f de l'Ytterbium des forces électrostatiques : c'est le champ cristallin. Ils vont ainsi pouvoir contribuer à la levée de dégénérescence partielle ou totale des multiplets $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$. La couche 4f partiellement remplie d'électrons est cependant écrantée par les couches 5S^2 5P^2 . Le champ cristallin ne jouera donc que le rôle d'une faible perturbation sur la terre rare qui va ainsi garder des propriétés proches de celles de l'ion libre.

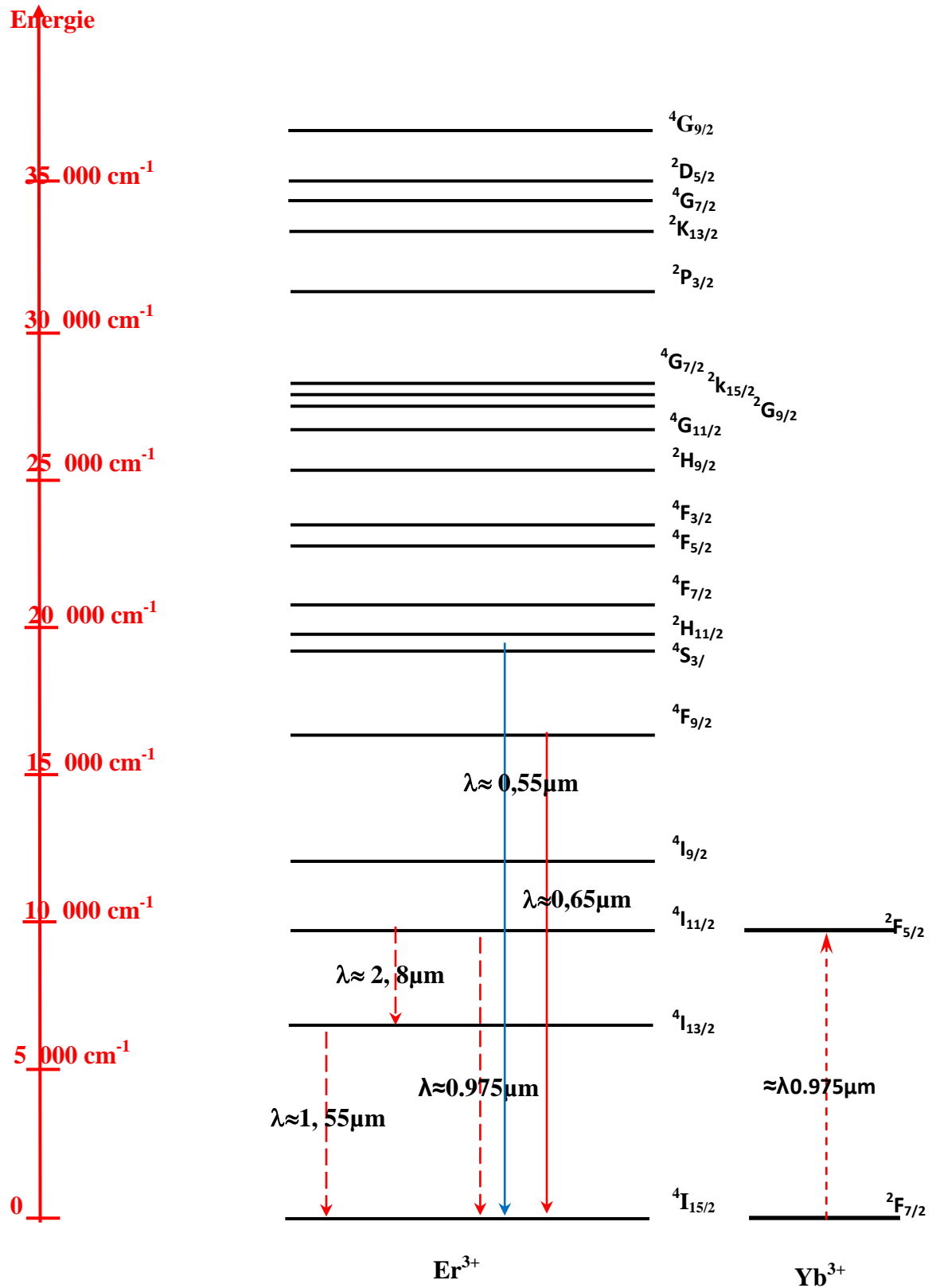


Figure I-3 : Diagramme d'énergie des ions Erbium et Ytterbium [3]

I-7. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

Les ions de terres rares excités par un rayonnement électromagnétique se désexcitent de manière radiative (émission de photon) mais également par différents phénomènes non radiatifs. De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [16-17] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification.

I-7-1. Absorption

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit sur la figure (I- 4),

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-DO(\lambda)} \quad (\text{I-13})$$

Où : $I_0(\lambda)$ étant l'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée.

$I_t(\lambda)$: représente l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur L .

$DO(\lambda)$: la densité optique.

Le spectre d'absorption est tracé de la courbe $DO(\lambda) = f(\lambda)$ cette grandeur (sans dimension) dépend de l'épaisseur L de l'échantillon.

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 σ_{abs} exprimée en cm^2 qui se déduit de la densité optique par :

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-N\sigma_{abs}L} \quad (\text{I-14})$$

$$\text{Où } \sigma_{abs}(\lambda) = 2.3 \times \frac{DO(\lambda)}{N_{totale}L} \quad (\text{I-15})$$

N_{totale} est la concentration en ions/cm³ et L : l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

La section efficace d'absorption σ_{abs} est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de surface, elle a les dimensions d'une surface.

Les mesures de section efficace d'absorption peuvent se déduire à partir des enregistrements des spectres d'absorption. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à deux faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde λ puis séparé en deux faisceaux de même intensité, le faisceau de référence d'intensité $I_0(\lambda)$ et le faisceau traversant l'échantillon d'intensité $I_t(\lambda)$.

I-7-2. Emission spontanée

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, l'ion de terre rare revient spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière, c'est le phénomène d'émission spontanée.

La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2 peut s'écrire:

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (I-16)$$

A_{21} est le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Il s'exprime en s⁻¹ et est inversement proportionnel à la durée de vie radiative du niveau d'énergie E_2 .

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (I-17)$$

Il peut y avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m . Les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. On peut ainsi définir pour chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée A_{mj} . La probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (I-18)$$

On définit le rapport de branchement β pour une transition donnée $m \rightarrow i$ par la relation

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mi} \tau_{rad} \quad (\text{I- 19})$$

I-7-3. Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la figure (I-4c).

L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée. Pour être efficace, il faut que:

- **l'émission stimulée domine l'absorption.** Par conséquent, il faut que $N_2 \gg N_1$ (N_1 , N_2 la population des niveaux 1 et 2) c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.

- **l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée**, ce qui est le cas si la densité de flux de photons $\rho(\nu)$ est élevée. Pour cela, le milieu amplificateur doit être placé dans une cavité laser composée de deux miroirs parallèles, l'un étant réfléchissant à 100% et le second à 95-99 %, à la longueur d'onde laser. Sous une excitation optique ou électrique, le matériau laser émet un rayonnement, qui est amplifié dans la cavité laser. En sortie du miroir transmettant à 1-5 %, un faisceau de lumière intense et cohérente est obtenu.

L'équation de population des niveaux 1 et 2 s'écrit:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \rho(\nu) \quad (\text{I-20})$$

Où $\rho(\nu)$ est la densité spectrale d'énergie de flux de photons.

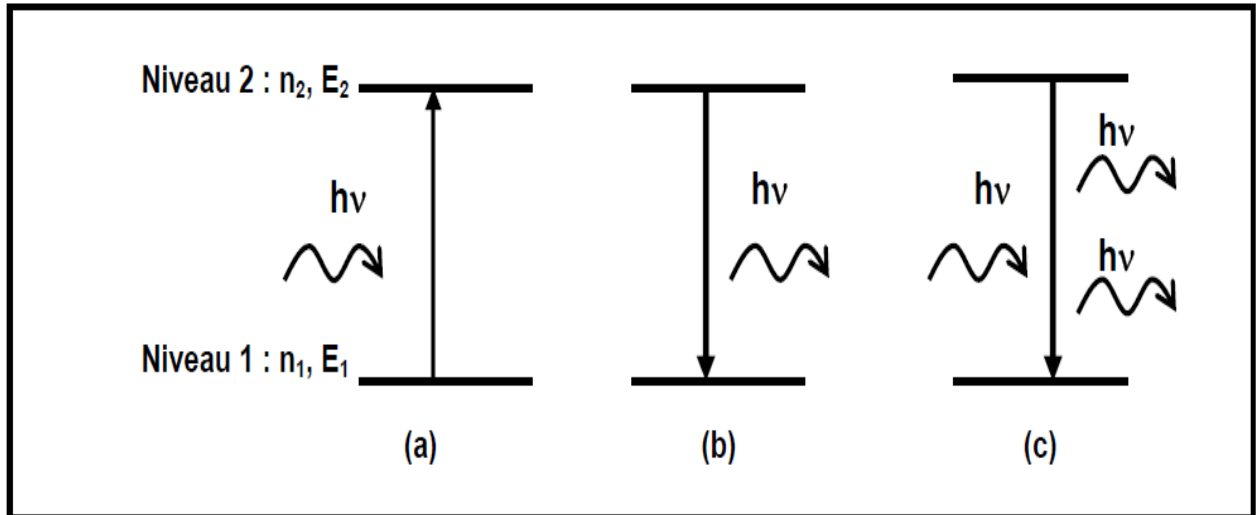


Figure I- 4:(a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 : $h\nu=E_2-E_1$. (b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu=E_2-E_1$, émis dans n'importe quelle direction de l'espace.(c) Emission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$, sous l'effet d'un photon incident d'énergie $h\nu$. Les deux photons émis sont identiques : même fréquence, même phase, même direction. Ils sont dits cohérents.

I-7-4. Emission Stokes et anti-Stokes

L'énergie des photons émis est, en général inférieure ou égale à celle des photons excitateurs, on parle ici de la luminescence Stokes. Par contre, la luminescence est dite anti-Stokes lorsque deux (ou plus) photons de basse énergie sont convertis en un photon d'énergie supérieure. Les mécanismes d'excitation de la fluorescence anti-Stokes des ions Er^{3+} peuvent être classés en deux grandes catégories : la première met en jeu un seul ion, et l'émission est obtenue par le mécanisme de l'absorption dans l'état excité (ESA) [18]. La deuxième fait intervenir deux ions et l'émission est produite par le mécanisme de transfert d'énergie (transfert d'énergie ou l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) [19]. Il faut signaler qu'aucun de ces mécanismes n'intervient jamais seul mais peut être prédominant par rapport aux autres selon les caractéristiques expérimentales. Dans le cas de l'Erbium (Er^{3+}), l'absorption dans l'état excité (excited-state absorption ESA) d'un niveau électronique métastable à faible concentration ($< 0,1$ at. %) et le transfert à l'état excité (excited-state transfer) à forte concentration ($> 0,1$ at. %) sont les deux principales processus d'up-conversion [20].

I-7-5. Absorption dans l'état excité

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA Excited State Absorption) est un processus d'up-conversion (figure I-5). Ce processus est d'autant plus probable que le niveau émetteur est métastable. L'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative « self-terminating » [21] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [22]. Ce processus permet de réaliser des lasers à up-conversion.

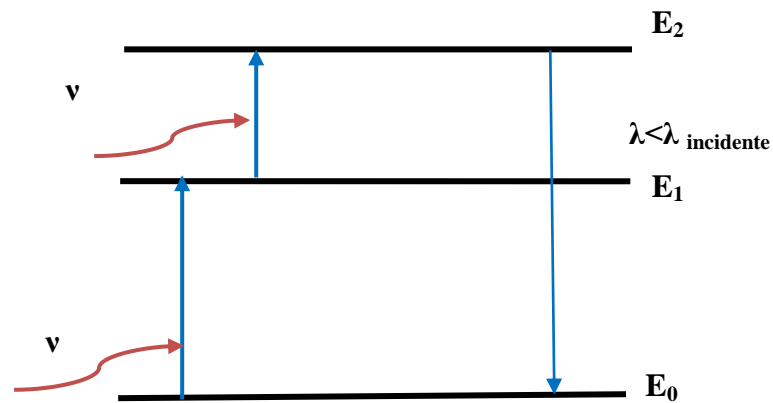


Figure I-5: Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

I-8. Transfert d'énergie entre ions de terre rare

Lorsque la concentration en ions terres rares est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des ions atteint quelques nm, c'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint 10^{27} m^{-3} . Dans le cas d'un codopage la compréhension de tels phénomènes est capitale pour expliquer les différents processus optiques intervenants dans les ions de terre rares dopants des matrices solides.

Le transfert d'énergie se produit quand l'absorption et l'émission ne s'effectuent pas dans le même site. On peut distinguer entre un transfert radiatif et non radiatif, un transfert résonnant et un transfert assisté par des phonons.

Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [23]. La probabilité de transfert d'énergie est liée au recouvrement entre l'émission de l'ion donneur et l'absorption de l'ion accepteur. On peut distinguer entre un transfert radiatif et non radiatif, un transfert résonnant et un transfert assisté par des phonons.

-Transfert d'énergie résonant dans ce cas, l'ion donneur D dans son état excité va relaxer vers son état fondamental, ou un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et ainsi passer de son niveau fondamental vers un de ces niveaux excités. Cette énergie peut être transféré entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'une impureté, dans ce cas l'énergie est perdu et ne conduit pas à une émission de photons (Figure I- 6).

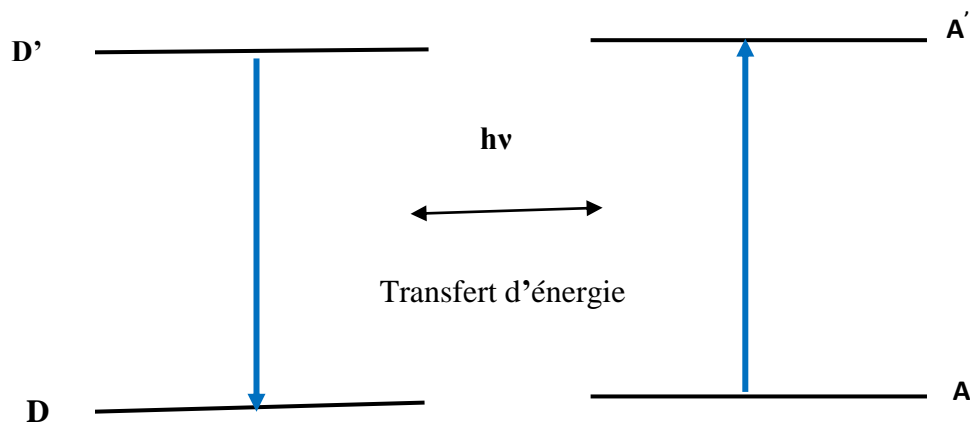


Figure I-6 : Transfert d'énergie résonnant avec retour à l'état fondamental

1) Transfert direct

Le transfert direct, représenté dans la figure (I- 6) est le processus à travers le quel deux ions, un dans un état excité (donneur), l'autre dans l'état fondamental (accepteur), peuvent échanger leur énergie.

2) Migration de l'énergie

La migration de l'énergie est une suite de transferts directs se produisant de proche en proche, jusqu'à ce que l'énergie soit transférée à un atome qui joue le rôle d'un piège et qui la dissipe de manière non radiative.

3) Relaxation croisée

Ce processus peut avoir lieu entre des ions différents ou de même nature. Le transfert est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre E_D (excité initial) et E_D (fondamental) (Figure I- 7). Quand ce transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parlera d'auto-extinction.

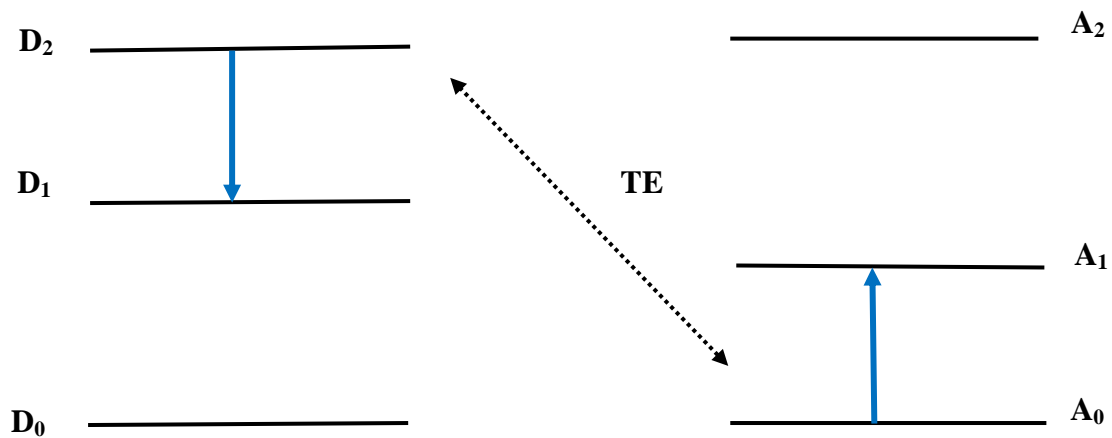


Figure I- 7: Principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée

I-9. Transfert d'énergie par up- conversion

Le terme up-conversion signifie que le photon de fluorescence émis possède une longueur d'onde plus courte que celles des photons ayant servi au pompage optique.

Auzel a découvert, en 1966, le premier schéma d'up conversion par transfert d'énergie entre un ion sensibilisateur et un ion activateur. C'est l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) [24]. Dans ce processus, un premier photon d'énergie $h\nu_1$ permet de peupler un niveau dit (réservoir) (niveau 2 sur la figure I-8) puis un deuxième photon d'énergie $h\nu_2$ permet de peupler le niveau supérieur (niveau 3) par absorption dans l'état excité (AEE) l'émission aura lieu à partir de ce niveau vers le fondamental avec une énergie $h\nu_e$ supérieure à $h\nu_1$ et $h\nu_2$

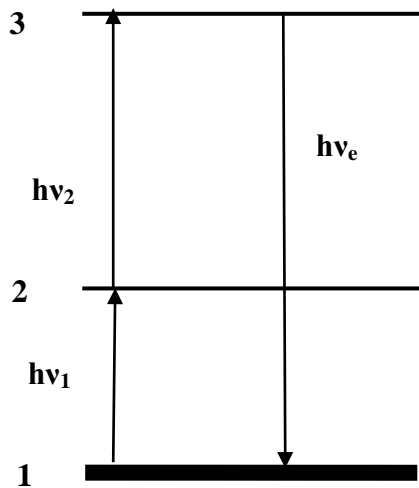


Figure I-8: Mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion

Références bibliographiques

- [1] J. Hecht, laser action in fibres promises révolution in communications. Laser focus (1993) 75
- [2] B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth, Interscience Publishers (1965)
- [3] G.H. Dieke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals", Interscience Publishers (1968)
- [4] L.A. Riseberg, M.J. Weber, "Relaxation phenomena in rare earth luminescence "dans "Progress in optics" V.XIV, North Holland Publishing Compagny (1976)
- [5] A.A. Kaminskii, Laser Crystals, Their Physics and Properties, Springer-Verlag Ed, Berlin, 1990
- [6] A.A. Kaminskii, Cristalline lasers, CRC press (2000)
- [7] J.H. Van Vleck, The puzzle of rare-earth spectra in solids, J. Phys. Chem., 41(1937) 67
- [8] B. R. Judd, Phys. Rev., Optical absorption intensities of rare-earth ions, 127 (1962) 750
- [9] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, 37 (1962) 511
- [10] M.J. Weber, Physical Review 157(2) (1967) 262
- [11] H.A. Kramers, Proc. Amsterdam Acad. 33 (1930) 959
- [12] A.A. Kaplyanskii, R.M. Mc Farlane. Modern problems in condensed matter sciences, 21 (1987)
- [13] A.A. Kaminskii, "Crystalline laser: Physical processes and operating schemes", CRC Press-Boca Raton (1996)
- [14] F. Auzel, "Coherent emission in rare earth materials", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (ed. K. A. Gschneider, Jr et L. Eyring), 1996.22(chap151): p.507-60
- [15] M.F. Joubert, Optical Materials11 (1999) 181
- [16] B. R. Judd, Phys. Rev.127 (1962) 750
- [17] G.S. Ofelt, J. Phys. Chem. 37 (1962) 511
- [18] N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 84
- [19] F.Auzel, Proceeding of the IEEE 61 (1973) 758
- [20] M. Bouffard, J.P. Jouart, M.-F. Joubert, Optical Materials, 14 (2000) 73
- [21] M. J. Weber. Phys. Rev. 157 (2) (1967) 262
- [22] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent materials, Springer-Verlag, Berlin, 197 (1994) 200

[23] S. Hufner, Optical spectra of rare earth compound, Academic press (1978)

[24] F. E. Auzel, C. R. Acad. Sci. Paris, 262B (1966) 1016

CHAPITRE II

Techniques expérimentales et propriétés structurales et physico-chimiques des matrices hôtes

II-1. Technique de synthèse des monocristaux Bridgman-Stockbarger

II-1-1.Principe de la méthode Bridgman-Stockbarger

Cette méthode consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine, la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux. L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure II-1). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures. Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (T_f). Le creuset est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Afin d'assurer un bon gradient de température et assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones. Pour ces matériaux, l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée. Le creuset à base conique en pointe qui permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, en forme ou plusieurs cristaux simultanément (Figure. II-1). Parmi les cristaux pour l'optique, outre les fluorures (LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , CdF_2 , SrF_2 ...), quelques monocristaux d'oxydes peuvent également être obtenus par méthode Bridgman (YAlO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Y_2O_3 ...).

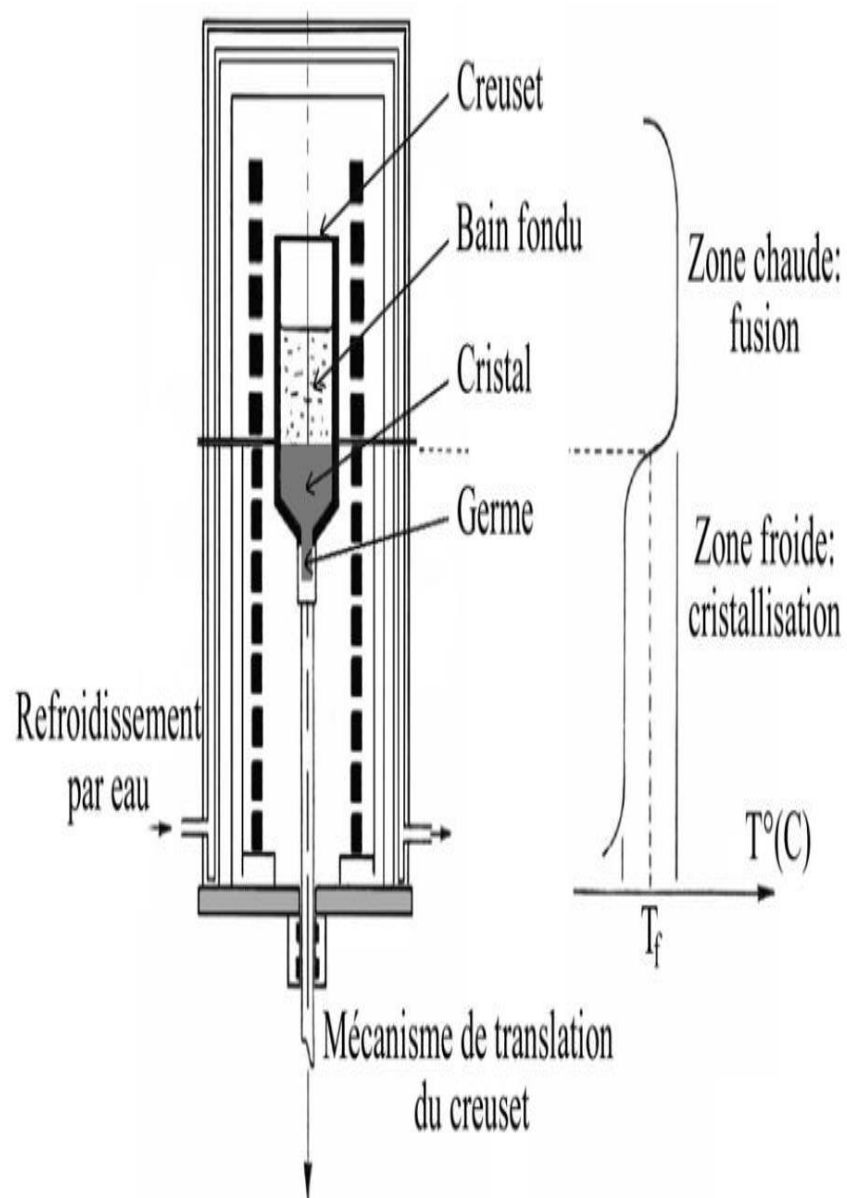


Figure II-1 : Principe de la méthode de tirage Bridgman

II-2. La structure cristallographique des fluorites

Le réseau des fluorures alcalino-terreux de type MF₂ (M= Cd, Sr) possède la structure "fluorine", qui est celle de la fluorine naturelle CaF₂. Il s'agit de la structure cubique à face centrée (Figure II-2), dont le groupe d'espace est O₅^h (*Fm3m*). Dans cette structure, la maille élémentaire, de côté *a*, contient quatre ions M²⁺ et huit ions fluorure F⁻. Elle comporte donc quatre motifs MF₂.

Les constantes du réseau, mesurées par diffraction des rayons X sont:

$$\text{Pour CdF}_2 \quad a = 5.39 \text{ \AA} \quad [1]$$

$$\text{Pour SrF}_2 \quad a = 5.80 \text{ \AA} \quad [2]$$

Le réseau complet peut être décomposé en trois sous-réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes ont pour côté *a* et qui contiennent un sous-réseau d'ion alcalino-terreux (cations M²⁺) ayant son origine en (0, 0, 0) et deux réseaux d'ion fluor (anion F⁻) dont les origines sont respectivement situées en $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ et en $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$. Ces trois sous-réseaux cubiques faces centrées sont décalés le long de la diagonale principale et imbriqués les uns dans les autres.

En fait, les ions fluorure forment également un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté $\frac{a}{2}$.

Le centre de ces cubes est occupé une fois sur deux par un ion M²⁺ et laisse autant de places non occupées.

Chaque cation métallique M²⁺ se trouve ainsi entouré par:

- les plus proches voisins: huit ions F⁻ situés aux sommets d'un cube de côté $\frac{a}{2}$, donc à une distance valant $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ de l'ion M²⁺.
- Puis, douze ions M²⁺ situés à une distance de $\frac{a\sqrt{2}}{2}$,
- 24 ions fluorure à une distance de $\frac{a\sqrt{11}}{4}$,
- Six ions M²⁺ à une distance *a* ect...

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique. 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 M²⁺. Le fait qu'un cube sur deux du réseau des ions fluorures soit occupé par un ion métallique, montre qu'il subsiste un site interstitiel inoccupé, de symétrie cubique. Dans ce type de cristaux, on a trouvé que l'énergie maximale des phonons est 412 cm⁻¹ pour CdF₂ et 395 cm⁻¹ pour SrF₂.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales et propriétés structurales et physico-chimiques des matrices hôtes

Le tableau II-1 rassemble les principales propriétés des deux matrices étudiées, CdF₂ et SrF₂

Tableau II-1: Principales propriétés physiques des cristaux MF₂ (M = Cd, Sr)

Matrices	CdF ₂	SrF ₂
Structure	Cubique	Cubique
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	Fm3m où O ₅ ^h	Fm3m où O ₅ ^h
Paramètre de maille (Å°)	a= 5.3885 [1]	a =5.800 [2]
Nombre de motifs par maille	4	4
volume de la maille (Å°³)	156.416 [2]	195.112 [2]
Symétrie du site cationique occupée par l'ion terre rare	C _{4v}	C _{4v}
Indice de réfraction	1.5753 λ=0.589 [3]	1.42
Energie maximale des phonons (cm⁻¹)	412 [2]	395 [2]
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	2.65 [4]	0.01
Densité (ρ) g/cm³	6.33 [4]	4.24 [4]
Température de Fusion (K)	1348 [4] 1100°C [5]	1736 [4]
Largueur du Gap (eV)	8[6]	11.2 [7]
Site	Multisites [8]	Multisites [8]

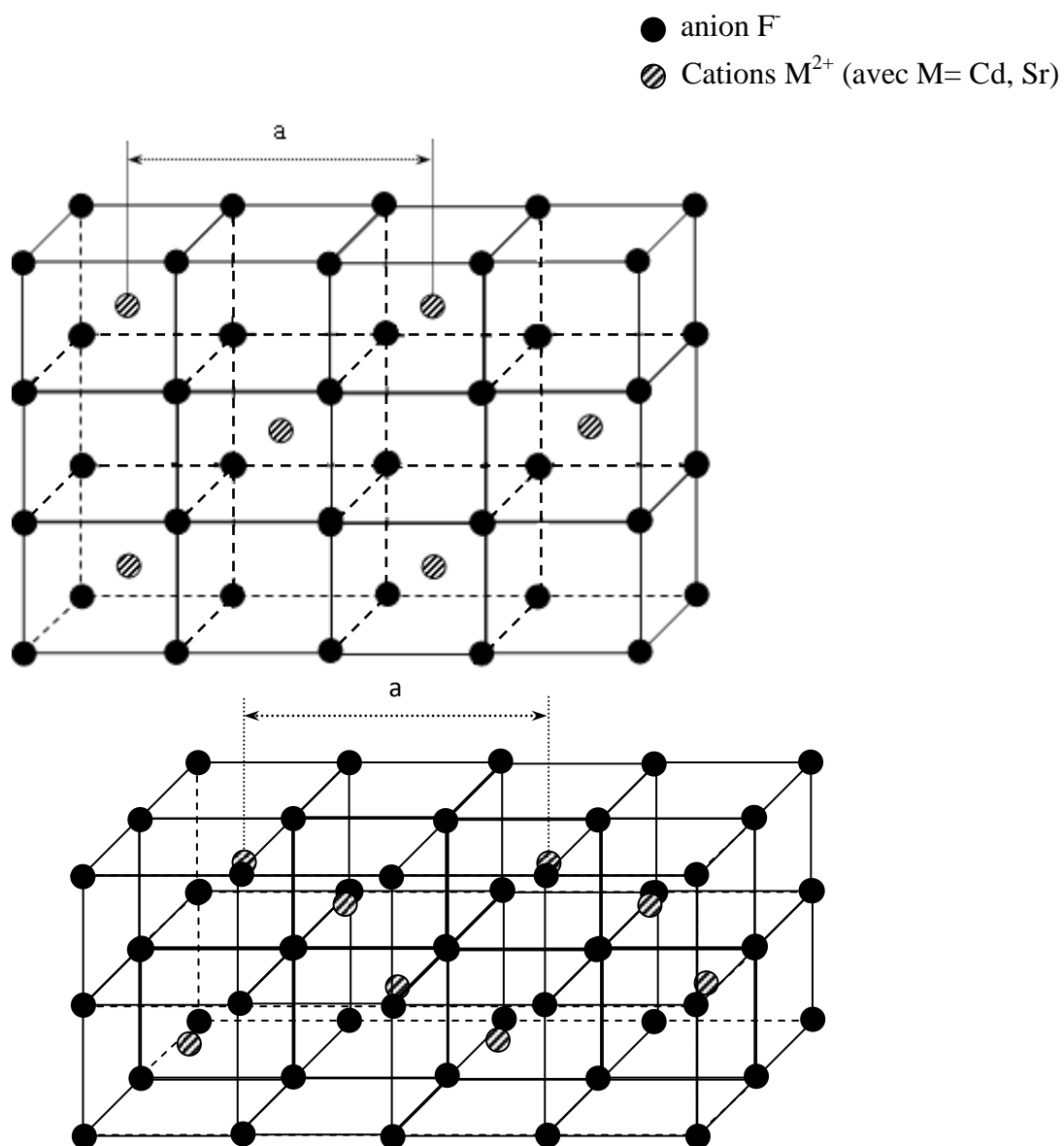


Figure II-2: Structure de type fluorine

II-3. Caractère multi-sites des cristaux MF₂

Les ions Er³⁺ occupent plusieurs sites dans les cristaux MF₂ (M = Cd, Sr), d'où l'appellation multi-sites.

L'ion Er³⁺ vient en substitution de l'ion M²⁺. La neutralité électrique de la matrice, est assurée par un ion F⁻ se place en position interstitielle près de l'ion de terre rare, et implique que l'environnement de l'ion Er³⁺ soit différent d'un site à l'autre. Dans ces matrices, il y a création de plusieurs sites (site C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, O_h), cependant le champ cristallin du site cubique n'est pas perturbé car l'ion F⁻ est loin de l'ion de terre rare.

Remarquons que ces sites sont les sous-groupes de O_h, on peut donc considérer les symétries basses comme une perturbation du groupe O_h, qui lève plus ou moins complètement la dégénérescence du niveau de l'ion libre. Les ions Er³⁺ peuvent également formée des centres paires, mais l'importance de ces centres diminue avec l'augmentation de la taille du cation de la matrice hôte de la série Cd, Ca, Sr, Ba.

II-4. Insertion de l'ion lanthanide dans les cristaux de type fluorine

La compensation de charges est posée lorsqu'un ion lanthanide trivalent remplace un cation métallique divalent dans la matrice d'accueil. La neutralité électrique est assurée par différents types de compensation dans les matrices de types fluorines :

- un anion monovalent interstitiel
- une lacune cationique
- un cation monovalent se substituant au cation divalent du réseau
- un anion divalent en substitution de l'ion fluorure du réseau
- un électron

II-4-1. Compensation par un anion F⁻ interstitiel

L'ion F⁻ interstitiel peut se trouver soit en plus proche voisin de l'impureté trivalente, soit en deuxième plus proche voisin, soit à plus grande distance. Dans le cas où le F⁻ est localisé en premier plus proche voisin, en position $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, soit à distance $\frac{a}{2}$ de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C_{4V}. Autour de ce dernier, il y a six positions équivalentes, soit trois directions pour les dipôles ainsi constitués (Figure II-3). Des études optiques [9,10] et de résonance paramagnétique électronique [11] montrent que le site C_{4V} a souvent été trouvé dans les cristaux de CaF₂, autrement dit un petit paramètre de maille élémentaire favorise la formation du site C_{4V}.

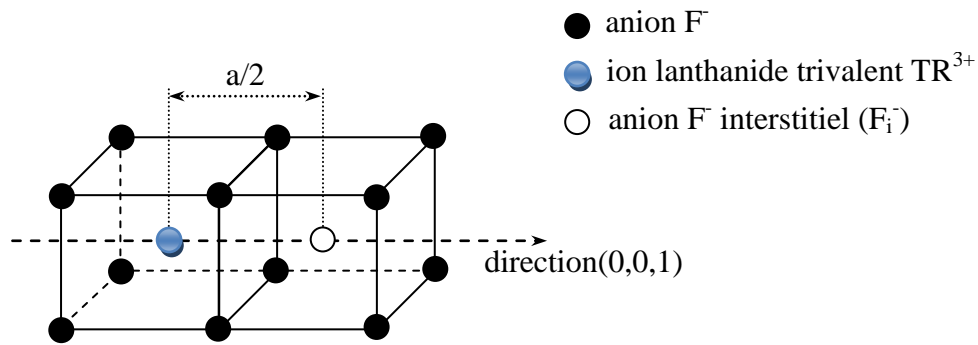


Figure II-3 : Symétrie tétragonale C_{4V}

Lorsque l'anion F⁻ interstitiel est localisé en deuxième plus proche voisin, en position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, soit à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C_{3V} (trigonale) avec huit positions équivalentes en quatre orientations de dipôle (Figure II-4).

Si l'anion F⁻ interstitiel se trouve en troisième plus proche voisin, en position $(1, \frac{1}{2}, 0)$, soit à une distance $\frac{a\sqrt{5}}{2}$ de l'ion trivalent, la symétrie est C_S, avec 24 position équivalentes et donc

12 orientations dipolaires. Le grand rayon ionique du cation (comme Sr^{2+}) favorise la formation du site C_{3v} [12]

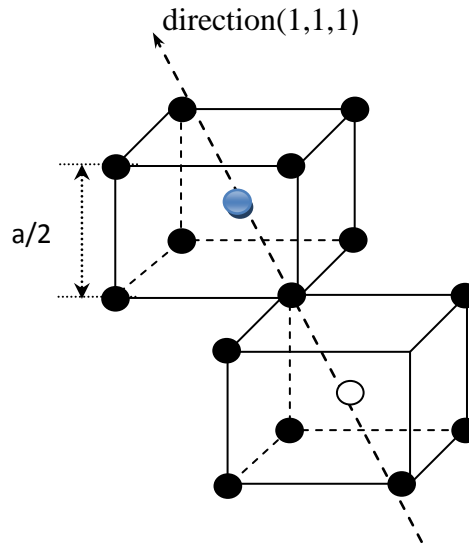


Figure II-4: Symétrie trigonale C_{3v} (mêmes légendes avec la figure précédente)

Dans le cas où l'ion F^- est encore plus éloigné de l'ion lanthanide, on peut supposer que le site de l'ion trivalent n'est plus perturbé par le F^- interstitiel. Dans ce cas, la symétrie du site étudié est O_h , comme pour un site cubique parfait.

II-4-2. Cation monovalent (Na^+)

Les fluorures alcalins tels NaF , LiF , et KF sont utilisés pour assurer la compensation à l'aide d'un codopant comme exemple un cation monovalent. L'étude sur ce type de compensation de charge par cation monovalent M^+ en substitution de M^{2+} dans le réseau cristallin a été effectuée pour la première fois dans les années 50 par Mandel [13], Rubenstein [14], et Wagner [15]. Dans les années 60, plusieurs groupes ont étudié le rôle du sodium monovalent (Na^+) dans les cristaux de fluorite. Rappelons le travail de Gilfanov et al. [16]. Le cation assurant la compensation, vient, alors, se placer en substitution d'un cation divalent du réseau. Le site correspondant à la position de plus proche voisin $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ est de symétrie

C_{2V} (orthorhombique). La distance entre l'ion lanthanide et le cation monovalent est $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Il existe 12 positions équivalentes qui correspondent à 6 orientations possibles du dipôle.

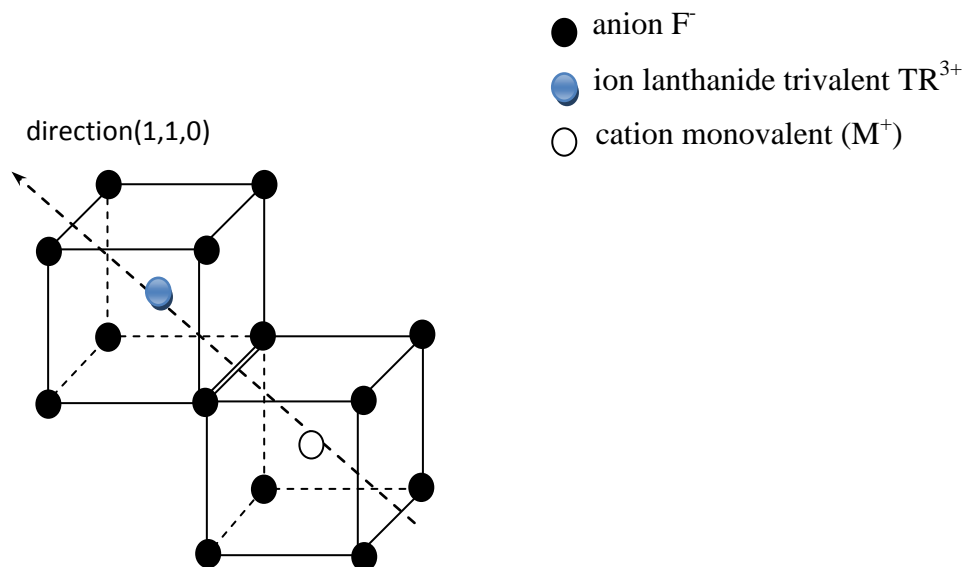


Figure II-5: Symétrie orthorhombique C_{2V}

Pour la position du cation M^+ en deuxième plus proche voisin $(1, 0, 0)$, la symétrie est tétragonale (C_{4V}). L'ion lanthanide est situé à une distance a du cation monovalent, avec 6 positions équivalentes. Dans le cas de la lacune cationique, les sites sont identiques

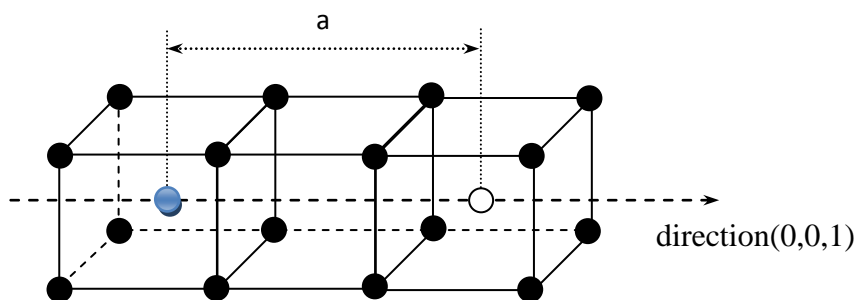


Figure II-6: Symétrie tétragonal C_{4V}

II-4-3 Anion divalent

Les plus courants de ces ions O^{2-} et S^{2-} . Ils peuvent être introduits volontairement sous forme d'oxydes et de sulfures ou par traitement thermique. Ils peuvent être également présents sous forme d'impuretés parasites. Ils se substituent à l'ion fluorure du réseau.

En position de plus proche voisin $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ soit à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, le site correspondant est de type C_{3V} . Les 8 sommets du cube constituent, alors, les positions équivalentes.

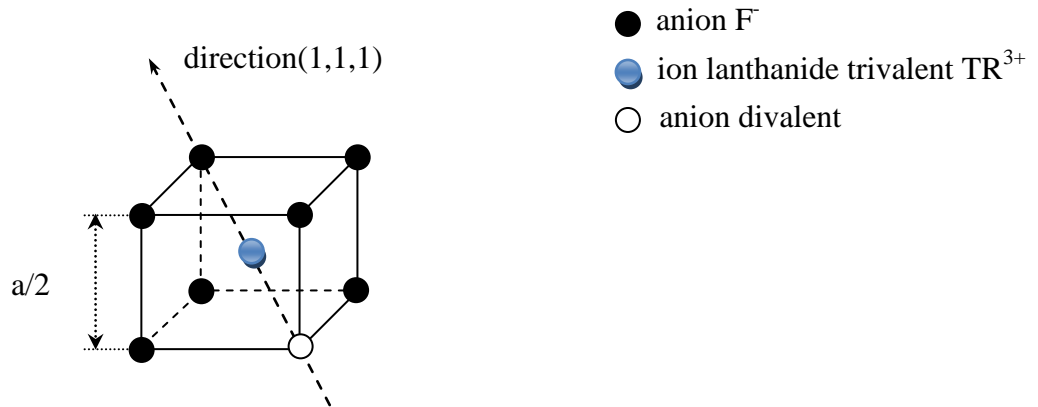


Figure II-7: Symétrie trigonal C_{3V} (I)

Lorsque l'anion divalent se situe en deuxième plus proche voisin $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ la symétrie est de type C_s avec 24 positions équivalentes.

L'étude du site trigonal avec O^{2-} , par double résonance paramagnétique électronique et nucléaire, a mis en évidence un deuxième site trigonal où interviennent 4 ions O^{2-} , un ion F^- et trois lacunes anioniques placés en premiers voisins de l'ion lanthanide [17].

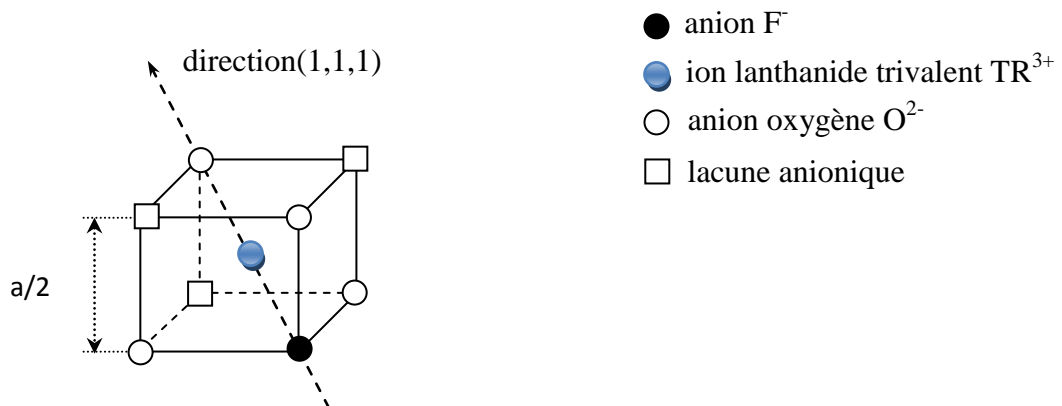


Figure II-8: Symétrie trigonal C_{3V} (II)

II-4-4. Site cubique

L'ion dopant est un ion de TR trivalent. Il se substitue à un ion de la matrice hôte divalent. Il y a alors un déséquilibre de charges qu'il faut compensés. Cette compensation de charges s'effectue, globalement, sur l'ensemble du cristal mais elle n'est pas assurée, localement, pour tous les sites. Les études de résonance paramagnétique électronique, notamment, ont montré une grande abondance de sites de symétrie cubique même sous faible concentration (inférieure à 0.1 mol%) (Figure II- 9), en particulier dans le fluorure de cadmium [18]. Il est généralement admis que la symétrie reste cubique lorsque l'élément compensateur est situé à une distance d'au moins deux fois le paramètre du réseau.

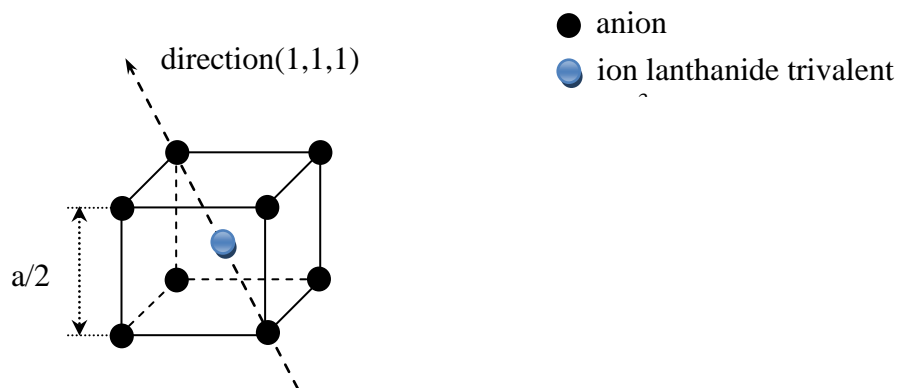


Figure II-9: Symétrie O_h

II-5. Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission

II-5-1. Spectres d'absorption à température ambiante

Nous avons enregistré les spectres d'absorption à température ambiante au moyen d'un spectrophotomètre type Cary 500 (Figure II- 10). Il est doté d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Dans le domaine de proche infrarouge les bandes passantes sont de l'ordre de 0.01 à 5 nm tandis que dans le domaine l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le spectrophotomètre Cary 500 possède deux détecteurs, l'un est un photomultiplicateur (PM) R298 et l'autre est une photodiode au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface. Deux sources lumineuses permettent l'excitation : une lampe à arc au deutérium pour la gamme spectrale UV-Visible et une lampe halogène de tungstène pour la gamme Visible – PIR. Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm³ peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm, il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm).

Les signaux détectés sont respectivement $I_T(\lambda)$ pour la voie de mesure et $I_0(\lambda)$ pour la voie de référence. Les deux signaux permettent de calculer la densité optique $DO(\lambda)$:

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) * e^{-DO(\lambda)}$$



Figure II- 10 : Spectrophotomètre Cary 500

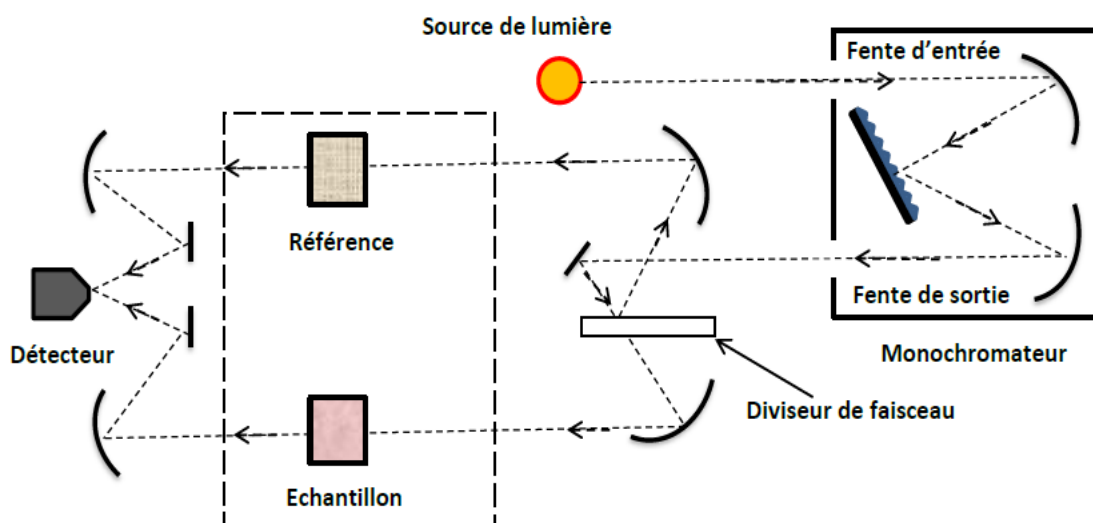


Figure II-11: Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice SrF₂:Tm³⁺ (2%)) (a) Photographie de l'appareillage, (b) Schéma de principe

II-5-2. Spectres de fluorescence à température ambiante

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre de luminescence de type Perkin Elmer LS-50B travaillant dans le domaine spectral 200-900 nm (Figure II- 12). L'échantillon est excité par une lampe Xénon. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle au moyen d'une lame transparente. Le signal émis par l'échantillon est analysé par un deuxième monochromateur puis détecté par un détecteur placé à la sortie du monochromateur appelé aussi monochromateur d'émission.

Spécifications de la LS-50B:

Le Perkin-Elmer LS-50B est un spectromètre de luminescence avec la capacité de mesure de la fluorescence, la phosphorescence, la chimioluminescence et la bioluminescence.

- Source d'excitation : lampe à décharge au xénon, équivalent à 20 kW pour la durée de 8 ms. La largeur à mi-hauteur d'impulsion <10 ms.

- Détecteur d'échantillonnage : photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm. Photomultiplicateur R928 pour un fonctionnement jusqu'à 900 nm.

- détecteur de Référence : photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm.

- Monochromateurs : de type Monk-Gillieson couvrent les plages suivantes : Excitation 200-800 nm, Émission 200-650 nm avec photomultiplicateur standard, 200-900 nm avec option photomultiplicateur R928.

- Filtres d'émission : coupure (passe-haut) filtres à 290, 350, 390, 430 et 515 nm.

- Passe-bande spectrale : Les fentes d'excitation (de 2,5 à 15,0 nm) et des fentes d'émission (2,5 à 20,0 nm) peut être modifiée et sélectionné par incréments de 0,1 nm.

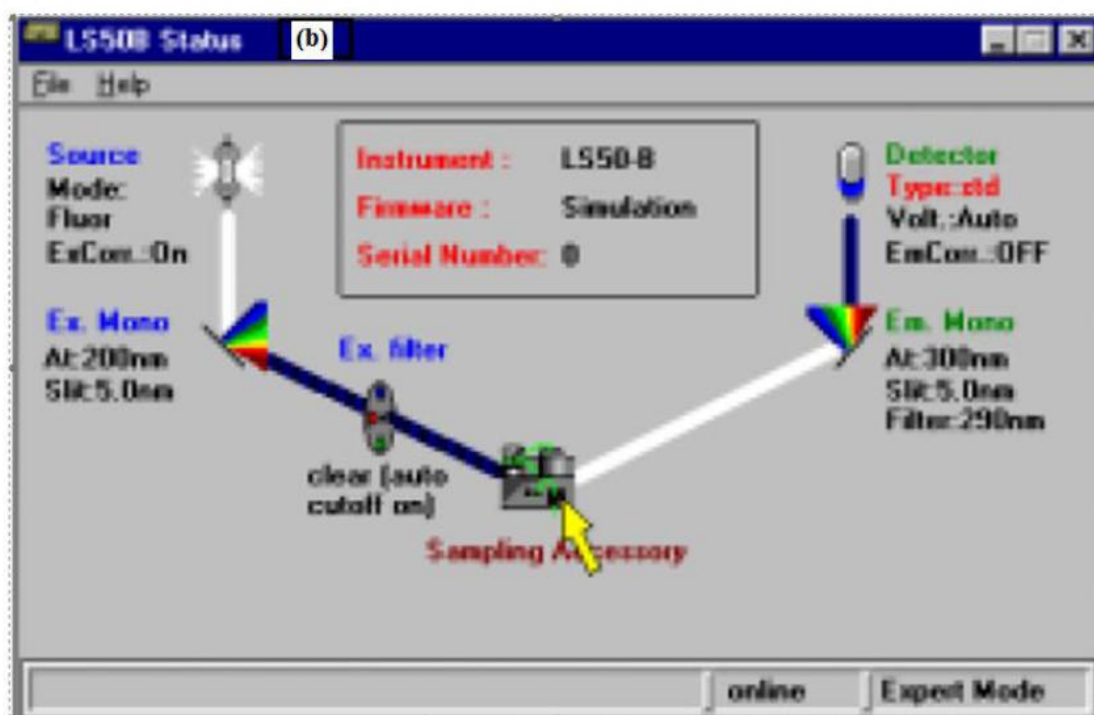
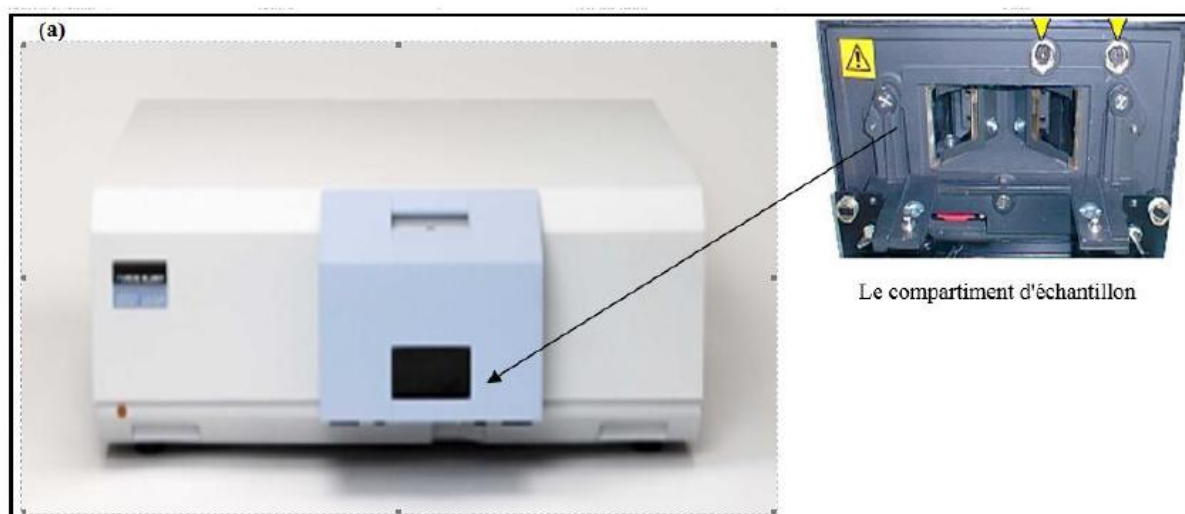


Figure II- 12: Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage,

(b) Principe de fonctionnement

CHAPITRE II : Techniques expérimentales et propriétés structurales et physico-chimiques des matrices hôtes

Pour les spectres de luminescence de type up-conversion et pour irradier les échantillons, on utilise une source lumineuse de type laser Ti : saphir modèle Cohérent 890, c'est un laser à l'état à solide accordable sur un vaste domaine de longueur d'onde s'étendant de 690 à 1100 nm. Le milieu actif est le saphir cristallin (Al_2O_3) contenant environ 0.1% en masse de Ti_2O_3 . Le titane est présent en tant qu'ion de transition à l'état trivalent Ti^{3+} et l'effet laser se produit entre les niveaux d'énergie de cet ion. Ce laser présente un autre avantage, puisqu'il peut fonctionner aussi bien en mode continu (CW) qu'en mode pulsé. Dans le mode CW, le laser à Ti : saphir peut être pompé par un laser CW à argon ionisé, et peut fournir une puissance de 5W. Dans le mode pulsé, le pompage est en générale obtenu à l'aide d'un laser pulsé YAG : Nd^{3+} et on peut obtenir une énergie d'impulsion de 100 mJ. La fluorescence est émise de façon isotrope par l'échantillon, mais elle est recueillie à 90° de la direction du faisceau de pompe, de façon à ne pas saturer le détecteur. Un jeu de lentilles permet de collecter la fluorescence émise dans un angle solide autour de cette direction et de la focaliser sur les fentes d'entrée d'un monochromateur. Les spectres d'émission sont ensuite visualiser et enregistrer à l'aide d'un analyseur de spectres optique (OSA).

II-5-3. Spectres de déclin de fluorescence

Les durée de vie des différents niveaux émetteurs de l'ion de terre rare en question sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer LS-50B. La mesure consiste l'enregistrement des plusieurs spectres avec des temps de retard croissant (0.03, 0.04, 0.05 ...) jusqu'à l'intensité des pics observés devient très faible, à l'aide d'un logiciel graphique (origine) on fait le traitement des spectres obtenues et on extrait les spectres de déclin de fluorescence des différents niveaux.

Références bibliographiques

- [1] H. M. Haendler, W. J. Bernard, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5218
- [2] X. Zhang, Thèse de Doctorat, Université de Reims (France) 1996
- [3] B. Krukowska-Fulde and T. Niemyski, J. Cryst. Growth, 1 (1967) 183
- [4] P. A. Popov, P. P. Fedorov, and V. V. Osiko. Phys. solid state 52 (3) (2010) 504
- [5] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics - 56th edition", CRC Press – Cleveland (1975)
- [6] N.S. Sokolov, S.M. Suturium. Thin Solid Films 367 (2000) 112
- [7] L. K. Ermakov, P. A. Rodnyi, and N. V. Starostin, Fiz. Tverd. Tela, 33 (9) (1991) 2542
- [8] J.P. Jouart, G.Mary, J. Phys IV, Colloque C7. 1 (1991) C7-335
- [9] M. B. Seelbinder, J.C. Wright, Pys. Rev. B 20 (1979) 4308
- [10] D.S. Moore, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 74 (1981) 1626
- [11] L.S. Kornienko, A.O. Rybaltovskii, Sov. Phys. Solid State 13 (1972) 1785
- [12] I.B. Aizenberg, M.P. Davydova, B.Z. Malkin, A.I. Smirnov, A.L. Stolov, Sov. Phys. Solid State 15 (1973) 914
- [13] G. Mandel, B. S. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1957
- [14] Rubenstein, Ph. D thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958
- [15] P. R. Wagner, Ph. D thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1965
- [16] F. Z. Gilfanov, L. D. Livanova and A. L. Stalov, Sov. Phys. Solid State, 8 (1966) 108
- [17] T. R. Reddy, E. R. Davies, J. M. Baker, D. N. Chambers, R. C. Newman, B. Ozbay. Phys. Lett. 36 A (1971) 23
- [18] J. M. Baker, F. I. B. Williams. Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 1340

CHAPITRE III

*Théorie de Judd-Ofelt et ses
applications*

En 1962, Judd et Ofelt [1, 2] ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Ce modèle a été développé pour calculer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions de terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Pour un ion dans une matrice donnée, les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant le couple matrice – ion dopant, sont calculés à partir d'un spectre d'absorption à température ambiante. Les paramètres rendent compte de l'action du champ cristallin sur l'ion et permettent de calculer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares. Cette méthode permet l'accès à plusieurs grandeurs physiques : probabilités de transition, durées de vie radiative, rapports de branchement, section efficace d'émission. La connaissance de ces grandeurs est capitale pour les différentes applications lasers dont est l'objet des matrices solides dopées aux ions de terres rares. Cette analyse suppose également une équipartition des populations dans les différents sous-niveaux Stark de chaque niveau électronique, par conséquent le calcul doit être effectué à partir des spectres d'absorption enregistrés à une température suffisante.

III- 1. Forces de transitions dipolaires magnétiques

Si un ion de terre rare trivalent est inclus dans une matrice, la force d'une transition entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$, d'états respectifs $|4f^n \alpha [L, S] J\rangle$ et $|4f^n \alpha' [L', S'] J'\rangle$ noté S peut se décomposer en deux termes un terme dipolaire magnétique (DM) et un terme dipolaire électrique (DE).

La force de transition dipolaire magnétique s'écrit sous la forme :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{1}{e^2} \right) \left| \langle 4F^n \alpha [L, S] J | \vec{L} + 2\vec{S} | 4F^n \alpha' [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III- 1})$$

Où les $\langle 4F^n \alpha [L, S] J | \vec{L} + 2\vec{S} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur en couplage L-S pur.

Les valeurs des forces de transition S^{DM} dipolaire magnétiques ne dépendent pas de la matrice hôte mais seulement de l'ion terre rare. On peut les calculer ou bien utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion se trouvant éventuellement dans une matrice différente.

III-2. Forces des transitions dipolaires électriques

Le calcul des intensités des transitions est très difficile dans le cas d'une transition dipolaire électrique, Les développements de Judd [3] et Ofelt [4] ont permis de résoudre ce problème au prix de l'hypothèse simplificatrice expliquée précédemment.

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

$$S_{JJ'}^{DE} = \left(\frac{1}{e^2} \right) \left| \langle 4F^n \alpha [L, S] J | \vec{D}_{DE} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III- 2})$$

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

La force dipolaire électrique calculée est donnée par l'expression suivante :

$$S_{JJ'}^{DEcal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4F^n \alpha [L, S] J | U^{(t)} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III- 3})$$

Avec $\langle 4F^n \alpha [L, S] J | U^{(t)} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de range t, l'article de Weber et al [5] et celui de Carnall et al [6], permettent de connaître la procédure de calcul de ces différents éléments et leurs valeurs suivant les états propres, ces éléments dépendent de l'ion de terre rare et de la transition considérée, mais ne dépendent pas de la matrice d'accueil.

On détermine expérimentalement les transitions électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$ en utilisant la formule suivante:

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left(\frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\lambda} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III- 4})$$

h: constante de Planck

C: vitesse de la lumière

(2J+1) la multiplicité la plus basse ; n est indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde moyenne.

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

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda}{\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda} \quad (III- 5)$$

$\sigma_{abc}(\lambda)$ est la section efficace d'absorption calculée à partir d'un spectre d'absorption réalisé à température ambiante à l'aide de la formule :

$$\sigma_{abc}(\lambda) = \frac{\ln 10 \cdot D \cdot O}{L \cdot N} \quad (III- 6)$$

Où :

L : épaisseur de l'échantillon.

DO: la densité optique.

N : la concentration des ions dopants.

Où L est l'épaisseur de l'échantillon, DO et N sont la densité optique et la concentration des ions dopants.

La force de transition dipolaire électrique mesurée est déduite alors en se servant de la formule de Kravetz [7] et des équations (III. 1) $S_{JJ'}^{DM}$ et (III.4) $S_{JJ'}^{mes}$ soit :

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) \cdot S_{JJ'}^{DM} \quad (III- 7)$$

Les forces de transition dipolaires électriques mesurées sont comparées à l'expression (III-3). A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés pour égaliser les forces de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEmes}$ et $S_{JJ'}^{DEcal}$, nous pouvons obtenir les paramètres Ω_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 termes d'écart- type :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (\text{III-8})$$

Ou 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 (par exemple 20%), 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 Ω_i sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel $U^{(t)}$, nous pouvons déterminer les forces dipolaires électriques (III-3) pour toutes les transitions, et surtout celles de l'émission spontanée. Les calculs deviennent plus fiables que lorsque la température est suffisamment élevée pour que la troisième hypothèse de Judd et ofelt soit satisfaite.

III-3. Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt

Nous allons citer les formules qui interviennent dans le formalisme de Judd-Ofelt :

♦ La probabilité d'émission spontanée se déduit des forces de transition dipolaire magnétique et dipolaire électrique à l'aide des équations (III-1 et III-3) :

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

La connaissance des $A_{JJ'}^{Tot}$ 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 (par exemple l'article de Krupkesur le YAG : Nd³⁺ [7]).

♦ Les durées de vie radiative:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III-10})$$

♦ Le rapport de branchement $\beta(J \rightarrow J')$, qui caractérise le pourcentage de désexcitation d'un niveau $^{2S+1}L_J$ vers un niveau inférieur en énergie $^{2S'+1}L_{J'}$, s'exprime par:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (III-11)$$

III-4. Calcul des éléments de matrice réduits

III-4-1. Eléments 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 [8], 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 [9]. Ces éléments réduits sont tabulés dans le livre de Kaminski [10], 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 $I_{15/2}^4$ et les niveaux excités $^{2S'+1}L_{J'}$, dont nous avons besoin pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt de l'ion Er^{3+} .

Tableau III-1 : Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \left\| U^{(i)} \right\| 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \left\| \bar{L} + 2\bar{S} \right\| 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ et les multiplets excités $^{2S'+1}L'J'$ de l'ion Er^{3+} [10]

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L'_J$	$\left\langle \left\ U^{(2)} \right\ \right\rangle^2$	$\left\langle \left\ U^{(4)} \right\ \right\rangle^2$	$\left\langle \left\ U^{(6)} \right\ \right\rangle^2$	$\left\langle \left\ \bar{L} + 2\bar{S} \right\ \right\rangle^2$
$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	0,01950	0,11734	1,43164	18,91644
	$^4I_{11/2}$	0,02536	0,00012	0,39961	0
	$^4I_{9/2}$	0	0,15664	0,00662	0
	$^4F_{9/2}$	0	0,55336	0,46835	0
	$^4S_{3/2}$	0	0	0,22780	0
	$^2H(2)_{11/2}$	0,71182	0,40974	0,08618	0
	$^4F_{7/2}$	0	0,14729	0,62878	0
	$^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$	0	0	0,34553	0
	$^2H(2)_{9/2}$	0	0,01869	0,22025	0

III-5. Calibrage des spectres d'émission en section efficace d'émission

On peut calibrer les spectres d'émission qui sont toujours d'abord tracés en intensités relatives en section efficaces d'émission. Pour se faire, on utilise l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes:

-Méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L)

Dans ce cas, la section efficace d'émission se déduit du rapport de branchement β de la transition considérée et la durée de vie radiative τ_{rad} du niveau émetteur en tenant compte du facteur de forme de la raie d'émission $g(\lambda)$ [11]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (III-12)$$

Où n est l'indice de réfraction du matériau et c la vitesse de la lumière. Le facteur de forme de la raie en émission se déduit du spectre d'émission tracé en intensité relative $I(\lambda)$ de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre λ_1 et λ_2 .

III-6. Différents mécanismes d'up-conversion de l'ion Er^{3+}

Le mécanisme d'up-conversion est un processus d'émission anti-Stokes des ions de terres rares, dans lequel un rayonnement d'excitation de grande longueur d'onde est converti en une émission de lumière de plus courte longueur d'onde suite à l'absorption de deux ou plusieurs photons. Le phénomène d'up-conversion peut avoir lieu dans les matériaux monodopés ou co-dopés par deux ou plusieurs types d'ion de terre rare où la concentration est forte. Pour obtenir des émissions radiatives très efficaces des ions de terres rares, la désexcitation non-radiative assistée par les phonons doit être limité à l'extrême, qui nécessite des matrices hôtes avec des énergies de phonons aussi faibles que possible. A titre de rappel, l'énergie maximale de phonon des cristaux est :

Pour les oxydes ($\approx 600 \text{ cm}^{-1}$) > les fluorures ($\approx 355 \text{ cm}^{-1}$) > les chlorures ($\approx 260 \text{ cm}^{-1}$) > les bromures ($\approx 172 \text{ cm}^{-1}$) > les iodures ($\approx 144 \text{ cm}^{-1}$) [12].

Dans le cas des ions Er^{3+} , les différents mécanismes d'up-conversion sont les suivants :

III-6-1. Cas d'un simple dopage par l'Er³⁺

1) Excitation du niveau ⁴I_{13/2}

Après une excitation à 1540 nm qui correspond à la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ des ions Er³⁺, l'up-conversion se produit quand un ion Er³⁺ excité (sensibilisateur) transfère son énergie à un ion Er³⁺ voisin (activateur) [13, 14, 15]. Ce dernier va monter vers les niveaux de plus haute énergie par le processus d'absorption dans l'état excité comme illustré sur la figure (III-2). L'absorption dans l'état fondamental (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) est suivie par l'absorption dans l'état excité (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) donne lieu à des émissions autour de 800 et 980 nm correspondes aux transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivement. Un deuxième transfert d'énergie conduit à la transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, une émission rouge autour de 660 nm est alors absorbée. Si l'ion activateur est dans son état excité ${}^4I_{9/2}$, un transfert d'énergie peut mener à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, la désexcitation vers le niveau fondamental se traduit par une émission verte autour de 540 nm.

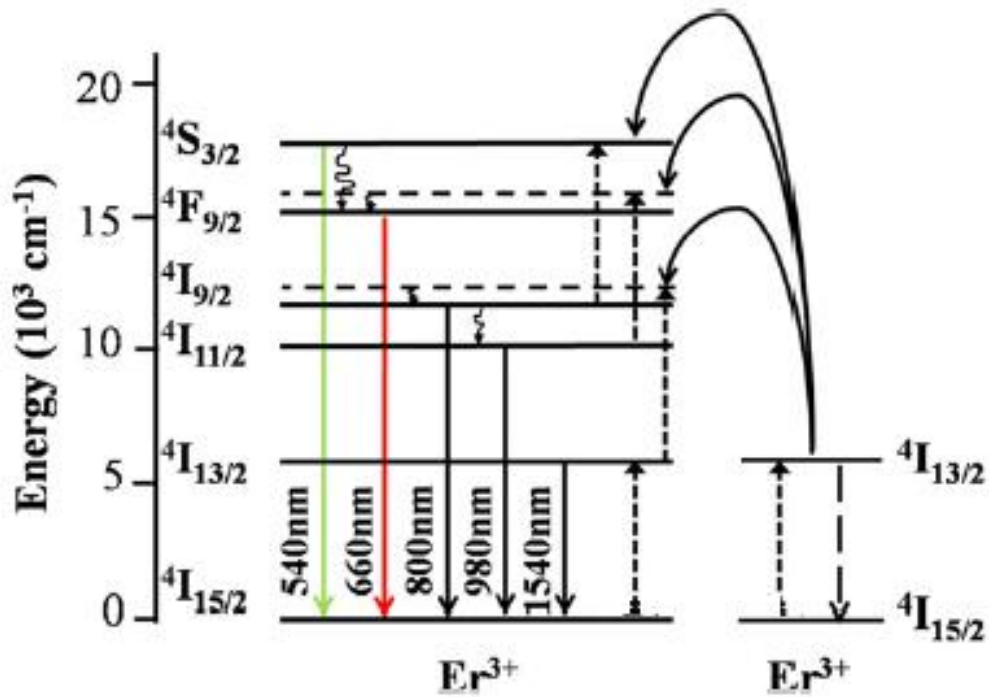


Figure III-1 : Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{13/2}$ [13]

2) Excitation du niveau $^4I_{11/2}$

Le phénomène d'upconversion conduisant à des émissions verte et rouge [16-18] peut avoir lieu via le processus d'absorption dans l'état excité (ESA) schématisé à la figure (III-3). L'ion Er^{3+} est excité de l'état fondamental à l'état $^4I_{11/2}$ en absorbant un photon de longueur d'onde 980 nm (photon de pompe). La pompe est assurée par une diode laser émettant à 980 nm. Puis il absorbe l'énergie transférée d'un ion Er^{3+} voisin pour monter à l'état $^4F_{7/2}$. Après des transitions non-radiatives multi-phonons, l'émission verte correspond à la transition $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (520 - 545 nm) et l'émission rouge résulte de la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm).

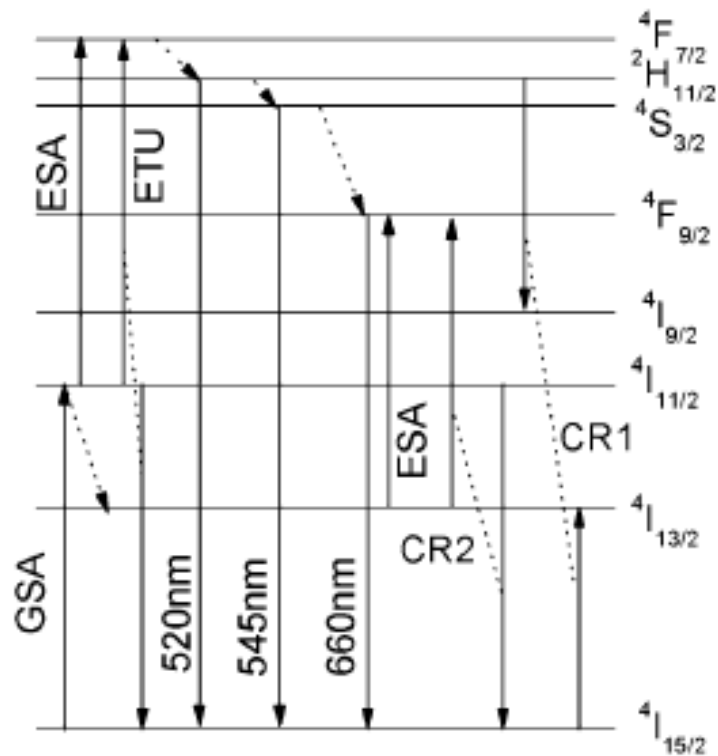


Figure III-2 : Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{11/2}$

3) Excitation du niveau $^4I_{9/2}$

Si la longueur d'onde d'excitation est de 785nm, les ions Er^{3+} sont excités de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers l'état $^4I_{9/2}$, l' Er^{3+} se désexcite de manière non-radiative vers le niveau métastable $^4I_{11/2}$, puis vers le niveau $^4I_{13/2}$. L'ion qui est dans l'état $^4I_{11/2}$ peut absorber un autre photon de pompe (ESA1) et monter vers les niveaux thermalisés $^4F_{3/2, 5/2}$, par de processus de relaxation multi-phonons, nous pouvons observer l'émission verte et rouge. De la même manière, l'ion Er^{3+} dans l'état $^4I_{13/2}$ peut absorber un photon de pompe (ESA2) qui conduit à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$.

Le mécanisme de transfert d'énergie (ET) est également possible pour remplir ces niveaux luminescents. Un ion excité relaxe de niveau $^4I_{11/2}$ au niveau $^4I_{15/2}$ de manière non-radiative

et transfère l'énergie à un ion voisin (ET1) dans le même niveau (${}^4I_{11/2}$). Ce dernier monte au niveau ${}^4F_{7/2}$, ou bien vers un ion voisin (ET2) dans son état ${}^4I_{13/2}$, qui permet la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$.

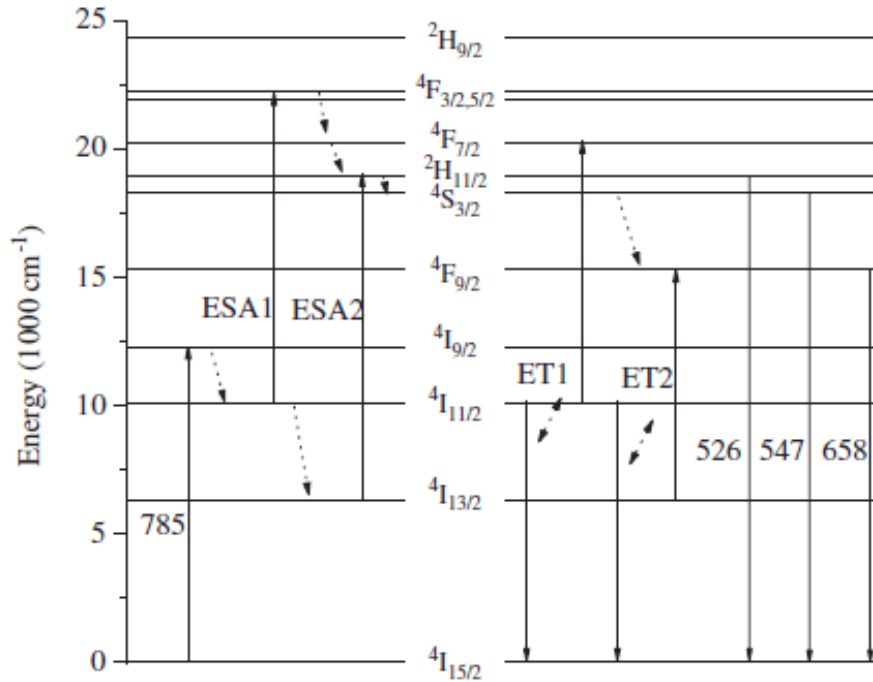


Figure III-3: Processus d'upconversion sous excitation du niveau ${}^4I_{9/2}$ [19]

4) Excitation du niveau ${}^4F_{9/2}$

En excitant le niveau ${}^4F_{9/2}$, les niveaux ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4I_{11/2}$ sont aussi peuplés par le processus de relaxation non-radiative à partir du niveau ${}^4F_{9/2}$. Par le mécanisme de transfert d'énergie, deux ions Er³⁺ dans leurs états ${}^4I_{11/2}$ conduisent au peuplement du niveau ${}^4F_{7/2}$ selon le processus (${}^4I_{11/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{7/2}$), ou un ion Er³⁺ dans l'état ${}^4I_{9/2}$ et un ion dans l'état ${}^4I_{11/2}$ mène à peupler le niveau ${}^4F_{5/2}$ (${}^4I_{9/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{5/2}$). La relaxation non radiative de ${}^4F_{7/2}$ suivie de celle de ${}^4F_{5/2}$ permet remplir les niveaux thermalisés (${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2}$), qui émettent une fluorescence verte autour de 545 nm.

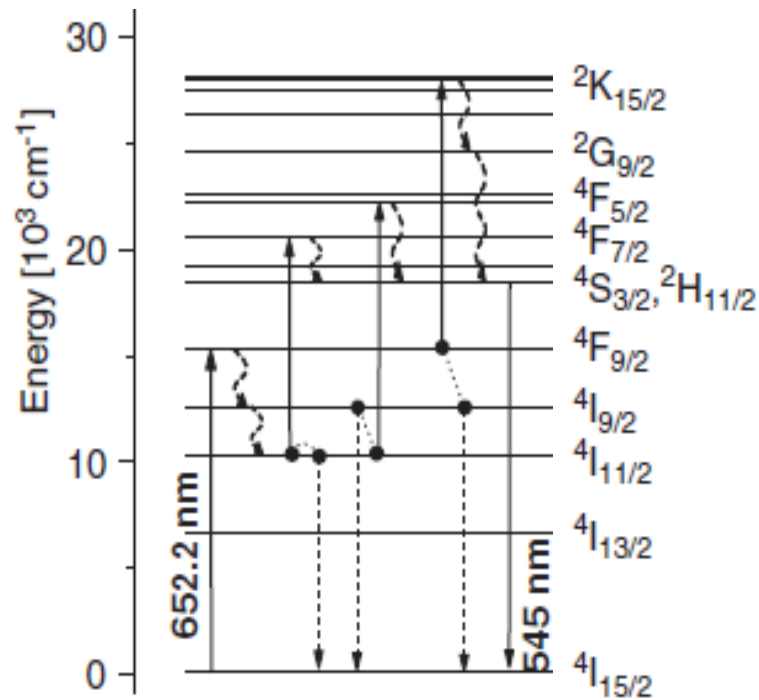
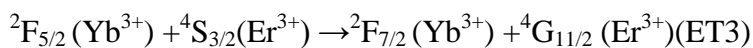
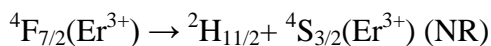
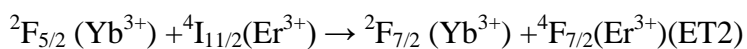
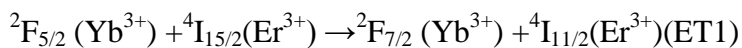
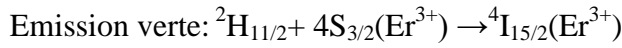
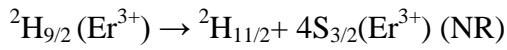
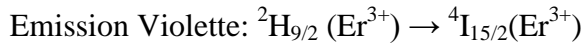
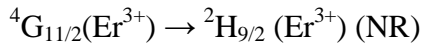


Figure III-4: Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4F_{9/2}$ [20]

III-6-2. Cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+}

Dans le cas du co-dopage, l'ion sensibilisateur le plus utilisé est Yb^{3+} à cause de la disponibilité de sources d'excitation autour de 980 nm en utilisant principalement surtout des diodes lasers ou un laser Ti- Saphir accordable dans le proche infra-rouge [21-24]. Les niveaux de haute énergie des ions Er^{3+} sont peuplés par le processus de transfert d'énergie (ET) à partir des ions Yb^{3+} et la relaxation non radiative (NR) des niveaux supérieurs vers les plus bas niveaux des ions Er^{3+} . Les émissions observées auront lieu selon la succession des processus suivants :





Pour l'émission rouge des ions Er^{3+} :

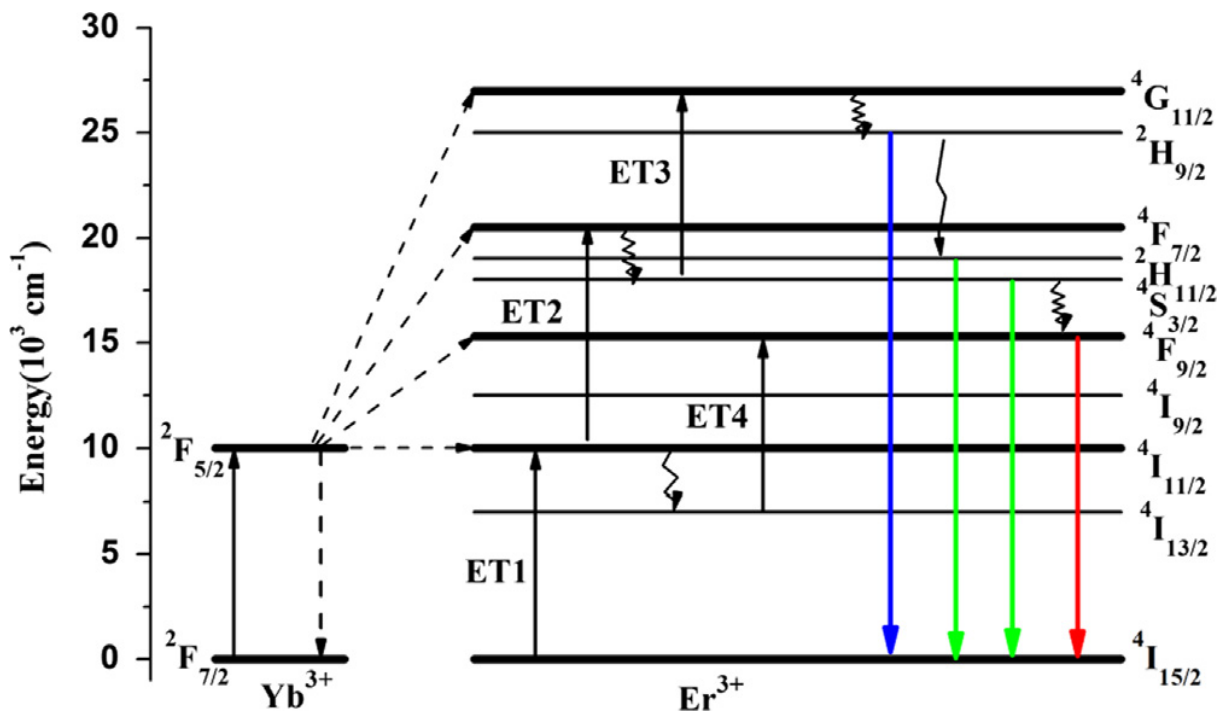
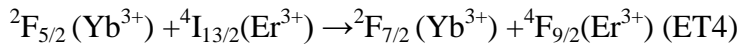
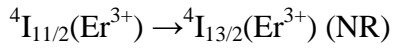
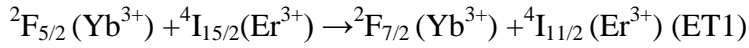


Figure II-.5 : Processus d'upconversion dans le cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+} [21]

Références bibliographiques

- [1] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750
- [2] G.S. Ofelt, Jour .Phys. Chem. 37 (1962) 511
- [3] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750
- [4] G. S. Ofelt, J. Phys. Chem. 37 (1962) 511
- [5] B. G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths. Inter science publishers (1965)
- [6] W. T. Carnal, P. R. Fields and K. Rajnak, J. Chem Phys. 49 (1968) 4412
- [7] W. F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. 7 (1971) 153
- [8] B. R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (McGraw-Hill, New York) 1963
- [9] C. W. Nielson, G. F. Koster, Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations (The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts) 1963
- [10] A. A. Kaminski, Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Scheme, Livre, (CR C press, Boca Raton) 1996
- [11] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E. Stokowski, J. Opt. Soc. Am, 102 (1986) 113
- [12] D. R. Gamelin and H. U. Güdel, Top. Curr. Chem. 214 (2001) 1
- [13] X. Luo, K. Akimoto, Applied Surface Science 273 (2013) 257
- [14] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 829
- [15] S. Fischer, R. Martín-Rodríguez, B. Fröhlich, K. W. Krämer, A. Meijerink, J. C. Goldschmidt, J. Lumin. 153 (2014) 281
- [16] H. Guo, Optical Materials 29 (2007) 1840
- [17] F. Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, Y. Wang, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 20843
- [18] L. Xu, Y. Yu, X. Li, G. Somes falean, Y. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, Optical Materials 30 (2008) 1284
- [19] H. Guo, J. Solid State Chemistry 180 (2007) 127
- [20] H. Yang, Z. Dai, Z. Sun, J. Lumin 124 (2007) 207
- [21] Y. Li, Z. Song, C. Li, R. Wan, J. Qiu, Z. Yang, Z. Yin, Y. Yang, X. Wang, Q. Wang, Ceramics International 39 (2013) 8911
- [22] J.F. Suyver, J. Grimm, K.W. Krämer, H.U. Güdel, J. Lumin 114 (2005) 53
- [23] Y. Li, Y. Pan, Optik 124 (2013) 5131
- [24] S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, A.G. Stefan, O. Toma, Physica B 413 (2013)

CHAPITRE IV

*Phénomènes de transfert d'énergie
entre ions Yb^{3+} et Er^{3+}*

IV-1. Résultat de synthèse et de spectroscopie optique de la matrice CdF₂ : Er³⁺ (1%), Yb³⁺ (4%)

IV-1-1. Propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption du monocristal CdF₂ co-dopé avec des ions luminescents de terres rares Er³⁺ et Yb³⁺ sont enregistrés à température ambiante dans la gamme spectrale de 300 à 1800 nm (Figure IV- 1 a et b). Toutes les bandes sont attribuées aux transitions 4f-4f des ions Er³⁺ et Yb³⁺. Dans la région infrarouge du spectre (Figure IV-1 a), on observe trois bandes positionnées à 800, 980 et 1450 nm. La deuxième bande, montrant une densité optique élevée, correspond à un chevauchement d'absorption entre les deux transitions ²F_{7/2} → ²F_{5/2} (absorption des ions Yb³⁺) et ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} (absorption des ions Er³⁺). Dans ce domaine proche infrarouge, les bandes sont assez larges. Le domaine UV-visible du spectre d'absorption se compose de plusieurs raies, bien résolues, attribuées aux transitions entre le niveau fondamental ⁴I_{15/2} et les niveaux successifs situés dans la gamme spectrale proche UV et visible des ions Er³⁺ comme mentionné sur la figure (IV- 1 b). La position et l'attribution de ces bandes d'absorption ont été faites selon les travaux de Carnall et al. [1] et tous les travaux connexes. Dans ce domaine, les raies sont relativement fines par rapport à celles observées dans le domaine proche infrarouge. Afin d'exploiter les spectres d'absorption au moyen de la théorie Judd-Ofelt, il est judicieux d'enlever le bon fond continu pour chaque bande d'absorption du spectre et de là calculer la longueur d'onde moyenne de chaque transition selon la formule suivante :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{J \rightarrow J'} \lambda DO(\lambda) d\lambda}{\int_{J \rightarrow J'} DO(\lambda) d\lambda} \quad (IV.1)$$

Où DO(λ) est la densité optique exprimée à partir du spectre d'absorption. Cette valeur moyenne est obtenue en utilisant le logiciel graphique ORIGIN dans sa version 8.0.

À partir des longueurs d'onde moyennes mesurées et les sections efficaces d'absorption intégrées, on détermine les forces de transition mesurées des principales transitions comme suit :

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

Où :

- n est l'indice de réfraction de la matrice,
- h est la constante de Planck,
- c est la de la lumière dans le vide,
- ε_0 est la permittivité électrique du vide,
- e est la charge électrique de l'électron,
- $\bar{\lambda}$ est la longueur d'onde moyenne de la transition en question
- J est le moment cinétique total du multiplet responsable de l'absorption
- $\sigma_{abs}(\lambda)$ est la section efficace d'absorption

Les forces de transition dipolaires électriques (DE) mesurées correspondantes sont données par la formule :

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad (IV.3)$$

$S_{JJ'}^{mes}$: étant la force de transition mesurée totale

$S_{JJ'}^{DM}$: étant la force de transition dipolaire magnétique

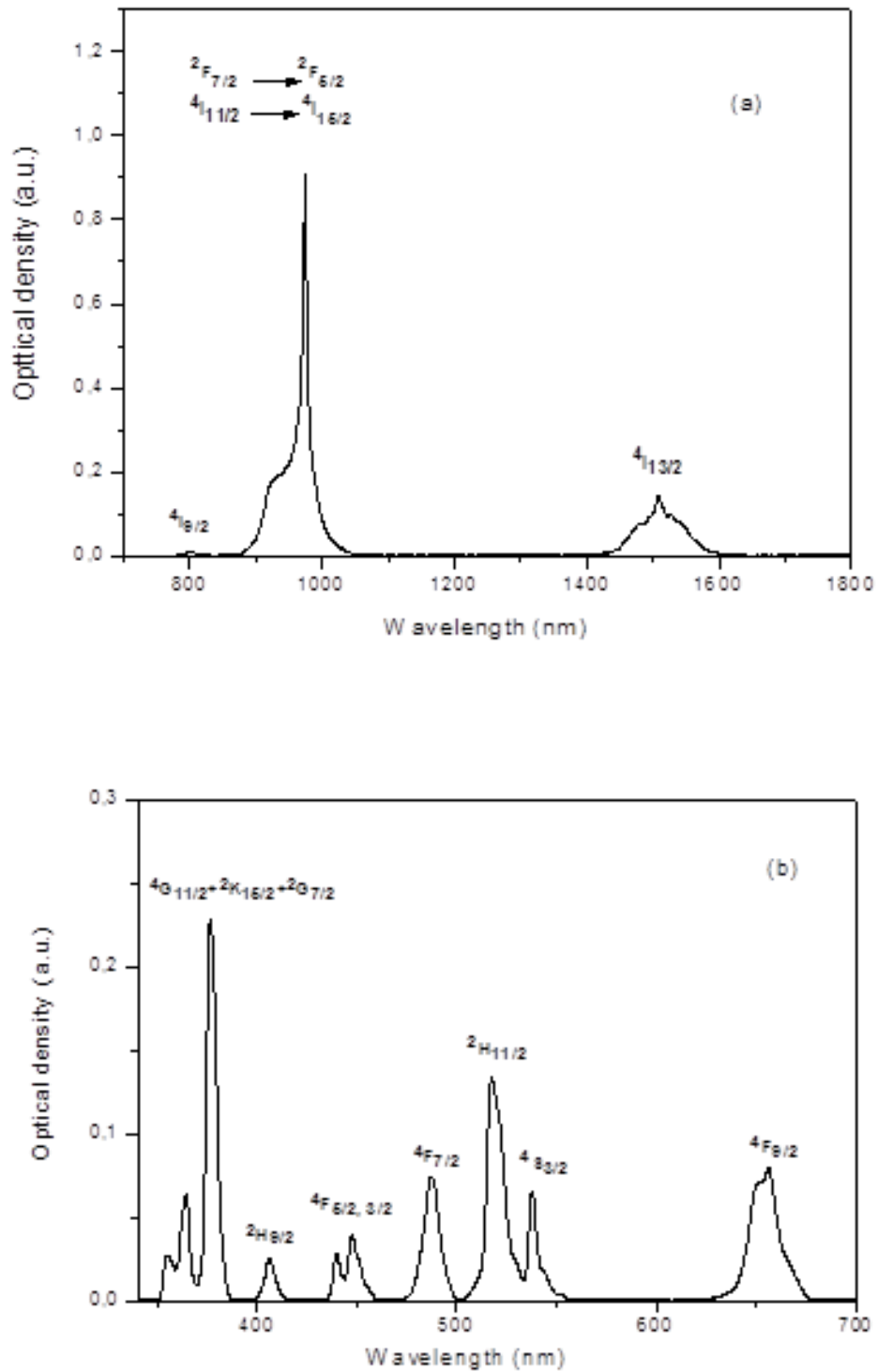


Figure IV- 1: Spectre d'absorption à température ambiante de CdF₂ : Er³⁺ (1 mol. %), Yb³⁺ (4 mol. %) : (a) Domaine UV-visible (b) Domaine infrarouge

CHAPITRE IV : Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

Nous avons choisi six bandes d'absorption les plus nettes, deux du domaine proche infrarouge et quatre du domaine visible. Ces bandes dont les valeurs correspondantes des forces de transitions dipolaires électriques mesurées S_{em} sont indiquées dans tableau (IV-1).

Tableau IV-1 : Forces de transitions mesurées et calculées des ions Er^{3+} codopant avec les ions Yb^{3+} les monocristaux de CdF_2

Transition $^4I_{15/2}$ →	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DM})$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10^{-20} cm^2)	$ S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE} $ (10^{-20} cm^2)
$^4I_{13/2}$	1511.72±0.76	0.7052	1.7506±0.017	1.6682	0.082
$^4I_{9/2}$	801.52±0.89	0	0.1356±0.026	0.0893	0.046
$^4F_{9/2}$	654.14±0.31	0	0.8308±0.009	0.8086	0.022
$^4S_{3/2}$	540.09±0.38	0	0.3103±0.016	0.2524	0.058
$^2H_{11/2}$	519.91±0.36	0	1.0603±0.012	1.0625	0.002
$^4F_{7/2}$	487.31±0.31	0	0.5936±0.011	0.7738	0.18

Dans l'approche de Judd-Ofelt (JO), les forces de transitions dipolaires électriques sont données par l'équation :

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

Où Ω_t ($t = 2, 4, 6$) sont les paramètres d'intensité JO, $U(t)$ sont les éléments de matrice réduits de rang t entre les états caractérisés par les nombres quantiques (S, L, J) et (S', L', J') . Ces éléments de la matrice dépendent uniquement du moment angulaire des états des ions Er^{3+} et sont indépendantes de la matrice hôte et peuvent être trouvés dans la littérature [2] tel que nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent. Les forces de transitions dipolaires magnétiques sont données par la formule suivante :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{1}{e^2} \right) \left| \langle 4F^n \alpha [L, S] J | \vec{L} + 2\vec{S} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (IV.5)$$

Dans le cas des ions Er^{3+} , seul la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2} (\Delta J = 1)$ a une contribution dipolaire magnétique, à savoir $S_{DM} = 0.7052 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. En appliquant un ajustement par la méthode

des moindres carrés entre S_{mes} et S_{cal} , nous calculons les trois paramètres phénoménologiques de JO. Le meilleur ajustement a été fait tenant compte des six premières transitions et a donné les valeurs suivantes :

$$\Omega_2 = 1.057 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \quad \Omega_4 = 0.524 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \quad \Omega_6 = 1.108 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Une mesure de la précision de l'ajustement est donnée par l'écart quadratique moyenne δ (rootmeansquare = rms) entre les forces de transitions mesurées et calculées comme indiqué par l'équation ci-dessous :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (\text{IV. 6})$$

Où $q = 3$ et p est le nombre de forces de transitions d'absorption. Dans notre travail, la valeur obtenue est $\delta = 0.12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ qui est de l'ordre généralement obtenu dans les calculs d'ajustement de JO et indique le bon accord entre les résultats calculés et expérimentaux. Une faible valeur de δ est synonyme d'un bon ajustement.

Les paramètres Ω_t obtenus sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature pour d'autres matériaux fluorures. Le tableau (IV-2) présente les valeurs Ω_t pour les ions Er^{3+} dans plusieurs matériaux différents [3-9]. A première vue, il y a une bonne concordance entre matériaux de même classification. Les matériaux fluorures ont, en général, de faibles valeurs de Ω_2 par rapport aux matériaux oxydes qui présentent des valeurs nettement plus élevées. Certains auteurs corrélient la faible valeur de Ω_2 à la nature cubique du site occupé par la terre rare insérée dans la matrice hôte [10].

Tableau IV-2 : Comparaison des paramètres de JO des ions Er³⁺ codopant avec les ions Yb³⁺ les monocristaux de CdF₂

Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = \Omega_4 / \Omega_6$	Matrice hôte	Ref.
1.057±0.134	0.524±0.038	108±0.021	0.473±0.044	Cristal CdF ₂ : Er, Yb	Ce travail
1.134	0.936	1.821	0.514	Cristal CaF ₂ : Er, Yb	[3]
2.21	1.19	1.00	1.190	Verre oxyfluoré	[4]
2.91	1.27	1.11	1.144	Verre fluoré	[5]
2.91	1.63	1.26	1.294	Verre fluorophosphates	[5]
2.08	0.93	0.61	1.524	Cristal ErCl ₃ , H ₂ O	[6]
1.218	0.983	1.721	0.594	Cristal CaF ₂ : Er	[7]
1.284	0.413	1.272	0.325	Cristal CdF ₂ : Er	[8]
1.932	0.729	1.953	0.36	Cristal KY ₃ F ₁₀ : Er	[9]

IV-1-1-2. Propriétés spectroscopiques

Les paramètres d'intensité de JO nous permettent d'évaluer les différents grandeurs spectroscopiques qui sont nécessaires pour l'éligibilité d'un matériau en tant que matrice hôte d'erbium pouvant être utilisée comme amplificateur laser large bande. Parmi ces grandeurs spectroscopiques inhérentes à l'émission radiative, nous examinons d'abord les probabilités d'émission spontanée $A_{JJ'}$ donnée par l'équation:

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (IV. 7)$$

S'il y a plus d'une transition à partir d'un niveau, le rapport de branchement (probabilité de transition relative) peut être déterminée par la relation suivante:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (IV. 8)$$

Le taux de transition radiative ou la durée de vie radiative peuvent être présentés comme suit :

$$\tau_J^{rad} = \frac{1}{\sum A_{JJ'}^{Tot}} \quad (IV. 9)$$

CHAPITRE IV : Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

Le traitement de toutes ces expressions, dans le cadre de la théorie JO, a conduit aux résultats présentés dans le tableau (IV-3). Dans le cas de l'ion erbium, les recherches liées à la fluorescence des phénomènes se concentrent généralement sur l'émission infrarouge à sécurité oculaire et les trois émissions visibles, à savoir, bleue, verte et rouge. Ces émissions sont potentiellement intéressantes dans le cas de la matrice CdF₂ codopée par les ions Er³⁺, Yb³⁺ car elle présente de grandes probabilités de transition, des rapports de branchement élevés et des durées de vie radiatives métastables.

Tableau IV-3: Probabilités de transition dipolaires électriques et magnétiques, Rapport de branchement et durée de vie radiative des principales transitions de l'erbium dopant la matrice CdF₂

Transitions	$\bar{\lambda}(nm)$	A _{DE} (S ⁻¹)	A _{DM} (S ⁻¹)	β_{IJ}	τ_{rad} (ms)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1511.72	87.82	41.28	1	7.746±0.076
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	801.52	44.18	0	0.509	11.537±0.051
→ ⁴ I _{13/2}	1706.08	40.71	0	0.469	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	654.14	735.57	0	0.892	1.213±0.027
→ ⁴ I _{13/2}	1153.09	31.40	0	0.038	
→ ⁴ I _{9/2}	3557.53	1.04	2.62	0.004	
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	540.09	1019.80	0	0.676	0.663±0.017
→ ⁴ I _{13/2}	840.31	413.10	0	0.274	
→ ⁴ I _{9/2}	1655.91	45.14	0	0.03	
→ ⁴ F _{9/2}	3097.87	0.54	0	0.0004	
² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	519.91	1604.24	0	0.898	0.559±0.019
→ ⁴ I _{13/2}	792.44	46.90	62.91	0.062	
→ ⁴ I _{9/2}	1479.75	35.72	0.67	0.020	
→ ⁴ F _{9/2}	2533.60	5.46	0.1414	0.003	
→ ⁴ S _{3/2}	13909.55	0.0091	0	5.1×10 ⁻⁶	
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	487.31	2128.12	0	0.849	0.399±0.021
→ ⁴ I _{13/2}	719.13	150.78	0	0.060	
→ ⁴ I _{9/2}	1243.12	90.44	11.56	0.040	
→ ⁴ F _{9/2}	1910.82	2.10	12.44	0.006	
→ ⁴ S _{3/2}	4986.71	0.007	0	2.9×10 ⁻⁶	
→ ² H _{11/2}	7773.63	0.38	0	0.0002	

IV-1-1-3. Spectre d'excitation et spectres d'émission

La figure (IV- 2) montre le spectre d'excitation, enregistré à température ambiante, du monocristal CdF₂ : Er³⁺ (1%), Yb³⁺ (4%), pour l'émission verte à 540 nm correspondant à l'émission ⁴S_{3/2} + ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} et enregistré entre 200 et 500 nm. Nombreux pics résolus sont

observés et sont affectés aux transitions d'excitation intraconfigurationnelles $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ vers les niveaux $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^2G_{7/2}$, $^4D_{7/2}$ des ions Er³⁺.

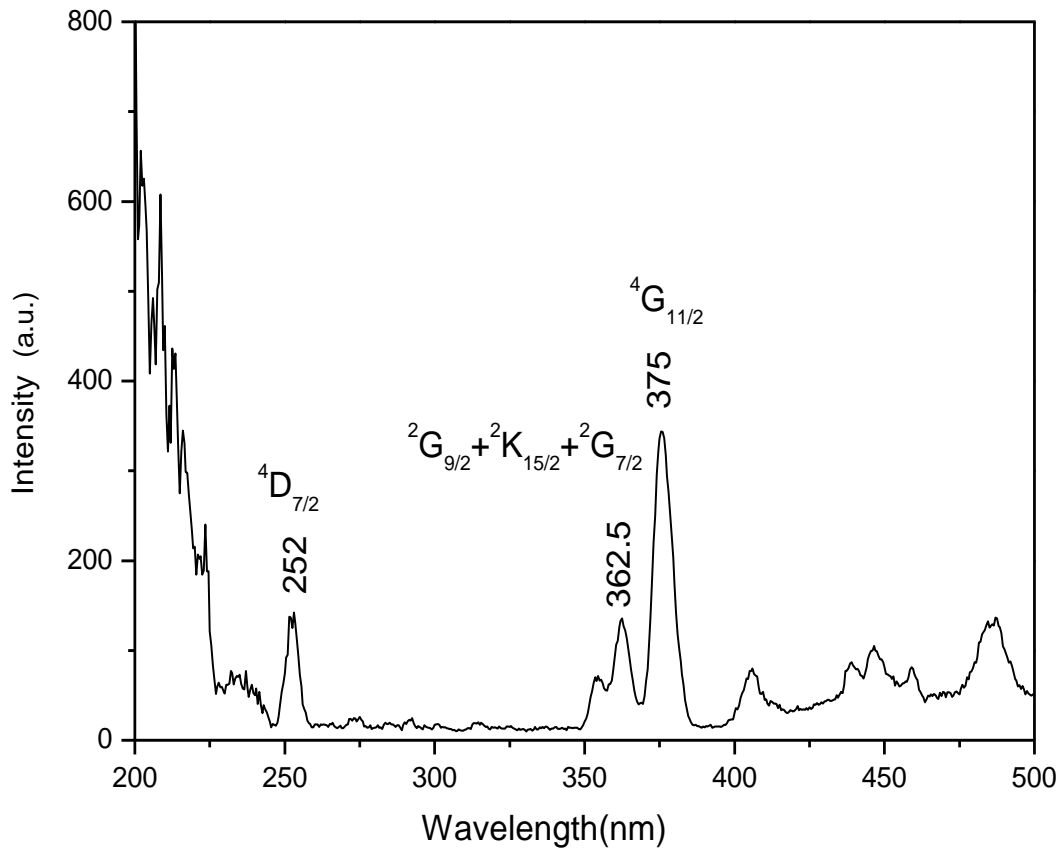


Figure IV-2: Spectre d'excitation à température ambiante des monocristaux CdF₂: Er³⁺ (1 mol. %), Yb³⁺ (4 mol. %) (Emission à 540 nm)

Il est important de noter que, dans cette région, le spectre d'excitation est très proche du spectre d'absorption, signifiant que tous les niveaux d'absorption observés peuvent exciter l'émission verte des ions Er³⁺. Le spectre est marqué par la prédominance de deux raies d'excitation à 252 et 375 nm.

Nous avons utilisé séparément chacune des deux raies d'excitation pour enregistrer le spectre d'émission. Les deux spectres enregistrés ont la même forme à part l'apparition d'une raie violette dans le cas de l'excitation à 252 nm.

CHAPITRE IV : Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

La figure (IV-3) montre le spectre d'émission à température ambiante du monocristal CdF₂ : Er³⁺ (1%), Yb³⁺ (4%) qui a été excité par un rayonnement à la longueur d'onde de 375 nm et enregistré entre 400 et 700 nm. C'est un spectre d'émission Stokes qui présente deux bandes d'émission visibles : Une bande verte intense, par rapport à une rouge, qui est associée à des transitions de niveaux thermalisés ⁴S_{3/2} et ²H_{11/2} vers le niveau fondamental de l'erbium ⁴I_{15/2}.

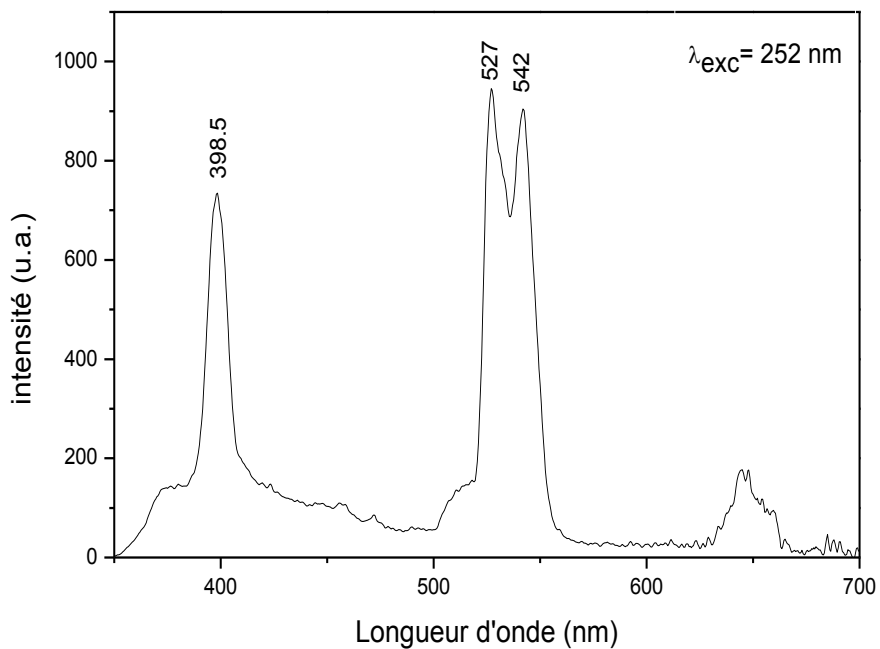
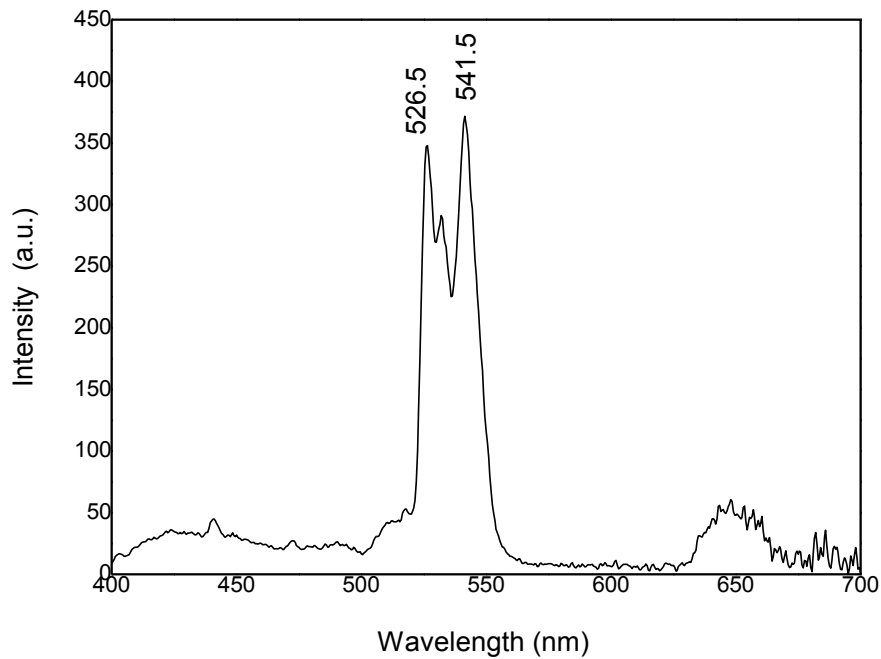


Figure IV-3: Spectre d'émission Stokes à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (4%) sous excitation à 376 nm (a) et sous excitation à 252 nm (b)

L'émission rouge est due à la transition à partir du niveau $^4F_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$. Un tel comportement a été observé dans le cas d'autres échantillons de fluorures codopés avec les ions Er^{3+} et Yb^{3+} montrant la prédominance de l'émission verte [3,11-13]. Il y a un bon accord entre les intensités des raies de fluorescence et les valeurs de probabilité d'émission spontanée données par l'analyse JO (Tableau précédent IV-3). Dans le cas de l'excitation UV à 252 nm, l'apparition de la raie violette à 400 nm provient du peuplement du niveau $^2H_{9/2}$ par désexcitation non radiative à partir du niveau $^4D_{7/2}$ tel que présenté sur le spectre d'excitation de la figure (IV-2).

La figure (IV- 4) affiche les spectres d'émission à température ambiante résolus dans le temps, du monocristal $CdF_2 : Er^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (4%), enregistré dans le domaine spectral 380-700 nm et excité à 376 nm.

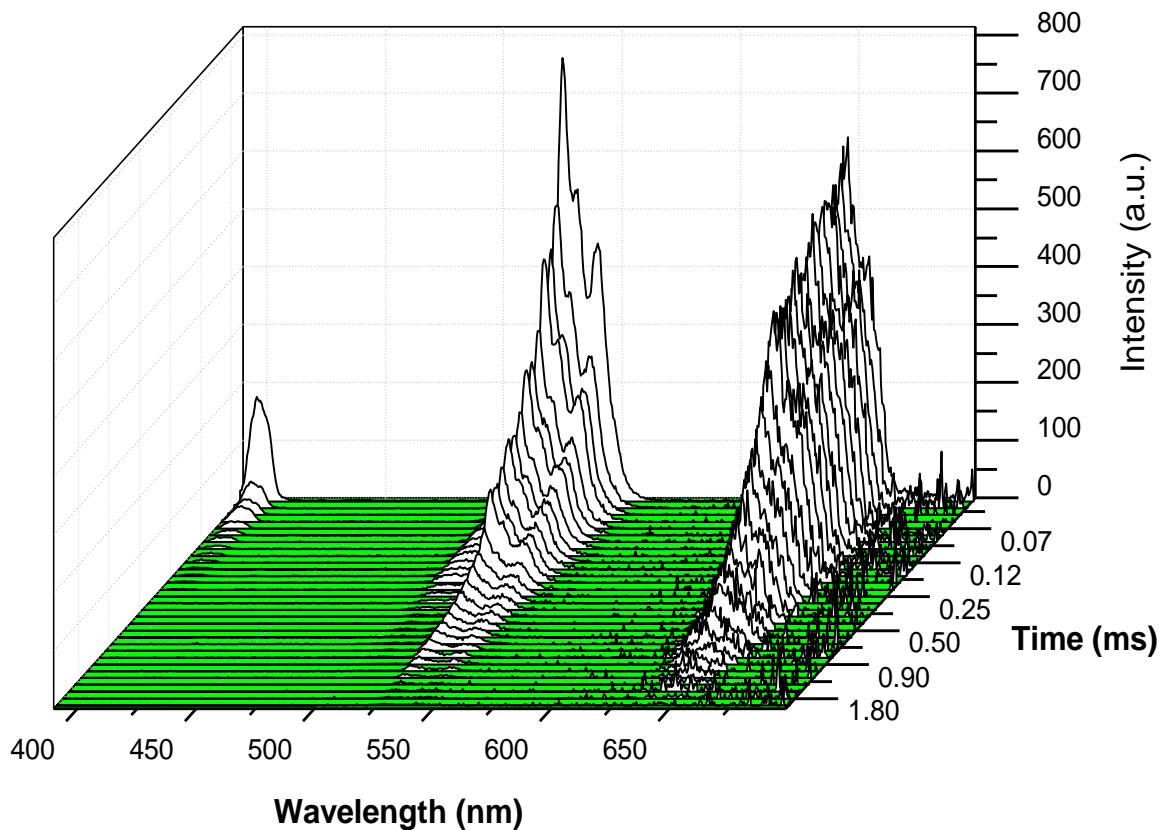


Figure IV-4 : Spectre d'émission résolu en temps de $CdF_2 : Er^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (4%)

CHAPITRE IV : Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

Ces spectres sont utilisés pour extraire les courbes de déclin de fluorescence des émissions verte ($^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et rouge ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) (Figure IV- 5 et 6). L'émission rouge suit une décroissance exponentielle avec une durée de vie mesurée de 0.343 ms.

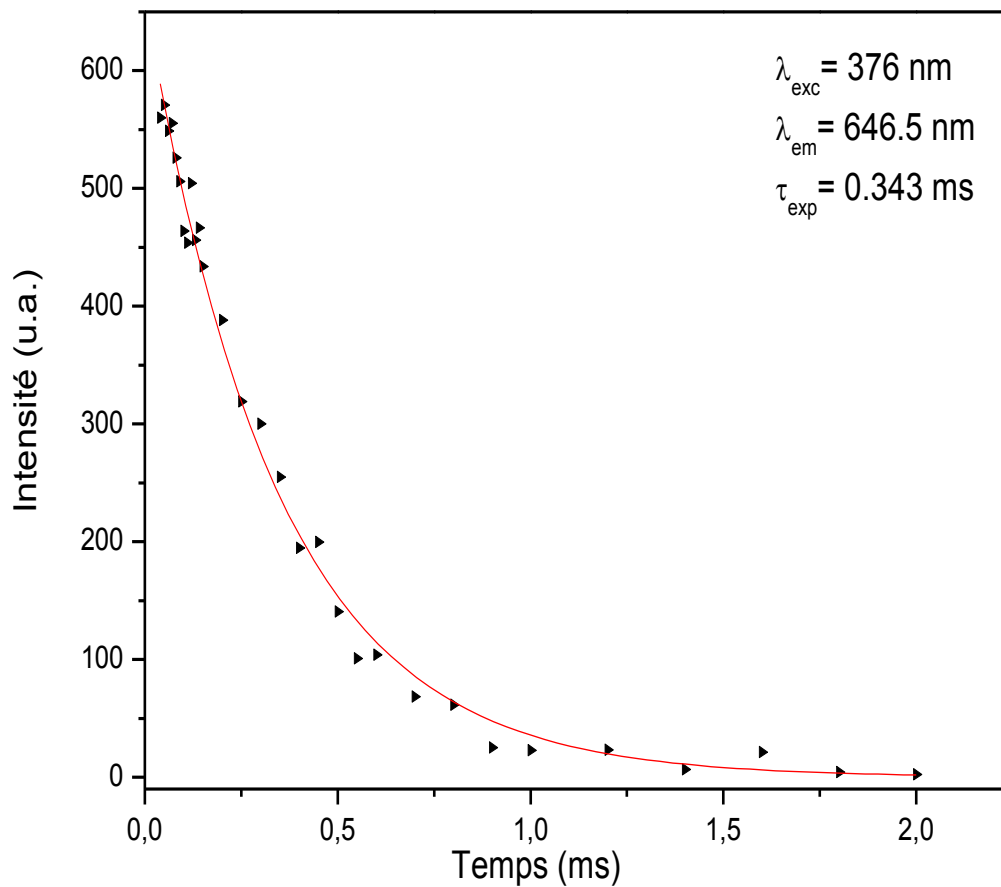


Figure IV-5: Déclin de fluorescence du niveau rouge de CdF₂:Er³⁺, Yb³⁺ ajusté par une courbe exponentielle donnant lieu à une durée de vie expérimentale de 0.343 ms.

Cependant, le déclin de l'émission verte est ajusté par une loi double exponentielle dont l'équation a pour expression :

$$I = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} + I_0 \quad (\text{IV.10})$$

où I et I₀ sont les intensités de luminescence à l'instant t et 0, A₁ et A₂ sont des constantes de l'ajustement, et t₁, t₂ sont les temps de déclin rapide et lent, respectivement. La durée de vie effective moyenne t_{eff} de l'émission verte qui est considéré comme la durée de vie expérimentale peut être estimée par l'équation suivante :

$$\tau_{eff} = \frac{(A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)}{(A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)} \quad (\text{IV.11})$$

La valeur obtenue est 0.126 ms. Il a été proposé que le plus rapide temps de décroissance de l'émission verte doit être dominé par un transfert d'énergie non radiatif des niveaux ⁴S_{3/2} + ²H_{11/2} vers le niveau ⁴F_{9/2} des ions Er³⁺.

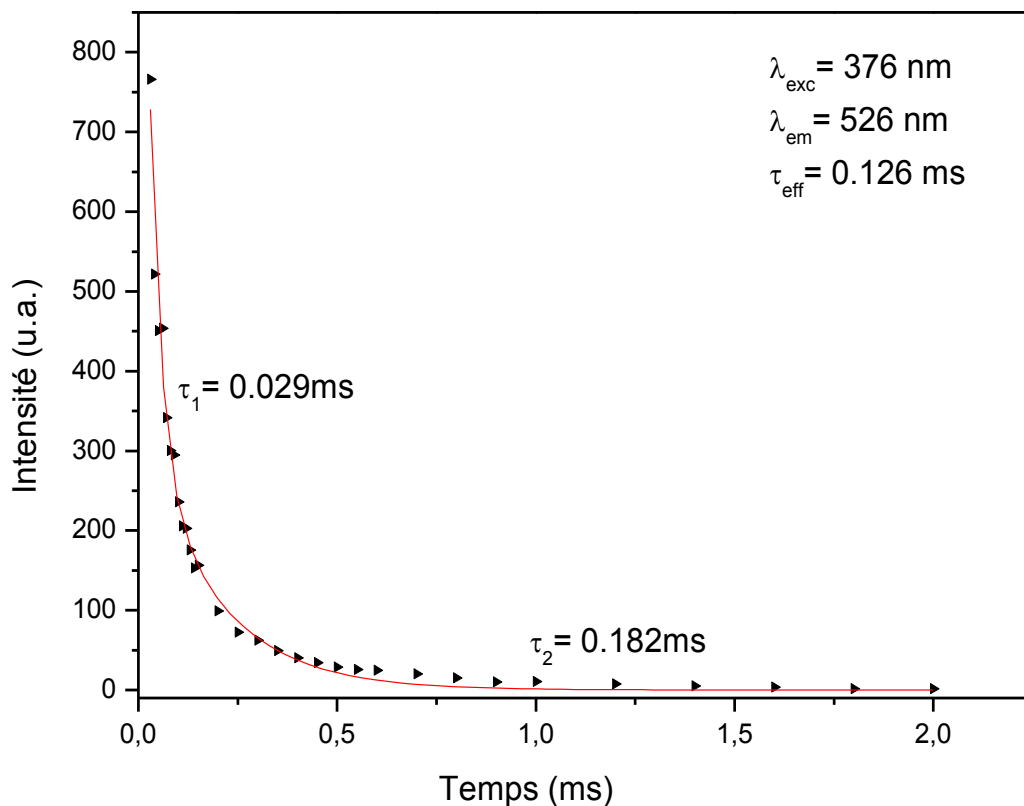


Figure IV-6: Déclin de fluorescence de l'émission verte de CdF₂:Er³⁺, Yb³⁺

IV-1-1-4. Rendement quantique radiatif, section efficace d'émission et gain optique des émissions visibles

Les calculs expérimentaux ci-dessus nous ont conduit à déterminer le rendement quantique radiatif de chaque transition définie comme étant $\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}}$ où τ_{exp} est la durée de vie expérimentale du niveau émetteur précédemment déterminée et τ_{rad} la durée de vie radiative de ce même niveau déterminée dans le cadre de la théorie de JO. Le rendement quantique peut être considéré comme l'un des paramètres les plus importants pour prédire qu'un milieu est actif du point de vue laser [14-17]. Un rendement quantique radiatif élevé indique que la durée de vie mesurée (τ_{exp}) est aussi proche que possible de la durée de vie radiative (τ_{rad}), ($\eta = 100\%$) qui reflète que la transition entre les deux niveaux est plutôt radiative et inversement. Les valeurs trouvées pour les deux principales émissions visibles des deux niveaux $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ et le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ sont données dans le tableau (IV-4).

Tableau IV-4: Longueur d'onde d'émission, durée de vie radiative, durée de vie mesurée, section efficace d'émission, rendement quantique radiatif et gain optique

Transition	$\lambda(\text{nm})$	$\tau_{\text{rad}}(\text{ms})$	$\tau_{\text{exp}}(\text{ms})$	σ_{em} (10^{-20} cm^2)	η (%)	G ($10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$)
$^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	541±0.3	0.65±0.021	0.126±0.02	0.48±0.012	19.2±3.7	6.1±1.123
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$ $^4\text{I}_{15/2}$	650±0.3	1.213±0.027	0.343±0.02	0.36±0.008	28.3±2.4	12.4±0.360

Il est bien connu que la section efficace d'émission est un important paramètre clé influençant la performance du laser. En général, en tant que milieu laser, la section efficace d'émission est aussi grande que possible, pour fournir un gain élevé. Les valeurs typiques de section efficace d'absorption et d'émission des cristaux lasers sont de l'ordre de 10^{-20} – 10^{-18} cm^2 .

En utilisant la méthode Füchtbauere-Ladenburg traduite par l'équation suivante :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mathcal{I}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{IV.12})$$

où $I(\lambda)$ est l'intensité spectrale d'émission à chaque valeur de la longueur d'onde λ , τ_{rad} est la durée de vie radiative du niveau laser supérieur et β est le rapport de branchement entre le niveau supérieur et inférieur de la transition, n l'indice de réfraction et c la vitesse de la propagation de la lumière dans le vide. Nous avons calculé la section efficace des deux principales transitions visibles (voir le tableau IV-4). Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour d'autres matériaux lasers potentiels basés sur la luminescence visible des ions Er^{3+} [18-20]. En plus du rendement quantique radiatif et la section efficace d'émission, nous utilisons également le paramètre de gain optique défini comme suit afin de sélectionner un matériau laser avec une stabilité élevée [21] :

$$G = \sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{exp}} \quad (\text{IV.13})$$

Dans cette investigation, le paramètre de gain optique pour les émissions verte et le rouge est égal à : $G_{\text{verte}} = 6.1$ et $G_{\text{rouge}} = 12.4$ en unité $10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$.

Le tableau (IV-4) résume les principaux paramètres lasers obtenus par la présente investigation.

IV- 5 Photoluminescence Anti-stokes

Il est communément connu que les ions Yb^{3+} ont une grande section efficace d'absorption et une large bande d'absorption entre 850 et 1080 nm, par rapport à la faible absorption du niveau de $^4\text{I}_{11/2}$ des ions Er^{3+} comme on peut le voir sur la figure (IV- 1a). Les ions Yb^{3+} sont donc utilisés comme sensibilisateurs pour améliorer l'efficacité de pompage de diode laser émettant à 980 nm.

La figure (IV-7) montre le spectre de fluorescence obtenu par up-conversion (UC= up conversion) à la température ambiante des cristaux de $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+} (1\%), \text{Yb}^{3+} (4\%)$ sous une excitation à la longueur d'onde 980 nm. Le spectre, enregistré dans la gamme de longueurs d'onde 450-750 nm, présente deux bandes distinctes centrées autour de 540 et 660 nm qui sont attribuées aux transitions $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (émission verte) et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (émission rouge), respectivement. L'émission rouge est clairement dominante et est plus de deux fois plus intense que l'émission verte. Le rapport intensité de l'émission vert sur celle du rouge, défini comme étant le rapport d'intensité entre les raies d'émission à 552 et 666 nm, est égal à 0,45. Un tel comportement confirme qu'il existe un processus de transfert d'énergie efficace

entre les ions Yb³⁺ et Er³⁺ dans des cristaux CdF₂. Plusieurs matrices hôtes fluorures codopées par des ions Er³⁺ et Yb³⁺ et excitées à une longueur d'onde de 980 nm montrent un spectre d'émission ayant le même profil que le nôtre [22-27].

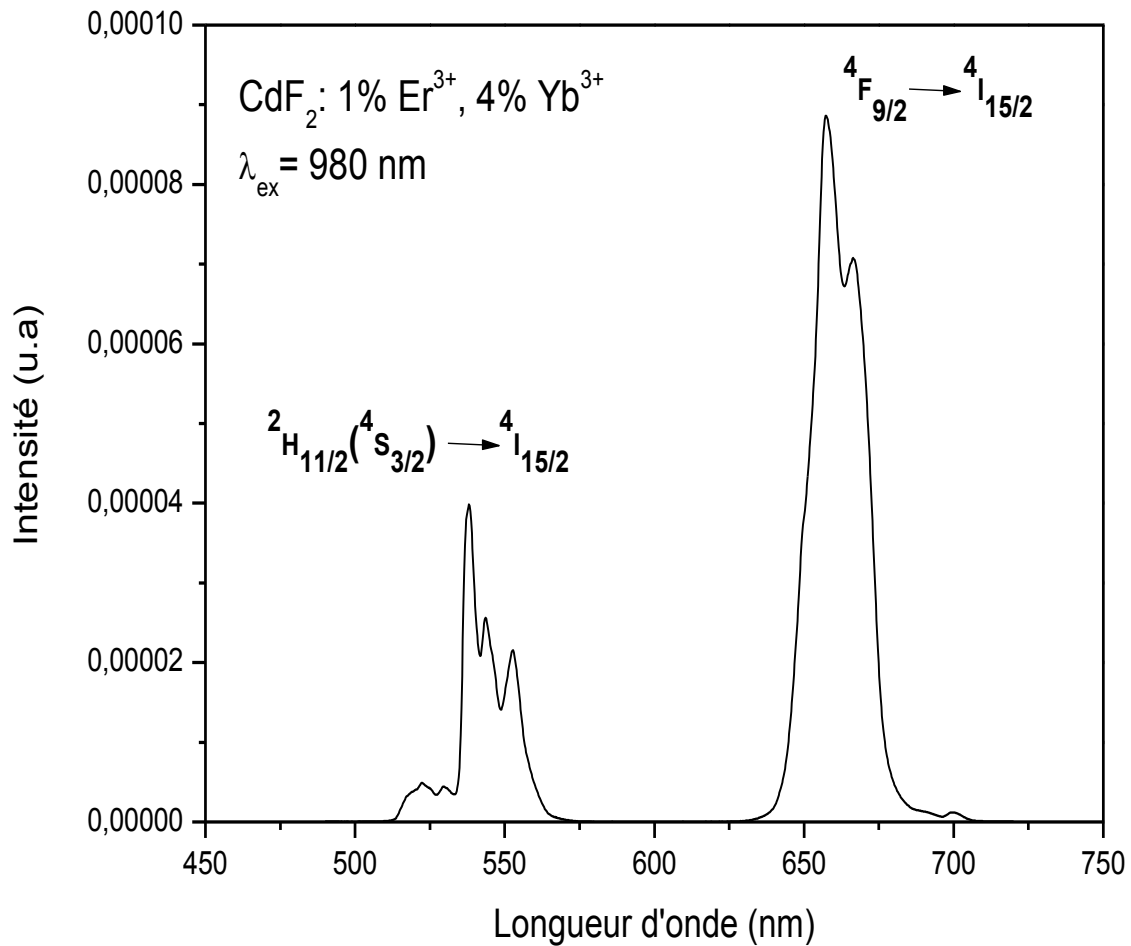


Figure IV-7: Photoluminescence par up-conversion de CdF₂: 1% Er³⁺, 4% Yb³⁺ sous une Excitation à 980nm.

Dans la littérature, pour la plupart des matrices fluorures codopées par des ions Er³⁺ et Yb³⁺, les mécanismes d'excitation pour peupler les niveaux verts (${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$) et le niveau rouge (${}^4F_{9/2}$) de ions Er³⁺ sous excitation infrarouge sont régis par un processus d'absorption à deux photons. La figure (IV-8) montre l'éventuel mécanisme par UC pour les émissions verte et

rouge sous excitation à 980 nm. La paire Yb³⁺ - Er³⁺ agit comme un système sensibilisateur-émetteur.

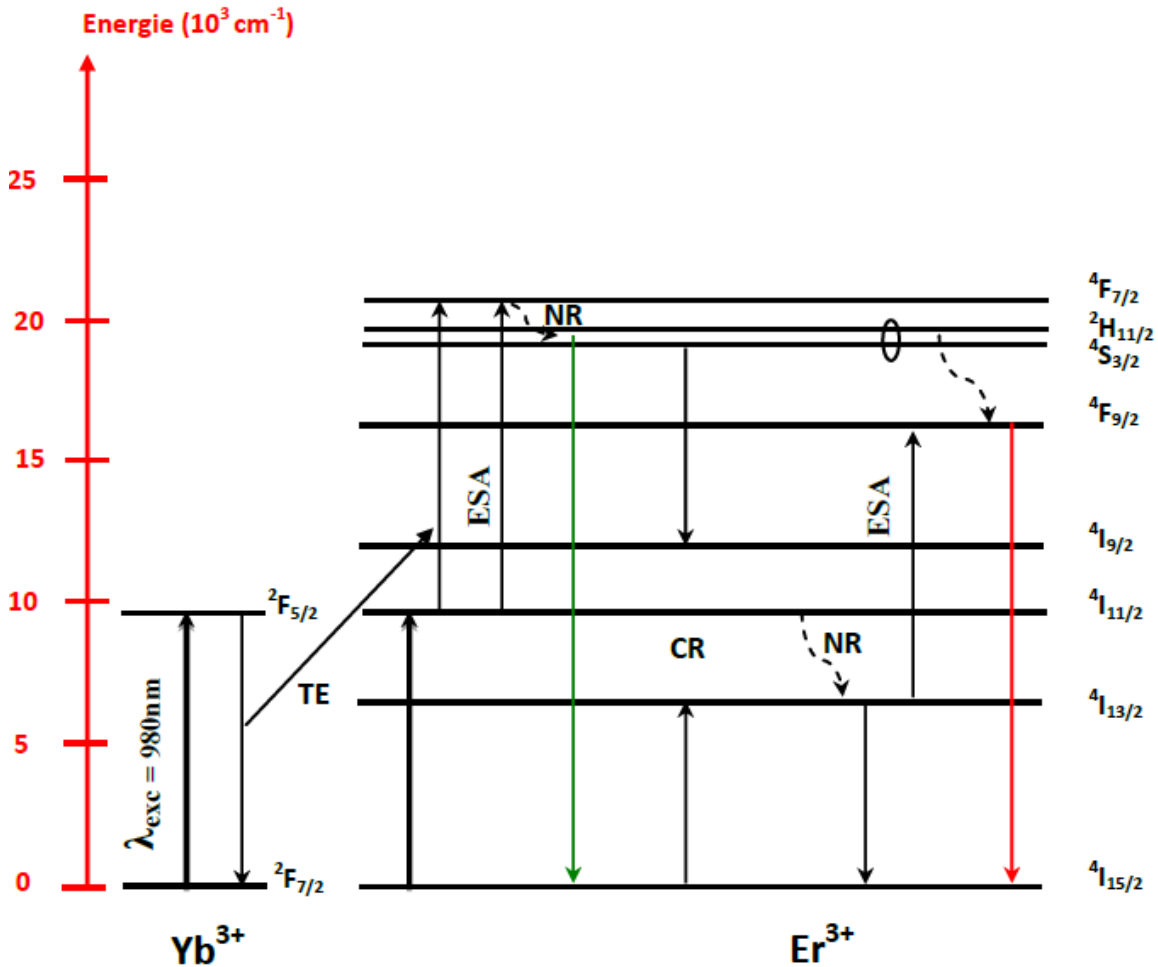
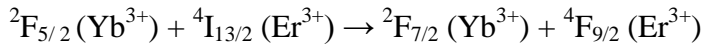


Figure IV- 8: Mécanismes d'UP conversion responsables de l'émission verte et rouge dans la matrice CdF₂:Yb³⁺ - Er³⁺ sous $\lambda_{exc}=980nm$

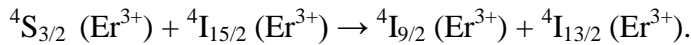
L'unique niveau excité de ions Yb³⁺ (à savoir ²F_{5/2}) absorbe autour de 980 nm et se chevauche avec le deuxième niveau excité (à savoir ⁴I_{11/2}) des Er³⁺ qui absorbe autour de 974 nm dans le cas d'un simple dopage de CdF₂ [8]. Mais, en raison de la grande section efficace d'absorption des ions Yb³⁺ (presque égale à 3.10⁻²⁰ cm² dans cette matrice hôte étudiée) et une densité beaucoup plus élevée que celle des ions Er³⁺, les ions Yb³⁺ absorbent la majeure partie de l'excitation lumineuse. Sous une excitation à 980 nm, les ions Yb³⁺ sont excités dans le

niveau $^2F_{5/2}$, puis se désexcitent vers l'état fondamental $^2F_{7/2}$ par l'intermédiaire de plusieurs différents procédés tels que l'émission dans l'infrarouge, déclin non radiatif ou transfert d'énergie. Du moment que le niveau excité $^2F_{5/2}$ des ions Yb³⁺ est résonant avec le niveau excité $^4I_{11/2}$ des ions Er³⁺, un important transfert d'énergie aura lieu conduisant au peuplement du niveau $^4I_{11/2}$ d'un ion Erbium voisin. Ainsi, c'est le premier stade du processus de transfert d'énergie par UC qui sera immédiatement suivi par une deuxième étape pour peupler le niveau $^4F_{7/2}$ des ions Er³⁺. Ensuite, ce niveau se relaxe d'une manière non radiative sur les niveaux plus bas $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ responsables de l'émission verte relative à la bande centrée autour de 538 nm.

En ce qui concerne l'émission rouge associée à la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, il y a trois voies possibles d'excitation : (a) relaxation de la population du niveau supérieur $^4S_{3/2}$, (b) transfert d'énergie par up conversion selon la réaction :



et (c) processus de relaxation croisée qui alimente le niveau $^4I_{13/2}$ selon la réaction :



La population du niveau $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$ est due à celle du niveau $^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ par un transfert d'énergie par upconversion. Il en résulte une extinction de l'émission verte en faveur d'une augmentation de l'intensité de l'émission rouge.

Coefficient de gain

En modélisant la transition rouge centrée autour de 657 nm par un système atomique à deux niveaux simplifié, on peut s'attendre au peuplement soit du niveau fondamental $^4I_{15/2}$, soit au peuplement du niveau excité $^4F_{9/2}$. Dans une telle situation, on peut estimer le coefficient de gain, à une longueur d'onde donnée, par le calcul au moyen de la formule suivante [28, 29]:

$$G(\lambda) = N_2\sigma_{em}(\lambda) - N_1\sigma_{abs}(\lambda) \tag{IV.14}$$

où N_1 et N_2 sont les densités de population des niveau fondamental et excité, respectivement. Quand, nous utilisons la densité de population totale $N=N_1 + N_2$ qui est en principe la concentration totale en ions erbium et le paramètre d'inversion de population P définie comme étant égale à N_2/N , la formule (IV-14) est transformée comme suit :

$$G(\lambda) = N [P\sigma_{em}(\lambda) - (1-P)\sigma_{abs}(\lambda)] \tag{IV.15}$$

Le coefficient de gain, en fonction de la longueur d'onde, a été calculé pour plusieurs valeurs d'inversion de population P (P = 0, 0.1, 0.2, ...) et est représenté sur la figure (IV- 9) dans le cas de la transition rouge intense $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. On obtient un coefficient de gain positif pour les valeurs de P supérieures à 0.4 qui sont généralement rencontrées dans un système laser à fonctionnement libre.

Le gain idéal à 657 nm est 0.9 cm^{-1} lorsque l'inversion de population est égale à 1.0. Pour le fonctionnement laser à cette longueur d'onde,

L'inversion dépopulation minimale estimée est $P_{\min} = 0.4$

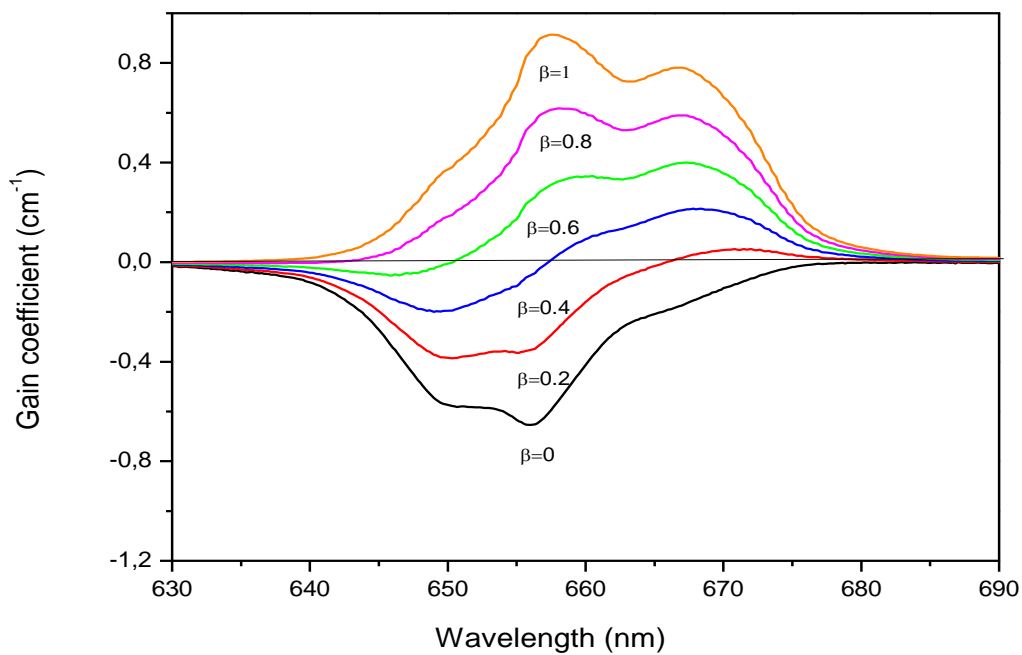


Figure IV- 9: Spectres de gain de la matrice cristalline CdF₂ : Er³⁺ (1%), Yb³⁺ (4%) pour des différents valeurs du facteur d'inversion de population P (de P= 0.0 - 1.0)

IV- 2 Résultats de synthèse et de spectroscopie optique de la matrice

Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ :Er³⁺(1%), Yb³⁺(4%)

IV-2-1. Introduction

Les spectres d'absorption, d'excitation, de fluorescence et de désexcitation sont effectués à température ambiante sur des cristaux mixtes de Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ :Er³⁺ (1%), Yb³⁺ (4%). Ces cristaux, d'une bonne qualité optique, sont tirés selon la méthode standard de Bridgman comme dans le cas des cristaux de CdF₂.

En suivant le même protocole de travail pour la matrice CdF₂ précédemment exposé et en utilisant les spectres d'absorption à température ambiante, le formalisme standard de Judd-Ofelt (JO) est appliqué pour obtenir les trois paramètres d'intensité.

Ces paramètres d'intensité JO sont ensuite appliqués pour déterminer les probabilités de transition radiative ($A_{JJ'}$), les durées de vie radiative (τ_{rad}) et les rapports de branchement ($\beta_{JJ'}$) des transitions entre niveaux des ions Er³⁺. L'émission verte générée par les ions Er³⁺ directement excités sur un niveau UV, principalement constituée de trois raies bien résolues, est plus intense que l'émission rouge.

Nous avons mesuré la durée de vie de la fluorescence, la section efficace d'émission, le gain et l'efficacité quantique radiative pour les émissions vertes et rouges. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'autres cristaux laser fluorures.

IV-2-2. Détails expérimentaux

IV-2-2-1. Préparation des échantillons

Nous avons utilisé la technique de Bridgman pour obtenir des monocristaux de Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ codopés avec Er³⁺ (1,0% molaire) et Yb³⁺ (4,0% molaire). Le procédé de tirage standard est mis en œuvre dans un four sous vide avec une atmosphère contrôlée de fluor.

La poudre commerciale de CdF₂ est purifiée par croissance répétée de cristaux simples. Après l'étape de purification, les ions dopants des terres rares (RE) (c'est-à-dire Er³⁺ et Yb³⁺) sont introduits sous forme de poudres de tri fluorures (REF₃) avec les concentrations proposées.

Les cristaux tirés cylindriques ont environ 8 mm de diamètre et 25-35 mm de longueur. À l'aide d'un papier de polissage diamant, ils sont polis en faces plates et parallèles pour les mesures optiques. Ils sont tout à fait transparents à l'œil coupé et semblent être d'une bonne qualité optique.

IV-2-2-2. Mesures d'absorption et analyse de Judd-Ofelt

La figure (IV-9) montre les spectres d'absorption à température ambiante de Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ co-dopés avec des ions Er³⁺ et Yb³⁺ enregistrés dans la gamme spectrale de 300 à 2000 nm.

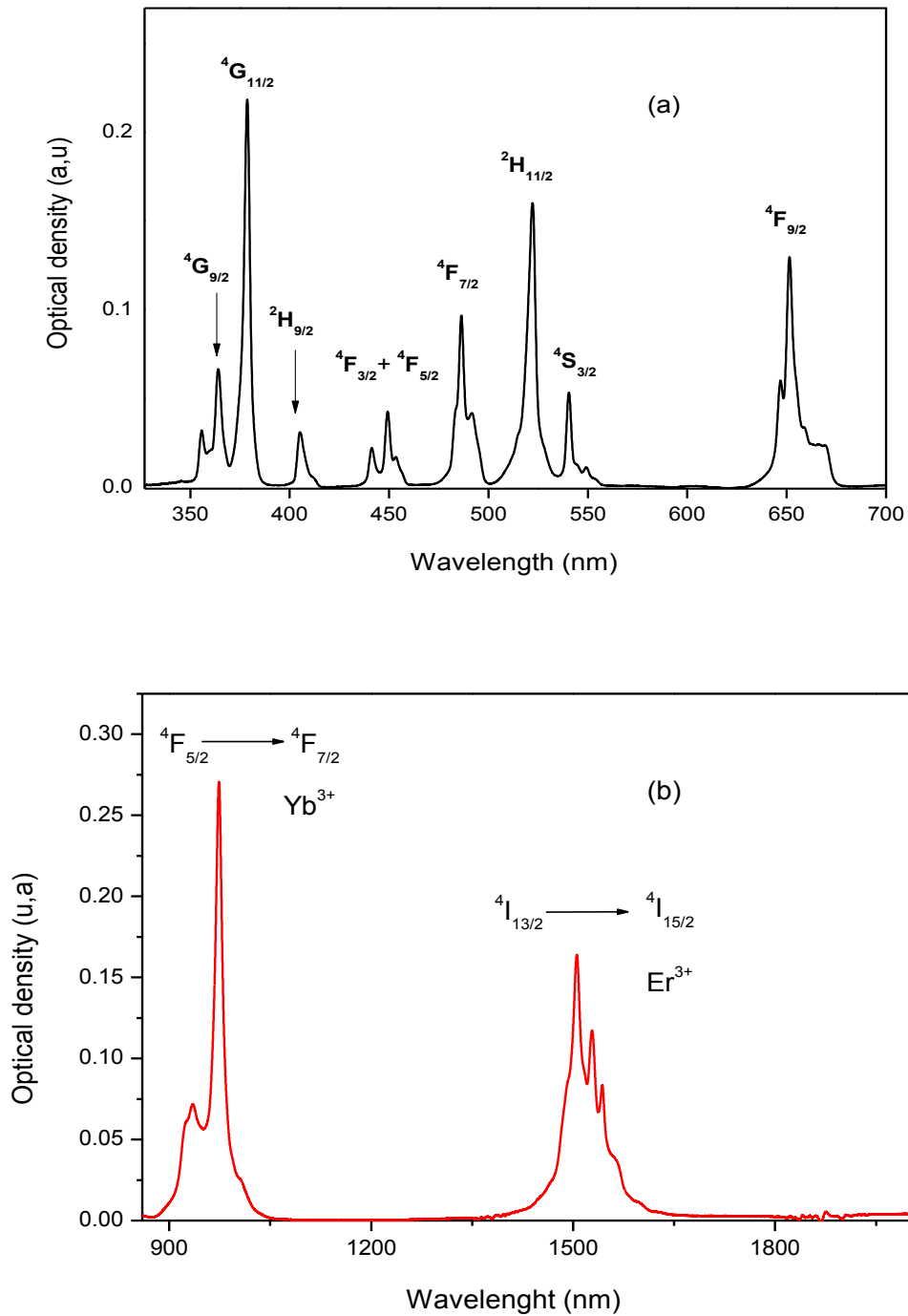


Figure IV-9 : Spectre d'absorption à température ambiante de Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂: Er³⁺ (1% molaire), Yb³⁺ (4% molaire) monocristal. (a) UV-visible et (b) proche infrarouge.

Ce spectre présente des bandes typiques pour les ions Er³⁺ et Yb³⁺.

Toutes sont attribuées à des transitions 4f-4f des ions Er³⁺ et Yb³⁺. Dans la région infrarouge du spectre (figure IV-9a), on observe principalement deux bandes autour de 974 et 1505 nm.

La première bande, présentant une densité optique élevée, correspond à un recouvrement d'absorption entre les deux transitions $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ (des ions Yb³⁺) et $^4I_{15/2} \rightarrow ^5I_{11/2}$ (à partir des ions Er³⁺). Le domaine UV-visible du spectre d'absorption se compose de plusieurs raies bien résolues attribuées aux transitions à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ vers tous les multiplets successifs des domaines électromagnétiques proche UV et visible des ions Er³⁺ comme mentionné sur la figure (IV-9b).

Ce domaine spectral est également dominé par l'apparence nette de deux transitions hypersensibles : c'est-à-dire les raies d'absorption des niveaux $^4G_{11/2}$ et $^2H_{11/2}$ centrées autour de 379 et 522 nm, respectivement. Les positions et les attributions de ces bandes d'absorption ont été effectuées selon Carnall et al. [1] ainsi que tous les travaux connexes. Nous avons suivi le même protocole de travail présenté pour la matrice CdF₂ pour mesurer les longueurs d'onde moyennes comme grandeurs exigées dans la formulation de JO.

Le tableau (IV-5) rassemble les longueurs d'onde moyennes de toutes les transitions. Les sections efficaces d'absorption ont été calculées en utilisant la formule (III. 6) A partir des longueurs d'onde moyenne mesurées et des sections efficaces d'absorption intégrées, nous déterminons les forces de transition des principales transitions. Nous avons choisi sept bandes d'absorption. Les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques mesurées correspondantes sont présentées dans le tableau (IV-5). Dans le cas des ions Er³⁺, seule la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^5I_{13/2}$ ($\Delta J = 1$) a une contribution dipolaire magnétique, à savoir $S_{DM} = 0,7052 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Moyennant un ajustement de moindres carrés entre les forces de transitions mesurées S_{mes} et calculées S_{cal} , nous calculons les trois paramètres phénoménologiques de JO. Le meilleur ajustement a été fait en tenant compte des sept premières transitions et a donné les valeurs suivantes dans le cas de la matrice mixte Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂: Er³⁺ (1% molaire), Yb³⁺ (4% molaire):

$$\Omega_2 = 0.58, \quad \Omega_4 = 0.439, \quad \Omega_6 = 0.783 \text{ en unités } 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

Tableau IV-5: Forces de transition mesurées et calculées pour les monocristaux Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ codopés Er³⁺ -Yb³⁺.

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{abs} (10 ⁻²⁰ cm ² .nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$ S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE} $ (10 ⁻²⁰ cm ²)
⁴ I _{15/2} →					
⁴ I _{13/2}	1527.9	21.50	1.2403	1.1840	0.0563
⁴ F _{9/2}	653.9	3.30	0.6161	0.5976	0.0185
⁴ S _{3/2}	545.8	0.75	0.1675	0.1748	0.0073
² H _{11/2}	520.6	2.84	0.6664	0.6679	0.0015
⁴ F _{7/2}	487.7	1.81	0.4525	0.5553	0.1028
⁴ F _{7/2} + ⁴ F _{7/2}	447.7	0.84	0.2306	0.2709	0.0403
² H _{9/2}	405.5	0.45	0.1348	0.1767	0.0419

Une mesure de la précision de l'ajustement est donnée par l'écart moyen quadratique (rms) entre les forces de ligne mesurées et calculées des transitions comme indiqué par l'équation (IV.6).

Dans le cas de la présente matrice, la valeur obtenue est $\delta = 0,066 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ qui est de l'ordre typiquement obtenu dans le calcul de l'ajustement de JO et indique la bonne concordance entre les grandeurs mesurées et calculées.

Les paramètres Ω_t obtenus sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature pour d'autres matériaux fluorés dopés avec des ions Er³⁺, y compris ceux qui ont déjà donné une émission laser. Le tableau (IV-6) donne les valeurs de Ω_t pour obtenues pour les transitions entre niveaux des ions Er³⁺ dans plusieurs matériaux différents [3, 5,7-9, 30-35]. À première vue, il ya un bon accord entre les matériaux de la même classification.

Tableau IV.6: Comparaison des paramètres JO des monocristaux Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ codopés Er³⁺ - Yb³⁺ et d'autres matrices hôtes fluorées.

Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = \Omega_4 / \Omega_6$	Matrice hôte	Ref.
0.589	0.439	0.783	0.561	Cd _{0,7} SrF ₂ : Er, Yb Cristal	Ce travail
1.057	0.524	1.08	0.473	CdF ₂ : Er, Yb Cristal	[30]
1.134	0.936	1.821	0.514	CaF ₂ : Er, Yb Cristal	[3]
1.218	0.983	1.721	0.594	CaF ₂ : Er Cristal	[7]
1.07	0.28	0.63	0.444	LaF ₃ : Er Cristal	[31]
1.284	0.413	1.272	0.325	CdF ₂ : Er Cristal	[8]
1.932	0.729	1.953	0.36	KY ₃ F ₁₀ : Er Cristal	[9]
1.700	1.060	1.721	0.615	LiYF ₄ : Er Cristal	[32]
1.900	0.760	1.300	0.585	BaY ₂ F ₈ : Er Cristal	[33]
0.905	2.470	4.920	0.502	LiGdF ₄ : Er Cristal	[34]
1.650	0.560	1.010	0.554	Na _{0,4} Y _{0,6} F _{2,2} Cristal	[35]
2.91	1.27	1.11	1.144	Fluorure de verre	[5]
2.91	1.63	1.26	1.294	Fluorophosphate de verre	[5]

Les matériaux fluorures ont, en général, de faibles valeurs de Ω_2 par rapport aux matériaux oxydes qui présentent des valeurs beaucoup plus grandes. Certains auteurs corrélient la faible valeur de Ω_2 à la nature cubique du site occupé par la terre rare dans la matrice hôte [10].

Le paramètre Ω_2 dans notre échantillon est du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans d'autres échantillons fluorures compte tenu de l'erreur liée au calcul des paramètres de JO. En attendant, la valeur du paramètre Ω_2 est significativement plus élevée dans le cas des composés oxydes et elle diminue avec le changement de l'hôte de l'oxyde au fluorure [36-37].

La principale caractéristique de ce paramètre est qu'il est sensible à l'environnement local des ions des terres rares et est souvent lié à l'asymétrie de la structure de coordination, à la polarisabilité des ions ligands ou des molécules et à la nature des liaisons [38-39]. La plus petite valeur de Ω_2 pour notre échantillon indique une liaison plus ionique due à la compensation de charge avec des anions F interstitiels dans la structure de type fluorite dopée

avec de la terre rare [40, 41]. Cette tendance est observée pour tous les composés fluorés par rapport aux oxydes. Sinon, l'amplitude des paramètres Ω_4 et Ω_6 a été liée à la rigidité du milieu dans lequel les ions de terres rares sont insérés. En général, il n'existe aucune règle de variation nette pour ces deux paramètres. Leurs valeurs restent dans une certaine plage, même en parcourant les composés fluorés vers les oxydes.

Le facteur de qualité spectroscopique $\chi = \Omega_4/\Omega_6$, introduit par Kaminskii [2] et largement cité aujourd'hui dans la littérature, pour la présente matrice hôte étudiée, il s'est avéré être de 0,552, ce qui se situe dans la plage des valeurs rapportées pour d'autres matrices hôtes dopées par des ions Er³⁺ [42-50]. Le facteur de qualité obtenu est plus proche de celui du matériau laser bien connu, Nd³⁺ : YAG ($\chi = 0,3$). Ce facteur est une caractéristique spectroscopique, qui est d'une importance critique pour prédire l'émission stimulée pour le milieu actif laser.

IV-2-2-3. Probabilité d'émission radiative

Après le calcul des forces de transition et des paramètres d'intensité de JO, nous évaluons les différents paramètres spectroscopiques qui sont nécessaires pour étudier la pertinence des matériaux en tant que matrices hôtes pour les amplificateurs à large bande. Parmi ces variables spectroscopiques inhérentes à l'émission radiative, nous examinons d'abord les probabilités d'émission spontanée A_{JJ} décrites dans le premier paragraphe par la relation (IV-7). S'il existe plus d'une transition à partir du niveau, le rapport de branchement (probabilité de transition relative) peut aussi être déterminé.

Le taux de transition radiative ou durée de vie radiative peut être déduit par la relation (IV-9)

Le traitement de toutes ces grandeurs, dans le cadre théorique de JO, a conduit aux résultats présentés dans le tableau (IV-7) dans le cas des monocristaux Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ codopés Er³⁺-Yb³⁺ pour les principales transitions des ions Er³⁺.

CHAPITRE IV : Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

Tableau IV-7: Calcul des probabilités d'émission des dipôles électriques et magnétiques (A_{DE} et A_{DM} respectivement), du rapport de branchement ($\beta_{JJ'}$) et des durées de vie radiative (τ_{rad}) dans les monocristaux $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ codopés Er^{3+} - Yb^{3+} pour les transitions principales.

Transitions	$\bar{\lambda}(nm)$	$A_{DE} (s^{-1})$	$A_{DM} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$	β	$\tau_{rad}(ms)$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1527.9	54.81	21.98	76.79	1	13.022
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2739.00	8.86	8.79	17.66	0.203	
$^4I_{15/2}$	967.36	69.12	0	69.12	0.796	11.523
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4452	0.364	2.05	2.42	0.432	
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1696	26.77	0	26.77	0.547	
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	804	35.21	0	35.21	0.022	15.527
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3543	0.50	03.51	4.01	0.007	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1973	31.44	4.73	36.17	0.065	
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1147	20.40	0	20.40	0.037	
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	653.89	494.10	0	494.10	0.891	1.803
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3176	0.3603	0	0.3603	0.0004	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1675	28.46	0	28.46	0.0307	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1217	20.34	0	20.34	0.0219	
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	843	257.05	0	257.05	0.2771	
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	546	621.26	0	621.26	0.6698	1.078
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	13272	0.01	0	0.01	≈ 0	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	2562	2.61	0.13	2.74	0.003	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1487	21.70	0.38	22.08	0.022	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	1115	15.24	3.45	18.69	0.018	
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	792	31.29	19.02	50.31	0.05	
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	520	911.96	0	911.96	0.906	0.994
$^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	7521	0.27	0	0.27	≈ 0	
$\rightarrow ^4S_{3/2}$	4800	0.01	0	0.01	≈ 0	
$\rightarrow ^4F_{9/2}$	1911	1.35	8.37	9.72	0.006	
$\rightarrow ^4I_{9/2}$	1242	58.44	5.56	64.00	0.04	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	971	74.97	0	74.97	0.045	
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	717	114.57	0	114.58	0.069	
$\rightarrow ^4I_{15/2}$	488	1382.69	0	1382.69	0.840	0.607

Dans le cas de l'ion Erbium, la recherche liée aux phénomènes de fluorescence se concentre généralement sur l'émission infrarouge à sécurité oculaire et sur les trois émissions visibles, c'est-à-dire le bleu, le vert et le rouge. Ces émissions sont potentiellement

intéressantes dans le cas du Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂ codopé Er³⁺, Yb³⁺, car ils ont tous des probabilités de transition élevées, des rapports de branchement élevés et des durées de vie radiatives métastables. Il est bien connu qu'une transition d'émission ayant un rapport de branchement de fluorescence plus élevé ($\beta > 50\%$) et des probabilités de transition relativement élevées peut émettre un rayonnement laser plus efficacement [51].

IV-2-2-4. Spectres d'excitation et d'émission

Afin de pouvoir dégager la ou les longueurs d'onde pouvant générer une émission donnée, nous avons enregistré le spectre d'excitation à température ambiante du monocristal Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂: Er³⁺ (1%), Yb³⁺ (4%), pour l'émission à 552 nm correspondant à l'émission rouge $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Ce spectre est enregistré entre 200 et 500 nm Figure (IV-10).

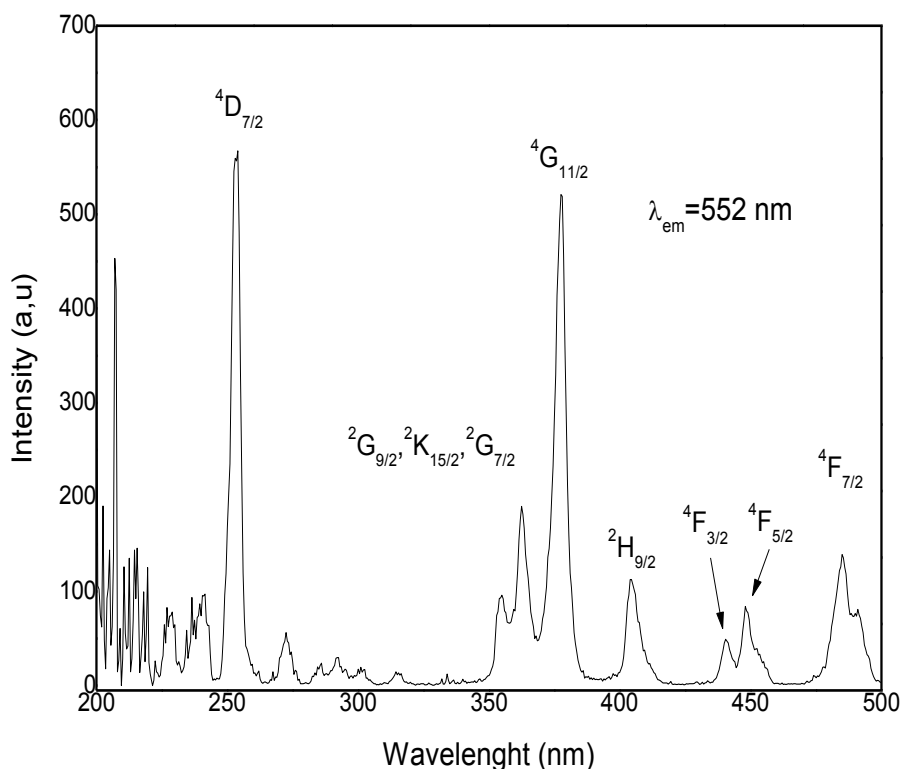


Figure IV-10: Spectre d'excitation à température ambiante de Cd_{0,7}Sr_{0,3}F₂: Er³⁺ (1% molaire), Yb³⁺ (4% en moles), surveillée par l'émission à 552 nm correspondant à l'émission $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et enregistrée entre 200 et 500 nm.

Le spectre enregistré est marqué par la présence de nombreux pics bien résolus qui sont attribués aux transitions d'excitation intraconfigurationnelles $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ du niveau du fondamental $^4I_{15/2}$ aux différents niveaux excités des ions Er^{3+} à savoir $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^2G_{7/2}$, $^4D_{7/2}$ tel qu'indiqué sur la figure (IV-10).

Le spectre d'excitation est aussi marqué par l'émergence de deux raies très fines, bien distinctes et intenses qui pointent vers 253 et 377.5 nm montrant la possibilité d'une meilleure excitation avec l'une de ces deux longueurs d'onde. Il est important de noter que dans cette région, le spectre d'excitation est très proche du spectre d'absorption, ce qui indique que tous les niveaux d'absorption observés peuvent exciter l'émission verte des ions Er^{3+} . Lorsque nous avons utilisé séparément chacune des deux raies d'excitation pour enregistrer le spectre d'émission, les deux spectres enregistrés ont la même forme sauf l'apparence d'une raie pourpre dans le cas d'excitation avec la raie à 252 nm.

La figure (IV-11) montre les spectres d'émission à température ambiante du monocristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2: Er^{3+} (1\%), Yb^{3+} (4\%)$ qui a été excité soit par la longueur d'onde de 252 nm, soit par le rayonnement de longueur d'onde de 375 nm et enregistré entre 400 et 700 nm.

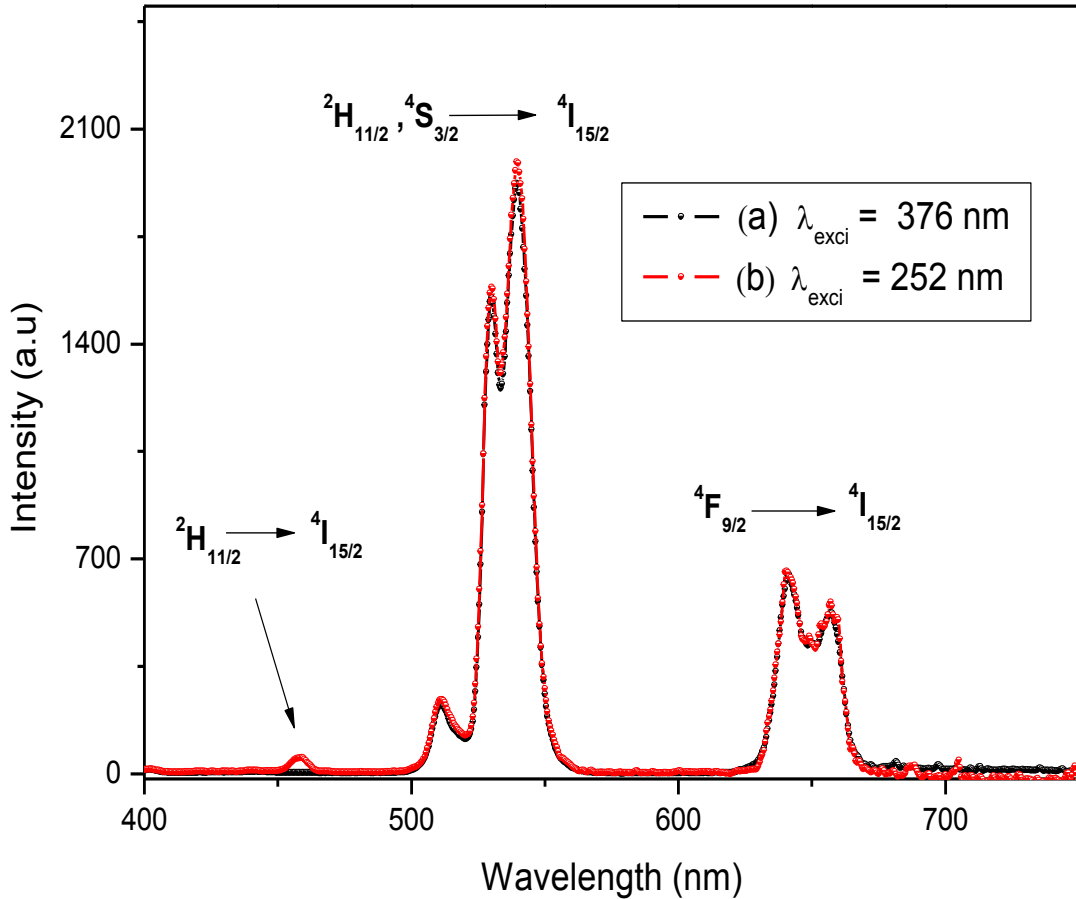


Figure IV-11: La température ambiante Stokes les spectres d'émissions de $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2: Er^{3+}$ (1 mol%), Yb^{3+} (4% molaire) excité par le rayonnement de longueur d'onde de 376 nm (a) et 252 nm (b) et enregistré entre 400 et 750 nm.

C'est un spectre d'émission Stokes qui présente deux bandes d'émission visibles : Une bande verte intense, comparée à un rouge, qui est associée aux transitions des niveaux thermalisés $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ vers le niveau fondamental de l'erbium $^4I_{15/2}$. Un tel comportement a été observé dans le cas d'autres échantillons fluorures co-dopés avec les ions Er^{3+} et Yb^{3+} montrant la prédominance de l'émission verte [3,11-13]. Aussi, il y a lieu de remarquer qu'il existe un bon accord entre les intensités des raies de fluorescence et les valeurs de probabilité d'émission spontanée données par l'analyse de JO tableau (IV-7).

L'émission verte se compose de trois grandes raies résolues spectralement situées aux longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm, comme cela a été mentionné dans les travaux de Sayoud et col. [52] dans le cadre d'un autre mécanisme d'émission, la première raie (522 nm)

correspond à la transition $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, les deux autres correspondent à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

Les intensités de ces raies changent en fonction de la température de chauffage du cristal et permettent de calculer sa température au moyen de la technique du rapport d'intensité de fluorescence largement utilisée dans la littérature. Des travaux détaillés sur la dépendance de l'émission verte en fonction de la température ont été réalisés sur le même cristal avec la même stœchiométrie des dopants [52 bis, 53, 54].

IV-2-2-5. Spectre d'émission résolu en temps

Nous avons enregistré les spectres d'émission résolus en temps à température ambiante de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2 : Er^{3+} (1\%), Yb^{3+} (4\%)$ dans la gamme spectrale 380-700 nm et excités à 376 nm tel que nous l'avons défini dans le paragraphe précédent Figure (IV-12)

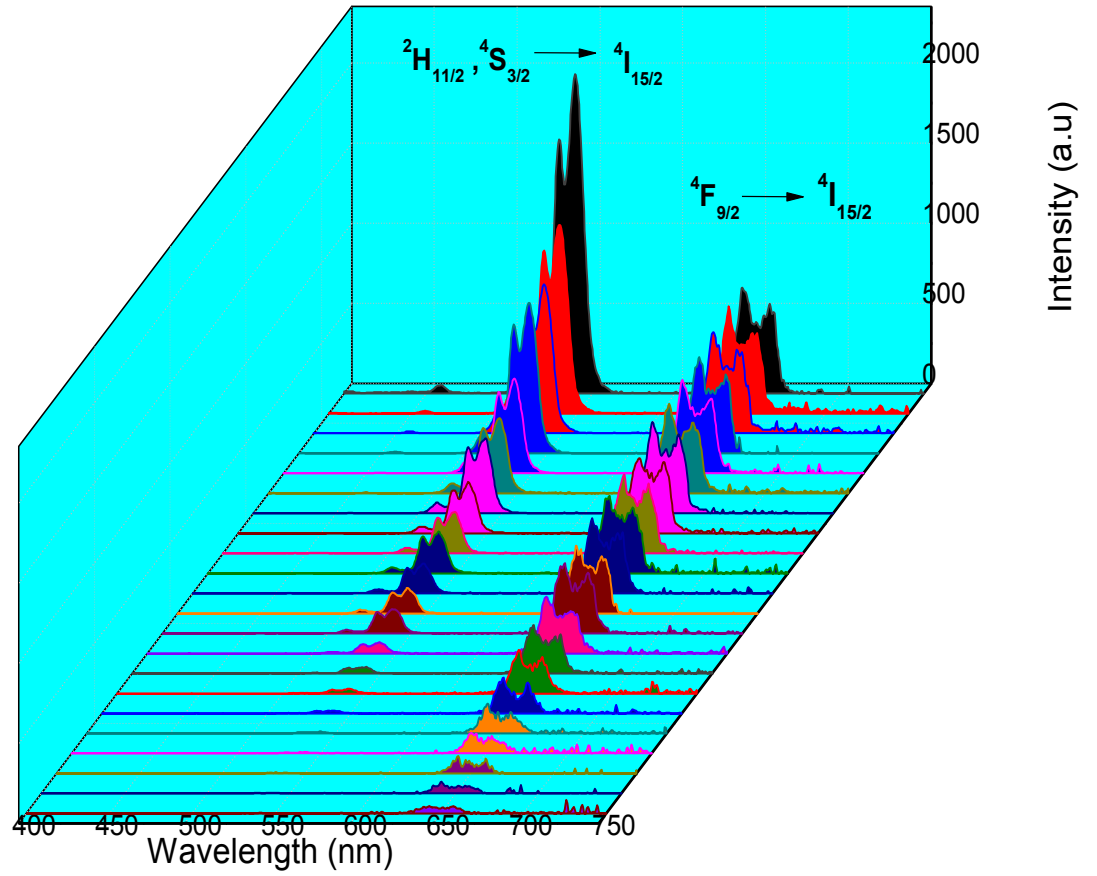


Figure IV-12: Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante, de $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2: Er^{3+}$ (1% molaire), Yb^{3+} (4% molaire) monocristallin, enregistré dans la plage

L'évolution temporelle de l'intensité d'une bande d'émission donnée conduit aux courbes de décroissance des émissions verte ($^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et rouge ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) figure (IV-13).

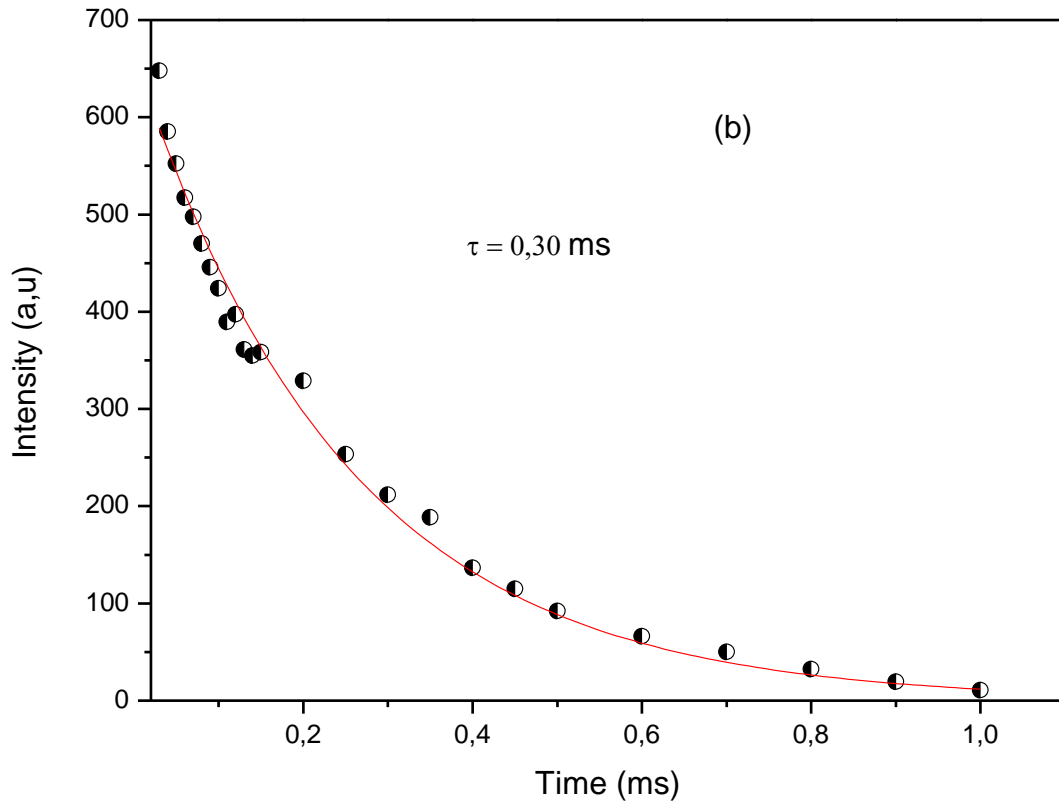


Figure IV-13: Courbes de décroissance de la fluorescence (émissions verte (a) et rouge (b)) de monocristaux de $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2: Er^{3+}$ (1% molaire), Yb^{3+} (4 mol%) à $\lambda_{ex} = 376$ nm.

L'émission rouge suit une décroissance exponentielle avec une durée de vie mesurée de 0.30 ms. Cependant, la décroissance de l'émission verte est ajustée par une double équation exponentielle avec l'expression suivante :

$$\tau_{exp} = \frac{\int_0^{+\infty} tI(t)dt}{\int_0^{+\infty} I(t)dt} \quad \text{IV.16}$$

Les calculs expérimentaux conduisent à déterminer l'efficacité quantique de chaque transition définie par $\eta = \tau_{exp}/\tau_{rad}$ (Tableau IV-4), où l'intensité de luminescence au moment considéré spectrale de 400 à 750 nm et excité à 376 nm.

est la suivante : $\tau_{\text{exp}} = 0.10$ ms. En effet, l'émission rouge a une efficacité quantique (17%) supérieure à l'émission verte (10%). D'autres paramètres inhérents à l'émission fixent en outre la performance de l'une ou l'autre des deux émissions de rayonnement sont décrites dans le paragraphe suivant.

IV-2-2-6. Paramètre d'émission efficace et gain optique

Il est bien connu que la section efficace d'émission est un paramètre clé important influençant la performance potentielle du laser. En général, en tant que milieu laser, la section efficace d'émission est aussi grande que possible pour fournir un gain élevé. Les valeurs typiques des sections transversales d'absorption et d'émission de cristaux lasers sont dans la plage de 10^{-20} - 10^{-18} cm².

En utilisant la méthode de Füchtbauer-Ladenburg exprimée par l'équation : (IV.12)

Nous avons calculé la section efficace d'émission des deux principales transitions visibles figure (IV-14).

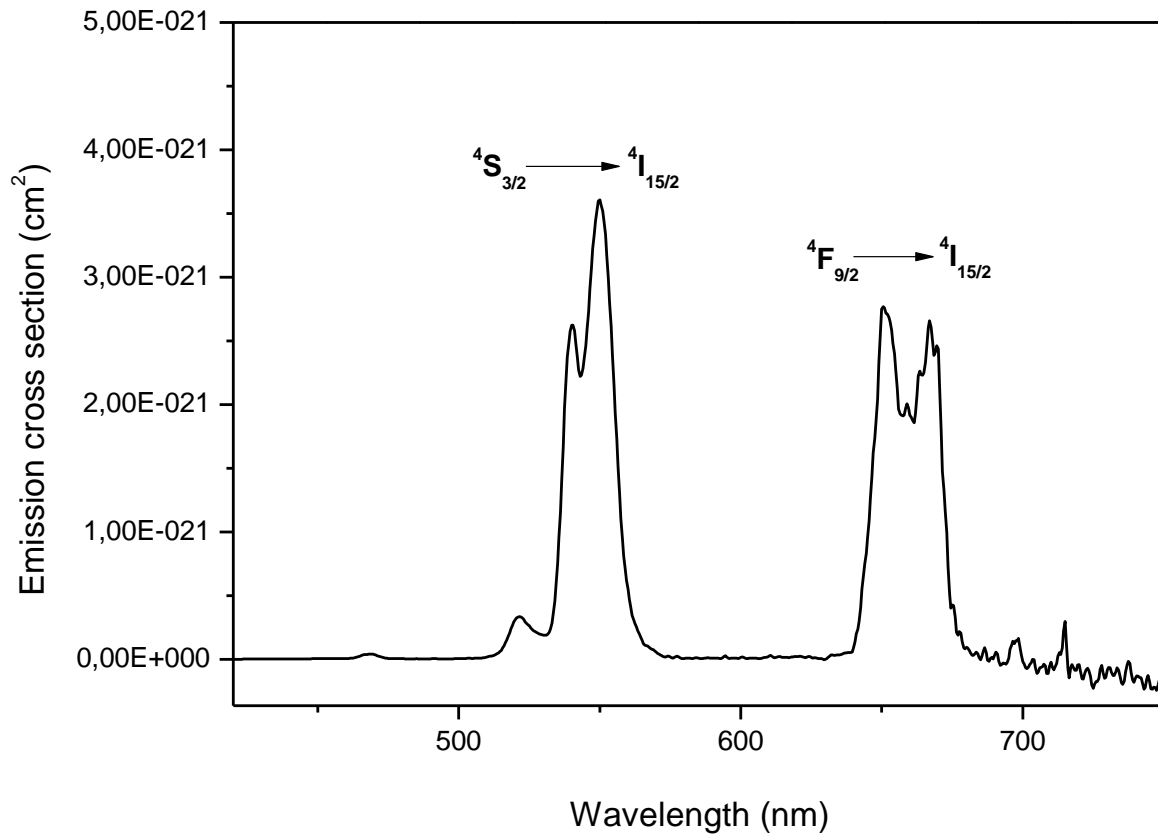


Figure IV-14: Spectre de la section transversale d'émission à température ambiante de $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2: Er^{3+}$ (1% molaire), Yb^{3+} (4% molaire) de monocristaux excités à 376 nm.

Les valeurs obtenues, résumées dans le tableau (IV- 4), sont dans le même ordre de grandeur que celles obtenues pour d'autres matrices hôtes lasers potentielles basées sur la luminescence visible des ions Er^{3+} [19-20]. En plus de l'efficacité quantique radiative et de la section efficace d'émission, nous utilisons également le paramètre de gain optique défini comme :

$$G = \sigma_{em} \cdot \tau_{exp} \quad (IV.13)$$

Pour sélectionner un matériau hôte laser avec une grande stabilité [21], dans cette étude, le paramètre de gain optique pour les émissions verte et de rouge est égal à: $G_{verte} = 3,6$ et $G_{rouge} = 8,4$ en unités 10^{-25} cm^2 . Le tableau (IV-8) résume les principaux paramètres lasers obtenus au cours de la présente étude. Il en ressort que l'émission rouge a des paramètres optiques très avantageux pour servir d'émission laser que l'émission verte.

CHAPITRE IV : Phénomènes de transfert d'énergie entre ions Yb³⁺ et Er³⁺

Tableau IV-8: Longueur d'onde d'émission, durée de vie radiative, durée de vie mesurée, section efficace d'émission, efficacité quantique radiative et gain optique pour la fluorescence verte et rouge associées aux transitions $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivement pour le monocristal $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ codopé Er^{3+}/Yb^{3+} sous 375 nm de longueur d'onde d'excitation

Transitions	λ (nm)	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	σ_{em} (10^{-20} cm^2)	η (%)	G ($10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$)
$^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	1.046	0.10	0.36	9.6	3.6
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	652	1.803	0.30	0.28	16.7	8.4

Références Bibliographiques

- [1] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4424.
- [2] A. A. Kaminskii, Crystalline lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, New York, 1996
- [3] G. Buse, E. Preda, M. Stef and I. Nicoara, Phys. Scr. 83 (2011) 025604.
- [4] L. Lina, G. Rena, M. Chena, Y. Liua, J. alloys Comp. 486 (2009) 261.
- [5] X. Zou and T. Izumitani, J. Non-Crystalline Sol. 162 (1993) 68.
- [6] H. Wang, G. Qian, Z. Wang, M. Wang, Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 146.
- [7] C. Labbe, J.L.Doualan, S. Girard, R. Moncorgé, M. Thuau, Proc. LASERS'98 ed V.J. Corcoran and T.A. Goldman (McLean, VA: STS Press) 1999p 217.
- [8] S. Djellab¹, M. Diaf, K. Labbaci, L. Guerbous, Phys. Scr. 89 (2014) 045101.
- [9] S. Khiari, F. Bendjedaa, M. Diaf, Opt. Photon. J. 3 (2013) 13.
- [10] M.A. Mondragon, J. Garcia M., W.A. Sibley, C.A. Hunt, J. Solid State Chem. 76 (1988) 368.
- [11] D.F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, R. Lebullenger, A.C. Hernandes, J. Appl. Phys. 85 (5) (1999) 2502.
- [12] D. Ramachari, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Opt. Mat. 36 (2014) 823.
- [13] Y. Wang and J. Ohwaki, Appl. Phys. Lett. 63 (24) (1993) 3268.
- [14] K. Petermann, D. Fagundes-Peters, J. Johannsen, M. Mond, V. Peters, J.J. Romero, S. Kutovoi, J. Speiser and A. Giesen, J. Cryst. Growth 275 (2005) 135.
- [15] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nunes, J. D. Myers, M. J. Myers and T. Catunda, Phys. Rev. B 73 (2006) 125107.
- [16] V.K. Rai, S.B. Rai, Solid State Com. 132 (2004) 647.
- [17] A.A. Andrade, V. Pilla, S.A. Lourenço, A.C.A. Silva and N.O. Dantas, Chemical Physics Letters 547 (2012) 38.
- [18] A. Miguel, M. Al-Saleh, J. Azkargorta, R. Morea, J. Gonzalo, M.A. Arriandiaga, J. Fernandez and R. Balda, Opt. Mat. 35 (2013) 2039.
- [19] Z. Ashur Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal and M. Reza Dousti, J. Lum. 144 (2013) 139.
- [20] P.J. Deren and R. Mahiou, Opt. Mat. 29 (2007) 766.
- [21] Meisong Liao, Zhongchao Duan, Lili Hu, Yongzheng Fang and Lei Wen, J. Lum. 126 (2007) 139.
- [22] H. Schäfer, P. Ptacek, H. Eickmeier and M. Hasse, Adv. Funcs. Mater 19 (2009) 3091.

- [23] S.N. Shan, X.Y. Wang and N.Q. Jia, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 539.
- [24] Y. Bu, S. Xiao, X. Wang, W. Yuan and J.W. Ding, *J. Lumin.* 130 (2010) 38.
- [25] Y. Kishi, S. Tanabe, S. Tochino, G. Pezzotti, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (12) (2005) 3423.
- [26] J. Zhang, W. Qin, D. Zhao, Degejihui, J.Zhang, Y. Wang and C. Cao, *J. Lumin.* 122-123 (2007) 506.
- [27] V. K. Tikhomirov, G. Adamo, A. E. Nikolaenko, V. D. Rodriguez, P. Gredin, M. Mortier, N. I. Zheludev and V. V. Moshchalkov, *Optics Express* 18(8) (2010) 8836.
- [28] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov and M. Ferrari, *Opt. Mat.* 21 (2003) 743.
- [29] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier and G. Boulon, *J. Alloys Comp.* 300-301 (2000) 123
- [30] F. Bendjedaa, M. Diaf, E. Boulma, S. Djellab, L. Guerbous, J.P. Jouart, *J. Alloys Comp.* 693 (2017) 48.
- [31] W.T. Carnall, H. Cross white, H.M. Cross white, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Department of Energy, Argonne National Laboratory, Chemistry Division, Argonne, IL, 1978.
- [32] S. Hubert, D. Meichenin, B.W. Zhou, F. Auzel, *J. Lumin.* 50 (1) (1991) 7.
- [33] A.A. Kaminskii, V.S. Mironov, S.N. Bagaev, *Phys. Status Solidi A* 148 (2) (1995) K107
- [34] Chun Li, Ying Zhang, Xuejian Zhang, Dongwei Miao, Hai Lin, Mauro Tonelli, Fanming Zeng, Jinghe Liu, *Materials Sciences and Application*, 2 (2011) 1161.
- [35] A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, M.-F. Joubert, Y. Guyot, V.P. Gapontzev, *J. Alloys Comp.*, 380 (1–2) (2004) 130.
- [36] Huang Ping, Daqin Chen, Yunlong Yu, Yuansheng Wang, *J. Alloys Comp.*, 490 (1–2) (2010) 74.
- [37] L.H. Huang, T. Yamashita, R. Jose, Y. Arai, T. Suzuki, Y. Ohishi, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 131116.
- [38] D. Umamaheswari, B.C. Jamalaiah, T. Sasikala, T. Chengaiah, Il-Gon Kim, L. Rama Moorthy *J. Lumin* 132 (2012) 1166.
- [39] K. Kadono, T. Yazawa, M. Shojiya and Y. Kawamoto, *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000).
- [40] P. Van Do, V.P. Tuyen, V. X. Quang, N. T. Thanh, V.T. Thai Ha, N.M. Khaidukov, Y. Lee and B.T. Huy, *J. Alloys Compounds* 520 (2012) 262.
- [41] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson and C.W. Trussell, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2041.
- [42] Arnab Ghosh and Radhaballabh Debnath, *Optical Mat.* 31 (2009) 604.

- [43] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals. Their Physics and properties*, Springer Series in Optical Sciences, Second Edition
- [44] D.K. Sardar, R.C. Velarde-Montecinos and S. Vizcarra *Phys. Status Solidi (a)* 136 (1993) 555.
- [45] A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, M.F. Joubert and Y. Guyot, *Opt. Spectrosc.* 97 (2004) 251.
- [46] C. Li , Y. Guyot, C. Linares, R. Moncorgé and M.F. Joubert , *OSA Proc. Adv. Solid State Lasers* 15 (1993) 91.
- [47] A.M. Tkachuk and A.V. Poletimova *Opt.Spectrosc.*59 (1985) 680.
- [48] A.M. Tkachuk, S.É. Ivanova and F. Pellé, *Opt. Spectrosc.* 106 (2009) 821.
- [49] J. J. Owen, PhD Thesis University of California, Santa Barbara, CA (1995).
- [50] C. Li, Y. Zhang, X. Zhang, D. Miao, H. Lin, M. Tonelli , F. Zeng and J. Liu, *Mater. Sci. Appl.* 2 (2011)1161. [51] J.L. Adam, W.A. Sibley, *J. Non-Cryst. Solids* 16 (1985) 267.
- [51]J.L. Adam, W.A. Sibley, *J. Non-Cryst, Solids* 16 (1985) 267.
- [52] A. Sayoud, J.P.Jouart, N.Trannoy, M.Diaf and T.Duvaut, *J. Lum.* 132 (2012) 566.
- [52bis] A. Sayoud, Thèse de Doctorat en co-tutelle, Université Badji Mokhtar Annaba et Université de Reims Champagne Ardenne, 2013.
- [53] N. Trannoy, A. Sayoud, M. Diaf, Th. Duvaut, J.P. Jouart, Ph. Grossel, *Optical Mat.* 42 (2015) 526.
- [54] A. Sayoud, N. Trannoy, J-P.Jouart, Ph. Grossel, M. Diaf and Th. Duvaut, *Proc. of SPIE* 8154 (2011) 08.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse porte sur l'étude des propriétés spectroscopiques des matrices CdF_2 et $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ codopées par les ions luminescents Er^{3+} et Yb^{3+} . L'objectif principal de ce travail est d'explorer les émissions verte et rouge de ces matrices hôtes. Les ions Erbium se caractérisent par une large gamme de raies d'émission allant de UV au proche infrarouge en passant par de fortes émissions dans le bleu, le vert et le rouge. Ces émissions correspondent aux transitions à partir des multiplets $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$, respectivement. Les cristaux dont nous disposons sont de bonne qualité optique aussi bien pour la phase CdF_2 que pour la phase $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ de la solution solide $\text{CdF}_2 - \text{SrF}_2$. Etant que ces phases ont une structure cristalline cubique de type fluorine, nous avons dû enregistrer les spectres d'absorption à température ambiante en lumière polarisée dans tout le domaine d'absorption des ions Er^{3+} et Yb^{3+} allant du proche UV (200 nm) jusqu'au proche infra-rouge (au-delà de 1500 nm). Nous avons exploité ces spectres d'absorption à partir de la théorie de Judd-Ofelt (JO) pour mesurer expérimentalement, en premier lieu, les forces de transitions dipolaires électriques. L'ajustement de ces forces de transitions moyennant les paramètres phénoménologiques Ω_t dits de JO permet de calculer les mêmes forces selon un jeu de paramètres Ω_t ($t = 2, 4, 6$) donné. Les paramètres d'intensité de JO obtenus avec un bon écart quadratique moyen sont comparés avec ceux obtenus dans la littérature pour d'autres matrices dopées à l'Erbium. La faible valeur du paramètre Ω_2 pour nos échantillons indique une liaison ionique en raison de la compensation de charge due aux anions interstitiels F. De plus, la valeur du facteur de qualité spectroscopique $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ fréquemment utilisée pour estimer l'efficacité d'émission laser des matériaux étudiés se situe bien dans la gamme de valeurs rapportées dans la littérature pour les ions Er^{3+} . Comme dans le cas du processus suivi lors de l'analyse de JO, les paramètres d'intensité JO donnent ensuite accès aux probabilités de transitions radiatives des ions Er^{3+} incorporés dans les réseaux cristallins de CdF_2 et $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ telles que les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents multiplets des ions Er^{3+} . Afin de choisir la longueur d'onde appropriée pour une transition donnée, nous avons enregistré des spectres d'excitation de chacune des deux matrices. Ces spectres montrent essentiellement l'émergence de deux raies d'excitation situées dans le domaine spectral proche UV. Les spectres d'émissions Stokes qui en découlent montrent une forte intensité d'émission verte. Dans le cas des émissions anti-Stokes de type up-conversion, avec une longueur d'onde excitatrice de 980 nm, le spectre d'émission est enregistré uniquement sur la

Conclusion générale

matrice CdF_2 . Le spectre présenté montre la prédominance de l'émission rouge par rapport à la verte. Nous avons suggéré un mécanisme d'absorption à deux photons pour obtenir de telles émissions. Le transfert d'énergie est bien efficace dans ce cas.

Il ya lieu de noter que ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie de l'ion actif Er^{3+} dans les matrices CdF_2 et $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ connues comme étant des matrices à faible énergie de phonons qui pourraient offrir des émissions dans le domaine visible et surtout l'émission rouge et verte. L'incorporation d'un ion sensibilisateur tel que Yb^{3+} favorise davantage l'émission rouge observée dans la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Comme perspective à ce travail, nous souhaitons étendre le traitement anti-Stokes à la deuxième matrice $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ et explorer pour les deux matrices des émissions infrarouges tout en établissant par la mesure en fonction de la puissance du faisceau excitateur le nombre d'absorptions successives requises pour engendrer l'émission anti-Stokes en question.