

# 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 2018*

**THESE**

*Présentée en vue de l'obtention du diplôme de*

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Etude des propriétés optiques des ions luminescents de  
terres rares ( $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ ) dans des matrices cristallines  
( $\text{LiKYF}_5$  et  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ )**

**Option : Matière et rayonnement**

**Par**

**KELAI-BOUYEDDA Rania**

**Directeur de thèse:** Mr. DIAF Madjid                      Professeur                      U. Badji Mokhtar Annaba

**Co- Directeur de thèse:** Mr. BOULMA El Haine      MCA                              U. Badji Mokhtar Annaba

**Devant le jury :**

**Président:**                      Mr. GHERS Mokhtar              Professeur                      U. Badji Mokhtar Annaba

**Examineurs:**

Mr. KHIARI Saidi                      Professeur                      U. d'EL Tarf

Mr. CHIHI Smail                      Professeur                      U. Kasdi Merbah Ouargla

Mr. LAKEL Said                      Professeur                      U. Mohamed Khider Biskra

## Remerciements

Je suis très reconnaissante a mon encadreur de thèse, Monsieur DIAF Madjid Professeur à l'université d'Annaba et directeur du laboratoire LAPLASO, pour ses conseils, sa patience et la clarté de ses explications, qui ont été pour moi un soutien particulièrement efficace pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement monsieur GHERS Mokhtar Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepter de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur BOULMA El Haine Maître de conférence à l'université d'Annaba au tant que Co -Directeur de thèse.

Je suis très honorée par la présence au sien du jury de ma thèse, en tant qu'examineurs :

-Monsieur KHIARI Saidi Professeur à l'université d'El Tarf.

-Monsieur CHIHI Smail Professeur à l'université Kasdi Merbah Ouargla.

-Monsieur LAKEL Said Professeur à l'université Mohamed Khider Biskra.

Qu'ils soient vivement remerciés.

Je tien aussi à remercier tous les membre du laboratoire LAPLASO surtout Boubekri Hani et Fartas Reda.

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon chère **papa**, pour son aide ses encouragements durant mes années d'étude et pour ses qualités humaines qui ont été pour moi un exemple précieux, qu'il trouve ici une preuve de mon immense affection et de mon éternelle reconnaissance.*

*La lumière de ma vie : ma très chère **mère** pour sa patience sans limite et son sacrifice de tout les instants, sans elle, tout cela ne serait qu'un rêve. Que cet ouvrage soit le meilleur témoignage de l'amour que je lui porte.*

*Mes très chères sœurs : **Sameh, Noujoud, Nasima, Linda.***

*Mes frères : **Halim, Noufel, Mohamed Cherif.***

*Mon **mari Nacir**, pour leur qualité humaine, leur gentillesse et générosité, son aide et ses encouragements.*

*Au plus cher que j'ai **Mohamed Adem, Nour rined, Maria, Firas et Malak.***

## ملخص

ترتكز هذه الأطروحة على دراسة التحليل الطيفي الضوئي لمصفوفتين ليزريتين فلوريديتين صلبتين مطعمتين بأيونات الترابيات النادرة الثلاثية.

تم تصنيع أول مصفوفة مضافة التكوين  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2: \text{Er}^{3+}(1\%)\text{Yb}^{3+}(4\%)$  في شكل بلوري بواسطة تقنية Bridgman-Stockbarger

في حين أن المصفوفة البلورية الثانية هي المركب  $\text{LiKYF}_5: \text{Ho}^{3+}(1\%)\text{Yb}^{3+}(2\%)$  التي تم تصنيعها بواسطة التقنية الحرارية المائية Hydrothermale.

تتواجد أيونات  $(\text{Yb}^{3+})$  الإيتريوم في المصفوفتين كأيونات حساسة أما الأيونات النشطة هي أيونات  $\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

يتمتع هذين الأيونين بخصوصية توفير عدد كبير من الإنبعثات تحت الحمراء والمرئية بمجرد إثارتها بأيونات الإيتريوم المعروفة بمقطع فعال كبير للإمتصاص مقارنة بأيونات الترابيات النادرة الأخرى .

تتطلب البلورات المفردة  $\text{LiKYF}_5: \text{Ho}^{3+}(1\%)\text{Yb}^{3+}(2\%)$  التي تم الحصول عليها بواسطة الطريقة الحرارية المائية شروط خاصة لدرجة الحرارة والضغط.

إن عدد كبير من البلورات المفردة يصعب الحصول عليها عن طريق التقنيات المعتادة لتبلور إذ يتم تصنيعها بالطريقة الحرارية المائية كلا النوعين من البلورات المستخدمة هي ذات جودة بصرية جيدة.

تشغل أيونات الترابيات النادرة الهولميوم و الإيتريوم بشكل عشوائي مواقع أيونات  $\text{Y}^{3+}$  الإيتريوم في مصفوفة  $\text{LiKYF}_5$  بينما يتم إستبدال أيونات الإيتريوم و الإيتريوم بأيونات  $\text{Cd}^{2+}$  في المصفوفة الأخرى.

بالنسبة للمصفوفة  $\text{LiKYF}_5$  قمنا بقياس الإمتصاص والإنبعث في درجة حرارة الغرفة و في الدرجة 7 باستخدام Cryogèneateur القابل للتعديل في درجة الحرارة.

في هذه الحالة يتم الحصول على أطيف الإنبعث و الإثارة الحمراء ,الزرقاء,الخضراء في درجة حرارة النيتروجين السائل انطلاقا من ناظم في النيتروجين السائل. كانت معالجة الأطيف المسجلة في درجة حرارة الغرفة لكلا النوعين من البلورات

من خلال نظرية جيد و أوفيلت Judd-Ofelt شاملة و سمحت بالفهم الجيد لانتقالات أيونات الإيتريوم و الهولميوم التي يمكن أن تعد بمثابة تحولات ليزرية محتمل

في حالة المصفوفة  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2: \text{Er}^{3+}(1\%)\text{Yb}^{3+}(4\%)$  إكتشفنا أيضا إنبعثات Stokes-anti, Stokes لأيونات الإيتريوم أظهرت هذه الإنبعثات كفاءة نقل الطاقة من الإيتريوم إلى الإيتريوم

من أجل الإنبعاثات الخضراء و الحمراء قمنا بقياس المقاطع الفعالة و مدة الحياة مع نسب متفرعة عالية تبين إمكانية عالية لإنبعاث الليزري على طول خط الإرسال.

أدت أطيف الامتصاص و الانبعاث المسجلة عند درجة حرارة منخفضة للغاية لأيونات الهولميوم لرسم المستويات الفرعية Stark من المستويات الرئيسية و على وجه الخصوص المستوى  $^5F_5$ .

#### الكلمات الدالة المفتاحية

أيونات الترابيات النادرة  $Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$

مصفوفات بلورية  $LiKYF_5 - Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$

الإنبعاثات Stokes –anti Stokes

التقنية الحرارية المائية

نظرية جيد أوفيلت Judd-Ofelt

## Résumé

Le présent manuscrit de thèse porte sur l'étude de la spectroscopie optique de deux matériaux lasers solides fluorures dopés par des ions trivalents de terres rares. La première matrice hôte de composition  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(1\%) \text{Yb}^{3+}(4\%)$  est synthétisée sous forme cristalline par la technique de Bridgman-Stockbarger alors que la deuxième matrice cristalline est le composé  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+}(1\%) \text{Yb}^{3+}(2\%)$  élaboré par la méthode hydrothermale. Les ions  $\text{Yb}^{3+}$  sont présents dans les matrices en tant que sensibilisateurs, les ions activateurs sont les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ . Ces deux ions présentent la particularité de fournir un bon nombre d'émissions (infrarouges et visibles) une fois excités via les ions  $\text{Yb}^{3+}$  connus pour avoir une grande section efficace d'absorption par rapport aux autres ions de terres rares. Les monocristaux de  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+}(1\%), \text{Yb}^{3+}(2\%)$  obtenus par la méthode hydrothermale requièrent des dispositions particulières en température et en pression comparativement. Dans la littérature, on cite qu'un bon nombre de monocristaux difficile à obtenir par les techniques usuelles de cristallogenèse sont synthétisés par la méthode hydrothermale. Les deux types de cristaux utilisés sont de bonne qualité optique. Les ions de terres rares  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  occupent aléatoirement les sites des ions  $\text{Y}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LiKYF}_5$  alors que les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  se substituent aux ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

Nous avons effectué sur Les cristaux de  $\text{LiKYF}_5$  des mesures d'absorption, d'émission à la température ambiante et à la température 7K par l'utilisation d'un cryogénérateur ajustable en température. Dans ce cas, les spectres d'émission et d'excitation des fluorescences rouge, verte et bleue sont aussi obtenus à la température de l'azote liquide à partir d'un cryostat à azote liquide.

Le traitement des spectres enregistrés à température ambiante pour les deux types de cristaux par le biais de la théorie de Judd-Ofelt était très concluant et a permis de bien cerner les transitions des ions  $\text{Er}^{3+}$  et des ions  $\text{Ho}^{3+}$  qui peuvent être promises en tant que transitions potentiellement lasers. Dans le cas de la matrice  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(1\%) \text{Yb}^{3+}(4\%)$ , nous avons aussi exploré les émissions Stokes et anti-Stokes des ions  $\text{Er}^{3+}$ . 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.

Les spectres d'absorption et d'émissions enregistrés à très basse température des ions  $\text{Ho}^{3+}$  ont conduit à esquisser les sous-niveaux Stark des principaux niveaux et en particulier le niveau  $^5\text{F}_5$ .

**Mots clés :**

Ions trivalents de terres rares :  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$

Matrice cristalline :  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$  -  $\text{LiKYF}_5$

La méthode hydrothermale

La théorie de Judd-Ofelt

Les émissions Stokes et anti-Stokes

## Abstract

This thesis manuscript focuses on the study of optical spectroscopy of two solid state laser fluoride materials doped with trivalent rare earth ions. The first host matrix of composition  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (4\%)$  is synthesized in crystalline form by the Bridgman-Stockbarger technique while the second crystalline matrix is the compound  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (2\%)$  prepared by the hydrothermal method. The  $\text{Yb}^{3+}$  ions are present in the matrices as sensitizers; the activating ions are the  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions. These two ions have the particularity of providing a good number of emissions (infrared and visible) once excited via the  $\text{Yb}^{3+}$  ions known to have a large effective cross section of absorption compared to other rare earth ions. The  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+} (1\%), \text{Yb}^{3+} (2\%)$  single crystals obtained by the hydrothermal method require special attentions in temperature and pressure comparatively. In the literature, it is stated that a large number of single crystals difficult to obtain by the usual pulling techniques are synthesized by the hydrothermal method. The two crystals used are of good optical quality.

The  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions randomly occupy the sites of the  $\text{Y}^{3+}$  ions in the  $\text{LiKYF}_5$  matrix while the  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions substitute the  $\text{Cd}^{2+}$  ions. We have performed on  $\text{LiKYF}_5$  crystals absorption and emission measurements at room temperature and at 7K by the use of a temperature-adjustable cryogenerator. In this case, the emission and excitation spectra of red, green and blue fluorescence are also obtained at the temperature of liquid nitrogen from a liquid nitrogen cryostat. The processing of the spectra recorded at room temperature for both types of crystals through Judd-Ofelt's theory was very conclusive and allowed a good understanding of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  transitions that can be promised as potentially lasers transitions.

In the case of the matrix  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (4\%)$ , we also explored the Stokes and anti-Stokes emissions of  $\text{Er}^{3+}$  ions. These emissions showed efficient energy transfer from Ytterbium to Erbium. Green and red emissions have been shown to have appreciable cross sections and metastable fluorescence lifetimes with high branching ratios leading to high potential laser emission.

The absorption and emission spectra recorded at very low temperature of the  $\text{Ho}^{3+}$  ions led to the sketching of the Stark sub-levels of the main levels, in particular, the  $^5\text{F}_5$  level.

**Keywords:**

Trivalent rare earth ions:  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$

Crystalline matrix:  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$  -  $\text{LiKYF}_5$

The hydrothermal method

The theory of Judd-Ofelt

Stokes and anti-Stokes emissions

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Tableau périodique des éléments.	4
Figure I-2	Niveaux d'énergie des ions de $TR^{3+}$ dans la matrice $LaCl_3$ .	8
Figure I-3	Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet des différentes interactions.	10
Figure I-4	Schéma des niveaux d'énergie et des principales transitions de l'ion $Ho^{3+}$ .	19
Figure I-5	Schéma des niveaux d'énergie des matériaux laser dopés par l'ion $Yb^{3+}$ .	21
Figure I-6	Diagramme énergétique de l'ion $Er^{3+}$	23
Figure I-7	Absorption d'un photon.	24
Figure I-8	Emission spontanée d'un photon.	26
Figure I-9	Principe de l'émission stimulée d'un photon.	27
Figure I-10	Transfert d'énergie résonante avec retour à l'état fondamental.	30
Figure I-11	Transfert d'énergie résonante quelconque.	30
Figure I-12	Transfert assisté par émission de phonons.	30
Figure I-13	Transfert assisté par absorption de phonons.	31
Figure I-14	Transfert d'énergie par relaxation croisée.	31
Figure I-15	Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie.	32
Figure I-16	Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).	32
Figure I - 17	Processus d'up conversion à deux photons.	33
Figure I- 18	Processus d'up conversion à deux ions.	33
Figure I- 19	Diagramme d'énergie $Ho^{3+}$ et $Yb^{3+}$ co-dopé dans la matrice Aluminate et mécanisme d'up-conversion par R.K. Verma [27].	34

Figure I – 20	Schéma montrant les trois voies pour réaliser la multiplication du nombre de photon. Les flèches pleines représentent l'absorption ou l'émission de lumière et les flèches en pointillé représentent la transition non radiative.	36
Figure I – 21	Diagrammes de niveaux d'énergie d' $\text{Ho}^{3+}$ et d' $\text{Yb}^{3+}$ montrant le mécanisme de «down-conversion» (a) par le transfert d'énergie entre $\text{Ho}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+}$ et (b) par la cascade d'émission d' $\text{Ho}^{3+}$ [30] .	37
Figure II – 1	Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 9 UV / VIS / NIR.	40
Figure II - 2	Schéma du spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer Lambda 9.	42
Figure II – 3	Montage d'absorption en mode de transmission pour l'enregistrement des spectres d'absorption à très basse température.	45
Figure II – 4	Cryogénérateur APD.	47
Figure II – 5	Courbes d'accordabilité du Ti : Saphir.	50
Figure II – 6	Schéma du dispositif expérimental pour l'étude spectroscopique des fluorescences anti- stokes et stokes.	53
Figure II – 7	Structure cristalline et les distances interatomiques du composé $\text{LiKYF}_5$ .	55
Figure II – 8	Variation de la masse avec la température de liquide et la vapeur d'eau.	60
Figure II – 9	Principe de la méthode hydrothermale.	60
Figure II- 10	structure fluorine $\text{CaF}_2$ .	62
Figure II-11	Structure de la matrice mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ .	63
Figure II-12	Différents sites possibles de la terre rare dans la structure de type fluorine $\text{MF}_2$ (M= cations divalents).	64
Figure II-13	Variation du paramètre de maille de la solution solide $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ en fonction de la concentration x selon la loi de Végard [13].	65
Figure II-14	Diagramme d'équilibre liquide solide du système $\text{CdF}_2 - \text{SrF}_2$ .	67
Figure II- 15	Méthode de tirage par Bridgman.	69
Figure III-1	Approximations usuelles de la théorie de Judd-Ofelt.	73
Figure III-2	Les populations des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann : les sous-niveaux les plus bas sont les plus peuplés [10].	83
Figure IV-1	Evolution du spectre de fluorescence verte des ions $\text{Er}^{3+}$ dopant la matrice fluorure $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ .	86

Figure IV-2	Principales transitions formant le spectre de fluorescence verte des ions $\text{Er}^{3+}$	87
Figure IV-3	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire), (a) Domaine spectral UV-visible et (b) proche infrarouge.	89
Figure IV-4	Diagramme des niveaux d'énergie des ions $\text{Er}^{3+}$ montrant les domaine d'absorption dans le cas de la matrice cristalline $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire).	90
Figure IV-5	Spectres d'émissions Stokes enregistrés à température ambiante de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire) excité par le rayonnement de longueur d'onde de 376 nm (a) et 252 nm (b).	95
Figure IV-6	Recouvrement entre bande d'absorption et d'émission pour la région spectrale visible de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1 % molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire).	96
Figure IV-7	Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante, de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire).	97
Figure IV-8	Courbes de décroissance de la fluorescence (émissions verte (a) et rouge (b)) de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire) à $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$ .	98-99
Figure IV-9	Spectre d'émission à température ambiante calibré en section efficace d'émission du cristal $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% molaire), $\text{Yb}^{3+}$ (4% molaire) excité à 376 nm.	100
Figure IV-10	Coefficient de gain pour l'émission rouge de la matrice $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ co-dopée $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$	102
Figure IV-11	Transitions possible à très basse température entre l'état fondamental et les états excités des ions $\text{Ho}^{3+}$ dans $\text{LiKYF}_5$	103
Figure IV-12	Spectre d'absorption de l'atmosphère.	105
Figure IV-13	Spectre d'absorption de $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) à 7K du niveau $^5\text{I}_6$ .	106
Figure IV-14	Spectre d'absorption de $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+}$ (1%), $\text{Yb}^{3+}$ (2%) à 7K du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ .	107

Figure IV-15	Spectre d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K du niveau <sup>5</sup> F <sub>5</sub> .	109
Figure IV-16	Spectre d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K des niveaux <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> .	110
Figure IV-17	Domaines d'absorption de l'ion Holmium présentés en échelle réelle.	113
Figure IV-18	Transitions possible à très basse température entre un état excité et l'état fondamental des ions Ho <sup>3+</sup> dans LiKYF <sub>5</sub>	115
Figure IV-19	Schéma des transferts successifs Yb <sup>3+</sup> →Ho <sup>3+</sup> .	116
Figure IV-20	Spectre d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K des niveaux <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> .	117
Figure IV-21	Spectre d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K du niveau <sup>5</sup> F <sub>5</sub> .	119
Figure IV-22	Spectre d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) , Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K du niveau <sup>5</sup> I <sub>7</sub> .	120
Figure IV-23	Spectre d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K des niveaux <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> vers <sup>5</sup> I <sub>7</sub> .	121
Figure IV-24	Schéma des principales transitions énergétiques de l'ion Ho <sup>3+</sup> dans LiKYF <sub>5</sub> à 77 K.	123
Figure IV-25	Spectre d'émission bleue de LiKYF <sub>5</sub> :Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K.	124
Figure IV-26	Spectre d'émission verte de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K.	124
Figure IV-27	Spectre d'émission rouge de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K.	125
Figure IV-28	Spectre d'émission infrarouge de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K.	125
Figure IV-29	Spectre d'excitation de la fluorescence vert à 18529 cm <sup>-1</sup> .	131
Figure IV-30	Spectre d'excitation de la fluorescence rouge à 15213 cm <sup>-1</sup> .	132
Figure IV-31	Spectre d'excitation de la fluorescence bleue à 20638 cm <sup>-1</sup>	133

Figure IV-32	Spectre d'absorption à température ambiante de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1% molaire), Yb <sup>3+</sup> (2% molaire) monocristal, (a) Domaine spectral UV-visible et (b) proche infrarouge.	137
--------------	---	-----

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Configuration électronique des ions de terres rares trivalents.	7
Tableau I-2	Nombre de sous niveaux Stark attendus pour les ions de terres rares trivalents placés dans un champ cristallin de symétrie donnée.	16
Tableau II-1	Raies émises par le laser à argon et pompant le laser Ti- Saphir.	48
Tableau II-2	Coordonnées de basse des atomes et les paramètres thermiques du cristal monoclinique LiKYF <sub>5</sub> .	56
Tableau II-3	Propriétés physiques du composé ternaire LiKYF <sub>5</sub> .	57
Tableau II-4	Différents cristaux synthétisés par la méthode hydrothermale.	61
Tableau III-1	Carrés des éléments de matrice réduits $ \langle 4f^{11}\alpha[SLJ]  U^{(t)}  4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle ^2$ et $ \langle 4f^{11}\alpha[SLJ]  \vec{L} + \vec{2S}  4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle ^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ et les multiplets excités $^{2S+1}L'_J$ de l'ion Er <sup>3+</sup> [3].	74
Tableau III-2	Carrés des éléments de matrice réduits des transitions entre le multiplet fondamental et les multiplets excités de l'ion Ho <sup>3+</sup> [4].	75
Tableau III-3	Etats de polarisations dans des cristaux uniaxes.	78
Tableau IV-1	Longueurs d'onde moyennes et section efficaces intégrées des principales transitions d'absorption des ions Er <sup>3+</sup> dopant la matrice Cd <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> F <sub>2</sub> .	91
Tableau IV-2	Sections efficaces d'absorption et forces de transition mesurées et calculées des principales transitions des ions Er <sup>3+</sup> dopants la matrice cristalline Cd <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> F <sub>2</sub> .	92
Tableau IV-3	Probabilités d'émission des dipôles électriques et magnétiques (A <sub>DE</sub> et A <sub>DM</sub> respectivement), rapport de branchement ( $\beta_{JJ'}$ ) et durées de vie radiative ( $\tau_{rad}$ ) des monocristaux Cd <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> F <sub>2</sub> co-dopées Er <sup>3+</sup> - Yb <sup>3+</sup> pour les transitions principales.	93-94
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 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 <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> F <sub>2</sub> co-dopé Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> sous 375 nm de longueur d'onde d'excitation	101

Tableau IV-5	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K du niveau <sup>5</sup> I <sub>6</sub> .	106
Tableau IV-6	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K du niveau <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> .	107
Tableau IV-7	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K du niveau <sup>5</sup> F <sub>5</sub> .	109
Tableau IV-8	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K des niveaux <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> .	110
Tableau IV-9	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K du niveau <sup>5</sup> F <sub>3</sub> .	111
Tableau IV-10	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K des niveaux <sup>3</sup> K <sub>8</sub> - <sup>5</sup> F <sub>2</sub> .	111
Tableau IV-11	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7 des niveaux <sup>5</sup> F <sub>1</sub> - <sup>5</sup> G <sub>6</sub> .	112
Tableau IV-12	Positions des raies d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 7K du niveau <sup>5</sup> G <sub>5</sub> .	112
Tableau IV-13	Domaines des émissions possibles entre multiplets de l'Holmium	115
Tableau IV-14	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) , Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K des niveaux <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> .	118
Tableau IV-15	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K du niveau <sup>5</sup> F <sub>5</sub> .	119
Tableau IV-16	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K du niveau <sup>5</sup> I <sub>7</sub> .	120
Tableau IV-17	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (2%) à 7K des niveaux <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> vers <sup>5</sup> I <sub>7</sub> .	122
Tableau IV-18	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K du niveau bleue <sup>5</sup> F <sub>3</sub> .	126
Tableau IV-19	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K du niveau verte <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> .	127

Tableau IV-20	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K du niveau rouge <sup>5</sup> F <sub>5</sub> .	128
Tableau IV-21	Positions des raies d'émission de LiKYF <sub>5</sub> : Ho <sup>3+</sup> (1%) à 77K du niveau rouge <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub> .	129
Tableau IV-22	Positions des raies du spectre d'excitation du niveau <sup>5</sup> F <sub>5</sub> de l'ion Ho <sup>3+</sup> dans LiKYF <sub>5</sub>	134
Tableau IV-23	Sous niveaux Stark des multiplets <sup>5</sup> I <sub>6</sub> , <sup>5</sup> F <sub>5</sub> , <sup>5</sup> F <sub>4</sub> – <sup>5</sup> S <sub>2</sub> , <sup>5</sup> F <sub>3</sub>	135
Tableau IV-24	Données du spectre d'absorption de LiKYF <sub>5</sub> dopé avec des ions Ho <sup>3+</sup>	138
Tableaux IV-25	Longueurs d'ondes moyennes et forces de transition S <sub>mes</sub> /S <sub>cal</sub>	139
Tableaux IV-26	Probabilités de transitions, rapports de branchement et durées de vie radiatives des principales émissions des ions Ho <sup>3+</sup> dopant la matrice LiKYF <sub>5</sub>	140

## Liste des symboles

$TR^{3+}$  : ion de terre rare.

H : Hamiltonien.

E : Energie.

$\Psi, \Phi$  : Fonction d'onde.

m : Masse de l'électron.

Z : Nombre atomique.

$P_i$  : Quantité de mouvement du  $i^{\text{ème}}$  électron.

e : Charge de l'électron.

h : Constante de planck.

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide.

C : Vitesse de la lumière.

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

$D_i$  : operateur Laplacien de l'électron.

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

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

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

$s_i$  : Spin de l'électron i.

L : Moment cinétique orbital total.

S : Spin total.

J : Moment cinétique total.

$U(r_i)$  : Energie potentielle du  $i^{\text{ème}}$  électron.

$\vec{R}_l$  : Position dans le réseau cristallin.

$H_{il}$  : Hamiltonien de l'ion libre.

$H_{so}$  : Hamiltonien de l'interaction Spin- Orbite.

$H_{cc}$  : Hamiltonien du champ cristallin.

$\xi$  : Constante de couplage Spin- Orbite.

$B_Q^K$  : Coefficient du champ cristallin.

$A_Q^K$  : Composantes angulaire du champ cristallin.

$P_{ED}$  : Probabilité de transition électrique dipolaire.

$P_{MD}$  : Probabilité de transition magnétique dipolaire.

$P_{EQ}$  : Probabilité de transition électrique quadripolaire.

$T$  : Température.

$\lambda$  : Longue d'onde.

$a,b,c$  : Paramètre de maille .

$R_{n,l}$  : Fonction d'onde radiale.

$V_c (r_i, \theta_i, \Phi_i)$  : Potentiel électrostatique.

$L_j^{2s+1}$  : Terme spectroscopique.

$Y_{lm}$  : Harmonique sphérique.

$C^{(k)}$  : Operateur tensoriel.

$C_{4v}, D_{2h}$  : Groupe ponctuel.

$\zeta_k$  : Facteur d'écrantage.

$\tau$  : Paramètre de dilatation.

$|4f^N T\rangle$  : Etats propres de l'ion TR dans la matrice.

$|4f^N [\alpha SL]J\rangle$  : Etats propre de l'ion libre dans le couplage intermédiaire.

$\sigma, \pi$  : Type de polarisation.

$A_{ij}$  : Coefficient d'Einstein d'absorption.

$A_{ji}$  : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

$B_{ij}$  : Coefficient d'Einstein d'émission stimulée.

$\rho(\gamma)$  : Densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

$W_{12}$  : Probabilité de transition.

$\sigma_{abs}$  : Section efficace d'absorption.

$\tau_r$  : Durée de vie radiative.

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

$\omega$  : Fréquence.

$W_{MP}$  : Probabilité de relaxation multi phonons.

$\tau_{me}$  :Durée de vie mesurées.

$|JM\rangle$  : Vecteur Ket.

$\gamma$  : Fréquence de la transition.

$\langle JM|\vec{P}|JM\rangle$  : Elément de matrice de l'opérateur moment dipolaire P.

$\vec{P}$  : Moment dipolaire électrique.

$\vec{M}$  : Moment dipolaire magnétique.

$D^{(1)}$  : Opérateur tensoriel de rang 1.

$L^{(1)}, S^{(1)}$  : Opérateurs du moment orbital et de Spin du système.

$4f^{N-1}5d$  : Configurations excitées de l'ion  $TR^{3+}$ .

$4f^N$  : Configuration fondamentale.

$\Omega_i$  : Paramètres d'intensité connus ou paramètres de Judd- Ofelt.

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

$\sigma_{abs}$  : Section efficace d'absorption.

UV : Ultraviolet.

VIS : Visible.

IR : Infrarouge.

$I(t)$  : Intensité de fluorescence.

$DO(\lambda)$  : Densité optique.

$|\langle ||U^{(t)}|| \rangle|^2$  : Carrés des éléments réduits de l'opérateur tensoriel irréductibles  $U^{(t)}$ .

$|\langle ||\overline{L + 2S}|| \rangle|$  : Éléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique  $\overline{L + 2S}$ .

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

$g_n$  : Degré de dégénérescence.

$\overline{\sigma}_a$  : Section efficace d'absorption intégrée.

$\overline{\sigma}_e$  : Section efficace d'émission intégrée.

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

CR : Relaxation croisée.

TE : Transfert d'énergie.

$\delta$  : Root- mean Square en anglais.

## *Table des matières*

## Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### CHAPITRE I :

#### Spectroscopie de base des ions de terres rares trivalents

<i>I-1 Les terres rares</i> .....	4
<i>I-1-1 Définition</i> .....	4
<i>I-1-2 Structure électronique</i> .....	5
<i>I-1-3 Propriétés optiques des ions de terres rares</i> .....	9
<i>I-1-4 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte</i> .....	9
<i>I-1-5 Hamiltonien de l'ion libre</i> .....	11
<i>I-1-6 Action du champ cristallin</i> .....	13
<i>I-1-6-a Modèle des charges ponctuelles</i> .....	13
<i>I-1-6-b Levée de dégénérescence et apparition des sous niveaux Stark</i> .....	14
<i>I-1-7 Règles de sélections des transitions optiques</i> .....	17
<i>I-1-8 Choix de l'ion Holmium (<math>Ho^{3+}</math>)</i> .....	18
<i>I-1-9 choix de l'ion Ytterbium (<math>Yb^{3+}</math>)</i> .....	20
<i>I-1-10 choix de l'ion Erbium (<math>Er^{3+}</math>)</i> .....	22
<i>I-2 Interaction du rayonnement avec les ions de terres rares</i> .....	24
<i>I-2-1 Transitions radiatives</i> .....	24
<i>a- Absorption</i> .....	24
<i>b- Section efficaces d'absorption</i> .....	25
<i>c- Emission spontanée</i> .....	25
<i>d- Emission stimulée</i> .....	27
<i>I-2- 2 Transitions non radiatives</i> .....	28
<i>a- Les transferts d'énergie</i> .....	29

<i>a-1 Transfert d'énergie résonant</i> .....	29
<i>a-2 Transfert d'énergie assisté de phonons</i> .....	30
<i>a-3 Relaxation croisée</i> .....	31
<i>a-4 Addition de photons par transfert d'énergie(APTE)</i> .....	32
<i>b-Absorption dans l'état excité</i> .....	32
<i>c – Mécanismes d'up- conversion</i> .....	33
<i>c- 1 Up conversion avec le couple <math>Yb^{3+}, Ho^{3+}</math></i> .....	34
<i>c-1-1 Effet coopératif <math>Yb^{3+}, Ho^{3+}</math></i> .....	34
<i>d- Conception de la « down-conversion »</i> .....	35
<i>d-1 Down-conversion entre ions <math>Yb^{3+}, Ho^{3+}</math></i> .....	36
<i>Références bibliographiques</i> .....	39

## **CHAPITRE II:**

### **Techniques expérimentales et synthèse des cristaux**

<i>II-1 Introduction</i> .....	40
<i>II-2- Montages d'absorption</i> .....	40
<i>II-2-1 Spectrophotomètre Perkin –Elmer</i> .....	40
<i>II-2-2 Montage d'absorption (en mode de transmission)</i>	
<i>sur un monochromateur Jobin-Yvon</i> .....	43
<i>II-2-2-a Les différents composants du montage</i> .....	43
<i>II-2-2- b Principe de la mesure d'absorption</i> .....	44
<i>II-2-3 cryogénérateur</i> .....	46
<i>II-3 Montages d'émission et d'excitation</i> .....	48
<i>II-3-1 Sources d'excitation laser</i> .....	48
<i>II-3-1-a Laser à argon</i> .....	48
<i>II-3-1-b Laser à Titane saphir</i> .....	49
<i>II-3-1-c Laser à colorant</i> .....	49
<i>II-3-2 Emission à 7 k</i> .....	51

II-3-3 Emission à 77 K .....	51
II-3-3-a Spectre d'émission infrarouge .....	52
II-3-3-b Sélection de site par excitation laser .....	52
II-4 Synthèse du cristal LiKYF <sub>5</sub> .....	54
II-4-1 Propriétés structurales du composé LiKYF <sub>5</sub> .....	54
II-4-2 Propriétés physiques du composé LiKYF <sub>5</sub> .....	54
II-4-3 Obtention des monocristaux.....	58
II-4-4 Principe de la méthode hydrothermale.....	58
II- 5 Synthèse des cristaux Sr <sub>0,3</sub> Cd <sub>0,7</sub> F <sub>2</sub> .....	62
II- 5 - 1 Propriétés structurales des cristaux Sr <sub>0,3</sub> Cd <sub>0,7</sub> F <sub>2</sub> .....	62
II-5-2 Evolution du paramètre de maille de la solution solide Sr <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> F <sub>2</sub> .....	65
II- 5 – 3 Propriétés physiques des cristaux Sr <sub>0,3</sub> Cd <sub>0,7</sub> F <sub>2</sub> .....	66
II- 5 – 4 Obtention des monocristaux.....	67
II- 5 – 5 Méthode de tirage Bridgman -Stockbarger .....	68
Références bibliographiques .....	70

### **CHAPITRE III:**

#### **La Théorie de Judd-ofelt**

III-Théorie de Judd-Ofelt.....	71
III-1 Présentation du formalisme de Judd-Ofelt.....	71
III-2 Calcul de la Force de transition dipolaire électrique .....	72
III-3 contribution dipolaire magnétique .....	77
III-4 Calcul des coefficients de Judd-Ofelt.....	78
III-4-1 Traitement des cristaux uniaxes.....	78
III-4-2 Détermination des paramètres $\Omega_t$ .....	79
III-4-3 Probabilité d'émission spontanée.....	80

III-4-4 Durée de vie radiative et rapports de branchements.....	80
III-5 Section efficace d'émission .....	81
III-5-1 Méthode de Mc Cumber.....	81
III-5-2 Méthode de Fuchtbauer-Ladenbeurg.....	84
Références bibliographiques .....	85

#### **CHAPITRE IV:**

**Propriétés spectroscopiques des matrices  $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$  :  $Er^{3+}$  (1%),  $Yb^{3+}$  (4%) et de  $LiKYF_5$  :**

**$Ho^{3+}$  (1%),  $Yb^{3+}$  (2%)**

IV. 1 Etude des propriétés spectroscopiques des ions luminescents $Er^{3+}$ co-dopants avec les ions $Yb^{3+}$ la matrice cristalline de composition $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$ du système pseudo-binaire $CdF_2 - SrF_2$ .....	86
IV. 1.1 Introduction.....	86
IV. 1.2 Propriétés d'absorption.....	88
IV-1-3 Paramètres d'intensités de Judd-Ofelt (JO).....	90
IV.1.4 Probabilités d'émission radiatives.....	93
IV- 1- 4 Spectre d'émission Stokes sous excitation UV.....	93
IV. 1.5 Dynamique de fluorescence visible.....	96
IV-1-6 Calcul de la section efficace d'émission et du gain optique.....	99
IV- 1-7 Section efficace de gain.....	101
IV. 2 Etude des propriétés spectroscopiques des ions luminescents $Ho^{3+}$ codopants avec les ions $Yb^{3+}$ la matrice cristalline $LiKYF_5$ du système pseudo-ternaire $LiF-KF-YF_3$ .....	102
IV. 2.1 Mesures d'absorption.....	102
A-Phénomènes d'absorption des matériaux lasers solides dopés aux ions de terres rares .....	102

<i>IV-2-2 Spectres d'absorption des ions <math>Ho^{3+}</math>, <math>Yb^{3+}</math> enregistrés à 7K dans <math>LiKYF_5</math></i>	103
<i>IV-2-2-a Niveaux Infrarouges</i>	104
<i>IV-2-2-b Niveaux visibles des ions <math>Ho^{3+}</math></i>	108
<i>IV-2-3 Mesure d'émission</i>	115
<i>IV-2-4 Spectres d'émission à 7 K avec excitation par le laser Saphir- Titane</i>	116
<i>IV-2-5 Spectres d'émission à 77 K avec excitation par le laser à colorant</i>	122
<i>IV-2- 6 Spectres d'excitation</i>	129
<i>IV-2-7 Sous niveaux des multiplets excité de l'Holmium dans <math>LiKYF_5</math></i>	135
<i>IV-2-8 Traitement par le formalisme de Judd-Ofelt pour obtenir les propriétés spectroscopiques de la matrice cristalline <math>LiKYF_5</math> dopée par des ions <math>Ho^{3+}</math></i>	136
<i>IV-2-8-1 Spectre d'absorption</i>	136
<i>IV. 2.8.2 Traitement par l'analyse de JO</i>	138
<i>a)Forces de transitions</i>	138
<i>b)Probabilités de transitions, durées de vie radiatives et rapports de branchement des principales émissions des ions <math>Ho^{3+}</math> dopant la matrice <math>LiKYF_5</math></i>	140
<i>Références bibliographiques</i>	142
<i>Conclusion générale</i>	143

# *Introduction générale*

## Introduction générale

---

Depuis l'apparition des premières diodes lasers dans les années 80, les performances des lasers solides à base de verres ou de cristaux dopés aux ions luminescents de terres rares ont connu un véritable essor. Les premières diodes émettant autour de 808 nm étaient alors favorables pour le pompage des matériaux dopés  $\text{Nd}^{3+}$ . Elles s'appliquent pleinement aussi au pompage des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Tout cela est fait pour développer les lasers solides qui d'un jour à l'autre offrent des applications dans des domaines variés de la vie courante telle que la télémétrie, la détection de polluants, les spectacles, la chirurgie en médecine, l'usinage, les télécommunications, l'affichage, le stockage optique de l'information, l'impression laser, etc...

A vrai dire c'est vraiment une panoplie d'applications de telle manière qu'on a le sentiment que le laser se trouve un peu partout.

Pour satisfaire tous ces besoins, les longueurs d'onde de l'émission laser doivent couvrir un large domaine, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. Pour la majeure partie de ces dispositifs, les systèmes doivent être les plus compacts possibles, consommer peu d'énergie et si possible ne pas nécessiter de dispositifs de refroidissement par eau. C'est pourquoi les premiers lasers à gaz ou à colorants sont progressivement remplacés (quand cela est possible) par des lasers solides pompés par des diodes laser. Ces derniers dispositifs sont beaucoup plus compacts et ont un meilleur rendement électrique/optique, de l'ordre de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents. On cherche souvent des matériaux qui sont « optiquement neutre » aux quels on rajoute de petites quantités d'ions luminescents de l'ordre de 1% et les intensités des émissions peuvent être multipliées en procédant à des rajouts d'autres types d'ions qui peuvent faire un transfert d'énergie. Il y a pleins de processus à se jouent à l'état microscopiques.

Les ions de terres rares ( $\text{TR}^{3+}$ ) font partie des éléments qu'on rajoute pour obtenir une luminescence du matériau à explorer pour une émission laser. 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. Parmi les ions de terres rares, les couples d'ions  $\text{Er}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  sont largement étudiés dans le domaine de la spectroscopie optique des matériaux lasers solides à cause, d'une part, de la disponibilité sur le marché de diodes lasers émettent autour de 980 nm à faible coût et permettant d'exciter les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et les transfert d'énergie efficaces qui s'opèrent vers les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  d'autre part.

En terme de matrices cristalline à explorer pour réaliser des émissions lasers, 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 travaux sur la matrice  $CaF_2$  sont toujours d'actualité. 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  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . De même, pour l'ion  $Ho^{3+}$  qui « s'accommode » bien pour des transferts d'énergie à partir des ions  $Yb^{3+}$  soit via les niveaux  $^5I_5, ^5I_6$  par simple transfert ou via les niveaux  $^5F_2, ^5F_3$  via un transfert par effet coopératif.

En ce sens, le présent travail de thèse s'articule autour de l'exploration des propriétés de luminescences de deux matrices fluorures  $LiKYF_5$  du système pseudo-ternaire  $LiF-KF-YF_3$  et le composé  $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$  du système pseudo-binaire  $CdF_2-SrF_2$ . La première matrice est codopées par des ions  $Ho^{3+} - Yb^{3+}$  et la deuxième par le couple d'ions  $Er^{3+} - Yb^{3+}$ . Le manuscrit de thèse est composé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des propriétés spectroscopique des ions de terres rares à l'état libre et après l'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.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la structure cristalline des matrices étudiées. Comme les matrices étudiées 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. Ce chapitre contient aussi les techniques d'enregistrement des spectres d'absorption, d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence à basse température et aussi à température ambiante.

Le troisième chapitre est consacré à la théorie de Judd-Ofelt pour accéder aux paramètres phénoménologiques dits de « de Judd-Ofelt ». 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.

## **Introduction générale**

---

Dans le dernier chapitre, nous présentons l'ensemble de nos résultats. Il s'agit de l'analyse spectroscopique de deux matrices étudiées dans une chronologie bien spécifique. A savoir, l'enregistrement puis l'exploitation des spectres d'absorption au moyen de la théorie de Judd-Ofelt. Les résultats théoriques et expérimentaux sont cohérents avec une faible estimation de l'erreur. Il s'ensuit l'étude de la spectroscopie d'émission en procédant tout d'abord à l'enregistrement de spectre d'excitation afin de sélectionner la bonne longueur d'onde pour exciter l'émission souhaitée. Ensuite, nous exposons la dynamique de fluorescence du niveau émetteur et en déduire les paramètres lasers tels que le rendement quantique et le gain optique.

# *Chapitre 1*

*Spectroscopie de base des ions de terres rares trivalents*

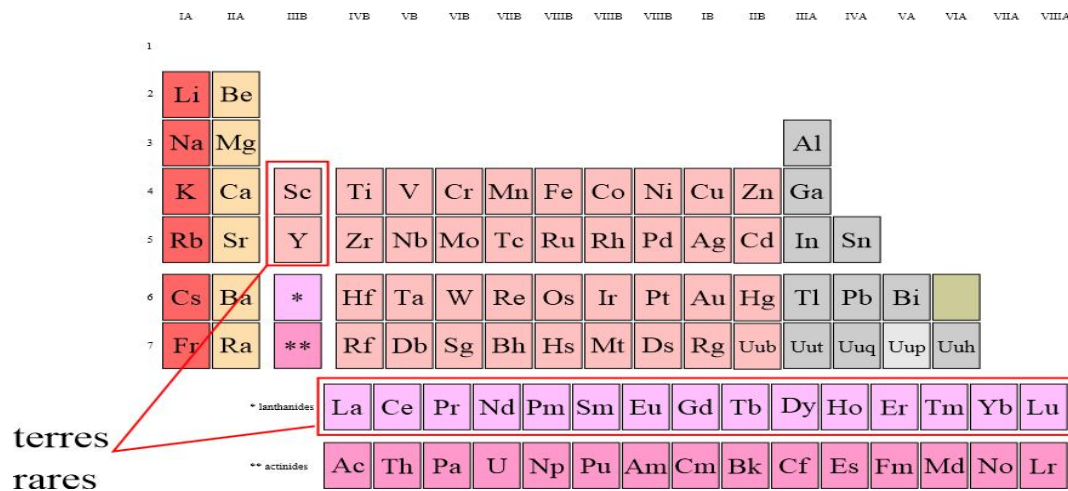
### ***I-1 Les terres rares***

Grâce à leurs nombreuses transitions et leurs relatives insensibilités à leur matrice hôte, les éléments de terres rares sont des dopants incontournables pour un grand nombre d'applications optiques, et en particulier pour les télécommunications.

Les terres rares (TR) ne sont pas vraiment rares dans la nature. Le Cérium est signalé comme étant plus abondant dans la croûte terrestre que le Plomb et L'étain, et même des éléments plus rares, L'euporium et le Lutétium sont plus abondants que les éléments du groupe Platine. Leur nom provient de leur découverte au début du XIX<sup>e</sup> siècle dans les minerais (d'où le nom de «Terres » utilisé à l'époque en français, langue des échanges internationaux, pour les oxydes) peu courants à cette époque: terres rares signifiait donc « minerais rares ».

#### ***I-1-1 Définition***

Les ions de terres rares dans leur état électronique trivalent TR<sup>3+</sup> sont les ions actifs les plus utilisés dans les matériaux lasers solides cela est principalement dû à leur configuration électronique particulière [1]. Selon les chimistes, les terres rares comprennent tous les éléments chimiques de la colonne **III B** du tableau de Mendeleïev : à savoir le Scandium (Sc, Z = 21) L'yttrium (Y, Z = 39) et les lanthanides qui s'étendent du Lanthane (La, Z = 57) au Lutécium (Lu, Z = 71), [2]. Les physiciens se bornent aux seuls Lanthanides et certains autres excluent même le Lanthane car il ne possède pas d'électrons 4f dans son état fondamental (figure I. 1).



**Figure I. 1 :** Tableau périodique des éléments.

### ***I-1-2 Structure électronique***

La description des atomes est un problème extrêmement complexe qui nécessite un certain nombre d'hypothèses et d'approximations. Dans la physique atomique moderne, la description la plus simple fait appel à la notion de configuration électronique.

Une représentation simplifiée d'un atome met en scène ses électrons, considérés comme indépendants et soumis à un potentiel central. Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger apparaissent des nombres quantiques de l'électrons  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  le nombre quantique  $m_s$ , a été introduit plus tard afin de tenir compte du spin électronique.

- $n$  est le nombre quantique principale, c'est un entier naturel qui correspond à la distribution de densité de probabilité radiale des électrons. Tous les électrons correspondant à la même valeur de  $n$  sont situés à des distances moyennes comparables du noyau.

Ce nombre introduit donc la notion de couche électronique couche K ( $n = 1$ ), couche L ( $n = 2$ ), couche M ( $n = 3$ ), couche N ( $n = 4$ ), couche O ( $n = 5$ ), couche P ( $n = 6$ ), couche Q ( $n = 7$ ).

- $l$  est le nombre quantique orbitale, appelé aussi nombre quantique (secondaire ou azimutal), il définit le moment cinétique orbital et ne prend que des valeurs positives inférieures ou égales à  $(n - 1)$ ,  $[0 \leq l \leq (n - 1)]$ .

Pour des raisons historiques, les valeurs  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  sont représentées par des lettres respectivement s, p, d, f, (les lettres correspondant aux valeurs supérieures à 3 suivent ensuite d'ordre alphabétique). Les électrons qui ont, en plus d'une valeur du nombre quantique principal identique, la même valeur pour  $l$  appartiennent à la même sous-couche (le terme d'orbitale atomique est également utilisé).

Etant caractérisées par la donnée d'un couple de valeurs  $(n, l)$  elles sont représentées par un chiffre suivi d'une lettre. Ainsi, un électron ayant pour nombres quantiques  $n = 4$  et  $l = 3$  appartient à la sous couche 4f.

- $m_l$  caractérise l'orientation du moment cinétique orbital il prend que les  $(2l + 1)$  valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$ .
- $m_s$  définit les composantes du spin électronique, deux valeurs seulement sont possibles :  $+1/2$  ou  $-1/2$ .

l'énergie de chaque électrons est déterminée uniquement par les valeurs des nombres quantiques  $n$  et  $l$  c'est à dire par la sous-couche à laquelle il appartient, l'ordre croissant des énergie des sous-couche est, à de rares exceptions près le suivant :  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$  les niveaux d'énergie de l'atome s'obtiennent par la somme de l'énergie de chaque électron. Il s'ensuit que la description globale de l'atome s'obtient en indiquant à qu'elle sous-couche appartient chaque électron : c'est la configuration électronique.

La structure électronique des ions  $TR^{3+}$  est basée sur celle du Xénon,  $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ .

A 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). Dieke 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. 2.

**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 <sup>3+</sup>	1	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme, Pr <sup>3+</sup>	2	[Xe] 4f <sup>2</sup>
60	Néodyme, Nd <sup>3+</sup>	3	[Xe] 4f <sup>3</sup>
61	Prométhium, Pm <sup>3+</sup>	4	[Xe] 4f <sup>4</sup>
62	Samarium, Sm <sup>3+</sup>	5	[Xe] 4f <sup>5</sup>
63	Europium, Eu <sup>3+</sup>	6	[Xe] 4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium, Gd <sup>3+</sup>	7	[Xe] 4f <sup>7</sup>
65	Terbium, Tb <sup>3+</sup>	8	[Xe] 4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium, Dy <sup>3+</sup>	9	[Xe] 4f <sup>9</sup>
67	Holmium, Ho <sup>3+</sup>	10	[Xe] 4f <sup>10</sup>
68	Erbium, Er <sup>3+</sup>	11	[Xe] 4f <sup>11</sup>
69	Thulium, Tm <sup>3+</sup>	12	[Xe] 4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium, Yb <sup>3+</sup>	13	[Xe] 4f <sup>13</sup>
71	Lutécium, Lu <sup>3+</sup>	14	[Xe] 4f <sup>14</sup>

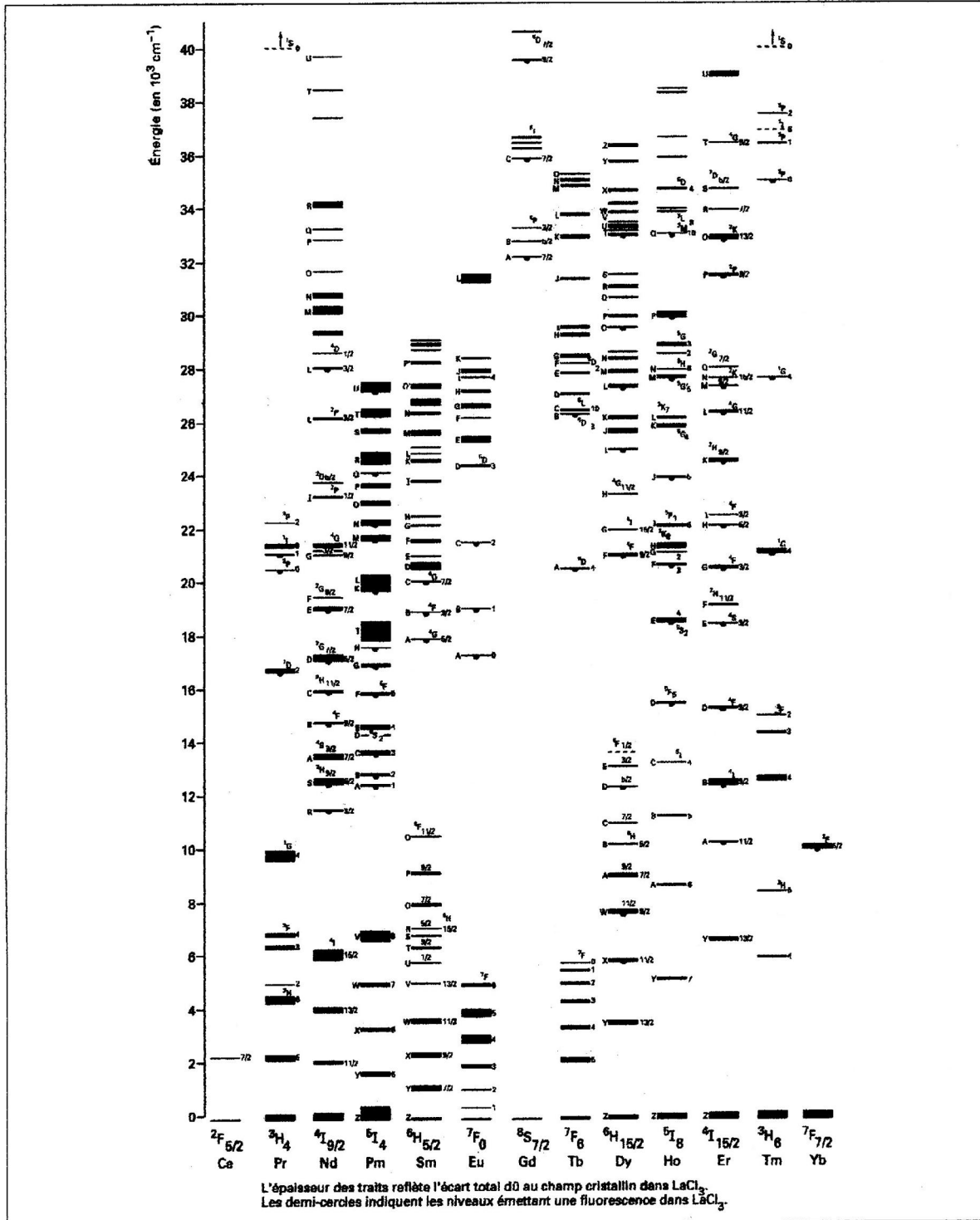


Figure I. 2 : Niveaux d'énergie des ions de  $\text{TR}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LaCl}_3$

### ***I-1-3 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 couche internes complètement remplies  $5s^2 5p^6$ , donc les électrons de la couche interne incomplète  $4f^N$  sont responsables des propriétés optiques 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'intérieure 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 [4], 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, provoque 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  $10^4 \text{ cm}^{-1}$
- 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  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- L'effet du champ cristallin, de l'ordre de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  sur ces multiplets est qu'il les divise en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet  $^{2s+1}L_j$  selon la symétrie du site occupé par la terre rare [5].

Si  $j$  est entier, il y'aura au maximum  $2j+1$  sous niveaux Stark.

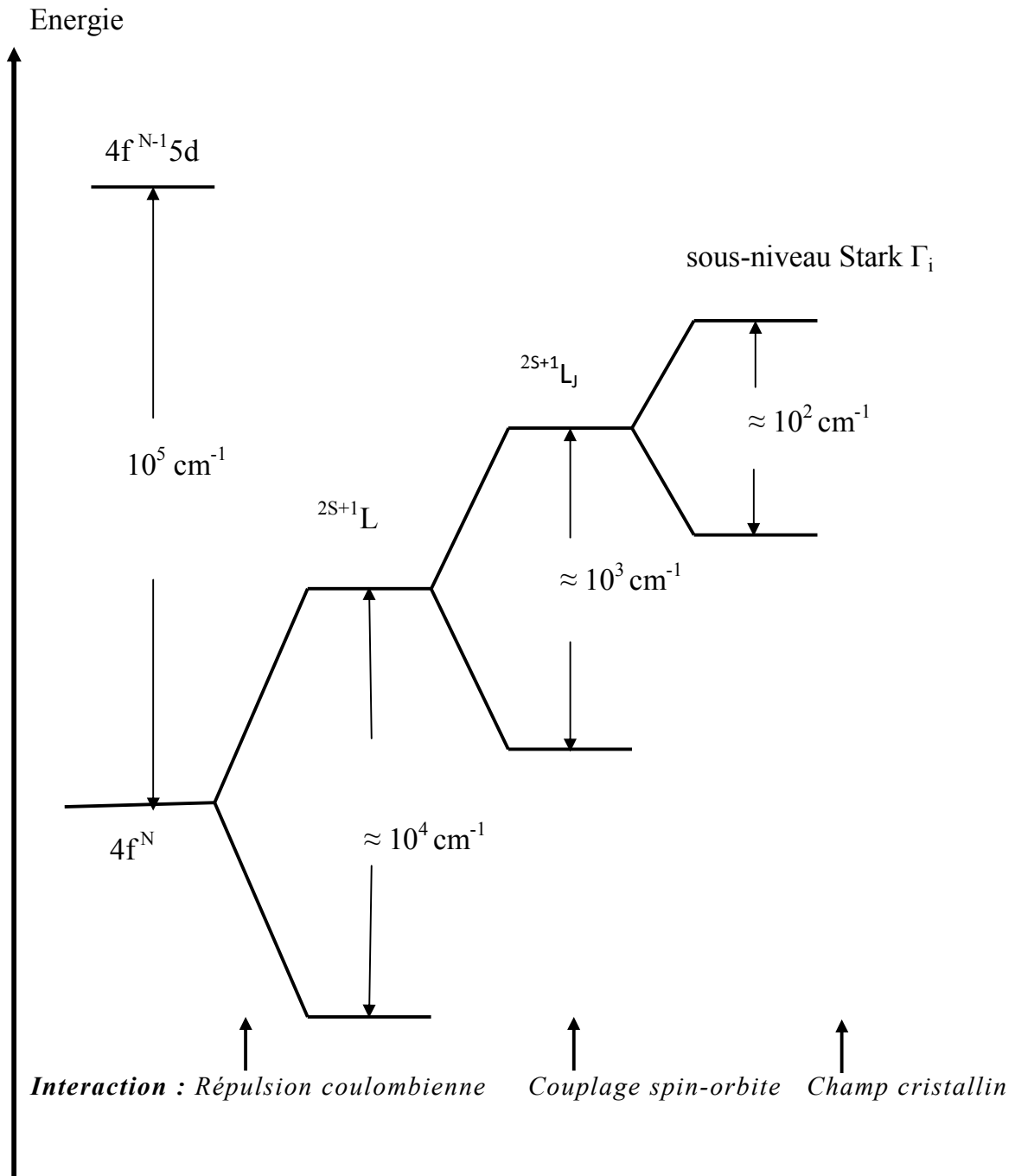
Si  $j$  est demi-entier, il y aura au plus  $j + \frac{1}{2}$  sous- niveaux.

L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets est représenté sur la figure I. 3.

### ***I-1-4 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte***

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 :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (I-1)$$



**Figure I. 3 :** Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet des différentes interactions.

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

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

$\frac{p_i^2}{2m}$  : 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  $Ze$ ).

$\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i$  : 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 interaction 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.

### ***I-1-5 Hamiltonien de l'ion libre***

Nous allons nous intéresser ici à l'Hamiltonien de l'ion libre  $H_{ionlibre}$  donné par la relation (I-2). Dans cette relation, le dernier terme en  $1/r_{ij}$  pose de gros problèmes de calcul. Pour cette raison, on a l'habitude de faire « l'approximation du champ central » en introduisant l'opérateur énergie potentielle  $U(r_i)$  du  $i^{\text{ème}}$  électron de symétrie sphérique. Dans cette approximation, on considère que chaque électron se déplace indépendamment dans le champ du noyau et dans le champ central formé des potentiels coulombiens des autres électrons moyennés sphériquement,  $U(r_i)$  représente donc la superposition de ces différents potentiels.

$$H_{champcentral} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \quad (I-3)$$

L'Hamiltonien plus exact (I-2) de l'ion libre peut évidemment être mis sous la forme

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

Il apparaît ainsi comme la somme de trois Hamiltoniens :

L'Hamiltonien de champ central  $H_{\text{champ central}}$  (I-3) [6], 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.

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{I-5})$$

$r_i$  : est la distance entre le noyau et le  $i^{\text{ème}}$  électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre les deux électrons  $i$  et  $j$ .

Le dernier terme de l'Hamiltonien rend compte du couplage spin orbite.

$$H_{s.o} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \quad \text{Avec} \quad \xi(r_i) \propto \frac{1}{r_i} \frac{\partial u(r_i)}{\partial r_i} \quad (\text{I-6})$$

Où  $\vec{l}_i$  et  $\vec{S}_i$  sont respectivement le moment cinétique orbital et de spin de l'électron  $i$ .

➤ Dans le cas où  $H_{\text{correctif}} \gg H_{s.o}$  :

C'est le cas dit « approximation de Russel-Saunders » ou bien « couplage L S pur », les fonctions propres de  $H_{c.c} + H_{\text{correctif}}$  sont caractérisées par les nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  et  $M_S$ , la dégénérescence de la configuration  $4f^N$  étant partiellement levée, cela donne naissance aux termes notés  $^{2S+1}L$ , qui sont  $(2S+1)(2L+1)$  fois dégénérés. Les fonctions propres et les valeurs propres de  $H_{s.o}$  sont ensuite calculées. Elles sont caractérisées par les nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , et  $M_J$ .  $H_{s.o}$  amène alors à un éclatement des termes  $^{2S+1}L$  en niveaux d'énergie notés  $^{2S+1}L_J$   $(2J+1)$  fois dégénérés.

➤ Dans le cas où  $H_{\text{correctif}} \ll H_{s.o}$  :

Nous nous sommes dans le cas dit « couplage J-J » l'Hamiltonien  $H_{c.c} + H_{s.o}$  est diagonalisé dans la base définie par l'ensemble des moments cinétiques  $J$  des électrons  $|J_i J_i M_J\rangle$ .

Les niveaux d'énergie sont ensuite obtenus en diagonalisant  $H_{\text{correctif}}$  dans cette même base.

➤ Dans le cas où  $H_{\text{correctif}} \sim H_{s.o}$  :

C'est le cas du couplage intermédiaire,  $H_{\text{correctif}}$  et  $H_{s.o}$  sont traités simultanément, mais l'éclatement en énergie dû à  $H_{\text{correctif}}$  restant supérieur à celui dû à  $H_{s.o}$ .

Nous nous plaçons dans la base du couplage LS pur. Les états propres sont alors une combinaison linéaire des états de Russel-Saunders :

$$|4f^N \alpha [L, S] JM_J\rangle = \sum_{\alpha', S', L'} C(\alpha', S', L') |4f^N \alpha' [L', S'] JM_J\rangle \quad (I-7)$$

Les coefficients  $C(\alpha', S', L')$  sont obtenus par diagonalisation de  $H_{\text{correctif}} + H_{s.o}$  et par ajustement entre les positions des niveaux d'énergie calculées et mesurées expérimentalement.

### ***I-1-6 Action du champ cristallin***

#### ***I-1-6-a Modèle des charges ponctuelles***

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'action du champ cristallin sur l'ion dopant est réduite par un effet d'écrantage des couches externes 5s et 5p. L'Hamiltonien H décrivant l'ion de terre rare placé dans un environnement cristallin est donc en premier lieu l'Hamiltonien de l'ion libre auquel on ajoute l'Hamiltonien du champ cristallin considéré comme une perturbation de faible intensité :

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

Nous avons défini précédemment l'Hamiltonien de l'ion libre mettant ainsi en évidence l'existence des multiplets  $^{2S+1}L_J$ . Nous allons maintenant présenter le modèle le plus simple pour décrire l'action de l'environnement cristallin sur un dopant. Ce modèle dit « modèle des charges ponctuelles » suppose que chaque ion en proche voisin de l'ion dopant peut être assimilé à une charge ponctuelle. Ces ions appelés « ions ligands » créent un champ électrostatique inhomogène au niveau de l'ion dopant dont l'action lève partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux de structure fine de l'ion libre.

Ce modèle néglige à la fois l'extension spatiale de la densité de charge des ligands ainsi que le recouvrement des fonctions d'onde des électrons optiquement actifs avec les ligands.

Le  $i^{\text{ème}}$  ion est représenté par une charge  $q_i = Z_i \cdot e$  à la position  $\vec{R}_i$  dans le réseau cristallin. Le potentiel électrostatique au point  $(r, \theta, \varphi)$  créé par l'ensemble des charges ponctuelles environnantes est donc :

$$\phi(r, \theta, \varphi) = \phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}|} \quad (I-9)$$

et l'Hamiltonien du champ cristallin s'écrit :

$$H_{\text{champ cristallin}} = \sum_i (-e) \phi(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z_l \cdot e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \quad (I-10)$$

Où  $\vec{r}_i$  représente la position du  $i^{\text{ème}}$  électron de l'ion dopant.

La relation (I - 10) peut se développer sur la base des harmoniques sphériques  $Y_q^k(\theta_i, \phi_i)$  et s'exprimer en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel  $C^{(k)}$  de composantes :

$$\left(C_q^{(k)}\right)_i = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{I-11})$$

Où la sommation sur  $i$  concerne les  $N$  électrons 4f.

Les paramètres  $B_q^k$  sont les paramètres du champ cristallin, qui dans le cadre du modèle des charges ponctuelles sont donnés par :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle \quad (\text{I-12})$$

Où  $\langle r^k \rangle$  représentent les intégrales radiales électroniques qui sont indépendantes de la matrice hôte et ne dépendent que de l'ion dopant considéré.

Les  $\langle A_q^k \rangle$  sont les composantes du champ cristallin qui sont obtenues pour une matrice donnée en réalisant une sommation sur l'ensemble des ions constituant le réseau cristallin.

Les paramètres  $A_q^k$  associés au site local occupé par l'ion dopant sont le reflet de la symétrie de ce site [7]. Cette symétrie locale du site occupé par l'ion de terre rare est d'une très grande importance, puisque l'action du champ cristallin sur le même ion dopant peut être très variable si la symétrie locale du site change.

### ***I-1-6-b Levée de dégénérescence et apparition des sous niveaux Stark***

La première action du champ cristallin sur l'ion dopant est de faire éclater chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  en sous niveaux Stark. La levée de dégénérescence d'un multiplet  $^{2S+1}L_J$  dépendra alors de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. Dans le cas d'un système cristallin monosite, dans lequel l'ion dopant se place sur un seul site de symétrie locale donnée, l'identification des sous niveaux Stark est relativement aisée. Au contraire, lorsque le cristal possède plusieurs types de sites d'accueil de symétries différentes, la décomposition d'un multiplet donné en sous niveaux Stark dépend du site considéré. La détermination des sous niveaux Stark devient alors très délicate, quoique possible pour une matrice cristalline possédant un nombre restreint de sites, comme c'est le cas dans  $Y_2S_5O_5 : Er^{3+}$  [8]. Cette détermination perd tout son sens lorsqu'on étudie une

matrice intrinsèquement multi-sites, comme les structures amorphes ou la notion même de sous niveaux Stark n'est plus utilisable.

L'avantage des monocristaux sur les structures désordonnées est de présenter, du fait du faible nombre de sous niveaux Stark, des raies étroites à température ambiante.

Les intensités des principaux pics sont de ce fait en général plus importantes dans les monocristaux que dans les matrices amorphes.

Le nombre de sous niveaux Stark attendus pour les ions de terres rares trivalents est explicite dans le tableau I. 2 en fonction de la symétrie local du site [9]. On distingue dans ce tableau, les 7 systèmes cristallographiques qui sont classés par ordre de symétrie décroissante. Le tableau I. 2 apparaît une distinction fondamentale entre le cas des ions possédants un nombre pair d'électrons ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  par exemple) et ceux possédants un nombre impair d'électrons ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) sur la couche 4f.

En effet, pour un nombre pair d'électrons, le nombre quantique total  $J$  est entier tandis que pour un nombre impair d'électrons,  $J$  est demi entier. Kramer [10] a montré que dans ce dernier cas, les sous niveaux restent doublement dégénérés indépendamment de la symétrie du site local. Ceci implique que le nombre maximum de sous niveaux Stark est  $J+1/2$  dans le cas d'un nombre impair d'électrons, alors qu'il est de  $2J+1$  dans le cas d'un ion possédant un nombre pair d'électrons tel que le  $\text{Tm}^{3+}$ .

En outre, conformément au tableau I. 2, la levée de dégénérescence apparaît être d'autant plus grande que la symétrie du site de l'ion est basse. Ainsi dans le cas d'un nombre pair d'électrons la dégénérescence est totalement levée pour le site de plus basse symétrie (orthorhombique, monoclinique, et triclinique).

Enfin, dans les 7 systèmes cristallographiques sont classés, les 32 groupes ponctuels possibles. Le groupe ponctuel associé au site local de l'ion de terre rare est un groupe d'opérations de symétrie (rotations autour d'un axe, réflexions par rapport à un plan et inversions par rapport à l'origine).

L'Hamiltonien décrivant le champ cristallin doit rester invariant par l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel associé au site occupé par l'ion de terre rare.

La conséquence est que la décomposition de  $H_{\text{champ cristallin}}$  sur la base des composantes  $C_q^k$  peut être simplifiée en tenant compte des symétries du site ponctuel.

**Tableau I . 2 :** Nombre de sous niveaux Stark attendus pour les ions de terres rares trivalents placés dans un champ cristallin de symétrie donnée.

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 <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	D <sub>6h</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>6v</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6h</sub> , C <sub>3h</sub> , C <sub>6</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonale	D <sub>3d</sub> , C <sub>3v</sub> , D <sub>3</sub> , C <sub>3i</sub> , C <sub>3</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonale	D <sub>4h</sub> , D <sub>2d</sub> , C <sub>4v</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4h</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub>	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombique	D <sub>2h</sub> , C <sub>2v</sub> , D <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinique	C <sub>2h</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinique	C <sub>i</sub> , C <sub>1</sub>	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 <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Toute les autres		1	2	3	4	5	6	7	8	9

### ***I-1-7 Règles de sélections des transitions optiques***

Les transitions entre les niveaux  $^{2S+1}L_J$  ne sont pas toutes permises, elles obéissent aux règles de sélection. Les intensités d'absorption ou d'émission entre deux états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$  sont proportionnelles au carré du moment de transition  $\langle i|H_{ij}|j\rangle$  où  $H_{ij}$  est l'opérateur de transition qui décrit les interactions entre le rayonnement et la matière sous la forme des interactions multipolaires :

- Dipolaire Electrique (DE),
- Dipolaire Magnétique (DM),
- Quadripolaire Electrique (QE),

Pour que l'intégrale  $\langle i|H_{ij}|j\rangle$  soit non nulle, les conditions remplies par les nombres quantiques constituent les règles de sélection. Concernant la transition électrique dipolaire, les trois nombres quantiques obéissent aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf } 0 \leftrightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{I-13})$$

Rappelons que les transitions entre état de même parité sont interdites par la règle de Laporte ( $\Delta L=1$ ), donc les transitions dipolaires électriques 4f-4f sont interdites pour l'ion libre.

Les règles de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques sont :

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{I-14})$$

Les transitions dipolaires magnétiques ne sont d'ailleurs permises qu'entre états appartenant à une même configuration. Les règles en  $\Delta S$  et  $\Delta L$  ne les permettent qu'entre les niveaux du même état  $^{2S+1}L$ .

En ce qui concerne les transitions quadripolaires électriques, qui sont par ailleurs beaucoup moins intenses dans le domaine des fréquences optiques, les règles sont :

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L, \Delta J \leq 2, \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{I-15})$$

Les probabilités de ces transitions diffèrent fortement: la transition dipolaire électrique possédant la probabilité la plus élevée, d'ordre de grandeur, dans le cas d'une transition permise d'environ  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  [11]. Les autres transitions présentent, par rapport à celle-ci, des probabilité de transition de l'ordre de :

$$\begin{array}{ll} P_{MD} = 10^{-5} & P_{ED} = 10^3 \text{ s}^{-1}. \\ P_{EQ} = 10^{-8} & P_{ED} = 1 \text{ s}^{-1}. \end{array}$$

Par conséquent, les transitions DM et QE peuvent être négligées en présence de la transition DE.

### ***I-1-8 Choix de l'ion Holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ )***

Avec le numéro atomique 67, L'Holmium se trouve dans la 11<sup>ème</sup> position de la série des Lanthanides. L'ion Holmium trivalent possède une configuration  $4f^{10}$ , dont le nombre d'électrons est pair. La décomposition des sous niveaux est non Kramer et donc les sous niveaux sont complètement décomposés en symétrie basse. La figure I. 4 montre le schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{LaCl}_3$ . Le niveau fondamental est  $^5I_8$ .

L'Holmium est un ion très intéressant pour l'étude de la conversion vers les hautes fréquences "up-conversion", il possède plusieurs niveaux de durée de vie suffisamment longue pour constituer le niveau réservoir dans le processus de la fluorescence anti-Stokes. De plus, il présente plusieurs transitions correspondant à des émissions dans la région visible, par exemple :

$$^5G_5 \rightarrow ^5I_8 \text{ (415 nm)}, ^5F_3 \rightarrow ^5I_8 \text{ (485 nm)}, ^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8 \text{ (540 nm)}, \text{ et } ^5F_5 \rightarrow ^5I_8 \text{ (640 nm)} \text{ Figure I. 4.}$$

Il peut également absorber la lumière infrarouge pour réaliser la conversion infrarouge  $\rightarrow$  bleu ou infrarouge  $\rightarrow$  vert.

L'Holmium avait fait partie des trois meilleurs candidats pour l'effet de compteur quantique infrarouge (IRQC), les deux autres ions étant  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ . Récemment, avec la réalisation de l'effet laser à up conversion, l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  présente un nouvel intérêt, l'effet laser a été obtenu, à la température ambiante, dans les fibres de fluorures [12].

D'autre part, la connaissance des processus mis en jeu dans les matériaux dopés  $\text{Ho}^{3+}$  est souvent moins complète que pour les autres ions Lanthanides.

Une étude approfondie permettant d'élucider les processus possibles dans les matériaux dopés  $\text{Ho}^{3+}$  est donc nécessaire.

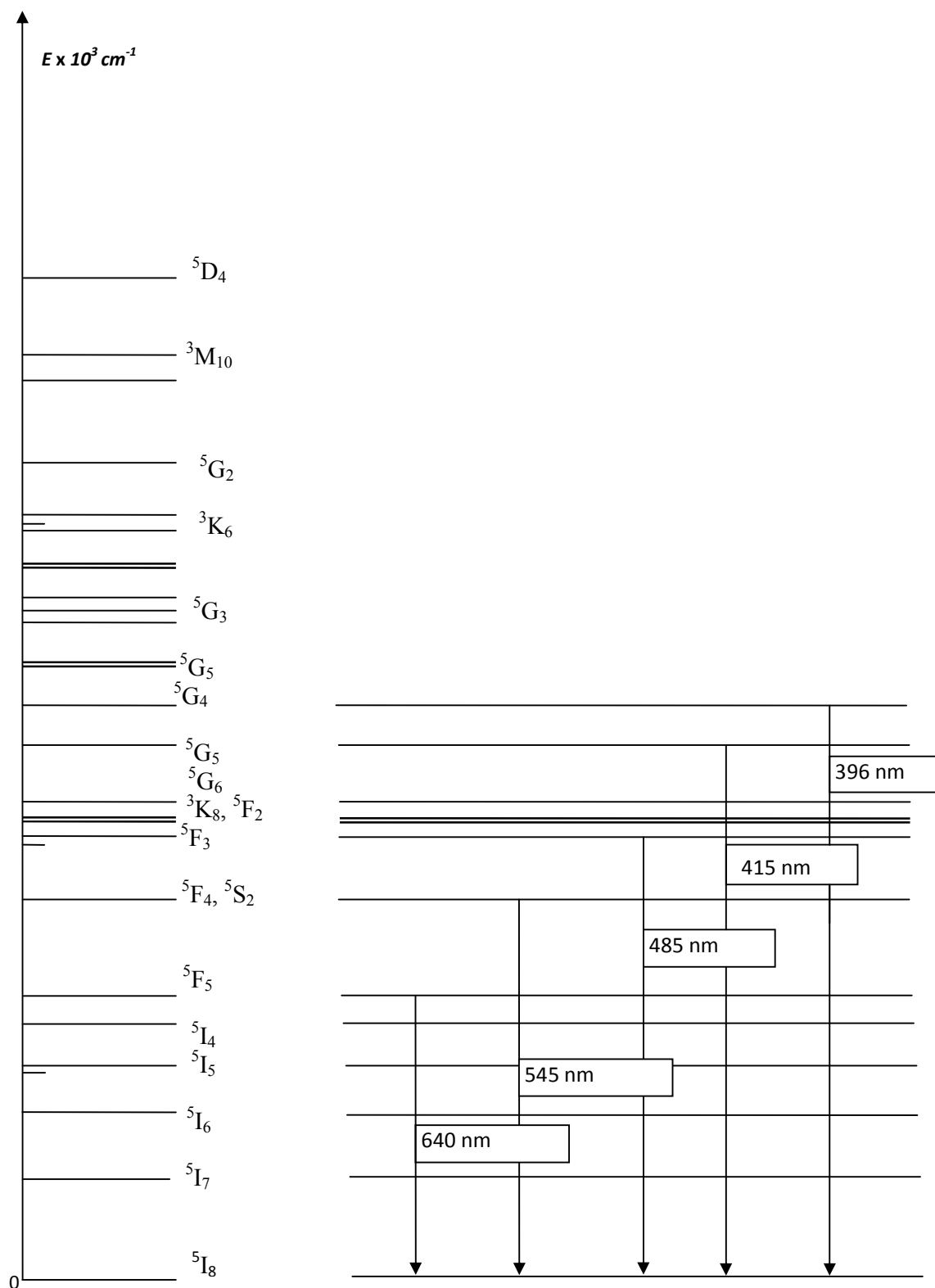


Figure I. 4 : Schéma des niveaux d'énergie et des principales transitions de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$

### ***I-1-9 Choix de 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  $[Xe] 4f^{13}$ . 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. 5) 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 énergies raisonnables ( $\lambda > 260$  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  $cm^{-1}$  est donc peuplée thermiquement. La réabsorption de l'émission augmente alors le seuil laser augmente.

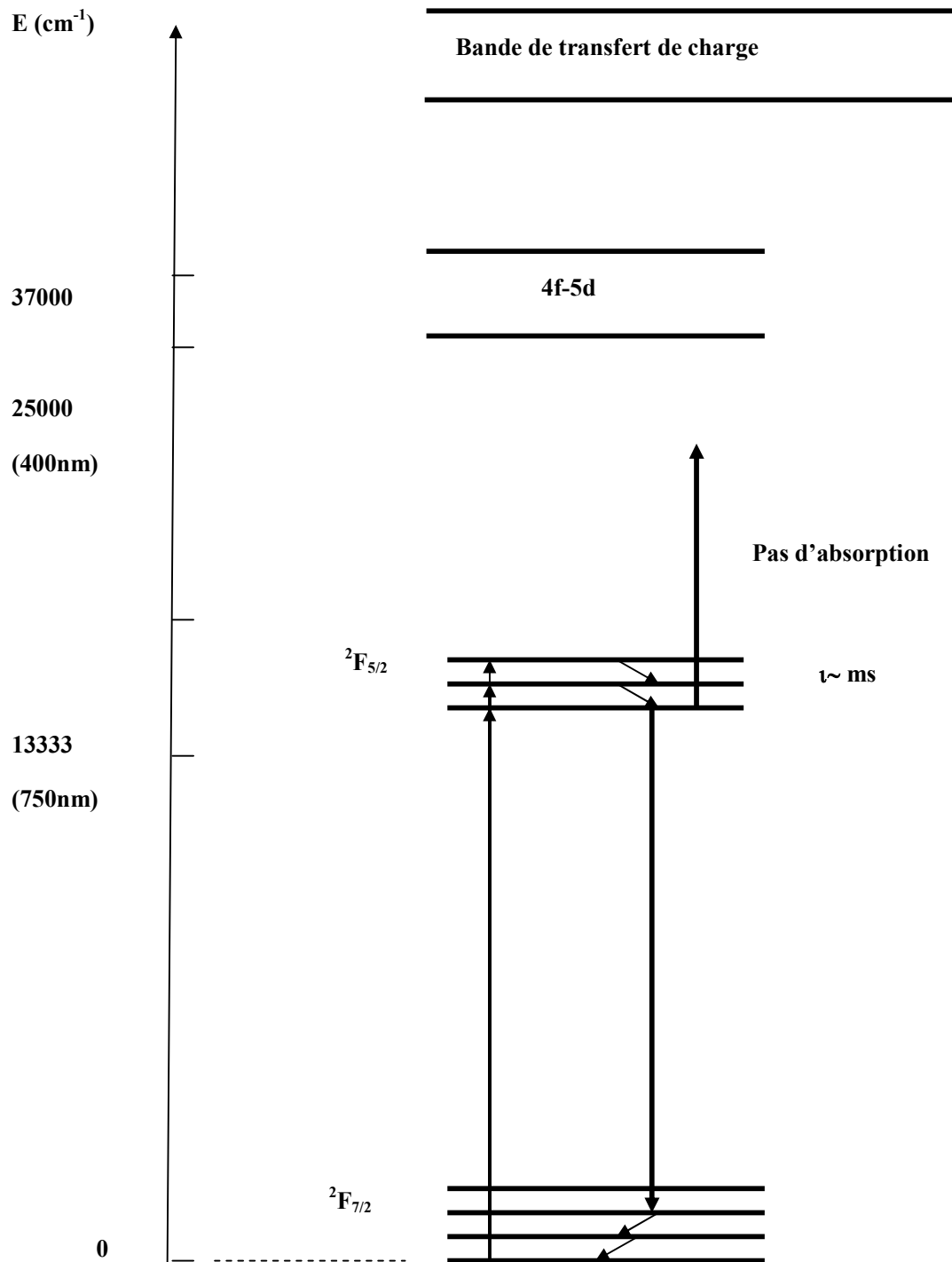


Figure I. 5 : Schéma des niveaux d'énergie des matériaux laser dopés par l'ion  $\text{Yb}^{3+}$

### ***I-1-10 choix de l'ion Erbium ( $Er^{3+}$ )***

Avec le numéro atomique 68, l'erbium se trouve dans la 12<sup>ème</sup> position de la série des lanthanides. L'ion Erbium trivalent possède une configuration  $4f^{11}$  dont le nombre d'électrons est impair, il possède 17 termes spectroscopiques dont 12 doublets : ( $^2P, ^2D_{(1)}, ^2D_{(2)}, ^2F_{(1)}, ^2F_{(2)}, ^2G_{(1)}, ^2H_{(1)}, ^2H_{(2)}, ^2I, ^2K, ^2L$ ) et cinq quartets : ( $^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I$ ) [13], 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. 6). Dans le 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 [14,15] ont démontré que pour les ions à nombre impair d'électrons les niveaux Stark restent doublement dégénérés.

Les émissions détectées à partir de cet ion lorsqu'on l'introduit dans une matrice avec faible dopage sont principalement dans les domaines visibles et infrarouge. La longueur d'onde d'émission souhaitée pour des applications à sécurité oculaire et compris entre  $1,5$  et  $1,55\ \mu\text{m}$  ou cette transition ( $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ ) est employée en télécommunication ou en télémétrie [16].

Erbium inséré dans certaines matrices peut émettre dans cette bande spectrale :

en effet, L'ion Erbium inséré dans une matrice de YAG ( Yttrium Aluminium Garnet :  $Y_3Al_5O_{12}$  ) présente une longueur d'onde d'émission vers  $1,64\ \mu\text{m}$ .

L'ion Erbium inséré dans une matrice de  $YVO_4$  ( Vanadate d'Yttrium) ou YSO ( Ortho Silicate d'Yttrium :  $Y_2SiO_5$  ) peut émettre dans la bande spectrale de sécurité oculaire mais avec des rendements de conversion en cavité laser assez médiocres.

Par contre, l'ion Erbium inséré dans une matrice vitreuse permet l'émission à la longueur d'onde souhaitée et l'obtention de rendements de conversion plus importants grâce au codopage possible de cette matrice avec l'ion Ytterbium.

L'ion Erbium est largement utilisé dans le domaine de la médecine où les lasers interviennent de plus en plus souvent surtout en microchirurgie. Intérêt de cet ion réside surtout dans le fait qu'il possède des longueurs d'ondes particulières, on peut citer à titre d'exemple la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  vers  $2,8\ \mu\text{m}$ . Cette longueur d'onde est bien absorbée par l'eau et les molécules contenant les groupes OH, ce qui justifie son emploi dans la chirurgie laser, la biotechnologie et autre...[17].

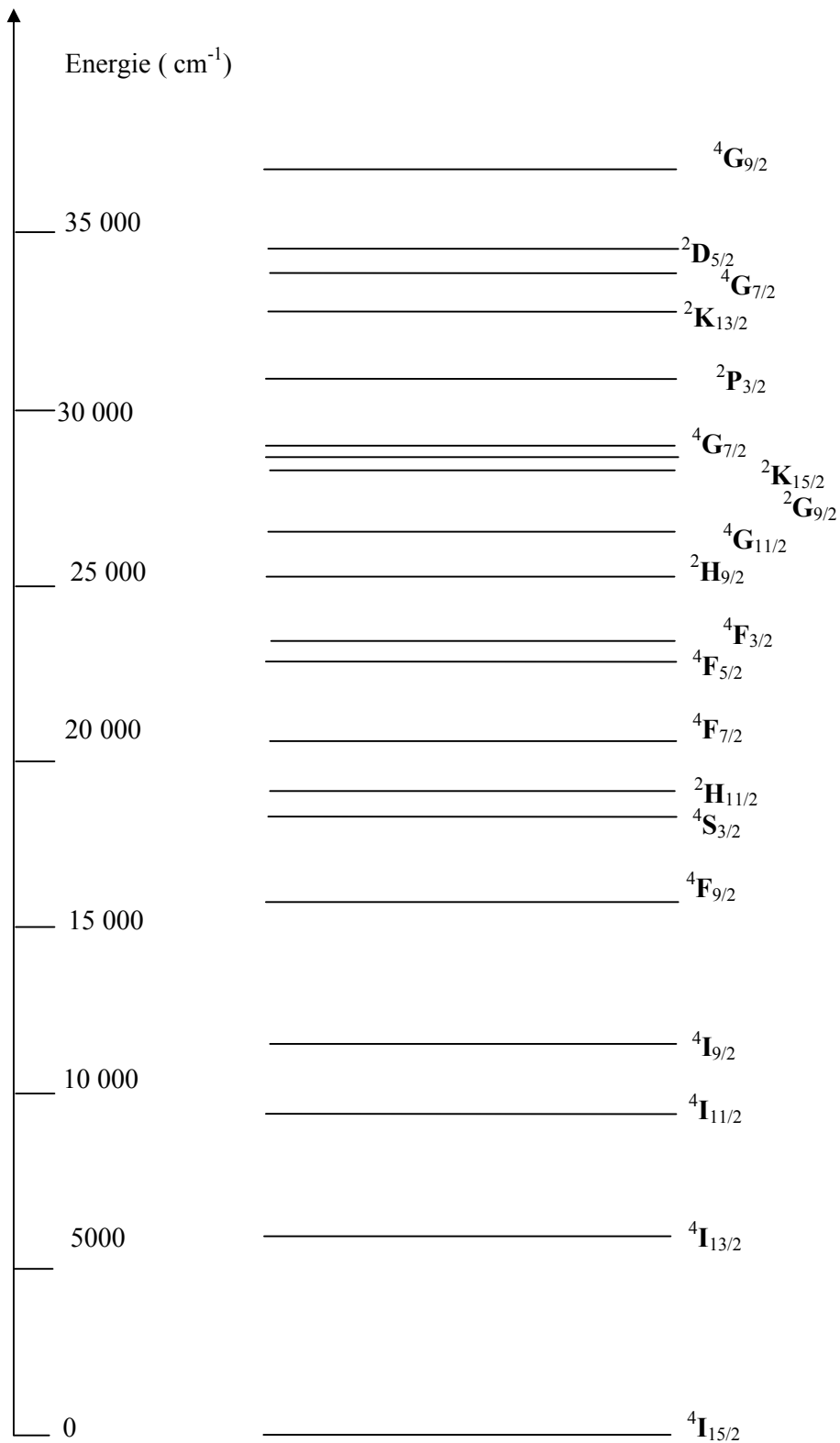


Figure I . 6 : Diagramme énergétique de l'ion  $\text{Er}^{3+}$

## ***I-2 Interaction du rayonnement avec les ions de terres rares***

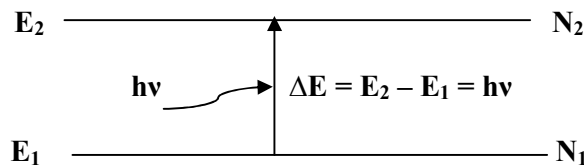
L'absorption d'un photon par un ion de terre rare fait passer ses électrons d'un état fondamentale (1) à un état excité (2). Ces électrons retournent à leur état fondamental, soit par transition radiative, c'est-à-dire avec émission de photons, soit non radiative c'est-à-dire sans émission de photons mais avec émission de phonons, soit encore de type vibronique avec émission partielle de photons et de phonons.

### ***I-2-1 Transitions radiatives***

#### ***a- Absorption***

Un photon d'énergie  $h\nu$  se propageant dans un matériau peut être absorbé si ce dernier présente des transitions électroniques entre deux niveaux, dont l'écart énergétique

$\Delta E = E_2 - E_1$  vaut  $h\nu$ , (figure I. 7). L'ion absorbant se retrouve alors dans un état excité, dans le cas où son état initial est fondamental, ou sur un niveau supérieur, s'il était déjà excité.



**Figure I. 7 :** Absorption d'un photon.

Ce processus d'absorption diminue la population  $N_1$  du niveau initial, c'est-à-dire la concentration d'ion dans cet état. Le phénomène d'absorption se traduit par la loi de Beer Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (\text{I-16}) \text{ d'ou,}$$

- $I_0(\lambda)$  : l'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée.
- $I(\lambda)$  : représente l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur  $L$ .
- $\alpha(\lambda)$  : est le coefficient d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée.

Sur des appareillages de spectrophotomètre on mesure plutôt la densité optique DO le coefficient  $\alpha$  (qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ ), est relié à la densité optique (DO) par l'expression :

$$DO(\lambda) = \alpha(\lambda) \frac{1}{\ln 10} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{I-17})$$

Alors, pour chaque longueur d'onde incidente  $\lambda$ , on mesure une densité optique  $DO(\lambda)$ .

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.

***b- Section efficaces d'absorption***

La section efficace d'absorption est la grandeur la plus simple à mesurer, elle peut être calculée directement des spectres d'absorption.

La section efficace est reliée à l'absorption des ions actifs mesurée sur la fibre par la relation :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{10}{NL} DO(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (I-18)$$

- $N$ : est la concentration en ion de terre rare dans la fibre (I-6).
- $N_1$ : représente la densité de population du niveau fondamental.
- $N_2$ : est la population du niveau excité.

$$\frac{dN_1}{dt} = -\beta_{12}\rho(\nu)N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (I-19)$$

- $\beta_{12}$  : le coefficient d'Einstein pour l'absorption.
- $\rho(\nu)$ : la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

On définit la probabilité de transition  $W_{12}$  par la relation :

$$W_{12} = \beta_{12}\rho(\nu) \quad (I-20)$$

$W_{12}$ : Peut aussi s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption  $\sigma_{12}$  et de l'intensité  $I$  du faisceau incident.

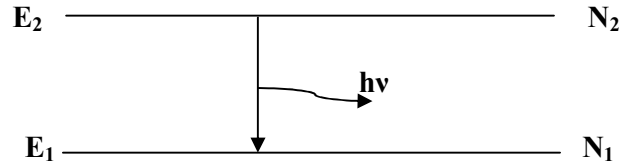
$$W_{12} = \frac{\sigma_{ab}I}{h\nu} \quad (I-21)$$

La section efficace d'absorption  $\sigma_{ab}(\lambda)$  est définie comme un 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.

***c- Emission spontanée***

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. Ils reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, en rendant le surplus d'énergie sous forme d'une émission de lumière.

Ce phénomène est appelé l'émission spontanée et fait passer les ions du niveau (2) vers le niveau (1), (figure I. 8).



**Figure I. 8 :** Emission spontanée d'un photon.

La durée de vie moyenne pendant laquelle les ions restent dans l'état excité s'appelle la durée de vie en (s) de l'état excité. Il s'agit d'une grandeur statistique dont la définition est :

$$\tau = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i \quad (\text{I-22})$$

Où nous supposons que  $N_0$  est le nombre d'ions dans l'état excité à l'instant  $t = 0$ , ce processus définit une probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps  $A_{21}$  (ou coefficient d'Einstein).

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (\text{I-23})$$

d'où pour une excitation impulsionnelle (beaucoup plus courte que la désexcitation).

On a : 
$$N_2 = N_0 e^{-A_{21}t} \quad (\text{I-24})$$

Dans ce cas simple (système à deux niveaux), on définit la durée de vie radiative qui s'exprime par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (\text{I-25})$$

Autre processus de désexcitation, ne faisant pas intervenir l'émission d'un photon peut aussi apparaître, la durée de vie est dite non radiative.

Une atome peut avoir plusieurs niveaux d'énergie  $E_j$  au-dessous du niveau excité  $E_m$ , des transitions spontanées se produisent alors vers chacun de ces niveaux. Ces transitions sont caractérisées par les probabilités d'émission spontanée  $A_{mj}$ .

La probabilité totale de désexcitation est alors la somme de toutes ces probabilités et la durée de vie radiative est égale à :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (\text{I-26})$$

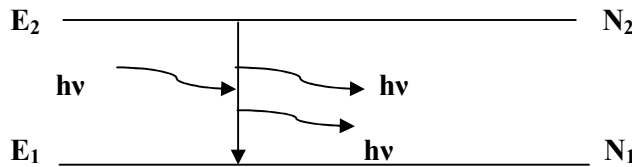
On définit le rapport de branchement pour une transition donnée  $m \rightarrow j$  par la relation [18].

$$\beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau_{rad} \quad (\text{I-27})$$

Les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des niveaux peuvent être calculées en utilisant la théorie de Judd-Ofelt [19] [20].

**d- Emission stimulée**

L'émission stimulée est un phénomène quantique directement induit par l'interaction entre un ion dans un état excité et un faisceau laser présentant des photons d'énergie correspondant à la transition  $2 \rightarrow 1$ , (figure I. 9).



**Figure I. 9 :** principe de l'émission stimulée d'un photon.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atome, la population  $N_2$  du niveau d'énergie  $E_2$  doit être supérieure à celle du niveau fondamental  $N_1$ .

Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieure par une excitation extérieure appelée pompage conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit. L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes les rayonnements inducteurs et induits on les mêmes caractéristiques (ils ont même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation).

Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER.

La probabilité d'émission est donnée en fonction de coefficient  $B_{21}$  et la densité d'énergie  $\rho(\nu)$

$$W_{21}(\nu) = \beta_{21} \rho(\nu) \quad (I-28)$$

La section efficace d'émission est donnée par :

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_{21}N_2 = -\frac{\nu I_\rho}{h\nu} N_2 \quad (I-29)$$

Ou  $I_\rho$  est l'intensité du faisceau incident pour une émission stimulée, l'évolution de la population  $N_2$  s'écrit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\beta_{21}\rho(\nu)N_2 \quad (I-30)$$

Dans le cas des systèmes à deux niveaux on a :

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_2 - (W_{21} + A_{21})N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (I-31)$$

A l'équilibre thermique, les deux populations sont reliées par la relation suivante :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{I-32})$$

- K est la constante de Boltzman.
- g est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_i$ .

Dans le cas de régime stationnaire on a :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{W_{12}}{W_{21}+A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{I-33})$$

La densité d'énergie  $\rho(\nu)$  est alors:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{1}{\left(\frac{B_{12} \cdot g_1}{B_{21} \cdot g_2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} \quad (\text{I-34})$$

En utilisant la loi de Plank on a:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{I-35})$$

L'identification des termes entre les équations nous donne:

$$g_1 B_{21} = g_2 B_{12} \quad (\text{I-36})$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \quad (\text{I-37})$$

### **I-2- 2 Transitions non radiatives**

Quoique les durées de vie radiatives des terres rares soient théoriquement comprises entre quelques ms et quelques centaines de microsecondes, les durées de vie observées ont souvent des valeurs très inférieures et il existe même de nombreux niveaux qui n'émettent pas de fluorescence, la raison en est que les transitions non radiatives sont bien plus sensible à la matrice que les transitions radiatives qui ont des forces d'oscillateurs presque invariablement de  $10^{-6}$ . La probabilité de relaxation non radiative  $W_{NR}$  est principalement liées a la relaxation multi phonon [21] et aux transfert d'énergie. Comme pour les processus radiatifs on peut caractériser cette probabilité de transition en fonction de la différence d'énergie  $\Delta E$  et du nombre de phonons  $\rho$  de la matrice concernes tel que :

$$W_{NR}^p(T) = W_{NR}^p(0) \cdot \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1}\right)^p \quad (\text{I-38})$$

Avec  $W_{NR}^p(0)$  la probabilité de transition a 0 K telle que :

$$W_{NR}^p(0) = B_{el} \cdot e^{[-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{max})]} \quad (\text{I-39})$$

$B_{el}$  et  $\alpha$  son deux paramètres expérimentaux que l'ont peut trouver dans la littérature pour différents matrices vitreuses [22] et  $\hbar\omega_{\max}$  est l'énergie maximale des photons présents dans le matériau considère.

L'énergie de photon d'un système correspond à l'énergie de réseau la plus élevée dans la matrice. On peut remarquer que la probabilité de transition non radiative décroît avec la différence d'énergie  $\Delta E$ .

L'orsque cette différence est telle que le nombre de photons  $p$  nécessaire à la transition est inférieur à 4. La probabilité de transition non radiative entre en compétition avec le processus radiatif, la probabilité de transition non radiative croît avec la température et conduit donc à une diminution de la durée de vie d'après (I-38).

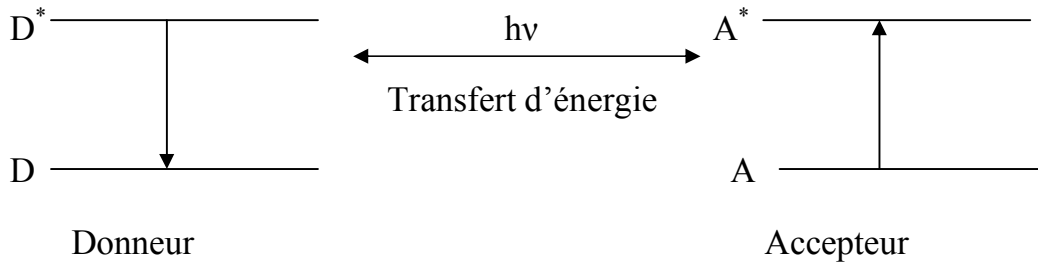
Pour des niveaux d'énergie dont l'écart  $\Delta E$  est proche de  $KT$ , on a un peuplement thermique des niveaux considères, ce phénomène est fréquent entre les niveaux Stark d'un même niveau électronique. A température ambiante, on peut considère que  $KT = 200 \text{ cm}^{-1}$ .

### ***b- Les transferts d'énergie***

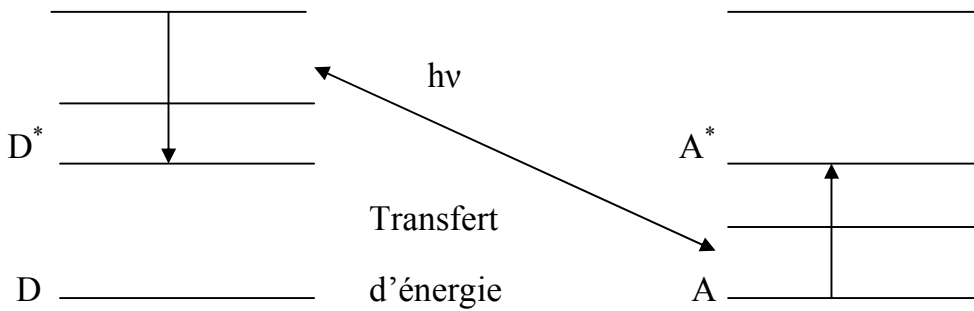
Nous avons vu que la probabilité de transition non radiative est liée aux relaxations multi phonon et aux transferts d'énergie entre les différents ions. Ces mécanismes d'interaction entre ions voisins sont fonction de la distance inter ionique qui diminue avec l'augmentation de la concentration. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ou non. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [23].

#### ***a-1 Transfert d'énergie résonant***

Dans ce cas, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. 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 ses niveaux excités (figure I. 10) et (figure I. 11). Et ne conduit pas à une émission de photon.



**Figure I. 10 :** Transfert d'énergie résonante avec retour à l'état fondamental.

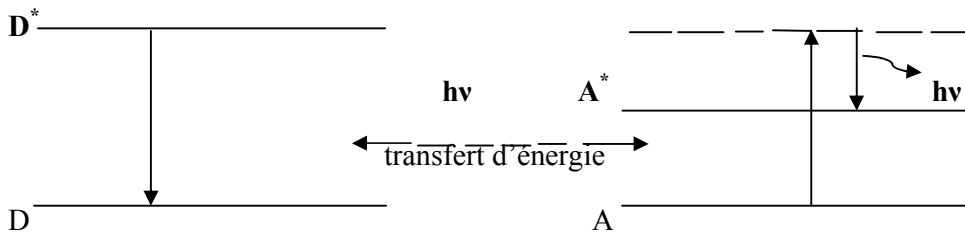


**Figure I. 11 :** Transfert d'énergie résonante quelconque.

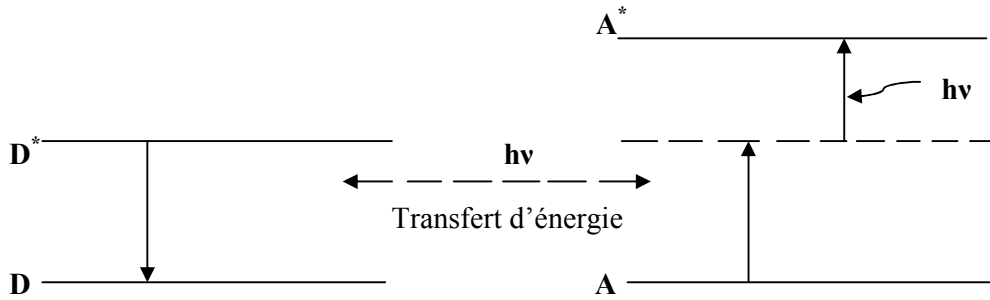
***a-2 Transfert d'énergie assiste de phonons***

Dans certains cas, la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice (soit absorption, soit émission des phonons) suivant que l'énergie de transition

$D^* \rightarrow D$  est supérieure à celle de la transition  $A \rightarrow A^*$  figure I. 12 et figure I. 13.



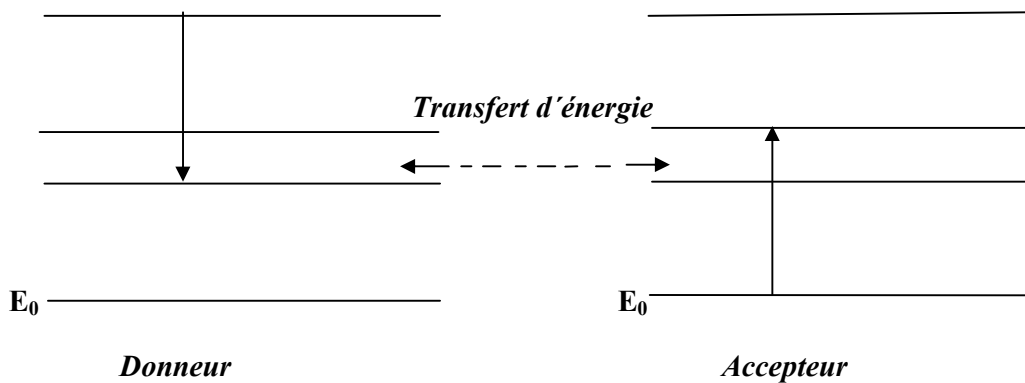
**Figure I. 12 :** Transfert assiste par émission de phonons



**Figure I. 13:** Transfert assisté par absorption de phonons.

***a-3 Relaxation croisée***

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental après transfert. La figure I. 14 schématise le processus de relaxation croisée, ce processus est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une



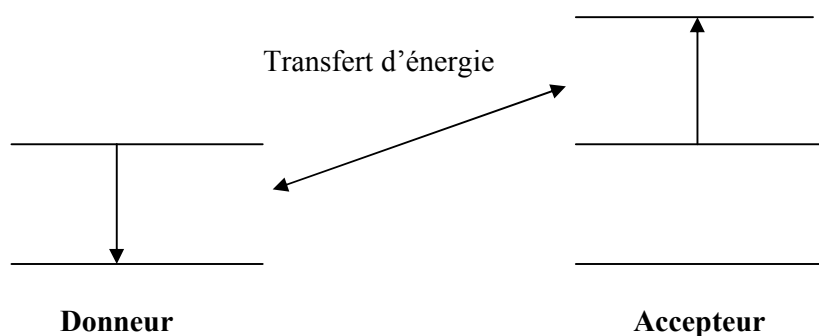
**Figure I. 14 :** Transfert d'énergie par relaxation croisée.

matrice hôte, parce qu'il dépeuple le niveau émetteur Par un mécanisme non radiatif en perdant la totalité de l'énergie d'excitation. Ce phénomène dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

**a-4 Addition de photons par transfert d'énergie (APTE)**

L'APTE, dont le principe est décrit à la figure I. 15 est basé sur le même mécanisme que la relaxation croisée avec une particularité, l'ion accepteur se trouve dans un état excité.

C'est le mécanisme d'up conversion ou on obtient des émissions de plus courte longueur d'onde que l'excitation.

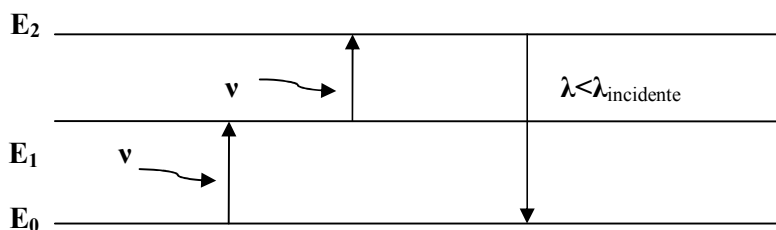


**Figure I. 15 :** Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie.

**b-Absorption dans l'état excité:**

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA Excited State Absorption) est un processus d'up conversion (figure I. 16). Ce processus est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, L'AEE est une source de dégradation du signal.

Les effets positifs de l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative « self-terminating » [24], et l'excitation de niveau d'énergie supérieure à celle de la pompe [25]. Ce processus permet de réaliser des lasers à up conversion.



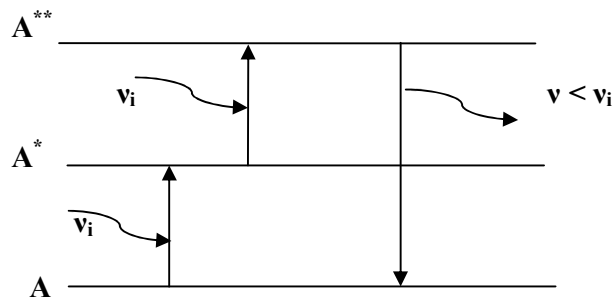
**Figure I. 16 :** Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

**c- Mécanismes d'up-conversion**

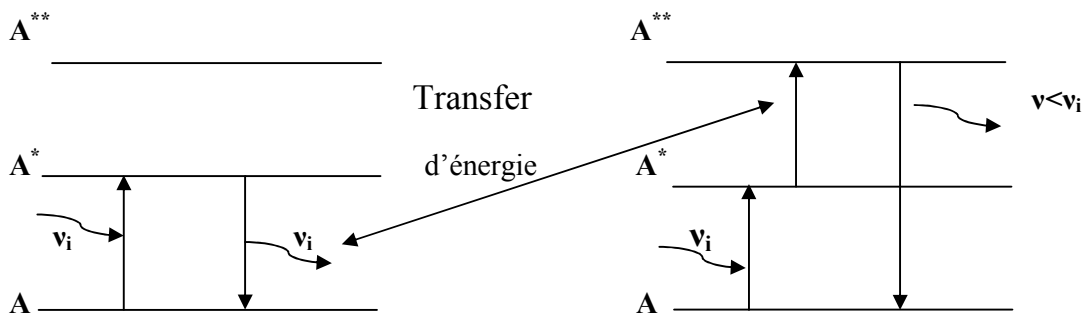
L'up conversion est un processus dans lequel deux transitions successives au niveau de l'ion donneur font passer l'ion accepteur dans son état excité à une énergie double de celle du niveau donneur. Un premier photon sert à atteindre le premier état excité  $A^*$  (par transfert d'énergie résonant, ou par transfert d'énergie assisté de phonons), puis un second photon fait passer l'ion de terres rares de l'état  $A^*$  vers l'état  $A^{**}$  (toujours par transfert d'énergie résonant, ou par transfert d'énergie assisté de phonons). Il est donc possible de produire par exemple une radiation visible à partir d'une radiation dans l'infrarouge par émission de la transition  $A^{**} \rightarrow A$  avec :

- $A^{**}$  deuxième état excité d'atome accepteur.

Le processus d'up conversion peut se dérouler de deux façons différentes, par absorption de deux photons par un seul ion, également appelé absorption dans l'état excité, ou par relaxation croisée entre deux ions excités (figure I. 17),[26].



**Figure I. 17 :** Processus d'up conversion à deux photons.



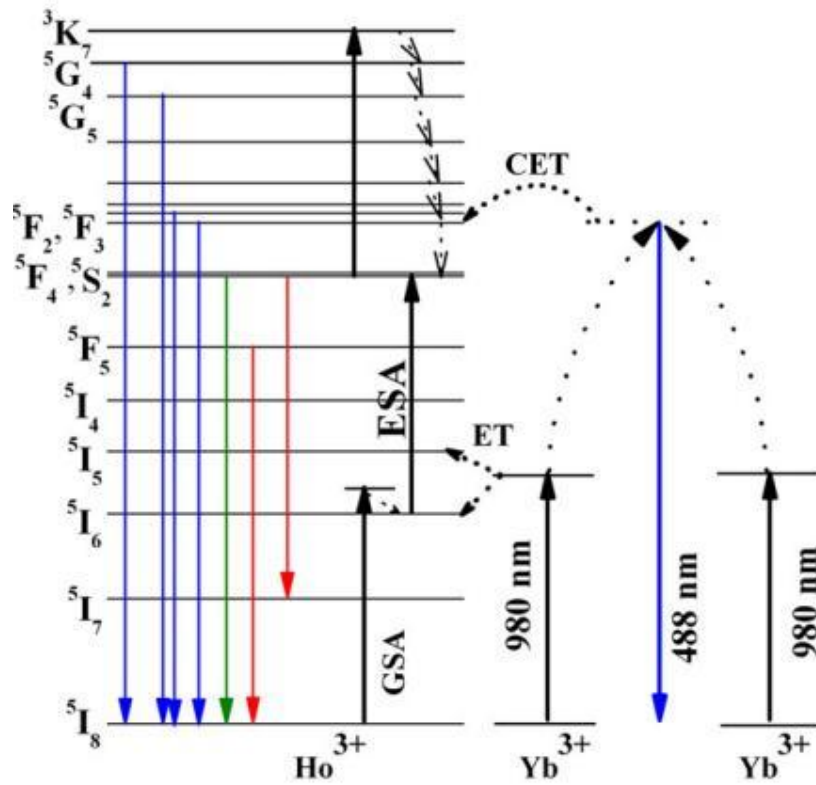
**Figure I. 18 :** Processus d'up conversion à deux ions.

*c- 1 Up conversion avec le couple  $Yb^{3+},Ho^{3+}$*

*c-1-1 Effet coopératif  $Yb^{3+},Ho^{3+}$*

L' Holmium est un ion très intéressant pour l'étude de la conversion vers les hautes fréquences « up-conversion » de l'infrarouge au visible grâce a leur favorables niveaux d'énergie, par contre a une mauvaise section efficace d'absorption et il na pas un niveau qui absorbe à 980 nm, ce qu'il nécessite un dopage par un autre ion de terre rare qui devrait non seulement avoir une section efficace d'absorption élevée a 980 nm, mais aussi avoir la capacité de transférer de l'énergie vers les ions de l' Holmium .

A cet effet, les ions  $Yb^{3+}$  sont les plus appropriés car ils ont une section efficace d'absorption à 980 nm très élevée et permettent d'avoir un effet coopératif avec les ions  $Ho^{3+}$  conduisant à une émission bleu à partir du niveau  $^5F_3$  (figure I. 19).



**Figure I. 19:** Diagramme d'énergie  $Ho^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  co-dope dans la matrice Aluminate et mécanisme d'up-conversion par R.K.Verma[27 ].

***d- Conception de la « down-conversion »***

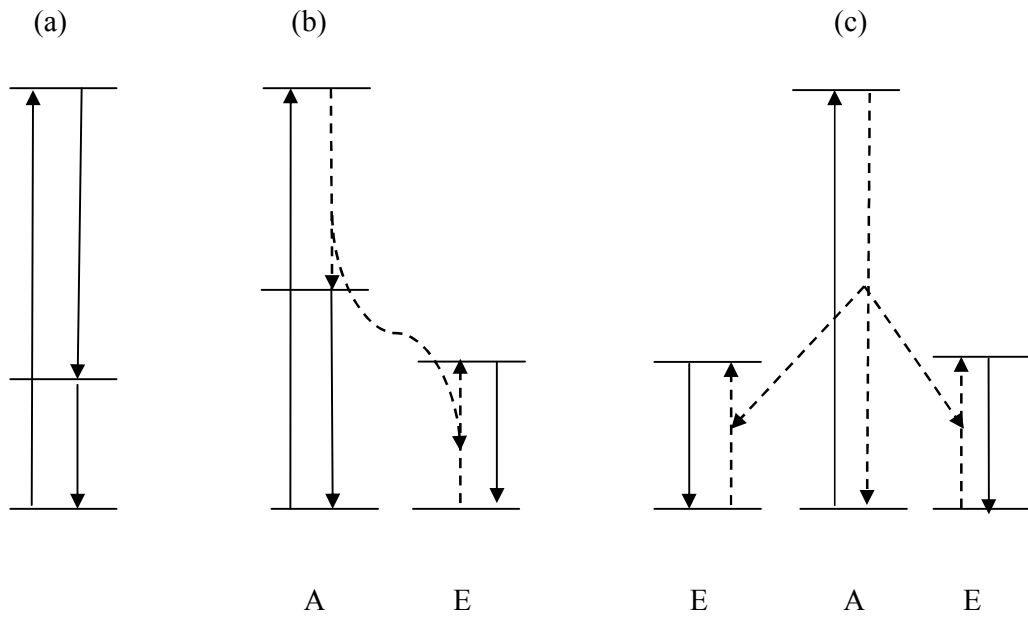
La « down –conversion » est le processus de photoluminescence qui multiplie le nombre de photons absorbés. La multiplication peut être généralement réalisée par trois différentes voies comme montrée sur la figure I. 20.

- La première voie se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité au plus haut niveau, ce centre luminescent relaxe d'abord au niveau intermédiaire, et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettant deux photons figure I. 20 (a). Ce processus est également appelé une cascade d'émission.
- La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents figure I. 20 (b). Un centre joue le rôle de l'absorbeur et l'autre centre joue le rôle de l'émetteur.

Tout d'abord l'absorbeur qui possède trois niveaux d'énergie absorbe la lumière puis, il transfère une part d'énergie à l'émetteur. A la fin, les deux centres relaxent aux niveaux fondamentaux en émettant respectivement un photon.

Le transfert d'énergie entre les centres est un processus non radiatif .en raison de la conservation d'énergie, la transition de l'absorbeur et celle de l'émetteur doivent avoir la fréquence s'approchant. Ceci est connu comme une des conditions pour réaliser un transfert de l'énergie résonant.

- La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et deux autres jouent le rôle d'émetteur. Dans ce cas, il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre, l'écart d'énergies entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs (figure I. 20 (c)). C'est un processus du second ordre. Sa probabilité est donc plus faible par rapport au transfert résonant.



**Figure I. 20 :** Schéma montrant les trois voies pour réaliser la multiplication du nombre de photon. Les flèches pleines représentent l'absorption ou l'émission de lumière et les flèches en pointillé représentent la transition non radiative.

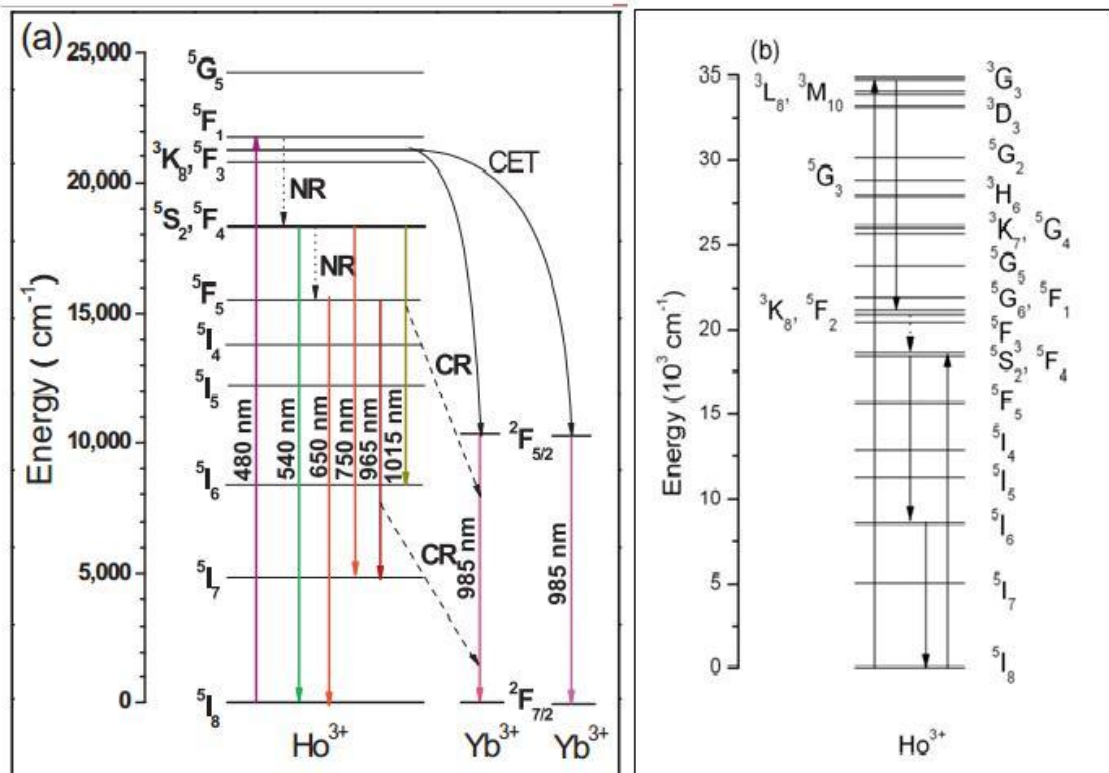
### *d-1 Down-conversion entre ions $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$*

Depuis 2011, l'équipe de Zhang a mis en œuvre une étude de la luminescence d' $\text{Ho}^{3+}$  pour développer des nouveaux systèmes de « down-conversion » infrarouge.

D'après leurs étude dans  $\text{NaYF}_4 : \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , il y a deux processus de « down-conversion » Prédominants dans le système  $\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  [28, 29] (figure I. 21 (a)).

- Le premier est le transfert d'énergie coopératif après l'excitation d' $\text{Ho}^{3+}$  au niveau  $^5\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3$ ). L'énergie de niveau  $^5\text{F}_3, ^5\text{S}_2$  d'ion  $\text{Ho}^{3+}$  est environ deux fois plus grande que celle du niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  d'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Comme  $\text{Tb}^{3+}$ , il est possible que  $\text{Ho}^{3+}$  ( $^5\text{F}_3, ^3\text{K}_8$ ) transfère simultanément l'énergie à deux ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la durée de vie du niveau  $^5\text{F}_3, ^3\text{K}_8$  diminue légèrement après le co-dopage d'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Ceci indique également que ce processus n'est pas efficace.
- Le deuxième processus de « down-conversion » est la relaxation croisée  $\text{Ho}^{3+} (^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) + \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Ho}^{3+} (^5\text{I}_6) + \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$ , suivie par la relaxation de  $\text{Ho}^{3+}$  ( $^5\text{I}_6$ ) et  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{5/2}$ ) aux niveaux fondamentaux, émettant un photon à 1180nm.

L'émission maximale de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est obtenue quand la concentration d'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est de 10% avec une efficacité de transfert d'énergie de 82%, indiquant un rendement quantique interne de 182% [29].



**Figure I. 21 :** Diagrammes de niveaux d'énergie d' $\text{Ho}^{3+}$  et d' $\text{Yb}^{3+}$  montrant le mécanisme de «down-conversion» (a) par le transfert d'énergie entre  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  et (b) par la cascade d'émission d' $\text{Ho}^{3+}$ [30].

*Références bibliographiques:*

- [1] c. Maunier, thèse de doctorat, université de Caen (2001).
- [2] B. G Wybourne, spectroscopic properties of rare earths, Interscience, New York (1965).
- [3] G. H. Diecke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience Publisher (1968).
- [4] A. A. Kaminskii, in laser crystals, Springer Verlag Ed, 14 (1981).
- [5] M. Diaf thèse de doctorat d'état, Université d'Annaba, (2000).
- [6] P. Le Boulanger, thèse de doctorat, université de Caen, (1998).
- [7] A. Braud. Thèse de doctorat, université de Caen, (1999).
- [8] J. L. Doulan, C. Labbé, J. Margerie, R. Moncorger, H. Timonen. J. phys. condens matter, 7(26), 5111-5126, (1995).
- [9] A. A. Kaminskii. Livre ( CRC press, Boca Raton),(1996).
- [10] H. A. Kramer, proc. Amsterdam Acad. 33 (1930) 959.
- [11] D. Curie. Luminescence cristalline, Dunod Paris,(1960).
- [12] A. Y. Allin , Monerie, H. Poignant, Electron. Lett. 26, 261, (1990).
- [13] M. J. Weber, physical Review 157(2) (1967).
- [14] H. A. Kramer, proc. Amsterdam Acad. 33 (1930) 959.
- [15] A. A. Kaphyanskii, R. M. Mc Farlane. Modern problems in condensed mater sciences, 21 (1987).
- [16] E. Tanguy, thèse de doctorat (1996). Université de Paris XI Orsay.
- [17] D. Vivien, Revue phys. Appl. 21 (1986) 709.
- [18] Kevin Jojeph Malone, Neodymium- Doped phosphate Glass Waveguide Laser, phd.
- [19] B. R. Judd, phys. Rev.127, pp. 750,(1962).
- [20] G. S. Ofelt, J. Clem. Phys. 37, pp. 511, (1962).
- [21] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, N. J. Weber, Rev. B,16 (1977)1.
- [22] J. M. F. Van Djik, F. H. Schumanns, J. Clem phys.78 (1983) 5317.
- [23] S. Hufner, Optical spectra of rare earth compounds, Academic press (1978).
- [24] J. y. Allain, M. Monerie, H. Poignant Erbium doped fluorozirconate single mode fiber Lasing at 2,71 um, Elect. Lett, 25, 26 (1989), p28.

- [25] J. y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Tunable green up conversion erbium fibre laser, *Elect*, 28, (1992), p 111-112.
- [26] M. Antoine ALCHOUÉIRY « nano particules de silicium et ions erbium pour l'amplification optique », thèse de doctorat, université Claude Bernard- Lyon 1, France, 25 septembre (2007).
- [27] R. K.Verma, S. B. Rai, *journal of Quantitative Spectroscopy, Radiative Transfer* 113 (2012) 1594.
- [28] F. Auzel, *physics and chem of ed. k. A. Gschneider, Jr, L. eyring*. 22 (1996). 507
- [29] X. Chen, W. Zhang, Q. Zhang, *Physica B*, 406 (2011) 1248.
- [30] D. C. Yu, X. Y. Huang, S. Ye, QY. Zhang *Journal of Alloys and Compds* 509 (2011) 9919.

## *Chapitre 2*

*Techniques expérimentales et synthèse des cristaux*

## II-1 Introduction

Pour déterminer les sous niveaux Stark de chacun des différents multiplet  $^{2S+1}L_J$  d'un ion de terre rare donné, on procède généralement de deux manières.

- La première consiste à enregistrer les spectres d'absorption à la température de l'Hélium liquide ( $\sim 4K$ ), où seul le sous niveau de basse du niveau fondamental est peuplé, des différents multiplets et les confronter aux spectres d'émission des principaux niveaux émetteurs enregistré aussi à (4K).
- La deuxième méthode consiste à enregistrer à basse température (température de l'Hélium liquide ou même de l'Azote liquide), les spectres d'émission et d'excitation sous excitation sélective avec un laser accordable (du type laser à colorant).

Dans certaines situations délicates les deux techniques sont adoptées ensemble.

## II-2- Montages d'absorption:

### II-2-1 Spectrophotomètre Perkin -Elmer:

Les spectres d'absorption à température ambiante ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin Elmer Lambda 9 entièrement automatisé dont le domaine spectral s'étend de 185 à 3200 nm.



**Figure II. 1 :** Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 9 UV / VIS / NIR

Son schéma de principe est représenté sur la figure II. 2. Il est essentiellement composé des éléments suivants :

- Une source d'excitation composée de deux lampes couvrant le domaine spectral ultraviolet, visible, proche infrarouge, une lampe Deutérium pour le domaine (UV), et une lampe Halogène pour le domaine (Vis – PIR).
- Une lentille convergente placée après la lampe permet de focaliser le faisceau incident sur la fenêtre d'entrée d'un monochromateur.
- Un monochromateur à double réseaux, le premier est un réseau à 340 t / mm qui couvre le domaine Vis- PIR alors que le deuxième est un réseau à 1440 t / mm couvrant le domaine UV-Vis.
- Un Hacheur ou chopper mécanique qui sert à moduler la fréquence du faisceau incident, et départage le faisceau principal en un faisceau de référence qui n'est pas envoyé sur l'échantillon et un faisceau de mesure qui traverse l'échantillon.
- Un jeu de détecteurs qui peuvent se placer automatiquement sur le trajet de sortie du monochromateur. Il s'agit d'un photomultiplicateur sensible dans le domaine UV, Vis et d'une cellule PbS qui couvre le domaine PIR.
- Un préamplificateur nécessaire pour amplifier les signaux.
- Une chaîne électronique est disposée après le préamplificateur pour assurer le traitement numérique du signal détecté puis enregistré à l'aide d'un PC par l'intermédiaire d'une carte électronique RC 232.

Le spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9 enregistre l'absorption en calculant directement la densité optique en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ( $D.O = f(\lambda)$ ).

Les fichiers enregistrés ayant l'extension en . dat sont présentés par deux colonnes, l'intensité de la photoluminescence et la longueur d'onde.

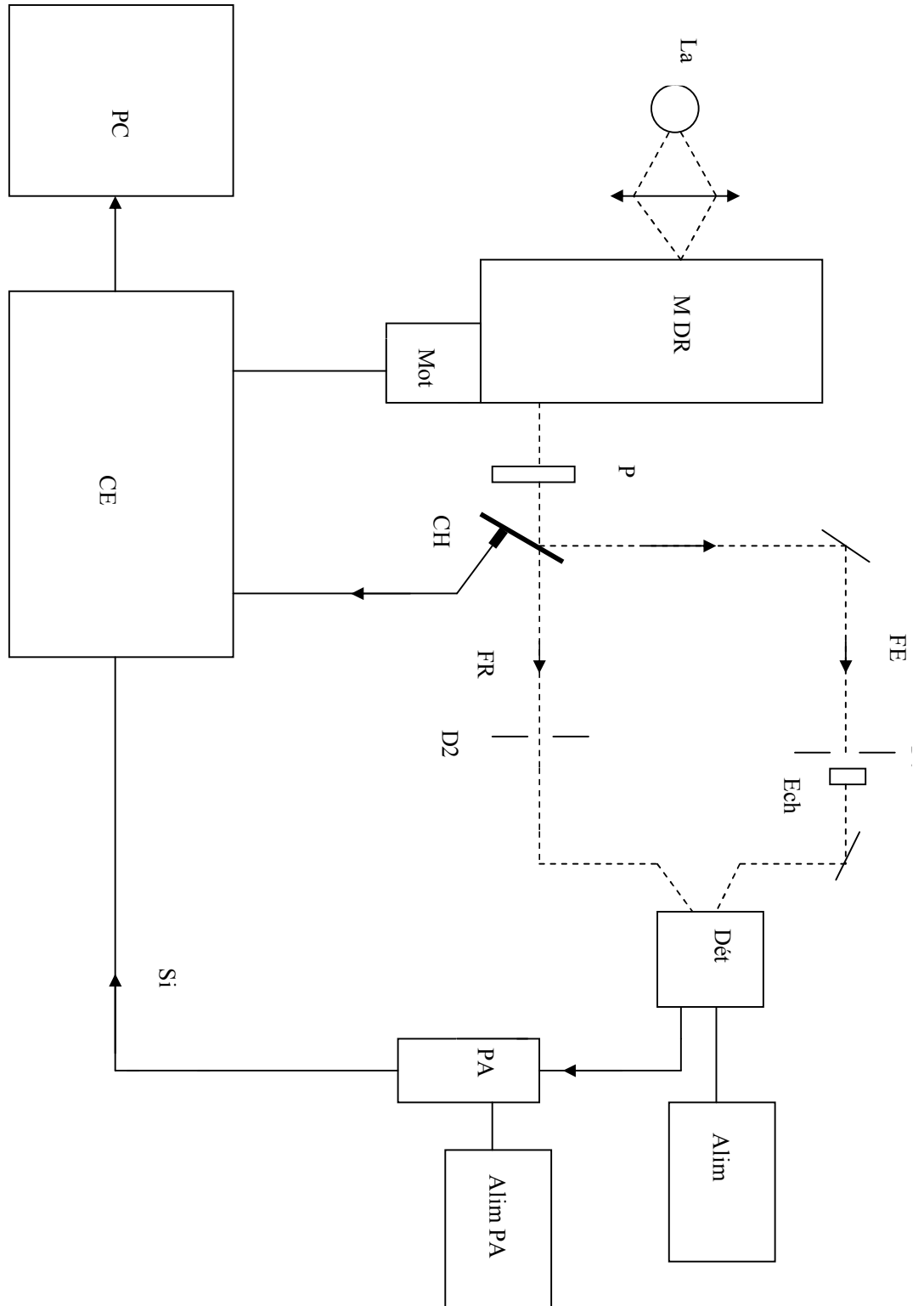


Figure II. 2 : Schéma du spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer lambda 9

## ***II-2 Montage d'absorption (en mode de transmission) sur un monochromateur***

### ***Jobin-Yvon:***

#### ***II-2-2-a Les différents composants du montage :***

Les spectres d'absorption à très basse température, sont aussi enregistrés sur un montage d'absorption utilisant un monochromateur Jobin-Yvon. Il est essentiellement composé des éléments suivants : (figure II. 3)

- Une lampe blanche de type ORIEL et une lampe Halogène PHILIPS 7023 alimentées chacune par une alimentation propre de 12V pour délivrer une puissance lumineuse de 100W.
- Un diaphragme (**D<sub>i</sub>**) pour limiter l'étendue spatiale du faisceau de la lampe, les diamètres sont respectivement de 0.5, 2 et 5 mm pour D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, et D<sub>3</sub>.
- Des Lentilles en CaF<sub>2</sub> (transmission jusqu'à 10 μm), (**L<sub>i</sub>**) montées sur des supports mobiles sur 3 axes pour optimiser les réglages.
- Un hacheur ou chopper (**CH**) est généralement monté juste avant la fente du monochromateur pour moduler le faisceau de la lampe.
- Polariseur en calcite (**P**) mis en place lors de l'étude des matériaux anisotropes.
- Filtre passe haut (**F**) éventuellement utilisé pour couper les ordres supérieurs du réseau.
- Un monochromateur Jobin-Yvon HRS 2 à réseaux interchangeables et disposant d'un moteur pas à pas. Un réglage très fin peut être effectué sur la largeur des fentes d'entrée et de sortie. Les réseaux utilisés sont les suivants:
  - Un réseau à 1200 traits /mm blazé à 500 nm permettant de couvrir le domaine 300- 900 nm utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption dans le proche UV et tout le domaine visible.  
Il permet d'avoir une révolution de 0.12 nm à 600 nm pour des fenêtres à 100 μm.
  - Un réseau à 600 traits /mm blazé à 1 μm couvrant le domaine 850-1500 nm. Nous l'utilisons pour l'enregistrement des spectres proche infrarouge (PIR). La résolution est de 0.24 nm à 1.2 μm lorsque les fentes ont une largeur de 100 μm.
- Un détecteur (**Dét**) est placé juste sur la fenêtre de sortie du monochromateur. Nous utilisons deux types de détecteurs. Pour l'enregistrement des spectres UV-Vsi,

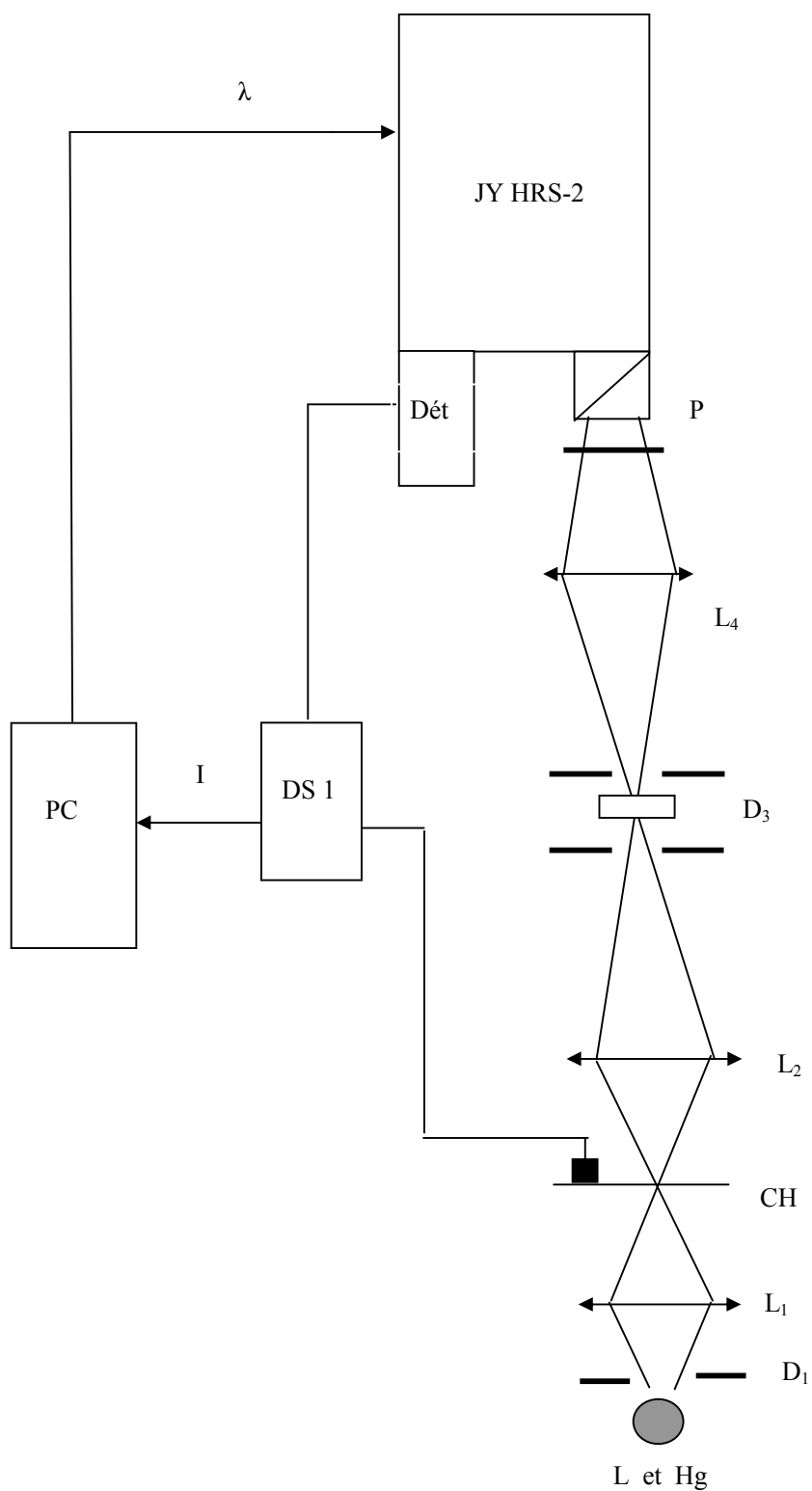
nous utilisons un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R 928 alimenté par un transformateur délivrant une tension jusqu'à 100V, une photodiode InGaAs refroidie par élément Peltier permet d'enregistrer les spectres PIR.

- Un amplificateur à détection synchrone permet d'amplifier et de filtrer le signal électrique délivré par le détecteur.
- Un PC permet d'enregistrer le module et la phase du signal collecté en fonction de la longueur d'onde.

### *II-2-2- b Principe de la mesure d'absorption :*

Un faisceau produit par une lampe Oriol avec une ampoule Halogène couplée à une alimentation (68830), focalisé par une lentille ( $L_1$ ) au niveau d'un hacheur mécanique (CH). On limite spatialement le faisceau, avec un diaphragme circulaire ( $D_1$ ) au niveau du hacheur, afin que le taux de modulation de la sonde soit de 100%. Une deuxième lentille ( $L_2$ ) focalise la sonde sur l'échantillon (Ech) qui est lui même pris entre deux diaphragmes ( $D_2$  et  $D_3$ ) plaqués contre ses faces, l'intensité de la sonde transmise par l'échantillon est refocalisée par une troisième lentille ( $L_3$ ) sur la fente d'entrée d'un monochromateur (MR).

Un polariseur de Glan -Thompson (P) placé devant l'entrée du monochromateur permet l'analyse des cristaux uniaxes et biaxes, de même à cet endroit, nous plaçons des filtres (F) afin de couper les ordres supérieurs du réseau. A la sortie du monochromateur, on dispose le détecteur : c'est un Photomultiplicateur Hamamatsu (Photomultiplicateur visible, ou photocellule infrarouge). Le signal électrique délivré est analysé et amplifié par un amplificateur à détection synchrone Stanford Research Systems SR510.



**Figure II. 3 :** Montage d'absorption en mode de transmission pour l'enregistrement des spectres d'absorption à très basse température.

### *II-2-3 Cryogénérateur :*

On réalise l'enregistrement des spectres d'absorption et d'émission à très basse température lorsque les électrons occupent le niveau Stark d'énergie minimum de l'état fondamental ou bien le sous niveau fondamental de l'état existé. Pour cette raison, on utilise un système de refroidissement qui permet de descendre jusqu'à la température de l'hélium liquide. Le système que nous avons utilisé est essentiellement constitué par un Cryogénérateur APD DE 202, d'un compresseur APD AC2 et un contrôleur de température Lakeshore 330 (figure II. 4). Autour de l'échantillon règne un vide poussé par une pompe turbo moléculaire Leybold turbovac 50 relié en permanence au cryostat (pour limiter les pertes par conduction et convection). Les basses températures sont atteintes par le Cryogénérateur grâce à des cycles de détente d'hélium gazeux avec travail extérieur. L'échantillon est fixé sur doigt froid en cuivre. Les radiations parviennent à l'échantillon par le biais de fenêtres de silices : deux sont disposées sur l'enveloppe externe du cryostat à la hauteur de l'échantillon et deux autres sur l'enveloppe interne qui fait écran thermique. Le cryostat est monté sur un chariot élévateur à fourches équipé d'un dispositif mécanique. L'ensemble permet de déplacer le cryostat sur trois degrés de liberté facilitant ainsi l'orientation de l'échantillon selon la configuration géométrique la mieux adaptée pour les mesures spectroscopiques.

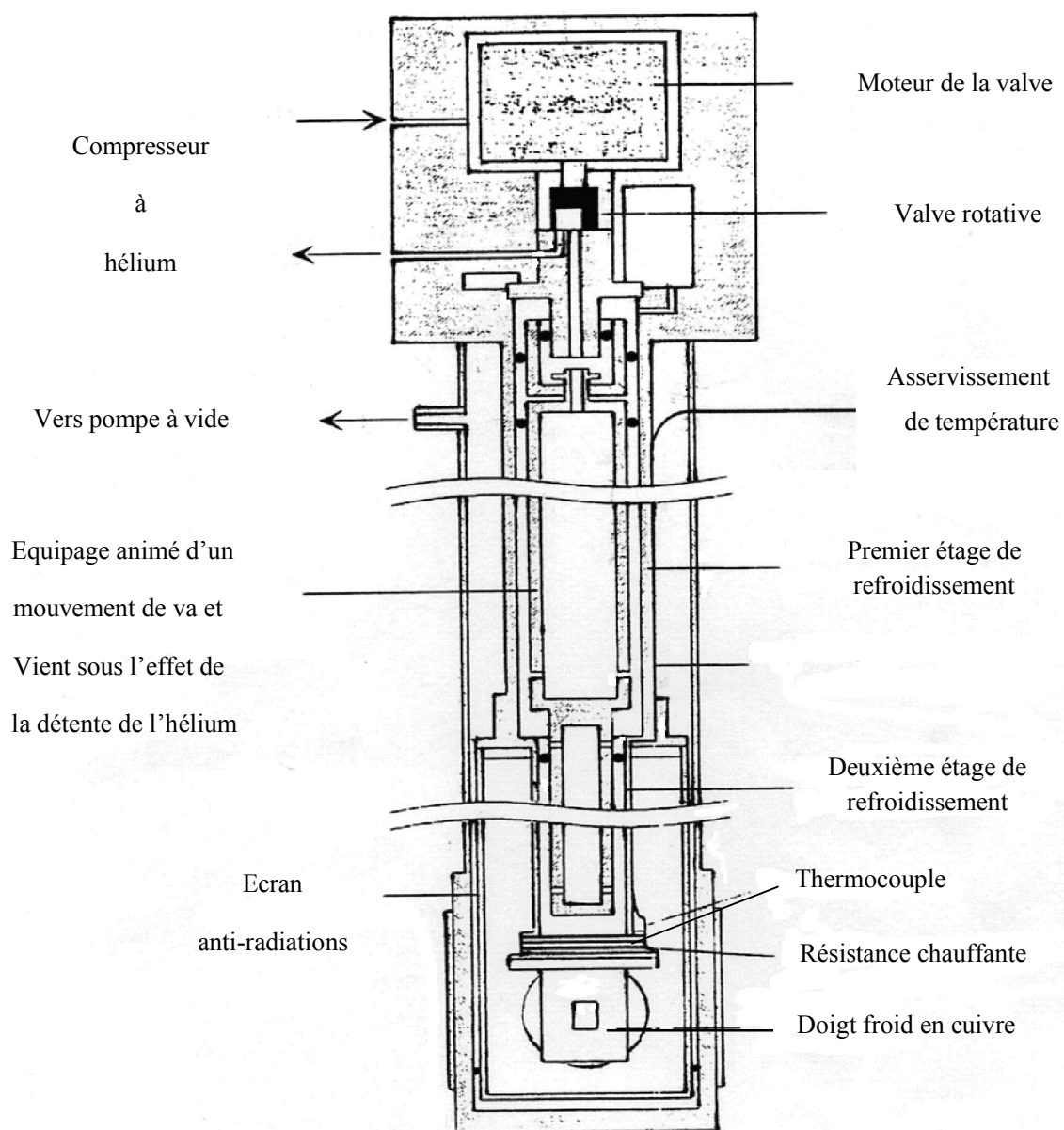


Figure II. 4 : Cryogénérateur APD

**II-3 Montages d'émission et d'excitation :**

**II-3-1 Sources d'excitation laser :**

**II-3-1-a Laser à argon :**

Le laser à argon a été utilisé pour pomper aussi bien le laser Ti-Saphir que le laser à colorant rouge. C'est un laser à argon ionisé, produisant une dizaine de raies (tableau II. 1) dans la région 333 à 514.5 nm, les raies les plus intenses étant la raie verte 514 nm et la raie bleue 488 nm.

**Tableau II. 1 :** Raies émises par le laser à argon et pompant le laser Ti- Saphir ou le laser à colorant en mode multiraies

<b>Puissance de sortie</b>			
$\lambda$ (nm)	<b>Modèle 2017-04S</b>	<b>Modèle 2017-05S</b>	<b>Modèle 2017-06S</b>
<b>Mode multiraies (W)</b>			
333.6-363.8	---	---	0.10
457.9-514.5	4.0	5.0	6.0
<b>Mode monoraie (W)</b>			
514.5	1.70	2.00	2.20
501.7	0.25	0.30	0.30
496.5	0.50	0.60	0.60
488.0	1.30	1.50	1.80
476.5	0.35	0.45	0.45
472.7	0.12	0.17	0.17
465.8	0.10	0.12	0.12
457.9	0.15	0.20	0.20
454.4	0.08	0.10	0.10

### ***II-3-1-b Laser à Titane saphir :***

Le laser Ti : saphir modèle Cohérent 890, est un laser à solide. Il est accordable sur un vaste domaine de longueur d'onde s'étendant de 690 à 1100 nm (figure II. 5). Le milieu actif est le saphir cristallin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contenant environ 0.1% en masse de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Le titane est présent en tant qu'ion de transition à l'état trivalent  $\text{Ti}^{3+}$  et l'effet laser se produit entre les niveaux d'énergie de cet ion.

En plus de la gamme d'accord plus large, 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 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 :  $\text{Nd}^{3+}$  et on peut obtenir une énergie d'impulsion de 100 mJ.

### ***II-3-1-c Laser à colorant :***

L'effet laser dans certaines solutions de colorants a été découvert par Lankard et Sorokin en 1966 [1]. Ceci a conduit au premier laser accordable de façon continue sur une gamme de longueurs d'ondes appréciables. Les lasers à colorants sont également particuliers dans la mesure où le milieu actif est un liquide.

Différents colorants sont disponibles, chacun d'eux pouvant être utilisé sur une gamme de 10 à 30 nm. Tous ensemble, ils couvrent une gamme de longueur d'onde allant d'environ 365 nm dans l'ultraviolet, à 930 nm, dans l'infrarouge proche. Les concentrations de colorant sont faibles, typiquement de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mole.l<sup>-1</sup>. Si l'on tient compte de la possibilité de doublage de fréquence, les lasers à colorants peuvent fournir une radiation accordable sur la totalité de la gamme allant de 220 à 930 nm mais avec diverses intensités et différents niveaux de difficulté. Le caractère accordable et l'étendue de la gamme de longueurs d'onde font certainement des lasers à colorants, des lasers plus utiles dans les domaines du visible et de l'ultraviolet.

Un laser pulsé à colorant peut être pompé par une lampe flash entourant la cellule à travers laquelle s'écoule le colorant. Avec cette méthode d'excitation, on peut obtenir des impulsions du laser à colorant de 1 $\mu$ s avec une énergie de l'ordre de 100 mJ. Les fréquences de répétition sont typiquement de l'ordre de 30 Hz.

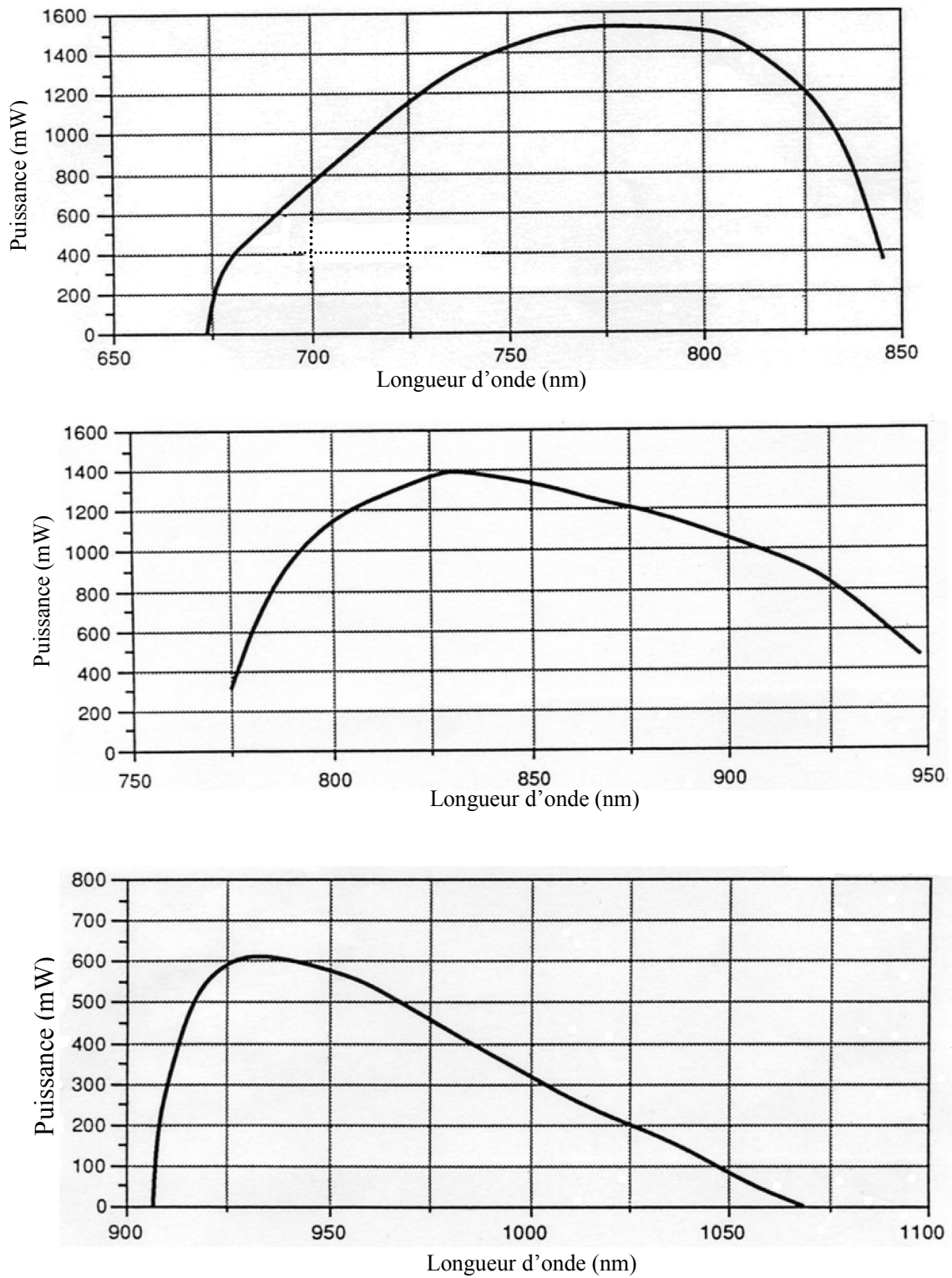


Figure II. 5 : Courbes d'accordabilité du Ti : saphir

Les lasers à colorants continus sont habituellement pompés par un laser à argon, jusqu'à ce qu'une puissance du laser continue à colorants d'environ 1W soit produite par comparaison à un laser pulsé à colorants pouvant fournir une puissance de crête de 1MW.

Dans les lasers continus comme dans les lasers pulsés, la solution de colorant doit circuler afin d'éviter le surchauffage et la décomposition. Dans un laser pulsé, le colorant s'écoule de manière continue à travers la cellule. On peut aussi utiliser une agitation magnétique, dans le cas de fréquences de répétition basses et de puissances relativement faibles.

### ***II-3-2 Emission à 7 k :***

Le dispositif est sensiblement le même que celui utilisé pour l'étude spectroscopique d'absorption à très basse température « Montage d'absorption en mode de transmission avec monochromateur Jobin-Yvon » sauf que la source d'excitation est un laser saphir titane pompé par un laser à Argon ionisé.

### ***II-3-3 Emission à 77 K :***

Cette étude a été réalisée en utilisant la technique d'excitation sélective. Le cristal à étudier est irradié par le faisceau d'un laser accordable à colorant (Kiton-red) pompé par un laser à argon ionisé continu (spectra physics 2000) fonctionnant en toutes raies. Ce dernier peut aussi fonctionner en mode monoraie (458,0 - 465,8 - 488,0 - 514,5 nm). On obtient ainsi une source d'excitation continue accordable entre 610 et 660 nm avec une puissance maximale de 400 mw aux environs de 640 nm. Notons que, pour observer la fluorescence anti-Stokes, il est nécessaire de focaliser le faisceau excitateur afin d'accroître la densité d'excitation, donc le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon avec des lentilles de focale 5 cm ou 20 cm.

Le signal fluorescent, collecté à 90° par rapport au faisceau excitateur, est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur à trois réseaux (Coderg T 800). Le dispositif d'entraînement est linéaire en nombre d'onde, celui-ci fonctionne de 11000 à 23000  $\text{cm}^{-1}$  environ. Les quatre fentes du monochromateur sont réglables. La résolution de ce dispositif est de  $1\text{cm}^{-1}$  environ.

Le signal fluorescent est détecté par un photomultiplicateur EMI 955 8 QB, refroidi à l'eau froide, afin de diminuer le bruit de fond.

Le traitement et l'acquisition du signal électrique a été effectué de deux manières, la première consiste à envoyer le signal amplifié sur un enregistreur ou introduit dans un micro-ordinateur PC. Dans la deuxième méthode, le signal électrique est amplifié et numérisé par l'ordinateur. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, le signal est intégré sur un intervalle de temps réglable.

Il est également possible d'enregistrer plusieurs fois le même spectre et d'accumuler ces enregistrements afin d'accroître l'intensité des émissions les plus faibles [2]. Le schéma de ce dispositif est montré sur la figure II. 6.

### ***II-3-3-a Spectre d'émission infrarouge:***

Les fluorescences infrarouge à détecter se situent essentiellement entre 1.0  $\mu\text{m}$  et 3.0  $\mu\text{m}$ . Pour éliminer la lumière visible, un filtre optique qui coupe les longueurs d'ondes inférieures à 0.78  $\mu\text{m}$  a été utilisé. Le signal infrarouge est ensuite focalisé et introduit dans un monochromateur Jobin-Yvon M25 muni d'un réseau blisé à 1.5  $\mu\text{m}$ . La détection de la fluorescence infrarouge a été réalisée avec un détecteur infrarouge PbS fonctionnant entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  avec un temps de réponse de 0.5 ms. Ce détecteur est relié à un amplificateur synchrone modèle (PAR) qui fonctionne en modulant le faisceau laser avec un échantillonneur mécanique. Le spectre est enfin enregistré sur papier. Le dispositif du spectre infrarouge est illustré dans la figure II. 6 également.

### ***II-3-3-b Sélection de site par excitation laser:***

La méthode de sélection de site par excitation laser a été proposée par Voron'ko et al [3] et Tallant et Wright [4]. En accordant la longueur d'onde de la raie d'émission du laser sur la raie d'absorption d'un site, on obtient une émission provenant de ce site uniquement (à condition que le transfert d'énergie soit négligeable). De cette façon, on peut séparer le spectre d'émission dû aux différents sites. De la même manière, en sélectionnant la raie d'émission d'un site, on obtient le spectre d'excitation de ce site en enregistrant les variations de l'intensité de la raie d'émission sélectionnée en fonction de la longueur d'onde du laser.

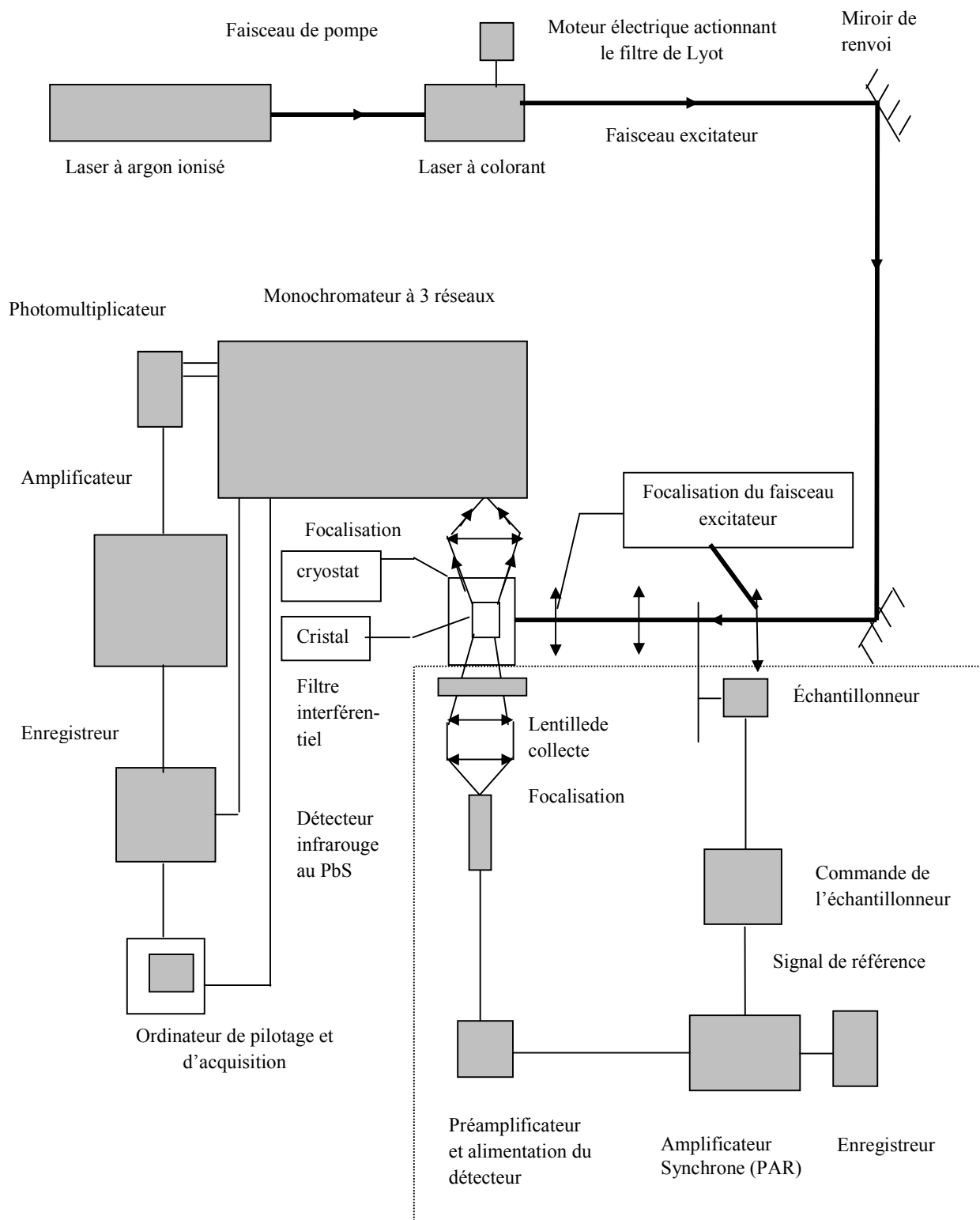


Figure II. 6 : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude spectroscopique des fluorescences anti-stokes et stokes.

## ***II-4 Synthèse du cristal LiKYF<sub>5</sub>***

### ***II-4-1 Propriétés structurales du composé LiKYF<sub>5</sub>***

Le composé LiKYF<sub>5</sub> du diagramme de phase ternaire LiF – KF – YF<sub>3</sub> cristallise dans une maille monoclinique ayant pour paramètres les valeurs suivantes [5] :

$$a = 6.2925 (4) \text{ \AA}$$

$$b = 11.747 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 6.4669 (5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 113.715 (6)^\circ$$

Le volume de la maille monoclinique est de 437.65 (6) Å<sup>3</sup>, le groupe d'espace de cette structure est  $C_{2h}^5 - P2_1/c$ .

La maille contient 4 unités formulaire de LiKYF<sub>5</sub> (Z = 4) soit 4 atomes de Lithium (Li), 4 atomes Potassium (K), 4 atomes d'Yttrium (Y) et 20 atomes de fluor (F).

La structure monoclinique de ce composé est formée de trios polyèdres différents (figure II. 7(a)), Yttrium (Y), Lithium (Li) et Potassium (K) avec un nombre de coordination de 8, 4 et 9 respectivement [6]. Les coordonnées cristallographiques des atomes de cette matrice sont données dans le tableau II. 2, les distances entre plus proches voisins sont indiquées sur la figure II. 7(b), la concentration d'ions Yttrium dans cette matrice est de  $9.13 \times 10^{22}$  ions / cm<sup>3</sup>, Lorsqu'on dope une telle matrice avec des ions de terre rare, ils se substituent aux sites d'Yttrium.

### ***II-4-2 Propriétés physiques du composé LiKYF<sub>5</sub>***

Les monocristaux de LiKYF<sub>5</sub> sont transparents dans un domaine électromagnétique assez large s'étendant du proche UV (150nm) jusqu'au moyen infrarouge ( $\approx 8.5 \mu\text{m}$ ). Ce qui leur confère les propriétés d'être dopés par un bon nombre d'ion de terres rares. Les propriétés spectroscopiques des ions (Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) ont été déjà publiées [6, 7,8].

Le composé LiKYF<sub>5</sub> a des énergies maximales de phonons égale à 440 cm<sup>-1</sup>, valeur relativement basse comparée à celles des oxydes ioniques déjà utilisé en tant que milieu amplificateurs lasers.

L'ensemble des propriétés physique du composé LiKYF<sub>5</sub> est résumé dans le tableau II. 3.

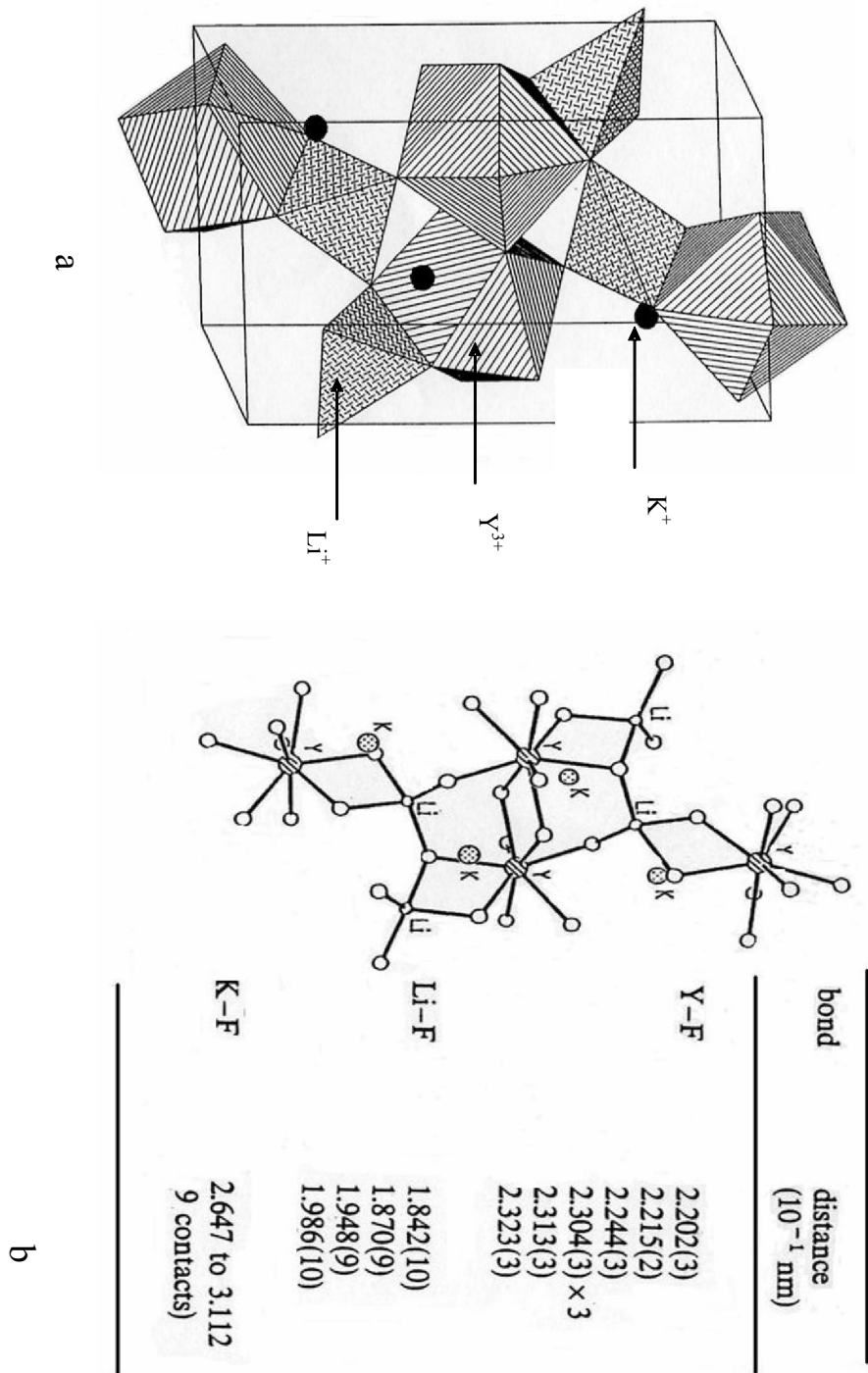


Figure II.7 : la structure cristalline et les distances inter atomiques du composé  $\text{LiKYF}_5$

**Tableau II. 2** : Coordonnées de base des atomes et les paramètres thermiques du cristal monoclinique LiKYF<sub>5</sub>

Atome	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> (10 <sup>-1</sup> Å <sup>2</sup> )
<b>Li</b>	0.4431 (13)	0.2447 (7)	0.0394 (15)	0.0149 (25)
<b>Y</b>	0.3174 (1)	0.4978 (0)	0.1793 (1)	0.0047 (1)
<b>K</b>	-0.0508	0.3488 (1)	0.4631 (2)	0.0134 (4)
<b>F1</b>	0.5368 (4)	0.3949 (2)	0.0364 (5)	0.0125 (9)
<b>F2</b>	0.2766 (5)	0.1948 (2)	0.7202 (5)	0.0125 (9)
<b>F3</b>	-0.0436 (4)	0.5075 (3)	0.1735 (4)	0.0124 (7)
<b>F4</b>	-0.2885 (5)	0.3254 (2)	0.7196 (5)	0.0129 (9)
<b>F5</b>	0.3362 (5)	0.4676 (3)	0.5483 (5)	0.0137 (9)

**Tableau II. 3** : Propriétés physiques du composé ternaire LiKYF<sub>5</sub>

<b>LiKYF<sub>5</sub></b>	
<b>Propriétés physiques</b>	<b>valeurs</b>
Concentration en ions Y <sup>3+</sup>	9.13 × 10 <sup>22</sup> (ions / cm <sup>3</sup> )
Masse molaire	231 (g /mole)
Densité	3.48 (2) g / cm <sup>3</sup>
Energie de phonon	440 cm <sup>-1</sup>
Indice de réfraction	1.45
Domaine de transparence	150 nm – 8.5 μm
Le nombre total de réflexion	1011
Volume de la maille	437.65 Å <sup>3</sup>

### ***II-4-3 Obtention des monocristaux***

Les monocristaux de  $\text{LiKYF}_5$  dopés par des ions Holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ ) et Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) faisant l'objet de notre présent travail ont été synthétisés par la méthode hydrothermale à  $450^\circ\text{C}$  sous une pression de 150 MPa durant une vingtaine de jours.

Sous ces conditions, des monocristaux ont été obtenus avec une bonne qualité optique.

Ces monocristaux se présentent sous forme de mailles bien transparents de dimensions ( $4 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ ) exemptes de défauts cristallographiques lorsqu'elles sont contrôlées par un système optique Polariseur- Analyseur. Les lamelles ne diffusent pas la lumière laser émise par laser Hélium – Néon.

### ***II-4-4 Principe de la méthode hydrothermale***

La méthode hydrothermal est basée sur le fait que les propriétés physique de l'eau, en tant que solvant, changent sous l'effet de : la température et la pression (figure II. 8) : la densité et la constante diélectrique de l'eau liquide diminuent lorsque la température et la pression augmentent. Aussi, le coefficient de self diffusion  $D$  augmente avec la température à l'opposé de la viscosité  $\eta$  qui diminue, la mobilité et la réactivité de l'eau sont accrues à haute température et la diffusion des espèces qui y sont dissoutes est plus rapide. A une température  $T > 647 \text{ K}$ , une pression  $P > 2.205 \times 10^5 \text{ Pa}$  et à une densité  $\rho > 0.322 \text{ g.cm}^{-3}$  (figure II. 8). L'eau supercritique est un solvant pour des matériaux qui sont insolubles dans des conditions normales de température et de pression. La méthode hydrothermale de synthèse des monocristaux a pris naissance à partir de ce constat.

Divers dispositifs expérimentaux pour la croissance hydrothermale ont été réalisée [9]. Généralement, on dispose d'un autoclave en acier allié supportant des pressions jusque 250 MPa à  $750 \text{ C}$  (figure II. 9), l'autoclave est partagé en deux zones froide et chaude. Le cône de fermeture est gardé à basse température en dehors de la zone chaude chauffée par un four résistif, un gradient de température est alus créé entre le bas (zone chaude) et le haut (zone froide) de l'autoclave.

Le gradient de solubilité résultant  $\Delta S$  assure le transport des matériaux avec une solubilité directe ( $S$  augmente avec  $T$ ) à partir du germe (le bas) à la zone de cristallisation (le haut). Les solutions ou les matériaux agressifs sont introduits dans des tubes formés d'un métal noble (Or, Platine ou argent) qui sont scellés. Dans ce cas, une pression externe doit être appliquée afin de compenser la pression interne de l'eau. La cristallisation peut durer de 2 à 4 semaines.

Plusieurs matériaux ont été synthétisés par la méthode hydrothermale. La production industrielle principale est dédiée aux cristaux de quartz  $\text{SiO}_2$ .

De grandes autoclaves ( $\varphi = 65\text{cm}$ ,  $h = 7.5\text{m}$ ) ont été construites par la cristallisation du quartz.

Elles opèrent à 425 C (zone chaude), 375 C (zone de croissance), 175MPa de pression.

Les différents cristaux synthétisés sont variés : des oxydes, des fluorures, des carbonates, des silicates, des phosphates, ..., (tableau II. 4).

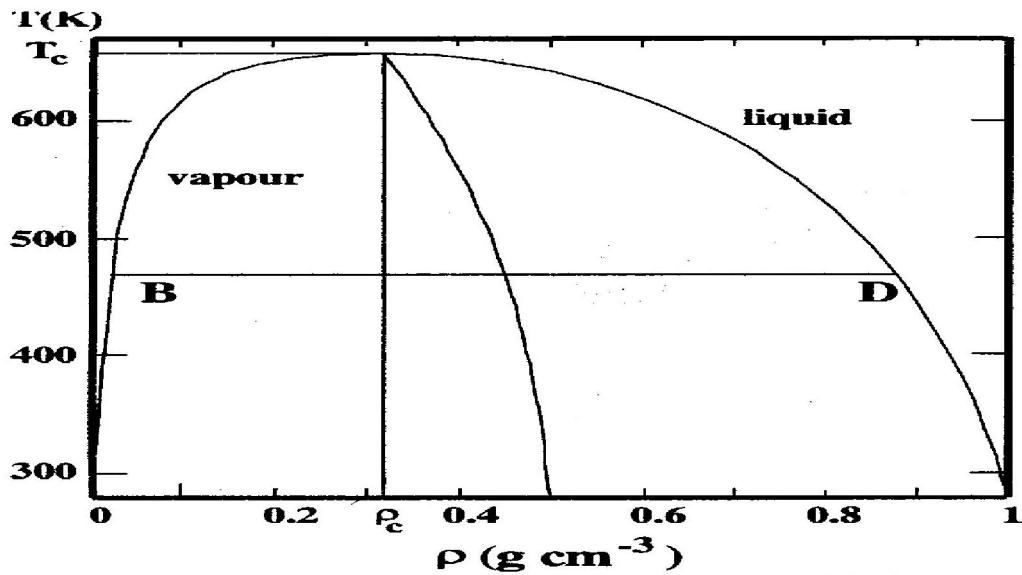


Figure II. 8 : Variation de la masse avec la température de liquide et la vapeur d'eau.

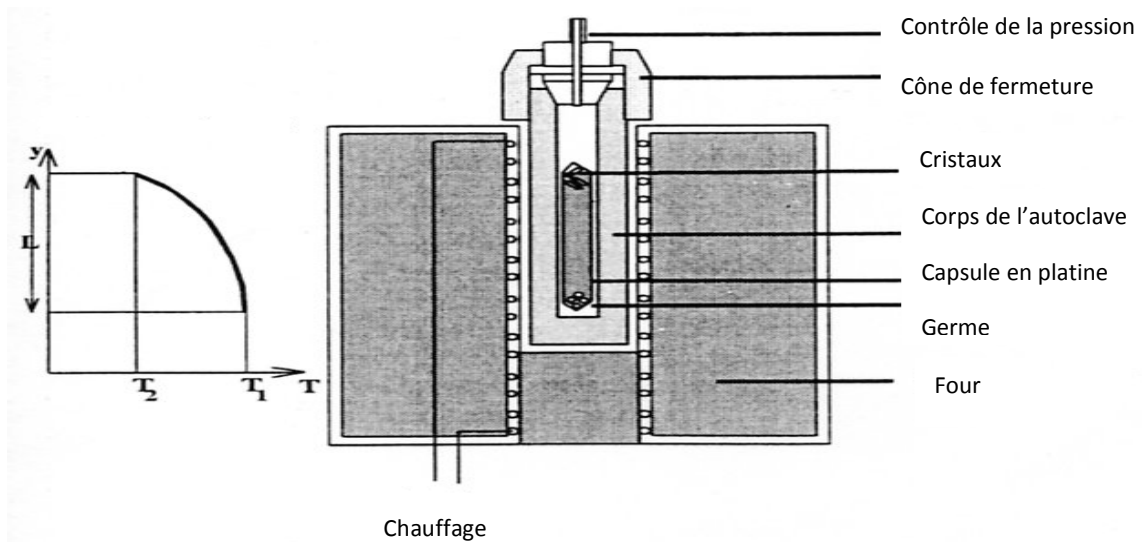


Figure II. 9 : Principe de la méthode hydrothermale

**Tableau II. 4 :** Différents cristaux synthétisés par la méthode hydrothermale

		Type de structure	Solvant	T C	$\Delta T$	P $10^5 Pa$	$\nu$	t h	Matériaux de départ
Hydroxyde	La (OH) <sub>3</sub>		30m NaOH	400	20-50	400	0.8	24	
	YbO (OH)		0.1M NaOH	540		700			Yb(OH) <sub>3</sub>
Carbonate	CaCO <sub>3</sub>	Calcite	4m Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600	10-50	1700	0.7	200	CaCO <sub>3</sub>
	Y <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	Tengerite	HCOOH	190				80	Y (OH) <sub>3</sub>
Oxide	SiO <sub>2</sub>	Quartz	0.1M NaOH	400	50	1750	0.8		SiO <sub>2</sub>
	TiO <sub>2</sub>	Anatase	5 % NH <sub>4</sub> F	400		1900	0.8	60	TiF <sub>3</sub>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hématite	5M NaOH	445	5	1500	0.77		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetite	HCOOH	250		400		80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	-Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	Koehlinite	1.5 M KF	450	30	800		120	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>
	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		6 % FeCl <sub>3</sub>	475			0.5	120	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub>
Sulfure	HgS	Cinabre	0.5M Na <sub>2</sub> S	260	5	250	0.86	650	HgS
	-Ag <sub>2</sub> S		H <sub>2</sub> S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )NHCl						
Silicate	ZrSiO <sub>4</sub>	Zircon	3M KF-1M LiF	650	20	2000	0.65	600	ZrSiO <sub>4</sub>
	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	Béryl	8M NH <sub>4</sub> Cl	550	15	1000	0.62	400	Al(OH) <sub>3</sub> - Be(OH) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
Phosphate	AlPO <sub>4</sub>	Berlinite	1.5M HCl	150- 290			0.82		AlPO <sub>4</sub>
	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	Apatite	Ca(OH) <sub>2</sub>	800		700			Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	Te		4M KOH	240	1	100	0.82	250	Te
Fluorure	FeF <sub>3</sub>	grenat	28M HF	380		2100	0.7	100	FeF <sub>3</sub>
	Na <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> F <sub>12</sub>		H <sub>2</sub> O	300		30	0.25	150	3NaF-2AlF <sub>3</sub> - 3LiF
	Fe <sub>3</sub> F <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		28M HF	450		2300	0.7	300	FeF <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>
Mélange des systems aioniques	Ba <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> F <sub>18</sub> (HF <sub>2</sub> )	Triplidite	5M HF	200		15		48	BaF <sub>2</sub> -NbO <sub>2</sub> F
	BaTiOF <sub>4</sub>		5M HF	350		1300	0.5	24	BaF <sub>2</sub> -TiOF <sub>2</sub>
	Co <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )F		15M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	700		2000	0.5	30	COF <sub>2</sub>
	BaCu(CO <sub>3</sub> )F <sub>2</sub>		2.5M NaF	740		2000	0.5	20	BaCO <sub>3</sub> -CuF <sub>2</sub>
	Na <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		5M NaF	740		2000	0.5	20	BaCO <sub>3</sub> -LaF <sub>3</sub>
	Na <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Cl	Sodalite	NaCl-NaOH	475	25	1000			AlO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>

## II- 5 Synthèse des cristaux $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$

### II- 5 - 1 Propriétés structurales des cristaux $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$

Le fluorure mixte de strontium et de cadmium de composition  $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$  a une structure cubique à face centrées de type fluorine (figure II. 10) appartenant au groupe d'espace  $o_h^5$ . La maille élémentaire contient quatre motifs. C'est un assemblage des cations  $Cd^{2+}$ , partiellement substitués par des cations  $Sr^{2+}$ , et d'anions  $F^-$  qui sont deux fois plus nombreux que l'ensemble des cations.

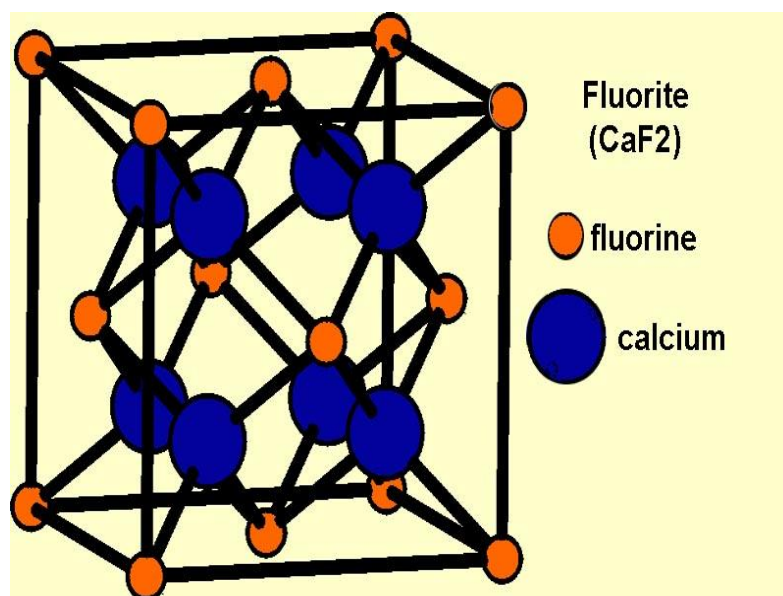
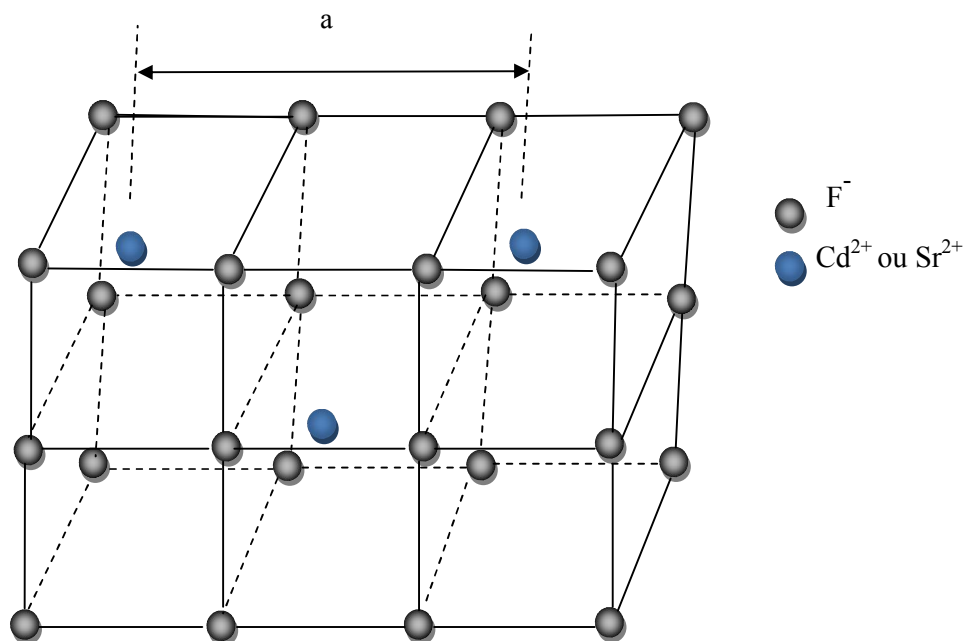


Figure II. 10 : structure fluorine  $CaF_2$ .

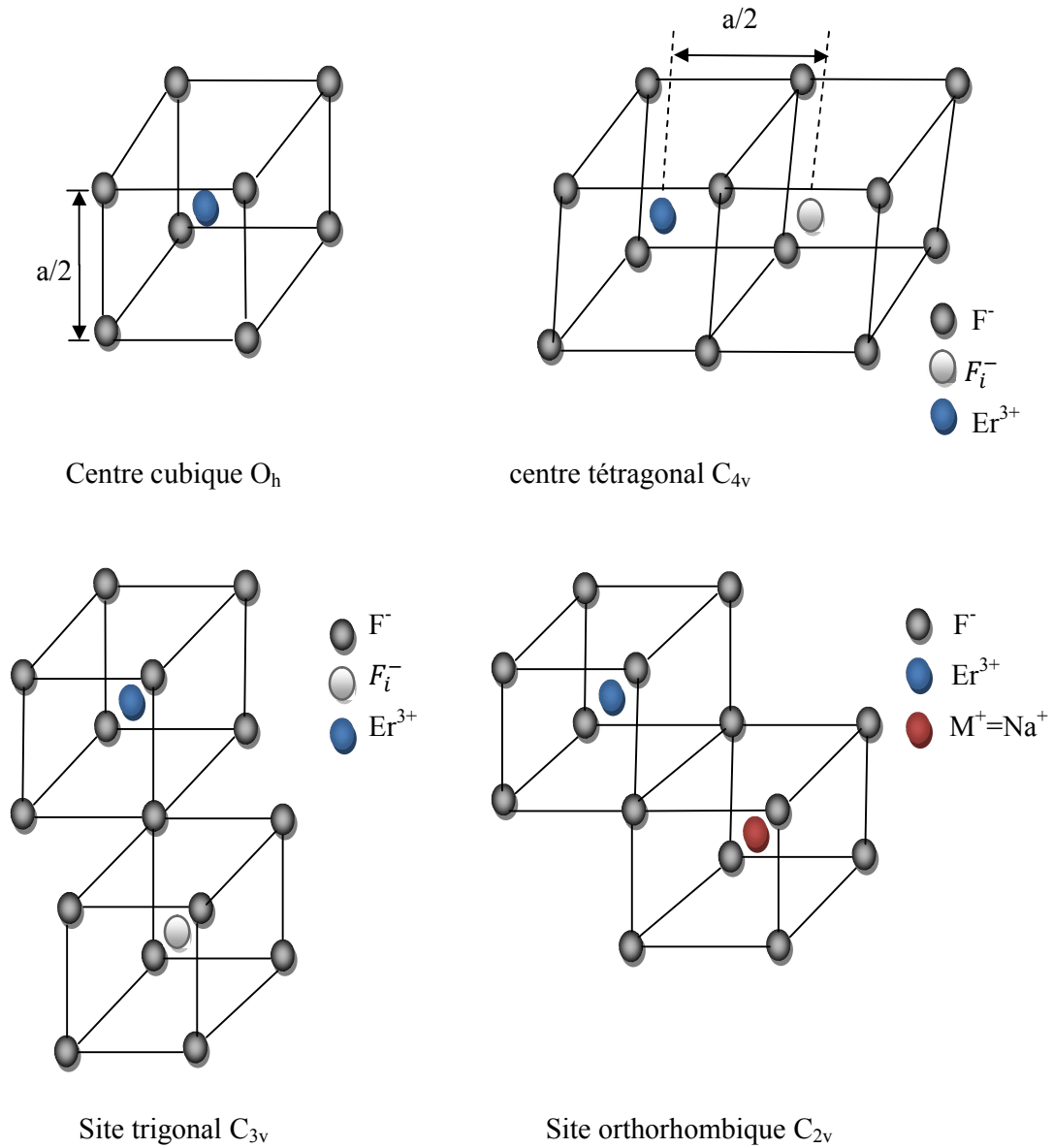
Les ions  $Cd^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  constituent un réseau cubique à faces centrées tandis que les ions  $F^-$  constituent un réseau cubique simple où les deux types de cations ( $Cd^{2+}$  et  $Sr^{2+}$ ) occupent un cube sur deux (figure II.11).



**Figure II. 11 :** Structure de la matrice mixte  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$

Cette structure de type fluorine a huit sites différents. Ces sites tétraédriques sont tous occupés par des anions  $\text{F}^-$ . Elle peut accepter une grande variété d'impuretés trivalentes ou divalentes se substituant aux sites cationiques de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  [10,11]. Lorsqu'il s'agit d'une terre rare trivalente une compensation de charge est nécessaire pour garder la neutralité électrique du réseau. Cette compensation est effectuée par un ion fluor ( $\text{F}^-$ ), ou par une impureté parasite comme l'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) ou le sodium ( $\text{Na}^+$ ). Chaque ion de terre rare se trouve entouré de huit ions  $\text{F}^-$  situés à  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$  et par douze ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  situés à  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$  où  $a$  est le paramètre de maille.

Suite à la compensation de charge qui s'établit dans la maille, il y a création de divers sites possibles. Des centres isolés se forment aux faibles concentrations répartis suivant quatre types de sites (figure II. 12) : symétrie cubique ( $\text{O}_h$ ), tétragonal ( $\text{C}_{3v}$ ) et orthorhombique ( $\text{C}_{2v}$ ) [12].



**Figure II. 12:** Différents sites possibles de la terre rare dans la structure de type fluorine  $MF_2$  ( $M$ = cations divalents).

### II-5-2 Evolution du paramètre de maille de la solution solide $Cd_{1-x}Sr_xF_2$

Les composés  $CdF_2$  et  $SrF_2$  cristallisent dans la maille de type fluorine de paramètre de maille  $a = 5,38 \text{ \AA}$ ,  $a = 5,79 \text{ \AA}$  respectivement. Ils peuvent former une solution solide  $Cd_{1-x}Sr_xF_2$ .

L'évolution du paramètre de maille  $a$  de cette solution suit la loi de Végard (proportionnalité de  $a$  avec la composition  $x$ ). La figure II. 13 présente cette évolution [13].

Le paramètre de maille de la composition  $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$  est  $a = 5,5 \text{ \AA}$ .

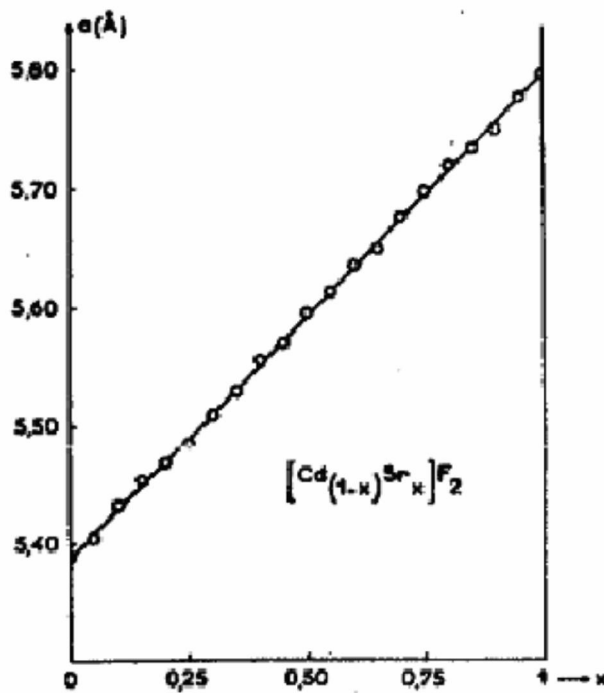


Figure II. 13 : Variation du paramètre de maille de la solution solide  $Cd_{1-x}Sr_xF_2$  en fonction de la concentration  $x$  selon la loi de Végard [13].

### ***II- 5 – 3 Propriétés physiques des cristaux $Cd_{0.7} Sr_{0.3}F_2$***

Le fluorure mixte de Strontium et de Cadmium  $Cd_{0.7} Sr_{0.3} F_2$  étant une solution solide du système cubique  $CdF_2$ - $SrF_2$ . Selon le diagramme de phase présente sur la figure II. 14, ce diagramme montre qu' il y a un écart net entre la température de fusion de  $CdF_2$  (1072 °C ) et celle de  $SrF_2$ ( 1450 °C ). Il présente aussi une composition  $x = 0,25$  proche de la composition  $x = 0,3$  ayant un point de fusion minimal de 1025 . Le composé  $Cd_{0.7} Sr_{0.3}F_2$  a une température de fusion légèrement supérieur à 1025 °C. Il présente l'avantage des systèmes désordonne.

Les indices de réfraction des compositions extrêmes  $CdF_2$  et  $SrF_2$  sont  $n = 1,53$  et  $n = 1,442$  respectivement. Les indices sont calculés pour une radiation rouge de longueur d'onde 652 nm qui correspond exactement à la longueur d'onde d'excitation de nos échantillons[14].

Nous pourrions en déduire l'indice de réfraction de la composition  $Cd_{0.7} Sr_{0.3}F_2$  comme étant l'indice moyenné en fonction des concentrations de  $CdF_2$  et  $SrF_2$  selon la relation suivante :

$$n_{Cd_{0.7} Sr_{0.3}F_2} = 0,7 n_{CdF_2} + 0,3 n_{SrF_2} = 1,503.$$

La conductivité thermique de ce matériau est  $k = 0,58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  et son énergie de phonon est estimé autour de  $400 \text{ cm}^{-1}$ [15].

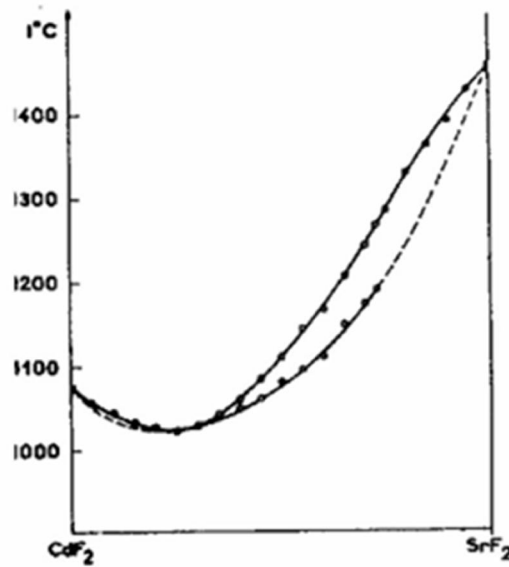


Figure II. 14 : Diagramme d'équilibre liquide solide du système  $\text{CdF}_2\text{-SrF}_2$ .

#### II- 5 – 4 Obtention des monocristaux

Le matériau que l'on souhaite cristalliser est au départ introduit dans un creuset à l'état de poudre  $\text{CdF}_2$  et  $\text{SrF}_2$  dans la proportion envisagée (30 % de  $\text{SrF}_2$  et 70 % de  $\text{CdF}_2$  pour obtenir un cristal pur  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ ).

Le creuset utilisé est un creuset de graphite de forme cylindrique terminé par une pointe dans sa partie inférieure pour amorcer la cristallisation. Il est placé verticalement dans un four à gradient de température avec une descente très lente (quelque mm/heure). Les cristaux obtenus sont de forme cylindrique et de bonne qualité optique.

Pour le besoin de caractérisation spectroscopique, des tranches de 2-3 mm d'épaisseur sont coupées à partir du cristal cylindrique. Elles sont parfaitement transparentes et exemptes de fractures et de macles.

### ***II- 5 – 5 Méthode de tirage Bridgman -Stockbarger***

La méthode Bridgman Stockbarger consiste à faire descendre lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. Le matériau que l'on souhaite cristalliser est introduit dans un creuset à l'état poudre que l'on place dans la zone chaude du four à température supérieure à la température de la fusion ( $T_f$ ). Le dispositif utilisé est composé d'une enceinte étanche en inox refroidie par l'eau, d'un système de chauffe et d'un système de tirage.

Les poudres sont introduites dans le creuset puis mise sous vide. Quand le vide est atteint, le mélange est chauffé. Cette phase de dégazage permet d'éliminer les traces éventuelles d'oxygène et d'eau. Quand la phase de dégazage est finie, l'enceinte est remplie d'un mélange d'Ar et de  $CF_4$ . La fusion des poudres est assurée par un chauffage inductif du creuset. La spire en cuivre refroidie par l'eau et alimentée par un générateur haute fréquence. Lorsque la fusion est atteinte le creuset descend dans le gradient de température à une vitesse de 5 à 10 mm/h. cette technique permet de synthétiser un cristal en 12 heures environ. Pour éviter tout choc thermique, le cristal est refroidi lentement jusqu'à température ambiante (figure II.15).

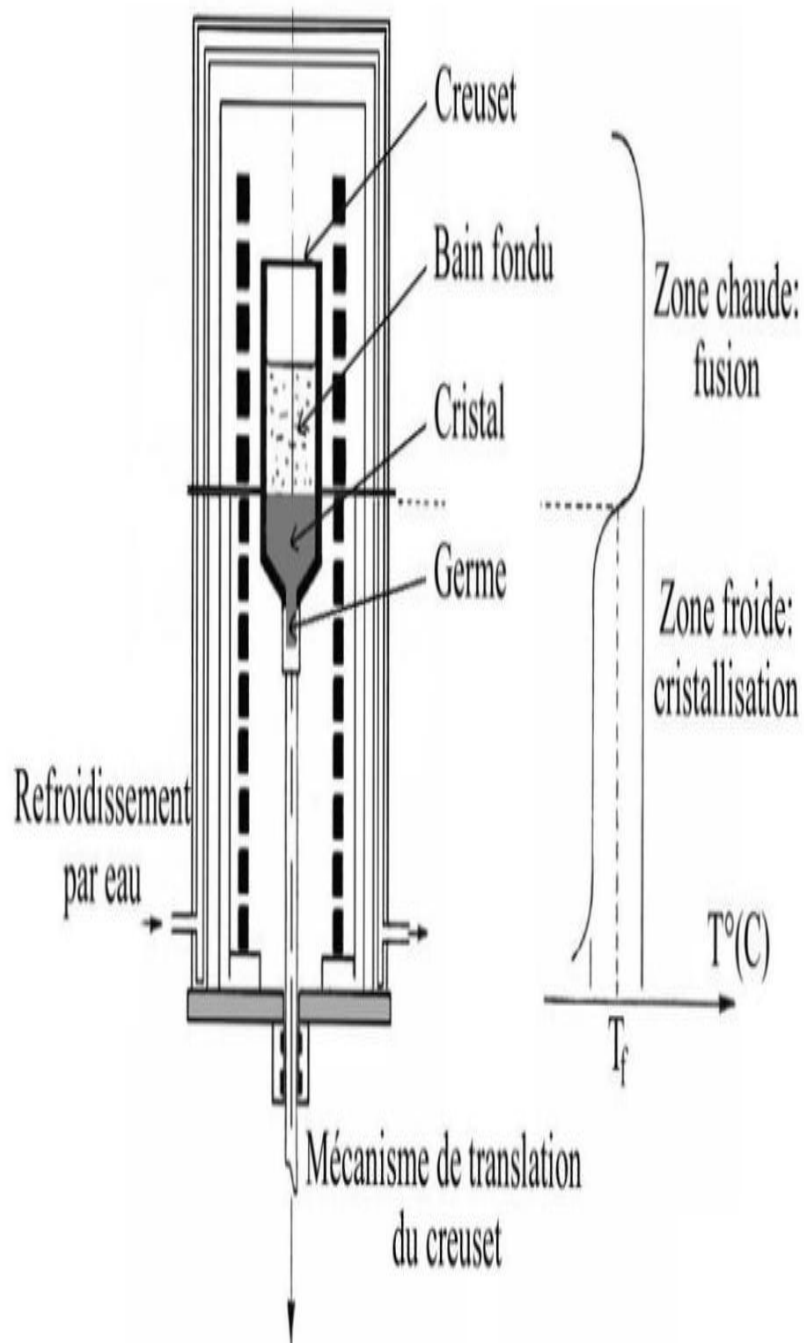


Figure II. 15 : Méthode de tirage par Bridgman.

*Références bibliographiques:*

- [1] J. M. Hollas, Dunod. Spectroscopie, cours et exercices (1998).
- [2] X. Zhang, thèse de doctorat, Université de Reims.
- [3] Yu. K. Voron'ko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko et A. M. Prokhorov, SETP Lett. 1, 120(1965).
- [4] D. R. Tallant et J. C. Wright, J. Chem. Phys, 63, 2074(1975).
- [5] A. V. Goryunov, A. I. Popov, N. M. Khaidukov and P. P. Fedorov Mat. Res. Bull, Vol 27. PP 213- 220 (1992).
- [6] A. A. Kaminskii, V. S. Mironov, S. N. Bagraev, N. M. Khaidukov, M. F. Joubert, B. Jacquier, and G. Boulon, Phys. Stat. Sol (a) 145, 177 (1994).
- [7] R. Balda, J. Fernandez, I. Saez de Ocariz, M. Voda and A. J. Garcia, Phy. Rev B Vol 59. Nub15.
- [8] J. P. Jouart, M. Bouffard, T. Duvaut, N. M. Khaidukov, Chem-Phy. Lett. 366,62-66 (2002).
- [9] Marc LEBLANC, communication privé.
- [10] A.A.Kaminskii, crystalline lasers : physical processes and operating shemes, CRC press-Boca Raton(1996).
- [11] W. B. Woods, S. A. payne, J.E.Marion, R.S.Hughes, L.E. Davis, Thermomechanical and thermo-Optical properties of LiCaAlF<sub>6</sub> : Cr<sup>3+</sup> laser material, J.Opt. Soc. Am. B8(5), (1991) 970-977.
- [12] M. Bouffard, thèse de Doctorat, université de Reims, France(1994).
- [13] A. de Kozak, M. Samouel, A. Chretien, Miscibilité cristalline des fluorures de calcium, De strontium et de plomb dans le fluorure de cadmium. Fluorure double Cd<sub>2</sub>BaF<sub>6</sub>, Revue de chimie minérale, 8 (1971) 805.
- [14] Wikipédia, l'encyclopédie libre.
- [15] Société Crystal GmbH ([www.crystal-gmbh.com](http://www.crystal-gmbh.com)).

## *Chapitre 3*

### *La Théorie de Judd-Ofelt*

### *III Théorie de Judd-Ofelt*

#### *III-1 Présentation du formalisme de Judd-Ofelt*

la théorie des intensités de transitions  $4f \rightarrow 4f$  introduite séparément par Brian R. Judd [1] et George S. Ofelt [2] en 1962 est devenue une pièce maîtresse dans la spectroscopie optique des terres rares au cours des six dernières décennies. En effet, plusieurs études ont exploité l'origine physique de la théorie de Judd-Ofelt (JO). Plus de 5000 citations pour chaque papier de Judd et Ofelt. Un grand nombre d'études appliquaient cette théorie dans un large domaine des matériaux dopés terres rares tels que les cristaux, les verres ou même des particules micrométriques et nanométriques, beaucoup d'entre elles sont destinées à des applications importantes comme les lasers solides, les amplificateurs optiques, les matériaux pour l'éclairage,.... Toutes ces études qui font appel à la théorie JO résident dans la capacité de cette dernière de prédire les forces d'oscillateurs, via la détermination des paramètres dits phénoménologiques ou de JO  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ). Le calcul puissant qui masque des concepts mathématiques complexes et diverses est aujourd'hui possible et n'est pas cher, grâce à la commercialisation de l'ordinateur en 1971.

L'introduction de la théorie Judd-Ofelt, il y a 60 ans, était une découverte capitale et durable pour le domaine de la spectroscopie des terres rares. Cette théorie est basée sur la théorie de la perturbation de second ordre appliquée par l'hamiltonien qui décrit la structure électronique de l'ion lanthanide dans la matrice hôte. Cette théorie permet de calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergie  $4f$  des ions terres rares trivalent excités au sein d'un matériau, pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  caractérisant un couple matrice-ion dopant, sont calculés à partir du spectre d'absorption enregistré à température ambiante. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion de terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et / ou à la covalence de la liaison terre rare- ligand. La terre rare pourrait être considérée comme sonde locale.

La théorie de Judd-Ofelt a donc pour objectif de calculer la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative  $A_{\text{rad}}(a, b)$  entre deux états  $|\Psi_a\rangle$  et  $|\Psi_b\rangle$ . Elle permet aussi de déterminer la durée radiative  $\tau_{\text{rad}}$  de l'état  $|\Psi_a\rangle$ , le rapport de branchement  $\beta$  et le rendement quantique  $\eta$ .

### III-2 Calcul de la force de transition dipolaire électrique

La force de transition dipolaire électrique  $S_{DE}$  entre deux multiplets b et a est définie par l'élément de matrice de transition dipolaire électrique  $M_{ab}^{DE}$  correspondant

$$e^2 \cdot S_{ab}^{DE} = |M_{ab}^{DE}|^2 \quad (\text{III} - 1)$$

Cet élément de matrice dipolaire électrique  $M_{ab}^{DE}$  se calcule en faisant agir l'opérateur dipolaire électrique entre deux états  $|\Psi_a\rangle$  (fondamental) et  $|\Psi_b\rangle$  (excité).

$$M_{ab}^{DE} = \langle \Psi_a | D^E | \Psi_b \rangle \quad (\text{III} - 2)$$

Il faut alors exprimer les « nouveaux » états  $\Psi$  de la configuration 4f en tenant compte de l'interaction avec les niveaux 5d sous l'effet du champ cristallin, ce qui est développé au premier ordre par la théorie des perturbations. Ainsi les états de la configuration 4f s'expriment comme :

$$|\Psi_{a(b)}\rangle = |\varphi_{a(b)}\rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_{5d} | V | \varphi_{a(b)} \rangle}{E_{a(b)} - E_{5d}} \cdot |\varphi_{5d}\rangle \quad (\text{III} - 3)$$

Où les états propres  $|\varphi_{a,b}\rangle$  sont à parité définie,  $|\varphi_{5d}\rangle$  désigne les états 5d de parité opposée, et V est l'opérateur de champ cristallin. L'élément de matrice s'exprime alors comme :

$$M_{ab}^{DE} = \langle \Psi_a | D^E | \Psi_b \rangle = \langle \varphi_a | D^E | \varphi_b \rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{5d} \rangle}{E_a - E_{5d}} \cdot \frac{\langle \varphi_{5d} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{5d}} \langle \Psi_{5d} | D^E | \Psi_{5d} \rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{5d} \rangle}{E_a - E_{5d}} \cdot \langle \varphi_{5d} | D^E | \varphi_b \rangle + \sum_{5d} \frac{\langle \varphi_{5d} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{5d}} \cdot \langle \varphi_a | D^E | \varphi_{5d} \rangle \quad (\text{III} - 4)$$

Pour des raisons de parité, le premier et le deuxième terme sont nuls.

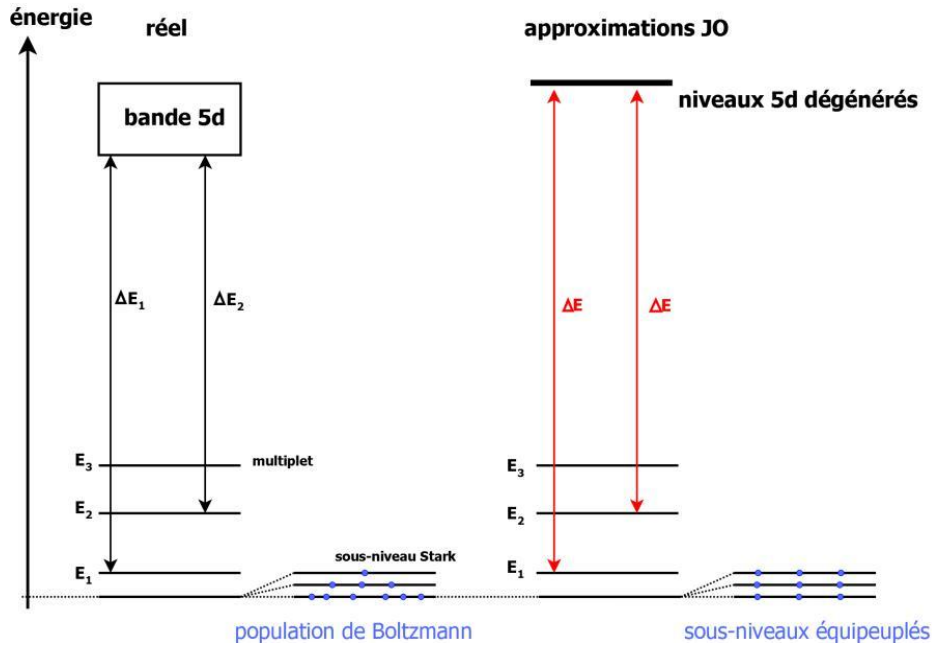
L'élément de matrice s'exprime comme suit :

$$M_{ab}^{DE} = \sum_{5d} \left[ \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{5d} \rangle \cdot \langle \varphi_{5d} | D^E | \varphi_b \rangle}{E_a - E_{5d}} + \frac{\langle \varphi_a | D^E | \varphi_{5d} \rangle \cdot \langle \varphi_{5d} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{5d}} \right] \quad (\text{III} - 5)$$

Dans cette expression, les dénominateurs sont légèrement différents. Pour finaliser ce calcul, plusieurs hypothèses simplificatrices sont posées, qui sont illustrées sur la figure III. 1.

- (i) : La configuration excitée est complètement dégénérée, et son énergie est suffisamment élevée pour poser :  $E_a - E_{5d} = E_b - E_{5d}$ , ce qui revient à dire que l'écart en énergie entre la bande 5d et n'importe quel niveau 4f est constant.

- (ii) : Le calcul est effectué de multiplet à multiplet, l'hypothèse est faite que les sous-niveau Stark d'un multiplet soit équipèulés.



**Figure III. 1:** Approximations usuelles de la théorie de Judd-Ofelt.

Le développement de ce calcul constitue l'essence des articles de Judd [1] et Ofelt [2]. Finalement, la force de transition dipolaire électrique,  $S_{ab}^{DE}$ , s'exprime en fonction des paramètres phénoménologiques  $\Omega_{(t)}$  et des éléments de matrice réduits  $U_{(t)}$  d'opérateurs tensoriels de rang  $t$ , où  $t$  n'est égal qu'à 2, 4 ou 6.

Les éléments de matrice réduits  $U_{(t)}$  sont tabulés pour le couple ion-matrice  $Er^{3+} - Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2$  et  $Ho^{3+} - LiKYF_5$ . Ces valeurs sont aussi utilisées pour effectuer des calculs dans d'autres cristaux de fluorures dopés  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  (tableau III.1 et III.2) selon la formule :

$$S_{ba}^{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot \langle \Psi_b | U^{(t)} | \Psi_a \rangle^2 \quad (III - 6)$$

Les paramètres  $\Omega_t$  vont être ajustés par une procédure de moindres carrés ou à partir de l'intégration de la section efficace d'un nombre suffisant de transitions. Une fois ces paramètres ajustés à partir des données expérimentales d'absorption, n'importe quelle contribution dipolaire électrique devient calculable. Nous présentons ci-dessous les tableaux donnant les éléments de

matrices réduits des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  utilisés pour le calcul des paramètres de JO exposé dans le chapitre suivant.

**Tableau III.1 :** Carrés des éléments de matrice réduits  $|\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \| U^{(t)} \| 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \rangle|^2$  et  $|\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \| \vec{L} + 2\vec{S} \| 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \rangle|^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  ${}^4I_{15/2}$  et les multiplets excités  ${}^{2S'+1}L'_J$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  [3]

${}^{2S'+1}L'_J$	${}^{2S'+1}L'_J$	$ \langle \  U^{(2)} \  \rangle ^2$	$ \langle \  U^{(4)} \  \rangle ^2$	$ \langle \  U^{(6)} \  \rangle ^2$	$ \langle \  \vec{L} + 2\vec{S} \  \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

**Tableau III.2 :** Carrés des éléments de matrice réduits des transitions entre le multiplet fondamental et les multiplets excités de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  [4]

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L_J$	$ \langle \ U^{(2)}\  \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\  \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\  \rangle ^2$
<b>Absorption</b>				
$^5I_8$	$^3K_6 + ^3F_4$	0.0026	0.1262	0.0073
	$^3L_9 + ^5G_3$	0.0185	0.0052	0.1669
	$^3H_6$	0.2335	0.1299	0.0019
	$^5G_4$	0.0000	0.0388	0.0339
	$^3K_7 + ^5G_5$	0.0000	0.5257	0.0000
	$^5G_6$	1.5048	0.8315	0.1397
	$^3K_8$	0.0206	0.0307	0.1533
	$^5F_2$	0.0000	0.0000	0.2092
	$^5F_3$	0.0000	0.0000	0.3465
	$^5F_4 + ^5S_2$	0.0000	0.2421	0.7087
	$^5F_5$	0.0000	0.4241	0.5698
	$^5I_5$	0.0000	0.0100	0.0936
	$^5I_6$	0.0086	0.0387	0.6916
$^5I_7$	0.0250	0.1348	1.5242	
<b>Emission</b>				
$^5G_5$	$^5F_1$	0.0000	0.0070	0.0566
	$^5G_6$	0.0568	0.2598	0.2500
	$^3K_8$	0.0000	0.0081	0.0009
	$^5F_2$	0.0000	0.1494	0.0118
	$^5F_3$	0.1868	0.1031	0.0331
	$^5F_4$	0.2867	0.0236	0.1429
	$^5S_2$	0.0000	0.1100	0.0006
	$^5F_5$	0.3494	0.0385	0.1183
	$^5I_4$	0.0000	0.0094	0.0421
	$^5I_5$	0.0034	0.0662	0.0576
	$^5I_6$	0.1329	0.1768	0.0791
	$^5I_7$	0.5889	0.0273	0.1133
	$^5I_8$	0.0000	0.5257	0.0000

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L_{J'}$	$ \langle \ U^{(2)}\  \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\  \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\  \rangle ^2$
$^5F_3$	$^5F_4$	0.0969	0.0313	0.0957
	$^5S_2$	0.0070	0.0001	0.0000
	$^5F_5$	0.0397	0.0807	0.0846
	$^5I_4$	0.0002	0.0982	0.3953
	$^5I_5$	0.0000	0.2185	0.0179
	$^5I_6$	0.0000	0.0892	0.2167
	$^5I_7$	0.0000	0.2472	0.2275
	$^5I_8$	0.0000	0.0000	0.3465
$^5F_4$	$^5S_2$	0.0001	0.0167	0.0035
	$^5F_5$	0.2001	0.0919	0.0075
	$^5I_4$	0.0002	0.0237	0.2585
	$^5I_5$	0.0016	0.1327	0.4651
	$^5I_6$	0.0011	0.2576	0.1721
	$^5I_7$	0.0000	0.1960	0.0322
	$^5I_8$	0.0000	0.2421	0.7087
$^5S_2$	$^5F_5$	0.0000	0.0131	0.0058
	$^5I_4$	0.0015	0.0325	0.0285
	$^5I_5$	0.0000	0.0057	0.0285
	$^5I_6$	0.0000	0.0248	0.1421
	$^5I_7$	0.0000	0.0000	0.4208
	$^5I_8$	0.0000	0.0000	0.2091
$^5F_5$	$^5I_4$	0.0000	0.0060	0.0040
	$^5I_5$	0.0068	0.0279	0.1637
	$^5I_6$	0.0112	0.1242	0.4960
	$^5I_7$	0.0190	0.3318	0.4346
	$^5I_8$	0.0000	0.4241	0.5698
$^5I_4$	$^5I_5$	0.0313	0.1239	0.9120
	$^5I_6$	0.0023	0.0283	0.6638
	$^5I_7$	0.0000	0.0000	0.0078
	$^5I_8$	0.0000	0.0000	0.0078

${}^5I_5$	${}^5I_6$	0.0437	0.1702	0.5750
	${}^5I_7$	0.0028	0.0228	0.8872
	${}^5I_8$	0.0000	0.0098	0.0939
${}^5I_6$	${}^5I_7$	0.0316	0.1330	0.9310
	${}^5I_8$	0.0086	0.0387	0.6916
${}^5I_7$	${}^5I_8$	0.0250	0.1348	1,5242

### **III-3 Contribution dipolaire magnétique**

La force de transition totale réunit les contributions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques qui vont être calculées ici. Les règles de calcul de cette contribution dipolaire magnétique varient selon le type de transition ( $J' = J$ ,  $J' = J-1$  ou  $J' = J+1$ ) [5]. Les éléments de matrice de la transition dipolaire magnétique  $M_{ab}^{DE}$  (III - 7) ont été calculés, ainsi que la force d'oscillateur à partir de l'élément de matrice (III - 8).

$$M_{ab}^{DM^2} = \langle \Psi_a | \vec{L} + 2\vec{S} | \Psi_b \rangle^2 \cdot \left( \frac{e}{2mc} \right)^2 \quad (\text{III - 7})$$

$$S_{ab}^{DM^2} = \frac{[M_{ab}^{DM}]^2}{e^2} = \left( \frac{\hbar}{2mc} \right)^2 \cdot \frac{\langle \Psi_a | \vec{L} + 2\vec{S} | \Psi_b \rangle^2}{\hbar^2} \quad (\text{III - 8})$$

Les valeurs des forces de transition  $S_{ab}^{DM}$  dipolaires 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-4 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt**

#### **III-4-1 Traitement des cristaux uniaxes**

La théorie de Judd-Ofelt a été développée pour des matériaux isotropes. Dans le cas de matériaux biréfringents ( $a=b \neq c$ ), présentent deux états de polarisation possibles qui sont rappelés dans le tableau III. 3.

**Tableau III .3 :** Etats de polarisations du cristal uniaxe

Polarisation	Vecteur d'onde	Champ électrique	Champ magnétique	Indice optique
$\sigma$	$\vec{k} \perp \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$	$\vec{B} \parallel \vec{c}$	$n_o$
$\alpha$	$\vec{k} \parallel \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$	$\vec{B} \perp \vec{c}$	$n_o$
$\pi$	$\vec{k} \perp \vec{c}$	$\vec{E} \parallel \vec{c}$	$\vec{B} \perp \vec{c}$	$n_e$

Dans un cristal uniaxe, la polarisation  $\alpha$  équivaut à la polarisation  $\sigma$ , alors que les spectres  $\pi$  et  $\sigma$  sont différents. Pour que ces données expérimentales puissent être utilisées dans le cadre du calcul de Judd-Ofelt, Lomheim [6] utilise un spectre d'absorption moyenne sur les polarisations, en posant :

$$\sigma_i = \frac{1}{3} \cdot \sigma_i^\pi + \frac{2}{3} \sigma_i^\sigma \quad \text{(III- 9)}$$

Le calcul de la probabilité de désexcitation spontanée requiert la longueur d'onde centrale de la transition, qui est calculée comme étant le barycentre de chaque bande d'absorption du spectre moyenne en polarisation :

$$\tilde{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_i \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i \cdot d\lambda} \quad \text{(III- 10)}$$

L'indice optique moyen est établi de la même manière :

$$n = \frac{1}{3} \cdot n^\pi + \frac{2}{3} \cdot n^\sigma \quad \text{(III- 11)}$$

### III-4-2 Détermination des paramètres $\Omega_t$

Le calcul des paramètres de Judd-Ofelt consiste à ajuster les coefficients de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  à l'aide des forces de transitions d'absorption mesurées. L'avantage d'un tel calcul est de limiter le nombre de données expérimentales nécessaires pour décrire les paramètres spectroscopiques du couple ion-matrice. A partir d'un spectre d'absorption calibré en section efficace ou même donné en densité optique, l'intégrale sur une transition dans les conditions de Beer-Lambert (pas de saturation de l'absorption) est reliée à la force de transition dipolaire par la relation suivante [7] :

$$\int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda = \frac{8\pi^3 \cdot e^2 \cdot \lambda}{3hc \cdot g_a \cdot n^2} \cdot [\chi_E \cdot S_{ab}^{DE} + \chi_M \cdot S_{ab}^{DM}] \quad (\text{III- 12})$$

Avec :

$g_a$  : la dégénérescence du multiplet.

$\chi$  : la correction de champ local, qui vaut pour une transition de nature dipolaire électrique

$$\chi_{ED} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \text{ et pour une dipolaire magnétique } \chi_{DM} = n^3.$$

$g_a = 2J_a + 1$  avec  $J_a$  le moment angulaire total du multiplet d'où part la transition.

La force de transition dipolaire électrique s'écrit comme :

$$S_{ab}^{ED} = \frac{1}{\chi_E} \cdot \left( \frac{3hc \cdot g_a \cdot n^2}{8\pi^3 \cdot e^2 \cdot \lambda} \cdot \int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_M \cdot S_{ab}^{DM} \right) \quad (\text{III-13})$$

Ce qui permet en injectant l'équation (III- 6) d'écrire les équations permettant d'ajuster les

coefficients  $\Omega_t$ , en posant que  $\langle \Psi_a | U^{(t)} | \Psi_b \rangle^2 = U_{ab}^{(t)2}$

$$\frac{1}{\chi_E} \cdot \left[ \frac{3hc \cdot g_a \cdot n^2}{8\pi^3 \cdot e^2 \cdot \lambda} \cdot \int \sigma_{ab}(\lambda) \cdot d\lambda - \chi_M \cdot S_{ab}^{DM} \right] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)2} \quad (\text{III-14})$$

En obtient un système de 8 équations à 3 inconnues, ce jeu d'équations s'écrit plus simplement :

$$(S_{ba}^{DE})^{mes} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \cdot U_{ab}^{(t)2} \quad (\text{III-15})$$

Classiquement, ces variables sont ajustées par la méthode des moindres carrés. Les coefficients de

Judd- Ofelt seront ceux qui vont minimiser la valeur quadratique moyenne (RMS pour Root Mean Square), définie par :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (S_{cal}^{ED} - S_{mes}^{ED})^2}{N-P}} \quad (III-16)$$

Avec :

i: l'indice de la transition considérée.

N : le nombre de paramètres ajustables (3 coefficients  $\Omega$ ).

P : le nombre d'équations utilisées pour l'ajustement.

Un coefficient  $\Omega_i$  ne peut pas être négatif, ce qui conduirait à des probabilités de désexcitation par unité de temps négatives pour certaines transitions, ce qui n'a pas de sens physique.

### ***III-4-3 Probabilité d'émission spontanée***

La probabilité d'émission spontanée entre deux états initiaux et finaux a et b est définie par le coefficient  $A_{ba}$ . Ce coefficient s'exprime en fonction des éléments de matrice des différents processus de transition, en réunissant les contributions dipolaires magnétiques et électriques, la probabilité d'émission spontanée est définie comme [8].

$$A_{ba} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot e^2}{3 \cdot h \cdot \lambda^3 \cdot g_b} \cdot [\chi_E \cdot S_{ba}^{DE} + \chi_M \cdot S_{ba}^{DM}] \quad (III-17)$$

$g_b$ : le moment angulaire total de l'état excité,

h : la constante de Plank,

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

$e^2$ : est une unité réduite,  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ , où q est la charge de l'électron.

$S^{DE}$  et  $S^{DM}$  sont respectivement les forces de transition dipolaires électriques et dipolaires magnétiques.

A partir du calcul des forces de transition dipolaires électriques et dipolaires magnétiques, on peut donc calculer la probabilité d'émission entre deux niveaux quelconques de la configuration 4f.

### ***III-4-4 Durée de vie radiative et rapports de branchements***

La théorie de Judd-Ofelt permet de déterminer des données spectroscopiques importantes d'un point de vue du laser, comme la durée de vie radiative d'un niveau, les rapports de branchement, ou la probabilité d'absorption dans l'état excité.

La durée de vie radiative d'un niveau ( $\tau_{\text{rad}}$ ) est définie comme le temps au bout du quel la population de l'état excité n'est plus que de 1/e (37%). Cette durée de vie radiative est l'inverse de la probabilité totale de désexcitation radiative à partir de ce niveau émetteur.

$$\tau_b = \frac{1}{\sum_a A_{ba}} \quad (\text{III-18})$$

Plus généralement, la durée de vie radiative d'un état excité tient compte des différentes probabilités de désexcitation radiatives et non radiatives, mais aussi des transferts d'énergie qui peuvent le dépeupler.

Les rapports de branchement définissent la répartition des différentes voies d'émission radiative à partir d'un même niveau émetteur. Défini comme un rapport de nombre de photons, le rapport de branchement est donc le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative vers le niveau concerné et la probabilité totale de désexcitation radiative, d'où l'expression :

$$\beta_{ba} = \frac{A_{ba}}{\sum_a A_{ba}} \quad (\text{III-19})$$

On a donc  $\sum \beta = 1$ , et l'on remarque que le coefficient  $\beta_{\tau}$  apparaissant dans certaines équations est finalement égal à l'inverse de la probabilité d'émission spontanée, soit :

$$\frac{\beta_{ba}}{\tau_b} = A_{ba} \quad (\text{III-20})$$

### ***III-5 Section efficace d'émission***

La méthode de Judd-ofelt ne donne pas accès aux sections efficaces d'émission stimulée nécessaires pour toute modélisation de système laser. Pour déterminer ces sections efficaces, nous avons combiné les résultats obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt aux méthodes spectroscopiques dites de Füchtbauer-Ladenburg et de « Réciprocité » de McCumber détaillées aux paragraphes suivants :

#### ***III-5-1 Méthode de Mc Cumber***

Dans une matrice amorphe, l'insertion d'un ion dopant ne relève pas d'un processus de substitution comme dans une matrice cristalline mais d'un processus « d'incorporation ».

Le dopant n'a pas de « place » privilégiée au sien de la matrice hôte. Il subit donc un champ électrostatique différent d'un ion à l'autre. On peut donc considérer que dans une matrice amorphe comme le verre, la dégénérescence est totalement levée sur les niveaux concernés [9].

Dans le cas d'un ion libre, cadre dans lequel s'applique la théorie d'Einstein, nous avons obtenu :

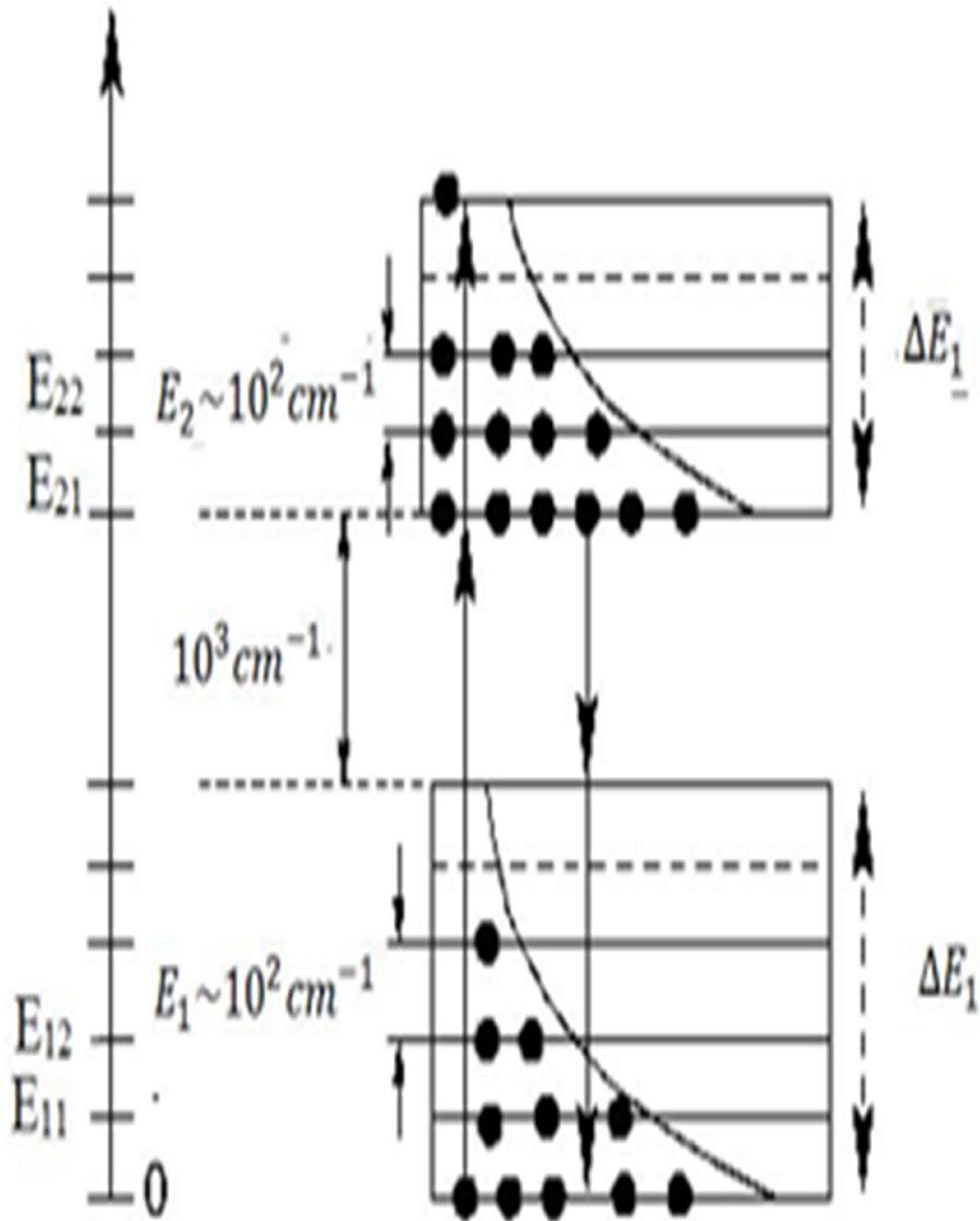
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (\text{III-21})$$

$h\nu$  : est l'énergie entre les deux niveaux  $E_1$  et  $E_2$ .

Dans le cas d'un ion dans une matrice vitreuse, le rapport  $\frac{g_2}{g_1}$  n'est pas constant mais dépend de la température et de l'énergie de sous niveaux, donc de la matrice. Il faut tenir compte de la répartition de la population en fonction de l'énergie de sous niveaux Stark selon la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{g_2} e^{-\frac{E_{2j}}{kT}}}{\sum_{i=1}^{g_1} e^{-\frac{E_{1i}}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \cdot \left[ \frac{1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{kT}}}{1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{kT}}} \right] \quad (\text{III-22})$$

Nous avons schématisé cette répartition sur la figure III.2.



**Figure III. 2:** Populations des sous-niveaux Stark suivant la loi de Boltzmann : les sous-niveaux les plus bas sont les plus peuplés [10]

Par conséquent la relation entre les sections efficaces d'émission et d'absorption s'exprime par la relation de Mc Cumber [10] :

$$\sigma_{e(\nu)} = \sigma_{a(\nu)} \cdot e^{\frac{\varepsilon - h\nu}{KT}} \quad (\text{III-23})$$

$$\varepsilon = \Delta E_0 - KT \ln \left[ \frac{1 + \sum_{j=2} g_2 e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{KT}}}{1 + \sum_{i=2} g_1 e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{KT}}} \right] \quad (\text{III-24})$$

Cette méthode donne des résultats précis, mais elle nécessite la connaissance du spectre d'absorption, ce qui peut poser des problèmes dans les cas où le niveau inférieur de transition est un niveau excité. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

### ***III-5-2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg***

A partir du spectre de fluorescence obtenu, on peut remonter à la section efficace d'émission  $\sigma_e$  par la relation de Füchtbauer-Ladenburg qui relie l'émission stimulée à la probabilité d'émission spontanée [11].

$$\sigma_{em(\lambda)} = \frac{\beta \lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_R} \cdot \mathcal{G}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c \tau_R} \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III-25})$$

où :

$I(\lambda)$  : est l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$\beta$  : est le rapport de branchement de la transition.

$\tau_R$  : est la durée de vie radiative de l'état excité.

*Références bibliographiques:*

- [1] B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750-761.
- [2] G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511-520.
- [3] A. A. Kaminski, Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Scheme, (CRC Press, Boca Raton) 1996
  
- [4] E. Rukmini, C. K. Jayasankar, J. Optical Materials, 4 (1995) 529.
- [5] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G Wybourne ; J. Chem. Phys. 42(11)-3797(1965).
- [6] T. S. Lomheim, L.G. Deshazer, J. Appl. Phys. 49 (11)-5517(1978).
- [7] Walsh, N. P. Barnes, B.Dibartolo, Jour. Appl. Phys.83(3)-27772(1998).
- [8] B. M. Walsh, N. P. Bernes, B. Dibartolo, Jour. Appl. Phys.83(5)-27772(1998)
- [9] G. H. Dieke, Spectra and énergie levels of Rare earth Ions in crystals (Interscience, New York, (1968).
- [10] D.E Mc Cumber, Phys. Rev. 136 (4A) (1964) A954
- [11] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, F.W. Krupke, IEEE J. Quantum Elec. 28(11) (1992) 2619

## *Chapitre 4*

*Propriétés spectroscopiques des matrices*

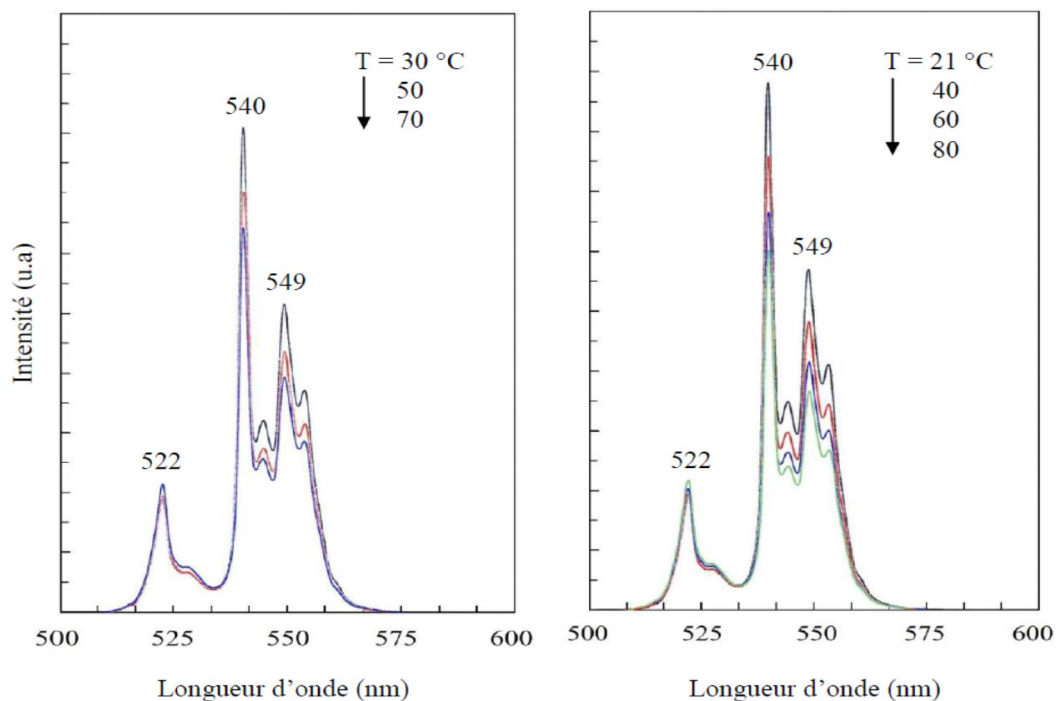
*$Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$  :  $Er^{3+}$  (1%),  $Yb^{3+}$  (4%)*

*et de  $LiKYF_5$  :  $Ho^{3+}$  (1%),  $Yb^{3+}$  (2%)*

#### IV- 1 Etude des propriétés spectroscopiques des ions luminescents $\text{Er}^{3+}$ codopants avec les ions $\text{Yb}^{3+}$ la matrice cristalline de composition $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ du système pseudo-binaire $\text{CdF}_2 - \text{SrF}_2$ .

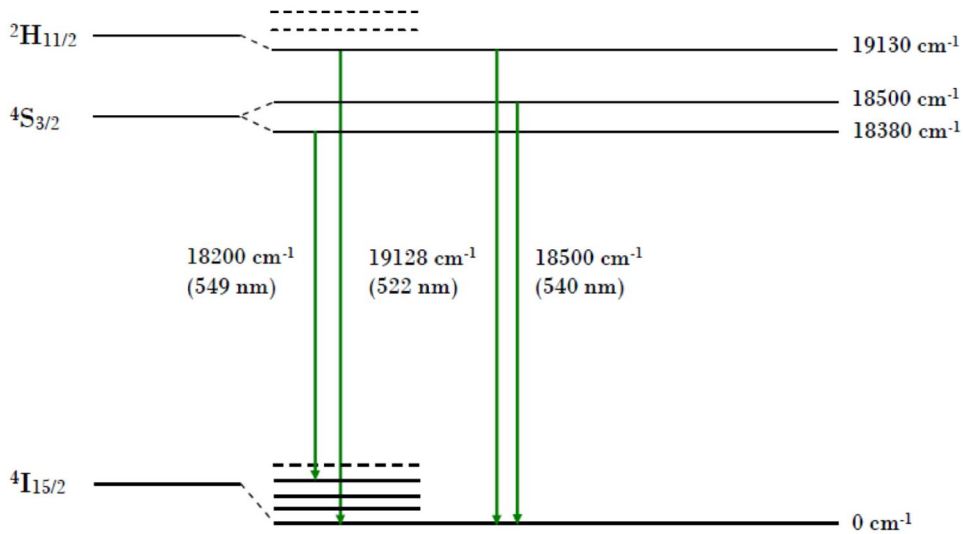
##### IV- 1-1 Introduction

Le système pseudo-binaire  $\text{CdF}_2 - \text{SrF}_2$  forme une solution solide  $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ . Les propriétés optiques des composés limites dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  ont été déjà étudiées et se sont avérées intéressantes [1]. Pour des raisons de commodité de synthèse, nous nous sommes intéressés à la composition  $x = 0.3$  pour former le composé pseudo-binaire  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ . Ce composé dopé aux ions  $\text{Er}^{3+}$  s'est révélé très performant pour la mesure de température par photoluminescence en utilisant la méthode du Rapport d'intensité de fluorescence connu sous l'acronyme français RIF [2-7]. En effet, l'émission verte dans le domaine d'énergie  $16600 - 20000 \text{ cm}^{-1}$  ou de longueur d'onde  $500 - 600 \text{ nm}$  présente principalement trois pics d'émission sensibles à tout changement de la température du cristal Figure IV.1 [3].



**Figure IV. 1** : Evolution du spectre de fluorescence verte des ions  $\text{Er}^{3+}$  dopant la matrice fluorure  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ .

Les pics en question sont les pics à 522 nm, 540 nm et 549 nm correspondant aux transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} (1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (1)$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} (2) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (1)$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} (1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (4)$ , respectivement, comme le montre la (figure IV. 2) où le chiffre entre parenthèse désigne le numéro du sous-niveau Stark du multiplet considéré à partir du sous-niveau fondamental.



**Figure IV. 2** : Principales transitions formant le spectre de fluorescence verte des ions  $\text{Er}^{3+}$

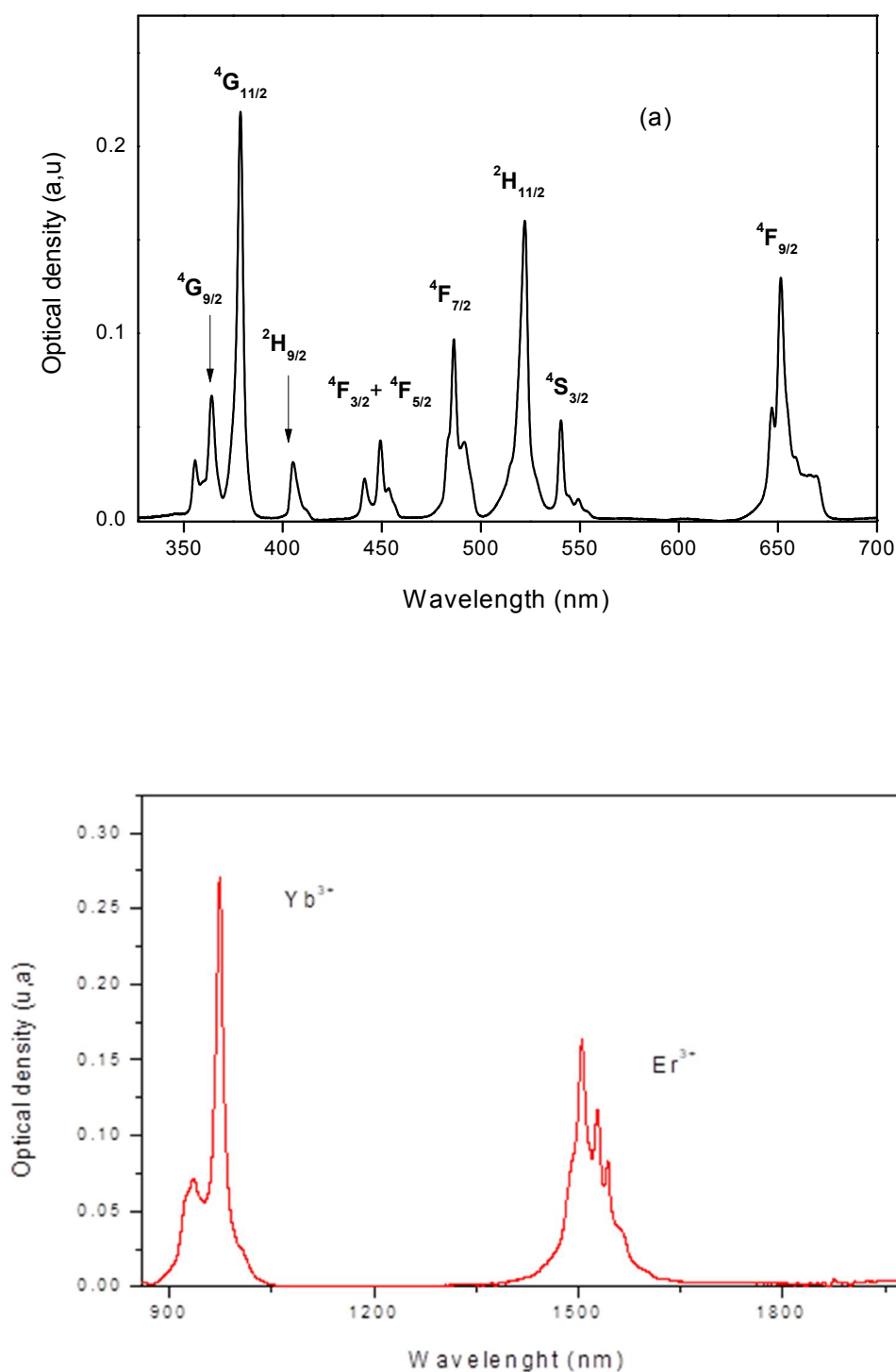
Une telle étude s'est révélée performante étant donné qu'elle a permis la mesure de la température de l'échantillon chauffé jusqu'à 300°C pour l'échantillon massif de  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$  et jusqu'à 60°C pour des microparticules du même composé. Nous avons jugé utile de bien élucider l'ensemble des propriétés spectroscopiques qui jusque-là n'ont pas encore été étudiées. Nous présentons tout d'abord les propriétés d'absorption à température ambiante. Ces propriétés conduisent par la suite à faire déduire les propriétés inhérentes aux probabilités de transition ainsi qu'à décrire la dynamique de fluorescence des principaux niveaux émetteurs de l'ion en question et ceci par le biais de l'utilisation de la théorie de Judd-Ofelt décrite au chapitre précédent. Ensuite, nous présentons les propriétés de luminescence aussi bien sous excitation Stokes qu'anti-Stokes et nous dégagons les propriétés laser d'un tel composé en mesurant la section efficace d'émission pour les principales émissions et de calculer le rendement quantique radiatif ainsi que le gain optique.

#### *IV- 1- 2 Propriétés d'absorption*

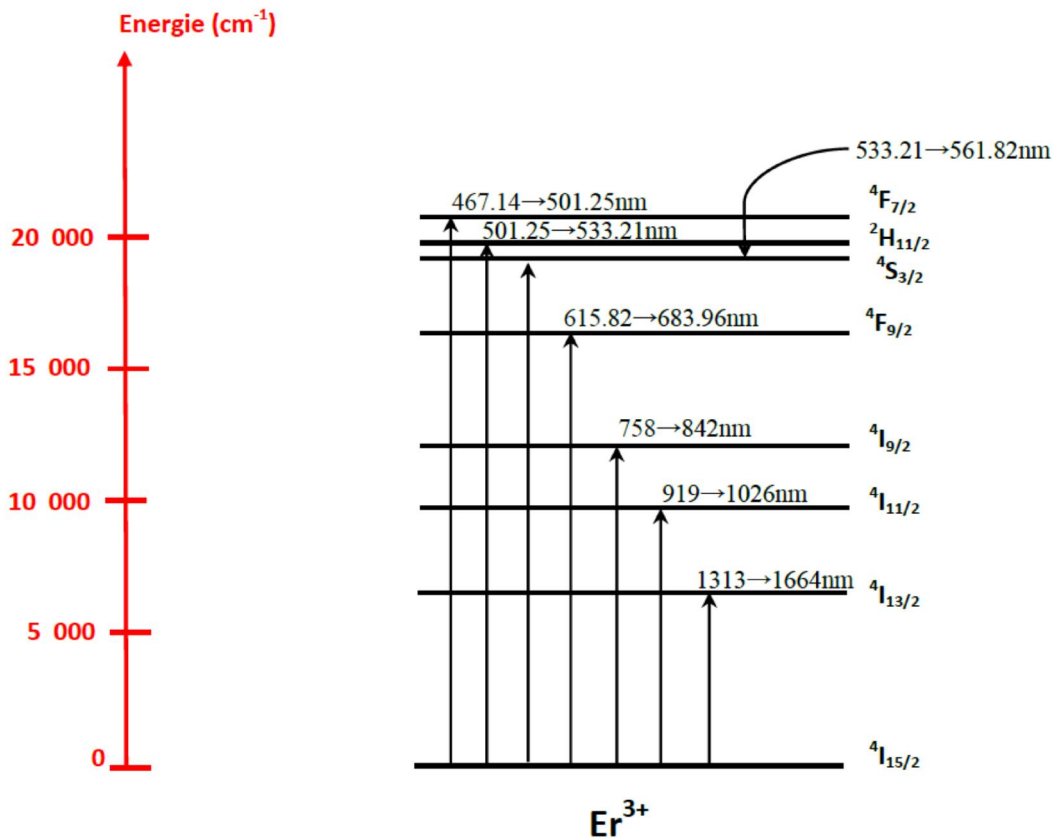
Nous avons enregistré le spectre d'absorption à température ambiante du composé  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$  co-dopé avec des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  sur la gamme de longueurs d'onde 350-1800 nm en utilisant un spectrophotomètre UV- Visible – proche infrarouge de marque Agilent disponible au niveau du département. Le spectre est scindé en deux domaines spectraux UV-Visible (Spectre a) et proche infrarouge (Spectre b) pour une raison de commodité de présentation. On reconnaît sur ces spectres les bandes typiques d'absorption des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  selon le diagramme de Dieck présenté au chapitre 1. Dans la région infrarouge du spectre (figure IV. 3 b), on observe principalement deux bandes situées autour de 974 et 1505 nm. Ce sont des bandes assez larges couvrant des domaines spectraux jusqu'à 500 nm. La première bande, présentant une densité optique élevée comme se fût toujours le cas, correspond à un recouvrement d'absorption entre les deux transitions  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  (des ions  $\text{Yb}^{3+}$ ) et  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  (des ions  $\text{Er}^{3+}$ ) alors que la deuxième bande montre l'absorption du premier niveau excité  ${}^4\text{I}_{13/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  toujours positionnée autour de 1500 nm et correspondant à la transition  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ .

Dans le domaine UV-visible, le spectre d'absorption se compose de plusieurs raies bien résolues attribuées aux transitions à partir du niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  vers tous les multiplets successifs des domaines électromagnétiques proche UV et visible des ions  $\text{Er}^{3+}$  comme mentionné sur la (figure IV. 3 b) en se basant toujours sur le diagramme de Dieck qui positionne les positions des différents multiplets des ions  $\text{Er}^{3+}$  à l'état libre et selon Carnall et al [8] ainsi que tous les travaux connexes. Ce domaine spectral est également dominé par l'apparence nette de deux transitions hypersensibles : c'est-à-dire les raies d'absorption des niveaux  ${}^4\text{G}_{11/2}$  et  ${}^2\text{H}_{11/2}$  centrées autour de 379 et 522 nm, respectivement.

Il y a lieu de préciser que les spectres présentés ont été traités en soustrayant le bon fond continu. Nous positionnons aussi les limites en longueurs d'ondes pour chaque bande d'absorption et désignons le multiplet  ${}^{2S+1}\text{L}_J$  responsable de cette absorption comme mentionné sur la (figure IV. 4).



**Figure (IV-3) :** Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2:\text{Er}^{3+} (1\% \text{ molaire}), \text{Yb}^{3+} (4\% \text{ molaire})$ , (a) Domaine spectral UV-visible et (b) proche infrarouge.



**Figure IV. 4 :** Diagramme des niveaux d'énergie des ions Er<sup>3+</sup> montrant les domaines d'absorption dans le cas de la matrice cristalline Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup> (1% molaire), Yb<sup>3+</sup> (4% molaire).

#### ***IV-1-3 Paramètres d'intensités de Judd-Ofelt (JO).***

Pour le besoin d'utilisation de la théorie de Judd-Ofelt pour retrouver les paramètres d'intensité  $\Omega_t$ , où  $t = 2, 4, 6$  nous calculons la longueur d'onde moyenne d'absorption de chaque bande au moyen de la relation suivante :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda DO(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda) d\lambda} \quad (\text{IV-1})$$

et les sections efficaces intégrées  $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$  pour chaque transition considérée de l'ion Er<sup>3+</sup>.

L'ensemble des valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau IV. 1 suivant :

**Tableau IV. 1 :** Longueurs d'onde moyennes et section efficaces intégrées des principales transitions d'absorption des ions Er<sup>3+</sup> dopant la matrice Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>

<b>Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>: 1% Er<sup>3+</sup>, 4% Yb<sup>3+</sup></b>					
<b>Transition</b> <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> →	<b>Intervalle</b> <b>(nm)</b>	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda)d\lambda$	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda DO(\lambda)d\lambda$	$\bar{\lambda}$ ( nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}d\lambda$ (* 10 <sup>-20</sup> cm <sup>+2</sup> .nm)
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1313→1664	17.82	26915.55	1527.9	35.8665
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	615.8→684.	2.34	1532.04	653.9	4.7111
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	533.2→561	0.78	421.88	545.8	1.5729
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>	501.2→533	2.62	1360.35	520.6	5.2687
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	467.1→501	1.26	615.35	487.7	2.5426

Pour chaque transition d'absorption, nous calculons aussi la section efficace d'absorption au moyen de la formule :

$$\sigma_{abs} = \frac{\ln 10}{LN} DO \quad (IV- 2)$$

Où :

L : est l'épaisseur de l'échantillon en cm.

N : la concentration des ions dopants (en nombre d'ions/cm<sup>3</sup>).

DO : la densité optique correspondante relevée au pic le plus intense de la bande d'absorption.

La force de transition dipolaire électrique mesurée pour chaque bande est déduite alors en se servant de la formule de Kravetz [9] et des équations (III-13) et (III-14) soit :

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

Les forces de transition dipolaires électriques mesurées sont comparées à l'expression (III-15). A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés pour égaliser les forces de transition dipolaires électriques  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et  $S_{JJ'}^{DEcal}$ , nous pouvons obtenir les paramètres  $\Omega_J$  de Judd-Ofelt.

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. 2.

Dans le cas des ions Er<sup>3+</sup>, seule la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ( $\Delta J = 1$ ) a une contribution dipolaire magnétique, à savoir  $S_{DM} = 0,7052 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 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.

**Tableau IV. 2:** Sections efficaces d'absorption et forces de transition mesurées et calculées des principales transitions des ions Er<sup>3+</sup> dopants la matrice cristalline Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>.

<b>Transition</b>	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\sigma_{abs}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> .nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$ S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE} $ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
$^4I_{15/2} \rightarrow$					
$^4I_{13/2}$	1527.9	21.50	1.2403	1.1840	0.0563
$^4F_{9/2}$	653.9	3.30	0.6161	0.5976	0.0185
$^4S_{3/2}$	545.8	0.75	0.1675	0.1748	0.0073
$^2H_{11/2}$	520.6	2.84	0.6664	0.6679	0.0015
$^4F_{7/2}$	487.7	1.81	0.4525	0.5553	0.1028
$^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$	447.7	0.84	0.2306	0.2709	0.0403
$^2H_{9/2}$	405.5	0.45	0.1348	0.1767	0.0419

Les valeurs des paramètres  $\Omega_i$  trouvés par un tel ajustement sont :

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

Il y a lieu de souligner que ces paramètres ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q ((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (\text{IV- 4})$$

Où q est le nombre de transitions d'absorption considérées et p le nombre de paramètres ajustables (p= 3).L'écart –type peut être de quelques ordre de grandeur (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.

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.

#### **IV- 1-4 Probabilités d'émission radiatives**

Faisant suite au 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 précédent chapitre par la relation (III-17). 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 (III-18)

Le traitement de toutes ces grandeurs, dans le cadre théorique de JO, a conduit aux résultats présentés dans le tableau IV-3 dans le cas des monocristaux Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub> codopés par les ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> pour les principales transitions des ions Er<sup>3+</sup>.

**Tableau IV-3:** Probabilités d'émission des dipôles électriques et magnétiques ( $A_{DE}$  et  $A_{DM}$  respectivement), rapport de branchement ( $\beta_{JJ}$ ) et durées de vie radiative ( $\tau_{rad}$ ) des monocristaux Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub> codopées Er<sup>3+</sup> -Yb<sup>3+</sup> pour les transitions principales.

Transitions	$\bar{\lambda}(nm)$	$A_{DE} (s^{-1})$	$A_{DM} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$	$\beta$	$\tau_{rad}(ms)$
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<b>1527.9</b>	54.81	21.98	76.79	<b>1</b>	<b>13.022</b>
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	2739.00	8.86	8.79	17.66	0.203	<b>11.523</b>
	<b>967.36</b>	69.12	0	69.12	<b>0.796</b>	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	4452	0.364	2.05	2.42	0.432	
	1696	26.77	0	26.77	0.547	

**Propriétés spectroscopiques des matrices cristallines Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup> + (1%), Yb<sup>3+</sup> + (4%) et  
LiKYF<sub>5</sub> : Ho<sup>3+</sup>(1%), Yb<sup>3+</sup>(2%)**

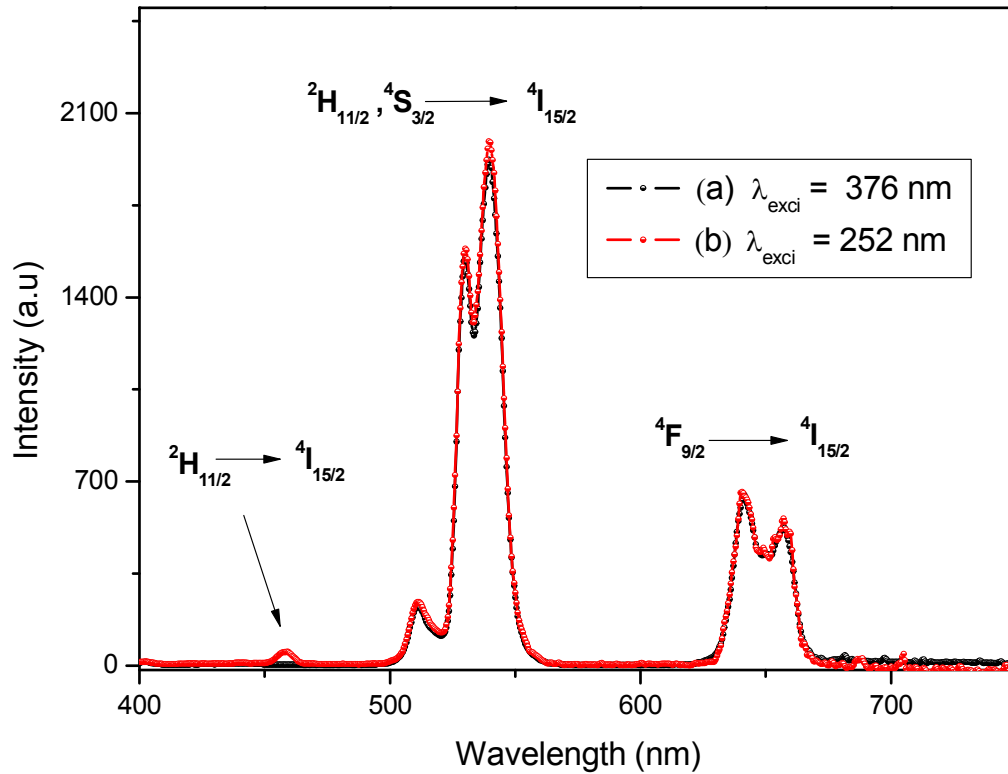
$\rightarrow^4I_{15/2}$	804	35.21	0	35.21	0.022	15.527
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3543	0.50	03.51	4.01	0.007	
$\rightarrow^4I_{11/2}$	1973	31.44	4.73	36.17	0.065	
$\rightarrow^4I_{13/2}$	1147	20.40	0	20.40	0.037	
$\rightarrow^4I_{15/2}$	653.89	494.10	0	494.10	<b>0.891</b>	<b>1.803</b>
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	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	
$\rightarrow^4I_{13/2}$	<b>843</b>	257.05	0	257.05	<b>0.2771</b>	
$\rightarrow^4I_{15/2}$	<b>546</b>	621.26	0	621.26	<b>0.6698</b>	<b>1.078</b>
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	13272	0.01	0	0.01	$\approx 0$	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	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	
$\rightarrow^4I_{15/2}$	<b>520</b>	911.96	0	911.96	<b>0.906</b>	<b>0.994</b>
$^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	7521	0.27	0	0.27	$\approx 0$	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	4800	0.01	0	0.01	$\approx 0$	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	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	
$\rightarrow^4I_{15/2}$	<b>488</b>	1382.69	0	1382.69	<b>0.840</b>	<b>0.607</b>

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<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub> co dopé Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, 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 [10]. Ainsi, les transitions marquées en gras sur le tableau IV. 3 sont des transitions potentielles pour être étudiées en émission laser.

#### ***IV- 1- 4 Spectre d'émission Stokes sous excitation UV***

Nous avons utilisé un spectrofluorimètre de type Perkin-Elmer pour enregistrer les spectres d'émission à température ambiante du monocristal de Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup> + (1%), Yb<sup>3+</sup> + (4%) sous excitation à la longueur d'onde de 252 nm ainsi qu'à la longueur d'onde de 375 nm entre 400 et 700 nm (Figure IV. 5).

Ces deux longueurs d'ondes ont été choisies à partir d'un spectre d'excitation de l'émission verte que nous avons jugé inutile de le présenter au vu de la quantité importante de spectres.



**Figure IV. 5:** Spectres d'émissions Stokes enregistrés à température ambiante de  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2: \text{Er}^{3+}$  (1% molaire),  $\text{Yb}^{3+}$  (4% molaire) excité par le rayonnement de longueur d'onde de 376 nm (a) et 252 nm (b).

C'est un spectre d'émission Stokes qui présente deux bandes d'émission visibles : Une bande verte intense, comparée à une rouge, qui est associée aux transitions des niveaux thermalisés

$^4\text{S}_{3/2}$  et  $^2\text{H}_{11/2}$  vers le niveau fondamental de l'Erbium  $^4\text{I}_{15/2}$ . Un tel comportement a été observé dans le cas d'autres échantillons fluorures co-dopés avec les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  montrant la prédominance de l'émission verte [11-14]. 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-3).

L'émission verte se compose de trois grandes raies résolues situées aux longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm, comme cela a été mentionné dans les travaux de Sayoud et col. [3] dans le cadre d'un autre mécanisme d'émission, la première raie (522 nm) correspond à la transition  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , les deux autres correspondent à la transition  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

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 [2-7]. Nous avons aussi tracé le recouvrement des bandes d'absorption et d'émission dans la région spectrale 410 – 720 nm (Figure IV. 6).

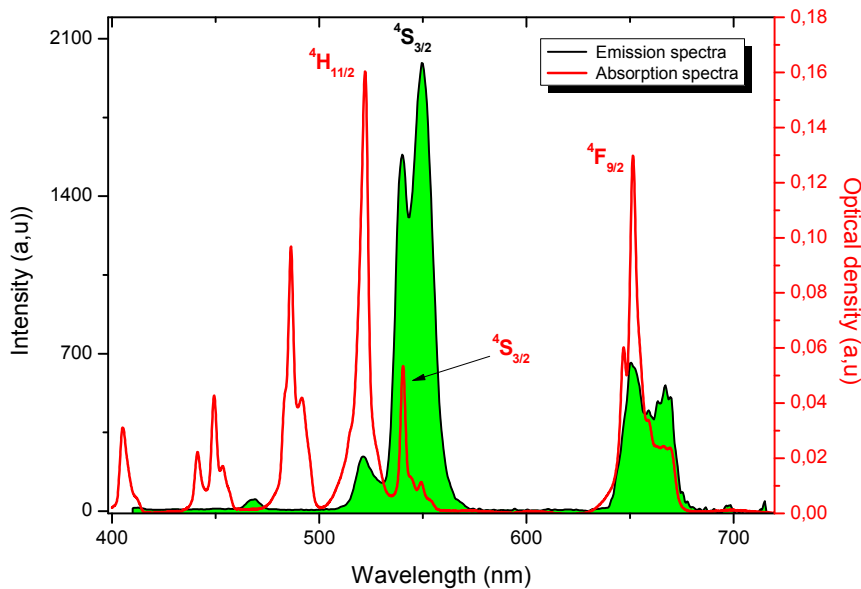
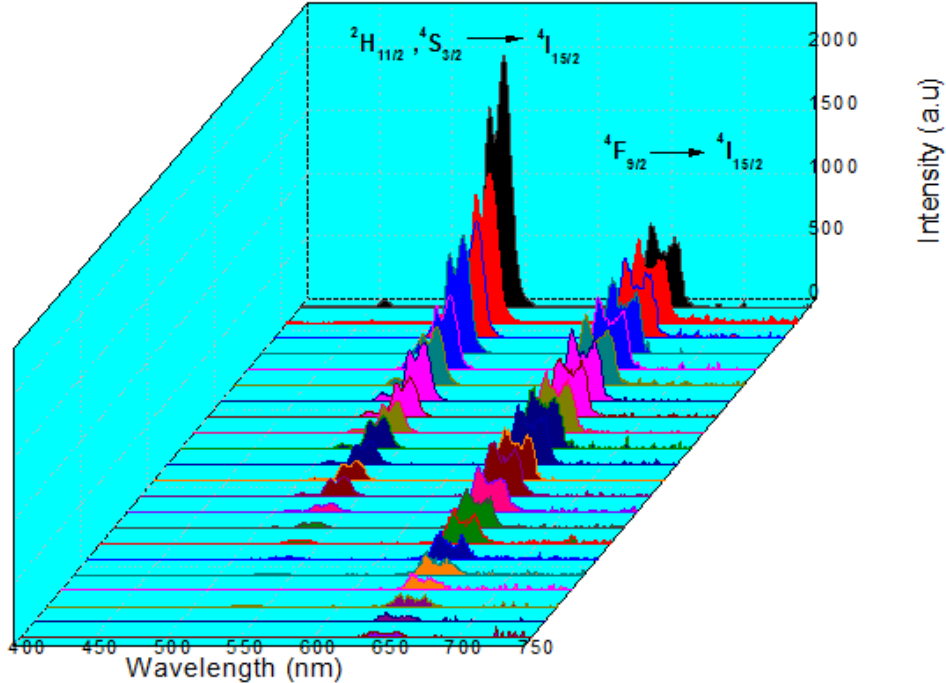


Figure IV. 6 : Recouvrement entre bande d'absorption et d'émission pour la région spectrale visible de  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ :  $\text{Er}^{3+}$  (1 % molaire),  $\text{Yb}^{3+}$  (4% molaire)

#### IV. 1.5 Dynamique de fluorescence visible

Comme nous venons de le voir, le spectre d'émission visible de notre échantillon est caractérisé par deux émissions intenses : Une verte et l'autre rouge. Nous voulons suivre l'évolution au cours du temps des intensités de ces émissions pour dégager la durée de vie de fluorescence des niveaux responsables de ces deux émissions. En ce sens, nous avons enregistré les spectres

d'émission résolus en temps à température ambiante de Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> (1%), Yb<sup>3+</sup> (4%) dans la gamme spectrale UV-Visible 380-700 nm et excités à 376 nm (Figure IV. 7).



**Figure IV. 7:** Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante, de Cd<sub>0,7</sub> Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup> (1% molaire), Yb<sup>3+</sup> (4% molaire) .

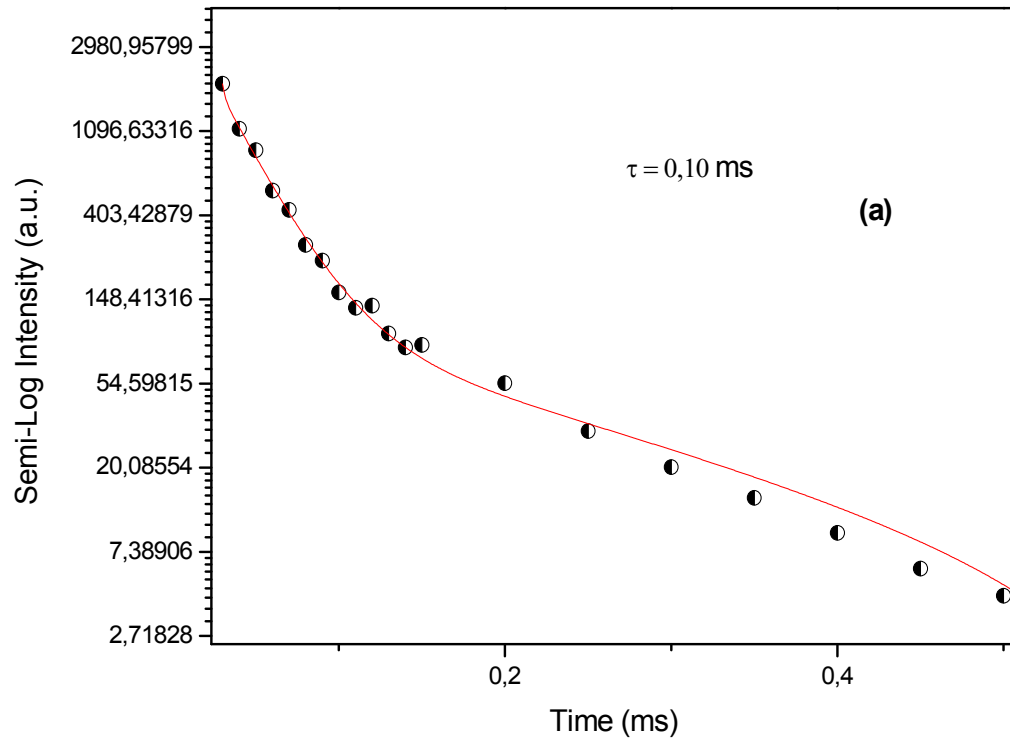
L'évolution temporelle de l'intensité d'une bande d'émission donnée conduit aux courbes de décroissance des émissions verte ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) et rouge ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) que nous avons jugé utile des tracer en coordonnées semi-logarithmiques (Figure IV. 8 (a) et (b)). Il y a lieu de constater que l'émission rouge suit une décroissance exponentielle avec une durée de vie mesurée de 0.30 ms comme il est bien visible sur la figure IV. 7 (b). Cependant, la décroissance de l'émission verte est ajustée par une double équation exponentielle avec l'expression suivante :

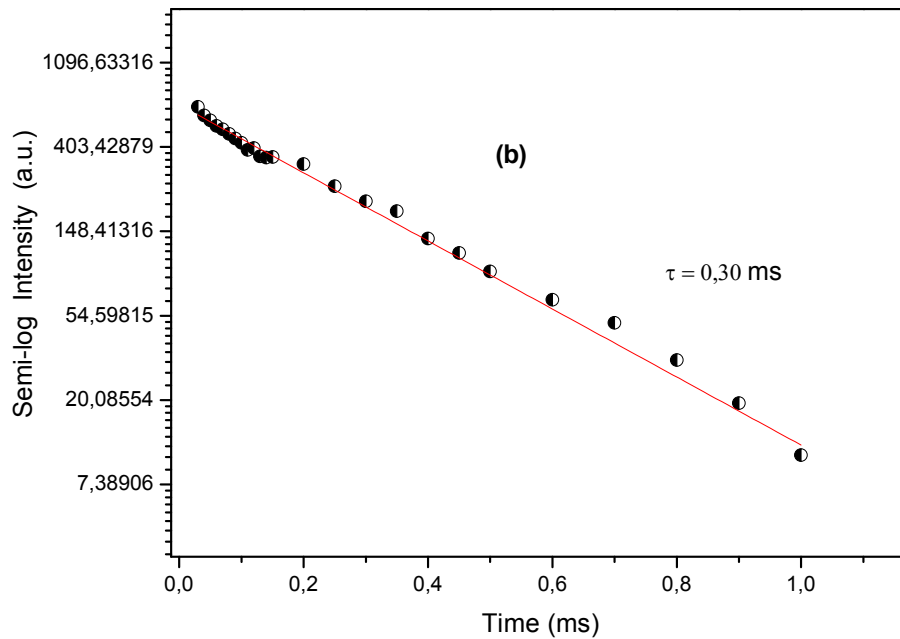
$$\tau_{exp} = \frac{\int_0^{+\infty} tI(t)dt}{\int_0^{+\infty} I(t)dt} \quad (IV - 5)$$

Où I(t) est l'intensité de la fluorescence au temps considéré. La durée de vie expérimentale trouvée est :  $\tau_{exp} = 0.10$  ms.

Les calculs expérimentaux conduisent à déterminer le rendement quantique radiatif de chaque transition définie comme :

$$\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}} \quad (\text{IV- 6})$$





**Figure IV. 8:** Courbes de décroissance de la fluorescence (émissions verte (a) et rouge (b)) de  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ :  $\text{Er}^{3+}$  (1% molaire),  $\text{Yb}^{3+}$  (4% molaire) à  $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$ .

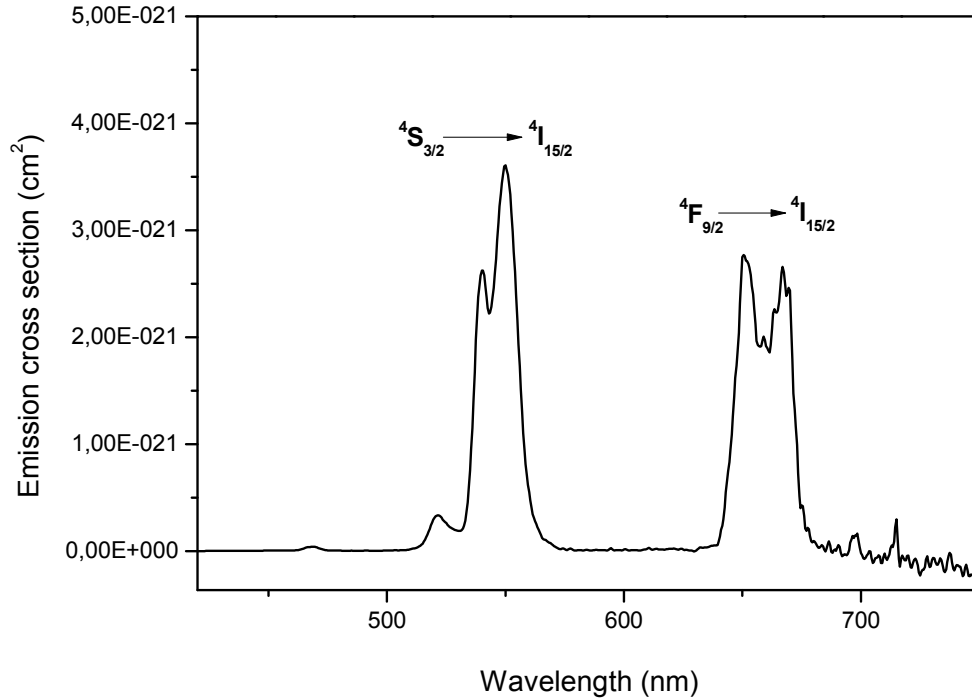
En effet, l'émission rouge a un rendement quantique (17%) supérieur à l'émission verte (10%). Le tableau IV. 4 résume l'ensemble des valeurs trouvées. D'autres paramètres inhérents à l'émission définissant en outre les performances de l'une ou l'autre des deux émissions de rayonnement sont décrits dans le paragraphe suivant.

#### ***IV-1-6 Calcul de la section efficace d'émission et du gain optique***

Il est bien connu que la section efficace d'émission est un paramètre clé 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  $10^{-20}$ - $10^{-18} \text{ cm}^2$ .

En utilisant la méthode de Füchtbauer-Ladenburg exprimée par l'équation (III. 25) du précédent chapitre, nous avons calculé la section efficace d'émission des deux principales transitions visibles et présenté le spectre d'émission calibré en section efficace sur la figure IV. 9.

Les valeurs pointées au maximum de chacun des pics d'émission sont :  $\sigma_{\text{em}}(\text{verte}) = 0.36 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $\sigma_{\text{em}}(\text{rouge}) = 0.28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Les valeurs obtenues, résumées dans le tableau IV. 4 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour d'autres matrices hôtes lasers potentielles basées sur la luminescence visible des ions  $\text{Er}^{3+}$  [15-16].



**Figure IV. 9:** Spectre d'émission à température ambiante calibré en section efficace d'émission du cristal  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2: \text{Er}^{3+} (1\% \text{ molaire}), \text{Yb}^{3+} (4\% \text{ molaire})$  excité à 376 nm.

En plus du rendement quantique radiatif et de la section efficace d'émission, nous utilisons également le paramètre de gain optique défini comme :

$$G = \sigma_{\text{em}} \cdot \tau_{\text{exp}} \quad (\text{IV-7})$$

Pour sélectionner un matériau hôte laser avec une grande stabilité [17], dans cette étude, le paramètre de gain optique pour les émissions verte et de rouge est égal à :  $G_{\text{verte}} = 3,6$  et  $G_{\text{rouge}} = 8,4$  en unités  $10^{-25} \text{ cm}^2$ . Le tableau IV. 4 résume l'ensemble des principaux paramètres lasers obtenus au cours de la présente étude concernant la matrice cristalline fluorure  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2: \text{Er}^{3+} (1\% \text{ molaire}), \text{Yb}^{3+} (4\% \text{ molaire})$ .

Il en ressort que l'émission rouge (données en gras sur le tableau) a des paramètres optiques très avantageux pour servir d'émission laser que l'émission verte.

**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 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<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub> codopé Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> sous 375 nm de longueur d'onde d'excitation

Transitions	$\lambda$ (nm)	$\tau_{rad}$ (ms)	$\tau_{exp}$ (ms)	$\sigma_{em}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	G (10 <sup>-25</sup> cm <sup>2</sup> .s)
$^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	1.046	0.10	0.36	9.6	3.6
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	<b>652</b>	<b>1.803</b>	<b>0.30</b>	<b>0.28</b>	<b>16.7</b>	<b>8.4</b>

#### *IV- 1-7 Section efficace de gain*

En modélisant la transition rouge centrée sur 652 nm par un système atomique simplifié à deux niveaux, on peut s'attendre à trouver la population d'atomes soit dans l'état fondamental  $^4I_{15/2}$ , soit dans l'état excité  $^4F_{9/2}$ . Dans une telle situation, nous pouvons estimer le coefficient de gain ou section efficace de gain, à une longueur d'onde donnée, en calculant la formule suivante [18, 19]:

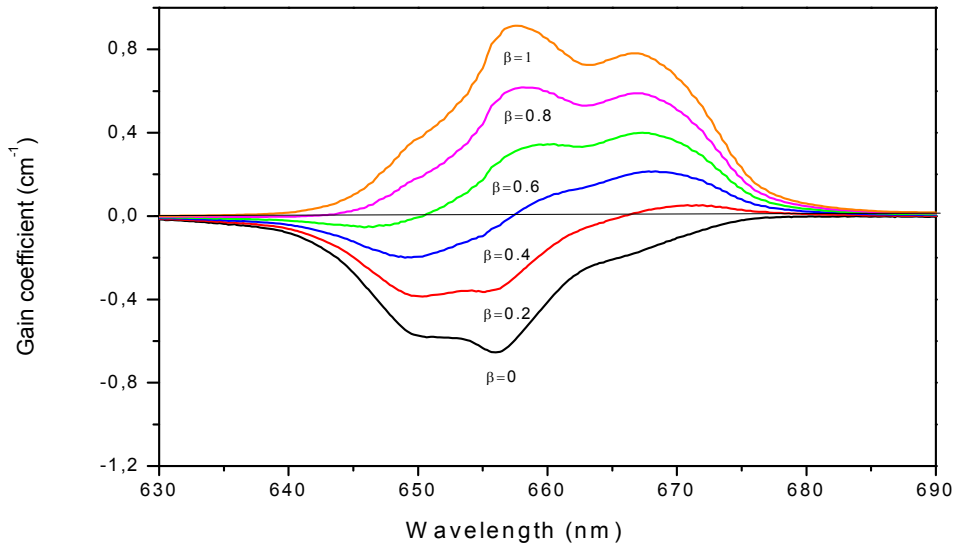
$$G(\lambda) = N_2\sigma_{em}(\lambda) - N_1\sigma_{abs}(\lambda) \quad (IV-8)$$

Où,  $N_1$  et  $N_2$  sont les densités de population du niveau fondamental et du niveau excité, respectivement. Lorsque, nous utilisons la densité de population totale  $N = N_1 + N_2$  qui n'est autre chose que la concentration totale en ions Erbium (dans ce cas comme concentration initiale) et le paramètre d'inversion de population  $P$  défini comme  $P = N_2/N$ , la formule (IV-8) est transformée comme suit:

$$G(\lambda) = N[P\sigma_{em}(\lambda) - (1-P)\sigma_{abs}(\lambda)] \quad (IV-9)$$

Le coefficient de gain, en fonction de la longueur d'onde, a été calculé pour plusieurs valeurs d'inversion de population  $P$  ( $P = 0, 0.1, 0.2, \dots$ ) et est représenté sur la figure IV. 10 dans le cas de la transition rouge  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Nous obtenons un coefficient de gain positif pour les valeurs  $P$  supérieures à 0,4 qui sont rencontrées dans un processus laser en fonctionnement libre. Le gain idéal à 657 nm est de 0,9 cm<sup>-1</sup> lorsque l'inversion de population est égale à 1,0. Pour le fonctionnement laser à cette longueur d'onde, la population d'inversion minimale estimée  $P_{min}$  est de 0,4. D'autres investigations concernant les émissions par up-conversion méritent de compléter ce travail.

Les résultats indiquent que les cristaux Cd<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>F<sub>2</sub> codopés Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> peuvent être considérés comme un matériau prometteur, en particulier pour les applications laser visibles à l'état solide.



**Figure IV. 10 :** Coefficient de gain pour l'émission rouge de la matrice  $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$  co-dopée  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$

***IV-2 Etude des propriétés spectroscopiques des ions luminescents  $\text{Ho}^{3+}$  codopants avec les ions  $\text{Yb}^{3+}$  la matrice cristalline  $\text{LiKYF}_5$  du système pseudo-ternaire  $\text{LiF-KF-YF}_3$***

***IV- 2-1 Mesures d'absorption***

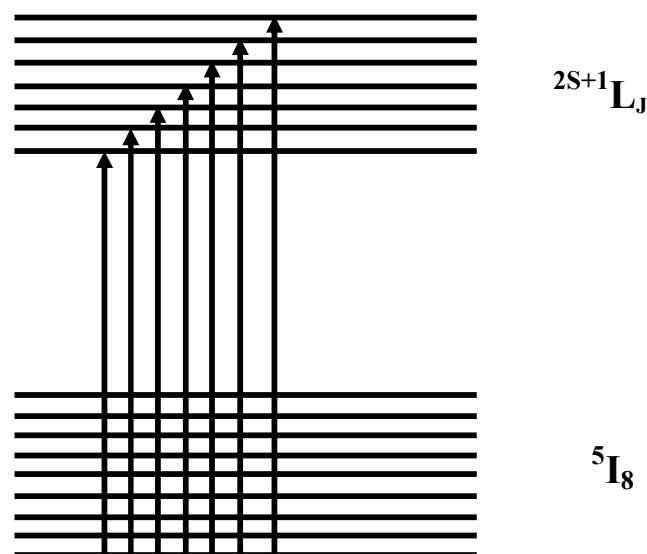
***A) Phénomènes d'absorption des matériaux lasers solides dopés aux ions de terres rares :***

A l'état pur, le matériau laser solide est transparent dans tout le domaine où on veut générer le rayonnement laser. Dans le cas de notre cristal  $\text{LiKYF}_5$ , il est transparent dans un large domaine électromagnétique s'étendant de 0.15  $\mu\text{m}$  jusqu'à 8.5  $\mu\text{m}$  comme nous l'avons signalé au paragraphe II-4-2.

Lorsque le cristal est dopé par un ion donné de terre rare et il y a absorption cela veut dire que c'est la terre rare qui a absorbé dans le domaine considéré. La terre rare insérée dans la matrice cristalline subit l'action du champ cristallin qui subdivise chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  (y compris le multiplet fondamental) en sous niveaux Stark dont le nombre dépend de la symétrie du site occupé par la terre rare tel que nous l'avons mentionné au paragraphe I-1-6-b.

A très basse température (température voisine de celle de l'Hélium liquide 4.2 K), seul le sous niveau de base du multiplet fondamental est peuplé (dans le cas des ions Holmium le multiplet fondamental est <sup>5</sup>I<sub>8</sub>). Après excitation à différentes longueurs d'ondes successives délivrées par la lampe d'excitation, on peuple les différents sous niveaux Stark de chacun des niveaux excités situés au dessus du niveau fondamental. Chaque transition correspond à une raie d'absorption sur le spectre d'absorption correspondant (figure IV.11).

On peut donc faire une esquisse des positions de tous les sous niveaux Stark de chacun des multiplets pour lequel nous enregistrons le spectre d'absorption à partir de cette seule donnée qui est le spectre d'absorption du multiplet considéré enregistré à très basse température.



**Figure IV. 11 :** Transitions possible à très basse température entre l'état Fondamental et les états excités des ions Ho<sup>3+</sup> dans LiKYF<sub>5</sub>

#### ***IV. 2.2 Spectres d'absorption des ions Ho<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> enregistré à 7 K dans LiKYF<sub>5</sub> :***

Nous avons enregistré sur le montage d'absorption travaillant en mode de transmission, décrit au paragraphe II-2-2, les spectres d'absorption des multiplets infrarouges et visibles des ions Ho<sup>3+</sup> dopant la matrice cristalline LiKYF<sub>5</sub> en plus de l'unique spectre d'absorption infrarouge des ions Yb<sup>3+</sup>.

#### *IV- 2-2 -a Niveaux Infrarouges*

Dans le cas des ions  $\text{Ho}^{3+}$ , le domaine d'absorption du niveau  $^5\text{I}_7$  cité dans la littérature autour de 1.9  $\mu\text{m}$  correspond à un domaine d'absorption de l'atmosphère ( figure IV.12). C'est pour cette raison que nous n'avons pas pu voir l'absorption de ce niveau. Pour enregistrer un tel spectre, il va falloir l'enregistrer sur un spectrophotomètre purgé avec une vapeur d'azote et pouvant accueillir le cryogénérateur renfermant l'échantillon.

Par contre, nous avons pu enregistrer le spectre du deuxième niveau excité  $^5\text{I}_6$  de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$ .

Ce spectre étant représenté sur la figure IV.13. A l'aide du logiciel ORIGIN, nous avons pu relever la position de chacune des raies observés sur ce spectre (tableau IV.5).

Les deux autres multiplets infrarouges  $^5\text{I}_5$ ,  $^5\text{I}_4$  sont connus dans la littérature des forces de transitions très faibles. Ceci conduit à ne pouvoir observer les spectres d'absorption correspondants.

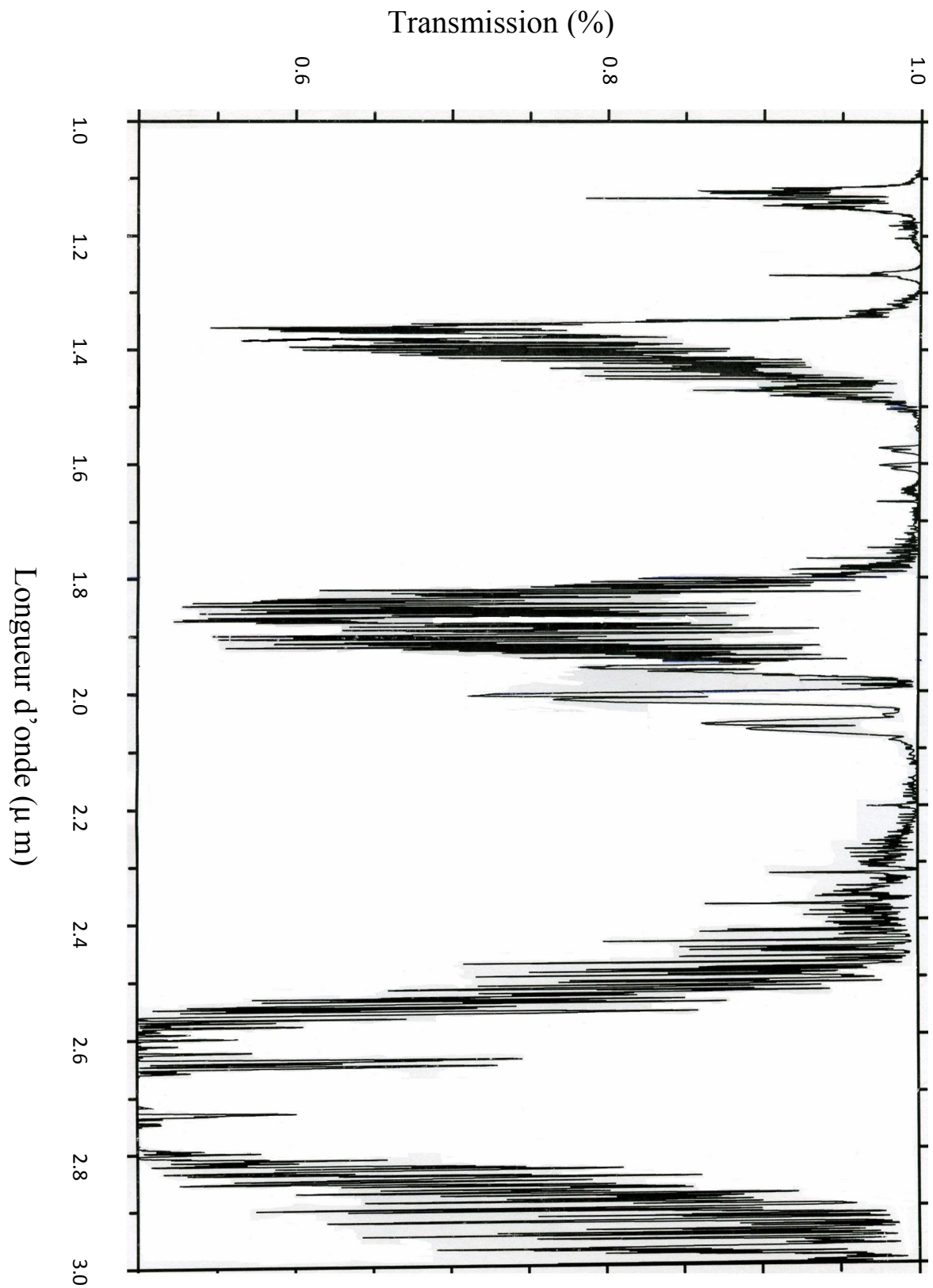
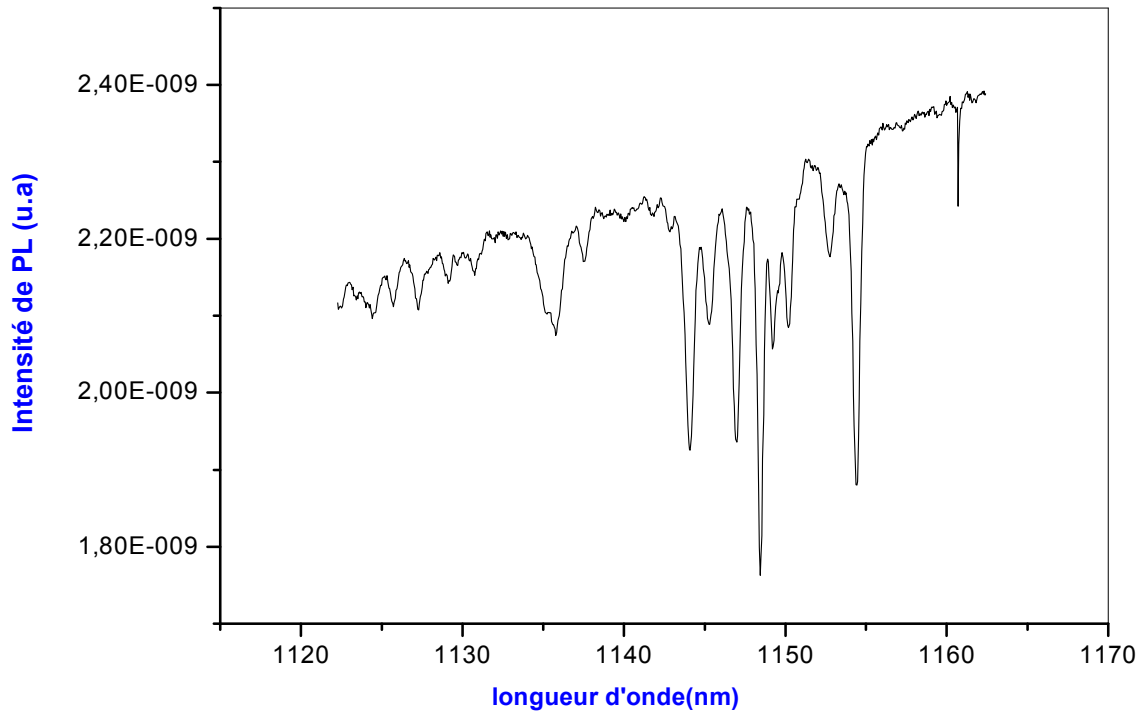


Figure IV.12 : Spectre d'absorption de l'atmosphère

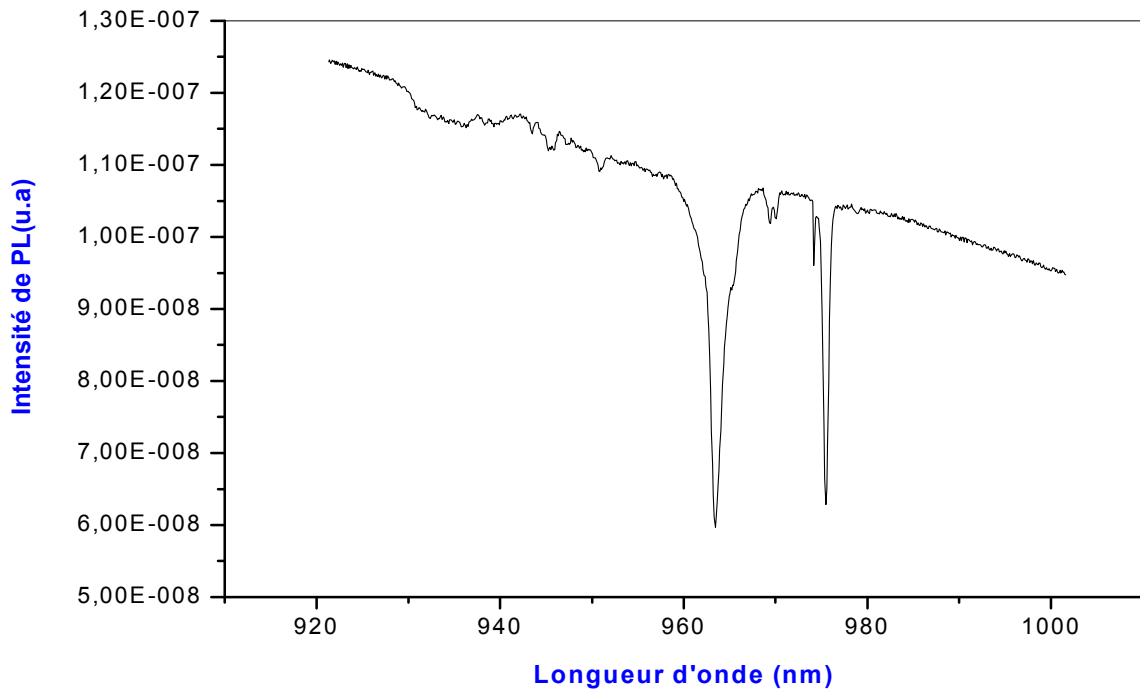


**Figure IV. 13** : Spectre d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K du niveau <sup>5</sup>I<sub>6</sub>

**Tableau IV-5** : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K  
du niveau <sup>5</sup>I<sub>6</sub>.

<b>Niveau <sup>5</sup>I<sub>6</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I .10<sup>-9</sup> (u.a)</b>
1135.226	8808.81	2.1
1135.578	8806.08	2.1
1137.538	8790.91	2.2
1144.121	8740.33	1.9
1145.327	8731.13	2.1
1146.985	8718.50	1.9
1148.442	8707.44	1.8
1149.548	8699.07	2.1
1149.196	8701.73	2.1
1150.201	8694.13	2.1
1152.764	8674.80	2.2
1154.422	8662.34	1.9

Le spectre d'absorption du multiplet <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> de l'Ytterbium (figure IV. 14) donne les positions des raies enregistrées sur le tableau IV.6.



**Figure IV.14** : Spectre d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup>(2%) Yb<sup>3+</sup> à 7K du niveau <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>

**Tableau IV. 6**: Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> (2%) Yb<sup>3+</sup> à 7K du niveau <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>.

<b>Niveau <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I .10<sup>-8</sup> (u.a)</b>
950.759	10517.91	11
963.422	10379.66	6
969.452	10315.10	10.1
970.055	10308.69	10.2
974.175	10265.09	9.6
975.482	10251.34	6.2

#### ***IV- 2-2-b Niveaux visibles des ions Ho<sup>3+</sup>***

Nous avons enregistré la totalité des spectres d'absorption à 7K des multiplets visibles des ions Ho<sup>3+</sup> dopant la matrice LiKYF<sub>5</sub>. Il s'agit des multiplets <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>F<sub>2</sub> - <sup>3</sup>K<sub>8</sub>, <sup>5</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>G<sub>6</sub>, <sup>5</sup>G<sub>5</sub>.

Le spectre du niveau rouge <sup>5</sup>F<sub>5</sub> (figure IV.15) est bien structuré en raies fines bien claires. Nous observons sans aucune ambiguïté 7 raies d'absorptions bien distinctes positionnées dans le domaine en longueur d'onde compris entre 645.766 nm et 637.199 nm (soit 15485 cm<sup>-1</sup>- 15694 cm<sup>-1</sup> en énergie). Normalement, le nombre de raies observables attendues est de 11 (tableau I. 2). Les quatre raies manquantes pourraient être d'intensités très faibles par rapport aux fortes intensités des raies observées et situées aux pieds de ces dernières.

Nous ne pouvons déterminer que 7 sous niveaux Stark sur les 11 attendus pour ce niveau <sup>5</sup>F<sub>5</sub> (tableau IV.7).

Les deux niveaux <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub> étant connus pour être des niveaux verts thermalisés, leur spectre d'absorption (figure IV.16) fait apparaître des raies légèrement plus élargies que dans le cas du spectre d'absorption de <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, ceci est certainement dû à l'intercalation des sous niveaux des deux multiplets, ce qui rend difficile le positionnement de leurs sous niveaux Stark respectifs( tableau IV.8). Nous procédons de cette manière pour situer des raies observées pour le reste des niveaux visibles restants (tableau IV- : 9.10.11.12).

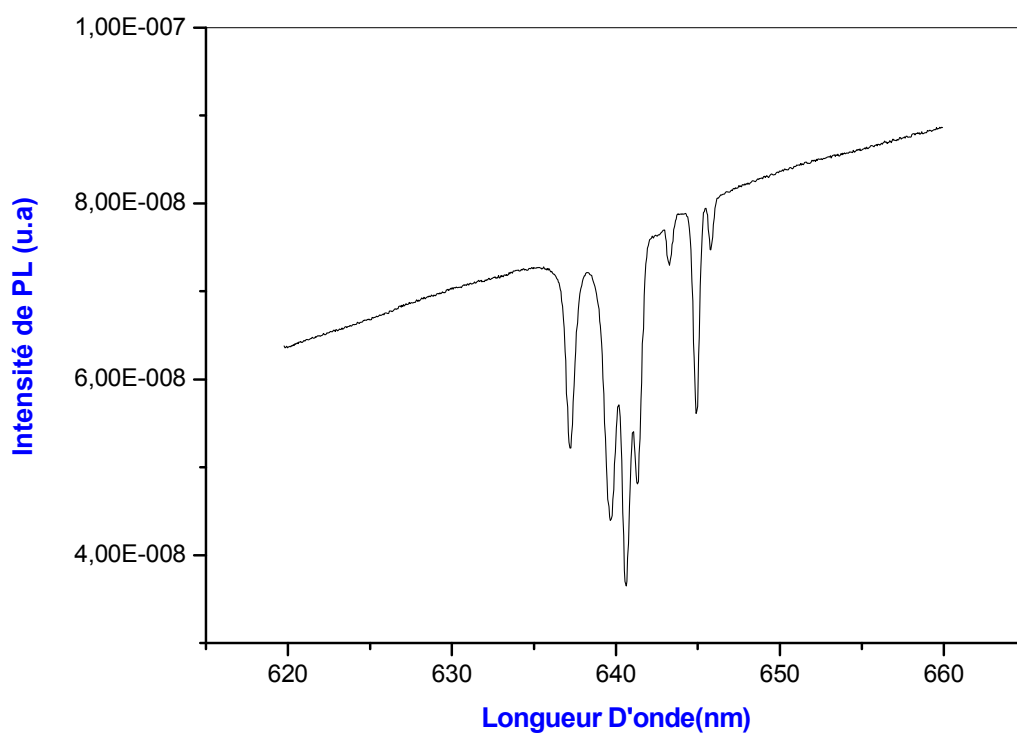


Figure IV.15 : Spectre d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K du niveau <sup>5</sup>F<sub>5</sub>

Tableau IV. 7 : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K  
du niveau <sup>5</sup>F<sub>5</sub>.

Niveau <sup>5</sup> F <sub>5</sub>		
$\lambda$ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )	I .10 <sup>-8</sup> (u.a)
637.199	15693.68	5.2
639.661	15633.28	4.4
640.616	15609.97	3.6
641.319	15592.86	4.8
643.279	15545.35	7.3
644.887	15506.59	5.6
645.766	15485.48	7.5

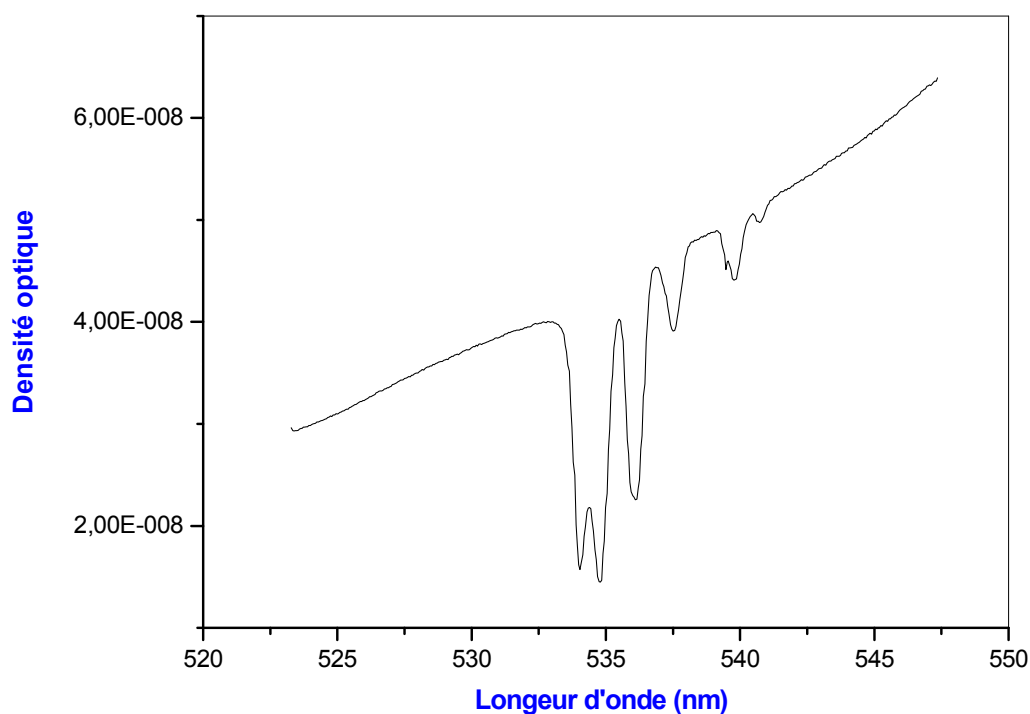


Figure IV.16: Spectre d'absorption de LiKYF<sub>5</sub>: (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K des niveaux <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub>.

Tableau IV.8 : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub>: (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K  
des niveaux <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub>.

Niveau <sup>5</sup> F <sub>4</sub> - <sup>5</sup> S <sub>2</sub>		
λ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )	I .10 <sup>-8</sup> (u.a)
534.036	18725.32	1.6
534.764	18699.83	1.4
536.096	18653.37	2.2
537.503	18604.54	3.9
539.463	18536.95	4.5
539.764	18526.61	4.4
540.719	18493.89	5

**Tableau IV. 9** : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K  
du niveau <sup>5</sup>F<sub>3</sub>

<b>Niveau <sup>5</sup>F<sub>3</sub></b>		
λ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )	I .10 <sup>-8</sup> (u.a)
481.223	20780.38	4.3
481.725	20758.73	4
483.836	20668.16	4.2
484.188	20653.13	4.7

**Tableau IV. 10** : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K  
des niveaux <sup>3</sup>K<sub>8</sub> - <sup>5</sup>F<sub>2</sub>.

<b>Niveau <sup>3</sup>K<sub>8</sub> - <sup>5</sup>F<sub>2</sub></b>		
λ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )	I .10 <sup>-8</sup> (u.a)
464.643	21521.89	1.9
466.402	21440.73	2
466.452	21438.43	2
469.618	21293.90	2.4
470.623	21248.43	2.4

**Tableau IV.11** : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K  
des niveaux <sup>5</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>G<sub>6</sub>.

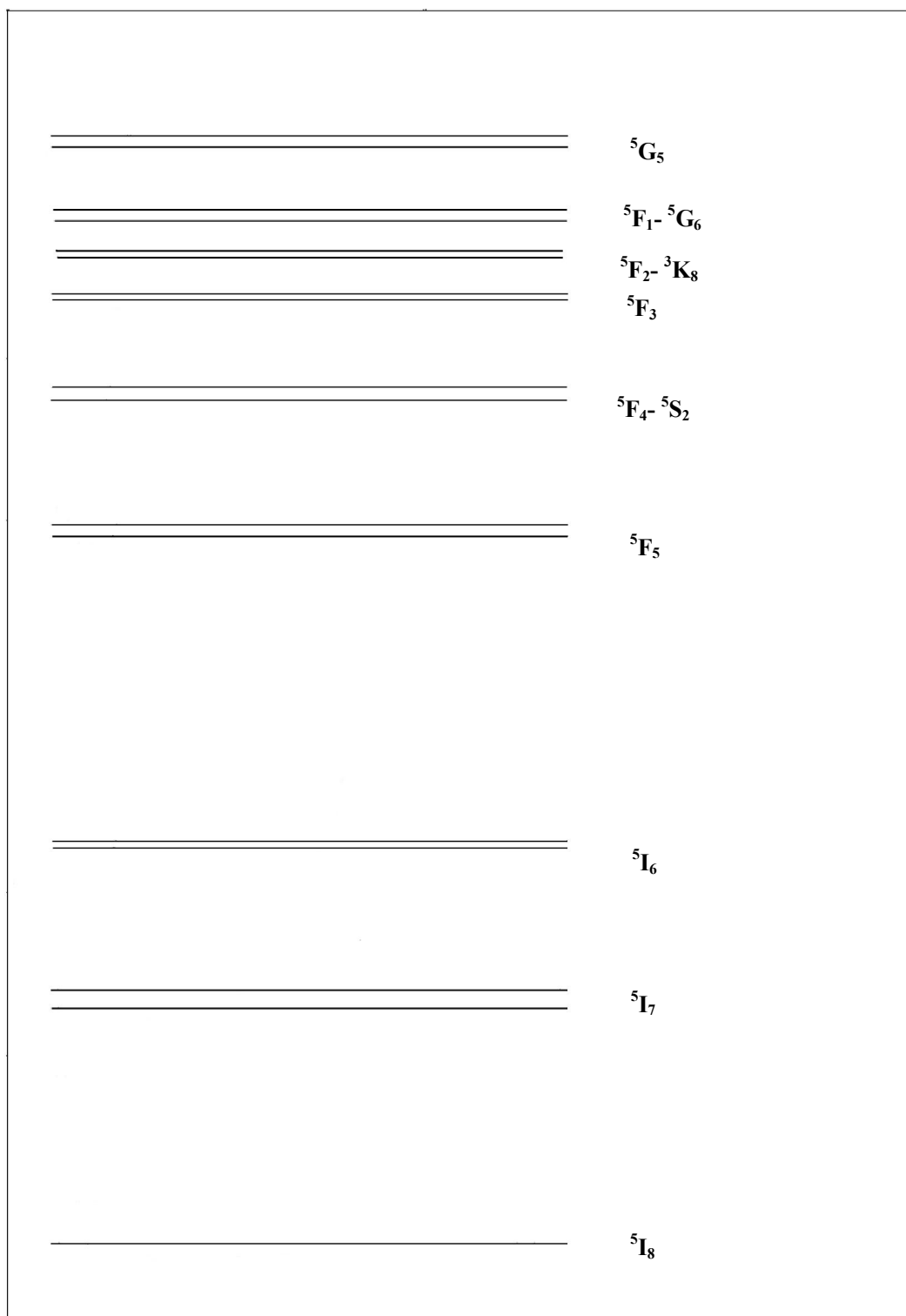
<b>Niveau <sup>5</sup>F<sub>1</sub> - <sup>5</sup>G<sub>6</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I .10<sup>-8</sup> (u.a)</b>
444.741	22484.99	2.9
446.550	22393.90	2.9
449.917	22226.32	2.3
450.319	22206.48	2.1
450.822	22181.70	2.1

**Tableau IV. 12** : Positions des raies d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 7K du niveau <sup>5</sup>G<sub>5</sub>.


<b>Niveau <sup>5</sup>G<sub>5</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I .10<sup>-8</sup> (u.a)</b>
412.230	24258.30	7.0
412.983	24214.07	6.9
413.888	24161.12	6.7
414.240	24140.59	6.5
414.491	24125.97	6.4
415.496	24067.62	6.1
415.747	24053.08	6.4
416.199	24026.96	5.6

Nous avons établi pour chacun des spectres d'absorption enregistrés à 7K, les domaines respectifs de chaque absorption que nous avons présentée en échelle réelle sur la figure IV. 17.

Ce travail peut nous permettre d'avoir les domaines des émissions possibles entre multiplets de l'Holmium. L'ensemble des valeurs trouvées est représenté sur le tableau IV- 13.



**Figure IV. 17 :** Domaines d'absorption de l'ion Holmium présentés en échelle réelle

	$^1F_4$	$^1F_3$	$^1F_2$	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3F_2$	$^3F_1$	$^3F_0$	$^3G_4$	$^3G_3$
$^1G_4$	0	5141 - 5497 1819 171945 14	8662 - 8809 1135 2 - 1134 46	15485 - 15894 637 18 - 645 78	18494 - 18725 534 04 - 540 71	20633 - 20780 481 23 - 484 19	2124 8 - 21 522 464 64 - 470 63	22182 - 22485 444 74 - 450 81	24027 - 24288 412 23 - 416 19	
$^1H_4$	--	0	316 5 - 3688 276 28 - 319 55	9988 - 10553 947 39 - 1001 2	12971 - 13384 736 16 - 789 40	1315 6 - 15639 639 42 - 639 8	15751 - 16381 610 46 - 634 88	16885 - 17344 576 56 - 599 34	18330 - 19117 523 09 - 539 66	
$^1H_3$	--	--	0	6676 - 7032 1422 07 - 1497 9	9685 - 10063 993 73 - 1032 52	11844 - 12118 825 21 - 844 3	12439 - 12880 777 76 - 803 92	13373 - 13823 723 43 - 747 77	1521 8 - 15596 641 19 - 637 11	
$^3F_3$	--	--	--	0	2800 - 3240 3086 41 - 3371 42	4939 - 5295 1888 57 - 2016 53	5534 - 6037 1666 45 - 1800 5	6488 - 7000 1428 57 - 1541 3	8333 - 8773 1139 86 - 1200 04	
$^3F_2$	--	--	--	--	0	1928 - 2286 4374 45 - 5186 72	2523 - 3028 3302 5 - 3963 53	3457 - 3991 2205 63 - 2892 68	5302 - 5764 1734 9 - 1886 08	
$^3F_1$	--	--	--	--	0	468 - 869 11507 47 - 21367 52	1402 - 1832 5438 51 - 7132 66	3247 - 3605 2773 92 - 3079 76		
$^3F_0$	--	--	--	--	--	0	680 - 1237 8084 07 - 15151 51	2305 - 3010 3322 25 - 3992 01		
$^3G_4$	--	--	--	--	--	--	0	1542 - 2076 4816 95 - 6485 08		
$^3G_3$	--	--	--	--	--	--	0			

**Tableau IV. 13 :** Domaines des émissions possibles entre multiplets de l'Holmium

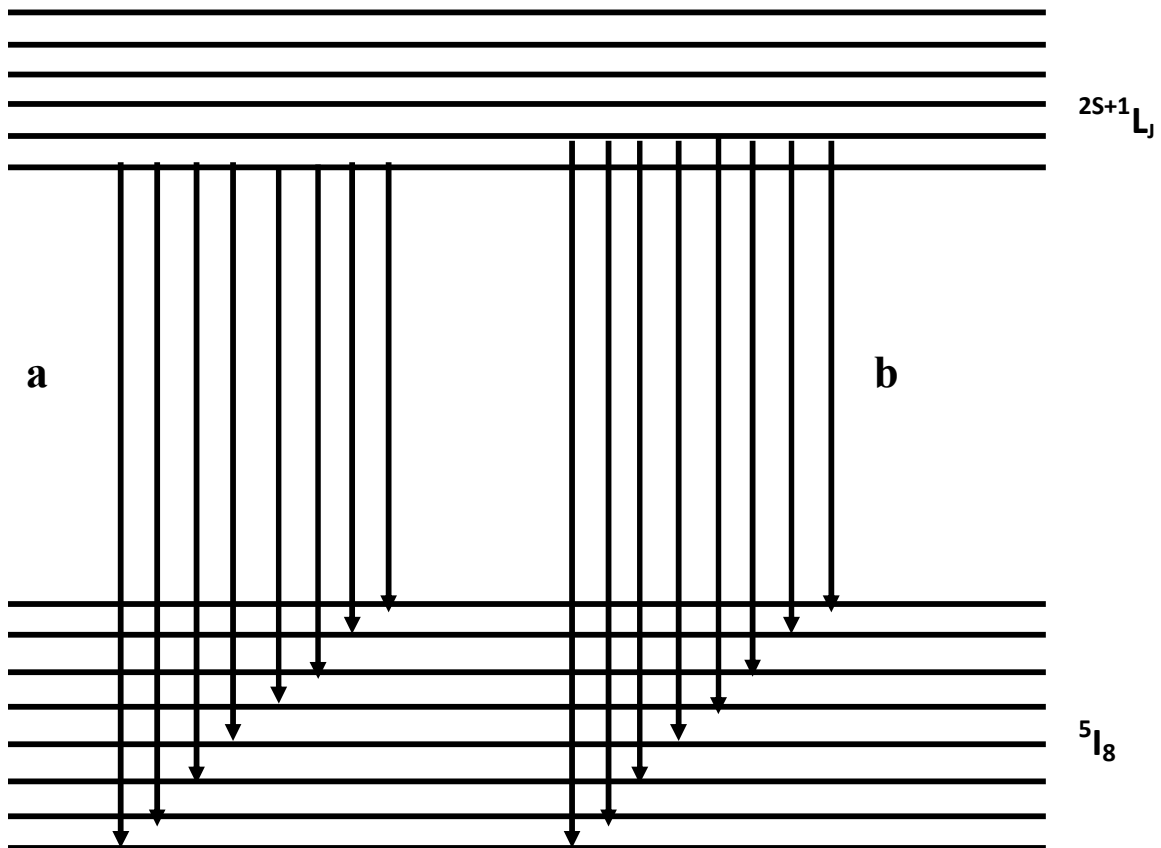
#### **IV- 2-3 Mesure d'émission**

Pour avoir l'émission d'un multiplet donné, il va falloir l'exciter directement ou bien le peupler par un mécanisme de transfert d'énergie. A 7K l'émission aura lieu à partir du sous niveau Stark de base du multiplet excité, vers l'un des niveaux qui sont situés plus bas.

Si l'émission s'opère vers le multiplet fondamental, le spectre d'émission correspondant permet d'explorer la structure Stark de ce niveau fondamental (figure IV.18.a).

Le spectre enregistré est alors formé de raie correspondant aux transitions entre le sous niveau Stark de base du multiplet excité et les différents sous niveaux Stark du fondamental.

Si l'émission s'effectue à des températures plus élevées que celle de l'Hélium liquide, on peut peupler les sous niveaux Stark de l'état excité qui émettent vers les différents sous niveaux du fondamental ce qui donne lieu aux raies supplémentaires dites raies chaudes (figure IV.18.b).



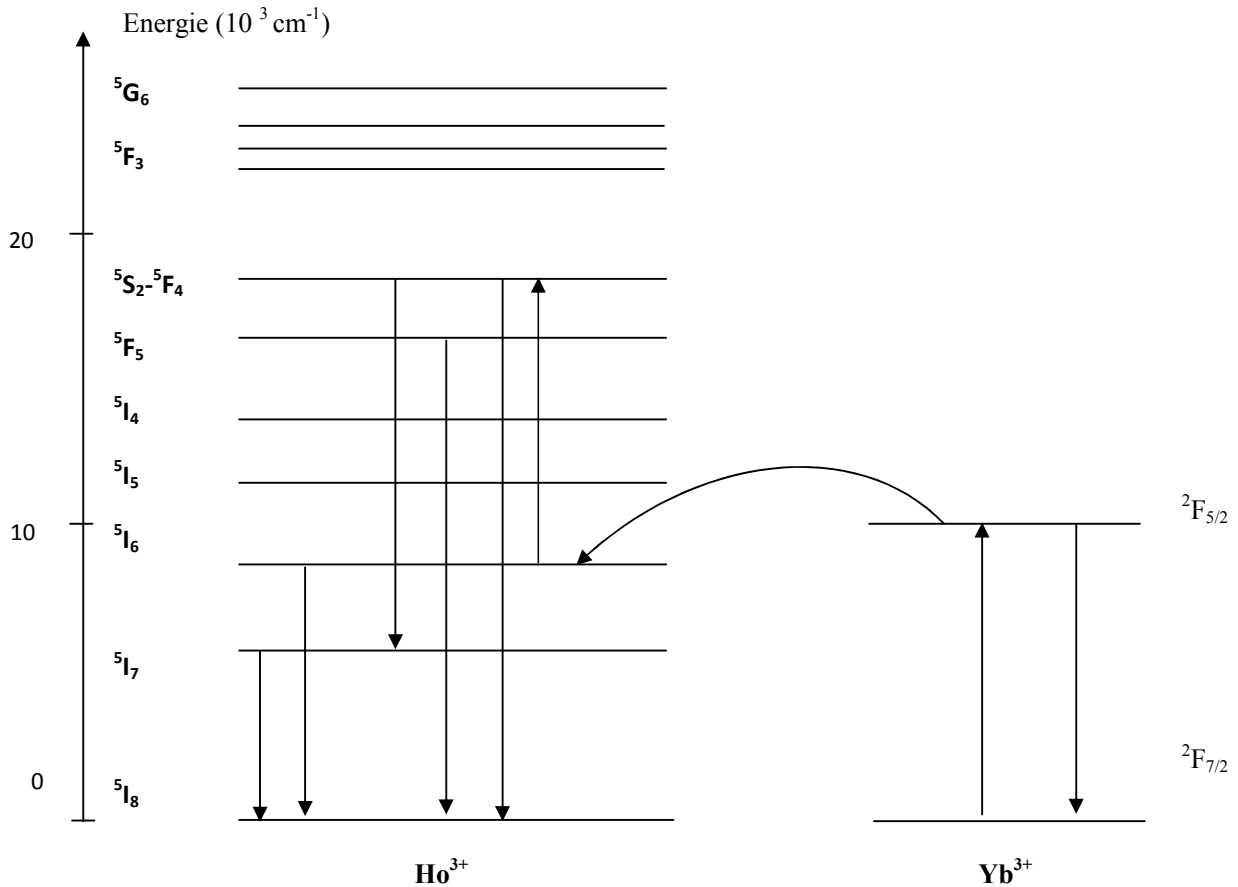
**Figure IV. 18 :** Transitions possible à très basse température entre un état excité et l'état fondamental des ions  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{LiKYF}_5$

**IV- 2-4 Spectres d'émission à 7 K avec excitation par le laser Saphir- Titane**

Le montage utilisé est celui décrit au paragraphe II-3-2. En excite avec une longueur fixe l'unique multiplet excité de l'Yb<sup>3+</sup>, en l'occurrence <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, la longueur d'onde d'excitation est de 950nm.

On obtient l'émission des niveaux de l'Ho<sup>3+</sup> par transfert d'énergie entre l'ions Yb<sup>3+</sup> et les ions Ho<sup>3+</sup> selon le mécanisme schématisé sur la figure IV.19.

Le niveau excité <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> de l'Ytterbium transfère son énergie pour peupler le niveau <sup>5</sup>I<sub>6</sub> des ions Holmium par absorption d'un autre photon, on peuple ainsi les niveaux thermalisés <sup>5</sup>F<sub>4</sub>- <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, ce qui permet d'avoir les émission anti Stokes suivant : <sup>5</sup>F<sub>4</sub>- <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>F<sub>4</sub>- <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> et les émission Stokes suivant : <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>.



**Figure IV. 19 : Schéma des transferts successifs  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$**

Ainsi nous avons pu enregistrer les cinq fluorescences précédemment citées.

Le spectre enregistré pour la transition  ${}^5\text{F}_4 - {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  est très riche en raies. Il s'étend sur le domaine vert 540 – 552 nm (figure IV.20). Les raies positionnées aussi bien en longueur d'onde qu'en énergie sont portées sur le tableau IV.14. Il y a 13 raies les unes ont des positions bien distincts alors que d'autres se trouvent sur l'épaule de certains raies. Leur positionnement est assujéti à des erreurs.

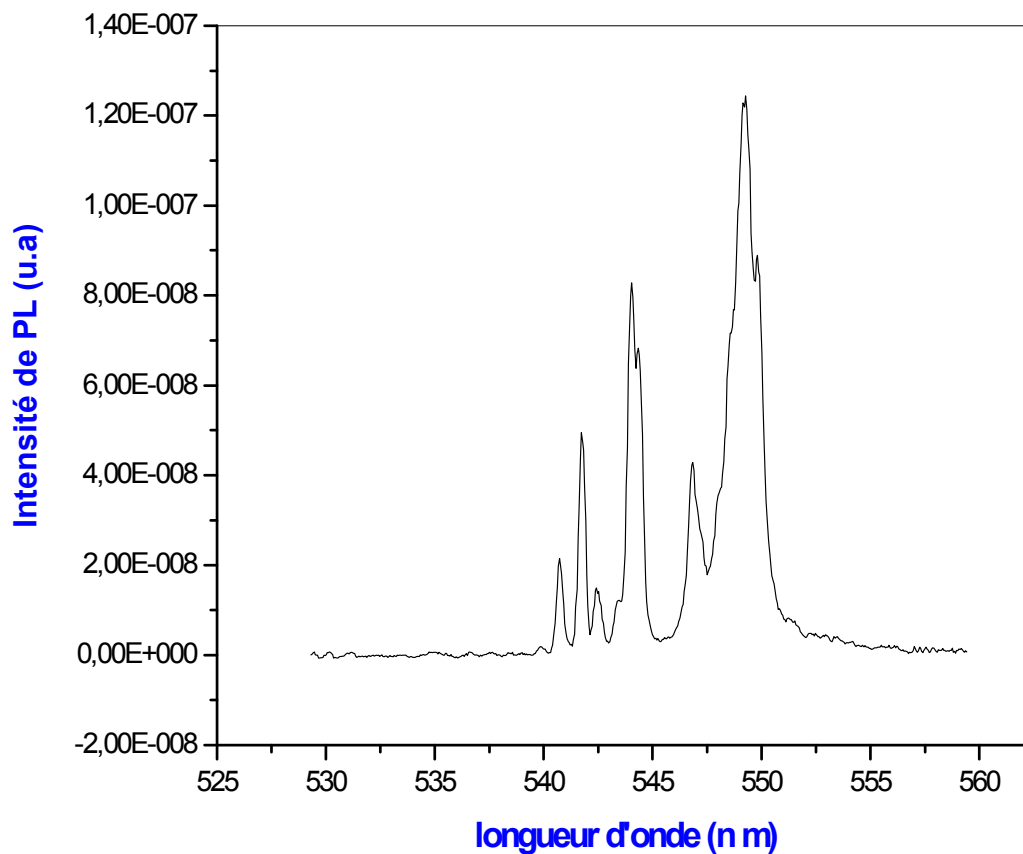


Figure IV. 20 : Spectre d'émission de  $\text{LiKYF}_5 : (1\%) \text{Ho}^{3+} (2\%) \text{Yb}^{3+}$  à 7K des niveaux  ${}^5\text{F}_4 - {}^5\text{S}_2$

**Tableau IV. 14 :** Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup>, (2%) Yb<sup>3+</sup> à  
7K des niveaux <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub>.

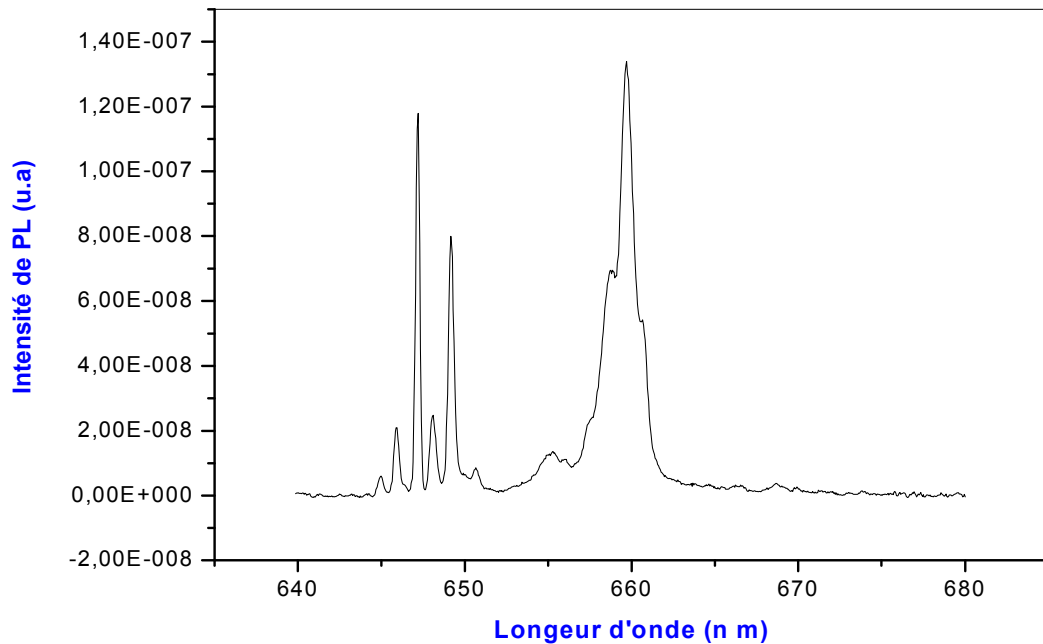
<b>Niveau <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I .10<sup>-8</sup> (u.a)</b>
539.865	18523.14	2.0
540.719	18493.89	2.2
541.724	18459.58	4.9
542.427	18435.66	1.5
542.528	18432.22	1.4
543.432	18401.56	1.2
544.035	18381.17	8.3
544.337	18370.97	6.8
546.849	18286.58	4.3
549.161	18209.59	12.2
549.261	18206.28	12.4
549.814	18187.96	8.9
551.221	18141.50	0.8

Le spectre d'émission rouge <sup>5</sup>F<sub>5</sub> (figure IV. 21) présente un ensemble de raies fines bien distinctes et d'autres raies qui se greffent sur la raie la plus intense située à 659.7 nm.

C'est aussi un spectre assez riche en raies du moment que la transition s'opère vers le fondamental <sup>5</sup>I<sub>8</sub> ayant une valeur de J importante donnant à 17 raies attendus. L'ensemble des raies observées est positionné sur le tableau IV.15.

**Tableau IV. 15 :** Positions des raies d'émission de  $\text{LiKYF}_5 : (1\%) \text{Ho}^{3+}, (2\%) \text{Yb}^{3+}$  à 7K du niveau  $^5\text{F}_5$ .

<b>Niveau <math>^5\text{F}_5</math></b>		
$\lambda$ (nm)	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I \cdot 10^{-8}$ (u.a)
644.988	15504.16	0.6
645.892	15482.46	2.1
647.199	15451.19	11.8
648.103	15429.64	2.5
649.158	15404.57	8.0
650.666	15368.86	0.9
655.289	15260.44	1.3
656.043	15242.90	1.1
657.500	15209.12	2.3
658.756	15180.12	7
659.711	15158.15	13.4
660.666	15136.24	5.44
668.655	14955.39	0.4

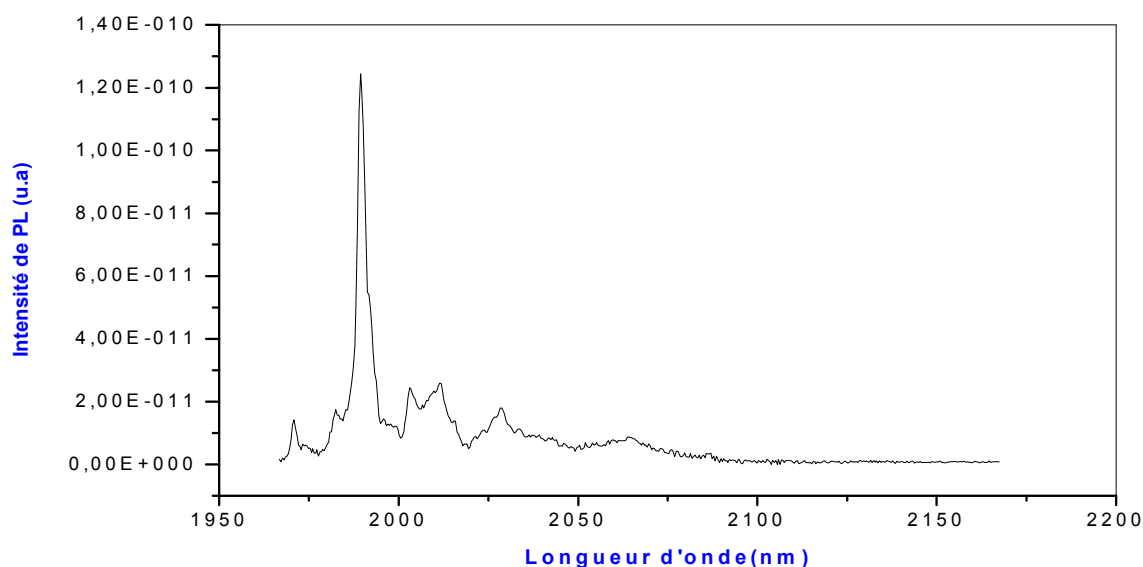


**Figure IV. 21:** Spectre d'émission de  $\text{LiKYF}_5 : (1\%) \text{Ho}^{3+} (2\%) \text{Yb}^{3+}$  à 7K du niveau  $^5\text{F}_5$ .

L'émission infrarouge correspondant à la transition  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  a été absorbée dans le domaine 1560 nm- 2090 nm. Le spectre enregistré (figure IV.22) présente une seule raie fine et assez intense entourée de raies larges, de faibles intensités et mal résolues en position (tableau IV.16)

**Tableau IV. 16 :** Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup>, (2%) Yb<sup>3+</sup> à 7K du niveau  $^5I_7$ .

<b>Niveau <math>^5I_7</math></b>		
$\lambda$ (nm)	$E$ (cm <sup>-1</sup> )	$I \cdot 10^{-11}$ (u.a)
1970.834	5074.99	1.4
1974.050	5065.72	0.6
1982.492	5044.15	1.8
1989.326	5026.82	12.4
1991.738	5020.74	5.4
1993.346	5016.69	2.9
2002.994	4992.52	2.4
2011.435	4971.57	2.6
2028.319	4930.19	1.8
2064.097	4844.73	0.8



**Figure IV. 22 :** Spectre d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> (2%) Yb<sup>3+</sup> à 7K du niveau  $^5I_7$

Nous avons pu enregistrer aussi une émission rouge dans le domaine 745- 762 nm. Ce domaine ne correspond à aucune émission vers le fondamental. Si l'on tient compte des domaines en longueur d'onde des émissions possibles enregistrées sur le tableau IV. 13, cette émission correspond à l'émission entre état excité  ${}^5\text{F}_4 - {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ .

Le spectre (figure IV-23) étant correctement résolu présentant des raies fines et bien nettes dont les positions sont listées sur le tableau IV. 17, le nombre de raies observées étant 13 très proche du nombre maximal de raies attendues qui est de 14 raies.

Ce spectre permet d'explorer la structure Stark de  ${}^5\text{I}_7$  si on arrive à situer le sous niveau de base de  ${}^5\text{S}_2$ .

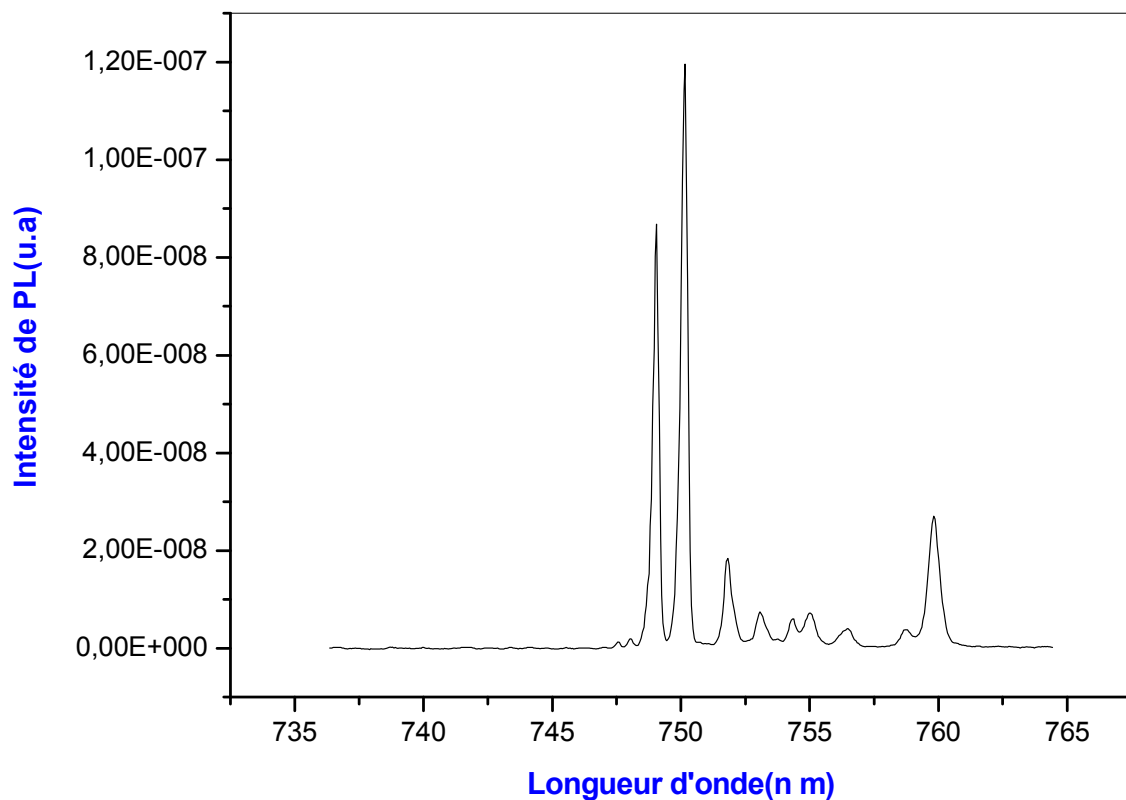
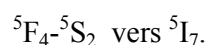


Figure IV.23 : Spectre d'émission de  $\text{LiKYF}_5 : (1\%) \text{Ho}^{3+} (2\%) \text{Yb}^{3+}$  à 7K des niveaux



**Tableau IV. 17 :** Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup>, (2%) Yb<sup>3+</sup> à  
7K des niveaux <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub> vers <sup>5</sup>I<sub>7</sub>.

<b>Niveau <sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I .10<sup>-9</sup> (u.a)</b>
747.548	13377.06	1.2
748.050	13368.09	2.0
749.055	13350.15	87.1
750.161	13330.47	119.7
751.819	13301.07	18.4
753.075	13278.88	7.5
754.332	13256.76	6.0
754.985	13245.29	7.2
756.492	13219.78	4
758.804	13178.63	3.8
759.809	13161.20	27

#### ***IV-2-5 : Spectres d'émission à 77 K avec excitation par le laser à colorant***

Le montage utilisé est décrit au paragraphe II-3-3, on excite le niveau <sup>5</sup>F<sub>5</sub> avec le laser à colorant Kition red. L'échantillon est un cristal de LiKYF<sub>5</sub> monodopé Ho<sup>3+</sup>(1%) disposé sur le doigt froid d'un cryostat à azote liquide. Les émissions observées résultant du mécanisme de transfert d'énergie schématisé sur la figure IV. 24.

C'est une absorption à deux photons qui permet de peupler le niveau <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, les émissions enregistrés (figures IV, 25,26, 27,28) sont les émissions bleu (<sup>5</sup>F<sub>3</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>), vert (<sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>)

et rouge (<sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>), (<sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub>).

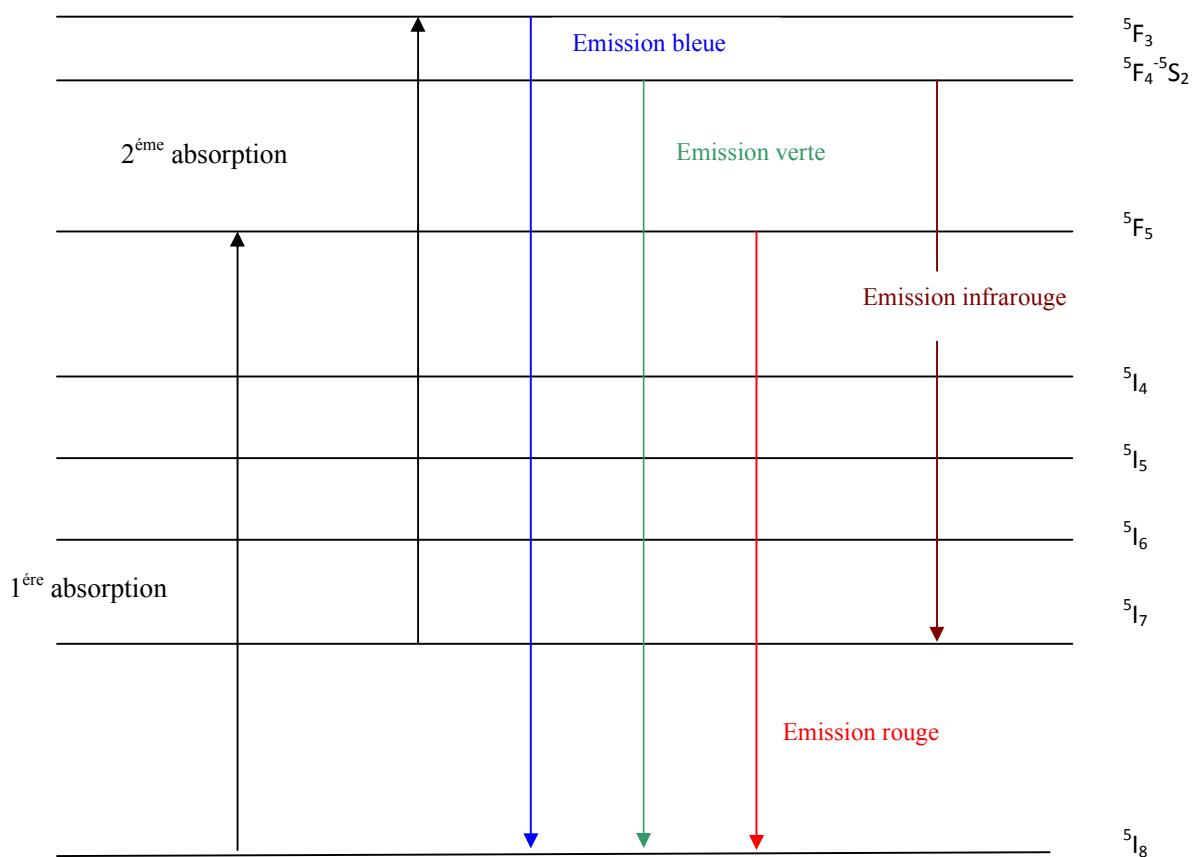


Figure IV. 24 : Schéma des principales transitions énergétiques de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{LiKYF}_5$  à 77 K

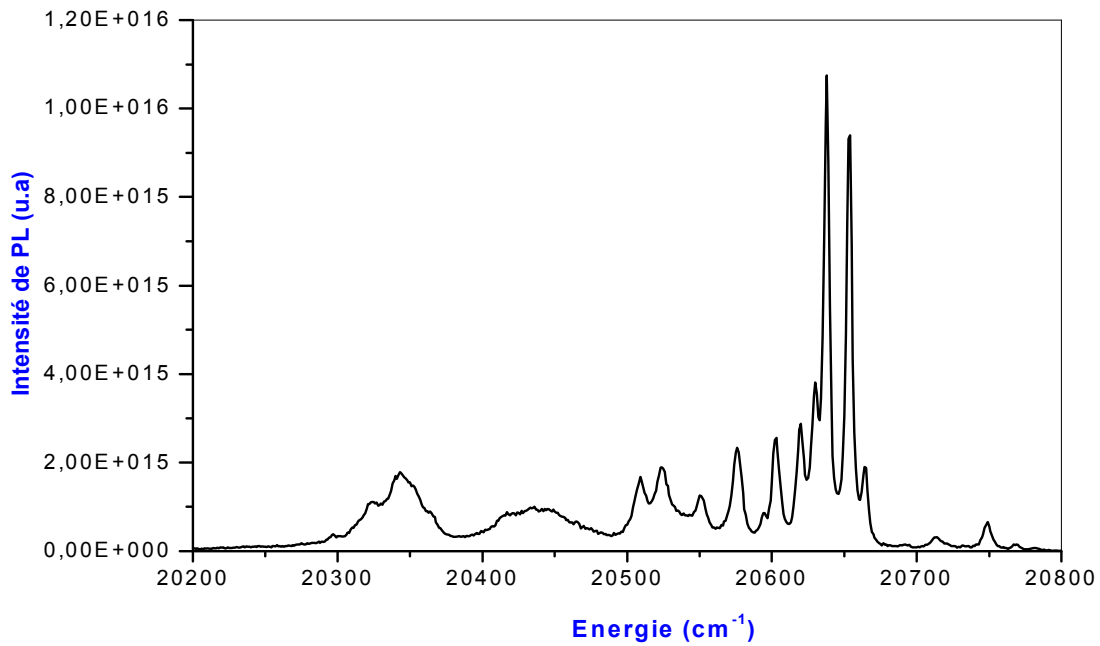


Figure IV.25 : Spectre d'émission bleue de  $\text{LiKYF}_5 : (1\%) \text{Ho}^{3+}$  à 77K

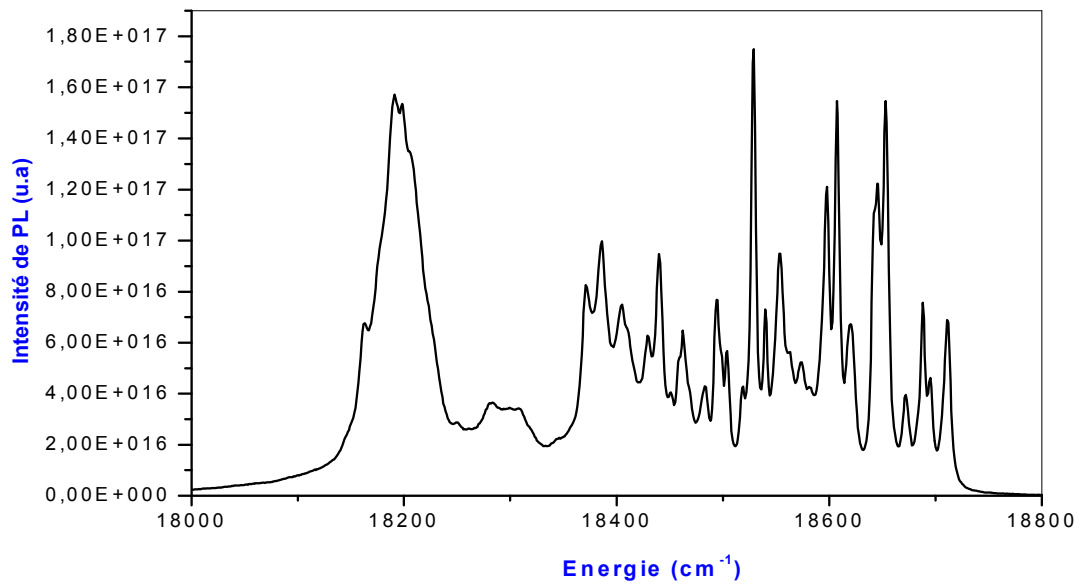


Figure IV. 26 : Spectre d'émission verte de  $\text{LiKYF}_5 : (1\%) \text{Ho}^{3+}$  à 77K

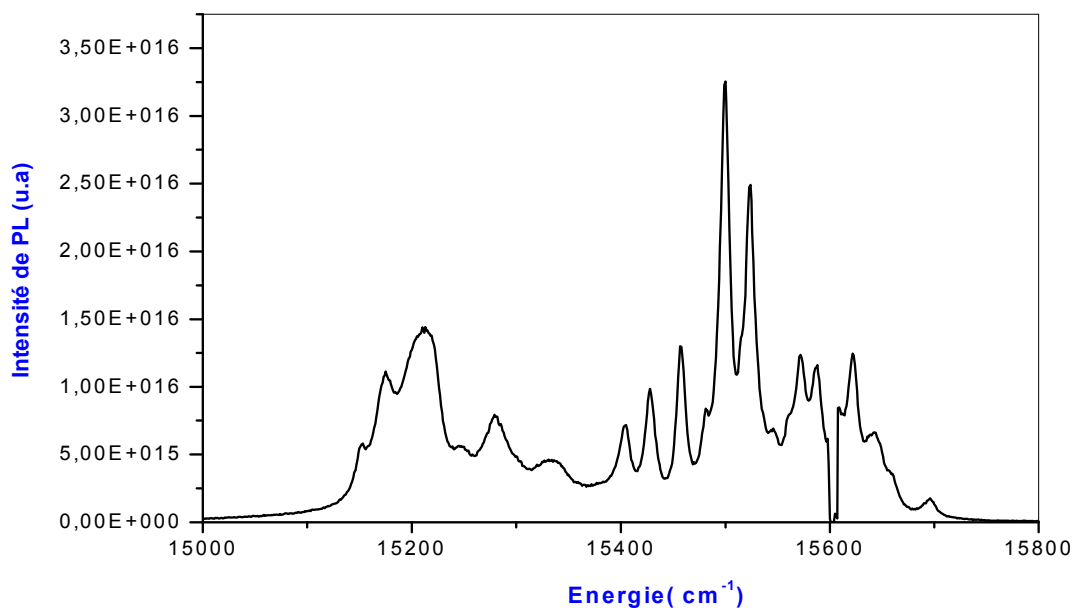


Figure IV. 27: Spectre d'émission rouge de  $\text{LiKYF}_5$ : (1%)  $\text{Ho}^{3+}$  à 77K

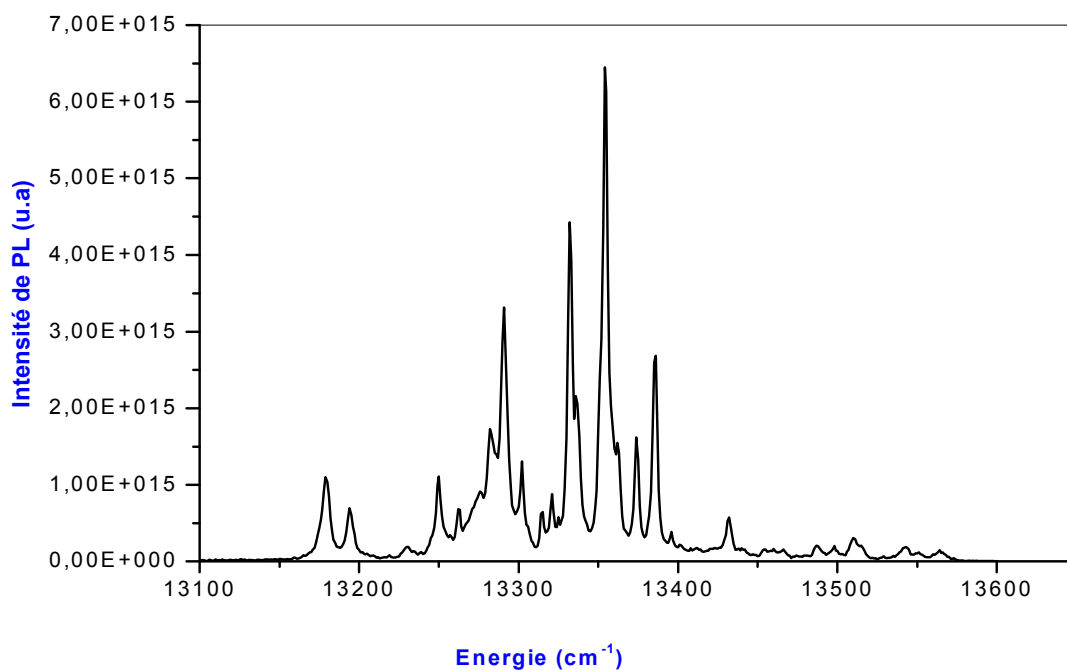


Figure IV. 28: Spectre d'émission infrarouge de  $\text{LiKYF}_5$ : (1%)  $\text{Ho}^{3+}$  à 77K

Les positions des raies observées sont résumées sur les tableaux ( IV-18, 19, 20,21). Il est à noter que ces spectres différents des spectres enregistrés à 7 K par la présence de raies chaudes que se présentent en plus des raies froides enregistrées à 7 K.

**Tableau IV. 18** : Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 77K du niveau bleue <sup>5</sup>F<sub>3</sub>.

<b>Emission bleue <sup>5</sup>F<sub>3</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I (u.a).10<sup>14</sup></b>
492.68	20297	3.81
492.05	20323	11.05
491.57	20343	17.83
489.38	20434	9.71
487.59	20509	16.79
487.23	20524	18.96
486.59	20551	12.41
486.00	20576	23.36
485.37	20603	25.56
484.97	20620	28.79
484.73	20630	38.09
484.54	20638	107.43
484.17	20654	93.93
483.90	20665	18.78
482.79	20713	3.07
481.95	20749	6.57

**Tableau IV-19:** Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 77K du niveau  
verte <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub>.

<b>Emission verte <sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>3</sub></b>		
λ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a).10 <sup>16</sup>
550.60	18162	6.73
549.72	18191	15.71
549.51	18198	15.35
547.94	18250	2.87
546.92	18284	3.64
546.21	18308	3.43
544.34	18371	8.25
543.89	18386	9.97
543.33	18405	7.49
542.29	18440	9.47
541.98	18451	4.06
541.65	18462	6.47
541.04	18483	4.29
540.69	18495	7.67
540.42	18504	5.67
539.98	18519	4.28
539.69	18529	17.50
539.37	18540	7.30
539.00	18553	9.49
538.71	18563	5.64
538.39	18574	5.26
537.69	18598	12.11
537.43	18607	15.46
537.06	18620	6.73
536.30	18646	12.2
536.11	18653	15.47
535.56	18672	3.95
535.10	18688	7.57
534.90	18695	4.62
534.44	18711	6.89

**Tableau IV. 20** : Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 77K du niveau rouge <sup>5</sup>F<sub>5</sub>.

<b>Emission rouge <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I (u.a).10<sup>16</sup></b>
659.94	15153	0.58
658.98	15175	1.11
657.37	15212	1.40
655.82	15248	0.55
654.49	15279	0.79
652.06	15336	0.46
649.18	15404	0.71
648.17	15428	0.99
646.91	15458	1.29
645.16	15500	3.25
644.16	15524	2.49
643.25	15546	0.69
642.18	15572	1.23
641.56	15587	1.14
640.67	15608	0.84
640.12	15622	1.24
639.30	15642	0.66
637.10	15696	0.76

**Tableau IV.21** : Positions des raies d'émission de LiKYF<sub>5</sub> : (1%) Ho<sup>3+</sup> à 77K du niveau infrarouge <sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub>.

<b>Emission infrarouge <sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub></b>		
<b>λ (nm)</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>I (u,a).10<sup>14</sup></b>
758.78	13179	11
757.92	13194	6.96
755.80	13231	1.90
754.71	13250	11.08
754.32	13257	3.46
753.98	13263	6.73
753.24	13276	9.15
725.90	13282	17.26
752.39	13291	33.16
751.77	13302	13.05
751.03	13315	6.47
750.69	13321	8.79
750.47	13325	5.76
750.01	13332	44.2
749.85	13336	21.60
748.84	13354	64.46
748.39	13362	15.50
747.72	13374	16.16
747.05	13386	26.83
746.49	13396	3.84
744.49	13432	5.72

### **IV 2.6 Spectres d'excitation :**

Le laser à colorant est accordable dans le domaine électromagnétique rouge s'étendant de 610 nm à 660 nm. Nous pouvons l'utiliser pour effectuer des spectres d'excitations en explosant le niveau rouge <sup>5</sup>F<sub>5</sub>.

Le monochromateur étant bloqué sur une raie d'émission intense obtenue à partir de chacun des spectres d'émission bleue, verte et rouge décrites dans le paragraphe précédent.

On excite avec des longueurs successives obtenues par le laser accordable les sous niveaux de <sup>5</sup>F<sub>5</sub>. Ces excitations donnent lieu à l'émission choisie selon le mécanisme de peuplement des niveaux de la figure IV. 24.

Le spectre d'excitation de la fluorescence verte à  $18529 \text{ cm}^{-1}$  (figure IV. 29) donne lieu aux raies positionnées dans le tableau IV. 22.

Le spectre d'excitation de la fluorescence rouge à  $15213 \text{ cm}^{-1}$  et d'excitation bleue à  $20638 \text{ cm}^{-1}$  sont représentées sur les figures IV.30. 31

Le tableau IV. 22 regroupe les positions des raies observées sur chacun des spectres enregistrés. Il est évident que les trois positions communs qu'on a pu enregistrer correspondant aux positions énergétiques de trois sous niveaux Stark de  $^5\text{F}_5$  ( $15586 - 15606 - 15624 \text{ cm}^{-1}$ ).

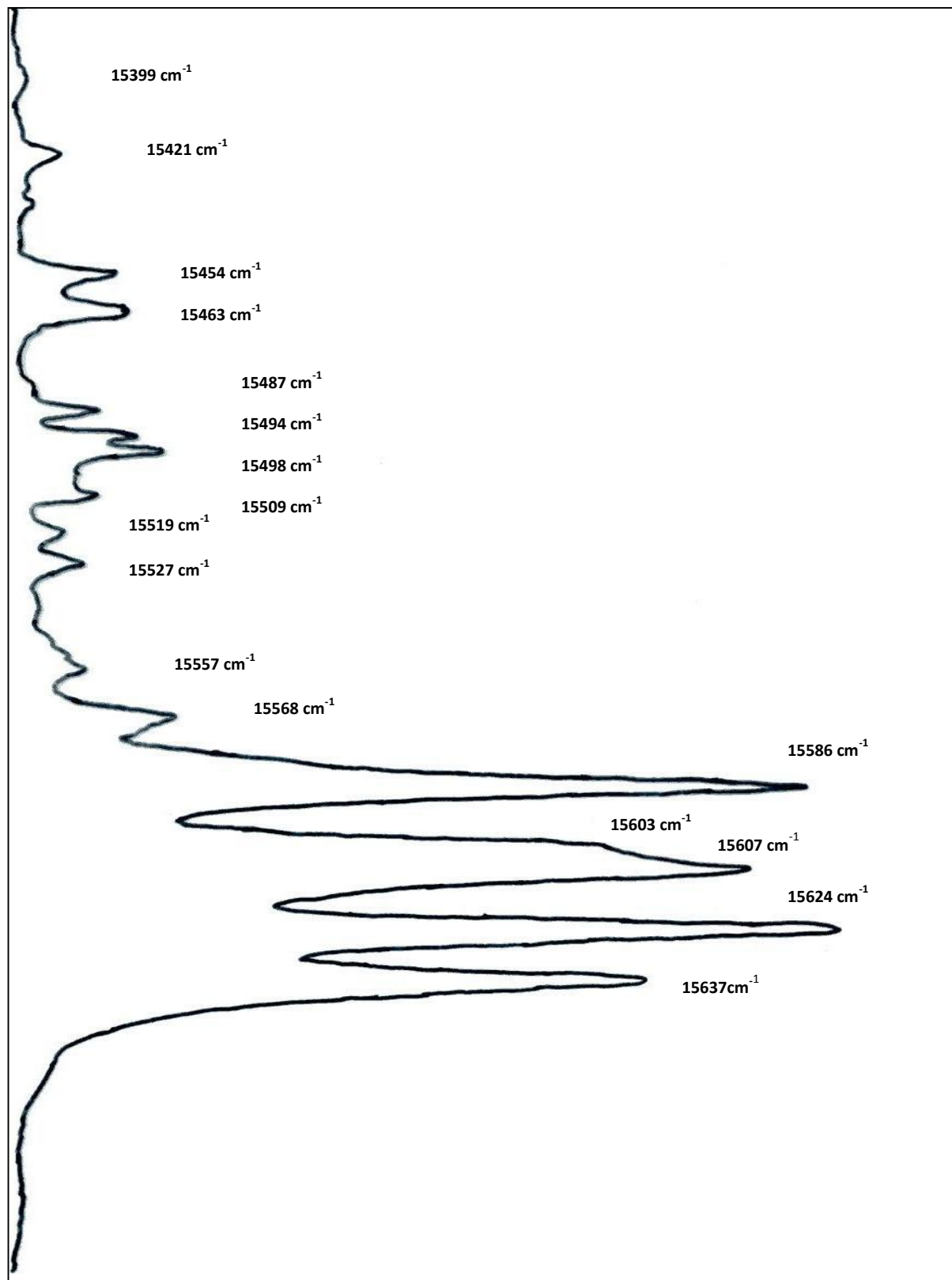


Figure IV. 29 : Spectre d'excitation de la fluorescence vert à  $18529 \text{ cm}^{-1}$

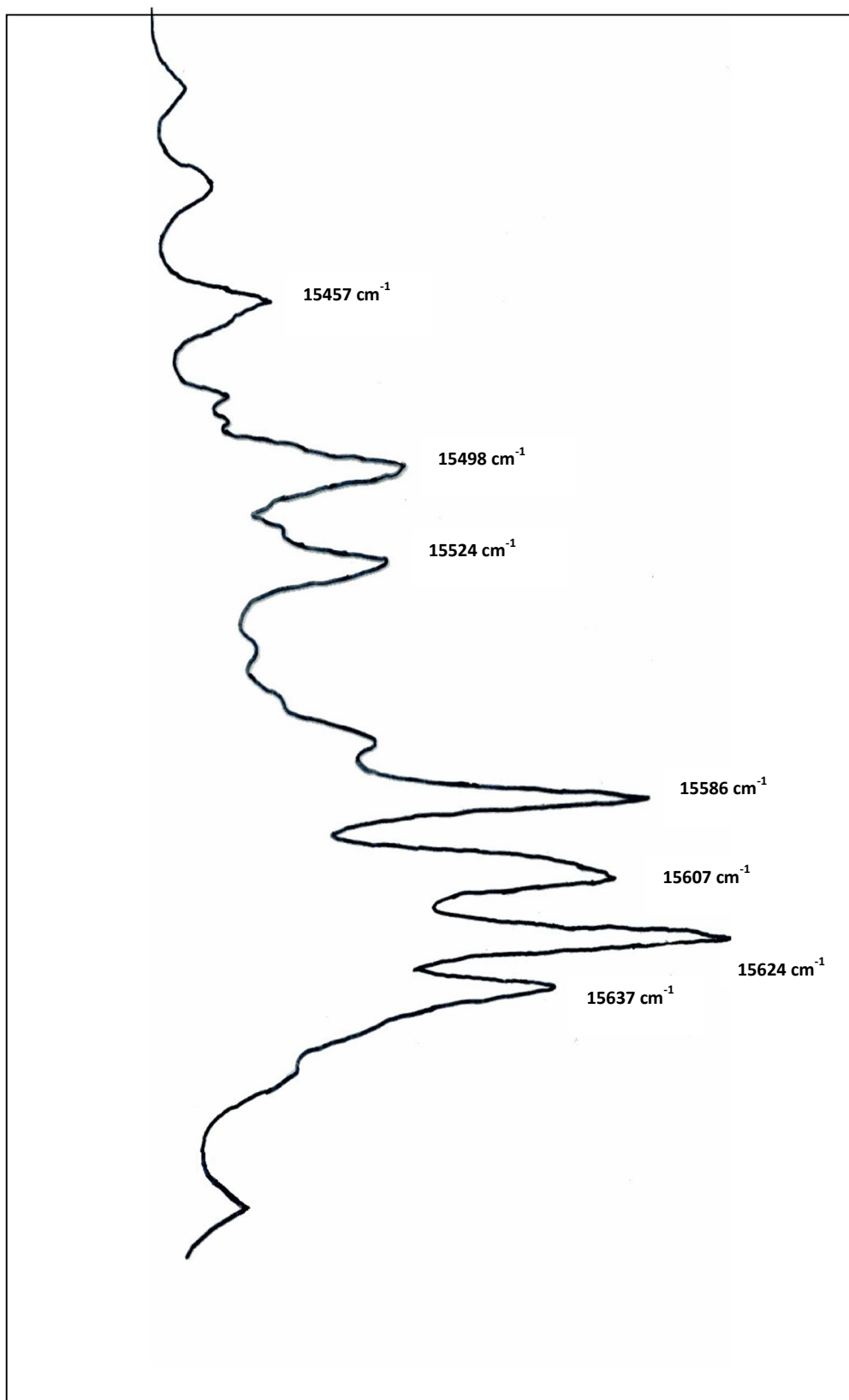


Figure IV. 30 : Spectre d'excitation de la fluorescence rouge à 15213  $\text{cm}^{-1}$

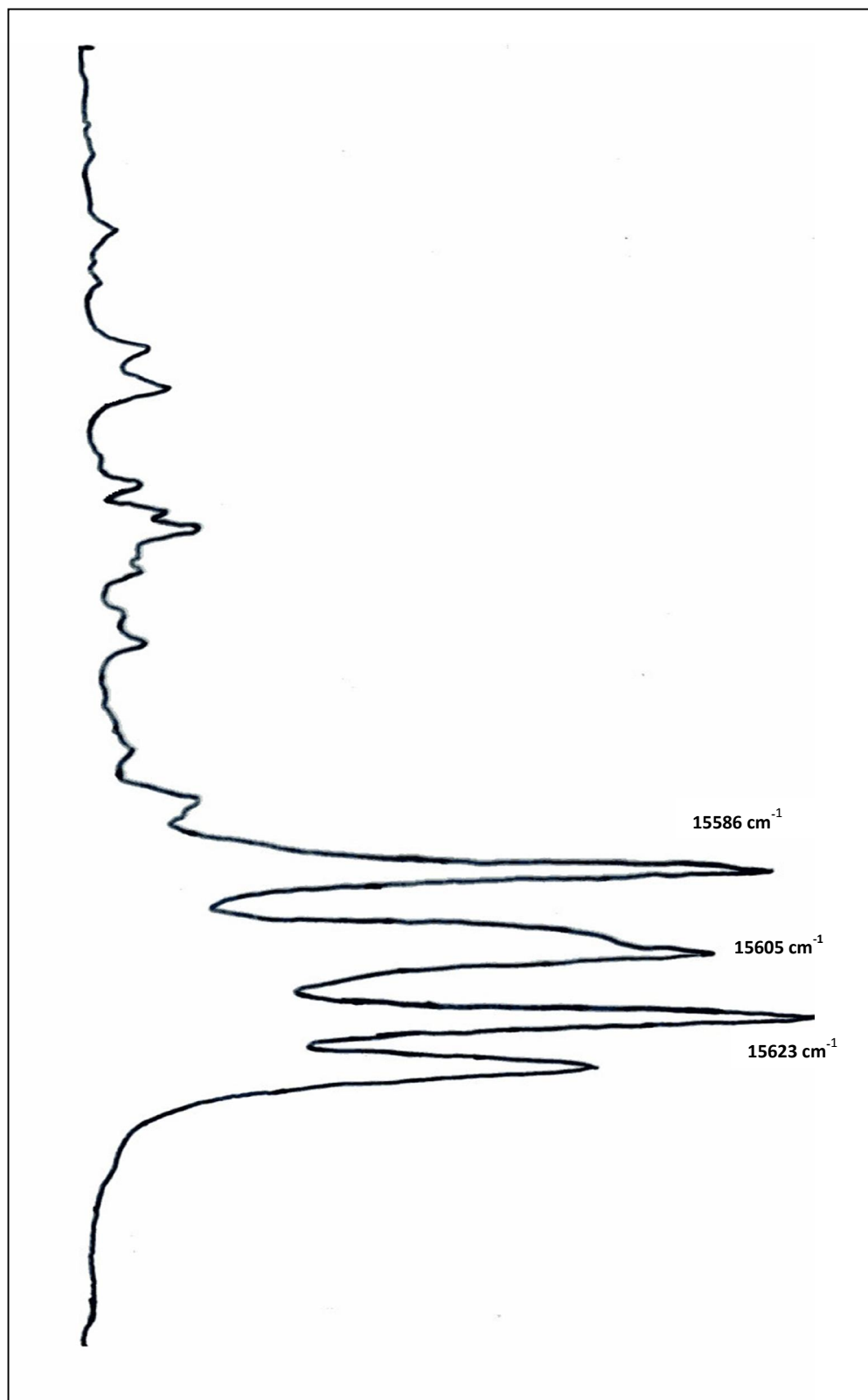


Figure IV. 31 : Spectre d'excitation de la fluorescence bleue à  $20638 \text{ cm}^{-1}$

**Tableau IV. 22 :** Positions des raies du spectre d'excitation du niveau <sup>5</sup>F<sub>5</sub> de l'ion Ho<sup>3+</sup> dans LiKYF<sub>5</sub>

<b>Excitation verte</b>	<b>Excitation rouge</b>	<b>Excitation bleu</b>
15637	15637	
15624	15624	15623
15607	15607	15605
15603		
15586	15586	15586
15568		
15557		
15527	15524	
15519		
15509		
15498	15498	
15494		
15487		
15463		
15454	15457	
15436		
15421		
15399		

#### **IV-2-7 Sous niveaux des multiplets excités de l'Holmium dans LiKYF<sub>5</sub>**

Les spectres d'absorptions ont enregistré à 7 K pour les multiplets <sup>5</sup>I<sub>6</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>S<sub>2</sub>,

Chacune des positions à partir d'un spectre donne a priori, correspond à un sous niveau Stark du moment que la transition correspondante provient du sous niveau de base de l'état fondamental, donc d'énergie 0. Néanmoins, les sous niveaux Stark déterminés à partir des raies d'absorption ne figurent pas selon un ordre définitif car il se pourrait que des transitions situent interdites donc ne donnant lieu à des raies observées.

Les énergies des sous niveaux correspondants ne sont donc pas déterminées. Il y aura lieu de faire une analyse complète de l'évolution des spectres aussi d'absorption que d'émission en fonction de la température pour avoir les énergies de tous les sous niveaux Stark de chacun des multiplets excités en plus de celui du fondamental.

Dans notre cas, l'étude s'est limitée uniquement à l'analyse des spectres d'absorption à 7K des multiplets excités. En ne tenant que des raies bien claires sur chacun des spectres enregistrés, nous avons déterminés les sous niveaux Stark des multiplets suivants :

**Tableau IV. 23** : Sous niveaux Stark des multiplets <sup>5</sup>I<sub>6</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, <sup>5</sup>F<sub>3</sub>

Multiplets <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>	Energie (cm <sup>-1</sup> )	Multiplets <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>	Energie (cm <sup>-1</sup> )
<b><sup>5</sup>I<sub>6</sub></b>	8740.33	<b><sup>5</sup>F<sub>4</sub> - <sup>5</sup>S<sub>2</sub></b>	18725.32
	8731.13		18699.83
	8718.50		18653.37
	8707.44		18604.54
	8699.07		18526.61
	8701.73		18493.89
	8694.13		
<b><sup>5</sup>F<sub>5</sub></b>	15693.68	<b><sup>5</sup>F<sub>3</sub></b>	20780.38
	15633.28		20758.73
	15609.97		20668.16
	15592.86		20653.13
	15545.35		
	15506.59		
	15485.48		

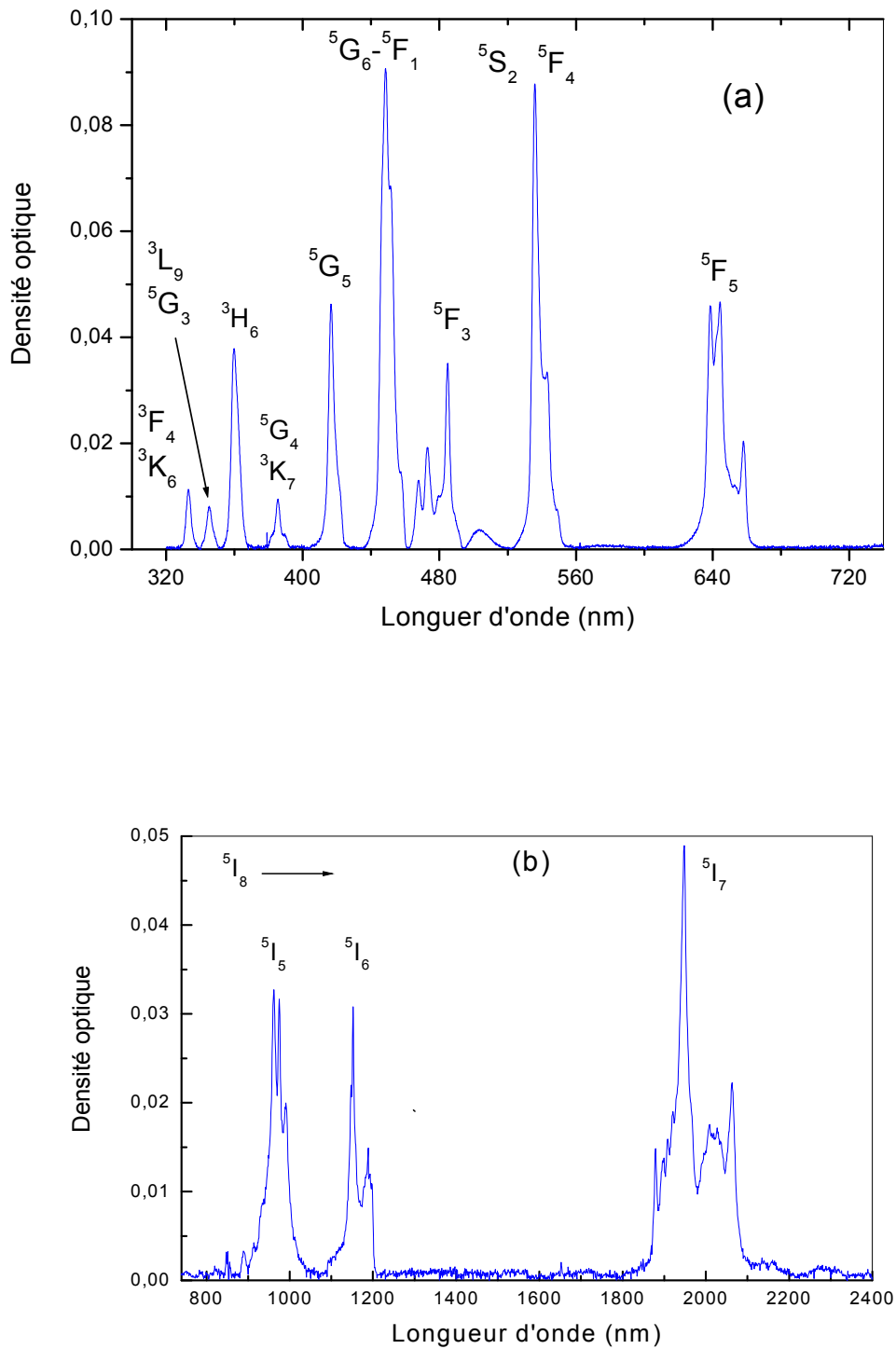
#### ***IV-2-8 Traitement par le formalisme de Judd-Ofelt pour obtenir les propriétés spectroscopiques de la matrice cristalline $\text{LiKYF}_5$ dopée par des ions $\text{Ho}^{3+}$***

##### ***IV-2-8-1 Spectre d'absorption***

Nous avons aussi enregistré le spectre d'absorption à température ambiante du composé  $\text{LiKYF}_5$  dopé avec des ions  $\text{Ho}^{3+}$  sur la gamme de longueurs d'onde 300-2400 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible-proche infrarouge de type Perkin Elmer Lamda 800.

Le spectre est scindé en deux domaines spectraux UV-Visible (Spectre a) et proche infrarouge (Spectre b) pour une raison de commodité de présentation. On reconnaît sur ces spectres les bandes typiques d'absorption des ions  $\text{Ho}^{3+}$  selon le diagramme de Dieck présenté au chapitre 1. Dans la région infrarouge du spectre (figure IV. 31. b), on observe principalement trois bandes situées autour de 1980, 1160 et 960 nm. Ce sont des bandes assez larges couvrant des domaines spectraux jusqu'à 500 nm. Ces bandes représentent l'absorption des niveaux  $^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{I}_6$  et  $^5\text{I}_5$  respectivement. La densité optique de la bande  $^5\text{I}_4$  devrait être très faible, c'est pour cela qu'elle est pratiquement invisible du spectre. Le deuxième domaine spectral situé entre 300 et 740 nm (Figure IV.31. a) montre l'absorption des multiplets proche UV et Visible des ions  $\text{Ho}^{3+}$ . Il est composé de bandes fines, bien structurées et très rapprochées surtout du côté proche UV. Nous avons relevé le domaine d'absorption de chacune des bandes sur le tableau IV. 24 avec ceux de la région proche infrarouge.

Nous enregistrons de fortes intensités d'absorption pour les multiplets  $^5\text{F}_5$  (643 nm),  $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$  (536 nm),  $^5\text{G}_6 + ^5\text{F}_1$  (449 nm),  $^3\text{G}_5$  (417 nm), et  $^5\text{G}_5$  (361 nm).



**Figure IV. 32 :** Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+} (1\% \text{ molaire}), \text{Yb}^{3+} (2\% \text{ molaire})$  monocristal. (a) Domaine spectral UV-visible et (b) proche infrarouge.

**Tableau IV. 24** : Données du spectre d'absorption de LiKYF<sub>5</sub> dopé avec des ions Ho<sup>3+</sup>

Transition <sup>5</sup> I <sub>8</sub> →	Domaine (nm)	$\int DO d\lambda$	$\int \lambda DO d\lambda$	$\bar{\lambda}$
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1799-2220	3,911	7742,606	1979,700
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1070-1220	1,025	1187,741	1158,772
<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	868-1050	1,581	1529,017	967,120
<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	607-682	0,920	592,254	643,754
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> + <sup>5</sup> F <sub>4</sub>	499-561	0,986	529,012	536,523
<sup>5</sup> F <sub>3</sub>	476-497	0,256	123,988	484,328
<sup>5</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> K <sub>8</sub>	461-476	0,145	68,322	471,186
<sup>5</sup> F <sub>1</sub> + <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	434-461	0,950	426,739	449,199
<sup>5</sup> G <sub>5</sub>	404-428	0,334	139,418	417,419
<sup>5</sup> G <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>7</sub>	375-401	0,051	19,780	387,843
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	352-372	0,232	83,860	361,465
<sup>3</sup> L <sub>9</sub> + <sup>5</sup> G <sub>3</sub>	339-350	0,046	15,739	342,152
<sup>3</sup> F <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>6</sub>	326-339	0,052	17,289	332,481

#### **IV. 2.8.2 Traitement par l'analyse de JO**

##### **a) Forces de transitions**

Comme pour le paragraphe concernant la matrice CdSrF<sub>2</sub>, nous procédons à tirer des spectres d'absorption les forces de transitions mesurées que nous ajustons par la méthode des moindres carrées au moyen des paramètres de  $\Omega_t$  de JO pour déduire les forces de transitions calculées. Le tableau IV. 25 résume l'ensemble des valeurs trouvées.

**Tableau IV. 25 :** Longueurs d'ondes moyennes et forces de transition  $S_{mes}/S_{cal}$

Niveau	Longueur		Force de		
	D'onde Moyenne	Energie moyenne (cm <sup>-1</sup> )	Transition $S_{mes}/S_{cal}$	Ecart (x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	
D'absorption	(nm)		(x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )		
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1979,7	5051	2,43	2,51	0,08
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1158,8	8630	1,530	1,808	0,28
<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	643,8	15534	2,471	2,525	0,05
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> + <sup>5</sup> F <sub>4</sub>	536,5	18639	3,178	2,929	0,25
<sup>5</sup> F <sub>1</sub> + <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	449,2	22262	3,657	3,658	0,00
<sup>3</sup> G <sub>5</sub>	417,4	23957	1,384	1,417	0,03
<sup>5</sup> G <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>7</sub>	387,8	25784	0,227	0,271	0,04
<sup>3</sup> H <sub>6</sub> + <sup>3</sup> D <sub>2</sub> + <sup>5</sup> G <sub>5</sub>	361,5	27665	1,110	1,088	0,02
<sup>3</sup> L <sub>9</sub> + <sup>5</sup> G <sub>3</sub>	342,2	29227	0,232	0,314	0,08
<sup>3</sup> F <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>6</sub>	332,5	30077	0,270	0,355	0,08

Les valeurs des paramètres  $\Omega_i$  trouvés par un tel ajustement sont :

$$\Omega_2 = 0.71, \quad \Omega_4 = 2.65, \quad \Omega_6 = 2.46 \text{ en unités } 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

Il y a lieu de souligner que ces paramètres ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

La qualité de l'ajustement exprimée en termes d'écart-type donne la valeur :  $\delta = 0.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

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.

**b) Probabilités de transitions, durées de vie radiatives et rapports de branchement des principales émissions des ions Ho<sup>3+</sup> dopant la matrice LiKYF<sub>5</sub>**

Le traitement au moyen des équations établies au chapitre III donnant les probabilités de transitions, les durées de vie radiatives et les rapports de branchement des principales émissions des ions Ho<sup>3+</sup> dopant la matrice LiKYF<sub>5</sub> permet de déterminer les données résumées dans le tableau IV.

**Tableau IV. 26 :** Probabilités de transitions, rapports de branchement et durées de vie radiatives des principales émissions des ions Ho<sup>3+</sup> dopant la matrice LiKYF<sub>5</sub>

Transition	$\lambda$ (nm)	$A_{JJ'}$ <sup>de</sup> (s <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}$ <sup>dm</sup> (s <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}$ <sup>TO</sup> (s <sup>-1</sup> )	$\beta_{JJ'}$ (%)	$\tau_{rad}$ ( $\mu$ s)
<sup>5</sup> I <sub>7</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	1979,7	69,323	8,867	78,190	<b>1,00</b>	<b>12789</b>
<sup>5</sup> I <sub>6</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	2795,0	18,410	3,697	22,107	0,11	5067
<sup>5</sup> I <sub>6</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	1158,8	175,245		175,245	0,89	
<sup>5</sup> I <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	5846,0	1,688	0,470	2,158	0,02	8937
<sup>5</sup> I <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1891,0	59,213		59,213	0,53	
<sup>5</sup> I <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	967,1	50,517		50,517	0,45	
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	1925,0	0,868		0,868	0,00	<b>369</b>
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1448,0	108,334		108,334	0,04	
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	953,8	370,013		370,013	0,14	
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	643,7	2233,158		2233,158	<b>0,82</b>	
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	3352,0	0,396		0,396	0,00	<b>388</b>
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	1223,0	58,406		58,406	0,02	
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1011,0	164,492		164,492	0,06	
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	742,5	964,314		964,314	0,37	
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	540,0	1389,524		1389,524	<b>0,54</b>	
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> S <sub>2</sub>	72360,0	0,000		0,000	0,00	253
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	3204,0	2,668	2,130	4,798	0,00	
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	1,2	9,898		9,898	0,00	
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	997,3	242,243		242,243	0,06	
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	735,0	333,282		333,282	0,08	
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	536,0	3363,853		3363,853	0,85	
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> F <sub>4</sub>	5021,0	0,843	0,648	1,491	0,00	252
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> S <sub>2</sub>	4695,0	0,018		0,018	0,00	
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	1956,0	17,212		17,212	0,00	
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	970,1	188,498		188,498	0,05	
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	832,0	376,088		376,088	0,09	
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	641,1	1294,912		1294,912	0,33	
<sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	484,3	2097,134		2097,134	0,53	

Les transitions potentiellement visées sont les transitions marquées en gras sur le ce tableau. De nos jours, beaucoup de recherches s'orientent vers la transition  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  de longueur d'onde autour de  $2.0 \mu\text{m}$  pour générer un rayonnement laser à cette longueur d'onde qui correspond à une fenêtre de transmission de l'atmosphère telle que nous l'avons montré sur la figure IV. 12.

### Références bibliographiques:

- [1] S. Djellab, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2013.
- [2] Z. Chouahda, Thèse de Doctorat en co-tutelle Université Badji Mokhtar Annaba-Université de Reims Champagne Ardenne, 2007.
- [3] A. Sayoud, Thèse de Doctorat en co-tutelle Université Badji Mokhtar Annaba-Université de Reims Champagne Ardenne, 2013.
- [4] A. Sayoud, J.P. Jouart, N. Trannoy, M. Diaf, T. Duvaut, *J. Lumin.* **132** (2012) 566–569.
- [5] A. Sayoud, N. Trannoy, J.P. Jouart, P. Grossel, M. Diaf, T. Duvaut, *Proceeding SPIE*, Vol. **8154**, 815408 pp 1-8, 2011.
- [6] N. Trannoy, A. Sayoud, M. Diaf, T. Duvaut, J.P. Jouart, P. Grossel, *Opt. Mat.* **42** (2015) 526–531
- [7] G. Degliamme, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2017.
- [8] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **49** (10) (1968) 4424-4442.
- [9] A. A. Kaminski, *Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Scheme* (CRC press, Boca Raton) 1996
- [10] J.L. Adam, W.A. Sibley, *J. Non-Cryst. Solids* **16** (1985) 267.
- [11] G. Buse, E. Preda, M. Stef and I. Nicoara, *Phys. Scr.* **83** (2011) 025604.
- [12] D.F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, *J. Appl. Phys.* **85** (5) (1999) 2502.
- [13] D. Ramachari, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, *Opt. Mat.* **36** (2014) 823.
- [14] Y. Wang and J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* **63** (24) (1993) 3268.
- [15] Z. Ashur Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal and M. Reza Dousti, *J. Lumin.* **144** (2013) 139.
- [16] P.J. Deren and R. Mahiou, *Opt. Mat.* **29** (2007) 766.
- [17] Meisong Liao, Zhongchao Duan, Lili Hu, Yongzheng Fang and Lei Wen, *J. Lum.* **126** (2007) 139.
- [18] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov and M. Ferrari, *Opt. Mat.* **21** (2003) 743.
- [19] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier and G. Boulon, *J. Alloys Comp.* **300/301** (2000) 123

## *Conclusion générale*

La présente thèse a pour objectif principal l'étude des propriétés optiques des ions luminescents  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dopants avec les ions  $\text{Yb}^{3+}$  respectivement les matrices cristallines  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$  et  $\text{LiKYF}_5$ . La première matrice hôte de composition  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (4\%)$  est synthétisée sous forme cristalline par la technique de Bridgman – Stockbarger alors que la deuxième matrices cristalline est le composé  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (2\%)$  élaboré par la méthode hydrothermale. Les ions  $\text{Yb}^{3+}$  sont présents dans les matrices en tant que sensibilisateurs alors que les ions activateurs sont les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ . Ces deux ions présentent la particularité de fournir un bon nombre d'émission (infrarouges et visibles) une fois excités via les ions  $\text{Yb}^{3+}$  connus pour avoir une grande section efficace d'absorption par rapport aux autres ions de terres rares.

Les deux matrices sont connus pour avoir des énergie de phonons relativement basses ce qui leur confère la possibilité d'avoir le maximum de transitions radiatives.

Le protocole expérimental mis en œuvre dans cette étude spectroscopique est tout d'abord l'enregistrement de spectres d'absorption à température ambiante afin d'utiliser la théorie de Judd-Ofelt qui fournit le calcul d'un bon nombre de grandeur spectroscopiques par le biais de la connaissance des paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) dits paramètres de Judd-Ofelt. Dans le cas des deux matrices étudiées, les paramètres obtenus sont réalisés avec un bon ajustement et conduisent à des valeurs de probabilités de transitions et de là à des valeurs de rapports de branchement et de durées de vie radiatives très acceptables par comparaison avec ceux obtenus pour les mêmes ions dans d'autres matrices fluorures. De plus, dans le cas de la matrice  $\text{LiKYF}_5 : \text{Ho}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (2\%)$  seulement, nous avons aussi effectué des spectres d'absorption à très basses températures dans le but d'obtenir la structure Stark des niveaux émetteurs par association avec les spectres d'émission obtenus aussi à très basses températures. Par excitation des ions  $\text{Yb}^{3+}$ , avec un laser Saphir- Titane sur son unique niveau excité  $^4\text{F}_{5/2}$ , nous avons pu enregistrer les spectres d'émission vers le fondamental  $^5\text{I}_8$  des multiplets infrarouge  $^5\text{I}_7$  et  $^5\text{I}_6$  ainsi que les multiplets visible rouge  $^5\text{F}_5$ , vert  $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$  et bleu  $^5\text{F}_3$ . La transition rouge entre états excités  $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$  a pu aussi être observée. L'enregistrement des spectres d'excitation de la fluorescence rouge, verte et bleu nous a permis d'explorer la structure Stark du niveau rouge  $^5\text{F}_5$ .

## Conclusion générale

---

Afin de bien cerner les propriétés radiatives, nous avons enregistré des spectres d'excitation qui nous permettent de choisir les longueurs d'onde d'excitation appropriées fait émerger deux pics assez prononcés et nets aux longueurs d'onde 250 et 376 nm. Les spectres d'émissions Stokes des ions  $\text{Er}^{3+}$  montrent une forte intensité d'émission verte et bleu et une très faible émission rouge.

Les durées de vie mesurées des niveaux rouge et vert sont obtenues à partir des spectres de déclin de fluorescence. Ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie des ions actifs  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dopants les deux matrices étudiées.