

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI- MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
جامعة باجي مختار – عنابة
UNIVERSITE BADJI- MOKHTAR- ANNABA



Année 2010

Faculté des Sciences

Département de Physique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

**Utilisation de la photoluminescence des ions Er^{3+}
comme capteur de température : Etude
spectroscopique et mesure de la température**

Option : Physique des Interactions Rayonnement-Matière

Par : Zineb AMARA

Directeur de mémoire : Madjid Diaf

Pr. Univ. Annaba

Devant le jury

Président : Ali Gasmi

Pr. Univ. Annaba

Examineurs : Mohamed Seghir Boumaza

M. C. Univ. Guelma

El Haine Boulma

M. C. Univ. Annaba

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon encadreur, Mr Madjid Diaf, professeur à l'université d'Annaba, pour ses conseils, sa patience et la clarté de ses explications.

Je remercie vivement Mr A. Gasmi professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Mr M. S. Boumaza Maître de Conférences, Université de Guelma, ainsi que Mr E. Boulma Maître de Conférences, l'université d'Annaba en acceptant de participer au jury d'étudier de ce mémoire.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du laboratoire (LAPLASO).

En fin, je remercie aussi toute ma famille mon papa, ma maman, mes sœurs, mon frère et ma tante. Sans oublier mes neveux: Randa, Mohamed Salah et la petite Chourouk,

M^{elle} A. Zineb

Résumé

Le travail que nous avons entrepris dans le cadre de cette thèse concerne la mesure de la température par la technique du rapport d'intensités de fluorescence (communément appelée Technique RIF) de deux niveaux thermalisés de l'erbium inséré dans des matrices cristalline de structure cristallographique de type fluorine. Il s'agit des matrices CdF_2 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x = 0.3$) et CaF_2 . Cette technique repose sur le calcul du rapport des intensités de l'émission verte provenant des niveaux thermalisés $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$. L'excitation est réalisée soit directement avec une radiation rouge d'un laser à colorant Kiton Red ou infrarouge d'une diode laser soit les deux en même temps. L'excitation simple par une diode laser et doublement par un laser à colorant et une diode laser font l'originalité de ce travail.

Nous supposons que lors de la double excitation, c'est la diode laser qui permet de chauffer le cristal et que la luminescence provient de l'excitation par le laser. Nous avons exposé toute la spectroscopie d'absorption et d'émission des ions erbium surtout celle liée aux niveaux mis en jeu dans le processus de photoluminescence. Par application de la technique RIF, nous avons pu mesurer la température par :

- simple excitation par un laser à colorant
- simple excitation par une diode laser infrarouge
- double excitation par les sources lasers

Sur l'ensemble des matrices étudiées, i.e. CdF_2 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x = 0.3$) et CaF_2 . Les résultats obtenus sont très concordants et permettent de donner des mesures de faible erreur absolue ($\sim 3^\circ\text{C}$).

Abstract

The work we have undertaken in the context of this thesis is the measurement of the temperature by the technique of fluorescence intensity ratio (commonly known as Technical FIR) of two thermalized levels of erbium inserted in the crystal structure of crystal matrices of fluorite type. These matrices are CdF_2 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x=0.3$) CaF_2 .

This technique is based on the calculation of the ratio of intensities of the green emission from thermalized level $^4\text{S}_{3/2}$ and $^2\text{H}_{11/2}$. The excitation is performed either directly with a red radiation of a laser dye Kiton Red or infrared laser diode or both simultaneously.

The single excitation by a diode laser and doubling a dye laser and diode laser are the originality of this work.

We assume that when the double excitation is diode laser that heats the crystal and that the luminescence from the excitation laser. We exposed all absorption spectroscopy and emission of erbium particularly those related to level at stake in the process of photoluminescence. By applying the technique FIR, we have measured the temperature by:

- Single excitation by laser dye
- Excitation by a single infrared laser diode
- Double excitation laser sources

Of the studied matrices, ie CdF_2 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x=0.3$) CaF_2 . The results are very consistent and can provide measures of low absolute error ($\sim 3^\circ\text{C}$)

ملخص

العمل الذي نقدمه في هذه الدراسة يهتم بقياس الحرارة بالتقنية RIF والتي تتمثل في حساب النسبة الموجودة بين شدة إضاءة زوج من مستويات الطاقة لايون الاربيوم الموضوع بنسب مختلفة داخل مركبات بلورية من نوع الفلورين. نستعمل في هذه الطريقة نسبة شدة الإضاءة بين المستويين الطاقوي $^4S_{3/2}$ و $^2H_{11/2}$. عملية التحريض تتم إما مباشرة عن طريق الضوء الأحمر المنبعث من الليزر Kiton Red أو الصمام الليزري diode laser أو الاتنين معا.

التحريض البسيط بواسطة الليزر و التحريض المضاعف أي عن طريق الليزر والصمام الليزري يمثلان أهمية هذا العمل. نفرض هنا أن تسخين البلورة يكون بواسطة الصمام الليزري ، أما الإضاءة المنبعثة تكون صادرة من الليزر.

قمنا في هذه الدراسة كذلك بعرض أطياف الامتصاص و الانبعاث لايونات الاربيوم خاصة المتعلقة بالمستويين الطاقويين المهمين بالدرجة الأولى لأنهما مصدر الإضاءة المنبعثة و بتطبيق التقنية RIF قمنا بقياس درجة الحرارة بواسطة :

- تحريض بسيط بواسطة الليزر
 - تحريض بسيط بواسطة الصمام الليزري
 - تحريض مضاعف بواسطة الليزر و الصمام الليزري
- النتائج المحصل عليها تسمح بإعطاء قياس الارتياح بمقدار ضئيل يقدر ب ($3^{\circ}C$).

Liste des Figures

Chapitre I

Figure	Titres	Pages
Figure I. 1	Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} dans LaF_3	20
Figure I. 2	Diagramme schématique de l'éclatement des niveaux énergétiques des ions terres rares sous l'effet de différentes interactions	24
Figure I. 3	Schéma des niveaux d'énergie des ions Er^{3+}	25
Figure I. 4	Principales transitions lasers observées pour l'ion erbium en comparaison avec les ions terres rares les plus utilisés	26
Figure I. 5	Schéma des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+}	27
Figure I. 6	Probabilité de transition multiphonons en fonction de la température	32
Figure I. 7	Différents Types de transferts d'énergie	35
Figure I. 8	Schémas du up conversion sous forme de transfert d'énergie entre Yb^{3+} et Er^{3+}	36
Figure I. 9	Transfert coopératif	37
Figure I. 10	Schéma représente le mécanisme de transfert d'énergie	38
Figure I. 11	Schéma représente le mécanisme de l'absorption à deux photon	39
Figure I. 12	Schémas de l'émission verte (absorption de deux phonons)	40
Figure I. 13	Schéma d'up conversion par avalanche de photons	43

Chapitre II

Figure	Titres	Pages
Figure II. 1	Méthode Bridgman classique (verticale)	47
Figure II. 2	Méthode Czochralski	48
Figure II. 3	Un Schéma simplifier de la méthode Czochralski (à gauche), une photo représente le cristal, creuset, et la spire d'inductance	49
Figure II. 4	Four tri arcs sous UHV et Tirage Czochralski aux "tri arcs"	49
Figure II. 5	Photo du fluorure de calcium à l'état brute	53
Figure II. 6	La structure CaF_2	54
Figure II. 7	La structure CaF_2 l'atome de fluore en vert, l'atome de calcium en gris	55
Figure II. 8	les deux centre rencontrés dans CaF_2	56
Figure II. 9	Structure de la matrice mixte $Sr_xCd_{1-x}F_2$	58
Figure II. 10	Loi de Végard : variation du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la concentration x	59

Figure II. 11	Montage d'absorption	61
Figure II. 12	Laser à colorant à base de Rhodamine 6G émission à 580 nm (jaune-orange)	63
Figure II. 13	Montage utilisant le monochromateur Jobin-Yvon	66
Figure II. 14	Montage utilisant le monochromateur Coderg	67
Figure II. 15	Montage expérimental d'émission à double excitation (Kiton Red + Diode laser)	69
Figure II. 16	Photo de la chaufferette	71
Figure II. 17	Montage pour la mesure de température	71

Chapitre III

Figure	Titres	Pages
Figure III. 1	Schéma représentant les niveaux d'énergie et les transitions qui interviennent dans l'évaluation de la température avec la technique RIF	77
Figure III. 2	Schéma de principe faisant intervenir le couplage thermique dans l'excitation du niveau $^2H_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} sous pompage à 848 nm	83
Figure III. 3	Les couples de niveaux thermalisés pour les trois ions terres rares (Er^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+})	88
Figure III. 4	Les couples de niveaux thermalisés pour les quatre ions terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+})	90
Figure III. 5	Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde dans la matrice PLZT: Er^{3+}	93
Figure III. 6	Température dans le câble OPGW durant un test de courant	95

Chapitre IV

Figure	Titres	Pages
Figure IV. 1	Schéma de fonctionnement d'une diode laser	100
Figure IV. 2	Etalonnage en puissance de la diode laser OSYRIS	103
Figure IV. 3	Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ 1,91mm dans le domaine visible	104
Figure IV. 4	Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ dans le domaine 860 – 1100 nm	105
Figure IV. 5	Spectre d'absorption de $\text{CdF}_2 : 4\% \text{Er}_2\text{O}_3$ dans le domaine 500-700 nm	108
Figure IV. 6	Mécanisme de type absorption successive à deux photons	109
Figure IV. 7	Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ $\lambda_{\text{excitatrice}} = 650.7 \text{ nm}$, $P = 60 \text{ mW}$	111
Figure IV. 8	Spectre de l'émission verte de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}(0.01\%)$ $P = 100 \text{ mW}$, $\lambda_{\text{excitatrice}} = 634 \text{ nm}$	112
Figure IV. 9	Spectre de l'émission verte de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}(0.01\%)$ $P = 250 \text{ mW}$, $\lambda_{\text{excitatrice}} = 634 \text{ nm}$	113
Figure IV. 10	Spectre de l'émission verte de $\text{CdF}_2 : 4\% \text{Er}_2\text{O}_3$ ($e = 0.94 \text{ mm}$) et $\text{CdF}_2 : 1\% \text{ErF}_3, 4\% \text{YbF}_3$ ($e = 2.84 \text{ mm}$) ($P = 300 \text{ mW}$, $\lambda_{\text{excitatrice}} = 650 \text{ nm}$)	115
Figure IV. 11	Spectre de l'émission verte de $\text{CaF}_2 : \text{Er} (0.3\%)$ excité par le laser à colorant Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ $\lambda_{\text{excitatrice}} = 974.4 \text{ nm}$, $I = 0.8 \text{ A}$, $P = 60 \text{ mW}$, $T = 22^\circ\text{C}$	116
Figure IV. 12	Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ $\lambda_{\text{excitatrice}} = 972.5 \text{ nm}$, $I = 1 \text{ A}$, $P = 83.5 \text{ mW}$, $T = 16^\circ\text{C}$	118
Figure IV. 13	Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ $\lambda_{\text{excitatrice}} = 976 \text{ nm}$, $I = 1 \text{ A}$, $P = 70 \text{ mW}$, $T = 30^\circ\text{C}$.	118
Figure IV. 14	Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ excité par le laser à colorant	120
Figure IV. 15	Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ excité par le laser à colorant et chauffé par la diode laser	120
Figure IV. 16	Principales transitions du spectre de l'émission verte des ions Er^{3+}	123

Liste des Tableaux

Tableau	Titres	pages
Tableau I. 1	Nombre de sous niveaux Stark attendus pour différentes symétries	29
Tableau II. 1	Propriétés de la matrice CaF ₂	51
Tableau II. 2	Propriétés de la matrice CdF ₂	52
Tableau II. 3	Raies émises par le laser à argon et pompant le laser Ti-Saphir ou le laser à colorant en mode multiraies.	62
Tableau II. 4	Longueur d'onde et application du laser à colorant	64
Tableau III. 1	Résultats obtenue par la technique RIF pour différentes ions insérés dans différents matrices	91
Tableau III. 2	Calibrage de prototype développer pour évaluer la température	94
Tableau IV. 1	Etalonnage en puissance de la diode laser (OSYRIS) pour la température (A, B, C)	101-102
Tableau IV. 2	Position des raies d'absorption de Sr _{0.3} Cd _{0.7} F ₂ : Er ³⁺ (4%), Yb ³⁺ (6%) dans le domaine 500 – 700 nm	105
Tableau IV. 3	Position des raies d'absorption de Sr _{0.3} Cd _{0.7} F ₂ : Er ³⁺ (4%), Yb ³⁺ (6%) dans le domaine 860 – 1100 nm	106
Tableau IV. 4	Les positions des niveaux Stark des différents multiplets de l'ion Er ³⁺ inséré dans la matrice CaF ₂	107
Tableau IV. 5	Intensités des principales raies pour les deux puissances (P=100 mW et P= 250 mW) dans le cristal CaF ₂ : Er ³⁺ (0.01%).	113
Tableau IV. 6	Position des principales raies observées sur les spectres d'émission des échantillons étudiés	114
Tableau IV. 7	Intensités des raies I ₁ , I ₁ ' et I ₂ pour le cristal Sr _{0.3} Cd _{0.7} F ₂	125
Tableau IV. 8	Calcul de la température de l'échauffement du cristal CaF ₂ : Er ³⁺ (0.01%)	126

Liste des symboles

H : Hamiltonien
E : énergie
e : charge de l'électron
m : masse 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
h : constante de Planck
 λ : longueur d'onde
 ν_{if} : fréquence de transition
 N_i : population du niveau i
 w_{if} : probabilité d'émission par unité de temps entre les deux états initial i et final f
 w_{NR} : Probabilité de transitions non radiatives
 A_{ij} : Probabilité de transitions radiatives
C : coefficient de relaxation croisé
 τ_r : durée de vie radiatives
 N_i : nombre d'ions
 I_i : intensité de la fluorescence
 g_i : dégénérescence
 σ_i : section efficace d'émission
P : puissance excitatrice
 ω_i : fréquence angulaire des transitions de fluorescence
 ΔE : écart énergétique entre les deux niveaux thermiquement liés
k : constante de Boltzmann
T : température absolue

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction	p. 15
Chapitre I : <u>Généralités sur la spectroscopie des ions de terres rares</u>	
I. 1 Structure électronique des ions de terres rares.....	p. 19
I. 2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares.....	p. 21
I. 3 L'ion Er^{3+}	p. 24
I. 4 L'ion Yb^{3+}	p. 26
I. 5 Effet du champ cristallin.....	p. 28
I. 6 Sous niveau Stark.....	p. 29
I. 7 Règle de sélection.....	p. 30
I. 8 Relaxation multiphonons.....	p. 31
a) Dépendance de température.....	
b) Dépendance de phonons énergétique.....	p. 32
c) Dépendance d'énergie.....	p. 33
I. 9 Luminescence Stokes anti-Stokes.....	p. 34
I. 9 a) Mécanisme de transfert d'énergie	
↘ Types de transfert d'énergie	
1) Transfert radiatif résonant	
2) Transfert non radiatif résonant	
3) Transfert non radiatif non résonnant.....	p. 36
4) Relaxation croisée	
5) Addition de Photons par Transfert d'Energie (ATPE)	
6) Transfert coopératif	
↘ Transfert d'énergie entre Ytterbium et Erbium.....	p. 37
↘ Etude du mécanisme	p. 38
I. 9 b) Mécanisme d'absorption successive.....	p. 39
↘ Mécanisme d'absorptions successives de ions Er^{3+}	p. 40
❖ émission verte	
❖ émission bleue	
↘ Etude du mécanisme.....	p. 41
I. 9 c) mécanisme par avalanche de photon.....	p. 43
<u>Références</u>	p. 44

Chapitre II : Techniques de synthèse des cristaux et techniques spectroscopiques

II. 1 Techniques expérimentales de synthèse des monocristaux.....	p. 46
I. 1. 1 Méthode de tirage Bridgman-Stockbarger	
II.1. 2 Méthode de tirage Czochralski.....	p. 48
II. 2 Propriétés physico-chimiques des matrices étudiées.....	p. 50
II. 2. 1 CaF ₂	
II. 2. 2 Sr _{0,3} Cd _{0,7} F ₂	p. 52
II. 2. 3 CdF ₂	
II. 3 Propriétés structurales des matrices étudiées.....	p. 53
II. 3. 1 Structure de type fluorine.....	p. 54
➤ CaF ₂	
➤ Sr _x Cd _{1-x} F ₂	p. 58
II. 4 Techniques de caractérisation spectroscopique.....	p. 60
II. 4. 1 Spectroscopie d'absorption	
II. 4. 2 Spectroscopie d'émission.....	p. 62
II. 4. 2 A) Sources d'excitation dans les montages d'émission	
a) Laser à argon	
b) Laser à colorant.....	p. 63
c) Diode laser.....	p. 64
II. 4. 2 B) Montages d'émission.....	p. 65
▪ Simple excitation	
▪ Double excitation.....	p. 68
II. 4. 3 Obtention des spectres d'excitation.....	p. 70
II. 4. 4 Montage expérimental pour la mesure de la température	
<u>Références</u>	p. 72

Chapitre III : Technique de mesure de la température par photoluminescence (PL)

Introduction	p. 75
III. 1 Théorie du rapport d'intensités de fluorescence (RIF).....	p. 77
III. 1. 1 Principe	
III. 1. 2 Condition d'application de la méthode.....	p. 78
III. 1. 3 Thermalisation.....	p. 82
III. 2 Application aux échantillons dopés aux ions de TR^{3+}	p. 84
III. 3 Ions terres rares utilisés dans la technique RIF.....	p. 87
III. 4 Résultats de la littérature et discussions.....	p. 91
III. 5 Prototype de capteur de température.....	p. 94
III. 6 Technique d'imagerie thermique.....	p. 96
<u>Références</u>	p. 97

Chapitre IV : Etude spectroscopique et mesure de la température par photoluminescence dans les monocristaux de CaF_2 , $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ et CdF_2

IV. 1 Etalonnage en puissance de la luminescence de la diode laser OSYRIS.....	p. 100
IV. 2 Spectroscopie d'absorption des échantillons étudiés.....	p. 103
IV. 2. 1 Absorption du cristal $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%)	
IV. 2. 2 Absorption de la matrice CaF_2 dopée Er^{3+} aux concentrations 0,01 et 0,3%	p. 107
IV. 2. 3 Absorption de la matrice CdF_2 monodopée Er^{3+} (4%), codopée Er^{3+} (1%) Yb^{3+} (4%).....	p. 103
IV. 3 Spectres d'émission.....	p. 109
IV. 3. 1 Etude de l'émission directe par le laser à colorant Kiton Red.....	p. 111
➤ Cristal de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%)	
Cristaux de $CaF_2 : Er^{3+}$ (x%) x= 0.01 et 0.3.....	p. 112
➤ Cristaux de $CaF_2 : Er^{3+}$ (0.01%)	
➤ Cristal $CaF_2 : Er^{3+}$ (0.3 %).....	p. 114
➤ Cristal $CdF_2 : Er_2O_3$ (4%) et $CdF_2 : Er_2F_3$ (1%) YbF_3 (4%).....	p. 115
IV. 3. 2 Spectres d'émissions obtenus par excitation avec la diode laser infrarouge OSYRIS.....	p. 116
IV. 3. 3 Spectres d'émission obtenus par double excitation avec le laser à colorant rouge et la diode laser infrarouge.....	p. 119
IV. 4 Mesures de l'échauffement du cristal sous l'effet d'une excitation optique	p. 122
IV. 4. 1 Raies utilisées pour la mesure de la température	
IV. 4. 2 Protocole de travail pour la mesure de la température.....	p. 124

IV. 4. 3	Mesure de la température du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) sous double excitation laser à colorant et diode laser.....	p. 125
IV. 4. 4	Mesure de la température du cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0,01 %) en simple excitation avec le laser à colorant à différentes puissances d'excitation.....	p. 126
<u>Références</u>	p. 127
Conclusion	p. 128

Introduction

Introduction

Le développement des matériaux lasers et leur utilisation à cadences répétées s'heurtent substantiellement à des problèmes d'échauffement de ces matériaux amplificateurs. Ils peuvent même se briser par suite à l'apparition de fortes contraintes mécaniques dues à l'augmentation de la chaleur par le faisceau de pompe qui les excite continuellement pour faire apparaître l'oscillation laser. Ceci limite donc l'utilisation de certains matériaux comme milieux amplificateurs. Il y a lieu de faire la sélection de connaître leur température intrinsèque d'échauffement.

Pour se faire, l'une des techniques qui devient de plus en plus utilisée repose sur le calcul des rapports d'intensité de la luminescence de deux niveaux d'énergie très rapprochés dits thermalisés des ions de terres rares dopant la matrice laser. Cette technique est communément connue sous le nom de technique **RIF** acronyme de l'expression française **R**apport d'**I**ntensité de **F**luorescence ou **FIR** l'acronyme de l'expression anglo-américaine **F**luorescence **I**ntensity **R**atio. C'est une méthode sans contact utilisant seulement la photoluminescence de l'ion de terre rare suite à son excitation.

Cette technique se révèle attrayante car elle permet de consolider deux applications en même temps du même produit : Elle permet une mesure de la température interne du cristal suite à son échauffement et aussi d'utiliser ce même cristal en tant que sonde de température.

Cependant, ce n'est pas tous les ions de terres rares qui peuvent manifester cet intérêt car ils doivent remplir certaines conditions. D'abord, ils doivent avoir une paire de niveaux d'énergie très rapprochés, généralement espacés de quelques centaines de cm^{-1} . Cette différence d'énergie peut concerner deux niveaux différents ou bien deux sous-niveaux d'un même niveau éclaté par l'action du champ cristallin. Nous montrons que cette condition limite déjà le nombre d'ions de terres rares à utiliser. La matrice aussi doit justifier un certain nombre de conditions et en premier lieu une conductivité thermique bien appréciable pour ne pas dire assez élevée. La mise en jeu de ces conditions aussi bien sur la matrice que sur l'ion luminescent permettra de dégager potentiellement le cristal à utiliser pour la mesure de la température. Dans la littérature, plusieurs prototypes sont déjà proposés mais on n'est pas arrivé au stade final d'application sans qu'il y ait des inconvénients de cette technique. Les fibres optiques dopées par des ions de terres rares semblent être pour le moment les plus prometteuses de cette technicité mais sont aussi concurrencées par des cristaux.

Dans notre cas, le choix s'est porté sur l'ion Erbium pour diverses raisons. D'abord, sa spectroscopie est largement décrite dans la littérature car il se révèle toujours un bon candidat à l'oscillation laser dans un bon nombre de matrices cristallines ou vitreuses. De plus, c'est un ion qui présente plusieurs couples de niveaux valables pour mesurer le rapport de luminescences. Les matrices utilisées répondent aussi relativement bien aux exigences de la technique. Il s'agit des cristaux CdF_2 et CaF_2 et du cristal mixte $\text{CdF}_2(1-x)\text{-SrF}_2(x)$ où $x = 0.3$.

Nous avons suivi le protocole suivant pour présenter notre étude :

Dans la première partie, nous exposons les connaissances préliminaires sur les ions de terres rares et en particulier l'ion Erbium trivalent suivies de la spectroscopie optique de ces ions. Nous avons mis en exergue les différents types de transfert d'énergie mis en jeu lors d'une excitation optique de l'ion luminescent. Dans le cas de l'ion erbium excité par une radiation rouge d'un laser à colorant c'est l'absorption à deux photons rouges qui permet de peupler les niveaux supérieurs pour enfin livrer une émission anti-Stokes verte.

Nous présentons aussi dans la seconde partie les techniques de synthèse des cristaux par tirage. Les propriétés physico-chimiques des composés optiquement étudiés sont aussi exposées. Cette partie est suivie par la présentation des techniques expérimentales de spectroscopie utilisées.

Nous exposons la technique de mesure de la température par photoluminescence en distinguant les uns des autres les ions de terres rares sujets de cette thématique. Nous présentons les avantages et les inconvénients inhérents à l'utilisation de la technique RIF tout en mettant en exergue les perspectives à réaliser à l'avenir pour faire réussir cette nouvelle technique.

Dans la dernière partie, il y a lieu bien sûr de présenter les mesures de photoluminescence utilisées par une simple excitation (excitation par le laser à colorant rouge) ou l'adjonction d'une deuxième excitation (excitation par diode laser infrarouge). Nous effectuons la mesure de la température aussi bien en statique ou en cinétique thermique.

Chapitre I

Généralités sur les ions de terres rares

Chapitre I : Généralités sur les ions de terres rares

I. 1 Structure électronique des ions de terres rares

I. 2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares

I. 3 L'ion Er^{3+}

I. 4 L'ion Yb^{3+}

I. 5 Effet du champ cristallin

I. 6 Sous niveau Stark

I. 7 Règle de sélection

I. 8 Relaxation multiphonons

- a) Dépendance de température
- b) Dépendance de phonons énergétique
- c) Dépendance d'énergie

I. 9 Luminescence Stokes anti Stokes

I. 9 a) Mécanisme de transfert d'énergie

- Types de transfert d'énergie
 - 1) Transfert radiatif résonant
 - 2) Transfert non radiatif résonant
 - 3) Transfert non radiatif non résonnant
 - 4) Relaxation croisée ou (self –quenching)
 - Transfert d'énergie entre ytterbium et erbium
 - Etude du mécanisme
- I. 9 b) Mécanisme d'absorption successive
- Mécanisme d'absorptions successives de Er^{3+}
 - ❖ émission verte
 - ❖ émission bleue
 - Etude du mécanisme

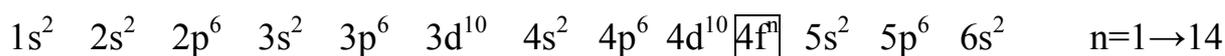
I. 9 c) Mécanisme par avalanche de photon

Références:

I. 1 Structure électronique des ions de terres rares :

La famille des lanthanides ou terres rares regroupe les éléments dont le numéro atomique est compris entre le lanthane ($Z=57$) jusqu'au lutécium ($Z=71$). Ainsi, on peut compter 15 atomes terres rares dans le tableau périodique des éléments. Ces éléments ont été découverts pour la première fois sous forme d'oxydes en 1794 par Gadolin [1] à Ytterby en Suède. Les terres rares, très proches chimiquement, il a fallu 100 années après leur découverte pour qu'on puisse les isoler et répertorier. Le thulium, par exemple fut découvert en 1879 par le chimiste suédois Cleve [1]. Le néodyme, de sa part, est resté longtemps associé au praséodyme dans un composé nommé didyme (du grec (didymos) signifiant jumeaux).

Les terres rares se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p et 6s contrairement aux autres atomes répertoriés. Leurs configurations électroniques spéciales caractérisent leurs comportements une fois introduits dans une matrice cristalline :



Comme on peut le constater, les couches externes totalement remplies $5s^2$, $5p^6$ et $6s^2$ jouent le rôle d'un écran électrostatique, tandis que la couche interne $\boxed{4f^n}$ présente la couche active responsable des propriétés optiques et magnétiques. Les spectres étudiés sont issus de la transition entre les sous niveaux de cette couche.

L'extension spatiale de la couche 4f dans les lanthanides est moins importante que celle des couches pleines $5s^2$ $5p^6$. C'est ce qui caractérise les ions terres rares une fois insérés dans une matrice solide comme dopants. En effet, les rayons des ions terres rares diminuent régulièrement de 1,11 Å pour le cérium à 0,94 Å pour l'ytterbium, à mesure que s'effectue le remplissage de la couche $4f^n$. Ce phénomène est nommé contraction lanthanidique [2] où la fonction d'onde 4f se contracte, de sorte que son maximum se trouve à l'intérieur des couches $5s^2$ $5p^6$. En général, les lanthanides s'ionisent sous forme trivalente avec la perte d'un électron de la couche 4f et deux électrons $6s^2$.

La figure I. 1 représente les niveaux d'énergies des ions de terres rares (TR^{3+}) dans la matrice LaF_3 [3].

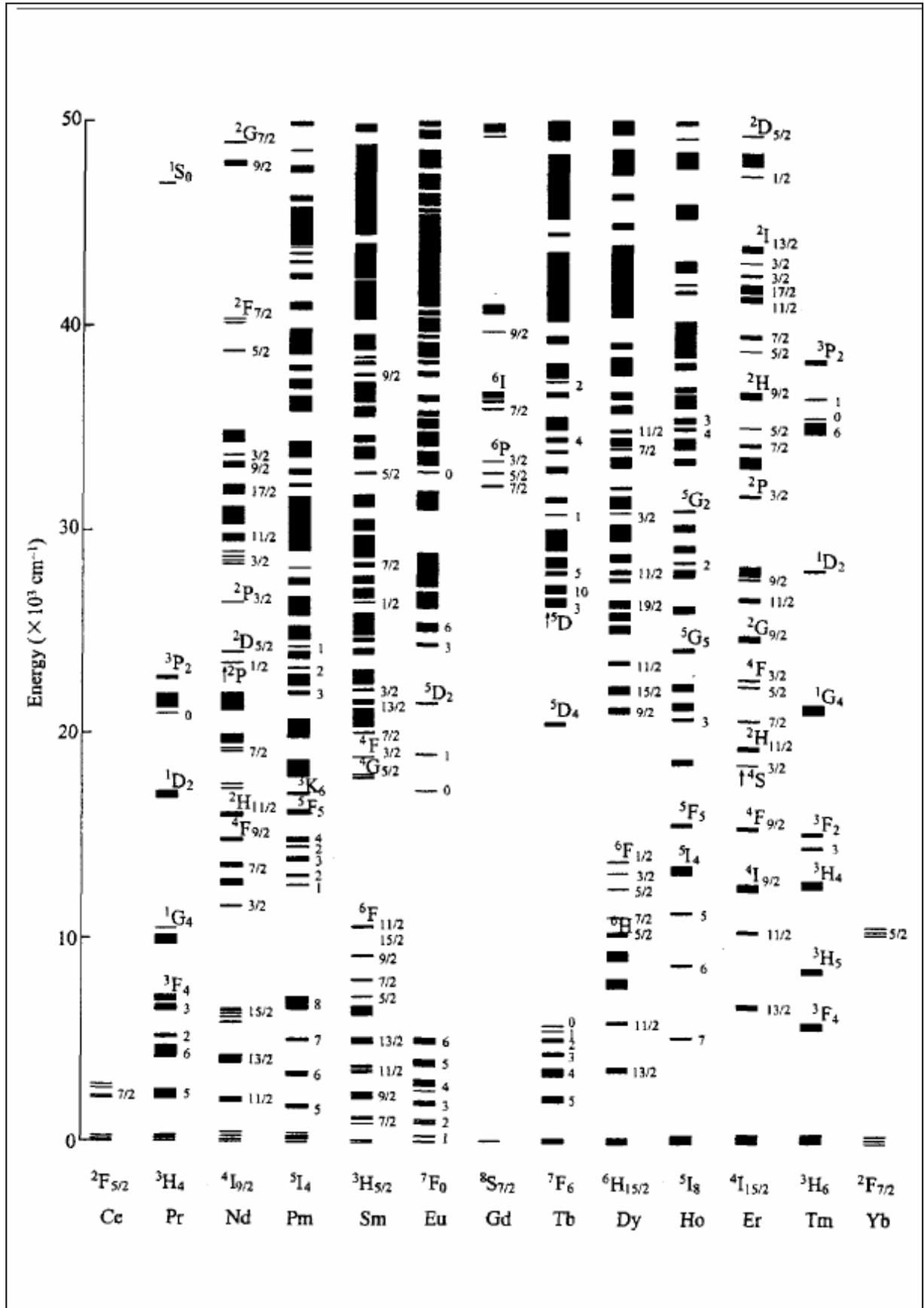


Figure I. 1: Niveaux d'énergie des ions TR³⁺ dans LaF₃

I. 2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares :

La recherche des niveaux d'énergie des ions libres de terres rares nécessite d'écrire l'Hamiltonien en tenant compte de toutes les interactions entre les électrons 4f entre eux et les interactions de ces électrons avec le noyau et les électrons de la couche pleine. En négligeant un certain nombre d'interactions et avec considération des approximations successives pour faciliter la résolution du problème, on peut écrire l'Hamiltonien du système sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (\text{I. 1})$$

L'écriture de l'Hamiltonien peut être exprimée d'une façon simple comme suit :

$$H = H_0 + H_{\text{correctif}} + H_{\text{s.o}} \quad (\text{I. 2})$$

où :

$$\blacktriangleright H_0 = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \quad (\text{I. 3}) \text{ est l'Hamiltonien du champ central.}$$

$\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m}$ est l'énergie cinétique des électrons 4f

$U(r_i)$ est l'énergie potentielle.

Cette approximation dite du champ central décrit chaque électron comme gravitant de manière indépendante autour du noyau et soumis à un potentiel central moyen, résultant de noyau et du nuage électronique environnant.

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

$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ est l'opérateur d'attraction coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau.

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

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ représente la distance entre l'électron i et l'électron j .

Z_e la charge effective du noyau vue par j , r_i est la distance entre l'électron i et le noyau .

$$\downarrow H_{s.o} = \sum_{i,j=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (\text{I. 5})$$

Ce dernier terme d'écrit l'interaction spin orbite
dont :

ξ : est la constante de couplage spin orbite.

\vec{l} : le moment cinétique orbital.

\vec{s} : moment cinétique de spin de l'électron

La dégénérescence de l'état fondamental $4f^n$ est donnée par :

$$G_{14}^n = \frac{14!}{n! (14 - n!)} \quad (\text{I. 6})$$

L'erbium possède 11 électrons dans la couche 4f, donc elle est dégénérée 364 fois. L'étude précédente de l'Hamiltonien nous permet de lever la dégénérescence selon 3 cas :

$H_{\text{correctif}} \gg H_{s.o}$ c'est le couplage LS pur

$H_{\text{correctif}} \ll H_{s.o}$ représente le couplage JJ

$H_{\text{correctif}} \approx H_{s.o}$ couplage intermédiaire

Nous nous limitons ici au premier cas où $H=H_0+H_{\text{correctif}}$ car les orbites 4f sont profondes donc peu sensibles à l'interaction spin orbite.

En conséquence une levée partielle de la dégénérescence en $(2S+1)(2L+1)$ niveaux noté ^{2S+1}L , selon l'approximation de Russell-Sanders, et appelés termes spectroscopiques. Avec une différence d'énergie entre deux termes de l'ordre de 10^4 cm^{-1} .

La prise en compte de l'Hamiltonien $H_{s.o}$ entraîne un éclatement de chaque terme en multiplets $^{2S+1}L_J$ dégénérés $(2J+1)$ fois (**Figure I.2**), avec

$$| L - S | < J < L + S$$

Remarque :

Le schéma des niveaux d'énergie des configuration $4f^n$ de tous les ions lanthanides trivalents observés expérimentalement dans LaCl_3 a été donné dans les années soixante pour des énergies jusqu'à $42\,000\text{ cm}^{-1}$. Récemment, il a été étendu jusqu'à $70\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le cas des ions trivalents de terre rare dans LiYF_4 [4].

La classification de ces niveaux se fait en utilisant la règle de Hund qui réserve le niveau fondamental pour la multiplicité maximale $2S+1$ et la multiplicité orbitale maximale.

Cependant, l'état fondamental des multiplets est déduit de la règle de Hund suivant :

$$N < 2l+1 \quad J=J_{\min}$$

$$N = 2l+1 \quad J=S$$

$$N > 2l+1 \quad J=J_{\max}$$

La règle de Landé, par contre, nous donne la différence entre deux niveaux J et J' :

$$E_{s.o} = \lambda(J+1) - \lambda J' \quad \text{où} \quad \lambda = \pm \xi/2s$$

λ : constante lié à la constante de couplage spin orbite.

- λ positif si la couche est moins qu'à demi remplie.
- λ négatif si la couche est plus qu'à demi remplie.

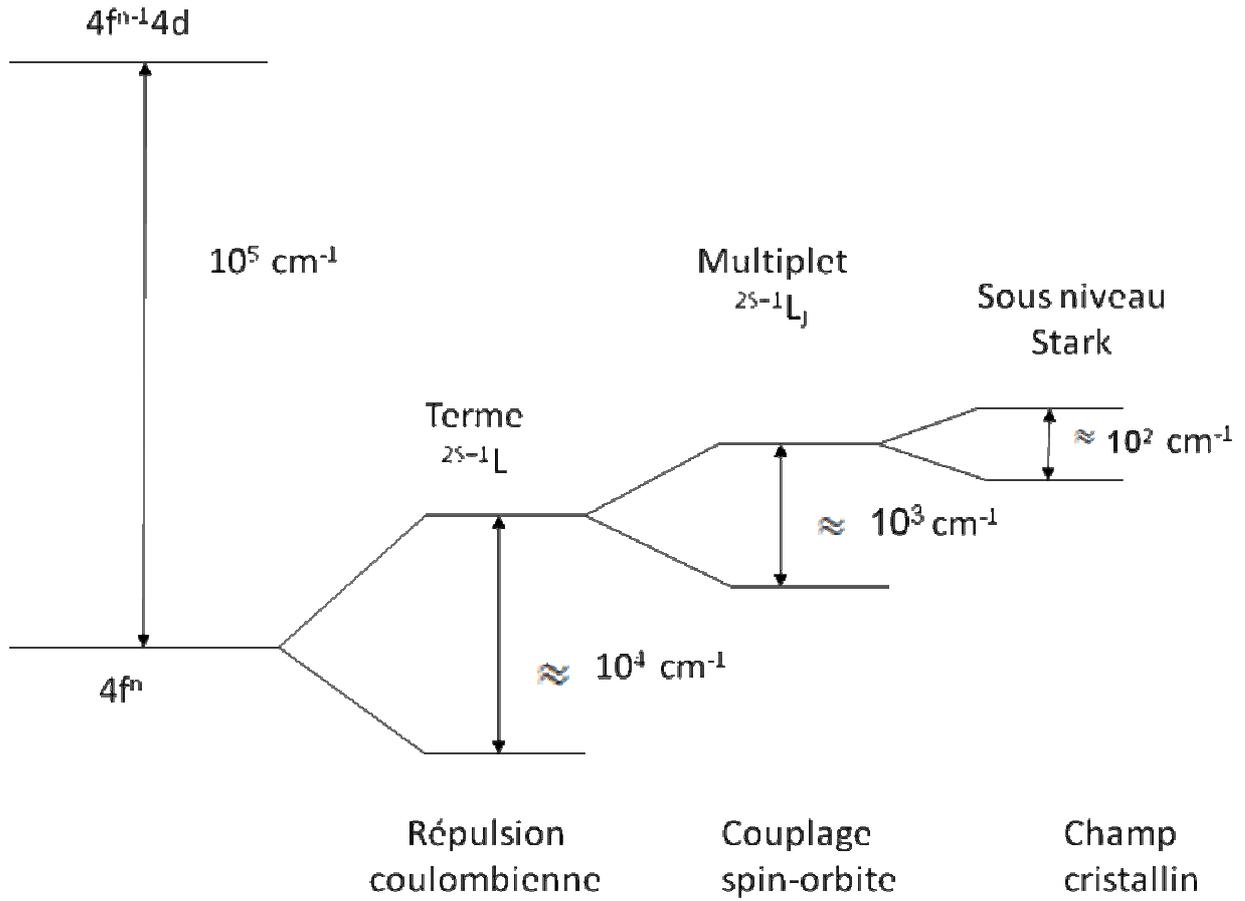


Figure I. 2: Diagramme schématisé de l'éclatement des niveaux énergétiques des ions terres rares sous l'effet de différentes interactions

I. 3 L'ion erbium Er³⁺ :

L'atome de l'erbium Er ($Z=68$) [1] possède une couche 4f contenant 12 électrons. Pour obtenir la forme ionique, l'atome perd les électrons de la couche 6s et un électron de la couche 4f. Sa configuration électronique est $[Xe] 4f^{11}$ et les configurations excitées sont dans l'ordre $4f^{10} 5d$, $4f^{10} 6s$ et $4f^{10} 6p$ où [Xe] est la structure électronique du Xénon qui précède les lanthanides.

L'erbium 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). Les multiplets de la structure fine s'étendent sur 70000 cm^{-1} et comprend 41 niveaux et 182 multiplet de Kramers [2]. L'état fondamental est $^4I_{15/2}$ $\lambda = -793 \text{ cm}^{-1}$ [5] et $\xi = 2380 \text{ cm}^{-1}$ [5].

Le schéma suivant présente les niveaux d'énergie des ions Er³⁺ jusqu'à $32\,000 \text{ cm}^{-1}$.

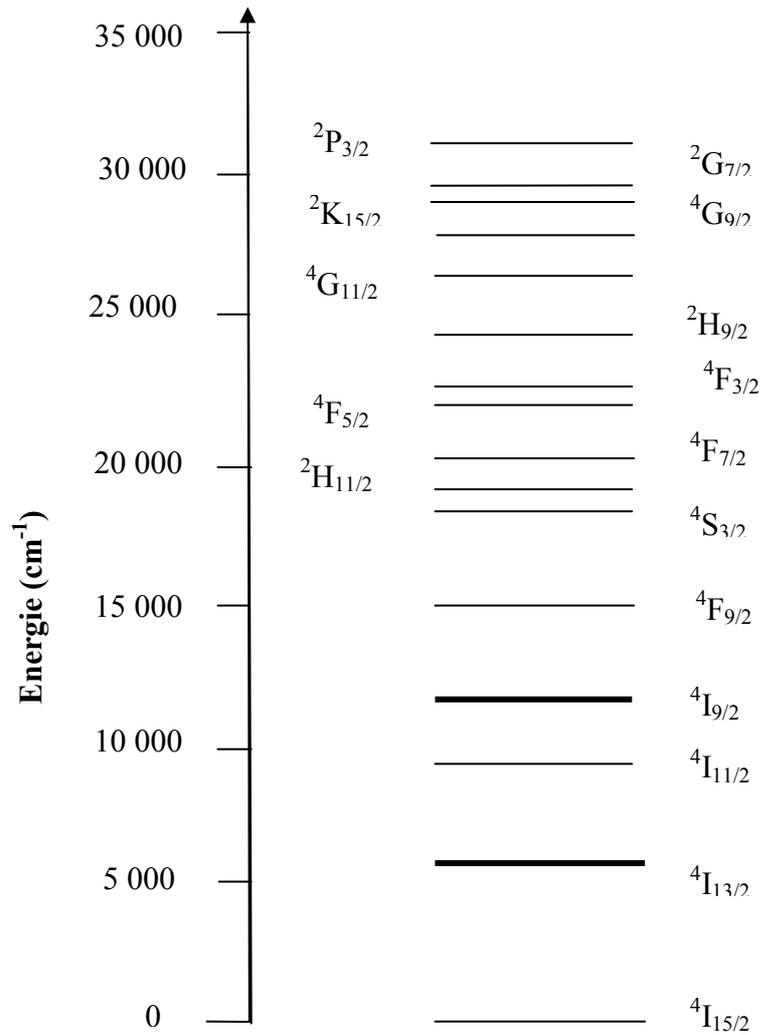


Figure I. 3: Schéma des niveaux d'énergie des ions Er^{3+}

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 l'infrarouge. La longueur d'onde d'émission souhaitée pour des applications à sécurité oculaire est comprise entre 1,5 et 1,55 μm où cette transition ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) est employée en télécommunication ou en télémétrie [6]. L'ion 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 μm . 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

constituée de deux niveaux seulement dans un domaine d'absorption entre 900 et 980 nm et donne une émission laser autour de 1030 nm .

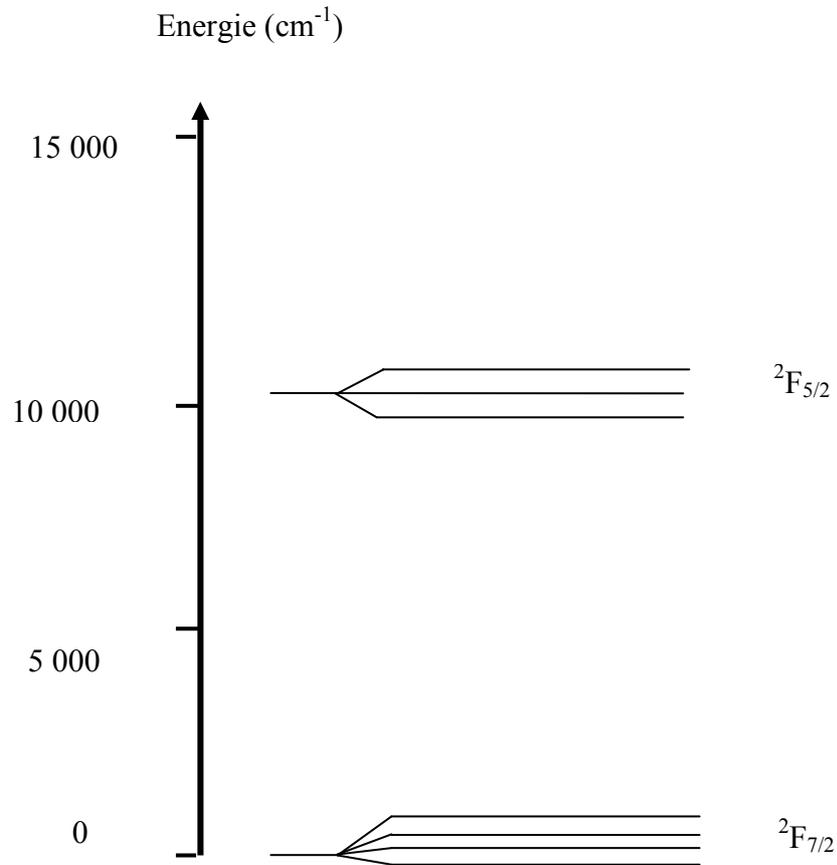


Figure I. 5 : Schéma des niveaux d'énergie des ions Yb³⁺

I. 5 Effet du champ cristallin :

L'action du champ cristallin exercé sur l'ion terre rare introduit dans une matrice cristalline reste faible. Ceci est dû à la présence des couches $5s^2 5p^6$ qui forment un écran électrostatique autour de la couche $4f$.

En considérant l'effet du champ cristallin comme une perturbation, on peut écrire l'Hamiltonien d'un ion terre rare sous la forme :

$$H = H_0 + H_{\text{correctif}} + H_{s.o} + H_{cc} \quad (\text{I. 7})$$

où H_{cc} : est l'Hamiltonien du champ cristallin.

Le problème posé ainsi devient de plus en plus complexe. Ce qui impose de faire des approximations et chercher un modèle qui simplifie l'étude du système. Le modèle choisi est appelé modèle des charges ponctuelles où on considère chaque ion entourant l'ion dopant assimilable à une charge ponctuelle. Les ions ligands créent un champ électrostatique dont le potentiel est donné par :

$$V_c(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{Z_j e}{|R_j - r|} \quad (\text{I. 8})$$

l'ion ligand j a une charge ponctuelle située à la distance r_j . A partir de ce potentiel, l'Hamiltonien du champ cristallin s'écrit :

$$H_{cc} = \sum_i e V_c(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I. 9})$$

où r_i représente la position du $i^{\text{ème}}$ électron de l'ion dopant.

I. 6 Sous niveau Stark :

L'action du champ cristallin, même qu'elle soit de faible intensité, a pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux de structure fine de l'ion dopant en brisant la symétrie qui caractérise l'ion libre introduit dans la matrice cristalline. Chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ éclate en sous niveau Stark. Lorsque le système cristallin est monosite, l'ion dopant ne peut occuper qu'un seul site, donc la détermination des sous niveaux Stark est simple. Par contre, si le système cristallin est multisites, la détermination des sous niveaux Stark est plus compliquée car elle dépend du site occupé par l'ion dopant. Pour les ions possédant un nombre pair d'électrons, exemple du Tm^{3+} , le nombre total J est entier, on aura $2J+1$ sous niveaux Stark. Par contre, les ions tels que Er^{3+} , qui possèdent un nombre impair d'électrons, J est demi entier ce qui nous donne $J+1/2$ sous niveaux Stark.

Le **Tableau I. 1** suivant nous donne le nombre de sous niveaux Sark attendus pour différentes symétries [8].

		Nombre de sous niveaux Stark attendus								
J entier		0	1	2	3	4	5	6	7	8
Structure										
Cubique		1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétraгонаle		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Plus basse symétrie		1	3	5	7	9	11	13	15	17

J demi entier		1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Structure										
Cubique		1	1	2	3	3	4	5	5	6
Autres symétries		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tableau I. 1 : Nombre de sous niveaux Sark attendus pour différentes symétries

I. 7 Règle de sélection :

L'interaction entre le rayonnement et la matière est principalement de trois types : dipolaire électrique, dipolaire magnétique et quadripolaire électrique. Selon ces formes d'interaction différentes, les règles de sélection rendent possible ou interdisent des transitions entre les multiplets $^{2S+1}L_J$.

Ainsi, pour l'ion libre les transitions dipolaires électriques, obéissent aux règles suivantes :

$$\Delta S=0 \quad \Delta L= 0, \pm 1 \quad \Delta J= 0, \pm 1 \quad \text{sauf pour la transition } 0 \rightarrow 0$$

Ce qui fait que les transitions dipolaires électriques $4f \rightarrow 4f$ par la règle de Laporte sont interdites, c'est des transitions de même parité. Tandis que pour la transition dipolaire magnétique les transitions ne sont permises que pour les niveaux de même état.

En introduisant l'ion terre rare dans une matrice et sous l'effet du champ cristallin, les états de la configuration $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1} 5d$. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont connues par les transitions dipolaires forcées impliquant les règles de sélection suivantes :

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

Les transitions dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques pour l'ion libre ou l'ion soumis dans un champ cristallin ont un effet faible devant la transitions dipolaires électriques donc elle peuvent être négligées.

I. 8 Relaxation multiphonons

Dans un matériau dopé terre rare, les vibrations du réseau cristallin provoquent le processus de relaxation multiphonons. Ce phénomène est défini comme étant une désexcitation non radiative d'un niveau excité vers un niveau juste inférieur. Le taux de cette relaxation est calculé du taux du niveau excité auquel on soustrait le taux de la relaxation radiative (à faible concentration $\leq 1\%$) [9].

En effet, la probabilité de transitions W_i est donnée par la relation suivante [10]:

$$W_i = \sum (A_{ij} + W_{nrj}) \quad (\text{I. 10})$$

A_{ij} : probabilité de transition radiative.

W_{nrj} : probabilité de transition non radiative.

On peut ainsi calculer la durée de vie radiative d'un niveau excité à partir de :

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \quad (\text{I. 11})$$

Où τ_r est la durée de vie radiative et τ_{nr} est la durée de vie non radiative.

Ainsi, on constate que si la transition non radiative est importante elle peut avoir de l'influence sur l'émission et aussi le matériau puisque ce processus signifie le réchauffement du cristal.

Pour cela, de nombreuses études ont porté beaucoup d'intérêt pour l'interaction ion phonon dans différentes matrices hôtes dopées par des ions actifs. Les résultats montrent la dépendance de la relaxation multiphonons de trois facteurs principaux :

- dépendance de température
- dépendance d'énergie du gap
- dépendance de phonons énergétiques

Cependant la concentration et la puissance d'excitation ne jouent aucun rôle dans la variation de ce phénomène.

a) Dépendance de température :

Riesebergue et Moos [11] ont montré dans leur théorie la relation entre la probabilité de transition, température et le nombre de phonons mis en jeux par la relation suivante [12] :

$$W_{nr} = W_{nr}^0 (n_i + 1)^p \quad (\text{I. 12})$$

Où W_{nr}^0 est la probabilité d'émission spontanée, n_i est le taux d'occupation du $i^{\text{ème}}$ mode vibrationnel et p nombre de phonons.

D'après la statistique de Bose Einstein n_i s'écrit :

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \quad (\text{I. 13})$$

Supposons par cette théorie que les phonons émis ont la même énergie $\Delta E = P_i h\nu_i$.
La **Figure I. 6** montre la dépendance de la probabilité de transition multiphonons avec la température .

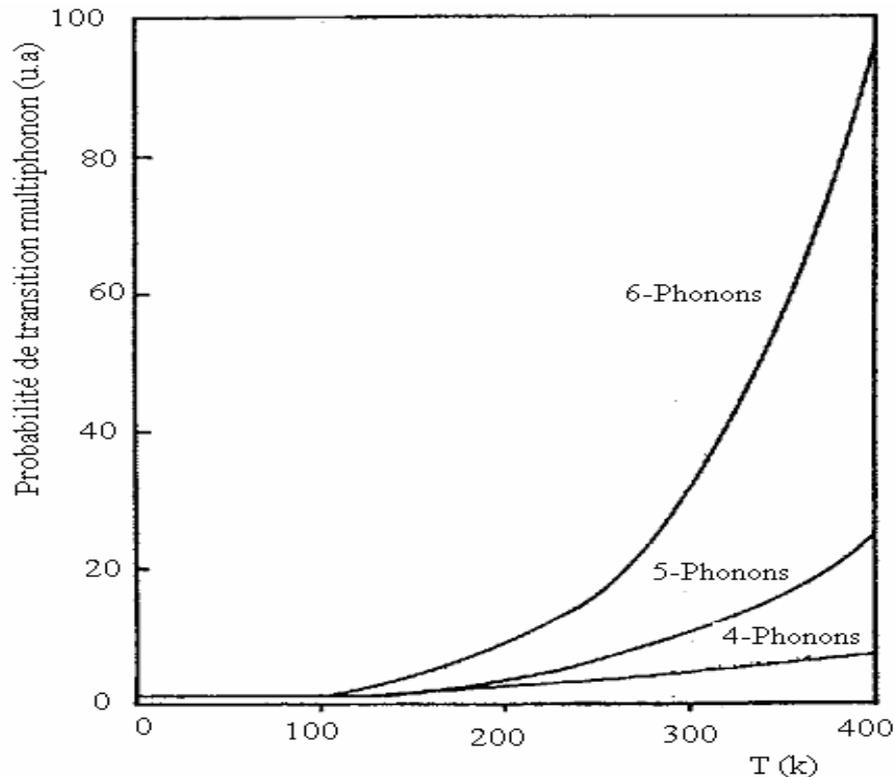


Figure I. 6 : Probabilité de transition multiphonons en fonction de la température [13]

b) Dépendance de phonons énergétique :

Le nombre et l'énergie des phonons émis joue un rôle important dans le taux de la relaxation multiphonons. En effet, même à une grande température, la durée de vie d'un niveau excité reste indépendante si le nombre de phonons nécessaires est au moins dix phonons pour assurer la transition vers le niveau inférieur le plus proche [13]. Par contre la luminescence est éteinte lorsque au moins quatre phonons assurent la transition. En ce qui concerne l'énergie, chaque matériau est caractérisé par l'énergie de phonons. Plus l'énergie de phonons est grande l'émission multiphonons est importante.

c) Dépendance d'énergie :

Une étude faite sur différents niveaux excités des ions terres rares en fonction de l'écart énergétique entre le niveau excité et le niveau inférieur le plus proche affirme que la probabilité de relaxation multiphonons est importante dans l'intervalle 1 000 et 1 500 cm^{-1} , et diminue lorsque le gap est supérieur a 3000 cm^{-1} .

Donc, on peut écrire la probabilité de transition non radiative impliquant l'énergie du gap sous la forme suivante **[10]** :

$$W_{nr} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad \text{(I. 14)}$$

I. 9 Luminescence Stokes et anti-Stokes :

La photoluminescence est le phénomène d'émission d'un rayonnement quand le matériau est excité avec un faisceau de photons. L'énergie des photons émis est, en général inférieure à celle des photons excitateurs. On parle ici de la luminescence Stokes. Par contre, la luminescence est dite anti stokes lorsque l'énergie de photons émis est supérieure à celle de photons excitateurs. L'étude que nous présentons porte essentiellement sur la luminescence anti-Stokes dont les trois mécanismes responsables de cette luminescence sont :

- mécanisme de transfert d'énergie
- mécanisme d'absorption successive
- mécanisme d'avalanche

I.9.1 Mécanisme de transfert d'énergie :

L'introduction d'un ion lanthanide dans une matrice provoque la réduction de la distance moyenne entre deux ions qui provoquent à son tour une interaction entre les ions optiquement actifs.

Cette interaction est sous forme de transfert d'énergie partielle ou totale d'un ion donneur noté ion A et un autre ion qu'on appelle accepteur ou activateur noté B.

Le transfert d'énergie, ainsi défini peut être effectué entre deux ions identiques ou de nature différente.

a) Types de transfert d'énergie :

Les différent types de transferts d'énergies qu'on peut rencontrer sont (**Figure I. 2**) :

1) Transfert radiatif résonant :

L'ion A se désexcite en émettant un photon qui sera absorbé par ion B.

2) Transfert non radiatif résonant :

On a un transfert résonant mais sans échange de photon. Quand ce transfert a lieu entre un ion donneur et un ion accepteur de même nature, l'énergie migre d'un ion à l'autre. Cette migration se poursuit jusqu'à ce qu'un ion se désexcite en émettant un photon ou qu'il y ait un piégeage de l'énergie par un défaut (impureté, agrégat, défaut.....)

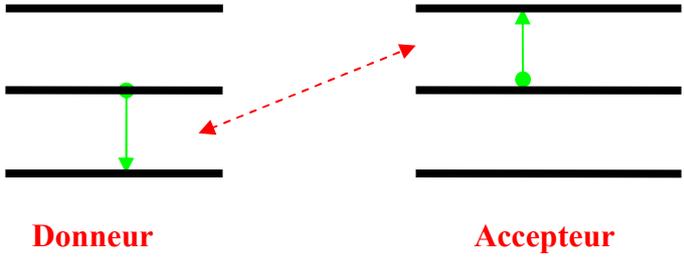
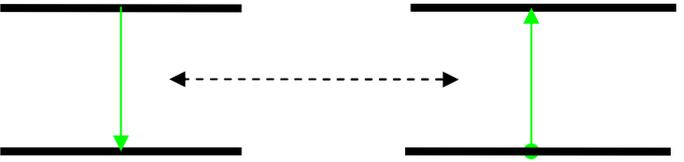
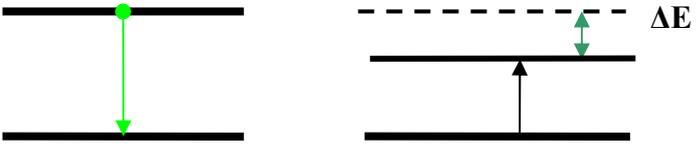
Schéma de transfert d'énergie	Types de Transferts
 <p style="text-align: center;">Donneur Accepteur</p>	<p>Relaxation Croisée</p>
 <p style="text-align: center;">Donneur Accepteur</p>	<p>Radiatif et Résonant (échange de photon)</p>
 <p style="text-align: center;">Donneur Accepteur</p>	<p>Non Radiatif et Résonant (échange de phonon)</p>
 <p style="text-align: center;">Donneur Accepteur</p>	<p>Non Radiatif et non Résonant (Assisté par phonons)</p>

Figure I. 7 : Différents Types de transferts d'énergie

3) Transfert non radiatif non résonnant :

Dans ce cas le transfert d'énergie se fait avec l'émission ou l'absorption d'un ou plusieurs phonons pour assurer la conservation de l'énergie.

4) Relaxation croisée ou (self –quenching)

L'ion A transfère une partie de son énergie à l'ion B et les ions se trouvent dans des niveaux excités d'énergie intermédiaire.

Quand les deux ions sont identiques, on parle d'auto extinction ou (self quenching).

5) Addition de Photons par Transfert d'Energie (ATPE) : Si ce transfert se produit plusieurs fois on parle de l'effet ATPE (Addition de Photons par Transfert d'Energie) ou le (up conversion).

6) Transfert coopératif : On parle aussi de l'effet coopératifs (**Figure I. 8**) lorsque deux ions A et B excités transfèrent simultanément leurs énergie vers le niveau E_C de l'accepteur avec $E_A = E_B$ et $2E_A = E_C$.

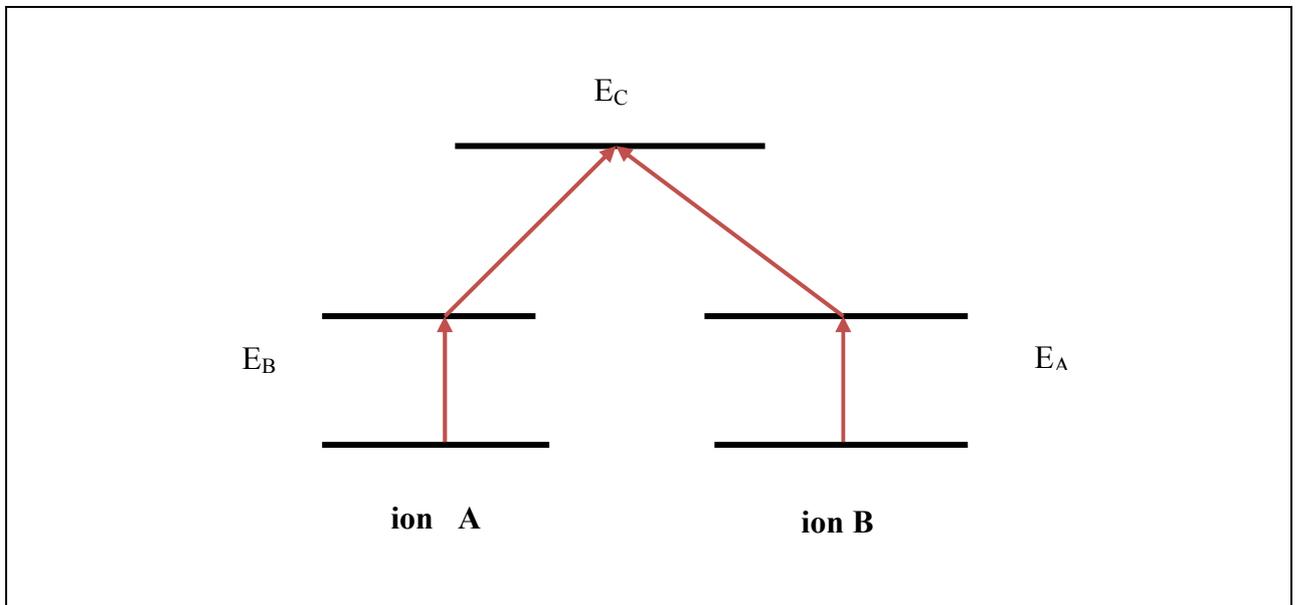


Figure I. 8 : Transfert coopératif

b) Transfert d'énergie entre l'ytterbium et l'erbium:

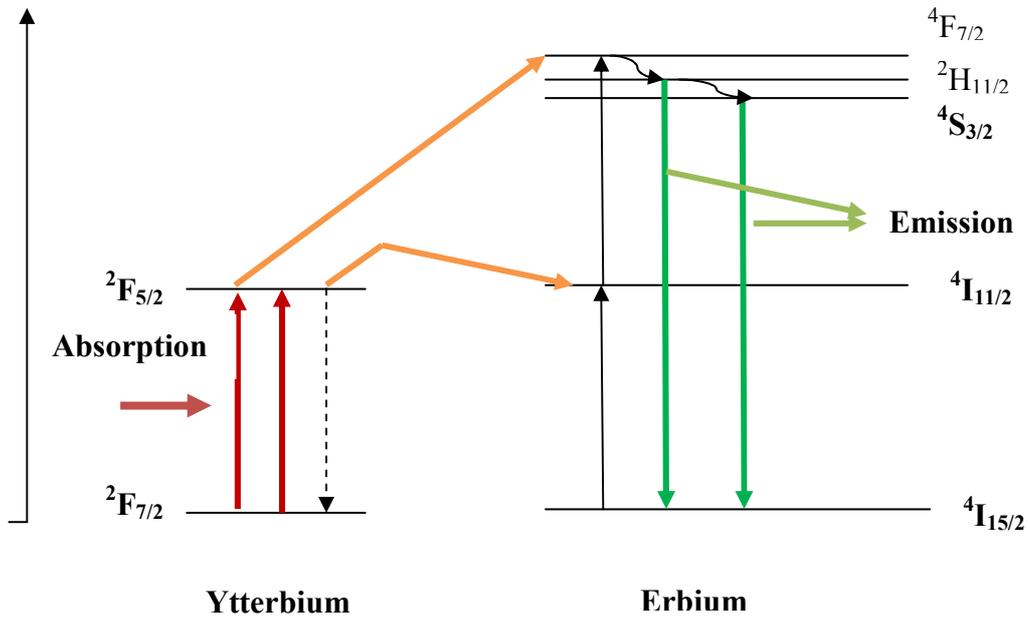


Figure I. 9: Transfert d'énergie par up conversion entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}

Cette figure représente le mécanisme de transfert d'énergie de type up conversion entre l'ion Yb^{3+} et l'ion Er^{3+} . Une absorption du rayonnement de la part de l'ion Ytterbium permet de peupler le niveau $^2F_{5/2}$ ensuite l'énergie transférée à l'ion Erbium peuplera le niveau $^4F_{7/2}$. Une première désexcitation donne une émission verte à partir du niveau $^2H_{11/2}$ peuplé par une relaxation non radiative à partir du niveau $^4F_{7/2}$. De la même manière, on obtient une émission verte du niveau $^4S_{3/2}$.

c) Etude du mécanisme :

Pour l'étude du mécanisme de transfert d'énergie du type up conversion , nous prenons le modèle simple à trois niveaux comme le montre la figure suivante :

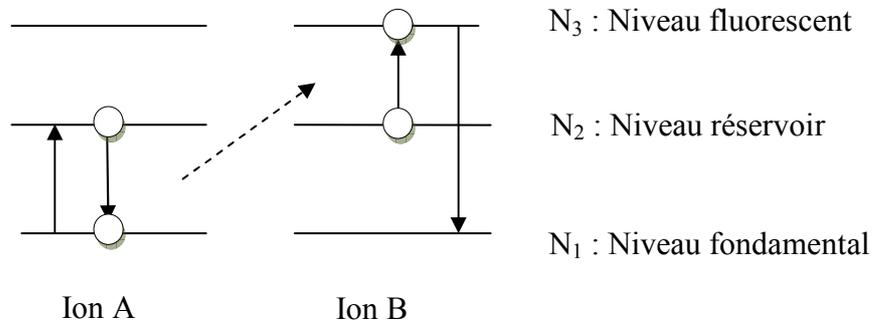


Figure I. 10 : Schéma représente le mécanisme de transfert d'énergie

La variation de population des niveaux 2 et 3 s'écrit :

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{12}n_1 - \frac{n_2}{\tau_2} - 2Cn_2^2 \quad (\text{I. 15})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = Cn_2^2 - W_{31}n_3 \quad (\text{I. 16})$$

W_{ij} : probabilité d'absorption correspondre à la transition $i \rightarrow j$

n_i : population du niveau i ou $i=1, 2, 3$

τ_2 : durée de vie du niveau 2

C : coefficient de transfert

Cn_2^2 : probabilité de transfert

Le facteur 2 montre qu'il faut deux quantum d'énergie provenant du niveau 2 pour ramener l'ion au niveau 3.

A l'équilibre :

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad (\text{I. 17})$$

$$\text{On aura donc } W_{31}n_3 = Cn_2^2 \quad (\text{I. 18})$$

$$W_{12}n_1 = \frac{n_2}{\tau_2} + 2Cn_2^2 \quad (\text{I. 19})$$

*Si $Cn_2 \gg \frac{1}{\tau_2}$ on aura donc $W_{12}n_1 = 2Cn_2^2$

$$\text{D'où } n_2^2 = \frac{W_{12}n_1}{2C} \quad \text{C'est-à-dire : } n_1 \frac{W_{12}}{2} = W_{31}n_3$$

L'intensité de la fluorescence est proportionnelle à l'intensité du faisceau exciteur.

$$\text{*Si } Cn_2 \ll \frac{1}{\tau_2} \text{ l'équation (I. 19) devient } \frac{n_2}{\tau_2} = W_{12}n_1$$

En tenant compte de l'équation ((I. 18) on aura : $n_3 W_{31} = C(W_{12}n_1\tau_2)^2$

Dans ce cas l'intensité de fluorescence est proportionnelle au carré de l'intensité du faisceau exciteur.

I. 9. 2 Mécanisme d'absorption successive :

Contrairement au transfert d'énergie, le mécanisme d'absorption successive ne met en jeu qu'un seul ion. Cet ion peuple le niveau fluorescent par absorption successive de deux photons. Le premier photon permet à l'ion qui se trouve à l'état fondamental la transition à un niveau plus haut appelé réservoir qui possède une durée de vie longue, variant de 1 à 10 ms pour les ions trivalents (**Figure I. 11**).

Le deuxième photon assure le passage à partir du niveau réservoir jusqu'à l'état fluorescent. Ce dernier est caractérisé par une durée de vie de l'ordre de 100µs pour les ions de terres rares. Ce qui favorise un bon stockage de l'énergie et une grande section efficace d'émission pour la transition vers le niveau fondamental.

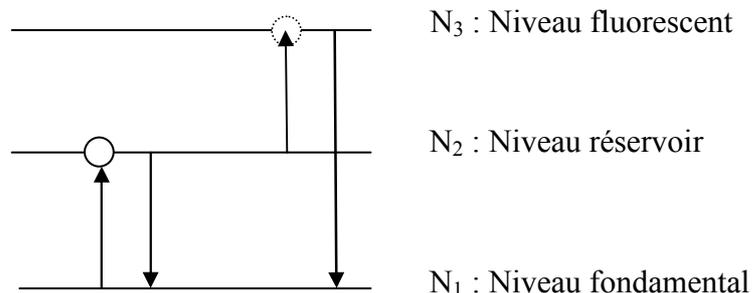


Figure I. 11 : Schéma du mécanisme d'absorption successive à deux photons

a) Mécanisme d'absorptions successives de Er³⁺ :

Pour les ions Er³⁺ on peut distinguer deux émissions anti Stokes :

Une émission verte à partir du ⁴S_{3/2} (ou ²H_{11/2}).

Une émission bleue à partir du ²P_{3/2}

❖ **émission verte :**

Le niveau ⁴F_{9/2} est peuplé après excitation non résonante, et après une désexcitation de ce niveau il y a peuplement du niveau ⁴I_{13/2} .

L'absorption d'un deuxième photon permet d'exciter le niveau ⁴F_{5/2} qui se d'excite pour peupler le niveau émetteur vert ⁴S_{3/2} (**Figure I. 12**).

❖ **émission bleue :**

Un troisième photon absorbé par les ions provoque l'émission bleue à partir du ²P_{3/2}.

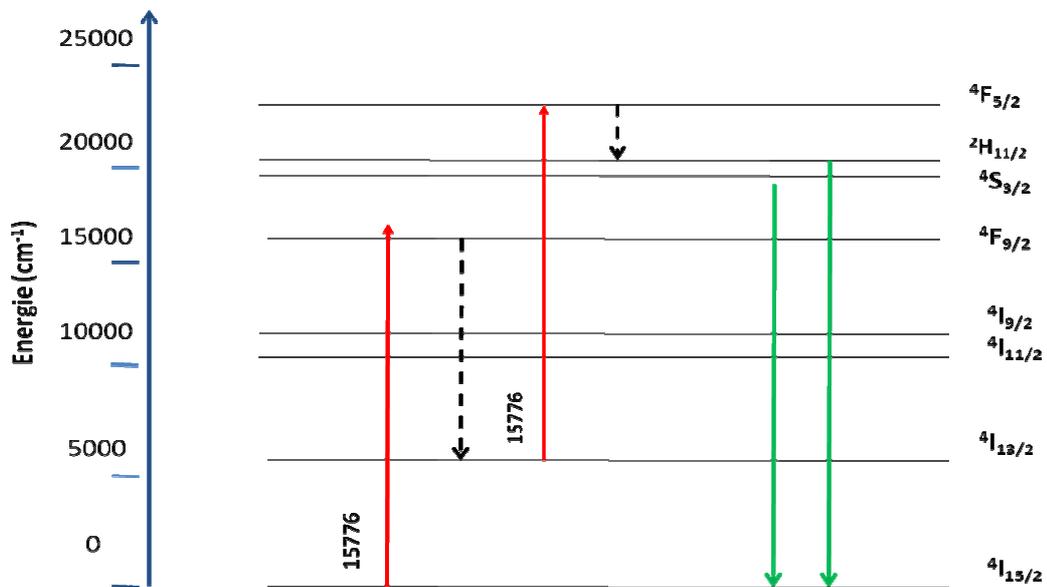


Figure I. 12 : Schéma de l'émission verte (absorption de deux photons)

b) Etude du mécanisme :

On considère un modèle simplifié ne comportant que 3 niveaux.

Les équations de population des niveaux (Figure I.10) 2 et 3 s'écrivent :

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{12}n_1 - W_{23}n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (\text{I. 20})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = W_{23}n_2 - W_{31}n_3 \quad (\text{I. 21})$$

Où n_1, n_2, n_3 : la population des niveau 1, 2, 3 respectivement.

τ_2, τ_3 : la durée de vie des niveau 2, 3 respectivement.

W_{12}, W_{23} : la probabilité d'absorption correspondant à la transition $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ respectivement

W_{31} : la probabilité d'émission correspondant à la transition $3 \rightarrow 1$

$$\text{où } W_{12} = \frac{\sigma_{12} I_a}{h\nu_a} \quad \text{et} \quad W_{23} = \frac{\sigma_{23} I_b}{h\nu_b}$$

σ_{23}, σ_{12} : section efficace d'absorption pour la transition $2 \rightarrow 3$ et $1 \rightarrow 2$ respectivement.

I_a : intensité de photon a effectue la transition $1 \rightarrow 2$

I_b : intensité de photon b effectue la transition $2 \rightarrow 3$

Dans notre étude les deux photons a et b sont identiques car on utilise une seule source d'excitation. Pour cela, on prend dans ce qui suit $I = I_a = I_b$

$h\nu$: énergie de photon.

$$\text{A l'équilibre : } \frac{dn_3}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad \text{d'où} \quad W_{31}n_3 = W_{23}n_2 \quad (\text{I. 22})$$

$$\text{et} \quad W_{12}n_1 = W_{23}n_2 + \frac{n_2}{\tau_2} \quad (\text{I. 23})$$

$$\text{*Si } W_{23} \ll \frac{1}{\tau_2} \quad \text{on aura} \quad W_{12}n_1 = \frac{n_2}{\tau_2} \quad (\text{I. 24}) \quad \text{donc} \quad n_2 = W_{12}n_1\tau_2$$

C'est à dire que la population du niveau métastable n_2 est dans ce cas proportionnelle à sa durée de vie τ_2 .

A partir de l'équation (I. 22) et (I. 23) :

- On remarque que l'intensité de la fluorescence augmente avec τ_2 donc l'efficacité de la up conversion augmente lorsque la durée de vie du niveau métastable augmente.

Compte tenu de l'équation (I. 22) on peut écrire :

$$W_{31}n_3 = W_{23}n_2 = \frac{\sigma_{23} I}{h\nu} \frac{\sigma_{12} I n_1 \tau_2}{h\nu} \quad (\text{I. 25})$$

- La dernière équation montre que l'intensité de la fluorescence est proportionnelle au carrée de l'intensité du faisceau de pompe.

*Si $W_{23} \gg \frac{1}{\tau_2}$ on peut négliger n_2/τ_2 devant W_{23} d'où : $W_{12}n_1 = W_{23}n_2$

Par conséquent l'équation **(I. 22)** devient alors :

$$W_{31}n_3 = W_{23}n_2 = W_{12}n_1 \quad \textbf{(I. 26)}$$

Cette équation montre que la fluorescence varie linéairement avec l'intensité des photons absorbés, mais elle est indépendante de la durée de vie du niveau réservoir.

I. 9. 3 Mécanisme par avalanche de photons :

L 'effet d'avalanche de photons a été découvert pour la première fois lors de l'étude des compteurs quantiques pour infrarouge basés sur les ions Pr^{3+} [14, 15]. Ce phénomène se produit lorsque deux ions, l'un d'eux se trouve sur le niveau fondamental et l'autre sur le niveau fluorescent. Ce dernier qui se désexcite et descend à un niveau métastable en cédant une partie de son énergie à l'ion sur l'état fondamental, ce lui ci va être exciter et monte sur un état métastable (**Figure I. 13**).

L'avalanche de photon est caractérisée par un seuil au dessous duquel on n'obtient pas d'émission et au dessus duquel le niveau métastable se peuple rapidement.

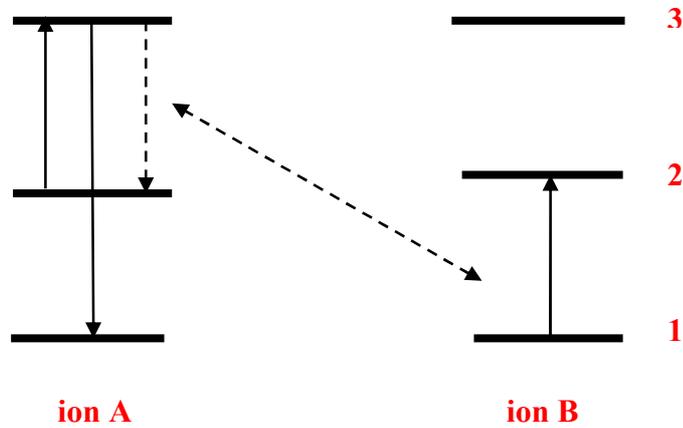


Figure I. 13 : Schéma de transfert par avalanche de photons

Références:

- [1] E. Biéumont, Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques
Edition de Boek Université, Bruxelles (2006)
- [2] B. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths. Wiley Interscience, Next York,
(1965)
- [3] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, J. Chem. Phys., **90** (1989)
3443
- [4] R. T. Wegh, A. Meijerink, R. J. Lamminmäki, J. Hölsä, J. Lumin. 87, **89** (2000)1002.
- [5] J.-C. Bunzli, Chimie minérale 1, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
- [6] E. Tanguy, Thèse de Doctorat (1996). Université de Paris XI Orsay.
- [7] D. Vivien, Revue Phys. Appl. **21** (1986) 709
- [8] A. A. Kaminskii, *Laser crystals*, Springer-Verlag Ed.14 (1981)
- [9] C. Labbé, Thèse de Doctorat (1999). Université de Caen
- [10] M. J. Weber, Phys. Rev. **8** (1973) 1
- [11] L. A. Riseberg et H.W. Moos, Phys. Rev., **174** (1968) 429
- [12] L. A. Riseberg, W. B. Gandrud, and W. Moos, Phys. Rev. **159** (1967)21
- [13] L. A. Riseberg and M. J. Weber, Progress in optics, **14** (1976) 89
- [14] J. S. Chivian, W.E Case, D. D. Eden, Appl. Phys. Lett. **35** (1979)124
- [15] A. W. Kueny, W. E. Case, M. E. Koch, Journal of Optical Society of America, **6** (1989)
639

Chapitre II

Matrices fluorites
Techniques spectroscopiques

Chapitre II : Techniques de synthèse des cristaux et techniques spectroscopiques

- II. 1 Techniques expérimentales de synthèse des monocristaux
 - II. 1. 1 Méthode de tirage Bridgman-Stockbarger
 - II. 1. 2 Méthode de tirage Czochralski
- II. 2 Propriétés physico-chimiques des matrices étudiées
 - II. 2. 1 CaF_2
 - II. 2. 2 $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$
 - II. 2. 3 CdF_2
- II. 3 Propriétés structurales des matrices étudiées
 - II. 3. 1 Structure de type fluorine
 - ✦ CaF_2
 - ✦ $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$
- II. 4 Techniques de caractérisation spectroscopique
 - II. 4. 1 Spectroscopie d'absorption
 - II. 4. 2 Spectroscopie d'émission
 - II. 4. 2 A) Sources d'excitation dans les montages d'émission
 - d) Laser à argon
 - e) Laser à colorant
 - f) Diode laser
 - II. 4. 2 B) Montages d'émission
 - Simple excitation
 - Double excitation
 - II. 4. 3 Obtention des spectres d'excitation
 - II. 4. 4 Montage expérimental pour la mesure de la température

Références

II Techniques expérimentales de synthèse et de spectroscopie optique

II. 1 Technique de préparation des monocristaux :

Différentes techniques de croissance cristalline basées sur le refroidissement lent du bain fondu peuvent être appliquées pour l'élaboration des monocristaux. Les principales techniques utilisées dans leurs l'élaboration sont la technique Bridgman et la technique de Czochralski :

II. 1. 1 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 de 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 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 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 10mm/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.

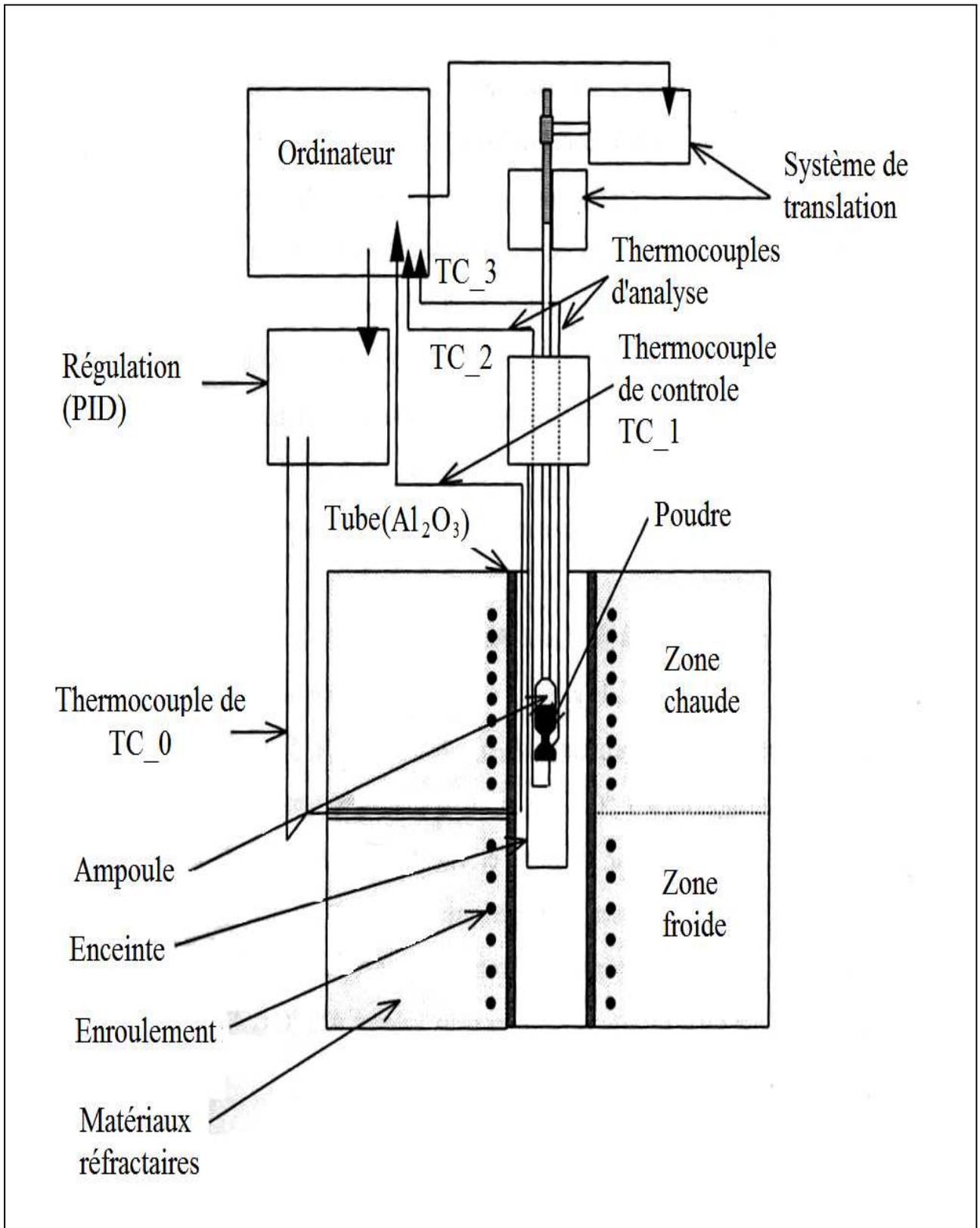


Figure II. 1: Méthode Bridgman classique (verticale)

II. 1. 2 Méthode de tirage Czochralski :

L'élaboration de monocristaux en utilisant cette technique a vu le jour pour la première fois en 1916 [1] où l'inventeur Jan Czochralski a découvert d'une façon accidentelle un fil de bonne qualité cristalline lorsqu'il a fait tomber sa plume à écrire dans un creuset d'étain fondu. Czochralski a tiré rapidement sa plume et aperçu qu'un fil mince de métal solidifié était pendu à la pointe de cette plume.

Ainsi, le principe de cette technique est simple (**Figure II. 2 et II. 3**) : elle consiste à amener un germe monocristallin, ou à défaut une tige de platine pointue, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur, le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. En s'approchant de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe.

La conception de nouvelles machines de croissance de monocristaux pour des utilisations industrielles existe actuellement de façon obligatoire et nécessaire pour améliorer la qualité des monocristaux. Pour ce but, les compétences sont: chimie, cristallographie, mesures physico-chimiques, hydrodynamiques et cinétiques, croissance cristalline haute température de monocristaux massifs, épitaxie en phase liquide, usinage orienté et mise en forme des cristaux, conception de machines de croissance (**Figure II. 4**).

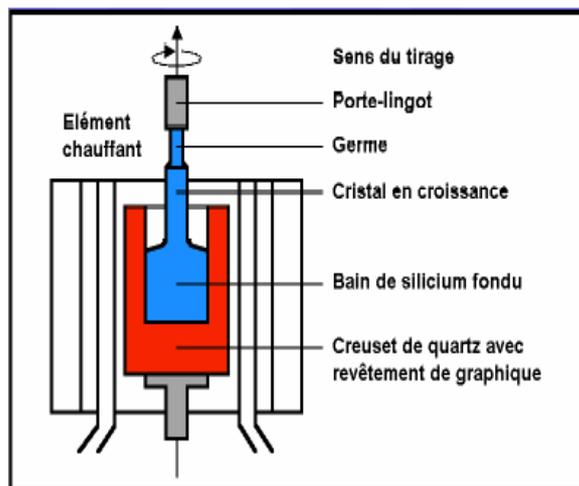


Figure II. 2 : Méthode Czochralski

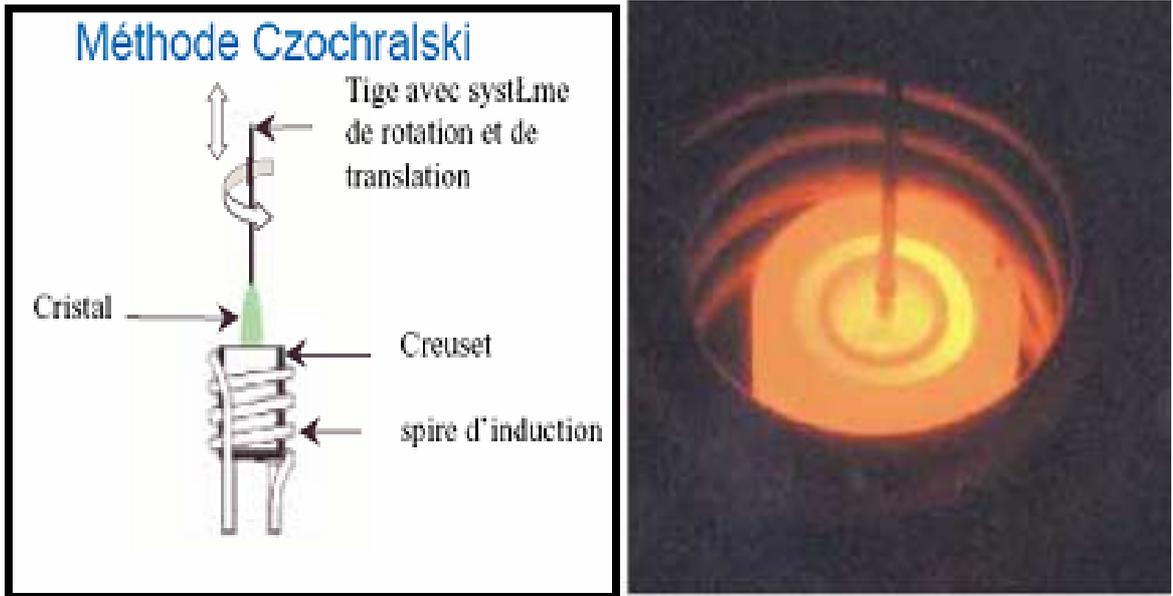


Figure II. 3 : Un Schéma simplifié de la méthode Czochralski (à gauche), une photo représentant le cristal, creuset et la spire d'inductance (à droite) [2]

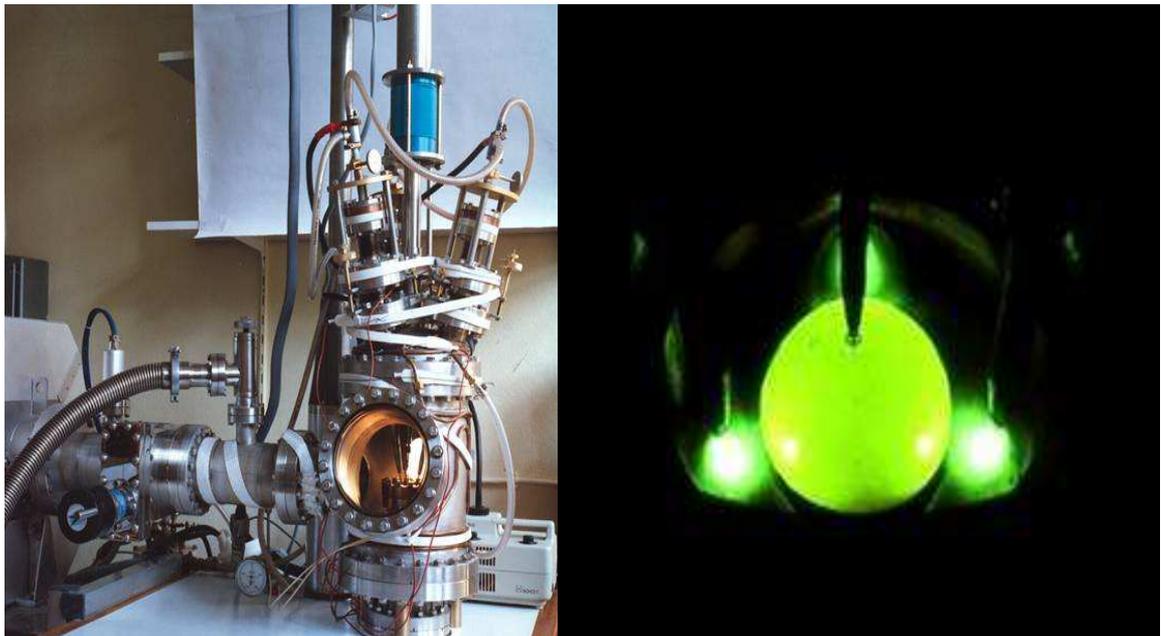


Figure II. 4 : Four tri arcs sous UHV et Tirage Czochralski aux "tri arcs"[3].
Elaboration de cristaux par les méthodes Czochralski, Bridgman au moyen de Fours à arcs, haute fréquence et résistifs sous atmosphère, vide ou ultravide.

II. 2 Propriétés physico-chimiques des matrices étudiées :

II. 2. 1 CaF₂:

La matrice CaF₂ a la structure cubique dite fluorine. Son paramètre de maille est $a = 5,46 \text{ \AA}$ [4] et son groupe d'espace est O_h selon la notation Schönflies-Fedorov ou $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ selon la notation Hermann-Mauguin. Elle a une température de fusion assez élevée [5] autour de 1400 °C. Elle possède une conductivité thermique λ comparable à celle du matériau laser YAG [6]. Cette propriété lui permet d'être choisie comme un très bon matériau pour la réalisation des lasers de fortes puissances. On insiste ici sur le fait que la conductivité thermique est un paramètre très important qui traduit la capacité du matériau à dissiper la chaleur lors de l'effet laser.

D'autre part, CaF₂ présente aussi l'avantage des systèmes désordonnés tels que les verres. En effet, l'indice de réfraction du verre phosphate est de 1.5 et celui de CaF₂ est de 1.42 [7]. L'introduction d'ions terres rares provoque l'augmentation de cet indice. En d'autres termes, la fluorine présente des propriétés optiques très proches des matériaux vitreux.

La matrice CaF₂ possède aussi une excellente transparence de l'ultraviolet (0.15 μm) à l'infrarouge (9 μm) [8-10]. Un nombre élevé de transitions optiques dans le domaine visible et infrarouge et un rendement quantique très élevé assuré grâce à l'énergie faible des phonons qui fait diminuer les transitions non radiative.

En plus de tous ces avantages regroupées dans le **Tableau II. 1**, la cristallogénèse de ce matériau est bien maîtrisée [11] et que l'on fabrique à l'aide de différentes méthodes : soit sous forme de cristaux massifs (Bridgman, Czochralski), soit sous forme de couche minces (MBE) [12, 13].

Les propriétés optique, structurale et thermomécanique remarquables de la matrice CaF₂ encourage beaucoup de chercheurs à l'étudier et découvrir les horizons de sa performance.

En effet, l'étude réalisée par Sorokin en 1961 a permis d'obtenir une émission laser du CaF₂ dopé par le samarium Sm³⁺ [14]. Trois ans plus tard, en 1964 le premier laser pompé par diode laser est obtenu à partir d'une matrice CaF₂ dopé uranium [15]. Aussi les travaux effectués sur l'ion Tm³⁺ en 1966 [16] fait surgir le premier compteur quantique.

Propriétés	La matrice CaF₂
Paramètre de maille	a=5,46 Å [4]
Groupe d'espace	O _h ou $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ [17]
Système cristallin	cubique
Température de fusion	1360 °C ou 1418 °C [7]
Conductivité thermique	9.7 Wm ⁻¹ K ⁻¹ [18]
Energie de phonons	E=496 cm ⁻¹ [5] , (495cm ⁻¹) [9]
Indice de réfraction	n= 1,42 [7, 19]

Tableau II. 1: Propriétés de la matrice CaF₂

En industrie, la fluorine sous forme monocristalline est utilisée en nanolithographie comme élément optique parce que c'est l'un des seuls matériaux n'étant pas endommagé par les longueurs d'ondes de l'ordre de 0.2 μm [20].

Le CaF₂ sert aussi comme support d'écriture car la métallisation de la surface par une irradiation aux électrons permet d'obtenir des résolutions de gravure de l'ordre de la dizaine de nanomètre.

II. 2. 2 Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ :

Le fluorure mixte de Strontium et de Cadmium Sr_{0,3} Cd_{0,7}F₂, étant une solution solide du système cubique CdF₂-SrF₂. Vu qu'il possède la même structure que la matrice CaF₂, présente à son tour l'avantage des systèmes désordonnés. Nous avons pris l'indice de réfraction de cette matrice comme étant l'indice moyenné en fonction des concentrations de CdF₂ (n=1,53) et SrF₂ (n=1,442) comme le montre la relation suivante :

$$n_{(Sr\ 0,3Cd\ 0,7F_2)} = 0,7n_{(CdF_2)} + 0,3n_{(SrF_2)}$$

Les indices de réfraction sont calculés pour une longueur d'onde 652 nm. Une étude récente, donne l'indice de réfraction calculé pour différentes longueurs d'ondes [17] :

$$n=1,5879 \quad (\lambda=0,436 \mu\text{m})$$

$$n=1,578 \quad (\lambda=0,546 \mu\text{m})$$

$$n=1,5758 \quad (\lambda=0,589 \mu\text{m})$$

La conductivité thermique de ce matériau est $\lambda = 0,58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et son énergie de phonon est estimé autour du 400 cm⁻¹[19].

II. 2. 3 CdF₂:

Le composé CdF₂ possède aussi la structure cubique de type fluorure [22] ayant 4 motifs par maille. Son groupe d'espace est O_h⁵ ou Fm3m. le paramètre de maille est a=5,39 Å [23]. L'ensemble de ses propriétés physico-chimiques et structurales est résumé dans le

Tableau II. 2.

Propriétés	La matrice CdF ₂
Paramètre de maille	a=5,39 Å [23]
Groupe d'espace	O _h ou Fm3m
Système cristallin	cubique
Température de fusion	1049 °C
Energie de phonon	E = 412 cm ⁻¹ [24]
Indice de réfraction	n=1.5758 pour λ=0,589 [17]

Tableau II. 2 : Propriétés de la matrice CdF₂

II. 3 Propriétés structurales des matrices étudiées :

Les monocristaux à base de fluore sont d'un grand intérêt en tant que matériaux lasers à cause de leurs propriétés physiques et spectroscopiques. Comparés avec d'autres matériaux comme les oxydes [5], les bromures et les chlorures dopés par les terres rares, les fluorures demeurent les plus favorables. Ils possèdent une énergie faible de phonons, ce qui entraîne une diminution des transitions non radiatives et une augmentation des transitions radiatives.

La fluorine, fluorite (en anglais) est un minéral connu depuis l'antiquité. Venant du mot latin fleure qui veut dire fondant, une allusion à son action comme fondant. A l'état pur, la fluorine est incolore et transparente mais peut également être blanche, jaune, rouge, verte, bleue, orange, marron, violette, indigo et rose [17].

Dans ce travail, nous allons utiliser trois matrices fluorées CaF_2 , $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ et CdF_2 dont la structure offre la possibilité d'être dopés par des ions terres rares et la formation de complexe de 2 à n ions terres rares; conduisant à un élargissement des bandes d'émissions et d'absorption. Cette propriété présente, d'une part, l'avantage des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques surtout parmi les matériaux utilisés dans les lasers solides. La **Figure II. 5** est une photo de fluorure de calcium à l'état brut, bien qu'il existe d'autre allure de ce matériau.



Figure II. 5 : Photo du fluorure de calcium à l'état brut [17]

II .3 .1 Structure de type fluorine

➔ Cas de CaF_2

Parmi les fluorures, la matrice CaF_2 aussi appelée fluorine est une matrice très connue dans ce domaine. C'est un assemblage d'ions Ca^{2+} et F^- , les anions sont deux fois plus nombreux que les cations Ca^{2+} (**Figure II. 6 et II. 7**).

Deux visions sont équivalentes pour décrire la structure CaF_2 :

- ➔ La première vision considère la maille comme étant une structure cubique à faces centrés de Ca^{2+} , les ions fluorure F^- occupant tous les sites tétraédriques. Le réseau peut être décomposé en trois sous réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes de côté (a) s'interpénètrent :
 - un sous réseau de cations Ca^{2+} dont l'origine est située en (0, 0, 0).
 - deux sous réseaux d'anions fluorure F^- dont les origines respectives sont situées en $(a/4, a/4, a/4)$ et $(3a/4, 3a/4, 3a/4)$.
- ➔ La seconde vision définit une structure simple d'ion F^- où ces ions forment un réseau cubique d'arête $a/2$ et les ions (Ca^{2+}) occupent un centre de cube sur deux.

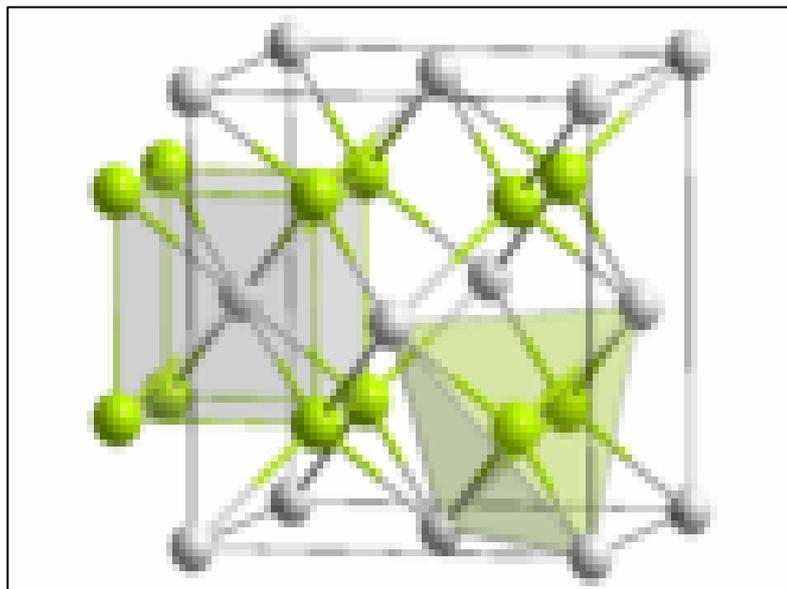


Figure II. 6 : La structure CaF_2 [17]

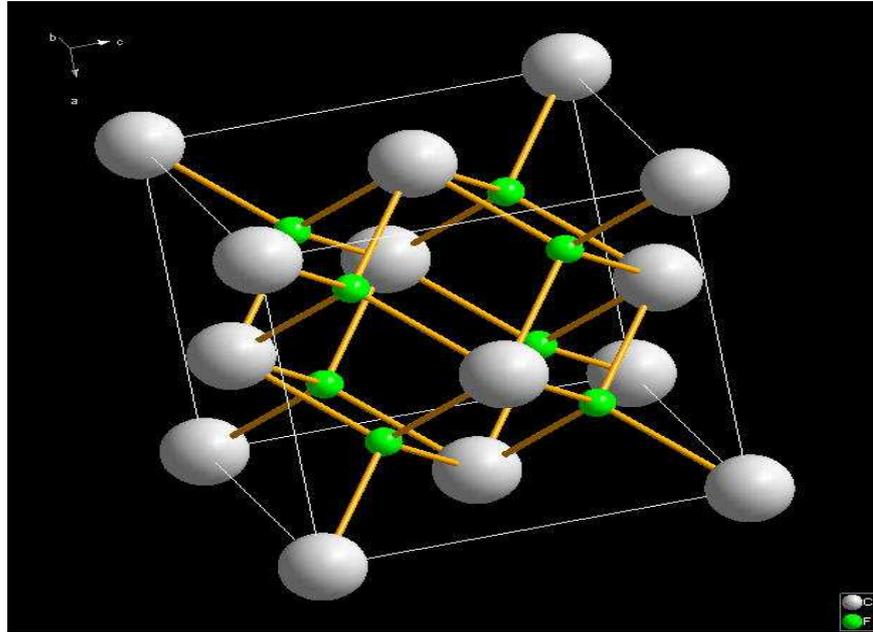


Figure II. 7 : Structure CaF₂, en vert l'atome de fluore, gros atome en gris est l'atome de calcium

Cette structure peut accepter une grande variété d'impuretés trivalentes ou divalentes, se qui substituent à l'ion Ca^{2+} [5, 6]. Lorsqu'il s'agit d'une terre rare trivalente une compensation de charge est nécessaire pour garder la neutralité électrique du réseau. La compensation est effectuée soit par un fluor interstitiel (F^-), soit par une impureté parasite comme l'oxygène (O^{2-}) ou le sodium (Na^+).

Ce réarrangement dans la maille créant ainsi divers sites possibles, où des centres isolés se forment à faible concentration répartis suivant trois types de sites (**Figure II. 8**) : symétrie cubique (O_h) tétragonal (C_{4v}), trigonal (C_{3v}) [24].

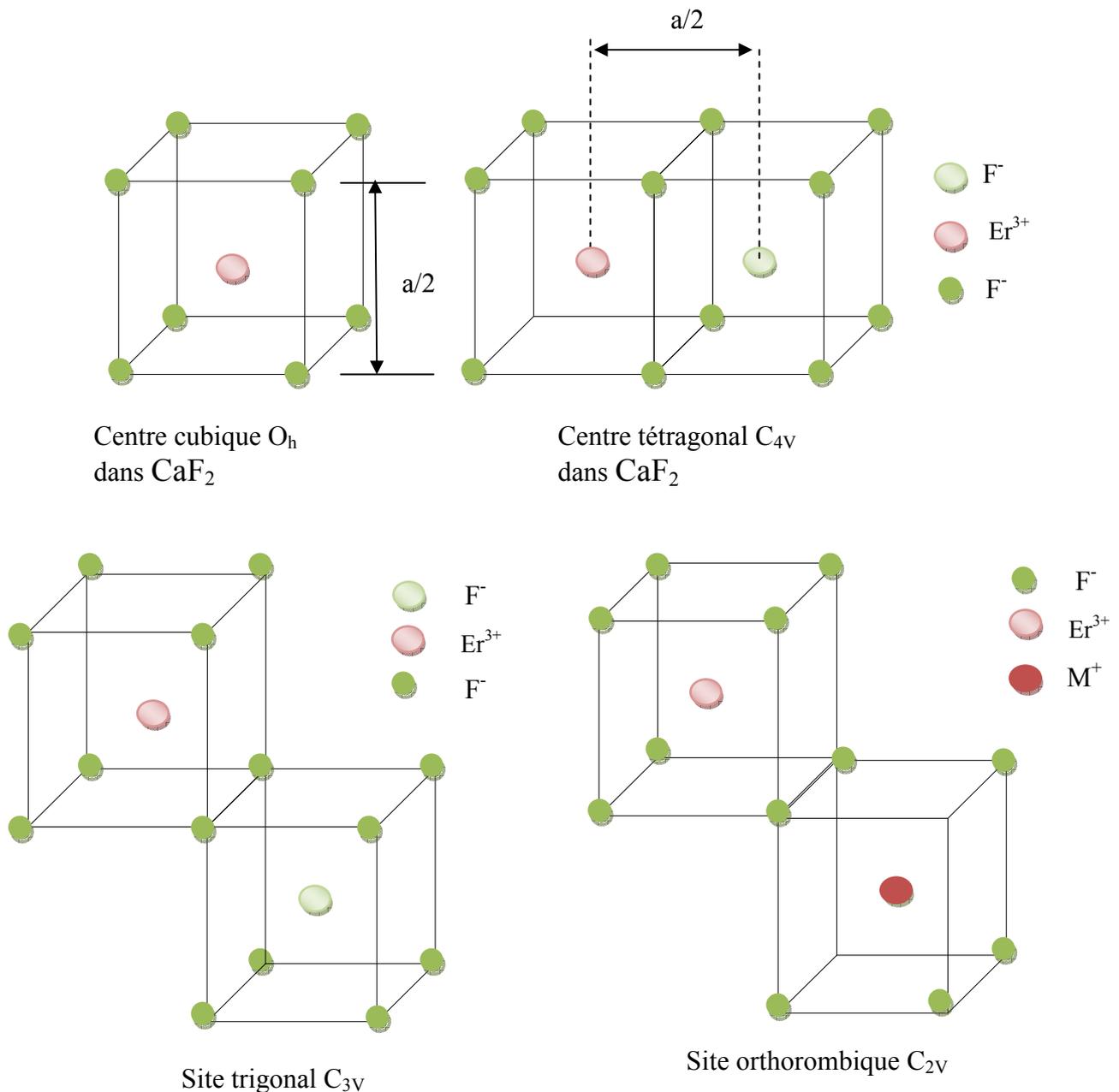


Figure II. 8 : Divers sites possibles [24]

Par contre l'augmentation dans la concentration des ions dopants conduits à la formation de complexes. L'élargissement des bandes d'émission et d'absorption représente un résultat très important de cette formation puisque il donne un avantage dans la réalisation des lasers accordables.

Dans le cas de centres simples où on introduit un seul ion lanthanide. La compensation de charge se fait par [25] :

- un électron
- un anion interstitiel
- une lacune cationique
- un cation monovalent substitutionnel du cadmium
- un anion divalent en substitution du fluor

➤ **Cas de $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$:**

Le fluorure mixte de Strontium et de Cadmium, $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ possède la même structure et groupe d'espace que la matrice 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 ions Cd^{2+} et Sr^{2+} occupent un cube sur deux (**Figure II. 9**).

Lorsqu'on introduit un ions dopant, par exemple l'erbium, l'ion Er^{3+} va être entouré par huit plus proche voisins F^- situés à $\sqrt{3} a/2$ et douze ions Cd^{2+} ou Sr^{2+} situés à $\sqrt{2} a/2$. Les ions interstitiels assurent localement ou globalement la compensation de charges.

Le paramètre du réseau (a) varie linéairement avec x de 5,38 à 5,79 Å.

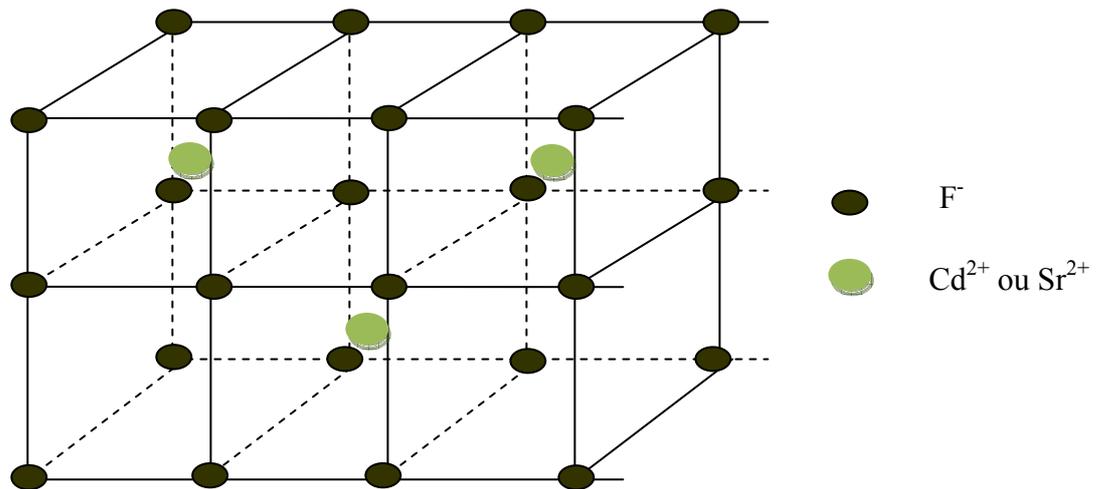


Figure II. 9 : Structure de la matrice mixte $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$

La variation du paramètre de maille de la solution solide $[\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}] \text{F}_2$, en fonction de la concentration x, suit rigoureusement la loi de Végard qui dit que le paramètre de maille est une fonction linéaire de la concentration x. La variation du paramètre du réseau a en fonction de la concentration x est présentée sur la **Figure II. 10**.

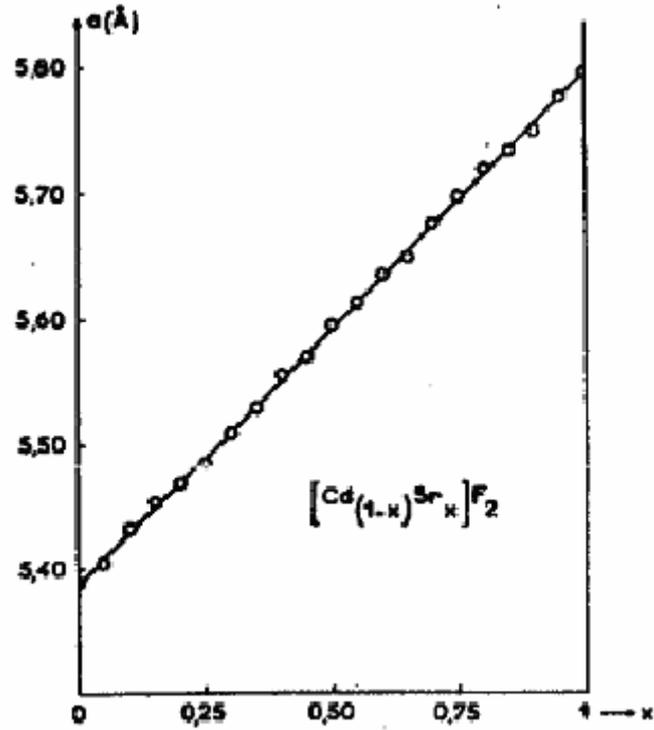


Figure II. 10 : Variation du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la concentration x selon la loi de Végard.

II. 4 Techniques de caractérisation spectroscopique

II. 4. 1 Spectroscopie d'absorption :

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption à double faisceau Perkin–Elmer Lambda 9 en mode de transmission. Le domaine spectral couvert par cet appareil s'étend de 185 à 3200 nm. Son schéma de principe est représenté sur **la Figure II. 11**.

Les sources lumineuses utilisées sont une lampe halogène pour le visible et proche infrarouge et une lampe au deutérium pour l'ultra violet. La lumière issue de la source est sélectionnée en longueur d'onde par un monochromateur à deux réseaux (MDR). Le faisceau délivré par le monochromateur est partagé en deux à l'aide d'un hacheur ou chopper mécanique: un faisceau de référence (FR) qui n'est pas envoyé sur l'échantillon et un faisceau de mesure (FE) qui traverse l'échantillon. Le principe de l'appareil est basé sur la comparaison de ces deux faisceaux. Les deux faisceaux sont reçus sur le détecteur (Dét): un photomultiplicateur pour le domaine spectral ultraviolet- visible et une cellule PbS pour l'infrarouge. Une chaîne électronique (CE) associée au détecteur permet d'analyser dans le temps le signal reçu pour obtenir les spectres de transmission de l'échantillon étudié en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ces spectres sont enregistrés sur papier ou saisis via une interface RS232 sous forme de fichiers ASCII qui peuvent être traités par des logiciels graphiques (ORIGIN ,.....).

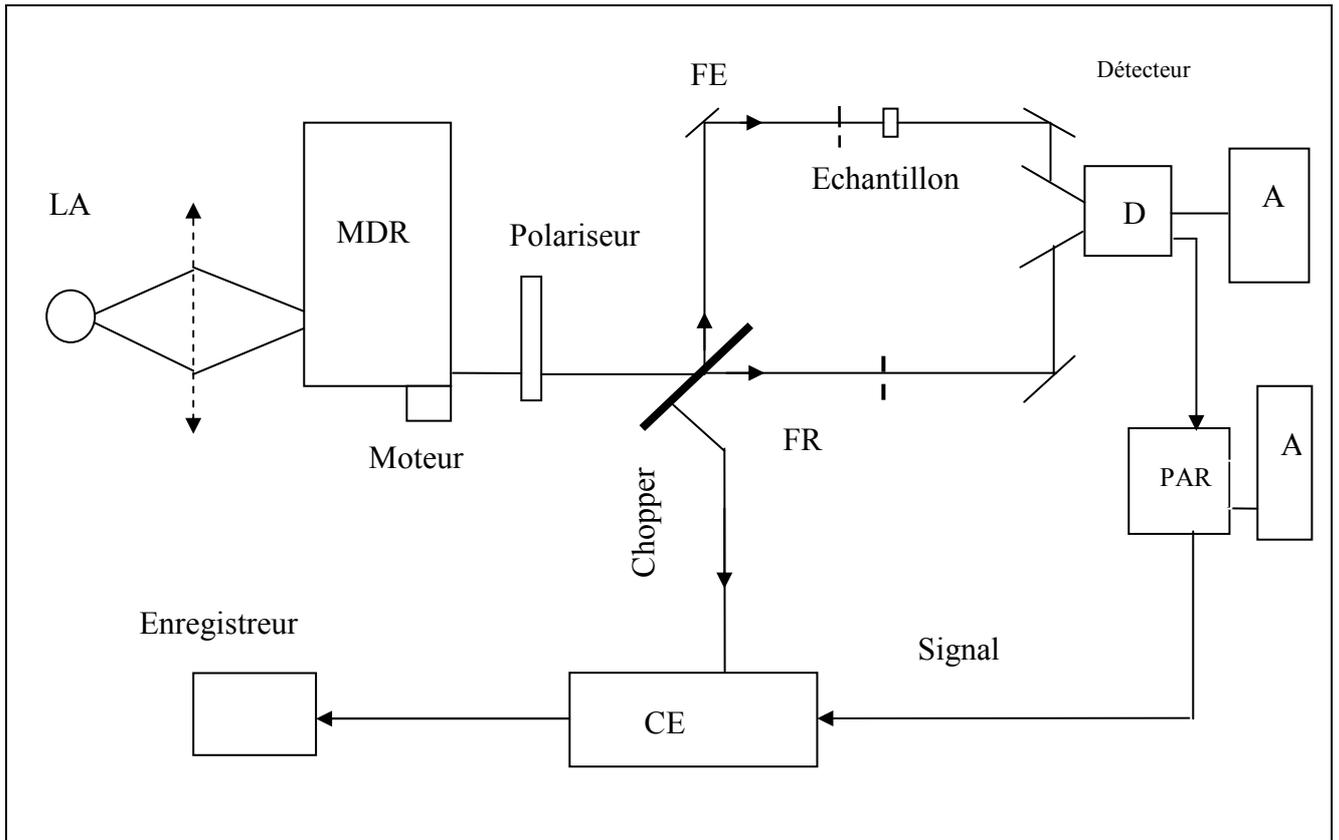


Figure II. 11 : Schéma du montage d'absorption du spectrophotomètre Perkin- Elmer

Où :

LA: est la lampe halogène ou au Deutérium

FE, FR : Faisceau échantillon et DE référence respectivement

D: le Détecteur

A : l'alimentation du détecteur ou du PAR

PAR : Amplificateur à détection synchrone (Princeton Applied Research)

CE: Chaîne électronique

II .4 .2 Spectroscopie d'émission

II .4 .2 A) Sources d'excitation dans les montages d'émission :

a) Laser à argon :

Le laser à argon est utilisé pour pomper aussi bien le laser Ti-Saphir que le laser à colorant rouge. C'est un laser qui produit une dizaine de raies dans la région 454 à 529 nm les plus intenses étant la raie verte 514 nm et la raie bleue 488 nm (**Tableau II. 3**) .

Puissance de sortie			
λ (nm)	Modèle 2017-04S	Modèle 2017-05S	Modèle 2017-06S
Mode multiraies (W)			
333.6-363.8	---	---	0.10
457.9-514.5	4.0	5.0	6.0
Mode monoraies(W)			
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

Tableau II. 3 : Raies émises par le laser à argon et pompant le laser Ti-Saphir ou le laser à colorant en mode multiraies.

b) Laser à colorant :

Dans les lasers à liquide, le milieu d'émission est un colorant organique (rhodamine 6G par exemple) en solution liquide enfermé dans une fiole de verre (Figure II. 12). Le rayonnement émis peut aussi bien être continu que discontinu suivant le mode de pompage. Les fréquences émises peuvent être réglées à l'aide d'un prisme régulateur, ce qui rend ce type d'appareil très précis. Le choix du colorant détermine essentiellement la gamme de couleur du rayon qu'il émettra. La couleur (longueur d'onde) exacte peut être réglée par des filtres optiques.

Il existe une grande variété de colorants (plus de 100 commercialement) qui permettent de couvrir continuellement le spectre de l'UV (0,35 micron) à l'IR (1 micron). Les familles de colorants les plus utilisées sont les Coumarines (bleu-vert), les Rhodamines (jaune-rouge) et les Oxazines (rouge) (Tableau II. 3). De plus, il est possible de faire du doublage et du mixage de fréquence pour étendre la plage de longueur d'onde. Le caractère accordable et l'étendue de la gamme de longueurs d'ondes font certainement des lasers à colorants les lasers plus utiles dans les domaines du visible et de l'ultraviolet.

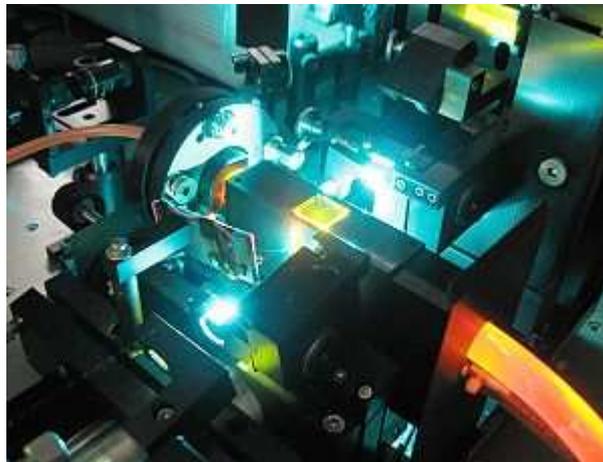


Figure II. 12 : Laser à colorant à base de Rhodamine 6G émission à 580 nm (jaune-orange) [17]

Nature du milieu excité et type	Longueur(s) d'onde de service	Source d'excitation	Applications et notes
<i>Dye lasers</i>	390 - 435 nm (stilbène), 460 - 515 nm (couramine 102), 570-640 nm rhodamine 6G) et nombreux autres.	Un autre laser ou une lampe flash	Recherche, spectroscopie, suppression de taches de naissance, séparation isotopique. La plage de réglage du laser dépend du colorant utilisé.

Tableau II. 4 : Longueur d'onde et application du laser à colorant

c) Diode laser :

Une diode laser est un composant optoélectronique à base de matériaux semi-conducteurs. Elle émet de la lumière monochromatique cohérente (une puissance optique) destinée, entre autres, à transporter un signal contenant des informations (dans le cas d'un système de télécommunications) ou à apporter de l'énergie lumineuse pour le pompage de certains lasers (lasers à fibre, laser DPSS) et amplificateurs optiques (OFA). La diode laser est un composant essentiel des lecteurs et graveurs de disques optiques, dans ce cas elle émet le faisceau lumineux dont la réflexion sur le disque est détectée par une photodiode ou un phototransistor.

Elle trouve également son application dans les dispositifs électroniques de mesure de distance, de vitesse, de guidage et de pointage précis. Ses caractéristiques sont proches de celles des lasers conventionnels. La plus faible longueur de la cavité, quelques centaines de micromètres au lieu de quelques dizaine de centimètres, entraîne une plus grande divergence du faisceau et des raies d'émission plus éloignées les unes des autres, ce qui facilite la création de lasers monomodes (une seule raie d'émission) par filtrage. Les états énergétiques se répartissent dans la structure de bandes du semi-conducteur à la place d'états énergétiques bien définis dans un gaz, par exemple, impliquant l'émission de raies moins fines. Les avantages sont sa

compacité, sa facilité de modulation à des fréquences élevées, ses faibles tensions de service et puissance consommée grâce à des rendements de l'ordre de 30% au lieu de 3% pour les autres types de laser.

Selon la puissance et la longueur d'onde d'émission de la diode laser, celle-ci peut représenter un réel danger pour la vue et provoquer des brûlures irréparables de la rétine.

Comme tout laser, une diode laser fonctionne à l'aide d'un milieu amplificateur (amplification dans les semi-conducteurs par émission stimulée), d'une structure résonante (cavité de Fabri-Pérot ou autre types) et d'un processus de pompage (courant électrique).

II .4 .2 B) Montages d'émission :

Pour enregistrer les spectres de fluorescence nous avons utilisé deux montages afin de comparer les résultats obtenus. Le premier montage utilise un monochromateur de marque Coderg T 800 à fentes horizontales et un photomultiplicateur. Il permet essentiellement, d'enregistrer les spectres d'émission visible. Le deuxième montage se sert d'un monochromateur Jobin-Yvon à fentes verticales. Les détecteurs placés au niveau de la fente de sortie de ce monochromateur sont, pour le domaine visible, un photomultiplicateur et pour l'infrarouge une cellule au sulfure de plomb (PbS).

➤ Simple excitation :

Les spectres d'émission anti-Stokes sont obtenus en excitant le cristal, à l'air libre, avec un laser à colorant (Kiton-red) accordable dans le domaine (630- 660 nm) et pompé par un laser à argon ionisé (Spectra Physics 2000) fonctionnant en mode multiraies.

La focalisation sur l'échantillon est réalisée à l'aide de lentilles de focale 5 et 20 cm. Le signal fluorescent, collecté à 90° par rapport au faisceau excitateur, traverse le cristal parallèlement à la fente d'entrée d'un monochromateur (**Figure II.13**) à trois réseaux. Le dispositif d'entraînement est linéaire en nombre d'onde, celui-ci fonctionne de 11 000 à 23 000 cm^{-1} environ soit (435- 909 nm). Les quatre fentes du monochromateur sont réglables. La détection du signal fluorescent s'effectue à l'aide d'un photomultiplicateur de type EMI 9558 QB, refroidi à l'eau froide, afin de diminuer le bruit du fond. Le traitement et l'acquisition du signal ont été effectués de deux manières: le premier amplifie le signal puis l'envoie vers un enregistreur sur papier, couplé au monochromateur, le deuxième dispositif amplifie et numérise le signal dont

l'acquisition est, ensuite, effectuée par un ordinateur qui pilote également le défilement du monochromateur. Dans ce cas, 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. La résolution de ce dispositif est de 1 cm^{-1} .

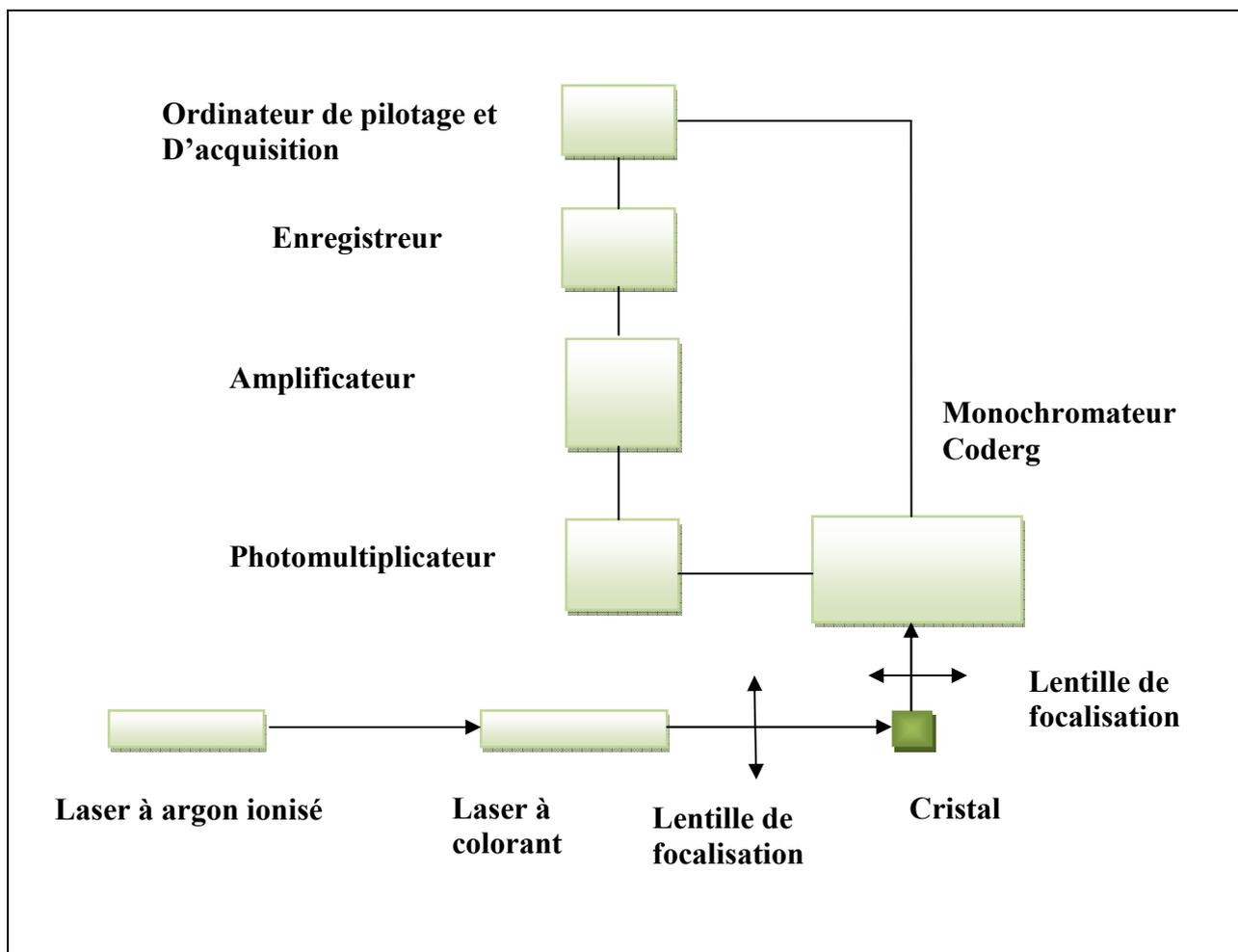


Figure II. 13 : Montage utilisant le monochromateur Coderg

Pour l'enregistrement des spectres de l'émission infrarouge, la fluorescence infrarouge des ions Er^{3+} est constituée de deux groupes de raies de longueur d'onde autour de 1 et $1,5 \mu\text{m}$. Un filtre optique (RG 780) éliminant la lumière visible a été utilisé. Le signal infrarouge est ensuite focalisé et introduit dans un monochromateur Jobin-Yvon M 25 (**Figure II. 14**) dont les fentes sont verticales et de largeur de 1 mm. Il est linéaire en longueur d'onde, équipé d'un réseau à 305 traits/mm et permettant d'analyser le domaine spectral $0,67 - 1,7 \mu\text{m}$.

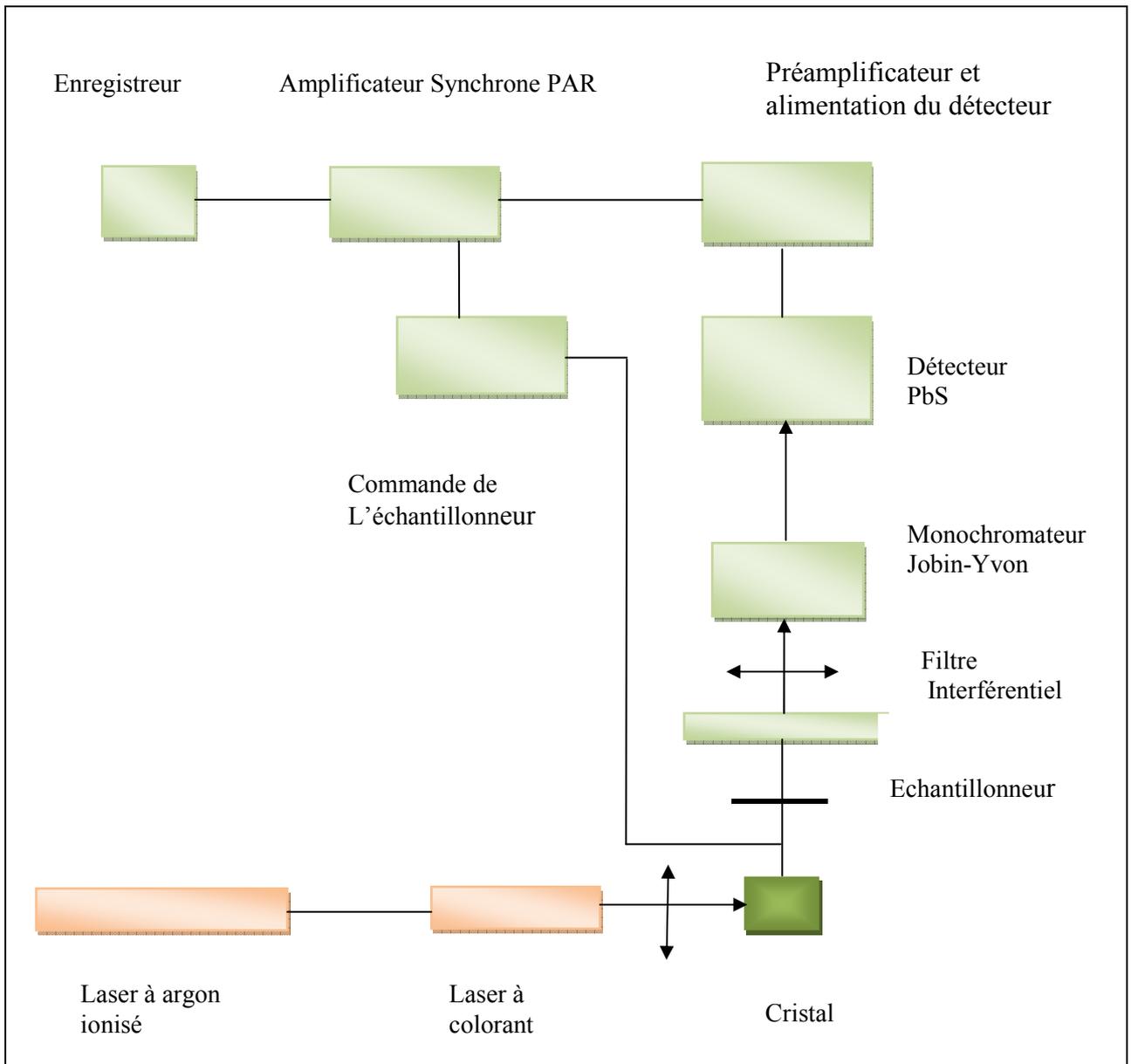


Figure II. 14 : Schéma du Montage d'émission utilisant le monochromateur Jobin-Yvon

La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur au sulfure de plomb PbS alimenté sous 80 Volts, qui fonctionne entre 1 et 3 μm avec un temps de réponse de 0,5 ms. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, nous avons utilisé un amplificateur à détection synchrone (P.A.R modèle 121) en sortie du préamplificateur relié au détecteur. L'amplificateur à détection synchrone est 'calé' sur la fréquence de référence (typiquement quelques dizaines de Hz) choisie pour moduler l'intensité de la fluorescence. Cette technique présente l'avantage d'éliminer tous les signaux de bruit, à l'exception de ceux dont la fréquence est voisine de la fréquence de la modulation. La

modulation en intensité est assurée par un hacheur mécanique (fréquence de modulation 7 Hz). Le spectre est enregistré par un enregistreur sur papier.

➤ **Double excitation :**

La double excitation est assurée simultanément par le laser à colorant Kiton-Red et une diode laser de marque OSYRIS en faisceaux parallèles. Le laser à colorant excite le niveau rouge $^4F_{9/2}$ des ions Er^{3+} . Il est focalisé le plus près possible sur le bord du cristal du côté du monochromateur pour éviter les phénomènes de réabsorption du faisceau émis. La diode laser émet un rayonnement cohérent infrarouge dont la longueur d'onde varie en fonction de la température de la diode. La longueur d'onde maximale est située à 974,2 nm. Le signal photo émis par le cristal collecté perpendiculairement aux faisceaux d'excitation pour éviter le mélange des faisceaux. Pour s'assurer de cette situation, on filtre aussi le faisceau infrarouge émis par la diode à l'entrée du monochromateur. Le signal collecté est d'abord modulé en fréquence par un hacheur mécanique relié à l'amplificateur à détection synchrone en tant que signal de référence.

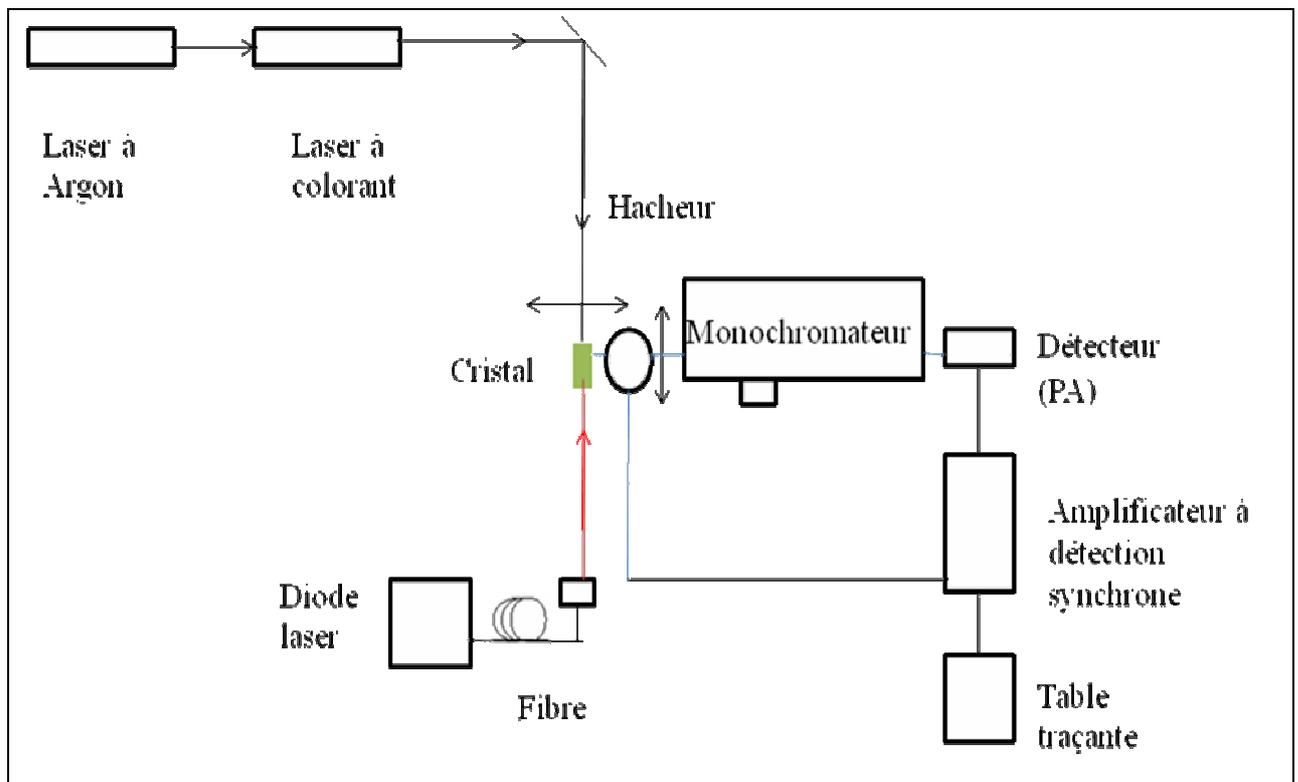


Figure II. 15 : Montage expérimental d'émission à double excitation (Kiton Red + Diode laser)

Le signal émis par le cristal est analysé par un monochromateur à niveaux motorisé. La détection du signal fluorescent s'effectue à l'aide d'un photomultiplicateur de marque Hamamatsu R928 dont le signal de sortie est amplifié avec un PAR (Princeton Applied Research) avant d'être envoyé sur un enregistreur (**Figure II. 15**).

Il est à noter que les deux lasers d'excitation ont été préalablement calibrés en puissance et en longueur d'onde.

II .4 .3 Obtention des spectres d'excitation :

Toutes les mesures sont basées sur le principe de l'excitation sélective ou le choix de la longueur d'onde incidente convenable offre le maximum du signal. Les spectres d'émissions sont alors obtenus en fixant la longueur d'onde du laser en faisant défiler le monochromateur, alors que les spectres d'excitation se font en calant le monochromateur sur un pic d'émission et en variant la longueur d'onde de la source excitatrice. Un spectre d'excitation traduit donc un spectre d'absorption. Le laser de pompe à colorant étant accordable en longueur d'onde. Il est alors possible d'enregistrer un spectre d'excitation avec le même montage d'émission décrit sur la **Figure II. 13**.

II .4 .4 Montage expérimental pour la mesure de la température :

Le montage expérimental est constitué principalement d'un cristal placé dans une chaufferette munie d'une petite fente qui permet au faisceau laser d'atteindre le cristal en contact avec les trois parois de la chaufferette (**Figure II. 16**). Le cristal est excité par une source laser à colorant avec une longueur d'onde de 634 nm qui peut atteindre un niveau supérieur au dernier sous niveau Stark $^4F_{9/2}$.

La chaufferette est reliée à un système de régulation thermique pour varier la température de l'échantillon (**Figure II.17**).

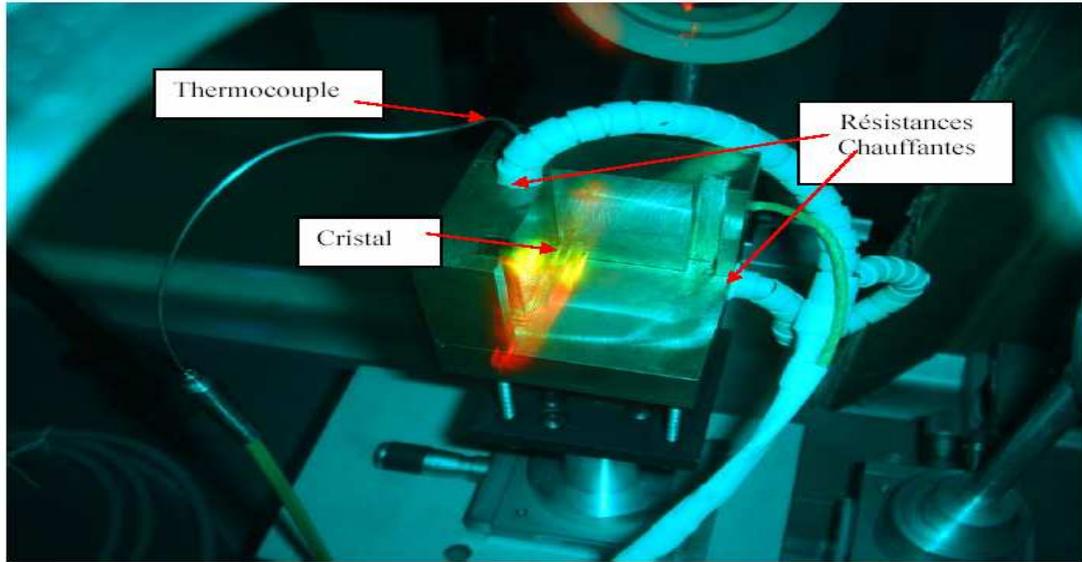


Figure II. 16 : Photo de la chaufferette

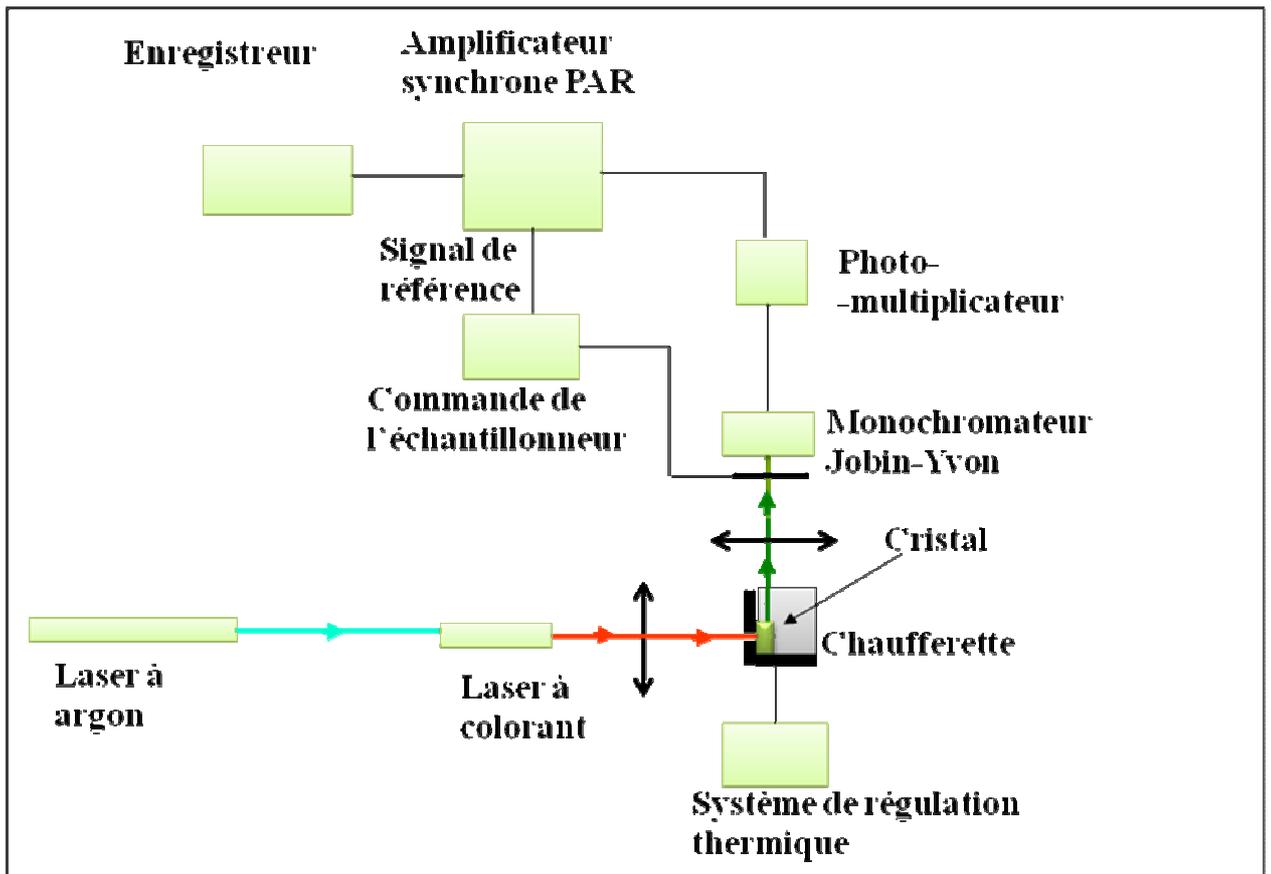


Figure II. 17 : Montage pour la mesure de température

Références :

- [1] Amina Ben Salah, Thèse de Doctorat (2004), Université Claude Bernard –Lyon 1
- [2] A.J.S. Mc Gonigle, S. Girard, D.W. Coutts, R. Moncorgé, *Electron. Lett.* **35** (1999)1640
- [3] Institut NÉEL (<http://neel.cnrs.fr>)
- [4] E. A. Krivandina, A. A . Bystrova, B. P. Sobolov, A. F. Konstantinova, J. T. Ulukhanov, T. M. Glushkova, D. F. Kiselev, M. M. Firsova, A. P. Shtyrkova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **37** (1992)825
- [5] A. A. Kaminskii, *Crystalline lasers*, CRC Press-Boca Raton(1996)
- [6] W. B. Woods, S. A. Payne, J. E. Marion, R. S. Hughes, L.E. Davis, **8** (1991)970
- [7] J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand, *Journal of Fluorine Chemistry* **128** (2007) 459
- [8] Daquin Chen, Yuansheng Wang, En Ma, Yunlong Yu, Feng Liu, *Optical materials* **29** (2007)1693
- [9] S. Renard, J. L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, M. Couchaud, B. Ferrand, *Optical materials* **28** (2006)1289
- [10] P. Camy, J.L. Doualan, S. Renard, A. Braud, V. Ménard, R. Moncorgé, *Optics Communications* **236** (2004)395
- [11] P. Camp, J. L. Doualan, V. Petit, S. Renard, M. Thuau, R. Moncorgé, *J. Phys. IV. France.* **119** (2004) 141
- [12] A. Klust, R. Kayser, J. Wollschläger, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 2158
- [13] E. Daran, R. Legros, A. Munos-Yague, C. Fontaine and L. E. Bausa, *Journal of Fluorine Chemistry* **128** (2007)459
- [14] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson (1961) *IBM Journal*
- [15] L. Esterowitz, J. Noonan et A.Schnitzler, *Appl. Phys.Lett.* **8** (1966) 271
- [16] R. J. Keyes, T. M. Quist, *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964)50
- [17] Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [18] M. J. Weber, *Laser and maser. Handbook of laser science and technology*, **1** (1982)
- [19] Société Crystal GmbH (www.crystal-gmbh.com)
- [20] S.S. Mitra, B. Bendow, *Optical Properties of Highly Transparent Solids* (Plenum Press, New York 1975)
- [21] A.F. Konstantinova et al, *Crystallography reports*, **54** (2009)609
- [22] R.W.G. Wyckoff –*crystal structures-interscience*, NewYork (1963)
- [23] M. Rubenstein Ph. D.Thesis Polytechnic Institute of Brooklyn (1958)
- [24] M. Bouffard, Thèse de Doctorat (1995), Université de Reims
- [25] Christian Bissieux, Thèse de Doctorat (1982), Université de Reims

Chapitre III

Mesure de la température par photoluminescence PL

Chapitre III : Mesure de la température par photoluminescence

Introduction

III. 1 Théorie du rapport d'intensités de fluorescence (RIF)

III. 1. 1 Principe

III. 1. 2 Précision

III. 1. 3 Conditions d'application de la méthode

III. 1. 4 Thermalisation

III. 2 Application aux échantillons dopés aux ions de TR^{3+}

III. 3 Ions terres rares utilisés dans la technique RIF

III. 4 Résultats de la littérature et discussions

III. 5 Prototype de capteurs de température

III. 6 Technique d'imagerie thermique

Références

Introduction :

L'échauffement des matériaux a été depuis toujours un sérieux problème pour l'industrie moderne, vu son effet destructif qui abîme et endommage les instruments qui fonctionnent avec des hautes énergies. C'est la raison pour laquelle la variation de la température ainsi que les méthodes de mesures représentent un important sujet d'étude et de recherche. On peut classer les méthodes utilisées pour le sondage de la température en deux grandes catégories [1]:

- la première repose sur le contact matériel où les couples thermoélectriques, les résistances et les thermistances sont les principaux capteurs utilisés dans ce cas.
- la deuxième catégorie regroupe les méthodes sans contact matériel. La mesure dans cette catégorie se fait par voie optique dont les méthodes utilisées sont basées sur :
 - la luminescence
 - les cristaux liquides
 - les indicateurs thermiques
 - les cibles opaques

Sur l'échelle micrométrique une étude faite sur la cathodoluminescence des ions terres rares dans les fluorures alcalinoterreux, partage les méthodes de sondage de la température en deux parties [2]:

- Les méthodes photothermiques reposent sur la détection basée uniquement sur la diffusion de la chaleur.
- Les méthodes photoacoustiques qui utilisent les déformations thermomécaniques de l'échantillon sous l'effet de l'excitation.

En revanche, ces méthodes, même si elles possèdent une très bonne sensibilité thermique en température, rares sont celles qui permettent d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre.

Le diamètre de la source d'excitation avec un faisceau optique ne peut dépasser une limite inférieure de l'ordre du micron. Par conséquent, on a utilisé un faisceau d'électrons où le diamètre de la source d'excitation est plus faible. Cette étude a donc montré la possibilité de se servir des spectres de cathodoluminescence pour sonder la température.

La technique qui emploie les spectres d'émissions pour évaluer l'échauffement d'une matrice est connue sous le nom de la méthode du Rapport des Intensités de Fluorescence communément appelée RIF en français ou FIR en anglais (Fluorescence Intensity Ratio).

En effet, les travaux de thermométrie par luminescence sont en cours dans le laboratoire GRESPI [3], de l'université de Reims (France) avec qui nous entretenons une collaboration pour étudier la possibilité de comparer cette méthode à celle utilisant ce même cristal de taille réduite de $1\mu\text{m}$ à la pointe thermique d'un microscope thermique.

III. 1 Théorie du rapport d'intensités de fluorescence (RIF) :

III. 1. 1 Principe :

Le principe de cette technique repose sur la photoluminescence où on se sert de l'émission venant de couples de niveaux thermalisés d'ion terre rare inséré dans la matrice étudiée. La séparation entre ces niveaux, vue qu'elle est de l'ordre de quelques kT ($kT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$), permet l'échange d'énergie qui assure la population du niveau supérieur à partir du niveau inférieur. La **Figure III.1** schématise le phénomène de photoluminescence faisant suite à une excitation optique à partir du niveau fondamental noté "0".

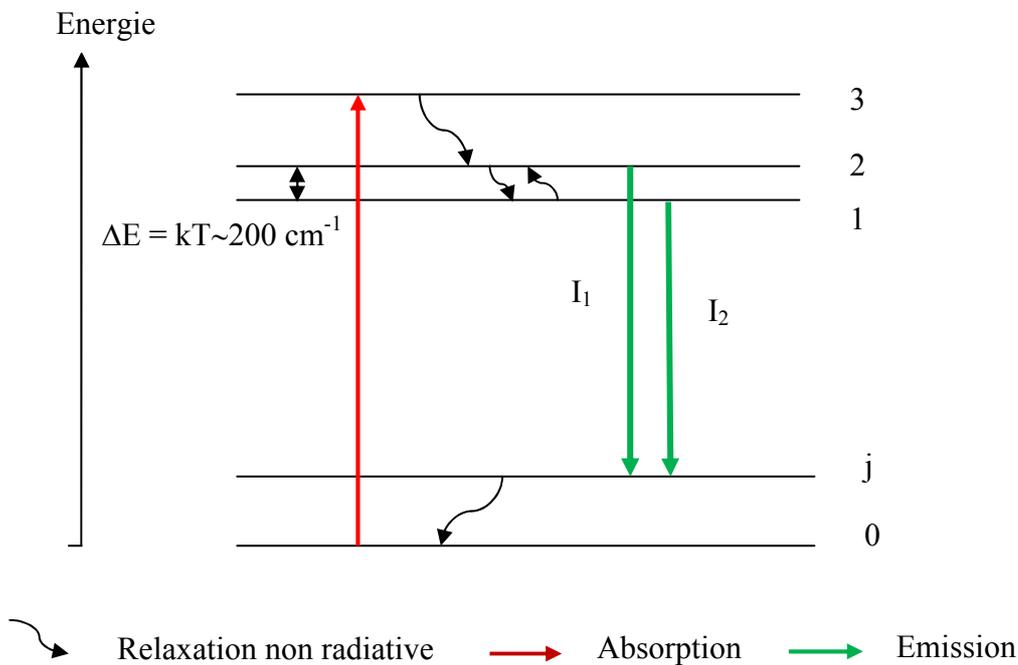


Figure III. 1 : Schéma représentant les niveaux d'énergie et les transitions qui interviennent dans l'évaluation de la température avec la technique RIF. Les flèches droites indiquent les transitions de fluorescence alors que les flèches courbes indiquent les transitions non-radiatives.

Le niveau excité noté "3" se désexcite sur le niveau "2" puis sur le niveau "1" d'une manière non- radiative. On peut repeupler le niveau "2" très proche du niveau "1" par échauffement de la matrice. La photoluminescence ou émission radiative s'effectue à partir des deux niveaux "1" et "2" vers un sous-niveau Stark (noté "j") du niveau fondamental.

La population de chaque niveau émetteur obéit à la distribution de Boltzmann. Etant donné que les intensités d'émission sont proportionnelles aux populations de chacun des niveaux d'énergie,

le rapport de la fluorescence d'intensités à partir de ces deux niveaux est donné par la relation suivante [4] :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 \sigma_2 \omega_2}{g_1 \sigma_1 \omega_1} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = C \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad \text{(III. 1)}$$

où :

N_i : Nombre d'ions de chacun des niveaux $i=1$ et $i=2$

I_i : Intensité de la fluorescence du niveau i

g_i : Dégénérescence du niveau i

σ_i : Section efficace d'émission du niveau i

ω_i : Fréquence angulaire des transitions de fluorescence

ΔE : Ecart énergétique entre les deux niveaux thermalisés

k : Constante de Boltzmann

$$C = \frac{g_2 \sigma_2 \omega_2}{g_1 \sigma_1 \omega_1} : \text{est une constante}$$

Par conséquent, on peut en déduire la température du cristal à partir de la relation suivante :

$$T = \frac{\Delta E / k}{\ln C + \ln \frac{I_1}{I_2}} \quad \text{(III. 2)}$$

Pour un couple de niveaux émetteurs séparés par une énergie ΔE connue, il suffit donc d'enregistrer les émissions correspondantes avec les intensités I_1 et I_2 pour pouvoir mesurer la température après avoir déterminé la constante C selon une disposition physique bien particulière. C'est cette approche que nous adoptons pour faire mesure.

III. 1. 2 Précision de la technique RIF

Expérimentalement, plusieurs effets ont été observés à cause de la déviation du rapport d'intensité mesuré et le comportement prévu par la distribution Boltzmann de l'équation (III. 1). Ces effets comprennent le chauvechement des pics des intensité de fluorescence venant des deux couples de niveaux thermalisés et élimine l'émission venant d'autres niveaux d'énergie ou par d'autres sources d'excitations.

Dans ce cas l'équation (III. 1) devient [4]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \left[\frac{n_1}{n_2} \right] = C \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] + \frac{m_1}{n_1} \quad \text{(III. 3)}$$

où :

n_i : Fraction de l'intensité totale de fluorescence de la transition venant du niveau i (mesuré par le détecteur pour niveau i).

m_i : Fraction de l'intensité totale de fluorescence de la transition venant du niveau i (mesuré par le détecteur pour d'autres niveaux).

On définit aussi deux autres grandeurs, la première exprime le taux pour lequel le rapport des intensités de fluorescence change lorsque la température change. Cette grandeur est la sensibilité et elle est donnée par l'équation suivante [5] :

$$S = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad \text{(III. 4)}$$

où :

S : Sensibilité

R : Rapport des intensités de fluorescence

ΔE : L'écart énergétique entre les deux niveaux couplés thermiquement

T : est la température calculée par la technique RIF

Tandis que la deuxième grandeur est la précision donnée par l'équation suivante [5] :

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial R} \Delta R \quad \text{(III. 5)}$$

où :

ΔT : L'incertitude absolue de la température

ΔR : L'incertitude absolue du rapport d'intensité de fluorescence

La sensibilité et la précision sont deux grandeurs très importantes pour réaliser une mesure fiable de la température d'un échantillon. La sensibilité traduit la capacité de l'élément fluorescent à réagir à la température. Plus la sensibilité est grande, plus les variations de la fluorescence avec la température seront importantes et donc faciles à observer.

L'équation (III. 4) estime que lorsqu'on utilise un couple de niveaux dont la différence d'énergie est grande, la sensibilité des rapports d'intensité de fluorescence doit être importante. Ce là est vrai dans le cas où la différence d'énergie entre le couple de niveau ne dépasse pas la limite pour laquelle le sens de la thermalisation entre couple est détruit. De plus, devant un aussi large différence d'énergie entre le couple de niveau, la population du niveau supérieur à partir de niveau inférieur va diminuer, donc l'intensité de fluorescence à partir du niveau supérieur va diminuer aussi, et par conséquent les calculs donnés par la technique RIF seront moins précis. On a comme exemple l'euporium dont le gap entre ses deux niveaux d'énergie couplées thermiquement est de 1750 cm^{-1} (qui est considéré comme étant la plus grande différence d'énergie parmi les ions terres rares), mais au lieu d'avoir une grande sensibilité, les études montre qu'il est caractérisé par une faible sensibilité.

La précision correspond aux fluctuations de la mesure de température autour de la valeur à mesurer. Elles peuvent avoir plusieurs origines comme par exemple les variations de collection de la fluorescence ou encore des variations de fluorescence dues à l'excitation.

L'incertitude sur la mesure de température peut être décrite de la manière suivante [5]:

$$\Delta T = \left(\frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2} \right) \cdot \frac{T^2}{\Delta E/k} \quad (\text{III. 6})$$

ΔI_1 et ΔI_2 sont les incertitudes sur les intensités de fluorescence

L'incertitude sur la mesure de température dépend de la précision relative de la mesure des différentes intensités de fluorescence. On comprend aisément que l'augmentation de fluorescence de la particule améliore la précision sur la mesure. Il est intéressant de remarquer que l'élévation de température augmente l'imprécision. Les valeurs dépendent des variations de la source laser d'excitation. Les incertitudes sur les intensités de fluorescence ayant les mêmes causes. Une manière de limiter l'incertitude sur la mesure de température est donc d'utiliser des cristaux dont les intensités de fluorescence à 520 nm et 550 nm sont identiques dans le cas des fluorescences des ions Er^{3+} .

III. 1. 3 Condition d'application de la technique RIF

Le couplage thermique des niveaux utilisés pour calculer la température avec la technique RIF, est une condition importante mais pas suffisante puisque beaucoup de matériaux possèdent des paires de niveaux d'énergies qu'on peut les considérer comme niveaux thermalisés. Il sera donc utile de poser d'autres conditions afin de mieux choisir le matériau convenable pour ce genre de mesure [4].

Ces conditions sont :

- ✦ D'abord, la paire des niveaux d'énergie est formée de niveaux thermiquement couplés. Seuls les niveaux séparés par une énergie inférieure à $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ doivent être considérés car les populations des niveaux supérieurs seront extrêmement faibles à température ambiante.
- ✦ Aussi, on doit éviter le chauvechement de deux longueurs d'ondes de fluorescences. Pour cela les niveaux doivent être espacés d'une énergie d'au moins $200\ \text{cm}^{-1}$.
- ✦ Pour avoir une fluorescence suffisamment intense d'un niveau d'énergie, les transitions radiatives doivent dominer les transitions non radiatives et l'écart énergétique entre les deux niveaux thermalisés et le niveau inférieur le plus proche. On préfère donc que les niveaux soient situés au moins à $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ au dessus de ce niveau.
- ✦ Les transitions à partir des niveaux couplés doivent être situés entre $6\ 000\ \text{cm}^{-1}$ et $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ pour n'utiliser que de détecteurs usuels.
- ✦ La fluorescence doit être obtenue d'une excitation facile issue des sources de lumière disponibles (diode laser, laser accordable,...).

En utilisant l'erbium, les deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ remplissent pleinement les conditions pour évaluer l'échauffement en utilisant le rapport des intensités de fluorescence.

Puisque ces deux niveaux sont thermiquement couplés et l'écart énergétique entre ces niveaux est $750\ \text{cm}^{-1}$ ou $630\ \text{cm}^{-1}$ espacés du niveau inférieur $^4\text{F}_{9/2}$ de plus de $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Aussi l'émission verte issue de ces niveaux est située dans l'intervalle $6\ 000 - 25\ 000\ \text{cm}^{-1}$.

III. 1. 4 Thermalisation

Parmi les conditions posées pour l'application de la technique RIF, figure une condition nécessaire est très importante, il s'agit du couplage thermique des niveaux utilisés pour évaluer la température à partir de leur rapport d'intensités de fluorescence. Mais c'est quoi la signification du couplage thermique ?

Avant de répondre à cette question, il faut comprendre que la population d'un niveau donné est possible soit par une excitation du niveau, soit par une désexcitation d'un niveau supérieur sur ce niveau. Alors qu'une population du même niveau à partir du niveau inférieur demande l'intervention d'autres mécanismes (par exemple : le transfert d'énergie).

Pourtant, dans certains cas cela est possible sans l'intervention de ces mécanisme, il suffit juste que la différence d'énergie soit d'une certaine valeur pour permettre ainsi la population du niveau supérieur à partir du niveau inférieur et c'est cela qui est défini comme étant le couplage thermique.

Donc, l'importance du couplage thermique réside dans le fait qu'on peut avoir des informations sur la température à partir du rapport de fluorescence des deux niveaux couplés thermiquement, à l'inverse de l'équation de Boltzmann qui donne des informations sur le peuplement des niveaux et leurs intensités de fluorescence lorsqu'on a des information sur la température.

La confirmation expérimentale du couplage thermique été étudiée dans les fibres optiques de silice dopés terres rares par E. Maurice [6] où la mise en évidence du couplage thermique entre les deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'erbium est réalisé après l'analyse du spectre d'émission vert sous excitation sélective de chacun de ces deux niveaux et la mesure de durée de vie, en suite l'auteur montre que le couplage obéit à la loi de Boltzmann.

En effet, le spectre d'émission verte de l'ion erbium Er^{3+} , obtenu sous excitation 792 nm et sous excitation 848 nm (300 K) ramène a une importante remarque [6] :

L'émission venant du niveau $^2H_{11/2}$ (523 nm-538nm) sous excitation $\lambda = 848$ nm coïncide avec l'excitation du niveau inférieur $^4S_{3/2}$.

D'autre part, l'existence du couplage thermique entre les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'ion erbium dans la silice se traduit par le fait que ces deux niveaux possèdent une durée de vie commune. Cela veut dire que le rapport des populations de ces deux niveaux est constant dans le temps. L'analyse de la courbe de la durée de vie en fonction de la composante spectrale étudiée (300 K) confirme l'absence d'évolution de la durée de vie τ vis-à-vis de la composante étudiée.

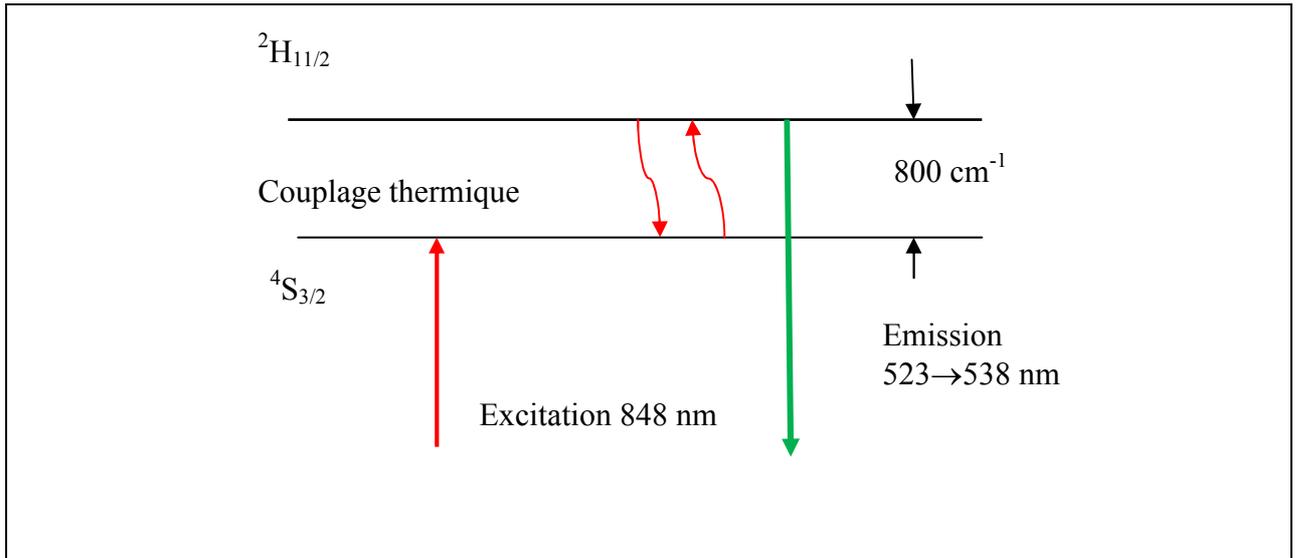


Figure III. 2 : Schéma de principe faisant intervenir le couplage thermique dans l'excitation du niveau ${}^2H_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} sous pompage à 848 nm

Pour finir, il était très important de vérifier que le comportement en température indique que :

L'intensité provenant du niveau ${}^2H_{11/2}$ augmente avec la température tandis que celle du niveau ${}^4S_{3/2}$ diminue, tout comme le feraient leurs populations soumises à la loi de Boltzmann.

III. 2 Application aux échantillons dopés aux ions de terres rares (TR³⁺) :

L'application de la technique RIF a été testée pour différentes matrices hôtes dopées par différents ions de terres rares, dont la majorité ont été des matrices vitreuses ou à base de fibres optiques.

Dans un premier temps, Kusama et al. en 1976 [7] ont noté dans leurs travaux sur le Y₂SiO₅ dopé europium la possibilité de mesurer la température en utilisant le rapport d'intensités entre deux niveaux de l'euporium.

Bien que, certains chercheurs pensent que l'exploitation réelle de cette technique a été approuvée par H. Berthou et C. K. Jørgensen en 1990 [8], lors de cette étude, il a été utilisé les verres fluorés comme matrices hôtes [ZBLAN; BIZYT: mélange de Baryum, Indium, Zinc, Yttriums, et le fluorure de Thorium]. Ils ont utilisé l'ion erbium et ytterbium pour doper leurs matrices avec différentes concentrations. Ils ont aussi, discuté différents points dont le plus important a été l'enregistrement de la courbe qui relie le rapport des intensités de fluorescence à la température.

L'émission verte alors est obtenue par un mécanisme d'up conversion à partir d'un transfert d'énergie entre l'ytterbium et l'erbium. La température mesurée issue des deux niveaux couplés thermiquement d'ions erbium ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2}, varie entre 20°C et 250°C avec une déviation de 2°C, en excitant l'échantillon à une longueur d'onde de 488 nm ou 970 nm.

En 1994, une remarquable étude a été faite par E. Maurice [6] confirmant expérimentalement le couplage thermique entre les deux niveaux de l'erbium introduit dans les fibres de silice.

En 1996, Baxter [9] et al fabriquent un prototype de capteur avec un système de pompe adéquat. Ce prototype est réalisé en utilisant les fibres de silice et le ZBLAN comme matrices hôte et comme ions dopant l'erbium et ytterbium et aussi le praséodyme, l'holmium, le dysprosium et le thulium. Les résultats donnent une mesure de température dans une large plage supérieure à 600°C.

Dans le mémoire de M. C. Vergara [10], ou il a été aussi utilisé la technique RIF pour évaluer la température à partir de deux niveaux thermalisés du néodyme. L'étude donne pour la première fois une idée sur l'utilisation pratique de cette technique où on mesure la température d'une fenêtre en verre quand un feu se déclenche. Alors, on a utilisé un capteur sous forme de fibre optique dopé néodyme et en employant la méthode RIF et avec une comparaison entre ces mesures et les mesures faites en se servant d'un thermocouple. Il a été constaté que la méthode optique donne de bons résultats.

Wade et al, [4] étudièrent les caractéristiques du rapport de florescences des intensités dans différentes matrices dopées par des ions de terres rares. Ils identifèrent alors les paires des niveaux d'énergie pour chaque ion terre rare étudié afin d'évaluer la température en utilisant la technique RIF. Les sept ions utilisés dans ce travail sont : praséodyme, néodyme, samarium, europium, dysprosium, erbium, ytterbium.

D'autres chercheurs, aussi, voient dans la technique de rapport des intensités de florescence une technique révélatrice et renforcent leurs efforts pour trouver de nouvelles matrices afin d'améliorer les résultats obtenus. On peut citer les travaux effectués par un groupe de chercheurs au Brésil [11,12], qui ont essayé de trouver de nouvelles matrices hôtes qui puissent avoir un rendement élevé de la fluorescence. Ils ont dû utiliser des chalcogénures fluoroborates. Seulement, ces matrices n'offrent qu'une plage de température limitée qui varie de 200 à 300 °C.

En 2006, le chercheur Brésilien de Camargo [13] emploie une nouvelle matrice en se servant d'une céramique transparente (PLZT) dopée erbium. Il a réussi à obtenir une mesure de température dépassant 610°C.

En 2007, des études faites sur une matrice en verre de silice dopé Er^{+3} [14] a permis d'obtenir de bons résultats où la température mesurée s'étend dans un intervalle allant de 273 K jusqu'à 673 K, et la sensibilité calculée est de $0,0023 K^{-1}$ avec une résolution de 0,8 K.

Dans la même année, l'idée de développer un microscope SThM en utilisant une sonde fluorescente [5] était dans le but d'observer l'échauffement d'échantillons avec la plus grande résolution spatiale possible et une bonne précision en température. Aussi de créer un capteur thermique fiable et plus facile à élaborer que les sondes locales à thermocouples ou thermorésistives. Pour cette raison, les chercheurs utilisent une nanoparticule fluorescente comme capteur de température. La particule est fixée à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique. En contact avec une surface ou un dispositif plus ou moins chaud, la fluorescence de la particule varie et permet de déterminer la température. La particule utilisée contient des ions de terres rares (erbium et ytterbium). La mesure de l'intensité relative de ces raies permet de déterminer la température absolue du matériau, et donc de la surface avec lequel il est en contact.

D'après l'ensemble de ces travaux cités, la technique RIF a prouvé sa performance comme une méthode efficace et même très intéressante puisque elle n'emploie aucun contact

matériel. Bien sûr, comme toute les nouvelles méthodes, les chercheurs ont rencontré beaucoup de problèmes concernant : une plage limitée de température dans certaines matrices, un rendement faible de la fluorescence pour d'autres matrices et aussi des bandes larges du spectre de la fluorescence rendant les résultats moins précis. Mais, cela ne peut en aucun cas mettre en cause cette approche. La technique RIF peut couvrir une bonne plage de température pouvant atteindre dans certains cas 640 °C, avec une faible erreur de mesure. Cette technique a été utilisée pour de nombreuses matrices: fibrées, en verres, en céramiques et même les matrices cristallines.

L'utilisation de matrices hôtes cristallines est caractérisée par de bandes fines du spectre de la fluorescence assurant ainsi une bonne précision des mesures. De plus, on peut atteindre dans ce cas une plage respectable de températures s'étendant jusqu'à 400 K.

III. 3 Ions terres rares utilisés dans la technique RIF :

Dans la plupart des travaux effectués pour évaluer la température à l'aide de la méthode du rapport des intensités de fluorescence, on remarque l'utilisation des deux niveaux thermalisés de l'ion erbium inséré dans la matrice hôte ou codopés avec l'ion ytterbium.

Ceci est dû au grand intérêt présenté par l'ion erbium dans le domaine de l'industrie optique et son utilisation dans les amplificateurs optiques pour des systèmes de télécommunication cités dans le premier chapitre de ce mémoire.

Cela ne signifie pas que les autres ions terres rares ont été négligés dans l'emploi de cette technique. Bien au contraire, beaucoup d'ions terres rares possèdent des niveaux thermalisés dont certains peuvent avoir même plus qu'un seul couple de niveaux vérifiant les conditions exigées par la technique RIF.

En effet, les études montrent que sept ions terres rares peuvent être utilisés pour évaluer la température en se servant du rapport d'intensité de fluorescence. Dans la littérature, on cite l'erbium, l'ytterbium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprasiolite, et le dysprosium :

- **Erbium** : L'erbium est un très bon candidat dans les études concernant cette technique où beaucoup de recherches se servent des deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$.

Ces niveaux sont séparés de 730 cm^{-1} dans les matrices cristallines, autour de 780 cm^{-1} pour les matrices de silice et 773 cm^{-1} pour les matrices en céramiques. Ils permettent d'avoir une émission verte suite à leur désexcitation vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (**Figure III. 2**).

On peut aussi distinguer un autre couple de niveaux thermalisés, avec une émission allant des niveaux $^2H_{11/2}$ ou $^4S_{3/2}$ mais arrivons au niveau excité $^4I_{11/2}$. Une autre paire de niveaux est aussi considérée comme étant capable d'évaluer la température en calculant le rapport de leurs intensités de fluorescence, il s'agit des deux sous niveaux Stark du multiplet $^4I_{13/2}$ qui se désexcite sur les sous niveaux du fondamental $^4I_{15/2}$.

- **Ytterbium** : Il est caractérisé par la présence de deux niveaux seulement. Un niveau fondamental $^2F_{7/2}$ et un seul niveau excité $^2F_{5/2}$ ayant trois sous niveaux. Les deux multiplets sont séparés par environ 900 cm^{-1} . La fluorescence est due à la désexcitation à partir des deux premiers sous niveaux de $^2F_{5/2}$ vers les sous niveaux du niveau fondamental $^2F_{7/2}$ (**Figure III. 2**).

- **Dysprosium** : Les mesures de température obtenues, en se servant de l'ion trivalent Dy^{3+} et en utilisant la méthode RIF peuvent être effectuées à l'aide des deux couples de niveaux (${}^4I_{15/2}, {}^4F_{9/2}$) où le gap d'énergie entre eux est d'environ 1000 cm^{-1} dans les fibres de silice . Ils se désexcitent radiativement sur le premier niveau excité ${}^6H_{13/2}$ (Figure III. 3).

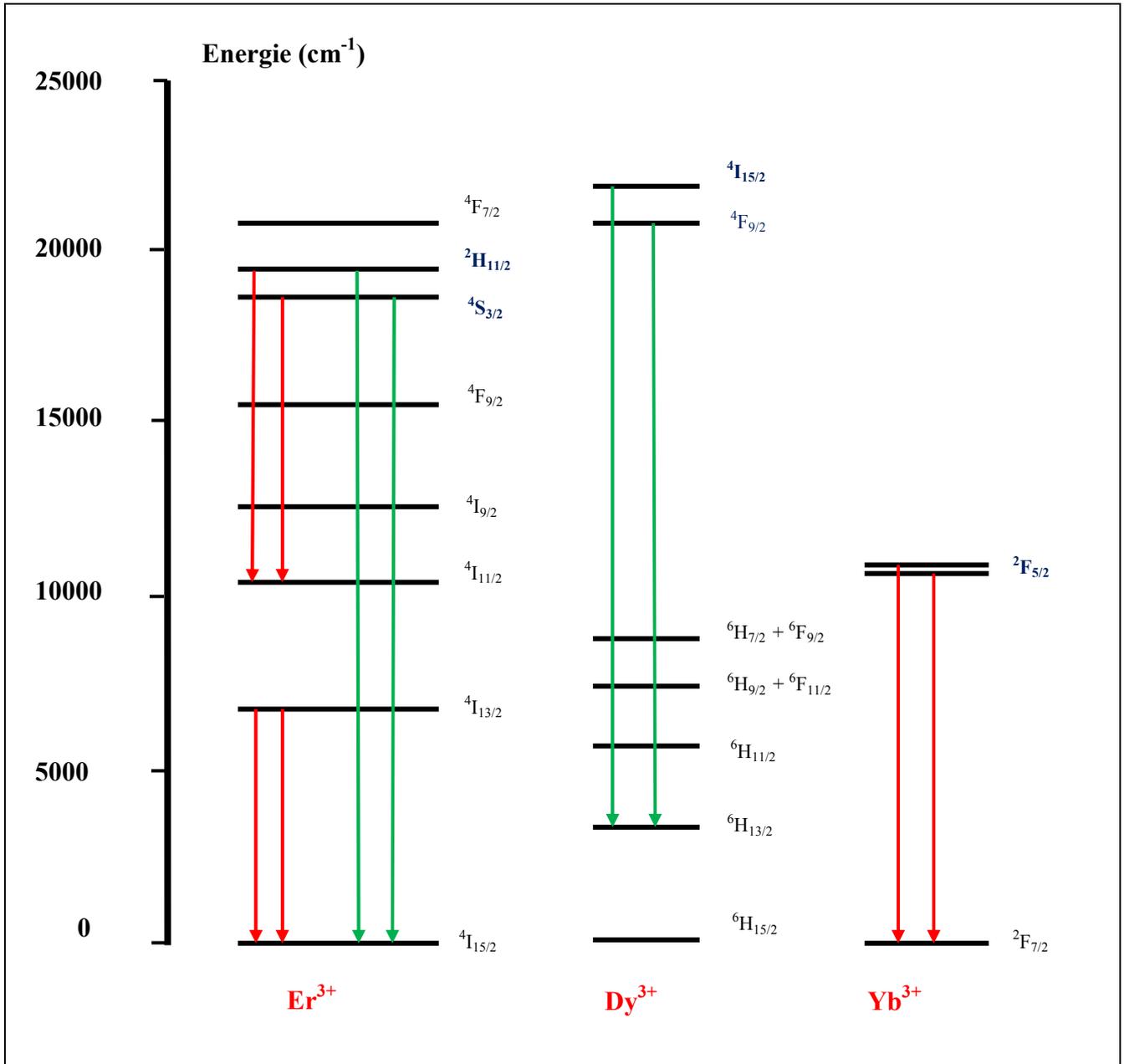


Figure III. 3 : Couples de niveaux thermalisés pour les trois ions terres rares (Er^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}) et émissions correspondantes.

- ◆ **Praséodyme** : Dans ce cas, les niveaux d'énergie 3P_0 et $^3P_1+^1I_6$ sont séparés par une énergie approximative de 580 cm^{-1} dans les matrices fluorites. Les mesures de température employant le rapport d'intensités de fluorescence de l'ion Pr^{3+} ont été étudiées [4] pour les matrices suivantes: ZBLAN, fibre de silice et les fibres aluminosilicates. La fluorescence concernant les couples de niveaux thermalisés est une transition entre les niveaux 3P_0 , $^3P_1+^1I_6$ et le niveau excité 3H_5 ou 1G_4 (**Figure III. 4**).
- **Néodyme:** Pour l'ion Nd^{3+} , les niveaux thermiquement couplés sont les niveaux ($^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$) qui sont séparés dans la plupart des matrices par une énergie d'environ 1000 cm^{-1} . Ce couple de niveaux peut être étudié pour trois différentes fluorescences. La première arrive au niveau $^4I_{13/2}$, la seconde au niveau $^4I_{11/2}$ et la dernière arrive au niveau fondamental $^4I_{9/2}$ (**Figure III. 4**). L'ion Nd^{3+} est très connu dans les applications laser. Il est étudié dans des différentes matrices pour tester la technique RIF, il s'agit des matrices suivantes : YAG, ZBLANP, YVO_4 et les fibres de silices [4].
 - **Samarium:** Les études concernant l'ion Sm^{3+} indiquent que cet ion possède un couple de niveaux thermalisés qui peut être utilisé pour évaluer la température. Ce sont les niveaux ($^4F_{3/2}$, $^4G_{5/2}$) qui sont séparés par 1000 cm^{-1} environ dans la matrice LaCl_3 (**Figure III. 4**).
 - **Europium:** l'ion Eu^{3+} possède les deux niveaux thermiquement couplés (5D_1 et 5D_0), qui présentent une fluorescence vers le niveau 7F_1 . L'ion europium est caractérisé par le plus grand gap d'énergie en comparaisons avec les autres terres rares citées jusqu'ici, car la séparation entre ses deux niveaux thermalisés est approximativement de 1750 cm^{-1} . Les études de la technique RIF concernant cette ion sont effectués sur la matrice Y_2SiO_5 et aussi pour les fibres de silices [4].

Remarque :

Un autre ion terre rare possède aussi un couple de niveau thermalisés, c'est le Prométhium. Mais tout les isotopes de cet ion sont radioactifs, ce qui rend l'utilisation de ce matériau inappropriée pour évaluer la température.

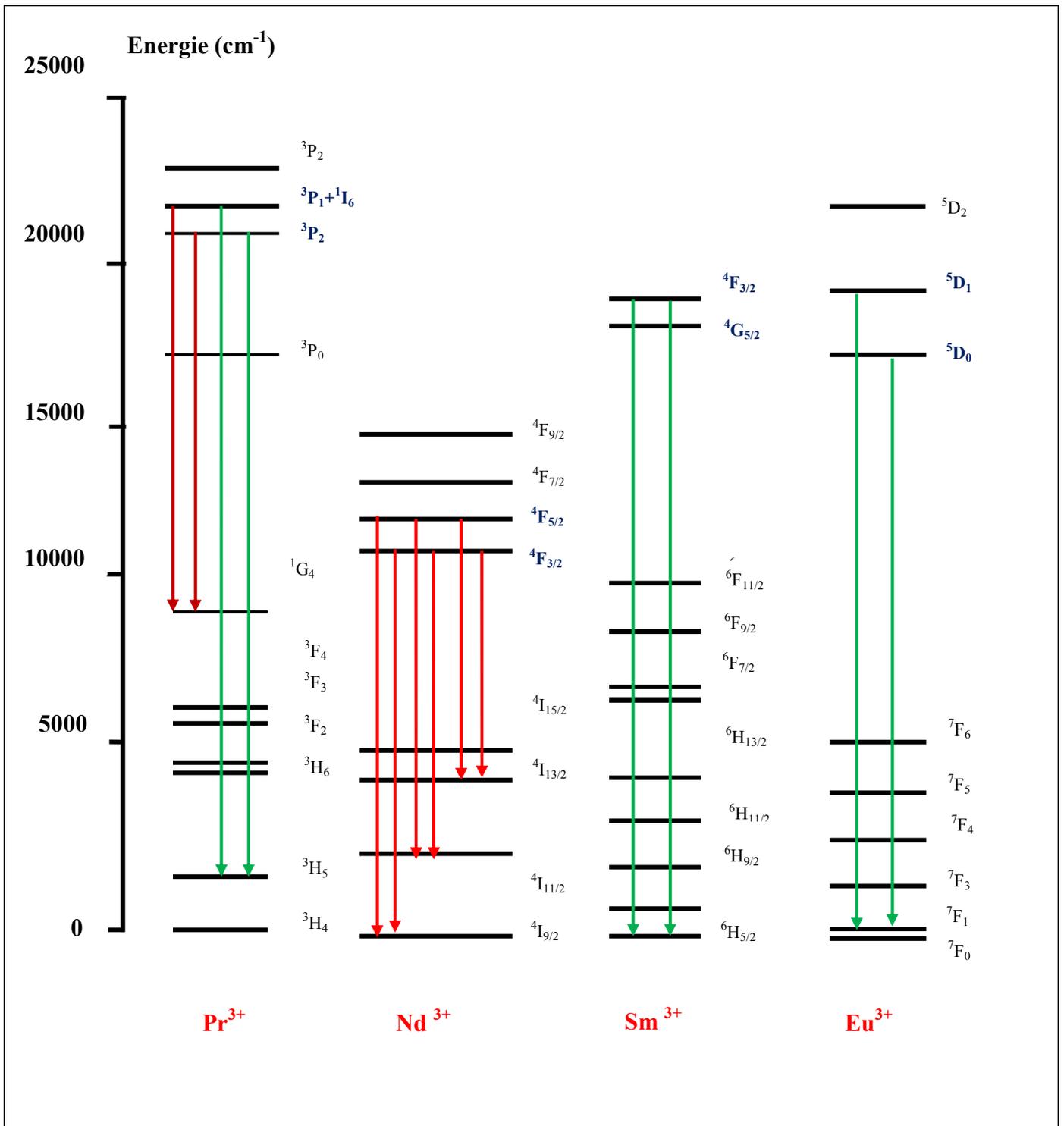


Figure III. 4 : Couples de niveaux thermalisés pour les quatre ions terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) et émissions correspondantes.

III. 4 Résultats de la littérature et discussion :

Nous voulons dans cette partie exposer quelques résultats cités la littérature et concernant dans la technique du rapport des intensités de fluorescence. Ces résultats, nous permettent de mieux comprendre l'importance de cette technique, ainsi que les progrès réalisés jusqu'ici dans le domaine de la thermométrie. D'autre part, ces résultats nous donne l'occasion de faire une comparaison avec les résultats que nous allons exposer dans le chapitre suivant. Nous présentons dans le **Tableau III. 1** les résultats obtenus avec la technique RIF pour différentes terres rares introduites dans des matrices vitreuses ou fibrées. Le tableau résume les transitions qui donnent lieu aux émissions utilisées par la technique RIF [4], les équations déduites après l'application de la relation donnant le rapport d'intensités de fluorescence en fonction de la température et enfin la plage de température calculées par la technique RIF. L'ensemble des résultats présentés sont bien sûr référencés.

Terre rare (matrice)	Transition	Equation (RIF)	Plage de température erreur (°C)
Pr ⁺³ (ZBLANP)	³ P ₀ , ³ P ₁ + ¹ I ₆ → ³ H ₅	27.10exp[-424.1/kT]	20→145°C[3.7]
Pr ⁺³ (ZBLANP)	³ P ₀ , ³ P ₁ + ¹ I ₆ → ¹ G ₄	7.99exp[-682.2/kT]	20→145°C[0.6]
Pr ⁺³ (silice)	³ P ₀ , ³ P ₁ + ¹ I ₆ → ¹ G ₄	3.92exp[-451.91/kT]	22→250°C[4.9]
Pr ⁺³ (aluminosilicate)	³ P ₀ , ³ P ₁ + ¹ I ₆ → ¹ G ₄	3.92exp[-494.7/kT] +0.46	-186→250°C[14.5]
Nd ⁺³ (YAG)	⁴ F _{3/2} , ⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	1.77exp[-856.6/kT] + <u>8.07 × 10⁻⁴</u>	26→250°C[1.1]
Nd ⁺³ (YVO ₄)	⁴ F _{3/2} , ⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	3.46 exp[-967.0/kT] + <u>1.30 × 10⁻³</u>	23→260 °C [2.9]
Nd ⁺³ (ZBLANP)	⁴ F _{3/2} , ⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	0.036 exp[-689.3/kT]	23→200 °C[4.4]
Nd ⁺³ (silice)	⁴ F _{3/2} , ⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	0.71exp[-969.0/kT]	-62→500 °C[3.3] 18→500 °C[2.2]
Sm ⁺³ (silice)	⁴ F _{3/2} , ⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2}	0.76exp[-1099.3/kT]	22→475 °C[3.8]
Eu ⁺³ (silice)	⁵ D ₀ , ⁵ D ₁ → ⁷ F ₁	17.73exp[-1827.3/kT] +0.055	-172→400 °C[5.7]
Dy ⁺³ (silice)	⁴ F _{9/2} , ⁴ I _{15/2} → ⁶ H _{13/2}	0.11exp[-1067.2/kT] +0.46	22→250 °C[1.2]
Er⁺³(silice)	⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}	49.78exp[-803.75/kT]	25→590 °C[5.9] 25→560 °C[4.4]
Yb ⁺³ (silice)	² F _{5/2} , ² F _{5/2} → ² F _{7/2}	0.41exp[-1064.6/kT] + <u>1.98 × 10⁻³</u>	22→500 °C[3.1]
Yb ⁺³ (silice)	² F _{5/2} , ² F _{5/2} → ² F _{7/2}	0.23exp[-901.1/kT] + <u>1.2 × 10⁻³</u>	24→160 °C[1.5]

Tableau III. 1 : Résultats obtenus par la technique RIF pour différents ions insérés dans différentes matrices [4]

Pour une première lecture de ces résultats, nous remarquons que la plus large plage de température est calculée à partir des matrices fibrées de silice, surtout celles dopées erbium où la température calculée atteint 590 °C, mais avec une erreur variant entre 4 °C et 5 °C. Dans d'autres études, cette température est plus 640 °C pour la même matrice et le même ion dopant. L'emploi de plusieurs matrices, en utilisant le même ion terre rare tout en utilisant les couples de niveaux existants, nous offre une comparaison parfaite du rendement de ces couples. Par exemple, le praséodyme, est testé pour les matrices (ZBLANP, fibre de silice et aluminosilicate). Nous remarquons qu'il a été utilisé deux fluorescences, où l'une arrive au niveau 3H_5 et l'autre arrive au niveau 1G_4 . Les résultats obtenus de la seconde fluorescence sont plus raisonnables que ceux obtenus par la première fluorescence, où $C= 27,10$ et $\Delta E= -424,1 \text{ cm}^{-1}$ avec une plage de température variant entre 20 °C et 145 °C.

On remarque aussi l'utilisation de l'équation **(III. 3)** pour les matrices de fibre, cette équation traduit l'effet de chauvechement des raies ou des fluctuations dans l'intensité de fluorescence.

On se servant de l'ion terre rare néodyme dans différentes matrices, on remarque qu'on a seulement utilisé une seule fluorescence qui arrive au niveau fondamental $^4I_{9/2}$, où le chauvechement est moins important que les autres transitions.

D'autres études utilisent la matrice en céramique dopée erbium. Ces études montrent qu'on a pu obtenir des bons résultats en se servant de cette matrice qui s'étant sur une très grande plage de température atteignant 610 °C comme le montre dans la **Figure III. 5**.

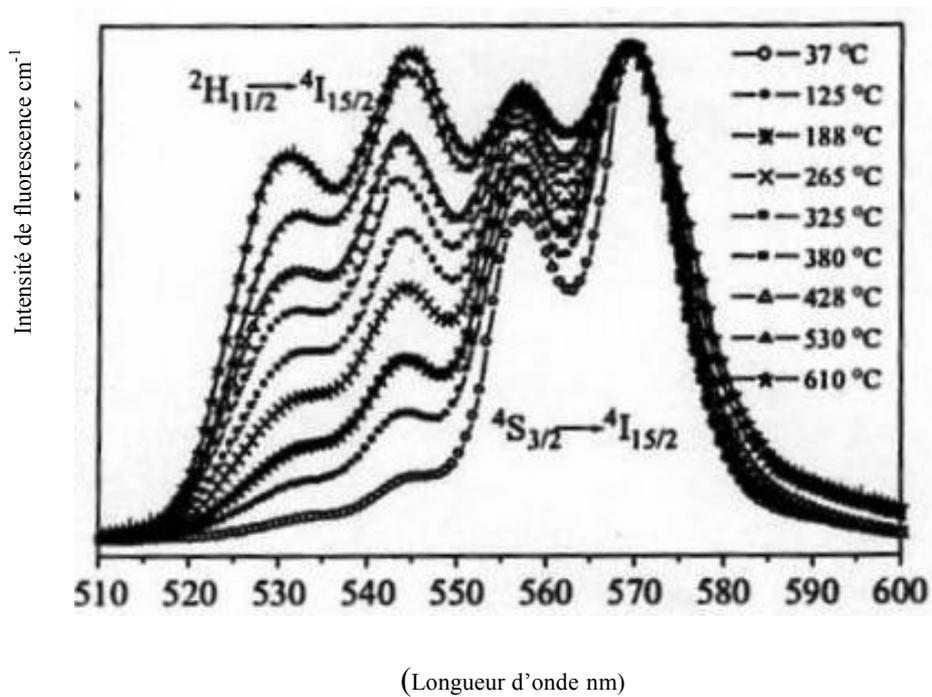


Figure III. 5 : Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde dans la matrice PLZT: Er³⁺ [13].

III. 5 Prototype de capteur de température

Beaucoup de prototypes ont été utilisés et développés pour évaluer la température en se servant de la technique des rapports des intensités de fluorescence. Ces prototypes ont été testés et même utilisés pour de nombreuses mesures en industrie. Trois types d'ions terres rares insérés dans différents matériaux sont utilisés pour fabriquer ces prototypes :

ZBLANP dopé Pr^{3+} , fibre de silice dopé Nd^{3+} , fibre de silice dopé Yb^{3+}

Le choix du matériau employé dans la fabrication des prototypes est exigé par la longueur d'onde d'excitation et l'habilité de détecter la résolution de la fluorescence et/ou la sensibilité de température en utilisant simultanément des détecteurs optiques.

- Prototype (ZBLANP : Pr^{3+}): L'élément qui a été utilisé dans ce prototype pour mesurer la température était une tige de ZBLANP dopée Pr^{3+} préliminairement dans les études des rapport d'intensités de fluorescence afin de réduire le grandeur et le coût du système qui évalue la température. L'échantillon était excité avec une lumière bleue d'une diode électroluminescente (LED- Light-Emitting-Diode). Les résultats de calibrage de la température de ce prototype sont donnés dans le tableau suivant :

Matériau utilisé	Domaine de température	Résolution	
		$\sigma(^{\circ}\text{C})^a$	$\Delta T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})^b$
Pr (ZBLANP)	- 45 → +255 °C	0.38	0.95
Yb^{3+} (silice, Coeur large)	30 → 610 °C	0.44	1.1
Yb^{3+} (silice,Coeur étroit)	33 → 500 °C	1.3	5.0
Nd^{3+} (silice)	- 50 → 500 °C	3.4	8.5
Nd^{3+} (silice)	0 → 500 °C	2.3	4.3

Tableau III. 2 : Calibrage de prototypes de capteur de température développer pour évaluer la température (a: Déviation standard, b: Déviation maximum) [4].

- Prototype (fibre de silice dopé Yb^{3+}): Un autre prototype est proposé en 1997. Ce prototype utilise une fibre optique avec un cœur large de la fibre ($50 \mu\text{m}$ de diamètre) dopé par l'ytterbium. Le **Tableau III. 2** montre clairement que ce prototype est caractérisé par de bonne performance comme la largeur de l'intervalle mesuré ($30 \rightarrow 610^\circ\text{C}$) et ($33 \rightarrow 500^\circ\text{C}$). De plus, l'évaluation de la température dépend faiblement de l'échange dans l'excitation de la longueur d'onde. Par la suite, ce prototype a été modifié pour utiliser un câble de fibre optique de type Olex (OPGW : Optical Power Ground Wire), ce câble était développé pour utiliser comme câble de protection pour les circuits à hauts voltages de transmission (**Figure III. 6**).
- En 2000, un troisième prototype proposé par M. C. Vergara est testé en utilisant les deux niveaux de Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$).

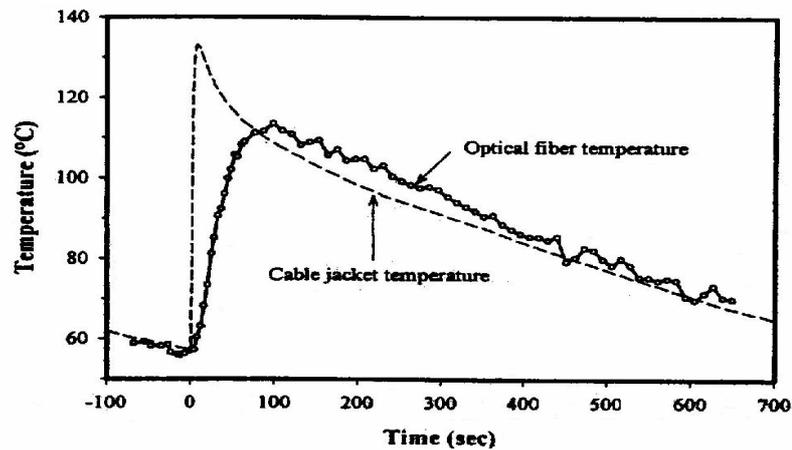


Figure III. 6 : Température dans le câble OPGW durant un test de courant [4]
----- est la température dans le OPGW mesurée par un thermocouple,
-o-o-o-o-o- est la température dans le OPGW mesurée par la technique RIF

III. 6 Technique d'imagerie thermique

Pour donner un exemple sur l'application de la technique RIF, une étude récente utilise le microscope thermique pour évaluer l'échauffement dans des particules de dimension de l'ordre du micromètre [5]. Un nouveau domaine d'application de la microscopie thermique concerne la biologie et la biochimie. Les biochimistes sont à la recherche de dispositifs chauffant miniatures, dont la température doit être contrôlée précisément. La conception de ces dispositifs nécessite l'emploi de microscopes thermiques très précis ayant la possibilité de mesurer une température sur une surface inférieure à 200 nm. Ce travail présente le développement d'une nouvelle technique d'imagerie thermique utilisant une nanoparticule fluorescente comme capteur de température. La particule est fixée à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique. En contact avec une surface ou un dispositif plus ou moins chaud, la fluorescence de la particule varie et permet de déterminer la température. La particule utilisée contient des ions de terres rares (erbium et ytterbium) dont certaines raies d'émission sont en équilibre thermique. La mesure de l'intensité relative de ces raies permet de déterminer la température absolue du matériau et donc de la surface avec laquelle il est en contact.

Références :

- [1] J .P. Bardeen, R. Javelas, Mesure des températures de surface de matériaux semi transparents
- [2]Thierry d'Almeida, Thèse de Doctorat (1997), Université de Reims (France)
- [3] WWW.GRESPI.fr
- [4] S. A. Wade, S. F. Collins and G.W. Baxter, Applied Physics Reviews, **8** (2003) 94
- [5] Samson Benjamin, Thèse de Doctorat (2008), Université Pierre et Marie Curie (France)
- [6] Eric Maurice, Thèse de Doctorat (1999), Université de Nice (France)
- [7] H. Kusama, O. J. Sovers, T. Yoshioka, Jpn. Appl. Phys. **15** (1976) 2349
- [8] H. Berthou et C. K. Jörgensen, Opti. Lett. **15** (1990) 1100
- [9] G.W. Baxter, S. A. Wade, S.F. Collins, G. Monnom and E. Maurice, Denever, Proc. SPIE **2841** (1996) 249
- [10] Maria Cristina Vergara, Master of science (**2003**), Victoria Université (Australie)
- [11] G. S. Maciel, L. de S. Menezes, A. S. L. Gomes, C. B. de Araùjo, Y. Messaddeq, A. Florez and M. A. Aegerter, IEEE Photonics Technol. Lett. **7** (1995) 1474
- [12] P.V. dos Santos, M. T. de Araùjo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto and A. S. B. Sombra, IEEE J. Quantum Electron, **35** (1999) 395
- [13] A. S. S. de Camargo, J. F. Possatto, L. A. de O. Nunes, R. Botero, E. R.M. Andreetta, D. Garcia, J. A. Eiras, Solid State Communications., **137** (2006) 1
- [14] Chengren Li, Bin Dong, Chenggu Ming, Mingkai Lei, Sensors, **7** (2007)2652

Chapitre IV

Etude spectroscopique et mesure de la température par photoluminescence dans les monocristaux de CaF_2 , $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$ et CdF_2 dopés erbium

Chapitre IV : Etude spectroscopique et mesure de la température par photoluminescence dans les monocristaux de CaF_2 , $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$ et CdF_2 dopés erbium

IV. 1 Etalonnage en puissance de la luminescence de la diode laser OSYRIS

IV. 2 Spectroscopie d'absorption des échantillons étudiés

IV. 2. 1 Absorption du cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%)

IV. 2. 2 Absorption de la matrice CaF_2 dopée Er^{3+} aux concentrations 0,01 et 0,3%

IV. 2. 3 Absorption de la matrice CdF_2 monodopée Er^{3+} (4%) codopée Er^{3+} (1%) Yb^{3+}

(4%)

IV. 3 Spectres d'émission

IV. 3. 1 Etude de l'émission directe par le laser à colorant Kiton Red

➔ Cristal de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%)

➔ Cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (x%) x= 0.01 et 0.3

➔ Cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0.01%)

➔ Cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0.3 %)

➔ Cristal $\text{CdF}_2 : \text{Er}_2\text{O}_3$ (4%) et $\text{CdF}_2 : \text{Er}_2\text{F}_3$ (1%) YbF_3 (4%)

IV. 3. 2 Spectres d'émissions obtenus par excitation avec la diode laser infrarouge OSYRIS

IV. 3. 3 Spectres d'émission obtenus par double excitation avec le laser à colorant rouge et la diode laser infrarouge.

IV. 4 Mesure de l'échauffement du cristal sous l'effet d'une excitation optique

IV.4. 1 Raies utilisées pour la mesure de la température

IV.4. 2 Protocole de travail pour la mesure de la température

IV.4. 3 Mesure de la température du cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) sous double excitation laser à colorant et diode laser

IV. 4. 4 Mesure de la température du cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0,01 %) en simple excitation avec le laser à colorant à différentes puissances d'excitation

Références

IV. 1 Etalonnage en puissance de la luminescence de la diode laser OSYRIS

Nous avons utilisé, comme source d'excitation des cristaux codopés Erbium et Ytterbium, une diode laser de marque OSYRIS calibrée en longueur d'onde autour de la valeur $\lambda = 974,4$ nm pouvant exciter l'unique niveau de l'Ytterbium. Cette diode laser est accordable sur un domaine de la longueur d'onde de largeur 14 nm. La température de la diode est mesurable grâce à une thermistance et variable par un élément Peltier. Dans ce qui suit, nous allons calibrer cette même diode en puissance lumineuse en fonction du courant d'injection de la diode. En effet, la puissance émise croît linéairement en fonction du courant d'injection I à travers la diode (**Figure IV. 1**). Nous avons relevé les valeurs de la puissance (en mW) pour différentes valeurs du courant d'injection de la diode à trois températures différentes : $T = 16^\circ\text{C}$, 22°C , 30°C . A chacune des trois températures correspond une longueur d'onde 972,5, 974,4, 976 nm respectivement. L'ensemble des valeurs de la puissance relevée est résumé sur le **Tableau IV. 1 A-C**.

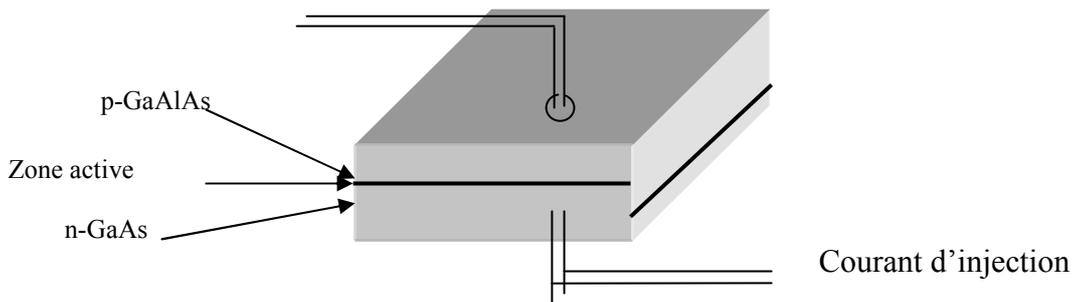


Figure IV. 1 : **Schéma de fonctionnement d'une diode laser**

I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)
0.70	00.0	1.8	433.0	2.9	813.0	4.0	1116.0
0.80	33.9	1.9	475.5	3.0	846.0		
0.90	83.5	2.0	512.5	3.1	880.0		

Chapitre IV : Etude spectroscopique et mesure de la température

1.00	120.5	2.1	557.5	3.2	914.0		
1.10	164.0	2.2	589.0	3.3	964.0		
1.20	206.0	2.3	619.0	3.4	1005.0		
1.30	249.5	2.4	645.5	3.5	1011.0		
1.40	288.0	2.5	678.5	3.6	1043.0		
1.50	328.0	2.6	702.5	3.7	1064.0		
1.60	360.0	2.7	743.5	3.8	1083.5		
1.70	401.0	2.8	781.0	3.9	1107.0		

A : Température 16°C

I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)
0.70	00.00	1.8	372.5	2.9	721.0	4.0	969.0
0.80	20.75	1.9	407.0	3.0	742.0		
0.90	60.00	2.0	442.5	3.1	776.0		
1.00	97.00	2.1	475.0	3.2	796.0		
1.10	134.0	2.2	501.5	3.3	825.0		
1.20	164.5	2.3	530.0	3.4	845.0		
1.30	205.5	2.4	563.0	3.5	879.5		
1.40	239.0	2.5	583.0	3.6	897.5		
1.50	276.5	2.6	616.0	3.7	920.0		
1.60	308.0	2.7	646.0	3.8	938.0		
1.70	340.0	2.8	682.0	3.9	950.0		

B : Température 22°C

I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)	I(A)	P(mW)
0.70	00.0	1.8	345.0	2.9	652.0	4.0	903.0
0.80	4.50	1.9	376.5	3.0	676.5		
0.90	38.5	2.0	401.5	3.1	696.5		

1.00	71.5	2.1	435.5	3.2	718.5		
1.10	112	2.2	464.0	3.3	740.5		
1.20	144	2.3	492.0	3.4	771.5		
1.30	181	2.4	518.5	3.5	785.0		
1.40	216	2.5	549.5	3.6	805.5		
1.50	253	2.6	578.0	3.7	832.5		
1.60	280	2.7	608.0	3.8	851.0		
1.70	316	2.8	630.5	3.9	881.0		

C : Température 22°C

Tableau IV. 1 : Etalonnage en puissance de la diode laser (OSYRIS) pour la température (A, B, C)

Il est bien clair que la valeur de la puissance émise par la diode croit avec l'intensité du courant injecté à une température donnée. La puissance P de la diode à une valeur donnée de l'intensité I du courant d'injection décroît lorsque la température augmente. Les courbes de variations de P en fonction de I pour chacune des trois températures sont représentées sur la **Figure VI. 2**.

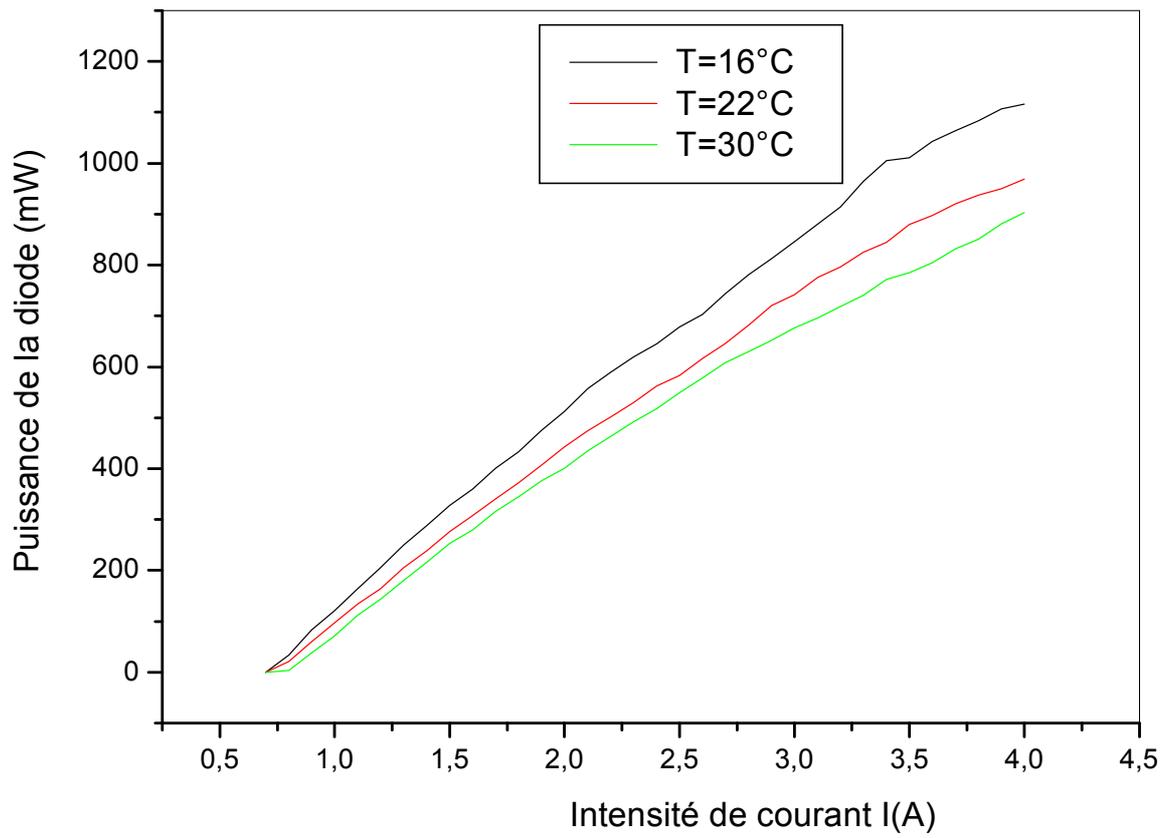


Figure IV. 2 : Etalonnage en puissance de la diode laser OSYRIS

IV. 2 Spectroscopie d'absorption des échantillons étudiés

IV. 2. 1 Absorption du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (4\%), \text{Yb}^{3+} (6\%)$

Par utilisation d'un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer Lambda 9 de l'équipe ECATHERM du groupe de recherche GRESPI de l'université de Reims (France), nous avons enregistré deux spectres d'absorption dans les domaines de longueur d'onde 500 -700 nm et 860 -1100 nm correspondant respectivement à l'absorption des ions Erbium et Ytterbium (**Figure IV. 3 et IV. 4**).

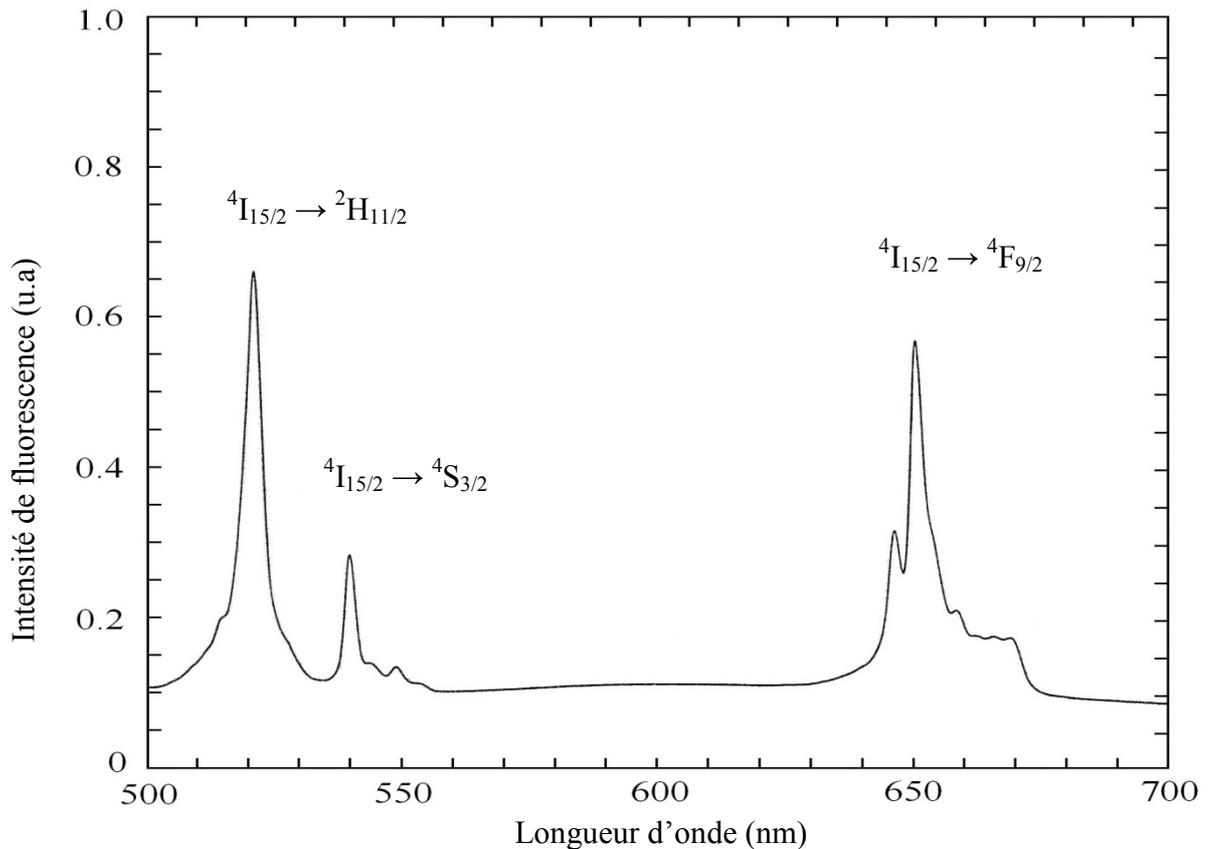


Figure IV. 3 : Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (4\%), \text{Yb}^{3+} (6\%)$ 1,91mm dans le domaine visible

Le premier spectre montre les raies d'absorption dans l'ordre croissant des longueurs d'ondes des multiplets $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ des ions Erbium.

Multiplets	Position des raies d'absorption (nm)
$^2H_{11/2}$	522,1
$^4S_{3/2}$	540,1 549,0
$^4F_{9/2}$	647,0 651,5

Tableau IV. 2 : Position des raies d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$ dans le domaine 500 – 700 nm

Chacun des bandes d'absorption est marquée par un pic intense positionné à la longueur d'onde :

$\lambda = 522,1$ (verte) pour $^2H_{11/2}$

$\lambda = 540,1$ (verte) pour $^4S_{3/2}$

$\lambda = 651,5$ (rouge) pour $^4F_{9/2}$

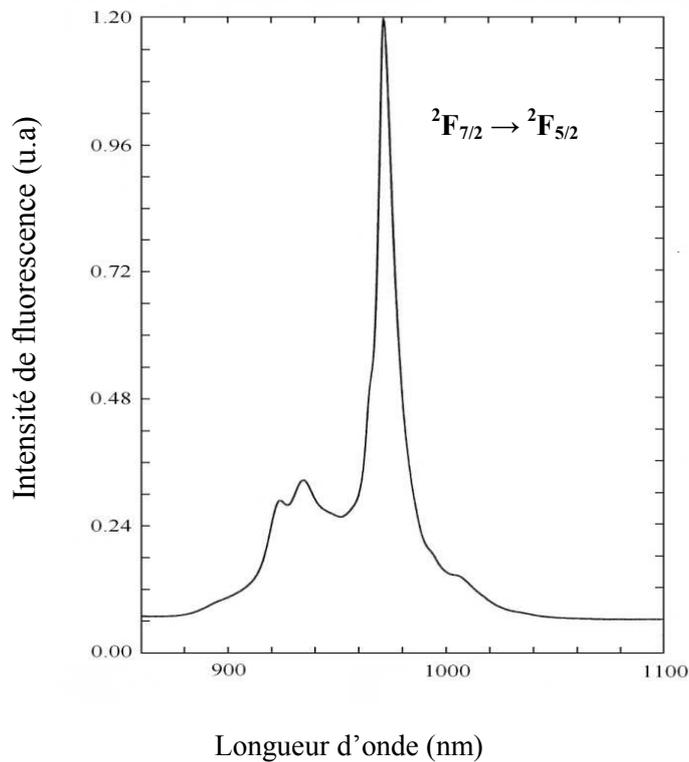


Figure IV. 4 : Spectre d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$ dans le domaine 860 – 1100 nm

Les positions des différents pics d'absorption pour chacun de ces multiplets sont résumées dans le **Tableau IV. 2**.

Dans le cas es ions Yb^{3+} codopants cette même matrice, l'absorption du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ est marquée aussi par un pic intense situé à $\lambda = 973,9$ nm. Les positions des raies observées sont données dans le **Tableau IV. 3**.

Transition	Position (nm)
$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$	- 920
	- 935
	- 973,9 (s)

Tableau IV. 3 : Position des raies d'absorption de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) dans le domaine 860 – 1100 nm ,(s) étant la raie le plus intense (s= strong)

Il est à noter qu'on peut calibrer l'ensemble de ces spectres d'absorption en section efficace d'absorption (σ_{abs}) grandeur absolue indépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Cette grandeur est donnée par la formule :

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\text{D.O}}{\text{N}} \log 10$$

où N est la concentration en ions Er^{3+} et D.O est la densité optique.

IV. 2. 2 Absorption de la matrice CaF₂ dopée Er³⁺ aux concentrations 0,01 et 0,3%

La matrice CaF₂ est largement étudiée en spectroscopie optique pour ses propriétés optiques très pertinentes et intéressantes. Sa spectroscopie d'absorption est suffisamment citée dans la littérature. Les positions des niveaux Stark des différents multiplets sont même exposées dans la littérature (**Tableau IV. 4**). Ces résultats sont extraits de la thèse de C. Labbé [1].

Multiplets	Energie (cm ⁻¹) de CaF ₂ [2]	Nombre de niveau	
		théorie	expérience
⁴ I _{15/2}	0, 21, 32, 230, 398, 431, 447	8	8
⁴ I _{13/2}	6573, 6602, 6685, 6717, 6747, 6814	7	7
⁴ I _{11/2}	10 291, 10333, 10 410, 10 417	6	6
⁴ I _{9/2}	12 416, 12 551, 12 659, 12 792, 12 804	5	5
⁴ F _{9/2}	15 396, 15 424, 15 495, 15 566	5	5
⁴ S _{3/2}	18 544, 18 627	2	2
² H _{11/2}	19272, 19287, 19302, 19457, 19486	6	5

Tableau IV. 4 : Les positions des niveaux Stark des différents multiplets de l'ion Er³⁺ inséré dans la matrice CaF₂

IV. 2. 3 Absorption de la matrice CdF₂ monodopée Er³⁺ (4%) codopée Er³⁺ (1%) Yb³⁺ (4%)

Nous avons aussi enregistré les spectres d'absorption pour deux échantillons de CdF₂. Le premier est monodopé avec l'oxyde d'Erbium (Er₂O₃) avec une concentration de 4% alors que le second est codopée avec le fluorure d'Erbium de concentration et le fluorure (1%) d'Ytterbium de concentration (4%). Les spectres sont enregistrés dans le mode transmission respectivement dans les domaines 500- 700 nm et 850- 1100 nm pour visualiser l'absorption des ions Er³⁺ dans le premier cas (**Figure IV. 5 et IV. 6**).

Les transitions qui nous intéressent pour le calcul de la température d'échantillon du cristal sous l'effet d'une excitation lumineuse ou thermique sont marquées chacune par un pic d'absorption aux longueurs d'ondes 517,3 nm (⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}) et 537.0 (⁴I_{15/2} → ⁴S_{3/2}).

Dans le cas des ions Yb³⁺, le spectre est aussi marqué par une forte absorption à la longueur 962,8 nm.

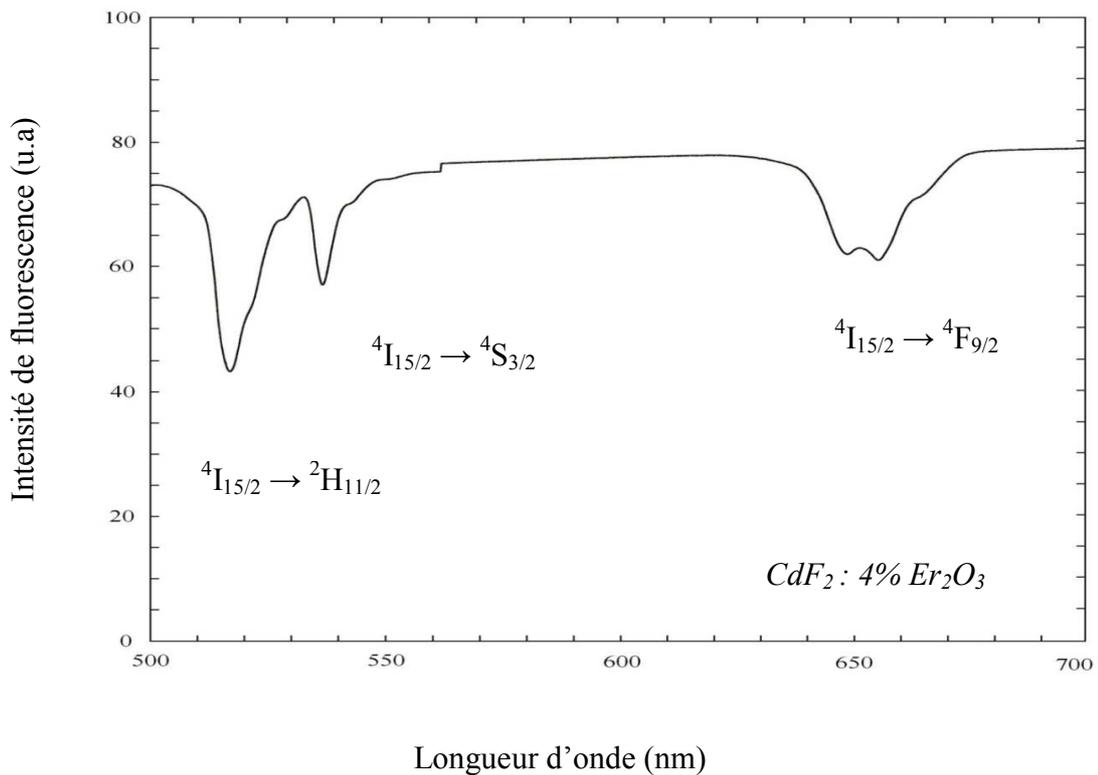


Figure IV. 5 : Spectre d'absorption en mode de transmission (en%) de CdF₂ : 4% Er₂O₃ dans le domaine 500 -700 nm

IV. 3 Spectres d'émission

Les échantillons étudiés sont principalement dopés aux ions Er^{3+} . L'excitation de ces ions se fait à l'aide du laser à colorant accordable dans le domaine électromagnétique rouge (630 - 660) comme nous l'avons souligné au chapitre II. L'excitation se fait alors sur le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ et on peut avoir une émission des niveaux verts $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. C'est donc une émission anti-Stokes qui s'opère suite à un transfert d'énergie de up conversion de type absorption successive à deux photons. Le mécanisme de ce transfert d'énergie est représenté sur la **Figure IV. 6**. Un premier photon excite les ions Erbium juste au dessous du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ à une longueur d'onde de 651,7 nm. Il y a désexcitation non-radiative sur le niveau métastable $^4\text{I}_{13/2}$ dit aussi niveau réservoir. Cette désexcitation non-radiative chauffe le cristal. Ensuite, il y a absorption résonante d'un deuxième photon qui permet d'exciter le niveau supérieur $^4\text{F}_{5/2}$. Ce dernier se désexcite d'une manière non-radiative sur le niveau $^4\text{S}_{3/2}$. L'émission à partir du niveau $^2\text{H}_{11/2}$ a lieu par thermalisation avec le niveau $^4\text{S}_{3/2}$. Un spectre d'émission enregistré à très basse température (la température de l'hélium liquide par exemple) ne montrerait pas une appréciable contribution à l'émission verte du niveau $^2\text{H}_{11/2}$.

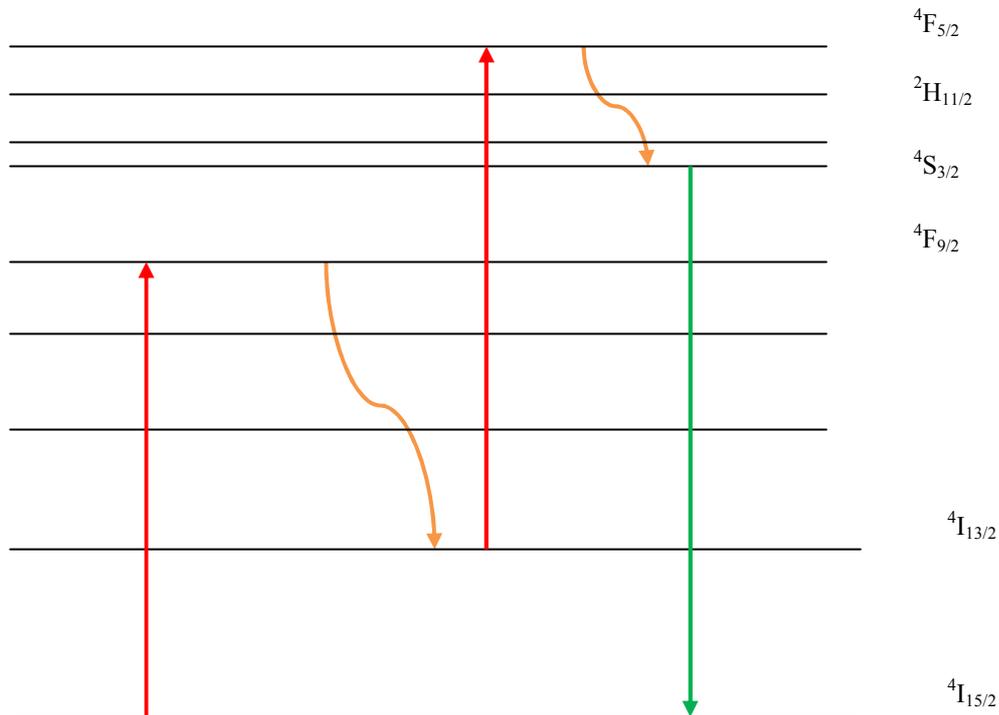


Figure IV. 6 : Mécanisme de type absorption successive à deux photons

Le deuxième mécanisme permettant d'avoir l'émission anti-Stokes verte s'opère suite à une excitation des ions Yb^{3+} par une diode laser émettant autour de $0,9 - 1,0 \mu\text{m}$.

Un ion Yb^{3+} transfère son énergie à un ion Er^{3+} , se trouve alors excité dans le niveau $^4\text{I}_{11/2}$. Par absorption d'un photon de pompe, il y a excitation du niveau $^2\text{F}_{7/2}$. L'émission verte ne s'effectue qu'après désexcitation sur les niveaux thermalisés $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$. L'excitation de nos échantillons simultanément avec le laser à colorant et la diode laser permet certainement de faire concourir les deux mécanismes de l'excitation verte.

IV. 3. 1 Etude de l'émission directe par le laser à colorant Kiton Red

◆ **Cristal de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er^{3+} (4%), Yb^{3+} (6%)**

Nous avons enregistré à température ambiante le spectre d'émission du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ codopé avec les ions Er^{3+} et Yb^{3+} aux concentrations respectives 4% et 6%. Le domaine électromagnétique d'émission ciblée est 500 - 600 nm. L'excitation a été réalisée par le laser à colorant Kiton Red avec la longueur d'onde 650.7 nm. Cette excitation arrive légèrement au dessus du niveau $^4\text{F}_{9/2}$. Le spectre obtenu (**Figure IV. 7**) est composé des transitions $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

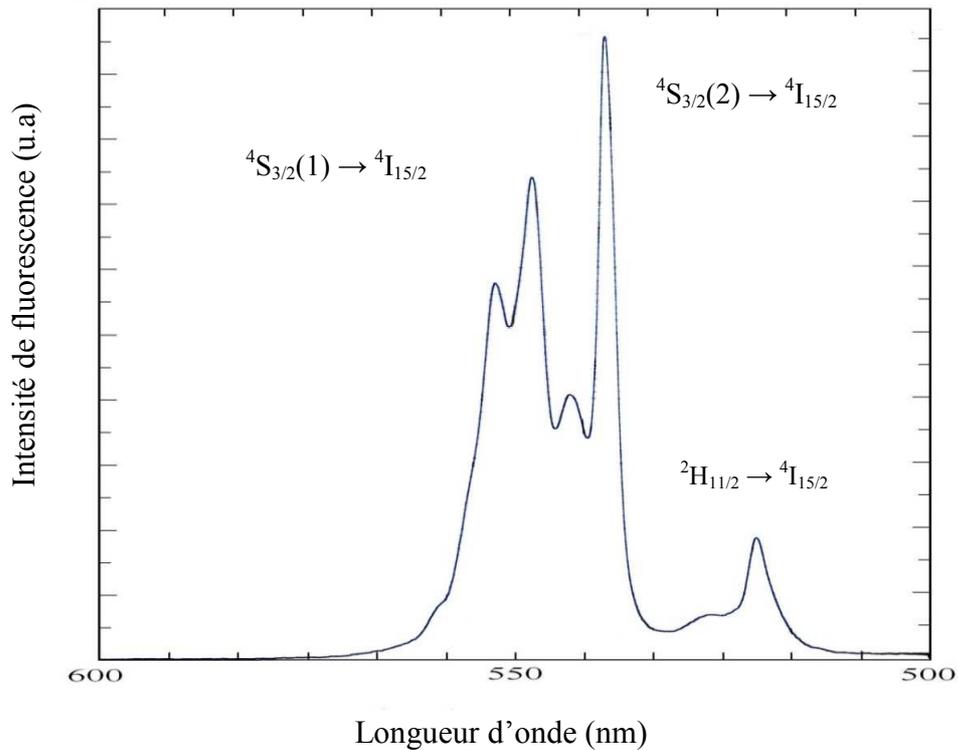


Figure IV. 7 : Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er^{3+} (4%), Yb^{3+} (6%)
 $\lambda_{\text{excitatrice}} = 650.7 \text{ nm}$, $P = 60 \text{ mW}$

Il est marqué par une raie intense positionnée à la longueur $\lambda = 540 \text{ nm}$ (énergie = 18519 cm^{-1}) correspondant à la transition émanant du deuxième sous-niveau Stark de $^4\text{S}_{3/2}$ ($^4\text{S}_{3/2}(2) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Une deuxième raie intense centrée autour de 549 nm (18215 cm^{-1}).

✦ **Cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (x%) x= 0.01 et 0.3**

En réalité l'étude spectroscopique de l'erbium dopant la matrice CaF_2 a été entreprise sur des échantillons dopés à différentes concentrations en ions Er^{3+} : 0.01%, 0.3% et 9%. Cependant, le caractère multisites de CaF_2 a rendu cette étude assez difficile.

C'est pourquoi, nous nous sommes limités aux faibles concentrations (< 1%).

✦ **Cristaux de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0.01%)**

Le spectre d'émission obtenu est représenté sur la **Figure IV. 8**. L'excitation réalisée à $\lambda = 634$ nm avec une puissance de 100 mW. Malgré que le spectre est enregistré à température ambiante, il est bien structuré et présentant plusieurs raies associées aux transitions $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

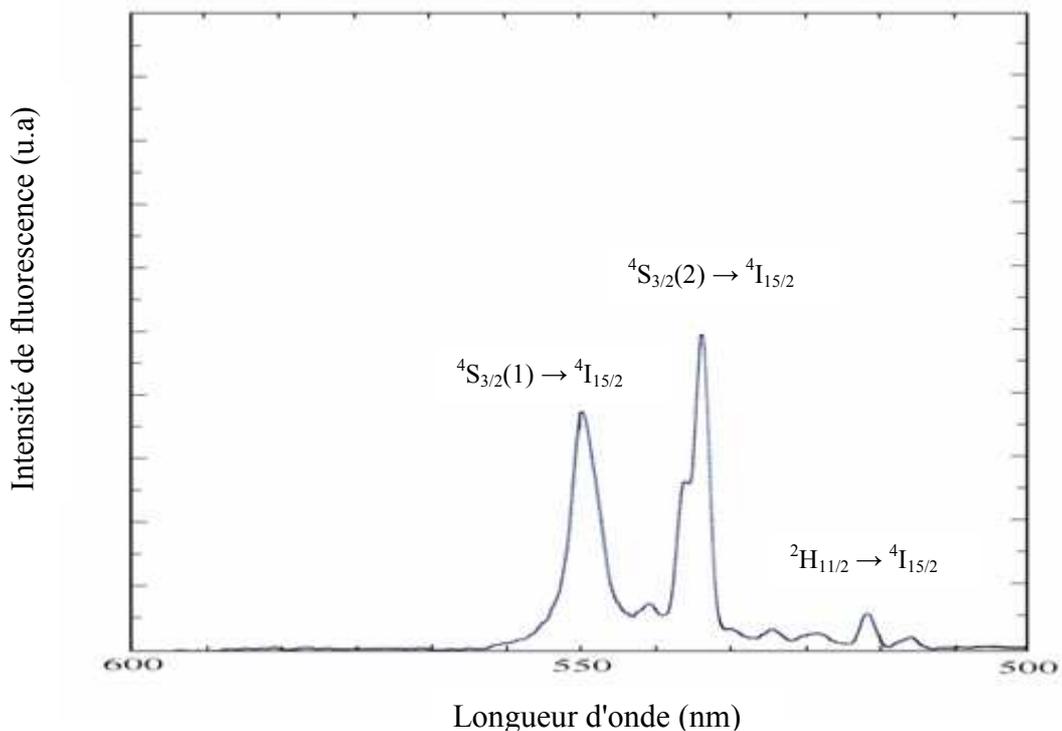


Figure IV. 8 : Spectre de l'émission verte de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0.01%)
P=100 mW, $\lambda_{\text{excitatrice}} = 634$ nm

Lorsqu'on garde la même longueur d'excitation et on augmente la puissance d'excitation à 250 mW le spectre garde la même allure avec une augmentation des intensités des principales raies caractéristiques des transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (**Figure IV. 9**).

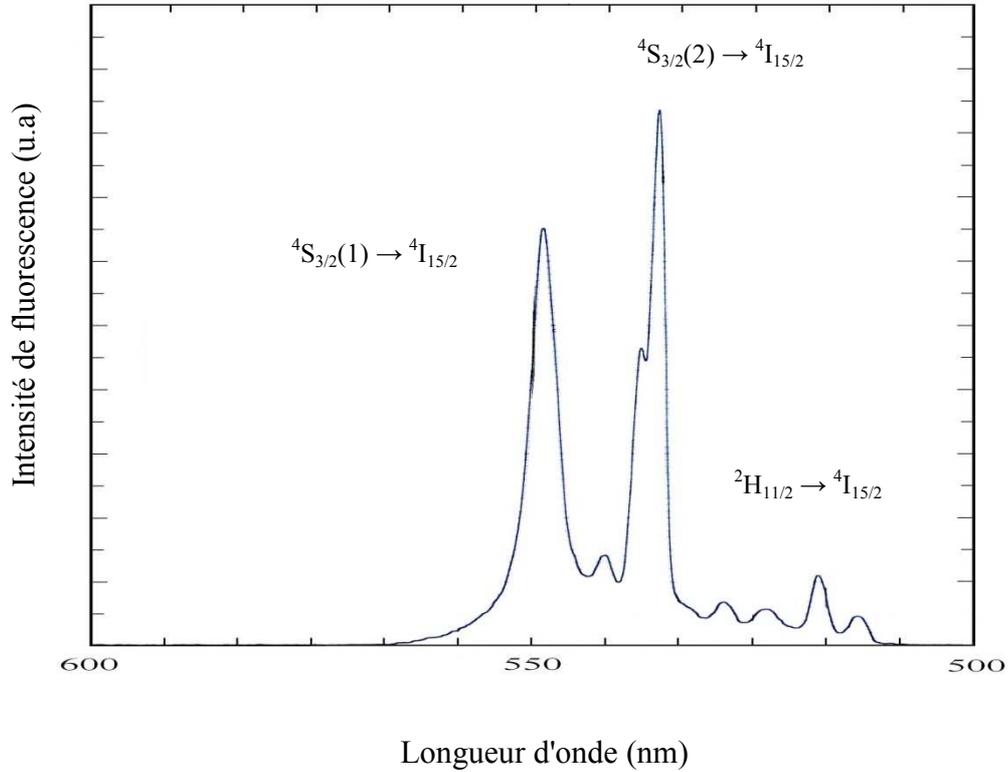


Figure IV. 9 : Spectre de l'émission verte de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+} (0.01\%)$
 $P=250 \text{ mW}$, $\lambda_{\text{excitatrice}} = 634 \text{ nm}$

Nous résumons sur le **Tableau IV. 5** les intensités des principales raies pour les deux puissances ($P=100 \text{ mW}$ et $P= 250 \text{ mW}$)

P (mW)	I ₁ (u.a)	I ₂ (u.a)
100	7.45	1.05
250	13.1	2.2

Tableau IV. 5 : Intensités des principales raies pour les deux puissances ($P=100 \text{ mW}$ et $P= 250 \text{ mW}$) dans le cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+} (0.01\%)$.

◆ **Cristal CaF₂: Er³⁺ (0.3 %)**

Le spectre obtenu, dans les mêmes conditions que précédemment sauf qu'on a augmenté la puissance du laser jusqu'à 300 mW, a la même allure que les deux spectres enregistrés pour CaF₂: Er³⁺ (0.01 %). Nous résumons, sur le **Tableau IV. 6**, les positions des principales raies observées sur les différents spectres avec leurs intensités relatives.

Echantillon	λ (nm)	P(mW)	Transition $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}$		Transition $^2H_{11/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}$	
			λ (nm)	I(u.a)	λ (nm)	I(u.a)
CaF ₂ : Er ³⁺ (0.01%)	634	100	550,0	7,45	518	1,05
CaF ₂ : Er ³⁺ (0.01%)	634	250	550,6	13,1	518	2,20
CaF ₂ : Er ³⁺ (0.3%)	634	300	550,0	10,62	518	1,95

Tableau IV. 6 : Position des principales raies observées sur les spectres d'émission des échantillons étudiés

◆ **Cristal CdF₂ : Er₂O₃(4%) et CdF₂ : Er₂F₃ (1%) YbF₃ (4%)**

Nous avons aussi enregistré à la température ambiante les spectres d'émission des échantillons CdF₂ monodopés erbium (Er₂O₃ à 4%) et codopés erbium-ytterbium (Er₂F₃ à 1% et YbF₃ à 4%). L'excitation est faite avec le laser à colorant avec une puissance P= 300 mW et à la longueur d'onde λ= 650 nm. Les deux spectres sont quasiment identiques (**Figure IV. 10**).

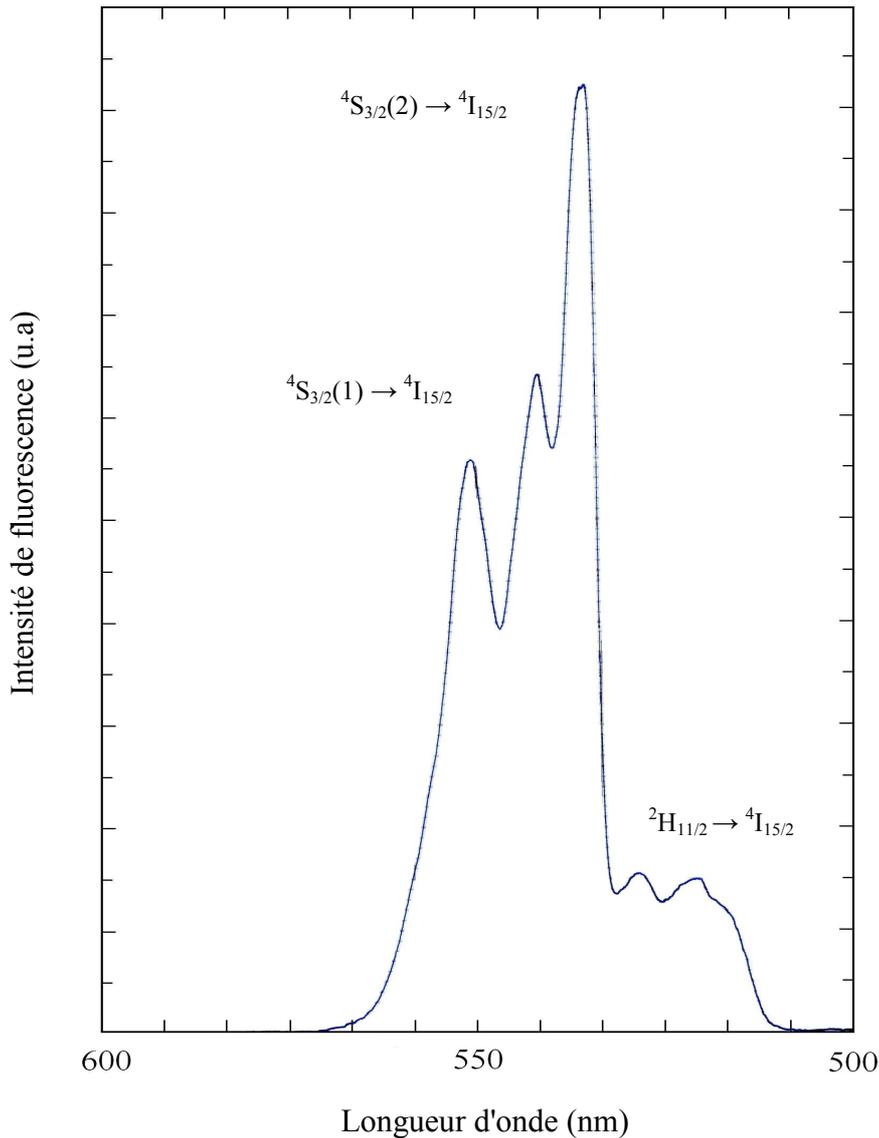


Figure IV. 10: Spectre de l'émission verte de CdF₂ : 4% Er₂O₃ (e = 0.94 mm) et CdF₂ : 1% Er₂F₃ ,4% YbF₃ (e = 2.84 mm) (P=300 mW, λ_{excitatrice}= 650 nm)

IV. 3. 2 Spectres d'émissions obtenus par excitation avec la diode laser infrarouge OSYRIS

On peut obtenir l'émission anti-Stokes des niveaux $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ par excitation infrarouge ($\lambda = 970$ nm) des ions ytterbium selon le mécanisme présenter sur la **Figure IV. 11** précédemment cité dans le paragraphe. Les échantillons ciblés sont ceux codopés Erbium-Ytterbium où les ions ytterbium servent de sensibilisateurs alors que les ions Erbium sont les ions activateurs de l'émission. La diode laser OSYRIS étant calibrée en longueur d'onde en fonction de la température mais aussi elle est calibrée en puissance en fonction de l'intensité I du courant d'injection. Nous avons enregistré un premier spectre des émissions vertes dans les conditions suivantes sur l'échantillon mixte $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$:

$$\lambda_{excitatrice} = 974.4 \text{ nm}, \quad T_{diode} = 22^\circ C$$

$$I_{injection} = 0.8 \text{ A}, \quad P = 60 \text{ mW}$$

L'excitation se fait alors sur le seul niveau excité $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium. Le spectre obtenu (**Figure IV. 10**) est bien résolu et présente les transitions vertes des ions Erbium ($^4S_{3/2}, ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

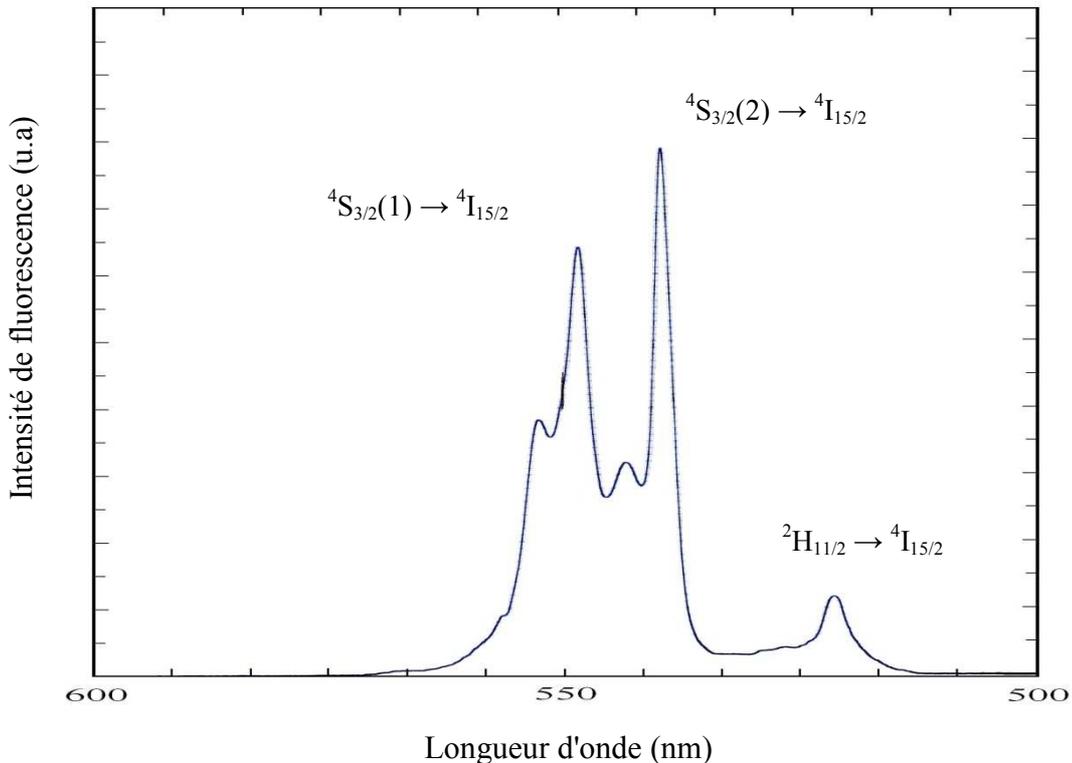


Figure IV. 11: Spectre de l'émission verte de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$
 $\lambda_{excitatrice} = 974.4$ nm, $I = 0.8$ A, $P = 60$ mW, $T = 22^\circ C$

La première transition ${}^4S_{3/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est marquée par quatre raies distinctes. Les deux raies les plus intenses émanent des deux seuls sous niveaux de ${}^4I_{15/2}$. Ce sont ces deux raies avec celle de ${}^2H_{11/2}$ qui nous intéressent dans la mesure de la température par la technique RIF.

Le pic le plus intense est positionné à la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ nm}$ (18519 cm^{-1}) et le deuxième est situé à $\lambda = 549 \text{ nm}$ (18215 cm^{-1}). La raie principale de transition ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est située autour de 522 nm (19157 cm^{-1}).

Nous avons réalisé les mêmes spectres par excitation avec deux autres longueurs d'ondes ($\lambda = 972.5 \text{ nm}$ pour $T_{\text{diode}} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 976 \text{ nm}$ pour $T_{\text{diode}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) à puissances voisines (83,5 mW et 70 mW respectivement). Les spectres enregistrés (**Figure IV. 12 et IV. 13**) ont la même allure avec des intensités relatives presque inchangées.

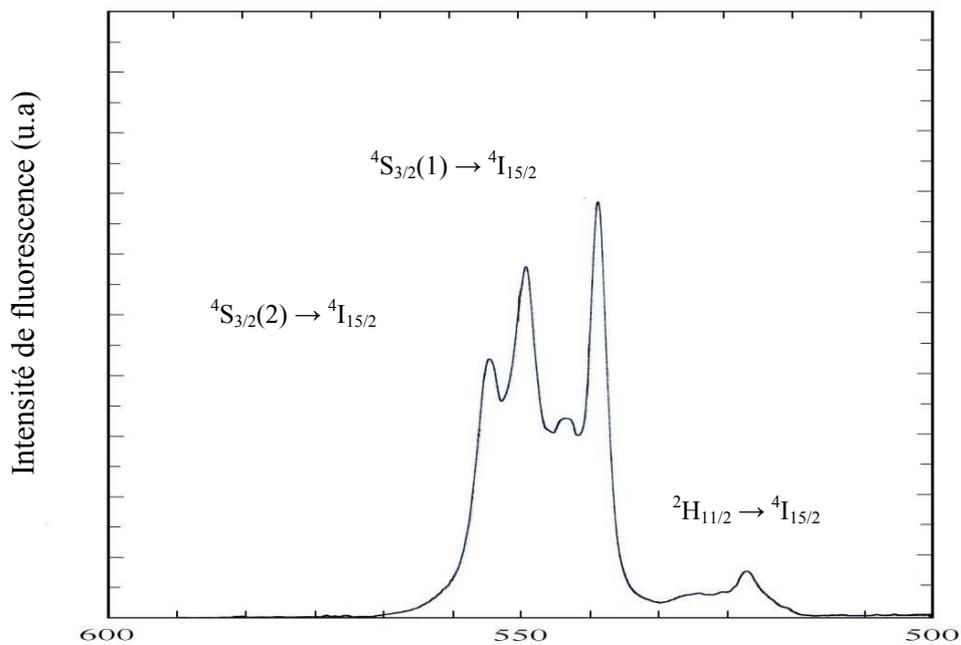


Figure IV. 12 : Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%)
 $\lambda_{\text{excitatrice}} = 972.5 \text{ nm}$, $I=1\text{A}$, $P=83.5 \text{ mW}$, $T=16^\circ\text{C}$

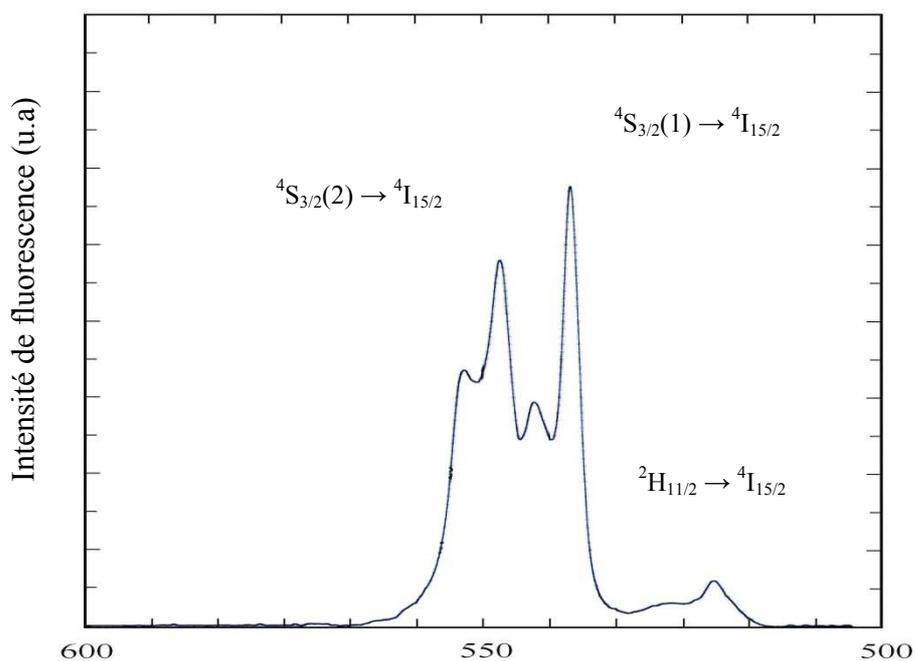


Figure IV. 13 : Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%)
 $\lambda_{\text{excitatrice}} = 976 \text{ nm}$, $I = 1\text{A}$, $P = 70 \text{ mW}$, $T=30^\circ\text{C}$.

IV. 3. 3 Spectres d'émission obtenus par double excitation avec le laser à colorant rouge et la diode laser infrarouge.

Nous avons suivi le protocole expérimental décrit au **paragraphe II. 4 .4**. Il est important de préciser que les deux faisceaux sont parallèles et tombent sur l'échantillon (disposé perpendiculairement aux deux faisceaux) en direction opposée. Le faisceau laser excite sur le bord du cristal alors que le faisceau de la diode laser excite le milieu du cristal de dimensions $3 \times 3 \times 0,9 \text{ mm}^3$. Il y a alors une double excitation: le laser excite directement les ions Er^{3+} alors que la diode laser excite en premier bien les ions Yb^{3+} qui transfèrent cette excitation aux ions Er^{3+} selon le mécanisme précédemment schématisé sur **la Figure (I. 9)**.

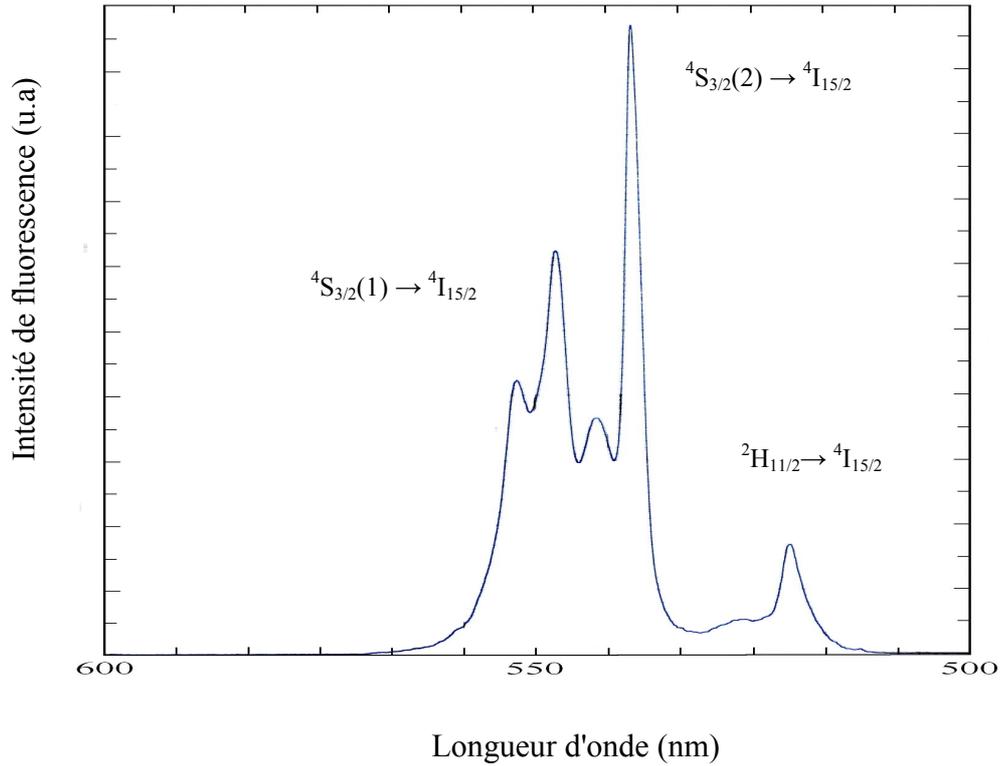


Figure IV. 14 : Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (4\%), \text{Yb}^{3+} (6\%)$ excité par le laser à colorant

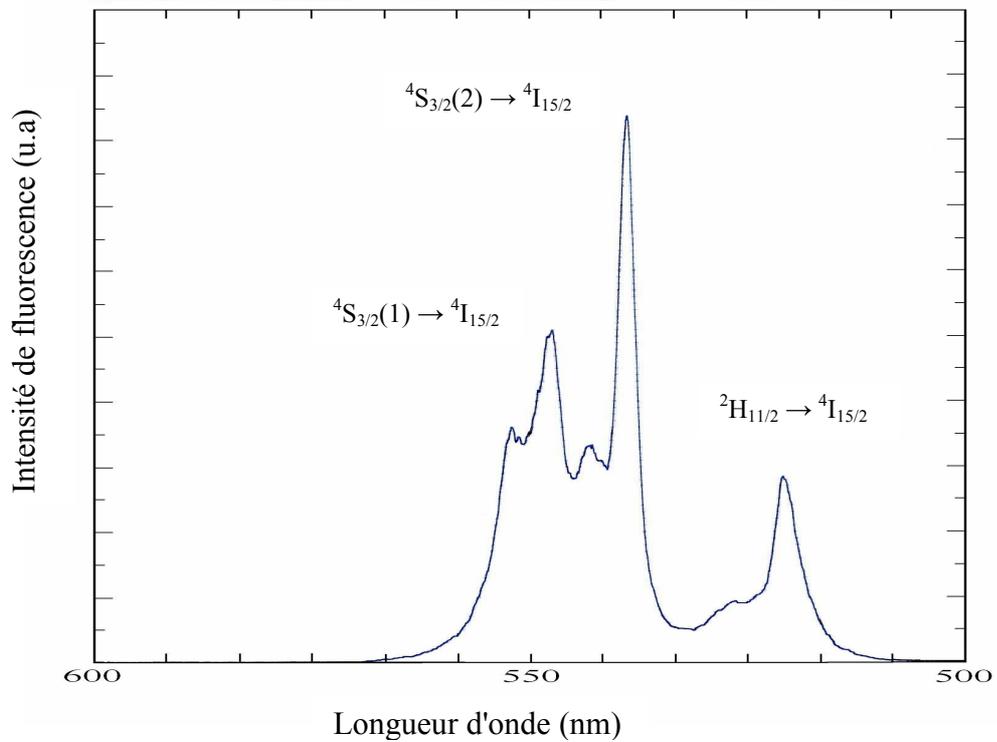


Figure IV. 15 : Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (4\%), \text{Yb}^{3+} (6\%)$ excité par le laser à colorant et chauffé par la diode laser

Nous avons présenté deux spectres d'émission verte : le premier est obtenu par simple excitation laser et le deuxième par double excitation laser et diode laser. Il ressort de cette comparaison les points suivants :

- Il y a d'abord une diminution de la raie associée à la transition ${}^4S_{3/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et une légère augmentation de la raie intense associée à la transition ${}^4S_{3/2}(2) \rightarrow {}^4I_{15/2}$.
- Il y a aussi une nette augmentation de la raie d'émission associée à la transition ${}^2H_{11/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

En dehors de ces deux remarques, le reste du spectre est inchangé et garde la même allure. La diminution de la raie associée au premier sous-niveau Stark de ${}^4S_{3/2}$ et l'augmentation des raies associées au deuxième sous-niveau Stark de ${}^4S_{3/2}$ ainsi qu'au sous-niveau de base de ${}^2H_{11/2}$ montre un dépeuplement du premier sous-niveau de ${}^4S_{3/2}$ au profit de ces deux sous-niveaux. Ce changement de peuplement ne s'opère qu'avec un apport d'énergie thermique au réseau cristallin montrant un échauffement du cristal mesurable avec la technique RIF comme nous le montrons dans le paragraphe **IV. 4**, qui suit, dédié à cet effet.

IV. 4 Mesures de l'échauffement du cristal sous l'effet d'une excitation optique

Nous avons appliqué la technique du rapport d'intensité de fluorescence RIF pour mesurer la température locale du cristal fluorescent suite à son excitation.

IV. 4. 1 Raies utilisées pour la mesure de la température

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes IV. 2 et IV. 3 du présent chapitre, le spectre de l'émission verte inhérent à chacun des cristaux étudiés est principalement formé de trois raies qui marquent bien le spectre :

- Une raie située autour de 550 nm. En énergie, elle correspond à l'émission du sous-niveau de base de $^4S_{3/2}$ vers le 4^{ème} sous-niveau de base du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (**Figure IV. 16**). Cette transition correspond donc à un écart énergétique égale à $18\,182\text{ cm}^{-1}$. C'est la deuxième raie la plus intense du spectre d'émission verte. Son intensité est communément notée I_1 .

- Une raie située autour de 540 nm. C'est la raie la plus intense du spectre. Elle correspond à l'émission du deuxième sous-niveau Stark du multiplet $^4S_{3/2}$ vers le sous-niveau de base du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (**Figure IV.16**). En terme d'énergie, elle se situe autour de $18\,518\text{ cm}^{-1}$. Dans la suite du texte, son intensité est notée I'_1 .

- Une raie située autour de 522 nm. C'est la raie nette la moins intense du spectre. Elle est associée à l'émission du sous-niveau de base du niveau $^2H_{11/2}$ vers le sous-niveau de base du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (**Figure IV.16**). En terme d'énergie, elle se situe autour de $19\,157\text{ cm}^{-1}$ et son intensité est notée I_2 .

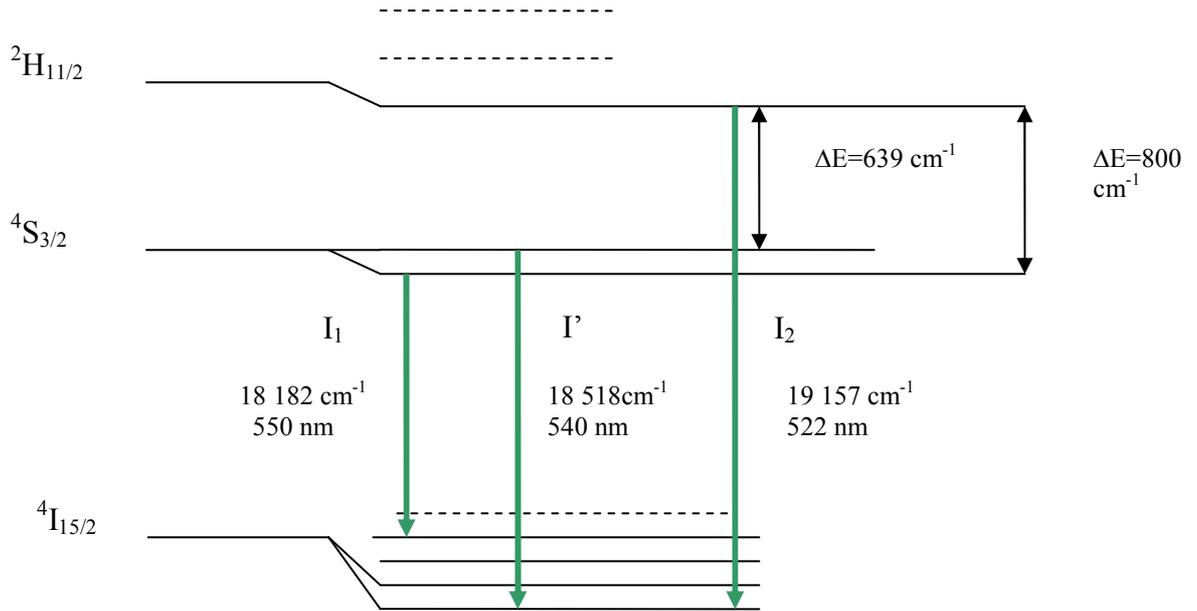


Figure IV. 16 : Principales transitions du spectre de l'émission verte des ions Er^{3+}

Nous avons alors la possibilité d'utiliser deux couples de raies pour la mesure de la température. Soit le couple (I_1, I_2) ou le couple (I', I_2). Pour le premier couple la mesure de la température est donnée par la relation :

$$T = \frac{\Delta E/k}{\ln C + \ln(I_1/I_2)} \quad \text{(IV. 1)}$$

Dans ce cas ΔE est située autour de 800 cm^{-1} et correspond à l'écart d'énergie entre les sous niveau ${}^2H_{11/2}(1)$ et ${}^4S_{3/2}(1)$.

Concernant le deuxième couple de raie, la température est donnée par la relation :

$$T = \frac{\Delta E'/k}{\ln C' + \ln(I' / I_2)} \quad \text{(IV. 2)}$$

$\Delta E'$ a une valeur autour de 640 cm^{-1} et correspond à l'écart énergétique entre les sous-niveaux ${}^2H_{11/2}(1)$ et ${}^4S_{3/2}(2)$.

IV. 4. 2 Protocole de travail pour la mesure de la température

Afin de faire une mesure de la température d'un cristal optiquement excité, on procède comme suit :

- Le cristal est excité avec une faible puissance d'excitation à la température de la pièce. Généralement, on prend une puissance de 15 mW. La température de la pièce où se trouve le montage d'émission est thermostatée.
- A cette faible puissance d'excitation, nous supposons qu'il n'y a pas d'échauffement du cristal et la température mesurée étant égale à la température de la pièce.

Dans notre cas $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C} = 294\text{ K}$.

Ceci permet de calculer la constante C (ou C') à partir des relations (IV. 1) et (IV. 2) précédemment mentionnée.

$$\text{Ln}C = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta E}{k} - T \text{Ln} \frac{I_1}{I_2} \right) \quad \text{(IV. 3)}$$

$$\text{Ln}C' = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta E'}{k} - T \text{Ln} \frac{I'_1}{I_2} \right) \quad \text{(IV. 4)}$$

- En suite nous augmentons la puissance jusqu'à une valeur qui permet de chauffer le cristal. Ceci se traduit par une diminution de l'intensité de la raie I_1 au profit des deux intensités I'_1 et I_2 .

La valeur du rapport I_1 / I_2 (ou I'_1 / I_2) change alors et permet de calculer la température T (ou T') selon la relation (IV. 1) ou (IV. 2).

IV. 4. 3 Mesure de la température du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) sous double excitation laser à colorant et diode laser

Les intensités des raies I_1 , I_2 et I'_2 sont mesurées à partir du spectre relatif à cette double excitation. L'ensemble des valeurs trouvées est résumé dans le **Tableau IV. 7**.

$I_1(\text{u.a})$	$I'_1(\text{u.a})$	$I_2(\text{u.a})$	$\ln I_1 / I_2$	$\ln I'_1 / I_2$	$\ln C$	$\ln C'$
10.3	16.5	5.6	0.609	1.08	2.368	1.338

Tableau IV. 7 : Intensités des raies I_1 , I'_1 et I_2 pour le cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

Nous déduisons le calcul des températures T et T' :

$$T = 362 \text{ K} = 89 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T' = 374 \text{ K} = 101 \text{ }^\circ\text{C}$$

Au niveau du cristal l'échauffement est donc d'une certaine degré Celsius. L'écart de température ΔT mesurée par les deux couples de raie est :

$$\Delta T = |T - T'| = 12 \text{ }^\circ\text{C}$$

C'est un écart bien appréciable dans une mesure indirecte de température. La valeur de la constante C (ou C') influent sur cette mesure. Il va falloir explorer des situations physiques beaucoup plus fondées pour donner les valeurs de ces deux constantes. A la puissance de la diode laser, le cristal chauffe jusqu'à 100°C .

IV. 4. 4 Mesure de la température du cristal $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (0,01 %) en simple excitation avec le laser à colorant à différentes puissances d'excitation

Les mesures des intensités des raies I_1 et I_2 ont été effectuées sur les spectres **IV. 8** et **IV. 9** correspondant à l'excitation avec des puissances 100 et 250 mW respectivement. Les intensités relatives mesurées sont portées sur le Tableau IV. 8.

P (mW)	I_1 (u.a)	I_2 (u.a)	I_1/I_2	$\ln I_1/I_2$
100	7.45	1.05	7.09	1.96
250	13.1	2.2	5.95	1.78

Tableau IV. 8 : Calcul de la température de l'échauffement du cristal $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (0.01%)

Il est à constaté que le terme $\ln(I_1/I_2)$ utilisé dans l'équation de mesure de la température n'a pas subi une importante variation en augmentant la puissance de 100 à 250 mW. Il n'y a donc pas d'échauffement appréciable du cristal CaF_2 (0,01% Er^{3+}) sous excitation photonique.

En effet, c'est un cristal faiblement dopé donnant lieu à une faible absorption qui ne génère pas d'échauffement surtout qu'il a une forte conductivité thermique en comparaison avec celle de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$.

Références :

- [1] C. Labbé, Thèse de Doctorat (1990), Université de Caen (France)
- [2] A. A. Kaminskii, *Crystalline lasers*, (CRC Press Boca Raton), 1996

Conclusion

Dans le présent mémoire, nous avons contribué à l'étude spectroscopique et thermique par la mesure de la température de cristaux fluorures de structure fluorine. Il s'agit des cristaux CdF_2 , CaF_2 et un cristal de la solution solide $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ où $x = 0.3$, tous dopés aux ions luminescents Er^{3+} . Les composés CaF_2 et $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ sont aussi codopés avec des ions Ytterbium (Yb^{3+}).

La bibliographie concernant la thématique traitée est très riche aussi sur la partie spectroscopie que sur la partie thermique de mesure de la température par la technique du rapport des intensités de fluorescence communément nommée RIF en français ou FIR en anglais. Nous avons dû tenir compte d'un bon nombre d'articles inhérents au sujet traité. L'apport en aspects physiques est bien appréciable. Nous avons bien puisé dans la littérature pour relater toutes les propriétés spectroscopiques et physico-chimiques des composés étudiés. Pour les composés codopés Erbium et ytterbium qui sont le siège de transferts d'énergie assez intéressants, nous avons cité le mécanisme de transfert de l'excitation photonique.

Nous avons exposé toute la spectroscopie d'absorption des ions Er^{3+} et Yb^{3+} . Les spectres correspondants sont donnés soit en grandeur relative telle que la densité optique ou en grandeur absolue telle que la section efficace d'absorption. Dans le cas de l'émission, nous nous sommes surtout intéressés à l'émission verte soit sous excitation directe des ions Erbium ou sous excitation indirecte par le biais des ions Ytterbium. La source d'excitation est alors différente selon les deux cas : nous avons utilisé le laser à colorant, la diode laser ou les deux à la fois. L'émission verte est marquée par la présence de trois raies associées aux transitions entre les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ ou $^4\text{S}_{3/2}$ vers le niveau de base $^4\text{I}_{15/2}$. Ce sont ces trois raies qui entrent en jeu dans le calcul de la température par la technique RIF. Après avoir exposé en détail la spectroscopie d'absorption et d'émission des composés étudiés, nous avons procédé au calcul de la température sous double excitation du cristal mixte $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ codopé par les ions Er^{3+} et Yb^{3+} . La température trouvée est assez importante (une centaine de degré pour les conditions de puissance et de longueur d'onde utilisée). Par contre, dans le cas du cristal CaF_2 , il n'y avait pas eu d'échauffement pour les deux concentrations traitées (0.01 et 0.3 %). La conductivité thermique dans ce cas est nettement plus grande que dans le cas précédent.