

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2010

**MEMOIRE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

**Analyse des spectres d'absorption  
à température ambiante des ions de terres  
rares dilués dans des cristaux fluorés**

*Option*

*Physique des Interactions Rayonnement Matière*

*Par*

***BITAM ADEL***

Directeur de mémoire : KHIARI SAIDI M.C.

Centre Universitaire d'El-Tarf

*Devant le jury*

Président : Ali Gasmi  
Examineurs : Madjid Diaf  
Farid Gheldane

Pr.  
Pr.  
M.C.

Université de Annaba  
Université de Annaba  
Université de Annaba

## **Remerciements**

Je tiens en premier lieu à exprimer ma plus grande gratitude au Maître de Conférence Saidi Khiari du Centre Universitaire d'El-Tarf de m'avoir proposé ce sujet de thèse de Magister et pouvoir accepter de diriger ce travail. Je le remercie sincèrement pour son soutien et je me réjouis de sa participation au jury.

Je suis très honoré que Monsieur le Professeur Ali Guasmi du département de physique de l'Université de Annaba d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et d'avoir accordé beaucoup d'attention à ce travail.

Je désire témoigner ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Madjid Diaf du département de physique de l'Université de Annaba d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers le Maître de Conférence Farid Gheldane du département de physique de l'Université de Annaba d'avoir montré leur intérêt pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

J'adresse également tous mes remerciements à tous les membres du laboratoire (LAPLASO) du département de physique.

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

## Résumé

Le but de cette thèse est de faire une étude spectroscopique de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en tant que ion actif dans des cristaux fluorures ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiYF}_4$ ) en vue d'applications lasers dans le domaine visible.

Le **chapitre I** de cette thèse est consacré aux propriétés des deux ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  dans le cadre du modèle de l'ion libre inséré dans une matrice cristalline où l'effet du champ cristallin est ressenti sur les ions dopants.

Le **chapitre II** expose d'une part la description d'un spectrophotomètre Lamda 9 consacré à l'enregistrement des spectres d'absorption à température ambiante et d'autre part au fonctionnement d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$  pour les spectres d'émission.

Le **chapitre III** présente l'analyse de Judd-Ofelt pour évaluer les probabilités de transitions radiatives des ions de terre rare trivalent concerné, aux rapports de branchement des différentes transitions entre les niveaux d'énergie et aux durées de vie radiatives de certains niveaux émetteurs susceptibles de donner l'effet laser une fois mis dans une cavité optique.

Les résultats expérimentaux figurent dans le **chapitre IV** pour les deux matrices que nous avons traitées. La théorie de Judd-Ofelt a été appliquée aux spectres d'absorption des deux ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  puis la méthode de calibrage des spectres d'émission relatifs aux deux échantillons en section efficace d'émission stimulée (méthode de Füchtbauer-Ladenbourg) a été utilisée.

## Abstract

The objective of this work is devoted to the study of the spectroscopic properties of the two ions ( $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$ ) as an active doping agent in fluoride crystals ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiYF}_4$ ) for the development of a laser source emitting specially in the visible region.

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

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

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

The fourth chapter gathers the experimental results related to the various studied matrices. The absorption spectra of the Praseodymium ion are presented and treated to determine the parameters of Judd-Ofelt. The last part of this chapter concerns the calibration method of the  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  emission spectra in cross section (method of Füchtbauer – Ladenburg).

## ملخص

نهتم في هذه الرسالة بدراسة الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة  $Pr^{3+}$   $Er^{3+}$  شكل مطعم فعال لبلورات فلورية ( $BaF_2$ ,  $LiYF_4$ ) من أجل إنشاء منبع ليزري دي إنبعات في المجال المرئي .

إن الفصل الأول يقدم حالة الأيون الحروا أيضا حالة الشحنات النقطية التي تسمح بدراسة فعل الحقل البلوري على الأيون المطعم.

في الفصل الثاني , نقوم بوصف تقنيتين لتسجيل الأطياف: يتم تسجيل أطياف الإمتصاص في درجة حرارة الغرفة بواسطة جهاز مطياف: Perkin-Elmer Lamda 9 و تسجيل أطياف الإنبعات بواسطة هزاز وسيطي ضوئي (OPO) مضخ من طرف ليزر ومضي  $YAG : Nd^{3+}$ .

في الفصل الثالث نهتم بتقديم نظرية Judd-Ofelt التي تسمح بحساب الحدود المطيافية المسماة بحدود Judd-Ofelt . و تسمح هذه النظرية بحساب إرتيابات الإنتقال الإشعاعية بين السويات الطاقوية لأيونات الترابيات النادرة ثلاثية التكافؤ، نسب الربط و كذلك مدة الحياة الإشعاعية الخاصة بالأيون المطعم في المصفوفة المدروسة.

إن الفصل الرابع يجمع كل النتائج التجريبية المتعلقة بمختلف المصفوفات المدروسة. إن أطياف الإمتصاص لأيون  $Er^{3+}$  معالجة من أجل حساب حدود Judd-Ofelt. في الجزء الأخير من هذه الرسالة نقوم بطرح طريقة معايرة لأطياف الإنبعات لأيون  $Er^{3+}$  بواسطة المقاطع الفعلية (طريقة Füchtbauer-Ladenburg).

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I-1</b>	Configurations électroniques des ions de terres rares	4
<b>Tableau I-2</b>	Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration $4f^n$ des ions de terres rares dans un champ cristallin de symétrie donnée	11
<b>Tableau II-1</b>	Principales caractéristiques physiques et structurales des deux échantillons	14
<b>Tableau II-2</b>	Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie $S_4$	22
<b>Tableau II-3</b>	Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie $C_{4v}$	22
<b>Tableau II-4</b>	Décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J dans la symétrie $S_4$ et dans la symétrie $C_{4v}$	23
<b>Tableau III-1</b>	Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ et les multiplets excités $^{2S'+1}L'_J$ de l'ion $Er^{3+}$	33
<b>Tableau III-2</b>	Carrés des éléments de matrice réduit $\left\langle 4f^2\alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^2\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^2\alpha[SL]J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^2\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental $^3H_4$ et les multiplets excités $^{2S'+1}L'_J$ de l'ion $Pr^{3+}$	34

<b>Tableau IV-1</b>	Sections efficaces intégrées $\sigma$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion $\text{Er}^{3+}$ dans la matrice $\text{BaF}_2$	38
<b>Tableau IV-2</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$	39
<b>Tableau IV-3</b>	Valeurs des paramètres de la Judd-Ofelt pour les matrices fluorées	41
<b>Tableau IV-4</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$	
<b>Tableau IV-5</b>	Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ dans le cas de la polarisation $\pi$	43
<b>Tableau IV-6</b>	Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ dans le cas de la polarisation ( $\sigma$ )	44
<b>Tableau IV-7</b>	Longueurs d'onde moyennes et forces de transitions dipolaires électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$ et calculées $S_{JJ'}^{DEcal}$ pour $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$	45
<b>Tableau IV-8</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$	48

## Listes des Figures

Figures	Titre	Page
<b>Figure I-1</b>	Schéma des niveaux d'énergie de l'ion $\text{Er}^{3+}$	6
<b>Figure I-2</b>	Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$	9
<b>Figure II-1</b>	Schéma de principe du spectrophotomètre Perkin Elmer	18
<b>Figure II-2</b>	Montage de fluorescence	21
<b>Figure III-1</b>	Les différents processus d'interaction entre un ion actif et une onde électromagnétique	25
<b>Figure IV-1</b>	Spectre d'absorption dans la région infrarouge à température ambiante de $\text{BaF}_2: \text{Er}^{3+}$	37
<b>Figure IV-2</b>	Spectre d'absorption dans la région visible à température ambiante de $\text{BaF}_2: \text{Er}^{3+}$	37
<b>Figure IV-3</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$ pour les transitions ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ et ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{3,4}$	42
<b>Figure IV-4</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$ pour la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$	42
<b>Figure IV-5</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}$ pour les transitions ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ , ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$ et ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$	42

<b>Figure IV-6</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de BaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> pour la transition : $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	48
<b>Figure IV-7</b>	Section efficace d'émission à température ambiante de BaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> pour la transition : $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	49
<b>Figure IV-8</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de BaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> pour la transition : $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	50
<b>Figure IV-9</b>	Section efficace d'émission à température ambiante de BaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> pour la transition : $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	50
<b>Figure IV-10</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de BaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> pour la transition : $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	51
<b>Figure IV-11</b>	Section efficace d'émission à température ambiante de BaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> pour la transition : $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	51

# Liste des Symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

e : Charge de l'électron

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

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

$s_i$  : Spin de l'électron i

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

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

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

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

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

a, c : Paramètres de maille

h : Constante de Planck

$\vec{P}$  : Polarisation électrique

$\chi = \text{Susceptibilité}$

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\omega$  : Fréquence

$\tau_r$  : Durée de vie radiative

$\lambda$  : Longueur d'onde

I(t): Intensité de fluorescence

T: Température

$\xi(r_i)$  : Constante spin orbite

$H_{cc}$  : Hamiltonien du champ cristallin

$C^{(k)}$  : Opérateur tensoriel

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

$B_k^q$  : Paramètres du champ cristallin

$\vec{E}$  : Champ électrique

$\vec{H}$ : Champ magnétique

$\vec{E}$  : Champ électrique

: Polarisation

$\pi$ : Polarisation

: Polarisation

$C_{4v}$  : Groupe ponctuel

$A_1, A_2, B_1, B_2, E$  : Représentations irréductibles du groupe  $C_{4v}$

$S_4$  : Groupe ponctuel

$\lambda_{ZL}$  : Longueur d'onde de la raie à Zéro phonon

$\sigma_{em}(\lambda)$  : Section efficace d'émission

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

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

$\vec{P}$  : Moment dipolaire électrique

$A_{JM,J'M'}$  : Probabilité d'émission spontanée

$\vec{M}$  : Moment dipolaire magnétique

$S_{JJ'}^{DE}$  : Force de transition dipolaire électrique

$S_{JJ'}^{DM}$  : Force de transition dipolaire magnétique

$S_{JJ'}^{mes}$  : Section efficace d'absorption mesurée et intégrée

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares.....</b>	<b>3</b>
I-1 : Les ions actifs de terres rares.....	3
I-2 : Termes et multiplets de l'ion $Er^{3+}$ .....	5
I-3 : Hamiltonien de l'ion libre.....	6
I-4 : Théorie du champ cristallin.....	8
I-5 : Levée de dégénérescence par action du champ cristallin.....	10
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b>	
II-1 : Principales caractéristiques physiques et structurales des deux échantillons...13	
II-1 -1 : Matrice $LiYF_4$ .....	15
II-1-2 : Matrice $BaF_2$ .....	15
II-2 : Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission.....	16
II-2-1 : Spectres d'absorption à température ambiante.....	16
II-2-2 : Spectres de fluorescence à température ambiante.....	19
II-3 : Utilisation de la théorie des groupes.....	22
II-3 -1 : Règles de sélection dans le cas du $Pr^{3+}$ dans $LiYF_4$ .....	22
II -4 : Section efficace d'émission Stimulée.....	23
II -4-1: Méthode de Füchtbauer-Ladenburg .....	23
<b>Chapitre III : Formalisme de Judd-Ofelt</b>	
III- 1 : Analyse de Judd – Ofelt.....	25
III-1-1: Différents types de spectres.....	25
III-1-2 : Forces de transitions et détermination des paramètres $\Omega_r$ .....	26
III-2: Cristaux uniaxes .....	29
III- 3 : Théorème de Wigner-Eckart.....	29
III-3-1 : Application du théorème de Wigner-Eckart.....	30
III-3-1 -1 : Cas particuliers.....	30

III-3-1-2 : Règles de sélection.....	31
III-4 : Règles de sélection.....	31
III-4-1 : Transitions dipolaires électriques forcées.....	31
III-4-2 : Transitions dipolaires magnétiques.....	32
III-4-3: Eléments de matrice réduits de l'opérateur pour l'ion $Er^{3+}$ .....	32
III-4-4 : Cas du doublet : ( ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$ ).....	33
III-4-5: Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ pour $Pr^{3+}$ .....	34

## Chapitre IV : Analyse des résultats

IV -1 : Analyse de Judd-Ofelt.....	35
IV -1-1 : Cas de $BaF_2 : Er^{3+}$ .....	35
IV -1-2 : Cas de $LiYF_4 : Pr^{3+}$ .....	41
IV -2: Spectres d'émission de $BaF_2 : Er^{3+}$ .....	48
IV -2-1 : Transition ${}^4S_{3/2} \quad {}^4I_{15/2}$ .....	48
IV -2-2 : Transition ${}^2H_{11/2} \quad {}^4I_{15/2}$ .....	49
IV -2-3 : Transition ${}^4F_{9/2} \quad {}^4I_{15/2}$ .....	51

**Conclusion**.....53

**Bibliographie**.....55

---

# *Introduction*

---

**Introduction**

Les sources lasers sont déjà utilisées dans de nombreuses applications technologiques et scientifiques. Il s'agit par exemple des sciences de l'environnement avec la détection des polluants industriels ou d'espèces biologiques dans l'atmosphère ou la mesure et le contrôle de divers paramètres climatiques. Il s'agit également d'applications dans le domaine médical, par exemple en ophtalmologie avec le remodelage de la cornée, ou celui des biotechnologies pour lequel des sources lasers à larges bandes utilisées dans la production d'impulsions brèves. Ces sources lasers peuvent jouer un rôle important dans le traitement des matériaux.

Tout au long de ces années les ions dopants  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  se sont distingués par leur efficacité. Il est par conséquent nécessaire d'avoir le plus d'informations possibles sur les matériaux dopés par ces ions ; en particulier des renseignements sur les différents processus susceptibles de limiter leurs performances afin de pouvoir les améliorer.

Les ions de terres  $\text{TR}^{3+}$  rares font partie des éléments de la famille des lanthanides. Ces ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. Cette dernière propriété leur confère de nombreuses applications : comme les luminophores de la télévision, les scintillateurs à usage médical ou scientifique ou les matériaux lasers.

La métastabilité de certains niveaux d'énergie des terres rares offre une autre possibilité celle de convertir la fréquence d'un rayonnement (infrarouge, par exemple) en une fréquence plus élevée (visible, par exemple). Ces processus sont dits « d'upconversion ».

L'exploration des possibilités offertes par des ions de terres rares tels que  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  dans des matrices cristallines fluorées, lesquels se caractérisent par des bandes d'émission larges pour la réalisations des lasers accordables.

La faiblesse des énergies de phonons dans les matrices cristallines fluorées dopées avec les deux ions permet d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence élevés en limitant les probabilités de désexcitations non radiatives.

Le plan de cette thèse est le suivant :

**Le premier chapitre** de cette thèse est consacré à la description de divers caractéristiques spectroscopiques des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  dans les fluorures. Nous rappelons le modèle de l'ion libre ainsi que le modèle de charges ponctuelles qui permet de décrire l'effet du champ cristallin sur l'ion dopant.

**Le second chapitre** décrit les deux techniques d'enregistrement de spectres: la première technique consiste à l'enregistrement de spectres d'absorption à l'ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Lamda 9, quand à la deuxième technique elle exploite un oscillateur paramétrique optique pompé par un laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$  pour enregistrer les spectres d'émission.

**Le troisième chapitre** est destiné à la présentation du formalisme de la théorie de Judd-Ofelt afin de pouvoir déterminer les paramètres dits « paramètres de Judd-Ofelt ». Cette théorie accède aux probabilités de transitions radiatives, aux rapports de branchement et aux durées de vie radiatives.

**Le quatrième chapitre** fait figurer les résultats expérimentaux des deux matrices étudiées. Les spectres d'absorption des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  sont traités pour accéder aux paramètres de Judd-Ofelt et ensuite la méthode de Füchtbauer-Ladenbourg pour le calibrage des spectres d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en section efficace d'émission stimulée

---

*Chapitre I*

*Spectroscopie des ions*

*de terres rares*

---

## I-1 : Les ions actifs de terres rares

Les ions dopants utilisés dans cette étude appartiennent à la famille des lanthanides donc à celle des ions de terres rares [1]. Situés dans la cinquième période de la classification de Mendeleïev et débutant par l'ion Lanthane  $\text{La}^{3+}$  qui est optiquement inactif, les lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne incomplète. Les ions optiquement actifs correspondent aux ions à partir du Cérium ( $\text{Ce}^{3+}$ ) qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f jusqu'à l'Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) caractérisé par une couche  $4f^{13}$  avec un seul électron manquant. Enfin, le Lutécium  $\text{Lu}^{3+}$  possédant une couche 4f complète est comme le lanthane optiquement inactif.

Dans notre cas l'ion trivalent Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) a la configuration électronique fondamentale  $[\text{Xe}] 4f^{11}$  et leur première configuration excitée  $[\text{Xe}] 4f^{10} 5d^1$ . Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p. Physiquement, cela signifie que les fonctions d'onde des électrons 4f sont en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celle associées aux électrons 5s et 5p. La conséquence d'une telle propriété est l'influence relativement faible des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est introduit dans un solide ionique.

L'effet du champ cristallin des ions ligands est donc considérablement réduit et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sont proches de ceux correspondant à l'ion libre. Ces niveaux d'énergie ont été reportés de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [2].

Par contre, la première configuration excitée correspond à un électron qui passe de la couche 4f à la couche 5d. Cet électron n'est plus écranté puisque la couche auquel il appartient est alors une couche externe et le recouvrement avec les fonctions d'onde des ions ligands est très important, de sorte que cet électron est très fortement soumis à l'effet du champ cristallin.

Les configurations électroniques des ions de terres rares sont représentées dans le tableau I :

Numéro atomique Z	Élément	Configuration électronique des éléments	Configuration électronique des ions
57	Lanthane (La)	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]$
58	Cérium (Ce)	$[Xe]4f^2 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^1$
59	Praséodyme (Pr)	$[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^2$
60	Néodyme (Nd)	$[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^3$
61	Prométhium (Pm)	$[Xe]4f^5 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^4$
62	Samarium (Sm)	$[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^5$
63	Europium (Eu)	$[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^6$
64	Gadolinium (Gd)	$[Xe]4f^8 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^7$
65	Terbium (Tb)	$[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^8$
66	Dysprosium (Dy)	$[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^9$
67	Holmium (Ho)	$[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$
68	<b>Erbium (Er)</b>	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$
69	Thulium (Tm)	$[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$
70	Ytterbium (Yb)	$[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$
71	Lutétiun (Lu)	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$

**Tableau I.1 :** Configurations électroniques des ions terres rares.

La principale caractéristique des terres rares est le phénomène de contraction des sous-couches 4f. . Ainsi les électrons 4f se trouvent attirés vers les couches les plus internes et qui seront ainsi protégés de l'extérieur par les couches externes 5s et 5p.

La contraction de l'orbitale 4f connue sous le nom de « contraction des lanthanides », fait la particularité de ces ions et se reflète dans un bon nombre de leurs propriétés. Les transitions des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4f engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

**I-2 : Termes et multiplets de l'ion Er<sup>3+</sup>**

Les multiplets sont notés  $^{2S+1}L_J$ , La valeur du nombre quantique L détermine l'état :

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

La sous-couche électronique 4f de l'ion Er<sup>3+</sup> possède onze électrons optiquement actifs

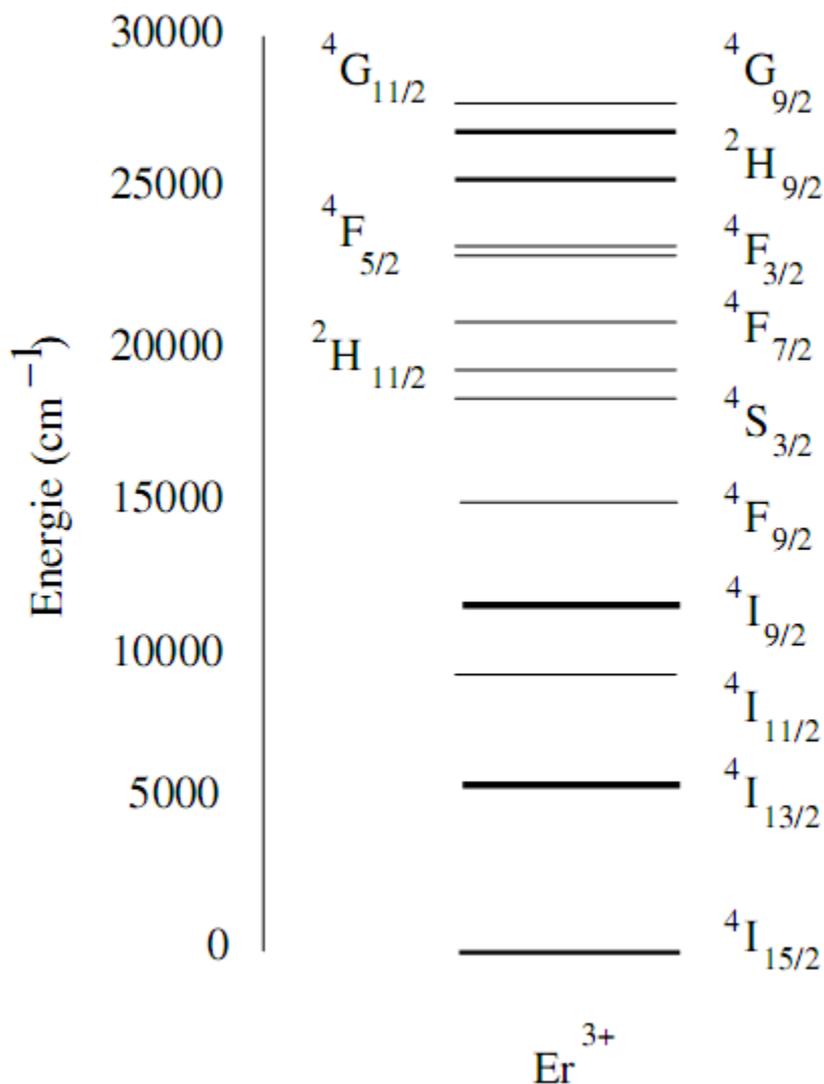
Le multiplet fondamental de sa première configuration excitée [Xe] 4f<sup>10</sup> 5d<sup>1</sup> est situé à plus de 60000 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, les transitions entre 4f<sup>11</sup> et 4f<sup>10</sup> 5d<sup>1</sup> auront généralement lieu dans le domaine ultraviolet.

L'ion Er<sup>3+</sup> possède 12 doublets (<sup>2</sup>P, <sup>2</sup>D(1), <sup>2</sup>D(2), <sup>2</sup>F(1), <sup>2</sup>F(2), <sup>2</sup>G(1), <sup>2</sup>G(2), <sup>2</sup>H(1), <sup>2</sup>H(2), <sup>2</sup>I, <sup>2</sup>K et <sup>2</sup>L) et 5 quartets (<sup>4</sup>S, <sup>4</sup>D, <sup>4</sup>F, <sup>4</sup>G et <sup>4</sup>I) [3],[4].

Pour l'ion Er<sup>3+</sup>, c'est le cas d'un niveau vers 25000 cm<sup>-1</sup> appelé <sup>2</sup>H(2)<sub>9/2</sub> [5-6] ou <sup>2</sup>G<sub>9/2</sub> [5], ainsi que d'un niveau vers 32000 cm<sup>-1</sup> appelé <sup>2</sup>D(1)<sub>3/2</sub> ou <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>.

Des transitions intraconfigurationnelles 4f-4f de l'ion Er<sup>3+</sup> suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions laser observées dans le domaine visible et infrarouge à partir des niveaux <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. La transition <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> [6] correspond à une émission dans le bleu, alors que la transition <sup>4</sup>F<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> donne une émission située dans l'infrarouge lointain. L'ion Er<sup>3+</sup> est l'un des ions de terres rares les plus riches avec son complémentaire Nd<sup>3+</sup> en émission dans un vaste domaine de longueur d'onde.

Les recherches actuelles portent sur deux transitions <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ( = 1.55 μm) et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> ( = 2.8 μm). La première transition est utilisée en télécommunication [7] ( = 1.55 μm) ou en télémétrie car la longueur d'onde correspond à des lasers de sécurité oculaire [8] et la deuxième émission correspond à la technique L.I.D.A.R (radar lumineux) domaine de transparence de l'atmosphère.



**Figure I.1 :** Schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Les traits larges symbolisent les multiplets.

### I-3 : Hamiltonien de l'ion libre

En première approximation, les niveaux d'énergie des ions de terres rares peuvent être considérés comme indépendants de l'environnement cristallin et donc décrits par l'hamiltonien de l'ion libre.

Puisque l'électron est une particule chargée possédant un moment angulaire orbital et un moment cinétique de spin et se déplaçant dans un champ électrique central. Les interactions prépondérantes sont l'interaction de Coulomb et le couplage spin-orbite. Les interactions

magnétiques entre les électrons ou entre les électrons et le noyau sont très faibles dans notre cas, peuvent être négligées. L'hamiltonien de l'ion libre s'écrit donc :

$$H = H_0 + H_{SO} \quad (I-1)$$

Le premier terme  $H_0$  rend compte de l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie potentielle d'origine électrostatique et s'écrit  $H_0 = H_1 + H_{ee}$  avec :

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - e^2 \sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{r_i} \quad (I-2)$$

et

$$H_{ee} = +e^2 \sum_{i>j}^n r_{ij}^{-1} \quad (I-3)$$

l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$H_1 = \sum_{i=1}^n f_i \quad \text{avec} \quad f_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2 Z_i}{r_i} \quad (I-4)$$

et

$$H_{ee} = \sum_{i>j}^n g_{ij} \quad \text{avec} \quad g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (I-5)$$

ou la somme sur l'indice  $i$  s'effectue par exemple, dans le cas d'une configuration  $4f^n$ , les  $n$  électrons,  $Z_i.e$  est la charge effective du noyau vue par l'électron  $i$ ,  $e$  et  $m$  la charge et la masse de l'électron,  $r_i$  la distance entre l'électron  $i$  et le noyau et  $r_{ij}$  la distance entre deux électrons  $i$  et  $j$ . L'interaction de Coulomb est dans ce cas la somme des interactions entre l'électron  $4f$  et le noyau écranté par les électrons des couches complètes contenu dans l'hamiltonien et des interactions électron-électron.

Le second terme de l'hamiltonien de l'ion libre correspond quant à lui de l'interaction spin-orbite et peut s'écrire :

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (I-6)$$

où  $\xi(r_i)$  est le paramètre de couplage spin-orbite et  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont les moments angulaires orbitaux et de spin de l'électron  $4f$  ou  $5d$  considéré.

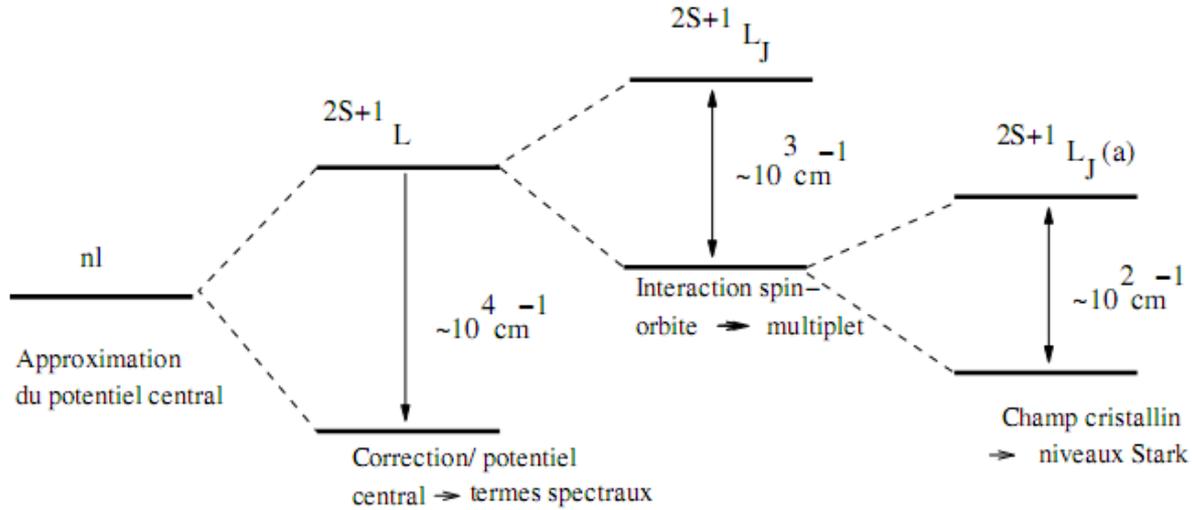
Pour une configuration électronique donnée ; la position des niveaux d'énergie et les termes de l'hamiltonien global peuvent être déterminés en exploitant [9] la théorie des perturbations. La diagonalisation globale de la matrice de l'hamiltonien basée sur des vecteurs propres nous permettra d'obtenir les niveaux d'énergie et les fonctions propres associées.

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

Lorsque l'ion dopant est introduit dans une matrice cristalline ou dans un verre, l'environnement ne possède jamais une symétrie sphérique parfaite. En effet l'ion est alors entouré d'ions ligands placés dans une disposition géométrique spécifique du site occupé. Dans la plupart des cas, l'ion se substitue à un cation dans un ou plusieurs sites spécifiques et est entouré d'anions oxygène, fluor, chlore ou brome. Une interaction coulombienne a alors lieu entre l'ion dopant et les ions de la matrice hôte et le traitement mathématique de cette nouvelle interaction est effectué dans le cadre de "théories du champ cristallin" plus ou moins sophistiquées. L'interaction avec le champ cristallin est en effet un problème compliqué et des approximations doivent être considérées. Ainsi, le problème peut être traité en utilisant le modèle empirique des charges ponctuelles. Ce modèle néglige donc la distribution spatiale des charges autour du noyau des ions de la matrice ainsi que le recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons optiquement actifs de l'ion dopant avec celles des ions ligands. Le problème devient alors un calcul d'effet Stark produit par un environnement de charges une certaine symétrie. Ce calcul nécessite cependant l'utilisation de paramètres de champ, qui sont déterminés en ajustant les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux issus des études des propriétés spectroscopiques de l'ion dans la matrice d'accueil. Ces paramètres ajustables contiennent alors de façon implicite les effets liés à la matrice, aux rayons ioniques ou aux formes des orbitales des électrons. L'hamiltonien d'un ion placé dans un champ cristallin contient donc un terme  $H_{cc}$  supplémentaire par rapport à l'hamiltonien de l'ion libre :

$$H=H_0 + H_{SO} + H_{cc} \quad (I-7)$$

La figure I.2 présente l'effet de différentes interactions sur la décomposition des niveaux d'énergie de la configuration 4f des ions de terres rares.



**Figure I-2:** Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$ .

où 
$$H_{cc} = \sum_i eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (I-8)$$

$H_{cc}$  l'hamiltonien d'interaction avec les ions ligands. Le potentiel  $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  est le potentiel électrostatique créé par les ions ligands au point occupé par le  $i^{\text{ème}}$  électron et situé à la distance  $r_i$ . Lorsqu'on représente chaque ion ligand noté  $j$  par une charge ponctuelle  $Z_j.e$ . A la position  $\vec{R}_j$  dans le réseau cristallin, le potentiel  $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  est donné par:

$$V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_j \frac{Z_j.e}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (I-9)$$

La relation (I-9) se développe sur la base des harmoniques sphériques  $Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i)$  et exprimée en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel  $C^{(k)}$ , i.e.  $(C_q^{(k)})_i$ , et aux harmoniques sphériques par la relation :

$$(C_q^{(k)})_i = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i) \quad (I-10)$$

ce qui donne :

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_k^q (C_q^{(k)})_i \quad (I-11)$$

Les paramètres  $B_k^q$  sont les paramètres de champ cristallin, leur calcul ab initio est possible [Morrison, 1979] mais en raison de la complexité du problème à traiter, les résultats obtenus ne sont pas toujours satisfaisants. Ces paramètres peuvent s'exprimer en fonction des intégrales radiales  $\langle r^k \rangle$  d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant :

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \quad (\text{I-12})$$

Si les intégrales radiales  $\langle r^k \rangle$  [10] sont indépendantes de la matrice hôte, les paramètres  $A_k^q$  décrivent en fait le champ cristallin d'un site d'une matrice cristalline particulière indépendamment de l'ion dopant.

La connaissance des paramètres  $B_k^q$  passe donc le plus souvent par un ajustement sur des données expérimentales déduites d'une étude spectroscopique de la position des niveaux d'énergie.

Le nombre de paramètres  $B_k^q$  à considérer pour la description du champ cristallin dépend de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. Le groupe ponctuel associé à ce site est en fait un groupe d'opérations de symétrie (rotation par rapport à un axe, réflexion par rapport à un plan et inversion par rapport à l'origine). D'après la loi de Curie [12], l'hamiltonien de champ cristallin doit rester invariant pour l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Par conséquent, certains paramètres  $B_k^q$  [13] peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente.

### I-5 : Levée de dégénérescence par action du champ cristallin

L'effet du champ cristallin sur l'ion dopant est de briser la symétrie sphérique qui caractérise l'ion libre et d'induire un éclatement supplémentaire des niveaux en sous-niveaux Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark dépend de la symétrie du champ électrique créé par les ions ligands, d'une part de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. L'éclatement moyen de sous-niveaux Stark [11] dépend d'une part de l'environnement cristallin mais également des électrons optiquement actifs. Selon la nature de l'ion dopant, trois cas à considérer :

\*Un champ cristallin faible ( $H_{cc} < H_{SO}, H_{ee}$ ). Cette situation correspond aux électrons 4f des ions de terre rare où l'écrantage par les électrons des couches externes atténue fortement le champ cristallin. A l'ordre zéro, les fonctions propres à considérer correspondent aux termes  $|1, S, J, M_J\rangle$  et le champ cristallin est alors une perturbation qui fait éclater chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  en plusieurs sous-niveaux Stark.

\*Un champ cristallin intermédiaire ( $H_{SO} < H_{cc} < H_{ee}$ ). Ce cas s'applique généralement aux ions de transitions du groupe de fer où les électrons optiquement actifs appartiennent à la configuration  $3d^n$ .

\*Un champ cristallin fort ( $H_{cc} > H_{SO}, H_{ee}$ ). Il s'agit du cas qui s'applique aux métaux de transitions de la seconde et troisième période du tableau de Mendeleïev qui possèdent des électrons optiquement actifs non écrantés 4d ou 5d. A l'ordre zéro, les fonctions propres à considérer correspondent aux états  $|l, m_l, s, m_s\rangle$ .

Cependant, dans le cas des ions de terres rares, aucun des trois cas ne décrit tellement l'éclatement des niveaux d'énergie ; ce qui se traduit par un mélange des états propres. En effet, dans le cas des électrons 4f, le terme de champ cristallin de l'hamiltonien n'est pas suffisamment faible pour qu'il n'intervienne seulement que comme une perturbation.

Le nombre de niveaux Stark pour une symétrie ponctuelle donnée dépend du nombre quantique l dans le cas d'un champ cristallin fort, du nombre quantique L dans le cas d'un champ cristallin intermédiaire et du nombre quantique J dans le cas d'un champ cristallin faible.

Le tableau I-2 ci-après rassemble, dans le cas des configurations  $4f^n$  des ions de terres rares, le nombre de sous-niveaux Stark attendus pour chacun des 32 groupes ponctuels possibles en fonction du nombre quantique J.

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

Symétrie	Symboles	J=1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1=2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubique	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	4	6	8	10	12	14	16	18
Toutes les autres		1	2	3	4	5	6	7	8	9

**Tableau I-2** Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration  $4f^n$  des ions de terres rares dans un champ cristallin de symétrie donnée.

Ce tableau fait apparaître une distinction entre le cas des ions avec un nombre d'électrons pair sur la couche 4f et ceux avec un nombre d'électrons impair. En effet, dans le premier cas le nombre quantique  $J$  est entier tandis que dans le second cas  $J$  est demi-entier. Kramers a montré que, pour un nombre quantique  $J$  demi-entier, les sous-niveaux restent doublement dégénérés quelle que soit la symétrie locale. Le nombre maximum de sous-niveaux Stark est égal à  $J + \frac{1}{2}$  dans le cas d'un nombre impair d'électrons tandis qu'il est égal à  $2J+1$  dans le cas d'un nombre pair d'électrons.

---

*Chapitre II*

*Techniques*

*expérimentales*

---

## II-1 : Principales caractéristiques physiques et structurales des deux échantillons

Notre étude porte sur deux matrices fluorées qui sont : **BaF<sub>2</sub>**, **LiYF<sub>4</sub>**. Ces deux échantillons sont considérés comme de meilleures matrices d'accueil pour les ions de terres rares trivalents.

- **BaF<sub>2</sub>** connu comme matériau laser une fois dopé aux ions de terres rares, synthétisé souvent par la méthode de Bridgman-Stockbarger.

Le matériau BaF<sub>2</sub> possède une symétrie cubique ainsi qu'un caractère multisite.

La matrice BaF<sub>2</sub> possède de bonnes propriétés thermomécaniques par rapport aux matériaux utilisés dans les lasers solides. Sa bonne conductivité thermique est identique à celle du YAG ; critère important pour la réalisation des lasers des fortes puissances. Sa faible énergie de phonon réduit les relaxations non radiatives car l'énergie des phonons est faible. L'écart entre les niveaux d'énergie adjacents est important se qui conduit à des transitions radiatives aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge avec un rendement quantique élevé.

L'effet laser Stokes et Anti-Stokes a été observé avec plusieurs ions lanthanides comme par exemple : Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> et Ho<sup>3+</sup>.

- **LiYF<sub>4</sub>** est un matériau connu dans le domaine du laser, a fait l'objet de nombreux travaux depuis 1969 [15] une fois dopé avec l'ion Nd<sup>3+</sup>. Beaucoup d'études spectroscopiques sont disponibles dans la littérature scientifique sur ce matériau.

Matrices	LiYF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>
Structure	tétraogonale [13]	Cubique [16]
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	C <sub>6</sub> <sup>4h</sup> [6]	O <sub>5</sub> <sup>h</sup>
Paramètre de maille (Å)	a=5.16 Å° c=10.85 Å° [14]	a=6.20 Å° [17]
Nombre de motifs par maille volume de la maille (Å) <sup>3</sup>	4 288.89	4 283.33
Symétries du site cationique par les ions : Praséodym ; Erbium	S <sub>4</sub> [14]	C <sub>4v</sub> [16]
Indice de réfraction	1.46 [15]	1.44
Energie maximale des phonons (cm <sup>-1</sup> )	460 [14]	380
Conductivité thermique (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	5.8 [14]	9.7 [19]
Densité	3.99	3.18
Dureté (Echelle de Mohs)	4-5	4 (par définition)
Température de Fusion	820	1360 - 1480
Fusion	Incongruente	Congruente
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	14	16

**Tableau II-1** : Principales caractéristiques physiques et structurales des deux échantillons

**II-1-1 : Matrice de LiYF<sub>4</sub>**

\*LiYF<sub>4</sub> est un cristal uniaxe, de structure tétragonale de type Sheelite (CaWO<sub>4</sub>) avec un groupe d'espace I4<sub>1/a</sub>. La cellule élémentaire de LiYF<sub>4</sub> contient 4 unités formulaires et a pour paramètres de maille  $a = 5.16 \text{ \AA}$  et  $c = 10.85 \text{ \AA}$ . Le groupe ponctuel associé à la symétrie du site local de l'ion Y<sup>3+</sup> est S<sub>4</sub>. LiYF<sub>4</sub> possède donc un axe d'ordre 4 parallèle à l'axe optique, que l'on note traditionnellement (c).

Il y a deux types de polarisations pour les transitions :

- Polarisation (le champ électrique E de l'onde est parallèle à l'axe c).
- Polarisation (le champ électrique E de l'onde est perpendiculaire à l'axe c).

**II-1-2 : Matrice BaF<sub>2</sub>**

La matrice BaF<sub>2</sub> possède une structure cubique à faces centrées. La maille élémentaire de côté a contient 4 ions Ba<sup>2+</sup> et huit ions fluor F. Elle comporte donc quatre motifs BaF<sub>2</sub>. Le réseau peut être décomposé en trois sous réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes de côté a s'interpénètrent :

- un sous-réseau de cations Ba<sup>2+</sup> dont l'origine est située en (0, 0, 0).
- deux sous-réseaux d'anions fluor F dont les origines respectives sont situés en (a/4, a/4, a/4) et (3a/4, 3a/4, 3a/4). On peut aussi considérer que les ions fluorures constituent un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté a/2 et dont le centre est occupé une fois sur deux par un ion Ba<sup>2+</sup>, ainsi le cation Ba<sup>2+</sup> est entouré par les plus proches voisins :

- huit ions fluor situés aux sommets du cube de côté a/2 donc à une distance valant  $a\sqrt{3}/4$  de l'ion Ba<sup>2+</sup>.
- douze ions Ba<sup>2+</sup> situés à une distance de  $a\sqrt{2}/2$ .
- 24 ions fluorures à une distance de  $a\sqrt{11}/4$ .
- 6 ions Ba<sup>2+</sup> à une distance a etc.....

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique  $O_h$ . Le site de l'ion fluorure, quant à lui possède la symétrie tétraédrique car il est entouré en plus proches voisins par quatre ions métalliques  $Ba^{2+}$ .

La formation de complexes (clusters : dimères ou trimères) conduit à des bandes d'émission et d'absorption larges comparables à celles dans les verres. Le pompage par diode laser devient efficace et ces matériaux conviennent pour la réalisation des lasers accordables. La matrice  $BaF_2$  présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres pour les bandes d'absorption et d'émission larges.

## II-2 : Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission

### II-2-1 : Spectres d'absorption à température ambiante

A l'aide d'un spectrophotomètre (**Figure II-1**) à double faisceau de type Perkin-Elmer Lambda 9, les spectres d'absorption sont enregistrés. Le domaine spectral s'étend de 185 nm à 3200 nm. Deux sources lumineuses sont utilisées :

- Une lampe de deutérium pour le domaine ultra-violet.
- Une lampe halogène pour le visible et le proche infrarouge.

Deux monochromateurs montés en série sélectionnent la longueur d'onde. Le faisceau sonde est envoyé soit sur une voie de référence ou sur une voie de mesure. La détection est assurée dans l'ultraviolet et le visible par un photomultiplicateur et dans l'infrarouge par une cellule PbS.

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

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

La section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  exprimée en  $\text{cm}^2$ , se calcule à partir de la densité optique par :

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

ou:

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

$N_{totale}$  est la concentration en ions / $\text{cm}^3$  et  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau sonde exprimée en cm. Des descriptions détaillées du spectrophotomètre sont données dans la littérature [25] [26].

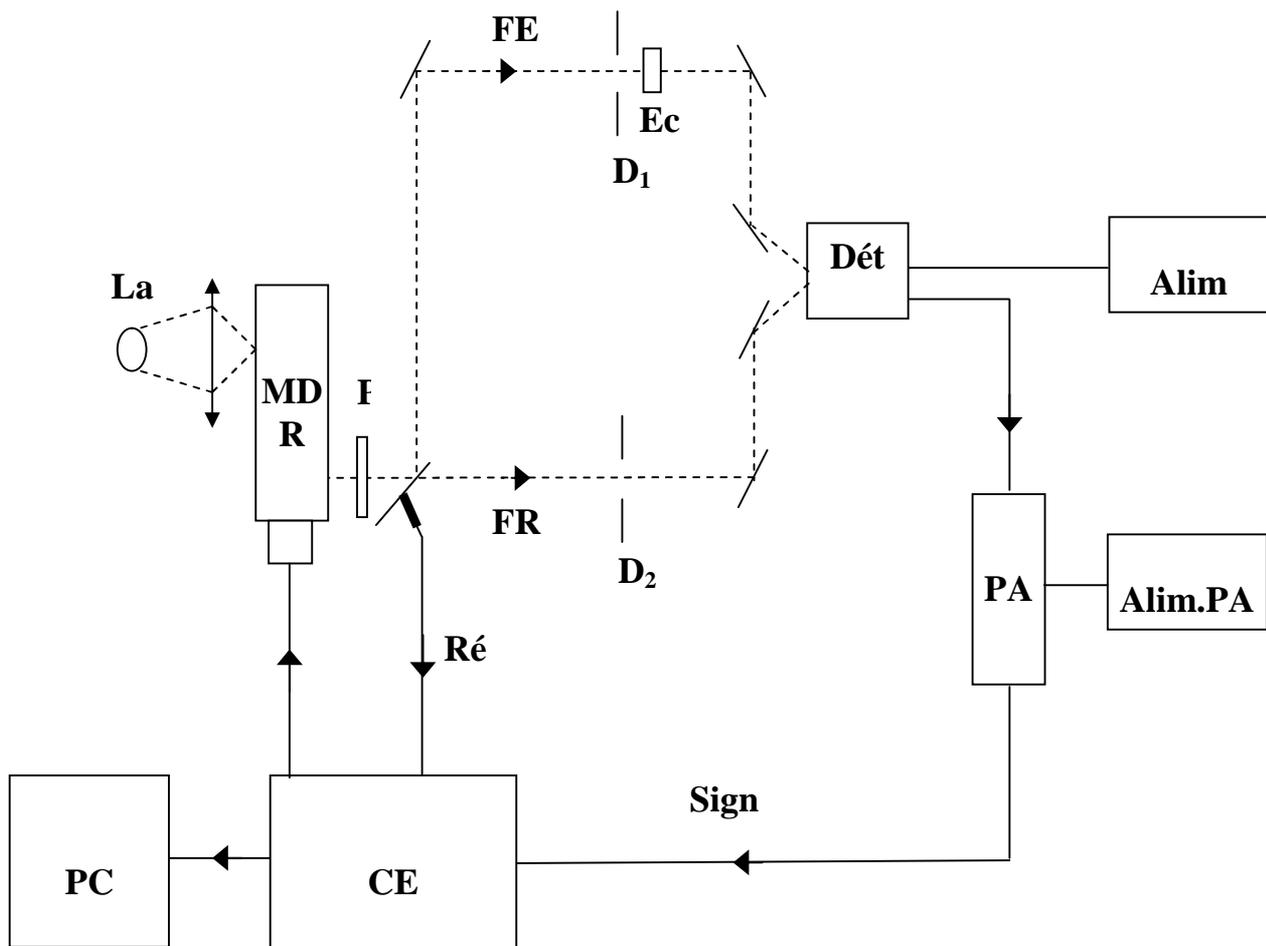


Figure II-1 Schéma de principe du spectrophotomètre Perkin Elmer

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

Un oscillateur paramétrique optique large bande ( $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ) (GWV, OPO modèle C355) permet l'enregistrement des spectres d'émission (**Figure II-2**). Cet OPO continûment accordable entre 400 nm et 700 nm pour le signal et de 720 nm à 2400 nm pour le complémentaire, utilisant comme cristal non linéaire un cristal de  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . Cet OPO est pompé par un laser YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  (modèle Spectron 404G), déclenché fonctionnant avec un taux de répétition de 10 Hz, triplé en fréquence à l'aide de deux cristaux de KDP. A la sortie de l'OPO, l'énergie par impulsion vaut environ 15 mJ sur l'ensemble de la plage d'accord. Ce faisceau est coulé à  $90^\circ$  à l'aide d'un prisme triangulaire, puis tombe sous une incidence de Brewster sur un prisme de dispersion de type Pellin-Broca pour éviter la réflexion de la lumière. Le prisme de Pellin-Broca permet la dispersion de la lumière de l'OPO (1064 nm, 532 nm, 354 nm). La fluorescence émise par l'échantillon est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un photomultiplicateur (Oriel modèle 1/4m série 77200) à l'aide d'une lentille de focale  $f = 12 \text{ cm}$ .

Pour les spectres de fluorescence dans le visible, nous avons utilisé un réseau de 600 traits/mm blasé à 750 nm dont la dispersion est de 6nm/mm. Un photomultiplicateur Hamamatsu modèle R3896 a été employé pour les domaines UV- Visible et proche Infrarouge.

Un oscilloscope numérique Tektronix modèle TDS350 permet d'enregistrer le signal de fluorescence du niveau considéré au cours du temps.

Pour les cristaux uniaxes comme le  $\text{LiYF}_4$ , un polariseur de Glan Thomson est placé derrière la lentille de focalisation pour tenir compte de l'état de polarisation.

Plusieurs états de polarisation :

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

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

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

ou  $\vec{k}, \vec{E}, \vec{H}$  désignent le vecteur d'onde, le champ électrique et le champ magnétique de l'onde électromagnétique.

- Pour les transitions dipolaires électriques, seule compte l'orientation du champ électrique  $\vec{E}$  par rapport à l'axe optique.
- Pour les transitions dipolaires magnétiques, c'est la position du vecteur  $\vec{H}$  qui importe .

Les transitions radiatives entre multiplets des ions de terres rares sont majoritairement dipolaires électriques.

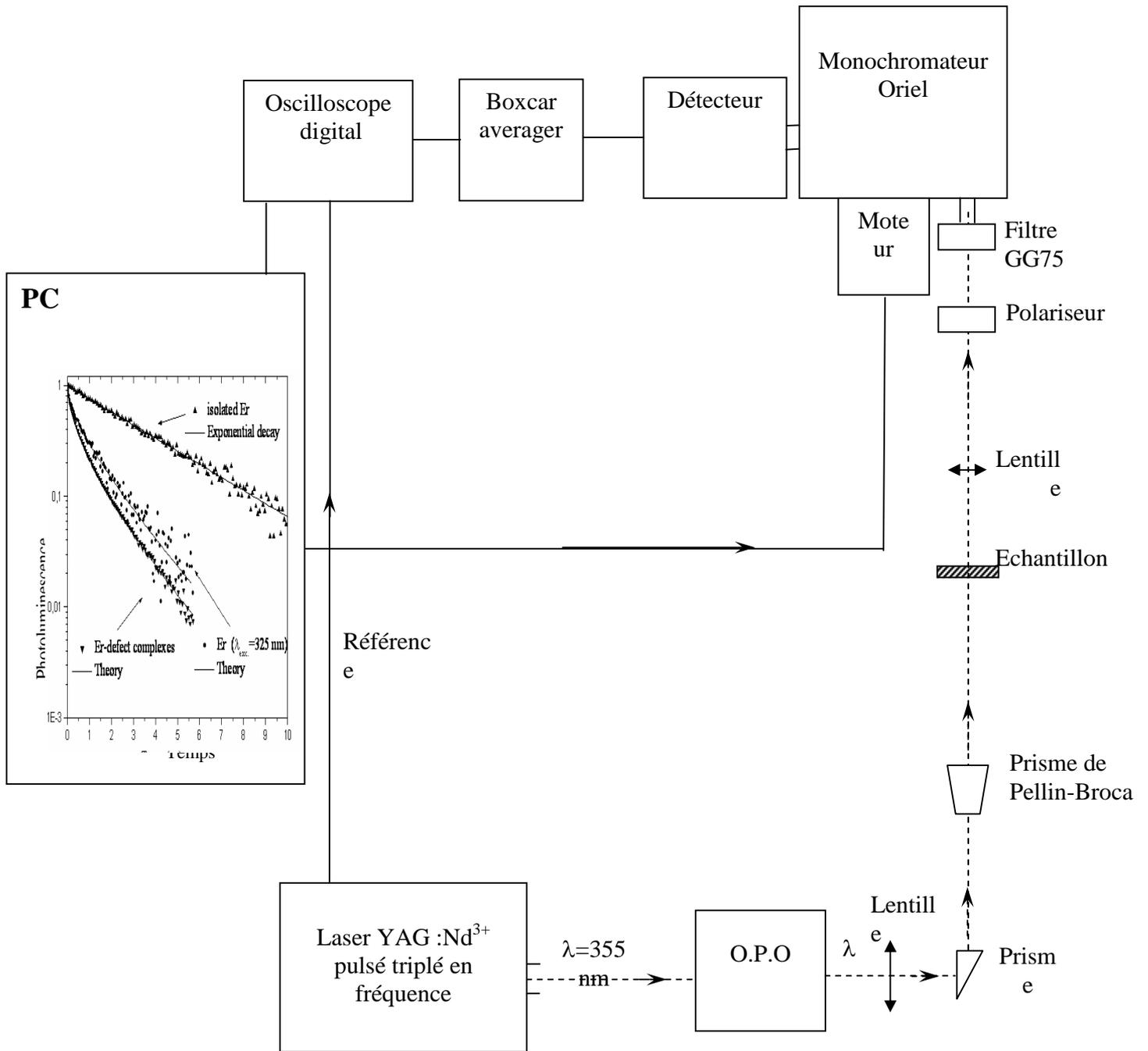


Figure II-2 : Montage de fluorescence.



**Tableau II-3 :** Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques dans la symétrie  $C_{4v}$ .

	$S_4$	$C_{4v}$
J=0	A	$A_1$
J=1	$A + E$	$A_{2+E}$
J=2	$A + 2B + E$	$A_1 + B_1 + B_2 + E$
J=3	$A + 2B + 2E$	$A_2 + B_1 + B_2 + 2E$
J=4	$3A + 2B + 2E$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E$
J=5	$3A + 2B + 3E$	$A_1 + 2A_2 + B_3 + B_2 + 3E$
J=6	$3A + 4B + 3E$	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2 + 3E$

**Tableau II -4** Décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J dans la symétrie  $S_4$  et dans la symétrie  $C_{4v}$ .

**II -4 : Section efficace d'émission Stimulée**

**II -4-1: Méthode de Füchtbauer-Ladenburg**

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

$$\frac{A_{i,j}}{B_{i,j}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \tag{II.4}$$

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

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

où n est l'indice de réfraction de l'échantillon. La forme de la raie se déduit du spectre de la fluorescence de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Cette méthode présente d'autres impératifs et inconvénients que ceux de la méthode de réciprocity. Il faut déterminer le rapport de  $\frac{\beta}{\tau_r}$  par la méthode d'analyse de la Judd-Ofelt qui

sera expliquée dans le Chapitre III. Les résultats de la Judd- Ofelt sont souvent entachés d'erreur. En plus la méthode (F-L) nécessite l'enregistrement d'un spectre de fluorescence.

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

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I_p(\lambda) * 3}{8\pi m^2 c \tau_r \int \lambda [I_\alpha(\lambda) + I_\pi(\lambda) + I_\sigma(\lambda)] d\lambda} \quad (\text{II.6})$$

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

---

*Chapitre III*

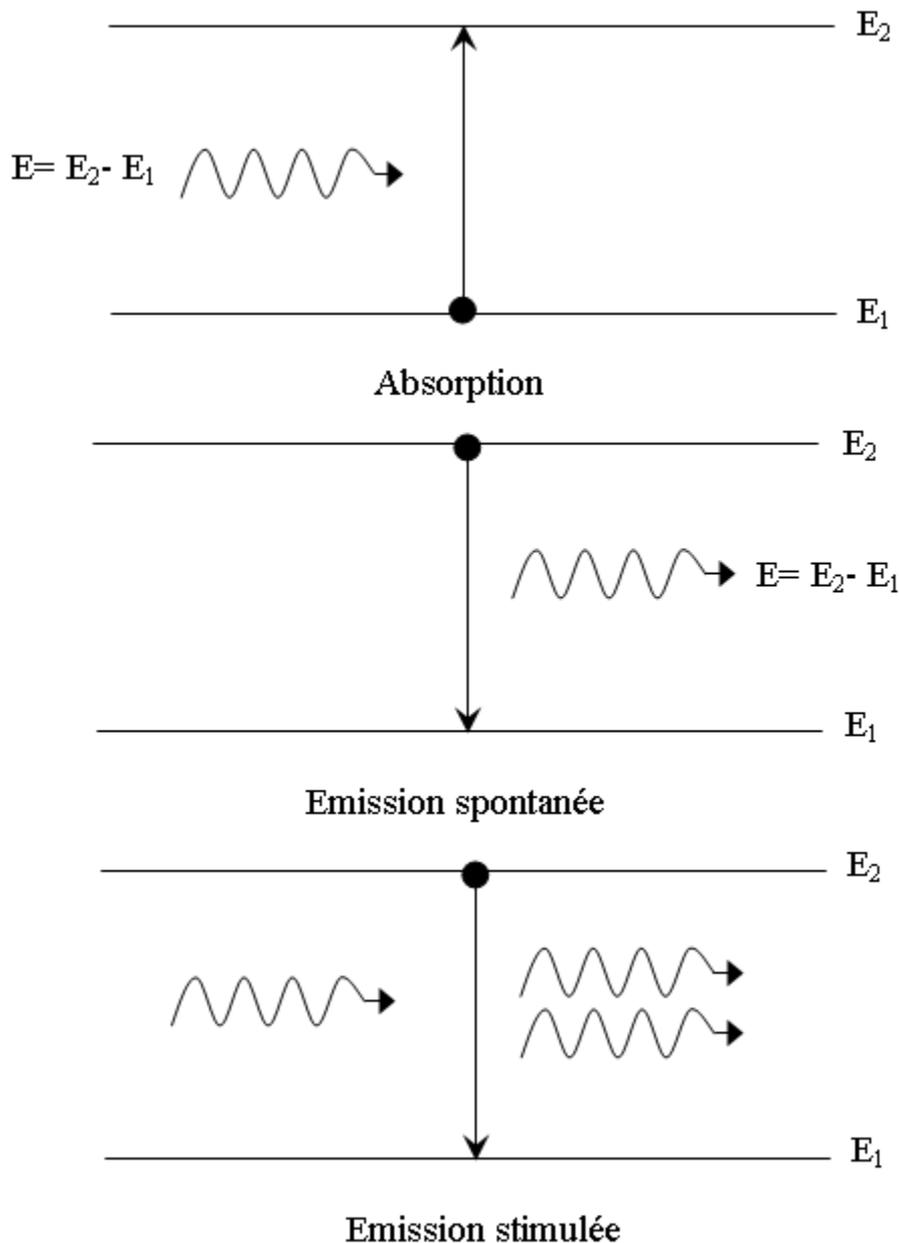
**Formalisme de Judd-Ofelt**

---

### III- 1 : Analyse de Judd – Ofelt

Les trois paramètres, dits « paramètres de Judd-Ofelt » [21, 22] sont déterminés à partir des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante. Ces paramètres nous permettent d'évaluer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions terres rares trivalents. Ces probabilités donnent accès aux grandeurs telles que les durées de vie radiatives et les rapports de branchement de l'ion dopant dans la matrice hôte étudiée. Les sections efficaces d'absorption dans l'état excité et d'émission stimulée découlent principalement de ce calcul. La connaissance de ces grandeurs est essentielle pour les applications lasers envisagées. Une littérature abondante est disponible pour décrire l'analyse de Judd-Ofelt ; les détails sont essentiellement reportés dans les références suivantes [23].

#### III-1-1: Différents types de spectres



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

**III-1-2 : Forces de transitions et détermination des paramètres  $\Omega$ ,**

La force de transition dipolaire électrique mesurée entre les multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_{J'}$  peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition  $[\lambda_1, \lambda_2]$ .

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

$h$ , constante de Planck

$c$ , vitesse de la lumière

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

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

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

domaine de longueur d'onde de la transition  $J \rightarrow J'$ .

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

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

avec  $\left\langle \left\| \bar{L} + 2\bar{S} \right\| \right\rangle$  éléments de matrice réduits de l'opérateur  $\bar{L} + 2\bar{S}$  en couplage L-S.

Les valeurs de  $S_{JJ'}^{DM}$  ne dépendent pas de la matrice hôte. On peut les déduire à partir du même ion inséré dans une autre matrice [24].

La force de transition dipolaire électrique est en ( $\text{cm}^2$ ) :

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

Ces derniers ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Judd et Ofelt [21, 22] ont proposé une théorie pour la détermination des forces de transitions en supposant les approximations suivantes :

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

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

$$E(a) - E(b) = E(a') - E(b) = \Delta E \quad (\text{III-4})$$

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

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

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

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

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle 4f^n \alpha [SL] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^n \alpha' [S'L'] J' \right\rangle^2 \quad (\text{III-5})$$

où  $\langle 4f^n \alpha [SL] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^n \alpha' [S'L'] J' \rangle$  [24, 25, 26] est l'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang  $t$  ( $t$  se limitant aux trois valeurs 2,4 et 6) et  $\Omega_t$  paramètres de Judd-Ofelt.

Les éléments  $\langle \|U^t\| \rangle$  ne dépendent pas de la matrice hôte mais uniquement de l'ion terre rare et de la transition considérée. Le calcul de ces éléments a été fait pour la plupart des ions de terres rares et pour toutes les transitions. Pour ce qui concerne l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , on peut se reporter à l'article de Weber [27] et aux références bibliographiques rassemblées dans le livre de Kaminski [28, 29].

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

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

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

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

Une fois ces paramètres  $\Omega_i$  sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^t$ , nous pouvons déterminer les probabilités des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques pour l'émission spontanée en utilisant les formules (III-7et III-8).

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

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

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

avec n est l'indice du milieu considéré et  $\bar{\lambda}$  représente la longueur d'onde moyenne de la transition  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$ .

### III-2: Cristaux uniaxes

Pour les cristaux uniaxes, selon la symétrie cristalline deux des trois indices principaux sont égaux. L'indice ordinaire ( $n_o$ ) et l'indice extraordinaire ( $n_e$ ). Un cristal uniaxe possède un axe optique noté ( $\vec{c}$ ).

Nous enregistrons deux spectres: un selon la polarisation  $\pi$  et l'autre selon la polarisation  $\sigma$  :

Nous utilisons les approximations suivantes :

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\bar{\lambda}_{pol\sigma} + \frac{1}{3}\bar{\lambda}_{pol\pi} \quad \text{et} \quad \bar{n} = \frac{2}{3}n_o + \frac{1}{3}n_e \quad (\text{III-9})$$

Lors de l'étude d'un matériau anisotrope, nous appliquons les relations précédentes pour chaque polarisation, nous obtenons un jeu de paramètres  $\Omega$ , par polarisation. Les valeurs de  $\Omega$  calculés sont donnés par les relations :

$$\Omega_2 = \frac{1}{3}\Omega_{2,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{2,\sigma} \quad (\text{III-10})$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{3}\Omega_{4,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{4,\sigma} \quad (\text{III-11})$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{3}\Omega_{6,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{6,\sigma} \quad (\text{III-12})$$

### III- 3 : Théorème de Wigner-Eckart

En relation avec la considération des éléments matriciels des opérateurs tensoriels, un théorème important, dit de Wigner-Eckart, mérite d'être signalé. L'intérêt de ce théorème réside dans le fait que, lors de l'évaluation des éléments matriciels, il permet de séparer le facteur dépendant de l'axe de quantification (c'est-à-dire de la géométrie du système) des autres facteurs représentant le contenu physique. Il peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2j+1}} C_{m' q m}^{j' k j} \langle \alpha j || T^{(k)} || \alpha' j' \rangle \\ &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j || T^{(k)} || \alpha' j' \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

où:

-  $T_q^{(k)}$  est un opérateur tensoriel irréductible dont les éléments de matrice sont calculés entre les états  $|\alpha j m\rangle$  et  $|\alpha' j' m'\rangle$ ,  $\alpha$  et  $\alpha'$  étant introduits pour définir complètement l'état initial et l'état final du système respectivement ;

-  $\langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle$  est un **élément de matrice réduit**.

Dans le second membre, on voit apparaître un symbole de Clebsch-Gordan ou un symbole 3j. Ce théorème résulte directement d'une comparaison entre les relations satisfaites par les éléments de matrice des opérateurs tensoriels et par les coefficients de Clebsch-Gordan.

### III-3-1 : Application du théorème de Wigner-Eckart

#### III-3-1 -1 : Cas particuliers

Si  $T_0^{(1)} = J_0$  il vient :

$$\langle j m | J_0 | j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \langle j \| \vec{J}^{(1)} \| j' \rangle \quad (\text{III-14})$$

Sachant que  $\langle j m | J_0 | j' m' \rangle = m \delta_{jj'} \delta_{mm'}$  (les moments étant mesurés en unités de  $\hbar$ ) et que

$$\begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{m}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}} \delta_{mm'} \quad (\text{III-15})$$

On trouve que :

$$\langle j \| \vec{J}^{(1)} \| j' \rangle = \sqrt{j(j+1)(2j+1)} \delta_{jj'} \quad (\text{III-16})$$

Cette expression ne dépend pas de  $q$  et est valable pour chaque composante de  $J$ . Dés lors,

$$\langle j m | J_q | j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \sqrt{j(j+1)(2j+1)} \delta_{jj'} \quad (\text{III-17})$$

Des cas particuliers intéressantes de (III-4) sont fournis par :

$$\langle l \| \vec{L}^{(1)} \| l' \rangle = \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \quad (\text{III-18})$$

$$\langle s \| \vec{S}^{(1)} \| s' \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (\text{III-19})$$

**III-3-1-2 Règles de sélection**

D'après le théorème de Wigner-Eckart (III-1) et l'expression du symbole qu'il contient, il apparait que

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = 0 \quad (\text{III-20})$$

Sauf si  $m = m' + q$  et si  $\Delta(j k j')$ .

**Dans le cas k=1**, il vient

$$\langle \alpha j m | T_q^{(1)} | \alpha' j' m' \rangle \neq 0 \quad (\text{III-21})$$

si

$$j' = j + 1, j, j - 1 \text{ ou si } \Delta j = 0, \pm 1$$

$$m' = m - q \quad (q = 1, 0, -1) \text{ ou si } \Delta m = 0, \pm 1$$

$$\text{et } j' + j \geq 1.$$

Ces **règles de sélection** sont valables dans le cas d'un opérateur tensoriel de rang 1 par exemple pour l'opérateur du moment dipolaire électrique qui est un opérateur tensoriel de rang 1.

**Dans le cas k=2**, on a

$$\langle \alpha j m | T_q^{(2)} | \alpha' j' m' \rangle \neq 0 \quad (\text{III-22})$$

si

$$j' = j + 2, j + 1, j, j - 1, j - 2 \text{ ou si } \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$m' = m - q \quad (q = 2, 1, 0, -1, -2) \text{ ou si } \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (\text{III-23})$$

$$\text{et } j' + j \geq 2.$$

Ces **règles de sélection** sont valables pour un opérateur tensoriel de rang 2. C'est le cas pour l'opérateur du moment quadripolaire électrique.

**III-4 : Règles de sélection****III-4-1 : Transitions dipolaires électriques forcées**

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

$$|\Delta J| \leq 2l \text{ c'est à dire } |\Delta J| \leq 6 \text{ ici } (l=3). \quad (\text{III-24})$$

$J=0 \leftrightarrow J$  impair interdite

Cette règle est valable tant que J reste un "bon" nombre quantique; ce qui est généralement le cas pour les terres rares.

**III-4-2 : Transitions dipolaires magnétiques**

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

$$\Delta J \leq 1 \quad \text{où} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{mais } 0 \leftrightarrow 0 \text{ interdit}) \quad (\text{III-25})$$

Cette règle découle du théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle JM | L_q + 2S_q | J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \langle J | \vec{L} + 2\vec{S} | J' \rangle \quad (\text{III-26})$$

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

$$|J - J'| \leq l \leq J + J' \quad (\text{III-27})$$

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

**III-4-3: Éléments de matrice réduits de l'opérateur pour l'ion Er<sup>3+</sup>**

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t sont calculés entre les niveaux (S,L,J) dans l'approximation du couplage LS pur dans le livre de Judd [21] et des éléments de matrice réduits entre termes spectraux  $\langle 4f^N \alpha S L || U^t || 4f^N \alpha' S' L' \rangle$  tabulés par Koster [14]. De même ces éléments réduits sont aussi tabulés dans le livre de Kaminski [27] ; permettant le calcul des forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DE}$  .

Le tableau **III- 1** rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de  $U^{(t)}$  (t prend les valeurs 2,4, 6) obtenus entre le niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  et les niveaux excités  $^{2S'+1}L'_J$  .

Le calcul des éléments réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  est identique à celui de l'opérateur  $U^{(t)}$  [14]. Ces éléments ainsi calculés permettent d'évaluer les forces de transition dipolaire magnétique  $S_{JJ'}^{DM}$  .

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L'_{J'}$	$\langle\ U^{(2)}\ \rangle^2$	$\langle\ U^{(4)}\ \rangle^2$	$\langle\ U^{(6)}\ \rangle^2$	$\langle\ \bar{L} + 2\bar{S}\ \rangle^2$
$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	0,01950	0,11734	1,43164	18,91644
	$^4I_{11/2}$	0,02536	0,00012	0,39961	0
	$^4I_{9/2}$	0	0,15664	0,00662	0
	$^4F_{9/2}$	0	0,55336	0,46835	0
	$^4S_{3/2}$	0	0	0,22780	0
	$^2H(2)_{11/2}$	0,71182	0,40974	0,08618	0
	$^4F_{7/2}$	0	0,14729	0,62878	0
	$^4F_{5/2}$	0	0	0,22420	0
	$^4F_{3/2}$	0	0	0,12133	0
	$^2H(2)_{9/2}$	0	0,01869	0,22025	0

**Tableau III-1** : Carrés des éléments de matrice réduits  $\langle\|4f^{11}\alpha[SL]J\|U^{(t)}\|4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle^2$  et  $\langle\|4f^{11}\alpha[SL]J\|\bar{L} + 2\bar{S}\|4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  $^4I_{15/2}$  et les multiplets excités  $^{2S'+1}L'_{J'}$  de l'ion  $Er^{3+}$  [24].

#### III-4-4 : Cas du doublet : ( $^2H_{11/2}$ , $^4S_{3/2}$ )

Dans l'analyse de la Judd-Ofelt, les sections efficaces intégrées d'absorption du niveau fondamental vers les niveaux excités seront considérées séparément. Deux transitions à partir du niveau fondamental peuvent couvrir le même domaine de longueur d'onde et peuvent ainsi se chevaucher; cela se produit lorsque l'écart énergétique moyen entre les deux niveaux excités devient inférieur à l'éclatement du niveau fondamental en sous niveaux Stark. Les positions des sous niveaux Stark pour les ions de terre rares dans les cristaux lasers sont rassemblées dans le livre de Kaminski [24]. Ces données vont nous permettre de prévoir un recouvrement éventuel de deux transitions.

Nous allons appliquer l'analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'ion  $Er^{3+}$  dans le chapitre IV.

Les spectres d'absorption dans l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  pour le calcul de paramètres  $\Omega_t$  seront présentés dans le chapitre IV pour toutes les deux matrices étudiées. Ils sont enregistrés à température ambiante afin de satisfaire le mieux possible l'hypothèse d'équipartition pour tous les sous niveaux Stark du niveau fondamental  $^4I_{15/2}$

### III-4-5: Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ pour $Pr^{3+}$

Le **tableau III- 2** rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de  $U^{(t)}$  (t prend les valeurs 2,4, 6) obtenus entre le niveau fondamental  $^3H_4$  et les niveaux excités  $^{2S'+1}L'_J$ , dont nous avons besoin pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt de l'ion  $Pr^{3+}$ .

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

**Tableau III-2** : Carrés des éléments de matrice réduits  $\left| \langle 4f^2\alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^2\alpha'[S'L']J' \rangle \right|^2$

et  $\left| \langle 4f^2\alpha[SL]J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^2\alpha'[S'L']J' \rangle \right|^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  $^3H_4$  et les multiplets excités  $^{2S'+1}L'_J$  de l'ion  $Pr^{3+}$  [24].

Le nombre des éléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique non nuls est très limité pour le  $Pr^{3+}$ . Les seules transitions ayant une composante dipolaire magnétique non nulle sont:  $^3H_4 \rightarrow ^3F_3, ^3F_4, ^1G_4$ . Trois transitions dipolaires magnétiques seront prises en compte uniquement pour l'analyse de Judd-Ofelt.

---

## *Chapitre IV*

# *Analyse des résultats expérimentaux*

---

### IV -1 : Analyse de Judd-Ofelt

Notre travail porte sur deux échantillons : la matrice **BaF<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup>** octroyée par le laboratoire des matériaux lasers solides de Pise (Italie) et le matériau **LiYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>** nous a été fournie par le laboratoire C.I.R.I.L de E.N.S.I. Caen (France).

Ce chapitre va être scindé en deux parties :

Pour la première partie, nous allons mener notre propre analyse de Judd-Offelt pour les matrices affichées ci-dessus.

Quant à la deuxième partie, les spectres d'émission vont être calibrés en section efficace d'émission en utilisant la méthode de Fuchtbauer – Ladenburg.

#### IV -1-1 : Cas de BaF<sub>2</sub> : 2%Er<sup>3+</sup>

Un cristal BaF<sub>2</sub>: 2% Er<sup>3+</sup> et d'épaisseur 1.8 mm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption à température ambiante (**Figure IV-1 et 2**). La matrice étant isotrope, un seul spectre est enregistré en lumière non polarisée.

Nous allons mener une étude spectroscopique pour déterminer les propriétés optiques (section efficace d'absorption et d'émission, les durées de vie) de l'ion Er<sup>3+</sup> dans la matrice BaF<sub>2</sub> pour une éventuelle émission laser. Les principales transitions à partir du niveau fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> figurent dans les spectres mentionnés dans la figure **IV-1** et **2**. Le caractère multisite de la matrice révèle des bandes larges d'absorption.

Les éléments de matrice  $\langle \vec{L} + 2\vec{S} \rangle$  non nuls sont pris en considération pour les forces de transitions dipolaires magnétiques

A l'aide d'un logiciel graphique Origin 6.0 (**tableau IV -1**) nous calculons les sections efficaces intégrées  $\sigma$  et la longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  pour chaque transition considérée de l'ion Er<sup>3+</sup>.

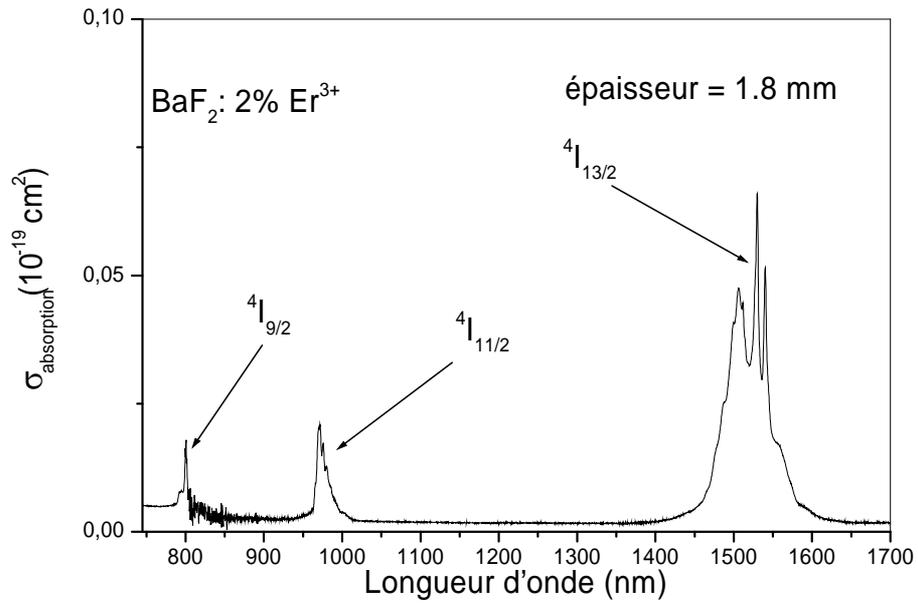


Figure IV-1 : Spectre d'absorption dans la région infrarouge à température ambiante de BaF<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>.

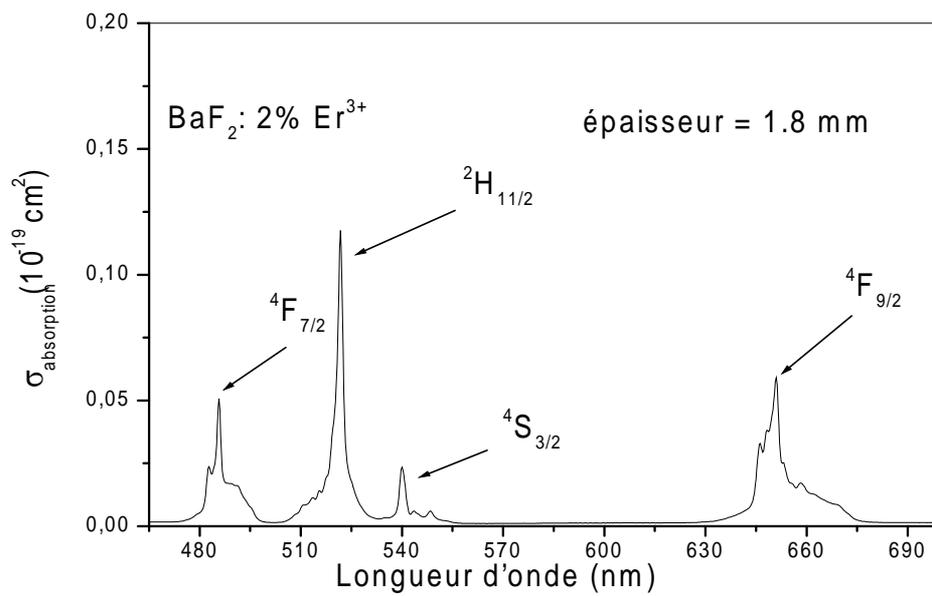


Figure IV-2 : Spectre d'absorption dans la région visible à température ambiante de BaF<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>.

Transition	Domaine (nm)	DOd	.DOd	moyen(nm)	$\sigma$ ( $10^{-19}$ nm.cm <sup>2</sup> ) Section efficace intégrée
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1300→1700	8,6513	13133,60598	1518,1077	3,29
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	900→1050	1,0192	994,05926	975,3328	0,39
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	750→850	0,40644	325,935	801,926	0,15
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	600→700	1,50506	982,88793	653,0556	0,57
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	532→548	0,20532	111,56034	543,3486	0,078
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	500→534	1,22807	638,87639	520,22	0,47
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	470→500	0,71513	348,23822	486,95	0,27

**Tableau IV -1** : Sections efficaces intégrées  $\sigma$  et longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  des différentes transitions de l'ion  $Er^{3+}$  dans la matrice  $BaF_2$

Le tableau **IV-2** récapitule les forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées pour toutes les transitions à partir du niveau fondamental  ${}^4I_{15/2}$  vers les différents niveaux excités de l'ion  $Er^{3+}$ .

La méthode des moindres carrés a été exploitée pour l'obtention des paramètres de Judd-Ofelt à l'aide du logiciel de calcul Mathcad professionnel 2000.

<b>Transition</b> ${}^4\mathbf{I}_{15/2} \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
${}^4\mathbf{I}_{13/2}$	<b>1518.11</b>	<b>2.039</b>	<b>1.934</b>
${}^4\mathbf{I}_{11/2}$	<b>975.33</b>	<b>0.523</b>	<b>0.527</b>
${}^4\mathbf{I}_{9/2}$	<b>801.93</b>	<b>0.244</b>	<b>0.161</b>
${}^4\mathbf{F}_{9/2}$	<b>653.06</b>	<b>1.141</b>	<b>1.129</b>
${}^4\mathbf{S}_{3/2}$	<b>543.35</b>	<b>0.188</b>	<b>0.287</b>
${}^2\mathbf{H}_{11/2}$	<b>520.22</b>	<b>1.181</b>	<b>1.183</b>
${}^4\mathbf{F}_{7/2}$	<b>486.95</b>	<b>0.725</b>	<b>0.935</b>

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

Les paramètres donnant le meilleur ajustement sont  $\Omega_i$ :  $\Omega_2 = 0.949$ ,  $\Omega_4 = 0.975$  et  $\Omega_6 = 1.258$  (en  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ).

L'écart type  $\delta$  qui caractérise cet ajustement est :  $\delta = 0.134 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Matrices	$(10^{-20}\text{cm}^2)$	$(10^{-20}\text{cm}^2)$	$(10^{-20}\text{cm}^2)$	$(10^{-20}\text{cm}^2)$	Références
$\text{KY}_3\text{F}_{10} : \text{Er}^{3+}$	2.012	0.980	1.682	0.20	[18]
$\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$	1.218	0.983	1.721	0.14	[18]
$\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$	0.949	0.975	1.258	0.134	Cette étude

**Tableau IV-3** : Valeurs des paramètres de la Judd-Ofelt pour les matrices fluorées mentionnées ci-dessus.

L'écart quadratique moyen obtenu pour  $\text{BaF}_2$  paraît raisonnable si on veut bien le comparer aux résultats obtenus pour d'autres matrices dopées par le même ion actif erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ). L'ajustement dépend beaucoup des forces de transitions les plus intenses.

La dispersion des valeurs des paramètres de la Judd-Ofelt est aussi affectée par les valeurs des éléments de matrice réduits tabulés par plusieurs auteurs [30].

L'ajustement est meilleur par la méthode des moindres carrés lorsque le nombre de transitions est important. L'objectif est de considérer les valeurs qui représentent au mieux les forces de transitions aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge.

Les probabilités des transitions radiatives entre tous les niveaux, les durées de vie et les rapports de branchement sont reportées dans le tableau **IV-4** :

Transitions	$\lambda(\text{nm})$	$A_{DE}(\text{s}^{-1})$	$A_{DM}(\text{s}^{-1})$	Rapport de Branchement	Durée de vie radiative ( ms )
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1518.11	74.90	30.72	1	9.47
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	975.33	89.775	0	0.824	9.18
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2727.91	12.266	6.886	0.176	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	801.93	59.227	0	0.619	10.449
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1699.87	34.94	0	0.365	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4510.66	0.573	0.962	0.016	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	653.06	768.669	0	0.903	1.175
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1146.08	34.298	0	0.04	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1976.44	40.642	4.725	0.053	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3517.89	0.791	2.042	$3.328 * 10^{-3}$	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	543.35	847.232	0	0.675	0.797
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	846.22	342.17	0	0.273	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1226.78	26.251	0	0.021	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1685.08	38.982	0	0.031	
$\rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3234.34	0.401	0	$3.194 * 10^{-4}$	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	520.22	1329	0	0.895	0.673
$\rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	791.42	45.613	47.592	0.063	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1114.86	24.018	6.114	0.02	
$\rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1480.88	28.956	0.502	$2.542 * 10^{-3}$	

$\rightarrow^4F_{9/2}$	2557.47	3.672	0.104	$2.542*10^{-3}$	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	12220.60	0.018	0	$1.209*10^{-5}$	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	486.95	1919	0	0.816	0.425
$\rightarrow^4I_{13/2}$	716.90	211.068	0	0.09	
$\rightarrow^4I_{11/2}$	972.47	119.331	0	0.051	
$\rightarrow^4I_{9/2}$	1239.76	81.104	8.782	0.038	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	1914.43	2.142	9.325	$4.877*10^{-3}$	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	4691.22	0.012	0	$5.073*10^{-6}$	
$\rightarrow^2H_{11/2}$	7614.11	0.336	0	$1.427*10^{-4}$	

**Tableau IV -4** : Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans  $BaF_2 : Er^{3+}$ .

#### IV -1-2 : Cas de $LiYF_4 : Pr^{3+}$

$LiYF_4$  est un cristal uniaxe. La symétrie du site occupé par l'ion dopant  $Pr^{3+}$  est de type  $S_4$  dans cette matrice.

Un monocristal de  $LiYF_4$  dopé  $Pr^{3+}$  à hauteur de 0,26% soit  $0,36 \cdot 10^{20}$  ions.cm<sup>-3</sup> et d'épaisseur 0.272 cm a été utilisé pour l'enregistrement des spectres d'absorption (Figures : **IV-3**, **IV-4** et **IV-5**). Comme le cristal étant uniaxe, il est nécessaire d'enregistrer les spectres suivant les polarisations ( $\pi$ ) et ( $\sigma$ ).

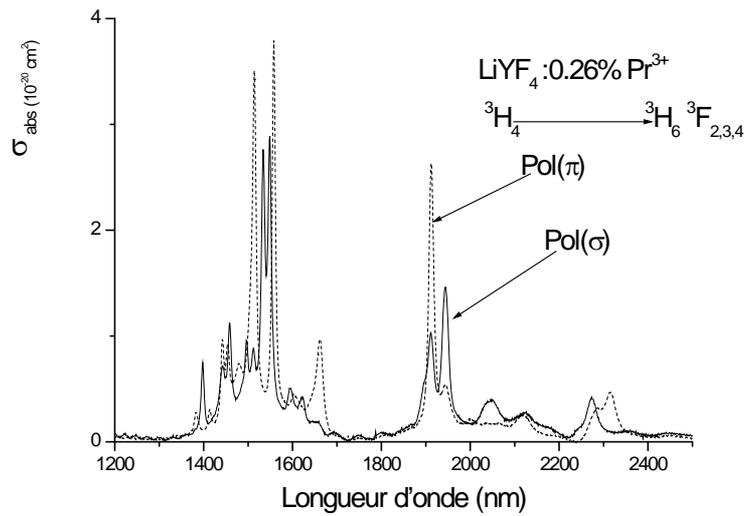


Figure IV-3 : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour les transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_{3,4}$ .

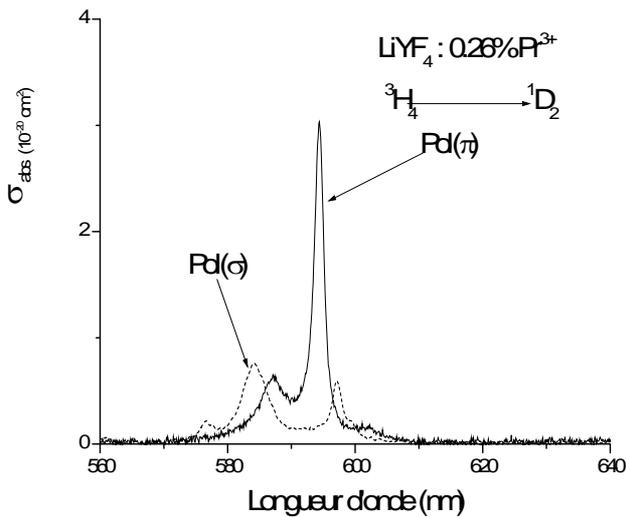


Figure IV-4 : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ .

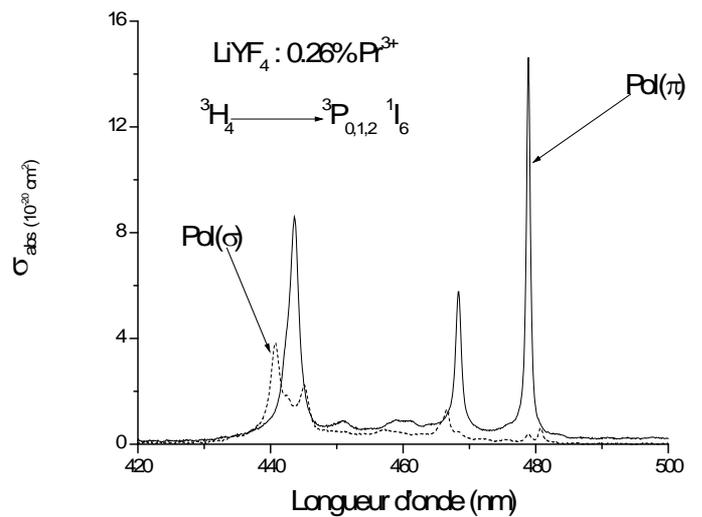


Figure IV-5 : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{LiYF}_4 : \text{Pr}^{3+}$  pour les transitions  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ,  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ .

Les forces de transitions ont été déterminées de la même manière que lors des calculs concernant  $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$  (tableau IV-5). Les forces de transition dipolaires magnétiques sont prises en compte lorsque c'est nécessaire.

**Selon la Polarisation ( $\pi$ ):**

Transition $^3\text{H}_4$	Domaine	D.Od	D.Od	(nm) longueur d'onde moyenne	$\sigma$ ( $10^{-20}$ nm.cm <sup>2</sup> ) section efficace intégrée
$^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_2$	1721 2491	5.93882	12011.3353	2022.51	36.40
$^3\text{H}_6$	2219 2491	0.69991	1604.9629	2293.099	4.29
$^3\text{F}_2$	1721 2215	5.06966	10031.0361	1978.64	31.07
$^3\text{F}_{3,4}$	1335 1717	7.28687	11084.6273	1521.18	44.67
$^1\text{D}_2$	563.20 610.20	0.3484	204.65626	587.42	2.14
$^3\text{P}_0$	477 483.60	0.04505	21.63147	480.17	0.28
$^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$	453 477	0.1719	79.89285	464.76	1.05
$^3\text{P}_2$	429.39 455.25	0.70827	313.22256	442.24	4.34

**Tableau IV-5:** Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  dans le cas de la polarisation ( $\pi$ ).

Selon la polarisation ( $\sigma$ ) :

Transition ${}^3\text{H}_4$	Domaine	D.Od	D.Od	(nm) longueur d'onde moyenne	$\sigma(10^{-20} \text{ nm.cm}^2)$ section efficace intégrée
${}^3\text{H}_6 + {}^3\text{F}_2$	1723 2492	6.16826	12617.4018	2045.54	37.81
${}^3\text{H}_6$	2218 2492	1.32274	3068.92912	2320	8.11
${}^3\text{F}_2$	1722 2216	4.50212	8851.0852	1965.98	27.60
${}^3\text{F}_{3,4}$	133 1718	9.3402	14323.11978	1533.49	57.26
${}^1\text{D}_2$	563.20 610.20	0.55165	326.38687	591.65	3.38
${}^3\text{P}_0$	474.20 484.50	0.66498	318.43246	478.86	4.08
${}^3\text{P}_1 + {}^1\text{I}_6$	455 475	0.52247	243.66152	466.36	3.20
${}^3\text{P}_2$	429 456.10	1.09835	486.88871	443.29	6.73

**Tableau IV-6:** Sections efficaces intégrées et longueurs d'onde moyenne pour  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  dans le cas de la polarisation ( $\sigma$ ).

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

**Tableau IV-7 :** Longueurs d'onde moyennes et forces de transitions dipolaires électriques mesurées  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et calculées  $S_{JJ'}^{DEcal}$  pour  $LiYF_4 : Pr^{3+}$ .

Lorsque les bandes d'absorption se chevauchent [31], nous additionnons les éléments de matrice réduits de l'ion actif  $Pr^{3+}$ . C'est le cas de la transition  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + I_6$ .

Les probabilités des transitions radiatives entre tous les niveaux, les durées de vie et les rapports de branchement sont reportées [31] dans le **tableau IV-8**.

Transition	$\lambda(nm)$	$A_{DE}(s^{-1})$	$A_{DM}(s^{-1})$	Rapport de Branchement	Durée de vie $\tau(\mu s)$
${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$	2565	6,11	0	0,02	53,46
$\rightarrow {}^1G_4$	907	437,37	0	1,56	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	699	2727	0	9,70	
$\rightarrow {}^3F_2$	633	8999	0	32,02	
$\rightarrow {}^3H_6$	604	3960	0	14,19	
$\rightarrow {}^3H_5$	531	0	0	0	
$\rightarrow {}^3H_4$	479	11970	0	42,60	
${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$	17182	0	0	0	53,46
$\rightarrow {}^1D_2$	2232	17,41	1,11	0,06	
$\rightarrow {}^1G_4$	862	241,77	0	0,86	
$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	671	8969	0	31,88	
$\rightarrow {}^3F_2$	611	3057	0	10,86	
$\rightarrow {}^3H_6$	522	3509	0	12,47	
$\rightarrow {}^3H_5$	515	7988	0	28,39	
$\rightarrow {}^3H_4$	466	4353	0	15,48	

$^1I_6 \rightarrow ^3P_0$	17182	0	0	0	53,46
$\rightarrow ^1D_2$	2232	151,30	0	2,62	
$\rightarrow ^1G_4$	862	2783	0	48,21	
$\rightarrow ^3F_3+^3F_4$	671	2093	0	36,25	
$\rightarrow ^3F_2$	611	134,53	0	2,33	
$\rightarrow ^3H_6$	522	99,16	1,35	1,74	
$\rightarrow ^3H_5$	515	16,52	1,32	0,31	
$\rightarrow ^3H_4$	466	492,93	0	8,54	
$^3P_2 \rightarrow ^3P_1+^1I_6$	5402	6,55	0	0,02	32
$\rightarrow ^3P_0$	4110	4,31	0	0,01	
$\rightarrow ^1D_2$	1579	28,44	1,78	0,09	
$\rightarrow ^1G_4$	743	2368	0	7,58	
$\rightarrow ^3F_3 + ^3F_4$	597	8848	0	28,34	
$\rightarrow ^3F_2$	549	3086	0	9,88	
$\rightarrow ^3H_6$	527	6149	0	19,73	
$\rightarrow ^3H_5$	470	5838	0	18,70	
$\rightarrow ^3H_4$	429	4884	0	15,75	

**Tableau IV-8 :** Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans  $LiYF_4 : Pr^{3+}$ .

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

### IV -2-1 : Transition: <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>

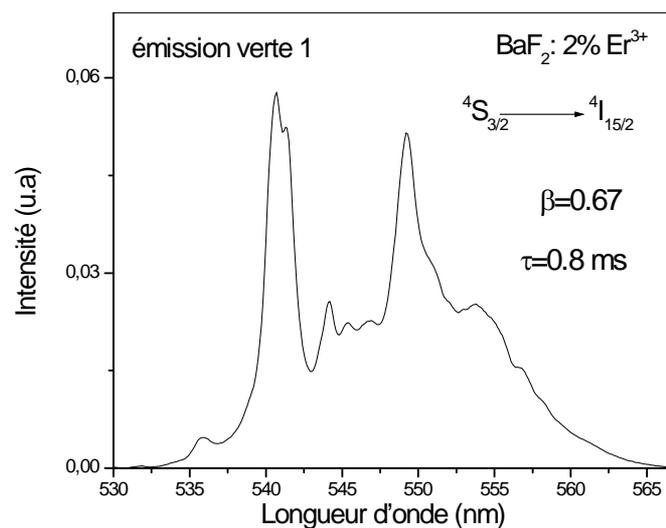
Les spectres d'émissions ont été enregistrés en lumière non polarisée dans le domaine visible sur un échantillon en utilisant comme source d'excitation un laser pulsé YAG : Nd<sup>3+</sup> + OPO (présenté au chapitre III), accordé à 480 nm. Ils sont ensuite calibrés en section efficace d'émission stimulée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

Le maximum des sections efficaces est atteint à  $\lambda = 540.63$  nm où  $\sigma_{em} = 1.40 * 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>.

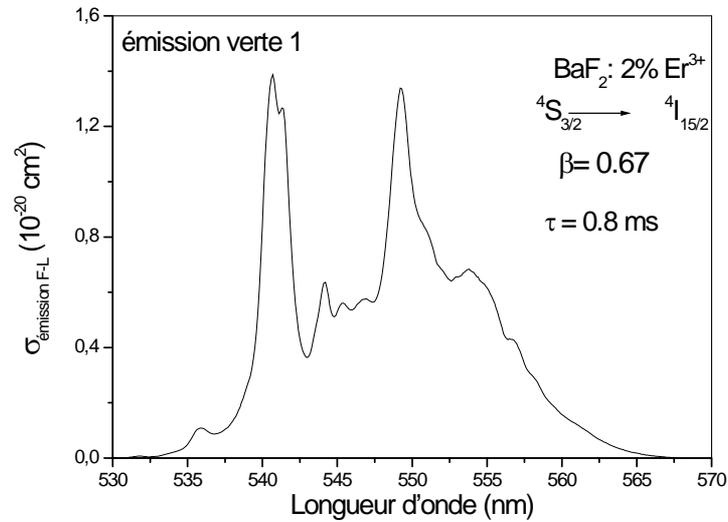
La section efficace d'émission de BaF<sub>2</sub> :Er<sup>3+</sup> est comparable à celles des matériaux comme KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> : Tm<sup>3+</sup>, LiYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>.

La concentration en ions dopant Er<sup>3+</sup> est suffisante pour la formation des complexes, ce qui réduit la distance inter-ionique entre eux ; favorisant ainsi le transfert d'énergie.

L'éclatement du niveau <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> est suffisant pour une inversion de population entre <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> et ainsi le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.



**Figure IV-6** : Spectre de fluorescence à température ambiante de BaF<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> pour la transition <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.



**Figure IV-7:** Section efficace d'émission à température ambiante de BaF<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> pour la transition  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

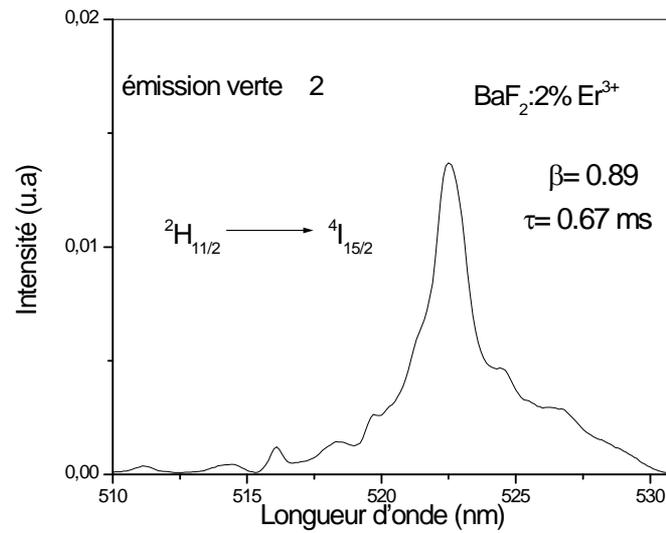
#### IV -2-2 : Transition $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

La section efficace maximale obtenue pour cette transition est  $\sigma_{em}(522.53nm) = 5.12 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

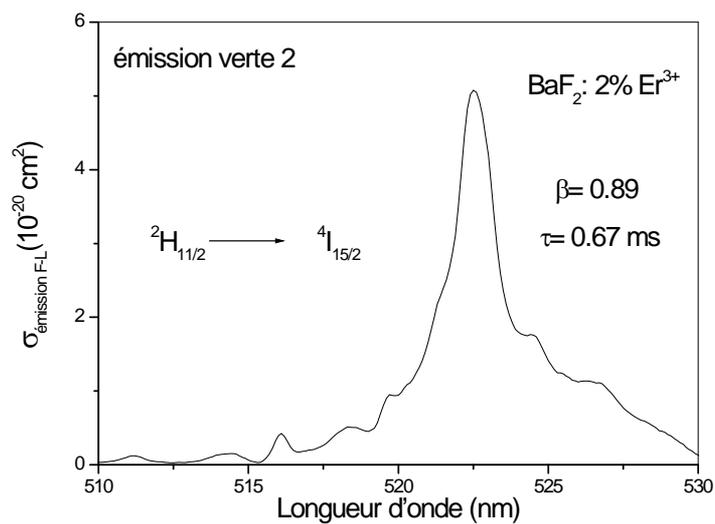
La figure IV-8 et 9 montre que dans le domaine des grandes longueurs d'onde où l'absorption est faible ; l'émission laser ne sera pas observable au-delà de 530 nm.

L'effet du goulot d'étranglement pour la transition  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  sera posée car la durée de vie du niveau terminal  $^4I_{15/2}$  de la transition laser est supérieure à celle du niveau émetteur  $^2H_{11/2}$  le système s'apparente à un laser à 4 niveaux.

Le codopage sera une bonne solution pour réduire la formation des complexes Er<sup>3+</sup>- Er<sup>3+</sup> et améliorant ainsi l'émission laser pour cette transition.



**Figure IV-8** : Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  pour la transition  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .



**Figure IV-9** : Section efficace à température ambiante de  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  pour la transition  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .

IV -2-2 : Transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

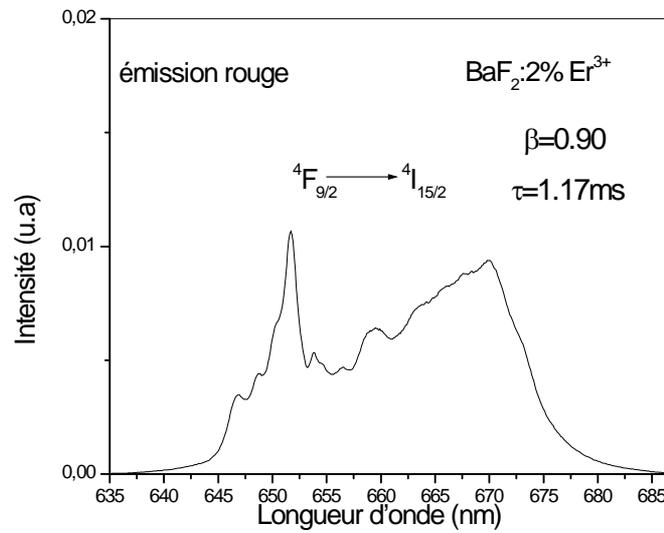


Figure IV-10 : Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  pour la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

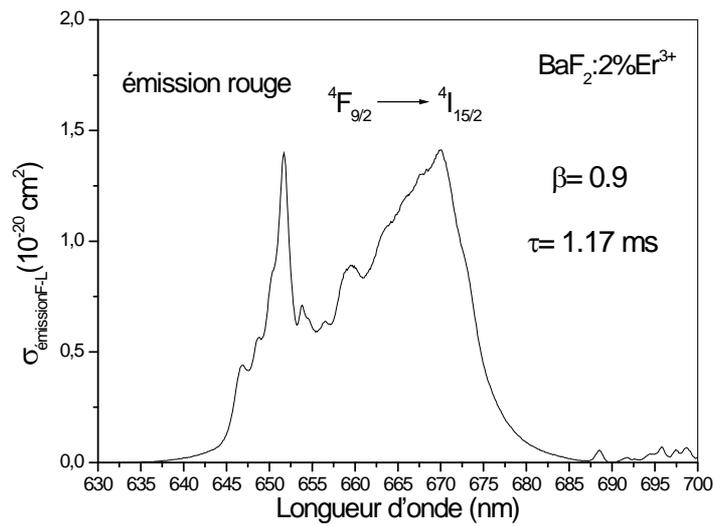


Figure IV-11: Section efficace d'émission à température ambiante de  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  pour la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Le pic le plus intense est observé à 670.07 nm où  $\sigma_{em} = 1.42 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Le système peut être considéré comme un laser à quatre niveaux ; cela est dû à l'éclatement important du niveau terminal  $^4I_{15/2}$ .

Cette transition est favorisée dans le cas d'un dopage en ion  $\text{Er}^{3+}$  pas important pour ne pas favoriser le phénomène de transfert d'énergie. Le codopage peut apporter une solution pour éviter la création de complexes comme des dimères  $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  ou des trimères  $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  affectant ainsi l'émission.

\*Application de l'émission laser autour de 607 nm ( $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ):

Cette émission a une application importante dans le domaine technologique : stockage de l'information à haute densité.

\*Application de l'émission laser autour de 1,52  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ):

Beaucoup d'applications se sont révélées pour cette transition infrarouge aussi bien dans le domaine médical que dans la science de l'environnement :

\*En ophtalmologie pour l'examen de l'œil.

\*Applications L.I.D.A.R (radar lumineux) car cette transition correspond à l'une des fenêtres de transmission de l'atmosphère.

---

# *Conclusion*

---

## Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités des matrices cristallines dopées avec des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  comme milieu amplificateur pour des émissions lasers dans le visible (rouge, vert et bleu).

Le formalisme de la Judd-Ofelt est abordé pour accéder à certaines grandeurs qualifiées de primordiales pour toute étude concernant une émission laser. L'espèce active  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}$  pourvue de propriétés optiques très intéressantes; des éclatements suffisants de niveaux d'énergie  $^{2S+1}L_J$  telles que des émissions peuvent être observées dans le visible, le proche et le moyen infrarouge, à des longueurs d'onde intéressantes dans les domaines (médecine et environnement). Les matrices hôtes  $\text{BaF}_2$  et  $\text{LiYF}_4$  sont étudiées est lié à cause des énergies de phonons faibles ( $< 500 \text{ cm}^{-1}$ ) pour atténuer les désexcitations non radiatives entre les différents niveaux d'énergie.

Dans un premier temps (Chapitre IV) une étude spectroscopique à température ambiante basée sur le formalisme de Judd-Ofelt nous a conduit aux probabilités de transitions radiatives et aux paramètres  $\Omega_{(t=2, 4, 6)}$ .

Dans la deuxième étape, les spectres d'émission sont calibrés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer –Ladenbourg en utilisant certaines grandeurs déduites de la Judd - Ofelt. Plusieurs émissions visibles ont été observées.

Dans le cas de la transition  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (verte 1) la section efficace d'émission maximale atteint  $\epsilon_m(540.63 \text{ nm}) = 1.40 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\epsilon_m(522.53 \text{ nm}) = 5.12 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour la transition  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (verte 2) et de  $\epsilon_m(670.07 \text{ nm}) = 1.42 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour la transition  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (rouge).

A mon avis, il serait intéressant de codoper la matrice  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  avec un ion sensibilisateur tel que l'  $\text{Yb}^{3+}$  afin de diminuer la concentration en ions dopants  $\text{Er}^{3+}$  et ainsi créer des sites isolés de l'ion actif  $\text{Er}^{3+}$  pour améliorer de manière significative les émissions visibles pour la matrice  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ .

En conclusion, ce travail mérite d'être traité dans le futur pour mener à bien l'idée du codopage des matrices fluorées par des ions sensibilisateurs en vue de la réalisation de sources laser travaillant dans le visible.

---

## *Références bibliographiques*

---

**Bibliographie**

- [1] Vivien D, les matériaux lasers solides :des principes de base au développement les plus récents. Ann.Chim.Fr.,1995.20 :P.211
- [2] Dieke .G.H, Crosswhite.H.M, Applied Optics, 2(7)(1963)675.
- [3] Weber .M.J,Probabilities for radiative and non radiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  .Physical Review,1967.157(2):p.262
- [4] Kramers. H.A ,Proc.Amsterdam Acad.,1930.33:p.959
- [5] Kaplyanskii.A.A, McFarlane.R.M, Modern problems in condensed Matter sciences, 1987.21
- [6] Dinerman.B.J, Moulton.P.F,laser operations in erbium-doped YSGG and YAG.Optics letters,1994.19(15):p.1143.
- [7] Jondot.I,Jondot.M, Les télécommunications par fibre optique. Livre(ed.Dunod),1996.
- [8]Simondi-Teisseire.B.,Viana.B, Lejus.A.M,Vivien.D,Borel.C,Room-temperature CW laser operation at 1.5  $\mu\text{m}$  of  $\text{Yb:Er}^{3+}$  .IEEE Journal of Quantum electronic, 1996.
- [9] Riseberg.L.a, Weber.M.J,Progress in Optics,1976.,14 :p.91
- [10] Morrison.C.A, Leavitt.R.P, J.Chem.Phys, 71(6)(1979)2366.
- [11] Hendersen B. et Imbousch.,(1989) (Oxford Science Publications)
- [12]Curie.D,(1968)Livre:Gauthier-Villars,Paris.
- [13] Kaminski.A.A, Crystalline lasers : Physical Processes and operating scheme, Livre, (CRC press, Boca Raton), (1996).
- [14] Koster G.H., Dimomock J.O., Wheeler R.G. et Statz H. (1963) Livre: M.I.T Press, Massachusetts
- [15] Pollak .T.M,Folweiler.R.C,Chicklis E.P,Baer.J.W,(1980)Chem.Abs.,93(568),127.
- [16] Morrisson.C.A, Leavitt.R.P, Handbook on the physics and chemistry of rare earth, 46(5)(1982)624.
- [17] Le Boulanger P., (1998) Thèse (Univ de Caen).
- [18] Labbe C. , (1999) Thèse (Univ de Caen).
- [19] Koechner W. , (1988) Springer Series in Opt. Scie. (2<sup>ème</sup> edition)
- [20] Jenssen H.P. , Linz A., Leavit R.P., Morrison C.A et Wortman D.E., (1975) Physical Review B, 11(1), 92-101.
- [21] Judd.B.R, Phys.Rev, 127(1962)750.
- [22] Wybourne.B.G, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience New York), (1965).
- [23] Weber.M.J, Varitimos.T.E, Matsinger.B.H, Phys.Rev.B, 8(1973)47.
- [24] Kaminski.A.A, Laser Crystals: Their Physics and Properties ( Springer-Verlag, Berlin), (1990).
- [25] Carnall.W.T, Fields.P.R, Wybourne.B.G, J.Chem.Phys, 42 (1965)3797.
- [26] Carnall.W.T, Fields.P.R, Rajnak.K, J.Chem.Phys, 49(1968)4412.
- [27] Weber.M.J, Phys.Rev, 157(1967)262.
- [28] Spector.N.,Reisfeld.R,et Boehm.,(1977)Chem.Phys.Letters,49(1),49-53.
- [29] Ofelt.G.S,(1962)J.Phys.Chem., 37,511.
- [30] Weber M.J., (1973) Physical Review B, 8(1),848 .
- [31] S.Khiari, M .Velazquez, R.Moncorgé, J.L.Doualan, P.Camy, A.Ferrier, M.Diaf, J.of Alloys and Compounds, 451(2008)128-131.