

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

Année 2014

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

*Contribution à l'étude des propriétés spectroscopiques
de matériaux lasers (CdF_2 , SrF_2) dopés aux ions
de terres rares (Er^{3+} , Yb^{3+})*

Option : Matière et rayonnement

Par

DJELLAB Sihem

Directeur de Thèse : Mr. DIAF Madjid Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Devant le Jury :

Président Mr. GHERS Mokhtar

Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Examineurs

Mr. CHIHI Smail

Professeur

U. Kasdi Merbah Ouargla

Mr. BOUDJAADAR Djamel MCA

ENSET Skikda

Invité Mr. GUERBOUS Lakhdar

Maître de recherche

CRNA Alger

À ma mère
À la mémoire de mon père
À tous ceux que j'aime

Remerciements

*Je suis très reconnaissante à mon encadreur de thèse, Monsieur **DIAF Madjid** Professeur à l'université d'Annaba et directeur du laboratoire LAPLASO, pour m'avoir fait confiance en me proposant ce travail de thèse au sein de son équipe. Je le remercie sincèrement pour son optimisme, sa gentillesse, ses conseils avisés et son soutien continu.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **GHERS Mokhtar** Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de juger mon travail et de présider le jury de ma thèse.*

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

- Monsieur **CHIH Smail**, Professeur à l'université d'Ouargla,*
- Monsieur **BOUDJAADAR Djamel**, Maître de conférences à l'Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technologique (ENSET) de Azzaba.*

Qu'ils soient vivement remerciés.

*Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **GUERBOUS Lakhdar** Maître de recherche au centre de recherche nucléaire (CRNA) Alger, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et aidé à l'acquisition des spectres et pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse en tant qu'invité.*

*Je remercie vivement tous les membres du laboratoire **LAPLASO**, pour leur aide et leurs encouragements lors de préparation de ce travail.*

*Je suis très reconnaissante à **CHEDDADI Amel** (ربّ أخ لك لم تله أمك) et **TEI Abd-Elouaheb**. Merci pour tous ses encouragements et leurs amitiés précieuses qui m'ont été d'un grand réconfort à Ghardaïa. Je ne les remercierai jamais assez pour leur gentillesse et leur générosité.*

*Enfin et surtout, je remercie **ma mère, mes frères, mes sœurs et mes neveux** pour leur amour, leur soutien indéfectible, leurs encouragements bienveillants et pour m'avoir toujours poussé à aller de l'avant. Merci à toute ma famille qui m'a toujours soutenue et aidé.*

Résumé

Les cristaux de fluorure de cadmium (CdF_2) dopés par le fluorure d'Erbium ErF_3 et co-dopés par le fluorure d'Ytterbium YbF_3 ont été élaborés en utilisant la méthode de Bridgman verticale. Le cristal de fluorure de strontium (SrF_2) dopé par ErF_3 a été obtenu en utilisant la même technique, après purification des produits de départ. Nos échantillons ont une bonne qualité optique.

Les spectres d'absorption et d'émission sont enregistrés à température ambiante. L'analyse Judd - Ofelt (JO) a été appliquée pour obtenir les trois paramètres phénoménologiques et les forces de transition. L'intensité de ces paramètres pour $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ sont $\Omega_2 = 1.284$, $\Omega_4 = 0.413$ and $\Omega_6 = 1.272$ (10^{-20}cm^2) avec un écart type $\delta_{\text{rms}} = 0.148 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. Dans le cas de la matrice $\text{SrF}_2 : 1.3\% \text{Er}^{3+}$, les valeurs obtenues sont: $\Omega_2 = 1.223$, $\Omega_4 = 1.106$ and $\Omega_6 = 1.951$ (10^{-20}cm^2) avec $\delta_{\text{rms}} = 0.251 \times 10^{-20}$. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'autres matériaux lasers fluorures. Ces paramètres de JO sont utilisés pour calculer les probabilités de transition radiatives, les durées de vie radiatives des principaux niveaux émetteurs et les rapports de branchement.

Nous avons également effectué des mesures d'upconversion sous excitation infrarouge à 980 nm pour les deux échantillons $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ et $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$ pour détecter l'émission rouge et verte. Les matrices hôtes étudiées peuvent offrir des émissions laser infrarouges et visibles principalement dans le rouge.

Abstract

Cadmium fluoride (CdF_2) crystals doped with Erbium fluoride ErF_3 and co-doped with Ytterbium fluoride YbF_3 have been grown using the vertical Bridgman method. Strontium fluoride crystals (SrF_2) doped with ErF_3 have been obtained using the same technique after purification of the starting materials. Our samples have a good optical quality. Absorption and emission spectra are recorded at room temperature. The Judd-Ofelt (JO) analysis was applied to obtain the three phenomenological intensity parameters and the transition strengths. Intensity parameters of Er in CdF_2 were derived as $\Omega_2 = 1.284$, $\Omega_4 = 0.413$ and $\Omega_6 = 1.272$ (10^{-20} cm^2) with $\delta_{\text{rms}} = 0.148 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. In the case of $\text{SrF}_2 : 1.3\% \text{ Er}^{3+}$ matrix, the obtained values are: $\Omega_2 = 1.223$, $\Omega_4 = 1.106$ and $\Omega_6 = 1.951$ (10^{-20} cm^2) with $\delta_{\text{rms}} = 0.251 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The obtained results are in good agreement with those of other fluoride laser materials. These JO parameters are used to calculate the radiative transition probabilities, the radiation lifetimes of the main emitting levels and the branching ratios. We also carried out upconversion luminescence measurements under 980 nm excitation for the two samples $\text{CdF}_2 : 1\% \text{ Er}^{3+}$ and $\text{CdF}_2 : 1\% \text{ Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ to detect the red and the green emission. The studied hosts may offer infrared and visible laser emissions mainly in the red.

Liste des figures

Fig	Titre	Page
Figure I-1	Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de TR^{3+}	7
Figure I-2	Niveaux d'énergie des ions de TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$	8
Figure I-3	Diagramme d'énergie des ions Erbium et Ytterbium	16
Figure I-4	(a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, (b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu=E_2-E_1$, (c) Emission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$	20
Figure I-5	Mécanisme de l'absorption successive en deux étapes	22
Figure I-6	Différents processus de base de transfert d'énergie entre deux ions	25
Figure I-7	Mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion	26
Figure I-8	Effet coopératif	29
Figure II-1	Diagramme des niveaux d'énergie des ions de terres rares dans le cristal de CdF_2	34
Figure II-2	Structure fluorine	37
Figure II-3	Symétrie tétragonale C_{4v}	39
Figure II-4	Symétrie trigonale C_{3v} (même légendes avec la figure précédente)	40
Figure II-5	Symétrie orthorhombique C_{2v}	41
Figure II-6	Symétrie tétragonale C_{4v}	41
Figure II-7	Symétrie trigonale C_{3v} (I)	42
Figure II-8	Symétrie trigonale C_{3v} (II)	42
Figure II-9	Symétrie O_h	43
Figure II-10	Symétrie dimère orthorhombique C_{2v}	44
Figure II-11	Site cluster 2:2:2	45
Figure II-12	Site dimère tétragonal C_{4v}	45
Figure II-13	Méthode de tirage Bridgman	47
Figure II-14	Spectrophotomètre Cary 500	49

Figure II-15	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	49
Figure II-16	Schéma optique du Spectromètre Perkin Elmer LS-50B	51
Figure III-1	Procédure de l'analyse Judd-Ofelt	55
Figure III-2	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{13/2}$	68
Figure III-3	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{11/2}$	69
Figure III-4	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{9/2}$	70
Figure III-5	Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4F_{9/2}$	71
Figure III-6	Processus d'upconversion dans le cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+}	72
Figure IV-1	Spectre d'absorption à température ambiante de $CdF_2: Er^{3+}$ (1% mol) (a) domaine Infra-rouge (b) domaine UV-Visible	76
Figure IV-2	Spectre d'absorption à température ambiante de $CdF_2: Er^{3+}$ (1% mol) Calibrer en section efficace (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible	77
Figure IV-3	Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans les matrices CdF_2	78
Figure IV-4	Forces de transition dipolaires électriques mesurés $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2	80
Figure IV-5	Spectre d'absorption à température ambiante de $SrF_2: Er^{3+}$ (1.3% mol) (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible	83
Figure IV-6	Spectre d'absorption à température ambiante de $SrF_2: Er^{3+}$ (1.3 mol) Calibrer en section efficace (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible	84
Figure IV-7	Forces de transition dipolaires électriques mesurés $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice SrF_2	85
Figure IV-8	Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans les matrices SrF_2	86
Figure IV-9	Spectre d'absorption à température ambiante de $CdF_2: Er^{3+}, Yb$ (a) domaine Infra-rouge (b) domaine UV-Visible	89

Figure IV-10	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$, 4% Yb^{3+} Calibrer en section efficace (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible.	90
Figure IV-11	Spectre d'excitation $\text{CdF}_2 :1\% \text{Er}$	94
Figure IV-12	Spectre d'excitation $\text{SrF}_2 :1.3\% \text{Er}$	95
Figure IV-13	Spectre d'excitation $\text{CdF}_2 :1\% \text{Er}$, 4% Yb	97
Figure IV-14	Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice CdF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ (à gauche), Probabilité de transition radiative $A_{jj'}$ (à droite)	98
Figure IV-15	Comparaison entre la fluorescence et la phosphorescence à $t = 0.03 \text{ ms}$ des ions Er^{3+} dilués dans CdF_2	100
Figure IV-16	Mécanismes de transfert d'énergie par suite d'une excitation UV à $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ (NR : non radiatif, CR : processus de relaxation croisée, TE : transfert d'énergie)	101
Figure IV-17	Spectre d'émission verte calibré en section efficace de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$	103
Figure IV-18	Spectres d'émission et d'absorption verte calibré en section efficace de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$	104
Figure IV-19	Coefficient de gain de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$	104
Figure IV-20	Spectre d'émission des ions Er^{3+} dopant la matrice CdF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$	106
Figure IV-21	Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}}=376\text{nm}$ (à gauche) superposé aux probabilités de transitions radiatives $A_{jj'}$ (à droite)	107
Figure IV-22	Spectres d'émission et d'absorption verte calibré en section efficace de la matrice $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$	108
Figure IV-23	Coefficient de gain de la matrice $\text{SrF}_2 : 1.3\% \text{Er}^{3+}$	109
Figure IV-24	Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$	110
Figure IV-25	Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice CdF_2 codopée Er, Yb sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$	111
Figure IV-26	Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice CdF_2 codopée Er, Yb sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 252 \text{ nm}$	112
Figure IV-27	Luminescence up-conversion de $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ sous une excitation de 980 nm	113

Figure IV-28	Mécanismes d'up-conversion responsables de l'émission verte et rouge dans $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ sous $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$	115
Figure IV-29	Section efficace d'absorption et d'émission up-conversion Infra-rouge rouge de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$	116
Figure IV-30	Coefficient de gain pour l'émission up conversion rouge de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$	117
Figure IV-31	Luminescence par up-conversion de $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$ sous une excitation de 980 nm	118
Figure IV-32	Mécanismes d'up-conversion responsables de l'émission verte et rouge dans $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ sous $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$	119
Figure IV-33	Section efficace d'absorption et d'émission up-conversion Infra-rouge rouge de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$	120
Figure IV-34	Coefficient de gain pour l'émission up conversion rouge de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$	120
Figure IV-35	Comparaison de l'émission par up-conversion des matrices $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ et $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$	122
Figure IV-36	Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ sous l'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$	123
Figure IV-37	Déclin de fluorescence du niveau (a) rouge et (b) vert de $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$	125
Figure IV-38	Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ sous l'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$	126
Figure IV-41	Déclin de fluorescence du niveau vert de $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$	127
Figure IV-42	Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ sous l'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$	128
Figure IV-43	Déclin de fluorescence du niveau (a) rouge et (b) vert de $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	129

Liste des tableaux

Tab	Titre	Page
Tableau I-1	Configuration électronique des ions de terres rares trivalents	6
Tableau I-2	Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR^{3+} en fonction de la symétrie du champ cristallin	14
Tableau II-1	Propriétés physiques des cristaux MF2	36
Tableau III-1	Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \left\ U^{(t)} \right\ 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \left\ \vec{L} + 2\vec{S} \right\ 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ et les multiplets excités $^{2S'+1}L'_J$ de l'ion Er^{3+}	65
Tableau IV-1	Sections efficaces intégrées et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2	79
Tableau IV-2	Force de transition dipolaire magnétique ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaire électrique mesuré ($S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaire électrique calculées ($S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ de $CdF_2 : Er^{3+}$	79
Tableau IV-3	Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durée de vie radiative τ_{rad} associées aux multiplets de l'ion Er dans CdF_2	81
Tableau IV-4	Sections efficaces intégrées et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Er^{3+} dans la matrice SrF_2	82
Tableau IV-5	Force de transition dipolaire magnétique ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaire électrique mesuré ($S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaire électrique calculées ($S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ de $SrF_2 : Er^{3+}$	85
Tableau IV-6	Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er dans SrF_2	87

Tableau IV-7	Sections efficaces intégrées et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Er^{3+} dans la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$	88
Tableau IV-8	Forces de transition dipolaires magnétiques ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaires électriques mesurées ($S_{JJ'}^{DE}{}^{mes}$) et dipolaires électriques calculées ($S_{JJ'}^{DE}{}^{cal}$) de $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$	91
Tableau IV-9	Probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associées aux des multiplets de l'ion Er dans la matrice CdF_2 co-dopé	92
Tableau IV-10	Comparaison des paramètres Judd-Ofelt des monocristaux étudiés dopés par les ions Er^{3+} et autres cristaux fluorés et oxydes dopés Er^{3+}	93
Tableau IV-11	Sections efficaces d'émission des matrices $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% mol.) Et $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1.3% mol.)	109

Liste des symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

ψ, φ : Fonction d'onde

e : Charge de l'électron

h : Constante de Planck

ϵ_0 : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

c : Vitesse de la lumière

Δ_i : Opérateur laplacien de l'électron numéro i

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

Z^* : Charge efficace du noyau

r_i : Distance entre le noyau et le i ème électron

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

l_i : Moment cinétique orbital de l'électron i

s_i : Spin de l'électron i

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

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

J : Moment cinétique total

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

χ_i : Fonction de spin

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

H_0 : Hamiltonien du champ central

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

H_{ee} : Hamiltonien de l'interaction électrostatique

H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin

ξ : Constante du couplage spin orbite

$C(\alpha, L, S)$: Coefficient de Clebsch-Gordan

$|4\alpha f^N SLJ\rangle$: Etat propre de Russel- Saunders

$|4f^N [\alpha SL]J\rangle$: Etat propre dans le cas d'un couplage intermédiaire
 $^{2S+1}L_J$: Terme spectroscopique
 $V_c(r_i, \theta_i, \varphi^i)$: Potentiel électrostatique
 B_q^k : Coefficient du champ cristallin
 A_q^k : Composantes angulaire du champ cristallin
 Y_{lm} : Harmonique sphérique
 $C(k)$: Opérateur tensoriel
 Γ : Représentation irréductible de la symétrie des groupes ponctuels selon Bethe
 τ : Paramètre de dilatation
 $4f^N$: Etats propres de l'ion TR dans la matrice
 σ et π : Type de polarisation
 $A_{i,j}$: Coefficient d'Einstein d'absorption
 $A_{j,i}$: Coefficient d'Einstein d'émission spontanée
 $B_{i,j}$: Coefficient d'Einstein d'émission stimulée
 $\rho(\gamma)$: Densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.
 A_{12} : Probabilité de transition
 σ_{abs} : Section efficace d'absorption
 τ_{rad} : Durée de vie radiative
 β : Rapport de branchement
 λ : Longueur d'onde
 $\hbar\omega$: caractérise l'énergie des phonons de la matrice
 W_{MP} : Probabilités de relaxation multiphonons
 τ_{mes} : Durées de vie mesurées
 TR^{3+} : Ion de terre rare
 Er^{3+} : Ion trivalent d'erbium
 Yb^{3+} : Ion trivalent d'Ytterbium
 $|JM\rangle$: Vecteur ket d'état
 χ : Corrections du champs effectif
 $f_{JJ'}$: Force d'oscillateur
 $S_{JJ'}$: Force de transition
 q_e : Charge d'électron
 N : Nombre d'électron de la configuration $4f^N$
 P : Moment dipolaire électrique

M : Moment dipolaire magnétique

$4f^N$: Configuration fondamentale

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

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

σ_{em} : Section efficace d'émission

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

a : Paramètre de maille

n : Indice de réfraction

T : Température

UV : Ultraviolet

VIS : Visible

IR : Infrarouge

$I(t)$: Intensité de fluorescence

$D.O.(\lambda)$: Densité optique

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

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

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

δ : Root -mean square en anglais

g_n : Degré de dégénérescence

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

$\overline{\sigma_a}$: Section efficace d'absorption intégrée

$\overline{\sigma_e}$: Section efficace d'émission intégrée

TE : Transfert d'énergie

CR : Relaxation croisée

GSA : Absorption dans l'état fondamental

ESA : Absorption dans l'état excité

NR : Relaxation multi-phonons

Table des matières

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Propriétés spectroscopiques de base des ions de terres rares	
I-1. Généralités sur les terres rares	4
I-2. Configuration électronique des terres rares.....	5
I-3. Niveaux d'énergies de l'ion libre de terre rare	6
I-4. Règles de sélection pour l'ion libre de terres rares	11
I-5. Champ cristallin	12
I-6-1. L'ion Erbium (Er^{3+}).....	14
I-6-2. L'ion Ytterbium (Yb^{3+}).....	15
I-7. L'absorption et l'émission des ions de terres rares.....	17
I-7-1. Absorption.....	17
I-7-2. Emission	18
I-7-2-1. Emission spontané	18
I-7-2-2. Emission stimulée	19
I-7-2-3. Emission Stokes et anti-Stokes.....	20
1. Absorption dans l'état excité	21
2. Transfert d'énergie	22
Types de transfert d'énergie.....	22
3. Mécanismes par transfert d'énergie du type up-conversion.....	25
4. Relaxations non-radiatives multi-phonons.....	27
5. Les effets coopératifs.....	29
Références bibliographiques	32

CHAPITRE II : Techniques expérimentales et propriétés structurales des

matrices hôtes MF₂ (M=Cd, Sr)

II-1. La structure cristallographique des fluorites	35
II-2. Caractère multi-site des cristaux MF ₂	38
II-3. Insertion de l'ion lanthanide dans les cristaux de type fluorite.....	38
II-3-1. Compensation par un anion F ⁻ interstitiel.....	38
II-3-2. Cation monovalent (Na ⁺).....	40
II-3-3 Anion divalent.....	41
II-3-4. Site cubique.....	43
II-3-5. Les centres complexes.....	43
II-4. Préparation des cristaux par la méthode de Bridgman.....	46
II-5. Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission.....	48
II-5-1. Spectres d'absorption à température ambiante	48
II-5-2. Spectres de fluorescence à température ambiante.....	50
II-5-3. Spectres de déclin de fluorescence	52
Références bibliographiques.....	53

CHAPITRE III : Théorie de Judd-Ofelt et ses applications.

Mécanismes de transferts d'énergie par up-conversion

III-1. Forces d'oscillateurs	55
III-2. Forces de transition radiative	57
III-2-1. Forces de transition dipolaire magnétique	57
III-2-2. Forces de transition dipolaire électrique.....	57

III-3. Détermination des paramètres Ω_r	60
III-4. Cristaux uniaxes	62
III-5. Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt.....	63
III-6. Calcul des éléments de matrice réduits	64
III-6-1. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$	64
III-6-2. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$	64
III-6-3. Cas du doublet : ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$)	65
III-7. Calibrage des spectres d'émission en section efficace d'émission.....	66
1) Méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L).....	66
2) Méthode de réciprocité.....	66
III-8. Différents mécanismes d'upconversion de l'ion Er^{3+}	67
III-8-1. Cas d'un simple dopage par l' Er^{3+}	68
1) Excitation du niveau $^4I_{13/2}$	68
2) Excitation du niveau $^4I_{11/2}$	69
3) Excitation du niveau $^4I_{9/2}$	69
4) Excitation du niveau $^4F_{9/2}$	70
III-8-2. Cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+}	71
Références bibliographiques.....	73

CHAPITRE IV : Propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} en simple dopage et en co-dopage avec des ions Yb^{3+} dans les matrices MF_2 ($M = Cd, Sr$)

IV-1. Mesure d'absorption et analyse de Judd-Ofelt.....	75
IV-1-1. Cas de la matrice $CdF_2:1\% Er^{3+}$	75
IV-1-2. Cas de la matrice $SrF_2:1.3\% Er^{3+}$	82
IV-1-3. Cas de la matrice $CdF_2:1\% Er^{3+}$, $4\% Yb^{3+}$	88

IV-1-4. Analyse des paramètres de Judd-Ofelt Ω_t obtenus.....	92
IV-2. Spectres d'excitation.....	94
IV-2-1. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+}	94
IV-2-2. Cas de la matrice SrF_2 :1.3% Er^{3+}	95
IV-2-3. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}	96
IV-3. Spectres d'émission.....	97
IV-3-1. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+}	97
IV-3-1- 1. Comparaison entre la fluorescence et la phosphorescence	
à $t = 0.03\text{ms}$ des ions Er^{3+} dilués dans CdF_2	98
IV-3-1-2. Calibrage en section efficace d'émission.....	102
IV-3-1-3. Spectres d'émission à $\lambda_{\text{exc}}=250\text{nm}$	105
IV-3-2. Cas de la matrice SrF_2 :1.3% Er^{3+}	107
IV-3-3. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}	110
IV-4. Emission par Up-conversion	111
IV-4-1. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+}	112
IV-4-2. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}	113
IV-5. Déclin de fluorescence	113
IV-5-1. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+}	118
IV-5-2. Cas de la matrice SrF_2 :1.3% Er^{3+}	123
IV-5-3. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}	129
Références bibliographiques.....	131
Conclusion générale	133

Introduction générale

Introduction générale

Depuis la découverte du premier laser par Maiman en 1960, les applications des lasers se sont considérablement développées et popularisées. Ainsi, ces faisceaux de lumière cohérente sont-ils utilisés dans des domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, les spectacles, la chirurgie et la médecine, l'usinage, les télécommunications, l'affichage, le stockage optique de l'information, l'impression laser, etc... Pour satisfaire tous ces besoins, les longueurs d'onde de l'émission laser doivent couvrir un large domaine, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. Pour la majeure partie de ces dispositifs, les systèmes doivent être les plus compacts possibles, consommer peu d'énergie et si possible ne pas nécessiter de dispositifs de refroidissement par eau. C'est pourquoi les premiers laser à gaz ou à colorants sont progressivement remplacés (quand cela est possible) par des lasers solides ou par des diodes laser. Ces derniers dispositifs sont beaucoup plus compacts et ont un meilleur rendement électrique/optique, de l'ordre de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents.

Les ions de terres rares (TR^{3+}) font partie des éléments de la famille des lanthanides. Ces ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. 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. L'une des applications les plus connues et réputées est le laser YAG : Nd^{3+} . Parmi les ions de terres rares, les ions Er^{3+} et Yb^{3+} jouent un rôle important dans la technologie optique comme étant les constituants actifs de matériaux. Les recherches actuelles sur les ions Er^{3+} portent sur son émission dans les régions spectrales vertes et rouges ($^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) qui peuvent émettre grâce à des phénomènes d'up-conversion mais aussi sur toutes les transitions, comme par exemple les émissions infra-rouges émanant des transitions $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Les recherches concernant l'ion Yb^{3+} ont pour objectif le remplacement de l'ion Nd^{3+} pour certaines applications où l'ion Yb^{3+} serait plus performant. L'apparition au début des années 90 de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm relance l'intérêt des nouvelles matrices dopées par l'ion Yb^{3+} . Ces nouvelles sources de pompage sont parfaitement adaptées à l'excitation de l'Ytterbium qui présente un domaine d'absorption localisé entre 900-980 nm. Ces principales transitions sont 1030nm et 1050nm

dans le laser Yb:YAG. L'Ytterbium est très utilisé comme ion sensibilisateur dans le cas de codopage (avec par exemple Er, Tb, Ho) pour la conversion IR-Visible.

La théorie Judd Ofelt est exploitée à nos jours. Cette théorie permet de prévoir les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau via la détermination des paramètres phénoménologiques Ω_t . Ces trois paramètres de Judd-Ofelt sont déterminés à partir des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante.

Ce travail de thèse est composé en quatre grandes parties. La première partie est consacrée à la présentation des propriétés spectroscopique des ions de terres rares à l'état libre et après l'incorporation de ces ions dans une matrice cristalline, nous avons illustré les différents termes d'échange entre les ions de terres rares et le champ cristallin généré par les ions légendes du réseau cristalline. Les propriétés d'absorption et d'émission des ions de terre rares sont aussi présentées avec les mécanismes de transfert d'énergie.

Dans la deuxième partie, nous décrivons la structure cristalline des matrices CdF_2 et SrF_2 . Comme les matrices étudiées ont un caractère multi-sites, il est nécessaire de voir les différents sites possibles occupés par les ions de terres rares dilués dans ces réseaux cristallins. Ce chapitre contient aussi les techniques d'enregistrement des spectres d'absorption, d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence à température ambiante.

La troisième partie est consacrée à la théorie de Judd-Ofelt pour accéder aux paramètres de Judd-Ofelt. Le succès de ce modèle à travers la plus part de la série des terres rares indique que des mesures des spectres d'absorption sont suffisantes pour prédire les forces des transitions radiatives, les probabilités des transitions, les rapports de branchement, les durées de vie radiative et les sections efficaces d'émission stimulée des ions de terres rares dans cette matrice hôte.

Dans la dernière partie, après avoir exposé les mesures spectrophotométriques, nous présentons nos résultat de calcul théorique en appliquant la théorie de Judd-Ofelt pour les matrices CdF_2 : 1% Er^{3+} , SrF_2 : 1.3% Er^{3+} et CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} . Les résultats théoriques et expérimentaux sont cohérents avec une faible estimation de l'erreur. Les spectres d'émission anti-Stokes de type up-conversion des échantillons CdF_2 : 1% Er^{3+} et CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} sont présentés avec une explication détaillées des mécanismes responsables de ces émissions. Les durées de vie expérimentales des niveaux vert et rouge des

ions Er^{3+} ont été comparées avec les durées de vie radiative pour confirmer les processus de transfert d'énergie.

CHAPITRE I

*Propriétés spectroscopiques de base
des ions de terres rares*

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

I-1. Généralités sur les terres rares

Les Terres Rares ont été découvertes en 1794 par J. Gadolin à Ytterby en Suède sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria.

La famille des lanthanides regroupe les 15 éléments métalliques présentant un numéro atomique compris entre $Z = 57$ et $Z = 71$ [2]. Ils sont souvent associés à l'Yttrium et au Scandium pour former la famille des ions de terres rares. Notons que cette dénomination est impropre en raison de la relative abondance de ces éléments qui représentent 0,016 % de la croûte terrestre (10 fois plus que le plomb et mille fois plus que l'argent).

Ces ions de terres rares sont caractérisés par la structure électronique du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 5s, six électrons 5p, n électrons 4f et éventuellement un électron 5d pour les atomes de Cérium, Gadolinium et Lutétium.

Ces atomes de terres rares ne diffèrent donc pas par la structure électronique de leur couche externe (5s et 5p) mais par le remplissage progressif de la couche $4f^N$ ($N = 1$ à 14). C'est d'ailleurs cette propriété qui justifie le fait que les lanthanides soient regroupés dans le tableau périodique en une seule case.

Cette famille de composés est actuellement utilisée pour de nombreuses applications, notamment en catalyse, métallurgie, magnétisme et naturellement en optique. Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) moyen.

Ces éléments de terres rares sont très sensibles à l'oxygène et s'oxydent très facilement en contact de l'air. Leur manipulation se fait le plus souvent en boîtes à gants sous atmosphère contrôlée d'argon hautement et continûment purifié. On les trouve à l'état métallique où ils s'associent facilement à d'autres éléments de transitions sous forme de composés intermétalliques largement étudiés pour leurs propriétés magnétiques.

A l'état ionique, ils proviennent de matériaux solides ioniques tels que les fluorures et les oxydes de terres rares. On les trouve le plus souvent à l'état ionique trivalent qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[Xe] 4f^N$, N variant de

1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} et Tm^{2+}) ou à l'état tétravalent (Ce^{4+}).

Les éléments de terres rares sont caractérisés par une couche 4f interne partiellement remplie, les électrons de la couche 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des terres rares et toutes les transitions optiques tiennent lieu entre les niveaux d'énergie de la configuration 4f.

I-2. Configuration électronique des terres rares

La configuration électronique des éléments de terres rares est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$$

C'est-à-dire celle du gaz rare Xénon (Xe , $Z = 54$) suivie des couches $4f^N 5d^1$ et $6s^2$:

$$[\text{Xe}] 4f^N 5d^1 6s^2$$

Lorsqu'on parcourt la famille des Lanthanides, il y a remplissage progressif de la couche 4f et N prend toutes les valeurs de $N=0$ (pour le Lanthane) jusqu'à $N=14$ (pour le Lutécium). A l'état ionique les atomes perdent les électrons des couches 5d et 6s pour former les ions trivalents TR^{3+} ayant la structure électronique $[\text{Xe}] 4f^N$. La configuration électronique fondamentale est donc $4f^N$ et la première configuration existée est $4f^{N-1} 5d$. Le tableau I-1 présente la configuration électronique de chaque ion de terre rare optiquement actif.

Grâce à l'effet d'écran produit par les couches 5s et 5p qui affaiblissent l'interaction entre les électrons de la couche 4f et l'environnement, les ions trivalents de terres rares présentent des raies d'absorption et d'émission relativement fines dont les positions énergétiques dépendent peu des matériaux dans lesquels ils sont insérés et leurs spectres diffèrent assez peu de ceux de l'ion libre.

Tableau I-2 : Configuration électronique des ions de terres rares trivalents [3]

* Cet élément radiatif n'existe pas à l'état naturel

Numéro atomique	Masse atomique	Ion de terre rare trivalent		Nombre d'électron 4f	Configuration électronique
58	140.12	Cérium	Ce ³⁺	1	[Xe] 4f ¹
59	140.91	Praséodyme	Pr ³⁺	2	[Xe] 4f ²
60	144.24	Néodyme	Nd ³⁺	3	[Xe] 4f ³
61*	145.00	Prométhium	Pm ³⁺	4	[Xe] 4f ⁴
62	150.36	Samarium	Sm ³⁺	5	[Xe] 4f ⁵
63	151.96	Europium	Eu ³⁺	6	[Xe] 4f ⁶
64	157.25	Gadolinium	Gd ³⁺	7	[Xe] 4f ⁷
65	158.93	Terbium	Tb ³⁺	8	[Xe] 4f ⁸
66	162.50	Dysprosium	Dy ³⁺	9	[Xe] 4f ⁹
67	164.93	Holmium	Ho ³⁺	10	[Xe] 4f ¹⁰
68	167.26	Erbium	Er ³⁺	11	[Xe] 4f ¹¹
69	168.93	Thulium	Tm ³⁺	12	[Xe] 4f ¹²
70	173.04	Ytterbium	Yb ³⁺	13	[Xe] 4f ¹³
71	174.97	Lutécium	Lu ³⁺	14	[Xe] 4f ¹⁴

I-3. Niveaux d'énergies de l'ion libre de terre rare

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

- La répulsion coulombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .
- Le couplage spin-orbite fait éclater ces termes en niveaux de structure fine (multiplets $^{2S+1}L_J$) dégénérés $(2J+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3 cm^{-1} .
- L'effet du champ cristallin (champ électrique), qui fait éclater chaque niveau de structure fine en sous-niveaux Stark, de l'ordre de 10^2 cm^{-1} .

L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets et représenté sur la figure I-1.

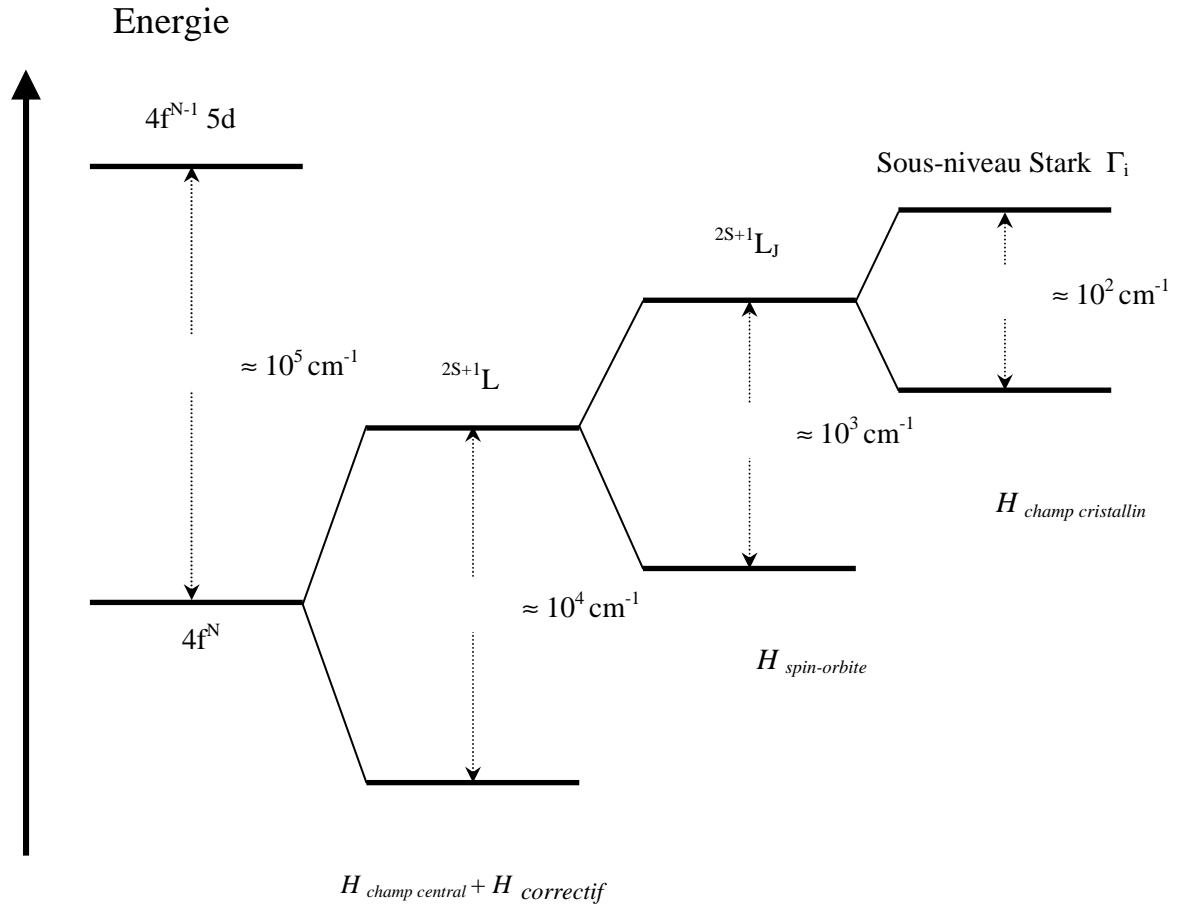


Figure I-1 : Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de TR^{3+} [4]

Dieke [5] a déterminé les multiplets $^{2S+1}L_J$ des différents ions de terres rares dans le Chlorure de Lanthane $LaCl_3$. Nous représentons ces niveaux d'énergie sur la figure I-2. Chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ est alors dégénéré en un certain nombre de sous-niveau Stark. La levée de dégénérescence d'un multiplet $^{2S+1}L_J$ donné dépendra de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion TR^{3+} .

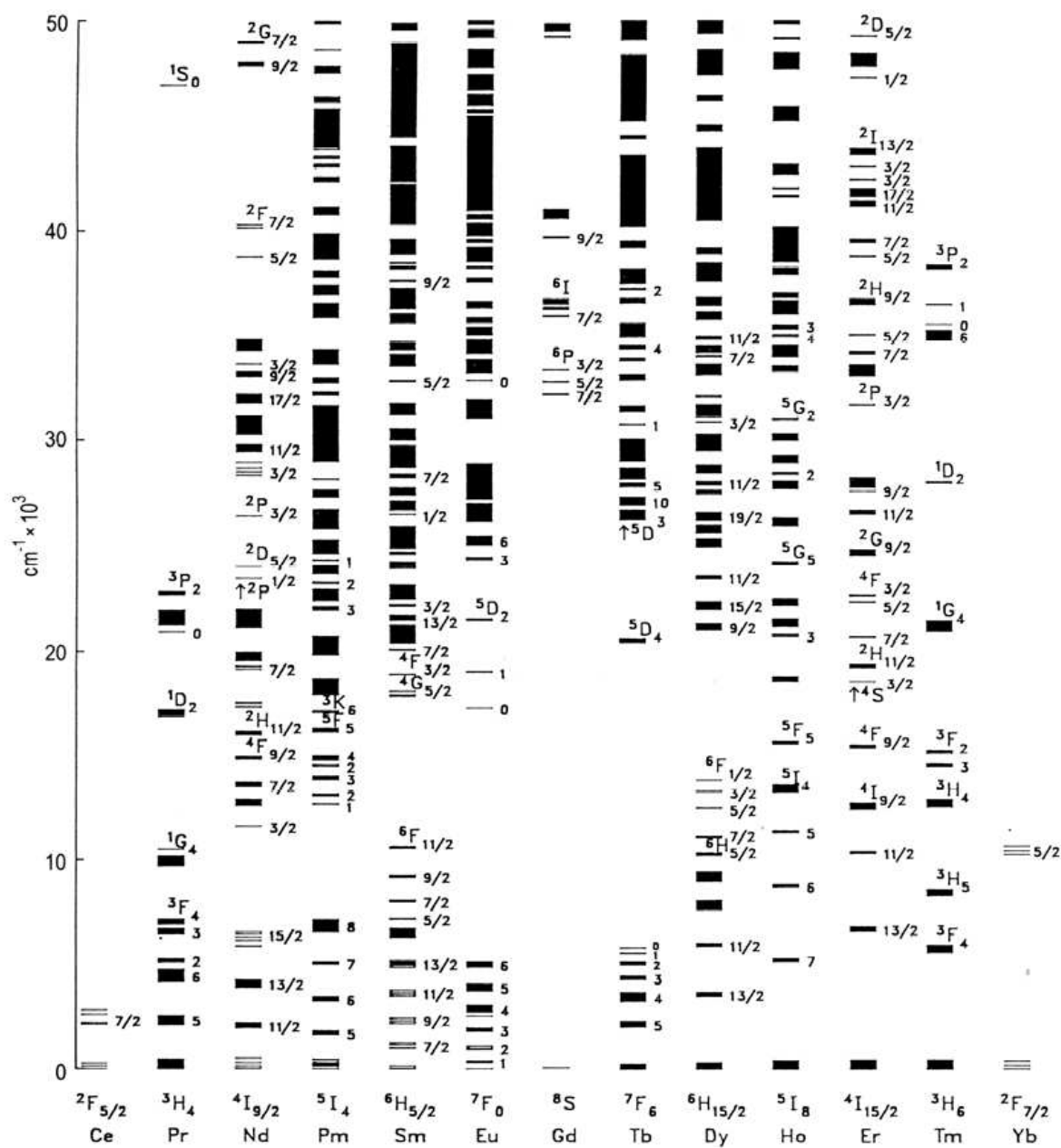


Figure I-2 : Niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} dans la matrice LaCl_3 [5]

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

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

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

$$H_{\text{ion libre}} = H_{\text{champ central}} + H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}} \quad (\text{I.2})$$

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

$$H_{\text{champcentral}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right] \quad (\text{I.3})$$

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

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

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

$$H_{\text{spin-orbite}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{avec} \quad \xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad (\text{I.5})$$

$$\text{Donc : } H_{\text{ionlibre}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{I.6})$$

L'inégalité $j>i$ est nécessaire pour éviter de compter deux fois un terme en r_{ij} .

Δ_i représente l'opérateur laplacien défini avec les coordonnées x_i, y_i, z_i de l'électron

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

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

l_i et s_i sont respectivement le moment cinétique orbital et de spin de l'électron i .

$V(r_i)$ est le potentiel dans lequel se déplace l'électron i .

Plusieurs approches sont alors possibles pour le calcul des fonctions propres et des valeurs propres de l'hamiltonien de l'ion libre, selon l'importance relative de $H_{correctif}$ et de $H_{spin-orbite}$:

- dans le cas où $H_{correctif} \gg H_{spin-orbite}$:

c'est le cas dit "approximation de Russel-Saunders" ou encore "couplage LS pur". Les fonctions propres de $H_{champ\ central} + H_{correctif}$ sont caractérisées par les nombres quantiques L, S, M_L et M_S et la dégénérescence de la configuration $4f^N$ est partiellement levée. Cela donne naissance aux termes notés ^{2S+1}L qui sont $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénérés. Les fonctions propres et valeurs propres de $H_{spin-orbite}$ sont ensuite calculées. Elles sont caractérisées par les nombres quantiques L, S, J et M_J . $H_{spin-orbite}$ amène alors à un éclatement des termes $^{2S+1}L_J$ $(2J+1)$ fois dégénérés.

- dans le cas où $H_{correctif} \ll H_{spin-orbite}$:

nous sommes dans le cas dit "couplage j-j". L'hamiltonien $H_{champ\ central} + H_{spin-orbite}$ est diagonalisé dans la base définie par l'ensemble des moments cinétiques j des électrons, $|j, j; JM_J\rangle$. Les niveaux d'énergie sont ensuite obtenus en diagonalisant $H_{correctif}$ dans cette même base.

- dans le cas où $H_{correctif} \approx H_{spin-orbite}$:

c'est le cas du couplage intermédiaire. $H_{correctif}$ et $H_{spin-orbite}$ sont traités simultanément mais l'éclatement en énergie dû à $H_{correctif}$ restant supérieur à celui dû à $H_{spin-orbite}$, nous nous plaçons dans la base du couplage LS pur. Les états propres sont alors une combinaison linéaire des états de Russel-Saunders :

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

Les coefficients $C(\alpha', S', L')$ sont obtenus par diagonalisation de $H_{correctif} + H_{spin-orbite}$ et par ajustement entre les positions des niveaux d'énergie calculées et mesurées expérimentalement. La notation $^{2S+1}L_J$ est cependant conservée pour désigner les niveaux d'énergie en utilisant les nombres quantiques qui correspondent au coefficient $C(\alpha', S', L')$ dominant la combinaison linéaire.

Le calcul des niveaux d'énergie des ions de TR^{3+} entre dans le cadre de ce couplage intermédiaire.

I-4. Règles de sélection pour l'ion libre de terres rares

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

Dipolaire électrique (ED)

Dipolaire magnétique (MD)

Quadripolaire électrique (EQ)

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

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1, \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0 \end{cases}$$

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

Les règles de sélection pour la transition dipolaire magnétique sont :

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1, \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0 \end{cases}$$

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

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

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L, \Delta J \leq 2, \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0 \end{cases}$$

Les probabilités de ces transitions diffèrent fortement : la transition dipolaire électrique possède la probabilité la plus élevée, d'ordre de grandeur, dans le cas d'une transition

permise, d'environ 10^8 s^{-1} [1]. Les autres transitions présentent, par rapport à celle-ci, des probabilités de transition de l'ordre de :

$$P_{MD} = 10^{-5} P_{ED} = 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$P_{EQ} = 10^{-8} P_{ED} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Par conséquent, les transitions MD et EQ peuvent être négligées en présence de la transition ED.

I-5. Champ cristallin

Lorsque l'ion libre est incorporé dans une matrice cristalline, de façon qu'on puisse négliger les interactions entre les ions de terres rares, il devient nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion de terre rare. Cette nouvelle interaction, appelée champ cristallin. La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par la terre rare. Cependant, la couche $4f^N$ étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches $5s^2$ et $5p^6$, l'effet du champ cristallin restera assez faible. Ce phénomène d'écrantage permet d'étudier le champ cristallin comme une perturbation appliquée à l'ion libre. L'hamiltonien d'un ion de TR^{3+} dans une matrice est alors :

$$H = H_{ion \text{ libre}} + H_{champ \text{ cristallin}} \quad (I.7)$$

Et l'hamiltonien du champ cristallin est :

$$H_{champcristallin} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{\|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|} \quad (I.8)$$

Où r_j est la position par rapport au centre du site occupé par l'ion dopant du $j^{\text{ème}}$ ligand qui a pour charge (positive ou négative) $q_j = -z_j e$. r_i est la position du $i^{\text{ème}}$ électron. La somme s'effectue sur l'ensemble de ligands et des électrons.

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

$$H_{champcristallin} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (I.9)$$

$$\text{avec } (C_q^k)_i = \left[\frac{4}{2k+1} \right]^{1/2} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (I.10)$$

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

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle \quad (\text{I.11})$$

L'identification des sous-niveaux d'énergie, condition nécessaire au calcul des paramètres de champ cristallin, est relativement aisée lorsque la matrice est monosite (un seul site de symétrie donnée possible pour accueillir l'ion dopant). Mais si l'ion actif peut occuper plusieurs sites de symétrie différente, l'identification des sous-niveaux devient plus ambiguë et rend plus difficile le calcul des B_q^k .

On conçoit alors que la dégénérescence initiale des multiplets $^{2S+1}L_J$ puisse être levée partiellement ou totalement par les nouvelles conditions d'interaction avec le champ électrique local au site de l'ion. Il peut donc apparaître un maximum de $(2J + 1)$ sous-niveaux Stark si la couche $4f^N$ contient un nombre pair d'électrons (J entier) mais si elle contient un nombre impair d'électrons (J demi-entier) les niveaux d'énergie sont alors doublement dégénérés ($J+1/2$ sous-niveaux) et cette dégénérescence ne peut pas être levée par un champ électrique.

Le groupe ponctuel de symétrie du site occupé par l'ion actif joue également un rôle dans la détermination de la dégénérescence d'un multiplet comme le montre le tableau I-2 [2].

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

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

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

L'ion Erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons optiquement actifs, dans la sous-couche électronique 4f. Il conduit à 12 doublets [$^2P, ^2D(1), ^2D(2), ^2F(1), ^2F(2), ^2G(1), ^2G(2), ^2H(1), ^2H(2), ^2I, ^2K, ^2L$] et 5 quartets [$^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I$] [6] qui donnent naissance à 41 niveaux de structure fine étendus sur $70\,000\text{ cm}^{-1}$.

Nous présentons les premiers niveaux de 0 à $35\,000\text{ cm}^{-1}$ (Figure I-3). Dans un champ cristallin de basse symétrie, ces 41 niveaux éclatent en 182 doublets de Kramers. Il devrait apparaître 364 niveaux d'énergie, mais Kramers et al [7, 8] ont démontré que pour les ions à nombre impair d'électrons les niveaux Stark restent doublement dégénérés.

En 1996 [9] on dénombrait 16 transitions pour les quelles l'effet laser a été obtenu entre les niveaux d'énergie de l'ion Erbium dans les oxydes et les fluorures. Les recherches

actuelles portent surtout sur son émission dans les régions spectrales vertes et rouges ($^4S_{3/2}, ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) qui peuvent émettre grâce à des phénomènes d'up-conversion ($\lambda_{\text{pompe}} > \lambda_{\text{émission}}$) [10, 11] mais aussi sur toutes les transitions, comme par exemple $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1.55\mu\text{m}$), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\lambda \approx 2.8\mu\text{m}$) et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 0.98\mu\text{m}$).

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

L'ion Ytterbium possède 67 électrons. La configuration électronique de cet ion est $[\text{Xe}] 4f^{13}$. Il a un diagramme énergétique très simple en comparaison de celui des autres lanthanides. L'ion Yb^{3+} se trouve alors dans un terme noté 2F ($L = 3$ et $S = 1/2$), dégénéré $(2S+1)(2L+1) = 14$ fois. Sous l'effet du couplage spin-orbite, le terme 2F de l'ion Yb^{3+} éclate en deux multiplets notés $^{2S+1}L_J$: $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$, dégénérés $2J+1$ fois soit, respectivement, 8 et 6 fois. La séparation des deux multiplets est de 10150 cm^{-1} . Les recherches concernant l'ion Yb^{3+} ont pour objectif le remplacement de l'ion Nd^{3+} pour certaines applications où l'ion Yb^{3+} serait plus performant. L'apparition au début des années 90 de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm relance l'intérêt des nouvelles matrices dopées par l'ion Yb^{3+} . Ces nouvelles sources de pompage sont parfaitement adaptées à l'excitation de l'Ytterbium qui présente un domaine d'absorption localisé entre 900-980 nm. Ces principales transitions sont 1030nm et 1050nm dans le laser Yb:YAG. L'Ytterbium est très utilisé comme ion sensibilisateur dans le cas de codopage (par exemple Er^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+}) pour la conversion IR- Visible.

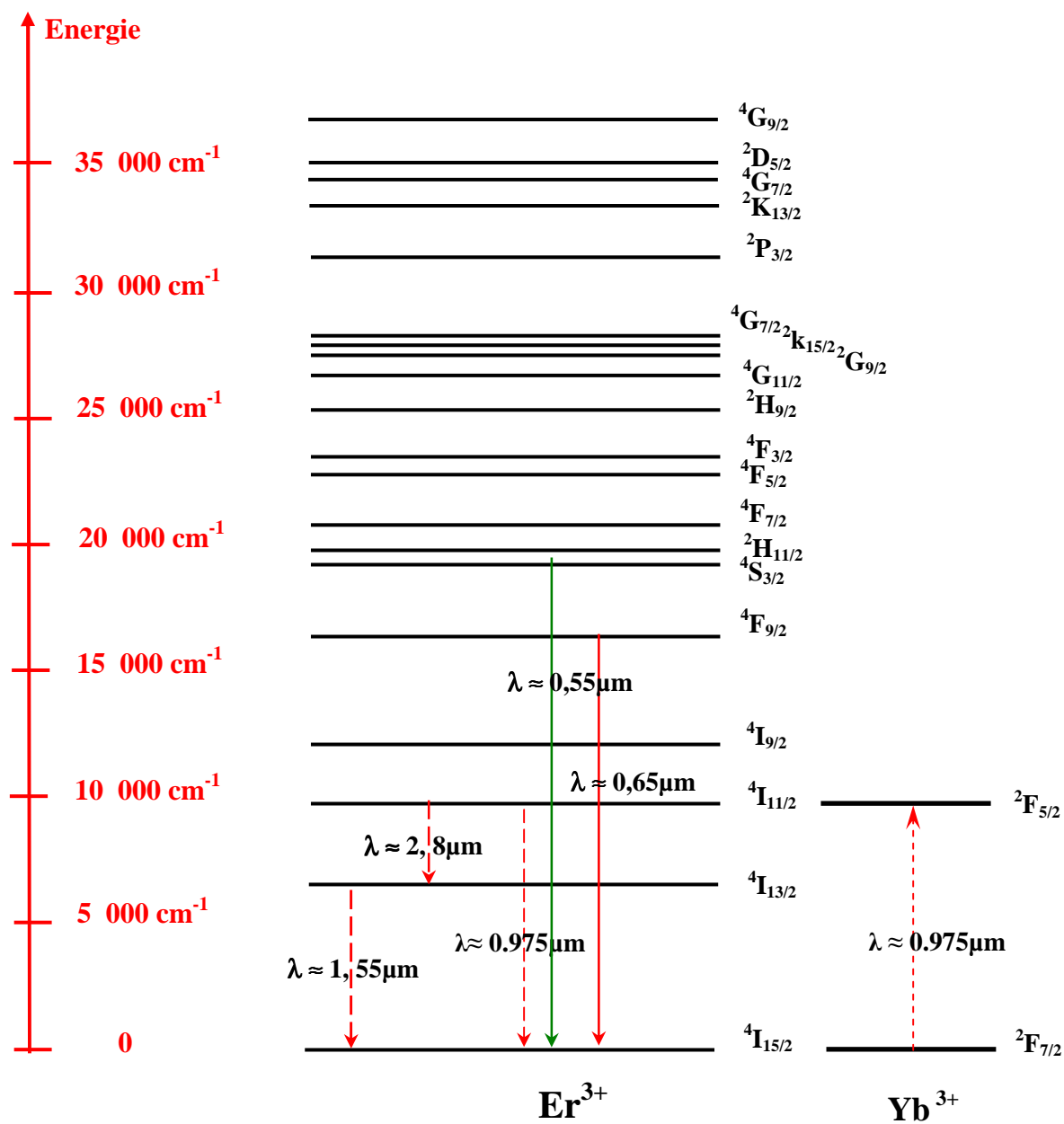


Figure I-3 : Diagramme d'énergie des ions Erbium et Ytterbium

I-7. L'absorption et l'émission des ions de terres rares

Il existe dans les matériaux solides dopés aux ions de terres rares, différents types des transitions électroniques (transitions radiatives et non radiatives). De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [12, 13] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

I-7-1. Absorption

Soit un rayonnement d'énergie $E = h\nu$, traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terres rares. Un ion peut absorber un photon et faire passer ses électrons d'un niveau fondamental E_1 vers un niveau excité E_2 , l'écart énergétique E_1-E_2 correspondant à l'énergie E du photon.

Le phénomène d'absorption est régi par la loi :

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-DO(\lambda)} \quad (I-12)$$

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

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

$DO(\lambda)$: la densité optique.

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

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

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-N \sigma_{abs} L} \quad (I-13)$$

$$\text{Où } \sigma_{abs}(\lambda) = 2.3 \times \frac{DO(\lambda)}{N_{totale} L} \quad (I-14)$$

N_{totale} est la concentration en ions/ cm^3 et L : l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

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

Les mesures de section efficace d'absorption peuvent se déduire à partir des enregistrements des spectres d'absorption. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un

spectrophotomètre à deux faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde λ puis séparé en deux faisceaux de même intensité, le faisceau de référence d'intensité $I_0(\lambda)$ et le faisceau traversant l'échantillon d'intensité $I_t(\lambda)$.

I-7-2. Emission

Deux cas des émissions des ions de terres rares doivent être distingués:

- Transition intraconfigurationnelle entre niveaux 4f, les raies observées sont fines et leur position en longueur d'onde dépend peu de leur environnement. Cette propriété provient de la très faible interaction entre l'environnement et les électrons 4f qui se traduit par une très faible influence du champ cristallin par rapport à la répulsion coulombienne et au couplage spin-orbite.
- Transition interconfigurationnelle 4f-5d, les bandes d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges et présentent une variation importante de leur position en fonction de la matrice hôte. Cette différence provient du fait que les orbitales 5d sont très sensibles aux variations d'environnement. On retrouve alors un comportement voisin des métaux de transitions. Nous sommes limités dans ce travail d'étudier les émissions intraconfigurationnelles 4f-4f.

I-7-2-1. Emission spontanée

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

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

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (\text{I-15})$$

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

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{I-16})$$

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

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

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

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

I-7-2-2. Emission stimulée (Le principe du laser)

L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée (Figure I-4). Pour être efficace, il faut que:

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

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

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

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \rho(\nu) \quad (I-19)$$

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

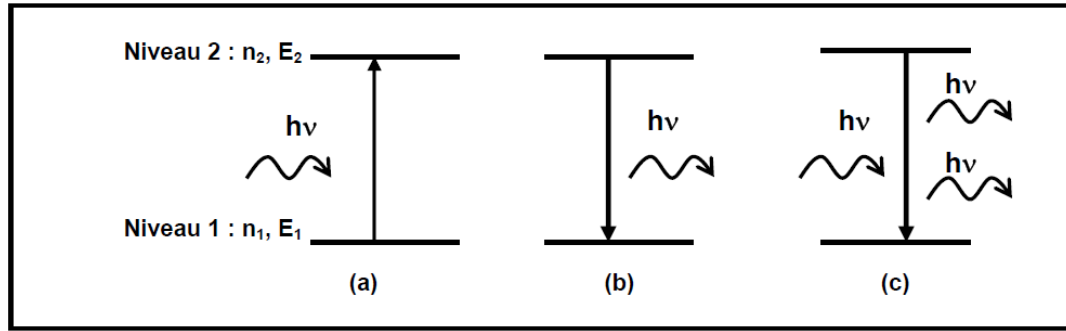


Figure I-4 : (a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 : $h\nu = E_2 - E_1$.
 (b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$, émis dans n'importe quelle direction de l'espace.
 (c) Emission stimulée d'un photon d'énergie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

I-7-2-3. Emission Stokes et anti-Stokes

La fluorescence est le phénomène d'émission d'un rayonnement quand le matériau est excité avec un faisceau de photons. L'énergie des photons émis est, en général inférieure ou égale à celle des photons excitateurs. On parle ici de la luminescence Stokes. Par contre, la luminescence est dite anti-Stokes lorsque deux (ou plus) photons de basse énergie sont convertis en un photon d'énergie supérieure. Ce phénomène est connu depuis l'idée de Bloembergen en 1959[14]. Les recherches dans ce domaine ont commencé avec les compteurs quantiques infrarouge (IRQC : Infrared Quantum counters).

Les mécanismes d'excitation de la fluorescence anti-Stokes des ions Er^{3+} peuvent être classés en deux grandes catégories : la première met en jeu un seul ion, et l'émission est obtenue par le mécanisme de l'absorption dans l'état excité (ESA) [14]. La deuxième fait intervenir deux ions et l'émission est produite par le mécanisme de transfert d'énergie (transfert d'énergie ou l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) [15], avalanche de photons [25] et les effets coopératifs). Il faut signaler qu'aucun de ces mécanismes n'intervient jamais seul mais peut être prédominant par rapport aux autres selon les caractéristiques expérimentales. Comparé à la fluorescence Stokes, l'efficacité ou le rendement de la fluorescence anti-Stokes est souvent bas. L'ordre de grandeur de l'efficacité de ces différents processus (excepté l'avalanche de photons) a été donné par

AUZEL [15] dans le cas d'une excitation large bande. Le transfert d'énergie (APTE) présente un rendement supérieur à celui du processus d'absorption successive alors que les effets coopératifs sont beaucoup plus faibles. Nous les négligerons.

Dans le cas de l'Erbium (Er^{3+}), l'absorption dans l'état excité (excited-state absorption ESA) d'un niveau électronique métastable à faible concentration ($< 0,1 \text{ at.}\%$) et le transfert à l'état excité (excited-state transfer) à forte concentration ($> 0,1 \text{ at.}\%$) sont les deux principales processus d'up-conversion [16].

1. Absorption dans l'état excité

Dans ce mécanisme, le niveau le plus haut, appelé niveau fluorescent, est peuplé par l'absorption de deux photons successifs. Le premier photon (noté a) peuple un niveau intermédiaire de longue durée de vie, appelé niveau réservoir, situé entre le niveau fondamental et le niveau fluorescent. Le second photon (noté b) fait passer l'ion de cet état intermédiaire au niveau émetteur. Sur la figure I-5, l'absorption d'un premier photon résonnant avec la transition $1 \rightarrow 2'$ permet le passage des ions du niveau fondamental vers le niveau $2'$. La relaxation de $2'$ vers 2 est rapide et le plus souvent se produit par transition non radiative. Pour les ions trivalents la durée de vie du niveau métastable est relativement longue, elle varie de 1 à 10 ms [17]. Le niveau 2 peut à son tour, se désexciter radiativement vers le niveau fondamental. Si un second photon arrive avant que le niveau métastable se désexcite, il peut induire la transition $2 \rightarrow 3'$ (deuxième absorption). Cette étape est généralement suivie d'une relaxation sur le niveau fluorescent 3. Ce dernier est caractérisé par une durée de vie de l'ordre de 100 μs ce qui favorise un bon stockage de l'énergie et une grande section efficace d'émission pour la transition [17], vers le niveau fondamental. La transition $3 \rightarrow 1$ produit une émission avec une longueur d'onde plus courte que celles des deux photons excitateurs. L'intensité du faisceau de pompe doit être suffisamment grande pour pouvoir produire une up-conversion efficace. Le principe du compteur quantique infrarouge est basé sur ce mécanisme [14].

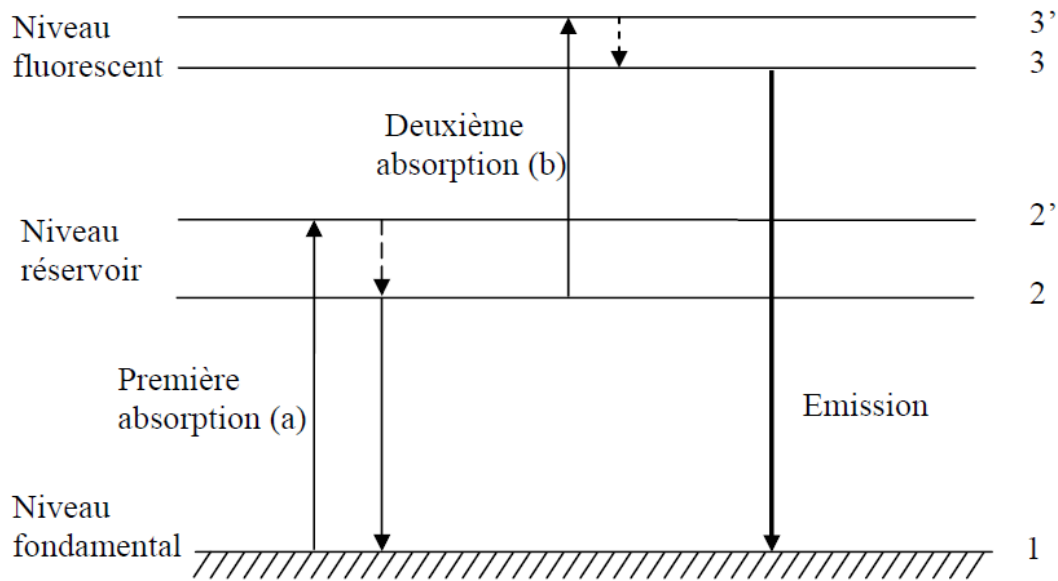


Figure I-5 : mécanisme de l'absorption successive en deux étapes

2. Transfert d'énergie

Types de transfert d'énergie

Les processus de transfert d'énergie dans les systèmes dopés Erbium sont connus depuis longtemps [9, 19], mais l'étude de l'importance de ces processus reste malgré tout nécessaire chaque fois qu'on aborde un nouveau matériau et surtout lorsqu'on prévoit une application laser.

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

La probabilité de transfert d'énergie est la somme de plusieurs contributions :

$$W_{TE} = W_{RC} + W_{diffusion} - W_{réabsorption} \quad (I-20)$$

Avec :

W_{RC} : correspond à la relaxation croisée

$W_{Diffusion}$: caractérise la diffusion ou la migration d'énergie

$W_{réabsorption}$: représente la réabsorption de la fluorescence au sein du matériau.

Ces mécanismes sont schématisés sur la figure I-6.

♦ **Cas (a)** : dans le cas du transfert d'énergie radiatif, les ions sensibilisateurs S, se trouvant dans un état excité retournent vers leur état fondamental en émettant de réels photons qui sont ensuite réabsorbés par les ions activateurs A voisins. Ce processus varie très fortement avec la concentration et la géométrie des échantillons [20]. La probabilité de transfert entre deux ions situés à une distance R l'un de l'autre s'écrit :

$$W_{SA} = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_S} \int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad (I-21)$$

Où :

σ_A : est la section efficace d'absorption des ions activateurs A

τ_S : est la durée de vie du sensibilisateur

$g_S(\nu)$ et $g_A(\nu)$: profils des raies (ou bandes) d'émission et d'absorption du sensibilisateur S et de l'activateur A respectivement.

L'intégrale $\int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu$ représente le recouvrement spectral existant entre le spectre d'absorption $g_A(\nu)$ des ions A et celui d'émission $g_S(\nu)$ des ions S. C'est un transfert à longue distance, sa probabilité est proportionnelle à $\frac{1}{R^2}$. Expérimentalement, le spectre d'émission de S est modifié en présence de A [20].

♦ **Cas (b)** : c'est un transfert résonnant non radiatif. Au cours de la migration de l'énergie d'excitation, un ion excité S retourne à l'état fondamental en cédant son énergie de manière non radiative à un ion A se trouvant dans l'état fondamental. Ce transfert s'effectue d'ion en ion jusqu'à ce que l'énergie soit piégée au voisinage d'une impureté. Dans ce cas la probabilité W_{SA} est donnée par la relation [21]:

$$W_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left\{ \frac{R_0}{R} \right\}^s \quad (I-22)$$

Où R_0 est la distance pour laquelle la probabilité de transfert est égale à la probabilité d'émission de S, elle est proportionnelle au recouvrement spectral $\int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu$. Selon la valeur de s on distingue :

s=6 : il y a interaction multipolaire dipôle-dipôle.

s=8 : il y a interaction dipôle-quadripôle.

s=10 : il y a interaction quadripôle-quadripôle.

♦ **Cas (c) :** dans ce cas de transfert non radiatif assisté par des phonons, il existe un désaccord entre les énergies des deux transitions. C'est pourquoi le transfert doit être assisté par la création ou l'absorption d'un ou plusieurs phonons. La dépendance du taux du transfert en fonction de la différence d'énergie ΔE est donnée par la formule [20]:

$$W(\Delta E) = W(0) \exp(-\alpha \Delta E) \quad (I-23)$$

$W(0)$: est le taux de transfert à la résonance entre les deux ions S et A.

α : dépend de l'énergie des phonons de la matrice, du nombre de phonons impliqués dans le processus, des constantes de couplage électron-réseau, du donneur et de l'accepteur et de la température dans le cas d'un transfert assisté par l'absorption de phonons.

♦ **Cas (d) :** La terminologie de la relaxation croisée se réfère généralement à toutes les transferts d'énergies de types down-conversion. Ce processus de relaxation croisée qui fait intervenir deux ions identiques, un ion dans son état fondamental et l'autre se retrouve dans un état excité. La désexcitation a alors lieu de manière non radiative, ce qui se traduit par une extinction de la fluorescence et un échauffement du matériau.

La probabilité des mécanismes de relaxations croisées est liée au recouvrement énergétique des transitions mises en jeu ainsi qu'à la distance moyenne entre les ions dopants et par conséquent à leur concentration. Lorsque ces mécanismes sont assistés par les phonons, leur probabilité augmente avec la température.

♦ **Cas (e) :** Ce processus est analogue au processus de relaxation croisée mais qui fait intervenir deux ions dans leurs états excités, est appelé « Addition de Photons par Transfert d'Energie » (APTE) ou up-conversion. Il conduit à une émission d'énergie plus élevée que l'énergie d'excitation et sa probabilité augmente avec la puissance de pompe.

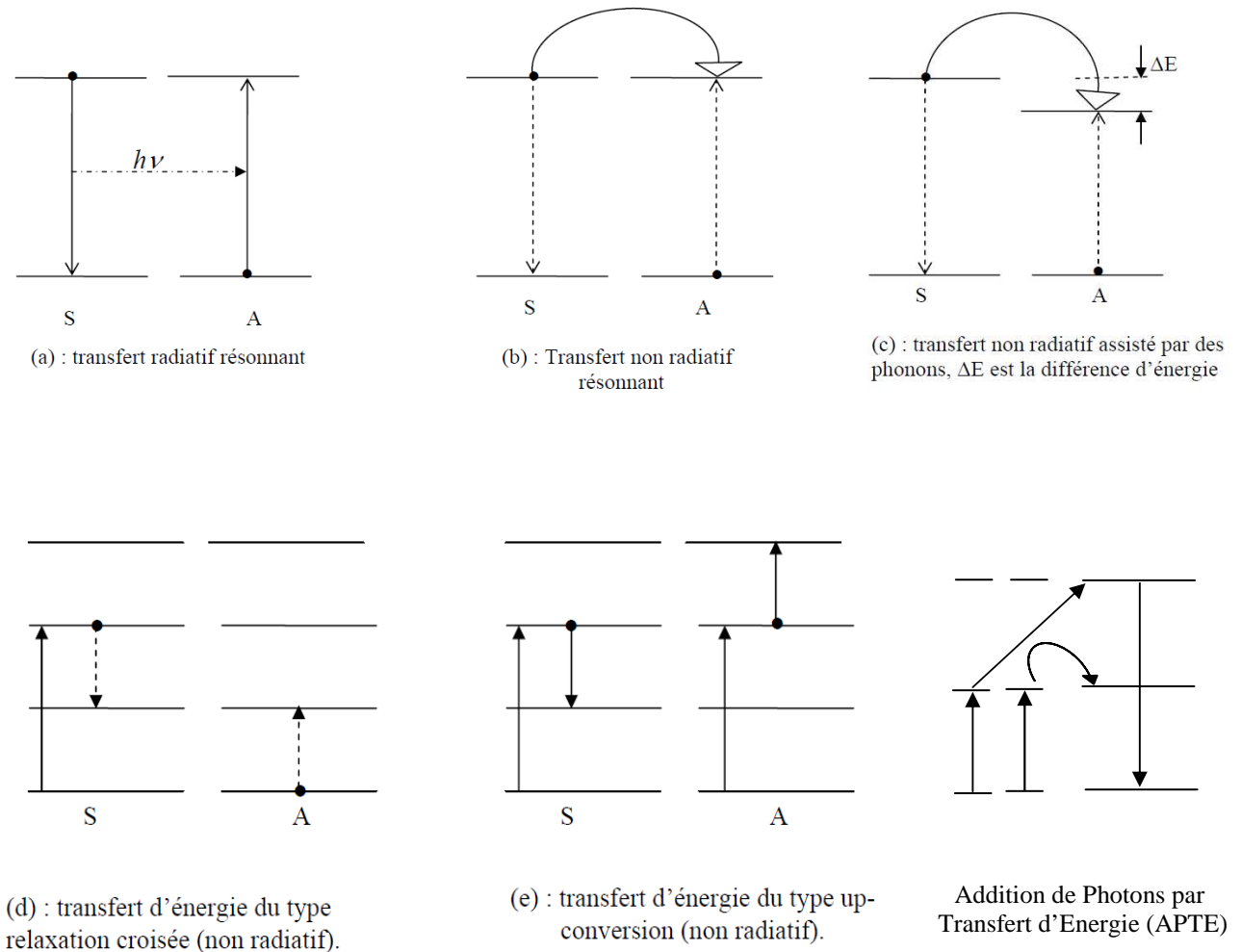


Figure I-6 : Différents processus de base de transfert d'énergie entre deux ions [20]

3. Mécanismes par transfert d'énergie du type up-conversion

Auzel a découvert, en 1966, le premier schéma d'upconversion par transfert d'énergie entre un ion sensibilisateur et un ion activateur. C'est l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) [26]. Afin d'améliorer le rendement de la conversion, il a utilisé des échantillons doublement dopés comprenant un ion donneur (Yb^{3+}) qui absorbe efficacement la lumière infrarouge aux environs de $1\mu\text{m}$, et un ion accepteur (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) qui peut être excité sur des niveaux supérieurs par des transfert non-radiatifs séquentiels donneur \rightarrow accepteur selon la théorie établie par Förster [27] et Dexter [28].

Le processus d'up-conversion peut être utiliser aussi pour améliorer l'efficacité des cellules solaires. Dans les cellules solaires conventionnelles, le semi-conducteur de la cellule solaire absorbe une partie du spectre solaire, et tous les photons du spectre solaire

avec une énergie inférieure à la bande interdite de la cellule solaire sont perdus. Cette partie perdue du rayonnement solaire infrarouge peut être convertie dans la région spectrale de l'absorption de la cellule solaire ($\leq 1.1 \mu\text{m}$) utilisant le mécanisme d'up-conversion dans des cristaux de faible énergie de phonons (comme les fluorites) dopés aux ions de terres rares. La conversion de la lumière infrarouge de la région spectrale $\approx 1,5 \mu\text{m}$ au domaine spectral $\approx 1 \mu\text{m}$ peut être utilisé pour l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires à base de silicium, comme le seuil d'absorption de silicium est d'environ $\approx 1,1 \mu\text{m}$ [29].

Le transfert d'énergie peut se produire également avec un seul type d'ion qui joue dans ce cas le rôle de donneur et d'accepteur.

Pour l'étude du mécanisme de transfert d'énergie du type up-conversion, nous prenons le modèle simple à trois niveaux, en supposant des relaxations rapides à partir des niveaux 2' et 3' vers les niveaux 2 et 3 respectivement.

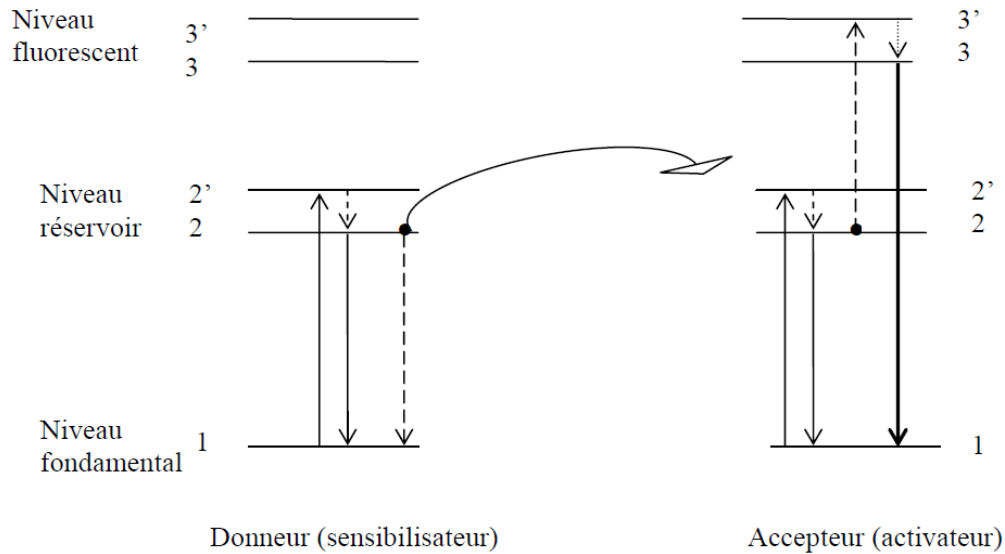


Figure I-7 : Mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion

La variation de la population du niveau métastable s'écrit :

$$\frac{dN_2}{dt} = A_{12}N_1 - \frac{N_2}{\tau_2} - 2CN_2^2 \quad (\text{I-24})$$

Où C est le coefficient de transfert et CN_2 est la probabilité de transfert.

Alors que la variation de la population du niveau fluorescent s'écrit :

$$\frac{dN_3}{dt} = CN_2^2 - A_{31}N_3 \quad (\text{I-25})$$

Le facteur 2 dans l'équation (I-24) explique le fait qu'il faut deux quanta d'énergie provenant du niveau 2 pour ramener un ion au niveau émetteur 3. A l'équilibre le taux de fluorescence est égal au taux d'énergie de transfert coopérative.

$$A_{31}N_3 = CN_2^2 \quad (\text{I-26})$$

Et l'équation (I-24) s'écrit :

$$2CN_2^2 + \frac{N_2}{\tau_2} = A_{12}N_1 \quad (\text{I-27})$$

On peut distinguer deux cas :

- $CN_2 \gg \frac{1}{\tau_2}$ l'équation (I-27) devient : $2CN_2^2 = A_{12}N_1$

$$\text{D'où } N_2^2 = \frac{A_{12}N_1}{2C}$$

Comme A_{12} est proportionnelle à l'intensité du faisceau des photons excitateurs et compte tenu de la relation (I-26) la population du niveau émetteur N_3 s'écrit :

$$N_3A_{31} = CN_2^2$$

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

- $CN_2 \ll \frac{1}{\tau_2}$ l'équation (I-27) devient : $\frac{N_2}{\tau_2} = A_{12}N_1$

$$\text{D'où } N_2 = A_{12}N_1\tau_2 \text{ et l'équation (I-26) devient : } N_3A_{31} = C(A_{12}N_1\tau_2)^2$$

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

4. Relaxations non-radiatives multi-phonons

Le temps de vie de fluorescence mesurée τ_{exp} est souvent plus court que le temps de vie radiatif théorique τ_r (que l'on peut déterminer par exemple à partir des spectres d'absorption en utilisant le formalisme de Judd-Ofelt) à cause de relaxation non-radiatives dues au couplage avec les vibrations du réseau. Celles-ci se manifestent alors par la probabilité de relaxation dite « multiphonons » (parce qu'associée à l'émission de plusieurs phonons) notée W_{nr} telle que :

$$\tau_{\text{exp}}^{-1} = \tau_r^{-1} + W_{\text{nr}} \quad (\text{I-28})$$

Cette probabilité est une caractéristique de la matrice et varie en fonction de la température T et l'écart en énergie ΔE entre le niveau émetteur et le niveau immédiatement inférieur selon la relation suivante [4]:

$$W_{\text{nr}}(T, \Delta E) = B \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta E) \cdot (n(T) + 1)^p \quad (\text{I-29})$$

$$\text{Avec } \alpha = \frac{1}{\hbar \omega} \cdot \left(\ln \left(\frac{P}{S(n(T) + 1)} \right) - 1 \right) \quad (\text{I-30})$$

Dans ce modèle, tous les phonons ont la même énergie $\hbar \omega$, B est une constante ne dépendant que de la matrice, p désigne le nombre de phonons mis en jeu, S est le paramètre de Huang-Rhys qui caractérise le couplage électron-phonon (couplage faible dans le cas des ions de terres rares ≈ 0.01) et $n(T)$ représente le nombre d'occupation des modes de vibration d'énergie $\hbar \omega$ données par la relation de Bose-Einstein :

$$n(T) = \left(\exp \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) - 1 \right)^{-1} \quad (\text{I-31})$$

Pour un écart en énergie ΔE et une énergie de phonon fixée, la probabilité W_{nr} varie en fonction de la température suivant l'expression :

$$W_{\text{nr}}(T) = W_0 (n(T) + 1)^p = W_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right)^{-p} \quad (\text{I-32})$$

$$\text{Avec } W_0 = B \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta E)$$

Le couplage S étant très faible, la variation de α avec la température est négligeable et W_0 est pratiquement indépendant de T . d'après l'égalité précédente, on s'aperçoit donc que la probabilité de relaxation W_{nr} augmente quasi-exponentiellement avec la température. Enfin, si l'on se place à une température donnée, par exemple à température ambiante, la relation entre W_{nr} et ΔE , dénommée « loi du gap » est définie par :

$$W_{\text{nr}}(\Delta E) = C \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta E) = C \cdot \exp(-\alpha \cdot p \cdot \hbar \omega) \quad (\text{I-33})$$

Dans ce cas, les coefficients C et α présentent l'intérêt d'être indépendants de l'ion de terre rare considéré. Pour déterminer leur valeur, il suffit alors de mesurer les durées de vie effectives de plusieurs niveaux émetteurs associés à des écarts ΔE différents. En général, lorsque le nombre de phonons p mis en jeu dans le processus est inférieur à 4 ou 5, les transitions non-radiatives multiphonons deviennent importantes et la loi du gap fonctionne assez bien. Elle constitue un bon moyen de comparer les matériaux entre eux suivant le domaine d'émission considéré. Les relaxations multi phonons ne sont pas

importantes dans le cas des matrices de faible énergie de phonons, c'est le cas des bromures et chlorures ($\hbar\omega_m=200\text{ cm}^{-1}$) par rapport aux fluorures ($\hbar\omega_m=300\text{ cm}^{-1}$) et surtout les oxydes ($\hbar\omega_m=500\text{ cm}^{-1}$).

5. Les effets coopératifs

Deux ions excités dans un état d'énergie $h\nu$ se désexcitent en même temps pour donner un photon d'énergie $2h\nu$. Bien que son efficacité soit très faible [22].

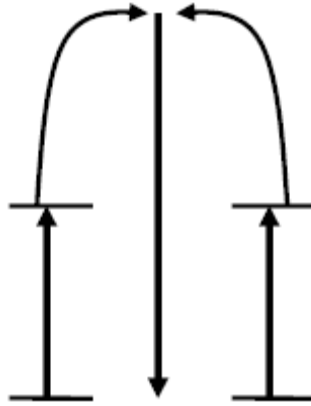


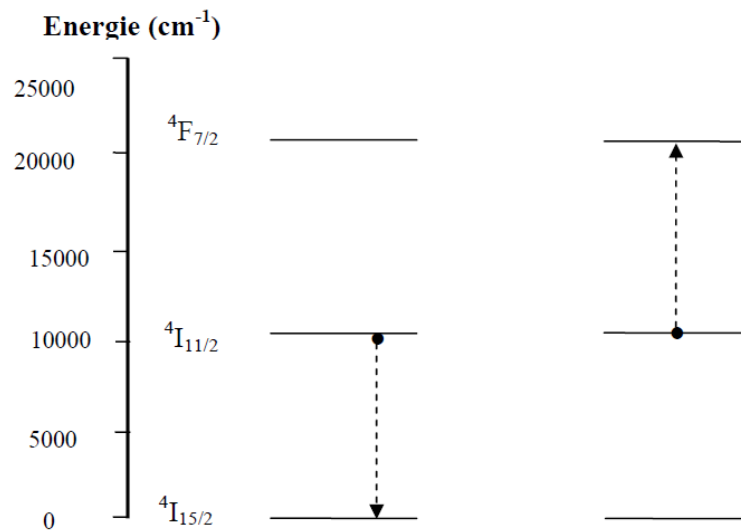
Figure I-8 : Effet coopératif

Pour l'ion Er^{3+} , les schémas de transfert d'énergie possibles sont les suivants :

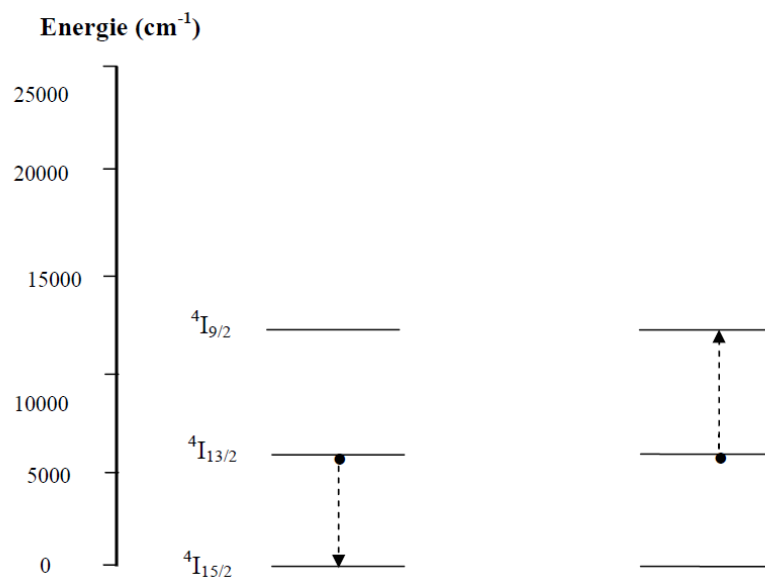
$$\begin{array}{l}
 \text{Niveau } ^4\text{I}_{11/2} : ({}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{F}_{7/2}) \quad (1) \\
 \text{Niveau } ^4\text{I}_{13/2} : ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{I}_{9/2}) \quad (2) \\
 \text{Niveau } ^4\text{S}_{3/2} : ({}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{9/2}) \quad (3) \\
 \qquad \qquad \qquad ({}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{13/2}) \quad (4)
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{type up-conversion [23, 18, 24]} \\ \text{type relaxation croisée [20, 24]} \end{array}$$

L'ion erbium possède de nombreux niveaux et les différents mécanismes peuvent coexister simultanément.

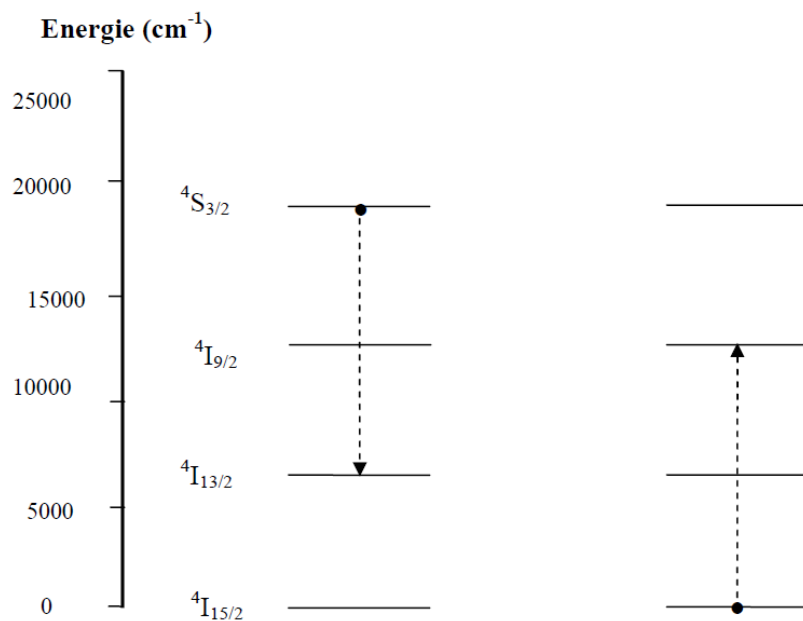
1-Niveau $^4I_{11/2}$: ($^4I_{11/2}$, $^4I_{11/2}$) \rightarrow ($^4I_{15/2}$, $^4F_{7/2}$)



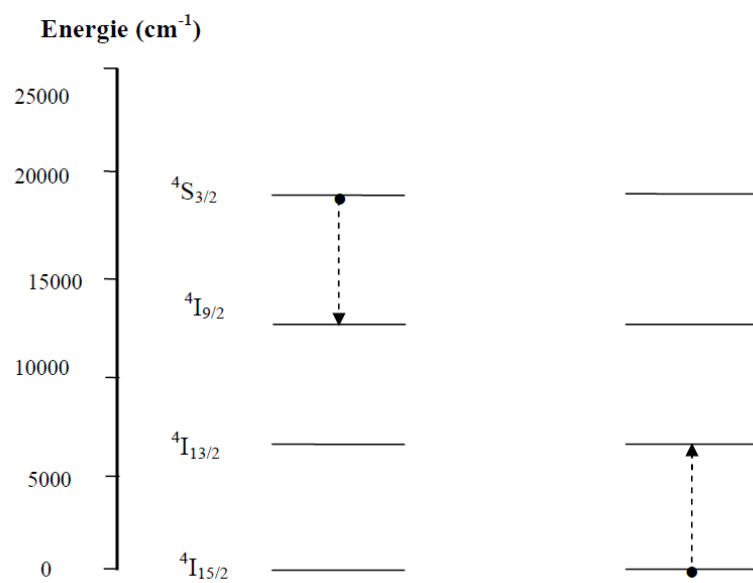
2- Niveau $^4I_{13/2}$: ($^4I_{13/2}$, $^4I_{13/2}$) \rightarrow ($^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2}$)



3- Niveau $^4S_{3/2}$: ($^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2}$) \rightarrow ($^4I_{13/2}$, $^4I_{9/2}$)



4- Niveau $^4S_{3/2}$: ($^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2}$) \rightarrow ($^4I_{9/2}$, $^4I_{13/2}$)



Références bibliographiques

- [1] J. Hecht, laser action in fibres promises a revolution in communications. *Laser focus* (1993) 75
- [2] B. G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earth*, Interscience Publishers (1965)
- [3] M. Koechner, “Solid State Laser Engineering”, Springer-Verlag Berlin, Heildellung (1999)
- [4] L.A. Riseberg, M.J. Weber, Relaxation phenomena in rare earth luminescence dans “Progress in optics” V. XIV, North Holland Publishing Compagny (1976)
- [5] G.H. Dieke, “Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals”, Interscience Publishers (1968)
- [6] M.J. Weber, *Physical Review* 157(2) (1967) 262
- [7] H.A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad.* 33 (1930) 959
- [8] A.A. Kaplyanskii, R.M. McFarlane. *Modern problems in condensed matter sciences*, 21 (1987)
- [9] A.A. Kaminskii, “Crystalline laser: Physical processes and operating schemes”, CRC Press-Boca Raton (1996)
- [10] F. Auzel, “Coherent emission in rare earth materials”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (ed. K. A. Gschneider, Jr et L. Eyring), 1996.22 (chap151): p.507- 60
- [11] M.F. Joubert, *Optical Materials* 11 (1999) 181
- [12] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750
- [13] G.S. Ofelt, *J. Phys. Chem.* 37 (1962) 511
- [14] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 84
- [15] F. Auzel, *Proceeding of the IEEE* 61 (1973) 758
- [16] M. Bouffard, J.P. Jouart, M.-F. Joubert, *Optical Materials*, 14 (2000) 73
- [17] R. Scheps, *Prog. Quant. Electr.*, 20 (1996) 271
- [18] J.P. Jouart, C. Bissieux and G. Mary, *J. Lum.* 29 (1984) 261
- [19] J.P. Jouart, E.W.J. Oomen, *Phy Status Solidi (b)*. 172 (1992) 461

- [20] G. Liu, B. Jacquier, (Eds), (Springer Berlin Heidelberg New York) (2005)
- [21] G. Boulon, *Revue de Phys. Appl.* 21 (1986) 689
- [22] F. Auzel, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139
- [23] E. Boulma, M. Diaf, J.P. Jouart, M. Bouffard, J.L. Doualan and R. Moncorgé, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 6721
- [24] M. Pollnau, *IEEE J. Quantum Electronics.* 39 (2) (2003) 350
- [25] J. S. Chivian, W. E. Case, and D. D Eden, *Appl. Phys. Lett* 35 (1979) 124
- [26] F. E. Auzel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 262B (1966) 1016
- [27] T. Förster, *Ann. Phys.* 2 (1948) 55
- [28] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836
- [29] S. Ivanova, F. Pellé, A. Tkachuk, M.-F. Joubert, Y. Guyot, V. P. Gapontzev, *J. Lum.* 128 (2008) 914

CHAPITRE II

*Techniques expérimentales et
propriétés structurales des matrices
hôtes MF₂ (M = Cd, Sr)*

En 1996, Kaminskii répertoriait environ 300 matrices lasers [1, 2] pouvant accueillir des ions de terres rares divalents ou trivalents, des métaux de transition de valence allant de 2 à 5 et l'uranium trivalent. On distingue, parmi ces matériaux, les oxydes et les fluorures avec près de 280 matrices. D'autres matériaux comme les bromures et les chlorures sont en minorité avec une vingtaine de matrices.

Les fluorures ont des énergies maximales de phonons plus faibles [3] que celles des oxydes : entre 300 et 600 cm⁻¹ pour les fluorures, contre 600 à 1100 cm⁻¹ pour les oxydes. Plus l'énergie des phonons est faible, plus la part non-radiative de la probabilité de désexcitation d'un niveau d'énergie est faible. Les fluorures offrent un grand coefficient de transfert entre les ions de terres rares, donc plus de transitions radiatives que les matrices oxydes et beaucoup plus de niveaux sont donc susceptibles de donner une émission laser.

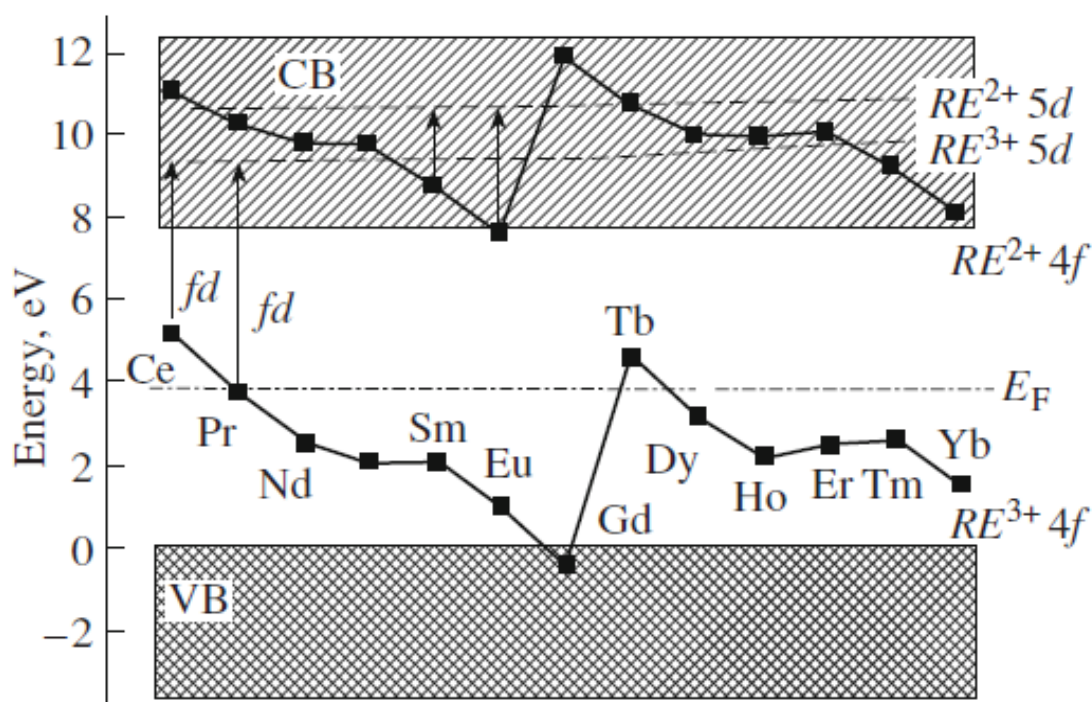


Figure II-1: Diagramme des niveaux d'énergie des ions de terre rare dans le cristal de CdF₂ ($RE^{3+} 4f$ et $RE^{2+} 4f$ sont les états fondamentaux, et $RE^{3+} 5d$ et $RE^{2+} 5d$ sont les inférieurs états excités). La ligne pointillée par tiret indique le niveau de Fermi E_F [4]

II-1. La structure cristallographique des fluorites

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

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

$$\text{Pour CdF}_2 \quad a = 5.39 \text{ \AA} \quad [5]$$

$$\text{Pour SrF}_2 \quad a = 5.80 \text{ \AA} \quad [6]$$

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

En fait, les ions fluors forment également un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté $\frac{a}{2}$. Le centre de ces cubes est occupé une fois sur deux par un ion M²⁺ et laisse autant de places non occupées.

Chaque cation métallique M²⁺ se trouve ainsi entouré par:

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

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique. Le site de l'ion fluorure, quant à lui, possède la symétrie tétraédrique car il est entouré, en plus proches voisins, par quatre ions métalliques M²⁺.

Le fait qu'un cube sur deux du réseau des ions fluorures soit occupé par un ion métallique, montre qu'il subsiste un site interstitiel inoccupé, de symétrie cubique.

Dans ce type de cristaux, on a trouvé que l'énergie maximale des phonons est 412 cm⁻¹ pour CdF₂ et 395 cm⁻¹ pour SrF₂.

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

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

Matrices	CdF ₂	SrF ₂
Structure	Cubique	Cubique
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	Fm3m où O ₅ ^h	Fm3m où O ₅ ^h
Paramètre de maille (Å°)	a= 5.3885 [5]	a =5.800 [6]
Nombre de motifs par maille	4	4
volume de la maille (Å°³)	156.416 [6]	195.112 [6]
Symétrie du site cationique occupée par l'ion terre rare	C _{4v}	C _{4v}
Indice de refraction	1.5753 λ=0.589 [7]	1.42
Energie maximale des phonons (cm⁻¹)	412 [6]	395 [6]
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	2.65 [8]	0.01
Densité (ρ) g/cm³	6.33 [8]	4.24 [8]
Temperature de Fusion	1100 °C [9]	1736 K [8]
Largueur du Gap (eV)	8 [10]	11.2 [11]
Site	Multisites [12]	Multisites [12]

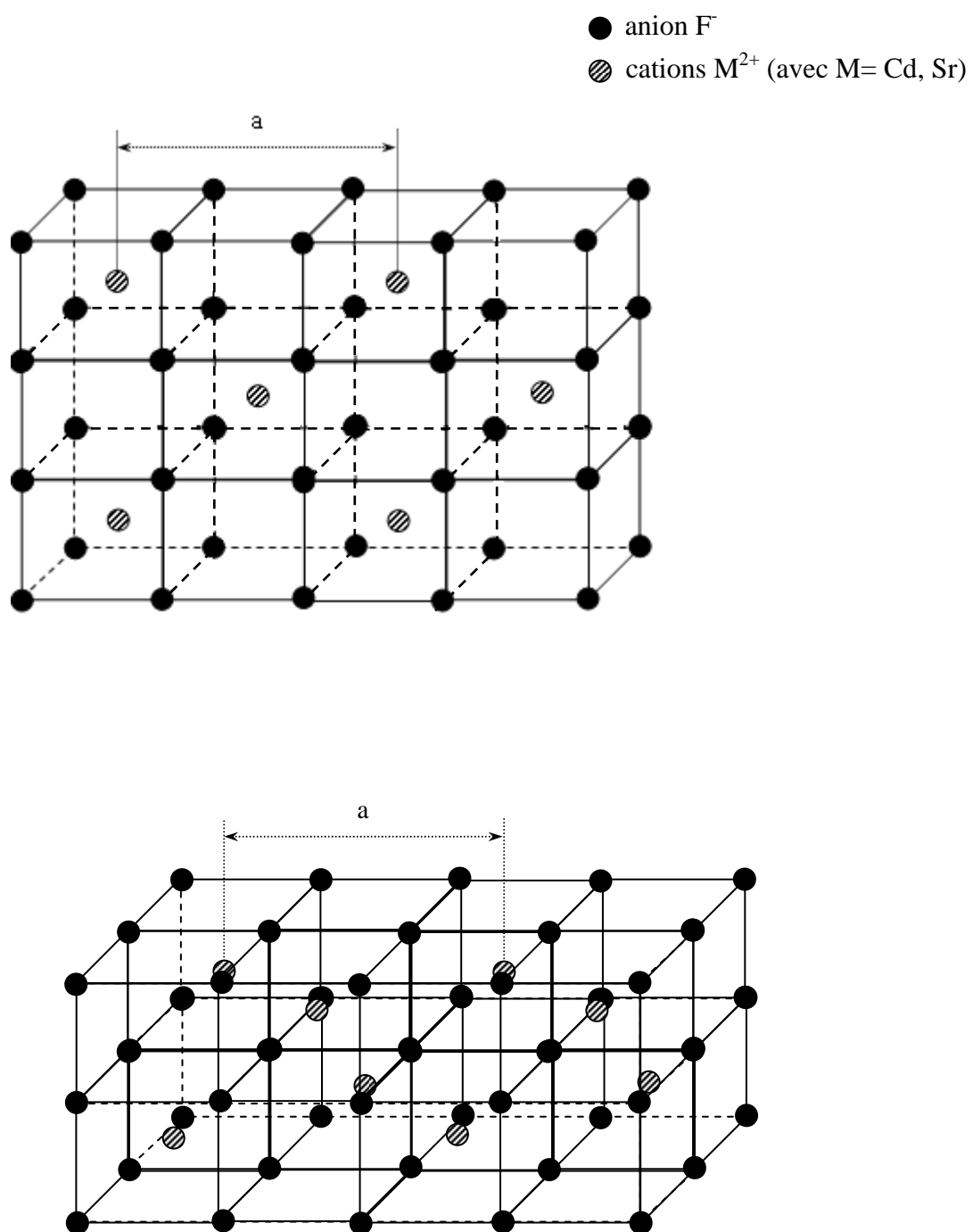


Figure II-2: Structure de type fluorine

II-2. Caractère multi-sites des cristaux MF₂

Dans les cristaux MF₂ (M = Cd, Sr), les ions Er³⁺ ont plusieurs environnements possibles d'où l'appellation multi-sites.

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

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

II-3. Insertion de l'ion lanthanide dans les cristaux de type fluorine

L'introduction d'un ion lanthanide trivalent dans le réseau, remplaçant un cation métallique divalent, pose le délicat problème de la compensation de charge. Il y a plusieurs sortes de compensation assurant la neutralité électrique globale du cristal dans les cristaux de type fluorine. Dans le cas d'un centre simple, c'est-à-dire n'incluant qu'un seul ion lanthanide, la compensation de charge peut être assurée, selon le cas, par:

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

II-3-1. Compensation par un anion F⁻ interstitiel

Dans les fluorures dopés par des ions trivalents, la compensation de charge effectuée par les fluorures interstitiels est le cas le plus fréquent. L'ion F⁻ interstitiel peut se trouver soit en plus proche voisin de l'impureté trivalente, soit en deuxième plus proche

voisin, soit à plus grande distance. Dans le cas où le F⁻ est localisé en premier plus proche voisin, en position $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, soit à distance $\frac{a}{2}$ de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C_{4v}. Autour de ce dernier, il y a six positions équivalentes, soit trois directions pour les dipôles ainsi constitués (Figure II-3). Des études optiques [13,14] et de résonance paramagnétique électronique [15] montrent que le site C_{4v} a souvent été trouvé dans les cristaux de CaF₂, autrement dit un petit paramètre de maille élémentaire favorise la formation du site C_{4v}.

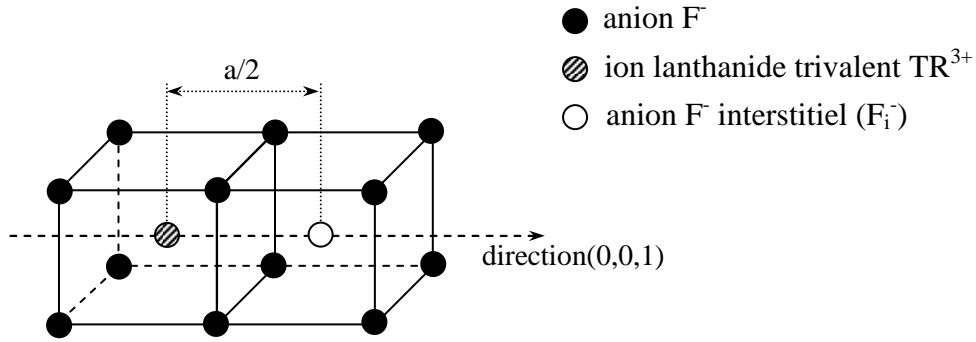


Figure II-3 : Symétrie tétragonale C_{4v}

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

Si l'anion F⁻ interstitiel se trouve en troisième plus proche voisin, en position $(1, \frac{1}{2}, 0)$, soit à une distance $\frac{a\sqrt{5}}{2}$ de l'ion trivalent, la symétrie est C_s, avec 24 position équivalentes et donc 12 orientations dipolaires. Le grand rayon ionique du cation (comme Sr²⁺) favorise la formation du site C_{3v} [16].

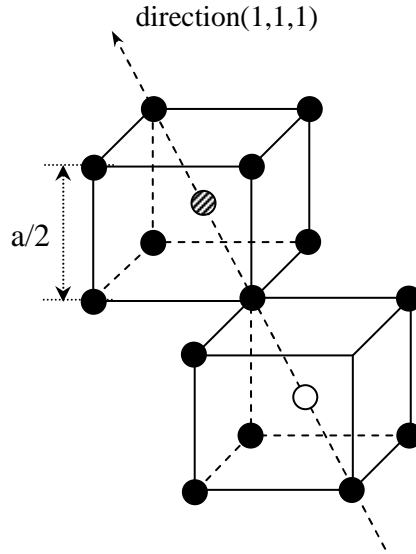


Figure II-4: Symétrie trigonale C_{3v} (mêmes légendes avec la figure précédente)

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

II-3-2. Cation monovalent (Na⁺)

La compensation par cation monovalent survient lorsqu'on utilise un codopant, par exemple, les fluorures alcalins NaF, LiF, et KF ou encore le fluorure d'argent. L'étude sur ce type de compensation de charge par cation monovalent M⁺ en substitution de M²⁺ dans le réseau cristallin a été effectuée pour la première fois dans les années 50 par Mandel [17], Rubenstein [18], et Wagner [19]. Dans les années 60, plusieurs groupes ont étudié le rôle du sodium monovalent (Na⁺) dans les cristaux de fluorite. Rappelons le travail de Gilfanov et al. [20].

Le cation assurant la compensation, vient, alors, se placer en substitution d'un cation divalent du réseau. Le site correspondant à la position de plus proche voisin $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ est de symétrie C_{2v} (orthorhombique). La distance entre l'ion lanthanide et le cation monovalent est $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Il existe 12 positions équivalentes qui correspondent à 6 orientations possibles du dipôle.

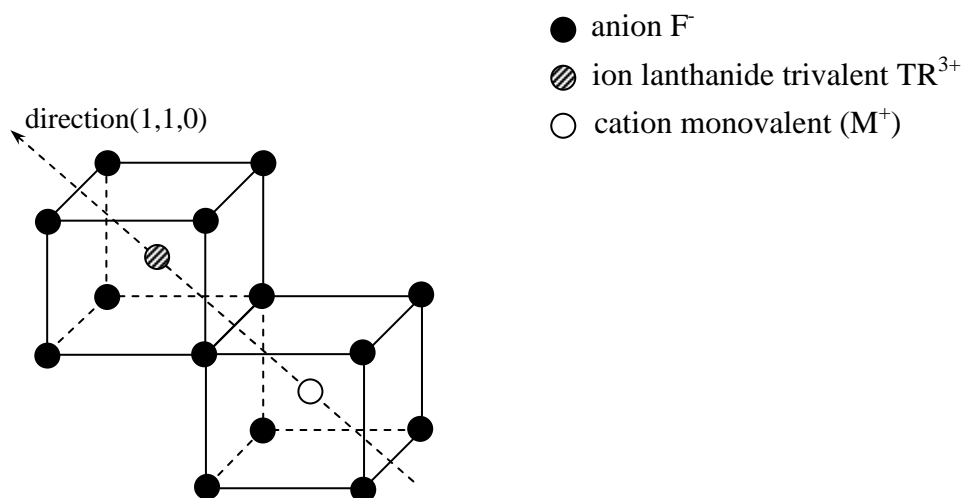


Figure II-5: Symétrie orthorhombique C_{2v}

Pour la position du cation M⁺ en deuxième plus proche voisin (1, 0, 0), la symétrie est tétragonale (C_{4v}). L'ion lanthanide est situé à une distance a du cation monovalent, avec 6 positions équivalentes.

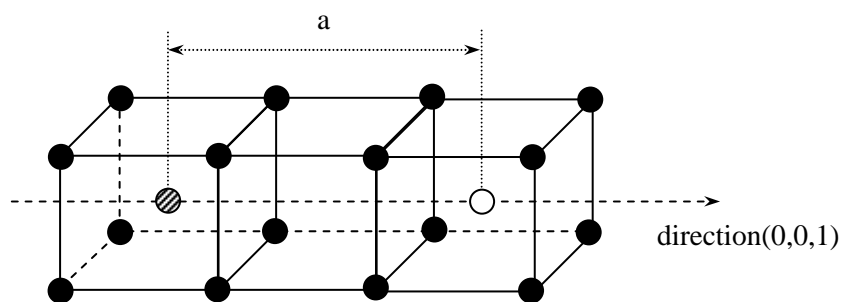


Figure II-6: Symétrie tétragonal C_{4v}

Dans le cas de la lacune cationique, les sites sont identiques.

II-3-3 Anion divalent

Les plus courants de ces ions O²⁻ et S²⁻. Ils peuvent être introduits volontairement sous forme d'oxydes et de sulfures ou par traitement thermique. Ils peuvent être également présents sous forme d'impuretés parasites. Ils se substituent à l'ion fluorure du réseau.

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

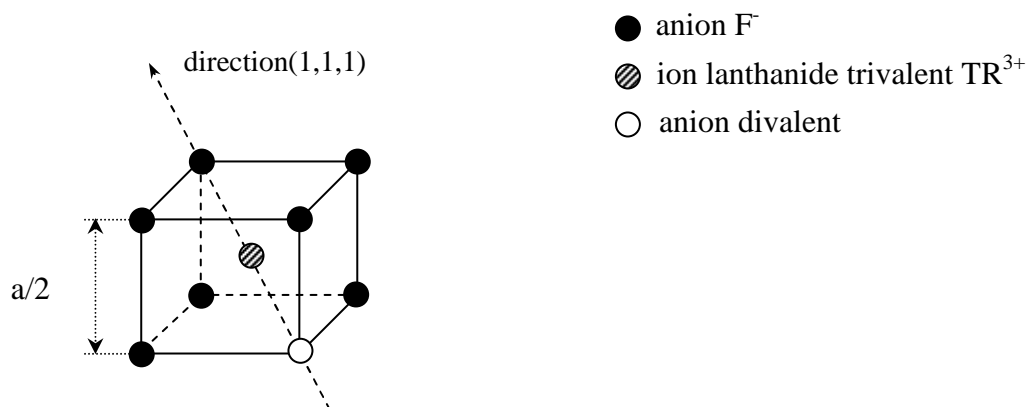


Figure II-7: Symétrie trigonal C_{3v} (I)

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

L'étude du site trigonal avec O²⁻, par double résonance paramagnétique électronique et nucléaire, a mis en évidence un deuxième site trigonal où interviennent 4 ions O²⁻, un ion F⁻ et trois lacunes anioniques placés en premiers voisins de l'ion lanthanide [21].

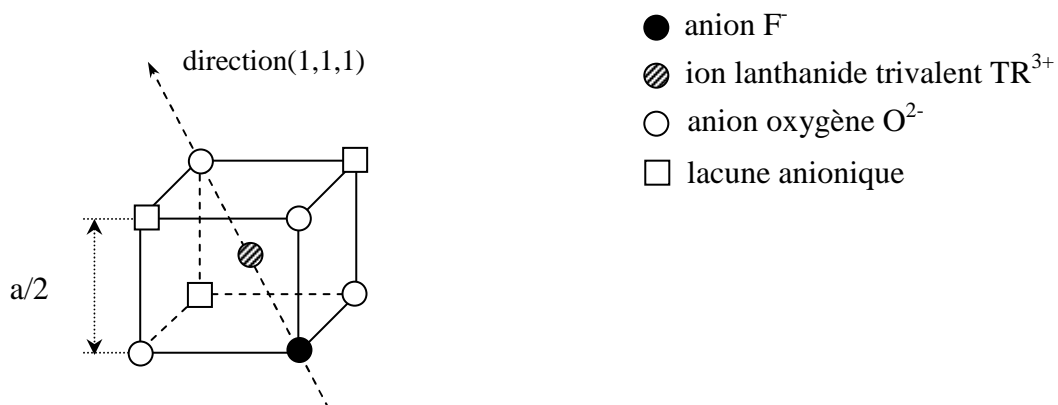


Figure II-8: Symétrie trigonal C_{3v} (II)

II-3-4. Site cubique

La compensation de charge s'effectue, globalement, sur l'ensemble du cristal mais elle n'est pas assurée, localement, pour tous les sites. Les études de résonance paramagnétique électronique, notamment, ont montré une grande abondance de sites de symétrie cubique même sous faible concentration (inférieure à 0.1 mol%) (Figure II-9), en particulier dans le fluorure de cadmium [22].

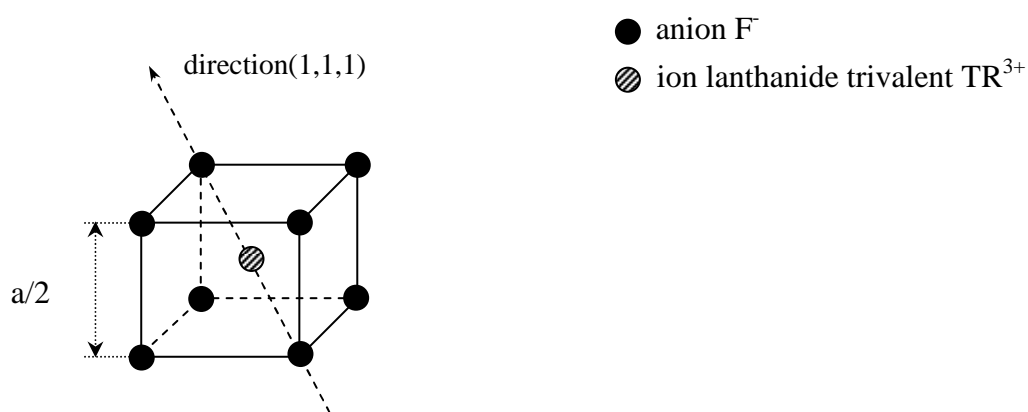


Figure II-9: Symétrie O_h

Il est généralement admis que la symétrie reste cubique lorsque l'élément compensateur est situé à une distance d'au moins deux fois le paramètre du réseau.

II-3-5. Les centres complexes

Les études optiques ont mis en évidence l'existence de centres complexes comportant deux ions lanthanides ou plus, dans les fluorites [23, 24] même sous faible concentration (inférieure à 0,01 mole%), notamment dans CdF₂ [25, 26]. L'étude théorique portant sur l'énergie de formation des sites clusters montre effectivement que la présence de dimères et de clusters de plus haut niveau diminue les contraintes dans le réseau [27- 30]. Quand la concentration est supérieure à 0,2 mole%, les agrégats deviennent prédominants.

Dans CdF₂, les études sur l'ion Eu³⁺ montrent que la concentration des sites cubiques cesse de croître lorsque les centres complexes commencent à se former [25, 31]. Dans le cas de CdF₂:Er³⁺, une structure formée par deux ions Er³⁺ voisins de certains ions fluorure interstitiels, a été mise en évidence en résonance magnétique nucléaire [32, 33]. Les possibilités d'association sont extrêmement nombreuses. Citons, à titre d'exemples, trois cas de dimères. En faisant abstraction des ions fluorures interstitiels, nous sommes ramenés au cas de la compensation de charge par un cation monovalent. Lorsque les deux ions lanthanides sont placés en plus proches voisins, la symétrie est orthorhombique. Lorsqu'ils sont seconds voisins, le site est tétragonal.

Le premier cas, le plus couramment évoqué, associe deux ions lanthanides en sites équivalents, les ions F⁻ interstitiels étant situés en plus proches voisins des ions TR³⁺. La symétrie du site complexe ainsi obtenu est de type C_{2v} (Figure II-10).

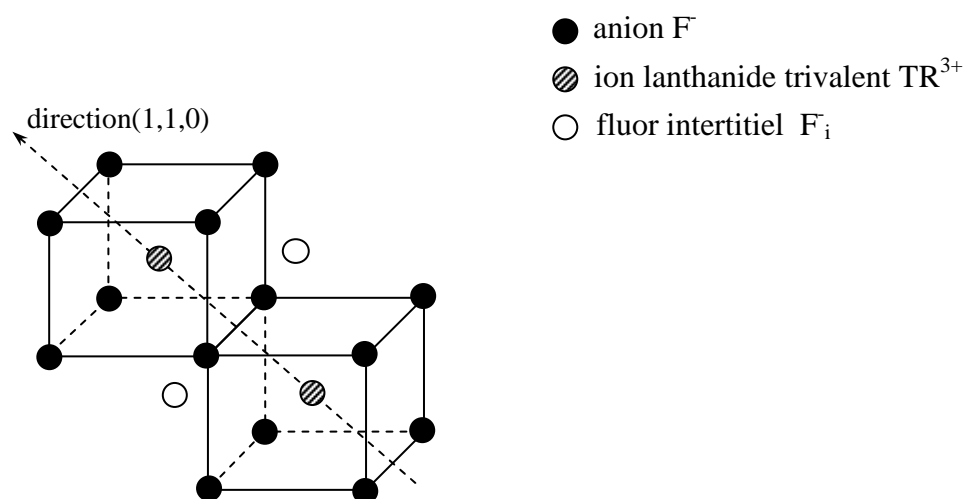


Figure II-10: Symétrie dimère orthorhombique C_{2v}

On peut, également, envisager une distorsion du site précédent [27, 28] les deux ions fluorure du réseau, situés de part et d'autre de l'axe du dimère, se placent en position interstitielle, en laissant deux lacunes à leur place normale (Figure II-11).

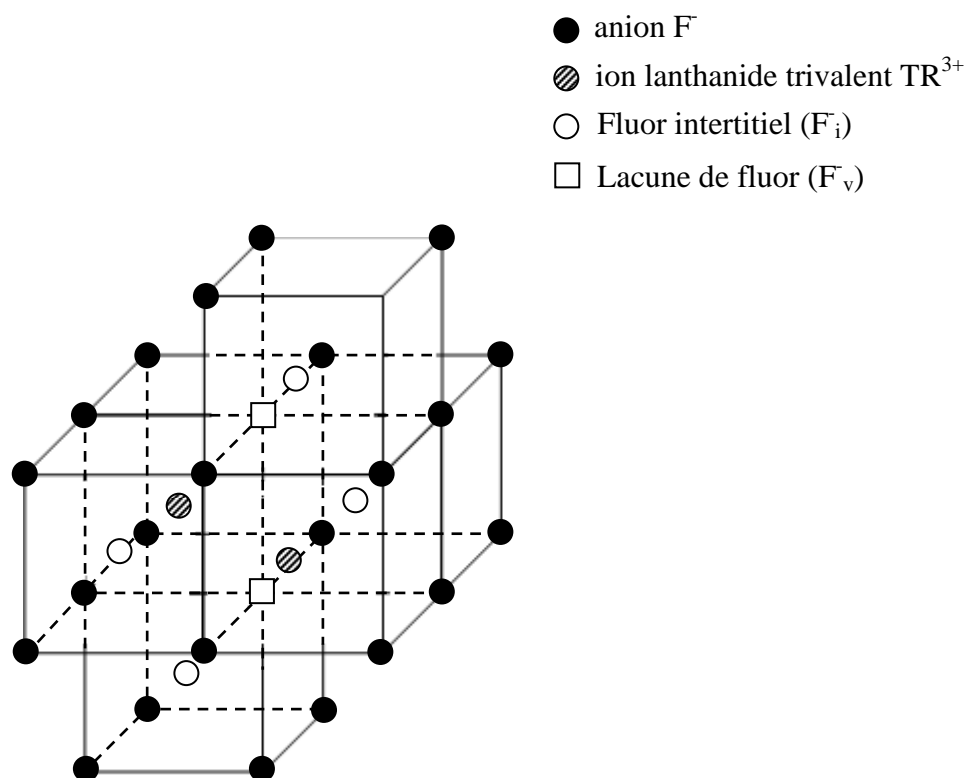


Figure II-11: Site cluster 2:2:2

Dans le cas tétragonal, les deux ions lanthanides sont placés en sites non équivalents, en tenant compte des deux fluorures interstitiels qui assurent la compensation de charge (Figure II-12).

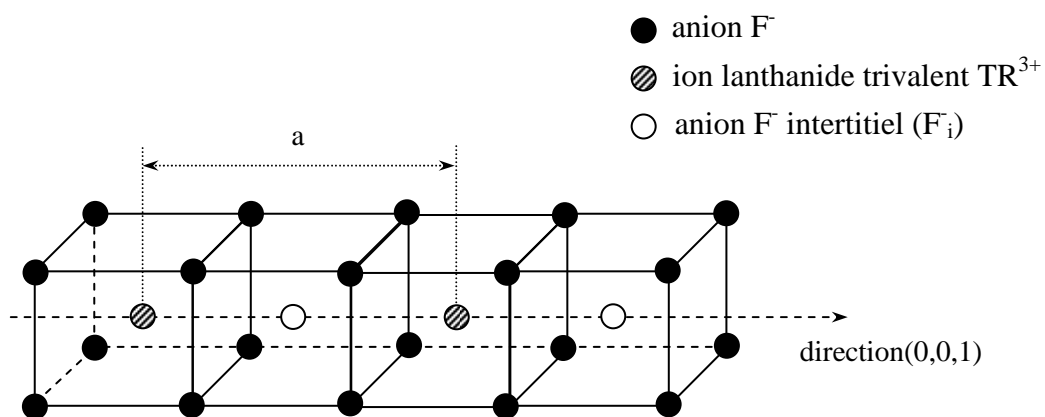


Figure II-12: Site dimère tétragonal C_{4v}

II-4. Préparation des cristaux par la méthode de Bridgman

La méthode la plus fréquemment utilisée pour la croissance des fluorures est la méthode de Bridgman. Le principe de cette méthode est le descende d'un creuset contenant le matériau de base, sous forme de poudre, dans un gradient de température où la température T_{MAX} est légèrement supérieure au point de fusion de matériau. Dans la zone, où la température est inférieure à la température de fusion, il se produit une cristallisation progressive du matériau.

Les poudres MF₂, commercialisées par Merck, sont purifiées par tirage répété sous forme de cristaux purs. Le dopage de fluorures alcalino-terreux par des ions de terres rares est effectué en chargeant les matériaux de base CdF₂, SrF₂ et le fluorure d'erbium ErF₃ sous forme de poudre, dans un creuset en graphite de forme cylindrique (Ø intérieur 10mm) fermé à l'aide d'un couvercle visé, et l'extrémité conique se termine par un petit tube très fin (Ø 1mm) pour assurer le démarrage d'un germe monocristallin. Ce creuset est placé en position verticale dans un tube en quartz étanche, est placé sous vide ou sous atmosphère d'Argon. L'ensemble descend dans une spire à induction HF (100kHz et 25kW). La vitesse de descente du creuset est d'environ 2 à 4mm/h, et nous synthétisons un cristal en 48 heures. Pour éviter tout choc thermique on met en fonction le programme de refroidissement lent (commande du régulateur du four) qui abaisse la température d'environ 15 °C/h pendant 12 heures. Lorsque la température atteint environ 1000 °C, l'alimentation du four est coupée et la température décroît naturellement. Les monocristaux tirés sous formes de carottes de diamètre 8 mm et de longueur 20-30mm. Ils ont été contrôlés par la lumière polarisée. Ils sont exempts de fractures et de macles et de bonne qualité optique. Les échantillons utilisés pour les mesures optiques ont été taillée sous formes de tranches cylindriques puis finement polis en lamelles à faces parallèles.

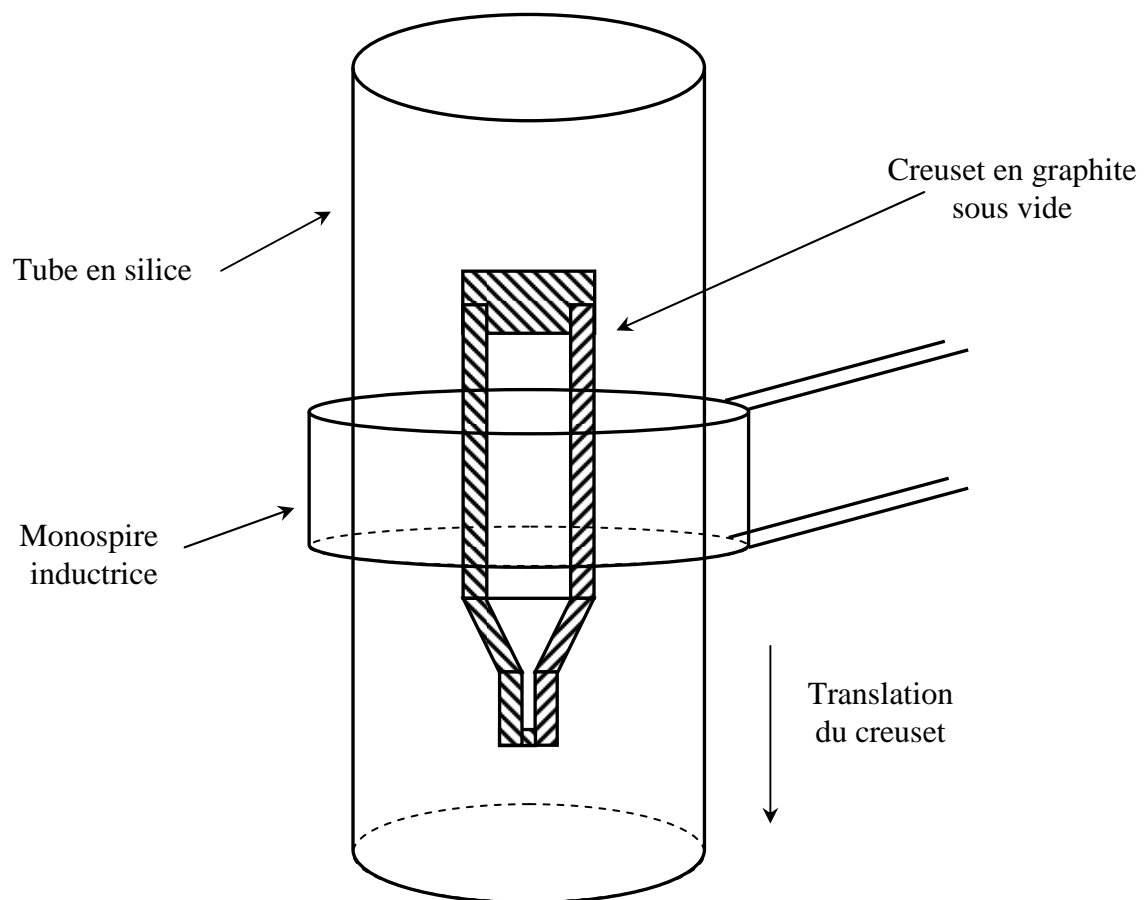


Figure II-13: Méthode de tirage par Bridgman

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

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

On a enregistré les spectres d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre type Cary 500 de VARIAN.

Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm.

Le montage littrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le spectrophotomètre Cary 500 est doté de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV (190 à 400 nm) et une lampe halogène de tungstène pour la région Visible – PIR.

Le spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes.

Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm, il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm).

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

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



Figure II-14 : Spectrophotomètre Cary 500

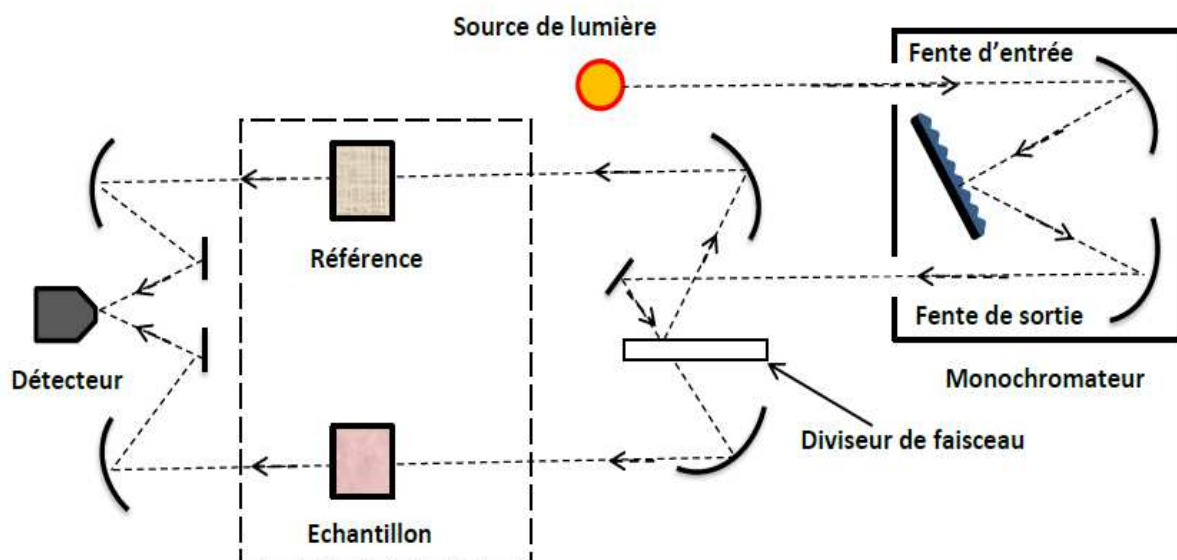


Figure II-15: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

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

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B dans le domaine spectral 200-900 nm (Figure II-16). L'échantillon est excité par une lampe Xénon, le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (Photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente. Le signal émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électriques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

Spécifications de la LS-50B:

Le Perkin-Elmer LS50B est un spectromètre de luminescence avec la capacité de mesure de la fluorescence, la phosphorescence, la chimioluminescence et la bioluminescence.

- Source d'excitation: lampe à décharge au xénon, équivalent à 20 kW pour la durée de 8 ms. La largeur à mi-hauteur d'impulsion <10 ms.
- Détecteur d'échantillonnage: photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm. photomultiplicateur R928 pour un fonctionnement jusqu'à 900 nm.
- Détecteur de Référence: photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm.
- Monochromateurs: de type Monk-Gillieson couvrent les plages suivantes: Excitation 200-800 nm, Émission 200-650 nm avec photomultiplicateur standard, 200-900 nm avec option photomultiplicateur R928.
- Filtres d'émission: coupure (passe-haut) filtres à 290, 350, 390, 430 et 515 nm.
- Passe-bande spectrale: Les fentes d'excitation (de 2,5 à 15,0 nm) et des fentes d'émission (2,5 à 20,0 nm) peut être modifiée et sélectionné par incréments de 0,1 nm.

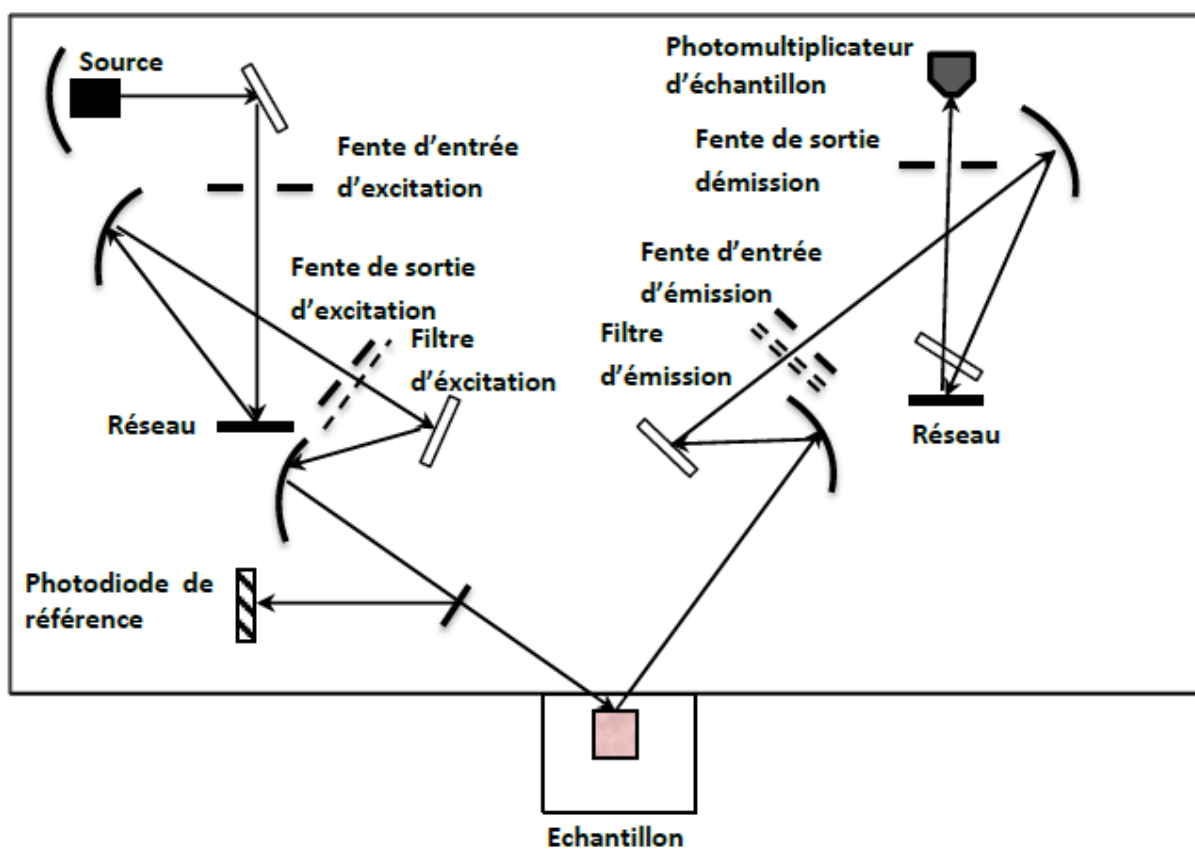
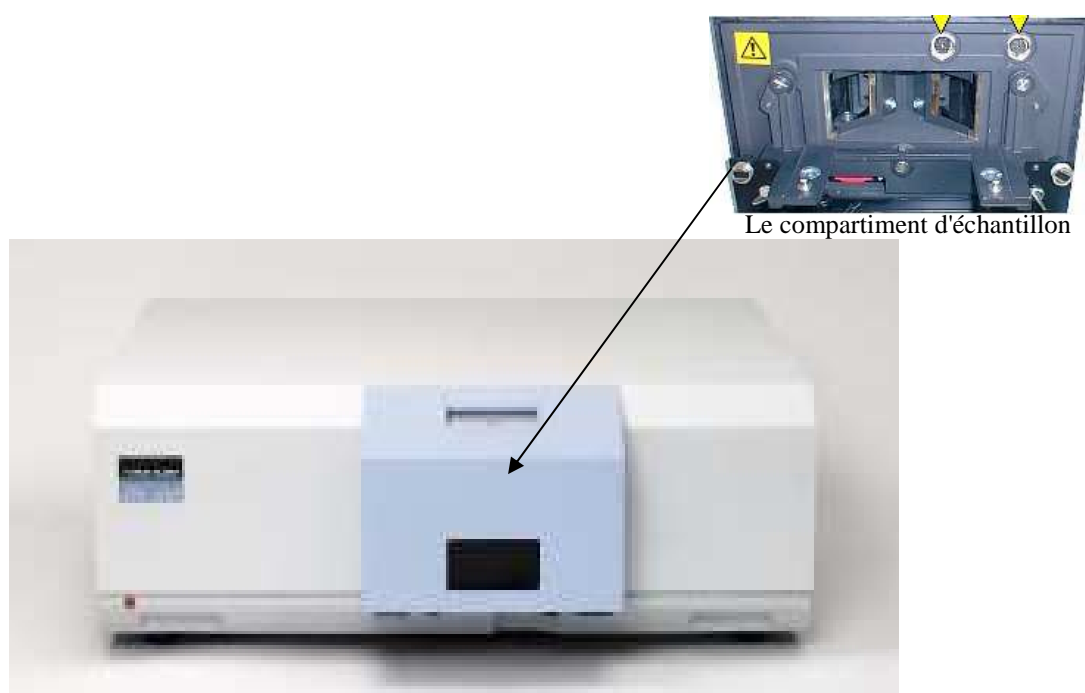


Figure II-16: Schéma optique du Spectromètre Perkin Elmer LS-50B

Pour les spectres de luminescence de type up-conversion, La source lumineuse utilisée pour irradier les échantillons est un laser Ti : saphir modèle Coherent 890, c'est un laser à l'état solide accordable sur un vaste domaine de longueur d'onde s'étendant de 690 à 1100 nm. Ce laser présente un autre avantage, puisqu'il peut fonctionner aussi bien en mode continu (CW) qu'en mode pulsé. Dans le mode CW, le laser à Ti : saphir peut être pompé par un laser CW à argon ionisé, et peut fournir une puissance de 5 W. Dans le mode pulsé, le pompage est en générale obtenu à l'aide d'un laser pulsé YAG : Nd³⁺ et on peut obtenir une énergie d'impulsion de 100 mJ. La fluorescence est émise de façon isotrope par l'échantillon, mais elle est recueillie à 90° de la direction du faisceau de pompe, de façon à ne pas saturer le détecteur. Un jeu de lentilles permet de collecter la fluorescence émise dans un angle solide autour de cette direction et de la focaliser sur les fentes d'entrée d'un monochromateur. Les spectres d'émission sont ensuite visualiser et enregistrer à l'aide d'un analyseur de spectres optique (OSA).

II-5-3. Spectres de déclin de fluorescence

Nous avons utilisé le spectromètre Perkin Elmer LS-50B en mode phosphorescence pour mesurer la durée de vie des différents niveaux émetteurs de l'ion Erbium. La mesure consiste l'enregistrement des plusieurs spectres avec des temps de retard croissant (0.03, 0.04, 0.05 ...) jusqu'à l'intensité des pics observés devient très faible, à l'aide d'un logiciel graphique (origin) on fait le traitement des spectres obtenues et on extraire les spectres de déclin de fluorescence des différents niveaux.

Références bibliographiques

- [1] A. A. Kaminskii, Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Scheme, (CRC press, Boca Raton) 1996
- [2] A. A. Kaminskii, Today and tomorrow of laser-crystal physics. Physical status solidis (a) 148 (1995) 9
- [3] W. Hayes, Crystals with the Fluorite Structure, Clarendon, Oxford, 1974
- [4] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, G. B., Phys. Solid State, 50(9) (2008) 1639
- [5] H. M. Haendler, W. J. Bernard, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5218
- [6] X. Zhang, Thèse de Doctorat, Université de Reims (France) 1996
- [7] B. Krukowska-Fulde and T. Niemyski, J. Cryst. Growth, 1 (1967) 183
- [8] P. A. Popov, P. P. Fedorov, and V. V. Osiko. Phys. solid state 52(3) (2010) 504
- [9] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics - 56th edition", CRC Press – Cleveland (1975)
- [10] N.S. Sokolov, S.M. Suturium. Thin Solid Films 367 (2000) 112
- [11] L. K. Ermakov, P. A. Rodnyi, and N. V. Starostin, Fiz. Tverd. Tela, 33(9) (1991) 2542
- [12] J.P. Jouart, G. Mary, J. Phys IV, Colloque C7. 1 (1991) C7-335
- [13] M. B. Seelbinder, J.C. Wright, Pys. Rev. B 20 (1979) 4308
- [14] D.S. Moore, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 74 (1981) 1626
- [15] L.S. Kornienko, A.O. Rybaltovskii, Sov. Phys. Solid State 13 (1972) 1785
- [16] I.B. Aizenberg, M.P. Davydova, B.Z. Malkin, A.I. Smirnov, A.L. Stolov, Sov. Phys. Solid State 15 (1973) 914
- [17] G. Mandel, B. S. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1957
- [18] Rubenstein, Ph. D thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958
- [19] P. R. Wagner, Ph. D thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1965
- [20] F. Z. Gilfanov, L. D. Livanova and A. L. Stalov, Sov. Phys. Solid State, 8 (1966) 108
- [21] T. R. Reddy, E. R. Davies, J. M. Baker, D. N. Chambers, R. C. Newman, B. Ozbay. Phys. Lett. 36A (1971) 23

- [22] J. M. Baker, F. I. B. Williams. Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 1340
- [23] J.B. Fennm J.C. Wright, F.K. Fong, J. Chem .Phys, 59 (1973) 5591
- [24] D.R. Tallant, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 63 (1975) 2074
- [25] S. M. Mho, J.C. Wright. J. Chem. Phys. 77 (1982) 1183
- [26] J. P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary. J. Lumin. 29 (1984) 261
- [27] C. R. A. Catlow. J. Phys.C: Solid State Phys. 6 (1973) L64
- [28] C. R. A. Catlow. J. Phys.C: Solid State Phys. 9 (1976) 1859
- [29] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, M. J. Cooper, J. Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971) 3107
- [30] J. Corish, C. R. A. Catlow, P. W. M. Jacobs, S. H. Ong. Phys. Rev. B 25 (1982) 6425
- [31] J. P. Jouart, C. Bissieux, M. Egée, G. Mary. J. Phys.C: Solid State Phys. 16 (1983) 3359
- [32] E. Banks, M. Greenblatt, B. R. Mc Garvey. J. Chem. Phys. 58 (1973) 4787
- [33] M. R. Mustafa, W. E. Jones, B. R. Mc Garvey, M. Greenblatt, E. Banks, J. Chem. Phys. 62 (1975) 2700

CHAPITRE III

*Théorie de Judd-Ofelt et ses
applications*

*Mécanismes de transferts d'énergie
par up-conversion*

En 1962, Judd et Ofelt [1, 2] ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie $4f$ des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau via la détermination des paramètres phénoménologiques Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 . Ces trois paramètres de Judd-Ofelt sont déterminés à partir des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante. Les paramètres rendent compte de l'action du champ cristallin sur l'ion et permettent de calculer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares. 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. Le protocole de l'analyse Judd-Ofelt est présenté sur la figure III-1. Une littérature abondante est disponible pour décrire l'analyse de Judd-Ofelt, les détails sont essentiellement reportés dans les références suivantes [3, 4].

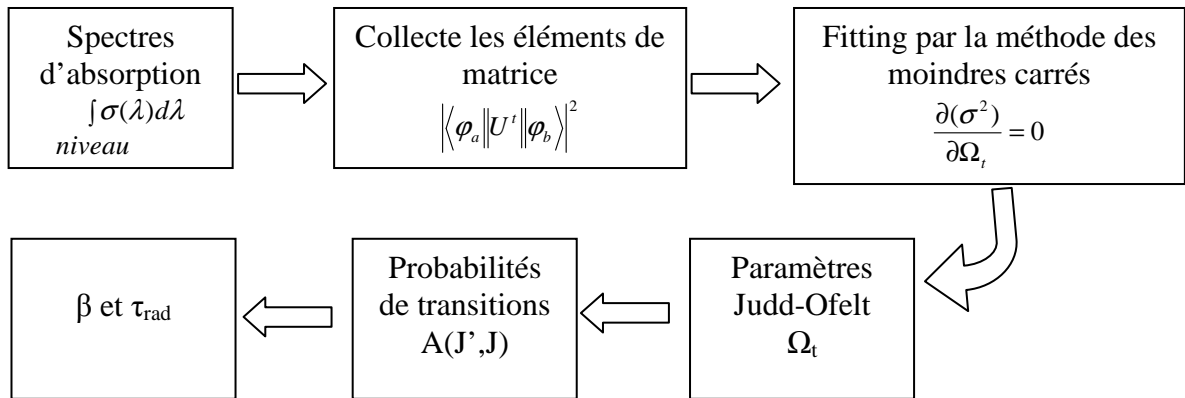


Figure III-1 : Procédure de l'analyse Judd-Ofelt

III-1. Forces d'oscillateurs

Considérant tout d'abord, deux niveaux d'énergie appartiennent à la configuration $4f^N$. Ces deux niveaux sont caractérisés par les kets $|JM\rangle$ et $|J'M'\rangle$. La force d'oscillateur $f_{JJ'}$ caractérisant la probabilité d'absorption de la transition entre l'état $|JM\rangle$ et l'état $|J'M'\rangle$ est définie par l'expression suivante :

$$f_{JJ'} = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{h} \left| \langle JM | \vec{P} | J' M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III-1})$$

où h : est la constante de Planck ν : la fréquence de la transition, m : la masse de l'électron, χ sont les corrections du champs effectif [5] qui rendent compte de l'effet de la matrice dans laquelle est piégé l'ion sur l'onde électromagnétique suivant la nature de la transition considérée et $\langle JM | \vec{P} | J' M' \rangle$ représente les éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire P .

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

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

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

La force d'oscillateur dipolaire électrique est exprimée par [6] :

$$f_{DE} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\nu}{(2J+1)} \frac{\chi}{n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle I^N SLJ \| U^t \| I^N S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III-3})$$

Où n : l'indice de réfraction de la matrice hôte, Ω_t : les paramètres d'intensité connus comme "paramètres de Judd-Ofelt" définis par l'expression suivante [7] :

$$\Omega_t = (2t+1) \sum_{s,p=\text{impair}} \frac{\Xi^2(s,t) \eta_{sp}^2}{(2s+1)}$$

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

$$\vec{P} = \vec{M} = \frac{-e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = \frac{-e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{III-4})$$

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

La force d'oscillateur dipolaire magnétique est exprimée par [6] :

$$f_{DM} = \frac{h\nu}{6mc^2} \frac{n}{(2J+1)} \left| \langle I^N SLJ \| L + gS \| I^N S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III-5})$$

Certaines transitions ont les deux contributions DE et DM, la force d'oscillateur totale est alors donnée par : $f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DE} + f_{JJ'}^{DM}$

La force d'oscillateur relative à une transition entre deux multiplets J et J' peut être déduite expérimentalement de la section efficace intégrée [3].

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DE} + f_{JJ'}^{DM} = \frac{4\varepsilon_0 mc^2}{e^2} \int \sigma_{JJ'}(\nu) d\nu \quad (\text{III -6})$$

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

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DE} + f_{JJ'}^{DM} = \frac{4\varepsilon_0 mc^2}{e^2 \lambda^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III-7})$$

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

III-2. Forces de transition radiative

III-2-1. Forces de transition dipolaire magnétique

La force de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$ peut prendre la forme suivante [4]:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \left\langle 4f^N \alpha [SL] J \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| 4f^N \alpha' [S'L'] J' \right\rangle \right|^2 \quad (\text{III-8})$$

Le terme $\left\langle 4f^N \alpha [SL] J \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| 4f^N \alpha' [S'L'] J' \right\rangle$ représente l'élément de matrice réduit de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$ entre deux états propre de l'ion en couplage intermédiaire. La méthode de calcul des éléments de matrice réduits est décrite dans la littérature [4]. Ces éléments de matrice réduits ne dépendent pas du milieu d'accueil de la terre rare mais uniquement de l'ion dopant et de la transition considérée. Il en est de même pour les forces de transition dipolaire magnétique. Il y a une autre manière de les déduire (équation III-6) des forces d'oscillateur $f_{JJ'}^{DM}$ obtenues par Carnall, Fields et Wybourne [8] et complétées par Carnall, Fields et Rajnak [9] pour tous les ions de terre rare.

III-2-2. Forces de transition dipolaire électrique

L'opérateur dipolaire électrique \vec{D} peut s'écrire comme suit [10] :

$$\vec{D} = \sum_{q=-1}^1 D_q^{(1)} \quad (\text{III-9})$$

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

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

$$\langle a | = \langle 4f^N \alpha [SL] JM | \quad | a' \rangle \quad (\text{III-10})$$

$$| a' \rangle = | 4f^N \alpha' [S' L'] J' M' \rangle \quad (\text{III-11})$$

La parité Π d'une configuration est définie de la façon suivante :

$$\Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N l_i} \quad (\text{III-12})$$

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

Les états $\langle a |$ et $| a' \rangle$, construits à partir de la même configuration, possèdent la même parité.

Comme D^1 est un opérateur impair, les éléments de matrice des composantes $D_q^{(1)}$ sont tous nuls.

$$\langle a | D_q^{(1)} | a' \rangle = 0 \quad (\text{III-13})$$

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

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

1^{er} cas :

Lorsque l'ion de terre rare occupe un site appartenant à l'un des groupes de symétrie ponctuelle suivants [11]:

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

2^{ème} cas :

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

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

Soit $| b \rangle$ un état issu d'une configuration excitée de parité opposée à celle de la configuration $4f^N$. En appliquant la théorie des perturbations au premier ordre, les états $\langle \tilde{a} |$ et $| \tilde{a' \rangle}$ issus du mélange de configurations sont donnés par [10]:

$$\langle \tilde{a} | = \langle a | - \sum_b \langle b | \frac{\langle a | V_c^i | b \rangle}{E(a) - E(b)} \quad (\text{III-14})$$

$$| \tilde{a}' \rangle = | a' \rangle - \sum_b \frac{\langle b | V_c^i | a' \rangle}{E(a') - E(b)} | b \rangle \quad (\text{III-15})$$

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

Les éléments de matrice des composantes de l'opérateur dipolaire électrique s'écrivent [10]

$$\langle \tilde{a} | D_q^1 | \tilde{a}' \rangle = - \sum_b \frac{\langle a | V_c^i | b \rangle \langle b | D_q^1 | a' \rangle}{E(a) - E(b)} - \sum_b \frac{\langle a | D_q^1 | b \rangle \langle b | V_c^i | a' \rangle}{E(a') - E(b)} \quad (\text{III-16})$$

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

Judd et Ofelt [1, 2] ont proposé des approximations pour contourner ces difficultés :

- 1) Les configurations mélangées à la configuration fondamentale $4f^N$ sont entièrement dégénérées.
- 2) Les différences d'énergie entre les niveaux de $4f^N$ et les configurations excitées de parité opposée sont égales :

$$E(a) - E(b) = E(a') - E(b) = \Delta E \quad (\text{III-17})$$

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

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

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

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

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^N \alpha [SL] J \| U^{(t)} \| 4f^N \alpha' [S' L'] J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III-18})$$

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

et Ω_i paramètres de Judd-Ofelt

Les éléments $\langle \|U^i\| \rangle$ 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 Er^{3+} , on peut se reporter aux références bibliographiques rassemblées dans le livre de Kaminski [3].

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

III-3. Détermination des paramètres Ω_i

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

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left(\frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\lambda} (2J + 1) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III-19})$$

h : constante de Planck

c : vitesse de la lumière

n : indice de réfraction de la matrice.

ϵ_0 : permittivité électrique du vide.

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

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

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda}$$

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.

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \left\langle 4f^N \alpha[L, S] J \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| 4f^N \alpha'[L', S'] J' \right\rangle \right|^2 \quad (\text{III-20})$$

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

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

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

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III-21})$$

Les forces de transition dipolaires électriques mesurées sont comparées à l'expression (III-18). A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés pour égaler les forces de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEmes}$ et $S_{JJ'}^{DEcal}$, nous pouvons obtenir les paramètres Ω_i de Judd-Ofelt. Ces derniers ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de 10^{-20} cm^2 .

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

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (\text{III-22})$$

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

L'écart-type peut être de quelques ordre de grandeur (par exemple 20%), cela peut provenir d'une part de l'hypothèse d'équipartition des populations des sous niveaux Stark qui n'est pas vérifiée à température ambiante, et d'autre part aux incertitudes expérimentales liées à la concentration en ions actifs surtout.

Une fois ces paramètres Ω_t sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel $U^{(t)}$, nous pouvons déterminer les forces dipolaires électriques (III-18) pour toutes les transitions, et surtout celles de l'émission spontanée. Les calculs deviennent plus fiables que lorsque la température est suffisamment élevée pour que la troisième hypothèse de Judd et ofelt soit satisfaite.

III-4. Cristaux uniaxes

Dans le cas des cristaux uniaxes, la structure cristalline des matrices présente une symétrie telle que deux des trois permittivités diélectriques principales sont égales, il en découle deux des trois indices principaux sont égaux. L'indice ordinaire (n_0) est la valeur commune et l'indice extraordinaire principal (n_e) est la valeur du troisième indice principal. Un cristal uniaxe ne possède qu'un axe optique que l'on note (\vec{c}).

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

Très souvent, nous utilisons les approximations suivantes :

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\bar{\lambda}_{pol\sigma} + \frac{1}{3}\bar{\lambda}_{pol\pi} \quad \text{et} \quad \bar{n} = \frac{2}{3}n_0 + \frac{1}{3}n_e \quad (\text{III-23})$$

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

$$\Omega_2 = \frac{1}{3}\Omega_{2,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{2,\sigma} \quad (\text{III-24})$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{3}\Omega_{4,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{4,\sigma} \quad (\text{III-25})$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{3}\Omega_{6,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{6,\sigma} \quad (\text{III-26})$$

Pour plus de détails sur les milieux anisotropes, on pourra consulter les livres de Bruhat [12] et Pérez [13].

III-5. Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt

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

♦ La probabilité d'émission spontanée se déduit des forces de transition dipolaire magnétique et dipolaire électrique à l'aide des équations (III-8 et III-18) :

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III-27})$$

La connaissance des $A_{JJ'}^{Tot}$ permet de prévoir et de comprendre les processus (radiatifs et non radiatifs) dont sont le siège les matériaux lasers dopés par les ions de terres rares (par exemple l'article de Krupke sur le YAG :Nd³⁺ [14]).

♦ Les durées de vie radiative:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III-28})$$

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

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III-29})$$

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

$$W_{nr}(J) = \frac{1}{\tau_{mes}(J)} - \frac{1}{\tau_{rad}(J)} = \frac{1}{\tau_{mes}(J)} - \sum_{JJ'} A_{JJ'}^{Tot} \quad (\text{III-30})$$

♦ L'efficacité quantique d'un niveau $^{2S+1}L_J$ est le rapport entre le nombre de photons émis par ce niveau et le nombre d'ions portés dans l'état J [15].

$$\eta(J) = \frac{\tau_{mes}(J)}{\tau_{rad}(J)} = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot} + W_{nr}(J)} \quad (III-31)$$

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

$$\eta(J \rightarrow J') = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot} + W_{nr}(J)} = \beta(J \rightarrow J') \eta(J) \quad (III-32)$$

La valeur de ces grandeurs est importante pour les applications laser et dépendent de la matrice étudiée. Ainsi les matrices cristallines oxydes qui possèdent des énergies de phonons élevée (de 600 à 1000 cm^{-1}), ont pour une transition donnée, des probabilités de transition non radiative par émission multi phonons importantes et des rendements quantiques plus faibles que les fluorures dont les énergies des phonons sont plus petites (de 400 à 600 cm^{-1} environ).

III-6. Calcul des éléments de matrice réduits

III-6-1. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t sont calculés entre les niveaux (S,L,J) dans l'approximation du couplage LS pur dans le livre de Judd [16], et des éléments de matrice réduits entre termes spectraux $\langle 4f^N \alpha SL \| U^{(t)} \| 4f^N \alpha' S' L' \rangle$ tabulés par Nielson et Koster [17]. Ces éléments réduits sont tabulés dans le livre de Kaminski [18], permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DE}$. Le tableau III- 1, rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de $U^{(t)}$ (t prend les valeurs 2,4, 6)obtenus entre le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ et les niveaux excités $^{2S'+1}L'_{J'}$, dont nous avons besoin pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt de l'ion Er^{3+} .

III-6-2. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$

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

III-6-3. 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 Kaminskii [18]. Ces données vont nous permettre de prévoir un recouvrement éventuel de deux transitions.

Tableau III-1: Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \parallel U^{(r)} \parallel 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \parallel \bar{L} + 2\bar{S} \parallel 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ et les multiplets excités $^{2S'+1}L'_J$ de l'ion Er^{3+} [18]

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

III-7. Calibrage des spectres d'émission en section efficace d'émission

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

1) Méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L)

Dans ce cas, la section efficace d'émission se déduit du rapport de branchement β de la transition considérée et la durée de vie radiative τ_{rad} du niveau émetteur en tenant compte du facteur de forme de la raie d'émission $g(\lambda)$ [19]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (III-33)$$

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

2) Méthode de réciprocité:

Cette méthode permet d'évaluer les sections efficaces d'émission à partir des spectres d'absorption. Elle est proposée par Mc Cumber en 1964 [20].

Elle découle directement de la relation qui existe entre les probabilités d'absorption et d'émission, la méthode de réciprocité relie la section efficace d'émission à la section efficace d'absorption de la transition considérée entre un état L (Low) donné et un état U (Up) d'énergie plus élevée. Elle est donnée par la formule:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_L}{Z_U} \exp \left[\frac{hc}{KT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda} \right) \right] \quad (III-34)$$

T la température (en K) de l'échantillon

λ_{ZL} est la longueur d'onde de la transition dite zéro line (transition entre les sous niveaux de base des niveaux L et U)

Z_L et Z_U sont les fonctions de partition d'un niveau E_i donné de dégénérescence g_i par rapport au plus bas des sous niveaux Stark d'énergie E_{0i} s'écrit:

$$Z = \sum g_i \exp\left[\frac{E_i - E_{0i}}{KT}\right] \quad (\text{III-35})$$

Etant donnée que la position des sous niveaux Stark est impérative pour calculer à la fois fonction de partition Z_L et Z_U et λ_{ZL} et que nous ne disposons pas de telles donnée surtout que les matrices en question (CdF_2 , SrF_2 , BaF_2) sont connues comme des matrices multisites [21]. Nous n'avons pas utilisée cette deuxième méthode et nous somme limités à la méthode Füchtbauer-Ladenburg (F-L)

III-8. Différents mécanismes d'upconversion de l'ion Er^{3+}

Le mécanisme d'upconversion est un processus d'émission anti-Stokes des ions de terres rares, dans lequel un rayonnement d'excitation de grande longueur d'onde est converti en une émission de lumière de plus courte longueur d'onde suite à l'absorption de deux ou plusieurs photons.

Ce mécanisme basé sur un gain énergétique a attiré l'attention des chercheurs à cause des potentialités d'offrir plus d'émissions utilisé dans une variété d'applications, à titre d'exemple, les cellules solaires, les télécommunications, la médecine (biolabeling), les écrans 3-D et la détection de température [22].

Le choix des matériaux hôtes appropriés est indispensable pour réaliser des performances optiques favorables, tels que l'efficacité d'upconversion et le contrôle du niveau émetteur des ions de terres rares. En général, pour atteindre des émissions radiatives très efficaces des ions de terres rares, la désexcitation non-radiative assistée par les phonons doit être limité à l'extrême, qui nécessite des matrices hôtes avec des énergies de phonons aussi faibles que possible. A titre de rappel, l'énergie maximale de phonon des cristaux est :

pour les oxydes ($\approx 600 \text{ cm}^{-1}$) > les fluorures ($\approx 355 \text{ cm}^{-1}$) > les chlorures ($\approx 260 \text{ cm}^{-1}$) > les bromures ($\approx 172 \text{ cm}^{-1}$) > les iodures ($\approx 144 \text{ cm}^{-1}$) [23].

Le phénomène d'up-conversion est observé dans les matériaux dopé par un seul type d'ion de terre rare ou co-dopé par deux ou plusieurs types d'ion de terre rare où la concentration des ions de terres rares est relativement forte et ces ions doivent être spatialement proches. Les différents mécanismes d'upconversion dans le cas des ions Er^{3+} sont les suivants :

III-8-1. Cas d'un simple dopage par l' Er^{3+}

1) Excitation du niveau $^4\text{I}_{13/2}$

Après une excitation à 1540 nm qui correspond à la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} , l'up-conversion se produit quand un ion Er^{3+} excité (sensibilisateur) transfère son énergie à un ion Er^{3+} voisin (activateur) [22, 24, 25]. Ce dernier va monter vers les niveaux de plus haute énergie par le processus d'absorption dans l'état excité comme illustré sur la figure III-2. L'absorption dans l'état fondamental ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) est suivie par l'absorption dans l'état excité ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) donne lieu à des émissions autour de 800 et 980 nm correspondes aux transitions $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ respectivement. Un deuxième transfert d'énergie conduit à la transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, une émission rouge autour de 660 nm est alors absorbée. Si l'ion activateur est dans son état excité $^4\text{I}_{9/2}$, un transfert d'énergie peut mener à la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$, la désexcitation vers le niveau fondamental se traduit par une émission verte autour de 540 nm.

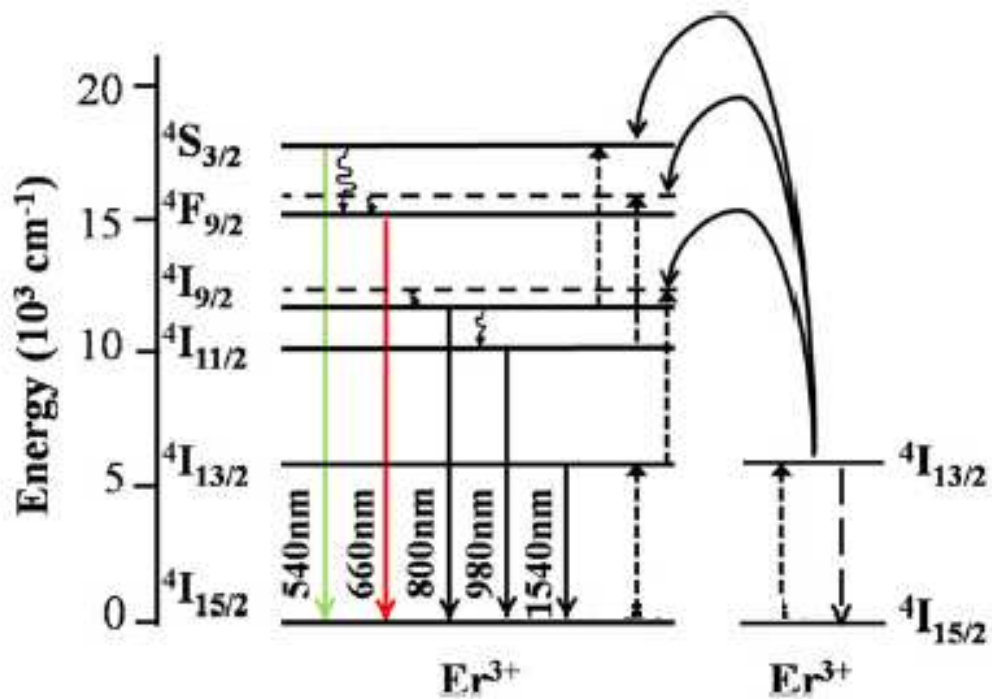


Figure III-2 : Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ [22]

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

Le phénomène d'upconversion conduisant à des émissions verte et rouge [26-28] peut avoir lieu via le processus d'absorption dans l'état excité (ESA) schématisé à la figure III-3. L'ion Er^{3+} est excité de l'état fondamental à l'état $^4I_{11/2}$ en absorbant un photon de longueur d'onde 980 nm (photon de pompe). La pompe est assurée par une diode laser émettant à 980 nm. Puis il absorbe l'énergie transférée d'un ion Er^{3+} voisin pour monter à l'état $^4F_{7/2}$. Après des transitions non-radiatives multi-phonons, l'émission verte correspond à la transition $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (520 - 545 nm) et l'émission rouge résulte de la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm).

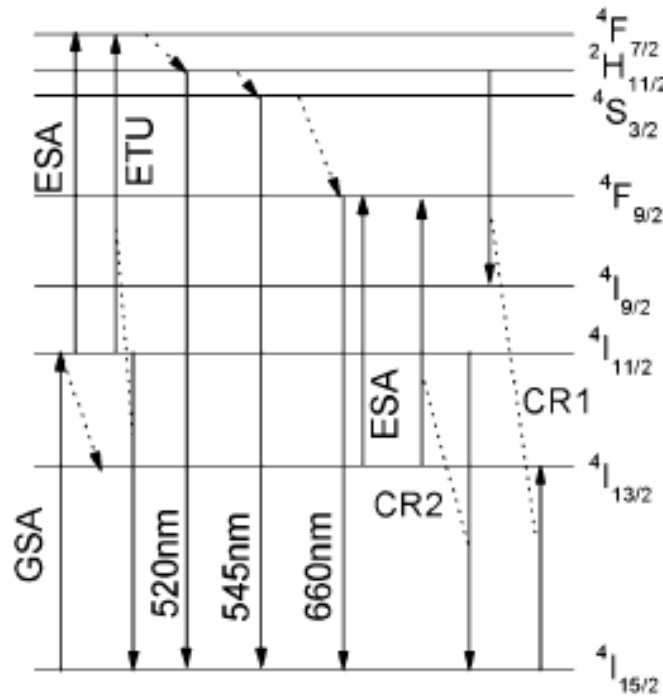


Figure III-3 : Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{11/2}$

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

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

rouge. De la même manière, l'ion Er^{3+} dans l'état $^4\text{I}_{13/2}$ peut absorber un photon de pompe (ESA2) qui conduit à la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$.

Le mécanisme de transfert d'énergie (ET) est également possible pour remplir ces niveaux luminescents. Un ion excité relaxe de niveau $^4\text{I}_{11/2}$ au niveau $^4\text{I}_{15/2}$ de manière non-radiative et transfère l'énergie à un ion voisin (ET1) dans le même niveau ($^4\text{I}_{11/2}$). Ce dernier monte au niveau $^4\text{F}_{7/2}$, ou bien vers un ion voisin (ET2) dans son état $^4\text{I}_{13/2}$, qui permet la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$.

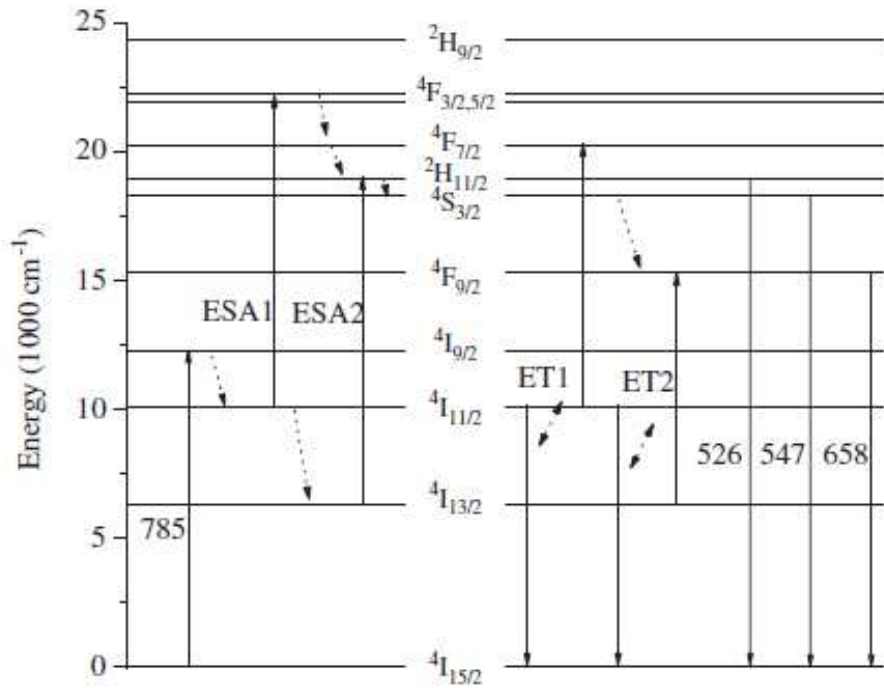


Figure III-4 : Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4\text{I}_{9/2}$ [29]

4) Excitation du niveau $^4\text{F}_{9/2}$

En excitant le niveau $^4\text{F}_{9/2}$, les niveaux $^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ sont aussi peuplés par le processus de relaxation non-radiative à partir du niveau $^4\text{F}_{9/2}$. Par le mécanisme de transfert d'énergie, deux ions Er^{3+} dans leurs états $^4\text{I}_{11/2}$ conduisent au peuplement du niveau $^4\text{F}_{7/2}$ selon le processus ($^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{F}_{7/2}$), ou un ion Er^{3+} dans l'état $^4\text{I}_{9/2}$ et un ion dans l'état $^4\text{I}_{11/2}$ mène à peupler le niveau $^4\text{F}_{5/2}$ ($^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{F}_{5/2}$). La relaxation

non radiative de $^4F_{7/2}$ suivie de celle de $^4F_{5/2}$ permet remplir les niveaux thermalisés ($^4S_{3/2} + ^2H_{11/2}$), qui émettent une fluorescence verte autour de 545 nm.

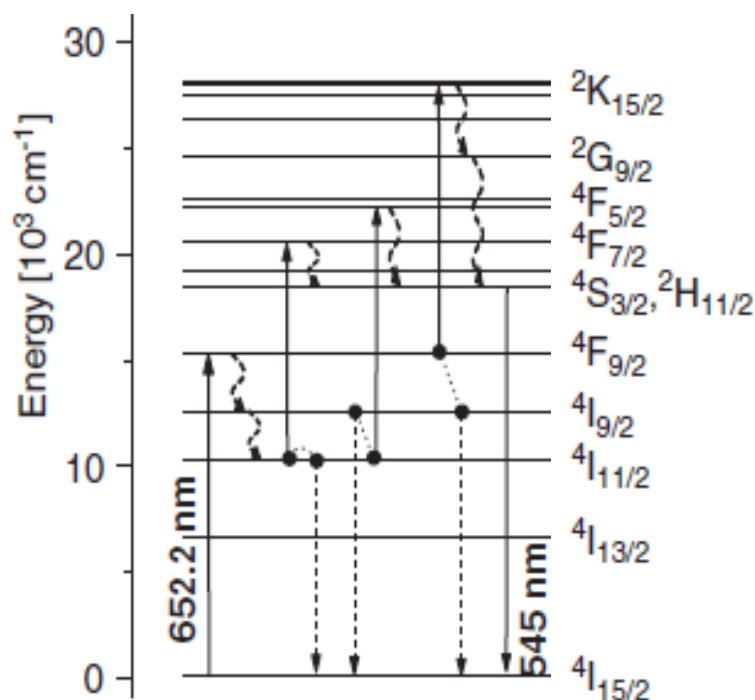
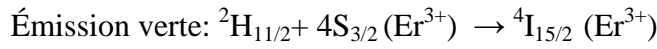
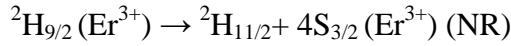
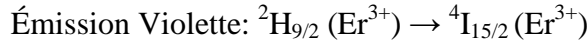
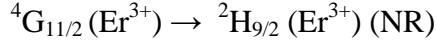
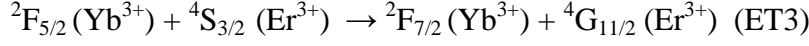
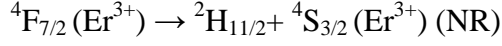
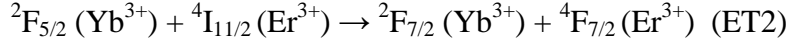
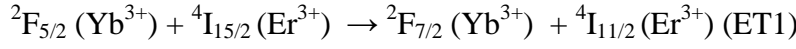


Figure III-5 : Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4F_{9/2}$ [30]

III-8-2. Cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+}

Dans le cas du co-dopage, l'ion sensibilisateur le plus utilisé est Yb^{3+} à cause de la disponibilité de sources d'excitation autour de 980 nm en utilisant principalement surtout des diodes lasers ou un laser Ti- Saphir accordable dans le proche infra-rouge [31-34]. Les niveaux de haute énergie des ions Er^{3+} sont peuplés par le processus de transfert d'énergie (ET) à partir des ions Yb^{3+} et la relaxation non radiative (NR) des niveaux supérieurs vers les

plus bas niveaux des ions Er^{3+} . Les émissions observées auront lieu selon la succession des processus suivants :



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

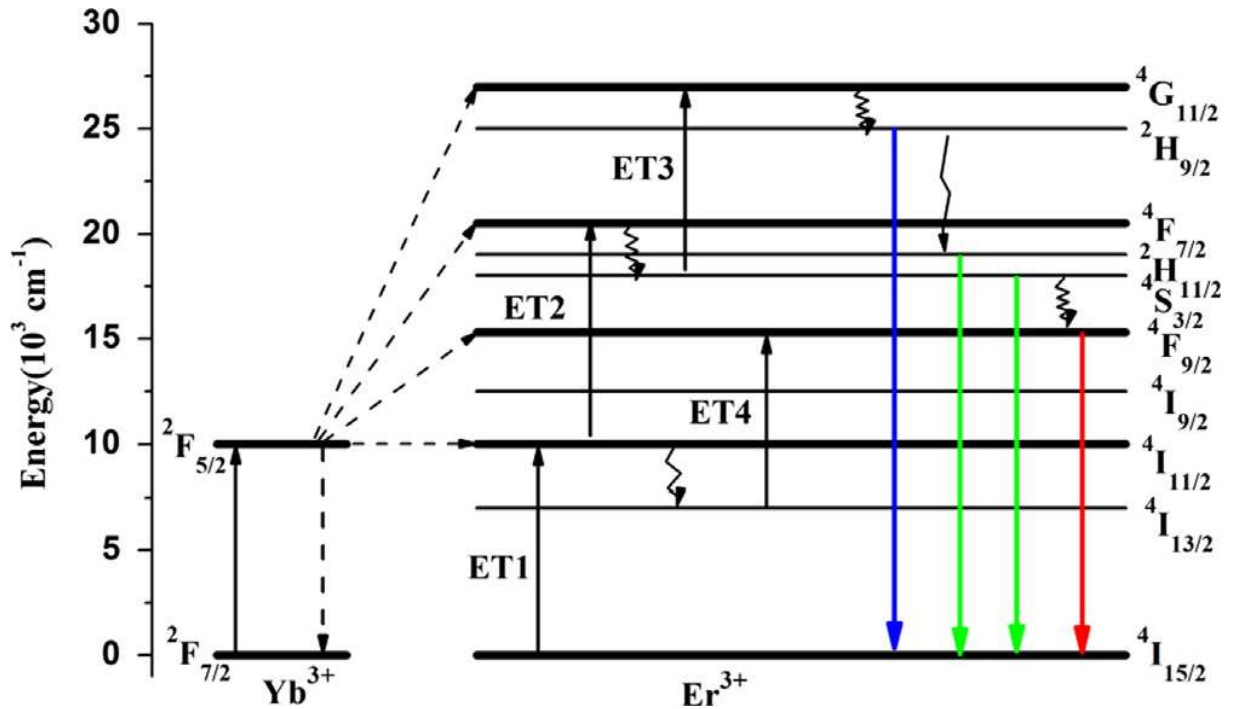
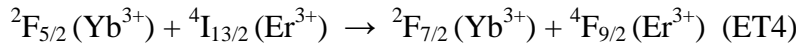
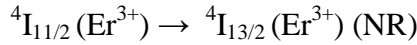
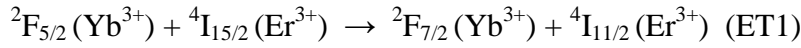


Figure III-6 : Processus d'upconversion dans le cas d'un co-dopage Er^{3+} , Yb^{3+} [31]

Références bibliographiques

- [1] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750
- [2] G.S. Ofelt, Jour. Phys. Chem. 37 (1962) 511
- [3] A.A Kaminski, Laser crystal. Their Physics Properties (Springer- Verlag, Berlin) 1990
- [4] M. J. Weber, Phys. Rev. 157(1967) 262
- [5] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, Phys. Rev. B 8 (1973) 47
- [6] M. P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, J. Lumin. 136 (2013) 221
- [7] K. Labbaci, Thèse de doctorat d'état, Université Badji Mokhtar-ANNABA (2006)
- [8] W.T. Carnall, P.R.Fields, B.G.Wybourne, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3797
- [9] W.T. Carnall, P.R.Fields, K.Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4412
- [10] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience, New York) 1965
- [11] L.A. Riseberg, M.J. Weber, Progress in Optics 14 (1976) 91
- [12] G. Bruhat, Optique version revue et complétée par A. Kastler (Masson, Paris) 1965
- [13] J.P. Perez, Optique. Fondements et applications (Masson, Paris) 1996
- [14] W. F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. 7 (1971) 153
- [15] F. Auzel, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 22 (1996) 507
- [16] B. R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (Mc Graw-Hill, New York) 1963
- [17] C. W. Nielson, G. F. Koster, Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations (The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts) 1963
- [18] A. A. Kaminski, Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Scheme, Livre, (CRC press, Boca Raton) 1996
- [19] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion, J.A. Caird, S.E. Stokowski, J. Opt. Soc. Am, 102 (1986) 113
- [20] D.E. Mc Cumber, Phys. Rev. 136 (4A) (1964) A954
- [21] J.P. Jouart, G. Mary, J. Phys IV, Colloque C7. 1 (1991) C7-335
- [22] X. Luo, K. Akimoto, Applied Surface Science 273 (2013) 257

- [23] D. R. Gamelin and H. U. Güdel, Top. Curr. Chem. 214 (2001) 1
- [24] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 829
- [25] S. Fischer, R. Martín-Rodríguez, B. Fröhlich, K. W. Krämer, A. Meijerink, J. C. Goldschmidt, J. Lumin. 153 (2014) 281
- [26] H. Guo, Optical Materials 29 (2007) 1840
- [27] F. Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, Y. Wang, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 20843
- [28] L. Xu, Y. Yu, X. Li, G. Somesfalean, Y. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, Optical Materials 30 (2008) 1284
- [29] H. Guo, J. Solid State Chemistry 180 (2007) 127
- [30] H. Yang, Z. Dai, Z. Sun, J. Lumin 124 (2007) 207
- [31] Y. Li, Z. Song, C. Li, R. Wan, J. Qiu, Z. Yang, Z. Yin, Y. Yang, X. Wang, Q. Wang, Ceramics International 39 (2013) 8911
- [32] J.F. Suyver, J. Grimm, K.W. Krämer, H.U. Güdel, J. Lumin 114 (2005) 53
- [33] Y. Li, Y. Pan, Optik 124 (2013) 5131
- [34] S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, A.G. Stefan, O. Toma, Physica B 413 (2013) 55

CHAPITRE IV

*Propriétés spectroscopiques des ions
 Er^{3+} en simple dopage et en co-dopage
avec des ions Yb^{3+} dans les matrices
 MF_2 ($M = Cd, Sr$)*

IV-1. Mesure d'absorption et analyse de Judd-Ofelt**IV-1-1. Cas de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$**

Le monocristal de CdF_2 dopé par des ions Er^{3+} avec une concentration molaire nominale de 1%, ce qui équivaut à une concentration de $2.56 \times 10^{20} \text{ ion.cm}^{-3}$ et d'épaisseur 4.47 mm a été utilisé pour l'enregistrement du spectre d'absorption à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde de 300 à 1800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 de type VARIAN du CRNA Alger avec la collaboration de Dr L. Guerbous. La matrice étant isotrope, un seul spectre d'absorption est donc enregistré en lumière non polarisée.

Le spectre d'absorption se présente en deux parties. La première partie du spectre concernant le domaine UV-Visible est enregistrée entre 300 et 650 nm. Elle est formée de plusieurs bandes d'absorption bien structurées constituées de raies relativement étroites correspondant à l'absorption à partir de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les différents multiplets situés dans le domaine proche UV-Visible des ions Er^{3+} . Les bandes observées sont positionnées aux longueurs d'ondes 376, 406, 446, 488, 517, 537, 656 nm correspondant aux transitions $^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}, ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ respectivement (Figure IV-1-b). La deuxième partie du spectre montre des bandes d'absorption relativement larges du domaine proche infrarouge, associées à l'absorption des multiplets $^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} . Ces bandes sont respectivement positionnées autour des longueurs d'onde 799, 961, 1505 nm (Figure IV-1-a). La résolution spectrale est de 0,2 nm pour la région spectrale UV-Visible et 0,8 nm pour le domaine proche infrarouge. Les spectres sont enregistrés en densité optique (D.O.) selon la relation $D.O. = \log(I_i/I_t)$ où I_i est l'intensité lumineuse incidente sur l'échantillon et I_t l'intensité transmise.

Le nombre élevé des multiplets de l'ion Er^{3+} rend la détermination des paramètres de Judd-Ofelt assez fiable (contrairement à l'ion Yb^{3+} par exemple qui possède une seule bande d'absorption). D'autre part, l'écart d'énergie entre la configuration fondamentale et la première configuration excitée est assez important pour les deux ions dans la plupart des matrices fluorures ($\sim 90\,000 \text{ cm}^{-1}$).

A l'aide du logiciel graphique Origin, nous avons traité le spectre d'absorption enregistrés par soustraction du fond continu et nous avons calibré ce spectre en section efficace d'absorption

(Figure IV-2) en utilisant la relation I-14, $\sigma_{abs} = \frac{\ln 10}{LN} DO$ où L est l'épaisseur de l'échantillon

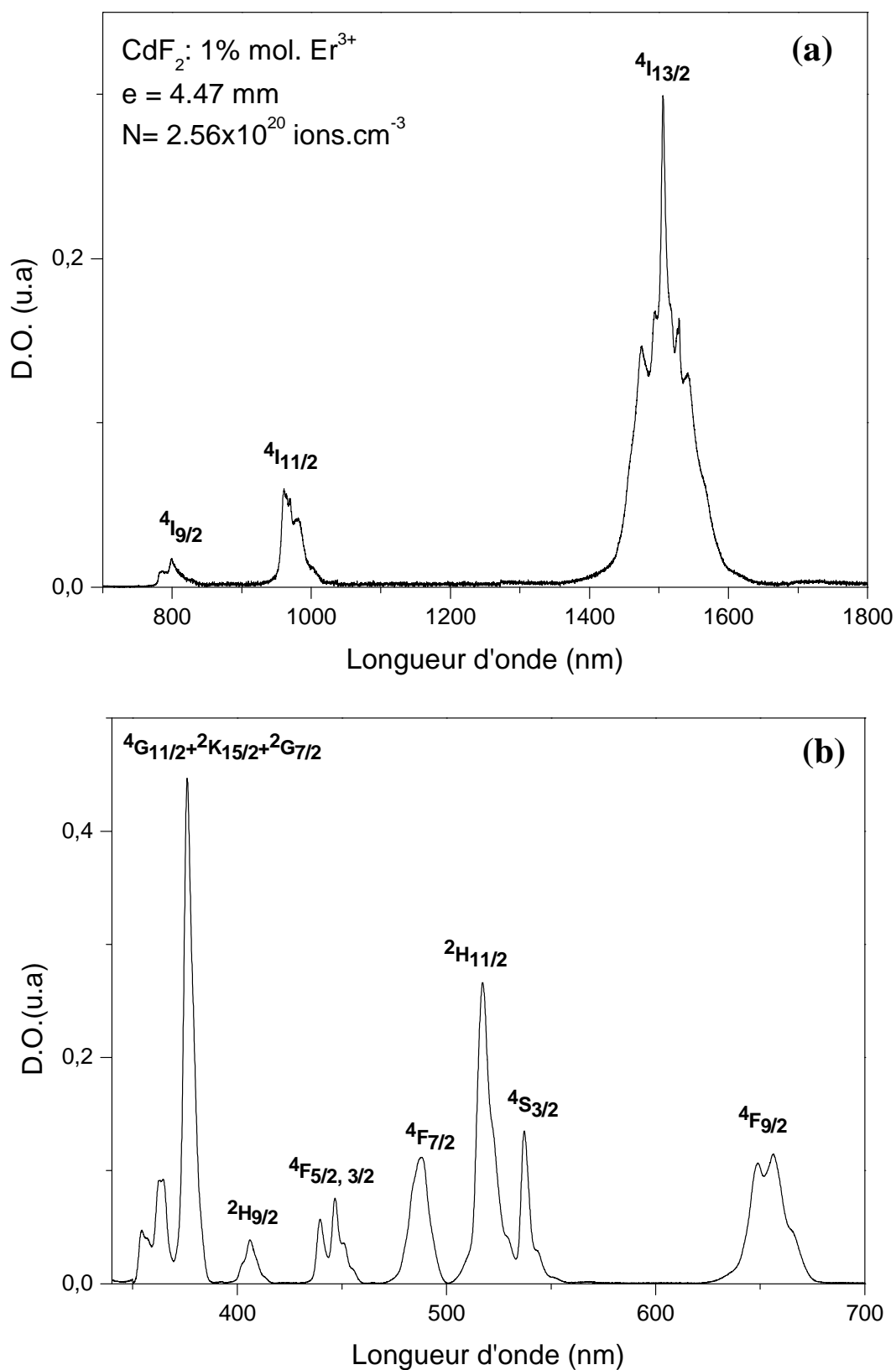


Figure IV-1 : Spectre d'absorption à température ambiante de CdF_2 : Er^{3+} (1% mol.)
 (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

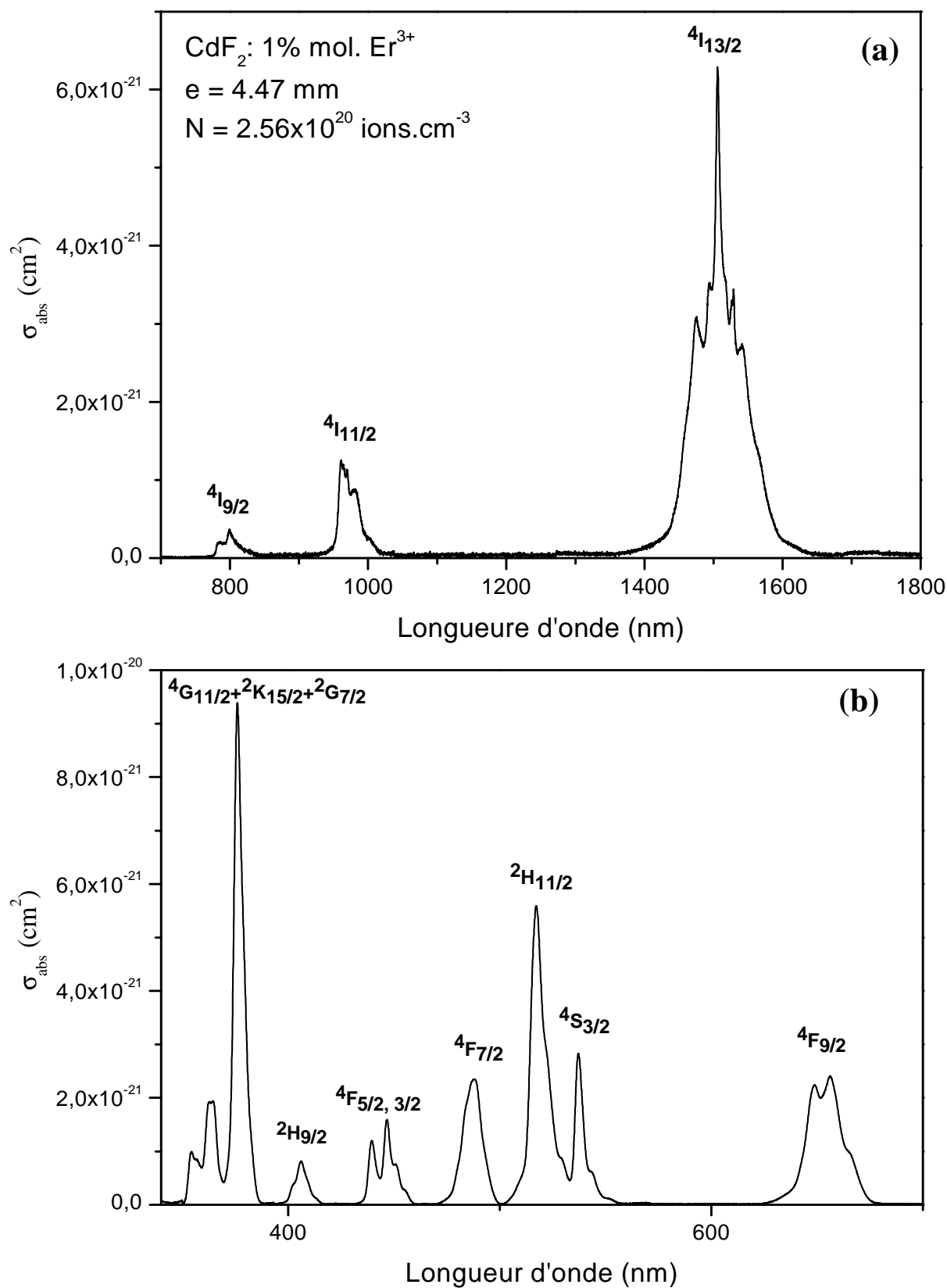


Figure IV-2 : Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CdF}_2: \text{Er}^{3+}$ calibré en section efficace (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

en cm et N la concentration en ions dopants. Ensuite, nous avons délimité le domaine de chaque multiplet (Figure IV-3).

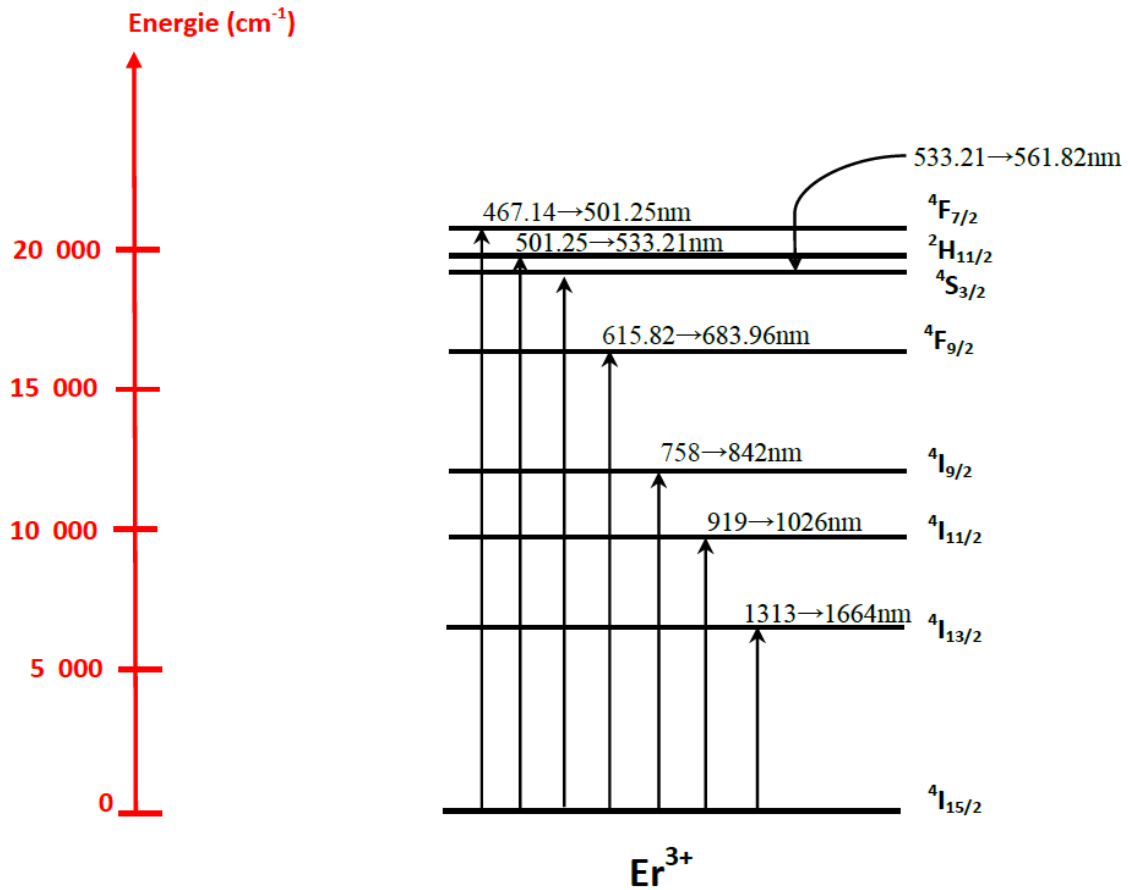


Figure IV-3 : Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2

Nous avons calculé la longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ à l'aide de la relation suivante

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

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

Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau (IV-1).

Tableau IV-1 : Sections efficaces intégrées $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2

CdF_2: 1% Er^{3+}					
Transition $^4I_{15/2} \rightarrow$	Intervalle (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda) d\lambda$	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda DO(\lambda) d\lambda$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ (* $10^{-20} cm^2 \cdot nm$)
$^4I_{13/2}$	1313.0 \rightarrow 1664.0	17.82	26915.55	1510.0	35.8665
$^4I_{11/2}$	919.0 \rightarrow 1026.0	1.92	1872.01	973.8	3.8684
$^4I_{9/2}$	758.0 \rightarrow 842.0	0.49	395.58	805.0	0.9888
$^4F_{9/2}$	615.8 \rightarrow 684.0	2.34	1532.04	654.4	4.7111
$^4S_{3/2}$	533.2 \rightarrow 561.8	0.78	421.88	539.7	1.5729
$^2H_{11/2}$	501.3 \rightarrow 533.2	2.62	1360.35	519.5	5.2687
$^4F_{7/2}$	467.1 \rightarrow 501.3	1.26	615.35	487.0	2.5426

Les forces de transitions dipolaires magnétiques qui sont indépendantes de la matrice, ont été calculées à partir de l'équation III-8.

Le tableau IV-2 résume l'ensemble des forces de transitions dipolaires magnétiques et électriques à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ vers les différents multiplets excités ($^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$) de l'ion Er^{3+} dans les matrice CdF_2 .

Tableau IV-2: Forces de transition dipolaires magnétiques ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaires électriques mesurées ($S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées ($S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ de $CdF_2 : Er^{3+}$

CdF_2: 1% Er^{3+}					
Transition $\rightarrow ^4I_{15/2}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DM})$ ($10^{-20} cm^2$)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ ($10^{-20} cm^2$)	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ ($10^{-20} cm^2$)	$ S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE} $ ($10^{-20} cm^2$)
$^4I_{13/2}$	1510.0	0.7052	2.0084	1.8951	0.1133
$^4I_{11/2}$	973.8	0	0.4671	0.5411	0.0740
$^4I_{9/2}$	805.0	0	0.1444	0.0731	0.0713
$^4F_{9/2}$	654.4	0	0.8464	0.8245	0.0219
$^4S_{3/2}$	539.7	0	0.3427	0.2899	0.0528
$^2H_{11/2}$	519.5	0	1.1923	1.1928	0.0005
$^4F_{7/2}$	487.0	0	0.6138	0.8609	0.2471

Nous remarquons un bon accord entre les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{mes}}$ et dipolaires électriques calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{cal}}$ (Figure IV-4).

Les forces de transitions mesurées S_{mes} sont utilisés pour obtenir les paramètres phénoménologiques Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 qui sont caractéristiques d'une combinaison d'ion TR-matrice hôte donnée, en prenant en compte que les sept premières transitions dans la procédure d'ajustement.

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.

Les valeurs des paramètres phénoménologiques de JO pour la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ sont : $\Omega_2 = 1.284$, $\Omega_4 = 0.413$ et $\Omega_6 = 1.272$ (10^{-20}cm^2) avec un écart type $\delta_{\text{rms}} = 0.148 \times 10^{-20} \text{cm}^2$.

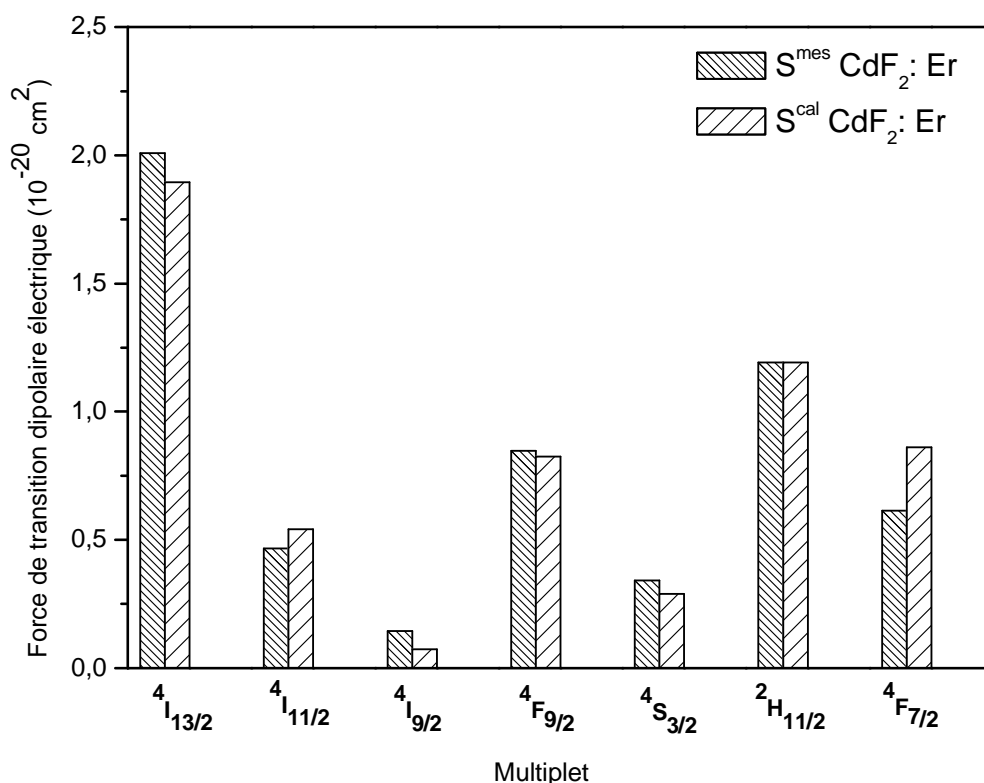


Figure IV-4: Forces de transition dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{mes}}$ et dipolaires électriques calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{\text{cal}}$ des sept premiers multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2

CHAPITRE IV : Propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} en simple dopage

et en co-dopage avec des ions Yb^{3+} dans les matrices MF_2 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}$)

Les probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétiques entre les niveaux, les durées de vie radiative et les rapports de branchement sont reportées dans le tableau IV-3. Les durées de vie radiative des niveaux $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ sont : 7.066, 6.718, 1.184, 0.577, 0.500 ms respectivement.

Tableau IV-3 : Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er^{3+} dans CdF_2

CdF ₂ : 1% Er					
Transitions	$\bar{\lambda}(nm)$	$A_{DE} (s^{-1})$	$A_{DM} (s^{-1})$	$\beta \%$	$\tau_{rad} (ms)$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1510.0	100.10	41.42	100	7.066
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	973.8	124.34	0	84.54	6.718
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2741.9	15.51	9.00	16.46	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	805.0	35.69	0	43.17	12.094
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1724.2	45.22	0	54.68	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	4645.4	0.61	1.17	2.15	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	654.4	749.27	0	88.7	1.184
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1154.8	31.11	0	3.68	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1995.0	54.19	6.10	7.14	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3496.6	1.31	2.76	0.48	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	539.7	1173.88	0	67.63	0.577
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	839.8	475.25	0	27.38	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1210.6	34.30	0	1.98	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1637.3	51.64	0	2.97	
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	3079.0	0.63	0	0.04	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	519.5	1804.74	0	90.33	0.500
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	792.0	49.56	63.00	5.63	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1113.8	22.63	8.14	1.54	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1465.0	42.37	0.69	2.16	
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	2521.5	6.65	0.14	00.34	
$\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	13927.0	0.01	0	0.0004	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	487.0	2372.5091	0	86.85	0.3661
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	718.8	119.1873	0	4.36	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	974.2	109.1873	0	4.00	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1232.7	103.6869	11.8547	4.23	
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	1903.9	2.1568	12.5807	00.54	
$\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	4988.4	0.0058	0	0.0002	
$\rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	7772.4	0.4485	0	00.02	

IV-1-2. Cas des monocristaux SrF_2 :1.3% mol. Er^{3+}

Le spectre d'absorption d'un monocristal SrF_2 dopé par des ions Er^{3+} d'épaisseur 3.6 mm respectivement avec une concentrations de $2.67 \times 10^{20} \text{ ion.cm}^{-3}$ est enregistré à température ambiante dans le domaine spectral de 300 à 1800 nm. Cette matrice est aussi isotrope, donc un seul spectre d'absorption est enregistré en lumière non polarisée. Le spectre est divisé en deux domaines : le domaine infra-rouge de 770-1670 nm (figure IV-5-a) et le domaine UV-Visible de 300 à 650 nm (figure IV-5-b). Le domaine Infra-rouge est caractérisé par les transitions entre le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ est les niveaux excités $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$. Le domaine UV-Visible correspondant à l'absorption à partir de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les différents multiplets proche UV-Visible des ions Er^{3+} ($^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

Nous avons utilisé la même méthode pour calibrer le spectre d'absorption en section d'efficace d'absorption (Figure IV-6). Les valeurs de longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ et les

sections efficaces intégrées $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ pour chaque transition de l'ion Er^{3+} sont présentées

dans le tableau IV-4

Tableau IV-4 : Sections efficaces intégrées $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Er^{3+} dans la matrice SrF_2

SrF_2 : 1.3 % Er^{3+}					
Transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Intervalle	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda) d\lambda$	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda DO(\lambda) d\lambda$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ (* $10^{-20} \text{cm}^2 \cdot \text{nm}$)
$^4\text{I}_{13/2}$	1322 \rightarrow 1670	19.20	29137.80	1517.3	46.0877
$^4\text{I}_{11/2}$	918 \rightarrow 1044	2.19	2140.74	977.1	5.2584
$^4\text{I}_{9/2}$	770.8 \rightarrow 871.3	0.92	746.71	811.1	2.2070
$^4\text{F}_{9/2}$	617.2 \rightarrow 690.2	3.23	2104.20	654.1	7.7213
$^4\text{S}_{3/2}$	533.2 \rightarrow 561.8	0.57	307.12	542.2	1.3594
$^2\text{H}_{11/2}$	520.3 \rightarrow 536.1	2.49	1295.48	520.9	5.9686
$^4\text{F}_{7/2}$	468.1 \rightarrow 501.7	1.56	761.09	487.4	3.7481

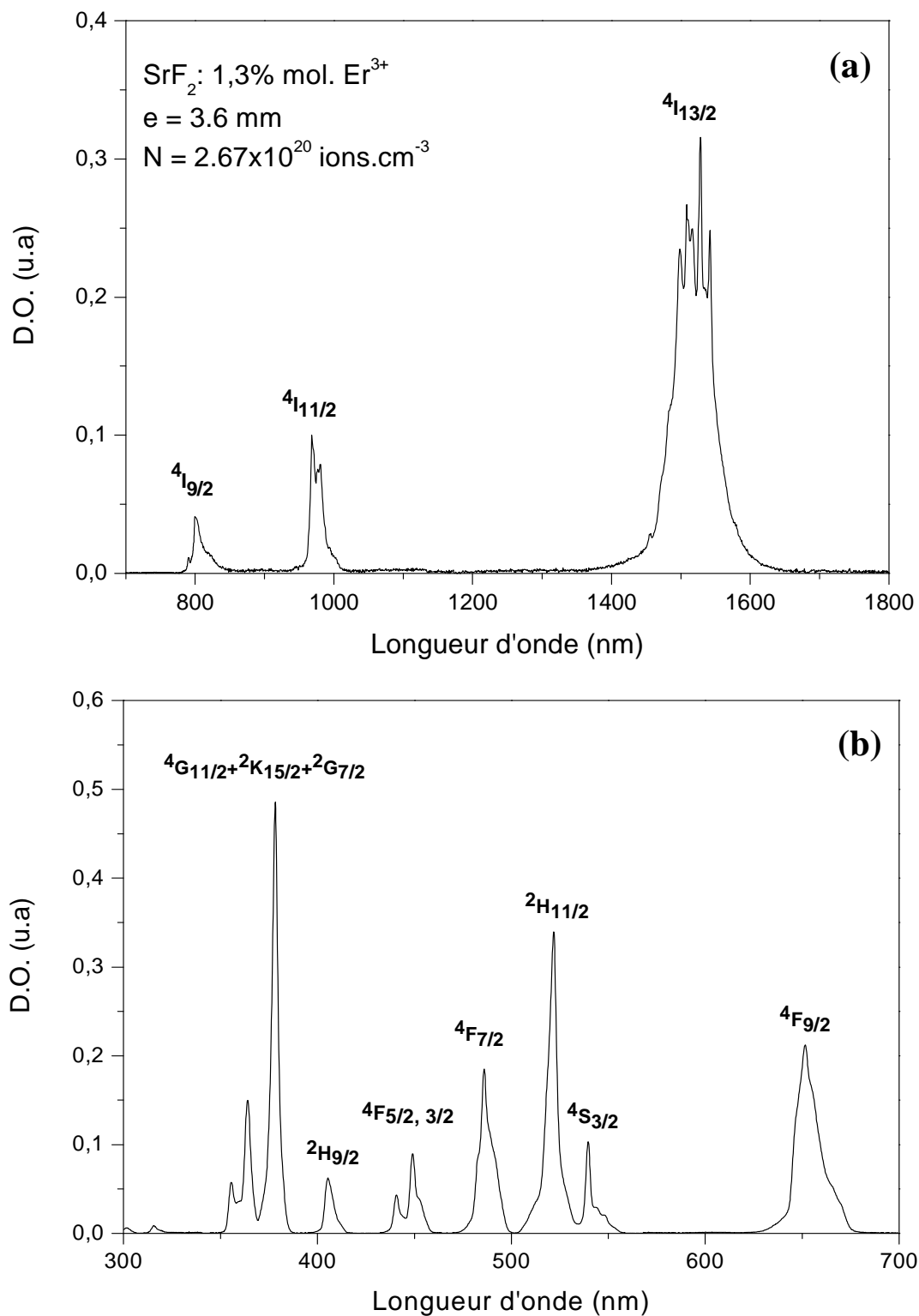


Figure IV-5 : Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ (1.3% mol.)
(a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

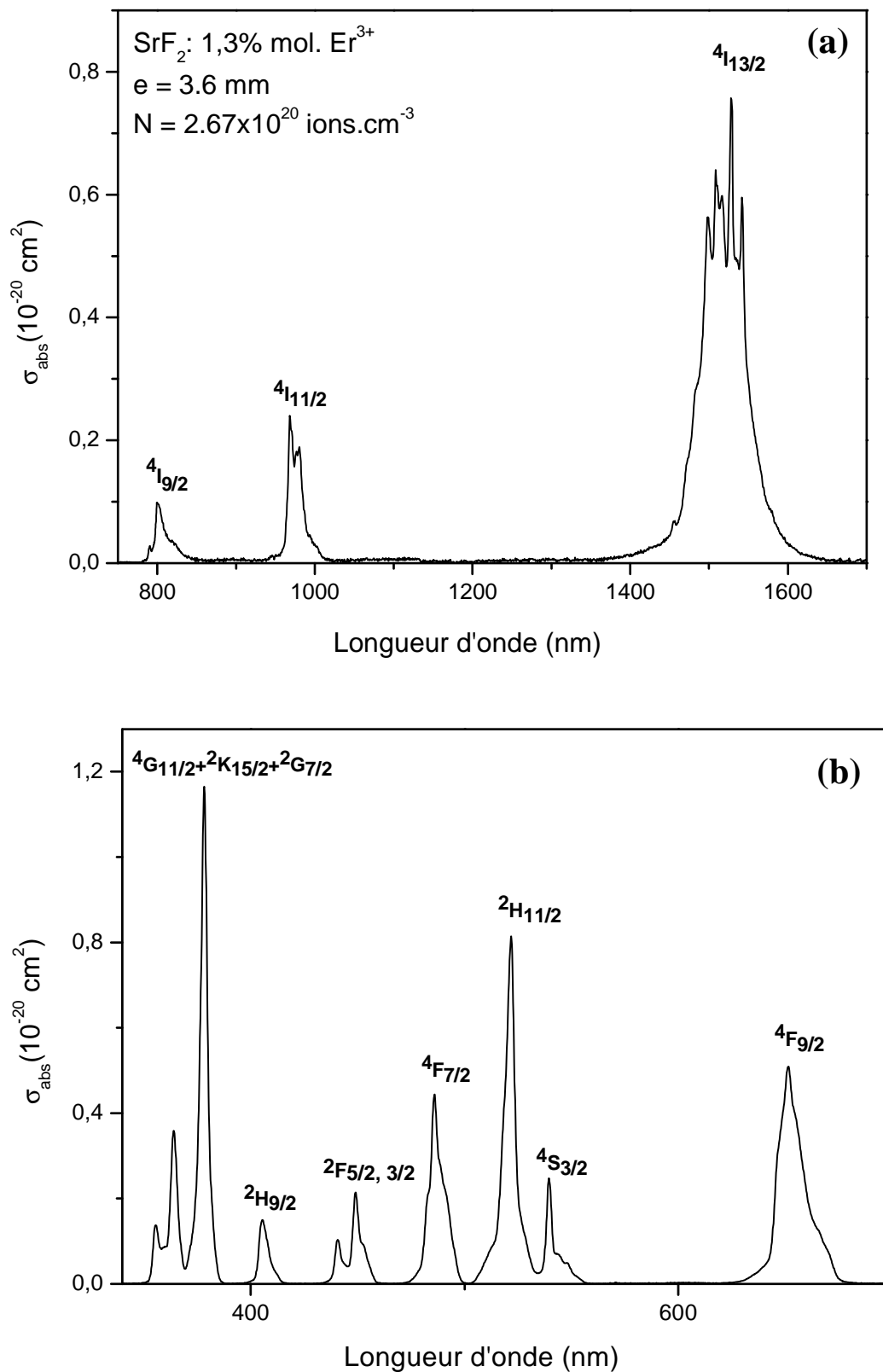


Figure IV-6 : Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ calibré en section efficace (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

Les forces de transition dipolaires magnétiques et électriques des transitions à partir du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les différents multiplets excités ($^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$) de l'ion Er^{3+} dans les matrices SrF_2 sont regroupées dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Forces de transition dipolaires magnétiques ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaires électriques mesurées ($S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées ($S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ de $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$

$\text{SrF}_2 : 1.3 \% \text{Er}^{3+}$					
Transition $\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DM})$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10^{-20} cm^2)	$ S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE} $ (10^{-20} cm^2)
$^4\text{I}_{13/2}$	1517.3	0.7052	3.1622	2.9467	0.2155
$^4\text{I}_{11/2}$	977.1	0	0.7008	0.8108	0.1100
$^4\text{I}_{9/2}$	811.1	0	0.3539	0.1861	0.1678
$^4\text{F}_{9/2}$	654.1	0	1.5373	1.5257	0.0116
$^4\text{S}_{3/2}$	542.2	0	0.3265	0.4444	0.1179
$^2\text{H}_{11/2}$	520.9	0	1.492	1.494	0.0020
$^4\text{F}_{7/2}$	487.4	0	1.0015	1.3896	0.3881

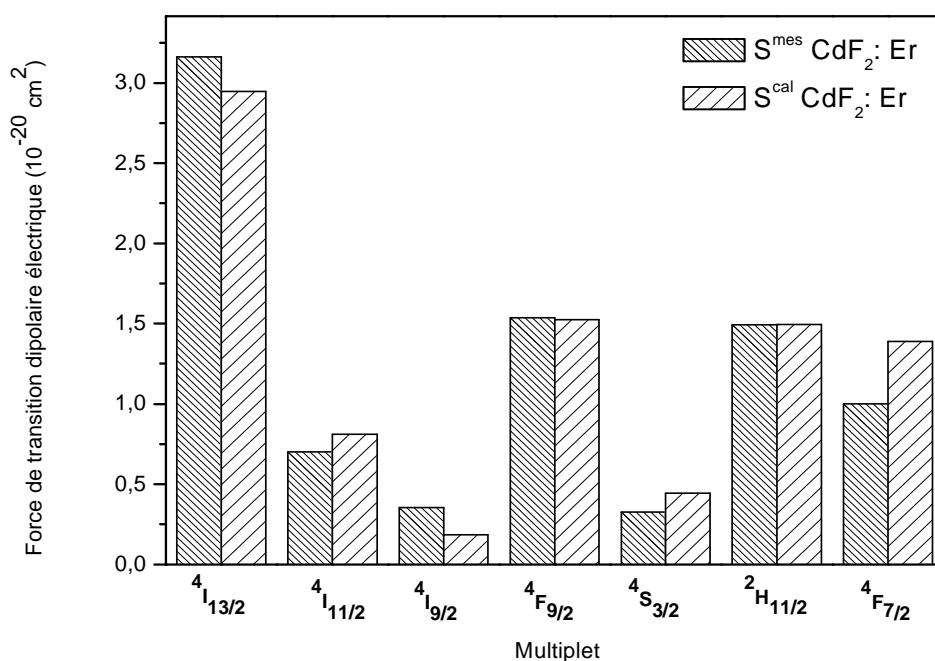


Figure IV-7: Forces de transition dipolaires électriques mesurées ($S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées ($S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice SrF_2

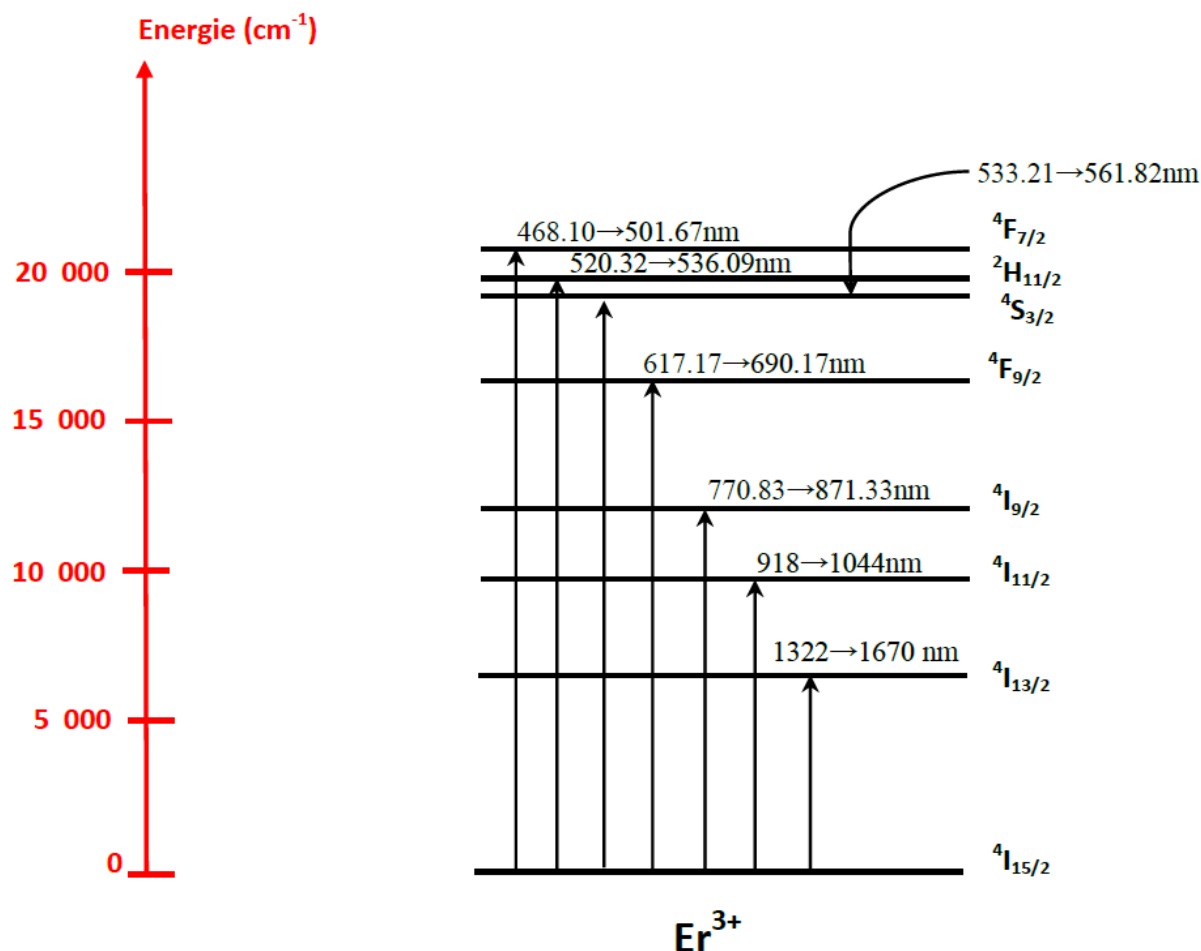


Figure IV-8 : Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice SrF_2

Les paramètres JO (Ω_2 , Ω_4 et Ω_6) ont été déterminés de la même manière que lors des calculs concernant CdF_2 . Le meilleur ajustement a été opéré en tenant compte des 7 transitions et a donné les valeurs suivantes : $\Omega_2 = 1.226$, $\Omega_4 = 1.106$ et $\Omega_6 = 1.951$ (en 10^{-20} cm^2) avec un écart quadratique moyen $\delta_{\text{rms}} = 0.251 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Les probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétique, les durées de vie radiative et les rapports de branchement sont reportés dans le tableau IV-6. Les durées de vie radiatives des niveaux $4I_{13/2}$, $4I_{11/2}$, $4F_{9/2}$, $4S_{3/2}$ et $2H_{11/2}$ sont 6.822, 6.1, 0.861, 0.505, 0.531 et 0.292 ms respectivement avec de grandes valeurs des rapports de branchement de transition associées à ces niveaux vers le multiplet fondamental $4I_{15/2}$ où les valeurs obtenues sont respectivement : 100, 85, 90, 67, 90 et 84%.

CHAPITRE IV : Propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} en simple dopage

et en co-dopage avec des ions Yb^{3+} dans les matrices MF_2 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}$)

Tableau IV-6 : Probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er^{3+} dans SrF_2

SrF_2: 1.3% Er^{3+}					
Transitions	$\bar{\lambda}(\text{nm})$	$A_{\text{DE}} (\text{S}^{-1})$	$A_{\text{DM}} (\text{S}^{-1})$	$\beta \%$	$\tau_{\text{rad}} (\text{ms})$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1517.3	115.50	31.09	100	6.822
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	977.1	138.87	0	84.68	6.098
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2744.0	18.29	6.84	15.32	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	812.0	66.65	0	56.25	8.44
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1746.8	50.34	0	42.48	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	4806.4	0.69	0.80	01.26	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	654.1	1045.36	0	89.99	0.861
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1149.6	44.9	0	03.86	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1978.4	63.01	4.76	05.83	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3362.4	1.26	2.36	00.31	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	542.2	13335.98	0	67.44	0.505
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	843.8	540.95	0	27.31	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1218.4	39.31	0	01.98	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1632.2	63.97	0	03.23	
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	3171.8	0.67	0	00.03	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	520.9	1688.42	0	89.65	0.531
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	793.3	60.93	47.76	05.77	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1115.8	30.32	6.16	01.94	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1453.2	44.26	0.54	02.38	
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	2559.3	4.75	0.10	00.26	
$\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	13252.8	0.02	0	0.0009	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	487.4	2876.75	0	83.95	0.292
$\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	717.9	240.98	0	07.03	
$\rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	972.4	158.84	0	04.64	
$\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1219.0	128.83	9.34	04.01	
$\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	1912.2	2.72	9.46	00.36	
$\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	4817.8	0.01	0	0.0004	
$\rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	7562.0	0.52	0	00.02	

IV-1-3. Cas de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}

Nous avons aussi enregistré un spectre d'absorption à température ambiante pour la matrice CdF_2 codopé 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} . Le spectre est présenté sur la figure IV-9 en densité optique et il est calibré en section efficace d'absorption sur la figure IV-10. Ce spectre est semblable au spectre d'absorption de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} sauf qu'il présente un pic très intense à 975nm correspond à la transition $^2\text{F}_{7/2}$ vers $^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Ceci est une caractéristique de l'ion Ytterbium marqué par une forte absorption de son unique multiplet $^2\text{F}_{5/2}$. Ce pic associé se chevauche avec la bande d'absorption du niveau $^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} autour de 980nm. À cause de ce chevauchement, nous ne pouvons en tenir compte dans le calcul JO. Le reste des bandes d'absorption dans la région infrarouge (Figure IV-9-a) sont l'absorption des niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ et des niveaux UV-Visible (Figure IV-9-b) correspondant aux transitions ($^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}, ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{9/2}$) $\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

La procédure de calcul des paramètres JO est identique à celle adoptée pour les deux matrices précédentes. Le meilleur ajustement a été opéré en tenant compte des six premières transitions et a donné les valeurs suivantes : $\Omega_2 = 1.057$, $\Omega_4 = 0.524$ et $\Omega_6 = 1.108$ (en 10^{-20}cm^2) avec un écart quadratique moyen $\delta_{\text{rms}} = 0.104 \times 10^{-20}\text{cm}^2$. Les paramètres JO de la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} sont de même ordre de grandeur que ceux trouvés pour la même matrice hôte mono-dopée par les ions Er^{3+} .

Tableau IV-7 : Sections efficaces intégrées $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{\text{abs}} d\lambda$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2 :1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}

CdF_2: 1% Er^{3+}, 4% Yb^{3+}					
Transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Intervalle (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda) d\lambda$	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda DO(\lambda) d\lambda$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{\text{abs}} d\lambda$ (* $10^{-20}\text{cm}^2.\text{nm}$)
$^4\text{I}_{13/2}$	1365→1653	10.19143	15406.6023	1511.7	32.5921
$^4\text{I}_{9/2}$	762→836	0.2911	233.3212	801.5	0.9247
$^4\text{F}_{9/2}$	621→680	1.44181	943.1424	654.1	4.6225
$^4\text{S}_{3/2}$	533.5→561	0.4409	238.12713	540.1	1.4252
$^2\text{H}_{11/2}$	501→533.5	1.46296	760.6015	519.9	4.6886
$^4\text{F}_{7/2}$	471→501	0.76542	373	487.3	2.4605

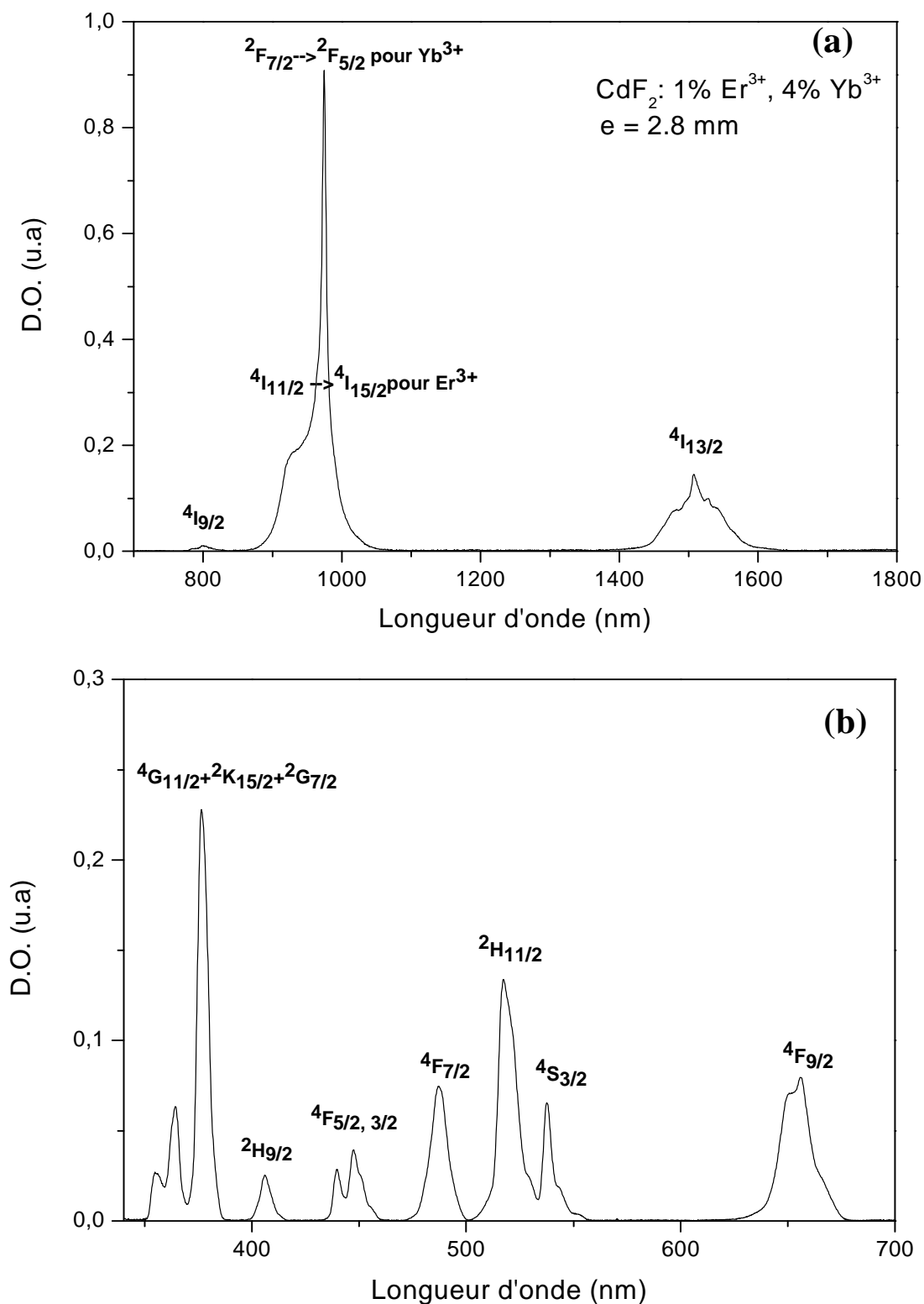


Figure IV-9: Spectre d'absorption à température ambiante de CdF_2 : Er^{3+} , Yb^{3+}
 (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

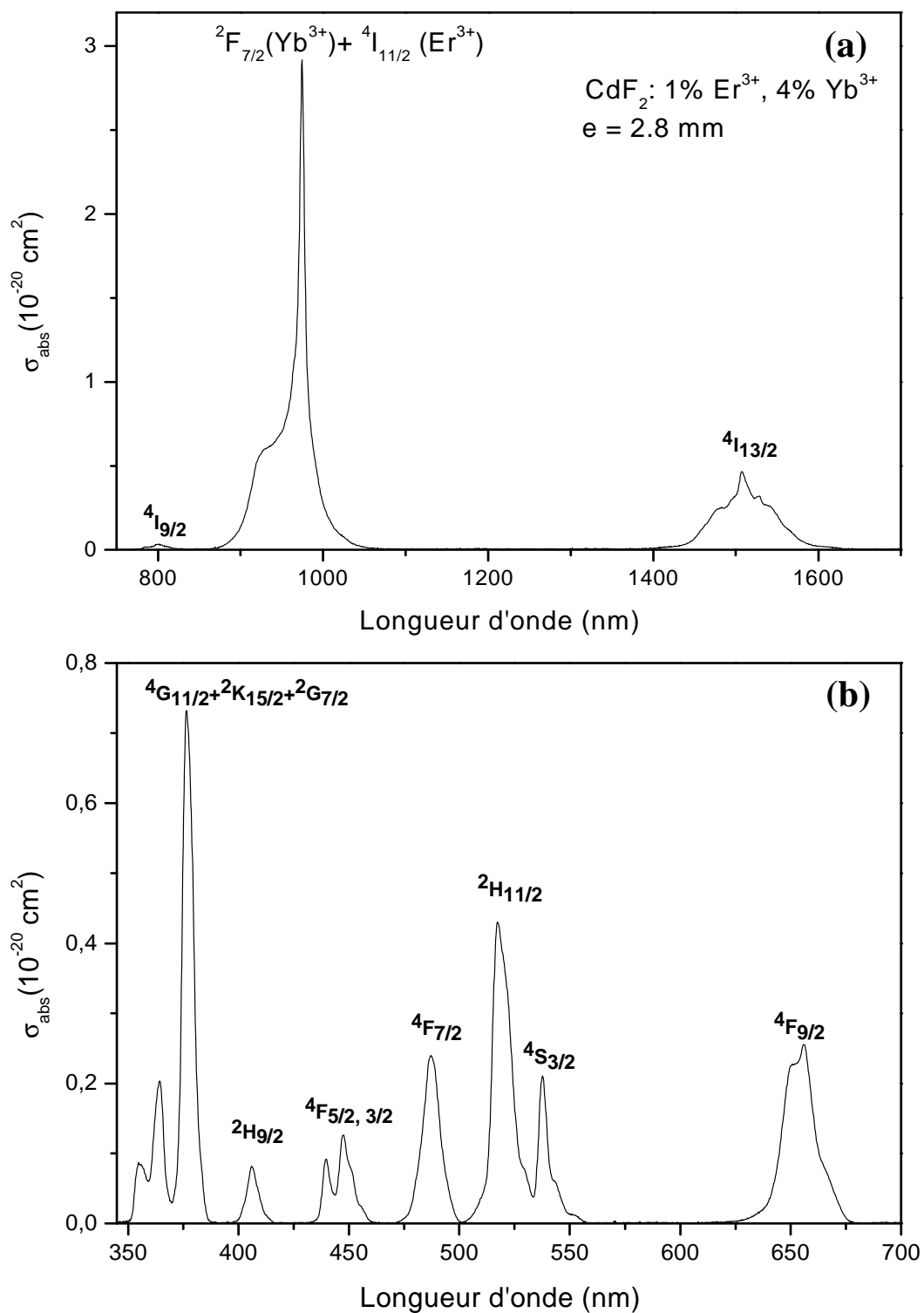


Figure IV-10: Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$ calibré en section efficace (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible.

Les forces de transition dipolaires magnétiques et électriques des transitions à partir du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les différents multiplets excités ($^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$) de l'ion Er^{3+} dans la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} sont regroupées dans le tableau IV-8. Les valeurs des résiduels calculés indiquent qu'il y a un bon ajustement dans notre calcul JO.

Tableau IV-8 : Forces de transition dipolaires magnétiques ($S_{JJ'}^{DM}$), dipolaires électriques mesurées ($S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées ($S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ de $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$, $4\% \text{Yb}^{3+}$

$\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$					
Transition $\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DM})$ (10^{-20}cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10^{-20}cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10^{-20}cm^2)	$ S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE} $ (10^{-20}cm^2)
$^4\text{I}_{13/2}$	1511.7	0.7052	1.7506	1.6682	0.082
$^4\text{I}_{9/2}$	801.5	0	0.1356	0.0893	0.046
$^4\text{F}_{9/2}$	654.1	0	0.8308	0.8086	0.022
$^4\text{S}_{3/2}$	540.1	0	0.3103	0.2524	0.058
$^2\text{H}_{11/2}$	519.9	0	1.0603	1.0625	0.002
$^4\text{F}_{7/2}$	487.3	0	0.5936	0.7738	0.18

Il découle de la procédure d'ajustement des paramètres de JO, la détermination des probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétique, les durées de vie radiative et les rapports de branchement qui sont regroupés dans le tableau IV-9.

Il y a lieu de noter que les paramètres radiatifs calculés par la méthode JO pour la matrice CdF_2 co-dopé par 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} sont du même ordre de grandeur que les paramètres radiatifs de la matrice CdF_2 mono-dopée par 1% Er^{3+} .

Tableau IV-9 : Probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice CdF_2 co-dopé

CdF_2: 1% Er^{3+}, 4% Yb^{3+}					
Transitions	$\bar{\lambda}(\text{nm})$	$A_{DE} (\text{S}^{-1})$	$A_{DM} (\text{S}^{-1})$	$\beta \%$	$\tau_{rad} (\text{ms})$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1511.7	87.82	41.28	100	7.746
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	801.5 1706.1	44.18 40.71	0 0	50.9 46.9	11.537
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	654.1 1153.1 3557.5	735.57 31.40 1.04	0 0 2.62	89.2 03.8 00.4	1.213
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ $\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	540.1 840.3 1655.9 3097.9	1019.80 413.10 45.14 0.54	0 0 0 0	67.6 27.4 03.00 00.04	0.663
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ $\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ $\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	519.9 792.4 1479.8 2533.6 13909.6	1604.24 46.90 35.72 5.46 0.0091	0 62.91 0.67 0.1414 0	89.8 06.2 02.0 00.3 0.0005	0.559
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ $\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ $\rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ $\rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ $\rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	487.3 719.1 1243.1 1910.8 4986.7 7773.6	2128.12 150.78 90.44 2.10 0.007 0.38	0 0 11.56 12.44 0 0	84.9 06.0 04.0 00.6 0.0003 00.02	0.399

IV-1-4. Analyse des paramètres de Judd-Ofelt obtenus

Les valeurs Ω_t obtenues sont comparées à celles d'autres matrices dopées par les mêmes ions Er^{3+} parmi lesquelles, il y a celles qui ont déjà donné lieu à une émission laser (Tableau IV-10). Le paramètre Ω_2 dans nos échantillons est du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans d'autres échantillons de type fluorure en prenant en compte l'erreur de calcul des paramètres de JO. Cependant, la valeur du paramètre Ω_2 est nettement plus élevée dans le cas des composés oxydes.

Tableau IV-10: Comparaison des paramètres Judd-Ofelt des monocristaux étudiés dopés par les ions Er^{3+} et autres cristaux fluorés et oxydes dopés Er^{3+}

Matériau	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	Ω_4/Ω_6	Ref.
CdF_2	1.284	0.413	1.272	0.325	Notre travail
SrF_2	1.226	1.106	1.951	0.567	Notre travail
CaF_2	0.870	3.440	9.470	0.363	[1]
	1.390	1.340	2.240	0.598	[2]
BaF_2	1.048	1.478	1.009	1.465	[31]
LiYF_4	1.700	1.060	1.721	0.615	[3]
	1.920	0.260	1.960	0.132	[4]
$\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	1.650	0.560	1.010	0.554	[5]
BaY_2F_8	1.900	0.760	1.300	0.585	[6]
LiGdF_4	0.905	2.470	4.920	0.502	[7]
KY_3F_{10}	1.932	0.729	1.953	0.37	[8]
Lu_2SiO_5	4.451	1.614	1.158	1.394	[9]
YbVO_4	5.50	1.96	2.34	0.837	[10]
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	6.54	1.89	1.81	1.044	[11]
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3})_2\text{SiO}_5$	5.52	1.38	0.91	1.516	[12]

La principale caractéristique du paramètre Ω_2 est qu'il est sensible à l'environnement local des ions de terres rares et souvent liée à l'asymétrie de la structure de coordination, la polarisabilité des ions ou des molécules de ligand et de la nature de la liaison. La petite valeur de Ω_2 pour nos échantillons indique une liaison ionique en raison de la compensation de charge due aux anions interstitiels F^- dans la structure de type fluorine dopée par des terres rares. L'interaction $\text{TR}^{3+} - \text{F}^-$ sera plus forte dans CdF_2 que dans SrF_2 due à la distance relativement courte $\text{TR}^{3+} - \text{F}^-$ dans le cas de CdF_2 [13]. Cette tendance est observée pour tous les composés fluorés par rapport aux oxydes. Par contre, les paramètres Ω_4 et Ω_6 sont liés à la rigidité du milieu dans lequel les ions de terres rares sont insérés. En général, il n'y a pas une règle de variation nette de ces deux paramètres. Leurs valeurs restent dans une certaine gamme, même en parcourant les composés fluorés aux oxydes.

Le facteur de qualité spectroscopique introduit par Kaminskii [14], défini comme $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ est fréquemment utilisé pour estimer l'efficacité d'émission laser des matériaux. Les valeurs obtenues pour CdF_2 et SrF_2 dopés par les ions d'Erbium sont 0.325 et 0.567 respectivement. Ces valeurs sont dans l'intervalle de 0.22 à 1.5 pour les ions Nd^{3+} dans différentes matrices hôtes [1–7] et elles sont dans la gamme des valeurs (0.126 à 3.372) rapportés dans la littérature [15] pour les ions Er^{3+} dans d'autres matrices hôtes. Le facteur de

qualité spectroscopique obtenu pour $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ est très proche de celui du matériau laser $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ ($\chi = 0.3$).

IV-2. Spectres d'excitation

IV-2-1. Cas de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$

L'enregistrement du spectre d'excitation de l'échantillon $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (Figure IV-11) a été réalisé par un spectrofluorimètre Perkin Elmer-LS 50B. Ce spectre est obtenu en fixant le monochromateur de sortie à l'émission verte de l'ion Er ($\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$) qui correspond à la transition $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ et fait varier la longueur d'onde d'excitation à partir du monochromateur d'entrée sur le domaine 200 - 510 nm. Le spectre d'excitation est riche en raies caractéristique des transition entre le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ et les multiplets excités $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{D}_{7/2}$ de l' Er^{3+} . Il est important de noter que, dans cette région le spectre d'excitation est très semblable au spectre d'absorption, ce qui indique que tous les niveaux d'absorption observés peuvent exciter l'émission verte des ions Er^{3+} .

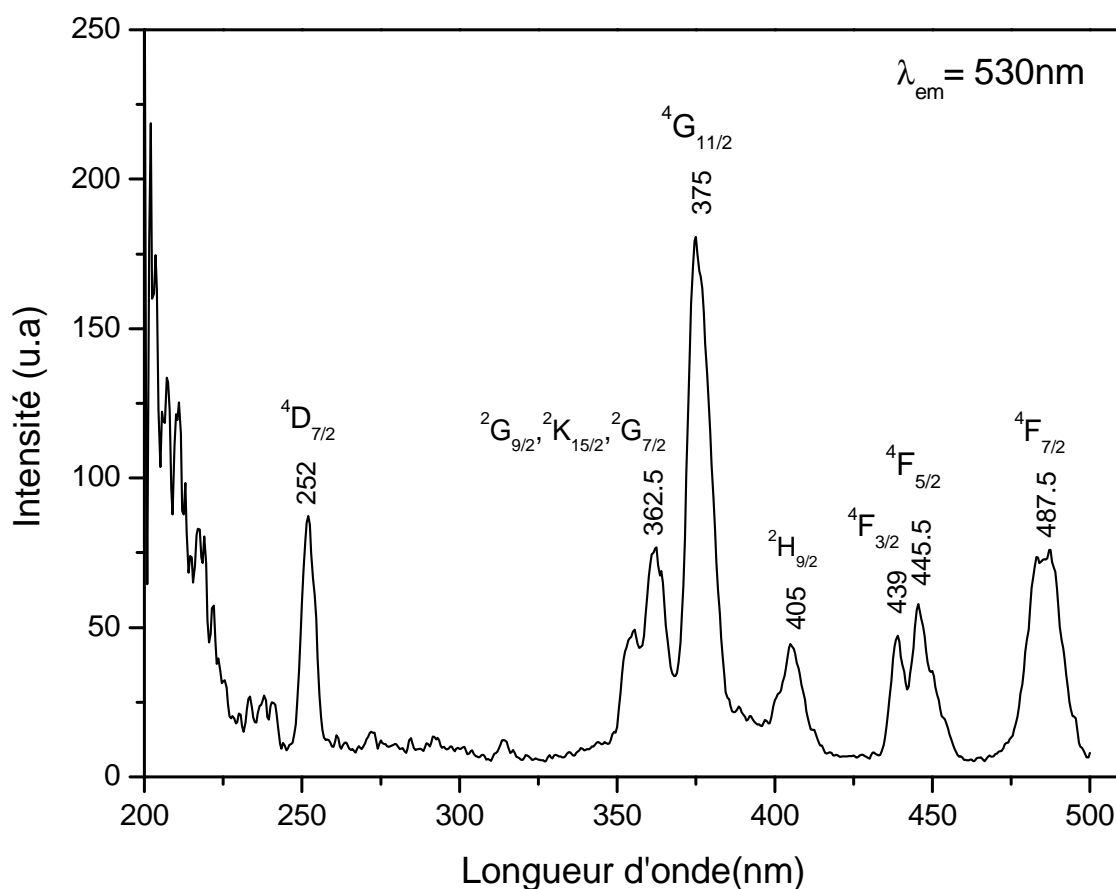
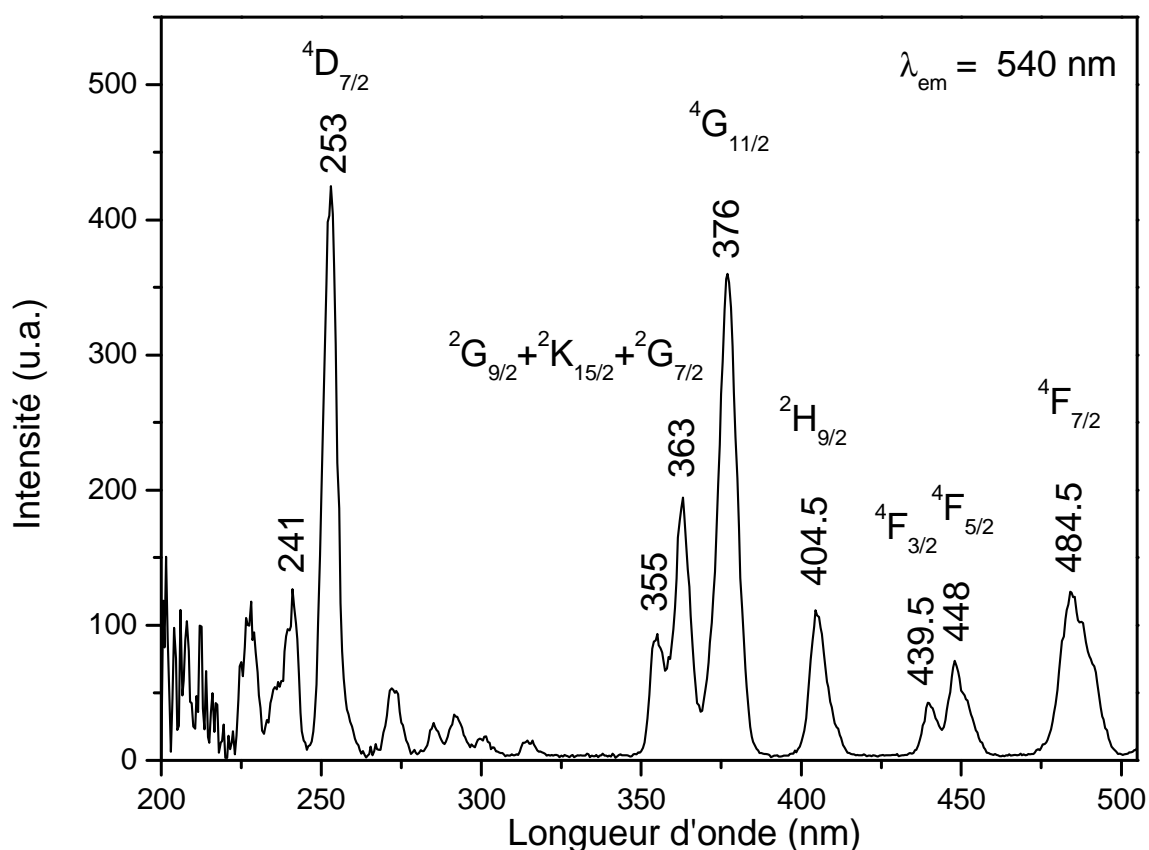


Figure IV-11: Spectre d'excitation $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$

IV-2-2. Cas de la matrice $\text{SrF}_2:1.3\% \text{Er}^{3+}$

Le spectre d'excitation de l'échantillon $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ (Figure IV-12) a été enregistré de la même manière que pour le spectre d'excitation de la matrice $\text{CdF}_2: \text{Er}^{3+}$. La longueur d'onde d'émission étant $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$. Le spectre d'excitation est nettement plus structuré que celui de $\text{CdF}_2: \text{Er}^{3+}$ montrant que la matrice SrF_2 absorbe moins que celle de CdF_2 dans la région spectrale proche UV (200 – 250 nm). Il est composé de plusieurs raies d'absorption correspondant aux transitions à partir du niveau $^4\text{I}_{15/2}$ vers les multiplet excités $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{D}_{7/2}$ de l' Er^{3+} . Les deux pics les plus intenses sont situés à 253 nm et 376 nm. Le pic à 376 nm a été attribué à la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, alors que le pic à 253 nm est attribué à $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{D}_{7/2}$. Il est à noter aussi que, dans cette région le spectre d'excitation est quasiment identique au spectre d'absorption.

**Figure IV-12 : Spectre d'excitation $\text{SrF}_2:1.3\% \text{Er}$**

IV-2-3. Cas de l'échantillon $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$

Le spectre d'excitation de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$ à $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$, présenté sur la figure IV-13, est moins structuré par rapport aux spectres des deux matrices précédentes, mais il a la même allure générale. Il est principalement caractérisé par trois bandes d'absorption associées aux transitions $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ autour de 375 nm, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ autour de 362 nm et $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{D}_{7/2}$ autour de 252 nm.

La région spectrale de 200 – 250 nm du spectre d'excitation de la matrice CdF_2 mono-dopée ou co-dopée est caractérisée par une forte élévation du fond continu, par rapport à la matrice SrF_2 dans la même zone. Cette courbure est due à l'absorption de la matrice CdF_2 . Le seuil d'absorption des cristaux CdF_2 les plus purs est inférieur à 200 nm dans le domaine UV, mais il est fortement dépendant de la pureté des cristaux CdF_2 synthétisés et sa valeur varie de 200 à 300 nm [32].

Parmi les différentes transitions d'excitation, on a choisi deux transitions d'excitation les plus prononcées : la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{D}_{7/2}$ autour de 250 nm et la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ autour de 375 nm pour exciter les niveaux d'énergie des ions Er^{3+} introduits dans nos échantillons et avoir des émissions Stokes suite à cascade de désexcitation non-radiatives selon le niveau excité.

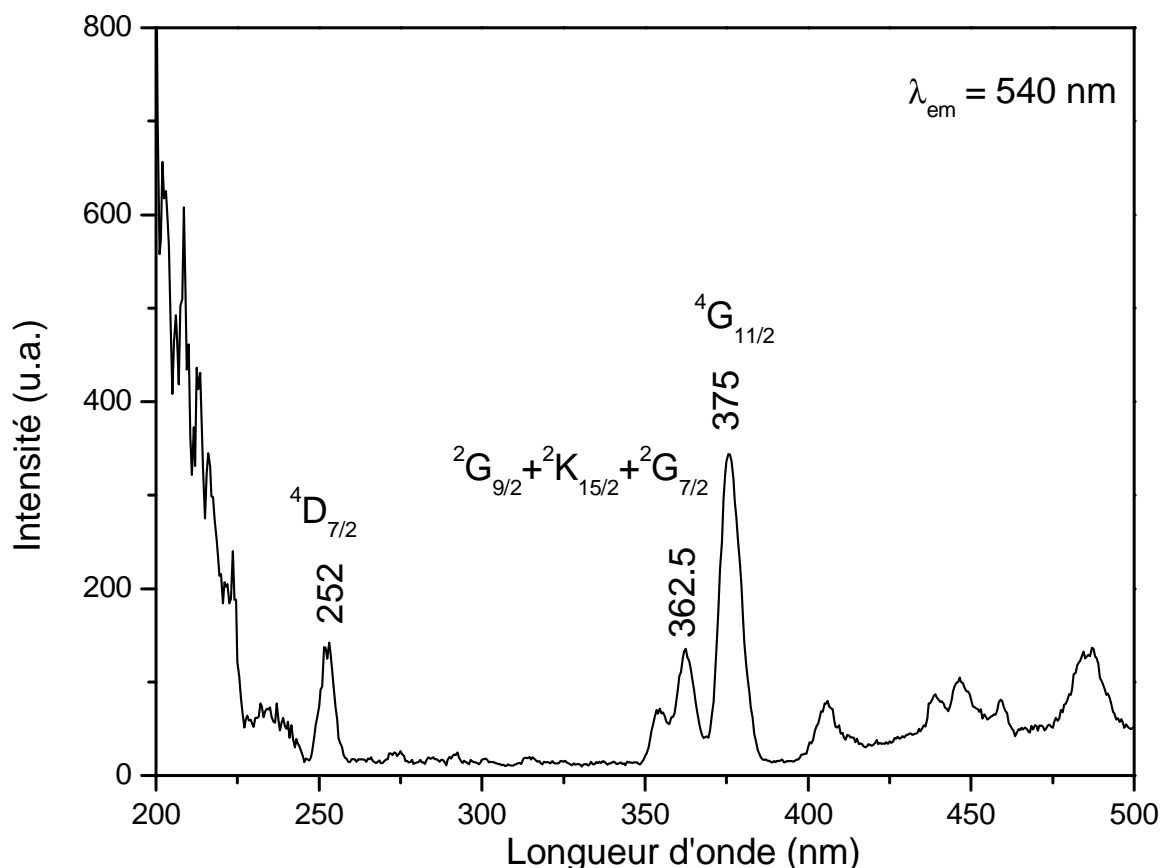


Figure IV-13 : Spectre d'excitation de l'échantillon $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}, 4\% \text{Yb}$

IV-3. Spectres d'émission

IV-3-1. Cas de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$

Nous avons enregistré un spectre d'émission à température ambiante pour la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$ avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 376 \text{ nm}$ (Figure IV-14). Le spectre d'émission est enregistré dans la région 400 - 700 nm. Ce spectre montre une bande d'émission composée de deux raies d'émission pointées aux longueurs d'onde à 527.5 et 542 nm. Cette bande d'émission est associée aux transitions des deux niveaux thermalisés $4S_{3/2}$ et $2H_{11/2}$ vers le niveau fondamental $4I_{15/2}$.

Nous pouvons également voir une bande d'émission ayant une intensité très faible positionnée autour de la longueur d'onde de 650 nm. Cette faible émission rouge est attribuée à la transition $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$.

Il y a un bon accord entre le spectre d'émission et les probabilités d'émission spontanées ($A_{JJ'}$) calculées par la méthode JO surtout pour l'émission verte (Figure IV-14). La méthode JO ne tient pas compte des processus de transfert d'énergie (non-radiatif ou de type

upconversion). Ceci se traduit dans l'émission spontanée rouge où la probabilité de transition calculée par la méthode JO est grande devant l'émission rouge observée.

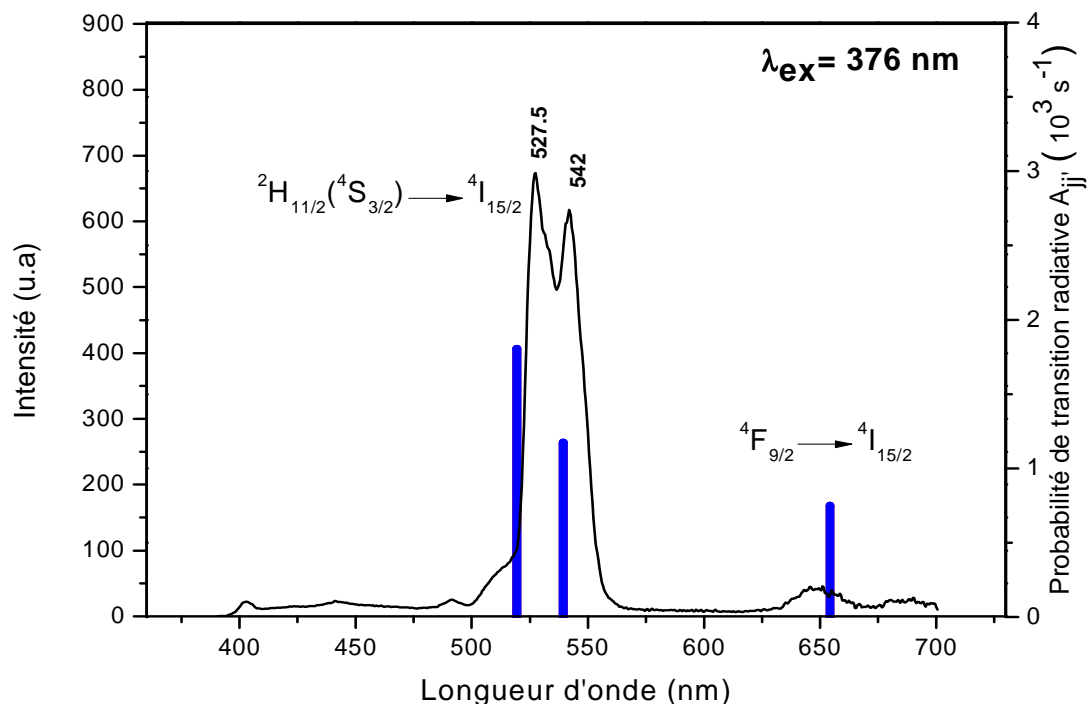


Figure IV-14: Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice CdF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ (à gauche) probabilités de transition radiative $A_{JJ'}$ (à droite)

IV-3-1-1. Comparaison entre la fluorescence et la phosphorescence

à $t = 0.03 \text{ ms}$ des ions Er^{3+} dilués dans CdF_2

Sur la figure IV-15, nous superposons les spectres d'émission de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1%) acquis en mode fluorescence et phosphorescence avec un retard $t = 0.03 \text{ ms}$. Cette figure montre que l'émission rouge est devenue plus intense par rapport à l'émission verte, dans le cas de la phosphorescence avec un temps de retard $t = 0.03 \text{ ms}$ sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$. Ce changement est dû aux phénomènes de transfert d'énergie. Suite à une excitation à 376 nm le peuplement du niveau $^4\text{G}_{11/2}$ est suivi par cascade de désexcitation non radiative (NR) par relaxation multi-phonons sur les états excités immédiatement inférieurs $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, pour enfin peupler les deux niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ donnant

lieu à l'émission verte. L'origine de l'émission rouge est la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ peut être également alimenté par des processus de transfert d'énergie comme $(^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2})$ et $(^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{9/2})$ [16]. D'autre part, la désexcitation radiative de $^4\text{S}_{3/2}$ vers $^4\text{I}_{13/2}$ et le transfert d'énergie multi-phonon de $^4\text{S}_{3/2}$ à $^4\text{F}_{9/2}$ conduit à peupler les états $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$, en plus la probabilité de transition radiative $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ est très faible, presque nulle (voir tableau IV-3), donc le peuplement de niveau $^4\text{F}_{9/2}$ se fait par des transitions non-radiatives. Toutefois, les écarts énergétiques entre les niveaux ($^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$) et ($^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$) sont grands (9 et 8 phonons respectivement), ce qui rend la probabilité de population de ces niveaux par le processus multi-phonon est faible. La diminution de l'intensité de l'émission verte, à forte concentration d' Er^{3+} , peut être corrélée à un processus de relaxation-croisée entre deux ions Er^{3+} voisins. En général, le mécanisme de la relaxation-croisée est plus probable à forte concentration des ions TR, lorsque les distances ion-ion sont assez courtes. Comme le montre la figure IV-16, les mécanismes de relaxation croisée entre $(^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{13/2})$ et $(^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2})$ provoquent la diminution de l'émission verte. La faible intensité de l'émission Stokes rouge indique que les relaxations multi-phonons sont faibles dans ce cristal.

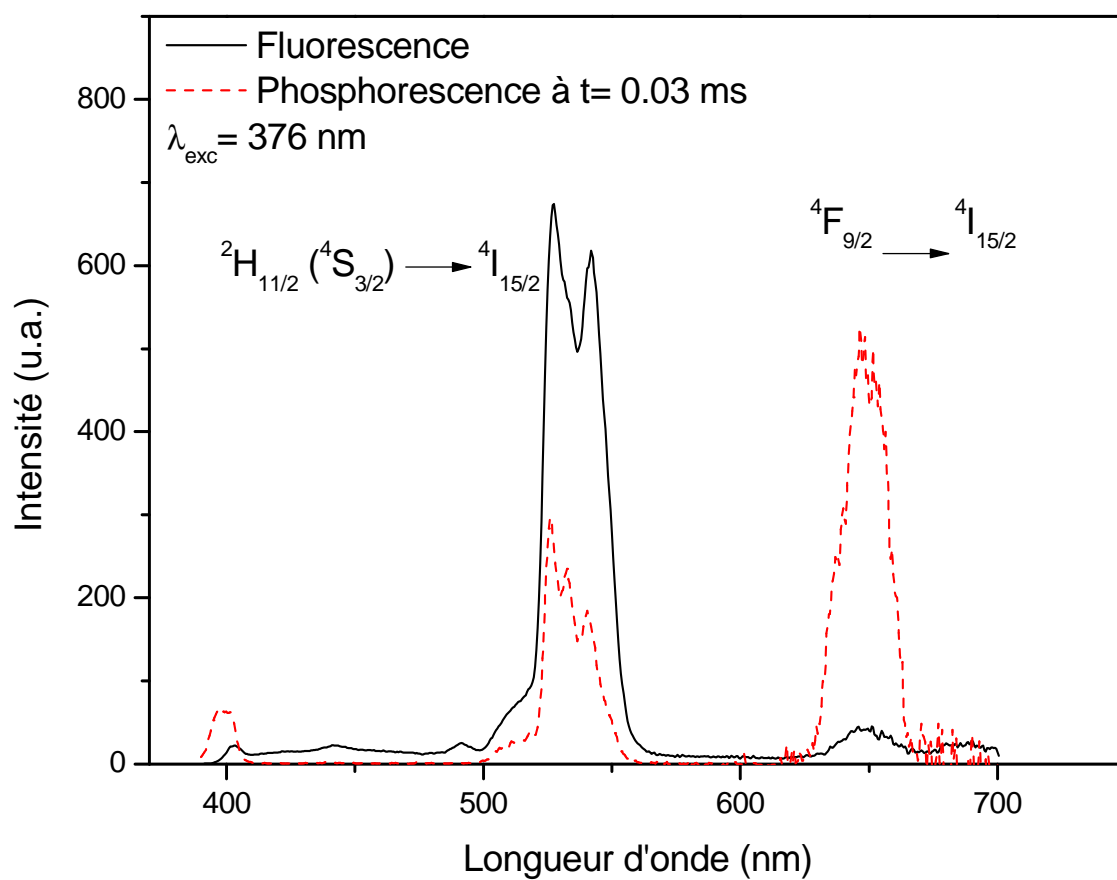


Figure IV-15: Comparaison entre la fluorescence et la phosphorescence à $t = 0.03$ ms des ions Er^{3+} dilués dans CdF_2

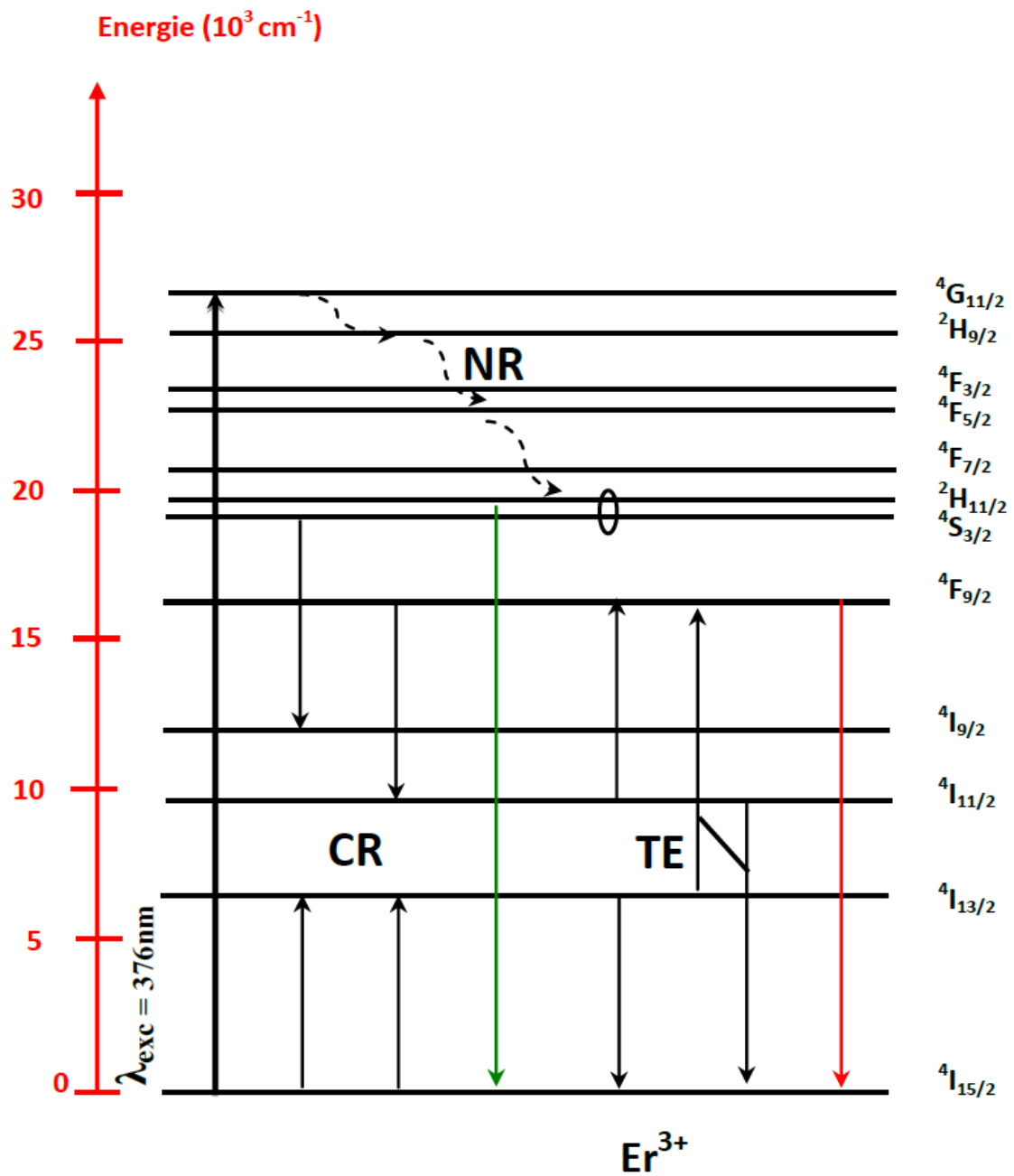


Figure IV-16: Mécanismes de transfert d'énergie par suite d'une excitation UV

à $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ (NR : non radiatif, CR : processus de relaxation croisée,

TE : transfert d'énergie) [16]

IV-3-1-2. Calibrage en section efficace d'émission

Les spectres d'émission ont été calibrés en section efficace d'émission utilisant la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L)

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

Où β est le rapport de branchement de la transition considérée et τ_{rad} la durée de vie radiative du niveau émetteur.

Dans le cas où nous voulons tracer le spectre d'émission en sections efficace pour des niveaux thermalisés, la durée de vie radiative effective de ces niveaux thermalisés est calculée par la relation [17] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{\sum_i \sum_j g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right) A_{ij}}{\sum_i g_i \exp(\Delta E_i / k_B T)} \quad (\text{IV-3})$$

Où i : les niveaux émetteurs, j : tous les niveaux terminaux, g_i : la dégénérescence du niveau i , ΔE : la différence d'énergie entre deux niveaux, k_B : la constante de Boltzmann, T : la température, A_{ij} : probabilité total de transition.

Le rapport de branchement effectif pour les niveaux thermalisés est donné par la relation [17] :

$$\beta_{eff} = \frac{\sum_i g_i \exp(-\Delta E_i / k_B T) A_{ij}}{\sum_i \sum_j (-\Delta E_i / k_B T) A_{ij}} \quad (\text{IV-4})$$

Appliquons les deux relations présidentes aux deux niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{6 \sum_j A(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow j) \exp(-\Delta E / k_B T) + 2 \sum_j A(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow j)}{6 \exp(-\Delta E / k_B T) + 2} \quad (\text{IV-5})$$

$$\beta_{eff} = \frac{6 A(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}) \exp(\Delta E / k_B T) + 2 A(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})}{6 \sum_j A(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow j) \exp(-\Delta E / k_B T) + 2 \sum_j A(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow j)} \quad (\text{IV-6})$$

La différence d'énergie entre deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, $\Delta E(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) = 718.031 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de la durée de vie effective est $\tau_{\text{eff}} = 0.569 \text{ ms}$. Le rapport de branchement effectif est $\beta_{\text{eff}} = 0.7$.

Le spectre d'émission verte calibré en section efficace de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ est présenté sur la figure IV-17. Les sections efficaces d'émission à 527 et 542 nm sont 2.92 et 3.07 en 10^{-21} cm^2 respectivement.

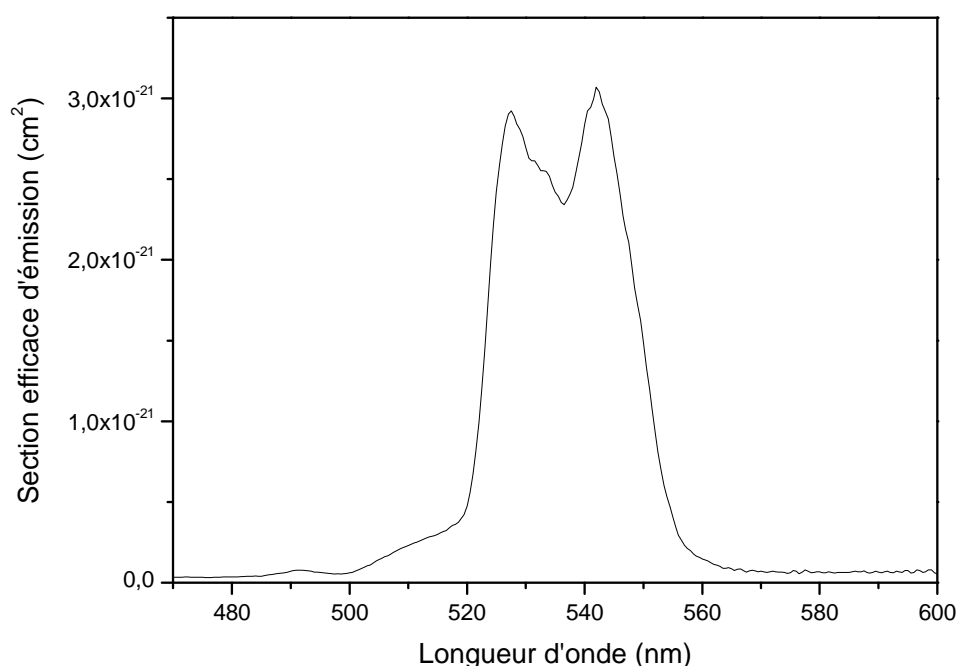


Figure IV-17: Spectre d'émission verte calibré en section efficace de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$

Quand nous traçons les courbes de la section efficace d'absorption et d'émission de la bande verte (Figure IV-18), qui est caractéristique aux multiplets thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, nous trouverons les sections efficaces d'absorption à 517 et 537 sont 5.6×10^{-21} et $2.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ respectivement. Par contre, les sections efficaces d'émission à 527 et 542 nm sont 2.92 et 3.07 en 10^{-21} cm^2 respectivement. Cette remarque indique qu'il y a un transfert d'énergie entre le niveau $^2\text{H}_{11/2}$ et les autres niveaux d'énergie inférieurs.

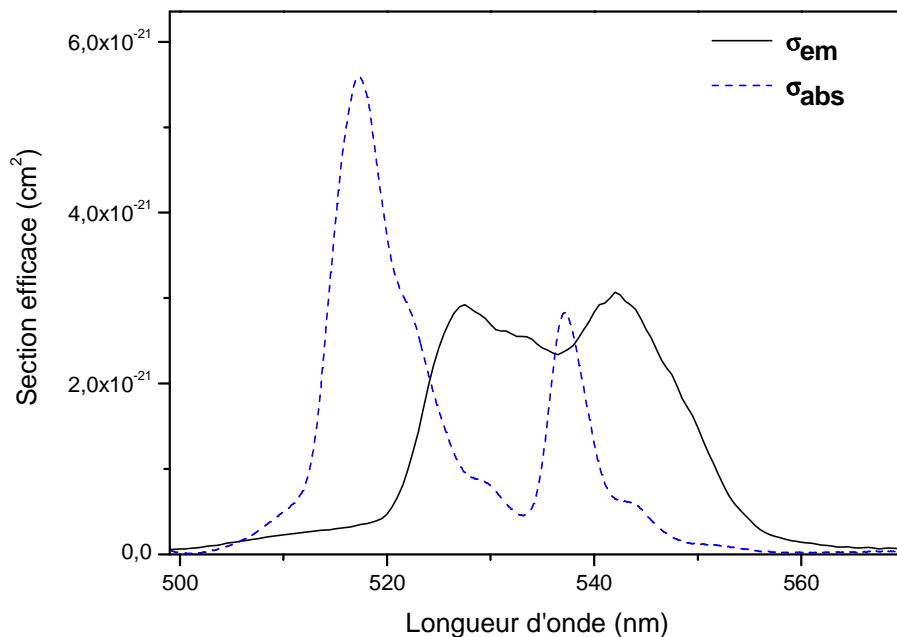


Figure IV-18: Spectres d'émission et d'absorption verte calibré en section efficace de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$

➤ Coefficient de gain optique

Nous pouvons estimer le coefficient de gain $G(\lambda)$ à une longueur d'onde λ par la formule [33] suivante : $G(\lambda) = N_2 \sigma_{\text{em}}(\lambda) - N_1 \sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ (IV-7)

où $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ sont les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée à la longueur d'onde λ , N_1 et N_2 sont la densité de population dans l'état fondamental et l'état excité, respectivement avec $N = (N_1 + N_2)$, N étant la densité total d'ions erbium.

La formule du coefficient de gain en fonction de β , où β est l'inversion de population définie comme $\beta = N_2/N$ [34], est : $G(\lambda) = N[\beta \sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{\text{abs}}(\lambda)]$ (IV-8)

La courbe de gain en fonction de la longueur d'onde λ de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ dans le domaine de 500 - 580 nm est illustrée sur la figure IV-19. Le gain est positif pour un taux d'inversion de 40% pour $\lambda = 527 \text{ nm}$.

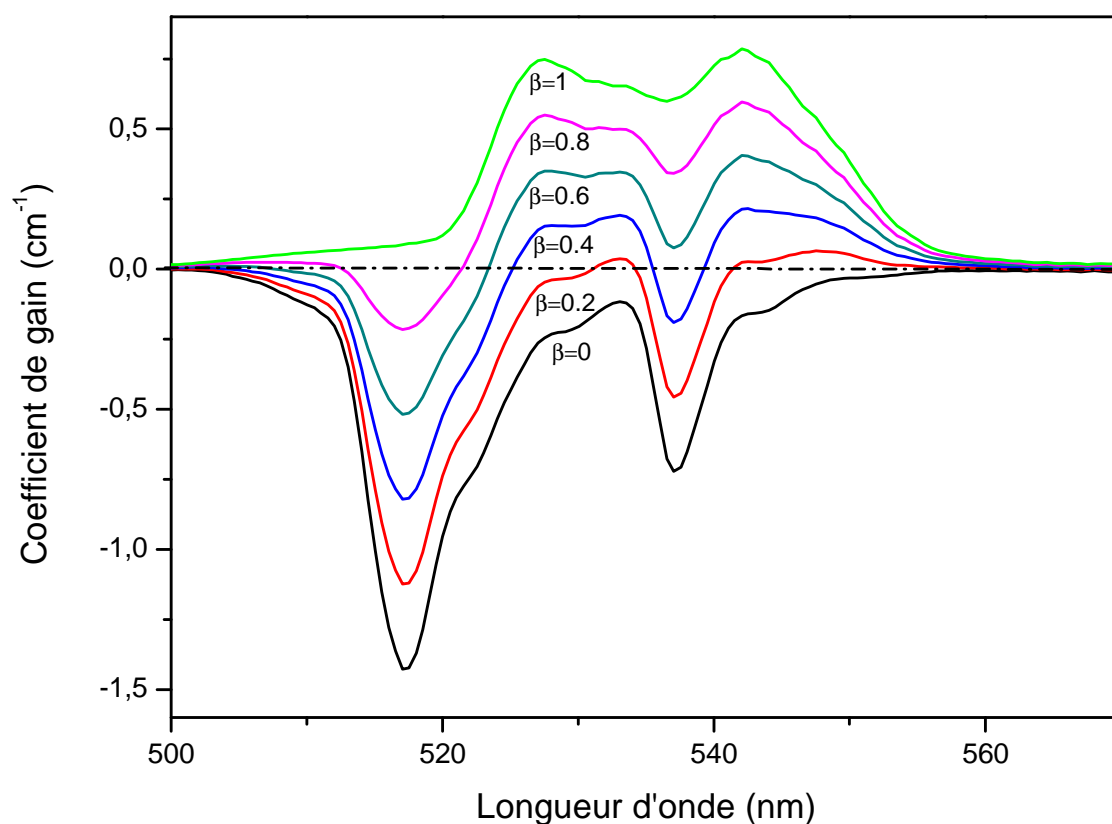


Figure IV-19: Coefficient de gain de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+}

IV-3-1-3. Spectres d'émission à $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$

Nous avons aussi enregistré des spectres d'émission avec une longueur d'onde excitatrice de 250 nm. Le premier spectre d'émission est enregistré dans le domaine 450 - 700 nm, il ressemble au spectre d'émission à $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ enregistré dans la même région (Figure IV-20-b). Le deuxième spectre (Figure IV-20-a) enregistré dans le domaine 300 - 450 nm est caractérisé par une raie intense à 398 nm. Cette bande correspond à la transition $^2\text{H}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$.

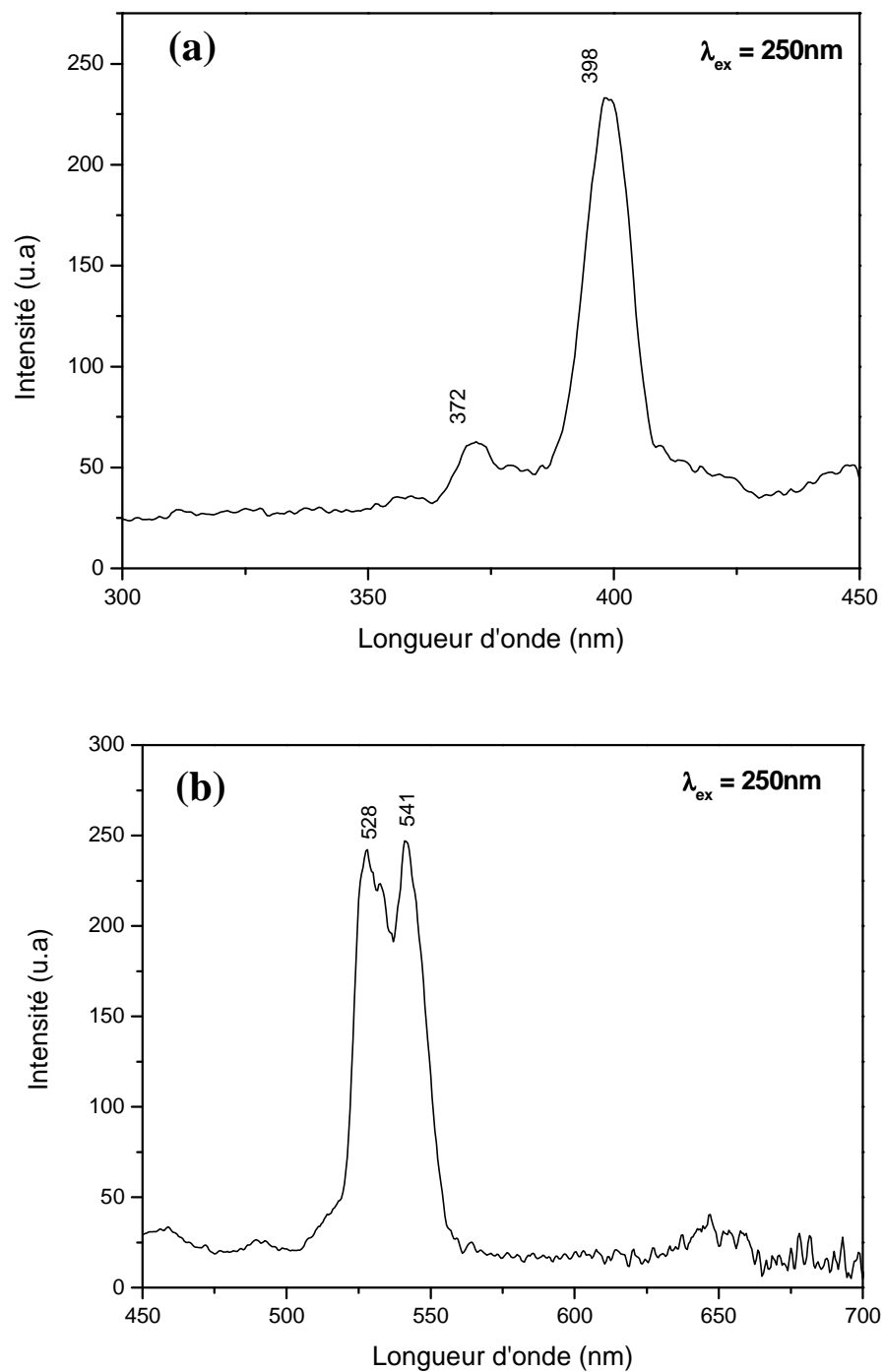


Figure IV-20: Spectre d'émission des ions Er^{3+} dopants la matrice CdF_2 sous une excitation

$$\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$$

IV-3-2. Cas de la matrice SrF_2 : 1.3% Er^{3+}

Le spectre d'émission à température ambiante des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 , sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ et dans le domaine 400 - 700 nm est présenté sur la figure IV-21.

Nous pouvons distinguer deux bandes d'émission :

- Une bande d'émission verte avec 2 pics intenses à 528 et 540 nm correspondant aux transitions $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. Ces niveaux sont probablement peuplés par transfert d'énergie non radiatif (relaxation multi-phonons) du niveau directement pompé $^4\text{G}_{11/2}$.
- Une bande d'émission rouge de faible intensité correspond à la transition $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Par la superposition des probabilités de transitions radiatives spontanées calculées par la méthode JO avec le spectre d'émission enregistré, nous remarquons un bon accord entre les émissions observées et leurs probabilités de transitions spontanées.

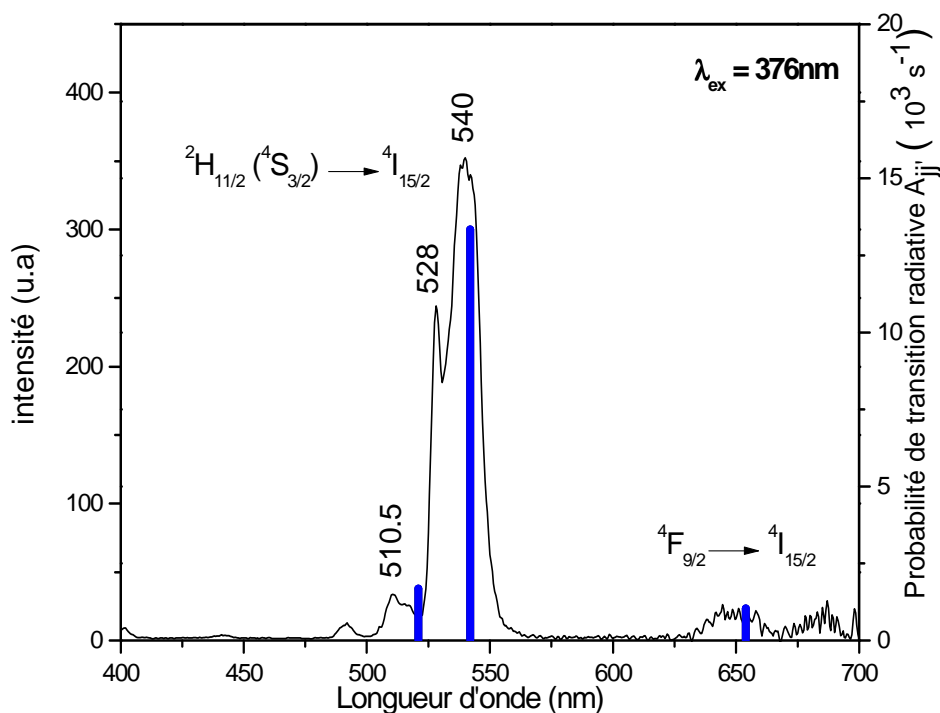


Figure IV-21 : Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 sous une excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$ (à gauche) superposé aux probabilités de transitions radiatives A_{JJ} (à droite)

► Calibrage en section efficace d'émission

Les spectres d'émission ont été calibrés en section efficace d'émission (Figure IV-22) en utilisant la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L), détaillée dans la section précédente où $\Delta E (^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) = 754.56 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{\text{eff}} = 0.0765 \text{ ms}$ et $\beta_{\text{eff}} = 0.869$.

La matrice $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ est caractérisée par de grandes valeurs de section efficace d'émission comparée à la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$. La plus grande valeur de la section efficace est $2.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à la longueur d'onde de 540 nm. La section efficace d'absorption à la même longueur d'onde est $2.48 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

Le tableau IV-11 résume les valeurs des sections efficaces d'émission vert aux longueurs d'ondes $\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$.

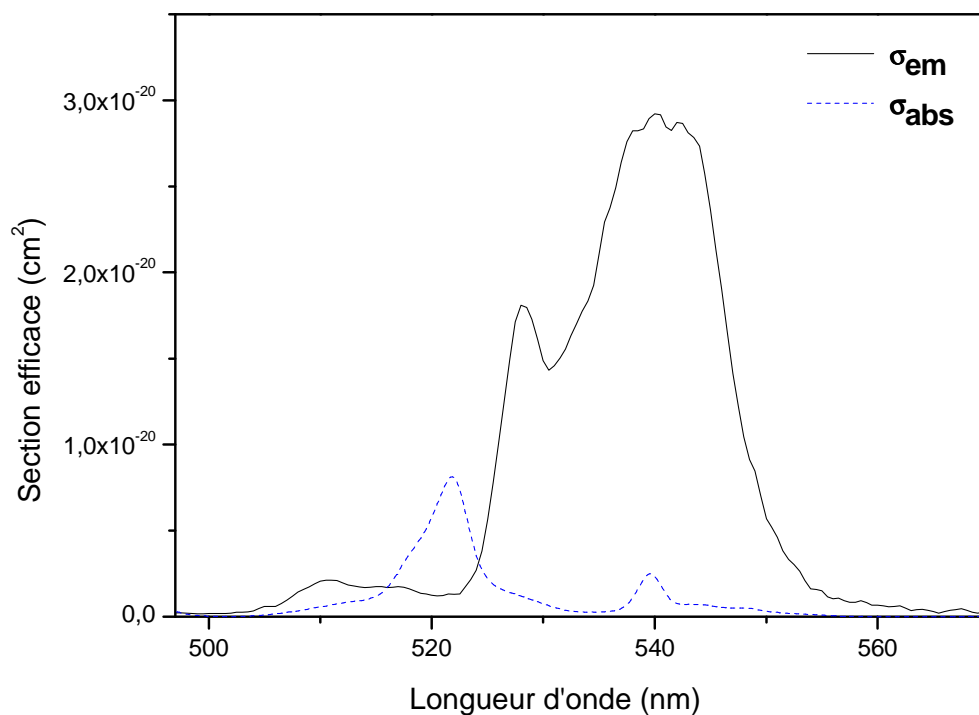


Figure IV-22: Spectres d'émission et d'absorption verte calibré en section efficace de la matrice $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$

Tableau IV-11 : Sections efficaces d'émission des matrices $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% mol.)
et $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1.3% mol.)

Echantillon	$\sigma_{\text{em}} (\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm})$ (10^{-20} cm^2)	$\sigma_{\text{em}} (\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm})$ (10^{-20} cm^2)
$\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1% mol.)	0.29	0.3
$\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (1.3% mol.)	1.8	2.9

➤ Coefficient de gain optique

La figure IV-23 présente la courbe de gain en fonction la longueur d'onde λ de la matrice $\text{SrF}_2 : 1.3\% \text{Er}^{3+}$ dans le domaine de 500 - 570 nm. Le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% pour $\lambda = 528 \text{ nm}$.

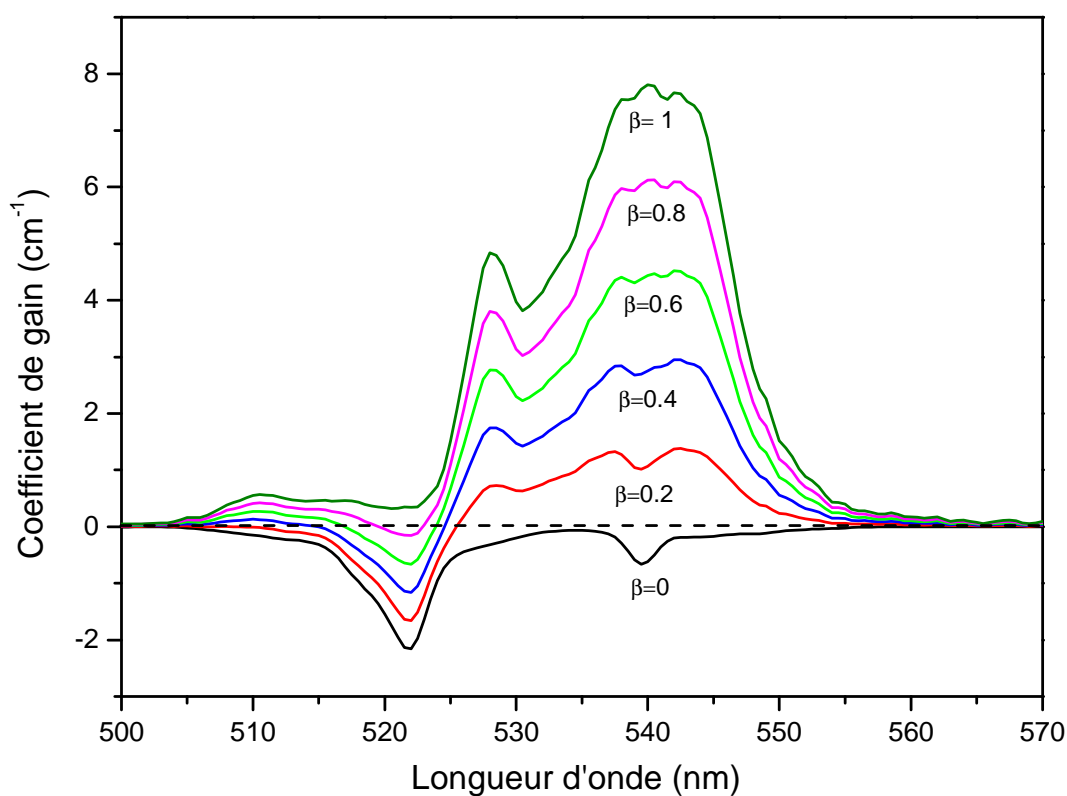


Figure IV-23 : Coefficient de gain de la matrice $\text{SrF}_2 : 1.3\% \text{Er}^{3+}$

IV-3-2-3. Spectres d'émission à $\lambda_{\text{exc}} = 252 \text{ nm}$

Les spectres d'émission à température ambiante de la matrice SrF_2 dopé Er^{3+} (1.3% mol.), sous excitation UV à 252 nm sont présentés sur la figure IV-24. Suite à l'excitation, à partir de l'état fondamental, du niveau $^4\text{D}_{7/2}$, il y a désexcitation rapide non-radiative vers les niveaux $^4\text{G}_{11/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$. La bande d'émission violette autour de 368.5 nm correspond à la transition $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. La transition $^2\text{H}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ donne lieu à l'émission violette. Cette émission se manifeste par un pic intense à 399.5 nm (Figure IV-24-a). Une deuxième bande d'émission est observée dans la région 500 – 570 nm (Figure IV-24-b). Cette émission verte correspond à la transition des deux niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ vers le niveau fondamental.

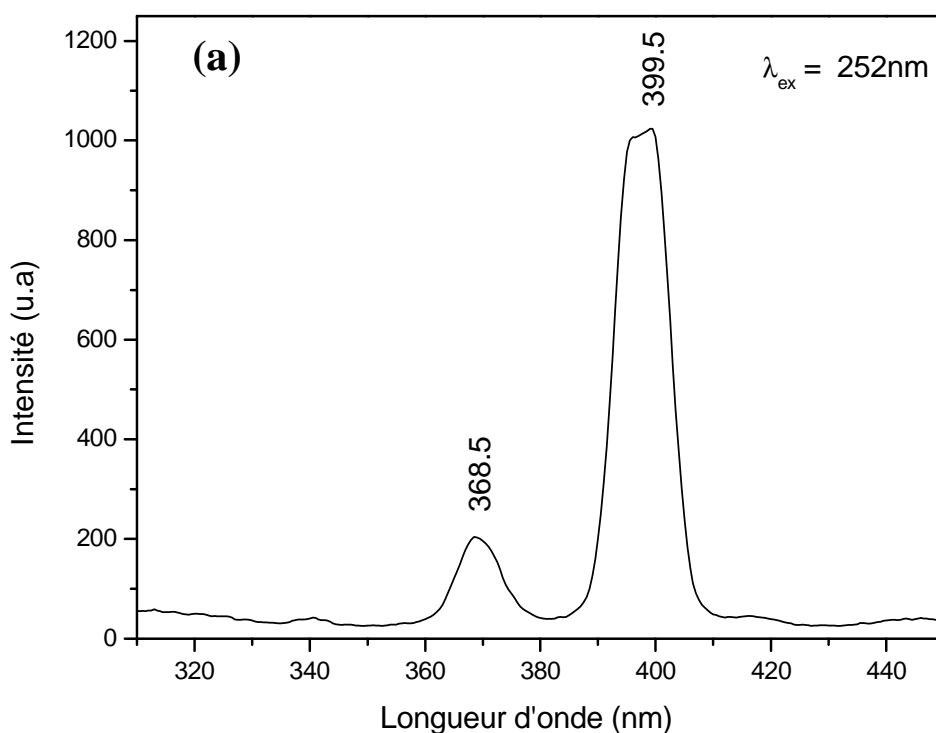


Figure IV-24-a: Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 sous excitation à la longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$ dans le domaine spectral 300 – 450 nm

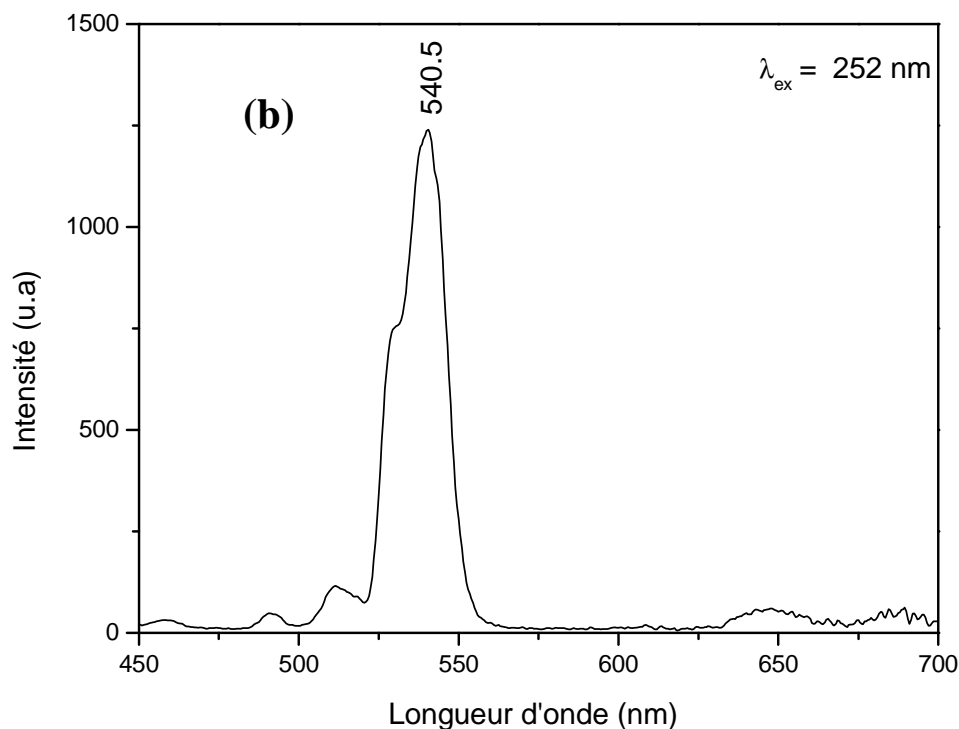


Figure IV-24-b: Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice SrF_2 sous excitation à la longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$ dans le domaine spectral 450 - 700 nm

IV-3-3. Cas de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$

Nous avons enregistré un spectre d'émission à température ambiante de la matrice CdF_2 codopée $1\% \text{Er}^{3+}$, $4\% \text{Yb}^{3+}$ (Figure IV-25) dans le domaine de 400-700nm sous une excitation de 376nm. Ce spectre est marqué par la présence de deux pics intenses à 541.5 et 526.5. C'est l'émission verte correspondant à la transition $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Nous détectons aussi la bande rouge de faible intensité due à l'émission du niveau rouge $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. Il y a lieu de noter qu'on a pas observé la bande violette autour de 400 nm car nous avons placé un filtre passe-haut à 430 nm.

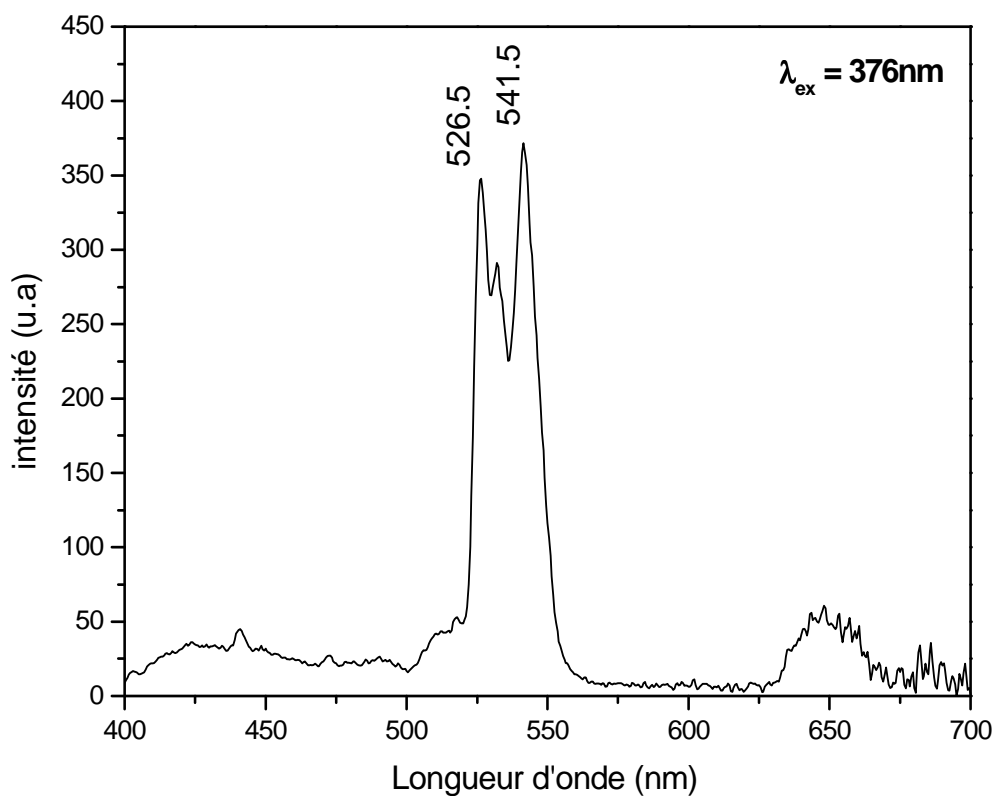


Figure IV-25 : Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice CdF_2 codopée Er, Yb sous excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$

IV-3-3-3. Spectres d'émission à $\lambda_{\text{exc}} = 252 \text{ nm}$

Le spectre d'émission de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} enregistré à température ambiante, sous une excitation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 252 \text{ nm}$), est composé de trois bandes bien distinctes :

- Une bande violette ayant un pic à 398.5 nm correspondant à la transition $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$
- Une bande verte toujours caractérisée par deux raies intenses à 527 et 542 nm associée à la transition $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$
- Une bande rouge de faible intensité correspondant à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

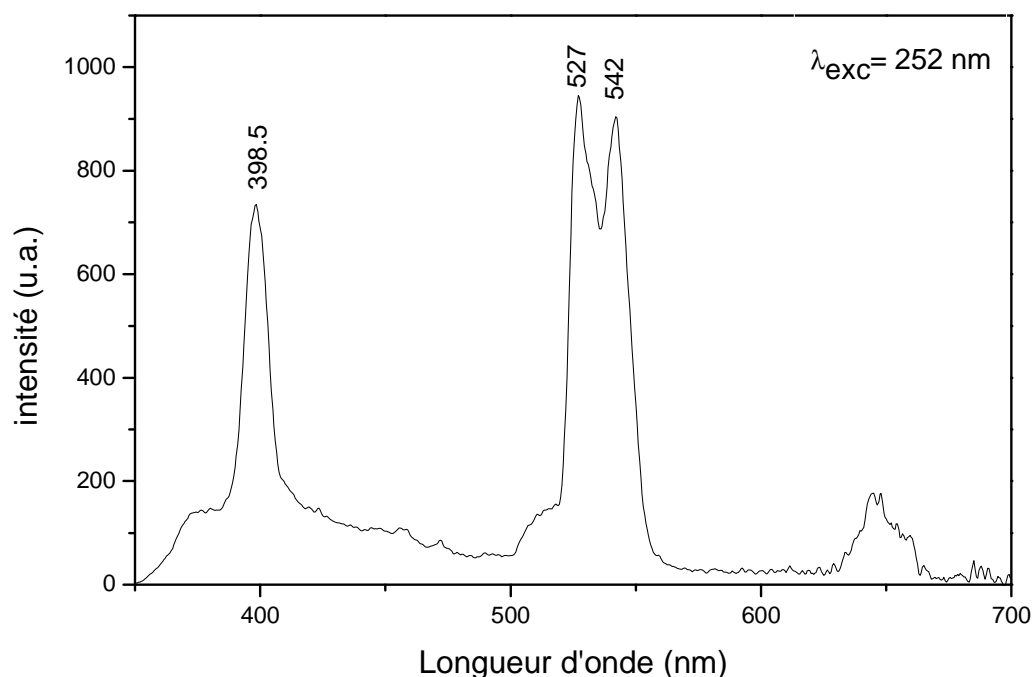


Figure IV-26 : Spectre d'émission des ions Er^{3+} dans la matrice CdF_2 co-dopée Er, Yb sous excitation $\lambda_{\text{exc}}=252 \text{ nm}$

IV-4. Emission par Up-conversion

IV-4-1. Cas de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$

Le spectre de la luminescence up-conversion à température ambiante de la matrice CdF_2 dopé 1% Er^{3+} est enregistré dans le domaine 510 – 700 nm à l'aide d'un analyseur de spectre optique avec une excitation infrarouge $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ assurée par un laser Saphir-Titane. Ce travail a été réalisé au centre de recherche CIMAP de l'ENSI de Caen avec la collaboration de Pr. Jean Louis Doualan. Le spectre est présenté sur la figure IV-27. Il est composé de deux bandes d'émission. Une bande d'émission rouge qui a deux raies intenses à 666.5 et 659 nm correspondant à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et une autre bande d'émission

verte dans le domaine 520 – 560 nm correspondant à la transition $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Cette bande contient trois raies principales à 532, 544 et 537 nm.

L'intensité de la luminescence anti-Stokes rouge est 5 fois plus grande que la luminescence anti-Stokes verte.

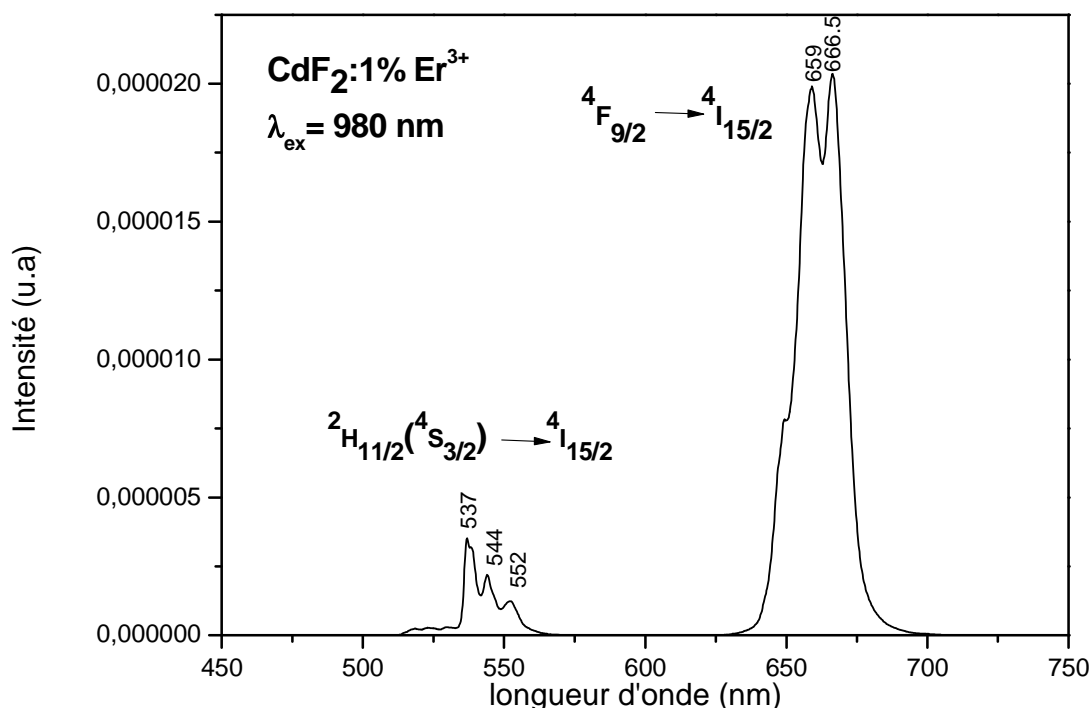


Figure IV-27: Luminescence par up-conversion de $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$
sous une excitation de 980 nm

La figure IV-28 montre le mécanisme d'up-conversion qui est responsable de l'émission verte et rouge sous une excitation à 980 nm.

En général, dans les matériaux dopés par les ions Er^{3+} , le mécanisme d'up-conversion peut être obtenu soit par l'absorption à l'état excité (ESA) et/ou des mécanismes de transfert d'énergie (TE) [18]. Les ions Er^{3+} sont incorporés dans le réseau fluorine dans des sites substitutionnels de cations M^{2+} . Les structures MF_2 sont des matrices multi-site, les ions Er^{3+} occupent une multitude de sites, dont les sites Er^{3+} isolés ou simples (sites contenant un seul ion Er^{3+}) et les paires $\text{Er}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. Des paires d'ions Er^{3+} voisins ont été mis en évidence dans CaF_2 [19], SrF_2 [20], BaF_2 [21], PbF_2 [22] et CdF_2 [23, 24].

Un photon de pompe est absorbé par la transition ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) puis un autre photon de pompe est absorbé par la transition ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$) et ceci avant que le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ ne se soit désexcité vers le niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Puis le niveau $^4\text{F}_{7/2}$ se désexcite de manière non-radiative vers les deux niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ qui lui-même se désexcite vers le niveau fondamental en émettant un photon dans le domaine vert autour de 540 nm. Ce phénomène est appelé absorption à l'état excité (ESA) et il est produit lorsque les ions Er sont dans des sites simples.

En outre, Le mécanisme de transfert d'énergie (TE) peut également se produire. Un ion Er^{3+} dans son état excité $^4\text{I}_{11/2}$ peut transférer son énergie à un autre ion Er^{3+} dans le même état excité, les deux ions sont spatialement proches, ce dernier va passer vers l'état excité $^4\text{F}_{7/2}$ ($\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{F}_{7/2})$).

Des transitions non-radiative multi-phonon vers les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ conduisent aux émissions verte et rouge.

Un autre processus peut permettre l'observation de l'émission anti-stokes rouge, après excitation à 980 nm, l'ion Er^{3+} se trouvant dans l'état $^4\text{I}_{11/2}$ par le processus d'absorption à l'état fondamental (GSA), se désexcite vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$ par relaxation multi-phonons (MPR). Un deuxième ion, dans son état excité, transféra son énergie au premier ion et permet de peupler le niveau $^4\text{F}_{9/2}$. La transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ donne lieu à l'émission rouge.

A haute concentration, les ions Er sont associés dans des sites pairs Er^{3+} - Er^{3+} et le taux de transfert d'énergie entre les ions est important. La couleur d'émission anti-stokes dépend de la distribution spatiale des ions Er^{3+} dans le cristal: l'émission rouge prédomine dès lors que les ions Er^{3+} sont préférentiellement associés en paires. Au contraire, dans le cas d'une distribution au hasard favorisant les centres simples, c'est l'émission verte qui prédomine [25]. L'émission rouge résulte d'une relaxation croisée (CR) dont le siège est une paire d'ions Er^{3+} - Er^{3+} doublement excitée. La relaxation croisée se produit entre les transitions ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) et ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) [26, 27].

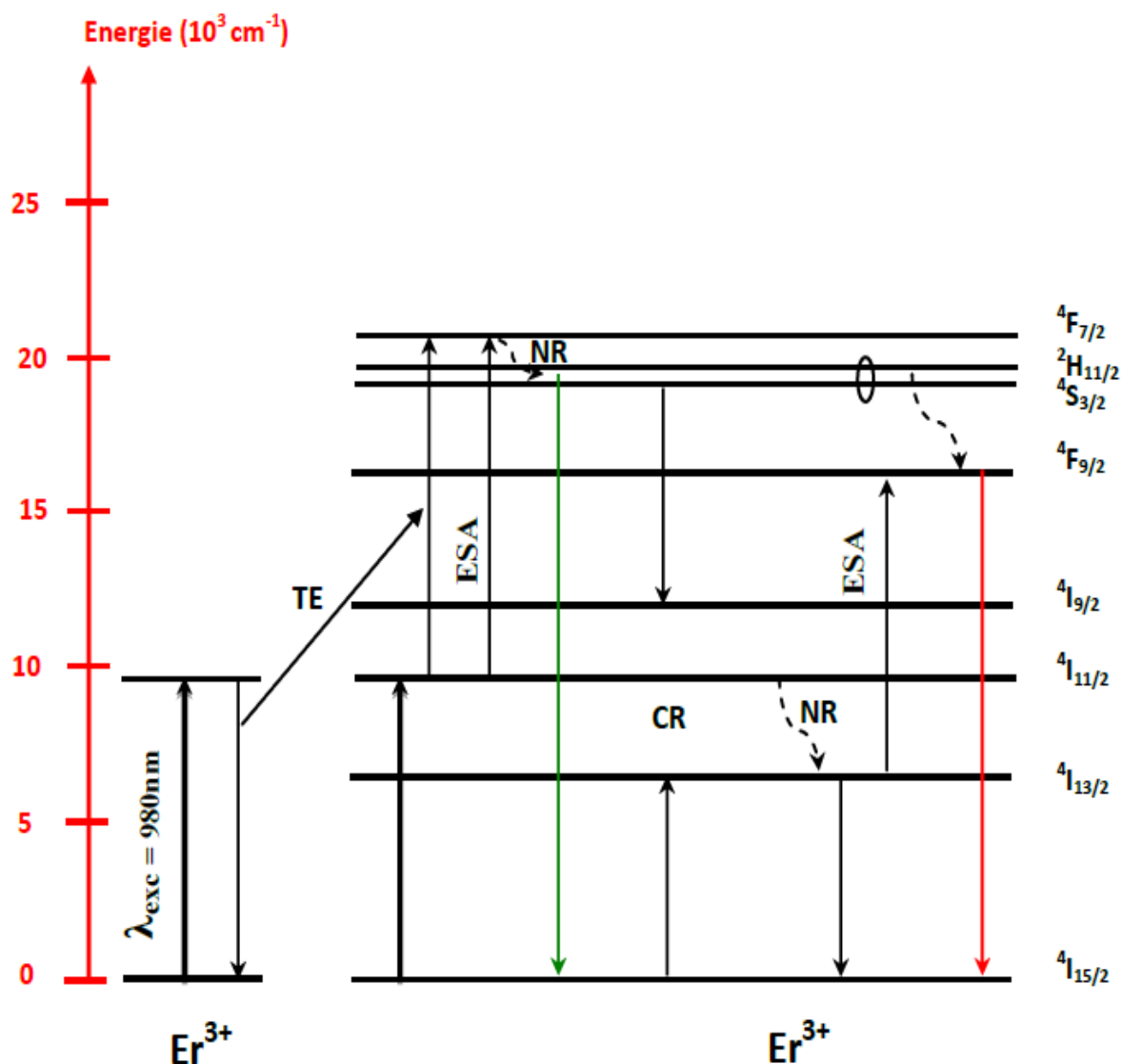


Figure IV-28: Mécanismes d'up-conversion responsables de l'émission verte et rouge dans

$\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ sous $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$

➤ Section efficace d'émission et d'absorption de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$

Le calibrage du spectre d'émission anti-Stokes rouge et verte de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$ a été réalisé par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L) (voir la section IV-3-1-2 pour le détail de la technique). La figure IV-29 présente les courbes de section efficace

d'émission et d'absorption de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}$. La section efficace d'émission est $3.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ à $\lambda = 666 \text{ nm}$

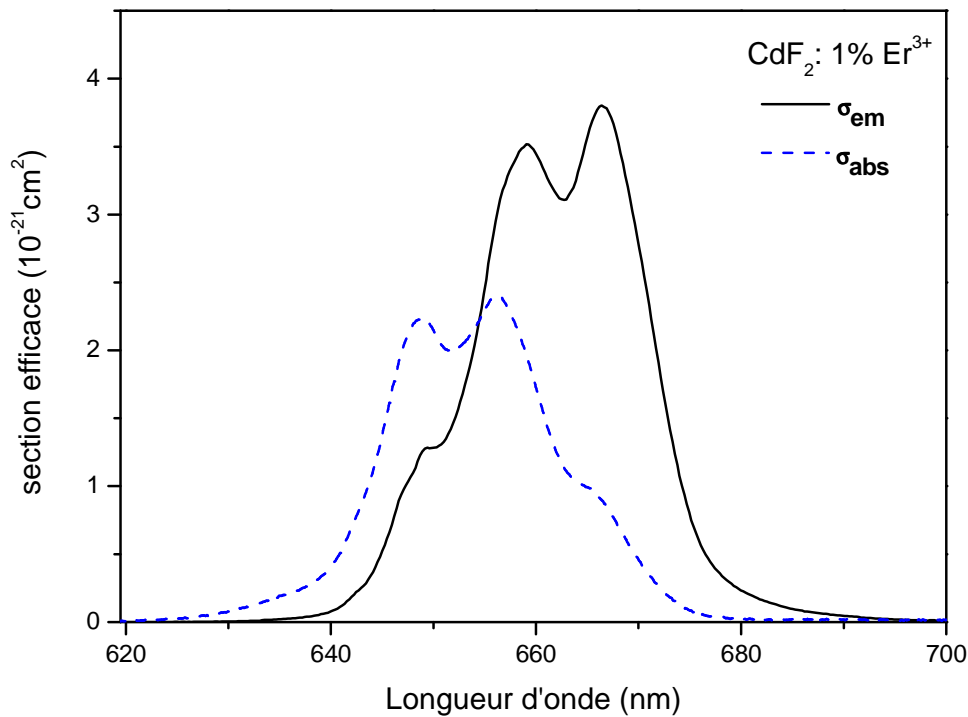


Figure IV-29 : Section efficace d'absorption et d'émission par up-conversion de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$

➤ Coefficient de gain optique

A partir de la courbe de gain en fonction la longueur d'onde λ de la matrice $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Er}^{3+}$ dans le domaine de 620 - 700 nm (FigureIV-30), on réalise que le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% à la longueur d'onde $\lambda = 666 \text{ nm}$.

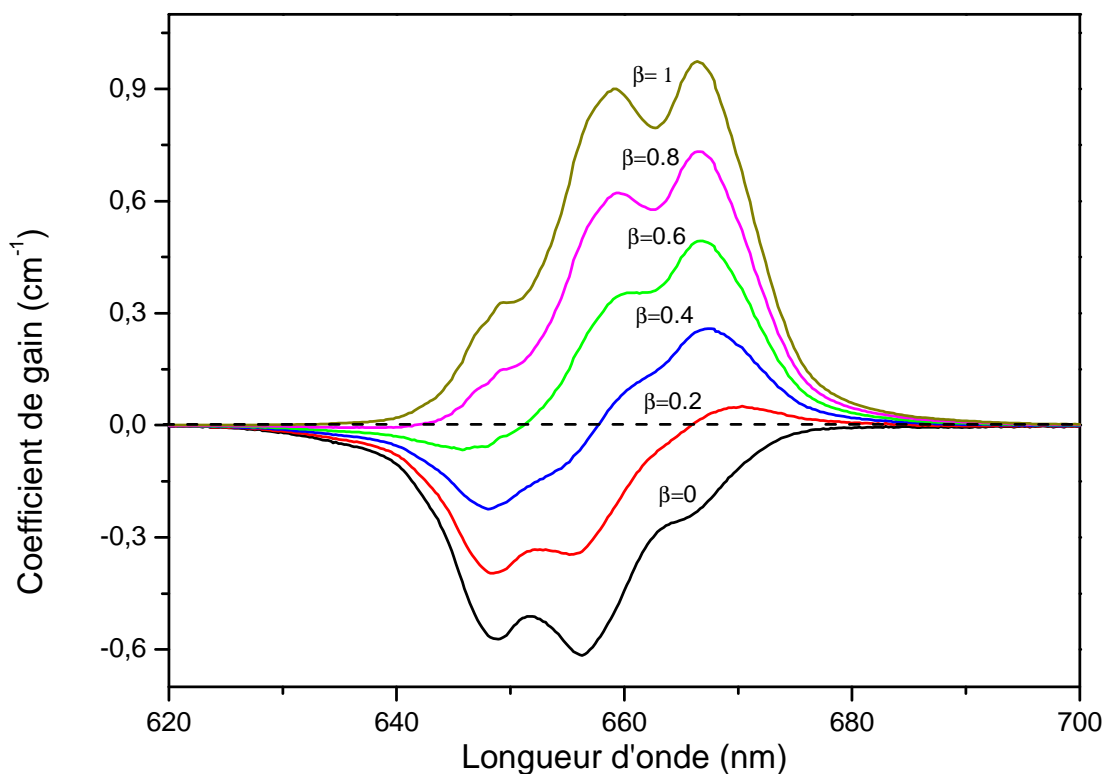


Figure IV-30: Coefficient de gain pour l'émission up conversion rouge de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+}

IV-4-2. Cas de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}

La figure IV-31 présente le spectre de fluorescence obtenu par up-conversion à température ambiante de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} dans la région 510 -710 nm. L'échantillon a été irradié par un laser saphir -Titane avec une longueur d'onde d'excitation de 980 nm. Là encore, le spectre est composé de deux bandes. La première bande (émission rouge) avec une grande intensité relative autour de 650 nm associée à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Elle est composée de deux raies principales à 657 et 666 nm. La deuxième bande (émission verte), relativement faible, est située dans la gamme spectrale à 510 - 570 nm. Cette bande correspondant à la transition $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Comprend trois principaux

pics de l'émission verte positionnés à 553, 544 et 538 nm. Nous remarquons que l'intensité relative de l'émission rouge est 2.2 fois plus grande que l'émission verte.

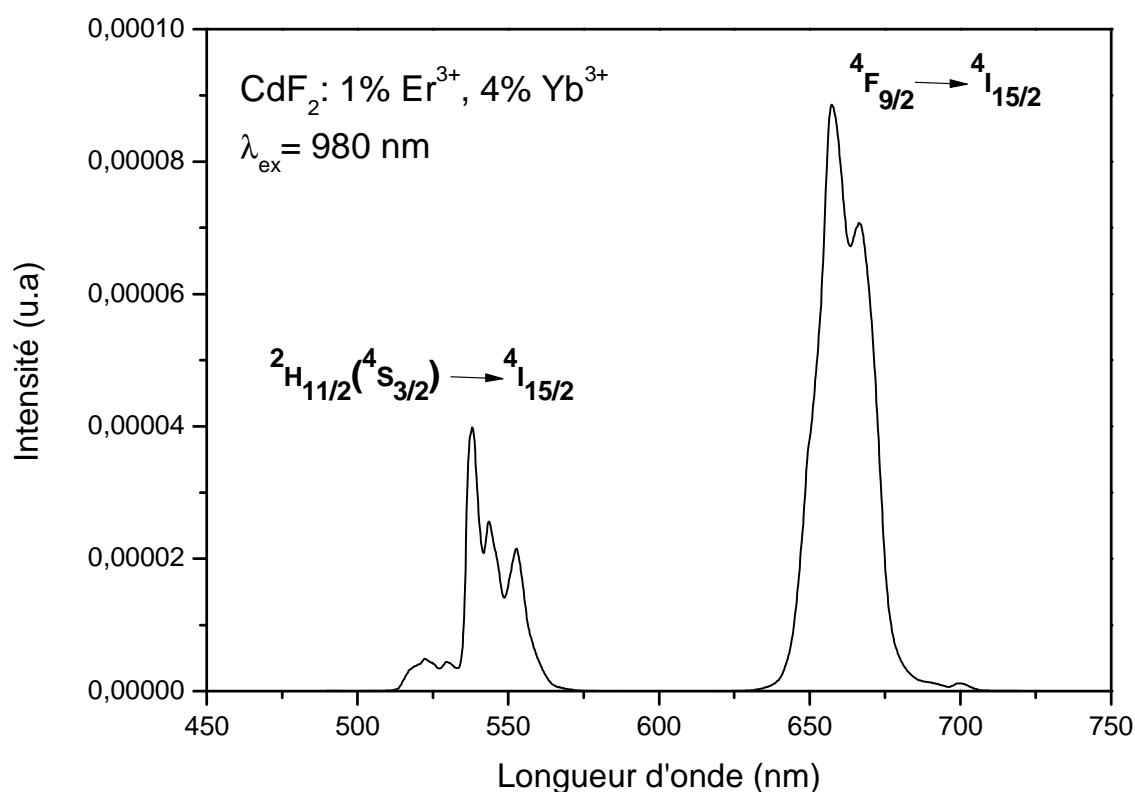


Figure IV-31 : Luminescence par up-conversion de CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} sous une excitation à la longueur d'onde 980 nm

Les mécanismes proposés d'up-conversion figurent dans la figure IV-32. Sous un pompage optique à 980 nm, on excite les ions Yb^{3+} dans leur unique niveau excité $^2\text{F}_{5/2}$, connu pour avoir une grande section efficace d'absorption (cf. Figure IV-9). Il s'agit bien d'un mécanisme de transfert d'énergie (TE). En outre, le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ de l' Er^{3+} peut également être peuplé par l'absorption à l'état fondamental (GSA). Le processus de transfert d'énergie (TE) peut être considéré comme étant dominant, parce que les ions Yb^{3+} ont des sections efficaces plus grandes que les ions Er^{3+} [28]. Ensuite, la transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ pourrait s'effectuer par les deux précédents mécanismes de transfert d'énergie à partir de l' Yb^{3+} (TE) et l'absorption à l'état excité (ESA). De plus, le transfert d'énergie entre deux ions Er^{3+} dans leurs états excités

$^4\text{I}_{11/2}$ n'est pas négligeable. L' Er^{3+} dans le niveau $^4\text{F}_{7/2}$ se désexcite de manière non-radiative sur les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. Ce qui donne lieu aux les transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Il y a un équilibre thermique rapide entre les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ à cause du faible écart d'énergie entre eux (environ 718 cm^{-1}). L'émission rouge centrée à 650 nm est associée à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

La population du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ est liée à celle du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ qui est peuplé de manière non-radiative par l'état excité $^4\text{I}_{11/2}$. Le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de l' Er^{3+} peut être excité vers le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ par les trois procédés mentionnés ci-dessus: ESA, TE par Yb^{3+} et TE de l'ion Er^{3+} adjacent ($^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$).

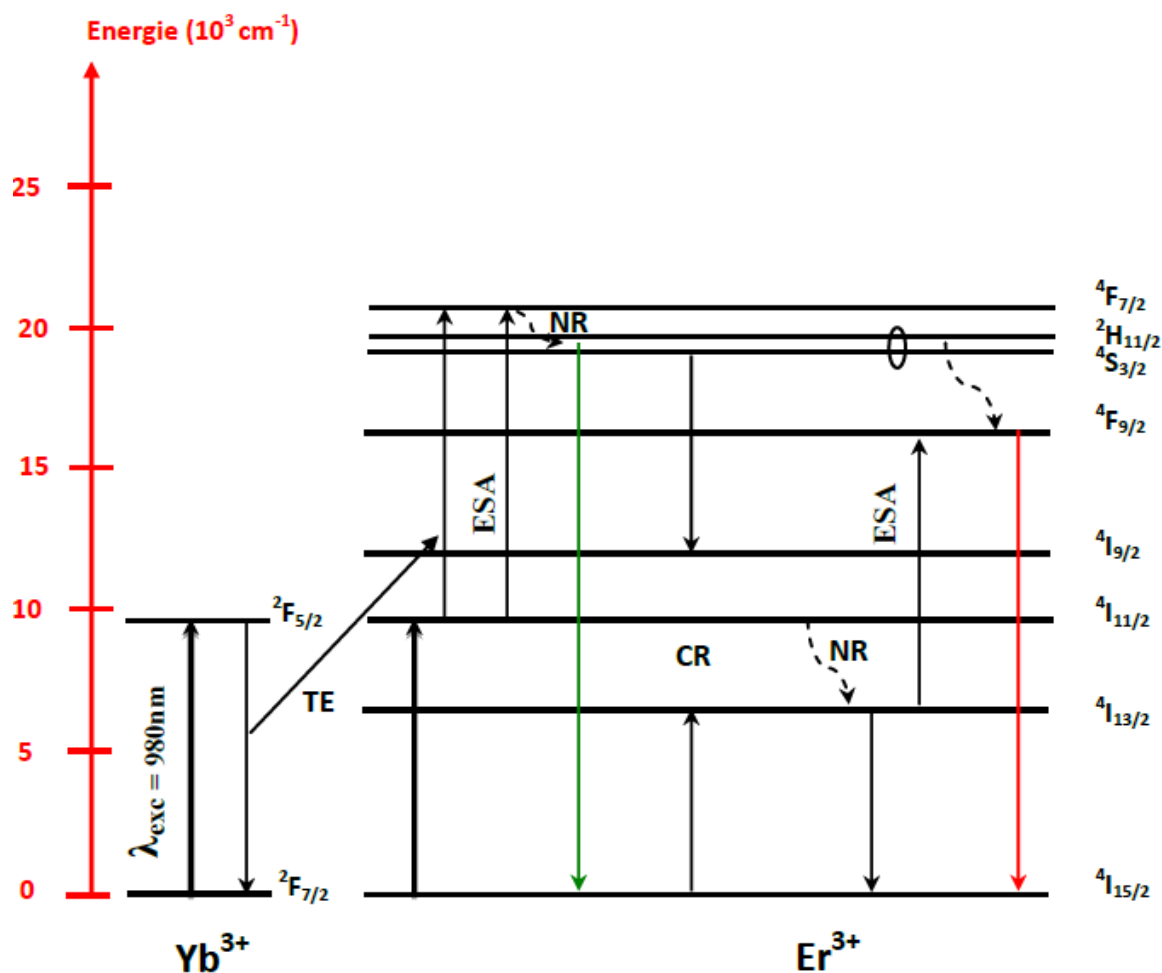


Figure IV-32: Mécanismes d'up-conversion responsables de l'émission verte et rouge dans $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ sous $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$

➤ Section efficace d'émission et coefficient de gain optique

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L) a été utilisée pour calibrer le spectre d'émission de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} . Le spectre est présenté sur la figure IV-33. La valeur de la section efficace d'émission est de $3.57 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ à $\lambda = 656 \text{ nm}$ avec une section efficace d'absorption de $2.55 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ à la même longueur d'onde. Les courbes de coefficient de gain dans ce domaine de 620 - 700 nm (Figure IV-34) montrent un gain optique positif à $\lambda = 657 \text{ nm}$ avec un taux d'inversion de population de 40%.

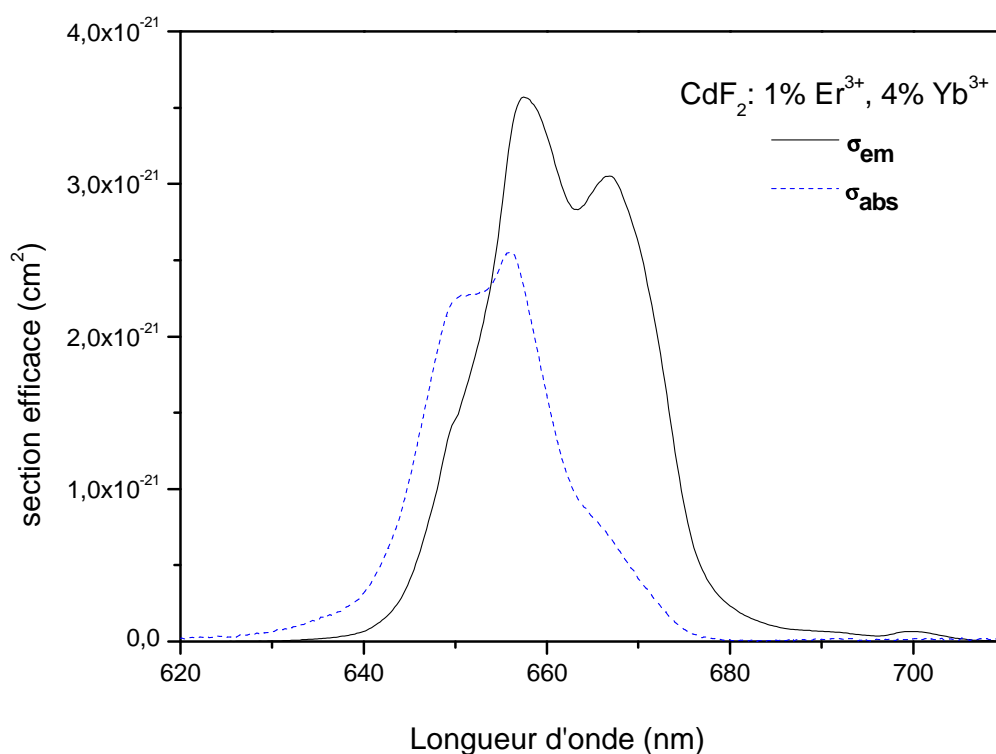


Figure IV-33: Section efficace d'absorption et d'émission par up-conversion de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}

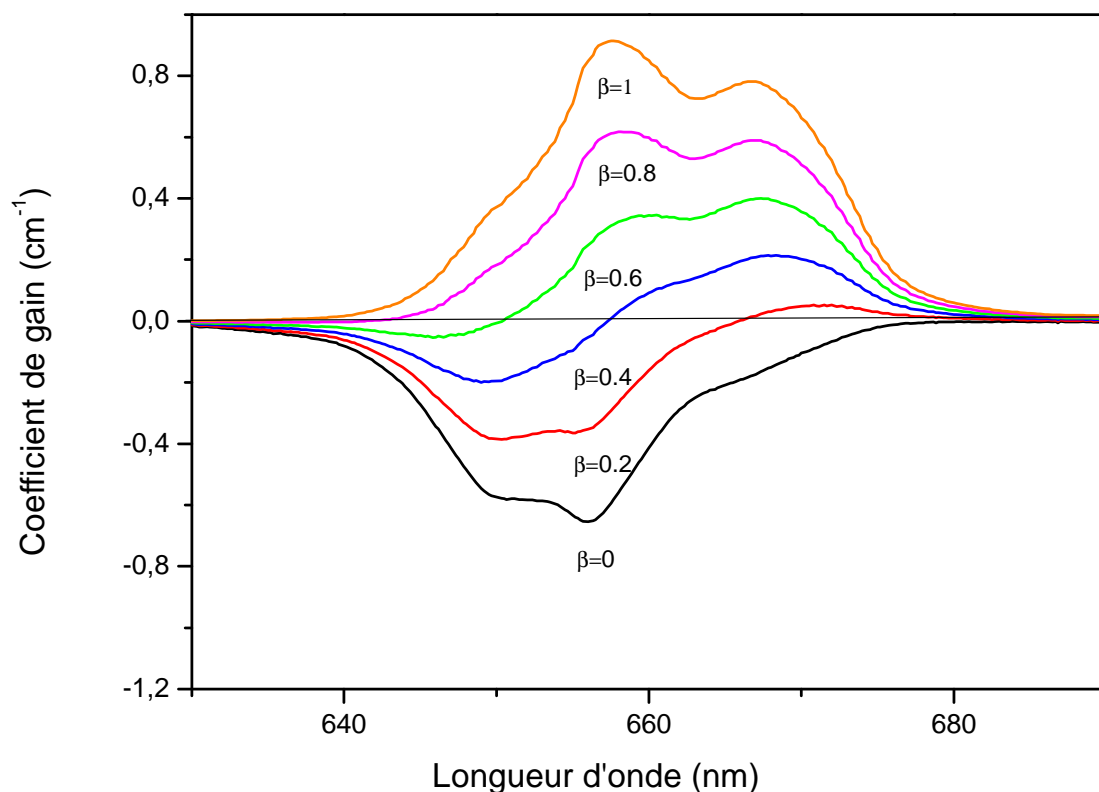


Figure IV-34: Coefficient de gain pour l'émission par up conversion rouge de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+}

De la comparaison des deux spectres d'émission par up-conversion Infra-rouge Visible pour les échantillons CdF_2 : 1% Er^{3+} et CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} (Figure IV-35), il est clair que l'émission anti-Stokes pour la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} , 4% Yb^{3+} est nettement plus intense (2.2 fois) que celle de la matrice CdF_2 : 1% Er^{3+} . Cette différence pourrait être due à l'efficacité du mécanisme d'up-conversion. Le transfert d'énergie entre les ions Yb et Er est plus efficace que le transfert d'énergie entre les deux même ions Er voisins.

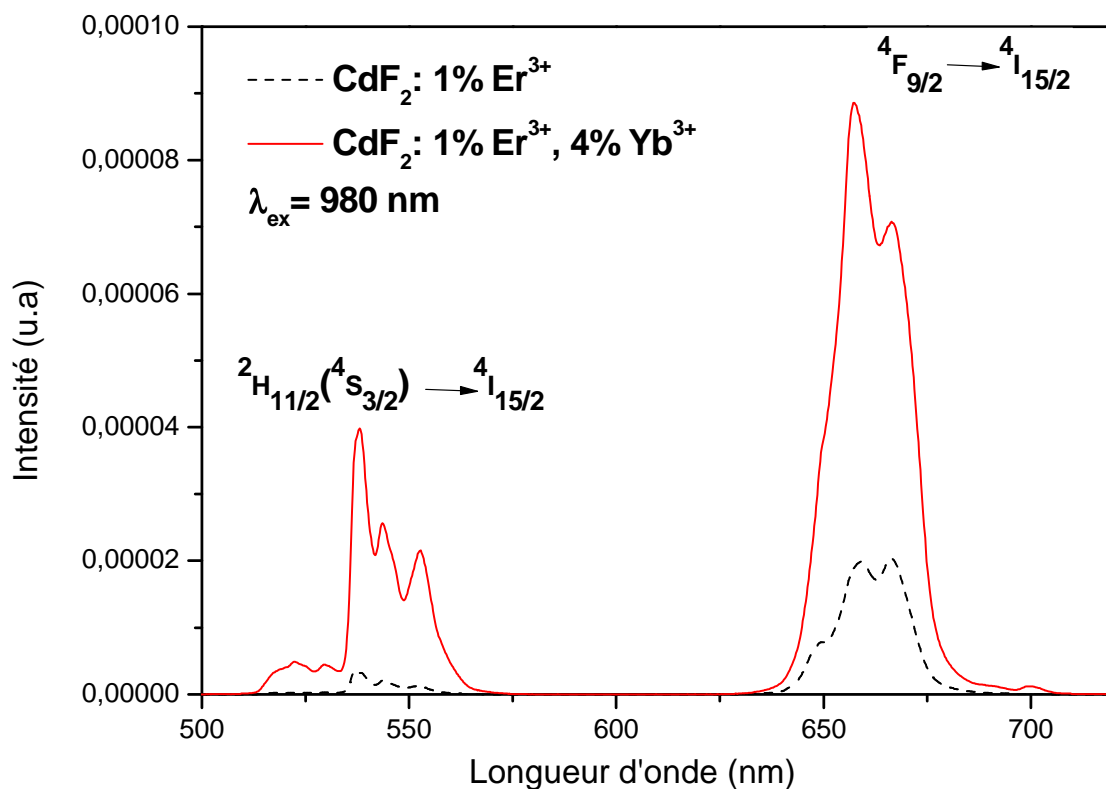


Figure IV-35: Comparaison de l'émission par up-conversion des matrices $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$ et $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$

IV-5. Déclin de fluorescence

IV-5-1. Cas de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$

Les spectres d'émission résolus en temps à température ambiante de $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$ ont été enregistrés entre 400 et 700 nm avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376$ nm. Ils sont présentés sur la figure IV-36. Lors de la première étape, les courbes sont enregistrées avec un temps de retard (délay time) de 0,03 ms.

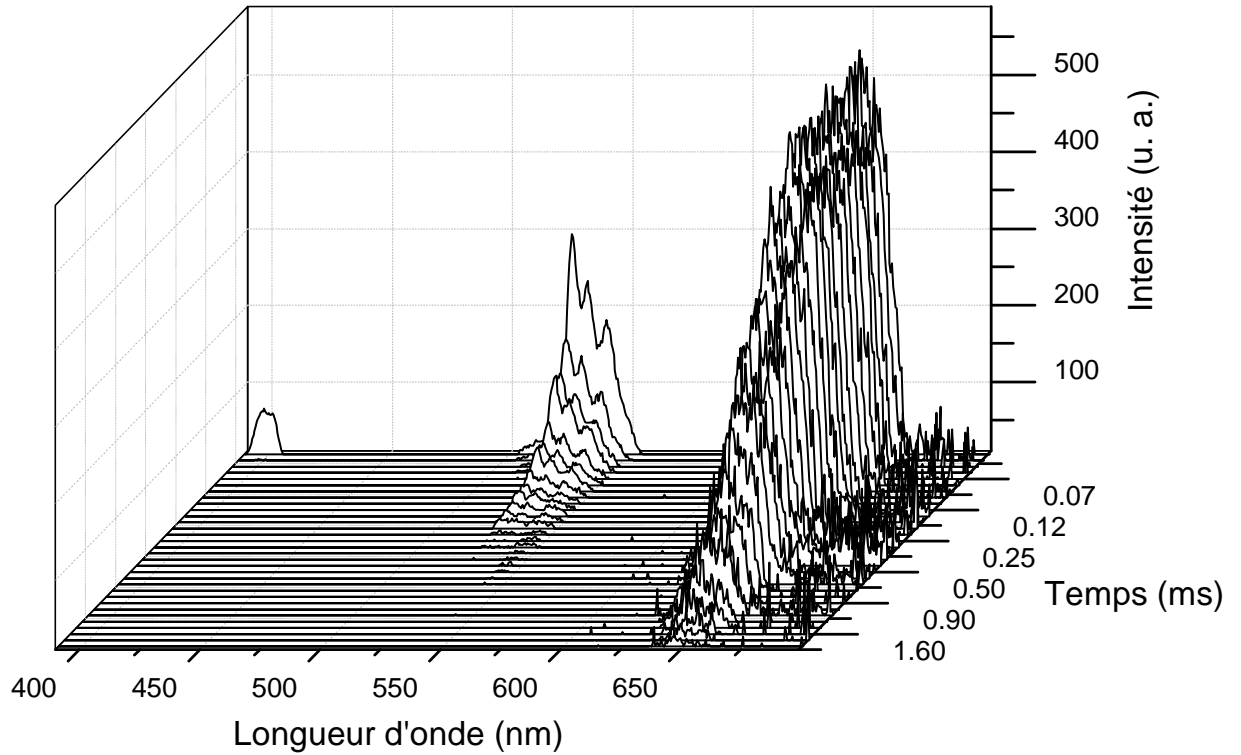


Figure IV-36: Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$ sous excitation $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$

De ce spectre résolu en temps, nous avons extrait les courbes de déclin de l'émission verte ($^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (Figure IV-37-b) et rouge ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (Figure IV-37-a). L'émission rouge montre un déclin exponentiel traduit par la relation suivante $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ avec une durée de vie mesurée de $\tau_{\text{exp}} = 0,69 \text{ ms}$. Cependant, le déclin de l'émission verte est fitté par une équation double exponentielle avec l'expression :

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + I_0 \quad (\text{IV-9})$$

Où I et I_0 sont les intensités de luminescence au temps t et 0, A_1 et A_2 sont les constantes de fitte, et τ_1 , τ_2 sont les temps de déclin rapide et lent, respectivement. La durée de vie effective moyenne τ_{eff} de l'émission verte qui est considérée comme la durée de vie expérimentale τ_{exp} peut être estimée par l'équation:

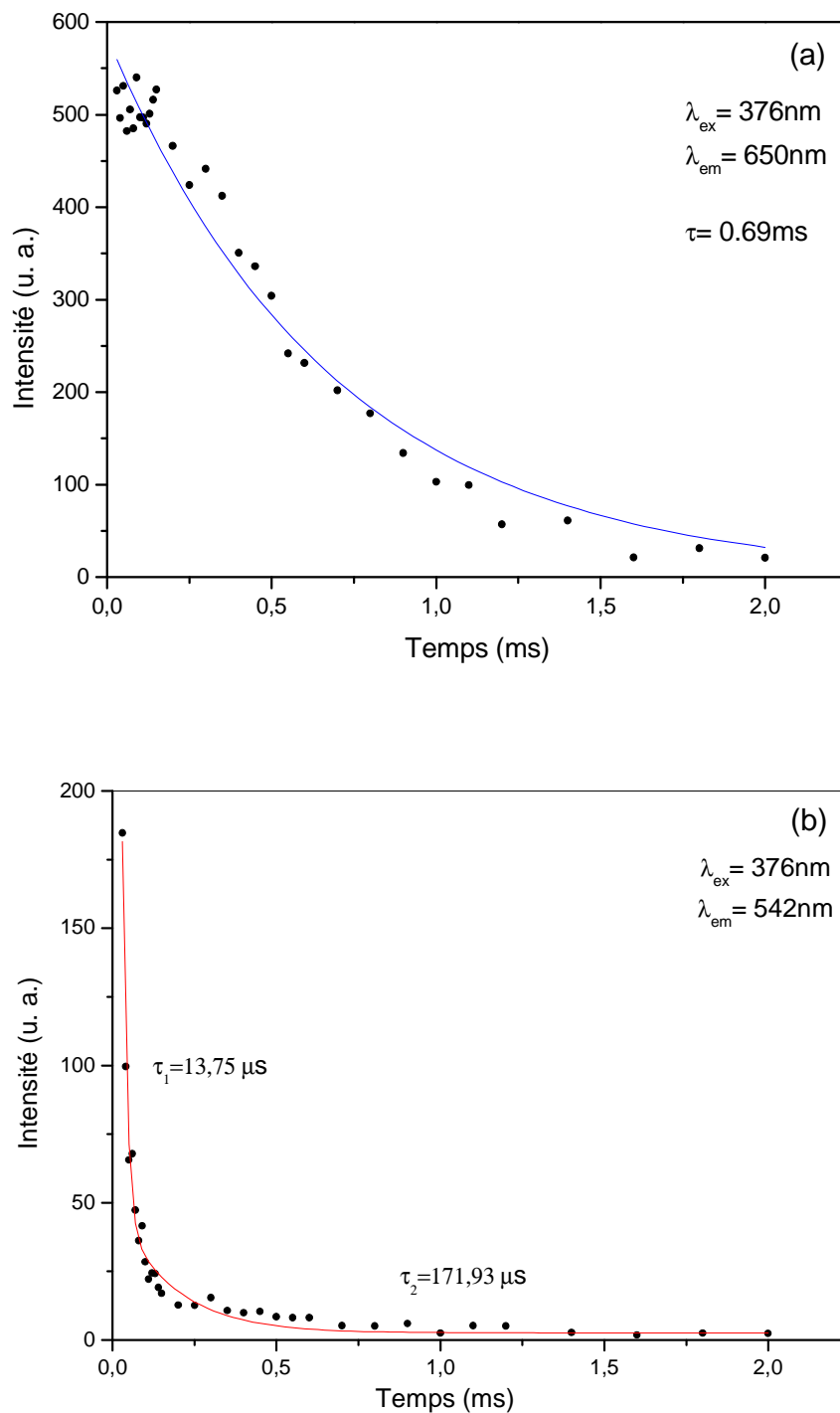


Figure IV-37 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau rouge (a) et vert (b) de

$\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$

$$\tau_{eff} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (\text{IV-10})$$

La valeur obtenue est de 66 μs . Cette durée de vie mesurée du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ est supérieure à la valeur mesurée expérimentalement pour le cristal $\text{CaF}_2 : 1\% \text{ Er}$ ($\tau_{exp} = 28\mu\text{s}$) [29].

$$\text{La durée de vie mesurée s'écrit : } \frac{1}{\tau_{exp}} = W_R + W_{NR} \quad (\text{IV-11})$$

Où W_R et W_{NR} sont les probabilités de désexcitation radiative et non radiative respectivement. W_R est l'inverse de la durée de vie radiative τ_{rad} obtenu à partir de la théorie de Judd-Ofelt, W_{NR} est la contribution de trois facteurs: la probabilité de désexcitation multi-phonons W_{mp} , la désexcitation par relaxation croisée W_{CR} et le transfert d'énergie W_{ET} . W_{NR} est décrit par l'équation:

$$W_{NR} = W_{mp} + W_{CR} + W_{ET} \quad (\text{IV-12})$$

La durée de vie mesurée à partir de la courbe de déclin de la fluorescence lorsqu'il est combinée avec la durée de vie radiative calculée permet le calcul du rendement quantique radiatif par la relation : $\eta = \tau_{exp} / \tau_{rad}$ (IV-13)

Le rendement quantique radiatif peut être considéré comme l'un des paramètres caractéristiques importants du laser pour prévoir un milieu actif laser [30]. Un rendement quantique radiatif (η) élevé indique que la durée de vie mesurée τ_{exp} est très proche, de la durée de vie radiative τ_{rad} ($\eta \approx 100\%$, si $\tau_{exp} \approx \tau_{rad}$) et que la part non radiative est très réduite ($W_{NR} \rightarrow 0$) reflétant le fait que la transition entre les deux niveaux est essentiellement radiative. Les valeurs trouvées de η pour l'émission rouge et verte sont 58 et 11%, respectivement. L'émission rouge est alors plus radiative que l'émission verte.

IV-5-2. Cas de la matrice $\text{SrF}_2:1.3\% \text{Er}^{3+}$

Les spectres d'émission résolus en temps à température ambiante de $\text{SrF}_2:1\% \text{Er}^{3+}$ ont été enregistrés entre 400 et 700 nm avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$, et ils sont présentés sur la figure IV-38.

Nous remarquons que l'émission rouge pour la matrice $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$ reste faible par rapport à l'émission verte, contrairement à ce qui a été observé précédemment dans le cas de la matrice $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$. Ceci pourrait être attribué à la matrice CdF_2 qui favorise la formation des paires des ions $\text{Er}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ et en conséquence le transfert d'énergie vers l'ion Er^{3+} voisin, surtout que l'énergie maximale de phonon dans cette matrice CdF_2 (412 cm^{-1}) est plus grande que dans la matrice SrF_2 (395 cm^{-1}).

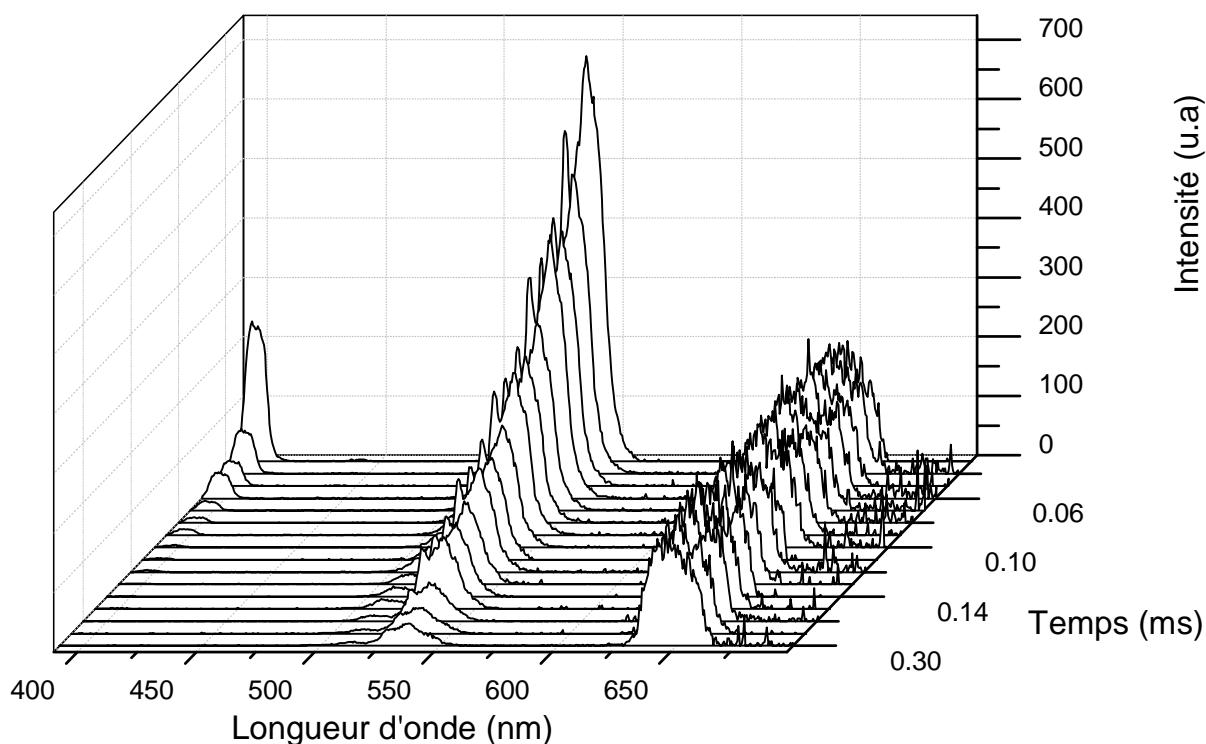


Figure IV-38 : Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ sous excitation $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$

Nous avons enregistré la courbe de déclin de l'émission verte ($^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (Figure IV-39). L'émission verte montre un déclin exponentiel traduit par la relation suivante $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ avec une durée de vie mesurée de $\tau_{\text{exp}} = 0,056$ ms. Le rendement quantique radiatif η est égal à 72.8%. Cette valeur du rendement quantique révèle que la matrice SrF_2 un bon candidat pour une émission laser verte.

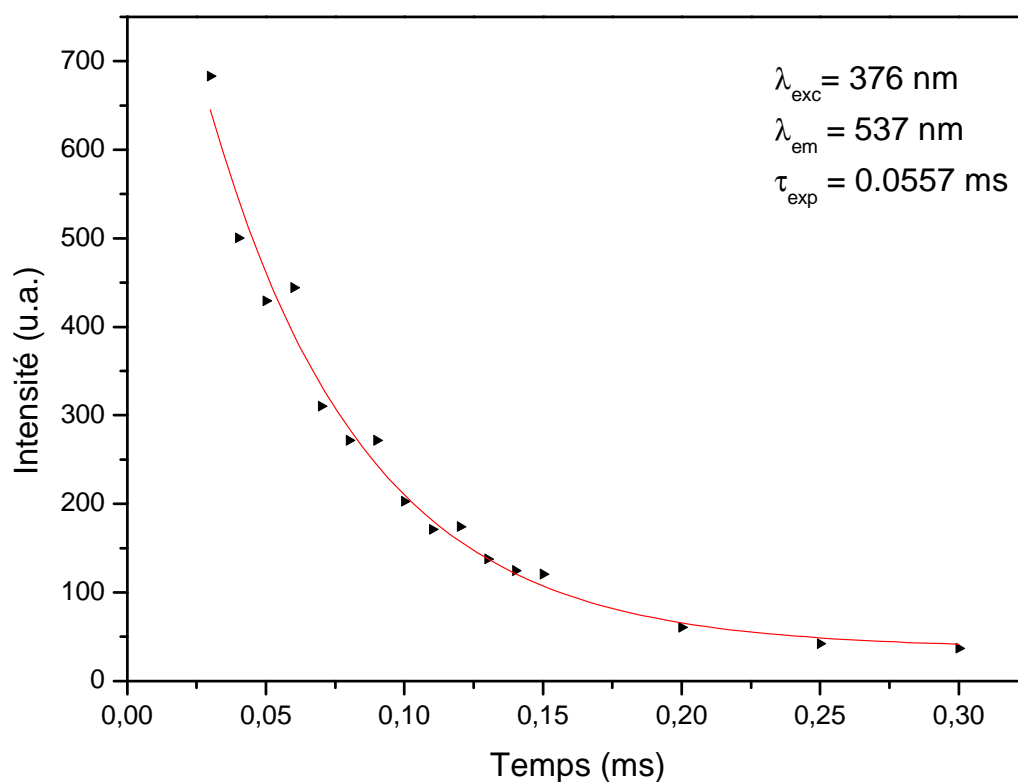


Figure IV-39 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau vert de $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$

IV-5-2. Cas de la matrice $\text{CdF}_2:1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$

Les spectres d'émission résolus en temps à température ambiante de $\text{CdF}_2: 1\% \text{Er}^{3+}, 4\% \text{Yb}^{3+}$ ont été enregistrés entre 400 et 700 nm avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$. Ils sont présentés sur la figure IV-40. Ce spectres permettent d'extraire les courbes de déclin de l'émission verte ($^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) et rouge ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (Figure IV-41). L'émission rouge à un déclin exponentiel avec une durée de vie expérimentale $\tau_{\text{exp}} = 0.343 \text{ ms}$ lui conférant un rendement quantique radiatif η égal à 28%. Alors que l'émission verte est fittée par une courbe double exponentielle donnant lieu à une durée de vie calculée $\tau_{\text{eff}} = 0.126 \text{ ms}$. Le rendement quantique radiatif η pour cette émission est égal à 22%.

Il ressort de ce résultat que la matrice CdF_2 co-dopée est moins radiative dans le rouge que celle mono-dopée.

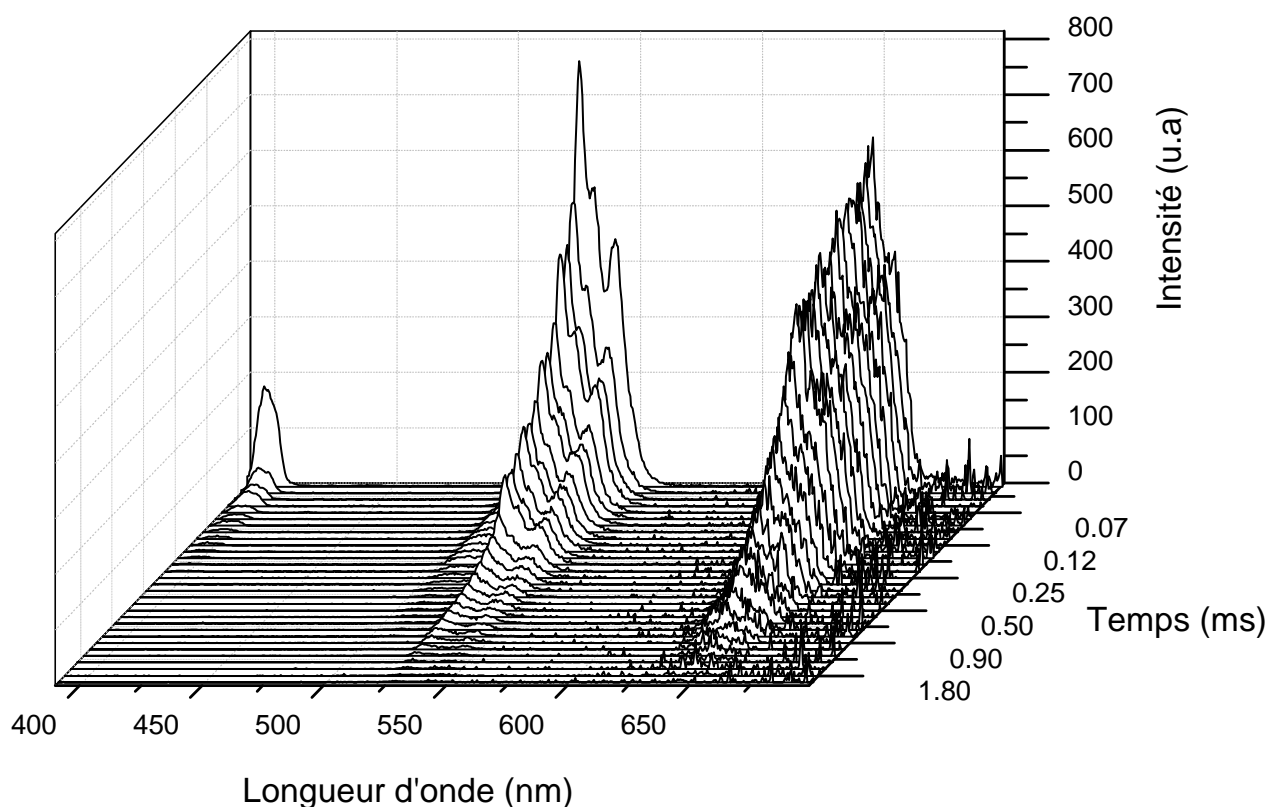


Figure IV-40 : Spectres d'émission résolus en temps à température ambiante des monocristaux $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ sous excitation $\lambda_{\text{ex}}=376 \text{ nm}$

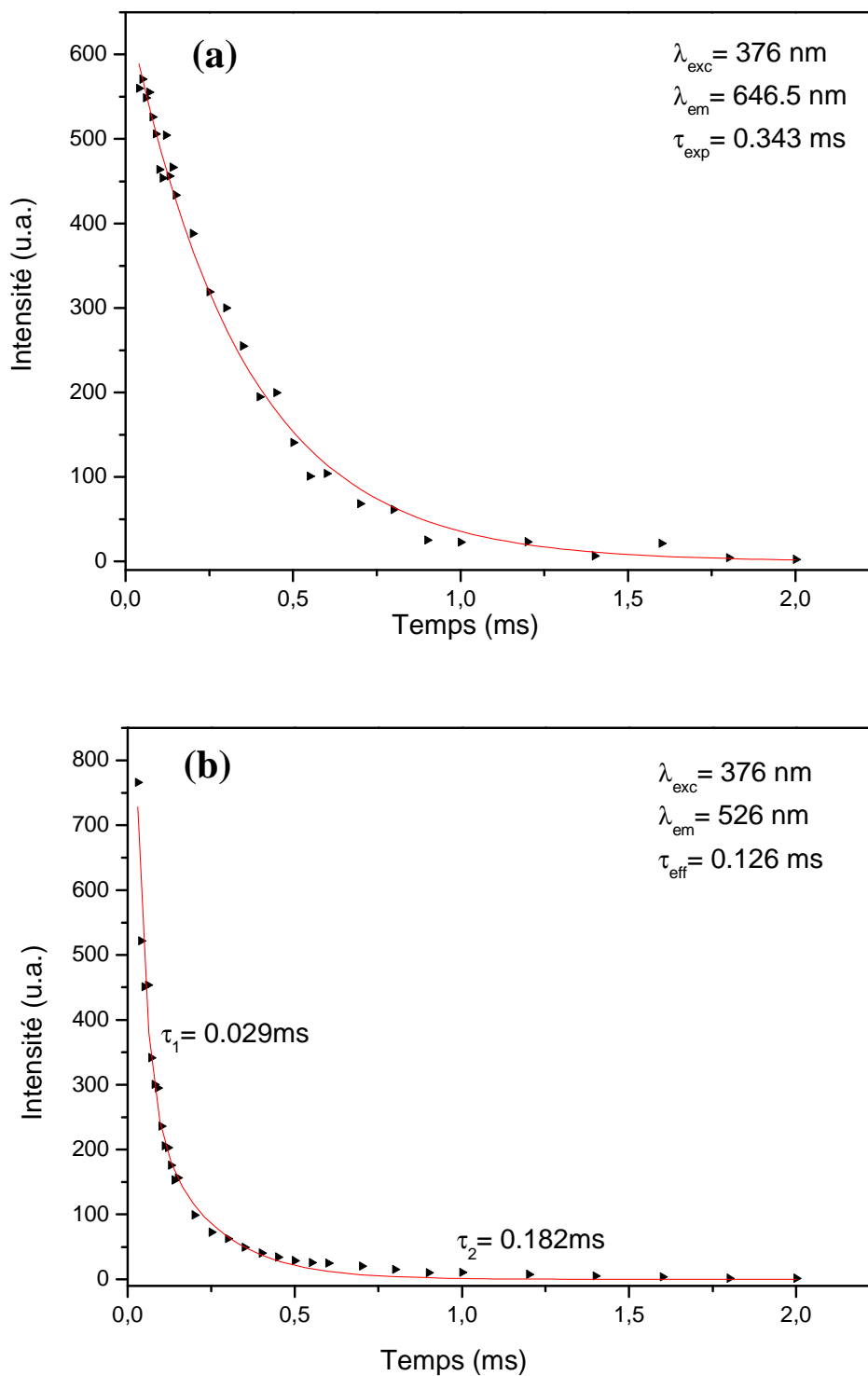


Figure IV-41 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau rouge (a) et vert (b) de

$\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

Références bibliographiques

- [1] D.K. Sardar, R.C. Velarde-Montecinos, S. Vizcarra, Phys. Stat. Sol. (a) 136 (1993) 555
- [2] Tkachuk, S.E. Ivanova, M.F. Joubert, Y. Guyot, Optics and Spectroscopy, 97(2) (2004) 251
- [3] C. Li, Y. Guyot, C. Linares, R. Moncorgé, M.F. Joubert, OSA Proceedings on Advanced Solid State Lasers 15 (1993) 91
- [4] A.M. Tkachuk, A.V. Poletimova, Opt. Spectroscopy, 59 (1985) 680
- [5] A. M. Tkachuk, S. É. Ivanova, F. Pellé, Optics and Spectroscopy 106 (6) (2009) 821
- [6] Owen, Jonathan Joseph, PhD Thesis, University of California, Santa Barbara, 1995
- [7] C. Li, Y. Zhang, X. Zhang, D. Miao, H. Lin, M. Tonelli, F. Zeng, J. Liu, Materials Sciences and Applications 2(8) (2011) 1161
- [8] S. Khiari, F. Bendjedaa, M. Diaf, Optics and Photonics Journal, 3 (2013) 13
- [9] Y. Ding, G. Zhao, X. Xu, J. Cryst. Growth 312 (2010) 2103
- [10] Y. Cheng, H. Zhang, K. Zhang, Z. Xin, X. Yang, X. Xu, W. Gao, D. Li, C. Zhao, J. Xu, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3963
- [11] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, Chem. Phys. Lett 365 (2002) 279
- [12] Y. Ding, G. Zhao, Y. Nakai, T. Tsuboi, J. Alloys Compd 509 (2011) 7488
- [13] J. L. Sommerdijk, J. Lumin. 6 (1973) 61
- [14] A.A. Kaminskii, Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, Boca Raton, 1996
- [15] Arnab Ghosh, Radhaballabh Debnath, Optical Materials 31 (2009) 604
- [16] Zahra Ashur Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M. Reza Dousti, J. Lumin. 144 (2013) 139
- [17] R. Reisfeld, J. Hormadaly, J. Chemical Physics, 64 (1976) 3207
- [18] Vijay Singh, R.P.S. Chakradhar, Isabelle Ledoux-Rak, Laurent Badie, Fabienne Pellé, Svetlana Ivanova, J. Lumin. 129 (2009) 1375
- [19] D.R. Tallant, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 63 (1975) 2074
- [20] M.D. Kurz, J.C. Wright, J. Lumin. 15 (1977) 169
- [21] M.P. Miller, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 68 (1978) 1548

- [22] S.I. Mho, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 79 (1983) 3962
- [23] J.P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary, J. Lumin. 29 (1984) 261
- [24] S.I. Mho and J.C. Wright, J. Chem. Phys. 81 (1984) 1421
- [25] J.P. Jouart, G. Mary, Phys. Stat. Solidi (b) 149 (1988) 633
- [26] J.P. Jouart and G. Mary, J. phys. Status solidi (b) 149 (1988) 633
- [27] R. El-Mallawany, A. Patre, C. S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, Optical Materials 26 (2004) 267
- [28] L. Feng, B. Lai, J. Wang, G. Du, Q. Su, J. Lumin. 130 (2010) 2418
- [29] S. Ivanova, F. Pellé, A. Tkachuk, M-F. Joubert, Y. Guyot, V. P. Gapontzev, J. Lumin 128 (2008) 914
- [30] V.K. Rai, S.B. Rai, J. Solide Stat. Commun. 132 (2004) 647
- [31] Darayas N. Patel, Rami B. Reddy, Shelia K. Nash-Stevenson, Applied Optics 37 (1998) 7805
- [32] M. Voda, S.V. Nistor, V. Ghiordanescu, J. Cryst. Growth 119 (1992) 339
- [33] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari, Optical Materials 21 (2003) 743
- [34] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, J. Alloys. Compounds 123 (2000) 300

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude des propriétés spectroscopiques des matrices $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$, $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} et $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ pour sonder les émissions dans le domaine spectral visible. L'ion Er^{3+} est caractérisé par une large gamme de raies d'émission allant de UV au proche infrarouge en passant par de fortes émissions dans le bleu, le vert et le rouge. Ces émissions correspondent aux transitions $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}+^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$, respectivement. Les cristaux dont nous disposons sont de bonne qualité optique. Nous avons dû, tout d'abord, enregistrer les spectres d'absorption à température ambiante dans tout le domaine d'absorption des ions Er^{3+} allant du proche UV (200 nm) jusqu'au proche infra-rouge (au-delà de 1500 nm). Nous avons exploité ces spectres d'absorption à partir de la théorie de Judd-Ofelt pour mesurer expérimentalement, en premier lieu, les forces de transitions dipolaires électriques. L'ajustement de ces forces de transitions moyennant les paramètres phénoménologiques Ω_t dits de JO permet de calculer les mêmes forces selon un jeu de paramètres Ω_t ($t = 2, 4, 6$) donné. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus dans la littérature pour d'autres matrices dopées à l'Erbium et ont révélé un bon accord avec les matrices principalement fluorures. La faible valeur du paramètre Ω_2 pour nos échantillons indique une liaison ionique en raison de la compensation de charge due aux anions interstitiels F. De plus, la valeur du facteur de qualité spectroscopique $\chi = \Omega_4 / \Omega_6$ fréquemment utilisée pour estimer l'efficacité d'émission laser des matériaux étudiés se situe bien dans la gamme de valeurs rapportées dans la littérature pour les ions Er^{3+} . Les paramètres JO donnent ensuite accès aux propriétés radiatives des ions Er^{3+} incorporés dans les réseaux cristallins de CdF_2 et SrF_2 comme les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents multiplets des ions Er^{3+} . Afin de bien cerner ces propriétés radiatives, nous avons enregistré des spectres d'excitation qui nous permettent de choisir les longueurs d'onde d'excitation appropriées pour avoir l'émission verte. Il ressort de ces spectres que l'obtention de cette émission fait émerger deux pics assez prononcés et nets aux longueurs d'ondes 250 et 376 nm. Les spectres d'émissions Stokes des ions Er montrent une forte intensité d'émission verte et bleu et une très faible émission rouge contrairement aux émissions anti-Stokes de type up-conversion, avec une longueur d'onde excitatrice de 980 nm, donnant lieu à des émissions très intenses dans le domaine rouge. Il est à noter, aussi, que l'émission par upconversion dans le cas de la matrice $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} est plus intense que dans le cas de la matrice $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$. Cela pourrait être dû à l'efficacité de transfert d'énergie entre ion donneur et ion accepteur. Etant donné que les

matrices étudiées ont le caractère multi-sites, nous avons pu faire la distinction entre deux sites possibles, des sites pairs et des sites simples. Les durées de vie mesurées des niveaux rouge et vert sont obtenues à partir des spectres de déclin de fluorescence.

Ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie de l'ion actif Er^{3+} dans les matrices CdF_2 et SrF_2 connues comme étant des matrices à faible énergie de phonons qui pourraient offrir des émissions dans le domaine visible et surtout le rouge et le vert. L'incorporation d'un ion sensibilisateur tel que Yb^{3+} favorise davantage l'émission rouge observée dans la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.