

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة باجي مختار - عنابة BADJI-MOKHTAR-ANNABA

UNIVERSITE BADJI- MOKHTAR- ANNABA



Faculté des Sciences

Département de Physique

Année 2014

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Synthèse et étude spectroscopique des matériaux solides (CdF_2 et SrF_2) dopés aux ions de terres rares (Ho^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+})

Option : Matière et rayonnement

Par

FARTAS Reda

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

Devant le Jury :

Président

Mr. GASMI Ali Professeur U. Badji Mokhtar Annaba

Examinateurs

Mr. BOUMAZA Mohamed Seghir Professeur U. 08 Mai 45 Guelma

Mr. SOLTANI Mohamed Toufik Professeur U. Mohamed Khider Biskra

بسم الله الرحمن الرحيم

اهداء

بادئ ذي بدأ نشكر الله سبحانه وتعالى على نعمه علينا وعلى توفيقه لنا ونتقدم في المقام الثاني بهذا الاهداء الى كل من المرحوم والمغفور له انشاء الله الوالد والوالدة المذكورة بالخير عند الله كما لا يفوتي في هذا المقام ان اهدي واسكر الزوجة المضحية والمشجعة والمتقهمة لمدي انشغالني في تحضير هذه الرسالة عنها كما انني مدان امام روح ابنتي المرحومة ألاء في مثواها الاخير الى جانب طيور الجنة وروح جدي ان اهديهم الدعوات في كل الصلوات

اهدي ثمرة جهدي المتواضع الى اخوتي بوبكر، نور الدين، فريدة، مصطفى، لخضر، يزيد، بسمة. وجدتي الجامعة عريفة

كما لا انسى ذكر نسوة العائلة الكبيرة راضية، مريم، سامية، و كذا سهيلة.

اخطئ لو انسى ان اهدي ثمرة من جهدي الى اولياء العهد والجيل الذي سوف يستلم الامانة اسامية، ایوب، انس، بلقيس، وائل، هبة الرحمن، نور اليقين، هديل، ساجدة، سارة، زيد، مرام، ملاك، رماس، مريم الصغيرة، حنين، ايد الاء الدين.

Remerciements

Je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, et surtout mon encadreur de thèse

*En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur **Madjid DIAF** Professeur pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées.*

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

*Je suis honoré par la présence de **Mr BOUMAZA Mohamed Seghir**, professeur à l'université Guelma, qui a accepté de participer au jury de cette thèse*

*Mes remerciements vont également à monsieur **Mr SOLTANI Mohamed Toufik** professeur à 'université Mohamed Khider Biskra pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse*

*Je souhaiterais exprimer ma gratitude à monsieur **Mr GUERBOUS Lakhdar**, Maître de Recherche au centre de recherche nucléaire (CRNA) Alger pour m'avoir donné aide de réaliser ces manipes Je le remercie également pour son accueil chaleureux*

*Mes remerciements vont également à **Mr KHIARI Saidi**, professeur à l'université d'El Tarf, pour tous les conseils stimulants que j'ai eu l'honneur de recevoir de leur part.*

*Je tiens aussi à remercier **Mr Bensalem chaouki, Boubekri Hani, Mr Boulma El-Haine, et M^{me} Labaci Kheira, Mme Oussif Amène et Mle Bendjedaa Faiza. Bitam Adel** Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de cette thèse.*

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral ma famille

Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues de tous les membres du laboratoire LAPLASO ainsi que la convivialité qui y règne

Abstract

This thesis aims to present a study on the spectroscopic properties of MF_2 ($M = Cd, Sr$) fluoride crystalline matrices doped with luminescent rare earth ions. In our case, we treated the optical spectroscopy of holmium and thulium ions. Each type of ion has its own problems of luminescence and is completely independent. We want, in this work, to probe the potential of luminescence of holmium and thulium ions. The studied matrices are with cubic structure giving rise to a simple interpretation of the spectra. Specifically, we studied two samples in the form of single crystals. This is $CdF_2: Ho^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (1%) and $CdF_2: Tm^{3+}$ (2%). The Ho^{3+} and Tm^{3+} ions as activators have rich optical transitions which already led to laser emission.

These samples were synthesized by the crystal growth technique called Bridgman directly from commercial high purity powders. Their long storage may causes oxidation of fluoride compounds that is why a purification step is required per pulling cycles. Single crystals produced are free from fractures and makles when they are controlled by a polarizer-analyzer optical system. We had to ensure their composition and their structure by X-ray diffraction experiments on powder by Bragg technique and the adjusted cell parameter is close with those given in the literature.

In optical spectroscopy, we had to record the absorption spectra at room temperature for both samples. These spectra are operated by the Judd-Ofelt theory to deduce spectroscopic quantities inherent to both types of active ions. The recorded absorption spectra show the successive absorption multiplets until $30\ 000\ cm^{-1}$. They were calibrated in absorption cross section and the ytterbium ion has a large absorption cross-section at 974 nm wavelength in the first sample that can lead to an energy transfer by up-conversion in a future work.

Concerning the emission study, we recorded the emission spectrum of holmium by Stokes excitation after recording an excitation spectrum from which we have identified excitation wavelengths. Such a spectrum is dominated by the green emission around 545 nm. The radiative probability transitions calculated by the Judd-Ofelt theory confirm this result. About the dynamics of green fluorescence, it is done with an experimental lifetime of 245 microseconds suggesting the presence of energy transfer.

The excitation spectrum of the $CdF_2: Tm^{3+}$ (2%) sample shows two excitation lines in the UV range. Following this excitation, the emission spectrum in the UV-visible range shows the emission of both 1D_2 and 1G_4 levels with high intensities. Their experimental lifetimes are close to the half of millisecond and their radiative quantum yields are very significant.

Résumé

La présente thèse a pour objectif de travailler sur les propriétés spectroscopiques des matrices cristallines fluorures de type MF_2 ($M = Cd, Sr$) dopées par des ions luminescents de terres rares. Dans notre cas, nous avons traité la spectroscopie optique des ions holmium et thulium. Chaque type d'ions a sa propre problématique de luminescence et sont complètement indépendants. Nous voulons par ce travail sonder les potentialités de luminescence des ions Ho^{3+} et des ions Tm^{3+} . Les matrices étudiées sont des matrices cristallines de structure cubique donnant lieu à une interprétation simple de ses spectres. Précisément, nous avons étudié deux échantillons sous forme de monocristaux. Il s'agit de $CdF_2 : Ho^{3+}(1\%)$, $Yb^{3+}(1\%)$ et de $CdF_2 : Tm^{3+}(2\%)$. Les ions activateurs Ho^{3+} et Tm^{3+} sont très riches en transitions optiques ayant déjà donné lieu à des émissions lasers.

Ces échantillons sont synthétisés par la technique de croissance cristalline dite de Bridgman directement à partir de poudres commerciales de hautes puretés. Leur long stockage pourrait causer une oxydation des composés fluorures, c'est pour cela qu'une étape de purification est nécessaire par des cycles de tirage. Les monocristaux élaborés sont exempts de fractures et de macles lorsqu'ils sont contrôlés par un système optique polariseur-analyseur. Nous avons dû s'assurer de leur composition ainsi que leur structure par des expériences de diffraction X sur poudre par la technique de Bragg et le paramètre de maille ajusté est en accord avec ceux donnés par la littérature.

En spectroscopie optique, nous avons dû enregistrer les spectres d'absorption à température ambiante pour les deux échantillons. Ces spectres sont exploités par la théorie de Judd-Ofelt afin d'en déduire les grandeurs spectroscopiques inhérentes à aux deux types d'ions actifs. Les spectres enregistrés présentent l'absorption successive de tous les multiplets jusqu'à $30\ 000\ cm^{-1}$. Ils ont été calibrés en section efficace d'absorption et l'ion Ytterbium a une forte section à 974 nm dans le premier échantillon qui peut donner lieu à une étude de transfert d'énergie par up-conversion dans une future étude.

Pour ce qui est de l'émission, nous avons enregistré le spectre d'émission des ions holmium par excitation Stokes faisant suite à un spectre d'excitation qui a permis d'identifier les longueurs d'onde d'excitation possibles. Un tel spectre est dominé par l'émission verte autour de 545 nm. Les probabilités de transitions radiatives calculées par la théorie de Judd-Ofelt confirment un tel résultat. Quant à la dynamique de la fluorescence verte, elle se fait avec une durée de vie expérimentale de 245 μs laissant présager la présence d'un transfert d'énergie.

Le spectre d'excitation de l'échantillon $CdF_2 : Tm^{3+}(2\%)$ fait apparaître deux raies d'excitation dans le domaine UV. Suite à cette excitation le spectre d'émission dans le domaine UV-visible montre l'émission des deux niveaux 1D_2 et 1G_4 en fortes intensités dont les durées de vie expérimentales avoisinent la demi-milliseconde et leurs rendements quantiques sont très appréciables.

Liste des figures

Figure	Titre	Pages
Figure I.1	<ul style="list-style-type: none"> Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s des ions trivalents de terres rares (TR³⁺) 	5
Figure I.2	<ul style="list-style-type: none"> Diagramme d'énergie de l'ion Ho³⁺ 	10
Figure I.3	<ul style="list-style-type: none"> Diagramme d'énergie de l'ion Yb³⁺ 	12
Figure I.4	<ul style="list-style-type: none"> Diagramme d'énergie de l'ion Tm³⁺ 	13
Figure I.5	<ul style="list-style-type: none"> Niveaux d'énergies des différents ions trivalents de terres rares obtenus Par Dieke 	14
Figure I.6.a	<ul style="list-style-type: none"> Eclatement de la configuration 4f¹⁰ de l'ion Ho³⁺ sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien 	17
Figure I.6.b	<ul style="list-style-type: none"> Eclatement de la configuration 4f¹² de l'ion Yb³⁺ sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien 	18
Figure I.6.c	<ul style="list-style-type: none"> Eclatement de la configuration 4f¹³ de l'ion Tm³⁺ sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien 	19
Figure I.7	<ul style="list-style-type: none"> Absorption d'un photon. 	22
Figure I.8	<ul style="list-style-type: none"> Principe de l'émission stimulée d'un photon 	23
Figure I.9	<ul style="list-style-type: none"> Emission spontanée d'un photon 	29
Figure I.10	<ul style="list-style-type: none"> modes de désexcitation 	25
Figure I.11	<ul style="list-style-type: none"> Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE). 	26
Figure I.12	<ul style="list-style-type: none"> Processus de transfert d'énergie entre deux ions (D: Donneur, A: Accepteur) 	27
Figure I.13	<ul style="list-style-type: none"> Transfert d'énergie par relaxation croisée 	28

Figure I.14 (a), (b)	• Le principe de l'up-conversion.	29
Figure I.15	• Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie	29
Figure I.16	• Diagramme d'énergie Ho^{3+} et Yb^{3+} co-dope dans la matrice Aluminate et mécanisme d'up-conversion Par R.K. Verma	30
Figure I.17	• Mécanisme de transfert d'énergie Yb^{3+} , Ho^{3+}	32
Figure I.18	• Schéma montrant les trois voies pour réaliser la multiplication du nombre de photons.	31
Figure I.19	• Diagrammes de niveaux d'énergie d' Ho^{3+} et d' Yb^{3+} montrant le mécanisme de « down- conversion » (a) par le transfert d'énergie entre Ho^{3+} et Yb^{3+} et (b) par la cascade d'émission d' Ho^{3+}	33
Figure II.1	• Principe de la méthode de tirage Bridgman	37
Figure II.2	• Structure de type fluorine de MF_2	38
Figure II.3	• Réseau de fluorure	39
Figure II.4	• Compensation de charges par un anion interstitiel	42
Figure II.5	• Symétrie du site occupé par l'ion de terre rare Ln^{3+}	43
Figure II.6	• Site trigonal C_{3v}	43
Figure II.7	• Configuration pour la mesure de DRX	44
Figure 2.8	• Schéma du système de mesure de DRX en mode θ - 2θ	46
Figure II.9	• Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration θ/θ de Bragg-Brentano	47
Figure II.10	• Spectrophotomètre Cary 500 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+} (1\%)$, $\text{Yb}^{3+} (1\%)$)	48

Figure II.11	• Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%))	49
Figure II.12	• Spectromètre Perkin Elmer LS-50B	50
Figure III.1	• Diagramme schématique des approximations usuelles de la théorie de Judd-Ofelt	55
Figure III.2	• peuplements des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann.	69
Figure VI.1.1	• Spectre d'absorption brut enregistré à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%)	74
Figure VI.1.2	• Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%) (a) domaine NIR, (b) UV-visible	76
Figure IV.1.3	• Domaine de longueur d'onde d'absorption des multiplets de l'ion Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%) dans la matrice CdF_2	78
Figure IV.1.4	• Spectre d'absorption de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%) calibré en section efficace d'absorption (a) domaine infra-rouge, (b) domaine UV-visible	79
Figure IV.1.5	• Spectre d'excitation à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%)	81
Figure IV.1.6	• Spectres d'émission des fluorescences excitées 358, et 413. nm de l'ion Ho^{3+} , Yb^{3+} dans la matrice CdF_2	82
Figure IV.1.7	• Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation UV du niveau $^5\text{G}_2$ des ions Ho^{3+}	83
Figure IV.1.8	• Spectres d'émission résolus en temps de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (1%) enregistrés à température ambiante	84
Figure IV.1.9	• Courbe de déclin de fluorescence du niveau vert $^5\text{F}_4$ ($^5\text{S}_2$) de la matrice CdF_2 , Ho^{3+} (1%), Yb^{3+} (1%) ajustée par un fit double exponentielle	85
Figure IV.1.10	• Courbe de déclin de fluorescence du niveau rouge $^5\text{F}_3$ de la matrice CdF_2 Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%)	85

Figure IV.1.11	• Courbe de déclin de fluorescence du niveau bleu 5F_5 de la matrice CdF_2 Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%)	86
Figure IV.1.12	• Courbe de déclin de fluorescence du niveau Visible 5F_4 (5S_2), 5F_5 , 5F_3 de la matrice CdF_2 Ho^{3+} et Yb^{3+}	86
Figure IV.1.13	• Section efficace de gain de la transition verte $^5F_4 + ^5S_2$ correspond l'ion Ho^{3+} au sein la matrice CdF_2	95
Figure IV.1.14	• Taux d'inversion minimum de la transition verte $^5F_4 + ^5S_2$ correspond l'ion Ho^{3+} au sein la matrice CdF_2	96
Figure IV.1.15	• Spectre d'absorption brut à température ambiante de $SrF_2 : Tm^{+3}$ (2%)	97
Figure IV.2.2	• Spectre d'absorption à température ambiante de $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%) (a)domaine infra-rouge (b), UV-visible	98
Figure IV.2.3	• Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Tm^{3+} dans la matrice SrF_2	99
Figure IV.2.4	• Spectre d'absorption à température ambiante de $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%) calibré en section efficace d'absorption (a) domaine infra-rouge, (b) domaine UV-visible	101
Figure IV.2.5	• Comparaissent entre les forces de transitions mesurées et calculées des multiplets de l'ion Tm^{3+} dans SrF_2	103
Figure IV.2.6	• Spectre d'excitation à température ambiante de $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%)	105
Figure IV.2.7	• Spectres d'émission des fluorescences excitées 257 nm de l'ion Tm^{3+} dans la matrice SrF_2 à température ambiante	107
Figure IV.2.8	• Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Tm^{3+} dans la matrice SrF_2	107
Figure IV.2.9	• Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation UV du niveau $^3P_{0, 1, 2}$ des ions Ho^{3+}	107
Figure IV.2.10	• Courbe de déclin de fluorescence du niveau bleu 1G_4 de la matrice SrF_2 Tm^{3+} (2%)	108
Figure IV.2.11	• Courbe de déclin de fluorescence du niveau bleu 1D_2 de la matrice SrF_2 Tm^{3+} (2%)	109

Liste de tableaux

Tableau	Titre	Pages
Tableau I.1	• Famille des lanthanides	4
Tableau I.2	• Couches électroniques des ions de terres	6
Tableau I.3	• Constante de couplage spin-orbite ξ (cm^{-1}) des ions de terres rares	8
Tableau I.4	• le nombre de sous niveaux stark attendus classés par ordre de symétrie décroissante	17
Tableau II.1	• principales caractéristiques physiques et structurales des cristaux CdF_2 , SrF_2	40
Tableau III.1	• Résumé les Carrés des éléments de matrice réduits $ \langle 4f^{11}\alpha[SL]J U^{(t)} 4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle ^2$ et termes $ \langle 4f^{11}\alpha[SL]J \vec{L}+2\vec{S} 4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle ^2$ Ho^{3+}	63
Tableau III.2	• Résumé les Carrés des éléments de matrice réduits $ \langle 4f^{11}\alpha[SL]J U^{(t)} 4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle ^2$ et termes $ \langle 4f^{11}\alpha[SL]J \vec{L}+2\vec{S} 4f^{11}\alpha'[S'L']J'\rangle ^2$ Tm^{3+}	
Tableau IV.1.1	• Positions des bandes d'absorption des différents multiplets $2S+1L_J$ (UV, visibles et Infrarouge) du cristal CdF_2 : co-dopé Ho^{3+} (1%), Yb^{3+} (1%)	77
Tableau IV.1.2	• Transitions à plus forte section efficace d'absorption des ions : Ho^{3+} (1%), dans CdF_2 en présence de la section efficace des ions Yb^{3+}	80
Tableau IV.1.3	• Longueurs d'ondes moyennes et forces des transitions DE mesurées et calcules CdF_2 : co-dopé Ho^{3+} (1%), Yb^{3+}	88
Tableau IV.1.4	• Valeurs des paramètres de JO Ω_t des matrices fluorures et oxydes dopé Ho^{3+}	89
Tableau IV.1.5	• Les probabilités d'émission spontanées AJJ' durées de vie radiatives τ_J^{rad} et rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions des ions Ho^{3+} dans CdF_2	91
Tableau IV.1.6	• Principales caractéristiques d'émission des ions Ho^{3+}	93
Tableau IV.1.7	• Sections efficaces d'émission des fluorescences des ions Ho^{3+}	94
Tableau IV.2.1	• Position et domaines d'absorption des bandes d'absorption de la matrice cristalline $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%)	99

Tableau IV.2.2	<ul style="list-style-type: none"> Longueurs d'onde moyennes et section efficaces intégrées des différentes transitions de Tm^{3+} dans la matrice SrF_2 	102
Tableau IV.2.3	<ul style="list-style-type: none"> Forces des transitions DE mesurées et calculées SrF_2 : dopé Tm^{3+} (2%) 	102
Tableau IV.2.4	<ul style="list-style-type: none"> Valeurs des paramètres Ω_t de JO des matrices fluorures et oxydes dopées Tm^{3+} 	103
Tableau IV.2.5	<ul style="list-style-type: none"> Probabilités d'émission spontanées $A_{JJ'}$, durées de vie radiatives τ_J^{rad} et rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions des ions Tm^{3+} dans $CdF2$ 	104

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 : La vitesse de la lumière
- Δ_i : Opérateur Laplacien de l'électron numéro i
- Z : Le nombre atomique de l'atome ou l'ion
- r_i : Distance entre le noyau et le $i^{\text{ème}}$ électron
- r_{ij} : Distance entre les deux électrons i et j
- l_i : Moment cinétique orbital de l'électron i
- s_i : Spin de l'électron i
- $V(r_i)$: 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_{il} : 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
- $C(\alpha M_L M_S, J)$: Coefficient de Clebsch - Gordan
- $^{2S+1}L_J$: Terme spectroscopique
- $V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$: 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

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

σ_k : Facteur d'écrantage

τ : Paramètre de dilatation

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

$|(4f^N)\Gamma\rangle$: 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.

W_{12} : Probabilité de transition

σ_{abs} : Section efficace d'absorption

τ_r : Durée de vie radiative

λ : Longueur d'onde

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

ω : Fréquence

W_{MP} : Probabilités de relaxation multi phonons

τ_{mes} : Durées de vie mesurées

TR^{3+} : Ion de terre rare

$|JM\rangle$: Vecteur ket

γ : Fréquence de la transition

χ : Corrections du champ effectif

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

q_e : Charge d'électron

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

\vec{P} : Moment dipolaire électrique

\vec{M} : Moment dipolaire magnétique

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

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

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

$4f^N$: Configuration fondamentale

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

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

σ_{abs} : Section efficace d'absorption

a : Paramètre de maille

n : Indice de réfraction

T : Température

UV : Ultraviolet

VIS : Visible

IR : Infrarouge

$I(t)$: Intensité de fluorescence

DO (λ) : Densité optique

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

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

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

δ : Root - mean square en anglais

g_n : Degré de dégénérescence

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

Table des matières

Sommair

Chapitre I : Spectroscopie des Ions de Terres Rares Trivalentes

I.1 : les terres rares	4
I .2 : Configuration électronique des terres rares	4
I .3 : Spectroscopie des ions terres rares	7
I .3.1 : Hamiltonien de l'ion libre de terrer.....	7
a) : Hamiltonien de l'ion libre.....	7
b) : Notation spectroscopique.....	9
I .4 : Champ cristallin.....	15
I .5 : Levées de dégénérescence des multiplets L_J	16
I .6 : Règles de sélection et probabilités de transition.....	19
I .7 : Interaction du rayonnement avec les ions terres rares.....	20
a) : L'absorption.....	21
Loi de Beer- Lambert.....	21
Section efficace d'absorption.....	22
b) : Emission.....	23
Emission stimulée.....	23
Emission spontanée.....	24
c) : La désexcitation.....	25
d) : Absorption dans l'état excite.....	25
I .8 : Mesure des durées de vie à l'aide des déclins de fluorescence.....	26
I .9 : Mesure des rapports de branchement à partir des spectres de fluorescence...26	26
I .10 : Transfert d'énergie entre ions de terre rare.....	27
Relaxation croisée.....	28
I .11: Processus d'up-conversion.....	28
I .11.1: Principe.....	27
a) L'absorption séquentielle de deux photons.....	28
b) Addition de photons par transfert d'énergie APTE.....	29
I .11.2: Up-conversion avec le couple Yb^{3+} , Ho^{3+}	30
a) Effet coopératif Yb^{3+}/Ho^{3+}	30
b) Processus Up-conversion entre ions Yb^{3+} / Ho^{3+}	30

c) Transfert d'énergie par down-conversion.....	31
I.11.3: Durée de vie mesurée d'un niveau émetteur	34
REFERENCES.....	35
<i>Chapitre II Techniques de synthèse propriétés structurales et mesure optiques</i>	
II.1 Technique de synthèse des monocristaux Bridgman-Stockbarger	36
a) Principe de la méthode Bridgman-Stockbarger.....	36
b) Composition des mélanges	37
c) Obtention des monocristaux.....	37
II.2: Structure des composés fluorures MF ₂	38
II.3: Caractéristiques physiques et structurales des cristaux étudié	40
II.4: Compensation de charge et types de centres simples	41
II.5: Caractérisation pardiffraction des rayons-X	44
A) Généralités structurales.....	44
B) Balayage 0-20.....	45
C) Montage.....	46
II.6: Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission	47
II 6.1: Spectres d'absorption à température ambiante	47
II.6.2: Spectres de fluorescence à température ambiante.....	49
Spécifications de la LS-50B	49
II.6.3 : Spectres de déclin de fluorescence	51
REFERENCES.....	52
<i>Chapitre III - théorie semi-empirique de Judd-Ofelt et section efficace d'émission</i>	
III.1 : Introduction	54
III.2 Probabilités et forces de transition	55
III.3 : Forces d'oscillateur	58
III.4 : Forces de transitions dipolaires électrique calculées- Analyse de Judd-Ofelt.	59
III.5 : Détermination des paramètres Ω_i de Judd-Ofelt	59
III.6 : Application de l'analyse de Judd-Ofelt.....	62
III .6 1 : Eléments de matrice réduite de l'opérateur U ^(t)	62
III.6.2: Eléments de matrice réduits de l'opérateur $(\vec{L} + 2\vec{S})$	62

III.7: Calcul des paramètres spectroscopiques.....	67
III .7:.1 Temps de vie radiatifs et rapport de branchement.....	67
III.7.2: Calcul des sections efficaces intégrées et d'absorption.....	68
III.7.3 : Mesure expérimentale des spectres d'émission	68
III.7.4 Méthodes de calcul des sections efficaces d'émission	68
a) Méthode de McCumber.....	69
b) Méthode de Fuchtbauer – Ladenbeurg.....	70
III.7.5 : Section efficace de gain.....	71
III.7.6 : Rendement quantique η	71
III.7.7 : Intensité de saturation I_{sat}	71
III.7.8 : Intensité minimale de pompe absorbée I_{min}	72
REFERENCES.....	73
<u>Chapitre IV</u>	
<u>Propriétés spectroscopiques des monocristaux</u>	
IV.1: Propriétés spectroscopiques des monocristaux de CdF_2 Ho^{3+} et Yb^{3+}	74
IV.1.1: Spectre d'absorption	74
IV.1.2 Spectre d'excitation	80
IV.1.3: Spectres d'émission de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	81
IV.1.4 Analyse du déclin de la fluorescence verte.....	83
IV. 1.5: Détermination des principales propriétés spectroscopique J-O....	87
a) Détermination des forces de transition	87
b) Propriétés d'émission obtenues par l'analyse JO	89
IV.1.6: Etude de la dynamique de fluorescence des émissions bleue, verte et rouge des ions Ho^{3+} co-dopant la matrice CdF_2	92
IV. 1.7 Calcul de la section efficace d'émission, du gain optique et de la section efficace de gain	93
IV.2 Etude des propriétés spectroscopiques des ions Tm^{3+} dopants la matrice fluorure SrF_2	97
IV.2.1: Spectroscopie d'absorption à température ambiante	100

IV.2.2 : Calcul de la section efficace d'absorption pour chaque bande d'absorption	119
IV.2.3 : Exploitation du spectre d'absorption en utilisant la théorie de Judd-Ofelt.....	100
a) détermination des forces de transitions mesurées et calculées	100
b) Détermination des probabilités d'émissions spontanées	104
IV.2.6 : Spectroscopie d'émission des ions Tm ³⁺ insérés dans SrF ₂	105
a) Spectre d'excitation.....	105
RÉFÉRENCES.....	110
Bibliographie.....	113
Conclusion	114

Introduction générale

Introduction

La découverte du premier laser par Maiman en 1960 aux USA a révolutionné l'optique en général et la physique des lasers en particulier. Ce premier laser est basé sur les cristaux d' Al_2O_3 dopé par des ions Cr^{3+} : C'est le rubis. D'autres lasers ont suivi durant les années soixante. Mais, le laser YAG : Nd^{3+} est probablement le laser qui a fasciné les physiciens par la qualité de son faisceau et les propriétés physiques et thermomécaniques de son matériau YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). C'est probablement l'un des lasers qui a le plus d'applications surtout dans le domaine médical où il s'impose dans une variété de disciplines de la médecine moderne (Ophtalmologie, dermatologie,...) et dans le domaine de la recherche où on le trouve dans presque tous les laboratoires qui travaillent sur la spectroscopie ou bien la physique des lasers. Les matériaux dopés par des ions de terres rares ou des ions de transitions sont aussi les matériaux les plus visés par des applications lasers dans tout le domaine spectral Proche UV-Visible et proche infrarouge. Ces ions de terres rares ne cessent d'impressionner les scientifiques par leurs multiples applications. Il y a un nombre incroyable d'applications pour les matériaux activés aux ions terres rares et une grande partie de la technologie optique de pointe d'aujourd'hui et les innovations futures comptent sur leurs propriétés uniques. Jusqu'à maintenant, on a tendance à croire qu'on a sondé le maximum de milieux laser solides dopé par des ions de terres rares. On se penche, actuellement sur de nouveaux matériaux surtout à base de couches minces semi-conductrices à large gap énergétique comme le montre la multitude de travaux sur les semi-conducteurs de type III-V dopé préférentiellement par des ions erbium qui s'avère comme ion le plus visé pour des applications dans les télécommunications sous ses diverses aspects (Fibres optiques, transmissions dans l'espace, ...). Mais, à toute fin plausible d'une discipline scientifique, il y a toujours un phénomène de rémanence. C'est ce qui nous encourage à étudier encore les propriétés de matériaux solides dopés par des ions de terres rares pour des propriétés de luminescence en général et des propriétés lasers en particulier. Les matériaux de type MF_2 , où M est élément alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr), du Pb ou du Cd, dopés aux ions de terres rares ont permis le développement de l'efficacité des sources laser pour les régions proches infrarouges et ultraviolettes du spectre. Ces lasers sont utilisés dans de nombreuses applications, y compris les instruments chirurgicaux, les équipements industriels, l'interférométrie de précision et l'holographie, suivie de leur utilisation dans les techniques Lidar où on explore la composition atmosphérique et les composants des gaz polluants, de l'imagerie ultra-rapide, et la recherche fondamentale.

Ces ions de terres rares insérés dans des matrices hôtes cristallines ou vitreuses ou carrément à l'état de particules peuvent donner lieu à des luminescences très efficaces avec de grandes efficacités quantiques et très peu de perte d'énergie par émission de phonons. En effet, les énergies de transition ne sont que faiblement perturbées par la nature du matériau hôte, ce qui permet d'avoir une "carte" universelle de la structure de niveau d'énergie à être construit comme le "diagramme Dieke" classique. Ces propriétés permettent non seulement d'explorer de nouvelles technologies passionnantes mais ils fournissent aussi les moyens d'étudier des phénomènes physiques fondamentaux avec un niveau de précision qui seraient autrement inaccessible.

Notre étude sur les propriétés optiques, électro-optiques et optoélectroniques des matériaux dopés par des terres rares, y compris la spectroscopie, la luminescence, et les propriétés de cohérence des transitions électronique $4f^n - 4f^n$ pour des températures à 300 K. Une connaissance approfondie des propriétés de la structure électronique des matériaux optiques de terres rares activées est nécessaire pour guider la recherche de nouveaux matériaux qui satisfont à toutes les exigences pour les lasers stables, les phosphores, les scintillateurs et les autres applications qui ne cessent d'émerger avec ce développement technologique considérable qui marque notre époque. Pour améliorer notre compréhension de ces matériaux, une variété de techniques expérimentales sont employées (Absorption, Excitation, Photoluminescence, DRX, Microscopie électronique à transmission,...) et sont couplées avec la modélisation théorique (Théorie de Judd-Ofelt, calcul des grandeurs inhérentes au champ cristallin qui s'exerce sur les ions luminescents,...) dans le but de bien cerner les propriétés observées. Ainsi, la spectroscopie d'absorption et d'émission des transitions intra-configurationnelles $4f^n - 4f^n$ est l'un des points majeurs traité dans notre présent travail.

Nous explorons les propriétés de luminescence de deux matrices, en l'occurrence CdF_2 et SrF_2 . La première matrice est co-dopée $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ alors que la deuxième est dopée par des ions Tm^{3+} . Les deux ions activateurs en question ont des transitions très riches dans le domaine optique. On a comme objectif ultime l'étude de l'efficacité de transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+}\text{-}\text{Ho}^{3+}$ du moment que les ions Ho^{3+} sont connus pour avoir des sections efficaces d'absorption assez faibles relativement aux autres terres rares. L'ion Tm^{3+} est visé pour sa transition à sécurité oculaire.

La présentation de ce travail est organisée en quatre chapitres tout à fait distincts

➤ Le premier chapitre s'attachera à décrire les propriétés spectroscopiques de base des éléments terres rares, en rappelant leurs propriétés, la configuration électronique, leurs niveaux d'énergie et des processus fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés. Y sera également utilisé un certains éléments de la théorie de groupe, la

mécanique quantique, etc... Les propriétés d'absorption et d'émission sont aussi présentées dans les mécanismes de transfert d'énergie entre ions de terres rares.

➤ Dans le second chapitre, nous décrivons la structure cristalline des matrices étudiées et nous consacrons le reste du chapitre à la description des différentes techniques d'acquisition des spectres d'absorption, d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence en passant par la technique de caractérisation par diffraction X (DRX).

➤ Le troisième chapitre est consacré à la théorie de la Judd-Ofelt pour accéder aux paramètres dits « 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 transirons radiative, 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 cet hôte. L'analyse également peut être estimée à partir du spectre de d'émission, le gain optique des transitions les plus intenses qui peuvent nous fournir l'émission laser.

➤ Dans le quatrième chapitre, nous exposons l'essentiel des expérimentations faites et nous analysons les résultats. Nous exposons en premier lieu les propriétés d'absorption des deux matrices et l'exploitation par la théorie de Judd-Ofelt de ces mesures afin d'en déduire les grandeurs spectroscopiques traitées par ce modèle semi-empirique. Les résultats théoriques et expérimentaux ont été très cohérents avec une faible estimation de l'erreur. Les bandes d'absorption qui se chevauchent peuvent être traitées comme une seule bande approximativement. Dans le cas de l'émission, il y a lieu de sonder en premier lieu les excitations efficaces par l'enregistrement d'un spectre d'excitation. Ensuite, nous mesurons l'émission par les grandeurs adéquates et nous suivons son évolution par les déclins.

Nous comptons faire progresser ce travail par l'analyse des transferts d'énergie surtout de type up-conversion. Il y va sans dire que beaucoup de travail reste à faire pour faire progresser la compréhension des relations entre les électrons 4f localisés et les états de la bande de cristal.

Chapitre I

*Elément de spectroscopie de base des ions de
terres rares*

I .1 : Les terres rares

Les terres rares, regroupent les 15 éléments métalliques présentant un numéro atomique compris entre $Z = 57$ et $Z = 71$ (tableau I .1) Ils sont souvent associés à l'Yttrium et au Scandium pour former la famille 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).

Nous avons choisi les ions des TR à cause de leurs niveaux d'énergie et de la facilité de mise en œuvre dans des cristaux, verres ou couches minces.

Les terres rares peuvent remplir trois rôles dans les phénomènes de luminescence qui vont nous intéresser :

- ✓ Absorbeur : cet ion absorbe les photons incidents dans le matériau luminescent
- ✓ Émetteur : cet ion émet les photons finaux du phénomène de luminescence
- ✓ Sensibilisateur : cet ion optionnel a pour rôle d'améliorer la capture des photons incidents et de transmettre l'énergie à l'absorbeur

Tableaux I.1 : Famille des lanthanides

Sc														
Y														
La														
Lu														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

I .2 : Configuration électronique des terres rares

Les atomes 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. Leur configuration électronique s'écrit alors : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$ (et éventuellement 5d¹), elle peut aussi s'écrire sur la base de la configuration électronique du Xénon comme suit

[Xe] **6s² 4fⁿ** (et éventuellement 5d¹)

Ces atomes de terres rares ne se diffèrent donc pas par la structure électronique de leur couche externe (5s et 5p) mais par le remplissage progressif de la couche 4fⁿ où n prend toutes les valeurs de 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. Le degré d'oxydation le plus fréquemment observé

pour ces atomes est le degré 3+ qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^N$, 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+}). Bien que ces ions présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment par la présence de larges bandes d'émission dans le cas des ions divalents, nous nous sommes limités au cours de cette thèse à l'étude des ions trivalents et plus précisément des ions Ho^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+} .

La grande originalité des ions de terre rares réside dans la faible expansion radiale des orbitales 4f (Figure I. 1). Ces orbitales 4f sont, en effet écrantées de l'environnement par les orbitales $5s^2$ $5p^6$, ce qui leur confère des propriétés plus proches des atomes dans un gaz que des atomes dans un solide. Le tableau I.2 donne les couches successives des ions trivalents terres rares ainsi que la dénomination de leurs niveaux de base (tableau I. 2). En effet, en raison de la faible expansion radiale de ces orbitales, il apparaît que les niveaux électroniques 4f sont faiblement affectés par leur environnement. Cette caractéristique a conduit F Auzel [1] à qualifier les ions de terres rares "d'îlots de physique atomique en physique du solide".

La couche 4f est écrantée par les couches extérieures 5s (sur laquelle se trouvent deux électrons) et 5p (6 électrons).

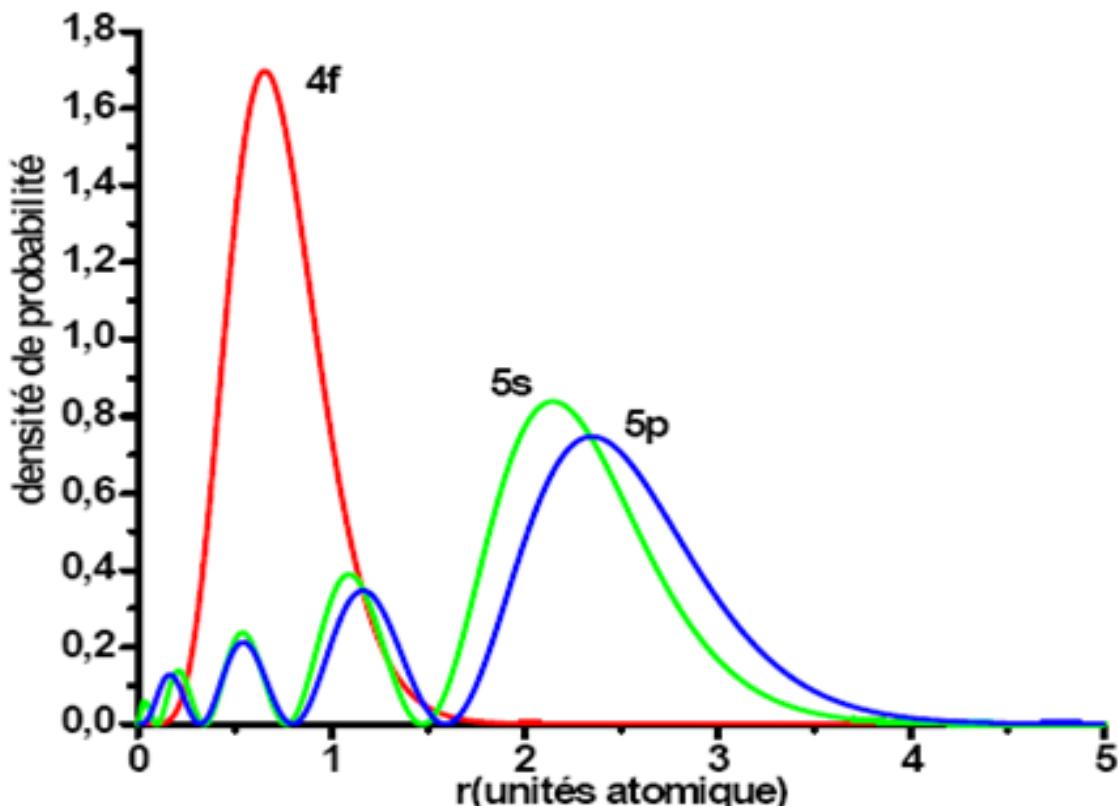


Figure I.1 : Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s des ions trivalents de terres rares (TR^{3+})

Tableau I.2 : Couches électroniques des ions de terres

Z	Ion de terre rare trivalent	K	L	M			N			O					Niveau fondamental	
		1s	2s 2P	3s	3p	3d	4S	4p	4d	4f	5s	5p	5f	5d	5g	
57	Lanthane, La ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	0	2	6	-	-	-	
58	Cérium, Ce ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	-	-	-	⁵ F _{5/4}
59	Praséodyme, Pr ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	-	-	-	³ H ₄
60	Néodyme, Nd ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	-	-	-	⁴ I _{9/2}
61	Promethium, Pm ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	-	-	-	⁵ I ₄
62	Samarium, Sm ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	-	-	-	⁶ H _{5/2}
63	Europium, Eu ²⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	-	-	-	⁷ F ₀
64	Gadolinium, Gd ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	-	-	-	⁸ S _{7/2}
65	Terbium, Tb ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	-	-	-	⁷ F ₆
66	Dysprosium, Dy ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	-	-	-	⁶ H _{15/2}
67	Holmium, Ho ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	-	-	-	⁵ I ₈
68	Erbium, Er ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	-	-	-	4I _{15/2}
69	Thulium, Tm ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	-	-	-	³ H ₆
70	Ytterbium, Yb ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	-	-	-	² F _{7/2}
71	Lutécium, Lu ³⁺	2	2 6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	-	-	-	¹ S ₀

Cette famille de composés est actuellement utilisée dans 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. Parmi ces émissions, deux cas doivent cependant être distingués:

Dans le cas d'une 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.

Dans le cas d'une 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.

En optique, ces deux propriétés différentes sont mises à profit dans de nombreuses applications. Nous pouvons citer par exemple :

- ✓ Les lasers solides basés sur les monocristaux ou les fibres optiques,
- ✓ Les phosphores,
- ✓ Les cristaux scintillateurs,
- ✓ Les dispositifs magnéto-optiques,
- ✓ Les matériaux photosensibles (photochromisme),

I .3 : Spectroscopie de base des ions terres rares

Nous allons à présent rappeler brièvement les différentes interactions qui conduisent à la structure électronique et aux propriétés très particulières de ces ions de terre rares. Pour cela, nous traiterons dans un premier temps l'Hamiltonien de l'ion libre, ce qui nous conduira à la représentation en multiplets des différents ions de terre rare trivalents. Nous dégagerons ensuite l'influence de la matrice cristalline sur les propriétés électroniques des ions de terres rares.

I .3.1 : Hamiltonien de l'ion libre de terre rare

a) : Hamiltonien de l'ion libre

Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la position des niveaux d'énergie :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Pour un ion libre possédant N électrons et un noyau de charge Ze, de masse supposée infinie, l'Hamiltonien H peut se décomposer sous la forme de trois termes.

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{SO} \quad (I.2)$$

H_{conf} est l'Hamiltonien d'ordre zéro, ou l'Hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du champ central, c'est à dire en symétrie sphérique, ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques. Il tient compte de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie

d'interaction de ces électrons avec le noyau. La dégénérescence de la configuration électronique des ions de terres rares 4f vaut $\frac{14!}{N!(14-N)!} \frac{[2(2l+1)]!}{N![(2l+1)-N]!}$

$$H_{conf} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{T_i} \quad (I.3)$$

H_{el} rend compte de l'interaction coulombienne inter-électronique. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L et elle est fonction de la distance entre les électrons i et j

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.4)$$

$H_{s.o}$ est la caractéristique du couplage spin-orbite et lève la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en multiplets $^{2S+1}L_J$ ou J niveaux avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Il s'écrit:

$$H_{s.o} = \lambda_i \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i = \sum_i \zeta(r_i) \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (I.5)$$

Avec λ_i les coefficients de couplage spin-orbite, \vec{l}_i représente le moment cinétique orbital et \vec{s}_i le moment cinétique de spin de l'électron i , $\zeta(r_i)$ est la constante de couplage spin-orbite pour le terme considéré, positive si la couche est moins que demi pleine, négative si elle est plus que demi remplie,

Tableau I.3 : Constante de couplage spin-orbite ζ (cm^{-1}) des ions de terres rares

Conf	Ion TR ³⁺	λ_{4f}	ζ_{4f}	Conf	Ion TR ³⁺	λ_{4f}	ζ_{4f}
4f ¹	Ce ⁺ ^{III}	625	625	4 f ⁸	Tb ⁺ ^{III}	-285	1710
4f ²	Pr ⁺ ^{III}	370	740	4f ⁹	Dy ⁺ ^{III}	-483	1932
4 f ³	Nd ⁺ ^{III}	295	885	4 f ¹⁰	Ho ⁺ ^{III}	-535	2140
4 f ⁴	Pm ⁺ ^{III}	250	1000	4 f ¹¹	Er ⁺ ^{III}	-793	2380
4 f ⁵	Sm ⁺ ^{III}	232	1160	4 f ¹²	Tm ⁺ ^{III}	-1315	2630
4 f ⁶	Eu ⁺ ^{III}	221	1326	4 f ¹³	Yb ⁺ ^{III}	-2940	2940
4 f ⁷	Gd ⁺ ^{III}	0	1450				

Le tableau I. 3 ci-dessus donne la valeur de la constante spin-orbite pour quelque élément de terres rares. Pour un ion libre en symétrie sphérique, les niveaux d'énergie sont totalement dégénérés (J niveaux). Lorsque l'ion est introduit dans un matériau vitreux ou cristallin, la symétrie change.

b) : Notation spectroscopique

Chaque niveau énergétique, correspond un terme spectroscopique noté $^{2S+1}L_J$, où S représente le moment résultant des couplages entre spins $\left(\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i\right)$,

$L = S, P, D, F, G, H, I, J, K, L, M, N\dots$ représente le moment résultant des couplages entre orbitales ces valeurs sont donné respectivement 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11.

le moment cinétique total J ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) et $\left(\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i\right)$. Chaque couplage spin-orbite (L, S) définie

un terme spectroscopique, et pour une configuration électronique donnée, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L, S). [2-4].

On peut déterminer le terme spectroscopique du niveau fondamental d'après la règle de Hund :

- ✓ le terme fondamental est un de ceux de spin S le plus élevé,
 $J = |L+S|$ pour une couche plus qu'à moitié pleine.

Cas de l'ion Holmium (Ho^{3+})

la configuration électronique $[Xe]4f^{11}$:

- ✓ $\left(\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i\right) S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 2$
- ✓ $\left(\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i\right) L = -6 - 4 - 2 + 0 + 1 + 2 + 3 = 6$

Si $N > 2\ell + 1$ $J_{\max} = L + S = 6 + 2 = 8$

Le niveau fondamental est donc 5I_8 .

- ✓ L'ion Holmium trivalent dans sa configuration fondamentale possède 10 électrons optiquement actifs dans la sous-couche électronique $4f$ donc le nombre d'électrons est pair. La décomposition des niveaux d'énergies est non kramer.
- ✓ la figure I.2 montre le schéma des niveaux d'énergies de l'ion Holmium (Ho^{3+}). Ce schéma conduit à cinq multiplets $^5I_{(4,5,6,7,8)}, ^5F_{(5,4,3,2)}, ^5G_{(6,5,5,4,3,2)}, ^5S_2, ^5I_4$ et huit triplets $, ^3K_{(6,7,8)}, ^3H_{(4,5,6)}, ^3F_{(2,3,4)}, ^3D_{(3,2)}, ^3L_{(7,8,9)}, ^3P_2, ^3I_7, ^3G_5, ^3M_{10}$

- ✓ l'ion holmium Ho^{3+} possède des émissions dans le domaine visible par exemple $^5\text{G}_5$, $^5\text{I}_8$ (415 nm) $^5\text{F}_3$, $^5\text{I}_8$ (485 nm) $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$, $^5\text{I}_8$ ((540 nm) et $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_8$ (540 nm) plusieurs niveaux d'énergie sont métastables, c'est à dire de durée de vie longue donc capables d'emmagasiner de l'énergie. Par conséquent, ils constituent des niveaux réservoirs pour la fluorescence anti-Stokes pour permettre la conversion de la lumière infrarouge en lumière bleue ou verte [5]. La figure I.2
- ✓ présente les premiers niveaux de l' Ho^{3+} jusqu'à $40\,000\text{ cm}^{-1}$.



Figure I.2 : Diagramme d'énergie de l'ion Ho^{3+}

Cas de l'ytterbium,

la configuration de l'ion est : $[\text{Xe}] 4f^{13}$

Les valeurs de L et S sont : $L=3$ et $S=1/2$.

Les termes $L-S$ correspondant à la configuration $4f^{13}$ sont donc : $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$.

Le niveau fondamental est déterminé par la règle de Hund :

- ✓ S maximum,
- ✓ L maximum,

- ✓ $J=J_{min}=|S - L|$ pour une couche moins de moitié pleine,
- ✓ $J=J_{max}=|S + L|$ pour une couche plus que moitié pleine.

Ainsi, le niveau fondamental d'Yb³⁺ est : $^2F_{7/2}$.

Les niveaux d'énergie déterminés à ce stade de la décomposition du Hamiltonien sont appelés les termes spectroscopiques ^{2S+1}L . L'ion Yb³⁺ se trouve alors dans un terme noté 2F ($L=3$ et $S=1/2$), dégénéré $(2S+1)(2L+1)=14$ fois

Dans le cas des éléments de numéros atomiques élevés, un fort couplage spin-orbite vient s'ajouter aux effets précédents. Cette interaction couple les moments orbitaux et de spin. Ceux-là ne sont alors plus indépendants et m_l et m_s ne sont plus des nombres quantiques adaptés. La description des états propres de l'ion nécessite l'emploi du moment cinétique total

$\vec{J} = \sum \vec{L}_i + \sum \vec{S}_i$ résultant du couplage de Russel-Saunders. La norme de J est quantifiée et varie entre $|L-S|$ et $L+S$ par pas de un. La projection m_J de J est également quantifiée et prend $2J+1$ valeurs. Sous l'effet du couplage spin-orbite, le terme 2F de l'ion Yb³⁺ 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. Le multiplet le moins énergétique est celui de J le plus élevé et la différence d'énergie entre les deux multiplets est donnée par la « règle de l'intervalle » :

$$\text{Des deux } Es.o = \frac{\lambda}{2} [J \cdot (J+1) - L \cdot (L+1) - S \cdot (S+1)] \quad (I.6)$$

- ✓ Si $N < (2J+1)$ E croît avec J
- ✓ Si $N > (2J+1)$ E décroît avec J

La Différence entre deux niveaux J et J' s'exprime en fonction de λ et J si $J'=J+1$

$$\Delta Es.o = Es.o(J') - Es.o(J) = \frac{\lambda}{2} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \quad (I.7)$$

$$\Delta Es.o = \lambda(J+1) = \lambda(J') \text{ (Règle de Landé)}$$

est de $E_{7/2} - E_{5/2} = 2940 \cdot 7/2 = 10290 \text{ cm}^{-1}$.



Figure I.3 : Diagramme d'énergie de l'ion Yb^{3+}

Cas de l'ion Thulium

Le diagramme d'énergie de l'ion Tm^{+3} comprend 7 termes spectroscopiques dont 3 triplets (3H , 3F , 3P) et 4 singlets (1G , 1D , 1I , 1S) qui donnent naissance à 13 multiplets. Le diagramme d'énergie de l'ion Tm^{+3} est représenté sur la figure I.4. L'ensemble des multiplets sont observables dans les spectres d'absorption sauf le niveau 1S_0 situé dans les bandes d'absorptions des configurations excitées $4f^{11} 5d^1$ ou à la bande de conduction des matrices hôtes. On peut noter que la notation $2s+1L_J$ de Russel Saunders est conservée pour désigner les différents multiplets (Figure I.4).

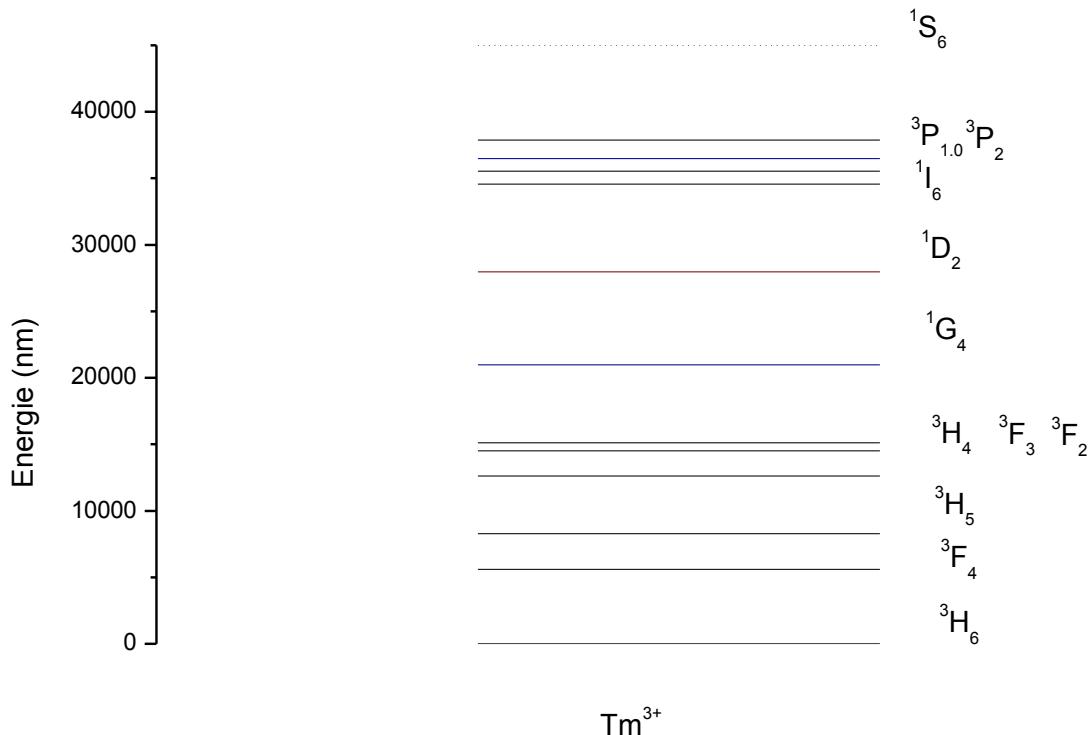
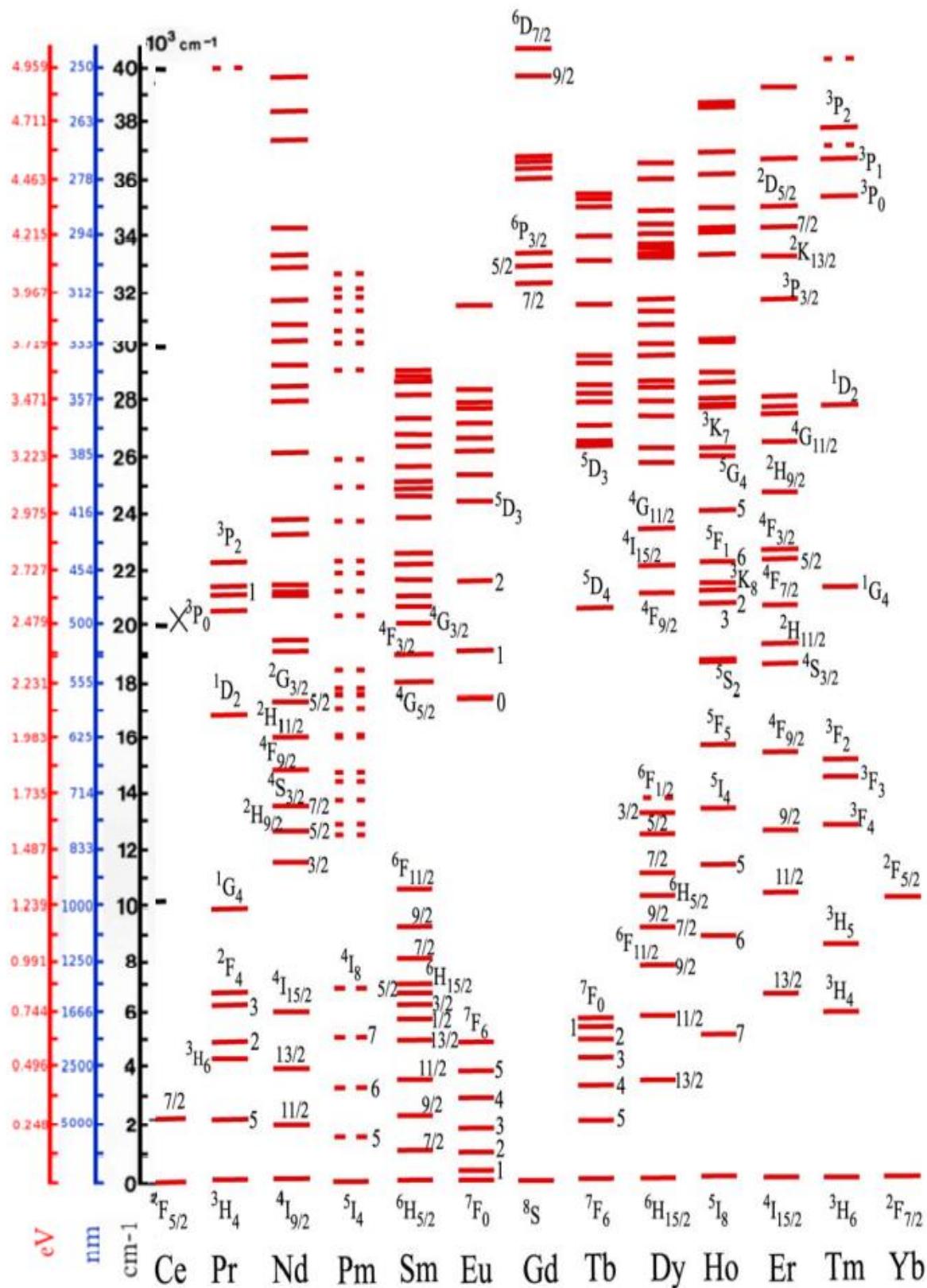


Figure I.4 : Diagramme d'énergie de l'ion Tm^{3+}

On peut noter que la notation $^{2S+1}L_J$ de Russel Saunders est conservée pour désigner les différents multiplets (Figure I.5).



I .4 : Champ cristallin

Lorsque l'ion libre est incorporé dans une matrice cristalline, 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, introduit alors un nouveau terme H_{cc} dans l'hamiltonien. On doit alors considérer l'influence du champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur les électrons 4f des ions de terre rare. L'Hamiltonien résultant de cette perturbation peut alors s'écrire :

$$H_{cc} = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (I.8)$$

et l'Hamiltonien global s'écrit alors comme suit :

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{s.o} + H_{cc} \quad (I.9)$$

Si $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ est le potentiel dont dérive le champ cristallin, le terme H_{cc} s'écrit :

$$H_{cc} = -e^2 \sum_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (I.10)$$

$V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ étant un potentiel électrique statique, il obéit à l'équation de Laplace ($\Delta V=0$) de telle sorte qu'il est possible de le décomposer en une somme d'harmoniques sphériques Y_k^q . L'expression la plus couramment rencontrée est alors :

$$V_e = \sum_{k,q,i} B_q^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot Y_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \quad (I.11)$$

Dans cette expression, i se réfère aux électrons optiques de l'ion (n électrons 4f) et k pour les électrons 4f. Les B_q^k sont des coefficients numériques appelés paramètres de champ cristallin. Ces paramètres de champ cristallin rendent compte de l'intensité du champ cristallin au niveau de la terre rare. Ils peuvent être en principe déterminés à partir des données structurales du matériau. Cependant, ils sont en général obtenus comme des paramètres phénoménologiques lors d'un ajustement avec l'expérience.

Nous avons déjà mentionné le fait que les orbitales 4f sont des orbitales qui se comportent quasiment comme des orbitales de cœur, puisqu'elles sont resserrées sur le noyau et que les

électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p. Par conséquent, ces électrons, participant faiblement à la liaison chimique, sont peu sensibles au champ cristallin. Il est donc possible de traiter ce nouveau terme comme une perturbation (approximation du champ faible).

I.5 : Levées de dégénérescence des multiplets L_J en fonction de la symétrie ponctuelle du site d'insertion de la terre rare

La première action de ce 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.

Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets qui se décomposent au maximum en $2J+1$ sous-niveaux Stark.

Le nombre de sous-niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de la terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle.

Le tableau I.4 [10] illustre cette différence de levées de dégénérescence en fonction de la symétrie.

Il apparaît qu'un site d'insertion de basse symétrie conduit à une levée de dégénérescence importante voir totale. Ce tableau indique aussi que deux comportements distincts sont attendus en fonction de la parité de J . En effet, pour les ions présentant un J entier tel que l'ion Ho^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} la levée de dégénérescence peut être totale tandis que pour les ions de J demi-entier tel que l'ion Er^{3+} , il apparaît que les sous-niveaux Stark restent au minimum doublement dégénérés.

C'est ce qu'on appelle la "dégénérescence de Kramers". Finalement, il est possible de résumer l'effet de l'ensemble des interactions sur les niveaux d'énergie de l'ion trivalent Ho^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , par exemple, par le schéma présenté (figure I.6. a, b, c)

Tableau I.4 : Nombre de sous niveaux stark attendus dans les sept (7) systèmes cristallographiques classés par ordre de symétrie décroissante

Symétrie	Symboles	J=0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1=1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	O _h , T _d , O, T _h , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	D _{6h} , D _{3h} , C _{6v} , D ₆ , C _{6h} , C _{3h} , C ₆	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonale	D _{3d} , C _{3v} , D ₃ , C _{3i} , C ₃	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétragonale	D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D ₄ , C _{4h} , S ₄ , C ₄	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Symétrie basses	D _{2h} , C _{2v} , D ₂ , C _{2h} , C _s , C ₂ , C _i , C ₁	1	3	5	7	9	11	13	15	17

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

4f⁹5d

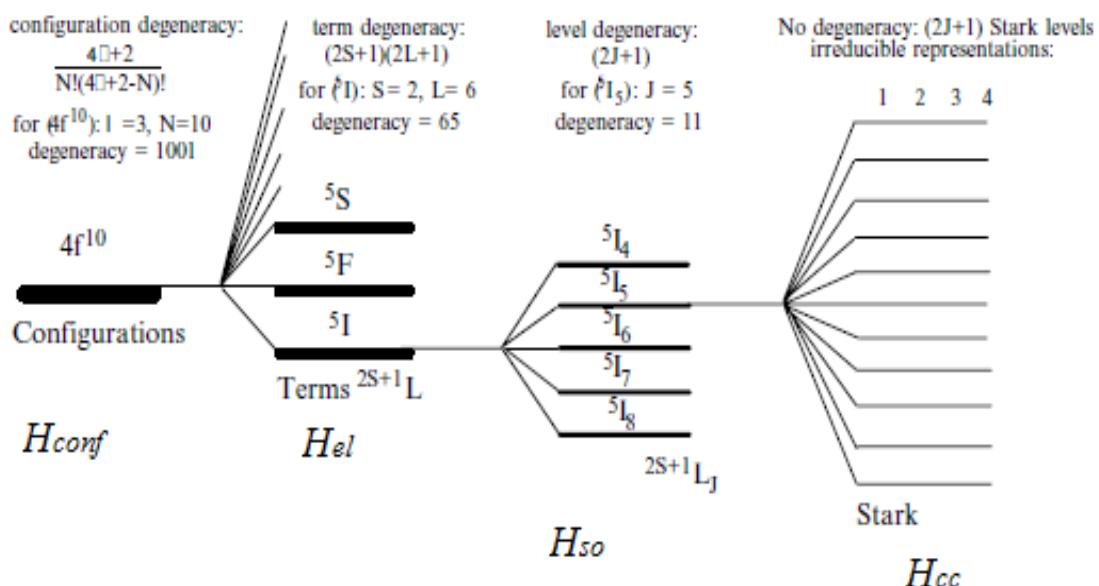


Figure I.6 a : Eclatement de la configuration 4f¹⁰ de l'ion Ho³⁺ sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien ($H = H_{conf} + H_{el} + H_{so} + H_{cc}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes. Seul l'éclatement en énergie du niveau ⁵I sous l'effet des différentes interactions est représenté

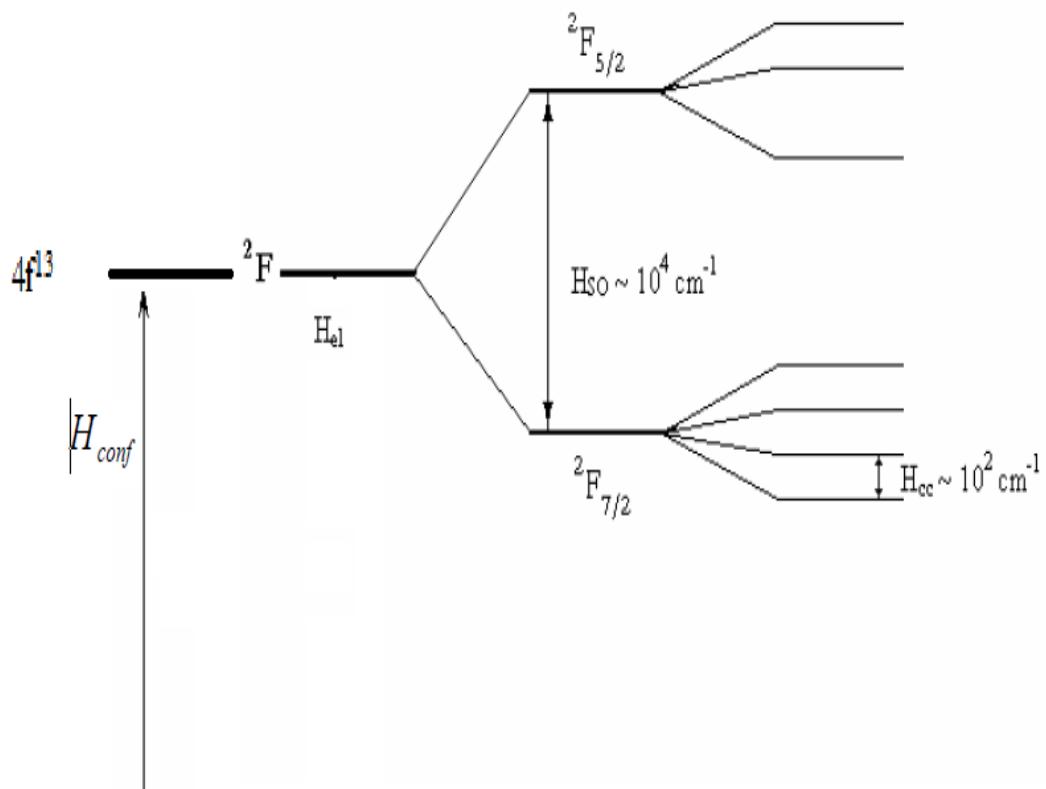


Figure I. 6.b : Eclatement de la configuration $4f^{13}$ de l'ion Yb^{3+} sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien ($H = H_{conf} + H_{el} + H_{so} + H_{cc}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes l'éclatement en énergie du niveau 2F

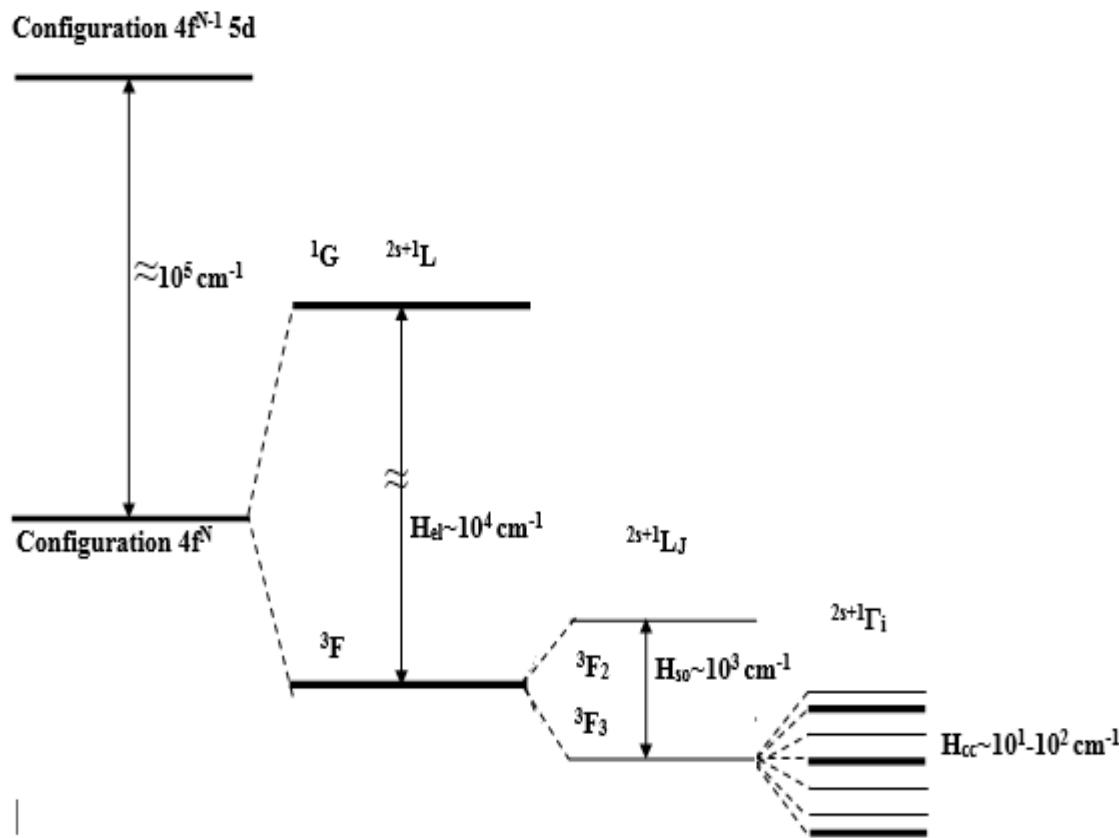


Figure I. 6.c : Eclatement de la configuration $4f^2$ de l'ion Tb^{3+} sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien ($H = H_{conf} + H_{el} + H_{so} + H_{cc}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes l'éclatement en énergie du niveau 3F

I.6 : Règles de sélection et probabilités de transition

L'interaction rayonnement-matière peut être d'origine électrique ou magnétique et donne lieu à des :

- ✓ transitions dipolaires électriques
- ✓ transitions dipolaires magnétiques

Les transitions suivent des règles dites de sélection qui diffèrent selon la nature de la transition.

Les transitions dipolaires électriques sont interdites à l'intérieur d'une même configuration ($\Delta L = 0$) alors que les transitions dipolaires magnétiques sont permises. Inversement, entre niveaux de parité opposée ($\Delta L = \pm 1$), les transitions dipolaires électriques sont permises et les transitions magnétiques interdites. Ces règles de sélection sont appelées : règles de Laporte.

La probabilité de transition entre un état initial ψ_i et un état final ψ_f est donnée par la relation:

$$P = \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_f \rangle \quad (I.12)$$

Avec \hat{O} l'opérateur associé à la transition.

Si l'on considère en première approximation que le couplage spin-orbite est négligeable et que les ions du réseau ne vibrent pas, les fonctions associées à chaque état i et j peuvent s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction orbitale et de spin : $\psi = \psi_{orb.} \psi_{spin}$. La probabilité de transition pour une transition dipolaire électrique devient :

$$P = \langle \psi_{i.orb} | \hat{O} | \psi_{f.orb} \rangle \langle \psi_{i.spin} | \hat{O} | \psi_{f.spin} \rangle \neq 0 \quad (I.13)$$

Cela revient à traiter indépendamment les parties orbitales et de spin. Les règles de sélection s'en déduisent.

- Pour les transitions dipolaires magnétiques : $\Delta J = 0$ et $\Delta S = 0$
- Pour les transitions dipolaires électriques : $\Delta J = \pm 1$ et $\Delta S = 0$

Le caractère strict de ces règles est en général affaibli par le mélange des fonctions d'onde. Ainsi les transitions intra-configurationnelles $4f$ devraient être uniquement permises pour l'opérateur magnétique. Cependant lorsque l'ion est dans un site non Centro symétrique, les termes de champ cristallin impairs mélangeant les fonctions d'onde des états $4f$ avec celles d'états de parité opposée. L'intensité de cette interaction et donc l'affaiblissement des règles de Laporte, dépend de la différence d'énergie entre les configurations mises en jeu. Les transitions intra-configurationnelles dipolaires électriques ainsi rendues permises, suivent alors des règles de sélection portant sur le nombre quantique J , définies par Judd et Ofelt [11, 12] $\Delta J \leq 6$ et $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6$. Ces transitions intra-configurationnelles dipolaires électriques sont dites forcées. Elles sont moins intenses que les transitions permises par les règles de Laporte. La condition sur le spin reste $\Delta S = 0$. Mais là aussi certaines transitions pour lesquelles $\Delta S \neq 0$ sont rendues possibles par le couplage spin-orbite qui mélange les termes de même L et même S . Ces transitions sont environ dix fois moins intenses que celles où la condition de spin est respectée. Les transitions dipolaires magnétiques permises impliquent que l'état initial et final soit de même parité avec $J = 0, \pm 1$.

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

Il existe dans les matériaux dopés aux ions de terre rare, différents types des transitions électroniques : les transitions radiatives et non radiatives.

De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [11-12] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

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

a) : L'absorption

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit sur la figure I.5,

Loi de Beer-Lambert

Soit un rayonnement électromagnétique d'énergie $E = h\nu$, traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare. 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 (Figure 1.7).

Le phénomène d'absorption est régit par la loi de Beer-Lambert

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot L} \quad (I.14)$$

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

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

Sur des appareillages de spectrophotométrie, on mesure plutôt la densité optique DO. Le coefficient α (qui s'exprime en cm^{-1}) est relié à la densité optique (DO) par l'expression

$$DO(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot \frac{1}{Ln10} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (I.15)$$

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

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

Section efficace d'absorption

On peut aussi calibrer le tracé du spectre en section efficace d'absorption, σ_{abs} indépendante, de l'épaisseur de l'échantillon et de sa teneur d'ion de terre rare par le biais de formule suivante ;

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{Ln10}{N \cdot L} DO(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (I.16)$$

Ou N est la concentration en ions de terre rare Sur la figure I.5: on a schématisé le processsus d'aborption d'un photon d'énergie $h\nu$

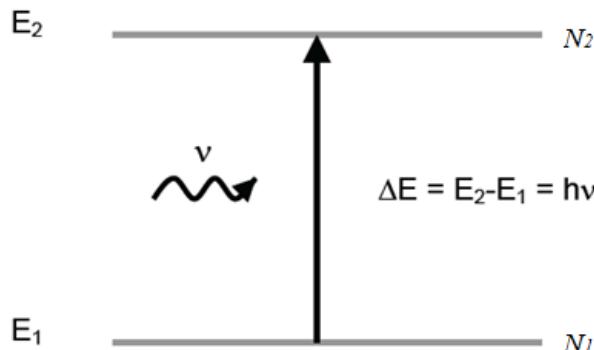


Figure I.7 Absorption d'un photon

N_1 représente la population du niveau fondamental et N_2 la population du niveau excité, en ion par cm^3 . On peut alors écrire la variation de population des niveaux suivant la relation (I.17) :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(v)N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (I.17)$$

Avec B_{12} le coefficient d'Einstein pour l'absorption et $\rho(v)$ la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident (densité spectral d'énergie), On définit la probabilité de transition W_{12} en s^{-1} telle que :

$$W_{12} = B_{12}\sigma(v) \quad (I.18)$$

W_{12} peut aussi s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption σ_{12} et de l'intensité I du faisceau incident :

$$W_{12} = \frac{\sigma_{12}(\nu)}{h\nu} \quad (1.19)$$

La section efficace d'absorption σ_{12} 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.

b) : Emission

De la même manière que pour l'absorption, on définit la probabilité de transition W_{21} par la relation

$$W_{21} = B_{21}\sigma(\nu) \quad (1.20)$$

Où B_{21} est le coefficient d'Einstein pour l'émission

Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la figure I.8.

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{21}\sigma(\nu) \cdot N_2 \quad (1.21)$$

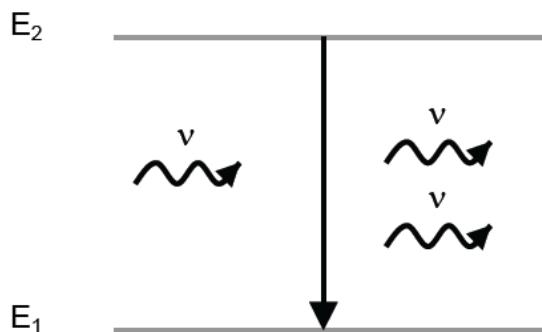


Figure I.8 :Principe de l'émission stimulée d'un photon.

Emission spontanée

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée décrit à la figure I.9. L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_0$. La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie peut s'écrire

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (I.22)$$

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

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (I.23)$$

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 :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (I.24)$$

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

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mi}} = A_{mi} \cdot \tau_{rad} \quad (I.25)$$

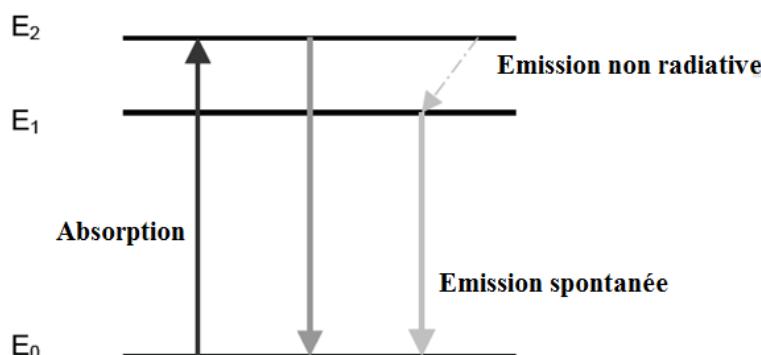


Figure I.9 : Emission spontanée d'un photon.

c) : La désexcitation

Il y a trois types de désexcitation pour un niveau électronique excité donné.

La Figure I.10 présente une schématisation de ces trois processus :

- ✓ la désexcitation est radiative quand l'ion excité retrouve un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon d'énergie correspondant à la différence entre les niveaux excité et inférieur ;
- ✓ la désexcitation est assistée par phonons quand l'ion excité retrouve un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon d'énergie inférieure à la différence entre les niveaux excité et inférieur, la différence d'énergie est complétée par un ou plusieurs phonons de la matrice ;
- ✓ la désexcitation non-radiative lorsque l'énergie d'un ou plusieurs phonons est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques d'union

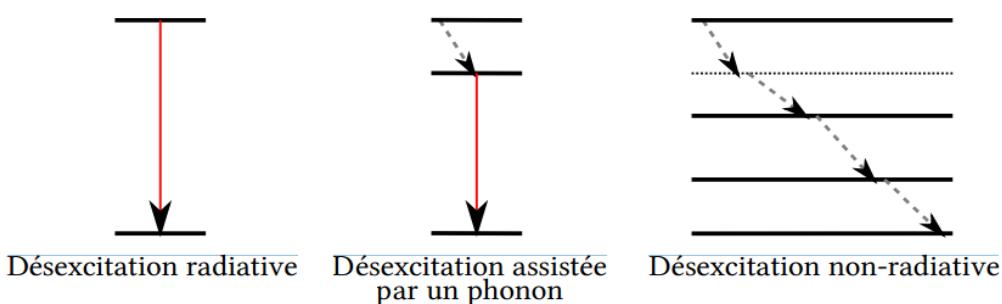


Figure I.10 : modes de désexcitation

Pour une transition donnée des désexcitations non-radiatives sont d'autant moins probables que le nombre de phonons impliqués est élevé.

Donc, plus l'énergie des phonons est faible pour une matrice donnée (comme les monocristaux chlorures fluorures) et plus les désexcitations non-radiatives seront improbables, favorisant la luminescence.

d) : Absorption dans l'état excité

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA Excited State Absorption) est un processus d'up-conversion. Il est présenté à la figure I.11. Ce processus est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, l'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs de l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition

radiative « self-terminating » [13] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [14]. Ce processus permet de réaliser des lasers à upconversion.

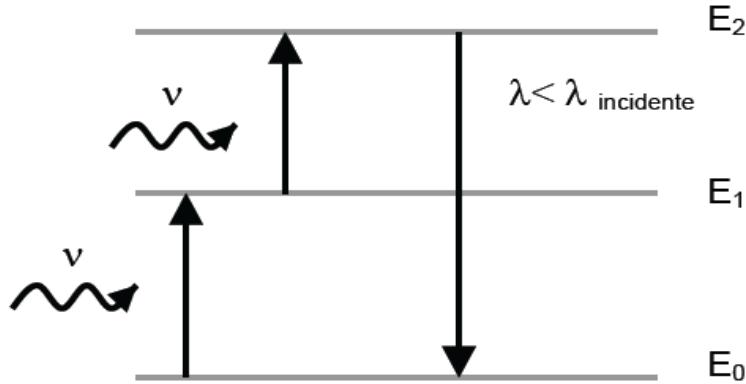


Figure I.11 : Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

I .8 : Mesure des durées de vie à l'aide des déclins de fluorescence

Le principe des mesures de déclins de fluorescence est très simple: les ions sont excités à l'aide d'un laser à impulsions et la décroissance de l'intensité lumineuse est enregistrée pour une transition donnée.

Si cette décroissance est de forme exponentielle, un simple ajustement du déclin avec une fonction du même type, permet de déterminer la durée de vie expérimentale. la durée de vie

intégrale d'ordre 0 de $I_0(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau}}$, l'intensité d'émission, est donnée par la relation :

$$\tau_{rad} = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{I_0} \quad (I.26)$$

I .9 : Mesure des rapports de branchement à partir des spectres de fluorescence

Expérimentalement le rapport de branchement d'une transition $m \rightarrow i$ est donné par le rapport entre la surface sous la bande correspondant à cette transition dans le spectre de fluorescence quantique $I(\lambda)$ et la surface de l'ensemble du spectre [4].

$$\beta = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{\int \underset{spectre}{I(\lambda)} d\lambda} \quad (I.27)$$

I.10 : Transfert d'énergie entre ions de terre rare

Si la concentration en ions dopants est grande, des interactions entre terres-rares peuvent se produire sous forme de transfert d'énergie entre des ions identiques ou bien entre des ions différents, dans le cas d'un codopage la compréhension de tels phénomènes est capitale pour expliquer les différents processus optiques intervenants dans les ions de terre rares dopants des matrices solides. L'ion porté dans un état excité et qui cède son énergie est appelé ion donneur D (ou sensibilisateur) et l'ion recevant cette énergie est appelé ion accepteur A (ou activateur) A concentration élevée, la distance entre deux ions diminue, la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie est donc plus grande.

On peut schématiser les processus de transfert d'énergie entre deux ions comme indiqué sur la figure I.12

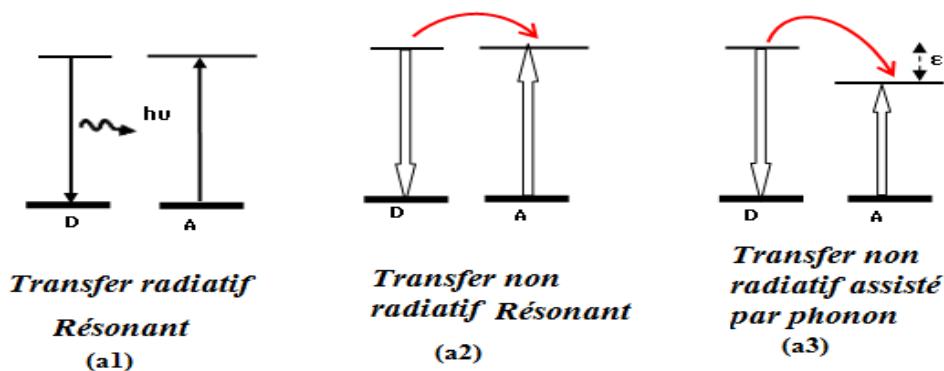


Figure I.12 : Processus de transfert d'énergie entre deux ions (D : Donneur, A : Accepteur)

On peut distinguer trois situations de transferts d'énergie : les transferts radiatifs (Figure I.12.a₁), les transferts non radiatifs (Figure I.12.a₂, a₃) et les transferts d'énergie assistés par des phonons. Expérimentalement, deux critères permettent de distinguer les transferts radiatifs des transferts non-radiatifs, dans le cas du transfert radiatif, le spectre d'émission de l'ion donneur D est modifié par la présence de l'ion accepteur A à cause de la réabsorption des photons émis. De plus, la durée de vie de fluorescence du donneur est indépendante de la concentration des ions accepteurs. Ces transferts d'énergie se manifestent par plusieurs types de processus. Nous énumérons ci-après les principaux d'entre eux.

Relaxation croisée

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental, après transfert. Le schéma de la figure I.13 illustre le processus de relaxation croisée.

La probabilité de transfert d'énergie sous forme de relaxations croisées dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

Ce mécanisme est néfaste car il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non radiatif.

Dans de nombreux cas, les niveaux intermédiaires se désexcitent non-radiative vers le niveau fondamental, de telle sorte que la totalité de l'énergie d'excitation est perdue.

C'est un phénomène d'extinction de fluorescence.

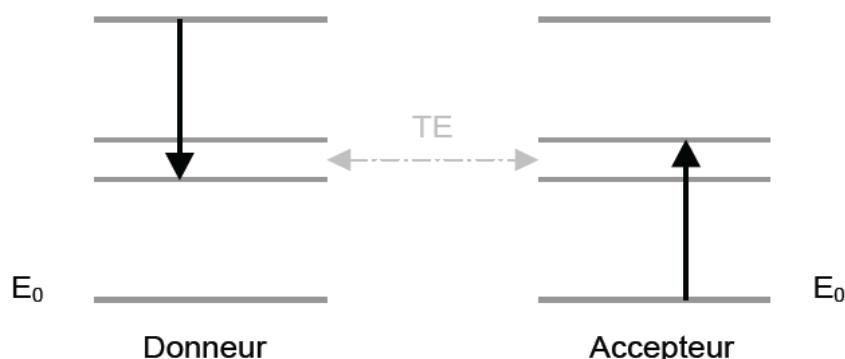


Figure I.13 : Transfert d'énergie par relaxation croisée.

I .11 : Processus d'up-conversion

I .11.1: Principe

Dans ce cas, le photon émis possède automatiquement une longueur d'onde plus courte que celle des photons ayant servi à peupler le niveau émetteur, on distingue deux cas de processus à up-conversion:

a) L'absorption séquentielle de deux photons

Dans le premier processus, un premier photon d'énergie $h\nu_1$ permet de peupler un niveau dit (réservoir) (niveau 2 sur la figure I.14.(a)) puis un deuxième photon d'énergie $h\nu_2$ permet de peupler le niveau supérieur (niveau3) par absorption dans l'état excité (AEE) l'émission aura lieu à partir de ce niveau vers le fondamental avec une énergie $h\nu_e$ supérieure à $h\nu_1$ et $h\nu_2$

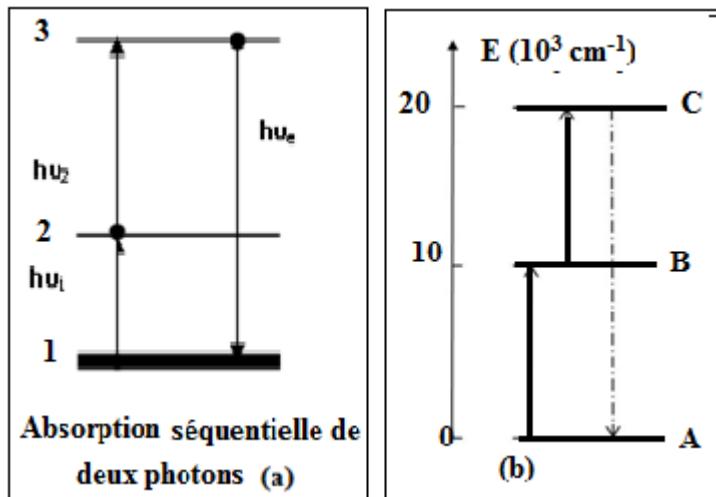


Figure I.14. (a), (b) Le principe de l'up-conversion.

La radiation infrarouge d'excitation (10000 cm^{-1}) est convertie en émission dans le vert (20000 cm^{-1}) (Figure I.14 (b)). En résumé, si la différence d'énergie entre A et B est de 10000 cm^{-1} , l'émission correspondante sera à 20000 cm^{-1} , dans le vert. On peut alors parler d'émission anti-Stokes car la lumière émise se trouve à une plus petite longueur d'onde que la lumière incidente [14]. Dans la deuxième étape, le premier ion se désexcite au profit du deuxième (communément appelé transfert d'énergie par relaxation croisée). C'est-à-dire que le premier ion va se retrouver dans son état fondamental alors que le deuxième est réexcité à un niveau supérieur

b) Addition de photons par transfert d'énergie APTE

L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) schématisé sur la figure I.15.b Dans le deuxième processus d'up-conversion, découvert par AUZEL [15] l'addition de photon par transfert d'énergie aura lieu lorsque les deux ions sont assez voisins ce processus est basé sur le même mécanisme que la relaxation croisée avec une particularité, l'ion accepteur se trouve dans un état excité. C'est un mécanisme d'up-conversion où on obtient des émissions de plus courte longueur d'onde que l'excitation

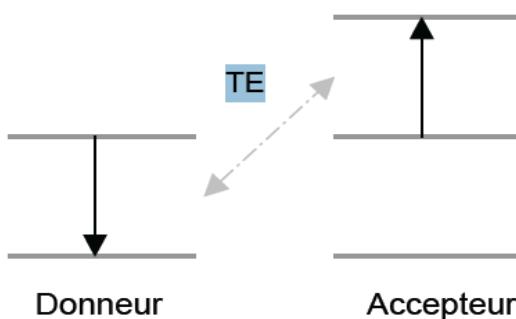


Figure I.15 : Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie.

I.11.2: Up-conversion avec le couple Yb^{3+} , Ho^{3+}

a) Effet coopératif $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

Les niveaux d'énergies partielles de Ho^{3+} et Yb^{3+} sont présentés dans le figure I.16, Comme il ressort, les ions Ho^{3+} sont de candidats de l'effet d'up-conversion de l'infrarouge au visible en raison de leurs favorables niveaux d'énergie. Cependant, la section efficace d'absorption de ions Ho^{3+} est mauvaise et il n'y a pas de niveau qui absorbe à 980 nm. Ainsi l'excitation de Ho^{3+} nécessite un dopage par une autre terre rare qui devrait non seulement avoir une section efficace d'absorption élevée pour 980 nm, mais aussi avoir la capacité de transférer de l'énergie vers des ions Ho^{3+} . Aux ions Yb^{3+} [16]. A cet effet, les ions Yb^{3+} sont les plus appropriés car ils ont une section efficace d'absorption à 980 nm très élevée et permettent d'avoir un effet coopératif avec les ions Ho^{3+} conduisant à une émission bleue à partir du niveau $^5\text{F}_2$ (Figure I.16)

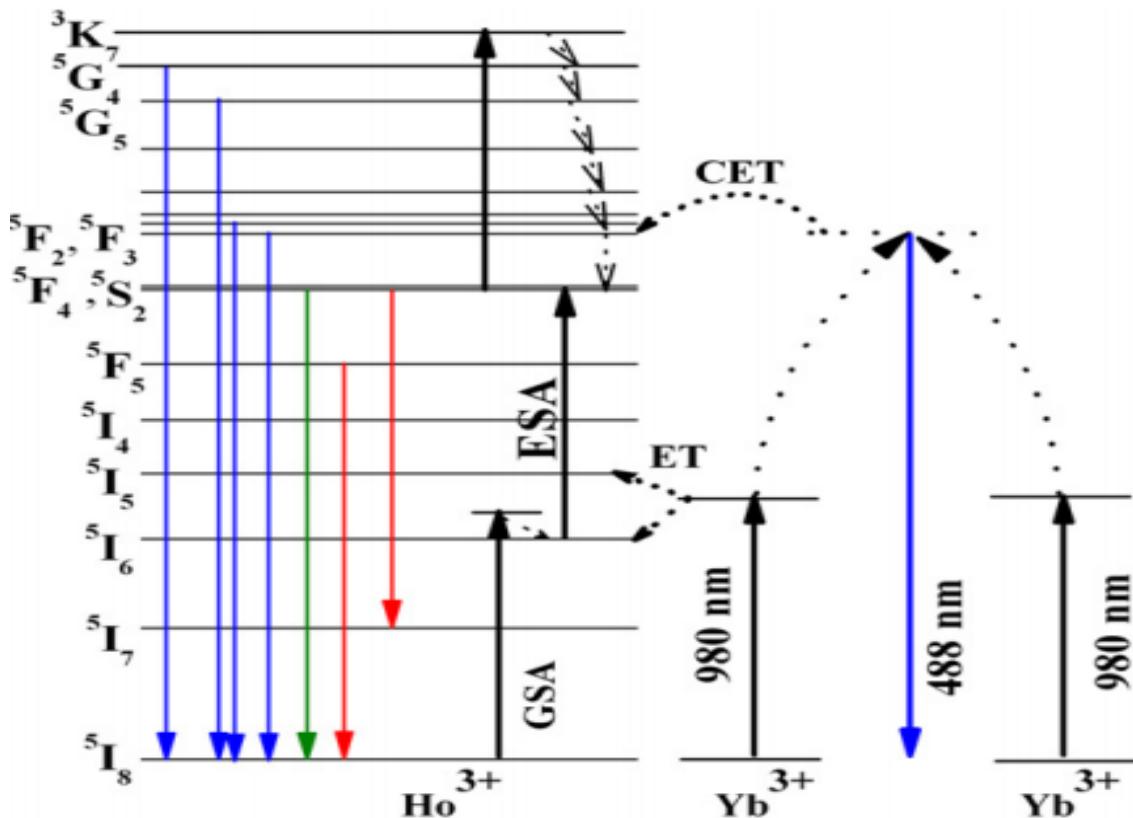


Figure I.16 : Diagramme d'énergie Ho^{3+} et Yb^{3+} co-dope dans la matrice Aluminate et mécanisme d'up-conversion Par R.K. Verma [17].

b) Processus Up-conversion entre ions Yb^{3+} / Ho^{3+}

La figure I.17 montre les diagrammes d'énergies et les processus de luminescence de phénomène d'up-conversion entre ions Ho^{3+} / Yb^{3+} , on excite le système co-dopé à l'aide d'un

diode laser émettant à 980 nm. Ce processus d'up-conversion permet d'avoir les émissions verte et rouge des ions Ho^{3+} suite à un transfert d'énergie par up-conversion efficace entre les ions Yb^{3+} et Yb^{3+} .

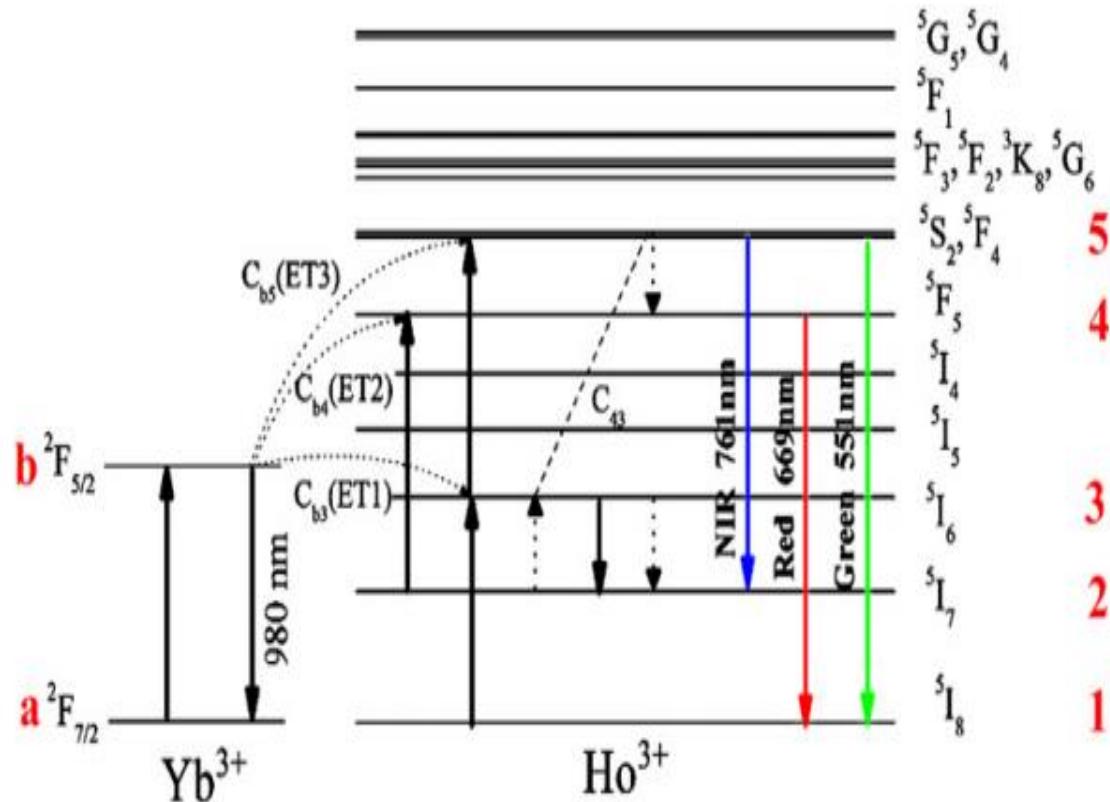


Figure I.17 : Mécanisme de transfert d'énergie Yb^{3+} , Ho^{3+} [18].

c) Transfert d'énergie par down-conversion

Les processus de « down-conversion » entre TR^{3+} - Yb^{3+} ne peuvent donc pas être très utile pour améliorer le rendement des cellules solaires. Afin de convertir plus photon de l'ultraviolet ou du visible en deux photons dans le proche infrarouge [19, 20], la bande d'absorption des luminophores de « down-conversion » doit être large et intense. Ainsi, plusieurs centres actifs avec une absorption intense ont été introduits et le transfert d'énergie vers les ions Yb^{3+} a été étudié. La « down-conversion » est le processus de photoluminescence qui multiplie le nombre de photons absorbés. La multiplication peut être généralement réalisée par trois différentes voies comme le montre sur la figure I.18

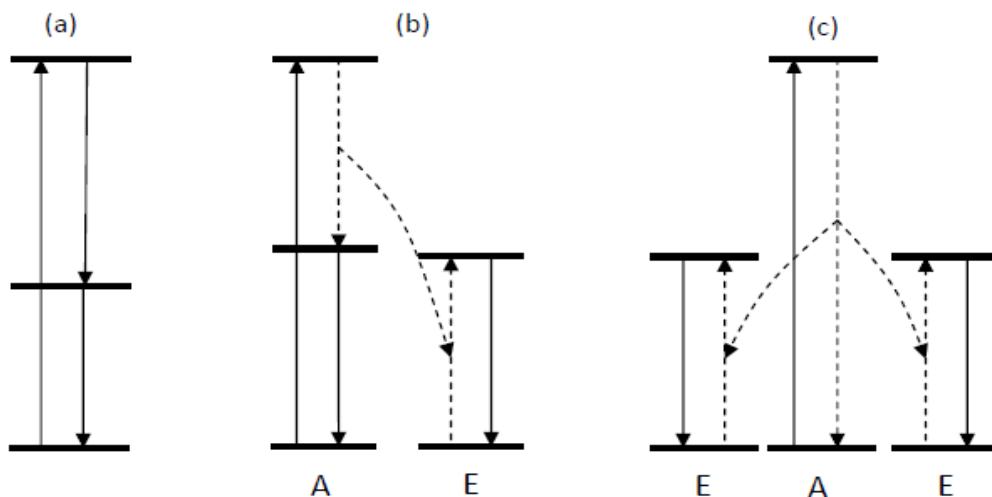


Figure I.18 : Schéma montrant les trois voies pour réaliser la multiplication du nombre de photons. Les flèches pleines représentent l'absorption ou l'émission de lumière, et les flèches en pointillé représentent la transition non-radiative.

La première voie se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité au plus haut niveau, ce centre luminescent relaxe d'abord au niveau intermédiaire, et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettent deux photons (Figure I.18. (a)). Ce processus est également appelé une cascade d'émission.

La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents (Figure I.18. (b)). Un centre joue le rôle de l'absorbeur et l'autre centre joue le rôle de l'émetteur. Tout d'abord, l'absorbeur qui possède trois niveaux d'énergie absorbe la lumière. Puis, il transfère une part d'énergie à l'émetteur. A la fin, les deux centres relaxent aux niveaux fondamentaux en émettant respectivement un photon. Le transfert d'énergie entre les centres est un processus non radiatif. En raison de la conservation d'énergie, la transition de l'absorbeur et celle de l'émetteur doivent avoir la fréquence s'approchant. Ceci est connu comme une des conditions pour réaliser un transfert de l'énergie résonant.

La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et deux autres jouent le rôle d'émetteur dans ce cas, il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre l'écart d'énergie entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur.

L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs (Figure I.18 (c)). C'est un processus du second ordre. Sa probabilité est donc plus faible par rapport au transfert résonant.

Dans le cas des Ho^{3+} / Yb^{3+} , depuis 2011, l'équipe de Zhang a mis en œuvre une étude de la luminescence d' Ho^{3+} pour développer des nouveaux systèmes de « down-conversion » infrarouge. D'après leur étude dans $\text{NaYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$, Yb^{3+} , il y a deux processus de « down-conversion » prédominants dans le système Ho^{3+} - Yb^{3+} [19, 20] (Figure I.19. (a)).

Le premier est le transfert d'énergie coopératif après l'excitation d' Ho^{3+} au niveau $^5\text{F}_J$ ($J=1, 2, 3$). L'énergie du niveau $^5\text{F}_3$ / $^5\text{S}_2$ d'ion Ho^{3+} est environ deux fois plus grande que celle du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ d'ion Yb^{3+} . Comme Tb^{3+} , il est possible que Ho^{3+} ($^5\text{F}_3$ / $^3\text{K}_8$) transfère simultanément l'énergie à deux ions Yb^{3+} . Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la durée de vie du niveau $^5\text{F}_3$ / $^3\text{K}_8$ diminue légèrement après le co-dopage d'ion Yb^{3+} . Ceci indique également que ce processus n'est pas efficace.

Le deuxième processus de « down conversion » est la relaxation croisée Ho^{3+} ($^5\text{S}_2$ / $^5\text{F}_4$) + Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2}$) $\rightarrow \text{Ho}^{3+}$ ($^5\text{I}_6$) + Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$), suivie par la relaxation de Ho^{3+} ($^5\text{I}_6$) et Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$) aux niveaux fondamentaux, émettant un photon à 985 nm et un photon à 1180 nm. L'émission maximale de l'ion Yb^{3+} est obtenue quand la concentration d'ion Yb^{3+} est de 10%, avec une efficacité de transfert d'énergie de 82%, indiquant un rendement quantique interne de 182% [20].

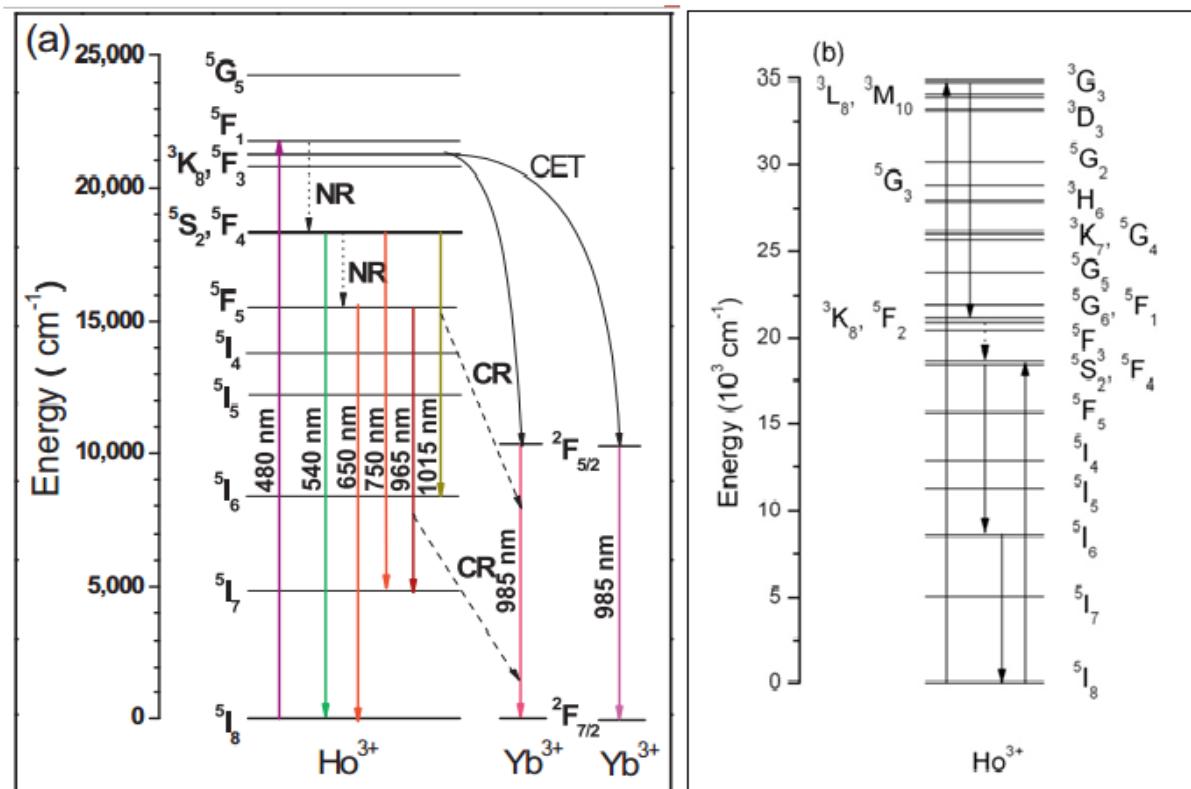


Figure I.19 : Diagrammes de niveaux d'énergie d' Ho^{3+} et d' Yb^{3+} montrant le mécanisme de « down- conversion » (a) par le transfert d'énergie entre Ho^{3+} et Yb^{3+} et (b) par la cascade d'émission d' Ho^{3+} [21]

I.11 : Durée de vie mesurée d'un niveau émetteur

La durée de vie de l'état excité est la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. La durée de vie est inversement proportionnelle à la probabilité par unité de temps pour un ion de quitter l'état excité par une transition radiative et/ou non radiative. Elle est définie à l'aide des probabilités de transitions radiatives W_R , non-radiatives W_{NR} et de transferts d'énergies W_{TE} depuis un niveau d'énergie, par la relation

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{NR} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad (I.26)$$

Dans le cas d'un faible dopage par d'ions de terre rare les transferts d'énergie entre terres-rares voisines sont faibles, ce qui réduit la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} à la probabilité de relaxation multi-phonon W_{MP} . La durée de vie radiative $\tau_{rad} = 1/W_R$ découle de la fluorescence d'un niveau excité vers un niveau inférieur et peut être calculée par la théorie de Judd-Ofelt (chapitre III).

REFERENCES

- [1] F. Auzel,
Techniques de l'ingénieur, E (1980)
- [2] W. Koechner,
Solid-State Laser Engineering, New York, 1976
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe.
Mecanique Quantique, Herman. 1973
- [4] B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula
Physique atomique, Dunod. 1975
- [5] Yu. G. Zdesenko, F. T. Avignone V. B. Brudanin, F. A. Danevich.
Scintillation properties, radioactive contamination of crystal scintillar
- [6] M. J. Weber.
Phys. Rev. **157** (2) (1967) 262
- [7] H. A. Kramers,
Proc. Amesterdam Acad. **33** (1930) 959
- [8] A. A. Kaplyanskii, R. M. Mc Farlane,
Mat Sciences. (1987) 21
- [9] G. H. Dieke,
Spectra, Energy levels of Rare Earth ions in Crystals Interscience Wiley, Son, New York. (1968)
- [10] A. A. Kaminiskii,
Phys Stat. Sol. (a) **148** (1995) 9
- [11] B. R. Judd,
Phys. Rev. **127** (1962) 750
- [12] G. S. Ofelt,
J. Phys. Chem. **37** (1962) 511
- [13] M. J. Weber.
Phys. Rev. **157** (2) (1967) 262
- [14] G. Blasse, B. C. Grabmaier,
Luminescent materials, Springer-Verlag, Berlin, **197** (1994) 200
- [15] H. A. Kramers,
Proc. Amesterdam Acad. **33** (1930) 959
- [16] F. Auzel.
Chem Rev **73** (2004) 104
- [17] R. K. Verma, S. B. Rai,
Journal of Quantitative Spectroscopy, Radiative Transfer **113** (2012) 1594

[18] Yunfeng Jiang, Rensheng Shen, Xiangping Li, Jinsu Zhang, Hua Zhong, Yue Tian, Jiashi Sun, Lihon Cheng, Haiyang Zhong,
Baojiu Chen Ceramics International **38** (2012) 5045

[19] F. Auzel,
Physics and Chem of ed.k. A. Gschneider,Jr, L.eyring. **22** (1996).507

[20] X. Chen, W. Zhang, Q. Zhang,
Physica B, **406** (2011) 1248

[21] D. C. Yu, X. Y. Huang, S. Ye, QY. Zhang
Journal of Alloys and Compds **509** (2011) 9919

Chapitre II

**Techniques de synthèse propriétés
structurales et mesure optiques**

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

Afin d'élaborer les monocristaux utilisés dans cette étude, nous avons opté pour la technique de bridgman- Stockbarger sur un montage du laboratoire CATERM de l'université de Reims (France) avec la collaboration du Pr Jean Pierre JOUART.

a) Principe de la méthode Bridgman-Stockbarger

Cette méthode consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine, la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux. L'appellation Bridgman-Stockbarger a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure II.1). Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures.

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

Suivant la nature du matériau et du creuset,

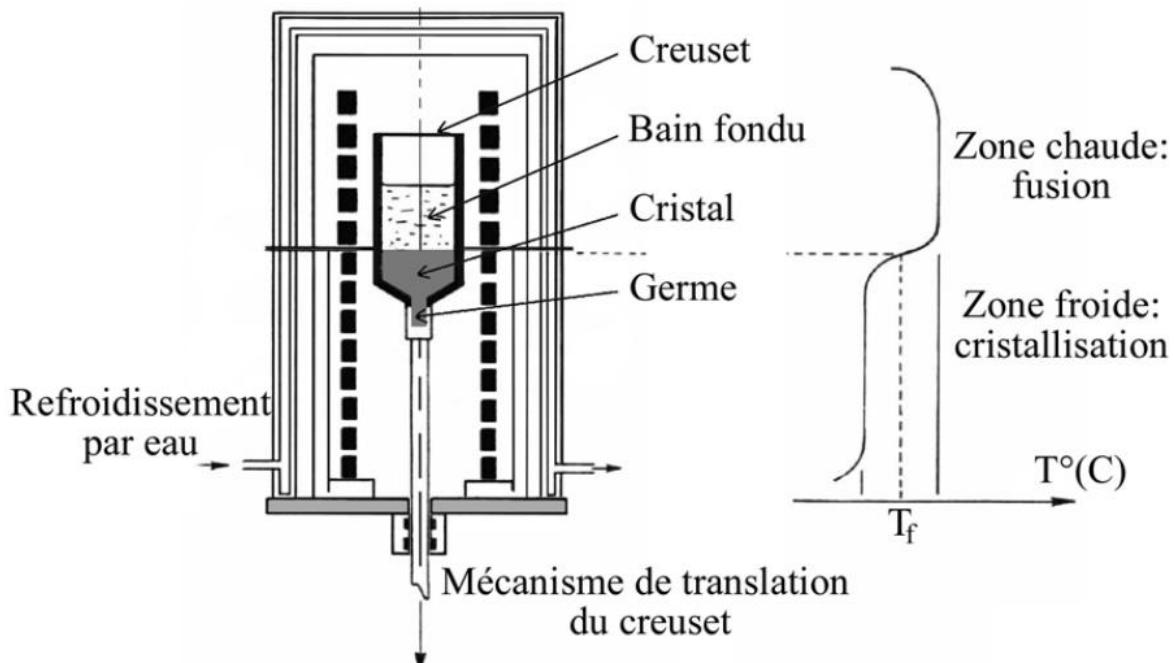


Figure II.1 : Principe de la méthode de tirage Bridgman

b) Composition des mélanges :

Les poudres de départ pour chacun des échantillons utilisés sont les poudres commerciales de CdF_2 et SrF_2 : deux composés fluorures ayant la structure de type fluorine (CaF_2). Les puretés sont de l'ordre 4N (99,99%). Le dopage de la matrice CdF_2 s'est fait avec les poudres oxydes Ho_2O_3 et Yb_2O_3 de pureté 4N et avec les concentrations molaires de 1% et 1% respectivement. La poudre SrF_2 de pureté 5N a été dopée avec la poudre Tm_2O_3 de pureté 4N avec une concentration molaire de 2%.

c) Obtention des monocristaux.

Les poudres commerciales sont finement broyées et mélangées dans un mortier agate puis placées dans un creuset en cylindrique en carbone vitreux, ayant un fond de forme conique dont la pointe permet d'amorcer la germination des monocristaux, une fois que le mélange dans le creuset a été fondu dans la zone chaude puis lentement introduit dans la zone froide ($T < T_f$) avec T_f , la température de fusion de la matrice d'accueil. Les cristaux tirés sont de forme cylindrique ayant un diamètre autour de 8mm et une longueur d'ordre de 20 à 30 mm. Ces échantillons cylindriques sont ensuite coupés en tranches cylindrique ou carrément de forme parallélépipédique. Ils ont été vérifiés sur montage utilisant un polariseur et un analyseur et se sont révélés Ils sont exempts de fractures et de mailes et à l'œil nu. On peut considérer qu'ils sont de bonne qualité optique

II.2 : Structure des composés fluorures MF_2

Le réseau des cristaux fluorures de type MF_2 où $M = Ba, Ca, Sr, Cd$ ou Pb possède la structure " fluorite ", c'est à dire celle de la fluorine CaF_2 . Son groupe d'espace est 0_h^5 (ou $Fm\bar{3}m$) [1]. La maille contenant 4 ions M^{2+} et 8 ions F^- , soit 4 motifs MF_2 , où M est un cation bivalent ($Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$)

Le réseau complet est en fait constitué par 3 sous réseaux cubiques à faces centrées dont les cubes ont pour côté a et qui s'interpénètrent : un sous-réseau d'ions cadmium ou strontium (Figure II.3) ayant son origine en $(0, 0, 0)$ et deux sous-réseaux d'ions fluor ayant leurs origines

en $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ et $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$

L'ensemble des ions fluor forme par ailleurs 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 cadmium ou strontium (Figure II.2)

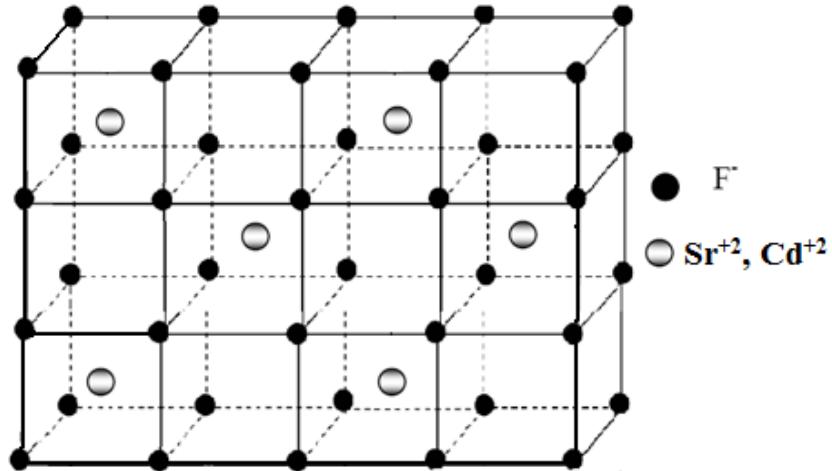


Figure II.2 : Structure de type fluorine de MF_2

Chaque M^{2+} entouré par 8 F^- aux coins du cube de côté $\frac{a}{2}$ donc à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, puis par 12 M^{2+} à une distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, 24 F^- à une distance $\frac{a\sqrt{11}}{4}$, 6 M^{2+} à une distance a , etc...., la symétrie du site Cd^{2+}, Sr^{2+} est 0_h (cubique).

Les plus proches voisins de chaque anion fluor sont 4 cations M^{2+} aux sommets d'un tétraèdre régulier ; la symétrie du site F^- est T_d . L'absence de cadmium (strontium) au centre de la moitié des cubes fluor laisse libre autant de sites interstitiels de symétrie O_h . Si l'on suppose que les ions sont en contact, on obtient comme rayons ioniques dans CdF_2 [2]

$$R_{Cd^{2+}} = 0.986 \text{ \AA}^0$$

$$R_{Sr^{+2}} = 1,31 \text{ \AA}^0$$

$$R_{F^-} = 1,3471 \text{ \AA}^0$$

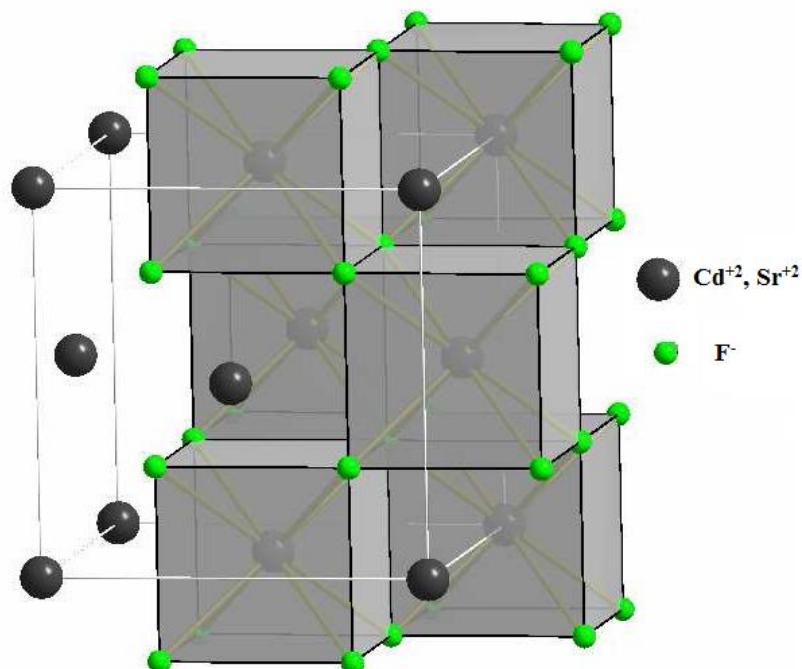


Figure II.3 : Réseau de fluorure

Le site interstitiel a le même rayon que Cd^{2+} . Pour comparaison, les autres fluorures iso structuraux ont pour paramètres de réseau [3]

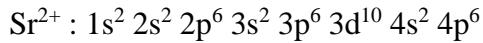
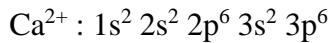
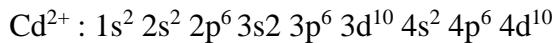
$$CaF_2 \quad : \quad a = 5,46 \text{ \AA}^0$$

$$SrF_2 \quad : \quad a = 5,80 \text{ \AA}^0$$

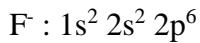
Il apparaît que le fluorure de cadmium présent la maille la plus étroite de la série, laissant présager des recouvrements d'orbitales et des effets de champ cristallin plus importants.

Les propriétés du cristal liées à l'encombrement doivent être plutôt proches de celles de CaF_2 , les propriétés électroniques seront par contre marquées par l'affinité électronique du cadmium plus

forte que celle des métaux alcalino-terreux. Cd^{2+} et Ca^{2+} ont les structures électroniques suivantes :



Signalons également la structure électronique de F^- , identique à celle de Ne



La présence de la sous -couche 4d du cadmium, complètement remplie, va influer sur la structure de bandes de CdF_2 , réduisant notamment la largeur de la bande interdite par rapport à CaF_2 et SrF_2 . La limite d'absorption dans l'ultra-violet se situe pour des cristaux de grande pureté [4] vers 6 ev (soit environ $50\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ou 200 nm). La largeur de la bande interdite étant comprise entre 7,6 et 9,4 eV, ces derniers points sont en accord avec le caractère fortement ionique de la structure fluorine.

II.3 : Caractéristiques physiques et structurales des cristaux étudiés

Nous résumons sur le tableau II.1 les principales caractéristiques physiques et structurales des composés CdF_2 , SrF_2 collectées de la littérature.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques et structurales des cristaux CdF_2 , SrF_2

Matrice	CdF_2	SrF_2
Structure	Cubique [5, 6]	Cubique [12]
Groupe d'espace Shonfliess-Fedorov	Fm3m [5, 6]	Fm3m [12]
Paramètre de maille (Å)	$a = 5.388\ \text{Å}^\circ$ [6, 7]	$a = 5.80$ [12]
Nombre de motifs par maille	$Z=4$	$Z=4$
Volume de maille (Å) ³	162.9 [5, 6]	195,112 [12]
Symétrie du site cationique (Cd^{+2} , Sr^{+2})	C_{4v}	C_{4v}
Indice de réfraction	$\lambda = 0.589\ n=1,5758$ [8]	$n=1.43792$ [23]
Température de fusion (°C)	1100°C [9]	1736 °C [9]
CdF_2 (isolant) Larguer de bande eV	$E_g = 8\ \text{eV}$ [10]	$E_g = 11,2\ \text{eV}$ [11]
Energie de phonon	412 [11]	395 [11]

II.4 : Compensation de charge et types de centres simples

L'introduction d'ions trivalents dans un réseau où le cation métallique est divalent pose le délicat problème de la compensation de charge. Si la situation substitutionnelle en site métallique de l'ion trivalent est admise sans réserve, le thème de nombreux travaux sur la structure fluorite demeure le mode de compensation de charge. Cette dernière est nécessaire pour assurer la neutralité électrique globale du cristal. Dans le cas d'une activation par le fluorure de terre rare, la compensation ne peut être réalisée que par des défauts de réseau qui doivent apporter autant de charges négatives que l'activation introduit d'ions trivalents.

Des mesures de densité et du paramètre de réseau par rayons X ont montré que le processus essentiel de compensation de charge était l'introduction simultanée d'ions fluor en site interstitiel [2, 13, 14]. Si un co-dopant est utilisé, il peut assurer la compensation de charge.

Nous allons procéder à un recensement des différents types de compensation dans le cas de centres simples, c'est-à-dire n'incluant qu'un seul ion lanthanide. L'élément compensateur sera progressivement éloigné jusqu'à deux paramètres de réseau, au-delà la symétrie du site sera considérée comme restant cubique. Pour une charge positive en excès dans le réseau, il faut une charge négative également excédentaire. Celle-ci peut être fournie par :

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

Dans le cristal étudié elle est assurée par les anions interstitiels F_i est sur le site interstitiel des anions. L'ion lanthanide trivalent est le plus souvent compensé par un ion F_i interstitiel.

(Figure II.4) La symétrie du site occupé est déterminée par la localisation de l'ion F_i par rapport à l'ion trivalent et doit vérifier la relation :

Le premier plus proche voisin est en $(\frac{1}{2} 0 0)$, à une distance $\frac{a}{2}$, la symétrie du site lanthanide est

C_{4v} , (Figure II.5) il y a 6 positions équivalentes soit 3 directions pour les dipôles ainsi constitués.

- Le deuxième plus proche voisin est en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, la symétrie est C_{3v} , il y a 8 positions équivalentes et 4 orientations de dipôles.

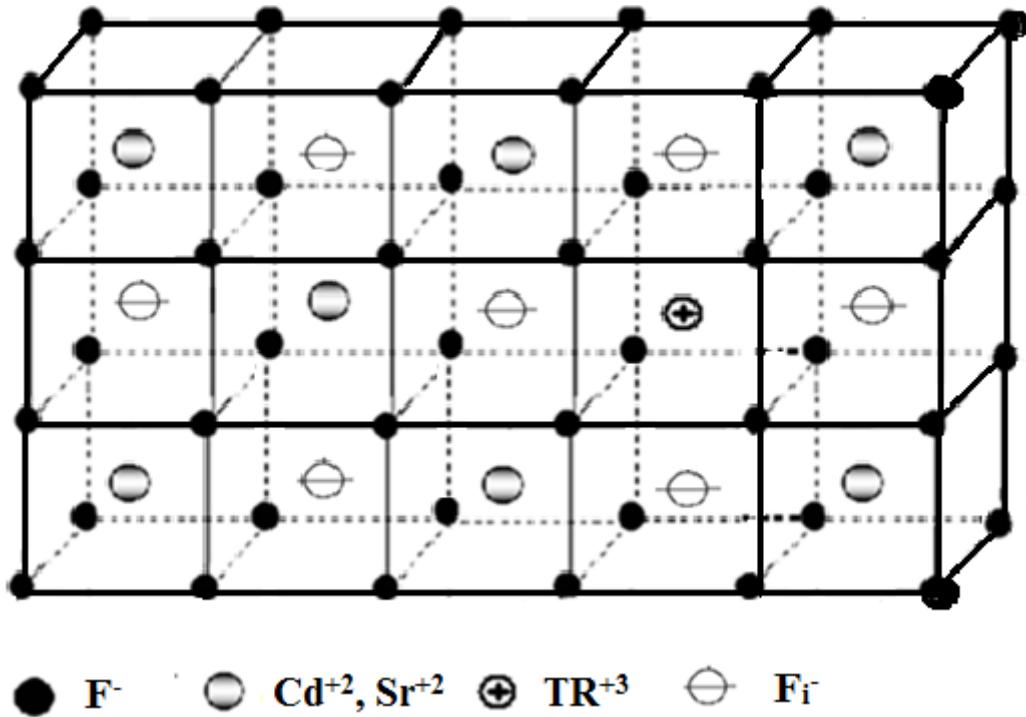


Figure II.4 : Compensation de charges par un anion interstitiel

- le troisième plus proche voisin est en $(1 \frac{1}{2} 0)$ à une distance $\frac{a\sqrt{5}}{2}$, la symétrie n'est plus que C_s avec 24 positions équivalentes et donc 12 orientations dipolaires.

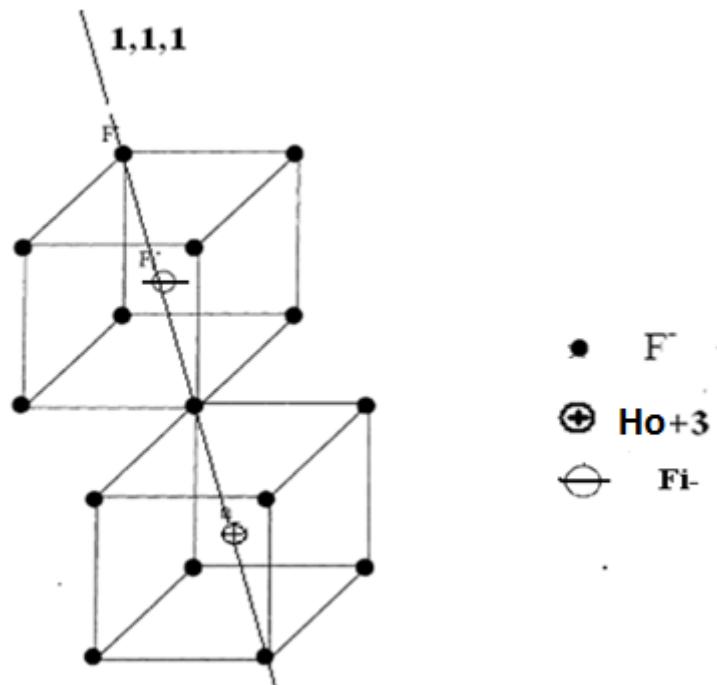
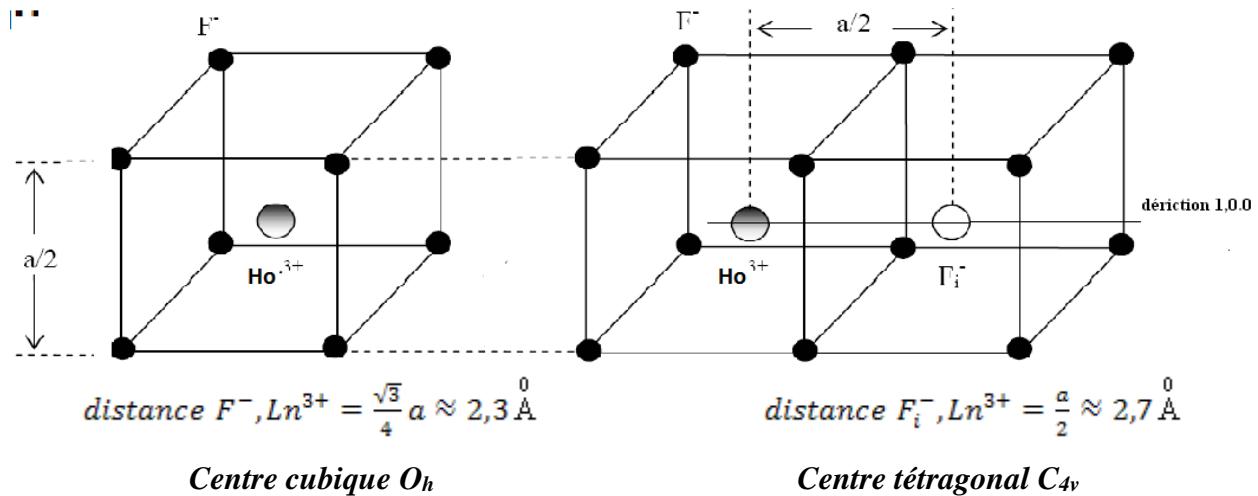
- nous trouvons ensuite les positions $(\frac{3}{2} 0 0)$ avec la symétrie C_{4v} et $(1 1 \frac{1}{2})$ avec la symétrie C_s à la même distance $3a/2$

- puis $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ à $\frac{a\sqrt{11}}{2}$,

$(\frac{3}{2} 1 0)$ à $\frac{a\sqrt{13}}{2}$,

Un modèle simpliste ne considérant qu'une interaction électrostatique entre charges ponctuelles prévoit une énergie d'association inversement proportionnelle à la distance lanthanide compensateur. Le complexe tétragonal serait ainsi le plus stable suivi par le complexe trigonal. La prise en compte de la distorsion du site et des rayons ioniques des cations montre que le site le plus stable dépend en fait de la matrice et de l'identité de la terre rare [15]. Le site C_{3v} (Figure II.6), favorisé par un réseau plus large et un ion plus gros, devient dominant dans BaF_2 entre Pr^{3+} et Nd^{3+} , dans SrF_2 entre Dy^{3+} et Ho^{3+} , par contre dans CaF_2 et à

fortiori dans CdF₂, on doit observer principalement le site C_{4v}. L'importance du site trigonal est confirmée par les calculs théoriques de Catlow [16], tandis que le site C_s (1 $\frac{1}{2}$ 0) est également à prendre en considération [17].



$$distance F_i^-,Ln^{3+} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \approx 4,6 \text{ \AA}$$

Figure II.6 : Symétrie du site occupé par l'ion de terre rare Ln^{3+}

$$\text{distance } F_i^-, Ln^{3+} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \approx 4,6 \text{ \AA}^0$$

Il est noté que lacune cationique, apportant deux charges négatives, se trouve mieux appropriée à la compensation simultanée de deux ions trivalents. Elle pourrait aussi être accompagnée d'une lacune anionique dans un défaut de type Schottky.

II.5 : Caractérisation par diffraction des rayons-X

La diffractions des rayons-X (DRX) est une technique non-destructive très puissante qui permet de déterminer précisément une multitude de propriétés structurales, notamment : l'épitaxie, l'orientation privilégiée, les défauts et la présence de phases indésirables.

La DRX est particulièrement utile et précise pour calculer les distances interatomiques des atomes constituant les couches minces

A) Généralités structurales

Un cristal est simplement un arrangement ou plutôt un patron d'atomes qui se replète périodiquement. Autrement dit, on peut voir un cristal comme une mosaïque d'atomes dont motif se répète continuellement à l'échelle atomique. On définit \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} comme étant les vecteurs fondamentaux de la cellule unité du matériau étudié. Il est possible de représenter les matériaux cristallins grâce à des plans réticulaires (Figure II.7).

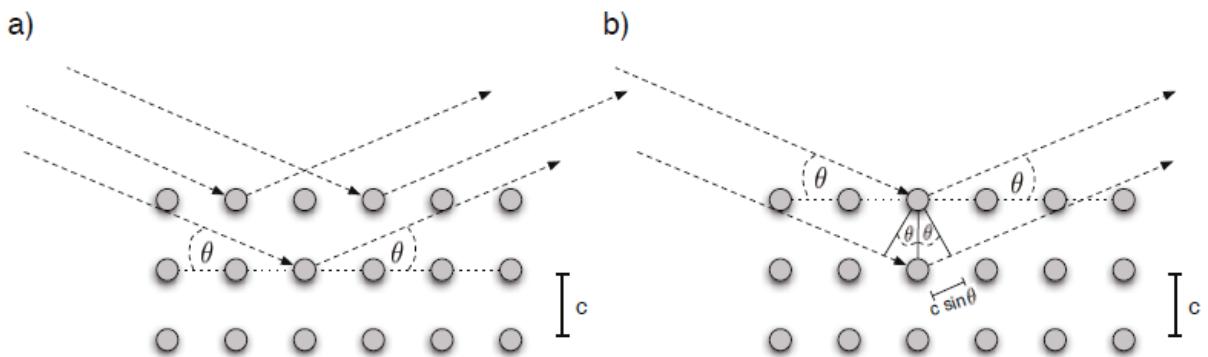


Figure II.7 : Configuration pour la mesure de diffraction des rayons-X

a) Cette illustration montre des plans d'atomes vue de coté avec une orientation (001). Les rayons incidents et diffusés font un angle de θ avec les plans d'atomes. La distance séparant les plans selon (001) est appelée c .

b) Cette Figure illustre la loi de Bragg. Il ne représente que la géométrie de la structure périodique sous-jacente [18].

Une famille de plans est identifiée grâce à trois entiers h , k et l que l'on appelle les indices de Miller. Ces indices sont les plus petits entiers possédant le même rapport des points

d'intersection du plan avec les axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} dans l'espace direct [19]. Autrement dit, un plan $(h k l)$ croise les axes cristallographiques aux points \vec{a} / h , \vec{b} / k et \vec{c} / l . Les plans d'une même famille sont distants d'une distance d_{hkl} . On définit le vecteur \vec{G}_{hkl} comme étant la normale à un plan $(h k l)$ et dont la norme est :

$$G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (\text{II.1})$$

Géométriquement, le lien entre d_{hkl} et les indices de Miller pour une maille élémentaire orthorhombique est donc:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \Rightarrow \text{Cellule orthorhombique} \quad (\text{II.2})$$

Ou a , b et c sont les paramètres de maille de la cellule unité.

B) : Balayage θ - 2θ

Lorsque l'on expose un atome à un rayonnement électromagnétique, les électrons de l'atome peuvent diffuser élastiquement le rayonnement incident. L'action des électrons d'un seul atome est faible. Cependant, la diffusion engendrée par un ensemble d'atomes entraîne une interférence des ondes diffusées par chaque atome. Lorsque les atomes sont agencés en formant des plans périodiques, le rayonnement incident est diffusé de manière cohérente et permet d'obtenir de l'interférence constructive seulement à certains angles. La position de ceux-ci dépend de la structure cristalline du matériau et de la longueur d'onde de la radiation selon la condition de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

Ou d_{hkl} est la distance interpolante, θ_{hkl} est l'angle entre le plan $(h k l)$ et le faisceau incident (et réfracté), λ est la longueur d'onde du rayonnement rayons-X et n est l'ordre d'interférence.

En faisant un balayage des angles d'incidence possibles Θ et en connaissant la longueur d'onde des rayons-x utilisés La raie $k\bar{a}1$ possède une longueur d'onde de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, la position des pics d'intensité observés permet, avec la condition de Bragg (équation II.2), de déterminer le paramètre de maille hors plan c de la structure atomique des couches déposées si celles-ci sont orientées dans la direction (001) Un balayage $\Theta - 2\Theta$ permet également d'identifier les phases de la structure cristalline des échantillons crus et de vérifier la présence de phases parasites dans les couches minces. En effet, les pics observés sont la signature des phases La configuration d'un balayage $\Theta - 2\Theta$ est simple. L'échantillon est horizontal et immobile. La source des rayons-x et le détecteur bougent symétriquement (Figure II.8). L'angle entre la source des rayons-x et l'horizontal, ainsi que l'angle entre le détecteur et l'horizontal, sont Θ . La déviation du faisceau incident jusqu'au détecteur est de 2Θ

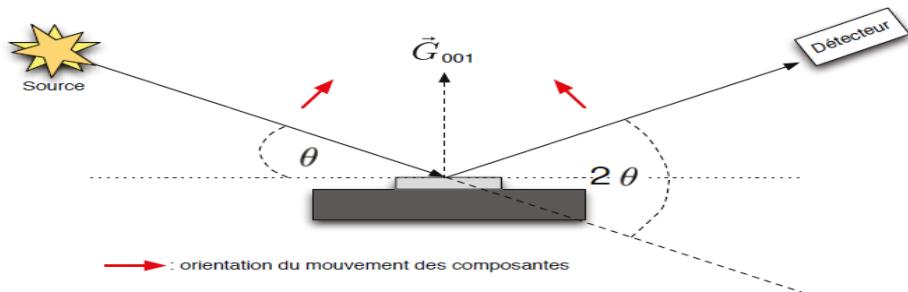


Figure 2.8 : Schéma du système de mesure de DRX en mode $\theta-2\theta$

L'échantillon (gris pâle) est horizontal et immobile sur le porte-échantillon (gris foncé). La source des rayons-x et le détecteur bougent symétriquement. L'angle entre la source rayons-x et l'horizontal, ainsi que l'angle entre le détecteur et l'horizontal, sont Θ .

C) : Montage

L'instrument d'analyse utilisé dans cette étude est un diffractomètre de rayons X type Philips X'Pert, en configuration θ/θ de Bragg-Brentano, voir la (figure II.9) Dans la configuration dite « $\theta-\theta$ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement.

Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans ($h k l$) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois

les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

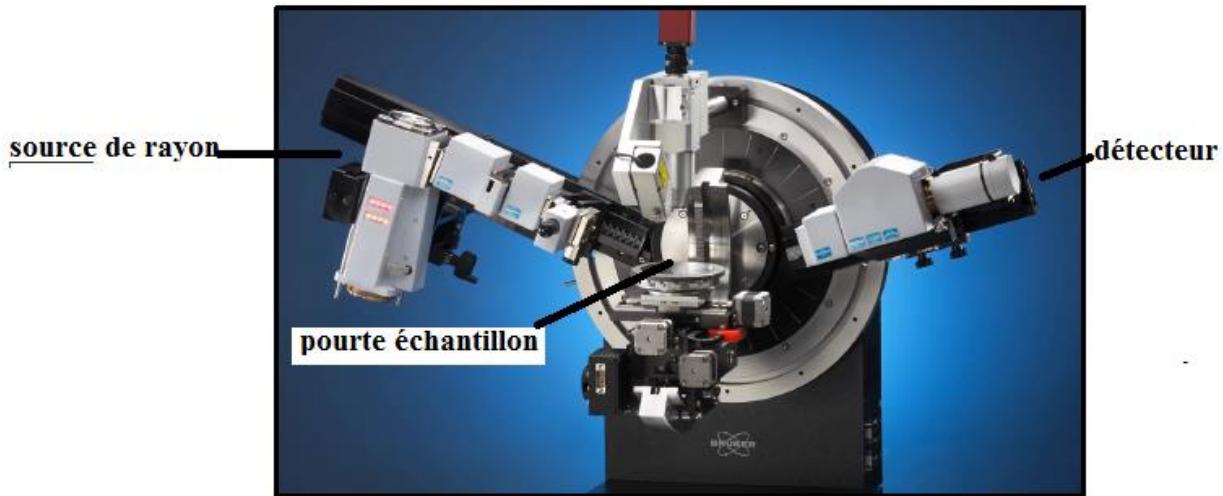


Figure II.9 : Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration θ/θ de Bragg-Brentano.

Dans le système cristallin cubique, l'expression des distances entre les plans atomiques l'équation (II 1) devient

$$\text{Cellule cubique} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.3})$$

Où a est le paramètre de maille. Selon la relation de Bragg, rappelée par la relation II. 1, le paramètre de maille a est déduit par la relation suivante pour chaque plan réticulaire :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (\text{II.4})$$

II.6 : Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission

II.6.1 : Spectres d'absorption à température ambiante

Nous avons enregistré les spectres d'absorption à température ambiante au moyen d'un spectrophotomètre type Cary 500 (Figure II.10). Il est doté d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm.

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 aussi doté de deux détecteurs, l'un est un photomultiplicateur (PM) R298 et l'autre est une photodiode au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm^2 de surface. Deux sources lumineuses permettent l'excitation : une lampe à arc au deutérium pour la gamme spectrale UV-Visible et une lampe halogène de tungstène pour la gamme Visible – PIR. Le compartiment échantillon de dimension $160 \times 433 \times 215 \text{ mm}^3$ peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium $100 \times 100 \text{ mm}$, 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 ($< 190 \text{ nm}$).

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

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



Figure II.10 : Spectrophotomètre Cary 500 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+} (1\%), \text{Yb}^{3+} (1\%)$)

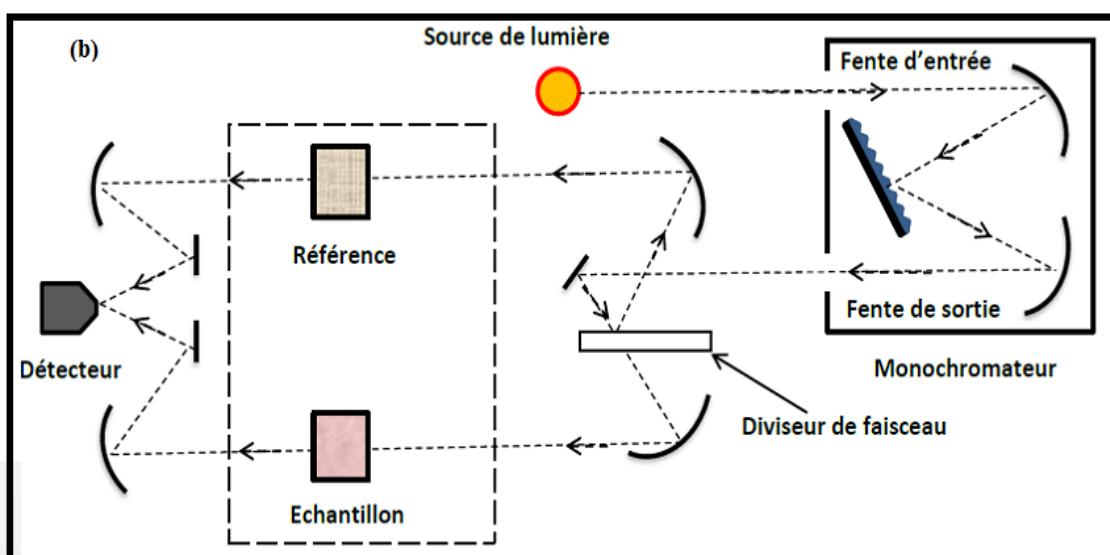


Figure II.11 : Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%)) (a) Photographie de l'appareillage, (b) Schéma de principe

II.6.2. Spectres de fluorescence à température ambiante

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

Spécifications de la LS-50B:

Le Perkin-Elmer 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 incrément de 0,1 nm.

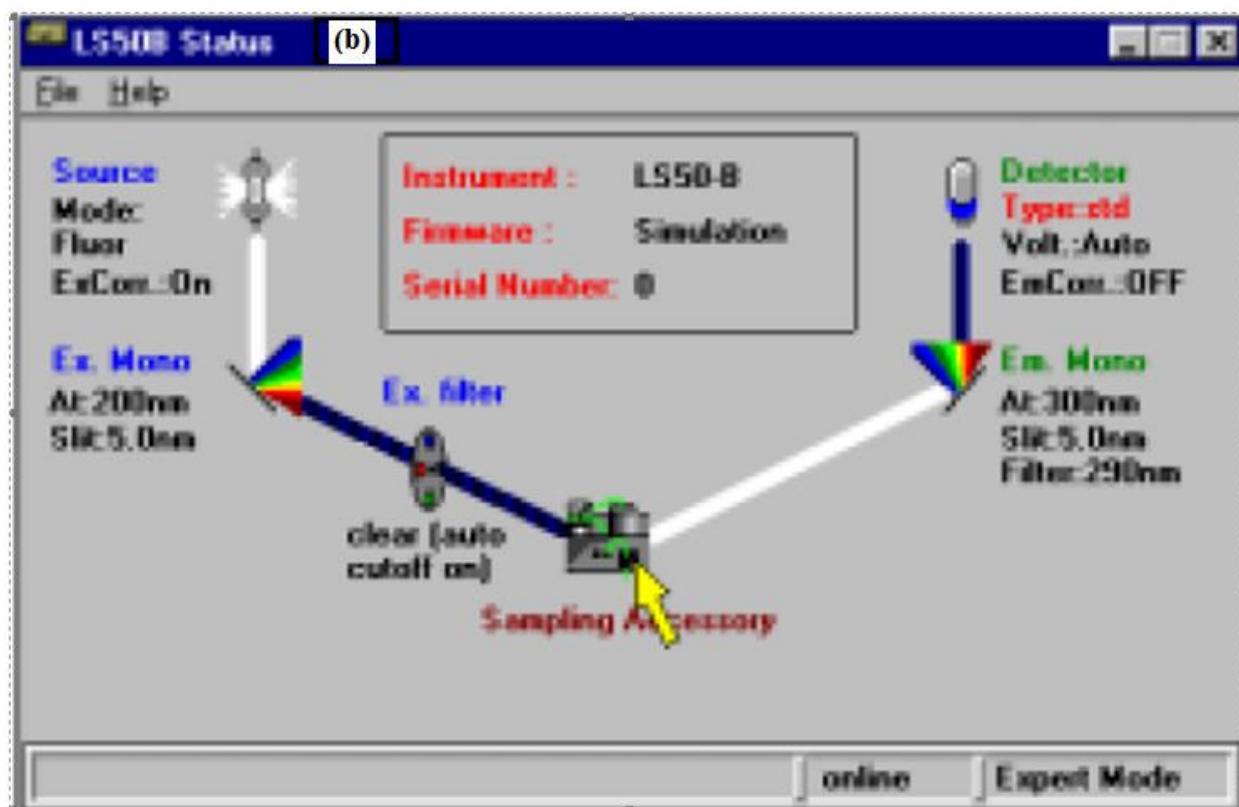
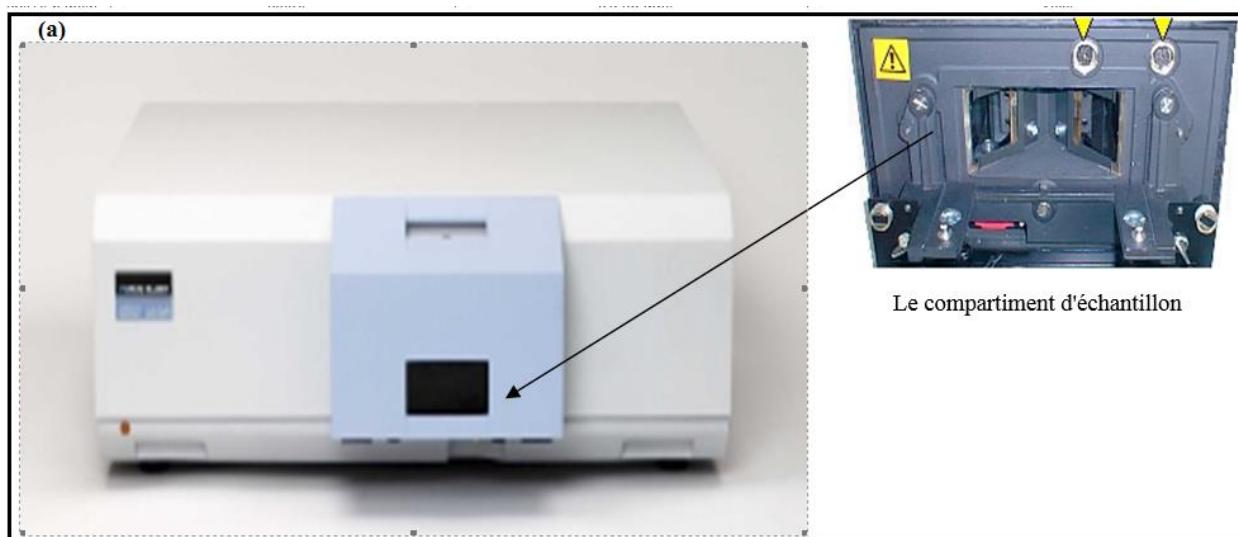


Figure II.12 : Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage, (b) Principe de fonctionnement

Pour les spectres de luminescence de type up-conversion, La source lumineuse utilisée pour irradier les échantillons est un laser Ti : saphir modèle Cohérent 890, c'est un laser à l'état solide accordable sur un vaste domaine de longueur d'onde s'étendant de 690 à 1100nm. Ce laser présente un autre avantage, puisqu'il peut fonctionner aussi bien en mode continu (CW) qu'en mode pulsé. Dans le mode CW, le laser à Ti : saphir peut être pompé par un laser CW à argon ionisé, et peut fournir une puissance de 5W. Dans le mode pulsé, le pompage est en générale obtenu à l'aide d'un laser pulsé YAG : Nd³⁺ et on peut obtenir une énergie d'impulsion de 100mJ. 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 visualisés et enregistrés à l'aide d'un analyseur de spectres optique (OSA).

II.6.3 : Spectres de déclin de fluorescence

Nous avons utilisé le spectromètre Perkin Elmer LS-50B pour mesurer la durée de vie des différents niveaux émetteurs de l'ion de terre rare en question. 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. A l'aide d'un logiciel graphique (Origin), on fait le traitement des spectres obtenus et on en extrait les spectres de déclin de fluorescence des différents niveaux.

REFERENCES

- [1] R.W.G. Wyckoff Crystal structures- interscience, New York (1963)
- [2] M. Rubenstein, E. Banks-
J. Electrochem. Soc. **106** (1959) 404
- [3] M. Rubenstein- Ph. D. Thesis
Polytechnic Institute of Brooklyn (1958)
- [4] J.W. Hodby dans Crystals with the fluorite structure, ed. W. HAYES Clarendon Press, Oxford (1974)
- [5] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pellé, V.V. Osiko, J. Lumin. **791** (2001) 94
- [6] J.D. Kingsley, J.S. Prener,
Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 315
- [7] R.W.G. Wyckoff,
Crystal structures, Inter-science, New York (1963)
- [8] B. Krukowska-Fulde and T. Niemyski,
J. Cryst. Growth, **1** (1967) 183
- [9] R.C. Weast,

Handbook of Chemistry and Physics 56th edition, CRC Press Cleveland (**1975**).

[10] L. K. Ermakov, P. A. Rodnyi, N. V. Starostin,
Fiz. Tverd. Tela, **33**(9) (1991) 2542

[11] L. K. Ermakov, P. A. Rodnyi, and N. V. Starostin,
Fiz. Tverd. Tela, **33**(9) (1991) 2542

[12] Zewei Quan, Dongmei Yang, Chunxia Li, Piaoping Yang, Ziyong Cheng, Jun Yang, Deyan Kong,
Jun Lin Materials Research Bulletin **44** (2009) 1009

[13] E. Banks, P. Wagner,
J. Chem. Phys. **44** (1966) 713

[14] A. F. Konstantinova, T. M Glushkova, I. I. Buchinskaya E. A. Krivandinaa, Andb.
P.Sobolev Crystallography Reports, **54** (4) (2009) 609

[15] M. R. brown, K. G. Roots, J. M. Williams, W. A. Shan, C. Groter et H. F. Kay,
J. Chem. Phys. **50** (1969) 891

[16] C. R. A. Catlow,
J. Phys. C**9** (1976) 1845

[17] R. H. Heiste, F. K. Fong
Phys. Rev. B**1** (1970) 2970

[18] S. P. Ivanov, I. Buchinskaya, P. P. Fedorov,
Inorg.Mater.**36**(4) (2000) 392.

[19] M. Rubenstein,E.Banks,
J.Electrochem.Soc.**106** (1959) 404.

Chapitre III

**Théorie semi-empirique de Judd-Ofelt et
section efficace d'émission**

III.1 : Introduction :

Le formalisme théorique le plus utilisé pour interpréter les intensités des transitions optiques en jeu entre les niveaux d'énergie des ions lanthanides issus de la configuration $4f^n$ dans les matrices solides a été développé simultanément par Judd [1] et Ofelt [2]

Les deux méthodes d'ajustement ont été utilisées en parallèle à partir des années soixante: Judd utilisait les forces d'oscillateur, alors qu'Ofelt utilisait les intensités des transitions. Il faut donc bien préciser la méthode d'ajustement utilisée.

Pour les ions de terres rares, une majorité des transitions optiques observées entre les niveaux sur d'énergie de nature dipolaire électrique. Les composantes dipolaires électriques des transitions radiatives ne devraient pas être permises au sein de la configuration $4f^n$ car l'opérateur dipolaire électrique, étant impair, ne présente des éléments de matrice non nuls qu'entre fonctions d'onde de parité opposée (Règle de Laporte). Mais, dans le cas d'un champ cristallin ne possédant pas la symétrie d'inversion, la composante impaire du champ cristallin mélange à la configuration $4f^n$ un peu des configurations de parité opposée $4f^{n-1} 5d$, $4f^{n-1} 5g$.

L'effet du champ cristallin, en mélangeant les configurations de parités opposées, entraîne l'existence de transitions dipolaires électriques ("transitions forcées") entre les états $|4f^n [\alpha LS]J\rangle$. Toutefois, il est très difficile d'estimer à priori le mélange interconfigurationnel à partir de l'expression de $H_{\text{champ cristallin}}$.

Afin de simplifier le calcul de ces probabilités, Judd et Ofelt, ont proposé une série d'approximations qui réduit le calcul de l'ensemble des probabilités, qui sont illustrées sur la figure III.1

- La configuration excitée est complètement dégénérée, et son énergie est suffisamment élevée pour poser : $E_a - E_{5d} = E_b - E_{5d}$, ce qui revient à dire que l'écart en énergie entre la bande 5d et n'importe quel niveau 4f est constant.
- Le calcul est effectué de multiplet à multiplet, l'hypothèse est faite que les sous niveaux Stark d'un multiplet soit équipeuplés.

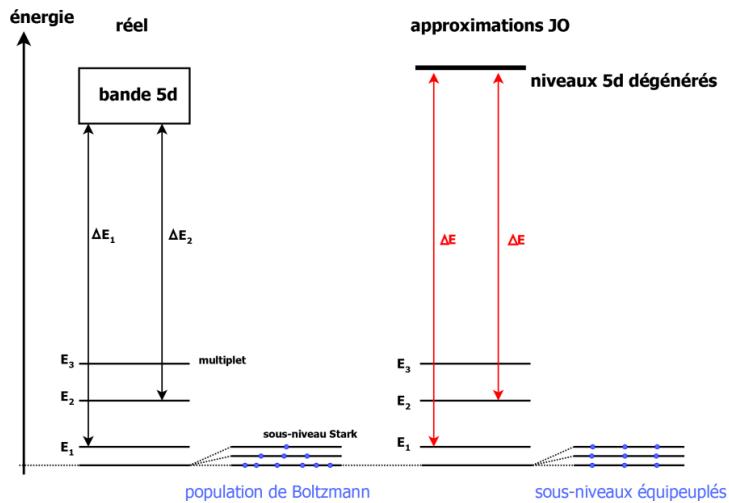


Figure III.1 : Diagramme schématique des approximations usuelles de la théorie de Judd-Ofelt

L'analyse de Judd-Ofelt a été largement utilisée et commentée depuis sa création Carnall [3], Le développement de ce calcul constitue l'essence des articles de Judd et d'Ofelt

Finalement, la force de transition dipolaire électrique, $S_{JJ'}^{DE}$, s'exprime en fonction des paramètres Ω_t de JO et des éléments de matrice réduits $U^{(t)}$ d'opérateurs tensoriels de rang t , où t n'est égal qu'à 2, 4 ou 6. Les éléments de matrice réduits $U^{(t)}$ sont tabulés pour le couple ion/matrice $\text{Ho}^{3+}/\text{CdF}_2$, et $\text{Tm}^{+3}/\text{SrF}_2$. Ces valeurs sont aussi utilisées pour effectuer des calculs dans d'autres cristaux de fluorures dopés Ho^{3+} et Tm^{3+}

III .2 : Probabilités et forces de transition

Considérons, tout d'abord, deux sous- niveaux appartenant à deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$ distincts d'un ion libre. Ces deux sous-niveaux sont caractérisés par les états $|JM\rangle$ et $|J'M'\rangle$. La probabilité d'émission spontanée par unité de temps pour une transition radiative entre l'état $|JM\rangle$ et l'état $|J'M'\rangle$ est donnée par le coefficient d'Einstein [4].

$$A_{JM,J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\epsilon_0 h \lambda^3} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.1})$$

Avec h: constante de Planck

λ : Longueur d'onde de la transition

ϵ_0 : Permittivité électrique du vide

En ce qui concerne le terme $\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle$:

Si la transition radiative est une transition dipolaire électrique, ce terme représente l'élément de matrice, entre les états $|JM\rangle$ et $|J'M'\rangle$, de l'opérateur moment dipolaire électrique :

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

r_i est la position du $i^{\text{ème}}$ électron, e étant la valeur absolue de sa charge et N étant le nombre d'électrons.

Si la transition est dipolaire magnétique, il représente l'élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire magnétique.

$$\vec{P} = \vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = -\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{III.3})$$

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 de tous les électrons.

La probabilité de transition radiative entre les deux multiples $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$ s'exprime en s^{-1} et s'obtient en sommant l'ensemble des probabilités d'émission spontanée sur le sous-niveau final et en moyennant sur le sous-niveau initial :

$$A_{jj'} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{M,M'} A_{JM,J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\epsilon_0 h (2J+1) \lambda^3} \sum_{M,M'} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.4})$$

Le facteur $(2J+1)$ qui apparaît au dénominateur est la dégénérescence du multiplet émetteur. En effet, en l'absence de tout champ perturbatif, chaque niveau $^{2S+1}L_J$ est $(2J+1)$ fois dégénéré. Toutes les transitions entre des états $|JM\rangle$ et $|J'M'\rangle$ ont donc pour longueur d'onde unique λ .

La force de transition radiative définie par la relations $S_{JJ'}$ [5,6].

$$S_{JJ'} = \frac{1}{e^2} \sum_{M,M'} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III.5})$$

La force de transition radiative dépend du type de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DE}$ ou dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{1}{e^2} \sum_{M,M'} \left| \left\langle JM \left| \vec{D} \right| J'M' \right\rangle \right|^2 = \sum_{M,M'} \left| \left\langle JM \left| \sum_{i=1}^N \vec{r} \right| J'M' \right\rangle \right|^2 \quad (\text{III .6})$$

$$S_{JJ'}^{DM} = \frac{1}{e^2} \sum_{M,M'} \left| \left\langle JM \left| \vec{M} \right| J'M' \right\rangle \right|^2 = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \sum_{M,M'} \left| \left\langle JM \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| J'M' \right\rangle \right|^2 \quad (\text{II .7})$$

Après avoir considéré l'ion libre, plaçons-nous, maintenant, dans le cas de l'ion inclus dans une matrice cristalline. Les probabilités de transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétique s'expriment alors par les formules :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} x_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{III .8})$$

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

La probabilité d'émission spontanée $A_{JJ'}^{(\text{Tot})}$ Formée par la somme de probabilité de transitions dipolaires électriques et magnétiques apparaît dans la formule ci-dessous :

La probabilité d'émission spontanée

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} (x_{DE} S_{JJ'}^{DE} + x_{DM} S_{JJ'}^{DM}) \quad (\text{III.10})$$

Où $x_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ et $x_{DM} = n^3$ sont des corrections de champ effectif [7] 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 (n est l'indice de réfraction du milieu).

Pour l'ion perturbé par un champ cristallin, la dégénérescence de chacun de ses multiplets se trouve partiellement levée et l'éclatement des sous-niveaux Stark correspondant à un niveau donné est généralement de quelques centaines de cm^{-1} comme nous l'avons vu dans le chapitre

I. Les expressions des probabilités $A_{JJ'}^{DE}$ et $A_{JJ'}^{DM}$ écrites ci-dessus, dans lesquelles $\bar{\lambda}$ représente la longueur d'onde moyenne de la transition ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^{2S'+1}L_{J'}$ sont donc des expressions approchées. Les expressions des forces de transition, quant à elles ont la même forme que dans le cas de l'ion libre, ce qui ne veut pas dire quelles sont indépendantes du milieu d'accueil de l'ion de terres rares.

III .3 : Forces d'oscillateur

Une autre façon de caractériser l'intensité de la transition entre deux niveaux ${}^{2S+1}L_J$ et ${}^{2S'+1}L_{J'}$ est d'utiliser la notion de force d'oscillateur. Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition définies précédemment sont de la forme [8] :

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{X_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8mc\pi^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{\left(\frac{n^2+2}{9n}\right)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{III.11})$$

$$f_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{X_{DM}}{n^2} S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} n S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III.12})$$

La force d'oscillateur relative à une transition entre deux multiplets J et J' , peut être déduite expérimentalement de la section efficace d'absorption intégrée, par l'intermédiaire de la formule de Kravetz [9] suivante :

$$f_{DE'}^{\text{exp}} = \frac{4 \varepsilon_0 mc}{e^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - f_{DM} \quad (\text{III.13})$$

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

$$f_{JJ'} = f_{JJ'}^{DE} + f_{JJ'}^{DM} \frac{4 \varepsilon_0 mc}{e^2 \bar{\lambda}^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.13})$$

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 des matrices solides.

III .4 : Forces de transitions dipolaires électrique calculées – Analyse de Judd-Ofelt

Judd [1] et Ofelt [2] ont proposé indépendamment et à la même date, les approximations suivantes :

- 1) les configurations de parités opposées mélangées à la configuration fondamentale $4f^N$ sont entièrement dégénérées.
- 2) la différence d'énergie entre les niveaux de $4f^N$ et les configurations excitées de parité opposée est supposé constant.

$$E(a) - E(b) = E(a') - E(b') = \Delta E$$

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

Les deux premières approximations équivalentes à considérer que l'éclatement d'une configuration est négligeable devant l'écart en énergie séparant $4f^N$ des configurations excitées. La dernière approximation est à peu près valide à température ambiante (les populations des sous-niveaux Stark suivent la répartition de Maxwell-Boltzmann) tant que l'étalement en énergie du niveau initial n'est pas trop important.

Moyennant ces trois approximations, la force de transition dipolaire électrique peut se mettre sous la forme :

$$\left(S_{JJ'}^{DE} \right)^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle 4f^N \alpha [S L] J \middle\| U^{(t)} \middle\| 4f^N \alpha' [S' L'] J' \right\rangle \right|^2 \quad (III .14)$$

Dans l'expression (III .14) de la force de transition dipolaire électrique, Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 sont les paramètres d'intensité décrivant la force et la symétrie du champ électrostatique créé par les ligands (ions plus proches voisins) ainsi que l'intégrale de recouvrement radial

inter-configurationnel. Ces paramètres, appelés (paramètres de Judd-Ofelt), caractérisent le couple formé par l'ion de terre rare et la matrice cristalline considéré.

III .5 : Détermination des paramètres Ω_t de Judd-Ofelt

On choisit un ensemble de transitions $[SL] J \rightarrow [S'L'] J'$ du système (ion-matrice) considéré. En général, il s'agit des transitions d'absorption à la température ambiante depuis le

niveaux fondamental J vers une série des niveaux excités J'. Pour chacun de ces niveaux excités, la valeur « mesurée » de la force de transition dipolaire électrique peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition $[\lambda_1, \lambda_2]$ et de la force de transition dipolaire magnétique calculée précédemment :

$$(S_{JJ'}^{mes}) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3hc(2J+1)\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2 \bar{\lambda}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{(abs)JJ'}(\lambda) d\lambda \right). \quad (\text{III.15})$$

$$S_{JJ' DM}^{mes} = \frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III.16})$$

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3hc(2J+1)\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2 \bar{\lambda}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - n S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III.17})$$

Où n est l'indice de réfraction de la matrice. $\bar{\lambda}$ étant la longueur d'onde moyenne de la transition, est calculée par la formule :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III.18})$$

Les paramètres Ω_t de Judd-Ofelt sont obtenus, de manière semi-expérimentale, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés du système formé des équations (III.14) et (III.17),

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1\Omega_2 + \beta_1\Omega_4 + \gamma_1\Omega_6 = (S_{del}^{mes}) \\ \alpha_2\Omega_2 + \beta_2\Omega_4 + \gamma_2\Omega_6 = (S_{de2}^{mes}) \\ \dots + \dots + \dots = \dots \\ \dots + \dots + \dots = \dots \\ \alpha_q\Omega_2 + \beta_q\Omega_4 + \gamma_q\Omega_6 = (S_{deq}^{mes}) \end{array} \right. \quad (\text{III.19})$$

Où les coefficients α_i , β_i , δ_i , sont les carrés des éléments de matrice réduits des opérateurs tensoriels irréductibles et chaque équation correspond à une transition dans le spectre d'absorption et q le nombre de transition mesurées

Le système précédent devient une résolution d'un simple système de trois équations à trois inconnues, il suffit d'écrire que la dérivée de la somme des carrés des écarts entre S^{mes} et S^{cal} par rapport aux trois paramètres de Judd-Ofelt est nulle on obtient les équations suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^q \alpha_i^2 \Omega_2 + \sum_{i=1}^q \alpha_i \beta_i \Omega_4 + \sum_{i=1}^q \alpha_i \gamma_i \Omega_6 = \sum_{i=1}^q \alpha_i S_{de_2}^{mes} \\ \sum_{i=1}^q \beta_i \alpha_i \Omega_2 + \sum_{i=1}^q \beta_i^2 \Omega_4 + \sum_{i=1}^q \beta_i \gamma_i \Omega_6 = \sum_{i=1}^q \beta_i S_{de_2}^{mes} \\ \sum_{i=1}^q \gamma_i \alpha_i \Omega_2 + \sum_{i=1}^q \gamma_i \beta_i \Omega_4 + \sum_{i=1}^q \gamma_i^2 \Omega_6 = \sum_{i=1}^q \gamma_i S_{de_i}^{mes} \end{array} \right. \quad (\text{III .20})$$

En égalant les forces de transitions dipolaires électriques $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ et $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$, pour chaque transition $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$. Les éléments de matrice réduits étant des grandeurs sans dimension, les paramètres Ω_i ont la même unité que les forces de transition et sont, généralement, de l'ordre de 10^{-20} cm^2 .

La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en termes d'écart quadratique moyen type (« Root Mean Square déviation RM S (δ) » en anglais) :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DE})_i^{cal} - (S_{JJ'}^{DE})_i^{mes})^2}{q-p}} \quad (\text{III. 21})$$

Où q est le nombre de transitions d'absorption considérées (habituellement, une dizaine pour l'ions Er^{3+}) et p , le nombre de paramètres ajustables ($p=3$).

En effet, une fois déterminés les paramètres de Judd-Ofelt et connaissant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel $U^{(t)}$, les forces de transition dipolaire électrique peuvent être calculées en utilisant la formule (III .14).

Les valeurs des paramètres de Ω_i sont fortement affectées par la symétrie du site de la terre rare et par la covalence de la liaison chimique entre l'ion lanthanide et ses anions voisins ou d'une manière générale Ω_2 augmente avec la covalence

III .6 : Application de l'analyse de Judd-Ofelt

III .6 . 1 : Eléments de matrice réduite de l'opérateur $\mathbf{U}^{(t)}$

L'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t ($t=2, 4, 6$) est donné par l'interprétation $\langle 4f^N \alpha [S L] J | U^{(t)} | 4f^N \alpha' [S' L'] J' \rangle$ tabulés par Nielson et Koster [10],

Ces éléments de matrice ne dépendent pas du cristal mais seulement de l'ion et de la transition considérée. Ils ont été calculés, en tenant compte du couplage intermédiaire, pour la plupart des ions de terres rares et pour toutes les transitions.

III .6.2 : Eléments de matrice réduits de l'opérateur $(\vec{L} + 2\vec{S})$

La méthode de calcul des éléments de matrice réduits de l'opérateur $(\vec{L} + 2\vec{S})$ est identique à celle suivie pour calculer ceux de l'opérateur $\mathbf{U}^{(t)}$. On commence par le calcul des éléments de matrices entre les états de Russell-Saunders, puis on fait subir à ces derniers la transformation pour exprimer les $|\langle 4f^N \alpha [SL] J | \vec{L} + 2\vec{S} | 4f^N \alpha' [S' L'] J' \rangle|^2$ entre les états du couplage intermédiaire. Les éléments de matrice réduits, ainsi calculés, permettront d'évaluer les forces de transition dipolaires électrique $S_{JJ'}^{DE}$. Là aussi, les états propres en couplage intermédiaire utilisés dans ces calculs sont ceux de Weber [11]. avec $|\langle J | \vec{L} + 2\vec{S} | J' \rangle|$: élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément $\vec{L} + 2\vec{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $|J> |J'>$ considérée.

Les éléments de matrice des transition $D M$ sont permises selon les règles des sélection $S = S'$, $L = L'$, et $J' - J = 0$ ou ± 1 . Ce dernier indique, trois conditions : $J = J'$, $J = J' + 1$ et $J = J' - 1$. Une. Pour chacun d'eux, les éléments de la matrice DM entre les Etats SLJ peuvent être calculés comme [11]

$$J = J' \text{ on a } |\langle f^n [SL] J | L + 2S | f^n [S' L'] J' \rangle| = \left[\frac{2J+1}{4J(J+1)} \right]^{1/2} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] \quad (\text{III.22})$$

$$J = J' - 1 \text{ on a } |\langle f^n [SL] J | L + 2S | f^n [S' L'] J' - 1 \rangle| = \left[\frac{J^2 - (L-S)^2}{4J} \right]^{1/2} [(S+L+1)^2 - J^2] \quad (\text{III.23})$$

$$J = J' + 1 \text{ on a } |\langle f^n [SL] J | L + 2S | f^n [S' L'] J' + 1 \rangle| = \left[\frac{(J+1)^2 - (L-S)^2}{4(J+1)} \right]^{1/2} [(S+L+1)^2 - (J+1)^2] \quad (\text{III.24})$$

Tableau III. 1 : Carrés des éléments de matrice réduits $|\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \rangle|^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental et les multiplets excités $2S'+1L_J$ de l'ion Ho^{3+} [12]

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

$2S+1 L_J$	$2S'+1 L_{J'}$	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
5F_3	5F_4	0.0969	0.0313	0.0957
	5S_2	0.0070	0.0001	0.0000
	5F_5	0.0397	0.0807	0.0846
	5I_4	0.0002	0.0982	0.3953
	5I_5	0.0000	0.2185	0.0179
	5I_6	0.0000	0.0892	0.2167
	5I_7	0.0000	0.2472	0.2275
	5I_8	0.0000	0.0000	0.3465
5F_4	5S_2	0.0001	0.0167	0.0035
	5F_5	0.2001	0.0919	0.0075
	5I_4	0.0002	0.0237	0.2585
	5I_5	0.0016	0.1327	0.4651
	5I_6	0.0011	0.2576	0.1721
	5I_7	0.0000	0.1960	0.0322
	5I_8	0.0000	0.2421	0.7087
5S_2	5F_5	0.0000	0.0131	0.0058
	5I_4	0.0015	0.0325	0.0285
	5I_5	0.0000	0.0057	0.0285
	5I_6	0.0000	0.0248	0.1421
	5I_7	0.0000	0.0000	0.4208
	5I_8	0.0000	0.0000	0.2091
5F_5	5I_4	0.0000	0.0060	0.0040
	5I_5	0.0068	0.0279	0.1637
	5I_6	0.0112	0.1242	0.4960
	5I_7	0.0190	0.3318	0.4346
	5I_8	0.0000	0.4241	0.5698
5I_4	5I_5	0.0313	0.1239	0.9120
	5I_6	0.0023	0.0283	0.6638
	5I_7	0.0000	0.0000	0.0078
	5I_8	0.0000	0.0000	0.0078
5I_5	5I_6	0.0437	0.1702	0.5750
	5I_7	0.0028	0.0228	0.8872
	5I_8	0.0000	0.0098	0.0939
5I_6	5I_7	0.0316	0.1330	0.9310
	5I_8	0.0086	0.0387	0.6916
5I_7	5I_8	0.0250	0.1348	1.5242

Tableau III. 2 : Carrés des éléments de matrice réduits $|\langle 4f^{11}\alpha[SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^{11}\alpha'[S'L']J' \rangle|^2$. et de l'ion Tm^{3+}

$2S+1 L_J$	$2S'+1 L_{J'}$	$ \langle \parallel U^{(2)} \parallel \rangle ^2$	$ \langle \parallel U^{(4)} \parallel \rangle ^2$	$ \langle \parallel U^{(6)} \parallel \rangle ^2$
Absorption				
3H_6	3F_4	0.5589	0.7462	0.2574
	3H_5	0.1074	0.2313	0.6382
	3H_4	0.2187	0.0944	0.5758
	$^3F_3 + ^3F_2$	0	0.3163	1.1
	1G_4	0.0452	0.0694	0.0122
	1D_2	0	0.3144	0.0916
Emission				
3F_4	3H_6	0.5589	0.7462	0.2574
3F_5	3H_6	0.1074	0.2313	0.6382
	3F_4	0.0915	0.1396	0.94
3H_4	3H_6	0.2187	0.0944	0.5758
	3F_4	0.1215	0.1329	0.2258
	3H_5	0.0152	0.4669	0.0153
3F_3	3H_6	0	0.3163	0.8409
	3F_4	0.0031	0.0011	0.1654
	3H_5	0.6286	0.3468	0
	3H_4	0.0816	0.3545	0.2988
3F_2	3H_6	0	0	0.2591
	3F_4	0.2849	0.0548	0.0448
	3H_5	0	0.2915	0.5878
	3H_4	0.3120	0.1782	0.0773
	3F_3	0.004	0.0738	0
1G_4	3H_6	0.0452	0.0694	0.0122
	3F_4	0	0.0186	0.0642
	3H_5	0.0042	0.0055	0.5176
	3H_4	0.0704	0.0046	0.3750
	3F_3	0.511	0.0698	0.2915
	3F_3	0.005	0.0695	0.0413
1D_2	3H_6	0	0.3144	0.0916
	3F_4	0.5792	0.0968	0.0194
	3H_5	0	0.0017	0.0164
	3H_4	0.1147	0.0138	0.2307
	3F_3	0.1637	0.0714	0
	3F_2	0.0639	0.30930	00
	1G_4	0.1926	0.1666	0.0006

Chaque bande d'absorption observée donne lieu à une équation de trois inconnues et à l'aide des forces des transitions mesurées on peut ajuster les forces des transitions calculée à partir des carrer des éléments des matrices réduits on peut avoir les paramètres Ω_t du Judd et Ofelt par la méthode de moindres carrés on réutilisera les paramètres de JO pour aboutir aux probabilités de transitions ainsi que les rapports de branchement et les durées de vie radiatives

$$S_{de} = \begin{pmatrix} S_{de1} \\ \vdots \\ S_{dei} \\ \vdots \\ S_{deq} \end{pmatrix}, \quad S_{de} = \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \vdots \\ \Omega_4 \\ \vdots \\ \Omega_6 \end{pmatrix}$$

$$A_{JJ'} = \begin{pmatrix} \langle \|U^2\| \rangle_1^2 & \langle \|U^4\| \rangle_1^2 & \langle \|U^6\| \rangle_1^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \|U^2\| \rangle_i^2 & \langle \|U^4\| \rangle_i^2 & \langle \|U^6\| \rangle_i^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle \|U^2\| \rangle_q^2 & \langle \|U^4\| \rangle_q^2 & \langle \|U^6\| \rangle_q^2 \end{pmatrix}$$

Où q le nombre des bandes d'absorption observée sur le spectre.

$$C = \begin{pmatrix} C_1 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & C_2 & \dots & 0 \\ \dots & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & C_i & 0 \\ \dots & & 0 & \dots \\ \dots & & & 0 \\ 0 & \dots & 0 & C_q \end{pmatrix}$$

Nous avons la force d'oscillateur dipolaire électrique par la relation $f_{de} = C \cdot S_{de}$ et $S_{de} = A \cdot \Omega$

les valeurs des Ω sont données par l'équation matricielle suivante :

$$\Omega_s = \frac{A^T S_{de}}{(A^T A)}$$

$$f_{de} = C \cdot S_{de} \Rightarrow f_{de} = C \cdot A \cdot \Omega = A' \cdot \Omega \text{ ou } A' = C \cdot A$$

$$\Omega_f = \frac{A'^T f_{de}}{(A'^T A')}$$

L'évaluation de désaccord entre les deux ajustements à l'aide des formules suivantes

$$\Omega_s - \Omega_f = M_s (S_{de}^{cal} - S_{de}^{mes})$$

$$\Omega_s - \Omega_f = \frac{M_f}{\xi} (S_{de}^{cal} - S_{de}^{mes})$$

$$\xi = \frac{8\pi^{2mc}(n^2 + 2)^2}{27hn(2J + 1)}$$

On définit les matrices de passages M_s , M_f

$$M_s = \frac{A^T \cdot C^2}{(A^T C^2 A)}$$

$$M_f = \frac{A^T \cdot}{(A^T A) C'}$$

III .7 : Calcul des paramètres spectroscopiques

III .7 .1 : Temps de vie radiatifs et rapport de branchement

L'objectif de la théorie de J-O est de prédire la valeur des probabilités de transition entre les différents états de la configuration $4f^N$ à partir des paramètres de J-O. La durée de vie radiative $\tau_{R,J}$ du niveau J est donnée par :

$$\tau_{R,J} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM}} \quad (\text{III .22})$$

Le rapport de branchement $\beta_{JJ'}$ entre un niveau J donné et un niveau J' spécifique situé en dessous du niveau J est alors de la forme

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = \tau_R \cdot A_{JJ'} \quad (\text{III .23})$$

III.7.2 : Calcul des sections efficaces intégrées et d'absorption

Nous pouvons également calculer les sections efficaces intégrées d'émissions stimulées $\overline{\sigma_e}$ et d'absorption $\overline{\sigma_a}$. Si $\alpha'J'$ est le niveau supérieur et αJ le niveau inférieur, nous avons pour

✓ L'absorption:

$$\overline{\sigma_a} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a(\lambda) d\lambda = \frac{\ln(10)}{N \cdot e} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.24})$$

✓ Et pour l'émission :

$$\overline{\sigma_e} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_e(\lambda) d\lambda = \frac{\beta}{8\pi n^2 \cdot c \cdot \tau_R \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda^5 \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.25})$$

Où λ_1 et λ_2 sont les limites du domaine d'absorption relevées sur le spectre d'absorption de la transitions $J \rightarrow J'$ envisagée.

III.7.3 Mesure expérimentale des spectres d'émission

Les mesures de fluorescence sont effectuées par un spectrofluorimètre [13]. On utilise un faisceau incident monochromatique, de longueur d'onde λ (nm).

III.7.4 Méthodes de calcul des sections efficaces d'émission

Pour contourner la difficulté d'obtenir les sections efficaces d'émission à partir de mesure expérimentale, on utilise les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein à l'aide de deux méthodes:

- La méthode de McCumber. [3]

- La méthode de Fuchtbauer-Ladenbeurg.

Ces relations peuvent être déterminées à partir des équations qui régissent l'évolution des populations d'un système à deux niveaux

$$g_{1B_{12}} = g_{21}B_{21} \quad \frac{A_{12}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3}{c^3} h\nu^3 \quad (\text{III.26})$$

a). Méthode de McCumber

Dans une matrice amorphe, l'insertion d'un ion dopant ne relève pas d'un processus de substitution comme dans une matrice cristalline mais d'un processus " d'incorporation ". Le dopant n'a pas de " place " privilégiée au sein de la matrice hôte. Il subit donc un champ électrostatique différent d'un ion à l'autre. On peut donc considérer que dans une matrice amorphe comme le verre, la dégénérescence est totalement levée sur les niveaux concernés [4].

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

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{hv}{KT}} \quad (\text{III.27})$$

vh est l'énergie entre les deux niveaux E_1 et E_2 .

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

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{g_2} e^{-\frac{E_{2j}}{KT}}}{\sum_{i=1}^{g_1} e^{-\frac{E_{1i}}{KT}}} = e^{-\Delta E_0/KT} \cdot \left(\frac{1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{\Delta E_{2j}}{KT}}}{1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\frac{\Delta E_{1i}}{KT}}} \right) \quad (\text{III.28})$$

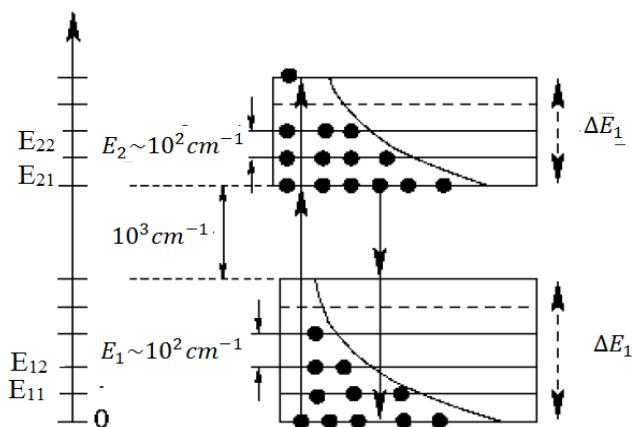


Figure III.2 : Peuplements des sous-niveaux Stark suivant la loi de Boltzmann [14].

Par conséquent la relation entre les sections efficaces d'émission et d'absorption s'exprime par le relation de McCumber [15] :

$$\sigma_e(v) = \sigma_a(v) \cdot e^{\frac{\varepsilon - hv}{KT}} \quad (\text{III.29})$$

$$\varepsilon = \Delta E_0 \cdot \ln \left(\frac{1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\Delta E_{2j}/KT}}{1 + \sum_{i=2}^{g_1} e^{-\Delta E_{1i}/KT}} \right) \quad (\text{III.30})$$

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

b). Méthode de Fuchtbauer - Ladenburg

La méthode de Fuchtbauer-Ladenburg est fondée sur le spectre de fluorescence mesuré expérimentalement. La section efficace d'émission est donnée par la section suivante [13- 15].

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_R} \cdot g(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c \tau_R} \frac{\beta}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III.31})$$

avec $I(\lambda)$ l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde λ , β le rapport de branchement de la transition et τ_R le temps de vie radiatif de l'état excité.

Nous utiliserons ici la méthode de Fuchtbauer - Ladenburg car la connaissance précise des niveaux d'énergie est très délicate. On utilisera les rapports de branchement et le temps de vie radiatif théorique déterminés par la théorie de Judd - Ofelt

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{1}{\tau_{\text{ex}}} = \frac{8\pi n^2 \cdot c \cdot \ln(10) \cdot \beta (2j_1 + 1)}{\lambda_{\text{pic}}^4 \cdot \tau_R \cdot (2j_2 + 1)} \int D(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.32})$$

III.7.5 : Section efficace de gains

Il est nécessaire d'étudier la section efficace de gain σ_g en fonction du taux d'inversion de population β , σ_g permet d'évaluer les longueurs d'onde laser. Elle est calculée à partir des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée selon la relation [16]

$$\sigma_{\text{gain}} = p \cdot \sigma_{\text{em}} + (1 - p) \cdot \sigma_{\text{abs}} \quad (\text{III.33})$$

Où p est donnée par la relation $p = \frac{N_{ex}}{N}$

N_{ex} et N (ions.cm⁻³) sont respectivement la population du niveau excité $^{2S+1}L_J$ et la population totale des ions TR p prends tous les valeurs $0 \leq p \leq 1$

Les longueurs d'ondes ayant section efficace de gain positive seront promue d'être lasers laser

On peut calculer la section efficace de gain pour différents niveaux émetteurs, il est possible de calculer le taux d'inversion de population minimum [16].

$$p_{min} = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_a} \quad (\text{III.34})$$

III.7.6 : Rendement quantique η

On peut prendre en considération les processus radiatifs et non-radiatifs, l'évolution du niveau excité 2 d'un système à deux niveaux s'écrit

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{\tau_{mes}} N_2 = - \left[\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \right] \quad (\text{III.35})$$

L'évolution temporelle de $N_2(t)$ est donnée par la formule suivante :

$$N_2(t) = N_2(0) \cdot e^{-t/\tau_{mes}} \quad (\text{III.36})$$

Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre des photons émis correspondant à la longueur d'onde laser sur les ions à l'état excité de la transition laser. Ce rendement s'écrit

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (\text{III.37})$$

Où τ_{exp} la durée de vie de fluorescence du niveau émetteur. Il est possible d'avoir τ_{exp} mesuré à partir du déclin, τ_{rad} désigne la durée de vie théorique calculée à l'aide de la théorie de Judd Ofelt. Plus le rendement quantique est élevé plus l'énergie thermique déposée sur le niveau laser est limitée favorise la bonne performance (baisse des radiations non radiatives).

III.7.7 : Intensité de saturation I_{sat} .

Dans le cas des lasers dopés ytterbium, le pompage optique se produit directement dans le niveau émetteur et comme son temps de vie est long, il est relativement facile de saturer l'absorption. Les ions n'ont pas le temps de relaxer vers le niveau fondamental et il existe une intensité de saturation de la pompe notée I_{sat} , qui caractérise l'aptitude à rendre le matériau

transparent à la longueur d'onde de pompe. L'intensité de saturation est donnée par la formule suivante:

$$I_{sat} = \frac{h.c}{\tau_{exp} \cdot \lambda_p \cdot \sigma_{abs}} \quad (\text{III.38})$$

avec h la constante de Planck (en $J\text{s}$), c la vitesse de la lumière dans le vide (en cm s^{-1}), σ_{abs} désigne la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe (en cm^2) et τ_{exp} est le temps de vie radiatif mesuré (en s) du niveau émetteur. Cette intensité de saturation s'exprime en $J\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ou $W\text{cm}^{-2}$.

III.7.8 : Intensité minimale de pompe absorbée I_{min} .

L'intensité minimale de pompe qui doit être absorbée pour atteindre le seuil laser dans les matériaux peu dopés est donnée par:

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat} \quad (\text{III.39})$$

Ce paramètre dépend à la fois des longueurs d'onde de pompe et d'émission laser alors que l'intensité de saturation ne dépend que de la longueur d'onde de pompe.

Les paramètres I_{sat} et I_{min} caractérisent un type de fonctionnement laser. Une intensité minimale I_{min} faible correspond à un seuil bas mais également à une intensité de saturation faible donc à des énergies extraites limitées. Une intensité de saturation élevée conduit à un laser nécessitant une forte puissance au seuil et pouvant émettre de fortes énergies.

REFERENCES

- [1] B. R. Judd,
Phys. Rev, **127** (1962) 750
- [2] G. S. Ofelt, J.Chem.
Phys. **37** (1962) 511
- [3] H. Hemmati,
Optics. Letters, **14** (1989) 435
- [4] G. H. Dieke,
Spectra and energy levels of Rare earth Ions in crystals (Intersciece, New York, 1968)
- [5] A. A Kaminskii and L. Li,
Phys. Stat. Sol. (a) **26** (1974) 593
- [6] S. A. Payne, J. A. Caird, L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen and W.F Krupke,
J. Opt. Soc. Am.B8, **726** (1991).
- [7] M. J. Weber, T. E. Varitimos, B. H. Matsinger,
Phys. Rev. B **8** (1973) 47.
- [8] M. D. Shinn, W.A Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown,
Phys. Rev. B**27** (1983) 6635
- [9] A. A. Kaminskii,
Laser Crystals.Their phycis and properties (Springer-Verlag Berlin, 1990)
- [10] C. W.Nielson, G. F. Koster,
Spectroscopy for configuration (the M.I.T. Press, Cambridge, Massachussettes, 1963)
- [11] J. F. Wu, Z. D. Yao, J. Zong, S. B. Jiang,
Opt. Lett. **32** (2007) 38.
- [12] E. Rukmini, C. K. Jayasankar,
J. Optical Materials, **4** (1995) 529
- [13] Laëtitia Petit,
Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1, (2002).
- [14] Ion Vasilief,
Thèse Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003)
- [15] Eric Tanguy,
Thèse Doctorat, Université Paris XI Orsay, (1996).
- [16] R. Moncorgé
Current topics Rare Earth solid state lasers chapitre 6 du livre" Spectroscopic properties of rare earths in optical materials Springer (2005)

Chapitre IV

**Propriétés spectroscopiques des monocristaux
de CdF_2 co-dopés avec des Ho^{3+} (1%) et
 Yb^{3+} (1%) et SrF_2 dopé Tm^{3+} (2%)**

IV.1 : Propriétés spectroscopiques des monocristaux de CdF_2 co-dopés avec des Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%)**IV.1.1 : Spectre d'absorption à température ambiante dans le domaine spectral 300 nm à 2400 nm**

Nous avons utilisé un monocristal $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}(1\%), \text{Yb}^{3+}(1\%)$ ayant les dimensions $5.6 \times 4.8 \times 5.2 \text{ mm}^3$ pour enregistrer le spectre d'absorption à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre cary 500 pour explorer un domaine d'absorption allant de 175 à 3300 nm. Le détail des caractéristiques optiques de ce spectrophotomètre a été exposé au paragraphe (II.3.1.2). Le spectre d'absorption brut (tel qu'il a été donné par le spectrophotomètre) est présenté sur la Figure IV.1.1. Nous procérons d'abord à son traitement en utilisant le logiciel graphique ORIGIN par soustraction du fond continu.

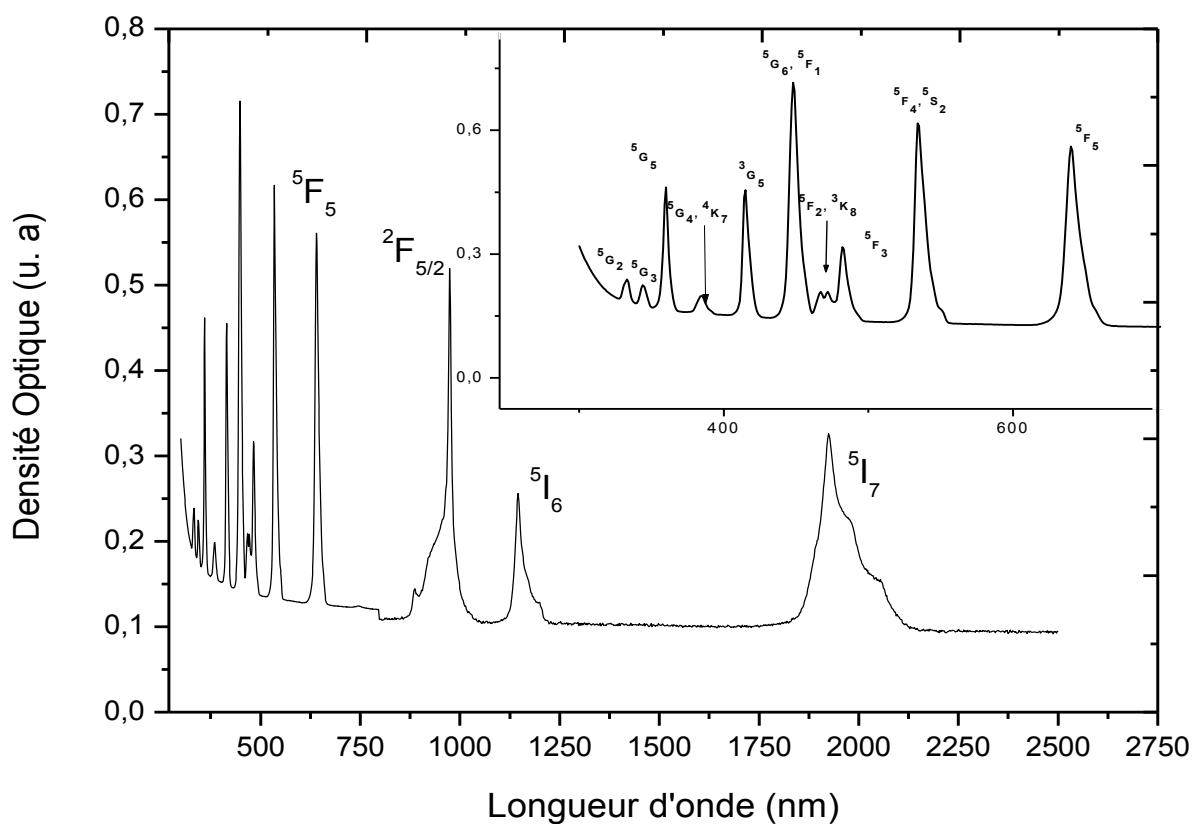


Figure VI.1.1 : Spectre d'absorption brut enregistré à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%)

Ce fond est quasiment linéaire dans le domaine des grandes longueurs d'onde (domaine spectral proche infrarouge) et présente un fond curviligne du côté des courtes longueurs d'onde (domaine spectral UV surtout). Ceci par traduit le fait que la matrice CdF_2 absorbe dans la région UV comme nous l'avons montré au paragraphe (II.3.1.2) selon les travaux de Voda et ses collaborateurs [1]. Après traitement du spectre, nous le présentons en deux domaines spectraux (Figure IV.1.2.(a).(b)).

Le premier domaine (Figure IV.1.2. (a)) montre l'absorption des multiplets infrarouges des ions Ho^{3+} et l'absorption de l'unique multiplet excité des ions Yb^{3+} dans la région 800 - 2400 nm. Ce spectre est composé des bandes d'absorptions des ions Ho^{3+} positionnées aux longueurs d'ondes 1924nm, 1146 nm et 886 nm associées aux transitions $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5$. Ce sont des bandes assez larges pouvant atteindre 400 nm comme se fût le cas de l'absorption du niveau $^5\text{I}_7$. La bande positionnée à 974 nm est marquée par une forte absorption. Ceci caractérise l'absorption de l'unique niveau des ions Yb^{3+} .

Le deuxième domaine spectral situé entre 280 et 700 nm (Figure IV.1.2.(b)) montre l'absorption des multiplets proche UV et Visible des ions Ho^{3+}

Il est composé de bandes fines, bien structurées et très rapprochées surtout du côté proche UV

Nous avons relevé la position de chacun des pics sur le tableau IV.1.1 avec ceux de la région proche infrarouge où nous avons identifié les transitions.

Nous enregistrons de fortes intensités d'absorption pour les multiplets $^5\text{F}_5$ (641nm), $^5\text{F}_4+^5\text{S}_2$ (535 nm), $^5\text{G}_6+^5\text{F}_1$ (448 nm), $^3\text{G}_5$ (415 nm), et $^5\text{G}_5$ (360 nm)

Nous avons schématisé l'ensemble des transitions d'absorption sur la Figure IV.1.3 jusqu' à 28000 cm^{-1} . La mesure absolue de l'absorption se fait en section efficace selon la formule :

$$\sigma_{abs} = \frac{Ln10}{NL} DO(\lambda) \quad (\text{IV.1.1})$$

Où N est la concentration en ions dopants et L l'épaisseur de l'échantillon. Les spectres d'absorptions tracés en sections efficaces d'absorption sont présentés sur la Figure IV.1.4.

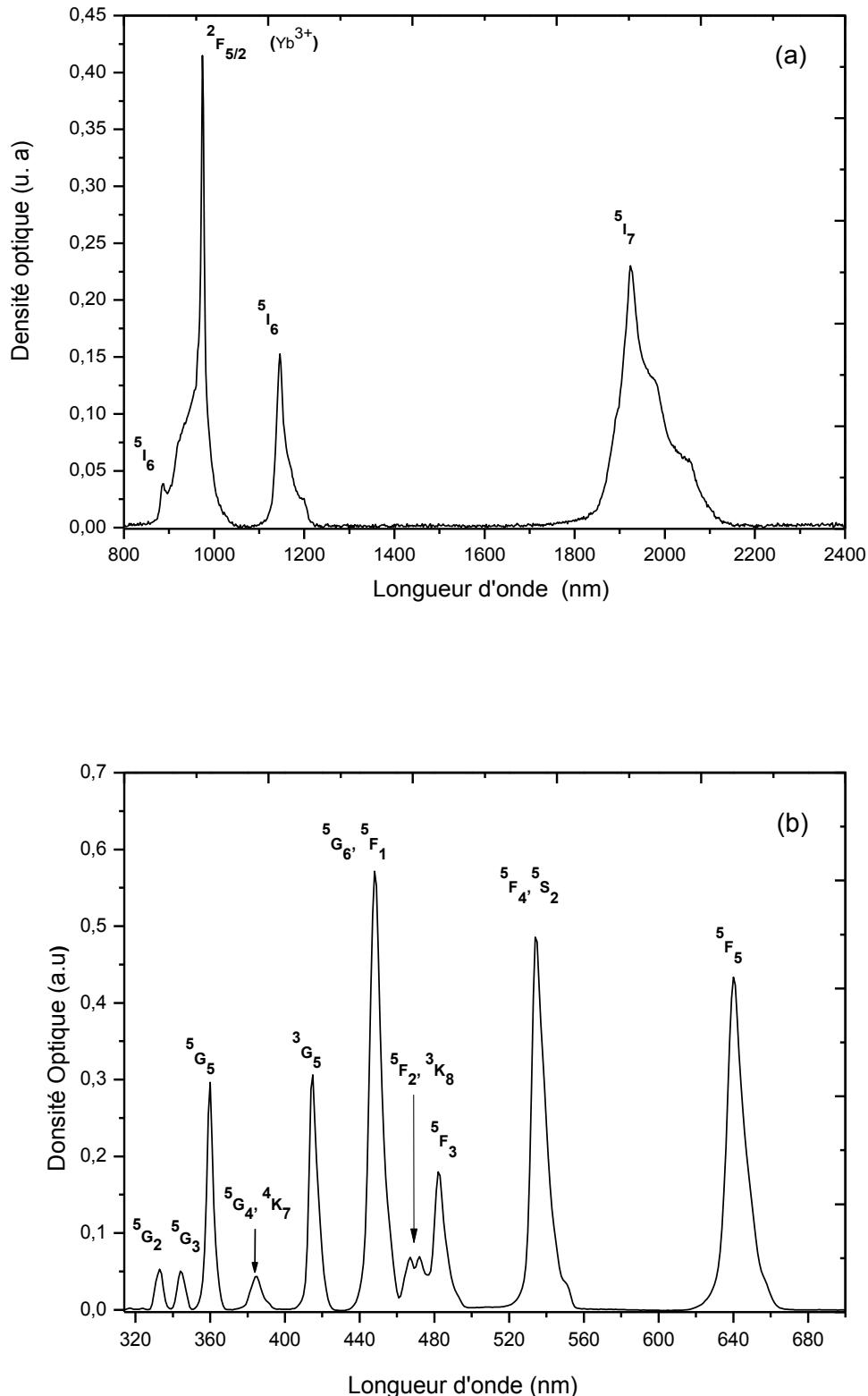


Figure VI.1.2 : Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%) (a) domaine infra-rouge, (b) domaine UV-visible

Tableau IV .1.1 : Positions des bandes d'absorption des différents multiplets $^{2S+1}L_J$ (UV, visibles et Infrarouge) du cristal CdF_2 : co-dopé Ho^{3+} (1%), Yb^{3+} (1%)

Transition $^5I_8 \rightarrow$	Largeur de la transition (nm)	Position du pic d'absorption (nm)
5F_7	1710→2175	1924
5I_6	1090→1250	1146
$^2F_{5/2}(Yb^{3+})$	1074→896	974
5I_5	896→-800	886
5F_5	600→700	640
$^5F_4 \ ^5S_2$	510→575	535
5F_3	476→510	482
3K_8	469→476	472
5F_2	461→469	476
$^5G_6 + ^5F_1$	430→461	448
3G_5	400→430	415
$^5G_4 + ^4K_7$	370→400	384
5G_5	351→370	360
5G_3	340→350	344
5G_2	320→340	333

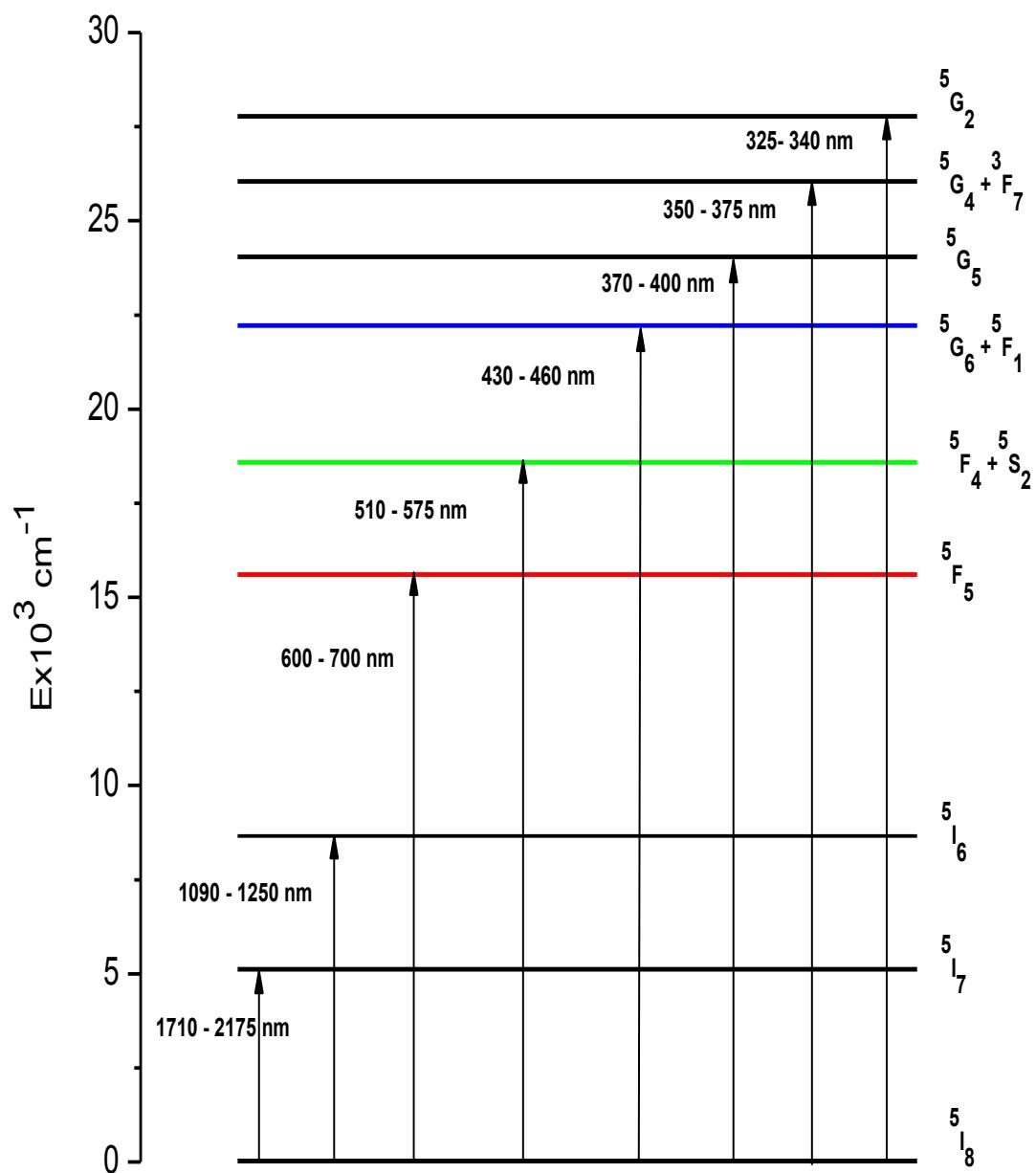


Figure IV.1.3 : Domaine de longueur d'onde d'absorption des multiplets de l'ion Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%) dans la matrice CdF_2

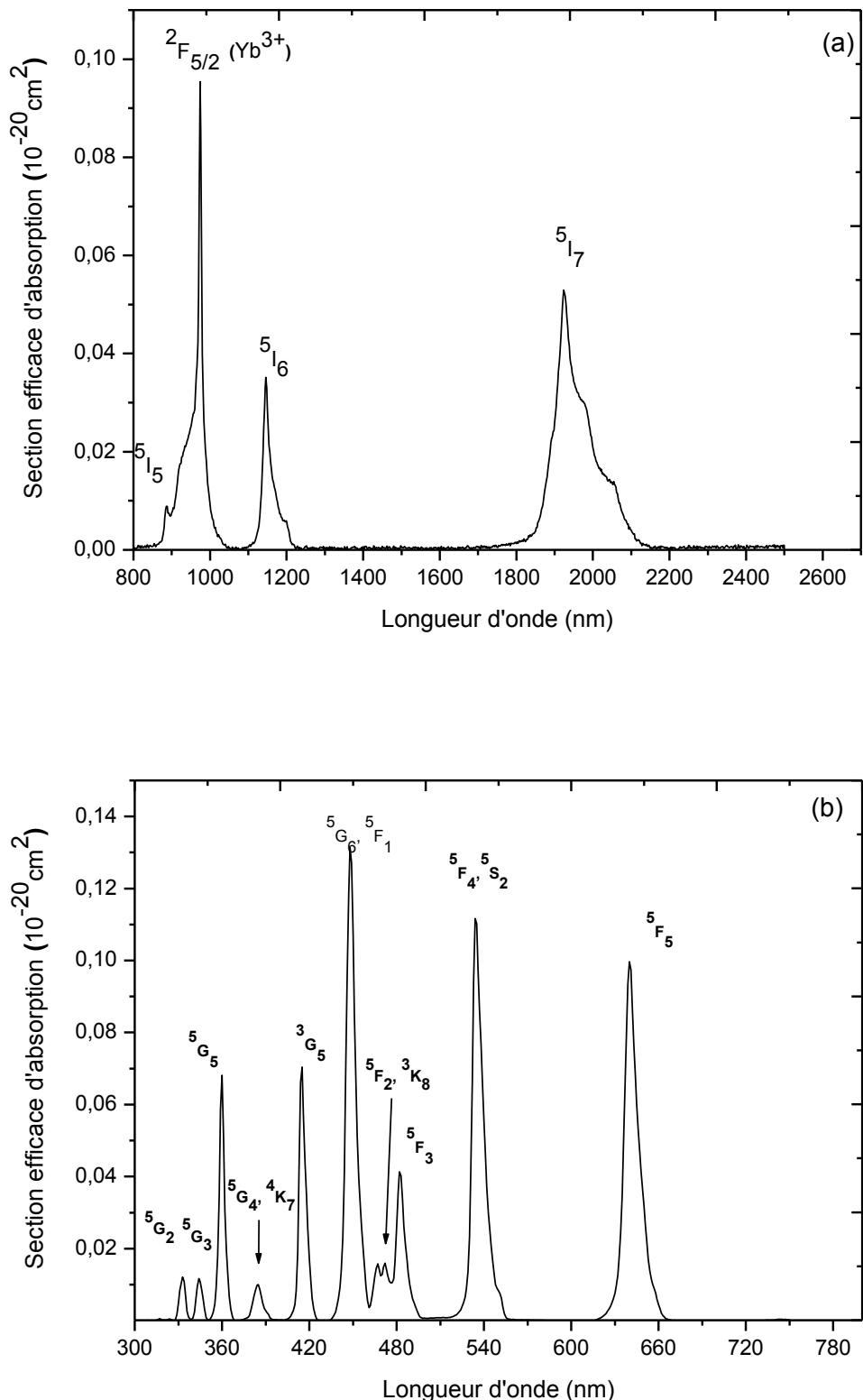


Figure VI.1.4 : Spectre d'absorption à température ambiante de CdF_2 : Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%) calibré en section efficace d'absorption (a) domaine infra-rouge, (b) domaine UV-visible

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.1.2 les transitions à plus forte section efficace d'absorption en présence de la forte section efficace d'absorption des ions Yb^{3+}

Tableau IV.1.2 : Transitions à plus forte section efficace d'absorption des ions : Ho^{3+} (1%), dans CdF_2 en présence de la section efficace des ions Yb^{3+}

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{abs} (10^{-20}cm^2)	$S_{JJ'}^{\text{Demes}}$ (10^{-20}cm^2)	$S_{JJ'}^{\text{DEcal}}$ (10^{-20}cm^2)
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6 + ^7\text{F}_1$	450	8.81	2.43	2.43
$^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$	538	9.01	2.08	1.68
$^5\text{F}_5$	641	10.09	1.96	1.62
$^5\text{I}_6$	1154	9.18	0.99	0.96
$^5\text{I}_7$	1955	44.55	1.83	2.22
$^5\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{F}_{7/2}$	-	79,117	-	-

$$\Omega_2 = 0.30, \quad \Omega_4 = 2.13, \quad \Omega_6 = 1.26 \times 10^{-20}\text{cm}^2, \quad \chi = 1.68, \quad \delta_{\text{rms}} = 0.12 \times 10^{-20}\text{cm}^2$$

IV. 1. 2 : Spectre d'excitation de la matrice cristalline CdF_2 : Ho^{3+} (1%), Yb^{3+} (1%)

En utilisant un spectrofluorimètre de type Perkin-Elmer décrit dans le paragraphe **II .3 1 2**, nous avons enregistré le spectre d'excitation pour la fluorescence verte à 540 nm correspondant à la transition $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ dans le domaine 310 - 590 nm Figure IV.1.5 .Toutes les bandes observées sur le spectre sont attribuées aux transitions 4f - 4f des ions Ho^{3+} . Ce spectre, est quasiment identique à celui de l'absorption avec une augmentation des deux pics associés aux transitions $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^3\text{G}_5$ positionnées aux longueurs d'ondes 360 et 415 nm respectivement. Un tel spectre indique clairement les trois longueurs d'onde favorables à l'excitation qui sont 358, 415 et 446 nm

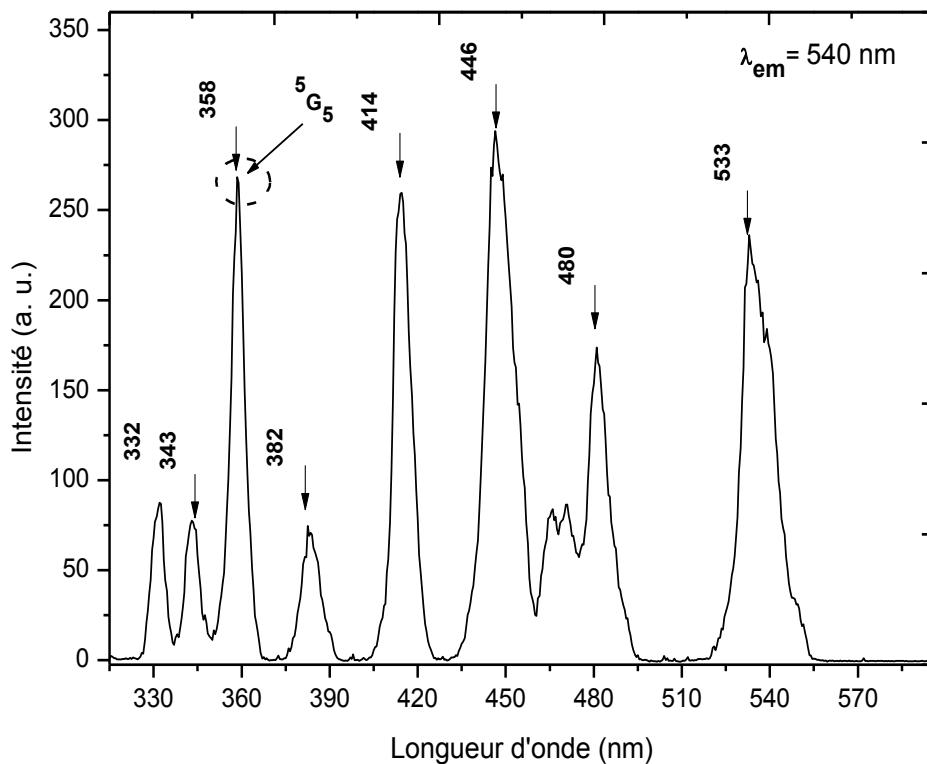


Figure IV.1.5 : Spectre d'excitation à température ambiante de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%)

IV. 1. 3 : Spectres d'émission de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (1%) sous excitation Stokes

Nous avons enregistré un spectre de fluorescence du monocrystal de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (1%) sous excitation de longueur d'onde $\lambda = 358 \text{ nm}$ dans le domaine électromagnétique 450 - 700 nm figure IV.1.6. Le spectre est marqué par une bande intense à 541 nm relativement à deux autres bandes de part et d'autre situées autour de 485 nm et 650 nm. Cette intense bande est attribuée à l'émission des deux niveaux thermalisés $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$ vers le niveau fondamental $^5\text{I}_8$ qui émet dans le vert alors que les bandes bleue et rouges sont attribuées aux transitions $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ et $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ respectivement.

Nous avons aussi utilisé la deuxième longueur d'onde d'excitation de la luminescence verte à 413 nm. L'émission enregistrée est légèrement moins intense mais l'allure est exactement la même figure IV.1.6.

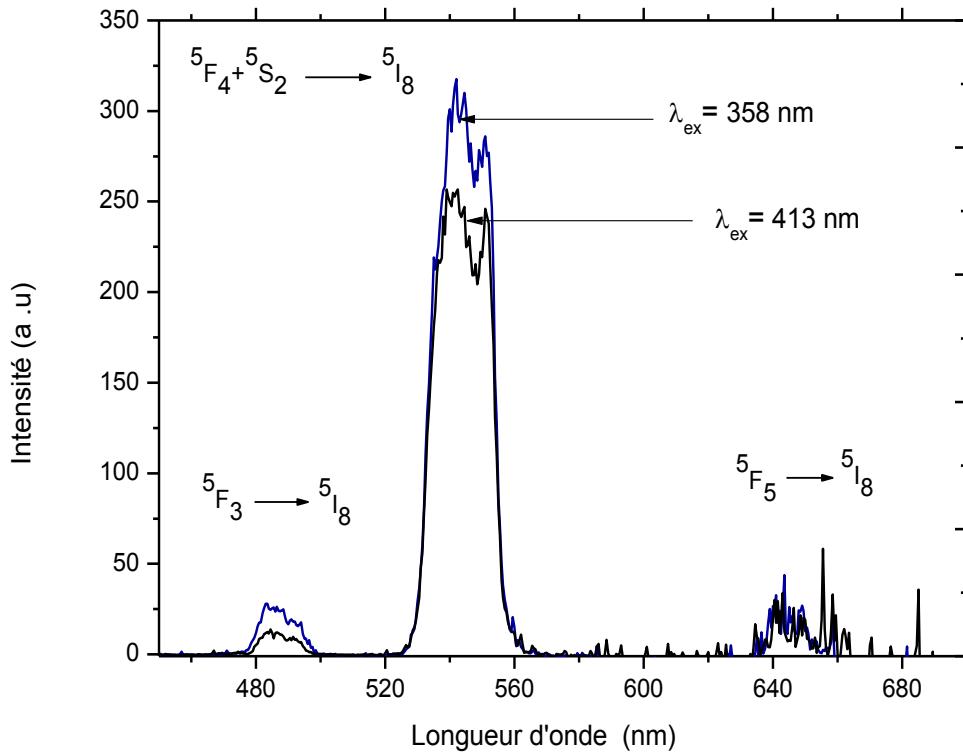


Figure IV.1.6 : Spectres d'émission des fluorescence excitées 358, et 413. nm de l'ion Ho^{3+} , Yb^{3+} dans la matrice CdF_2 à température ambiante

Le mécanisme d'excitation de ces émissions est explicité sur le diagramme de la figure IV.1.6. Il est clairement explicite sur ce diagramme que chacune des émissions s'obtient sur à une désexcitation non radiative à partir d'un ou plusieurs niveaux excités instables. Une telle situation est relatée dans la littérature pour différents matrices hôtes dopées par des ions Ho^{3+} [2 - 4]. Cependant, nous n'avons pas pu observer de transitions visibles entre niveaux excités comme cela a été rapporté dans la littérature [5 - 7]

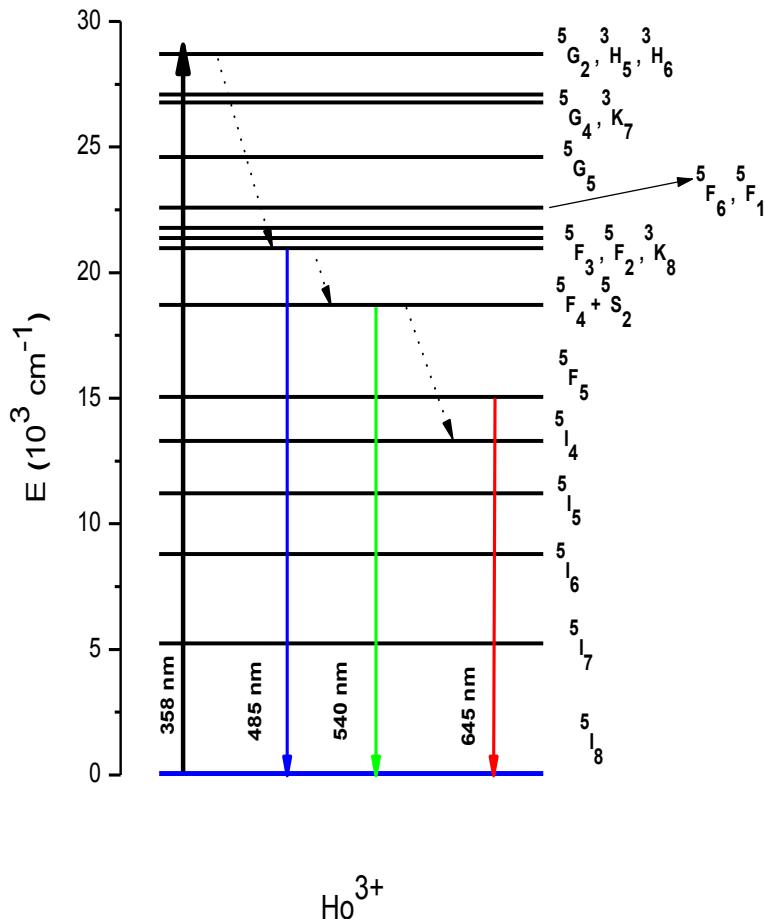


Figure IV.1.7 : Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation UV du niveau 5G_2 des ions Ho^{3+}

IV. 1.4 :Analyse du déclin de la fluorescence verte

Nous nous sommes intéressés à étudier la dynamique de fluorescence de l'émission la plus intense à savoir l'émission verte. Le déclin de la fluorescence des niveaux thermalisés 5F_4 (5S_2) visualisé pour une émission à 540 nm est tracé sur la figure IV.1.8 La courbe de déclin a été fitée par une fonction double exponentielle du type suivant

$$I(t) = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} + I_0 \quad (\text{IV.1.2})$$

Où I et I_0 sont les intensités de fluorescence au temps t et à $t=0$. A_1 et A_2 sont les constantes du fit et τ_1 et τ_2 sont les temps de déclin rapide et lent respectivement indiquant un remplissage rapide du niveau 5F_4 (5S_2) à partir des niveaux supérieurs suivi du déclin de ce niveau. La durée

de vie moyenne effective de cette émission verte peut être considérée comme étant la durée de vie expérimentale calculée selon l'équation suivante,

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\int_0^{+\infty} I(t).t.dt}{\int_0^{+\infty} I(t).dt} \quad (\text{IV.1.3})$$

La durée obtenue est $\tau_{\text{exp}} = 245 \mu\text{s}$

Nous avons suivi le spectre d'émission de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ au cours de temps contenant les trois principales émissions des ions Ho^{3+} . La figure IV.1.8 présente ce spectre résolu dans le temps. Ceci nous a permis d'accéder aux durées de vie expérimentales de chacun des niveaux émetteurs ($^5\text{F}_3, ^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_5$) dont les déclins sont présentés sur les figures IV.1.9, IV.1.10, IV.1.11. Les durées de vie expérimentales trouvées seront comparées aux durées de vie radiative pour en tirer le rendement quantique radiative de la transition (voir tableau IV.1.7 qui suivra).

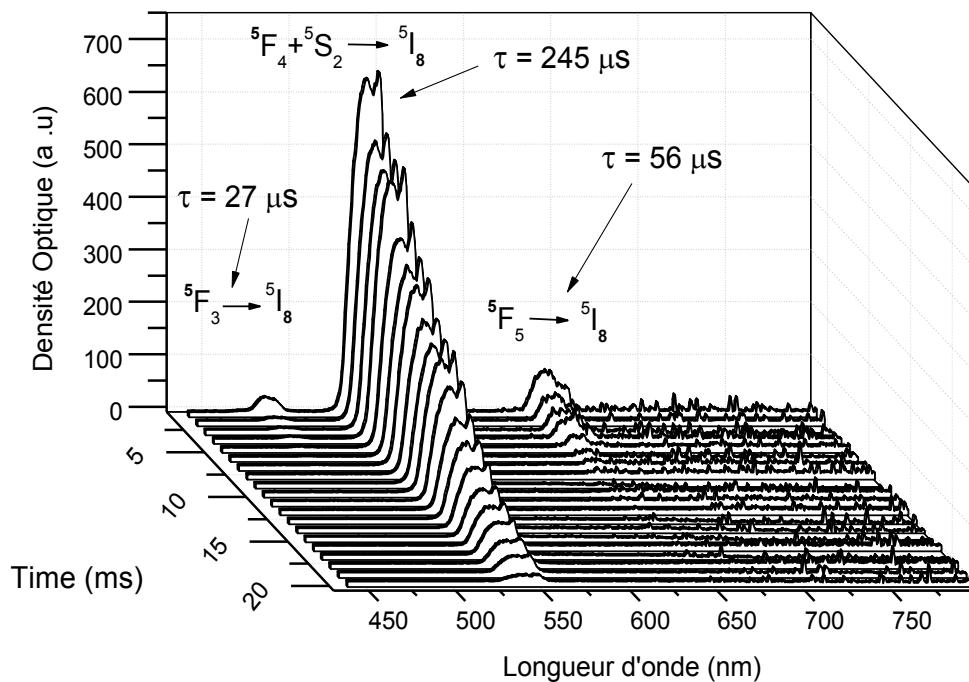


Figure IV.1.8 : Spectres d'émission résolus en temps de $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}$ (1%), Yb^{3+} (1%) enregistrés à température ambiante

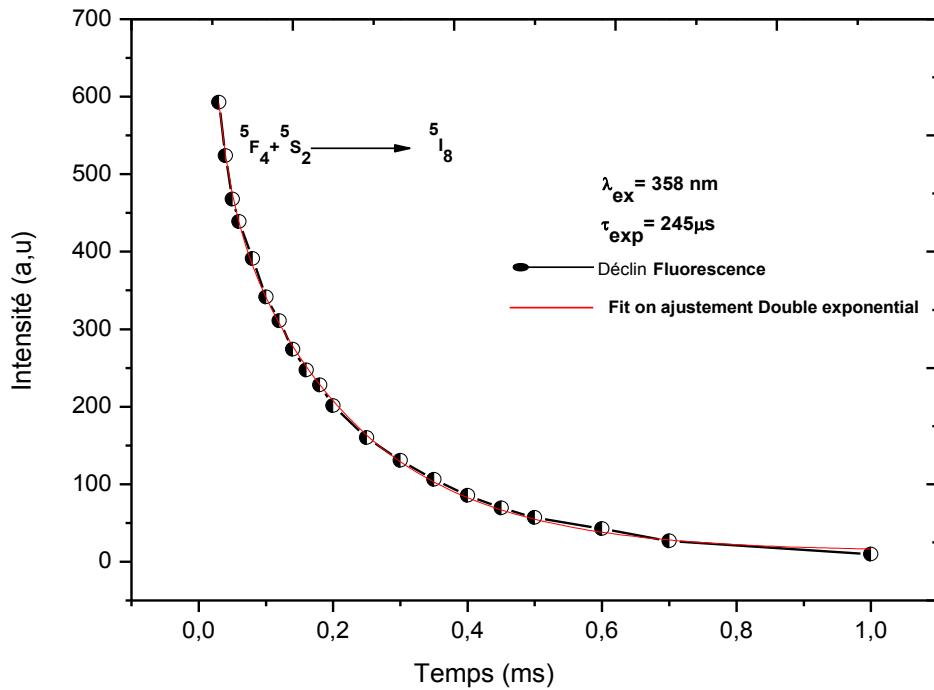


Figure IV.1.9 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau vert 5F_4 (5S_2) de la matrice CdF_2 , Ho^{3+} (1%), Yb^{3+} (1%) ajustée par un fit double exponentielle

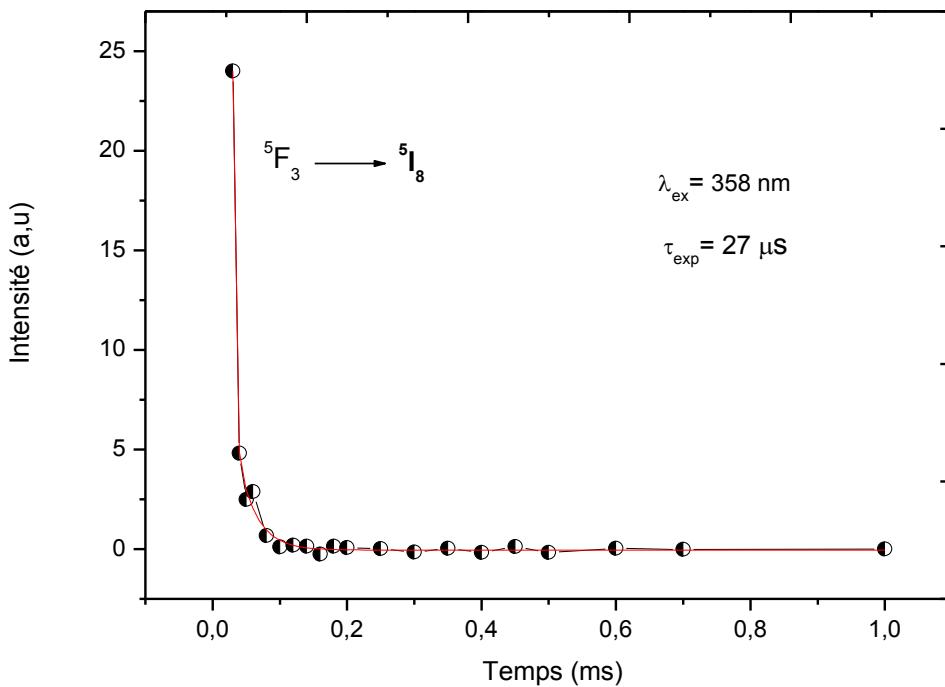


Figure IV.1.10 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau rouge 5F_3 de la matrice CdF_2 Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%)

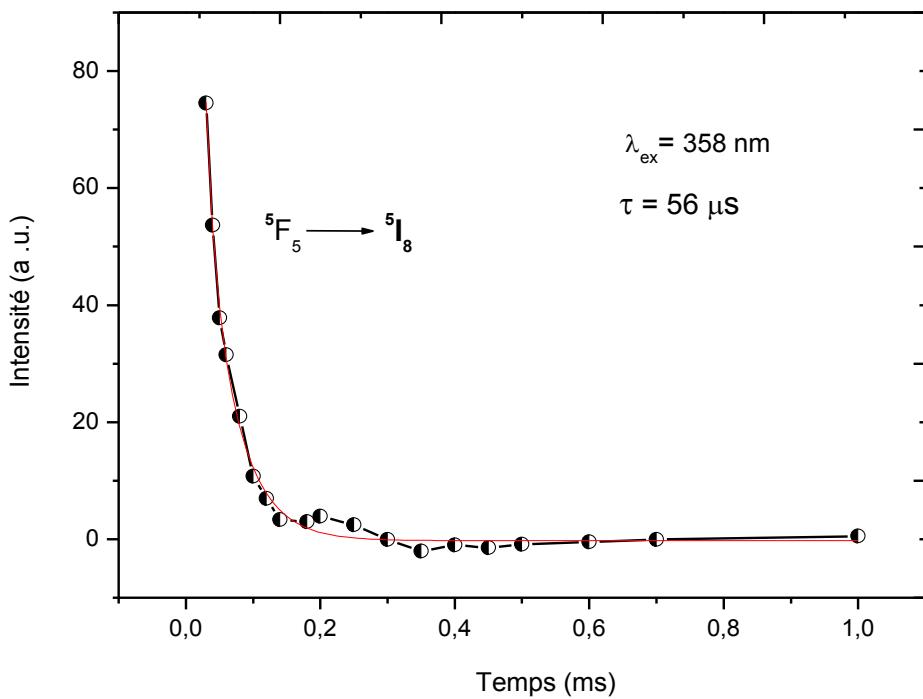


Figure IV.1.11 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau bleu 5F_5 de la matrice $\text{CdF}_2 \text{ Ho}^{3+}$ (1%) et Yb^{3+} (1%)

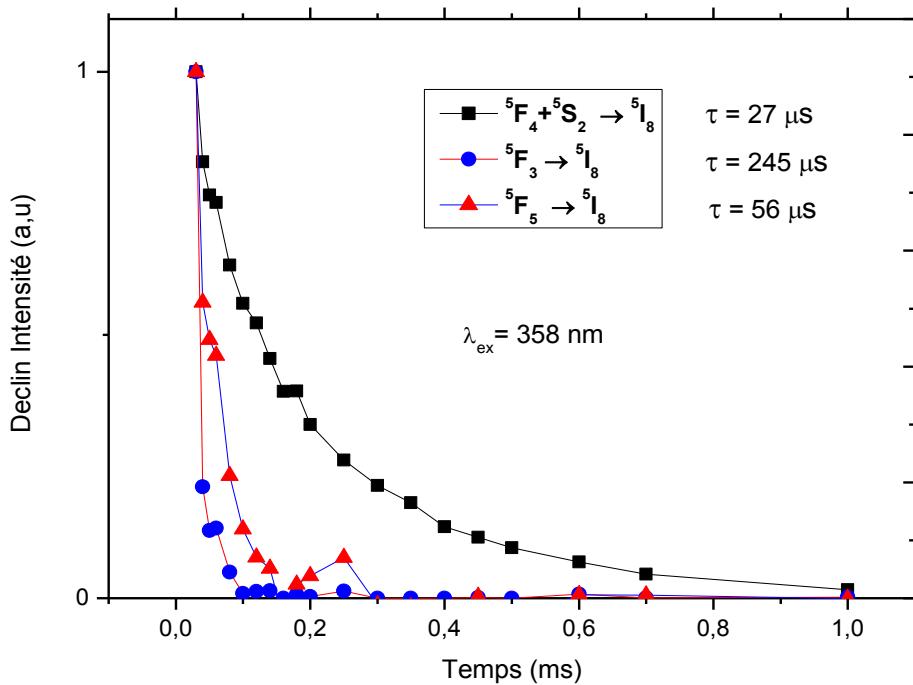


Figure IV.1.12 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau Visible 5F_4 (5S_2), 5F_5 , 5F_3 de la matrice CdF_2 co-dopé Ho^{3+} (1%) et Yb^{3+} (1%)

La comparaison des trois courbes de déclin (Figure IV.1.12) montre que les deux Niveaux 5F_3 , 5F_5 se désexcitent très rapidement par rapport au principal niveau émetteur 5F_4 (5S_2)

IV. 1. 5 : Détermination des principales propriétés spectroscopique des ions Ho^{+3} par exploitation de la théorie de Judd-Ofelt (JO)

a) Détermination des forces de transition

Par suite du traitement des spectres d'absorption tels qu'ils sont présentés sur la figure IV.1.2 et IV.1.4, nous calculons la longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ pour chaque bande d'absorption selon la formule :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO \cdot d\lambda} \quad (IV.1.4)$$

Une telle grandeur avec les sections efficaces intégrées $\int \sigma_{abs}(\lambda) \cdot d\lambda$ sont nécessaires pour évaluer les forces de transitions mesurées selon la formule suivante :

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left(\frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (IV.1.5)$$

Du moment que les forces de transitions dipolaires magnétiques sont indépendantes de la matrice et sont présentées dans la littérature, cela nous permet d'estimer les forces de transitions dipolaires électriques moyennant la relation

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad (IV.1.6)$$

Ensuite, nous ajustons les forces de transition dipolaires électriques calculées formule III.14 aux forces de transition électrique mesurées au moyen des paramètres spectroscopique Ω_t ($t=2, 4, 6$) dits paramètres de Judd-Ofelt. Dans la formule III.14 nous avons en recours aux éléments de matrices réduits $U^{(t)}$ que nous présentons dans le tableau III.1

Lors de l'ajustement, si deux bandes d'absorption se recouvrent partiellement, nous prenons la somme des éléments de matrice réduits pour les deux bandes chevauchées. Il est à rappeler que l'ajustement entre $S_{J\bar{J}}^{DEmes}$ et $S_{J\bar{J}}^{DEcal}$ se fait par la technique des moindres carrés exposée dans la formule III. 21. Nous avons dû utiliser huit transitions pour élucider cet ajustement. L'ensemble des grandeurs mesurées et calculées au moyen de la théorie de Judd-Ofelt est

exposé dans le tableau IV.1.2. Les valeurs des paramètres spectroscopiques de JO sont : $\Omega_2 = 0.30$, $\Omega_4 = 2.13$, $\Omega_6 = 1.26 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, avec un écart quadratique moyen $\delta_{\text{rms}} = 0.12 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. Les valeurs Ω_t obtenues sont très acceptables avec un bon écart δ_{rms} .

Nous avons dû comparer les valeurs des paramètres Ω_t obtenues avec ceux de la littérature pour aussi bien des matrices fluorures qu'oxydes (Tableau IV.1.2). De ce tableau, nous constatons que la famille des matrices hôtes fluorure se caractérise par de faibles valeurs du paramètre Ω_2 (généralement < 2.5) alors que la famille des oxydes présente des valeurs de Ω_2 relativement élevé. La principale caractéristique de ce paramètre est qu'il est sensible à l'environnement local de l'ion de terre rare inséré dans la matrice hôte et aussi souvent lié à l'asymétrie de la structure de coordination, la polarisabilité des ions ligands ainsi que la nature de liaison [8].

Tableau IV.1.3 : Longueurs d'ondes moyennes et forces des transitions DE mesurées et calculées CdF₂ : co-dopé Ho³⁺ (1%), Yb³⁺

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{abs} (10^{-20}cm^2)	$S_{JJ'}^{\text{Demes}}$ (10^{-20}cm^2)	$S_{JJ'}^{\text{DEcal}}$ (10^{-20}cm^2)
⁵ I ₈ → ⁵ G ₅	360	2.57	0.88	1.12
⁵ G ₄ + ³ K ₇	384	0.64	0.20	0.17
³ G ₅	416	3.34	1.00	1.13
⁵ G ₆ + ⁷ F ₁	450	8.81	2.43	2.43
⁵ F ₄ + ⁵ S ₂	538	9.01	2.08	1.68
⁵ F ₅	641	10.09	1.96	1.62
⁵ I ₆	1154	9.18	0.99	0.96
⁵ I ₇	1955	44.55	1.83	2.22

$$\Omega_2 = 0.30, \quad \Omega_4 = 2.13, \quad \Omega_6 = 1.26 \times 10^{-20} \text{cm}^2, \quad \chi = 1.68, \quad \delta_{\text{rms}} = 0.12 \times 10^{-20} \text{cm}^2$$

Le fait que le paramètre Ω_2 ait une aussi faible valeur pour notre échantillon CdF₂ pourrait indiquer qu'il y a plus de liaisons ioniques dues à la compensation de charges avec des anions F⁻ interstitiels dans toute structure de type fluorite (CaF₂) dopée avec un ion trivalent de terre rare qui se substitue à l'ion divalent Cd²⁺ [9, 10].

Ce comportement a été observé pour toutes les matrices fluorures lorsqu'elles sont comparées aux oxydes. Par contre, les paramètres Ω_4 et Ω_6 sont plutôt liés à la rigidité du milieu dans

lequel s'insère la terre rare. En général, il n'y a pas de règles cadrant les valeurs de ces deux paramètres. En parcourant les différentes matrices hôtes, des fluorures aux oxydes, les valeurs de ces deux paramètres s'étalent sur un certain domaine. Si on attribue au paramètre Ω_2 la particularité d'être lié plutôt liés aux effets de courtes distances, les paramètres Ω_4 et Ω_6 sont plutôt liés aux effets de grandes distances et caractérisent des propriétés macroscopiques.

Le facteur de qualité spectroscopique introduit pour la première fois par Kaminski [11], est une caractéristique spectroscopique importante dans la prédiction des émissions stimulées d'un milieu laser actif donner par la formule

$$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad (\text{IV.1.7})$$

Tableau IV.1.4 : Valeurs des paramètres de JO Ω_t des matrices fluorures et oxydes dopé Ho^{3+}

Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$	$\delta \times 10^{-20} \text{ cm}$	Matrice hôte	Reference
0.30	2.13	1.26	1.69	-	CdF ₂	Notre travail
0.56	2.64	1.08	2.44	-	NYF	[12]
0.80	2.60	2,00	1.30	-	ZnF ₂ -CdF ₂	[13]
1.03	2.32	1.93	1.20	0.13	LiYF ₄	[14]
0.51	1.22	1.20	1.02	-	KCaF ₃	[15]
0.75	1.62	1.23	1.32	0.11	LiYF ₄	[16]
1.16	1.38	0.88	1.57	-	LaF ₃	[17]
1.16	1.62	1.6	1.01	-	LiHoF ₄	[17]
1.01	1.71	1.21	1.41	-	LiYF ₄	[17]
2.24	2.31	1.44	1.60	0.18	LuLiF ₄	[18]
0.04	2.67	1.89	1.41	-	YAG	[19]
2.26	6.21	9.30	0.67	1.43	NaGd(MoO ₄)	[20]
2.23	0,85	1.81	0.47	0.22	SrLaGa3O7	[21]
5.35	2.38	1.06	2.24	-	LaAlO ₃	[22]
5,52	4.59	2.87	1.60	-	LaAlO ₃	[23]
6,52	2.22	2.53	0.88	-	La ₂ O ₃	[24]
9.12	4.73	0.86	5.50	0.56	NaGd(WoO ₄) ₂	[25]
9.72	4.72	1.01	4.67	-	LiLa(MoO ₄) ₂	[26]
15.35	3.79	1.69	2.24	-	KGd(WO ₄) ₂	[27]

b) Propriétés d'émission obtenues par l'analyse JO

Après le calcul des forces de transition, l'analyse de JO permet aussi d'estimer d'autres grandeurs spectroscopiques importantes tels que les probabilités d'émission spontanées $A_{JJ'}$, les durées de vie radiatives τ_J^{rad} et les rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions

que peut offrir le milieu dans lequel est insérée la terre rare. L'ensemble de ces grandeurs est calculé selon les formulations exposées dans le paragraphe III. 22, 23. En tenant compte des neufs premiers niveaux de l'holmium, nous avons calculées trois grandeurs spectroscopiques. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.6 en fonction de la longueur d'onde moyenne de la transition correspondante. L'ordre de grandeur des probabilités d'émission radiative obtenue est bien caractéristique des transitions des ions Ho^{3+} lorsqu'on les compare aux valeurs obtenues pour d'autres matrices surtout fluorures [11, 28- 34]. Les transitions marquées par de fortes probabilités d'émission surtout vers le fondamental et par un fort rapport de branchement sont principalement les transitions visibles que nous avons rassemblées dans le tableau IV.6

Les durées de vie radiatives des principaux niveaux émetteurs des ions Ho^{3+} sont aussi bien indicatifs des caractéristiques de l'holmium. Au vu des résultats obtenus pour les trois grandeurs cumulées ($A_{JJ'}$, $\beta_{JJ'}$, et τ_J^{rad}) nous pouvons considérer que les émissions susceptibles de donner lieu à des émissions laser sont: l'émission rouge à 645 nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$), l'émission verte à 536 nm ($^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$) l'émission violette à 417 nm ($^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$). La transition infrarouge à 1960 nm ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) marquée par un rapport de branchement maximal et une durée de vie de 20 ms pourrait donner lieu aussi à une émission malgré la faible valeur de sa probabilité d'émission. Cette émission a été observée dans le cas de plusieurs matrices fluorures. Nous n'avons pas pu la détecter faute des limites du spectrofluorimètre utilisé.

Tableau IV.1.5 : Les probabilités d'émission spontanées $A_{JJ'}$ durées de vie radiatives $\tau_{JJ'}^{rad}$ et rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions des ions Ho^{3+} dans CdF_2

Transition	λ (nm)	$A_{JJ'}$ (s^{-1})	$\beta_{JJ'}$ (%)	τ_{rad} (ms)
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	1960	50.48	100	19.80
$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$	2934	11.49	09	07.79
5I_8	1175	116.75	91	
$^5I_5 \rightarrow ^5I_6$	3831	4.57	4.2	09.17
5I_7	1661	59.61	54.7	
5I_8	899	44.82	41.1	
$^5I_4 \rightarrow ^5I_5$	4472	4.54	6.2	13.62
5I_6	2063	29.23	39.32	
5I_7	1211	32.91	44.83	
5I_8	748	6.71	9.15	
$^5F_5 \rightarrow ^5I_4$	4657	0.04	~ 0	0.5491
5I_5	2281	5.27	0.2	
5I_6	1430	71.42	3.9	
5I_7	961	331.90	18.2	
5I_8	645	1412.43	77.56	
$^5S_2 \rightarrow ^5F_5$	3330	0.49	~ 0	0.5975
5I_4	1941	7.72	0.4	
5I_5	1353	26.93	1.6	
5I_6	1000	119.34	7.1	
5I_7	746	657.68	39.3	
5I_8	540	861.64	51.5	
$^5F_4 \rightarrow ^5S_2$	67567	3.7×10^{-5}	~ 0	0.3047
5F_5	3173	2.37	~ 0	
5I_4	1887	16.01	0.5	
5I_5	1386	93.32	2.8	
5I_6	985	228.88	6.9	
5I_7	737	326.65	10.0	
5I_8	536	2614.80	79.6	
$^5F_3 \rightarrow ^5F_4$	4995	0.64	~ 0	0.3238
5S_2	4551	0.01	~ 0	
5F_5	1987	13.60	0.4	
5I_4	1357	104.04	3.4	
5I_5	1059	150.78	4.9	
5I_6	829	298.66	9.6	
5I_7	645	1113.01	36.0	
5I_8	485	1407.69	45.6	
$^5G_5 \rightarrow ^5F_1$	6153	0.08	~ 0	
5G_6	5592	1.18	~ 0	0.2069
3K_8	3878	0.07	~ 0	
5F_2	3589	1.68	~ 0	
5F_3	3002	2.74	~ 0	
5F_4	1875	11.26	0.2	
5S_2	1809	9.27	0.2	
5F_5	1196	46.09	0.9	
5I_4	935	20.91	0.4	
5I_5	783	104.48	2.1	
5I_6	650	439.53	9.1	
5I_7	532	589.80	12.2	
5I_8	417	3606.11	74.6	

IV. 1. 6 : Etude de la dynamique de fluorescence des émissions bleue, verte et rouge des ions Ho^{3+} co-dopant la matrice CdF_2

A partir de l'analyse JO précédemment effectuée, nous avons déterminé les durées de vie radiatives (τ_R) de chacun des multiplets des ions Ho^{3+} . Néanmoins, dans le cas où deux niveaux sont thermalisés, comme se fut le cas des multiplets $^5\text{F}_4$ et $^5\text{S}_2$, on attribue à ces deux niveaux une durée de vie dite effective qui prend en compte la combinaison des probabilités de désexcitation radiatives des deux niveaux. La durée de vie effective (τ_{eff}) de $^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$ est donnée par la relation

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{g(5S2) + g(5F4) \exp(-\Delta E / KT)}{(g(5S2) \sum A(5S2 \rightarrow j) + g(5F4) \sum A(5F4 \rightarrow j) \exp(-\Delta E / KT)} \quad (\text{IV.1.7})$$

Où j indique tous les niveaux terminaux en dessous de $^5\text{F}_4$ et $^5\text{S}_2$ la durée de vie effective obtenue par le biais de cette formule est $\tau_{\text{eff}} = 400\mu\text{s}$ alors que la durée de vie mesurée $\tau_{\text{exp}} = 245\mu\text{s}$

Pour une telle transition, le rendement quantique radiatif η défini par le rapport η vaut 0.61.

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{IV.1.8})$$

Ce paramètre peut être considéré comme étant un paramètre très important dans la détermination de la transition laser [35]. Une part de 39% de l'énergie d'émission est donc non radiative. Cette part non radiative est exprimée par la relation

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_R} + W_{\text{NR}} \quad (\text{IV.1.9})$$

Où W_{NR} désigne la probabilité de désexcitation non-radiative à laquelle contribue principalement deux facteurs : la désexcitation multi-phonons par une probabilité W_{mp} et la désexcitation par transfert d'énergie entre ions Ho^{3+} . On peut exprimer cette désexcitation non-radiative par la relation

$$W_{\text{NR}} = W_{\text{mp}} + W_{\text{ET}} \quad (\text{IV.1.10})$$

Etant donné que le gap énergétique entre le niveau émetteur 5F_4 et le niveau émetteur immédiatement inférieur 5F_4 est assez élevé (de l'ordre de 3152 cm^{-1}), on peut considérer que la probabilité de désexcitation par multi-phonons et très faible, la part non-radiative se limite alors à la probabilité de transfert d'énergie entre ions Ho^{3+} :

$$W_{\text{NR}} = W_{\text{ET}} \quad (\text{IV.1.11})$$

on peut donc écrire que

$$W_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{IV.1.12})$$

Les principales caractéristiques d'émission des fluorescences possibles à partir des ions Ho^{3+} sont reportées dans le tableau IV.7

Tableau IV.1.6 : Principales caractéristiques d'émission des ions Ho^{3+}

Transition	λ (nm)	$\tau_{\text{rad}}(\mu\text{s})$	$\tau_{\text{exp}}(\mu\text{s})$	η
$^5F_3 \rightarrow ^5I_8$	463.00	324	27	0.08
$^5F_4 (^5S_2) \rightarrow ^5I_8$	541.50	400	245	0.61
$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	645.00	549	56	0.10

Il y a lieu de constater que la transition verte est majoritairement radiative

IV. 1. 7 : Calcul de la section efficace d'émission, du gain optique et de la section efficace de gain

Il est évidemment bien connu que la section efficace d'émission est une grandeur importante dans la détermination d'une transition laser. Elle caractérise la puissance d'émission rapportée à un ion émetteur. Elle peut être déterminée par deux méthodes : La méthode de réciprocité ou méthode de Mc-Cumber basée sur l'acquisition du spectre d'absorption et qui nécessite la connaissance des fonctions de partition du niveau émetteur et du niveau d'arrivée et la méthode dite de Fuchtbauer-Ladenburg basée sur le spectre d'émission et nécessitant la connaissance de paramètres spectroscopiques déterminée par la théorie de JO tels que la durée de vie radiative et le rapport de branchement. Nous avons utilisé cette deuxième méthode pour calculer les sections efficaces des émissions bleue, verte et rouge (Tableau IV.1.8)

Tableau IV.1.7 : Sections efficaces d'émission des fluorescences des ions Ho^{3+}

Transition	λ (nm)	σ_{em} (10^{-20} cm^2)	G ($10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$)
$^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$	463.00	0.27	0.73
$^5\text{F}_4 (^5\text{S}_2) \rightarrow ^5\text{I}_8$	541.50	0.46	11.27
$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$	645.00	0.59	3.30

De là on peut aussi définir un autre important paramètre laser qui est le gain optique défini comme étant le produit de la section efficace d'émission et la durée de vie expérimentale

$$G = \sigma_{\text{em}} \tau_{\text{exp}} \quad (\text{IV.1.13})$$

L'ensemble des valeurs trouvées pour les principales émissions est reporté sur le tableau.

IV. 8. Les valeurs obtenues sont comparables aux valeurs trouvées pour d'autres matrices hôtes dopées par des ions Ho^{3+} [36- 40]

Nous pouvons aussi déterminer le coefficient de gain $G(\lambda)$ à une longueur d'onde λ par la formule suivante [41]

$$G_{\text{gain}}(\lambda) = N_2 \cdot \sigma_{\text{em}}(\lambda) - N_1 \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad (\text{IV.1.14})$$

où $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ sont les sections efficaces d'absorption 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. N étant la densité totale d'ions Ho^{3+} avec $N=N_1+N_2$.

On peut aussi définir la section efficace de gain en fonction du coefficient d'inversion de population $\beta = \frac{N_2}{N}$. La formule étant

$$G_{\text{gain}}(\lambda) = N \cdot [\beta \cdot \sigma_{\text{em}}(\lambda) + (1 - \beta) \cdot \sigma_{\text{abs}}(\lambda)] \quad (\text{IV.1.15})$$

La courbe de gain en fonction de la longueur d'onde λ de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+} (1\%), \text{Yb}^{3+} (1\%)$ dans le domaine 520nm, 560 nm est illustrée sur la figure IV. 10.

Il est à remarquer que le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% à la longueur d'onde $\lambda=546$ nm

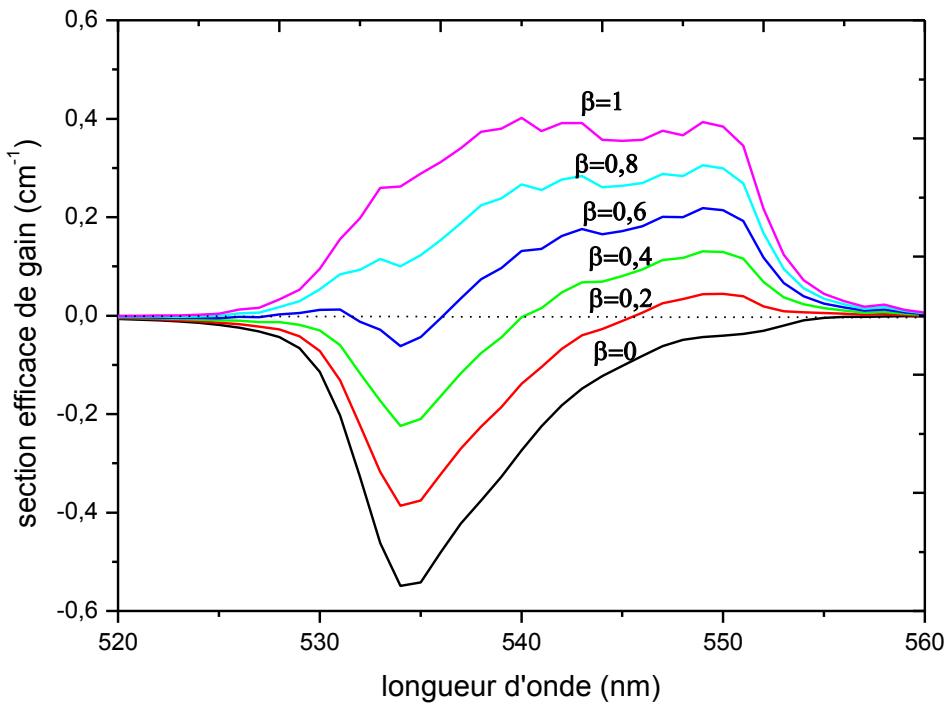


Figure IV.1.13. Section efficace de gain de la transition verte $^5F_4 + ^5S_2$ correspond l'ion Ho^{3+} au sein la matrice CdF_2

Par ailleurs il est également possible de calculer le taux d'inversion minimum β_{min} nécessaire pour faire laser le système à une longueur d'onde donnée (en supposant que les pertes sont nulles) par la formule (IV. 16)

$$\beta_{min}(\lambda) = \frac{\sigma_{ab}(\lambda)}{2\sigma_{em}(\lambda) - \sigma_{ab}(\lambda)} \quad (IV.1.16)$$

Nous pouvons voir sur la figure IV. 11 que l'effet laser correspond aux longueurs d'onde élevées nécessitant un taux d'inversion plus faible. On peut donc s'attendre au cours du fonctionnement laser en régime relaxé un décalage en fréquence vers ces plus grandes longueurs d'ondes. On peut dire aussi quand l'éclatement des sous niveaux stark est faible (faible décalage de stokes). Quand la variation β_{min} est modérée nous remarquons dans notre cas étudié que le taux d'inversion conduisant à un gain net différent de Zéro

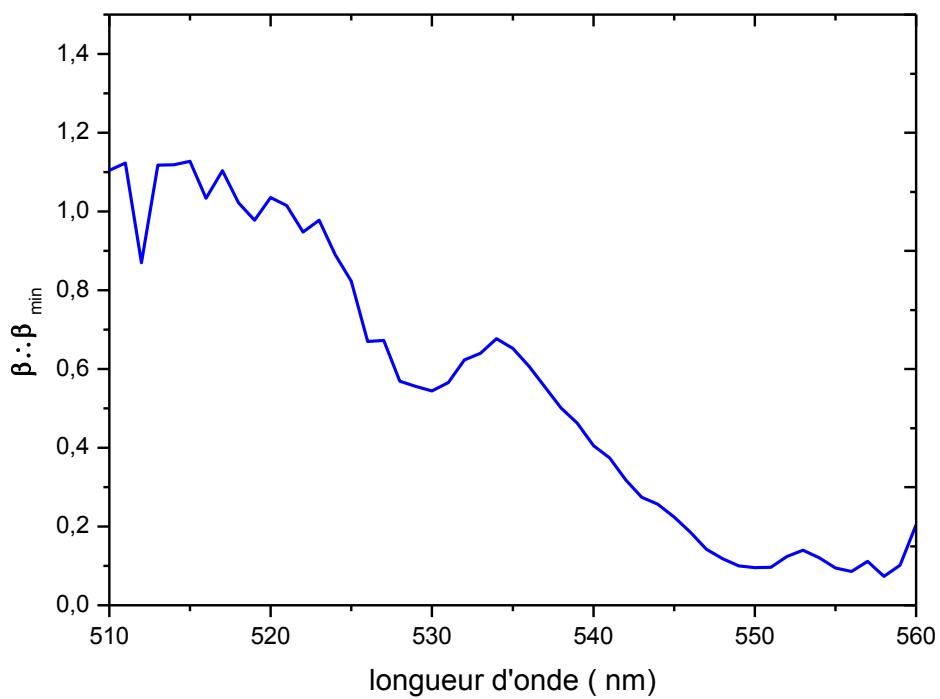


Figure IV. 1.14 Taux d'inversion minimum de la transition verte $^5F_4 + ^5S_2$ correspond l'ion Ho^{3+} au sein la matrice CdF_2

IV.2 : Etude des propriétés spectroscopiques des ions Tm^{3+} dopants la matrice fluorure SrF_2 **IV.2.1 : Spectroscopie d'absorption à température ambiante**

En utilisant spectrophotomètre Cary 5000 de la compagnie Agilent disponible au niveau de notre département, nous avons enregistré, un spectre d'absorption global de la matrice $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%) figure IV.2.1 dans le domaine spectral 200 – 2300 nm. Nous présentons sur la figure IV.2.2 les deux parties du spectre, à savoir, la partie infrarouge qui englobe les bandes d'absorption des deux premiers niveaux du Thulium, en l'occurrence, les niveaux 3F_4 et 3H_5 ainsi que la partie UV-visible qui englobe le reste des multiplets s'étalant du niveau 3H_4 au niveau 3P_2 . Les bandes d'absorption infrarouges sont bien structurées mais assez larges alors que les bandes UV-visibles sont fines et bien séparée .

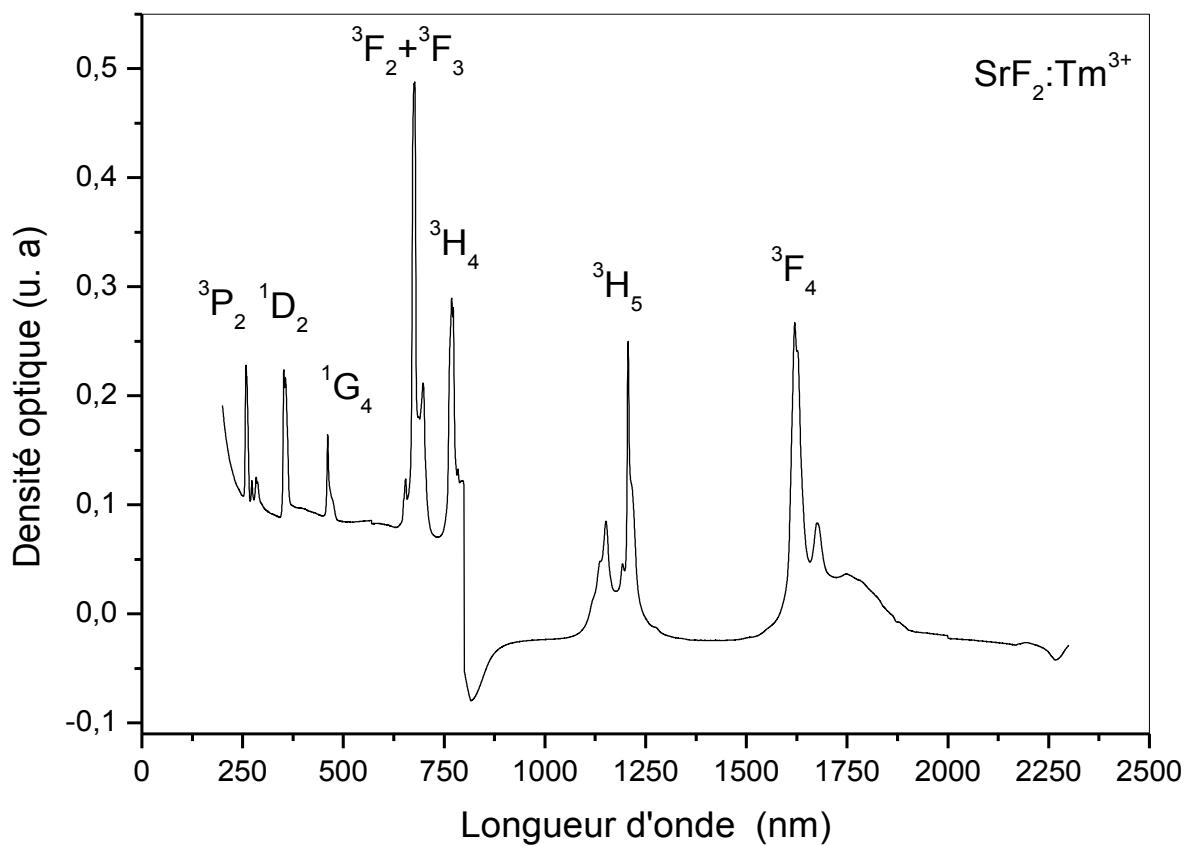


Figure VI.2.1 : Spectre d'absorption brut à température ambiante de $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%)

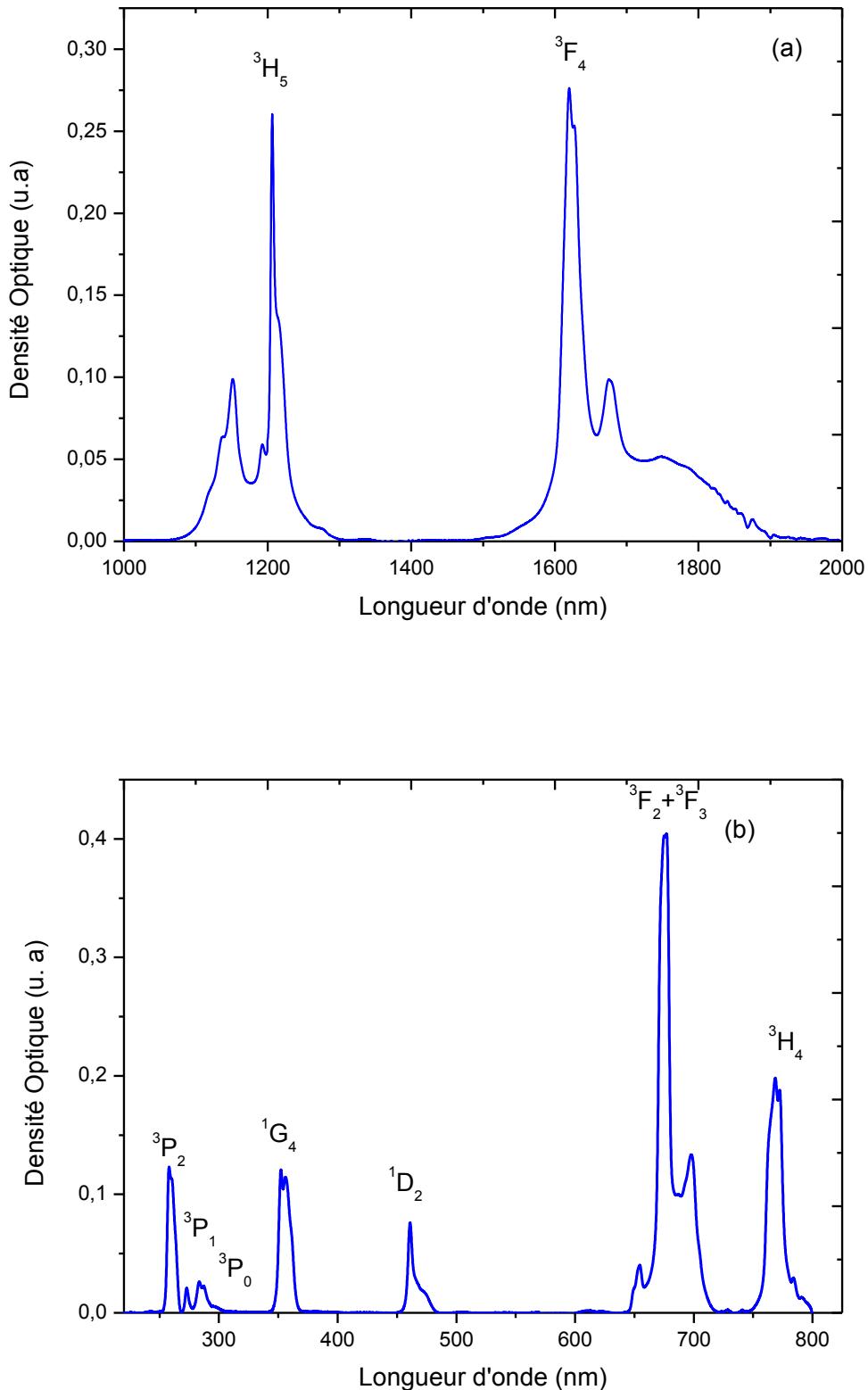


Figure IV.2.2 : Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%).
 (a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-visible

Les positions des pics intenses de chaque bande ainsi que sa largeur sont exposées dans le tableau IV.2.1. Les transitions associées à ces bandes sont schématisées sur la figure IV.2.3

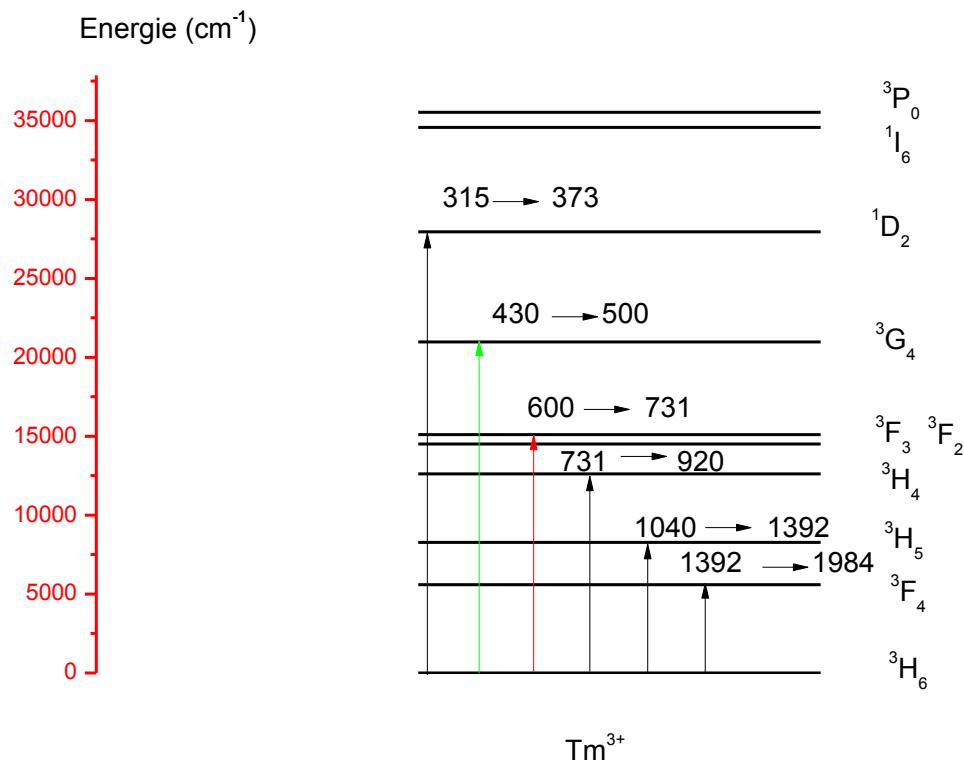


Figure IV.2.3 : Domaines de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Tm^{3+} dans la matrice SrF_2

Tableau IV.2.1 : Position et domaines d'absorption des bandes d'absorption de la matrice cristalline $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2%)

Transition $^3H_6 \rightarrow$	Largeur de la transition (nm)	Position du pic d'absorption (nm)
3F_4	$1392 \rightarrow 1984$	1620
3H_5	$1040 \rightarrow 1392$	1206
3H_4	$731 \rightarrow 920$	768
$^3F_2 + ^3F_3$	$600 \rightarrow 731$	677
1G_4	$430 \rightarrow 500$	461
1D_2	$315 \rightarrow 373$	352
3P_0	$278 \rightarrow 324$	283
3P_1	$268 \rightarrow 278$	272
3P_2	$240 \rightarrow 268$	258

IV.2.2 : Calcul de la section efficace d'absorption pour chaque bande d'absorption

Comme nous l'avons exposé précédemment dans la section IV.1.1, la connaissance de la section efficace d'absorption, à partir du spectre brut qui est le tracé de la densité optique en fonction de la longueur d'onde, nécessite la donnée de la concentration en ions Tm^{3+} dans la matrice SrF_2 ainsi que l'épaisseur de l'échantillon. Nous n'avons pas eu l'opportunité de faire la mesure de la concentration mais nous nous sommes basés uniquement sur la concentration nominale initiale introduite dans le bain fondu ayant donné lieu au cristal. L'échantillon utilisé a les dimensions $5.3 \times 6.45 \times 6.90 \text{ mm}^3$, la concentration calculée à partir de la concentration nominale de 2% molaire est $N = 4,1 \times 10^{20} \text{ ions } Tm^{3+}/\text{cm}^3$. Le spectre d'absorption est tracé selon l'épaisseur 5,3 mm. Ceci nous permet de calibrer l'absorption selon la formule relatée dans le paragraphe IV.1.1 la figure IV.2.4 donne le spectre d'absorption calibré en section efficace d'absorption. Il est bien net que les multiplets 3F_4 , 3H_5 , 3F_2 , 3F_3 sont les multiplets à plus forte section efficace d'absorption. Ce résultat est conforme aux données de la littérature.

IV .2.3 : Exploitation du spectre d'absorption en utilisant la théorie de Judd-Ofelt**a) détermination des forces de transitions mesurées et calculées**

Nous avons utilisé les six premières transitions du spectre d'absorption pour calculer les paramètres Ω_t de Judd-Ofelt via l'ajustement des forces de transitions mesurées au moyen des forces de transitions calculées. Au départ nous déterminons la longueur d'onde moyenne de chaque transition Tableau IV.2.2. Le résultat de l'ajustement est donné dans le tableau IV.2.3 donnant les valeurs des forces de transition. Les valeurs des paramétrés de Judd-Ofelt sont : $\Omega_2 = 0,1916$, $\Omega_4 = 1,4039$, $\Omega_6 = 0,7218$ en unités 10^{-20} cm^2 avec un facteur de qualité spectroscopique $\chi = 1.944$ et un écart de type $\delta_{rms} = 0.9232 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

La figure IV.2.5 élucide les différences entre les forces de transitions mesurées et calculées, hormis la transition $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ il y a un net accord entre la force de transition mesurée et calculée pour les autres transitions 3F_4 , 3H_4 , $^3F_2 + ^3F_2$, et 1D_2 .

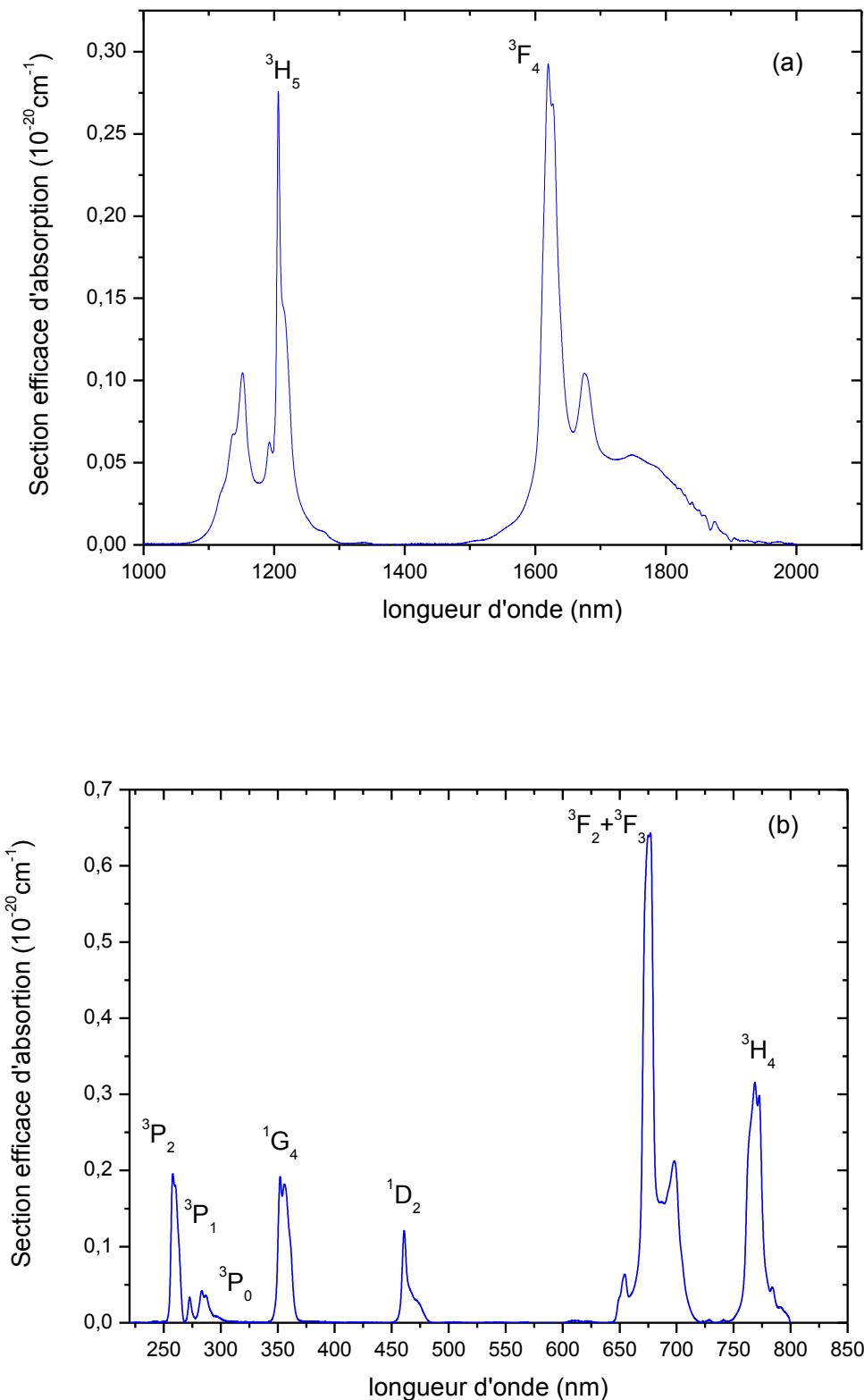


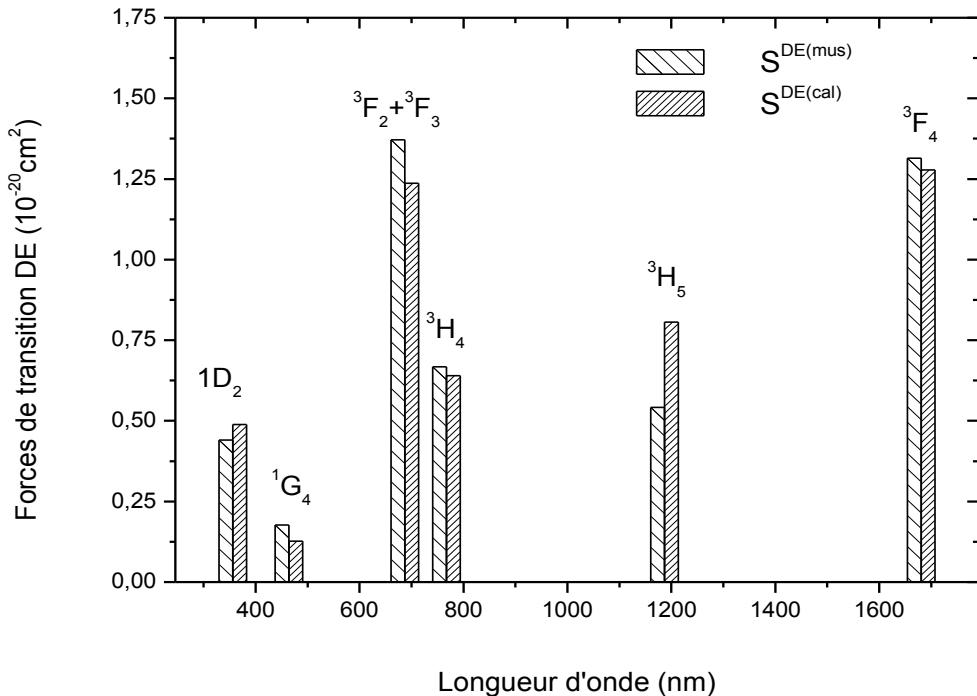
Figure VI.2.4 : Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%) calibré en section efficace d'absorption (a) domaine infra-rouge, (b) domaine UV-visible

Tableau IV.2.2 : Longueurs d'onde moyennes et section efficaces intégrées des différentes transitions de Tm^{3+} dans la matrice SrF_2

Transition $^3H_6 \rightarrow$	Largeur de la transition (nm)	$\int DO \cdot d\lambda$	$\int \lambda \cdot DO d\lambda$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ (cm ²)
$\rightarrow ^3F_4$	1392 → 1984	1.37919	491.2277	1681	1.4614
$\rightarrow ^3H_5$	1040 → 1392	0.7216	335.3401	1187	0.7646
$\rightarrow ^3H_4$	731 → 920	8.29291	5699.22	767	8.7875
$\rightarrow ^3F_2 + ^3F_3$	600 → 731	4.5056	3458.175	687	4.7743
$\rightarrow ^1G_4$	430 → 500	10.22503	12147.07	464	10.8362
$\rightarrow ^1D_2$	315 → 373	1945462	32712.71	356	20.6148

Tableau IV.2.3 : Forces des transitions DE mesurées et calculées SrF_2 : dopé Tm^{3+} (2%)

Transition $^3H_6 \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ 10 ⁻²⁰ cm ²	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ 10 ⁻²⁰ cm ²	$S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE}$
$\rightarrow ^3F_4$	1681	0.4401	0.4884	0.0483
$\rightarrow ^3H_5$	1187	0.1765	0.1273	0.0492
$\rightarrow ^3H_4$	767	1.3713	1.2368	0.1345
$\rightarrow ^3F_2 + ^3F_3$	687	0.6671	0.6399	0.0272
$\rightarrow ^1G_4$	464	0.542	0.8062	0.2642
$\rightarrow ^1D_2$	356	1.3148	1.2784	0.0364
$[\Omega_2 = 0.1916, \quad \Omega_4 = 1.4039, \quad \Omega_6 = 0.7218] \times 10^{-20} \text{cm}^2, \chi = 1.944$				$\delta_{rms} = 0.9232$
				$\times 10^{-20} \text{cm}^2$



- Figure IV.2.5 : Comparaissent entre les forces de transitions mesurées et calculées des multiplets de l'ion Tm^{3+} inséré dans la matrice

Les paramètres Ω_t découlent de l'ajustement. Ils ont été comparés à ceux de la littérature pour d'autres aussi bien fluorures qu'oxydes Tableau IV.2.4. L'ordre de grandeur des paramètres trouvés est très acceptable

Tableau IV.2.4 Valeurs des paramètres Ω_t de JO des matrices fluorures et oxydes dopées Tm^{3+}

Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$	Host matrix	Reference
0.1916	1.4039	1,38	0.7218	SrF_2	Notre travail
1.907	1.53	1.565	0.9777	KYF_3	[26]
2.5369	0.3786	1.0382	0.36	$5NaF-9YF_3$	[27]
3.306	2.139	1.157	1.85	$CaNb_2O_6$	[28]
0.7	1.2	0.5	2.40	YAG	[29]
0.67	2.3	0,74	3.11	YAP	[30]
1.94	0.158	0.396	0,40	YVO_4	[31]
0.35	0.50	0.45	1.11	GGG	[32]
1.29	1.08	0.47	2.30	$SrGdGa_3O_7$	[33]
0.14	0.21	0.10	2.1	$KYb(WO_4)_2$	[34]
2.64	5.84	14	0.417	$KGd(WO_4)$	[35]
7.875	2.797	0.92	3.040	$SrMoO_4$	[36]
6.3	1.3	1.4	0.92	$ZnWO_4$	[37]

b) Détermination des probabilités d'émissions spontanées

En utilisant le logiciel Math-Cad, nous avons pu déterminer les probabilités d'émissions spontanées et en déduire les rapports de branchements ainsi que les durées de vie radiatives des ions Tm^{3+} dopant la matrice SrF_2 (Tableau IV.2.5).

Tableau IV.2.5 : Probabilités d'émission spontanées $A_{JJ'}$, durées de vie radiatives τ_j^{rad} et rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions des ions Tm^{3+} dans CdF_2

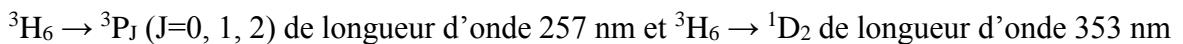
Transition	λ (nm)	$A_{JJ'}$ de (s^{-1})	$\beta_{JJ'}$ (%)	τ_{rad} (ms)
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1681	55.0696	1	18.1588
$^3H_5 \rightarrow ^3F_4$	4180	1.9722	0.0239	
3H_6	1187	80.7003	0.9761	12.0959
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	2276	11.9568	0.0368	
3F_4	1465	22.3173	0.0688	
3H_6	767	290.2058	0.8944	3.0819
$^3F_3 \rightarrow ^3H^4$	5317	1.2635	0.0014	
3H_5	1590	39.7483	0.0434	
3F_4	1145	22.2736	0.0243	
3H_6	687	853.0107	0.9309	1.0914
$^3F_2 \rightarrow ^3F_3$	19800	0.0049	1.29x10 ⁻⁵	
3H_4	4181	1.7811	0.0047	
3H_5	1469	96.0079	0.2515	
3F_4	1089	49.4955	0.1297	
3H_6	687	234.442	0.6142	
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	1580	6.5813	0.0113	
3F_3	1460	20.4863	0.0352	
3H_4	1152	38.5305	0.0662	
3H_5	760	189.6403	0.3257	
3F_4	642	66.3461	0.1139	
3H_6	464	260.6749	0.4477	1.7174
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	1500	30.3718	0.0052	
3F_2	765	360.8795	0.0619	
3F_3	740	109.2292	0.0187	
3H_4	650	276.137	0.0474	
3H_5	505	45.7476	0.0078	
3F_4	450	1021.2851	0.1752	
3H_6	356	3986.672	0.6838	0.1715

Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles habituellement connues de la littérature surtout en termes de durées de vie radiatives de multiplets du Thulium qui reflètent bien l'ordre de grandeurs auxquelles on s'attend.

IV.2.6 : Spectroscopie d'émission des ions Tm³⁺ insérés dans SrF₂

a) Spectre d'excitation

De la même manière que pour le cas de la matrice CdF₂ :Ho³⁺, Yb³⁺ traitée dans la section précédente, nous avons enregistré le spectre d'excitation de l'émission violette à 420 nm sur la gamme spectrale 200 – 450 nm (Figure IV.2.6). Le spectre fait apparaître deux longueurs d'onde bien nettes qui permettent d'exciter l'émission violette. Elles sont associées aux transitions



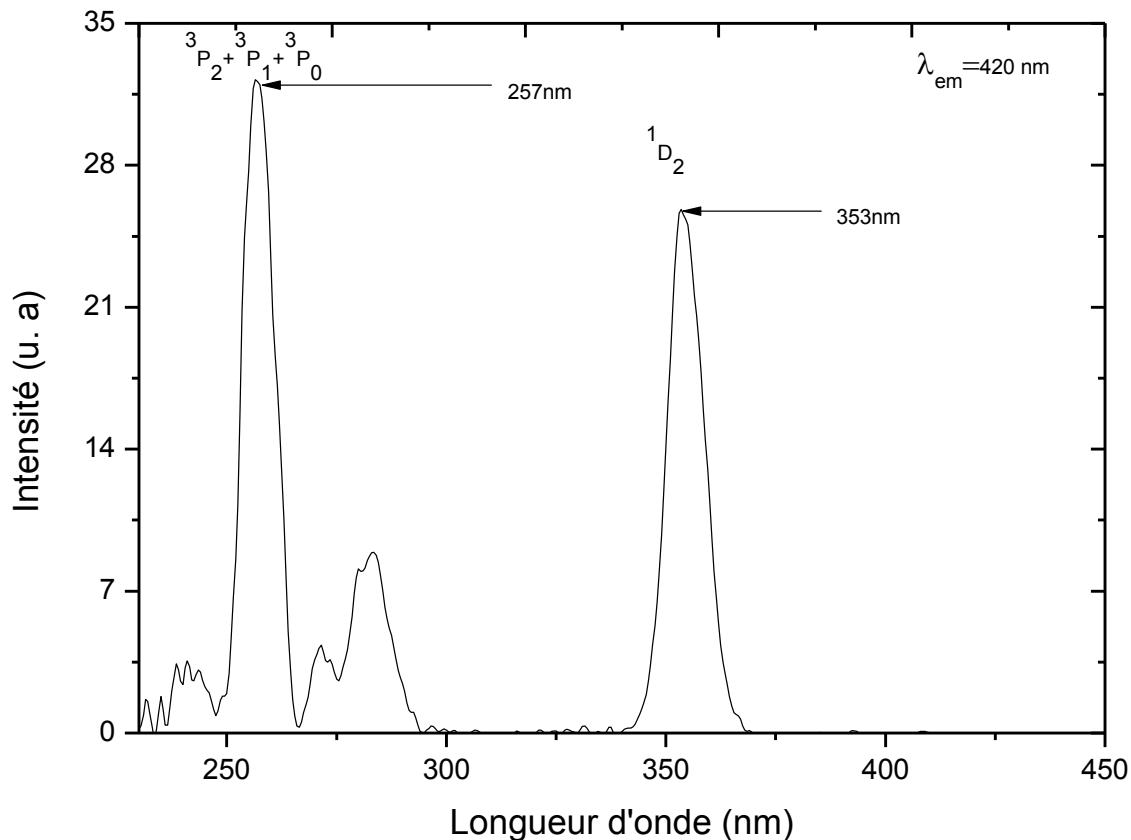


Figure IV.2.6 Spectre d'excitation à température ambiante de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%)

b) Spectre d'émission

Nous avons choisi l'excitation de longueur d'onde 257 nm pour enregistrer le spectre d'émission des ions Tm^{3+} dans le domaine spectral 275 – 525 nm. Ce spectre est caractérisé par la présence de trois bandes d'émissions aux longueur d'onde 280, 350, et 450 nm associées respectivement aux transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, et $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ figure IV.2.7. Lorsqu'on suit l'évolution au cours du temps de ces fluorescence, nous obtenons les spectres résolus en temps présentés sur la figure IV.2.8. Le mécanisme de désexcitation radiative traduisant ces trois émissions est schématisé sur la figure IV.2.9.

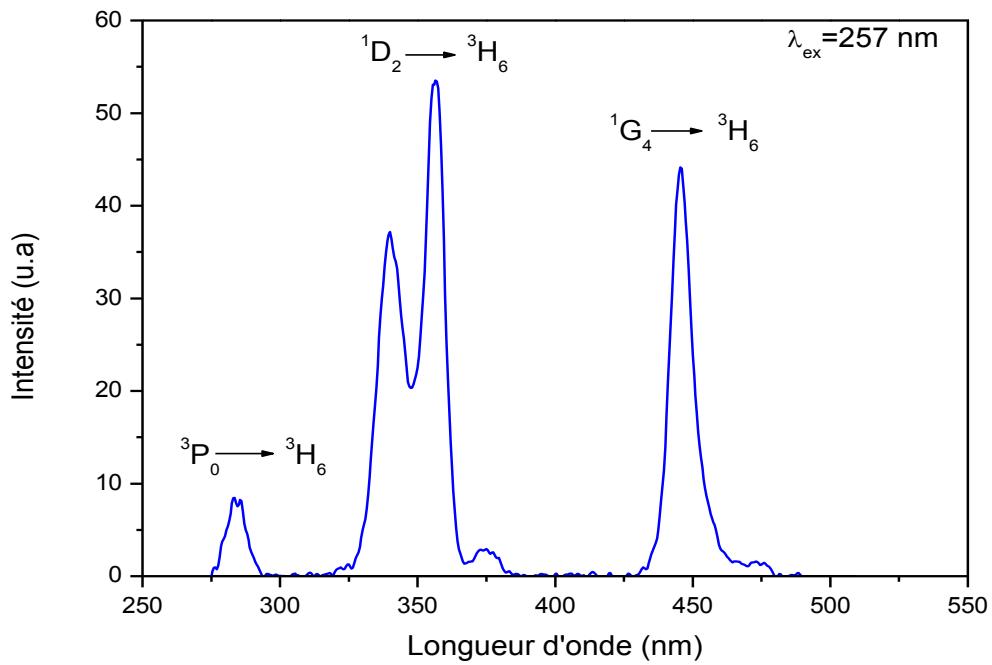


Figure IV.2.7 : Spectres d'émission des fluorescence excitées 257 nm de l'ion Tm^{3+} dans la matrice SrF_2 à température ambiante

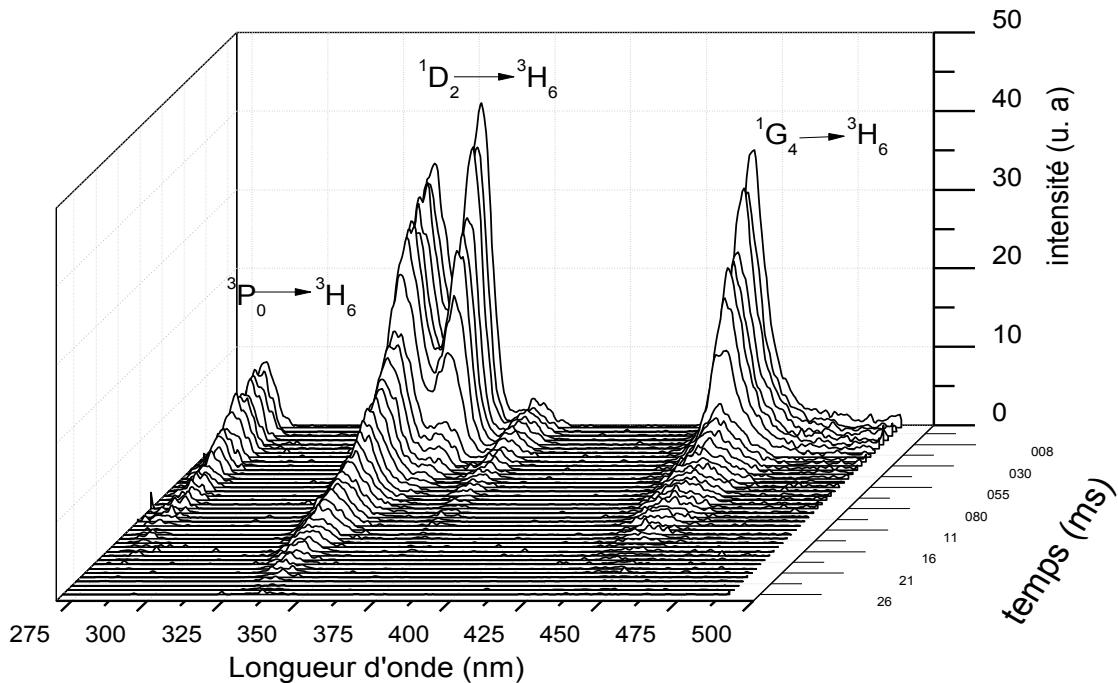


Figure IV.2.8 : Spectres d'émission résolus en temps de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%) enregistrés à température ambiante

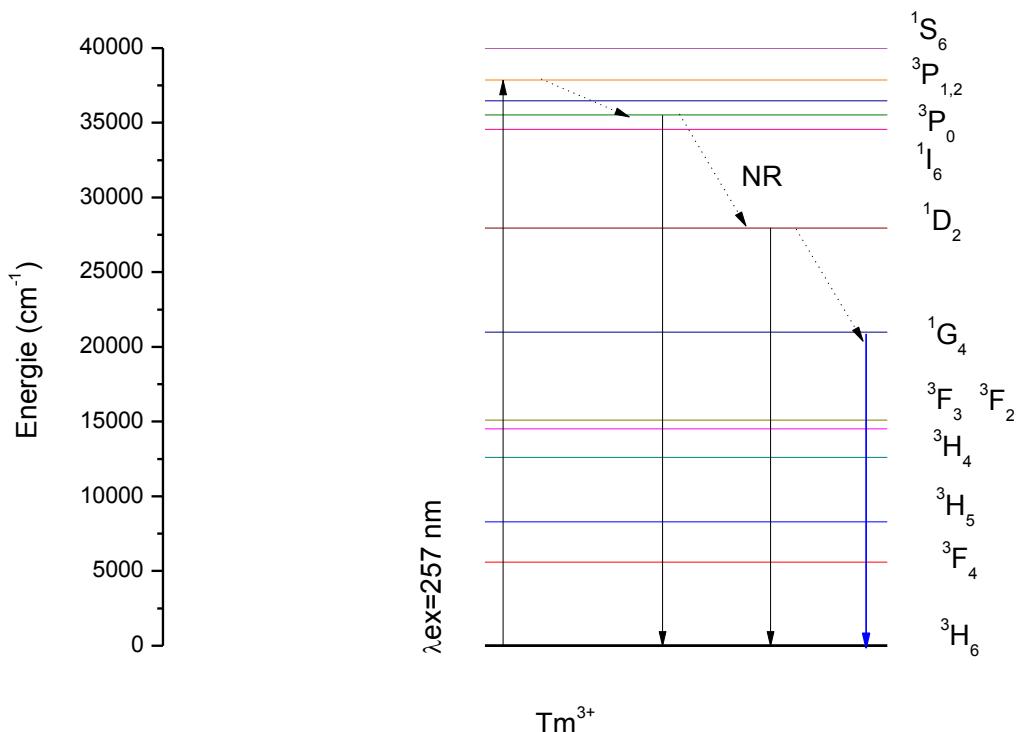


Figure IV.2.9 : Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation UV du niveau $^3\text{P}_{0, 1, 2}$ des ions Ho^{3+}

c) Dynamique de fluorescence des principales émissions des ions Tm^{3+} sous excitation Stokes
 Nous avons enregistré les courbes de déclin de fluorescence des émissions associées aux transitions $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (Figure 2. 10. (a). (b)). Chaque courbe de déclin a été ajustée par une fonction double exponentielle du type

$$y(t) = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} + Y_0$$

La durée de vie expérimentale de chaque niveau peut être alors calculée selon la relation du fit double exponentielle :

$$\tau_{exp} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Les valeurs trouvées sont : $\tau_{exp} ({}^1G_4) = 0.416$ ms, $\tau_{exp} ({}^1D_2) = 0.660$ ms. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs publiées dans la littérature pour des composés fluorures. Le déclin est double exponentiel pour les deux niveaux. Ceci reflète que la dynamique de fluorescence s'opère avec de transfert d'énergie qu'il faudra bien élucider par une investigation assez approfondie

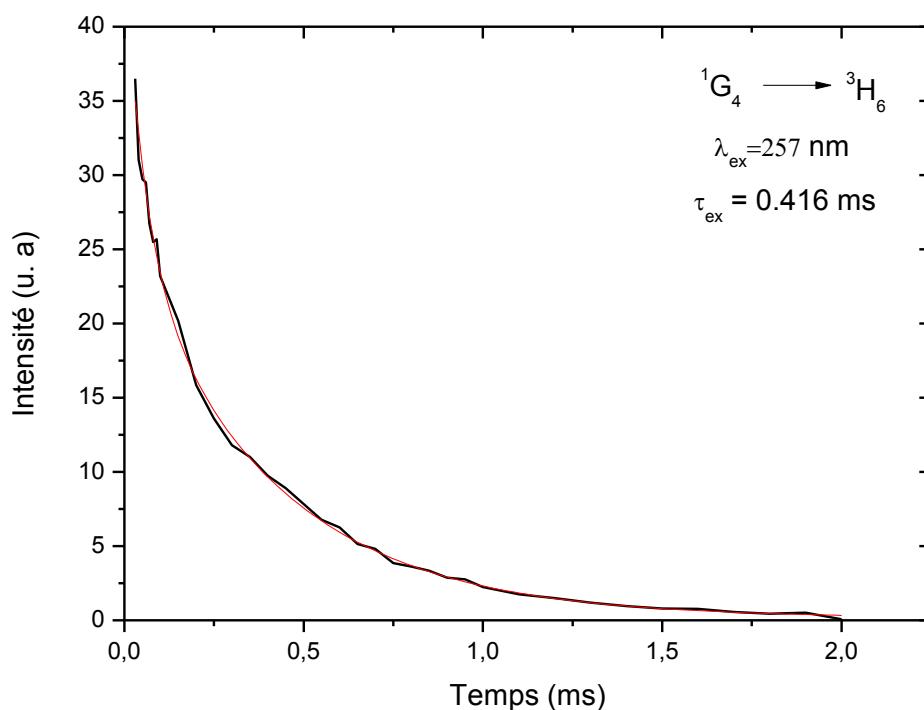


Figure IV.2.10 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau bleu 1G_4 de la matrice $SrF_2 Tm^{3+}$ (2%)

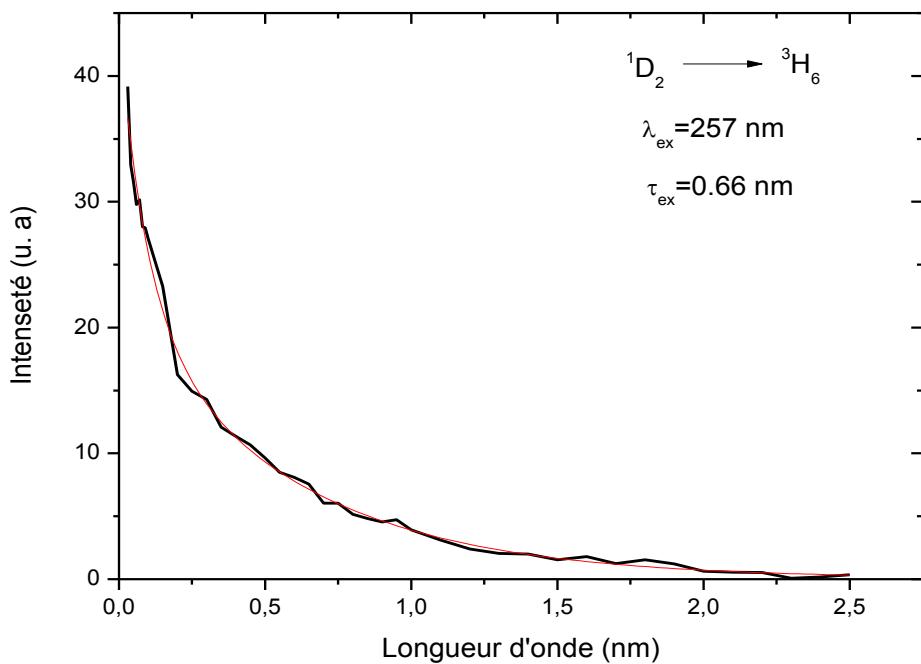


Figure IV.2.11 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau bleu 1D_2 de la matrice $\text{SrF}_2 \text{ Tm}^{3+}$ (2%)

REFERENCE

- [1] M. Voda, S. V. Nistor, V. Ghiordanescu
J. Cryst. Growth **119** (1992) 339
- [2] Zujian Wang, Xiuzhi Li, Guojian Wang, Mingjun Song, Qian Wei, Guofu Wang, Xifa Long, Optical Materials **30** (2008) 1873
- [3] Li Feng, Jing Wang Tang, Lifang Laing, Hongbin Laing, Qiang Su
J. Lumin. **124** (2007) 187
- [4] Ch. Srinivasa Rao, K. Upendra Kumar, P. Babu, C.K. Jayasankar
- [5] Tae. Hoon Lee, Jong Heo
Physical Review B **73** (2006) 144201
- [6] Sha. Jiang, Hai. Guo, Xiantao. Wei, Changkui. Duan, Min Yin.
J. Lumin **152** (2014) 195
- [7] Sh. Timur. Atabaev, Ha. Hong Thi. Vu, Do. Yang Kim, Ho. Jae Lee, Kook Hyung Kim, Yoon Hwane hwang.
J. Physics. Chemistry of Solids **73** (2012) 176
- [8] K. Kadono, T. Yazawa, M. Shojiya, Y. Kawamoto
J. Non-Cryst. Solids **274** (2000) 75
- [9] Do. P. Van, V. P. Tuyen, V. X. Quang, N. T. Thanh, Ha V. T. Thai, N M Khaidukov, Y. Lee, B. T. Huy
J. Alloys Compd. **520** (2012) 262
- [10] D. K Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J. A Hutchinson, C. W. Trussell
J. Appl. Phys. **93** (2003) 2041
- [11] A. A. Kaminskii,
Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes CRC Press, New York, 1996
- [12] A. M. Tkachuk, S. E. Ivanova, A. A. Mirzaeva, F. Pellé
Optics and Spectroscopy **111(6)** (2011) 919
- [13] B. Villacampa, V. M. Orera, R. I. Merino, R. Cases, P. J. Alonso and R. Alcala
Mat. Res. Bull., **26** (1991) 741
- [14] Brian M. Walsh,
Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices, Springer, 2006
- [15] M. A. Mondragon, J. Garcia M., W. A. Sibley, C. A. Hunt
Journal of Solid State Chemistry **76** (1988) 368
- [16] Brian M. Walsh, Guzin Armagan, Baldassare Di Bartolo, Edward A. Moddin

Second Annual Research Center for Optical Physics (RCOP) Forum
Edited by Frank Allario and Doyle Templ, October 1995

[17] M.J. Weber, B.H. Matsinger, V.L. Donlan, G.T. Surra, J. Chem. Phys. **57** (1972) 562

[18] Chengchun Zhao, Yin Hang, Lianhan Zhang, Jigang Yin, Pengchao Hu, En Ma Optical Materials **33** (2011) 1610

[19] M. Malinowski, Z. Frukacz, M. Szufińska, A. Wnuk, M. Kaczkan J. Alloys Compd. **300** (2000) 389

[20] Zujian Wang, Xiuzhi Li, Guojian Wang, Mingjun Song, Qian Wei, Guofu Wang, Xifa Long, Optical Materials **30** (2008) 1873

[21] M. Kaczkan, I. Pracka, M. Malinowski, Optical Materials **25** (2004) 345

[22] Przemysław Deren, Philippe Goldner, Olivier Guillot-Noel J. Lumin. **119-120** (2006) 38

[23] Vijay Singh, D.T. Naidu, R.P.S. Chakradhar, Y.C. Ratnakaram, Jun-Jie Zhu, Manish Soni Physica B **403** (2008) 3781

[24] T. Srikumar, M.G. Brik, Ch. Srinivasa Rao, N. Venkatramiah, Y. Gandhi, N. Veeraiah Physica B **406** (2011) 3592

[25] Hongyan Wang, Jianfu Li, Guohua Jia, Zhenyu You, Fugui Yang, Yanping Wei, Yan Wang, Zhaojie Zhu, Xiuai Lu, Chaoyang Tu J. Alloys Compd. **431** (2007) 277

[26] Jianfeng Tang, Yujin Chen, Yanfu Lin, Xinghong Gong, Jianhua Huang, Zundu Luo, Yidong Huang J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) 495401

[27] María Cinta Pujol, Jaume Massons, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Mauricio Rico, Carlos Zaldo IEEE J. Quant. Electron. **38(1)** (2002) 93

[28] A. M. Tkachuk, S. E. Ivanova, A. A. Mirzaeva, F. Pellé Optics and Spectroscopy **111(6)** (2011) 919

[29] B. Villacampa, V. M. Orera, R. I. Merino, R. Cases, P. J. Alonso and R. Alcalá Mat. Res. Bull. **26** (1991) 741

[30] M. Brian. Walsh,

Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices, Springer, 2006

[31] M. A. Mondragon, J. Garcia, M. W. A. Sibley, C. A. Hunt
Journal of Solid State Chemistry **76** (1988) 368

[32] M. Brian. Walsh, Guzin Armagan, Baldassare Di Bartolo, Edward A. Moddin
Second Annual Research Center for Optical Physics (RCOP) Forum
Edited by Frank Allario and Doyle Templ, October 1995

[33] M. J. Weber, B. H. Matsinger, V. L. Donlan, G. T. Surrati,
J. Chem. Phys. **57** (1972) 562

[34] Chengchun Zhao, Yin Hang, Lianhan Zhang, Jigang Yin, Pengchao Hu, En Ma
Optical Materials **33** (2011) 1610

[35] Do. P. Van, V. P. Tuyen, V. X. Quang, N. T. Thanh, Ha. V. T. Thai, N. M. Khaidukov,
Y Lee, B.T Huy
J. Alloys Compd. **520** (2012) 262

[36] Wang. Hongyan, Li. Jianfu, Jia. Guohua, You. Zhenyu, Yang. Fugui, Wei. Yanping,
Yan. Wang, Zhu. Zhaojie, Lu. Xiuai, Tu. Chaoyang
J. Alloys Compd. **431** (2007) 277

[37] Yanping Wei, Hongyan Wang, Fugui Yang, Zhenyu You, Jianfu Li, Zhaojie Zhu, Yan
Wang, Chaoyang Tu

[38] Bo. Zhou, Lili Tao, Clarence Yat-Yin Chan, Wei Jin, Yuen H. Tsang, Edwin Ydwin Yue-Bun Pun
J. Lumin. **137** (2013) 132

[39] T. Suhasini, B. C. Jamalaiah, T. Chengaiah, J. Suresh Kumar, L. Rama Moorty
Physica B **407** (2012) 523

[40] Bo. Zhou, Edwin. Yue-Bun Pun, Hai. Lin, Dianlai. Yang, Lihui Huang
J. Appl. Phys. **106** (2009) 103105

[41] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussédent, A. Monteil, V. K. Tikhomirov, M. Ferrari, Optical Materials **21** (2003) 743

[42] M. Diaf, A. Braud, C. Labb  , J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorg  , and M. Thuau
J. Phys. **77** (1999) 693

[43] Cao. Jiafeng, Ji. Yuexia, Li. Jianfu, Zhu. Zhaojie, Yan. Wang, You. Zhenyu, Tu. Chaoyang
J. of Luminescence **131** (2011) 1350

[44] K. Labbaci. M. Diaf

Phys. Scr. **75** (2007) 327

[45] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger,

Phys. Rev. **B 8** (1973) 47.

[46] Y. L. Lu, Y. B. Dai, Y. Yang, J. Wang, A. P. Dong, B. D. Sun,

J. Alloys Compd. **453** (2008) 482.

[47] F. Song, H. Guo, W. Zhang,

Spectrosc. Spectral Anal. **221** (2001) 1.

[48] H. Zhou, X. H. Ma, G. T. Chen, C. Y. Tu,

J. Alloys Compd. **475** (2009) 555.

[49] B. Chen,

Acta Photon. Sin. **287** (1999) 667.

[50] M.C. Pujol, F. Guell, X. Mateos, Jna. Gavalda,

Phys. Rev. **B 66** (2002) 144304

[51] Tu. Chaoyang, Li. Jianfu, Zhu. Zhaojie, Chen. Zhenqiang, Wang. Yan, Wu. Baichang

Optics Communications **227** (2003) 383

[52] Ma. Xinghua, You. Zhenyu, Zhu. Zhaojie, Li. Jianfu, Wu. Baichang, Wang. Yan, Tu.

Chaoyang,

J. Alloys Compd **465** (2008) 406

[53] Yang. Fugui, Tu. Chaoyang

J. Alloys Compd **535** (2012) 83

Conclusion générale

Conclusion

La présente thèse a pour objectif principal l'étude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des ions optiquement actifs Holmium (Ho^{3+}) et Thulium (Tm^{3+}) insérés dans les matrices CdF_2 et SrF_2 de type fluorine en vue d'applications dans le domaine de la luminescence en général ou des émissions lasers dans le domaine visible. Le choix des ions actifs (Ho^{3+} , Tm^{3+}) est lié aux nombreuses émissions dans le visible suite aux transitions à partir des niveaux supérieurs. Dans le cas des ions Ho^{3+} , il y a lieu surtout de s'intéresser aux émissions visibles verte et rouge alors que pour les ions Tm^{3+} on s'intéresse à l'émission bleue et infrarouge autour de $1.5 \mu\text{m}$ que nous n'avons pas pu enregistrer faute de montage adéquat.

Comme toute étude optique expérimentale, nous commençons par enregistrer le spectre d'absorption à température ambiante sur tout le domaine d'absorption de l'ion de terre rare en question. Nous exploitons ce spectre par le calcul de la longueur d'onde moyenne de chaque bande d'absorption et de la section efficace intégrée correspondante. De telles données sont exigées par le formalisme de Judd-Ofelt (JO) permettant de calculer en premier lieu les forces de transitions dipolaire électriques dites mesurées. Nous avons ajusté ensuite les forces de transitions calculées selon la formulation de JO aux forces de transitions dipolaires électriques mesurées au moyen des paramètres phénoménologiques de JO. Les valeurs des paramètres ainsi que celles des forces de transitions sont très acceptables et du même ordre de grandeurs que ceux donnés dans la littérature pour des matrices de même profil c'est-à-dire de types fluorures. Nous avons commenté les valeurs des paramètres de JO et nous les avons corrélés à l'environnement riche en liaison ionique en présence d'ions fluors. Les résultats obtenus sont très concluants aussi bien pour les ions Ho^{3+} dopant la matrice CdF_2 que pour les ions Tm^{3+} dopant la matrice SrF_2 . On peut déduire, de ces paramètres de JO, les propriétés radiatives des ions étudiés par le calcul des probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement ainsi que les durées de vie radiatives de l'ensemble des niveaux émetteurs des ions Ho^{3+} et des ions Tm^{3+} . Ces grandeurs sont plus qu'utiles pour sélectionner une transition laser. Par ailleurs, la connaissance des concentrations en ions dopant nous a permis de calculer la section

efficace d'absorption associée à chaque bande d'absorption. Les spectres d'excitation enregistrés pour chaque matrice nous ont permis d'identifier les longueurs d'ondes d'excitation Stokes efficaces pour obtenir le spectre d'émission de chacun des deux ions. Les ions Ho^{3+} dans CdF_2 présentent une émission verte assez intense donnant lieu à une durée de vie expérimentale de 245 μs et un rendement quantique élevé de l'ordre de 60% nettement supérieur à celui des transitions bleue et rouge avec un gain optique de 20%. Dans le cas de matrice $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$, son spectre d'émission Stokes est marqué par deux émissions intenses émanant des niveaux $^1\text{D}_2$ et $^1\text{G}_4$ vers le terminal fondamental. Ces deux émissions déclinent avec des durées de vie expérimentales assez stables de l'ordre de la demi-milliseconde.

Nous comptons faire continuer ce travail par l'enregistrement des émissions anti-Stokes pouvant donner lieu à des transferts d'énergie par up-conversion aussi bien pour la première matrice $\text{CdF}_2 : \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ où l'excitation se fait sur l'ytterbium que pour la deuxième matrice $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ par excitation sur un niveau inférieur.