

# وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI- MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

جامعة باجي مختار – عنابة

UNIVERSITE BADJI- MOKHTAR- ANNABA



Faculté des Sciences

Département de Physique

Année 2014

## THESE

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

## DOCTORAT

***Etude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des matériaux optiques dopés aux ions de terres rares pour photoconversion***

*Option : Matière et rayonnement*

Par

**LAOUAMRI-CHEDDADI AMEL**

**Directeur de Thèse :** Mr DIAF Madjid

Professeur U. Badji Mokhtar Annaba

**Devant le Jury :**

**Président** Mr GHELDANE Farid

Professeur U. Badji Mokhtar Annaba

**Examineurs**

Mr LANEZ Touhami

Professeur Université d'El Oued

Mr BOUMAZA Mohamed Seghir

Professeur Université 08 Mai 45 Guelma

**Membre invité**

Mr KHIARI Saidi

Professeur Université d'El Tarf

*À la mémoire de ma très chère mère*

## Remerciements

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon encadreur, monsieur **Madjid DIAF**, professeur à l'université d'Annaba, pour ses conseils, sa patience et la clarté de ses explications qui ont été pour moi un soutien particulièrement efficace pendant la réalisation de ce travail. Je lui suis également reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée. Il m'est impossible de lui exprimer toute ma gratitude en seulement quelques lignes.*

*Je remercie vivement monsieur **Farid GHELDANE**, professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis sensible à l'honneur que me font monsieur **Touhami LANEZ**, professeur à l'université d'El Oued et monsieur **Mohamed Seghir BOUMAZA**, professeur à l'université de Guelma, en acceptant de participer au jury chargé d'étudier cette thèse.*

*Je tiens à remercier sincèrement monsieur **Saidi KHIARI** professeur à l'université d'El Tarf pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse en tant qu'invité.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Lakhdar GUERBOUS** Maître de recherche au centre de recherche nucléaire (CRNA) Alger, pour m'avoir permis de faire les mesures optiques au sein de son laboratoire.*

*Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire **LAPLASO** pour leur patience et soutien constant et surtout monsieur **Chaouki BEN SALEM**.*

*J'ai le grand plaisir de remercier Monsieur **Abd el baki DJEROUROU**, professeur à l'Université d'Annaba pour son aide pour réaliser le spectre dans le domaine infrarouge, et pour sa grande disponibilité.*

*Je suis vivement reconnaissante à mes très chères sœurs **Nadia** et **Sihem** qui étaient toujours présentes dans les hauts et les bas parcourus durant cette thèse.*

*J'adresse mes chaleureux remerciements à mon **cher père**, mon mari **Karim**, Je ne les remercierai jamais assez pour leur gentillesse et leur générosité. À mes **sœurs** et mes **frères** et mes **neveux** surtout **Mahdi**, qui m'ont soutenu et encouragé sans cesse tout le long de mes études, à ma belle famille Laouamri*

*Enfin, au plus cher que j'ai **Asmaa** et **Meriem Lyne**.*

# *Table des matières*

## Résumé

Le travail traité dans la présente thèse concerne l'étude des propriétés spectroscopiques des ions luminescents Terbium ( $Tb^{3+}$ ) et Holmium ( $Ho^{3+}$ ) insérés dans la matrice monocristalline fluorure  $CdF_2$  en vue de cerner les potentialités d'une émission laser dans le domaine visible en premier lieu et éventuellement dans le proche infrarouge à sécurité oculaire dans un second objectif. La matrice étudiée est un composé simple de structure cristallographique cubique donc isotrope. L'analyse des spectres optiques serait alors simple à interpréter. Nous avons étudié deux échantillons séparément : le premier est un monocristal de  $CdF_2$  co-dopé par des ions  $Tb^{3+}$ - $Yb^{3+}$  et le second est aussi un monocristal de  $CdF_2$  co-dopé par des ions  $Ho^{3+}$ - $Yb^{3+}$ . Les ions dopants cette matrice sont assez riches en émissions dans le domaine des fréquences optiques soit par excitation Stokes ou anti-Stokes.

Les échantillons sont préparés par la voie de cristallogenèse Bridgman à partir de poudre expérimentale purifiée par des cycles de tirage. Les monocristaux obtenus sont de bonne qualité optique et parfaitement transparents dans un large domaine du spectre optique. Ils ne présentent pas de coloration particulière bien apparente. Nous avons dû vérifier en premier lieu, par diffraction X, la structure des échantillons élaborés. Nous avons ensuite entamé l'enregistrement à température ambiante des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation des principales luminescences suivi de l'étude de la dynamique de fluorescence de chacun des ions  $Tb^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ .

Dans le cas des échantillons  $CdF_2$  co-dopés par des ions  $Tb^{3+}$ - $Yb^{3+}$ , nous avons ciblé en premier lieu une émission par up-conversion obtenue par excitation des ions sensibilisateurs  $Yb^{3+}$  à une longueur d'onde de 980 nm au vu de la grande section efficace d'absorption correspondante. Le spectre obtenu est identique à une celui obtenu par excitation Stokes UV. Il est caractérisé par deux séries de raies bleues et vertes émanant des niveaux émetteurs  $^5D_3$  et  $^5D_4$  respectivement. Un tel spectre est marqué par une forte émission dans le vert à 542 nm qui présente un bon rendement quantique et un fort rapport de branchement. Une telle transition offre des potentialités d'émission laser.

Dans le cas des échantillons  $CdF_2$  co-dopés par des ions  $Ho^{3+}$ - $Yb^{3+}$ , nous n'avons pu que présenter les transitions Stokes par excitation UV. Le spectre d'émission obtenu est caractérisé par des émissions dans le vert et le rouge émanant des niveaux  $^5F_4$ , thermalisé avec le niveau  $^5S_2$  et  $^5F_5$  respectivement. Nous n'avons pas eu l'opportunité d'enregistrer des émissions par up-conversion pour ces échantillons.

La théorie de Judd-Ofelt appliquée aux deux matrices montre que les principaux niveaux émetteurs sont marqués par des grandeurs spectroscopiques favorables à des émissions lasers dans le domaine des fréquences optiques.

## Abstract

The work discussed in this thesis is the study of spectroscopic properties of luminescent terbium ions ( $\text{Tb}^{3+}$ ) and holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ ) inserted into the  $\text{CdF}_2$  single crystal fluoride matrix in order to identify the potential of laser emission in the visible area first location and optionally in the near infrared eye-safe in a second target. The considered matrix is a simple compound with cubic crystal structure, thus isotropic. The analysis of optical spectra would be easy to interpret. We studied both samples separately: the first is a single crystal of  $\text{CdF}_2$  co-doped with  $\text{Tb}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  ions and the second is a single crystal of  $\text{CdF}_2$  co-doped with  $\text{Ho}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  ions. The doping ions of this matrix are quite rich in the emission field of optical excitation frequencies either Stokes or anti-Stokes.

The samples were prepared by way of crystal growth from Bridgman experimental powder purified by cycles of growth. Single crystals obtained are of good optical quality and perfectly transparent in a wide range of optical spectrum. They do not present any particular coloring prominently. We have checked first, by X-ray diffraction, the structure of the prepared samples. We then started recording at room temperature absorption spectra, emission and excitation luminescence followed by the study of the dynamics of fluorescence of each ion considered in this study.

For samples  $\text{CdF}_2$  co-doped with  $\text{Tb}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  ions, we targeted first transmission by up-conversion obtained by excitation of the sensitizing  $\text{Yb}^{3+}$  ions at a wavelength of 980 nm in view of the large corresponding cross section absorption. The spectrum obtained is identical to that obtained by a Stokes UV excitation. It is characterized by two sets of blue and green lines from  $^5\text{D}_3$  and  $^5\text{D}_4$  levels respectively. Such a spectrum is marked by a strong green emission at 542 nm which has good quantum efficiency and a high branching ratio. The transition offers potential lasing.

In the case of co-doped samples  $\text{CdF}_2$  by  $\text{Ho}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$  ions, we could only present the Stokes transitions by UV excitation. The emission spectrum is characterized by emission in the green and red from the levels  $^5\text{F}_4$ , which is thermalized with the  $^5\text{S}_2$  level, and  $^5\text{F}_5$ , respectively. We have not had the opportunity to record the up-conversion process for these samples.

The Judd-Offelt theory applied to two matrices shows that the main emitting levels are marked by laser emission with efficient spectroscopic parameters in the field of optical frequencies.

## Liste des Figures

FIGURES	TITRE	PAGE
<b>Figure I-1</b>	Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s	6
<b>Figure I-2</b>	Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions	9
<b>Figure I-3</b>	Niveaux d'énergie des ions de $TR^{3+}$ dans la matrice $LaCl_3$	10
<b>Figure I-4</b>	Illustration des différents types d'élargissement à l'origine de la forme d'une transition optique. L'enveloppe inhomogène est l'enveloppe des raies homogènes propres à chaque ion	22
<b>Figure I-5</b>	Principaux processus d'interaction avec les phonons: a) processus direct, b) processus Raman, c) processus Raman intrinsèque, d) processus d'Orbach.	22
<b>Figure I-6-a</b> <b>Figure I-6-b</b> <b>Figure I-6-c</b>	principe de l'absorption Emission spontanée Emission spontanée	27
<b>Figure I-7</b>	Laser à trois niveaux ( $W_i$ probabilité de transition non radiative à partir du niveau i)	29
<b>Figure I-8</b>	Processus de relaxation croisée	30
<b>Figure I-9</b>	Transfert assisté par émission de phonons	31
<b>Figure I-10</b>	Transfert assisté par absorption de phonons	31
<b>Figure I-11</b>	Processus d'upconversion à deux photons	32

<b>Figure I-12</b>	Processus d'upconversion à deux ions	32
<b>Figure I-13</b>	Processus de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium	33
<b>Figure I-14</b>	Effet coopératif entre ions $\text{Yb}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$	34
<b>Figure I-15</b>	Diagramme d'énergie de l'ion $\text{Tb}^{3+}$	37
<b>Figure I-16</b>	Schéma du laser à quatre niveaux de l'ion $\text{Tb}^{3+}$	38
<b>Figure I-17</b>	Schéma des niveaux d'énergie et des principales transitions de l'ion $\text{Ho}^{3+}$	40
<b>Figure II-1-a</b>	la structure fluorite transition	68
<b>Figure II-1-b</b>	Zone de Brillouin du groupe d'espace $Fm3m$	45
<b>Figure II-2-a</b>	réseau non perturbé	46
<b>Figure II-2-b</b>	réseau non perturbé	46
<b>Figure II-3-a</b>	Spectre d'émission à différentes excitations à 80 °K de $\text{CdF}_2$	49
<b>Figure II-3-b</b>	Variation de $\text{Ln} (I-I_0)$ en fonction de $1/F$ sous excitation UV à 185 nm	49
<b>Figure II-4</b>	Diagramme de température à l'intérieur du four et position du creuset	51
<b>Figure II-5</b>	site tétragonal $C_{4v}$	53
<b>Figure II-6</b>	Site tétragonal $C_{3v}$	53

<b>Figure II-7</b>	Site cubique $O_h$	55
<b>Figure II-8</b>	Site dimère orthorhombique $C_{2v}$	55
<b>Figure II-9</b>	Site cluster 2:2:2 (d'après catlow	56
<b>Figure II-10</b>	Site dimère tétragonal $C_{4v}$	56
<b>Figure II-11</b>	Site orthorhombique $C_{2v}$	58
<b>Figure II-12</b>	Site tétragonal $C_{4v}$	58
<b>Figure II-13</b>	Site trigonal $C_{3v}$ (I)	60
<b>Figure II-14</b>	Site trigonal $C_{3v}$ (II)	60
<b>Figure II-15</b>	Schéma de diffraction de Bragg	62
<b>Figure II-16</b>	Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration $\theta/\theta$ de Bragg-Brentano	63
<b>Figure II-17</b>	spectrophotomètre SHIMADZU (FTIR 8400)	64
<b>Figure II-18</b>	Pastilleuse	64
<b>Figure II-19</b>	Spectrophotomètre Cary 500	65
<b>Figure II-20</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	66
<b>Figure II-21</b>	Photographie du spectromètre de Luminescence Perkin Elmer LS 50B	67

<b>Figure II-22</b>	Montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B	67
<b>Figure II-23</b>	Modes de luminescence du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B	69
<b>Figure IV-1</b>	Diagramme de diffraction de rayons X (DRX) sur poudre de CdF <sub>2</sub> : 1%Tb <sup>3+</sup> , 5%Yb <sup>3+</sup>	86
<b>Figure IV-2</b>	Spectre absorption de CdF <sub>2</sub> : Tb <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (5%)	88
<b>Figure IV-3</b>	Spectre d'absorption des deux multiplets infrarouge <sup>7</sup> F <sub>5</sub> et <sup>7</sup> F <sub>4</sub> des ions Tb <sup>3+</sup> dans CdF <sub>2</sub>	90
<b>Figure IV-4</b>	Diagramme des transitions d'émission faisant suite à l'excitation du niveau <sup>5</sup> D <sub>2</sub> des ions Tb <sup>3+</sup>	91
<b>Figure IV-5</b>	Spectre d'émission de CdF <sub>2</sub> : Tb <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (5%) ( $\lambda_{exc}=350nm$ )	92
<b>Figure IV-6</b>	Rapports entre intensités expérimentales et les probabilités de transition pour différentes transitions de l'ion Tb <sup>3+</sup> obtenus par l'analyse Judd-Ofelt	92
<b>Figure IV-7</b>	Spectre de fluorescence par upconversion des ions Tb <sup>3+</sup> par excitation des ions Yb <sup>3+</sup> de la matrice cristalline CdF <sub>2</sub> : Tb <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (5%)	94
<b>Figure IV-8</b>	Transfert d'énergie par le mécanisme d'up-conversion entre les ions Yb <sup>3+</sup> et les ions Tb <sup>3+</sup>	96
<b>Figure IV-9</b>	Variation d'intensité de luminescence par up conversion en fonction de la puissance excitatrice	96
<b>Figure IV-10</b>	Sections efficaces d'absorption et d'émission associées à la transition <sup>7</sup> F <sub>6</sub> ↔ <sup>5</sup> D <sub>4</sub>	97
<b>Figure IV-11</b>	Profils de déclin de luminescence des transitions <sup>5</sup> D <sub>3,4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> de l'ion Tb <sup>3+</sup> enregistrés à 300K	98
<b>Figure IV-12</b>	Spectre d'absorption (calibrage en densité optique) de CdF <sub>2</sub> : 1% Ho <sup>3+</sup> , 1% Yb <sup>3+</sup>	100

<b>Figure IV-13</b>	Spectre d'absorption (calibrage en section efficace d'absorption) de CdF <sub>2</sub> : 1% Ho <sup>3+</sup> , 1% Yb <sup>3+</sup> .	101
<b>Figure IV-14</b>	Spectre d'émission de CdF <sub>2</sub> : 1% Ho <sup>3+</sup> , 1% Yb <sup>3+</sup>	102
<b>Figure IV-15</b>	diagramme d'énergie partielle de Ho <sup>3+</sup> indiquant les émissions Stokes visibles sous excitation UV	102

## Liste des Tableaux

Tableau	TITRE	PAGE
<b>Tableau I-1</b>	Configuration électronique et multiplets fondamentaux des ions terres rares TR <sup>+3</sup>	7
<b>Tableau I-2</b>	Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR <sup>+3</sup> en fonction de la symétrie du champ cristallin	12
<b>Tableau II-1</b>	caractéristiques physiques et structurales de la matrice étudiée	48
<b>Tableau III-1</b>	Carrés des éléments de matrice réduits de l'ion Tb <sup>3+</sup>	81
<b>Tableau IV-1</b>	Paramètres du diagramme DRX de la matrice CdF <sub>2</sub> : 1%Tb <sup>3+</sup> , 5%Yb <sup>3+</sup>	87
<b>Tableau IV-2</b>	caractéristiques d'absorption de la matrice CdF <sub>2</sub> : Tb <sup>3+</sup> (1%), Yb <sup>3+</sup> (4%)	89
<b>Tableau IV-3</b>	Probabilités de transitions radiatives, rapports de branchement et durées de vie radiatives des ions Tb <sup>3+</sup> dans la matrice cristalline CdF <sub>2</sub>	93
<b>Tableau IV-4</b>	Longueurs d'onde moyennes ( $\bar{\lambda}$ ) et sections efficaces d'absorption ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) des différentes transitions des ions Ho <sup>3+</sup> dans la matrice CdF <sub>2</sub> .	102
<b>Tableau IV-5</b>	Forces de transition mesurées et calculées des ions Ho <sup>3+</sup> dans la matrice CdF <sub>2</sub>	103
<b>Tableau IV-6</b>	Comparaison des paramètres de Judd Offelt de l'ion Ho <sup>3+</sup> dans la matrice CdF <sub>2</sub> avec ceux obtenus dans la littérature du même ion dans des matrices fluorures.	103

## Liste des symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

$\psi, \varphi$  : Fonction d'onde

e : Charge de l'électron

h : Constante de Planck

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

c : Vitesse de la lumière

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

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

$Z^*$  : Charge efficace du noyau

$r_i$  : Distance entre le noyau et le ième 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(ri) : 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

$\chi_i$  : Fonction de spin

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

$H_0$  : Hamiltonien du champ central

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

$H_{\text{ee}}$  : Hamiltonien de l'interaction électrostatique

$H_{\text{cc}}$  : Hamiltonien du champ cristallin

$\xi$  : Constante du couplage spin orbite

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

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

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

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

$P$  : Moment dipolaire électrique

$M$  : Moment dipolaire magnétique

$4f^N$  : Configuration fondamentale

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

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

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

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

$a$  : Paramètre de maille

$n$  : Indice de réfraction

$T$ : Température

UV : Ultraviolet

VIS : Visible

IR : Infrarouge

$I(t)$ : Intensité de fluorescence

$D.O.(\lambda)$  : Densité optique

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

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

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

$\delta$  : Root -mean square en anglais

$g_n$ : Degré de dégénérescence

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

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

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

TE : Transfert d'énergie

CR : Relaxation croisée

GSA : Absorption dans l'état fondamental

ESA : Absorption dans l'état excité

NR : Relaxation multi-phonons

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: Propriétés spectroscopiques et de luminescence des ions trivalents de terres rares</b>	
I.1- Bref historique des terres rares.....	4
I-2. Paramètres fondamentaux des ions de terres rares.....	6
I-2-1. Configuration électronique.....	6
I-2-2. Termes spectroscopiques, diagramme d'énergie des terres rares.....	8
I-3. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte.....	11
I-3-1. Niveaux d'énergie des ions libres.....	13
I-3-2. Niveaux d'énergie dans l'approximation du champ central.....	15
I-3-3. Principe d'exclusion de Pauli et la dégénérescence de configuration.....	16
I-3-4. Règles de sélection pour les terres rares.....	16
I-3-5. Les niveaux d'énergie dans l'approximation de Russel-Saunders.....	18
I.4- Statistique des niveaux d'énergie.....	19
1.5 -Largeur des transitions optiques.....	20
1.6- Interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique.....	23
I-6-1. Absorption.....	23
1.6.1.1- Détermination expérimentale des sections efficaces d'absorption.....	24
1.6.2- Les transitions radiatives.....	25
1.6.2.1- Emission spontanée de photons.....	25
I-6-2.2- Emission stimulée.....	25
1.6.3- Les transitions non radiatives.....	28
I.6.4- Transfert d'énergie.....	29
I.6.4.1- Relaxation croisée.....	29
1.6.4.2- Transfert d'énergie assisté de phonons.....	30
1.6.4.3- Transfert par upconversion.....	31
I.6.4.4- Transfert d'énergie par down-conversion.....	32
I.6.4.5- Effet coopératif.....	34

I.7. Rendement quantique de la fluorescence.....	35
1.8- Caractéristiques spectroscopiques des ions étudiés de TR <sup>3+</sup> .....	35
1.8.1- l'ion Ytterbium Yb <sup>3+</sup> .....	35
1.8.2- L'ion terbium Tb <sup>3+</sup> .....	36
1.8.3- l'ion Holmium Ho <sup>3+</sup> .....	39
<b>Bibliographie</b> .....	41

## **CHAPITRE II : Protocoles expérimentaux et propriétés structurales, physico-chimiques du fluorure de cadmium**

II.1- Structure cristallographique des fluorites.....	44
II-2. Caractéristiques physique et structurales de la matrice CdF <sub>2</sub> .....	47
II-3. Méthode de croissance des cristaux.....	49
II.4- Activation du fluorure de Cadmium par les ions lanthanides.....	52
II.4.1- Compensation par F <sup>-</sup> interstitiel.....	52
II-4-2. Compensation par Na <sup>+</sup> .....	57
II-4-3. Compensation par O <sup>2+</sup> .....	59
II. 5 Montages et appareillages de caractérisation.....	61
II. 5. 1 Diffractions par rayon X (DRX) .....	61
II. 5.1.1 Principe « Loi de Bragg » .....	61
II.5.1.2 Dispositif expérimental.....	62
II -5.2 Spectroscopie d'absorption à température ambiante.....	63
II.5.2.1. Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	63
II.5.2.2. Spectrophotomètre UV-Visible proche infrarouge.....	65
II. 5.3 Photoluminescence à température ambiante.....	66
II. 5.3 .1 Spectromètre à monochromateur.....	66
II. 5.3.2 Spectroscopie de luminescence.....	68
II. 5.3.2.a Fluorescence.....	68
II. 5.3 .2.b Phosphorescence.....	68
II. 5.3.3 Enregistrement des spectres d'excitation .....	69
II. 5.3.4 Enregistrement des déclin de fluorescence.....	70

<i>Bibliographie</i> .....	71
----------------------------	----

### CHAPITRE III: Paramètres spectroscopiques basées sur le formalisme de Judd-Ofeltt

III.1. Théorie de Judd-Ofelt.....	73
III. 2. Forces de transitions radiative.....	74
III. 2.1. Transitions dipolaires magnétiques.....	74
III. 2. 2. Transitions dipolaires électriques.....	74
III. 3. Forces d'oscillateur.....	76
III. 4. Calcul des coefficients de Judd-Ofelt.....	76
III. 5. Cristaux uniaxes.....	78
III.6. Probabilités de transitions radiatives.....	79
III. 7. Eléments de matrice réduits .....	80
III.7. 1. Eléments de matrice réduits de l'opérateur U (t) .....	80
III.7. 2. Eléments de la matrice réduits de l'opérateur $(\vec{L} + 2\vec{S})$ .....	81
III.8. Calcul de la section efficace d'émission.....	82
III.8. 1. Méthode de réciprocité.....	82
III. 8. 2. Méthode de Füchtbauer-Ladenburg.....	83
<i>Bibliographie</i> .....	85

### CHAPITRE IV: Caractérisations structurale et spectroscopique des matrices cristallines CdF<sub>2</sub>: 1%Tb<sup>3+</sup>, 5%Yb<sup>3+</sup> et CdF<sub>2</sub>: 1%Ho<sup>3+</sup>, 1%Yb<sup>3+</sup>

IV.1. Caractérisations structurale et spectroscopique de la matrice.....	86
CdF <sub>2</sub> : 1% Tb <sup>3+</sup> , 5% Yb <sup>3+</sup>	
IV.1.1. Caractérisation structurale de la matrice cristalline .....	86
CdF <sub>2</sub> : 1% Tb <sup>3+</sup> , 5% Yb <sup>3+</sup>	
IV.1.2. Spectres d'absorption à température ambiante.....	88
a) Domaine d'absorption en utilisant un spectrophotomètre Carry 500.....	88
b) Domaine d'absorption en utilisant un spectrophotomètre infrarouge FTIR.....	90
IV.1.3. Spectroscopie d'émission de la matrice CdF <sub>2</sub> : Tb <sup>3+</sup> (1%) Yb <sup>3+</sup> (5%).....	90

a) Emission Stokes sous excitation UV.....	90
b) Emission anti-Stokes sous excitation infrarouge ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ).....	94
IV.1.4. Calibrage de l'intensité de l'émission bleue en section efficace.....	97
IV.1.5. Dynamique de fluorescence des principaux niveaux émetteurs du terbium.....	97
IV. 2. Caractérisation spectroscopique de la matrice $\text{CdF}_2: \text{Ho}^{3+} (1\%), \text{Tb}^{3+} (1\%)$ .....	99
IV. 2.1. Spectroscopie d'absorption.....	99
IV.2.2. Propriétés de photoluminescence de la matrice $\text{CdF}_2: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .....	104
a) Spectre d'émission.....	104
b) Probabilité d'émission radiative.....	106
<b><i>Bibliographie</i></b> .....	108
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	110

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

En Optique moderne, les 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. L'une des applications les plus connue et réputée est le laser YAG : Nd<sup>3+</sup>. Les matériaux de type MF<sub>2</sub>, où M est élément alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr), Pb ou 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. Les ions de terres rares jouent également un rôle crucial dans les matériaux luminescents économes en énergie tels que des luminophores pour lampes fluorescentes, les tubes à rayons cathodiques (CRT) et les écrans plasma ainsi que des agents sensibilisateurs.

Les plus remarquables applications des ions de terres rares sont également des éléments importants des détecteurs de rayonnement à haute énergie pour des applications telles que l'imagerie numérique de radiographie, la tomographie par émission de positons (TEP), la physique des particules de haute énergie. Ces matériaux scintillateurs absorbent l'énergie à partir de particules de haute énergie, les rayons gamma ou des rayons X et la convertissent en lumière visible ou ultraviolette qui peut être détecté par des moyens classiques, tels que des tubes photomultiplicateurs ou des photodiodes. Les matériaux lutécium fournissent la haute densité nécessaire à l'absorption efficace du rayonnement incident, et les ions cérium sont les centres actifs dans certains des matériaux scintillateurs rapides et les plus efficaces disponibles comme YAlO<sub>3</sub>:CeF<sub>3</sub>, Ce<sup>3+</sup> et en particulier Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (LSO): Ce<sup>3+</sup>, qui est largement utilisé dans les applications médicales.

Ces ions lanthanides incorporés dans des matrices hôtes cristallines ou vitreuses 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

## *Introduction générale*

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 Diecke" classique. Ces propriétés permettent non seulement 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 porte sur les propriétés optiques et optoélectroniques des matériaux de 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, phosphores, scintillateurs et les autres applications. Pour améliorer notre compréhension de ces matériaux, une variété de techniques expérimentales sont employées (Absorption, Excitation, Photoluminescence, DRX,...) et sont couplées avec la modélisation théorique (Théorie de Judd-Ofelt) dans le but de bien cerner les propriétés observées. Ainsi, la spectroscopie d'absorption des transitions interconfigurationnelles  $4f^n - 4f^n$  est l'un des points centraux de mon travail.

La présentation de ce travail est organisée en quatre parties tout à fait distinctes

- La première partie s'attachera à décrire les propriétés optiques 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 certains éléments de la théorie de groupe, la mécanique quantique...etc.
- Le second chapitre est consacré à la description des différentes matrices étudiées et à la technique d'enregistrement des spectres d'absorption, d'émission, d'excitation, déclin de fluorescence et diffraction par rayons X (DRX) des ions  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$  et des ions  $Ho^{3+}/Yb^{3+}$  dans la matrice cristalline fluorée  $CdF_2$  à température ambiante.
- 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 transitions 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 les matrices hôtes. L'analyse des grandeurs spectroscopique également peut être estimée à partir des

## *Introduction générale*

spectres d'émission, le gain optique des transitions les plus intense qui peuvent ne fournie l'émission laser.

Le quatrième et dernier chapitre est dédié à l'ensemble des résultats obtenu sur les deux matrices étudiées, en l'occurrence  $\text{CdF}_2: \text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{CdF}_2: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

Nous vérifions, tout d'abord, leur structure par DRX. Ensuite, nous entamons l'enregistrement des spectres d'absorption sur spectrophotomètre. Lorsque l'un des ions luminescents disposent de niveaux énergétiques très proches au niveau fondamental d'absorption, nous recourons à des spectrophotomètres de type FTIR comme se fut le cas des ions  $\text{Tb}^{3+}$  qui ont des niveaux d'énergie dans le moyen infrarouge (MIR).

Nous sondons ensuite, le potentiel d'émission de nos matrices par l'enregistrement de spectres d'excitation qui présentent les bandes à exciter pour obtenir l'émission voulue.

Nous avons dû aussi explorer les émissions anti-stokes de la matrice  $\text{CdF}_2: \text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  en excitant dans l'infrarouge les ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

Nous sondons aussi la dynamique de fluorescence du niveau émetteur ciblé.

L'analyse par le biais du formalisme de Judd-Offelt a permis d'évaluer les performances d'émission des deux matrices étudiées.

Il y va sans dire qu'un tel travail de caractérisation spectroscopique n'a pas de fin réelle. Il nous reste à explorer la fluorescence anti-stokes de la matrice  $\text{CdF}_2: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  par excitation aussi bien des ions  $\text{Yb}^{3+}$  que les ions luminescents  $\text{Ho}^{3+}$  eux-mêmes. La luminescence est certainement fonction de la concentration, il y aura lieu de faire une investigation des propriétés de luminescence en fonction de la concentration des ions activateurs.

*Propriétés spectroscopiques  
et de luminescence des ions  
trivalents de terres rares*

## I.1. Bref historique sur les terres rares

En 1794 Gadolin signala une nouvelle terre (élément sous forme d'oxyde) dans un minerai provenant de la carrière d'Ytterby près de Stockholm. Cette terre fut nommée yttria. Ce fut le point de départ de la découverte des terres rares. À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, on désigne sous ce vocable Terres Rares «un certain nombre de sesquioxydes difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques diffèrent extrêmement peu» [1]. Cette forte ressemblance chimique a rendu difficile la découverte et l'analyse des différentes terres rares qui ne sont possibles que si l'on arrive à isoler et purifier suffisamment les différents éléments contenus dans un minerai. À ce titre, M.G. Urbain a écrit en 1900 : «Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances ! » [2]. L'histoire de la découverte du néodyme est un exemple de ces difficultés.

En 1842, Mosander découvre un élément le didyme du grec διδυμοι qui signifie jumeau. Il a été nommé ainsi car il se trouve toujours en présence d'une autre terre rare soit le lanthane soit le cérium. Longtemps, le didyme fut considéré comme un élément unique auquel Zsciesche a attribué un poids atomique de 142 g/mol en 1869 [1]. Mendeleev a de son côté proposé une formule chimique pour l'oxyde de didyme :  $Di_2O_3$ . En 1878, M. Delafontaine émit l'hypothèse selon laquelle le didyme est probablement un mélange de plusieurs corps [3]. Et par la suite, du minerai dont est extrait ce didyme plusieurs éléments ont été isolés [4]:

- la samarskite (oxyde de samarium) par M. Lecoq de Boisbaudran,
- le decepium par Delafontaine qui s'est avéré être une fausse piste,
- $Y\alpha$  et  $Y\beta$  par Marignac qui seront identifiés comme étant le gadolinium et le samarium.

Enfin, en 1885, M. Auer de Welsbach décomposa le didyme exempt de samarium en néodyme et praséodyme. Néodyme signifiant nouveau jumeau (du grec νεο) et praséodyme jumeau vert car les sels de praséodyme sont verts tandis que ceux de néodyme sont rouges. Par la suite, différentes hypothèses ont été émises selon lesquelles le néodyme et le praséodyme ne seraient pas des corps simples. Une décomposition du praséodyme en 3 éléments et du didyme en 9 autres éléments a même été proposée [2]. Ces exemples montrent les nombreuses fausses routes et les difficultés qui ont jalonné la découverte des terres rares. Elles sont dues aux moyens limités disponibles à l'époque pour faire ces études : la chimie et la spectroscopie à l'étincelle ou par absorption. Or les propriétés chimiques des terres rares sont très voisines et les spectres d'absorption et de fluorescence des terres rares sont complexes. Ils n'ont pu être réellement compris qu'avec l'avènement de la mécanique quantique.

En 1900 [2], le groupe des terres rares comprenait les lanthanides sans le prométhium (découvert en 1945), l'euporium (découvert en 1901), et le lutétium (découvert en 1907) mais avec l'yttrium, et le scandium qui sont dans la même colonne atomique que lanthane et le thorium, le premier actinide. La définition des terres rares a ensuite évolué dans la première moitié du XXe siècle. Avec l'avènement de la description quantique des atomes, une nouvelle définition des terres rares a vu le jour. On considère comme terre rare [5] les éléments caractérisés par le remplissage progressif des orbitales électroniques 4f et 5f.

Selon cette définition, utilisée par les spectroscopistes, les terres rares comprennent la série des lanthanides commençant par le cérium ( $Z = 58$ ) et se terminant par le lutécium ( $Z = 71$ ) ainsi que la série des actinides commençant par le thorium ( $Z = 90$ ) et se terminant par le lawrencium ( $Z = 103$ ). Les chimistes ajoutent le lanthane dans les lanthanides et l'actinium dans les actinides bien qu'ils ne possèdent pas d'électron 4f ni 5f. L'yttrium et le scandium peuvent être aussi considérés comme terres rares. On a ainsi une définition des terres rares d'un point de vue chimique qui comprend les éléments de la colonne IIIA du tableau périodique, auxquels on ajoute les lanthanides et parfois les actinides.

Les terres rares ont de nombreuses utilisations industrielles [6] liées à leurs propriétés chimiques, optiques et nucléaires. Les utilisations optiques regroupent la coloration des verres et des céramiques ainsi que la fabrication de verres transparents à hauts indices comprenant du lanthane. Leurs propriétés de luminescence sont mises en oeuvre dans des produits courants. Par exemple, les luminophores rouges des téléviseurs sont réalisés avec de l'oxysulfure d'yttrium activé par des ions europium et les manchons candoluminescents des lampes à gaz de camping sont faits de nitrates de cérium et de thorium qui se transforment en oxydes lors de la première utilisation. Ce fut, avec la pierre à briquet faite en alliage de fer et de mischmétal (un mélange de terres rares) la première application industrielle des terres rares mise au point en 1891. À tous ces exemples, il ne faut pas oublier d'ajouter l'utilisation des ions terres rares comme éléments actifs dans les lasers solides et les amplificateurs optiques.

Peu après l'obtention de l'effet laser par Maiman [7] en 1960 dans un cristal de rubis dopé au chrome, Sorokin et al. [8] ont obtenu en 1961 la première émission laser d'une terre rare en utilisant un cristal de  $\text{CaF}_2$  dopé avec des ions samarium divalents  $\text{Sm}^{2+}$ . La même année, l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  fut employé dans une matrice de  $\text{CaWO}_4$  pour obtenir un laser à 4 niveaux et à faible seuil d'excitation par Johnson et Nassau [9]. Actuellement, le cristal  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  est le matériau le plus utilisé pour réaliser des lasers solides en dehors des semi-conducteurs. Ceci résulte de ses propriétés spectroscopiques et thermiques ainsi que de sa stabilité chimique.

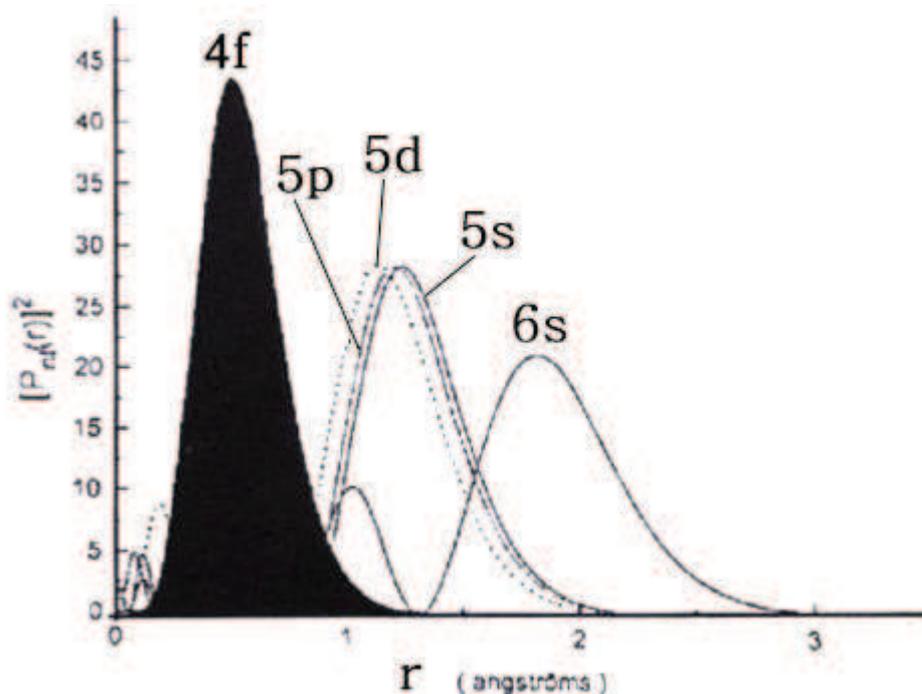
## I.2. Paramètres fondamentaux des ions de terres rares

### I.2.1. Configuration électronique

L'intérêt que suscitent les propriétés spectroscopiques des terres rares est une conséquence de leur structure électronique. Les lanthanides ont la structure du xénon à laquelle s'ajoutent des électrons 4f, 5d et 6s.



Ce qui veut dire que le remplissage de la couche 4f se fait alors que les couches externes 5d et 6s sont totalement ou partiellement remplies. Cette couche 4f présente une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches 5s et 5p qui lui sont pourtant inférieures en énergie (Figure I.1). Ce confinement de l'orbitale 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures et, comme on le verra, du champ cristallin. Ce blindage électrostatique explique aussi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté [10].



**Figure I.1 :** Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s [11]

Les configurations électroniques des ions terres rares  $TR^{3+}$  ainsi que le niveau fondamental sont illustrés dans le tableau ci-dessous.

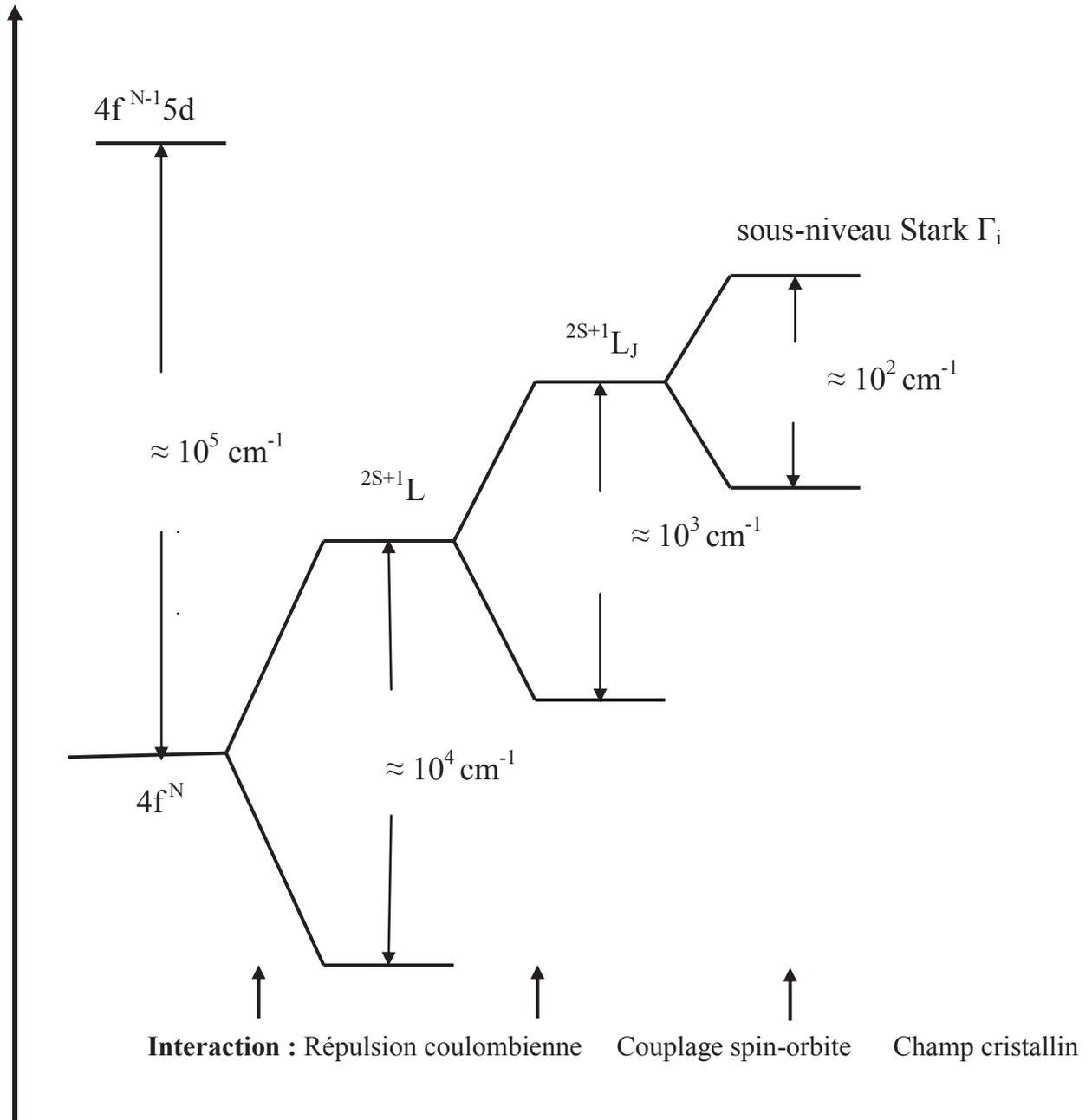
**Tableau I.1:** Configuration électronique et multiplets fondamentaux des ions terres rares  $TR^{3+}$  [12]

Numéro atomique	Ion de terre rare	Configuration électronique	Multiplet fondamental
57	$La^{3+}$	$[Xe] 4f^0$	$^1S_0$
58	$Ce^{3+}$	$[Xe] 4f^1$	$^2F_{5/2}$
59	$Pr^{3+}$	$[Xe] 4f^2$	$^3H_4$
60	$Nd^{3+}$	$[Xe] 4f^3$	$^4I_{9/2}$
61	$Pm^{3+}$	$[Xe] 4f^4$	$^5I_4$
62	$Sm^{3+}$	$[Xe] 4f^5$	$^6H_{5/2}$
63	$Eu^{3+}$	$[Xe] 4f^6$	$^7F_0$
64	$Gd^{3+}$	$[Xe] 4f^7$	$^8S_{7/2}$
65	$Tb^{3+}$	$[Xe] 4f^8$	$^7F_6$
66	$Dy^{3+}$	$[Xe] 4f^9$	$^6H_{15/2}$
67	$Ho^{3+}$	$[Xe] 4f^{10}$	$^5I_8$
68	$Er^{3+}$	$[Xe] 4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
69	$Tm^{3+}$	$[Xe] 4f^{12}$	$^3H_6$
70	$Yb^{3+}$	$[Xe] 4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
71	$Lu^{3+}$	$[Xe] 4f^{14}$	$^1S_0$

## I.2.2. Termes spectroscopiques, diagramme d'énergie des terres rares

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

- La répulsion coulombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie conduit aux termes  $^{2S+1}L$  de l'ion libre qui sont dégénérés chacun  $(2S+1)(2L+1)$  fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- Le couplage spin-orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets  $^{2S+1}L_J$ . L'ordre de grandeur de l'éclatement est de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- L'effet du champs cristallin, de l'ordre de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , sur ces multiplets et qu'il les divise en sous-niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  selon la symétrie du champ cristallin. Si J est entier, il y aura au maximum  $2J+1$  sous niveaux Stark, si J est demi- entier, il y aura au plus  $J+1/2$  sous niveaux [13]. L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets est représenté sur la figure I. 2. Dieck et ses collaborateurs [14] ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration  $4f^N$  pour les ions  $TR^{3+}$  du Cérium à l'Ytterbium dans la matrice  $\text{LaCl}_3$  Chlorure de Lanthane). Ce travail est reporté sur la figure I. 3 qui représente un outil de base pour la spectroscopie de ces ions.



**Figure I.2:** Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions [15]

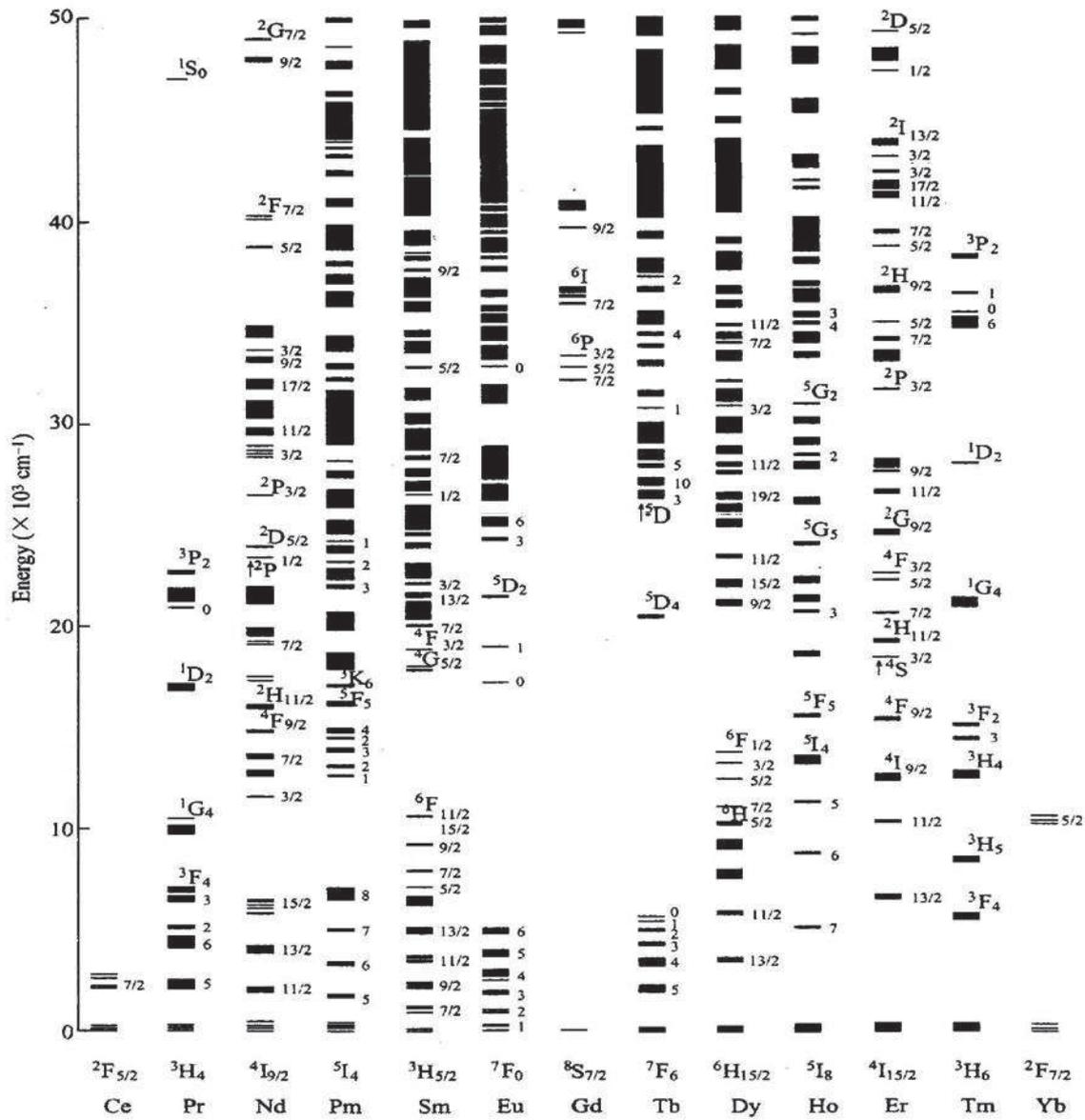


Figure I.3: Niveaux d'énergie des ions de TR<sup>3+</sup> dans la matrice LaCl<sub>3</sub> [14]

### I.3. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

Les matériaux lasers solides sont composés d'une matrice monocristalline ou vitreuse, inerte et d'une ou plusieurs sortes d'ions actifs. Ces dopages en ions actifs représentent quelques pour cents de l'ion substitué par le dopant. Les dopants les plus communs pour les lasers à longueur d'onde fixe sont les ions de terres rares trivalents [15]. Si un ion de  $TR^{3+}$  est introduit dans une matrice hôte, qu'elle soit amorphe ou cristalline, les électrons de la couche  $4f^N$  vont interagir avec le champ électrostatique généré par les ions plus proches voisins. La symétrie sphérique de l'ion libre est alors rompue et le champ cristallin dans lequel se trouve l'ion dopant est grandement dépendant de la symétrie du site occupé.

Cependant, la couche  $4f^N$  étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches  $5s^2$  et  $5p^6$ , l'effet du champ cristallin, restera assez faible. Ce phénomène d'écrantage permet d'étudier les champs cristallins comme une perturbation appliquée à l'ion libre [16]. L'Hamiltonien représentant l'ion  $TR^{3+}$  dans la matrice est la somme de l'Hamiltonien de l'ion libre et de l'Hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active  $4f$  avec les champs électrostatiques dû à l'environnement cristallin.

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (I-2)$$

Cette interaction entre les électrons  $4f$  et le champ cristallin aura pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence des multiplets  $^{2S+1}L_J$ . Il peut donc apparaître un maximum de  $(2J+1)$  sous-niveaux d'énergie, aussi appelés sous-niveaux Stark [16].

Le groupe ponctuel de symétrie du site occupé par l'ion actif joue également un rôle dans la détermination de la dégénérescence d'un multiplet comme le montre le tableau I. 2 [17].

**Tableau I. 2 :** Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR<sup>+3</sup> en fonction de la symétrie du champ cristallin [17]

Structure	Symétrie du site	J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1=1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubic	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	D <sub>6h</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>6v</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6h</sub> , C <sub>3h</sub> , C <sub>6</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	D <sub>3d</sub> , C <sub>3v</sub> , D <sub>3</sub> , C <sub>3i</sub> , C <sub>3</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	D <sub>4h</sub> , D <sub>2d</sub> , C <sub>4v</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4h</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub>	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombic	D <sub>2h</sub> , C <sub>2v</sub> , D <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinic	C <sub>2h</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinic	C <sub>i</sub> , C <sub>1</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J=1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		J+1/2	=2	4	6	8	10	12	14	16
Cubic	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	18								
		1	1	2	3	3	4	5	5	6
Other lower Symmetry types		1	2	3	4	5	6	7	8	9

### I.3.1. Niveaux d'énergie des ions libres

Les niveaux d'énergie d'ion libre sont déterminés par un nombre de réactions qui influent sur l'ensemble :

- l'interaction électrostatique des électrons avec le noyau.
- l'interaction électrostatique des électrons entre eux.
- l'interaction magnétique du spin d'électron avec le mouvement rationnel (interaction spin-orbite).

Dans le but de trouver les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes associées, il est exigé de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H_{\text{ion libre}} \Psi = E\Psi \quad (\text{I. 3})$$

Où  $H_{\text{ion libre}}$  est l'Hamiltonien de l'ensemble des électrons et qui représente :

- $\sum p_i^2 / 2m$  - la somme des opérateurs d'énergie cinétique de chaque électron :
- $\sum e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}$  - la somme des énergies d'interactions mutuelles entre les électrons :
  - la somme des énergies potentielles de tous les électrons dans le champ du noyau :
- $-\sum Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r_i$

$\xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$  -le terme du couplage spin-orbite :

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

- $r_i$  est la distance entre le noyau et le  $i^{\text{ème}}$  électron
- $r_{ij}$  est la distance entre les deux électrons  $i$  et  $j$
- $\vec{L}_i, \vec{S}_i$  sont respectivement le moment cinétique orbital et de spin de l'électron  $i$
- $\xi(r_i)$  la constante du couplage spin-orbite associé à chaque électron et qui ne dépend que de la distance électron-noyau.

On note que cet Hamiltonien n'a pris en considération aucune influence relative dans l'ion ; c'est-à-dire les interactions magnétiques liées à la structure d'électron (interaction spin-spin) et les interactions liées à la structure du proton c'est-à-dire l'interaction des moments magnétiques orbitaux et du spin des électrons avec le moment magnétique du noyau car ces interactions sont faibles par comparaison avec les interactions électrostatiques et l'interaction spin-orbite.

Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, l'Hamiltonien est trop compliqué et la résolution de l'équation de Schrödinger nous oblige de faire plusieurs approximations et comme première approximation on néglige l'interaction spin-orbite.

Dans la relation (I-4) le dernier terme (en  $1/r_{ij}$ ) pose de gros problèmes de calcul ; pour cette raison, on a l'habitude de faire « l'approximation du champ central » en introduisant l'opérateur énergie potentielle  $U(r_i)$  du  $i^{\text{ème}}$  électron, de symétrie sphérique.

Dans cette approximation, on considère que chaque électron se déplace indépendamment dans le champ du noyau et dans le champ central formé des potentiels coulombiens des autres électrons moyennés sphériquement.  $U(r_i)$  représente donc la superposition de ces différents potentiels.

$$H_{\text{champcentral}} = \sum_{i=1}^N \left( P_i^2 / 2m + U(r_i) \right) \quad (\text{I. 5})$$

Et comme deuxième approximation il faut corriger les résultats de l'approximation précédente en ajoutant les termes négligés.

L'Hamiltonien plus exacte (I.4) de l'ion libre peut évidemment être mis sous la forme :

$$H_{\text{ionlibre}} = \sum_{i=1}^N \left( P_i^2 / 2m + U(r_i) \right) + \sum_{i=1}^N \left( -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r_i - U(r_i) \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{I.6})$$

Il apparaît ainsi comme la somme de trois Hamiltoniens :

L'Hamiltonien du champ central  $H_{\text{champ central}}$

L'Hamiltonien électrostatique correctif  $H_{\text{correctif}}$

L'Hamiltonien de couplage spin-orbite  $H_{\text{spin-orbite}}$  :

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left( -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r_i - U(r_i) \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \quad (\text{I. 7})$$

$$H_{\text{S.O}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{I. 8})$$

L'Hamiltonien de l'ion libre peut s'écrire :

$$(\text{I. 9}) H_{\text{ionlibre}} = H_{\text{champcentral}} + H_{\text{corr}} + H_{\text{S.O}}$$

### I. 3.2. Niveaux d'énergie dans l'approximation du champ central

Dans ce paragraphe, on néglige les deux termes  $H_{\text{correctif}}$  et  $H_{S,O}$  qui représentent l'Hamiltonien perturbé et on s'intéresse seulement à l'Hamiltonien non perturbé :  $H_{\text{champ central}}$  que l'on peut écrire :

$$h_i = p_i^2 / 2m + U(r_i) \quad \text{Où} \quad H_{\text{champcentral}} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{I. 10})$$

Et qui est associé à l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_{\text{champcentral}} \Phi_c = \sum_{i=1}^N h_i \Phi_c = E_c \Phi_c \quad (\text{I. 11})$$

On peut trouver les valeurs propres et les fonctions d'onde associées à l'Hamiltonien  $H_{\text{champ central}}$  à partir de chacun des termes indépendants  $h_i$  qui représente l'Hamiltonien d'un électron se déplaçant indépendamment dans le champ du noyau et dans le champ central formé des potentiels coulombiens des autres électrons moyennés sphériquement ;  $U(r_i)$ .

La recherche de ces valeurs propres nécessite l'utilisation de la méthode de séparation des variables qui permet de déduire les niveaux d'énergie en fonction des deux nombres quantiques :

Principal  $n$  et orbital  $l$  :  $\varepsilon = \varepsilon(n, l)$ .

Les électrons qui ont le nombre quantique principal  $n$  appartiennent à la même couche et si ces électrons appartenant à la même couche ont le même nombre quantique orbital  $l$ , on dit qu'elles appartiennent à la même sous-couche.

Chaque niveau d'énergie est représenté par le nombre  $n$  et le nombre  $l$  : (s, p, d, f, ...) qui correspond aux valeurs (0, 1, 2, 3, ...) respectivement.

L'énergie totale pour un ensemble composé de  $N$  électrons est la somme des énergies  $\varepsilon_i$  de chaque électron mis tous seul dans le potentiel  $U(r_i)$ .

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i, l_i} \quad (\text{I.12})$$

La fonction d'onde propre à  $N$  électrons associée à  $H_{\text{champ central}}$  peut se mettre sous la forme d'un déterminant de Slater (fonction d'onde antisymétrique) de façon à satisfaire le principe d'exclusion de Pauli.

L'ensemble des états propres associés à la même énergie  $E_{nl}$  représentent une sous couche et pour déterminer l'état des électrons il faut déterminer d'abord la sous couche auquel appartiennent ces électrons.

### **I.3.3. Principe d'exclusion de Pauli et la dégénérescence de configuration**

L'état d'un électron, dans l'atome ou le noyau, est déterminé à partir de quatre nombres quantiques:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ . Suivant le principe de Pauli, deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique ce qui implique qu'il ne peuvent pas avoir les même quatre nombres quantiques.

Ce principe nous permet de déterminer le nombre maximal des électrons appartenant à la même sous couche ( $2(2l+1)$ ) et celles appartenant à chaque couche ( $2n^2$ ). Ce principe permet également de préciser le degré de dégénérescence d'une configuration électronique quelconque, c'est-à-dire le nombre d'états permis pour cette configuration.

Pour un sous-niveau identifié par le nombre quantique  $l$  contenant  $N$  électrons, sa dégénérescence est donnée par la relation suivante :

$$[2(2l+1)] / (2(2l+1)-N) ! N ! \quad (I. 13)$$

La dégénérescence totale de cette configuration est le produit des dégénérescences de chaque sous niveau, les sous niveaux remplis ne sont pas dégénérés ce qui implique que la dégénérescence de la configuration est celle de sous niveau rempli.

Dans le cas des ions de terres rares avec la configuration électronique  $[X_e] 4f^N$  la dégénérescence est :

$$14 ! / N ! (14-N) ! \quad (I. 14)$$

### **I.3.4. Règles de sélection pour les terres rares**

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

- Dipolaire Electrique (DE)

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

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

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0$$

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

Les règles de sélection pour la transition dipolaire magnétique sont:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0$$

Les transitions dipolaires magnétiques ne sont pas d'ailleurs permises qu'entre états appartenant à une même configuration. Les règles en  $\Delta S$  et  $\Delta L$  ne les permettent qu'entre les niveaux de l'état

$$^{2S+1}L.$$

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

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L, \Delta J \leq 2, \text{ sauf pour } 0 \leftrightarrow 0$$

Les probabilités de ces transitions diffèrent fortement: la transition dipolaire électrique possède la probabilité la plus élevée, d'ordre de grandeur, dans le cas d'une transition permise, d'environ  $10^8 \text{ s}^{-1}$  [18]. Les autres transitions présentent, par rapport à celle-ci, des probabilités de transition de l'ordre de:

$$P_{DM} = 10^5 \cdot P_{DE} = 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$P_{QE} = 10^8 \cdot P_{DE} = 1 \text{ s}^{-1}$$

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

### I.3.5. Les niveaux d'énergie dans l'approximation de Russel-Saunders

Dans la partie précédente, on a étudié les atomes ou les ions à plusieurs électrons dans le cadre d'approximation du champ central où les électrons sont indépendants, cette approximation nous a permis d'introduire la notion de configuration qui représente la solution spéciale mais pour trouver les solutions générales il faut prendre en considération les deux opérateurs :  $H_{el}$  et  $H_{S.O}$ .

L'Hamiltonien de l'ion libre est trop compliqué :

$$\left( H_{ionlibre} = H_{champcentral} + H_{el} + H_{S.O} \right)$$

Pour résoudre ce problème, on utilise une série d'approximations successives contenant trois étapes :

#### *Etape 1*

On considère uniquement les termes :  $H_{champcentral} = \sum_{i=1}^N \left[ p^2 / 2m + U(r) \right]$  qui représente l'approximation des électrons indépendants qui subissent un potentiel central et ses solutions sont les configurations électroniques étudiées précédemment.

#### *Etape 2*

Avec :  $H_{champcentral}$ , on a associé  $H_{el}$  ou  $H_{S.O}$

$$H^{(1)} = H_{champcentral} + H_{el} \quad \text{Si} \quad H_{el} \gg H_{S.O} \quad (I.15)$$

$$H^{(2)} = H_{champcentral} + H_{S.O} \quad \text{Si} \quad H_{el} \ll H_{S.O}$$

A partir de la figure (I-2), pour les ions de terres rares on a considéré que :

$$H_{champcentral} \gg H_{el} \gg H_{S.O} \quad (I.16)$$

C'est le cas dit : « approximation de Russel-Saunders » ou encore : « couplage LS », à partir de cette approximation on peut obtenir le moment angulaire total; on couple tous les moments

cinétiques orbitaux  $\vec{l}_i$  de chaque électron pour donner le moment orbital cinétique:  $\vec{L} = \sum_{i=1} \vec{l}_i$ ,

et tous les moments cinétique du spin  $\vec{s}_i$  de chaque électron pour donner le moment cinétique du spin totale  $\vec{S}$ . La sommation de ces deux moments donne le moment angulaire total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Cette approximation est valide pour les atomes légers et moyens.

### **Etape 3)**

Dans Cette étape on intervient le terme  $H_{sO}$  négligé précédemment.

A partir de cette étude, on va essayer de démontrer comment on peut lever la dégénérescence d'une configuration électronique quelconque et quels sont les nombres quantiques qui ont permis de séparer les différents niveaux d'énergie appartenant a la même configuration. Pour répondre à ces questions, on utilise le plus grand nombre possible d'opérateurs qui décrivent le mouvement et qui se permettent entre eux.

Dans notre étude, on s'intéresse seulement à l'étape 2 :

Considérant l'Hamiltonien de l'ensemble :  $H^{(1)} = H_{\text{champcentral}} + H_{\text{el}}$  qui décrit un ensemble isolé et qui permute avec l'opérateur moment orbital central  $\vec{L}$  et avec le moment cinétique total du spin  $\vec{S}$  et avec tous les carrés des moments  $L^2$  et  $S^2$ . Si on néglige l'interaction Spin-orbite et en prenant en considération les relations de permutation précédentes, l'énergie d'état sera en fonction des deux nombres quantiques  $L$  et  $S$  :  $E = E(L, S)$ .

Les interactions coulombiennes entraînent la levée de dégénérescence de la configuration électronique partiellement pour donner les états  $(L, S)$  ou les termes  $^{2S+1}L$ . Par convention on utilise au lieu de quantités  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$  Les lettres  $L = S, P, D, F, \dots$

On appelle la quantité  $(2S+1)$  la multiplicité, on peut obtenir les différents niveaux d'énergie résultants de la même configuration en cherchant les différentes valeurs  $L$  et  $S$  qui correspondent à cette configuration et satisfont le principe d'exclusion de Pauli.

La dégénérescence de chaque terme vaut :

$$d(^{2S+1}L) = (2S+1)(2L+1) \quad (I.17)$$

## **I.4. Statistique des niveaux d'énergie**

Le principe d'exclusion de Pauli et les règles de compositions des moments cinétiques permettent de déterminer le nombre des différents niveaux après avoir trouvé les valeurs :  $L$ ,  $S$ , et  $J$ ; et pour trouver ces valeurs il suffit de composer les moments des électrons

appartenant à des sous niveaux d'énergie partiellement remplis (le moment angulaire total d'ensemble des électrons qui constituent un sous niveau rempli est nul).

Avec une méthode qui satisfait le principe d'exclusion de Pauli, on peut distinguer deux cas :

• **Le cas des électrons appartenant aux différents sous niveaux d'énergie :**

Ces électrons ne peuvent pas avoir les mêmes nombres quantiques  $n$  et  $l$ , ce qui fait que toutes les compositions des vecteurs  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont possibles et satisfont le principe de Pauli.

Les nombres quantiques  $L$  et  $S$  se déterminent après avoir cherché tous les compositions possibles des  $l_i$  et  $s_i$  et évidemment  $L$  et  $S$ , chaque niveau d'énergie différent correspond à une valeur de  $J$  obtenue d'une manière différente.

• **Le cas des électrons appartenant au même sous-niveau :**

Les électrons appartenant au même sous niveau ont les mêmes nombres quantiques  $n$  et  $l$ , dans ce cas quelques compositions de  $L$  et  $S$  ne sont pas permises car elles ne satisfont pas le principe de Pauli.

En utilisant le principe de Pauli et les règles de composition des moments cinétiques, on peut déduire le nombre des niveaux d'énergie d'une configuration électronique quelconque, mais cette étude ne donne pas des informations sur les positions des niveaux d'énergie.

La règle de Hund permet de déterminer le niveau fondamental. Selon cette règle, le plus bas niveaux d'énergie d'une configuration électronique correspond au plus grand spin  $S$  possible, et parmi ces états on prend l'état de moment cinétique orbital maximal qui correspond à  $S$ . [12, 19, 20, 21, 22, 23].

## 1.5. Largeur des transitions optiques

Dans cette partie nous allons présenter les différents mécanismes qui sont à l'origine de l'élargissement des niveaux d'énergie. L'une des principales causes de ce phénomène est le fait que les ions terres rares occupant dans la matrice hôte, verre ou cristal, des sites cristallographiques différents. Compte tenu de l'influence que la symétrie locale a sur les propriétés spectroscopiques de la terre rare, cela implique un comportement spécifique pour chaque ion de la matrice, par rapport à ses congénères. Ce type d'élargissement est connu sous le nom d'élargissement inhomogène et dans les cristaux il est lié à:

- la variation locale progressive du paramètre de maille.
- la présence d'impuretés.
- la formation de paires ou d'agrégats de dopants.

Dans les verres, l'élargissement inhomogène est dû au désordre intrinsèque de la matrice

vitreuse. Dans une telle matrice chaque ion se trouve dans un environnement unique, ce qui explique le fait que les terres rares placées dans une matrice vitreuse présentent des largeurs inhomogènes très supérieures à celles dans un environnement cristallin.

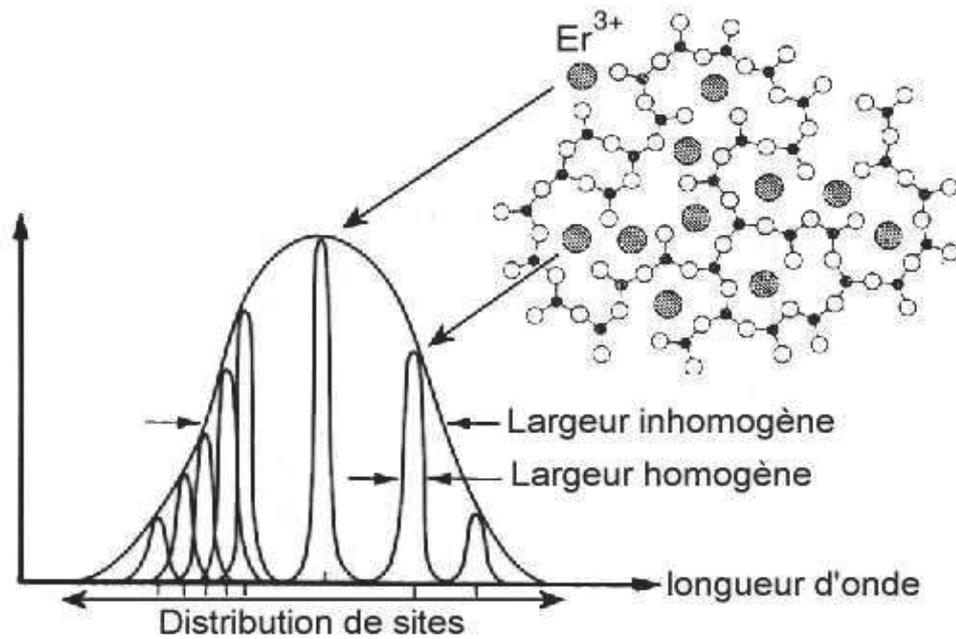
En supposant une répartition statistique des ions dans un seul site légèrement déformé d'un ion à l'autre, nous obtenons pour la raie inhomogène, traduisant la distribution des sites dans la matrice, une forme Gaussienne. La largeur à mi-hauteur de cette gaussienne est la largeur inhomogène. La largeur de la base de la Gaussienne est la distribution des sites (figure 1-4). En plus de l'élargissement inhomogène, plusieurs autres processus vont contribuer à l'élargissement d'une transition optique. Ces processus sont dits «homogènes», parce que les ions luminescents sont tous affectés de manière identique.

Dans le cas d'un ion de terre rare la largeur homogène d'une transition entre niveaux d'énergie peut se décomposer suivant deux contributions principales.

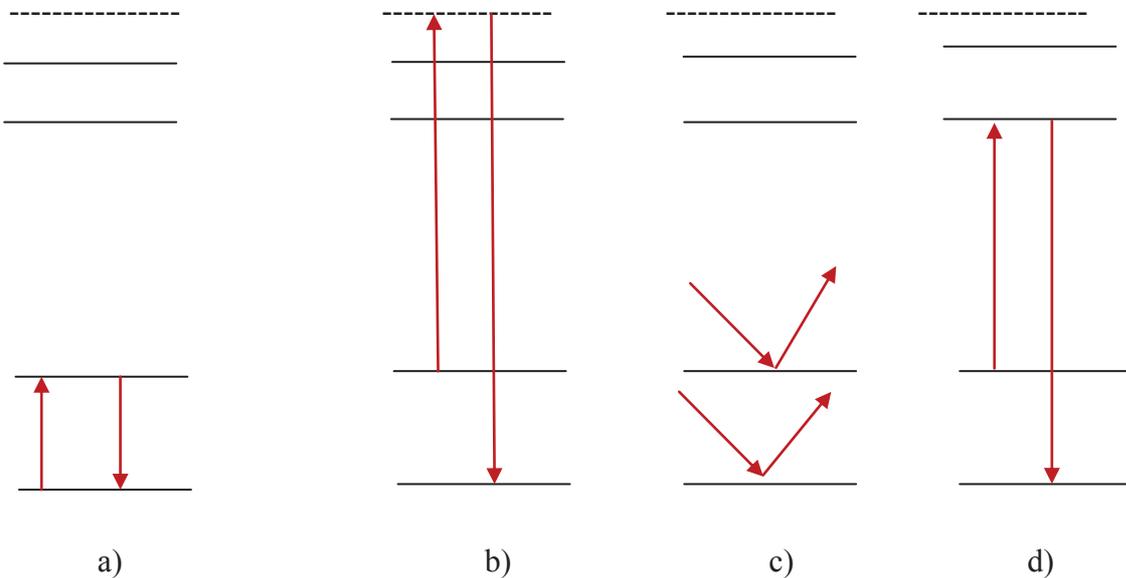
Tout d'abord la largeur naturelle des niveaux initial et final de la transition considérée. Cette largeur est directement liée à la durée de vie des niveaux et découle du principe d'incertitude d'Heisenberg. La deuxième cause de l'élargissement homogène est le couplage entre les ions terres rares et la matrice hôte, à travers les quanta d'énergie de vibration du réseau cristallin: les phonons. différents processus possibles d'interaction avec les phonons sont les suivants [24]:

- le **processus direct** (figure 1.5 a) qui se caractérise par l'absorption ou l'émission d'un seul phonon.
- le **processus Raman** (ou processus à deux phonons faisant intervenir un niveau virtuel) correspond au mécanisme suivant: à partir d'un niveau électronique, le système «absorbe» un premier phonon qui le propulse dans un état excité virtuel. Cette étape est suivie de «l'émission» d'un second phonon d'énergie plus grande (figure 1.5 b).
  - le **processus Raman intrinsèque** qui est un processus à deux phonons ne modifiant pas l'état électronique du matériau (figure 1.5 c).
  - le **processus d'Orbach**, processus de relaxation à deux phonons, se produisant cette fois-ci par l'intermédiaire d'un niveau électronique (figure 1.5 d).

L'importance relative de ces processus dépend fortement des niveaux considérés: par exemple les niveaux Stark thermiques seront affectés le plus par les processus directs car l'écart énergétique entre ces niveaux est assez faible, de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Il est donc très facile de passer d'un tel niveau Stark à l'autre moyennant l'échange d'un seul phonon, ce qui entraîne des durées de vie très courtes pour ces niveaux thermiques, de l'ordre de la nanoseconde.



**Figure 1.4:** Illustration des différents types d'élargissement à l'origine de la forme d'une transition optique. L'enveloppe inhomogène est l'enveloppe des raies homogènes propres à chaque ion.



**Figure 1.5:** Principaux processus d'interaction avec les phonons: a) processus direct, b) processus Raman, c) processus Raman intrinsèque, d) processus d'Orbach.

## 1.6. Interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique

A température ambiante, les atomes sont presque tous à leur niveau fondamental  $E_1$ . On peut faire passer les atomes à un état excité  $E_2$  : par décharge électrique, par augmentation de la température ou par absorption d'un photon. Une fois l'atome dans son état excité, après un temps généralement très court, il revient au niveau stable  $E_1$  en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  égale à la perte d'énergie de l'atome. C'est l'émission spontanée. Ce processus est celui de toutes les sources lumineuses à l'exception des lasers qui sont basés sur un second type d'émission prévue par Einstein qui est l'émission stimulée.

Considérons un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie  $h\nu$ , traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions terres rares. Pour la suite  $N_1$  et  $N_2$  représentent les populations de deux niveaux énergétiques quelconque «1» et «2» d'un ion,  $E_1$  et  $E_2$  étant leurs énergies respectives, avec:  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ .

Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons peuvent être absorbés par les ions terres rares, qui passent ainsi dans un niveau d'énergie supérieur. Les ions excités vont ensuite retomber sur le niveau énergétique de départ en rendant le surplus d'énergie sous forme d'un photon. Tous ces phénomènes ont comme caractéristique commune l'absorption ou l'émission d'un photon. Ce sont donc des mécanismes radiatifs.

### 1.6.1. Absorption

L'absorption d'un photon est le mécanisme qui fait passer un ion du niveau «1» au niveau «2» (Figure 1.6.a). Ce processus peut être modélisé de deux manières différentes suivant si on s'intéresse à l'évolution de l'intensité du faisceau incident au cours de la propagation ou à l'évolution du nombre d'ions excités au cours du temps. Dans les deux cas de figure nous devons introduire la section efficace d'absorption,  $\sigma_a$ , qui est le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de volume. Si nous considérons le modèle physique simple d'une collision élastique entre les ions et les photons, dans lequel les ions dopants seraient des disques à deux dimensions, la section efficace d'absorption pourrait être interprétée comme étant l'aire de ces disques, «vue» par les photons incidents. Ce paramètre a donc les dimensions d'une surface. L'intensité du faisceau laser incident diminue au cours de la propagation à travers le milieu absorbant:

$$dI(z)/dz = -\sigma_a I(z) N_1 \quad (I. 18)$$

Dans l'hypothèse d'une faible probabilité d'absorption, la population du niveau excité «2» reste négligeable par rapport à la concentration totale en ions actifs  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) et  $N_1 \sim N$ . Dans ces conditions, après intégration de l'équation (I.17), l'intensité résiduelle du faisceau laser, à la sortie du milieu absorbant d'épaisseur  $l$ , vaut:

$$I(l) = I_0 e^{-\sigma_a N l} = I_0 e^{-Kl} \quad (\text{I. 19})$$

Le paramètre  $K = \sigma_a N$  est le coefficient d'absorption qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ . Il peut être interprété comme une probabilité d'absorption par unité de longueur. L'évolution de la population du niveau «2» au cours du temps permet de définir la probabilité d'excitation par unité de temps  $W_{12}$ :

$$dN_2 / (dt) dt = \sigma_a D N_2 (dt) = W_{12} N_2 (dt) \quad (\text{I. 20})$$

où  $D$  représente le débit de photons par unité de surface, c'est à dire le nombre de photons qui traversent la section droite en une seconde  $D = I / h\nu$ . La probabilité de transition peut également être définie à l'aide du coefficient d'Einstein  $B_{12}$  (exprimé en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ ) [25]:

$$W_{12}(v) = B_{12} \rho(v) \quad (\text{I. 21})$$

Où  $\rho(v)$  est la densité d'énergie par unité de surface du faisceau incident (en  $\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

La détermination expérimentale de tous ces paramètres, dépendant de la longueur d'onde, est décrite dans le paragraphe suivant.

### **1.6.1.1. Détermination expérimentale des sections efficaces d'absorption**

Les spectres d'absorption peuvent être enregistrés à l'aide d'un spectromètre à deux faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé dans un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde. Ensuite il est séparé en deux faisceaux de même intensité: un faisceau de référence, correspondant à  $I_0(\lambda)$  et un faisceau passant par l'échantillon dont l'intensité est  $I(\lambda)$ . Les spectres sont enregistrés en échelle de densité optique  $\rho(\lambda)$ :

$$\rho(\lambda) = \log [I_0(\lambda)/I(\lambda)] \quad (\text{I. 22})$$

et nous en déduisons les sections efficaces d'absorption:

$$\sigma_a(\lambda) = K(\lambda) / N = \rho(\lambda) \ln(10) / N_1 \quad (\text{I. 23})$$

## 1.6.2. Les transitions radiatives

### 1.6.2.1. Emission spontanée de photons

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de terres rares reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière; c'est le phénomène d'émission spontanée. Fig (I.6.b)

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

$$dN_1/dt = A_{21}N_1 = - dN_2/dt \quad (\text{I. 24})$$

$A_{21}$  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  $E_2$ .

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

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:  $A_{mj}$  (26)

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

On définit alors le rapport de branchement  $\beta$  pour une transition donnée par la relation:

$$B = A_{mj} / \sum_j A_{mj} \quad (\text{I. 27})$$

### 1.6.2.2. Emission stimulée

La présence d'un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents (même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation). Cela à condition que l'énergie de ces photons soit "résonnante", c'est-à-dire que  $h\nu$  soit égale à l'écart d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur (figure: II-6.c). Pour obtenir l'émission stimulée, la population  $N_2$  doit être supérieure à celle du niveau fondamental  $N_1$ , c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de

population par rapport à l'équilibre thermique. Ceci est obtenu par une excitation extérieure, appelée pompage.

Cette émission stimulée dépeuple le niveau excité selon:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}p(\nu)N_2 = -W_{21}N_2 \quad (\text{I. 28})$$

Pour un système à deux niveaux, et en supposant que seules les désexcitations radiatives contribuent au dépeuplement des niveaux, on a:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}p(\nu)N_2 - A_{21}N_2 + B_{12}p(\nu)N_1 = \frac{dN_1}{dt} \quad (\text{I. 29})$$

En équilibre thermodynamique on a:  $dN_i / dt = 0$

D'où:

$$-B_{12}p(\nu)N_2 - A_{21}N_2 + B_{12}p(\nu)N_1 = 0 \quad (\text{I. 30})$$

On aura:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}p(\nu)}{B_{21}p(\nu) + A_{21}} \quad (\text{I. 31})$$

De plus à l'équilibre,  $N_1$  et  $N_2$  sont liées par la loi de distribution de Boltzmann [27]:

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

Donc:

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

Où,  $g_i = 2J_i + 1$ , est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_i$ ;

$J$  : le nombre quantique;

$T$  : la température absolue;

$k$  : la constante de Boltzmann.

$h$  : la constante de Planck

De l'égalité (I-33) on peut trouver l'expression de  $p(\nu)$  la densité d'énergie par unité de surface du faisceau:

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

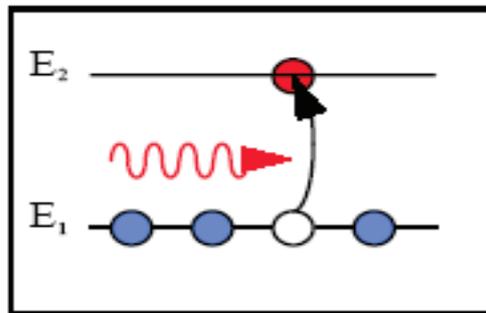
D'après la loi de Plank, on a:

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

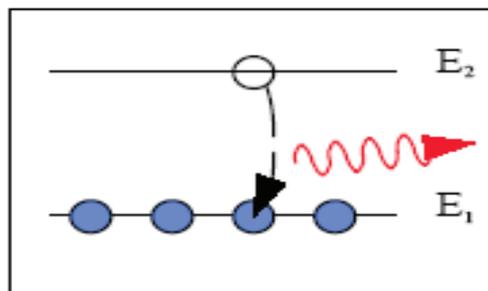
L'identification des termes entre les équations (I-34) et (I-35), permet d'obtenir les relations entre les coefficients d'Einstein:

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

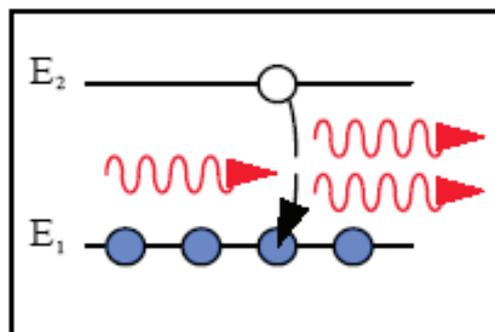
$$A_{21}/B_{21} = 8\pi^3 h \nu^3 / c^3 \quad (\text{I. 37})$$



**Figure (I.6.a):** principe de l'absorption [13]



**Figure (I.6.b):** Emission spontanée [13]



**Figure (I.6.c):** Emission stimulée [13]

### 1.6.3. Les transitions non radiatives

Il arrive que l'atome retrouve son niveau d'énergie fondamentale en dissipant l'énergie vers le réseau, par création de phonons, la transition est dite non radiative. Les transitions non radiatives sont bien plus sensibles à la nature de la matrice (matrice oxyde ou fluorée par exemple) que les transitions radiatives. La probabilité de transition non radiative croît avec la température et décroît avec l'écart d'énergie entre les niveaux comme le résume l'équation (1.3). Si les états électroniques sont suffisamment rapprochés, de l'ordre de  $kT$ , (par exemple, les composantes Stark d'un niveau) les transitions vont rapidement se produire. Cela conduit au peuplement thermique des niveaux supérieurs.

$$W_{nr}^p(T) = W_{nr}^p(0) \cdot \left( \frac{\exp(\frac{\Delta E}{kT})}{\exp(\frac{\Delta E}{kT}) - 1} \right)^p \quad (I. 38)$$

Où  $\Delta E$  : l'écart d'énergie entre les niveaux concernés.

$p$  : le nombre de phonons de la matrice.

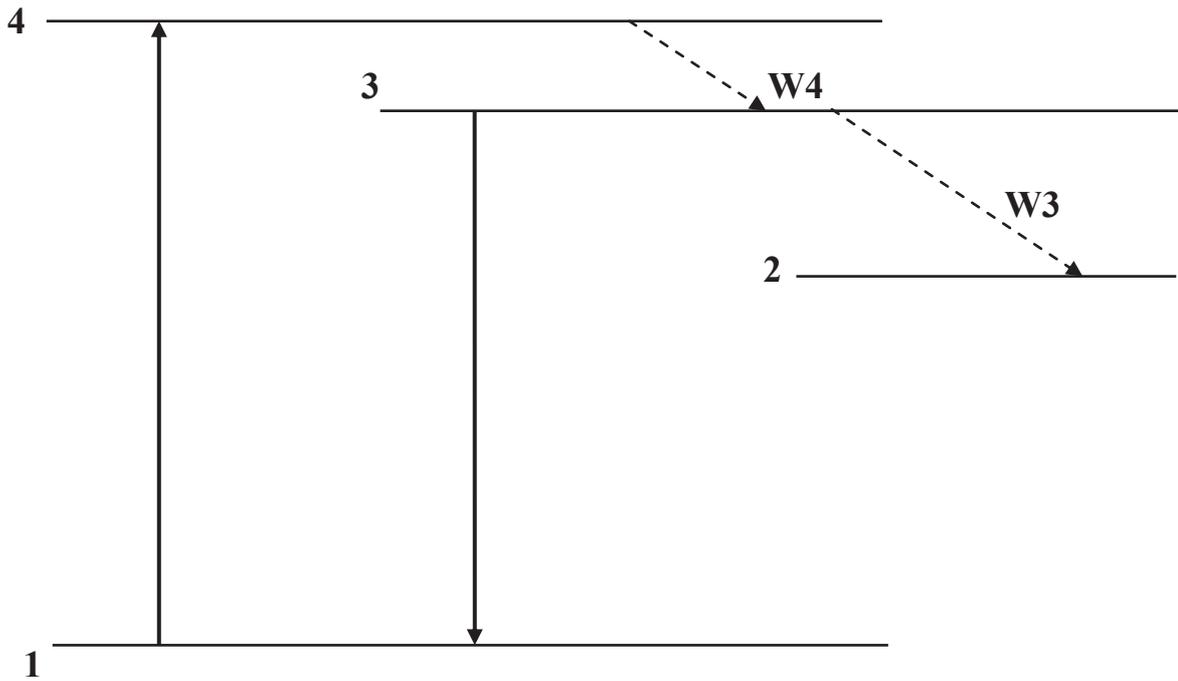
$W_{nr}^p(0)$ : la probabilité de transition à 0 K avec  $W_{nr}^p(0) = \beta_{el} \exp(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{max}))$ .

$\beta_{el}$  et  $\alpha$  sont des paramètres expérimentaux.

$\hbar\omega_{max}$ : l'énergie maximale des phonons de la matrice.

Lors d'une relaxation, si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où l'appellation relaxation multiphonons. Si le taux de relaxation non radiatif d'un niveau est comparable à son taux de transition radiatifs, l'efficacité du processus de luminescence propre à ce niveau se dégrade. Il existe des transitions qui mettent en jeu à la fois un photon et un ou plusieurs quanta de vibration, on les appelle transitions vibroniques.

Les transitions non radiatives ont des effets positifs et d'autres qui sont négatifs, parce qu'elles permettent de peupler ou dépeupler un niveau donné. Par conséquent, elles permettent d'augmenter ou diminuer le rendement d'une transition donnée selon les besoins. Dans le cas des lasers (figure I.8), il est très utile d'essayer de minimiser les transitions non radiatives pour l'émission désirée (diminuer  $W_3$ ) et éventuellement de renforcer certaines autres transitions non radiatives (augmenter  $W_4$ ) utiles au peuplement rapide du niveau 2 responsable de l'émission laser noté.



**Figure 1.7:** Laser à trois niveaux ( $W_i$  probabilité de transition non radiative à partir du niveau  $i$ )

### I.6.4. Transfert d'énergie

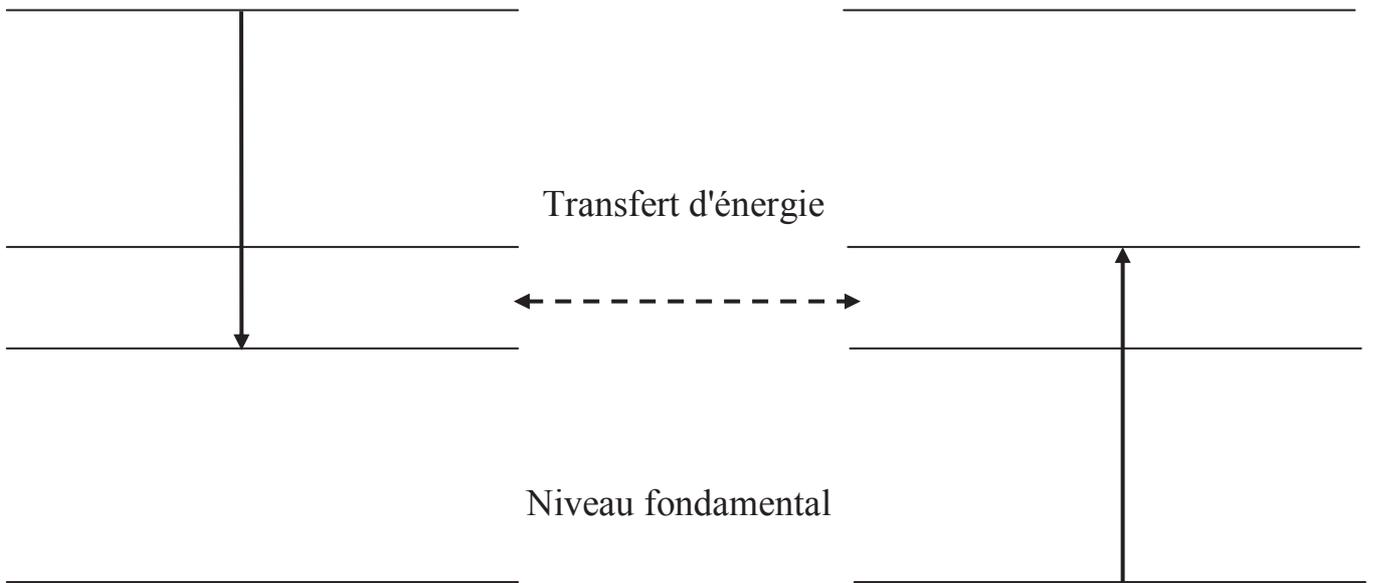
Lorsque la concentration en ions terres rares est importante dans une matrice, des interactions ion-ion se produisent sous forme de transfert d'énergie. En effet, la probabilité pour que les terres rares se rapprochent augmente, et par conséquent la distance moyenne Terre-rare/Terre-rare diminue : la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie augmente. Les mécanismes de transfert peuvent être résonnants ou non résonnants.

- On dit que le mécanisme est résonnant, lorsque l'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur, l'ion accepteur absorbe toute l'énergie libérée et passe du niveau fondamental à un niveau excité.
- On dit que le mécanisme est non résonnant, lorsque l'échange se fait avec l'émission ou l'absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

#### I.6.4.1. Relaxation croisée

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental, après transfert. La figure (I-9) schématise le processus de relaxation croisée. Ce processus est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans

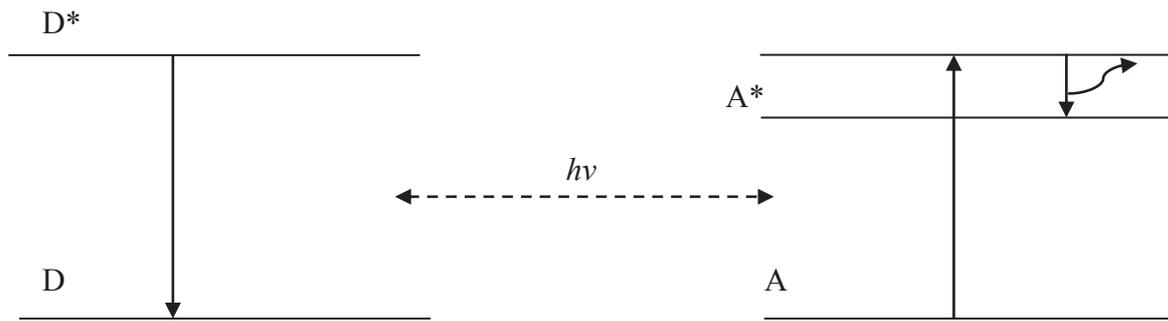
une matrice hôte, parce qu'il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non radiatif en perdant la totalité de l'énergie d'excitation. On l'appelle aussi processus d'auto extinction. Ce phénomène dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption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



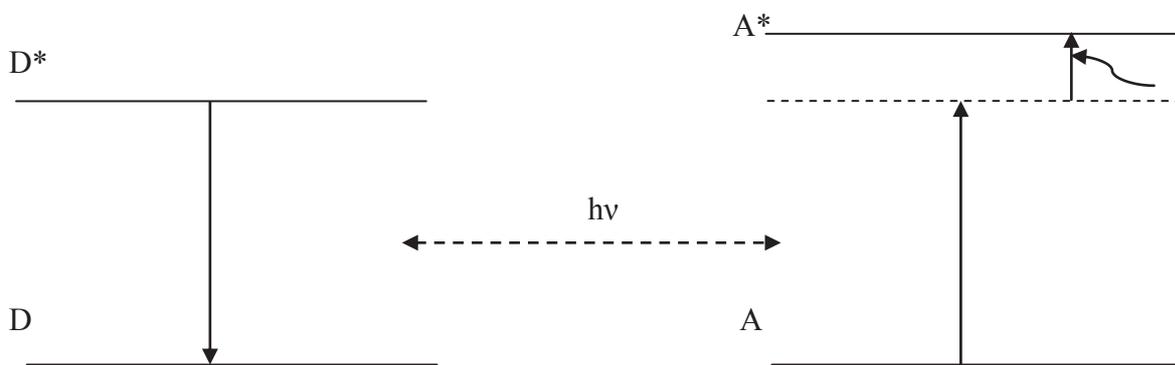
**Figure (I.8):** Processus de relaxation croisée

#### 1.6.4.2. Transfert d'énergie assisté de phonons

Considérons deux atomes de terres rares, un donneur (D) et un accepteur (A), dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice. Ce transfert est assisté par émission ou absorption de phonon selon que la différence d'énergie de transition du donneur ( $D^* \rightarrow D$ ) est supérieure ou inférieure à celle de l'accepteur ( $A \rightarrow A^*$ ) respectivement. Les figures (I-10) et (I-11) illustrent ce phénomène.



**Figure I.9:** Transfert assisté par émission de phonons



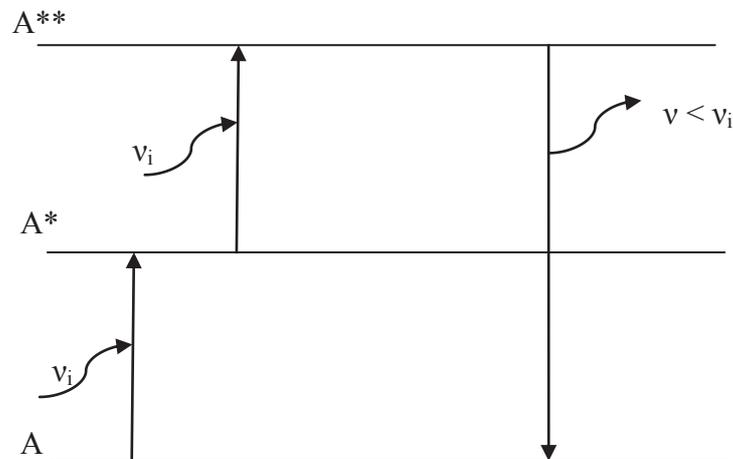
**Figure I.10:** Transfert assisté par absorption de phonons

### 1.6.4.3. Transfert par upconversion

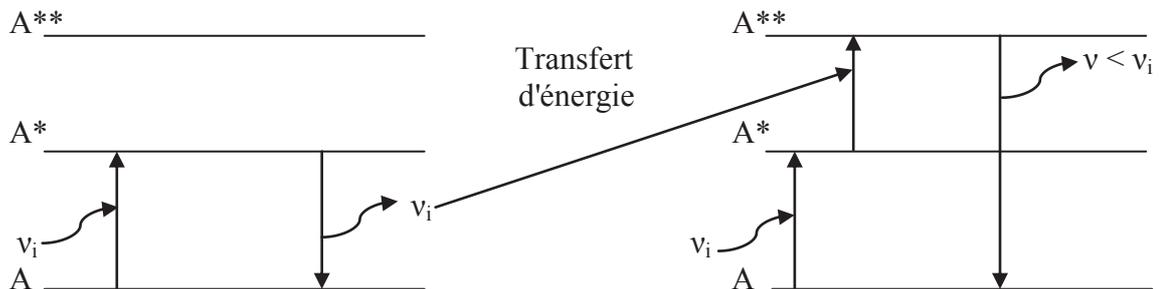
L'upconversion est décrite par F. Auzel [28]. C'est un processus au cours duquel le transfert d'énergie s'effectue entre un donneur et un accepteur se trouvant déjà dans un état métastable  $A^*$  et non dans son état fondamental. Deux photons interviennent dans ce mécanisme : un premier photon sert à atteindre le premier état excité  $A^*$  (par transfert d'énergie résonant, par transfert d'énergie assisté de phonons ou encore par excitation laser), puis de la même façon, un second photon fait passer l'ion de terre rare de l'état  $A_1^*$  vers l'état  $A_1^{**}$ .

Il existe différents mécanismes de conversion de la lumière dans les lanthanides. Tous ont pour effet de créer des photons de plus courte longueur d'onde principalement dans le visible. Le processus d'upconversion peut se produire soit lors d'une absorption de deux photons par un seul ion, on parle alors « d'absorption dans l'état excité » comme l'illustre la

figure (1.12), soit lors d'une relaxation croisée ente deux ions excités (figure I.13). Dans les deux cas, elle doit se produire pendant la durée de vie du niveau métastable excité.[29]



**Figure I.11:** Processus d'upconversion à deux photons



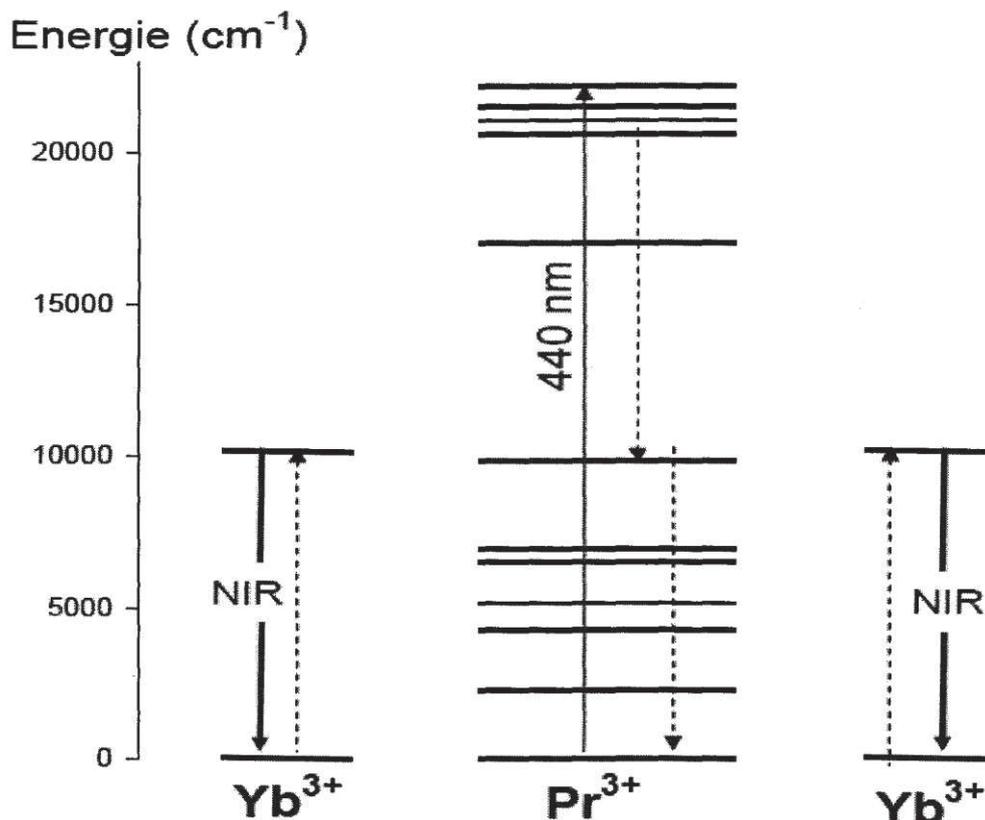
**Figure I.12:** Processus d'upconversion à deux ions

#### **I.6.4.4. Transfert d'énergie par down-conversion**

Le processus de down-conversion ou quantum cutting est exactement l'inverse du processus d'up-conversion. Il permet de produire deux photons (ou plus) de basse énergie à partir d'un photon de haute énergie; ce processus peut faire intervenir un seul ou plusieurs ions actifs. Le processus à un ion de terre rare est un mécanisme correspondant à l'émission séquentielle de deux photons. Il a été observé dans les cristaux  $\text{YF}_3$  et  $\text{NaYF}_4$  dopés  $\text{Pr}^{3+}$  [30-31]; Il peut se produire avec d'autres ions de terre rare comme  $\text{Er}^{3+}$  o encore  $\text{Eu}^{3+}$  mais à cause des problèmes d'efficacité, ces systèmes à un ion ont été abandonnés au profit des système à deux ions plus prometteurs [32]. Le processus à deux ions correspond à un phénomène de

transfert photons ou plus. Si la probabilité d'absorption de l'ion accepteur est grande et si le rendement du transfert est élevé on peut obtenir des rendements quantiques globaux proches de 200%. Un rendement quantique de 190% a été obtenu sur les cristaux de  $\text{LiGdF}_4$  et  $\text{GdF}_3$  dopés  $\text{Eu}^{3+}$  excitant le matériau dans l'UV à 200 nm [32]. Beaucoup de couples d'ions de terre rare et de matrices ont été étudiés. C'est ainsi que l'effet de down-conversion a été observé sur des cristaux d'oxydes avec le couple ( $\text{Sm}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ ) [33], des vitrocéramiques et des cristaux d'oxydes avec le couple ( $\text{Yb}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ ) [34-35]. Des cristaux avec le couple ( $\text{Yb}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ ) [36-37-38] ont été étudiés dans la littérature.

Le mécanisme de down conversion est notamment mis à profit pour produire des photons infrarouges ( $\sim 1000\text{nm}$ ) pour les cellules photovoltaïques. L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est l'ion émetteur du fait qu'il possède une seule transition dans l'infrarouge à 980nm. La figure I.14 présente le mécanisme de down conversion entre les ions praséodyme et ytterbium sous excitation dans le bleu à 440nm [39].



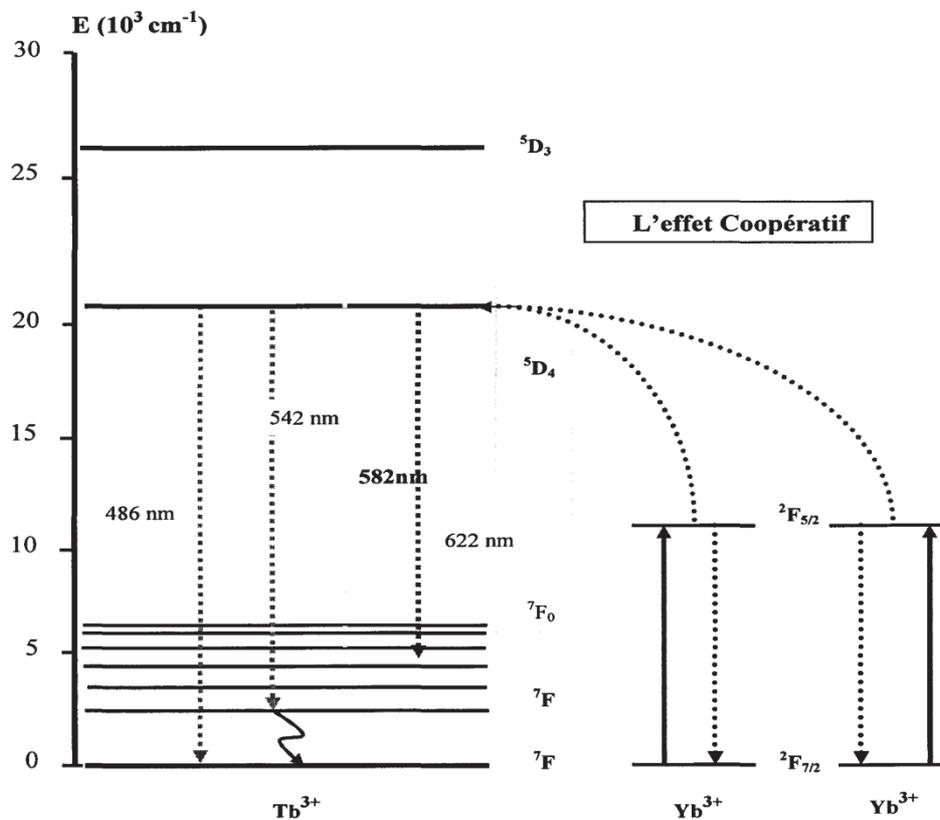
**Figure I.13:** Processus de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium

### I.6.4.5. Effet coopératif

La luminescence coopérative résulte de la désexcitation simultanée de deux ions  $\text{Yb}^{3+}$ , le photon visible est émis à une énergie égale à la «somme» des énergies infrarouges des deux ions  $\text{Yb}^{3+}$  qui conduit à l'émission d'un photon unique vers 500 nm. L'énergie du photon émis est égale à la somme des énergies des deux photons correspondant à la transition infrarouge  $2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$ . Il ne s'agit pas d'un transfert d'énergie classique car les ions  $\text{Yb}^{3+}$  n'ont pas de niveau à  $20000 \text{ cm}^{-1}$  pouvant donner lieu à des transitions vers 500 nm. Deux raisons principales font que la luminescence coopérative est observée particulièrement dans des matériaux dopés  $\text{Yb}^{3+}$  [1].

La structure électronique de l'ytterbium est très simple, seulement deux niveaux d'énergie séparés de  $10000 \text{ cm}^{-1}$  et donc pas de niveau dans le visible qui pourrait nuire à l'observation et l'interprétation du phénomène de luminescence coopérative.

La probabilité de ce processus dépend principalement des distances entre les ions et elle sera d'autant plus grande quand les ions sont plus proches. Le processus de luminescence coopérative de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est schématisé sur la figure (I.15).



**Figure I. 14:** Effet coopératif entre ions  $\text{Yb}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$

## I.7. Rendement quantique de la fluorescence

Le rendement quantique radiatif de chaque transition est définie comme étant :

$$\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}}$$

où  $\tau_{\text{rad}}$  est la durée de vie radiative déterminée par l'analyse de JO, et  $\tau_{\text{exp}}$  est la durée de vie de fluorescence. Il est cité dans la littérature que le rendement quantique peut être considéré comme l'un des paramètres spectroscopiques importants caractérisant l'émission laser [16]

## 1.8. Caractéristiques spectroscopiques des ions étudiés de TR<sup>3+</sup>

### 1.8.1. l'ion Ytterbium Yb<sup>3+</sup>

L'ion Ytterbium (Yb<sup>3+</sup>) possède 67 électrons qui sont placés dans un potentiel résultant de trois effets : l'attraction du noyau, la répulsion coulombienne et couplage spin-orbite (Eq. 1.2). Les deux premiers effets donnent naissance au terme  $^2F$  (L=3 et S=1/2) dégénéré 14 fois. Sous l'effet d'un fort couplage spin-orbite, le terme  $^2F$  éclate en deux multiplets notés  $^{2S+1}L_J$  :  $^2F_{7/2}$  (fondamental) et  $^2F_{5/2}$  (excité) dégénérés respectivement 4 et 3 fois. (Figure I. 16)

Pour l'ion libre, seulement les transitions dipolaires magnétiques sont possibles entre les niveaux  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  (L=0, J=1, S=0), les transitions dipolaires électriques n'étant pas permises entre deux états représentés par une fonction d'onde de même parité (L=0). Selon le site occupé par l'ion dans la matrice cristalline (C<sub>2</sub>) et le nombre quantique total J, la dégénérescence des deux multiplets se lève totalement en sous niveaux Stark.

Les spectres optiques correspondent aux transitions électroniques entre les sous niveaux Stark des deux multiplets :  $^2F_{7/2} \leftrightarrow ^2F_{5/2}$  (figure 1.6)

Les recherches concernant l'ion Yb<sup>3+</sup> ont pour objectif le remplacement de l'ion Nd<sup>3+</sup> pour certaines applications où l'ion Yb<sup>3+</sup> serait plus performant. L'apparition au début des années 90 de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm relance l'intérêt des nouvelles matrices dopées par l'ion Yb<sup>3+</sup>. Ces nouvelles sources de pompage sont parfaitement adaptées à l'excitation de l'Ytterbium qui présente un domaine d'absorption localisé entre 900-980 nm. Par rapport au Nd<sup>3+</sup>, l'ion Ytterbium présente plusieurs avantages:

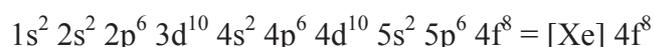
\* Structure électronique simple constitué seulement de deux multiplets  $^2F_{7/2}$  (niveau fondamental) et  $^2F_{5/2}$  (niveau excité) ce qui rend les processus non radiatifs qui réduisent la

section efficace de l'émission stimulé effective (l'absorption à partir de l'état excité relaxation croisée,...) négligeables.

- \* Bandes d'absorption et d'émission assez large ce qui permet une émission accordable.
- \* Bande d'absorption située vers 984 nm ce qui permet un pompage optique efficace par diodes laser déjà disponible sur le marché.
- \* Pouvoir se substituer dans divers site d'autres ions TR<sup>3+</sup> s'introduire dans le cristal en forte concentration sans dégrader la qualité du cristal.
- \* Temps radiatifs long  $\tau_R$  (peuplement efficace du niveau émetteur).
- \* Rendement quantique  $\eta$  assez élevé et défaut quantique faible ce qui réduit l'échauffement du matériau pendant l'émission laser.

### **I.8.2. L'ion terbium Tb<sup>3+</sup>**

L'élément terbium, de numéro atomique Z=65, forme l'ion trivalent Tb<sup>3+</sup> possédant 62 électrons par la perte de deux électrons de la couches 6s et d'un électrons de la couche 4f. la répartition de ces 62 électrons dans l'ensemble des couches électroniques constitue la configuration électronique de l'ion Tb<sup>3+</sup>, nous notons:



La couche 4f est incomplète: il manqué cinq électrons.

A partir de la configuration électronique d'un ion lanthanide trivalent, il est possible de déterminer tous ses états énergétiques. Un niveau d'énergie  $^{2S+1}L_J$  désigne union de spin total  $S = \sum s_i$ , de moment angulaire orbital total  $L = \sum l_i$ , et de moment angulaire total  $J = \sum j_i$ , avec  $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ .

Des transitions intra configurationnelles 4f – 4f de l'ion Tb<sup>3+</sup> suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions observées dans le domaine visible est à partir des niveaux émetteurs <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub> située respectivement à 26000 et 20500 cm<sup>-1</sup> environ. L'état fondamental est constitué de sept niveaux <sup>7</sup>F<sub>J</sub> J variant de 0 à 6 étant les niveaux les plus bas. Parmi les terres rares, il existe deux ions connus pour leur luminescence verte: le terbium trivalent (Tb<sup>3+</sup>) et l'erbium trivalent (Er<sup>3+</sup>).

Grace a l'écart énergétique considérable entre le niveau 5D<sub>4</sub> et le niveau fondamental, les transitions radiative sont dominantes. Cette importante différence en énergie réduira la probabilité des mécanismes de désexcitation par relaxation vibrationnelle. Une fois le terbium excité dans son niveau UV ( un niveau supérieur au niveau <sup>5</sup>D<sub>3</sub>) une désexcitation non

radiatives vers le niveau  $^5D_3$  se produit est causée par le faible écart énergétique entre ces niveaux supérieures, Le niveaux  $^5D_3$  est rapidement peuplé par relaxation multi phonons. Puisque l'écart énergétique entre les niveaux  $^7F_5$  et  $^7F_6$  de l'ordre de  $2000\text{ cm}^{-1}$  est relativement petit, le niveau laser final  $^7F_5$  est rapidement dépeuplé au profit de  $^7F_6$ . L'ion  $\text{Tb}^{3+}$  est un ion très riche, avec son complémentaire  $\text{Yb}^{3+}$ , en émission dans un vaste domaine de longueurs d'onde. La figure (I.17) présente le schéma du laser à 4 niveaux.

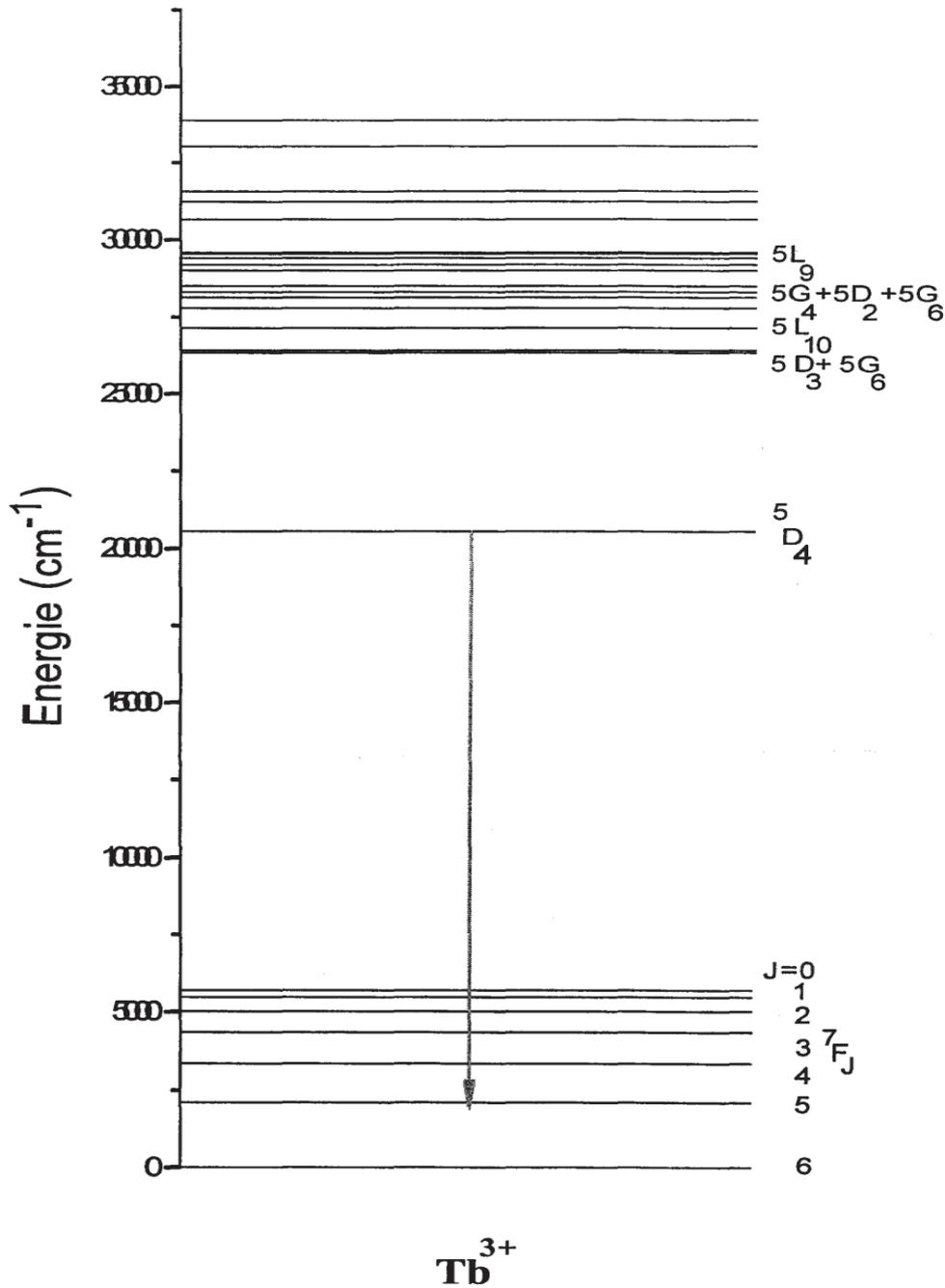
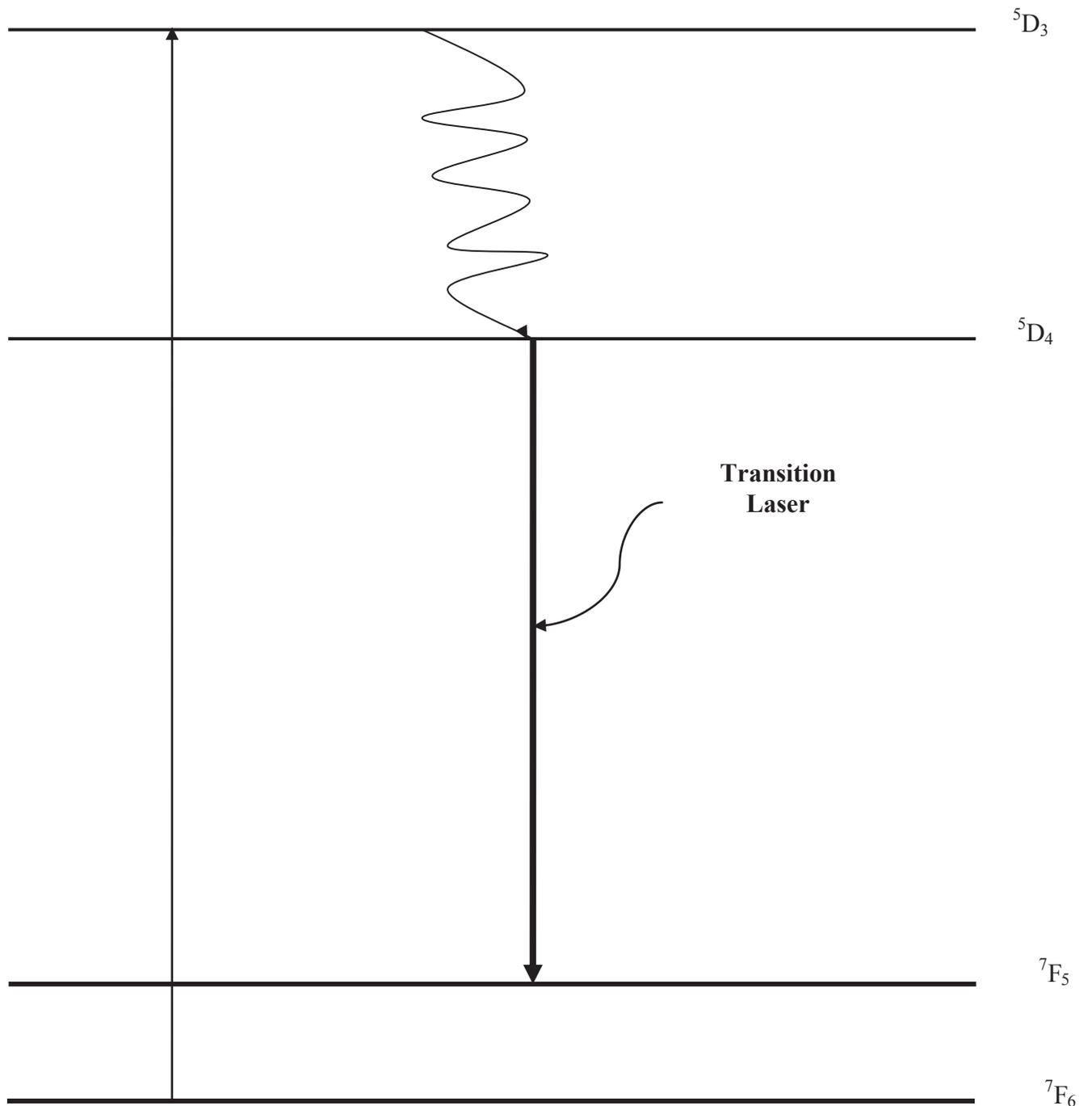


Figure I. 15: Diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$



**Figure I. 16:** Schéma du laser à quatre niveaux de l'ion  $Tb^{3+}$

### I.8.3. L'ion Holmium $\text{Ho}^{3+}$

Avec le numéro atomique 67, l'holmium se trouve dans la 11ème position de la série des lanthanides. L'ion holmium trivalent possède une configuration  $4f^{10}$ , dont le nombre d'électrons est pair. La décomposition des sous niveau est non-kramer, et donc les sous-niveaux sont complètement décomposés en symétrie basse. La figure I-17 montre le schéma des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{LaCl}_3$  [9]. Le niveau fondamental est  $^5\text{I}_8$ .

$\text{Ho}^{3+}$  est un ion très intéressant pour l'étude de la conversion vers les hautes fréquences ("upconversion"). Il possède plusieurs niveaux de durée de vie suffisamment longue pour constituer le niveau réservoir dans le processus de la fluorescence anti stokes. De plus, il présente plusieurs transitions correspondant à des émissions dans la région visible, par exemple  $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (415)  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (485)  $^5\text{F}_4$ ,  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (540)  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (640). Il peut également absorber la lumière infrarouge pour réaliser la conversion infrarouge→bleu ou infrarouge→vert.  $\text{Ho}^{3+}$  avait fait partie des trois meilleurs candidats pour l'effet de compteur quantique infrarouge (IRQC), les deux autres ions étant  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ .

Depuis peu, avec la réalisation de l'effet laser à upconversion, l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  présente un nouvel intérêt. L'effet laser a été obtenu, à de température ambiante, dans les fibres de fluorure [10]. D'autre part, la connaissance des processus mis en jeu dans les matériaux dopés  $\text{Ho}^{3+}$  est souvent moins complète que pour les autres ions lanthanide. Une étude approfondie permettant d'élucider les processus possible dans les matériaux dopés  $\text{Ho}^{3+}$  s'avère donc nécessaire.

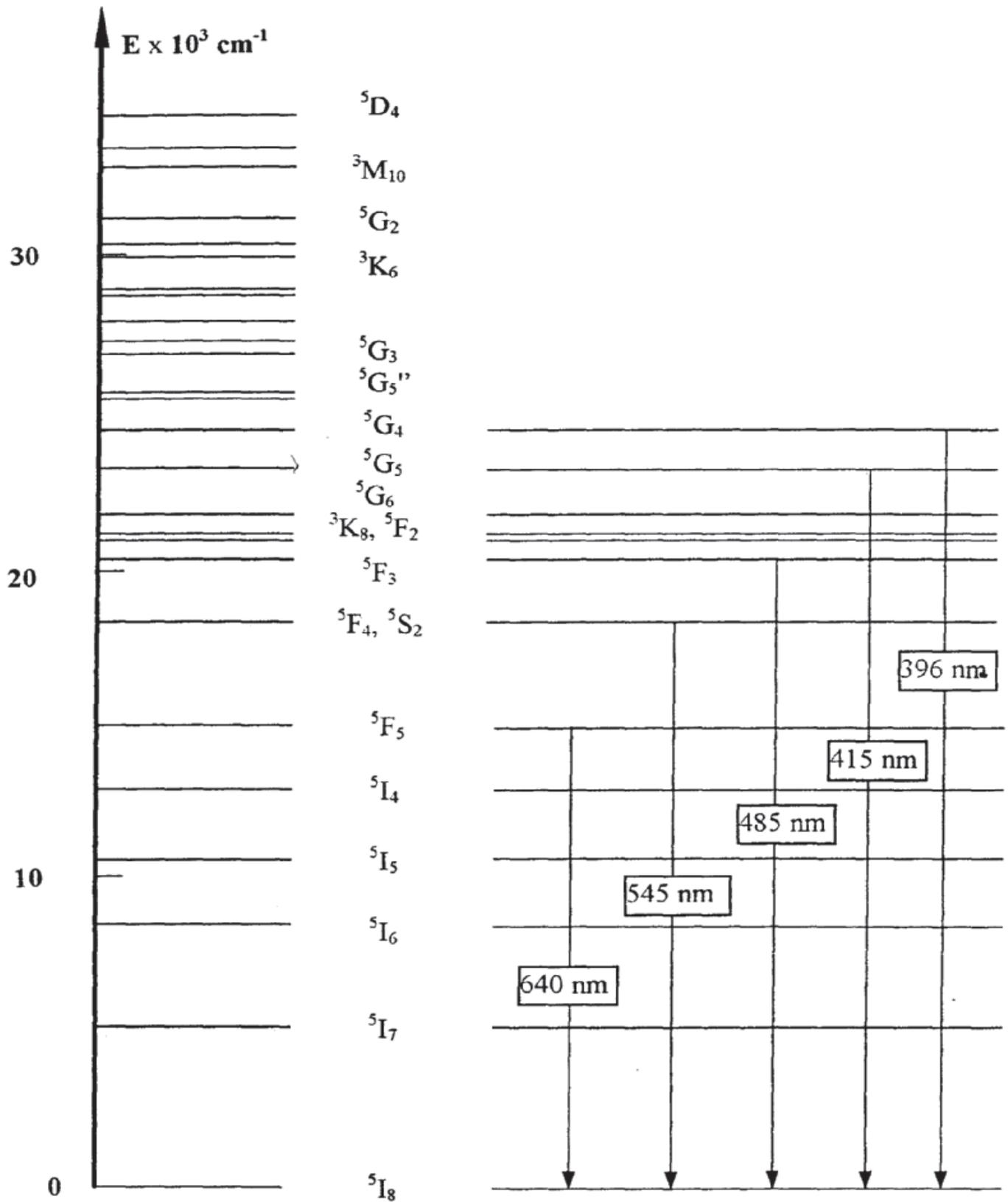


Figure I. 17: Schéma des niveaux d'énergie et des principales transitions de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$

## Bibliographie

- [1] P. Truchot. Les terres rares minéralogie - propriétés - analyse. Bureau des longitudes de l'école Polytechnique, Paris, 1898
- [2] M.G.Urbain. Recherches sur la séparation des terres rares. Annales de Chimie et de Physique, 7(XIX) :184, 1900
- [3] M. Delafontaine. Le didyme de la célite est probablement un mélange de plusieurs corps. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, LXXXVII(1) :634, 1878
- [4] E. Willm and M. Hanriot. Traité de chimie minérale et organique comprenant la chimie pure et ses applications Tome II : chimie minérale. Masson, Paris, 1889. p. 502
- [5] B. G. Wybourne. Spectroscopic properties of rare earth. John Willey & son, New York-London-Sydney, 1965
- [6] A. L'évêque and P. Maestro. Terres rares. Techniques de l'Ingénieur, J 6 630, 1993
- [7] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby masers. Nature, 187 :493, 1960
- [8] P. P. Sorokin and M. J. Stevenson. Solid-state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride. IBM J. Res. Dev., 5(1) :56, 1961
- [9] L. F. Johnson and K. Nassau. Infrared fluorescence and stimulated emission of Nd<sup>3+</sup> in CaWO<sub>4</sub>. In Proc. IRE 49, page 1704, 1691
- [10] M. Romain Gaume Thèse de Doctorat. Univ. Pierre et Marie Curie – Paris VI 2002
- [11] A. Bensalah Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard – Lyon1 2002
- [12] B. Henderson, G. F. Imbush, Optical Spectroscopy of Inorganic solids (Clarendon press, Oxfordm 1989)
- [13] M. Diaf, Thèse de doctorat. Univ. Badji Mokhtar. Annaba 2000
- [14] G. H. Diek, Spectra and energy levels of rare earthions in crystals, interscience, publishers, 1968
- [15] C. Labbe, Thèse de Doctorat, Univ. CAEN, 1999
- [16] C. Maunier Thèse de Doctorat. Univ. CAEN 2001
- [17] A. A. Kaminskii, Cristalline laser, physical processes and opurating Shemes, CRC Press-Boca Raton 1996
- [18] D. Curie, Luminescence crystalline, Dunod Paris, (1960)
- [19] B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth (Interscience, New york, 1965)

- [20] E. U. Condon and G.H. Shortely, The theory of Atomic Spectra (Cambridge university press, Cambridge, 1970)
- [21] J. Margerie, J. Physique 26, 268 (1995)
- [22] I. I Sobelman, Atomic Spectra and Radioactive Transitions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1979)
- [23] C. Cohen Tannoudji, B. Die, F. Laloe, Mécanique Quantique, Vol-II. John Wiley and Sons. New York, (1977)
- [24] L. Bigot. Structure homogène et inhomogène de la transition  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  de l'amplificateur à fibre dopée erbium dans des verres d'oxydes, de fluorures et de sulfures. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2002
- [25] B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula. Physique atomique. Dunod, 1975
- [26] These YOHANN JESTIN 2002
- [27] I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003)
- [28] AUZEL [11] F. Auzel, Proc. IEEE 61 (1973), p. 758
- [29] M.El Jouad, Modilisation et spectroscopie des vitrocéramiques fluorées dopées par des ions de terres rares pour applications en amplification dans l'infrarouge, these de doctorat, école doctorale 3MPL. (2010)
- [30] Sommerdijk, J.L, Bril, A., de Jager, A.W. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. J. Lumin 8(1974)343
- [31] Sommerdijk, J.L., Bril, A., de Jager, A.W. Luminescence of Pr<sup>3+</sup>Activated fluorides. J. Lumin 9 (1974)296
- [32] Moine. B, Les matériaux luminescents, manager de photons ; Ecole galerne Roscoff, Couleur et matériaux pour l'optique (2011)
- [33] Hachani, S, Moine, B, El-Akrmi, A., Férid, M. Energy transfers between Sm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in YPO<sub>4</sub>, LaP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> and LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors, J. Lumin 130 (2010)1783
- [34] Ye.S, Zhu. B, Chen, J., Luo, J., Qiu, J.R.,. Infrared quantum cutting in Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> codoped transparent glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals. A.P. Letters 92 (2008) 141112
- [35] Yuan. J-L, Zeng. X-Y, Zhao. J-T, Zhang, Z-J, Chen, H-H, Yang, X.-X, Energy transfer mechanisms in Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> down-conversion phosphor. J. Physics D: Applied Physics 41 (2008)105 406

- [36] Van Wijngaarden. J.T,Scheidelaar. S, Vlugt, T.J.H., Reid, M.F. Meijerink, A. Energy transfer mechanism for down-conversion in the Pr, Yb couple. Phys. Rev. B 81(2010) 155112
- [37] Serrano. D, Braud, A. Doualan, J.L, Camy. P, Benayad, A, Ménard, V, Moncorgé. R. Ytterbium sensitization in KY3F10: Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> for silicon solar cells efficiency enhancement. Optical Materials 33(2011)1031
- [38] Van der Ende, B.M, Aarts. L, Meijerink. A, Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaic. Advanced Materials 21 (2009) 3077
- [39] B. Dieudonné, Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence. Thèse Doctorat. Université du Maine (2012)
- [40] V.K. Rai, S.B. Rai, J. Solide State Commun. 132 (2004) 647



*Protocoles expérimentaux et  
propriétés structurales, physico-  
chimiques du fluorure de  
cadmium*

## II.1. Structure cristallographique des fluorites

Le réseau des composés fluorures alcalino-terreux ( $MF_2$  avec  $M=Ca, Sr, Ba$ ) et celui de  $CdF_2$  possède la structure "fluorite", qui est celle de la fluorine naturelle ( $CaF_2$ ). Il s'agit de la structure cubique à faces centrées, dont le groupe d'espace est  $O_5^h - Fm3m$  (Figure II.1.a, Figure II.1.b) [1]. Dans cette structure, la maille élémentaire contient 4 ions  $M^{2+}$  et huit ions  $F^-$ , soit quatre motifs  $MF_2$ . La constante de réseau [2], mesurée par diffraction des rayons X est:

$$a = 5,388 \text{ \AA} \text{ pour } CdF_2$$

$$a = 5,46 \text{ \AA} \text{ pour } CaF_2$$

$$a = 5,80 \text{ \AA} \text{ pour } SrF_2$$

$$a = 6,20 \text{ \AA} \text{ pour } BaF_2$$

$$a = 5,93 \text{ \AA} \text{ pour } PbF_2$$

$$a = 5,54 \text{ \AA} \text{ pour } HgF_2$$

le réseau complet peut être décomposé en trois sous-réseaux de structure cubique à face centrées dont les cubes ont pour côté  $a$  et qui contiennent un sous réseau d'ion alcalino-terreux ( $M^{2+}$ ) ayant son origine en  $(0, 0, 0)$  et deux sous-réseau d'ion fluor dont les origines sont respectivement situées en  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  et en  $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$ . Ces trois sous réseaux cubiques faces centrées sont décalés le long de la diagonale principale et imbriqués les uns dans les autres. [3]

En fait, les ions fluors forment également un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté  $\frac{a}{2}$ . Le centre de ces cubes est occupé une fois sur deux par un ion  $M^{2+}$ . C'est ce qu'illustrent les figures (II.2.a et II.2.b) avec  $M = Cd$ ) [4]. De la sorte Chaque cation métallique  $M^{2+}$  se trouve ainsi entouré par huit  $F^-$ , aux coins du cube de côté  $\frac{a}{2}$ , à une distance  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ , puis par 12  $M^{2+}$  à une distance  $\frac{\sqrt{2}a}{4}$ , par 24  $F^-$  à une distance  $\frac{\sqrt{11}a}{4}$ , et par 6  $M^{2+}$  à une distance  $a$ . la symétrie du site  $M^{2+}$  est  $O_h$  pour le réseau parfait. Pour chaque anion fluor, les plus proches voisins sont quatre cations métalliques  $M^{2+}$ , il reste autant de sites interstitiels libres de mêmes symétrie que  $M^{2+}$  dans cette structure. Si l'on suppose que les ions sont en contact, on obtient comme rayons ioniques dans  $CdF_2$  [5]:

$$R_{Cd^{2+}} = 0,9861 \text{ \AA}$$

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

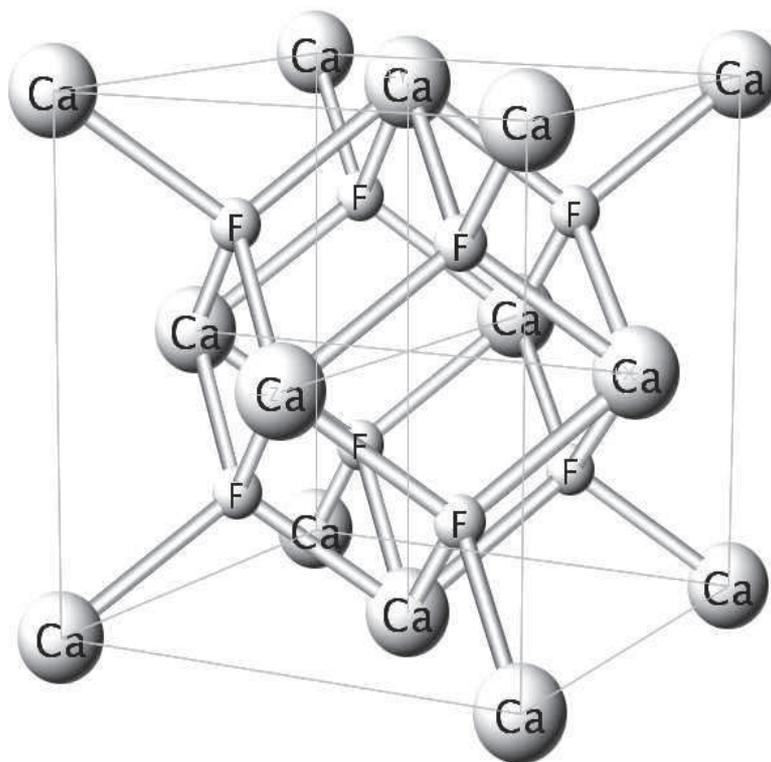


Figure (II. 1. a): la structure fluorite. [1]

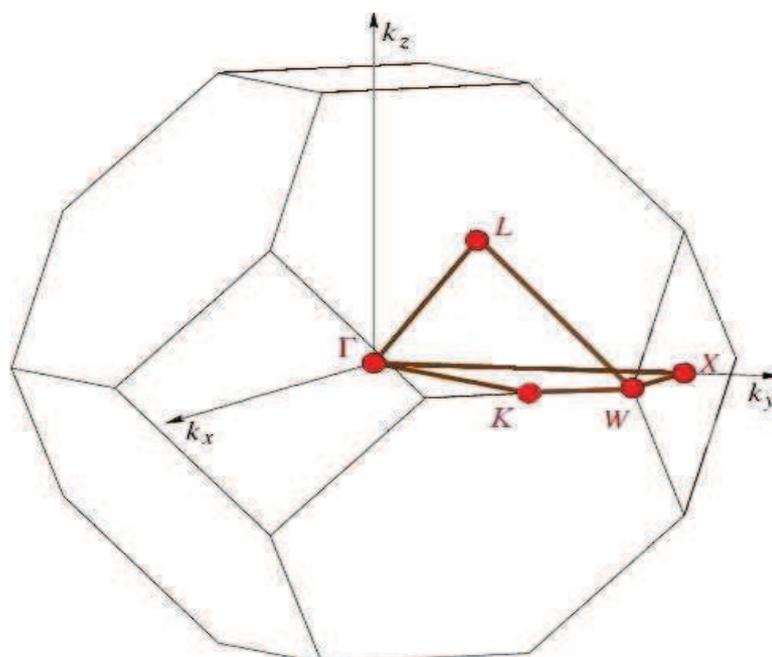


Figure (II. 1. b): Zone de Brillouin du groupe d'espace  $Fm3m$ . [1]

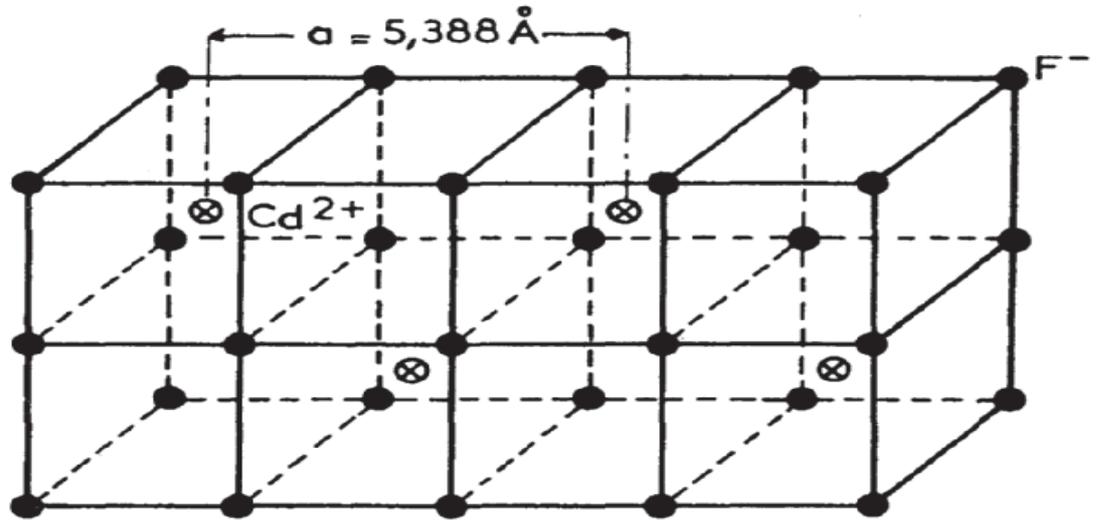


Figure (II. 2. a) : réseau non perturbé

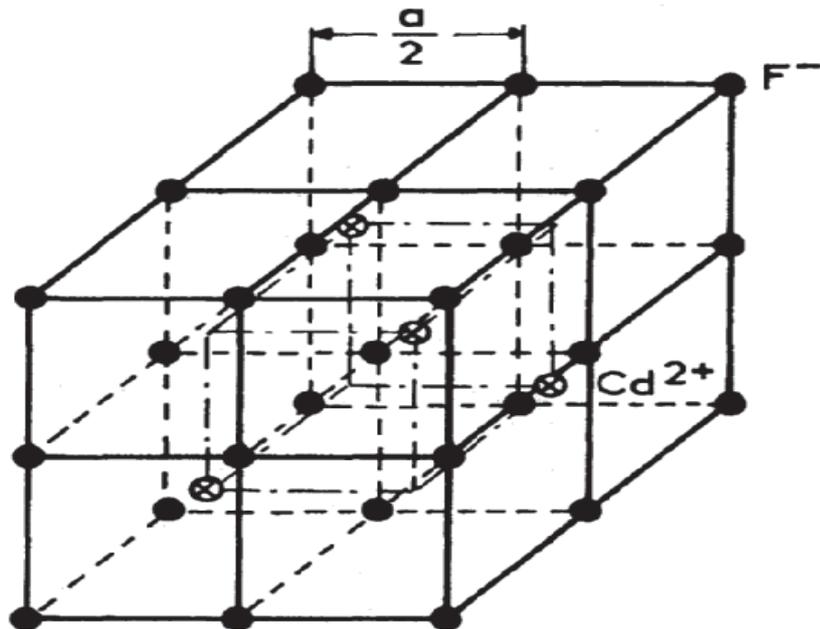


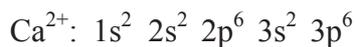
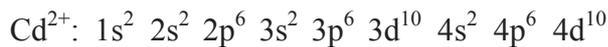
Figure (II. 2. b) : réseau non perturbé

Figure (II. 2) : Le réseau du fluorure de cadmium. [4]

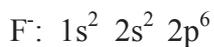
Il apparait que le fluorure de cadmium présente la maille la plus étroite de la série, laissant présager des recouvrements d'orbitales et des effets du champ cristallin plus importants.

Les propriétés du cristal liées à l'encombrement doivent être plutôt proches à celles de  $\text{CaF}_2$ ; les propriétés électroniques seront par contre marquées par l'affinité électronique du cadmium plus forte que celle des métaux alcalino-terreux.

$\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ont les structures électroniques suivantes:



Signalons également la structure électronique de  $\text{F}^-$ , identique à celle de  $\text{O}^{2+}$ :



La présence de la sous-couche 4d du cadmium, complètement remplie, va influencer sur la structure de bandes de  $\text{CdF}_2$ , réduisant notamment la largeur de la bande interdite par rapport à  $\text{CaF}_2$ .

La limite d'absorption dans l'ultra-violet se situe pour des cristaux de grande pureté [5] vers 6eV (soit environ  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  ou  $2000\text{Å}$ ).

Des mesures de réflectivité ont établi le premier pic excitonique à 7,6 eV [6, 7, 8] contre 11,2eV pour  $\text{CaF}_2$  le problème de la nature des bandes et de la position de leur minima et maxima dans la zone de Brillouin est incomplètement résolu [8 -11].

Le sommet de la bande de valence est formé par des combinaisons d'états 2p de  $\text{F}^-$ , peu perturbés par les états 4d de  $\text{Cd}^+$  [10]. Le premier pic excitonique correspondrait à une transition directe  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  via un exciton fortement lié du type Frenkel, 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 fluorite.

Le composé  $\text{CdF}_2$  possède une énergie de phonon relativement faible et égale à  $384\text{ cm}^{-1}$ . Ce composé isolant peut être convertie au un composé semi-conducteur par simple traitement thermique à  $500\text{ °C}$  sous vapeur de cadmium.

## **II.2. Caractéristiques physique et structurales de la matrice $\text{CdF}_2$**

La matrice cristalline  $\text{CdF}_2$  à l'état pur est transparente dans un large domaine de radiation électromagnétique s'étendant de 0,25 à 11  $\mu\text{m}$ . Ce composé est un isolant avec une large bande interdite,  $E_g = 7,6\text{ eV}$  [12].

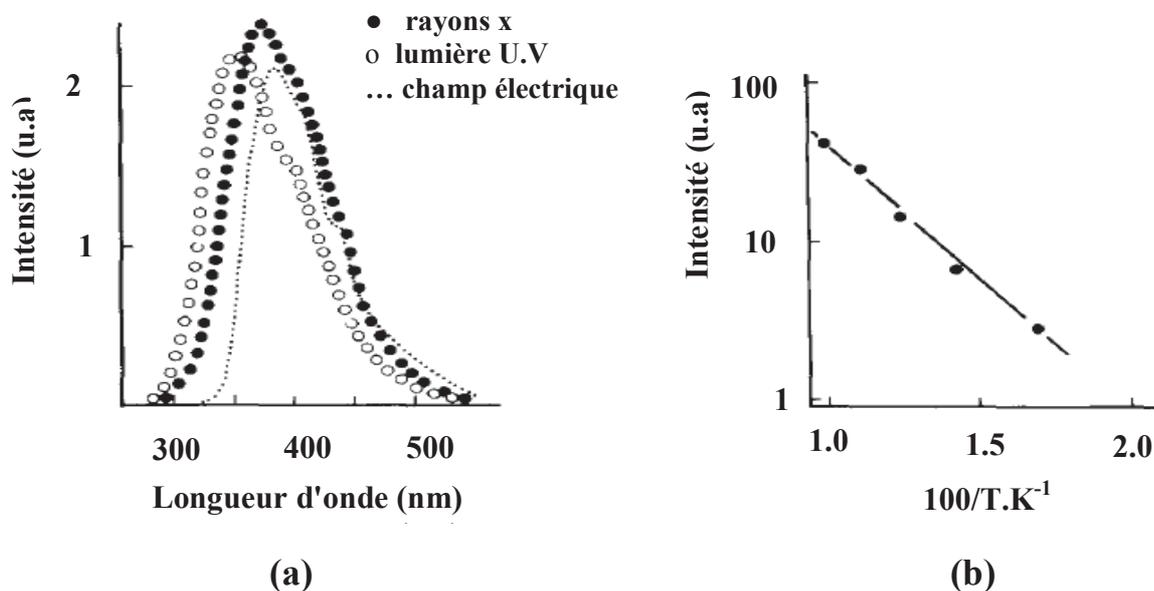
thermiquement et chimiquement stable est isotrope. La conductivité thermique du CdF<sub>2</sub> est inférieure à celle du CaF<sub>2</sub>, avec un point de fusion de 1100 °C [13].

Le tableau II. 1 résume les propriétés physiques et cristallographiques de CdF<sub>2</sub>. La plupart des données du tableau sont récupérées de la littérature scientifique.

**Tableau (II-1):** caractéristiques physiques et structurales de la matrice étudiée

Matrice	CdF <sub>2</sub>	
Structure	Cubique	[14, 15]
Groupe d'espace Shonflies-Fedorov	Fm3m	[14, 15]
Paramètre de maille	a = 5,388 Å	[15,16]
Nombre de motifs par maille	4	
volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	162,9	[14, 15]
Symétrie du site cationique par l'ion terre rare	C <sub>4v</sub>	
Indice de réfraction	1,578	[17]
Energie maximale des phonons (cm <sup>-1</sup> )	384	
Conductivité thermique	7,6	[18]
Température de fusion (°C)	1100	[13]

Plusieurs articles reportent une luminescence violette intense à basse température obtenue des cristaux CdF<sub>2</sub> à l'état pur à l'aide de plusieurs sources d'excitation: des rayons X, la lumière U.V, un champ électrique. Le spectre d'émission obtenu à 80 K est représenté sur la figure II. 3. [19]



**Figure II. 3:** (a)- Spectre d'émission à différentes excitations à 80 °K de CdF<sub>2</sub>  
 (b)- Variation de Ln (I-I<sub>0</sub>) en fonction de 1/F sous excitation UV à 185 nm  
 I: intensité de luminescence à la longueur d'onde  $\lambda$   
 I<sub>0</sub>: Intensité maximale de I( $\lambda$ )

### II.3. Méthode de croissance des cristaux

Nous avons utilisé la méthode de Bridgman pour élaborer les monocristaux de CdF<sub>2</sub> purs dopés par des ions Tb<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Selon cette méthode, le matériaux de base, sous forme de poudre commerciale de CdF<sub>2</sub>, fournie par société Merck, est chargé dans un creuset de nature approprié qui est ensuite placé en position verticale dans le four ou il est porté à une température légèrement supérieur à son point de fusion. Il est ensuite refroidit progressivement, le refroidissement, et donc la cristallisation commençant à l'extrémité inférieur du creuset.

Pour cela, il faut que le four présente un gradient de température croissant de l'extrémité inférieur à l'extrémité supérieure du creuset.

En général, pour effectuer la phase de cristallisation on déplace mécaniquement le creuset dans le gradient de température vers la partie inférieure du four c'est -à-dire vers une zone de température plus basse. Une autre possibilité et d'abaisser la température à l'aide d'une programmation adéquate du dispositif de chauffage, le creuset restant alors immobile; car en excluant tout déplacement mécanique au moment ou s'effectue la cristallisation, on évite dans

le liquide, tout mouvement d'origine extérieure (vibration, turbulences ....) qui serait susceptible de perturber la cristallisation et d'empêcher l'obtention d'un monocristal.

La position du creuset dans le gradient de température du four, au début et à la fin du processus est montrée sur la figure II. 4. Le creuset est en graphite, de forme cylindrique. [4] La purification se fait par croissance répétées de cristaux simples. Après l'étape de purification, le terbium est introduit sous la forme de fluorure de terbium ( $TbF_3$ ) avec la concentration nominale de 0,1%. Dans le cas du co-dopage par des ions  $Tb^{3+}$  et  $Yb^{3+}$ , nous avons utilisé l'oxyde de terbium ( $Tb_2O_3$ ) avec une concentration nominale de 1% et l'oxyde d'ytterbium ( $Yb_2O_3$ ) avec une concentration de 5%. Les cristaux tirés ont les dimensions suivantes: diamètre de 5mm et une longueur de 25 à 30 mm. Dans le but de voir la qualité de ces cristaux, nous les avons contrôlés en lumière polarisée. Il s'avère qu'ils sont exempts de fractures et de macles. La concentration de  $Tb^{3+}$  dans le cristal est déterminée comme étant  $2.5 \times 10^{20}$  ion.cm<sup>-3</sup>. L'échantillon utilisé pour les mesures optiques a été poli sous forme de tranches à faces planes et parallèles avec une épaisseur de 5.0 mm.

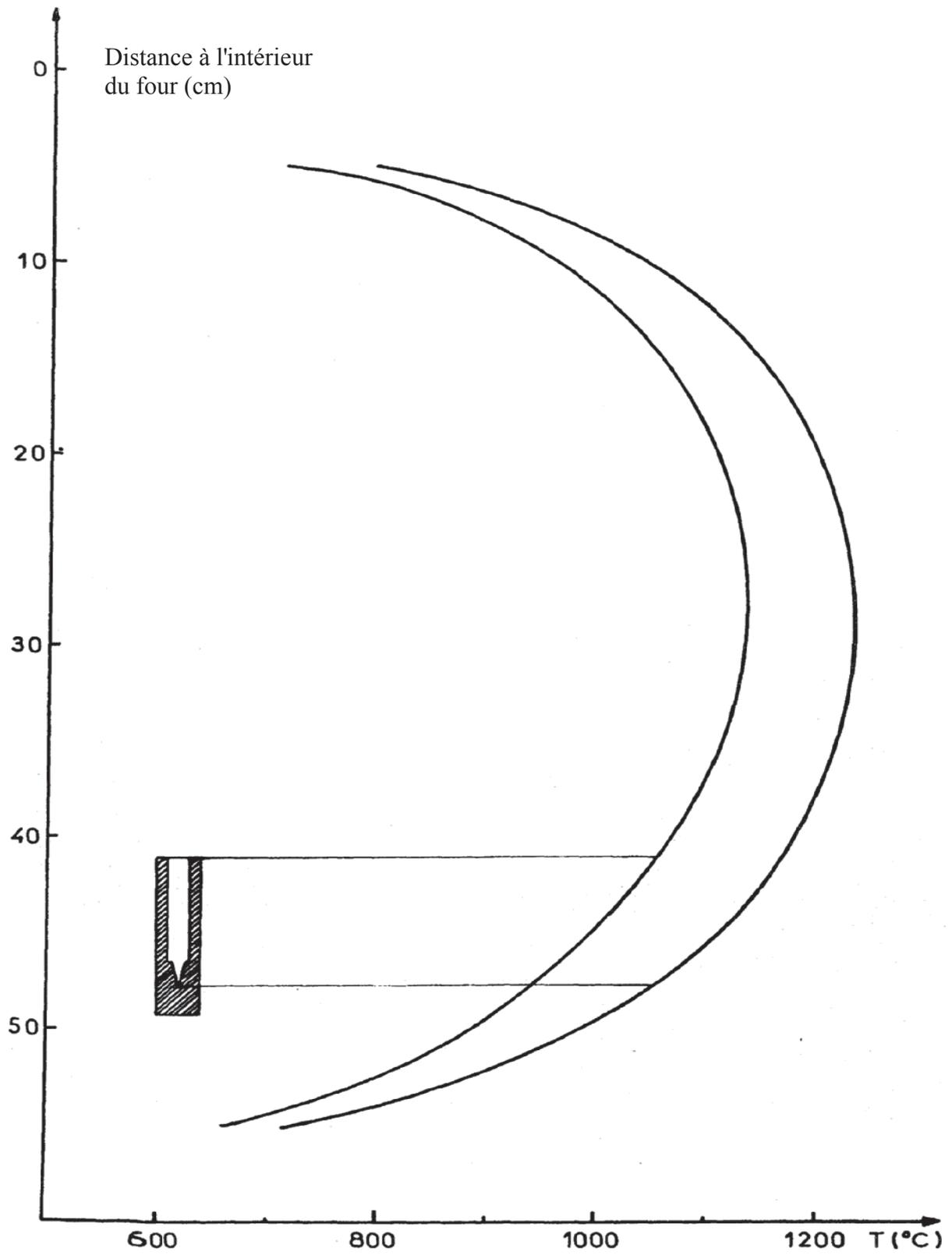


Figure II. 4: Diagramme de température à l'intérieur du four et position du creuset. [4]

## II.4. Activation du fluorure de Cadmium par les ions lanthanides

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

- Un électron
- Un anion monovalent
- Une lacune cationique
- Un cation monovalent substitutionnel du  $M^{2+}$
- Un anion divalent à la place d'un fluor

Afin de donner une idée globale des propriétés de symétrie des sites éventuels dans ce type de cristaux, nous présentons ici les conditions des principales compensations.

### II.4.1. Compensation par $F^-$ interstitiel

Dans les fluorites dopés par des ions trivalents, la compensation de charge effectuée par les fluors interstitiel est le cas le plus fréquent; l'ion  $F^-$  interstitiel peut se trouver soit en plus proche voisin de l'impureté trivalente, soit en deuxième plus proche voisin, soit à plus grande distance. Dans le cas où le  $f^-$  est localisé en premier plus proche voisin, en position  $(1/2, 0, 0)$ , soit à une distance  $a/2$  de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est  $C_{4v}$ .

Autour de ce dernier, il y a six positions équivalentes, soit trois directions pour les dipôles ainsi constitués (Figure II. 5). Des études optiques [20, 21] et de résonance paramagnétique électronique [22] montrent que le site  $C_{4v}$  a souvent été trouvé dans les cristaux de  $CaF_2$  autrement dit un petit paramètre de maille élémentaire favorise la formation du site  $C_{4v}$

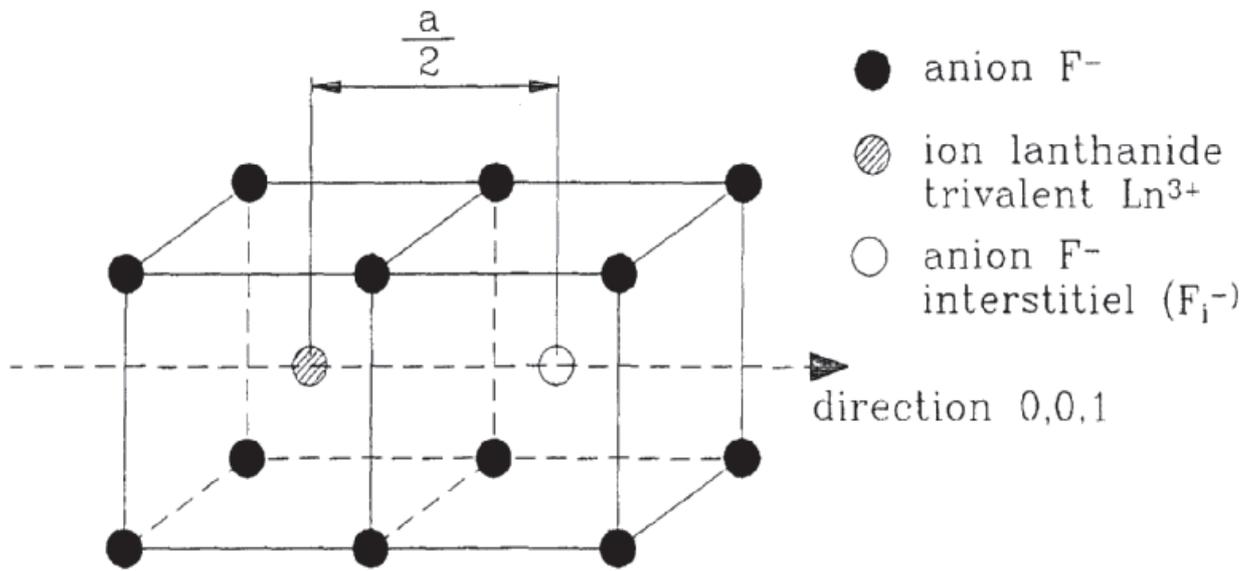


Figure II. 5: site tétragonal C<sub>4v</sub>

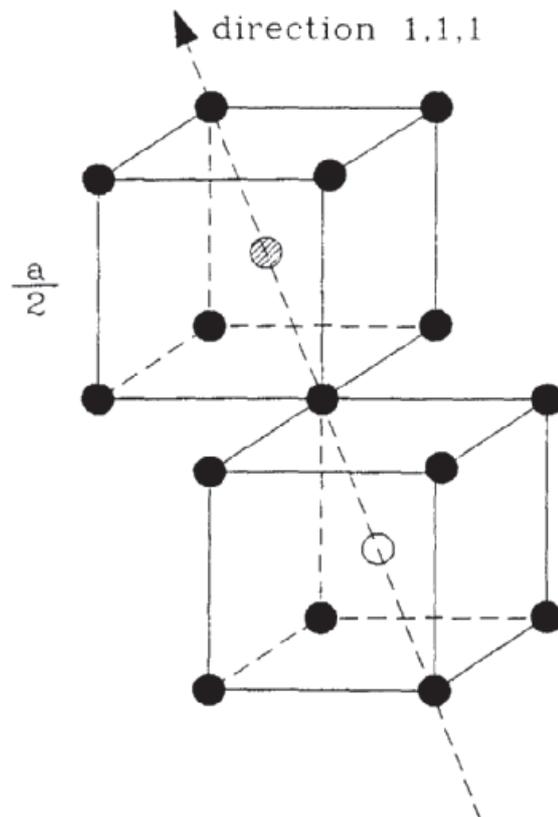


Figure II. 6: site tétragonal C<sub>3v</sub> (même légendes que la figure 1.5)

Lorsque le F<sup>-</sup> interstitiel est localisé en deuxième plus proche voisin, en position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , soit à une distance  $\frac{\sqrt{3}a}{2}$  de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C<sub>3v</sub> avec huit positions équivalentes en quatre orientations de dipôle (Figure II. 6) si le F-interstitiel se trouve en troisième plus proche voisin, en position  $(1, \frac{1}{2}, 0)$ , soit à une distance  $\frac{\sqrt{5}a}{2}$  de l'ion trivalent, la symétrie est C<sub>s</sub> avec 24 positions équivalentes et donc 12 orientations dipolaires. Le grand rayon ionique de cation (comme Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup>) favorise la formation du site C<sub>3v</sub> [23].

Dans le cas où le F- est encore plus éloigné de l'ion lanthanide, on peut supposer que le site de l'ion trivalent n'est plus perturbé par le F- interstitiel. Dans ce cas, la symétrie du site étudié est Oh, comme pour un site cubique parfait (Figure II. 7).

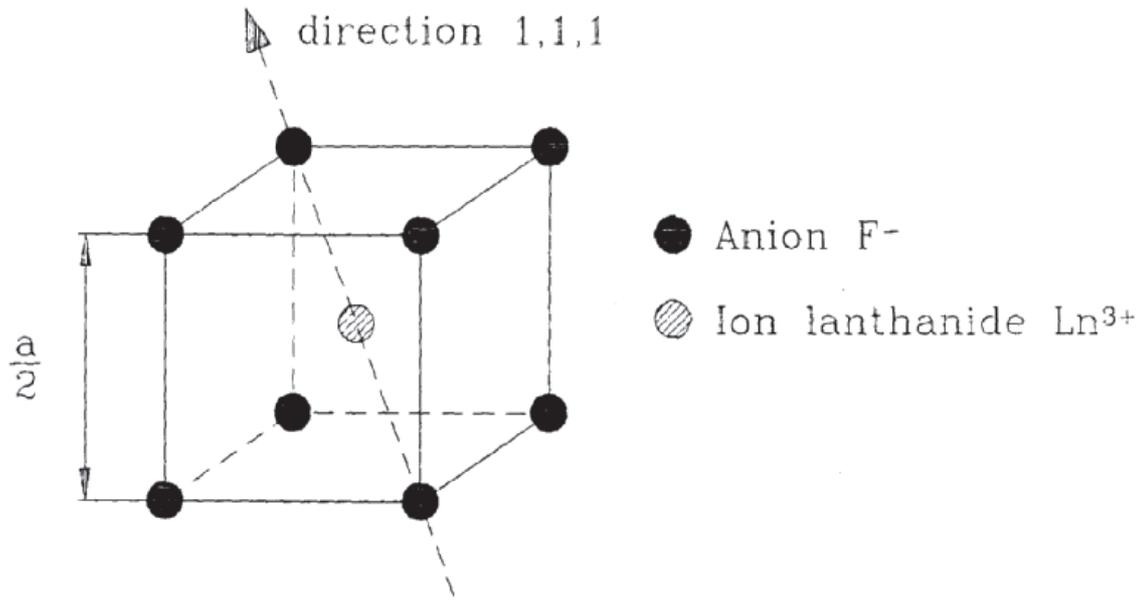
Les études optiques ont mis en évidence l'existence de centres complexes comportant deux ions lanthanides ou plus, dans les fluorites [24-26] même sous faible concentration (inférieure à 0,1 mole %), notamment dans CdF<sub>2</sub> [27, 28]. L'étude théorique portant sur l'énergie de formation de sites clusters montre effectivement que la présence de dimères et de clusters de plus haut niveau diminue les contraintes dans le réseau [29, 30]. Quand la concentration est supérieure à 0,2 mole %, les agrégats deviennent prédominants.

Etant donné que les possibilités d'arrangement géométrique sont très nombreuses, nous ne considérons, ici, que le cas le plus simple avec deux ions lanthanides, c'est-à-dire le dimère.

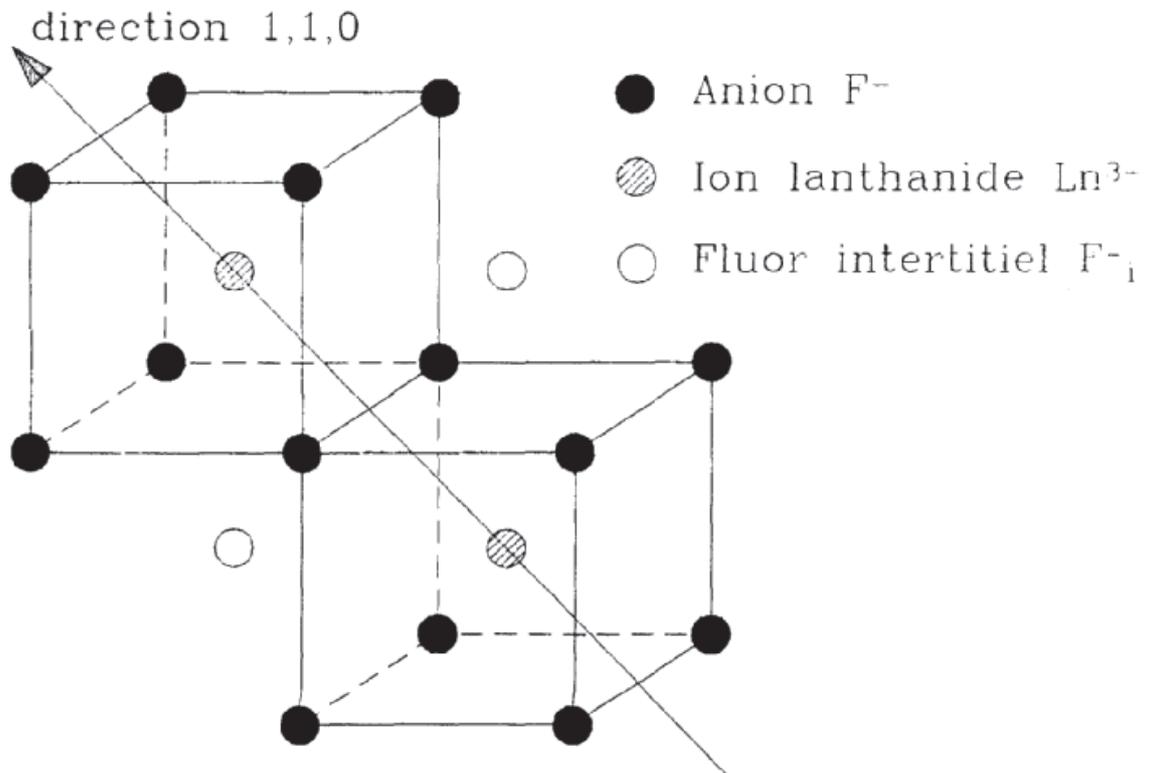
Si on fait abstraction des fluors interstitiels, le regroupement de deux ions trivalents voisins ramène au cas de la compensation de charge par une lacune de cation divalent ou un cation monovalent: en plus proche voisin, les ions sont en sites orthorhombiques; en second voisin ils situent dans des sites tétraogonaux.

Le site le plus couramment évoqué est celui formé en ajoutant les F<sup>-</sup> en plus proches voisins. Dans ce cas, les deux ions trivalents sont en sites équivalents. On obtient donc une double paire symétrique où chaque ion est en site C<sub>2v</sub> (Figure II. 8). On envisage également une distorsion à partir de ce site, qui donne le "cluster 2:2:2", interprété par Catlow en 1973 [29] et décrit comme dimère 2/2<sub>2</sub> par Corish [31] (Figure II. 9). Dans cette structure, les deux fluors du réseau sont éloignés de l'ion trivalent pour devenir deux ions interstitiels supplémentaire en laissant deux lacunes à leur place normale.

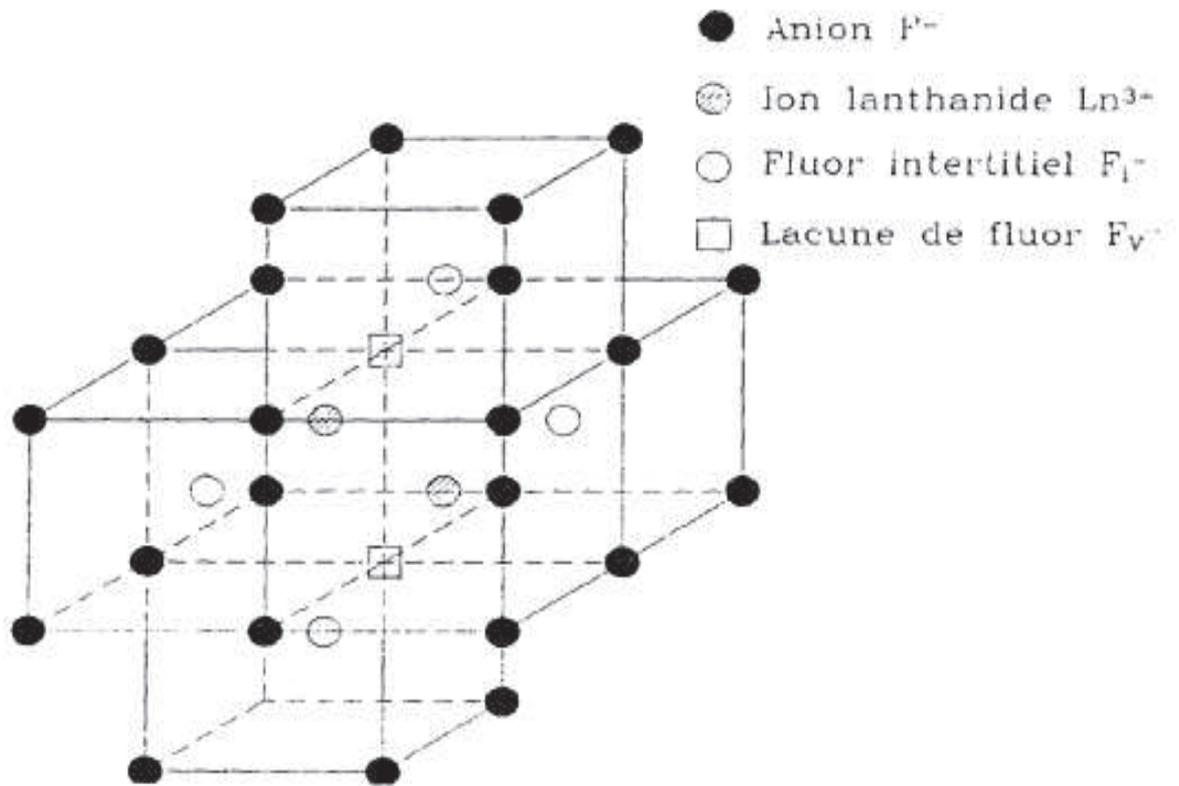
Dans le cas où les deux ions trivalents sont associés en ligne avec les F<sup>-</sup> interstitiel, ils sont en sites non équivalents. La symétrie de site reste C<sub>4v</sub> (Figure II. 10).



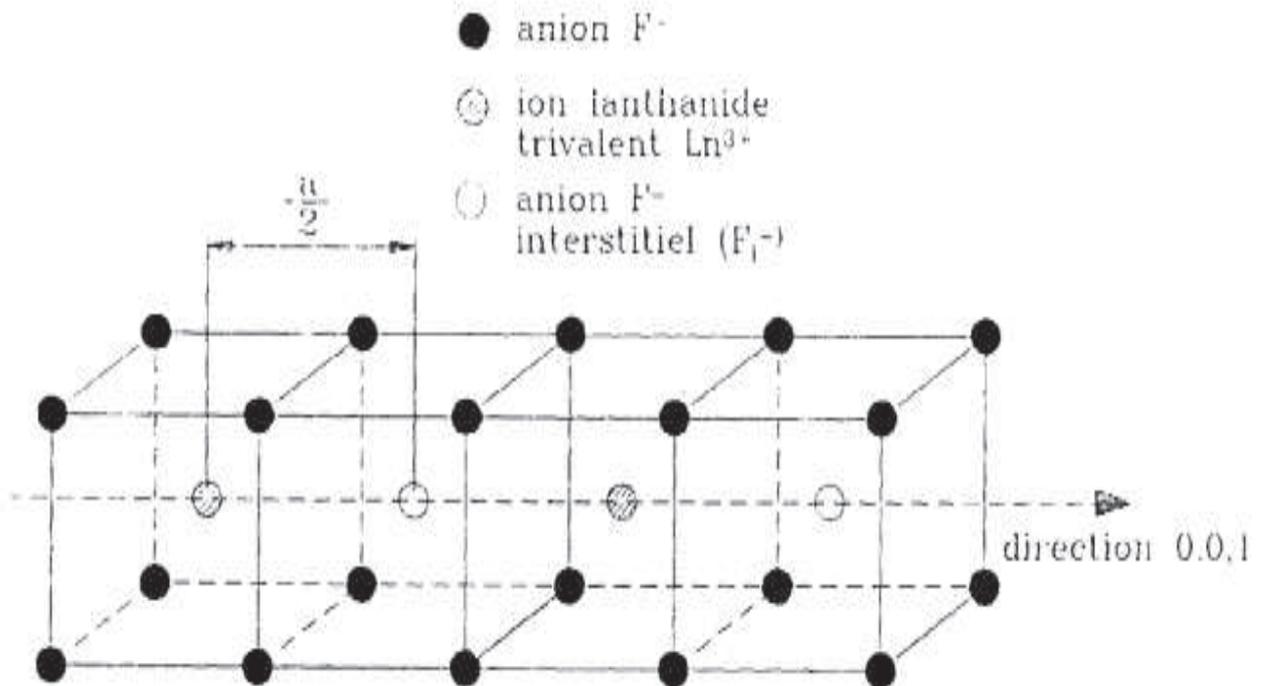
**Figure II. 7:** Site cubique  $O_h$



**Figure II. 8:** Site dimère orthorhombique  $C_{2v}$



**Figure II. 9:** Site cluster 2:2:2 (d'après catlow [30])



**Figure II. 10:** Site dimère tétragonal  $C_{4v}$

Les sites cités ci-dessus sont les sites d'agrégats les plus simple; bien naturellement, il peut se former beaucoup d'autre type de sites, ainsi que les clusters de haut niveau, notamment en forte concentration.

#### **II.4.2.Compensation par Na<sup>+</sup>**

La compensation de charge par cations monovalent en substitution de M<sup>2+</sup> dans le réseau cristallin a été étudiée la première foi dans les années 50 par Mandel [32], Rubenstein [33], et Wagner [34]. Dans les années 60, plusieurs groupes ont étudié le rôle du sodium dans les cristaux de fluorites. Rappelons le travail de Gilfanov et al. [35], qui, pour la première fois, ont distingué le site D d'après les résultats spectroscopiques de Gd<sup>3+</sup> dans CaF<sub>2</sub> et CdF<sub>2</sub>. En même temps, des études de résonance paramétrique électronique d'ions Yb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, et Ce<sup>3+</sup> introduits comme impuretés dans CaF<sub>2</sub>:(NaF) avait montré que la compensation de charge Na<sup>+</sup> forme des centres de symétrie orthorhombique [36]. Il est donc fort probable que le spectre D observé par Gilfanov et al. Proviennent de ce centre orthorhombique (C<sub>2v</sub>). Les sites C<sub>2v</sub> sont construits de la façon suivante: un cation Ca<sup>2+</sup> est remplacé par un ion trivalent, et un autre Ca<sup>2+</sup> voisin est remplacé par un ion Na<sup>+</sup>.

De plus, un autre site de symétrie tétragonale est observé par Mclaughlan [37], correspondant à un Na<sup>+</sup> compensé en second plus proche voisin (Figure II. 11). Enfin, un centre cubique associé à une compensation de charge Na<sup>+</sup> lointaine est mis en évidence par ce même auteurs. Les trois sites différents dus à la compensation de charge Na<sup>+</sup> ont été observés ultérieurement par plusieurs auteurs [38, 39]. De toutes ces études, il ressort que le site prédominant associé à la compensation Na<sup>+</sup> est le site orthorhombique C<sub>2v</sub>. il correspond à un ion Na<sup>+</sup> en plus proche voisin, en position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , la distance entre l'ion lanthanide et Na<sup>+</sup> étant  $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ , il existe 12 positions équivalentes autour de l'ion trivalent (Figure II. 12). Le site cubique correspond à un ion Na<sup>+</sup> substitutionnel suffisamment éloigné de l'ion lanthanide. Le site tétragonal, qui est souvent moins important que les autres sites cités ci-dessus, est associé à un Na<sup>+</sup> situé en deuxième plus proche voisin (1, 0, 0). La distance entre l'ion trivalent et Na<sup>+</sup> est a, il y a 6 positions équivalentes.

Un centre complexe de symétrie orthorhombique constitué de deux paires [Ln<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>] associé en proche voisins, peut être envisagé. Les deux ions sont en positions équivalentes.

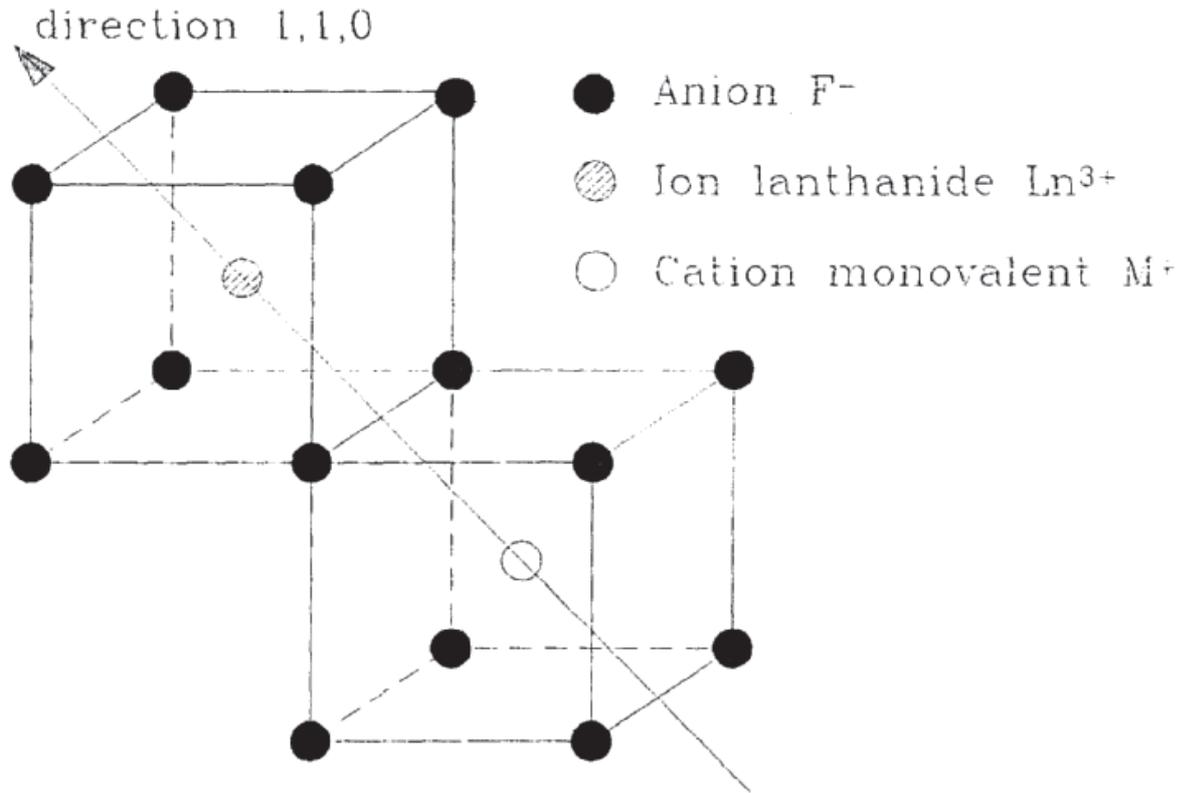


Figure II. 11: Site orthorhombique  $C_{2v}$

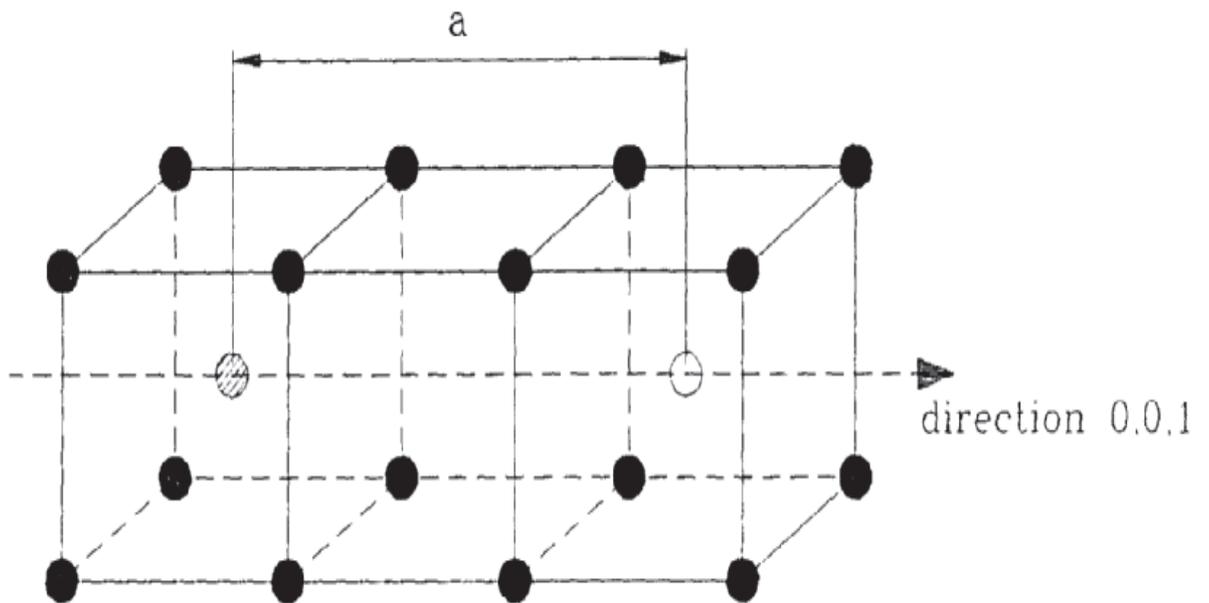


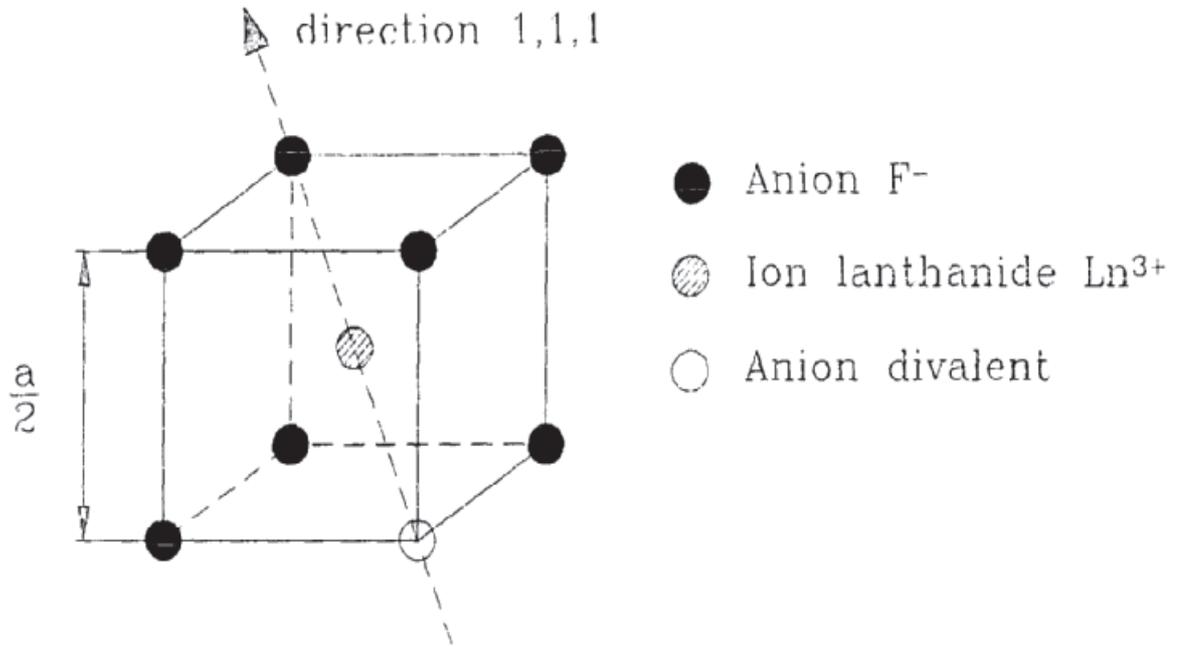
Figure II. 12: Site tétragonal  $C_{4v}$

### II.4.3. Compensation par $O^{2-}$

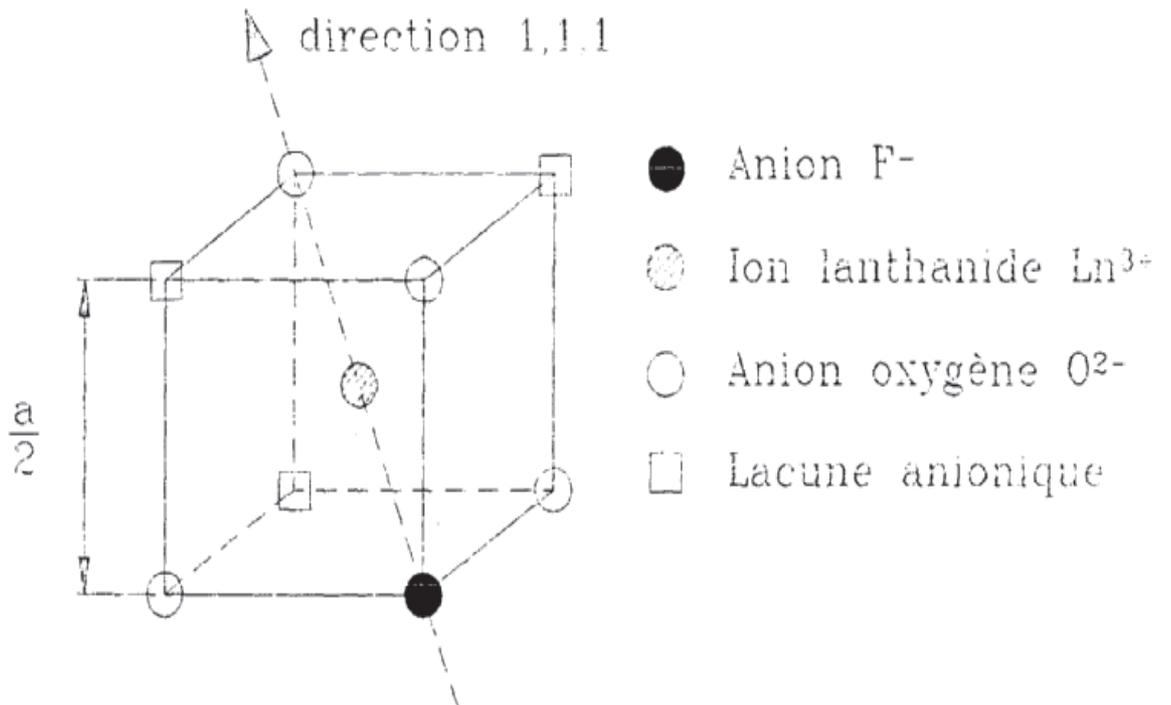
Outre la présence d'ions  $F^-$  interstitiels ou  $Na^+$ , d'autres façons d'assurer la compensation de charge peuvent être envisagées; la plus courante est effectuée grâce à un anion divalent comme l'oxygène en remplacement d'un anion du réseau  $F^-$ . Cette compensation de charge peut être réalisée directement lors de la cristallisation ou par diffusion dans un cristal déjà formé.

Les sites associés à une compensation  $O^{2-}$  ont été étudiés par Moret et al. [40], Ensign et Byer et al. [41-43] et Hayes et al. [44]. trois types de sites sont envisagés dans les fluorites. Le premier correspond à la substitution d'un  $O^{2-}$  en plus proche voisin, dans la position  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ , normalement occupée par un anion  $F^-$ . la symétrie du site est trigonale  $C_{3v}$  et la distance entre l'ion trivalent et l'ion  $O^{2-}$  est  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$  (Figure II. 13).

Un autre centre de symétrie trigonale  $C_{3v}$  correspond à la substitution de 4  $O^{2-}$  sur les sites normalement occupés par les  $F^-$ , laissant en même temps trois lacunes  $F^-$  placées en premiers voisins de l'ion lanthanide (Figure II. 14). [45].



**Figure II. 13:** Site trigonal  $C_{3v}$  (I)



**Figure II. 14:** Site trigonal  $C_{3v}$  (II)

## II.5. Montages et appareillages de caractérisation

### II.5.1. Diffractions par rayon X (DRX)

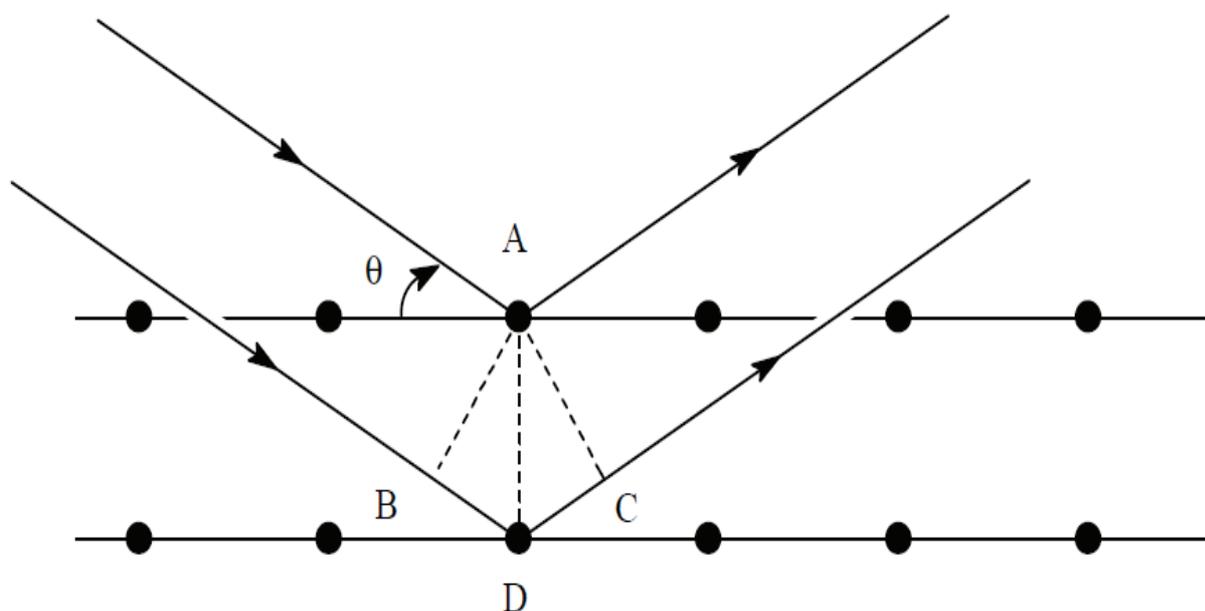
Les structures cristallines des échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) Philips X'Pert Pro en géométrie Bragg-Brentano utilisant  $\text{Cu}_{K\alpha}$  rayonnement ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à 45 kV et 40 mA dans la gamme  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , avec un temps de comptage de 1s et un pas de 0,025. Le diffractomètres (XRD) Philips X'Pert Pro utilisée pour déterminer le paramètre de maille (a) et confirmé le groupe d'espace du monocristal  $\text{CdF}_2$  Présentes en comparaison avec des bases de données (JCPDS). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites, et les contraintes présentent dans l'échantillon à analyser.

#### II.5.1.1. Principe « Loi de Bragg »

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de RX incident interagi avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser [46]. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une structure ordonnée et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg [47] est satisfaite:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

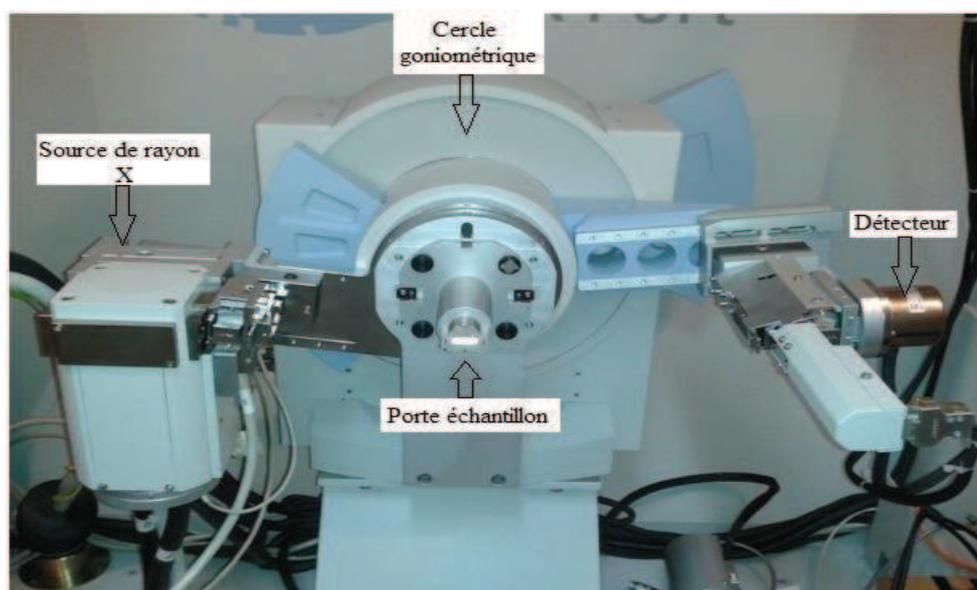
Ou  $d_{hkl}$  représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident,  $n$  est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.  $\theta$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon (Figure II. 15)



### II.5.1.2. Dispositif expérimental

L'instrument d'analyse utilisé dans cette étude est un diffractomètre de rayons X type Philips X'Pert, en configuration  $\theta/\theta$  de Bragg-Brentano, voir la figure II. 16. 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  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  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. 16:** Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration  $\theta/\theta$  de Bragg-Brentano

## **II.5.2. Spectroscopie d'absorption à température ambiante**

### **II.5.2.1. Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Afin d'enregistrer les spectres d'absorption du niveau d'énergie des ions  $Tb^{3+}$  insérés en codopage avec les ions  $Yb^{3+}$  dans notre première matrice  $CdF_2$ , nous avons utilisé un spectrophotomètre SHIMADZU de type FTIR ayant la référence 8400 S (Figure II.17) au laboratoire de synthèse et Bio-catalyse organique de l'UMBA. Il nous a permis d'obtenir les spectres d'absorption des deux premiers niveaux d'énergie du Terbium, à savoir  $^5F_5$  et  $^5F_4$  dans l'ordre croissant d'énergie.

Nous n'avons pas pu obtenir leurs spectres respectifs avec le spectrophotomètre Carry 500 limité jusque 3200 nm. Les deux multiplets en question absorbent autour de 4260 et 3420 nm respectivement. On peut considérer qu'il se situe dans le domaine spectral moyen infrarouge. G. Brodetzki et al [48] se sont intéressés à la luminescence moyen infrarouge des niveaux  $^7F_J$  ( $J = 0, 5$ ).

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur un interféromètre de Michelson schématisé sur la figure II.17. Pour effectuer la mesure infrarouge un microordinateur permet le contrôle de l'interféromètre et l'acquisition des données. Il permet l'enregistrement de spectre d'absorption infrarouge dans le domaine énergétique  $350-7800\text{ cm}^{-1}$ , soit en longueur d'onde,  $\sim 1.2$  à  $28\text{ }\mu\text{m}$ . la détection étant assurée par un détecteur pyroélectrique de forte sensibilité (de type DLAGTS). La poudre de  $CdF_2$

dopée est finement broyée et mélangée avec une poudre de KBr pour en faire une pastille à l'aide d'une pastilleuse sous une force de  $10^5$  N (Figure II. 17)



**Figure II. 17:** spectrophotomètre SHIMADZU (FTIR 8400)



**Figure II. 18:** Pastilleuse

### **II.5.2.2. Spectrophotomètre UV-Visible proche infrarouge**

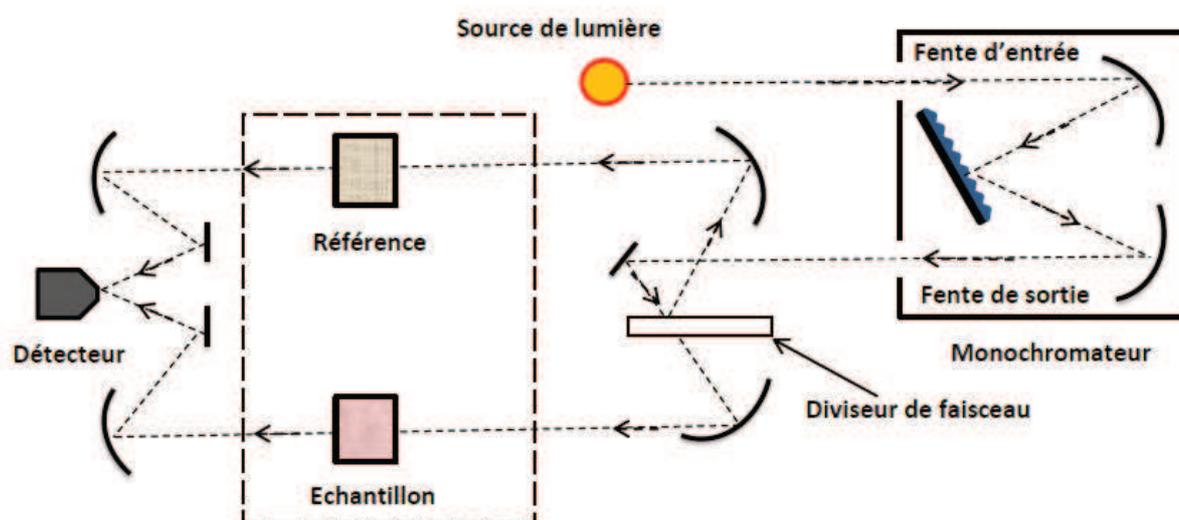
Le spectre d'absorption à partir du niveau fondamental sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre type Cary 500 de VARIAN (Figure II. 19). Il est équipé d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Le montage littrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le Cary 500 est doté de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV (190 à 400 nm) et une lampe halogène de tungstène pour la région Visible – PIR.

Ce spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes. Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm, il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm). Les signaux détectés sont respectivement  $I_T(\lambda)$  pour la voie de mesure et  $I_0(\lambda)$  pour la voie de référence. Les deux signaux permettent de calculer la densité optique  $DO(\lambda)$  :



**Figure II. 19 :** Spectrophotomètre Cary 500



## II.5.3. Photoluminescence à température ambiante

### II.5.3.1. Spectromètre à monochromateur

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50 B (Figures II. 21).

Cette appaillage fonctionne sur le principe suivant : la lumière d'une source d'excitation passe par un monochromateur, puis par l'échantillon. Ici, une partie peut être absorbée, induisant la fluorescence du centre activateur de l'échantillon. Une partie de la lumière de fluorescence est ensuite concentrée sur un deuxième monochromateur, qui est parfois placé à un angle de  $90^\circ$  par rapport à la lumière d'excitation. La lumière est ensuite captée par un détecteur.

Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes: l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données. Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II. 22

Les sources d'excitation peuvent être utilisées sont des lasers, des photodiodes et des lampes comme les arcs au xénon et lampes à vapeur de mercure en particulier, dans notre cas , la source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W.

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 de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente. Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le

photomultiplicateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Win – Lab.

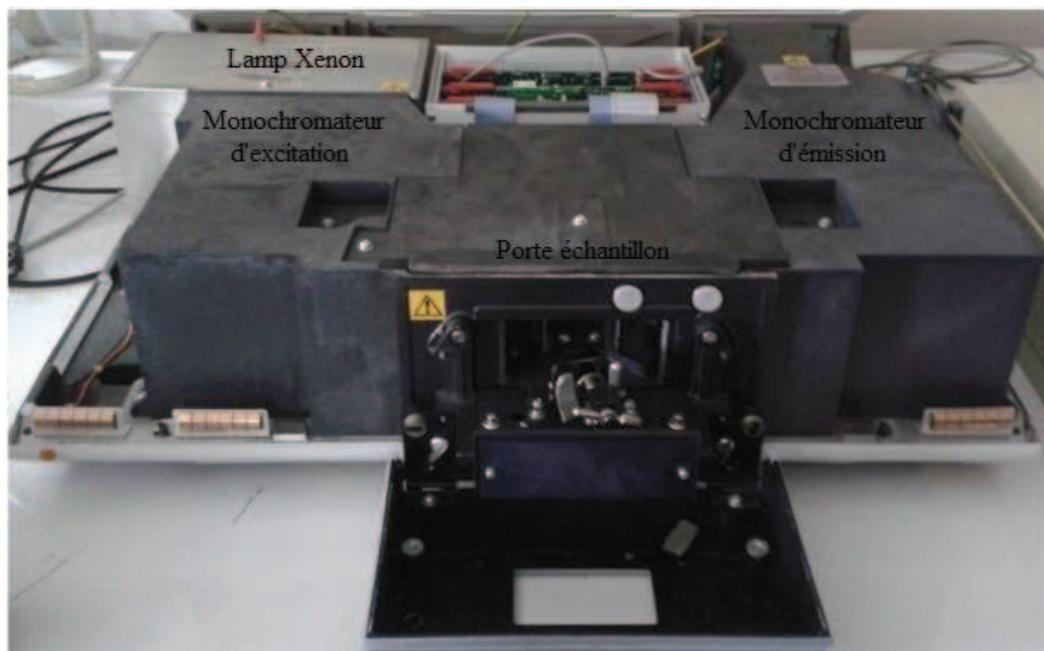


Figure II. 21: Photographie du spectromètre de Luminescence Perkin Elmer LS 50B

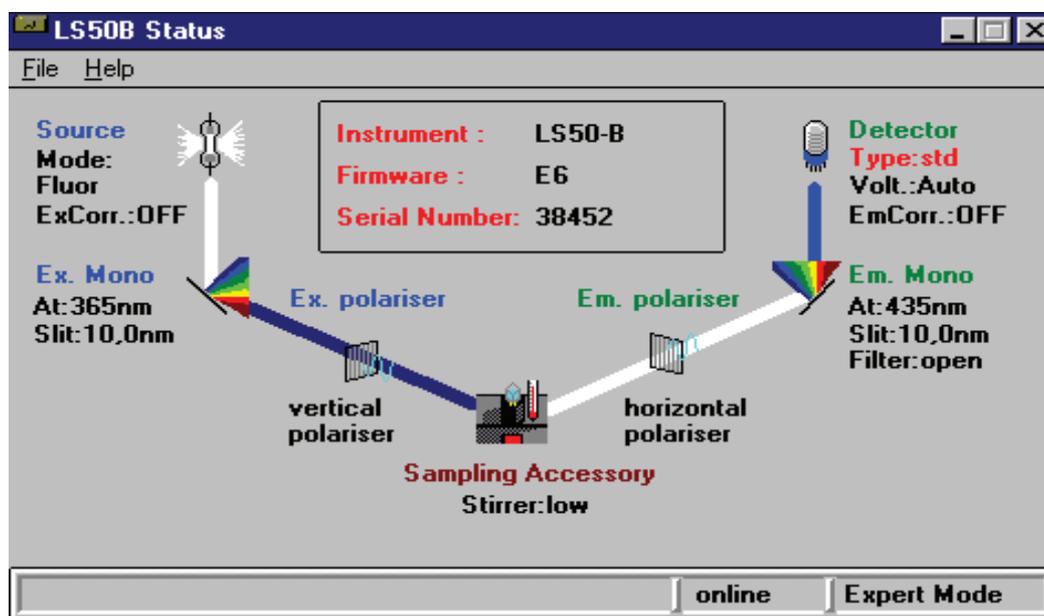


Figure II. 22: Montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont à ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque

la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

### ***II. 5.3.2 Spectroscopie de luminescence:***

La spectroscopie de luminescence est une technique très utile pour l'étude de la spectroscopie des ions de terres rares. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (luminescence X), des électrons accélérés (cathodo-luminescence), des particules  $\alpha$ ,  $\beta$  (radio-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence) [14]. La figure II. 23 représente les trois modes de luminescences du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B, fluorescence, phosphorescence et bioluminescence, nous intéressé aux deux premières modes pour l'enregistrement des spectres d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence de l'ion terbium dans le  $\text{CdF}_2$  sous excitation UV, donnons quelques définitions pour ces processus.

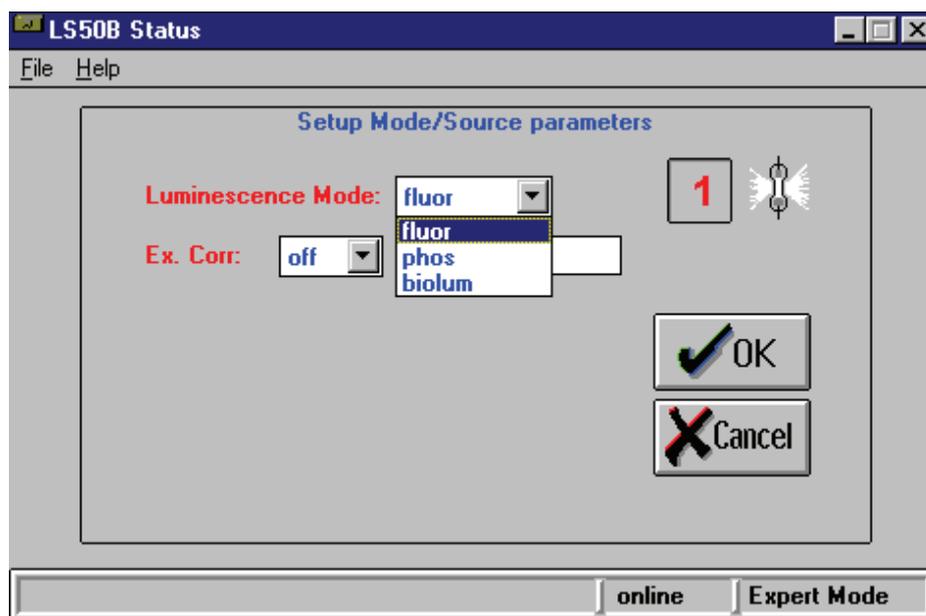
#### ***II. 5.3.2.a Fluorescence:***

Émission de fluorescence est un processus de courte durée qui se produit habituellement dans les  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  secondes de lumière étant absorbée par l'échantillon. Lors de l'utilisation de la Mode fluorescence, deux périodes de déclenchement se produit. Au cours du premier déclenchement de l'instrument intègre l'excitation et les signaux de photomultiplicateurs d'émission à l'instant de l'éclair de lumière. Elle est suivie d'une deuxième période d'ouverture de porte, qui se produit peu de temps avant le prochain flash et intègre le signal de courant d'obscurité (le signal produit lorsque aucune lumière sur le photomultiplicateur). La valeur obtenue à partir de la deuxième ouverture de porte est soustraite de celle obtenue à partir de la première (gating) pour produire un nombre qui représente le signal exempt de courant d'obscurité contribution et toute émission de luminescence de longue durée.

#### ***II. 5.3 .2.b Phosphorescence:***

L'émission on mode phosphorescence a un temps de décroissance de plus de l'émission de fluorescence, ayant un temps de décroissance entre  $10^{-6}$ s à plusieurs secondes,

après excitation selon la nature de l'échantillon.[15]  
Lors d'une mesure de phosphorescence, le temps d'intégration du signal de photomultiplicateur (Gate time) commence après défini par l'utilisateur temps de retard, de sorte que l'émission mesurée ne coïncide pas avec l'éclair de la source. Ce délai court (utiliser au moins 0,03 ms) signifie que la fluorescence de courte durée, la lumière diffusée et la fluorescence de fond sont ignorés.



**Figure II. 23 :** Modes de luminescence du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B

### ***II. 5.3.3 Enregistrement des spectres d'excitation:***

Avec ce spectromètre nous peuvent enregistrer à la fois un spectre d'excitation et un spectre de fluorescence. Lors de l'acquisition du spectre de fluorescence, la longueur d'onde de la lumière d'excitation est maintenue constante, préférentiellement à une longueur d'onde de forte absorption, et le monochromateur d'excitation balaie le spectre. Pour la mesure du spectre d'excitation, la longueur d'onde passant le monochromateur est maintenue constante et le monochromateur d'excitation balaie le spectre.

Le spectre d'excitation est généralement identique au spectre d'absorption et l'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'absorption mais il est important de signaler la différence entre le spectre d'excitation de la luminescence et le spectre d'absorption. Ce dernier indique toutes les absorptions du cristal qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiative. Par conséquent la

comparaison de ces deux spectres pour le même échantillon peut fournir des informations importantes sur les processus de désexcitation non radiative.

### **II. 5.3.4 Enregistrement des déclin de fluorescence:**

Nous avons utilisé le spectromètre LS-50B en mode phosphorescence pour mesurer la durée de vie des différents niveaux émetteur de l'ion terbium insère dans le monocristal CdF<sub>2</sub>, la mesure consiste l'enregistrement des plusieurs spectres avec un temps de retard croissent en ms (0.03, 0.04, 0.05,.....) jusqu'ou l'intensité des pics observée et devient très faible, à l'aide d'un logiciel Origin 8.0 on fait le traitement des spectres obtenues et on trace les déclin des différent niveaux.

Lorsque la concentration en ions dopants est faible, les transferts d'énergie sont négligeables; la fluorescence d'un niveau émetteur décroît de manière exponentielle avec le temps selon la relation [15] :

$$\frac{1}{\tau_{fluorescence}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} \quad (II. 7)$$

$W_{NR}$  = Probabilité de désexcitation par relaxation multi phonons

$\tau_{rad}$  = Durée de vie radiative

$\tau_{fluorescence}$  = Durée de vie expérimentale

Lorsque la concentration en ions dopants est importante, les transferts d'énergie (relaxation croisée, migration d'énergie, up-conversion) entre ces ions dopants ne sont plus négligeables et le déclin de la fluorescence n'est plus exponentiel, les transferts d'énergie  $W_{TE}$  se manifestent et la loi de la fluorescence prend la forme :

$$\frac{1}{\tau_{fluorescence}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} + W_{TE} \quad (II. 8)$$

$W_{TE}$  = Probabilité de désexcitation par transfert d'énergie

## Bibliographie

- [1] E. Cadalano, G. Cappellini, Electronic structure of fluorides: general trends for ground and excited state properties, cond-mat.mtrl-sci, arXiv:1107.5962v1 (2011)
- [2] J.W. Hodby – dans crystals with the fluorite structure, ed. W. Hayes – Clarendon press, Oxford (1974)
- [3] X. Zhang. Thèse de doctorat. Univ Reims (1996)
- [4] G. Mary, Thèse de doctorat. Univ de Reims (1985)
- [5] M. Rubenstein et E. Banks- J. Electrochem. Soc. 106, 404 (1959)
- [6] S. Robin-kandare et J. Robin – C. R. Acad. Sc. Paris 262B, 1211 (1966)
- [7] P. Eisenberger et M.G. Adlerstein – Phys. Rev. B1, 1787 (1970)
- [8] R. A. Forman, W. R. Hosler et R. F. Blunt – Sol- State Commun. 10, 19 (1972)
- [9] T.H. Lee et F. Moser – Phys. Rev. B3, 347 (1971)
- [10] J.P. Albert, C. Jouanin et C. Gout – Phys. Rev. B16, 4619 (1977)
- [11] B.A. Orlovski et J.M. Langer – Phys. Stat. Sol. (b) 91, K53 (1979)
- [12] M. Voda, S.V. Nistor and V. Ghiordanescu, Journal of Crystal Growth 119 (1992) 339
- [13] E. Banks, P.Wagner, J. Chem. Phys. 44 (1966) 713
- [14] Y. V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pellé, V.V. Osiko, J. Lumin. 94-95 (2001) 791
- [15] J.D. Kingsley, J. S. Prener, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 315
- [16] R.W. G. Wyckoff. Crystal structures, Inter-science, New-York (1963)
- [17] A.F. Konstantinova, T.M. Glushkova, I.I. Buchinskaya, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev, Crystallography Reports, 54 (4) (2009) 609
- [18] P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, G.B. Stryganyuk, Phys. Solid. State. 50 (9) (2008) 1639
- [19] F. Fermi, C. Paracchini, N. Zema, J. Lumin. 31 (1984) 108.110
- [20] M.B. Seelbinder et J.C. Wright, Phys. Rev. B20, 4308(1979)
- [21] D.S. Moore et J.C. Wright, J. Chem. Phys. 74, 1626 (1981)
- [22] L.S. Kornienko et A. O. Rybaltovskii, Sov. Phys. Solid State 13, 1785(1972)
- [23] I. B. Aizenberg, M. P. Davydova, B. Z. Malkin, A. I. Smirnov et A. L. Stolov, Sov. Phys. Solid Stat 15, 914(1973)
- [24] J. B. Fenn, J. C. Wright et F. K. Fong, J. Chem. Phys, 59, 5591 (1973)
- [25] R. J. Booth, M. R. Mustafa et B. R. Mcgarvey, Phys. Rev. B17, 4150(1978)
- [26] D. R. Tallant et J. C. Wright, J. Chem. Phys. 63, 2074 (1975)

- [27] S.Mho et J.C. Wright, J. Chem. Phys. 77, 1183(1982)
- [28] J. P. Jouart, C. Bissieux et G. Mary, J. Lumin. 29, 261(1984)
- [29] C. R. A. Catlow, J.Phys. C: Solid State Phys. 6, L64 (1973) et 9, 1845(1976)
- [30] A. K. Cheetham, B. E. F. Freender et M. J. Cooper, J. Phys. C: Solid State Phys.4, 3107(1976)
- [31] J. Corish, C. R. A. Catlow, P. W. M. Jacob et S. H. Ong, Phys. Rev. B 25, 6425(1982)
- [32] G. Mandel, B. S. Thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1957
- [33] Rubenstein, Ph. D Thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958
- [34] P. R. Wagner, Ph. D Thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1957
- [35] F. Z. Gilfanov, L. D. Livanova et A. L. Stalov, sov. Phys. Solid state 8, 108(1966)
- [36] J. Kilton et S. D. Mclanaghan, Phys. Rev. 155, 279 (1967)
- [37] S. D. Mclanaghan, Phys. Rev. 160, 287(1967)
- [38] V. J. Abbruscato, E. Banks, B. R. Mcgarvey, J. Chem. Phys. 49, 903(1968)
- [39] T. C. Ensign, N. E. Byer Phys. Rev. B6, 3227(1972)
- [40] J. M. Moret, J. Weber et R. Lacroix, Helv. Phys. Acta 41, 243 (1968)
- [41] N. E. Byer, T. H. Ensein et W. M. Mularie, Appl. Phys. Letters 20, 286(1972)
- [42] N. E. Byer, J. Appl. Phys. 43, 3567(1972)
- [43] N. E. Byer, T. H. Ensein et W. M. Mularie et Stokowski, J. Appl. Phys. 44, 1733(1973)
- [44] N. Hayes et J.W. Twidell, Chem. Phys. 35, 1521 (1961)
- [45] T. R. Reddy, E.R. Davies, J. M. Baker, D. N. Chambers, R. C. Newman et B. Ozbay, Phys. Let. 36A, 231(1971)
- [46] C. Urlacher, C. Marco da Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier and J. Mugnier, Opt. Mater. 12 (1999) 25
- [47] C. Kittel, « Introduction à la physique de l'état solide», Ed. Dunod (1972)
- [48] G. Brodetzki, O. Gayer, Shafir, L. Nagli, A. Katzir, Journal of Luminescence 128 (2008) 1323



*Paramètres spectroscopiques  
basées sur le formalisme de  
Judd-Offelt*

## II.1. Théorie de Judd-Ofelt

La théorie de Judd et Ofelt a été établie pour expliquer la présence de raies fines et intenses dans les spectres d'émission des ions de terres rares en matrice cristalline. La règle de Laporte n'autorise des transitions dipolaires électriques qu'entre états de parité opposée (4f et 5d). À l'intérieur de la configuration f les transitions dipolaires électriques sont interdites, et seules les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées, mais en nombre limité au regard des règles de sélection. Jean Becquerel, dans les années 20, observe expérimentalement des transitions entre des niveaux d'énergie interdites par ces règles de sélection, ce que détaille Van Vleck en 1937 dans la section de son article « The puzzle of Rare-earth spectra » au titre affirmatif « *Evidence that the rare earth lines represent forbidden transitions* ». L'hypothèse de Van Vleck est qu'un ion inséré dans un champ cristallin dépourvu de centre de symétrie brouillerait la parité des niveaux impliqués dans les transitions optiques. Par la suite, les calculs de Condon et Shortley (*The Theory of Atomic Spectra*, 1935) n'ont pas permis d'apporter de solution avec les moyens de calculs de l'époque. Pendant les 25 années qui vont suivre, la théorie des groupes est développée par Racah, et l'évolution des calculateurs est importante entre 1935 et 1960. Ceci a permis, en 1962, à B. Judd à Berkeley et G.S. Ofelt à Baltimore de proposer à 14 jours d'intervalle et sans concertation des travaux très comparables apportant des réponses au problème précédent. Les deux noms ont été associés pour former ce qui est appelé « Théorie de Judd-Ofelt ».

La théorie de Judd-Ofelt vise à déterminer la force de transition dipolaire électrique (SED) entre deux états quelconques de la bande 4f, afin de pouvoir ensuite calculer la probabilité d'émission spontanée  $A_{ba}$  entre deux niveaux b et a. Ce modèle propose un formalisme permettant le calcul de forces de transition dipolaire électrique entre 2 multiplets quelconques d'actinides ou de lanthanides. L'idée originale de la théorie de Judd et Ofelt est de traiter l'action du champ cristallin comme une perturbation au premier ordre des niveaux d'énergie de l'ion libre. Les termes impairs du champ cristallin permettent une interaction entre les configurations 4f et 5d des lanthanides, ce qui brouille la parité des niveaux 4f. La conséquence est l'autorisation partielle de la transition dipolaire électrique entre ces niveaux. Cette théorie permet le calcul de la durée de vie radiative d'un niveau ainsi que la détermination de ses rapports de branchement. Même si sa précision n'est pas toujours excellente, l'avantage de cette

théorie est qu'elle permet de calculer des forces de transition dont la mesure est techniquement difficile, comme celles de raies d'absorption dans l'état excité par exemple.

### III. 2. Force de transition radiative

#### III. 2.1. Transitions dipolaires magnétiques

les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées entre états de même parité, donc à l'intérieur d'une même configuration. Ces transitions sont observables selon les règles de sélection suivantes [1]:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

et  $\Delta J = 0, \pm 1$  avec la transition  $J = 0$  vers  $J' = 0$  interdite.

La force de transition dipolaire  $S_{JJ'}^{DM}$  entre deux multiplets se détermine à l'aide de l'expression suivante :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{1}{e^2} \right) \left| \left\langle 4F^n \alpha [L, S] J \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| 4F^n \alpha [L', S'] J' \right\rangle \right|^2 \quad (\text{III. 1})$$

Où les  $\left\langle 4F^n \alpha [L, S] J \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| 4F^n \alpha [L', S'] J' \right\rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur en couplage L-S pur. La procédure de calcul de ces différents éléments est détaillée dans l'article de Weber [2] et Carnall [3]. Ces éléments ne dépendent que de l'ion de terre rare et de la transition  $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$  considérés, les forces de transition dipolaire magnétique sont indépendantes de la matrice hôte donc on peut utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion se trouvent éventuellement dans une matrice différente. Par exemple; La seule transition dipolaire magnétique pour  $\text{Er}^{3+}$  est la transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. La relation qui permet de calculer  $S_{JJ'}^{DM}$  est [3] :

$$S_{DM}^{\text{calc}} = 4547,68 * \lambda \cdot 10^{20} \text{cm}^{-2} \quad (\text{III. 2})$$

#### III. 2. 2. Transitions dipolaires électriques

Contrairement aux transitions dipolaires magnétiques, pour l'ion libre, les transitions dipolaires électriques entre configurations de même parité, sont interdites par la règle de parité de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$ ). Les transitions dipolaires électriques ne sont possibles qu'entre configurations de parités opposées telles que  $4f^N 4f^{N-1} 5d$  ou  $4f^{N+1} 4f^N$

$f^{N-1} 6s$  et pour  $\Delta J < 2l$  sauf pour  $J = J' = 0$ . Cependant, les transitions dipolaires magnétiques ne permettent pas à elles seules d'expliquer les spectres de fluorescence expérimentaux observés. En fait, le champ cristallin dû à la matrice hôte permet une interaction de configurations mélangeant les niveaux  $4f^N$  à des configurations de parités opposées telle que la configuration  $4f^{N-1} 5d$ . Ces mélanges induisent alors des transitions dipolaires électriques forcées, elles sont possibles quand le champ cristallin ne possède pas de centre de symétrie, ce qui est le cas dans un milieu vitreux [4]. Les raies observées dans les solides révèlent essentiellement ces transitions. Les règles de sélection pour ce type de transition sont les suivantes [5]:

$$\Delta I = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L \leq 2l$$

$\Delta J \leq 2l$  (pour les ions lanthanides trivalents :  $l = 3$  donc  $\Delta J \leq 6$ ) avec une règle supplémentaire: si  $J = 0$ , seules les transitions pour lesquelles  $\Delta J = 2, 4, 6$  sont permises et  $J = 0 \leftrightarrow J$  impaire interdite.

Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, le calcul de la force des transitions est très difficile. Les approximations de Judd et Ofelt ont permis de résoudre ce problème auprès de ces approximations :

- La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark.
- L'éclatement des différents multiplets de la configuration  $4f^N$  est supposé négligeable par rapport à l'écart énergétique séparant la configuration électronique fondamentale  $4f^N$  des configurations excitées supérieures  $4f^{N-1} 5d$ .
- Le spectre d'absorption nécessaire pour ces calculs doit être enregistré généralement à température ambiante.

D'après la théorie de Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique  $(SJJ^{DM})^{cal}$  Entre deux niveaux  $|J'' >$  et  $|J' >$  est donnée par la relation:

$$S_{JJ'}^{DEcal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4F^n \alpha [L, S] J | U^{(t)} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (III. 3)$$

Où  $\langle 4F^n \alpha [L, S] J | U^{(t)} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de range  $t$ , Ces éléments ne dépendent pas non

plus de la matrice hôte et ont été calculés en tenant compte du couplage intermédiaire pour les différents ions de terres rares par Carnall et Kaminskii [6].

Les 3 paramètres  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) sont des coefficients phénoménologique, caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et la matrice hôte, décrivent l'intensité et la symétrie du champ électrostatique créé par les ligands (plus proches voisins), ainsi que l'intégrale de recouvrement radial interconfigurationnelle. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils reflètent les effets de la matrice vitreuse, les fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie.

### III. 3. Forces d'oscillateur

Les relations entre les forces de transition définies précédemment et les forces d'oscillateur sont de la forme :

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi mc^2}{3h(2J+1)\lambda} \frac{\chi_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{III.4})$$

$$f_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi mc^2}{3h(2J+1)\lambda} \frac{\chi_{DM}}{n^2} S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} n S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III.5})$$

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

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

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

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

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

### II. 4. Calcul des coefficients de Judd-Ofelt

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

$$S_{JJ'}^{mes} = \left( \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left( \frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (III.8)$$

$h$  : constante de Planck

$c$  : vitesse de la lumière

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

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

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

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

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle 4f^N \alpha [L, S] J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^N \alpha' [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (III. 9)$$

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

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

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

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left( \frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad (III. 10)$$

A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés pour égaliser les forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et  $S_{JJ'}^{DEcal}$ , nous obtenons les paramètres  $\Omega_i$  de Judd-Ofelt. Ces derniers ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de  $10^{-20} cm^2$ .

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q ((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (III. 11)$$

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

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

Une fois ces paramètres  $\Omega_t$  sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^t$ , nous pouvons déterminer les forces dipolaires électriques pour toutes les transitions, et surtout celles de l'émission spontanée en utilisant la formule. Les calculs deviennent plus fiables lorsque la température est suffisamment élevée pour que la troisième hypothèse de Judd et Ofelt soit satisfaite.

### III. 5. Cristaux uniaxes

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

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

Très souvent, nous utilisons les approximations suivantes :

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\bar{\lambda}_{pol\sigma} + \frac{1}{3}\bar{\lambda}_{pol\pi} \quad \text{et} \quad \bar{n} = \frac{2}{3}n_0 + \frac{1}{3}n_e \quad (\text{III. 12})$$

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

$$\Omega_2 = \frac{1}{3}\Omega_{2,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{2,\sigma} \quad (\text{III. 13})$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{3}\Omega_{4,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{4,\sigma} \quad (\text{III. 14})$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{3}\Omega_{6,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{6,\sigma} \quad (\text{III. 15})$$

### III.6. Probabilités de transitions radiatives

La méthode d'Ofelt a été utilisée pour calculer les trois paramètres  $\Omega_{2, 4, 6}$ . Ces derniers peuvent être considérés comme des paramètres phénoménologiques caractérisant la probabilité de transition radiative.

Considérons deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2s'+1}L_{J'}$  distincts d'un ion libre, ces deux niveaux sont caractérisés par les kets  $|JM\rangle$  et  $|J'M'\rangle$ .

La probabilité d'une transition radiative entre ces deux états est donnée par le coefficient d'Einstein :

$$A_{JM \rightarrow J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\varepsilon_0 h \lambda^2} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III. 16})$$

Avec  $h$  : constant de plank

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

$\varepsilon_0$  : permittivité électrique du vide.

Pour le terme  $\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle$ , deux cas sont à considérer :

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

$\vec{p} = \vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ , ou  $r_i$  et la position de  $i^{\text{ième}}$  électron,  $e$  la valeur absolu de sa charge et  $N$

le nombre d'électron de la configuration  $4f^n$ .

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

$$\vec{p} = \vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = \frac{e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{III. 17})$$

Ou  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont les opérateurs moments cinétiques orbitale et de spin de  $i^{\text{ième}}$  électron,

$\vec{L}, \vec{S}$  et  $\vec{J}$  sont les opérateurs moments cinétiques orbital, de spin et total de  $N$  électron.

Dans le cas de l'ion inclus dans une matrice cristalline les probabilités de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique s'expriment alors par les formules :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \lambda^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{III. 18})$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \lambda^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \lambda^3} n^3 S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III. 19})$$

où :

\* La probabilité d'émission spontanée  $A_{JJ'}^{Tot}(J \rightarrow J')$ , formée par la somme des probabilités des transitions dipolaires électriques ( $A_{JJ'}^{DE}$ ) et magnétiques ( $A_{JJ'}^{DM}$ ), apparaît dans la formule

ci –dessous :

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\varepsilon_0 \lambda^3} \left( \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DEmes} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III. 20})$$

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

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_j A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III. 21})$$

La durée de vie radiative  $\tau_J^{rad}$  d'un niveau excité est donnée l'inverse :

$$\tau_J^{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III. 22})$$

### III. 7. Eléments de matrice réduits

#### III.7. 1. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang  $t$  permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DE}$  sont calculés entre termes spectraux  $\langle 4f^N \alpha SL \| U^t \| 4f^N \alpha' S' L' \rangle$  et tabulés dans le livre de Kaminski [9].

Le tableau (III. 1), rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de  $U^{(t)}$  ( $t$  prend les valeurs 2,4, 6) obtenus entre le niveau fondamental  $^7F_6$  et les niveaux excités  $^{2S+1}L_J$  pour l'ion  $Tb^{+3}$ , dont nous avons besoin pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt.

### III.7. 2. Eléments de la matrice réduits de l'opérateur ( $\vec{L} + 2\vec{S}$ )

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

Dans le cas de l'ion  $Tb^{3+}$ , le nombre des éléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique non nuls est très limité.

En tenant compte des règles de sélection, les seules transitions, ayant lieu à partir du niveau fondamental  ${}^7F_6$ , présentant une composante dipolaire magnétique sont classées par énergies croissantes du niveau excité :

**Tableau III. 1:** Carrés des éléments de matrice réduits de l'ion  $Tb^{3+}$  [07]

Transition ${}^7F_6 \rightarrow$	$\langle\langle U^{(2)} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(4)} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(6)} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle \vec{L} + 2\vec{S} \rangle\rangle^2$
${}^7F_5$	0.5376	0.6418	0.1175	12.11
${}^7F_4$	0.0889	0.5159	0.2654	0
${}^7F_3$	o	0.2324	0.4126	0
${}^7F_2$	0	0.0482	0.4695	0
${}^7F_1$	0	o	0.3763	0
${}^7F_0$	0	o	0.1442	0
${}^5D_4$	0.0010	0.0008	0.0013	0
${}^5D_3$	0	0.0002	0.0014	0
${}^5G_6$	0.0017	0.0045	0.0118	0
${}^5L_{10}$	0	0.0004	0.0592	0
${}^5G_5$	0.0012	0.0018	0.0135	0.36
${}^5D_2$	0	0	0.0008	0
${}^5G_4$	0.0001	0.0003	0.0091	0
${}^5L_9$	0	0.0021	0.0466	0
${}^5G$	0	0.0001	0.0031	0

### III.8. Calcul de la section efficace d'émission

Pour calculer la section efficace d'émission stimulée, deux méthodes sont utilisées : La première méthode est la méthode de réciprocité proposée par Mc-Cumber [8] et la deuxième et celle de Füchtbauer-Ladenburg (F. L).

#### III.8. 1. Méthode de réciprocité

Cette méthode est basée sur la relation entre le coefficient d'Einstein  $B_{ij}$  et  $B_{ji}$  entre deux niveaux  $i$  et  $f$  en absorption et en émission respectivement  $\frac{B_{i,j}}{g_j} = \frac{B_{j,i}}{g_i}$ .

Cette méthode relie alors la section efficace d'émission stimulée et d'absorption à une longueur d'onde donnée  $\lambda$  comme suit :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{zL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \quad (\text{III. 23})$$

Avec  $\lambda_{zL}$ , longueur d'onde de la transition entre les deux sous-niveaux Stark les plus bas des multiplets  $l$  et  $u$ ,  $k$ ,  $c$  et  $T$ , les constantes de Planck et de Boltzmann, la vitesse de la lumière et la température de l'échantillon respectivement [9]. Les indices  $l$  et  $u$  se rapportant aux multiplets inférieur et en énergie supérieur  $Z_l(Z_u)$ , les fonctions de partitions des multiplets inférieur  $l$  et multiplet supérieur  $u$  (un état  $l$  (low) et un état  $u$  (up) d'énergie plus élevée respectivement) définie par la formule suivante :

$$\text{Où} \quad Z_l = \sum_n g_n \exp\left[\frac{-(E_n - E_l)}{kT}\right] \quad (\text{III. 24})$$

$$\text{Et} \quad Z_u = \sum_m g_m \exp\left[\frac{-(E_m - E_u)}{kT}\right] \quad (\text{III. 25})$$

Où  $n$  et  $m$  représentent le nombre de sous -niveaux Stark de chaque multiplet inférieur et supérieur,  $g_n$  et  $g_m$  sont les dégénérescences du sous -niveau Stark,  $E_l$  et  $E_u$  représentent l'énergie du premier niveau Stark pour le niveau inférieur et le premier sous -niveau Stark pour le niveau supérieur,  $E_n$  et  $E_m$  sont les énergies des sous -niveaux Stark du niveau inférieur et supérieur.  $T$  est la température de l'échantillon. Cette méthode nécessite d'une part la connaissance exacte de la concentration de l'échantillon, et d'autre part la position précise des sous -niveaux Stark pour calculer

les fonctions de partition  $Z_u$ ,  $Z_l$  et  $\lambda_{ZL}$  pour étalonner en section efficace les spectres d'absorption. Cette méthode pose un problème pour les longueurs d'onde correspondant à  $\lambda > \lambda_{ZL}$ , les sous niveaux Stark les plus élevés du multiplet l sont moins peuplés à température ambiante; ce qui mène à une évaluation incertaine des sections efficace d'absorption car elles sont faibles.

Lorsque l'énergie thermique est faible par rapport à la différence d'énergie entre les sous -niveaux Stark (lorsque la température est basse), seul le sous -niveau Stark de plus basse énergie est occupé, le recensement des sous -niveaux Stark est facile compte tenu du nombre limité des transitions impliquées aussi bien en émission qu'en absorption. Le spectre d'absorption recense les sous -niveaux Stark d'un niveau excité; par contre les sous -niveaux Stark du niveau fondamental sont tirés à partir d'un spectre d'émission. Des spectres à différentes températures (8K et 300K) doivent être enregistrés pour pouvoir trouver tous les sous -niveaux Stark des différents multiplets de l'ion dopant concerné, sans toutefois oublier que certaines transitions sont interdites.

Cette méthode peut s'appliquer également pour des transitions entre états excités.

La section efficace d'absorption (dans l'état excité) est reliée à la section efficace d'émission correspondante à l'aide de l'expression [9]:

$$\sigma_{aee} = \sigma_{em}(\lambda) \frac{Z_u}{Z_l} \exp\left(\frac{-hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \quad (\text{III. 26})$$

### III. 8. 2. Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L) est basée sur la relation entre les coefficients d'Einstein d'émission stimulée  $B_{ij}$  et spontanée  $A_{fi}$  :

$$A_{i,j} = B_{i,j} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (\text{III. 27})$$

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

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III. 28})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de l'échantillon. La forme de la raie se déduit du spectre de la fluorescence de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Cette méthode nécessite la détermination du rapport de  $\frac{\beta}{\tau_r}$  par la

méthode d'analyse de la Judd-Ofelt, les résultats de Judd-Ofelt sont souvent incertains. De plus la méthode (F-L) nécessite l'enregistrement d'un spectre de fluorescence.

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

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I_p(\lambda) \Omega}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda [I_\alpha(\lambda) + I_\pi(\lambda) + I_\sigma(\lambda)] d\lambda} \quad (\text{III. 29})$$

où  $I_p(\lambda)$  est le spectre de fluorescence pour une polarisation  $p$  donnée ( $\alpha, \pi, \sigma$ ). Dans le cas d'un spectre de fluorescence sur poudre, le problème de polarisation n'est plus posé car l'anisotropie de l'émission disparaît. Le spectre d'émission étalonné en section efficace peut être obtenu en faisant une moyenne sur les trois sections efficaces des trois polarisations ( $\alpha, \pi, \sigma$ ) [10]

## Bibliographie

- [1] W.T.Carnall, P.R.Fields, K.Rajnak, J.Chem.Phys.,49 (1968)4412.
- [2] M. J. Weber, Physical Review, 157 (2), 1967, p. 262.
- [3] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, The Journal of Chemical Physics, 42 (11), 1965, p. 379.
- [4][29]G.F.Imbush, R.Kopelman, "Laser Spectroscopy of Solids", Topics in Applied Physics, Springer Verlag, 49 (1986) 1-37.
- [5] F. Auzel, Annales des télécommunications, 24, n°5-6, (1969)199.
- [6] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, Argone National Laboratory, Argonne, 1977.
- [7] A.A. Kaminski, Laser Crystals: Their Physics and Properties, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [8] M. Cumber .D.E, Phys. Rev, 136(4A) (1964) A 954.
- [9] [12] P.Y. TIGREAT, Synthèse et étude optique de cristaux dopés  $Dy^{3+}$  et codopés  $Tm^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  pour applications laser dans le moyen infrarouge, thèse Doctorat, Université de CAEN (2001).
- [10] S. Khiari, *Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares*, Thèse doctorat d'état, Université- Badji- Mokhtar-Annaba (2006)

*Caractérisations structurale et  
spectroscopique des matrices cristallines  
 $\text{CdF}_2 : 1\% \text{Tb}^{3+}, 5\% \text{Yb}^{3+}$  et  $\text{CdF}_2 :  
1\% \text{Ho}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$*

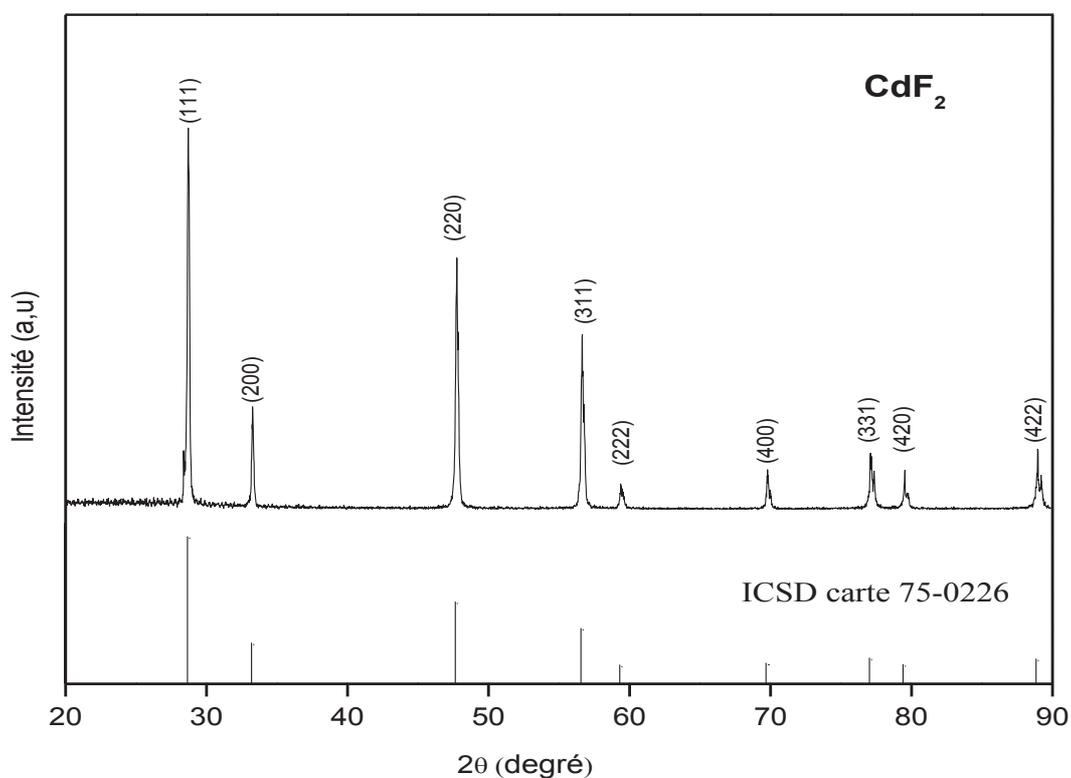
## IV.1. Caractérisations structurale et spectroscopique de la matrice CdF<sub>2</sub>: 1% Tb<sup>3+</sup>, 5% Yb<sup>3+</sup>

### IV.1.1. Caractérisation structurale de la matrice cristalline CdF<sub>2</sub>: 1% Tb<sup>3+</sup>, 5% Yb<sup>3+</sup>

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II dédié aux techniques expérimentales, nous nous sommes intéressés à la structure de la matrice CdF<sub>2</sub>.

L'échantillon dont nous sommes en possession n'est pas un échantillon de CdF<sub>2</sub> pur mais faiblement codopé avec des ions Tb<sup>3+</sup> (à une concentration molaire nominale de 1%) et des ions Yb<sup>3+</sup> (à une concentration molaire de 5%). Nous avons enregistré un spectre de diffraction X sur poudre de cet échantillon codopé.

Ce spectre ou diffractogramme présenté sur la figure (IV. 1) est bien structuré et composé de raies fines nettement séparées. Le spectre présente neuf raies qui ont été indexées conformément à la phase cubique à faces centrées en s'entraïdant du fichier ICSD 75-0226 correspondant à la matrice CdF<sub>2</sub>.



**Figure IV. 1:** Diagramme de diffraction de rayons X (DRX) sur poudre de CdF<sub>2</sub>: 1%Tb<sup>3+</sup>, 5%Yb<sup>3+</sup>

Le traitement du spectre s'effectue en déconvoluant chaque pic de diffraction par une fonction gaussienne et en extraire la position exacte en 2θ ainsi que la largeur à mi-hauteur de chaque raie de diffraction. L'ensemble des résultats de traitement est présenté dans le tableau IV. 1

**Tableau (IV. 1):** Paramètres du diagramme DRX de la matrice CdF<sub>2</sub>: 1%Tb<sup>3+</sup>,5%Yb<sup>3+</sup>

Position (2θ°)	FWHM (2θ°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Intensité relative (%)	h	k	l
28,69	0,15	3,109	100,0	1	1	1
33,24	0,13	2,693	24,9	2	0	0
47,72	0,16	1,904	63,2	2	2	0
56,63	0,15	1,624	45,4	3	1	1
59,39	0,19	1,555	05,4	2	2	2
69,78	0,15	1,347	09,3	4	0	0
77,14	4,00	1,235	01,0	3	3	1
79,51	0,15	1,204	07,9	4	2	0
88,94	0,20	1,100	12,3	4	2	2

- FWHM: (Full Wide Half Medium), Largeur à mi-hauteur.  
 - d<sub>hkl</sub>: Distance inter-réticulaire.

Les distances interréticulaire d<sub>hkl</sub> dans le cas d'une structure cubique sont données par la relation:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{IV} - 1)$$

où a étant le paramètre de la maille cubique et h,k,l les indices du plan atomique.

Le paramètre de maille a peut être déduit par la relation pour chaque plan réticulaire:

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

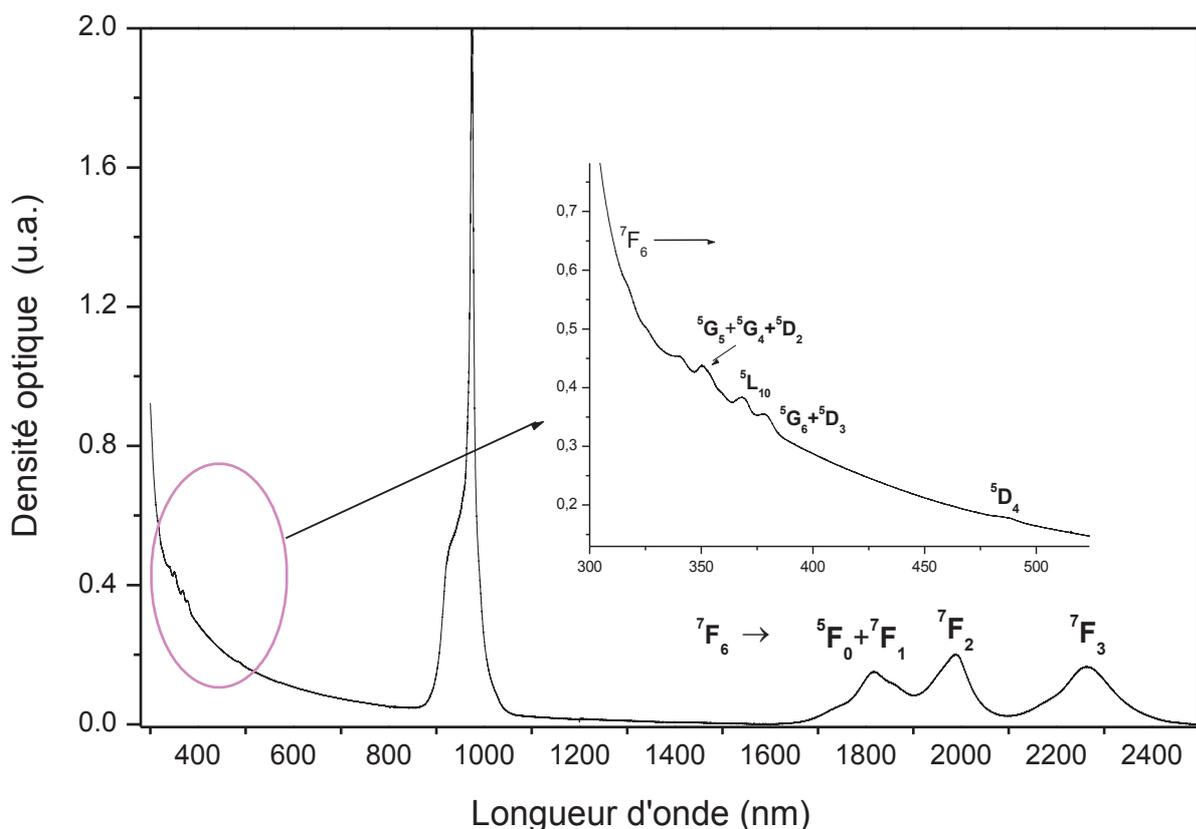
Il y a donc une valeur de  $a$  pour chacun des pics caractérisé par  $\theta$ ,  $h$ ,  $k$  et  $l$ . La valeur moyennée sur tous les pics détermine la valeur du paramètre de maille. Dans le cas de notre matrice CdF<sub>2</sub> codopé Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, la valeur trouvée est  $a = 5,387\text{\AA}$ .

Une telle valeur est très proche que celles données dans la littérature pour la matrice pur [1,2]. En effet, le faible dopage réalisé avec des ions ayant des rayons ioniques proches de celui de Cd<sup>2+</sup> n'affecte pas énormément la valeur de  $a$ .

## IV.1.2. Spectres d'absorption à température ambiante

### a) Domaine d'absorption en utilisant un spectrophotomètre Carry 500

A l'aide du spectrophotomètre Carry 500, nous avons pu enregistrer, à température ambiante, les spectres d'absorption de la matrice CdF<sub>2</sub> : 1% Tb<sup>3+</sup>, 5% Yb<sup>3+</sup> dans le domaine spectral 300 - 2400 nm. Le spectre global d'absorption enregistré à température ambiante est illustré sur la La figure (IV. 2).



**Figure IV. 2** : Spectre absorption de CdF<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> (1%), Yb<sup>3+</sup> (5%)

Ce spectre est essentiellement composé de trois parties bien séparées sur trois plages spectrales assez distantes. Le premier domaine concerne l'absorption des multiplets UV-Visible des ions Tb<sup>3+</sup> comme illustré sur l'encart de la figure (IV. 2). Ces bandes d'absorption sont superposées au fond continu ascendant surtout en allant vers les courtes longueurs d'onde du domaine proche UV où la matrice CdF<sub>2</sub> présente une absorption. La deuxième plage spectrale 880 - 1000 nm est réservée à l'unique bande d'absorption de l'ytterbium. La bande est très intense comparés à celles du Tb<sup>3+</sup> confirmant la grande section efficace d'absorption de l'ytterbium connue pour toutes les matrices. Il n'y a pas de chevauchement entre l'absorption de l'Ytterbium et celle du terbium. La dernière plage spectrale (1500 - 2400nm) sonde l'absorption des multiplets <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0,1,2,3) du terbium. Le spectre présenté est exprimé en densité optique en fonction de la longueur d'onde, il peut être exprimé en section efficace en fonction de la longueur d'onde en suivant la relation:

$$\sigma = \frac{DO}{L.N} \cdot Ln10 \quad (IV.3)$$

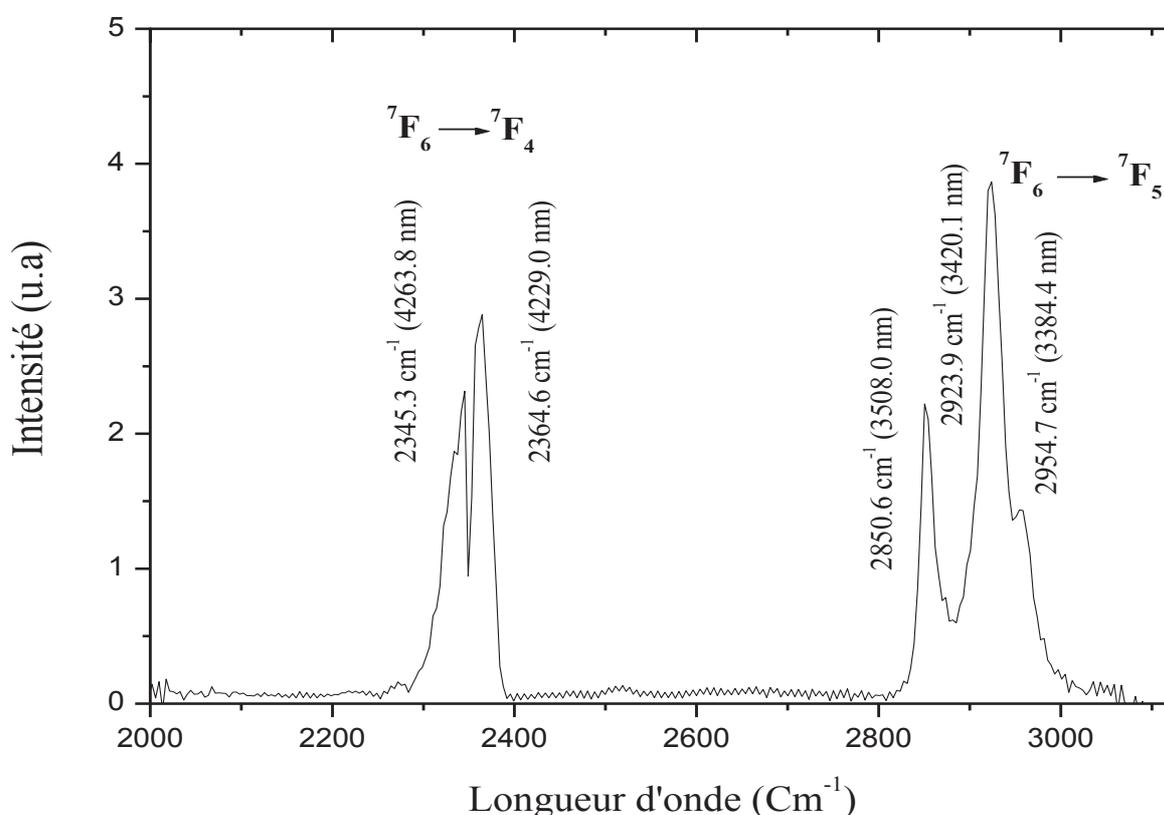
L'ensemble des résultats d'absorption est résumé dans le tableau (IV.2)

**Tableau (IV. 2):** caractéristiques d'absorption de la matrice CdF<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup>(1%), Yb<sup>3+</sup> (5%)

Transition	$\lambda$ (nm)	$\sigma_{abs}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> →		
<sup>5</sup> H <sub>6</sub>	317	0.024
<sup>5</sup> H <sub>6</sub> + <sup>5</sup> D <sub>0</sub>	326	0.019
<sup>5</sup> L <sub>9</sub>	341	0.053
<sup>5</sup> G <sub>2</sub> + <sup>5</sup> D <sub>2</sub> + <sup>5</sup> G <sub>4</sub>	350	0.085
<sup>5</sup> L <sub>10</sub>	368	0.057
<sup>5</sup> G <sub>6</sub> + <sup>5</sup> D <sub>3</sub>	378	0.050
<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	486	0.007
<sup>7</sup> F <sub>1</sub> + <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	1798	0.223
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	1979	0.336
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	2242	0.282

## b) Domaine d'absorption en utilisant un spectrophotomètre infrarouge FTIR

Pour pouvoir enregistrer l'absorption des deux premiers niveaux excités des ions Tb<sup>3+</sup>, nous avons eu recours à l'utilisation d'un spectrophotomètre infrarouge de type FTIR (Fourier Transform Infrared) travaillant dans le domaine spectral 350 – 7800 cm<sup>-1</sup> (soit ~ 1,282 – 28,571 μm). Le spectre enregistré est présenté sur la figure (IV. 3). On distingue nettement l'absorption du multiplet infrarouge <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (autour de 4230 nm). Les bandes d'absorption successives sont bien structurées et présentent même des pics séparés.

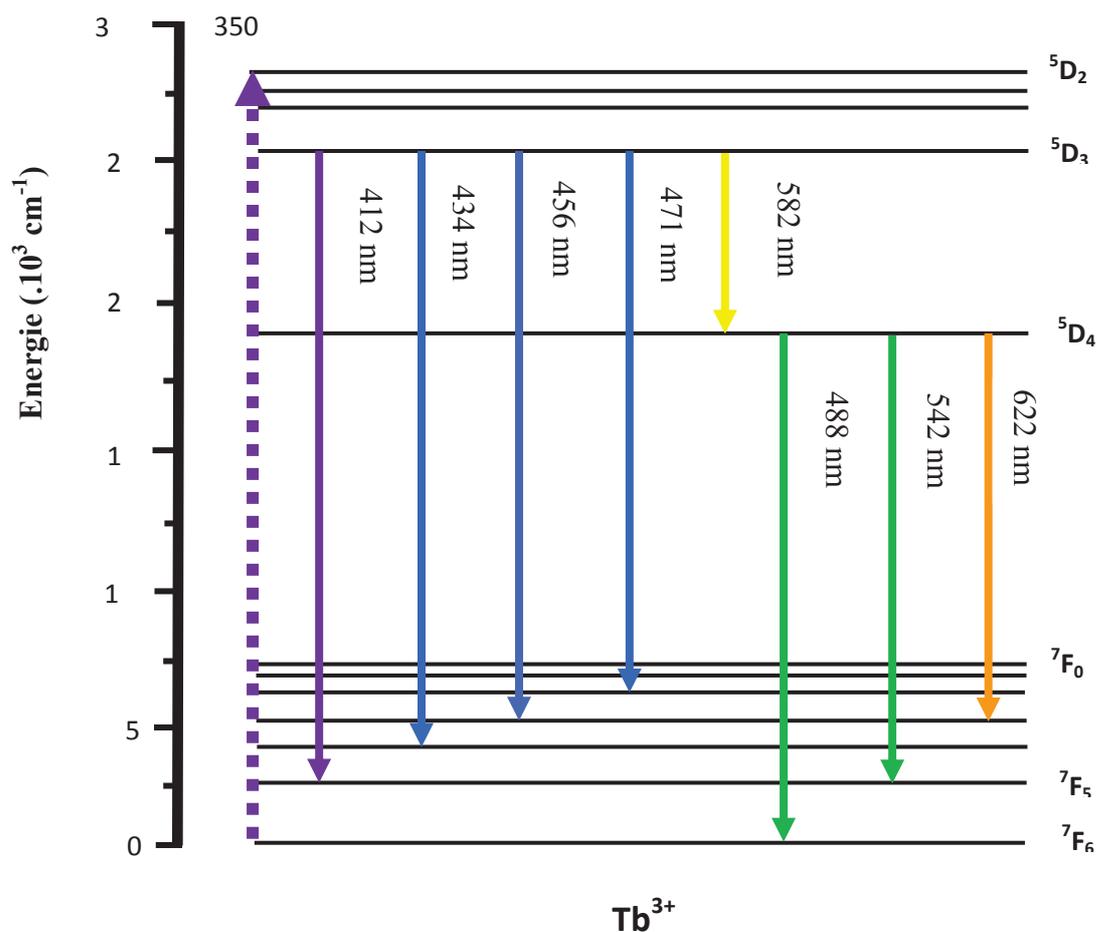


**Figure IV. 3:** Spectre d'absorption des deux multiplets infrarouge <sup>7</sup>F<sub>5</sub> et <sup>7</sup>F<sub>4</sub> des ions Tb<sup>3+</sup> dans CdF<sub>2</sub>

### IV.1.3. Spectroscopie d'émission de la matrice CdF<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> (1%) Yb<sup>3+</sup> (5%)

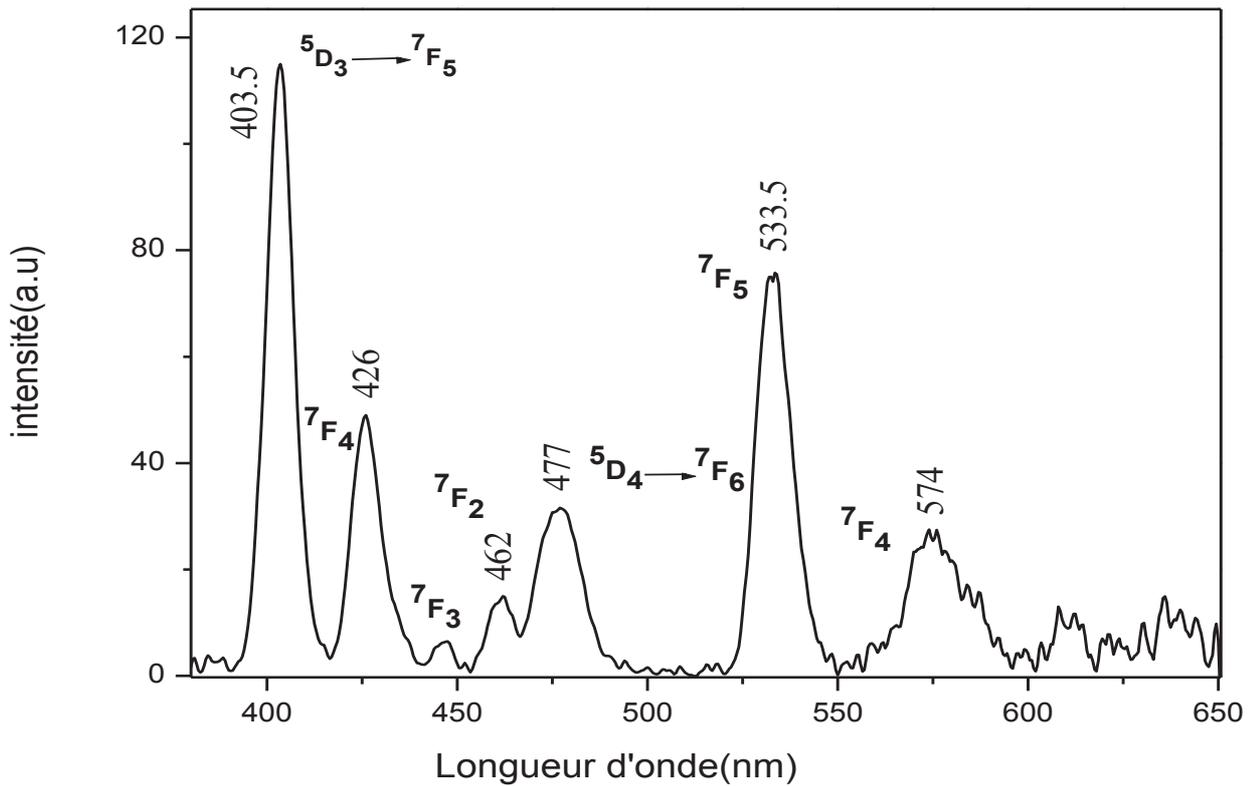
#### a) Emission Stokes sous excitation UV

La spectroscopie d'absorption des ions Tb<sup>3+</sup> a révélé une forte absorption autour de la longueur d'onde UV λ = 350 nm. L'excitation de la luminescence visible de ces ions se fait selon le diagramme d'excitation présenté sur la figure (IV. 3).

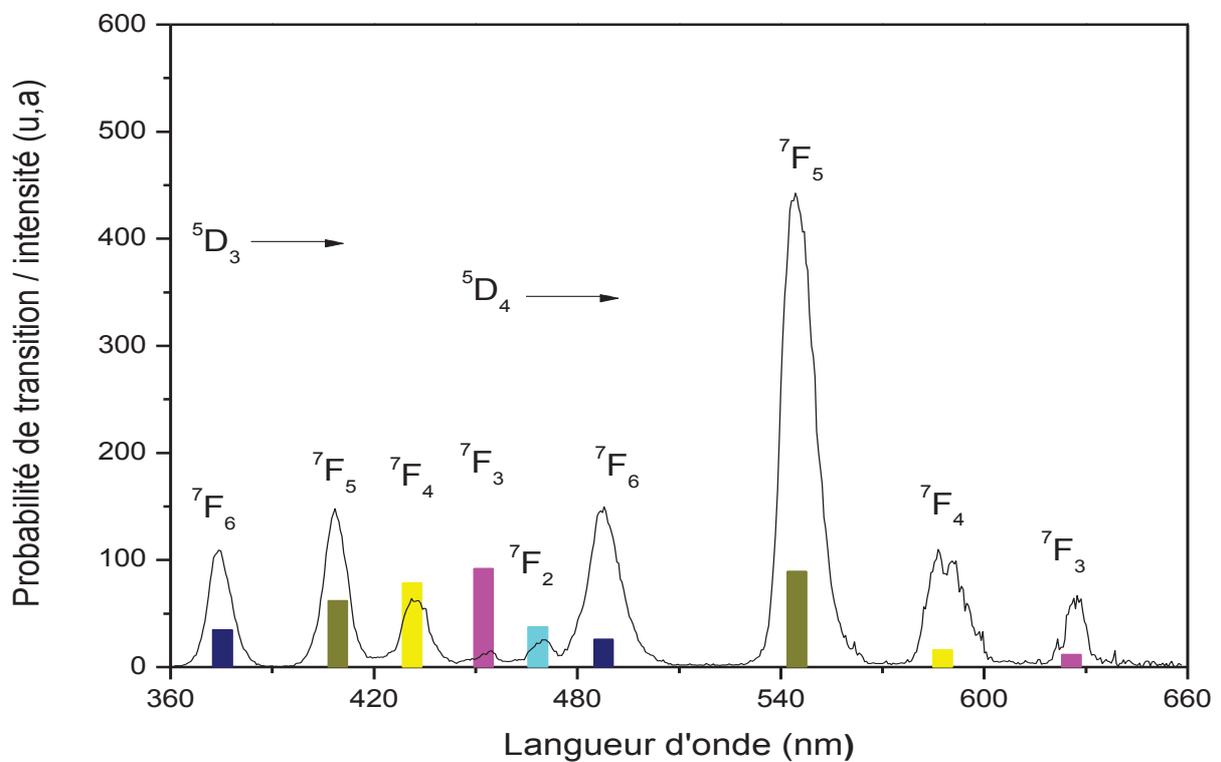


**Figure IV. 4 :** Diagramme des transitions d'émission faisant suite à l'excitation du niveau <sup>5</sup>D<sub>2</sub> des ions Tb<sup>3+</sup>

L'émission se fait par deux groupes de raies principalement. Le premier émane du niveau émetteur <sup>5</sup>D<sub>3</sub> vers les niveaux <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. C'est le groupe des émissions bleues. Le deuxième groupe d'émissions provient du niveau émetteur <sup>5</sup>D<sub>4</sub> connu comme étant un niveau réservoir, englobant des émissions bleue, verte, jaune et rouge. Nous avons enregistré le spectre d'émission des ions Tb<sup>3+</sup> suite à une excitation UV à λ = 350 nm (figure IV. 5). Un tel spectre est bien marqué par les bandes d'émission correspondant aux transitions bleue (<sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>) et verte (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>). Dans le cas où nous enregistrons, le spectre d'émission avec un retard temporaire de 0.030 ms (delay time), l'émission verte augmente d'intensité au dépend de l'émission bleue (Figure IV. 6). Sur cette même figure, nous avons superposé les probabilités d'émission radiatives calculées par la théorie de Judd-Offelt (Tableau IV .3). Il y a en grosso modo, un accord entre les émissions mesurées et caculées.



**Figure IV .5 :** Spectre d'émission de CdF<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> (1%), Yb<sup>3+</sup> (5%) ( $\lambda_{exc}=350nm$ )



**Figure IV. 6:** Rapports entre intensités expérimentales et les probabilités de transition pour différentes transitions de l'ion Tb<sup>3+</sup> obtenus par l'analyse Judd-Ofelt

**Tableau IV. 3:** Probabilités de transitions radiatives, rapports de branchement et durées de vie radiatives des ions Tb<sup>3+</sup> dans la matrice cristalline CdF<sub>2</sub>

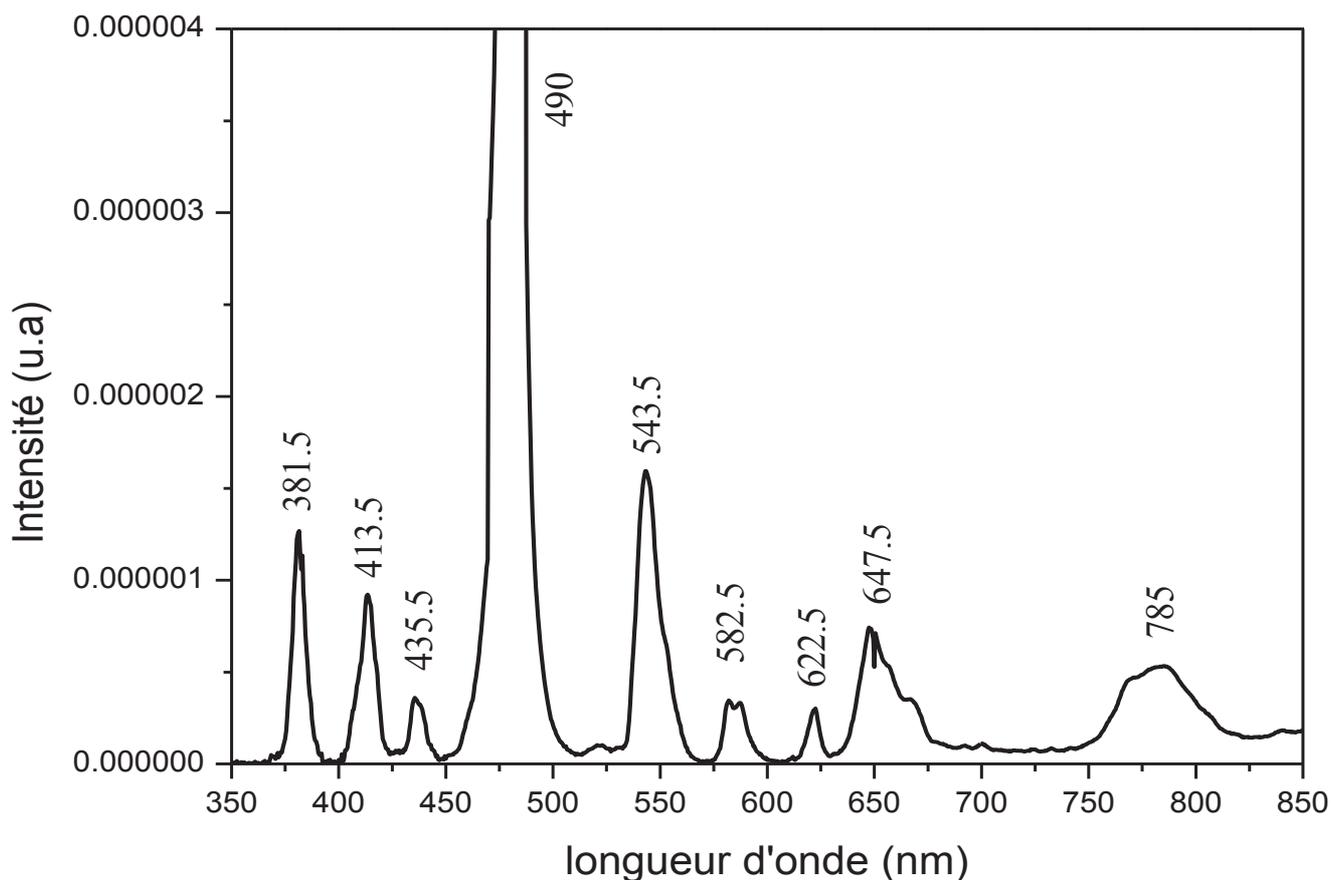
Transition	$\lambda$ (nm)	$A_{JJ'}$ (s <sup>-1</sup> )	$\beta_{JJ'}$ (%)	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)
<sup>7</sup> F <sub>3</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	11111	0.43	0.65	15.07
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	4347	9.52	14.35	
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	2272	56.42	8.50	
<sup>7</sup> F <sub>2</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	14285	0.14	0.10	7.04
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	6250	1.39	0.98	
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	3333	19.20	13.51	
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	1960	121.36	85.41	
<sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	20000	0.01	0	4.50
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	8333	1.05	0.47	
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	4761	2.75	1.24	
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	2857	15.96	7.19	
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	1785	202.35	9.11	
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	50000	0	0	3.72
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	14285	0.29	0.11	
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	7142	0	0	
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	4347	8.81	3.28	
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	2702	0	0	
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	1724	259.82	96.61	
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	680	4.61	2.93	6.36
<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	671	2.88	1.83	
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	649	3.47	2.21	
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	621	11.94	7.59	
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	588	16.02	10.19	
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	543	89.37	56.83	
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	487	28.95	18.41	
<sup>5</sup> D <sub>3</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	476	0	0	2.82
<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	471	35.61	10.03	
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	460	37.61	10.51	
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	460	91.86	25.88	
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	446	78.45	22.10	
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	429	62.09	17.49	
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	404	34.62	9.75	
<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	1694	15.01	4.23	

**b) Emission anti-Stokes sous excitation infrarouge ( $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ )**

Nous nous sommes aussi intéressés à l'émission des ions Tb<sup>3+</sup> en excitant les ions Yb<sup>3+</sup> considérés comme étant des ions sensibilisateurs. Ce travail a été réalisé par Dr Jean Louis Doualan au centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (CIMAP) de l'ENSI de Caen (France).

Il fait l'objet d'un transfert d'énergie par le mécanisme d'up-conversion entre les ions Yb<sup>3+</sup> et les ions Tb<sup>3+</sup>. La fluorescence des ions Tb<sup>3+</sup> est obtenue en excitant les ions Yb<sup>3+</sup> avec un laser Saphir-Titane accordable dans le domaine de longueur d'onde de 690 à 1100 nm. la longueur d'onde d'excitation choisie et  $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ .

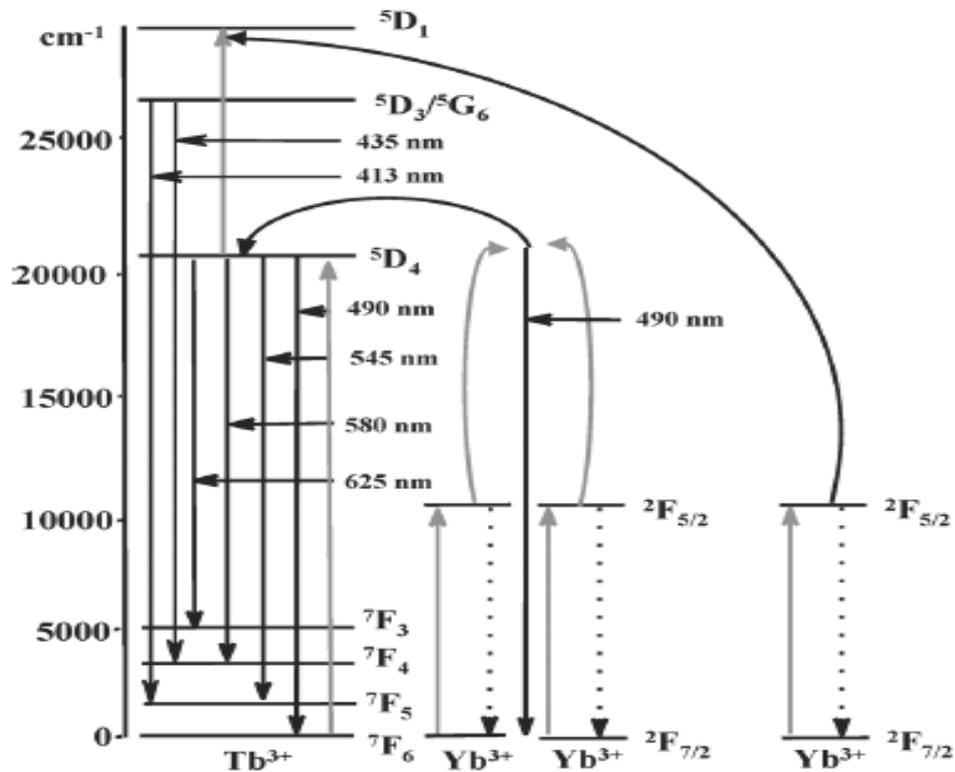
La figure (IV. 7) illustre bien la fluorescence par upconversion des ions Tb<sup>3+</sup> (ions activateurs) par excitation des ions Yb<sup>3+</sup> (ions sensibilisateurs) suite à la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ .



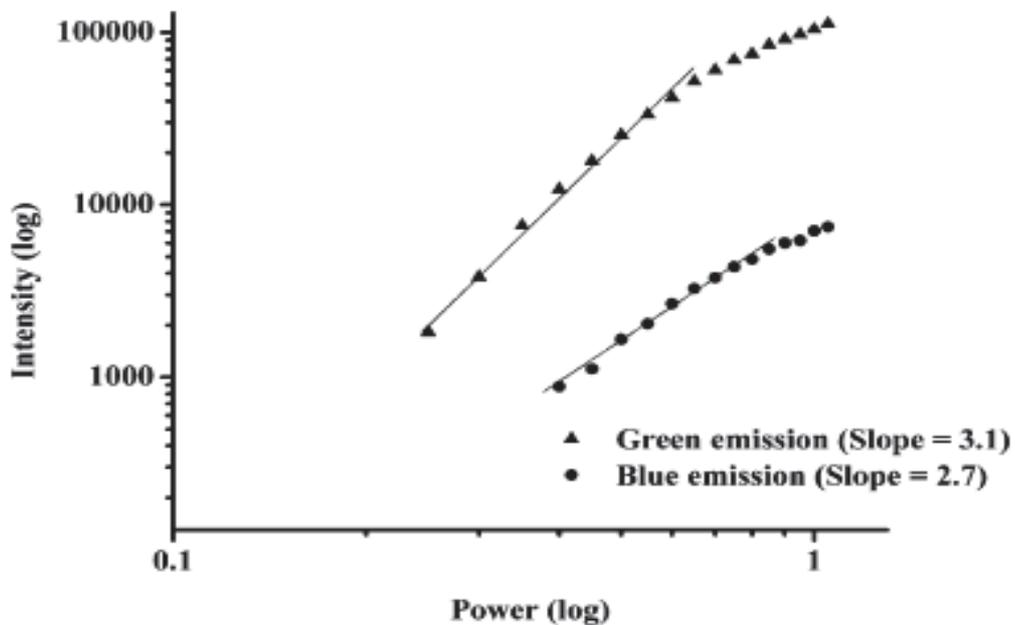
**Figure IV. 7:** Spectre de fluorescence par upconversion des ions Tb<sup>3+</sup> par excitation des ions Yb<sup>3+</sup> de la matrice cristalline CdF<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> (1%), Yb<sup>3+</sup> (5%)

Le spectre obtenu est principalement constitué, aux courtes longueurs d'ondes, des bandes d'émission issues du niveau <sup>5</sup>D<sub>3</sub> (transitions <sup>5</sup>D<sub>3</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> avec J = 6,5,4) et aux grandes longueurs d'ondes, des bandes d'émissions issues du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (transition <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> avec J = 5,4,3,2,1 et 0). La bande enregistrée dans l'intervalle 450 - 500 nm est un artefact expérimental dû essentiellement au second ordre du signal de pompe. Cette bande large et intense pouvait envelopper aussi l'émission par effet coopératif des ions Yb<sup>3+</sup> (~ 500nm), la transition de faible intensité <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (généralement observée à λ ~ 490nm). Il n'a pas été possible de trouver le filtre adéquat pour supprimer le second ordre du signal de pompe.

Le mécanisme de fluorescence des ions Tb<sup>3+</sup> par up conversion suite à l'excitation infrarouge des ions Yb<sup>3+</sup> de matrices cristallines ou vitreuses codopées Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> est largement connu dans la littérature. Nous nous en sommes basés, à titre d'exemple seulement, sur les travaux des références [1-5]. A priori, la luminescence par transfert d'énergie de type up conversion Tb<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup> de matrices codopées est gouvernée par le mécanisme schématisé sur la figure (IV. 8). Au départ, les ions Yb<sup>3+</sup> sont excités au niveau <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> par absorption de l'excitation à 980 nm. Par la suite, deux de ces ions Yb<sup>3+</sup> interagissent les uns avec les autres pour finalement atteindre un niveau virtuel à 490 nm au regard de l'unique niveau de l'ytterbium, par un processus de transfert d'énergie de type effet coopératif. Ensuite, il y a transfert d'énergie à un ion Tb<sup>3+</sup> immédiatement en peuplant le niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. A la suite de cela, un ion Tb<sup>3+</sup> est excité à partir du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub> pour atteindre le niveau <sup>5</sup>D<sub>1</sub> par un deuxième transfert d'énergie à partir d'un autre ion excité Yb<sup>3+</sup>. En d'autres termes, le processus global est une combinaison d'un transfert d'énergie par effet coopératif impliquant deux ions excités Yb<sup>3+</sup> et un ion Tb<sup>3+</sup> se trouvant à l'état fondamental puis d'un deuxième transfert d'énergie à partir d'un autre ion excité Yb<sup>3+</sup> à l'ion excité Tb<sup>3+</sup> se trouvant dans le niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. Ces deux transferts permettent de peupler le niveau <sup>5</sup>D<sub>1</sub> qui se désexcite ensuite d'une manière non radiative vers les niveaux thermalisés <sup>5</sup>D<sub>3</sub>/<sup>5</sup>G<sub>6</sub> pour amorcer une luminescence bleue aux longueurs d'ondes 381.5, 413.5 , 435.5 nm. Ensuite, il y aura une relaxation multiphonons qui permet une désexcitation radiative du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub> avec les émissions à ~ 490, 543.5, 582.5, 622.5, 647.5, 785 nm. Un pareil parcours nécessite trois photons pour obtenir les émissions bleue, verte et rouge comme le démontre la variation d'intensité de luminescence par up conversion en fonction de la puissance excitatrice suggérée par S. Sivakumar et F.C.J.M van Veggel [1], (Figure IV. 9).



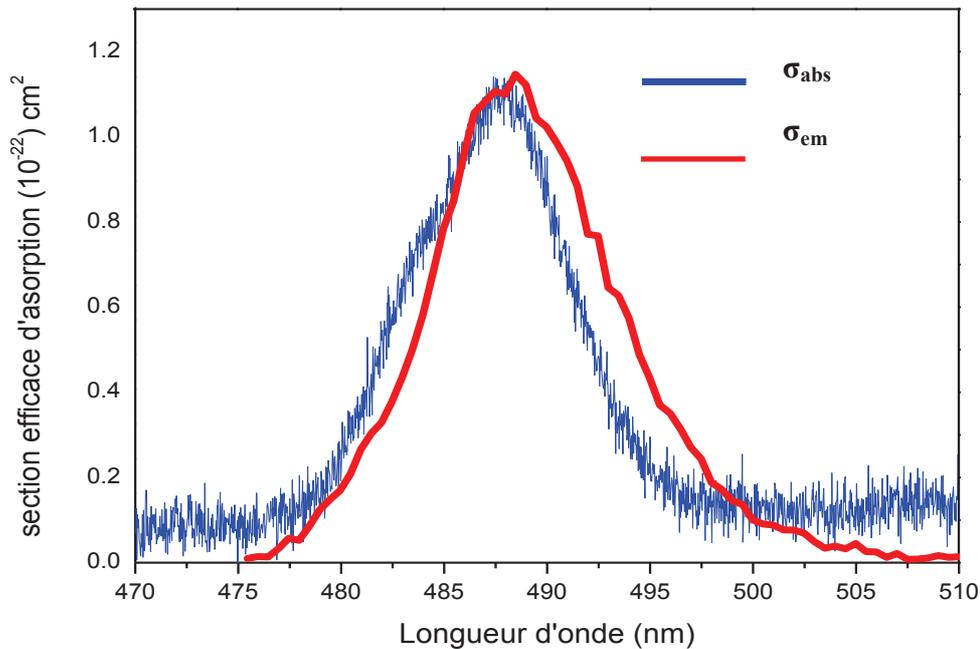
**Figure IV. 8:** Transfert d'énergie par le mécanisme d'up-conversion entre les ions Yb<sup>3+</sup> et les ions Tb<sup>3+</sup> [1]



**Figure IV. 9:** Variation d'intensité de luminescence par up conversion en fonction de la puissance excitatrice [1]

#### IV.1.4. Calibrage de l'intensité de l'émission bleue en section efficace

Par utilisation de la méthode de Füchtbaur-Ladenburg qui transforme l'intensité d'émission en section efficace d'émission, nous avons superposé les sections efficaces d'absorption et d'émission de la transition bleue  $^5D_4 \leftrightarrow ^7F_6$  (Figure IV. 10). Une tel section efficace s'avère trop faible ( $0.012 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).



**Figure IV. 10:** Sections efficaces d'absorption et d'émission associées à la transition  $^7F_6 \leftrightarrow ^5D_4$

#### IV.1.5. Dynamique de fluorescence des principaux niveaux émetteurs du terbium

Nous avons suivi l'évolution temporelle des émissions associées aux transition  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  et  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  sous excitation UV à 350 nm. Il y a décroissance de la fluorescence selon les profils présentés sur la figure (IV. 11). Le déclin de fluorescence de  $^5D_4$  est purement exponentiel de type  $I = I_0 e^{-t/\tau}$  avec  $\tau = 5.48 \text{ ms}$  reflétant une émission purement radiative sans transfert d'énergie. Par contre, le déclin du niveau  $^5D_3$  n'est pas exponentiel et présente la signature d'un transfert d'énergie. Ce profil a été ajusté par une fonction double exponentiel du type:

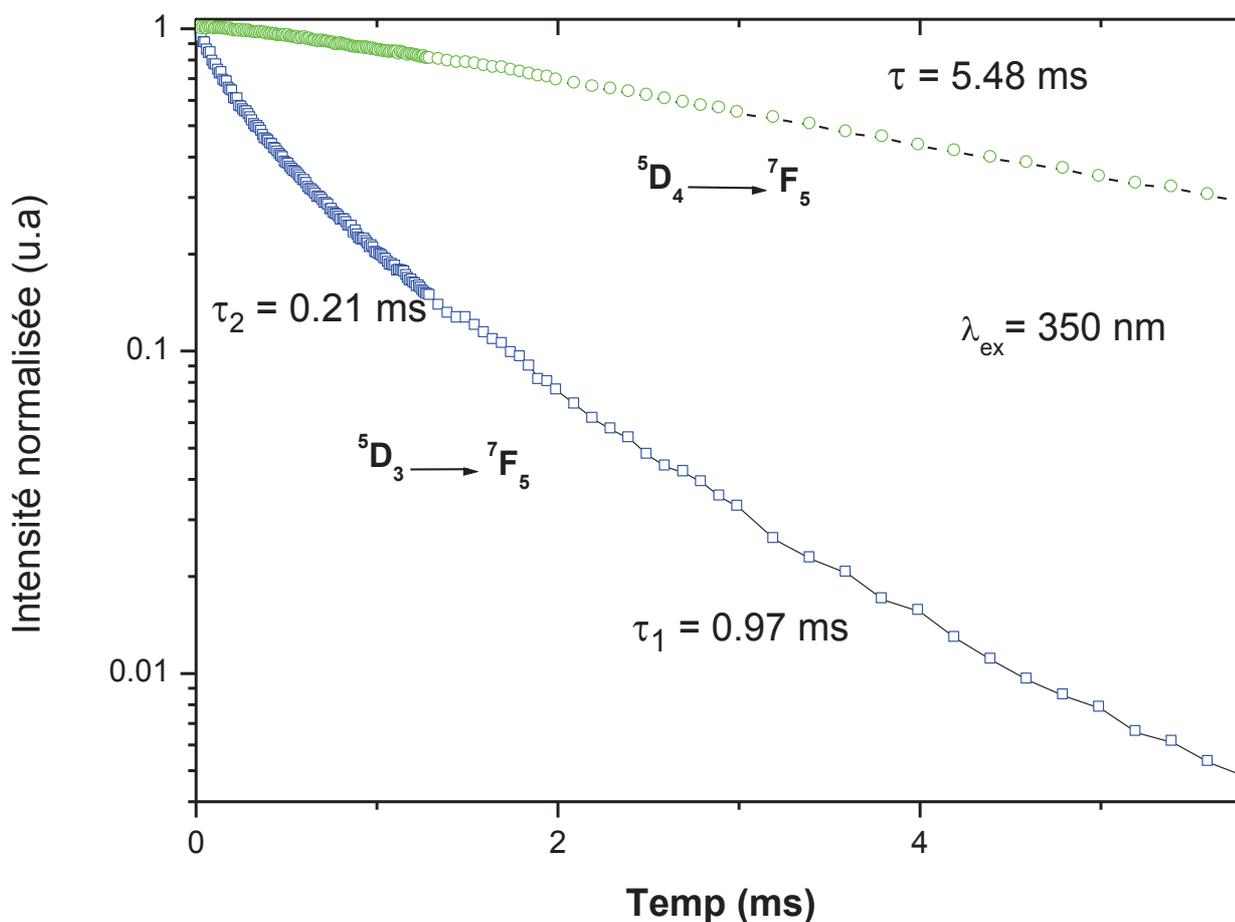
$$y = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (\text{IV.4})$$

Avec  $\tau_1 = 0.97$  ms et  $\tau_2 = 0.21$  ms.

La durée de vie effective de ce niveau peut être calculée en utilisant la relation:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\int_0^{+\infty} t.I(t)dt}{\int_0^{+\infty} I(t)dt} \quad (\text{IV.5})$$

Cette durée effective peut être considérée comme la durée de vie expérimentale du niveau émetteur. Elle vaut  $\tau_{\text{exp}} = 1.05$  ms.



**Figure IV. 11** : Profils de déclin de luminescence des transitions  ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_5$  de l'ion  $Tb^{3+}$  enregistrés à 300K

## IV. 2. Caractérisation spectroscopique de la matrice CdF<sub>2</sub>: Ho<sup>3+</sup> (1%), Tb<sup>3+</sup> (1%):

### IV. 2.1. Spectroscopie d'absorption:

De la même manière que pour les ions Tb<sup>3+</sup>, nous avons enregistré le spectre d'absorption de la matrice CdF<sub>2</sub>: Ho<sup>3+</sup> (1%), Tb<sup>3+</sup> (1%). Ce spectre est présenté sur la figure IV. 12. Il se caractérise essentiellement par trois régions spectrales. La première s'étendant de 1100 nm à 2200 nm. Deux bandes d'absorption assez larges se présentent dans cette partie. Il s'agit de l'absorption des deux premiers multiplets infrarouges des ions Ho<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>I<sub>6</sub> et <sup>5</sup>I<sub>7</sub>). Ces deux bandes sont bien séparées et bien nettes. Dans la deuxième région spectrale d'étendant de 700 à 1050 nm, on y trouve la bande d'absorption de l'unique multiplet excité <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> des ions Yb<sup>3+</sup> qui apparaît avec une forte absorption, comme cela se présente dans la plupart des matrices. Du côté des courtes longueurs d'ondes, au pied de cette bande intense apparaît faiblement l'absorption des multiplets <sup>5</sup>I<sub>4</sub> et <sup>5</sup>I<sub>5</sub>.

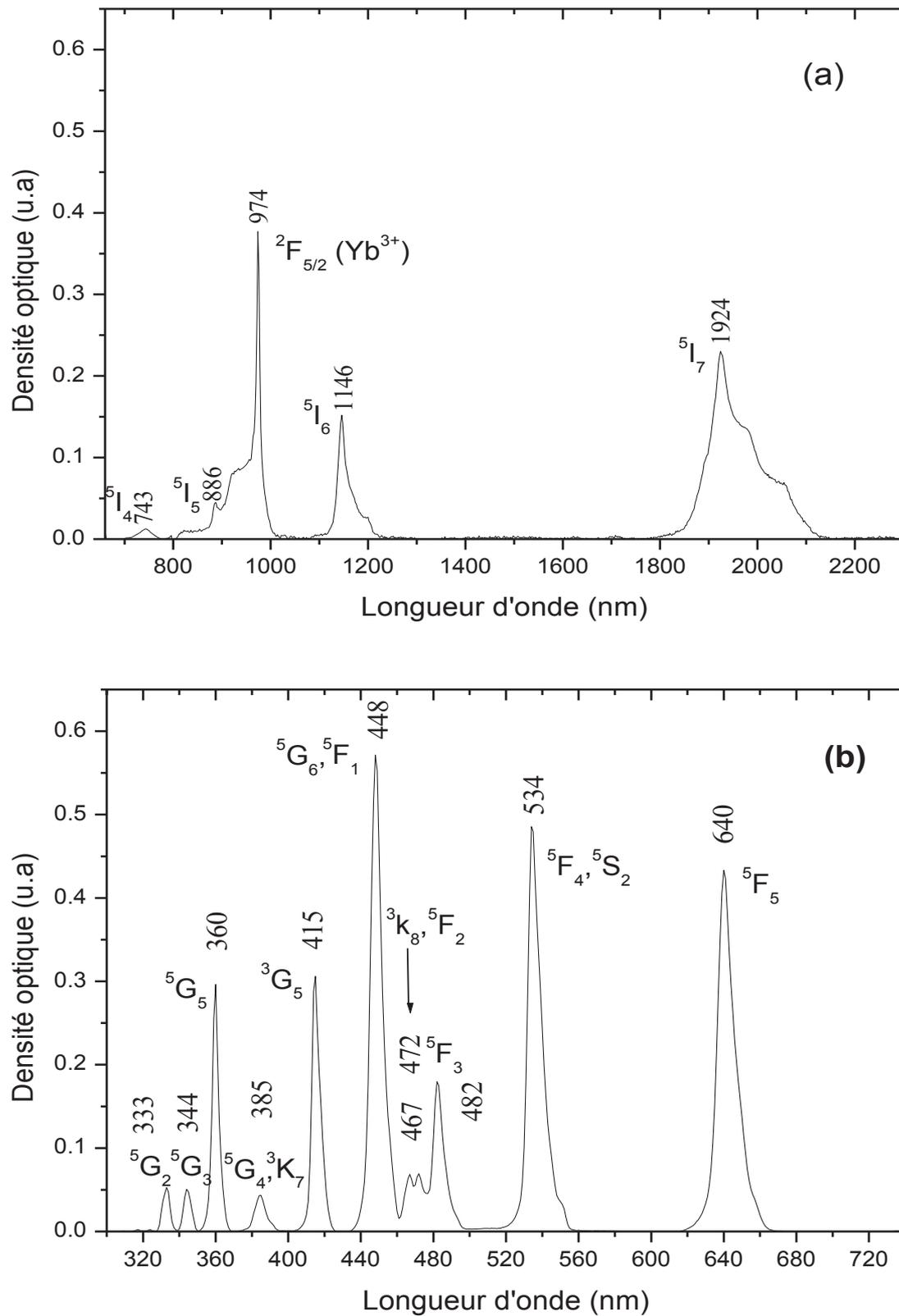
Par contre, la troisième région spectrale s'étendant du proche UV (320 nm) au visible (680 nm) fait apparaître les autres multiplets des ions Ho<sup>3+</sup>. C'est une région très riche en bandes d'absorption bien structurées et fines. Le spectre associé à cette région est composé de onze bandes positionnées aux longueurs d'ondes 333, 344, 360, 385, 415, 448, 467, 472, 482, 534 et 640 nm correspondant respectivement aux transitions <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>G<sub>2</sub>, <sup>5</sup>G<sub>3</sub>, <sup>5</sup>G<sub>5</sub>, (<sup>5</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>K<sub>7</sub>), <sup>3</sup>G<sub>5</sub>, (<sup>5</sup>G<sub>6</sub>, <sup>5</sup>F<sub>1</sub>), (<sup>3</sup>K<sub>8</sub>, <sup>5</sup>F<sub>2</sub>), <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, (<sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub>), <sup>5</sup>F<sub>5</sub>.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en densité optique puis convertis en section efficace (Figure IV. 13). Nous les avons présentés après traitement (soustraction du bruit de fond, d'élimination du domaine d'absorption et suppression des points parasites ou dû à des artefacts expérimentaux, ...).

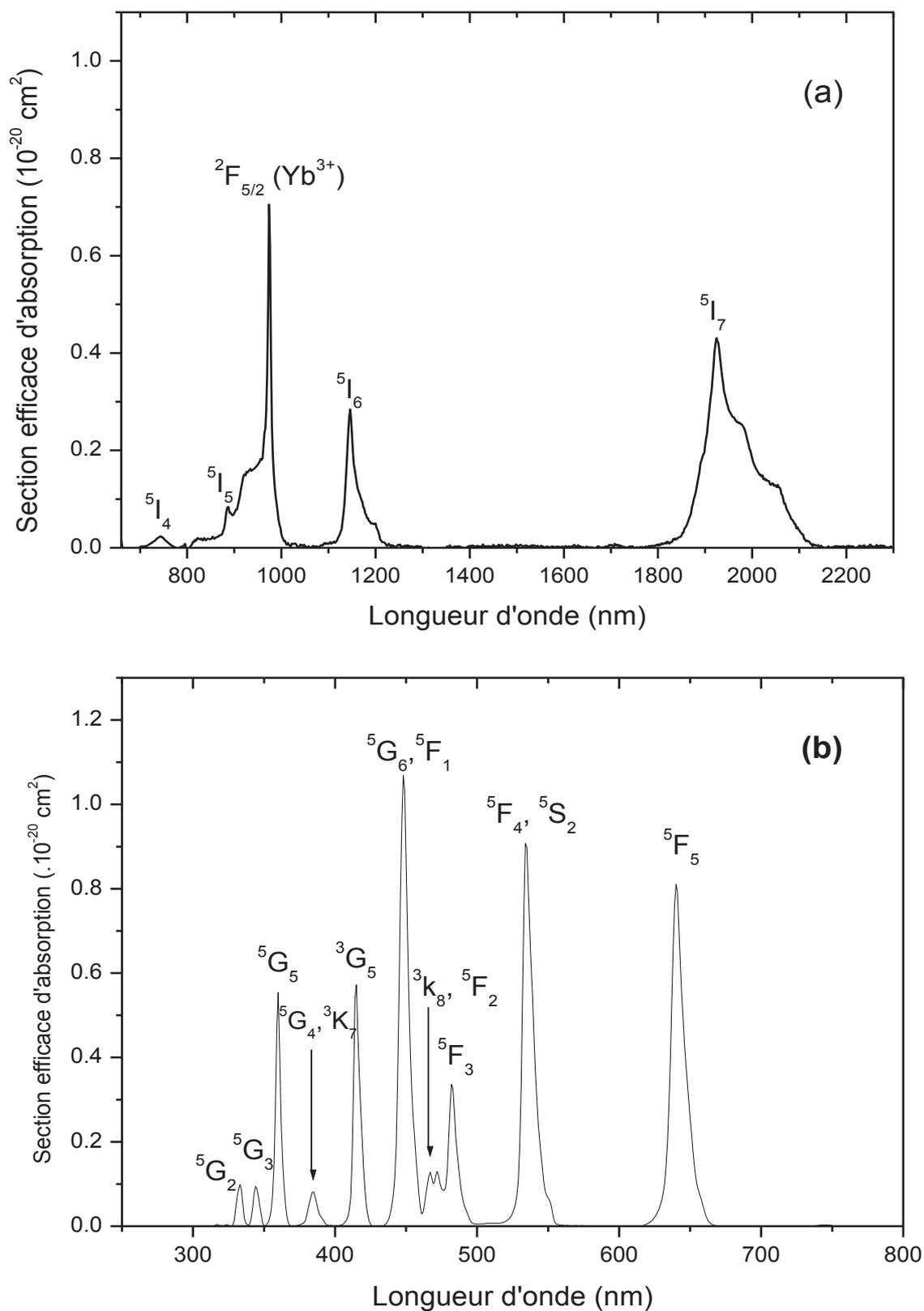
Les longueurs d'onde moyennes sont ensuite calculées selon la relation:

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda DO(\lambda) d\lambda}{\int_{J \rightarrow J'} DO(\lambda) d\lambda} \quad (IV.6)$$

L'ensemble des résultats d'absorption pour cette matrice sont répertoriés dans le tableau (IV. 4).



**Fig IV. 12:** Spectre d'absorption (calibrage en densité optique) de CdF<sub>2</sub>: 1% Ho<sup>3+</sup>, 1% Yb<sup>3+</sup> (a) domaine spectral infrarouge, (b) domaine spectral UV-Vis.



**Fig IV. 12:** Spectre d'absorption (calibrage en section efficace d'absorption) de CdF<sub>2</sub>: 1% Ho<sup>3+</sup>, 1% Yb<sup>3+</sup>. (a) dans le domaine spectral infrarouge, (b) dans le domaine Uv-Vis.

**Tableau IV. 4** : Longueurs d'onde moyennes ( $\bar{\lambda}$ ) et sections efficaces d'absorption ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) des différentes transitions des ions Ho<sup>3+</sup> dans la matrice CdF<sub>2</sub>.

Transition	Domaine (nm)	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\sigma_{\text{abs}}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> →			
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1730 → 2150	1955	44,55
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1080 → 1232	1154	9,18
<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	868 → 896	885	0.72
<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	682 → 782	742	1.54
<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	614 → 670	641	10,09
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> + <sup>5</sup> S <sub>2</sub>	515 → 559	5368	9,10
<sup>5</sup> F <sub>3</sub>	477 → 498	484	2,668
<sup>5</sup> F <sub>2</sub> + <sup>3</sup> k <sub>8</sub>	461 → 476	469	1,446
<sup>5</sup> G <sub>6</sub> + <sup>5</sup> F <sub>1</sub>	432 → 461	450	8,81
<sup>3</sup> G <sub>5</sub>	403 → 427	416	3,34
<sup>5</sup> G <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>7</sub>	372 → 396	384	0,64
<sup>5</sup> G <sub>5</sub>	351 → 369	360	2,57
<sup>5</sup> G <sub>3</sub>	339 → 350	345	0,484
<sup>5</sup> G <sub>2</sub>	327 → 339	333	0,486

Nous avons dû appliquer la théorie de Judd Offelt (JO) exposée dans le précédent chapitre pour faire dégager les principales propriétés spectroscopiques des ions Ho<sup>3+</sup> insérés en codopage avec les ions Yb<sup>3+</sup> dans la matrice CdF<sub>2</sub>. Une telle démarche nécessite la connaissance par voie expérimentale des longueurs d'ondes moyennes d'absorption des différents multiplets des ions Tb<sup>3+</sup> en plus de certaines caractéristiques de la matrice (indice de réfraction, concentration en ions dopants principalement) cela nous permet de déterminer par la mesure les forces de transition des ions Tb<sup>3+</sup> selon la relation:

$$S_{JJ'}^{DEcal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4F^n \alpha [L, S] J | U^{(t)} | 4F^n \alpha [L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad (\text{IV. 7})$$

Ensuite, nous ajustons les forces de transition calculées, au moyen des paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  (t = 2, 3, 6) dits paramètres de JO, aux forces de transitions mesurées à partir des spectres d'absorption. Cet ajustement est opéré par la technique des moindres

carrés pour les huit premières transitions. L'ensemble des résultats obtenus sont exposés dans le tableau IV. 5.

**Tableau IV. 5:** Forces de transition mesurées et calculées des ions Ho<sup>3+</sup> dans la matrices CdF<sub>2</sub>

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{JJ'}^{Demes}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$S_{JJ'}^{DEcal}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> →			
<sup>5</sup> G <sub>5</sub>	360	0.88	1.12
<sup>5</sup> G <sub>4</sub> + <sup>3</sup> K <sub>7</sub>	384	0.20	0.17
<sup>3</sup> G <sub>5</sub>	416	1.00	1.13
<sup>5</sup> G <sub>6</sub> + <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	450	2.43	2.43
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> + <sup>5</sup> S <sub>2</sub>	538	2.08	1.68
<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	641	1.96	1.62
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1154	0.99	0.96
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1955	1.83	2.22

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

Lorsque nous comparons ces résultats (forces de transition et paramètres de JO) avec ceux obtenus dans la littérature pour le même ion dans des matrices fluorures [6-9], nous constatons qu'il y a un accord très acceptable. Le rapport  $\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_2}$ , appelé facteur de qualité spectroscopique, est très utilisé dans la littérature comme paramètre pouvant prédire l'émission stimulée pour un milieu actif laser. Nous comparons nos résultats avec ceux de la littérature pour des matrices fluorures dans le tableau IV. 6.

**Tableau IV. 6:** Comparaison des paramètres de Judd Offelt de l'ion Ho<sup>3+</sup> dans la matrice CdF<sub>2</sub> avec ceux obtenus dans la littérature du même ion dans des matrices fluorures.

$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_2}$	$\delta \times 10^{-20} \text{cm}$	Matrice hôte	Référence
0.30	2.13	1.26	1.69	-	CdF <sub>2</sub>	Ce travail
0.56	2.64	1.08	2.44	-	NYF	[24]
0.80	2.60	2,00	1.30	-	ZnF <sub>2</sub> -CdF <sub>2</sub>	[25]
1.03	2.32	1.93	1.20	0.13	LiYF <sub>4</sub>	[26]
0.75	1.62	1.23	1.32	0.11	LiYF <sub>4</sub>	[28]

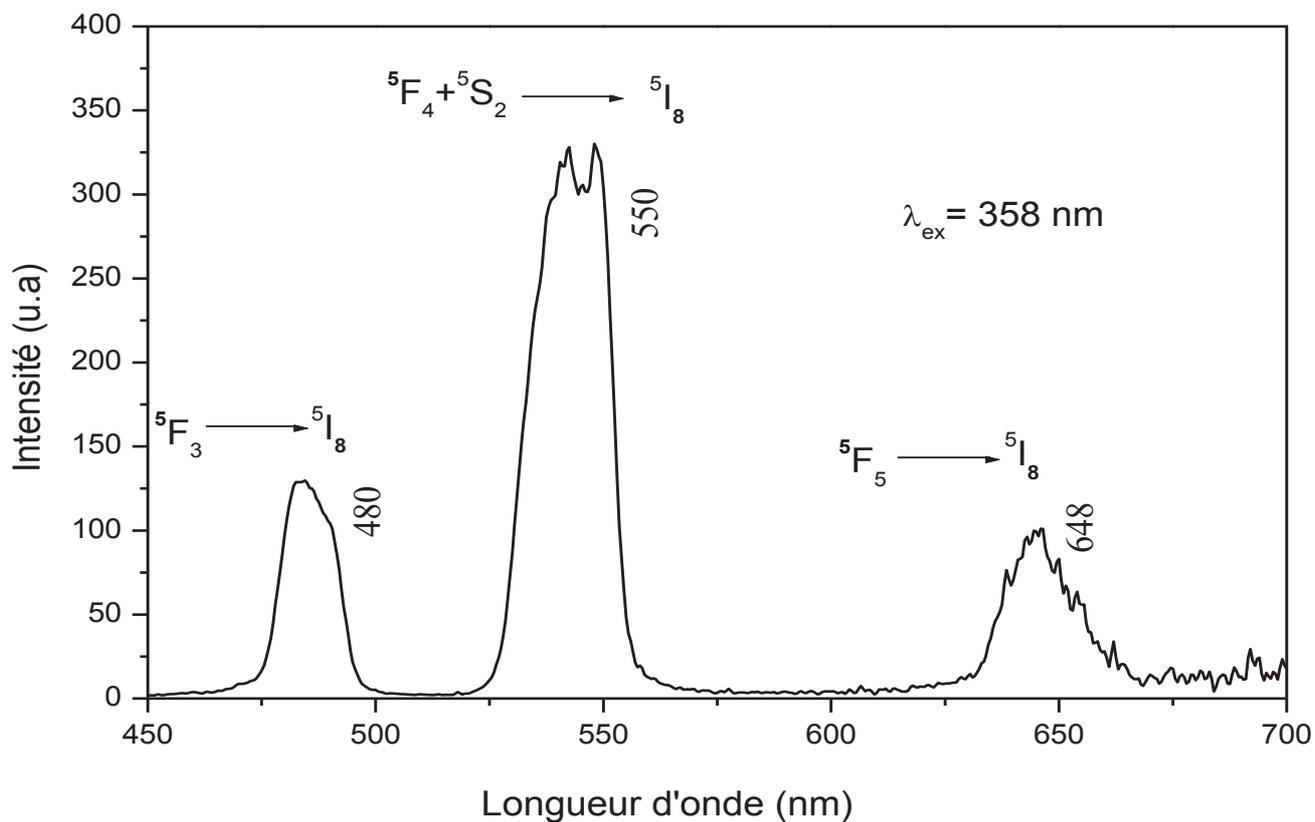
Il ressort d'une telle comparaison que le paramètre  $\Omega_2$  pour des matrices fluorures a des valeurs faibles ne dépassant que rarement la valeur 2 si on étend la comparaison à plusieurs

matrices fluorures qu'elles soient cristallines ou vitreuse. Ce paramètre est très sensible à l'environnement local de l'ion de terre rare. Il est aussi lié à l'asymétrie de la structure de coordination et la nature de liaison [10]. La valeur réduite de  $\Omega_2$  pour notre matrice dopée holmium indique qu'il y a plus de liaison ionique dûe à la disponibilité d'ions interstitiels F<sup>-</sup> dans la structure cristalline de la matrice CdF<sub>2</sub>. Le comportement est observé pour tous les composés fluorures contrairement aux oxydes qui présentent des valeurs plus élevées de  $\Omega_2$  [11-16].

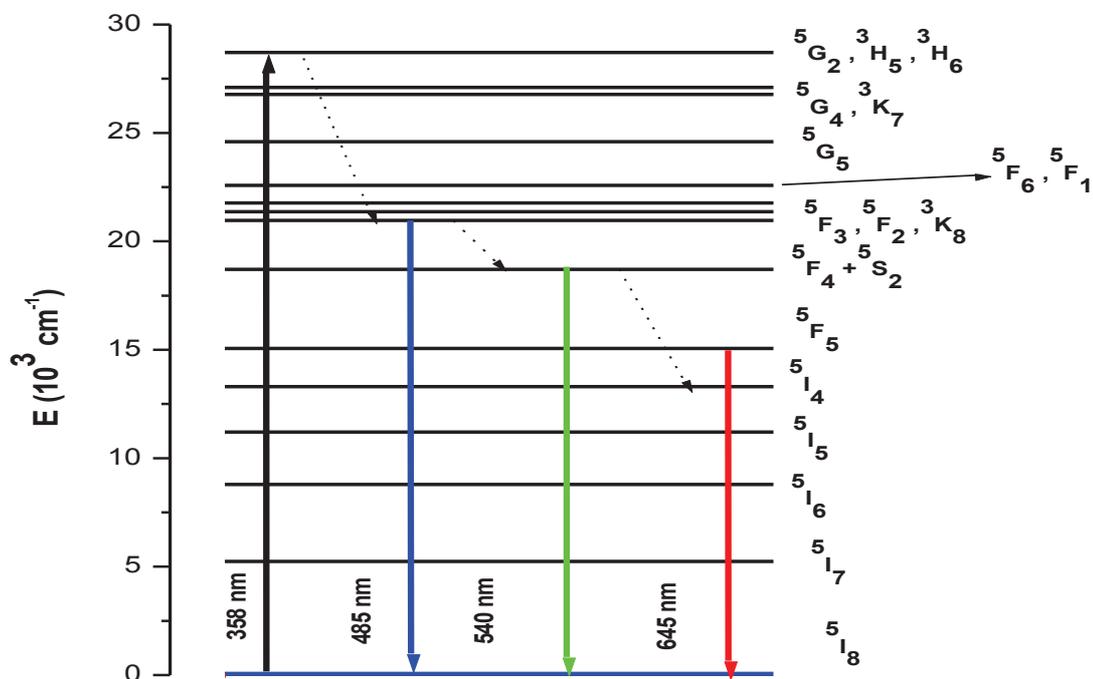
## IV.2.2. Propriétés de photoluminescence de la matrice CdF<sub>2</sub>: Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>

### a) Spectre d'émission

Sous excitation UV du niveau <sup>5</sup>G<sub>5</sub> à la longueur d'onde  $\lambda = 360$  nm, nous avons enregistré le spectre d'émission Stokes des ions Ho<sup>3+</sup> codopant avec Yb<sup>3+</sup> la matrice CdF<sub>2</sub> dans le domaine spectral 400 – 700 nm au-delà de la longueur d'onde d'excitation (Figure IV.13). Toutes les bandes observées se rapportent aux transitions 4f – 4f des ions Ho<sup>3+</sup>. Conformément au diagramme d'énergie des ions Ho<sup>3+</sup>, les bandes enregistrées aux longueurs d'onde 480, 550 et 648 sont attribuées aux fluorescences: bleue (<sup>5</sup>F<sub>3</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>), verte (<sup>5</sup>F<sub>3</sub> + <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>) et rouge (<sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>2</sub>). La fluorescence verte domine, en termes d'intensité, les deux autres émissions. Le processus qui engage ces émissions selon la littérature est présenté sur la figure IV.13. Une excitation des ions Ho<sup>3+</sup> s'opère dans les niveaux thermalisés <sup>5</sup>G<sub>2</sub> + <sup>3</sup>H<sub>5</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> suivie d'une désexcitation non-radiative sur le niveau émetteur <sup>5</sup>F<sub>3</sub> en équilibre thermique avec les niveaux <sup>5</sup>F<sub>2</sub> et <sup>3</sup>K<sub>8</sub>. De là a lieu une émission radiative bleue vers le niveau fondamental <sup>5</sup>I<sub>8</sub>. Une partie de la population du niveau émetteur <sup>5</sup>F<sub>3</sub> peut se désexciter par relaxation multiphonons pour peupler les niveaux thermalisés <sup>5</sup>F<sub>4</sub> + <sup>5</sup>S<sub>2</sub> conduisant à l'émission verte observée avec une forte intensité relative. Enfin, l'émission rouge à partir du niveau <sup>5</sup>F<sub>5</sub> vers le niveau fondamental s'opère avec un protocole identique aux précédents.



**Figure IV. 13 :** Spectre d'émission de CdF<sub>2</sub>: 1% Ho<sup>3+</sup>, 1% Yb<sup>3+</sup>



**Figure IV. 14:** diagramme d'énergie partielle de Ho<sup>3+</sup> indiquant les émissions Stokes visibles sous excitation UV

## b) Probabilité d'émission radiative

Après avoir déterminé les forces de transitions mesurées et calculées moyennant le calcul des paramètres  $\Omega_t$  de JO, il y a lieu de calculer les paramètres d'émission spontanées en utilisant les formules (III. 20 - III. 22) du formalisme de Judd-Offelt.

A titre de rappel, les probabilités d'émission spontanée sont calculées selon la formulation:

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \left( \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (IV. 8)$$

Les rapports de branchement ainsi que les durées de vie radiatives découlent du calcul des probabilités. L'ensemble de ces propriétés spectroscopiques est porté sur le tableau (IV. 7).

Comme indiqué dans la littérature [17], les transitions pouvant donner lieu potentiellement à celles qui s'opèrent au moins avec des rapports de branchement suffisamment importants ( $\beta > 50 \%$ ). Dans le cas de cette matrice, il y a quatre transitions potentielles: deux infrarouges

(<sup>5</sup>I<sub>6</sub>, <sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>) et deux visibles (<sup>5</sup>f<sub>4</sub> + <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>).

**Tableau IV. 7** : Probabilités de transitions radiatives, rapports de branchement et durées de vie radiatives des ions Tb<sup>3+</sup> dans la matrice cristalline CdF<sub>2</sub>

Transition	$\lambda$ (nm)	$A_{JJ'}$ (s <sup>-1</sup> )	$\beta_{JJ'}$	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)	
<sup>5</sup> I <sub>7</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	1960	50.48	100	19.80	
<sup>5</sup> I <sub>6</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	2934	11.49	09	07.79	
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	1175	116.75		91
<sup>5</sup> I <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	3831	4.57	4.2	09.17	
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1661	59.61		54.7
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	899	44.82		41.1
<sup>5</sup> I <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	4472	4.54	6.2	13.62	
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	2063	29.23		39.32
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	1211	32.91		44.83
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	748	6.71		9.15
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>4</sub>	4657	0.04	~ 0	0.5491	
	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	2281	5.27		0.2
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1430	71.42		3.9
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	961	331.90		18.2
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	645	1412.43		77.56
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	3330	0.49	~ 0	0.5975	
	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	1941	7.72		0.4
	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	1353	26.93		1.6
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	1000	119.34		7.1
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	746	657.68		39.3
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	540	861.64		51.5
<sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> S <sub>2</sub>	67567	3.7x10 <sup>-5</sup>	~ 0	0.3047	
	<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	3173	2.37		~ 0
	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	1887	16.01		0.5
	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	1386	93.32		2.8
	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	985	228.88		6.9
	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	737	326.65		10.0
	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	536	2614.80		79.6

## Bibliographie

- [1] Sri Sivakumar, F. C. M. Van Veggel, J. of Display Technology. 3 (2007) 176
- [2] Nikifor Rakov, Simone A. vieira, Renato B. gimarães, Glauco S. Maciel, J. of solid State Chemistry. 211 (2014) 32
- [3] I. R. Martin, A. C. Yanes, M. E. Torres, V. D. Rodriguez, J. of Applied Physics. 89 (2001) 2520
- [4] G. M. Salley, R. Valiente, H.U. Guedel, J; of Luminescence 94-95 (2001) 305-309
- [5] E. Martins, Cid B. de Araújo, J.R. Delben, A.S.L. Gomes, B.J. da Costa, Optics Communications 158 (1998) 61
- [6] A. M. Tkachuk, S.E. Ivanova, A.A. Mirzaeva, F. Pellé Optics and Spectroscopy 111(6) (2011) 919
- [7] B. Villacampa, V.M. Orera, R.I. Merino, R. Cases, P.J. Alonso and R. Alcala Mat. Res. Bull., 26 (1991) 741
- [8] Brian M. Walsh, Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices, Springer, 2006
- [9] 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
- [10] K Kadono, T Yazawa, M Shojiya, Y Kawamoto, J. Non-Cryst. Solids 274 (2000) 75
- [11] Przemyslaw Deren, Philippe Goldner, Olivier Guillot-Noel J. Lumin. 119-120 (2006) 38
- [12] Vijay Singh, D.T. Naidu, R.P.S. Chakradhar, Y.C. Ratnakaram, Jun-Jie Zhu, Manish Soni, Physica B 403 (2008) 3781
- [13] T. Srikumar, M.G. Brik, Ch. Srinivasa Rao, N. Venkatramaiah, Y. Gandhi, N. Veeraiah Physica B 406 (2011) 3592
- [14] Hongyan Wang, Jianfu Li, Guohua Jia, Zhenyu You, Fugui Yang, Yanping Wei, Yan Wang, Zhaojie Zhu, Xiulai Lu, Chaoyang Tu J. Alloys Compd. 431 (2007) 277

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

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

[17] J.L. Adam, W.A. Sibley, J. Non-Cryst. Solids 16 (1985) 267



## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mené une étude spectroscopique des ions optiquement actifs Terbium ( $Tb^{3+}$ ) et Holmium ( $Ho^{3+}$ ) pour des émissions lasers dans le domaine visible dans le cas des cristaux de type fluorure ( $CdF_2$ ). Le choix des ions actifs ( $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) est lié aux nombreuses émissions dans le visible suite aux transitions à partir des niveaux émetteurs  $^5D_3$  et  $^5D_4$  pour le Terbium et des niveaux  $^5F_5$  et  $^5F_4$ . Dans le cas des ions  $Ho^{3+}$ , il y a lieu surtout de s'intéresser aux émissions visibles vertes et rouges. Dans la première étape, nous avons pu mesurer la section efficace d'absorption dans chacune des transitions aussi bien des ions  $Tb^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ . En exploitant les spectres d'absorption, nous avons pu calculer les probabilités de désexcitation radiative d'un certain nombre de transition en se basant sur le formalisme de Judd-Offelt et d'en déduire les paramètres  $\Omega_{(t=2, 4, 6)}$  aussi bien de l'ion Terbium que pour l'ion Holmium.

Les résultats de l'analyse Judd-Offelt en comparaison avec ceux de la littérature pour des matrices fluorures sont cohérents et conformes aux grandeurs calculées. Dans le cas des ions Terbium, la spectroscopie d'émission a révélé la présence de deux séries de transitions. La première série provient du niveau  $^5D_3$  vers les niveaux  $^7F_J$  et la deuxième provient du niveau  $^5D_4$ . La première série présente deux raies principales alors que la seconde série exhibe une bande intense correspondant à la transition vers le niveau terminal  $^5F_5$ . Cette transition présente une durée de vie métastable et un rapport de branchement élevé.

Nous avons aussi étudié la luminescence des ions  $Tb^{3+}$  par le mécanisme d'up-conversion en excitant les ions  $Yb^{3+}$ , considérés comme ions sensibilisateurs, à la longueur d'onde infrarouge de 980 nm. Le signal visible anti-stokes obtenu présente les deux séries d'émission  $^5D_3, ^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  montrant le transfert d'énergie  $Yb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ . Il y a lieu d'améliorer ce signal si on dispose du filtre adéquat qui couvrirait le deuxième ordre du signal de pompe.

Dans le cas des ions  $Ho^{3+}$  codopant avec les ions  $Yb^{3+}$  la même matrice  $CdF_2$ , l'émission est marquée par une forte intensité à la longueur d'onde verte associée à la transition  $^5F_4 + ^5S_2 \rightarrow ^7I_8$ . Cette transition marquée aussi par un fort rapport de branchement pourrait

### *Conclusion générale*

être exploré comme émission laser. Nous comptons sonder le processus d'up-conversion pour ce deuxième échantillon.

Ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie des ions actifs  $Tb^{3+}$  et  $Ho^{3+}$  dans la matrice cristalline  $CdF_2$  connue comme étant une matrice à basse énergie de phonons qui pourrait offrir des émissions dans le domaine spectral visible (bleu, vert et rouge).