

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 2013

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 photo-conversion

Option : Matière et rayonnement

Par

Boubekri Hani

Directeur de Thèse : Mr. DIAF Madjid

Professeur

Univ. Badji Mokhtar Annaba

Devant le Jury :

Président

GASMI Ali

Professeur

Univ. Badji Mokhtar Annaba

Examineurs

BOUDJAADAR Djame

MCA

ENSET Azzaba

GUERBOUS Lakhdar

Maître de Recherche

CRNA Alger

KHIARI Saidi

MCA

Univ. El Tarf

Remerciements

*Je tiens à exprimer en tout premier lieu 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 remercie vivement monsieur **Mr Pr. GASMI Ali** 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 **Mr GUERBOUS Lakhdar**, Maître de Recherche au centre de recherche nucléaire (CRNA) Alger, il a toujours été disponible pour d'intenses et rationnelles discussions, Merci de m'avoir encouragé.*

*Mes remerciements vont également à **Mr KHIARI Saidi**, Maître de conférences à l'université d'El Tarf, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées durant cette thèse et pour tous les conseils stimulants que j'ai eu l'honneur de recevoir de leur part.*

*Je suis honoré par la présence de **Mr BOUDJAADAR Djamel**, Maître de conférences à l'université de Skikda, qui a accepté de participer au jury de cette thèse.*

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

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

Résumé

L'objectif de ce travail est de mener une étude spectroscopique de l'ions optiquement actifs (Tb^{3+}) dans les cristaux fluorés (CdF_2) pour d'éventuelles applications lasers; c'est à dire pour la construction éventuelle de sources laser émettant dans le visible.

La première partie est consacrée aux propriétés optiques des ions de terres rares une fois insérés dans une matrice cristalline où nous verrons l'effet du champ cristallin.

La technique utilisant un spectrophotomètre Lambda 9 pour l'enregistrement des spectres d'absorption à température ambiante a été décrite. Elle est suivie d'une présentation de deux matrices étudiées, choisies du fait de leur faible énergie de phonons pour d'éventuelles émissions.

Nous avons étudié l'analyse de Judd-Ofelt. Cette théorie permet d'accéder aux probabilités de transitions radiatives entre les différents niveaux d'énergie de l'ion de terre rare trivalent concerné, aux rapports de branchement et les durées de vie radiatives.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les matrices étudiées sont assez riches.

Nous avons traité les spectres d'absorption de l'ion optiquement actif (Tb^{3+}) en utilisant la théorie de Judd-Ofelt. Il est démontré que plusieurs émissions dans le visible peuvent être obtenues dans la matrice fluorée (CdF_2) compte tenu des rapports de branchement et des durées de vie obtenues.

Abstract

The objective of this memory is to undertake a spectroscopic study of two optically active Tb^{3+} (1%) Yb^{3+} (5%): CdF_2 single crystals with good optical quality were grown by standard Bridgman method. The crystal structure was checked by means of X-ray diffraction analysis. Absorption, excitation and fluorescence spectra were carried out at room temperature. The standard Judd-Ofelt (JO) model was applied to absorption intensities of Tb^{3+} to obtain the three phenomenological intensity parameters by least square fit procedure. The obtained values are $\Omega_2 = 2.40$, $\Omega_4 = 2.03$ and $\Omega_6 = 3.60$ in 10^{-20} cm^2 units, with root mean square of: $\delta = 0.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. These JO intensity parameters are then applied to determine the radiative transition probabilities ($A_{JJ'}$), radiative lifetimes (τ_{rad}) and branching ratios ($\beta_{JJ'}$) of Tb^{3+} transitions. We focused on blue and green transitions from ${}^5\text{D}_3$ and ${}^5\text{D}_4$ levels which occur with relatively high transition probabilities and branching ratios.

The fluorescence spectrum exhibits two groups of lines well resolved from ${}^5\text{D}_3$ and ${}^5\text{D}_4$ manifolds (${}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J, J=6, 5, 4, 3, 2$). This spectrum is characterized by two strong lines corresponding to ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (violet/ blue line) and ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (green line) transitions. For the main transitions, there is a good agreement between the fluorescence spectrum and the spontaneous emission probabilities given by JO analysis.

We also performed fluorescence decay spectra and measured the lifetime of ${}^5\text{D}_3$ and ${}^5\text{D}_4$ levels. This has led to obtain the quantum efficiency of the two transitions ${}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$. For the green transition, the obtained value of radiative quantum efficiency is high which reflects that multiphonon relaxation is limited. The reduced quantum efficiency of the transition from ${}^5\text{D}_3$ manifold expresses the happening of a cross relaxation process between Tb^{3+} ions as follows: ${}^5\text{D}_3 + {}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4 + {}^7\text{F}_0$ because of the closely matched energy difference between ${}^5\text{D}_3$ and ${}^5\text{D}_4$ levels and between ${}^7\text{F}_6$ and ${}^7\text{F}_0$ levels. These parameters suggest that the studied host has the potential to produce intense green emission.

Sommaire

Chapitre I: Spectroscopie de base des ions de terres rares

I. 1 Spectroscopie des ions terres rares.	03
I. 1.1 Introduction	04
I. 1.2 Configuration électronique des ions terres rares	05
I. 1.3 Propriétés optiques	05
I. 2 Hamiltonien des ions terres rares	09
I. 3 Théorie du champ cristallin	11
I. 3.1 Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark	12
I. 4 Caractéristiques et application de l'ion terbium	15
I. 4.1 Niveaux d'énergie électronique de l'ion Tb^{3+}	16
I. 4.2 Choix de l'ion dopant	18
I. 5 Niveaux d'énergie électronique de l'ion Yb^{3+}	19
I. 6 Interaction du rayonnement avec les ions terres rares	21
I. 6.1 Absorption	21
I. 6.2 Transitions radiatives	21
1. 6.2.1 Emission stimulée	21
I. 6.2.2 Emission spontanée.....	21
I. 6.3 Transitions non radiatives.....	23
I. 6.4 Transferts d'énergie	23
I. 6.4.1 Transfert d'énergie non radiatif	24
I. 6.4.2 Transfert d'énergie par Up-conversion (APTE)	26
I. 6.4.3 Transfert d'énergie par down-conversion.....	28
I. 6.4.4 Effet coopératif	29
I. 7 Règles de sélection	30
I. 7.1 Règles de sélection et décomposition en sous niveaux Stark	31
<i>Références</i>	34

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et propriétés des matrices

étudiées

II. 1 Choix de la matrice étudiée	37
II. 2 Elaboration des monocristaux de CdF ₂	37
II. 3 Structure de la matrice CdF ₂	38
II. 4 Caractéristiques physiques et structurelles des matrices.....	40
II. 4 Activation du CdF ₂ par les ions lanthanides	41
II. 5 Compensation de charge et sites interstitiels	41
II. 6 Montages et appareillages de caractérisation	43
II. 6.1 Difractions par rayon X (DRX)	43
II. 6.1.1 principe loi de Bragg	43
II. 6.1.2 Dispositifs expérimentales.....	44
II. 2 Spectroscopie d'absorption à température ambiante.....	45
II. 6.3 La photoluminescence à température ambiante	48
II. 6.3.1 Fluorescence.....	48
II. 6.3.3 Spectromètre monochromateur.....	49
II. 6.3.4 Enregistrement des spectres d'excitation et fluorescence.....	53
II. 6.3.5 Enregistrement des déclinés de fluorescence	53
 <i>Références</i>	55

Chapitre III : Présentation du formalisme de Judd-Ofelt

Introduction.....	56
III. Formalisme de Judd-Ofelt.....	56
III. 1 Approximation du Judd-Ofelt	56
III. 1.2.1 Forces de transition dipolaires magnétiques.....	57
III. 1.2.2 Forces de transition dipolaires électriques.....	57
III.4 Grandeurs physique déduites de l'analyse de Judd-ofelt	59
III. 4.1 Paramètres d'intensité de Judd-Ofelt.....	59
III. 4.2 Probabilités de transitions radiatives.....	62
III.5 Eléments de matrice réduits:	64
III. 5.1 Eléments de matrice réduits de l'opérateur U ^(t)	64
III. 5.2 Eléments de matrice réduits de l'opérateur ($\vec{L} + 2\vec{S}$)	64

III. 5.3 Cas des doublets.....	65
III.6 Calcul des sections efficaces d'émission.....	66
III. 6.1 Méthode de réciprocité.....	66
III. 6.2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg	68
Références	69
Chapitre IV : Caractérisation structurale et spectroscopiques de la	
matrice CdF₂ : Tb³⁺(1%), Yb³⁺(5%)	
IV. 1 Caractérisation structurale de la matrice cristalline CdF ₂	69
IV. 2 Caractérisation spectroscopique.....	71
IV-2.1 Spectre d'absorption	71
IV-2.2 Le spectre d'excitation	75
IV-2.3. Spectre d'émission	77
IV. 3 Détermination des principaux paramètres spectroscopiques des transitions radiatives des ions Tb ³⁺ dopant CdF ₂ par analyse de Judd-Ofelt	81
IV.3.1 Détermination des longueurs d'ondes moyennes et les sections efficaces intégrées des différentes transitions d'absorption.....	81
IV.3.2 Détermination des forces des transitions et des paramètres de Judd-Ofelt.....	82
IV.3.3 Probabilités de transitions radiatives, rapport de branchement et durée de vie radiative.....	85
IV.4 Calcul des sections efficaces d'émission.....	89
IV.5 Mesure des durées de vie de fluorescence des principaux niveaux émetteurs du Terbium.....	90
IV.6 Rendement quantique de la fluorescence et Gain optique.....	99
IV.7 Section efficace de gain.....	100
IV.8 Phénomène de la relaxation croisée.....	101
Références	104
Conclusion	107

Liste des figures

Fig	Titre	Pages
Figure I-1	<ul style="list-style-type: none"> • Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s 	4
Figure I-2	<ul style="list-style-type: none"> • Rayons ioniques (coordinance 6) des ions Ln^{3+} 	6
Figure I-3	<ul style="list-style-type: none"> • Diagramme de Dieke de la configuration $4f^n$ pour les ions de terres rares (TR^{+3}) dans la matrice LaCl_3. 	8
Figure I-4	<ul style="list-style-type: none"> • Eclatement des niveaux d'énergie des ions terres rares dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions. 	14
Figure I-5	<ul style="list-style-type: none"> • Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion terbium dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions 	15
Figure I-6	<ul style="list-style-type: none"> • diagramme d'énergie de l'ion Tb^{3+} 	17
Figure I-7	<ul style="list-style-type: none"> • schéma du laser à quatre niveaux de l'ion Tb^{3+}. 	19
Figure I-8	<ul style="list-style-type: none"> • Eclatement de la configuration $4f^{13}$ de l'ion Yb^{3+} sous l'effet des différents termes du Hamiltonien. H_0 : répulsion coulombienne ; HSO : couplage spin-orbite ; H_{cc} : champ cristallin. 	20
Figure I-9	<ul style="list-style-type: none"> • (a) Processus d'absorption, (b) Demission stimulée, (c) d'émission spontanée. 	22
Figure I-10	<ul style="list-style-type: none"> • Processus de relaxation croisée résonante (a) ou non résonante (b). 	25
Figure I-11	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert d'énergie par up-conversion : Absorption dans l'état excité (a), APTE, (b) • Mécanisme de principe d'up-conversion dans Nd^{3+}, Yb^{3+}, 	26 27

Figure I-12	Tb ³⁺ Co-dopés ZrF ₄ sous excitation à 800 nm Longueur d'onde λ des différentes transitions de l'ion Tb ³⁺ pour l'absorption et l'excitation dans la matrice CdF ₂ ⁺ .	
Figure I-13	<ul style="list-style-type: none"> • Processus de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium 	29
Figure I 14	<ul style="list-style-type: none"> • Effet Coopératif 	30
Figure II-01	<ul style="list-style-type: none"> • Cristal de CaF₂. 	38
Figure II- 02	<ul style="list-style-type: none"> • Représentation des deux sites tétragonal (C_{4v}) et trigonal (C_{3v}) dans la structure CaF₂ 	41
Figure II- 03	<ul style="list-style-type: none"> • Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration θ/θ de Bragg-Brentano 	45
Figure II- 04	<ul style="list-style-type: none"> • Schéma du spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer lambda 9 	47
Figure II- 05	<ul style="list-style-type: none"> • Modes de luminescence du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B 	49
Figure II- 06	<ul style="list-style-type: none"> • Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B 	50
Figure II-07	<ul style="list-style-type: none"> • Photographie du spectromètre de Luminescence Perkin Elmer LS 50B 	51
Figure II-08	<ul style="list-style-type: none"> • Montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B 	52
Figure IV-1		71
Figure IV-2	<ul style="list-style-type: none"> • diagramme de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de CdF₂ 	74
Figure IV-3	<ul style="list-style-type: none"> • Spectre absorption du CdF₂: Tb³⁺/ Yb³⁺ de 300 –2400nm 	75
Figure IV-3	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des valeurs des sections efficaces d'absorption 	76

	pour les différent transirons UV-VIS et IR de l'ion Tb^{3+} dans CdF_2	
Figure IV-4	<ul style="list-style-type: none"> • Spectre absorption du $CdF_2: Tb^{3+}/ Yb^{3+}$ (a) UV-visible, (b) IR 	77
Figure IV-5	<ul style="list-style-type: none"> • calibration du Spectre absorption du $CdF_2: Tb^{3+}/ Yb^{3+}$ on section efficace (a) UV-visible, (b) IR 	78
Figure IV-6	<ul style="list-style-type: none"> • spectre d'excitation du $CdF_2: Tb^{3+}/ Yb^{3+}$ ($\lambda_{ém}= 542nm$) 	81
Figure IV-7	<ul style="list-style-type: none"> • spectre d'émission $CdF_2: 1\% Tb_2O_3$ ($\lambda_{exc}=350nm$) 	81
Figure IV- 8	<ul style="list-style-type: none"> • spectre d'émission (mode phosphorescence $CdF_2: 1\% Tb_2O_3$ ($\lambda_{exc}=350nm$) 	85
Figure IV-9	<ul style="list-style-type: none"> • Comparaissent entre les forces de transitions calcules et mesurée 	86
Figure IV-10	<ul style="list-style-type: none"> • Rapports entre intensités de transition calculées (Scal) et intensités expérimentales (Sexp) pour différentes transitions de l'ion Tb^{3+} obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt. 	88
Figure IV-11	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution de la probabilité de transirons (a) et rapport de branchement (b) pour les deux transitions $^5D_3, ^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ 	89
Figure IV-12	<ul style="list-style-type: none"> • Sections efficaces d'émission des transitions $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_5$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 	90
Figure IV-13	<ul style="list-style-type: none"> • spectres d'émission résolue en temps de $CdF_2: Tb^{3+}$ (1%) Yb^{3+} (5%), mesurée à la température ambiante 	91
Figure IV-14	<ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_{2,3}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$ 	93
Figure IV-15	<ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_{4,5}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300$ 	94
Figure IV-16	<ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_{2,3,4,5}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$ 	94
Figure IV-17	<ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$ 	95
Figure IV-18	<ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions 	96
		97

Figure IV-19	$^5D_4 \rightarrow ^7F_{5,6}$ de l'ion Tb^{3+} dans le CdF_2 enregistrés à $T=300K$ <ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_{4,5,6}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$ 	100
Figure IV-20	<ul style="list-style-type: none"> • Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$ 	102
Figure IV-21	<ul style="list-style-type: none"> • Section efficace de gain pour la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ dans $CdF_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ 	
Figure IV-22	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert d'énergie par cross-relaxation entre ions terbium dans la matrice CdF_2 	

Liste des tableaux

Tab	Titre	Pages
Tableau I-1	<ul style="list-style-type: none"> Configurations électroniques des ions de terres rares trivalents (TR^{3+}). 	5
Tableau I-2	<ul style="list-style-type: none"> constant de couplage spin-orbite ζ (cm^{-1}) pour les ions de transition $4f^n$ 	10
Tableau I-3	<ul style="list-style-type: none"> Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnée. 	13
Tableau I-4	<ul style="list-style-type: none"> Règles de sélection des transitions possibles (transition DE et transition DM). 	31
Tableau I-5	<ul style="list-style-type: none"> Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques dans le cas de la symétrie C_{4v} 	33
Tableau I-6	<ul style="list-style-type: none"> Décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J dans le cas de la symétrie C_{4v} 	33
Tableau II-1	<ul style="list-style-type: none"> la symétrie des sites occupée par les atomes du composée CdF_2. 	39
Tableau II-2	<ul style="list-style-type: none"> Caractéristiques physiques et structurales des matrices étudiées. 	65
Tableau III-1	<ul style="list-style-type: none"> Carrés des éléments de matrice réduit pour des transitions entre le multiplet fondamental 7F_6 et les multiplets excités $^{2S'+1}L'_J$ de l'ion Tb^{3+} de l'ion Tb^{3+} 	72
Tableau IV-01	<ul style="list-style-type: none"> Les différentes paramètres issue du DRX de la matrice CdF_2 	74
Tableau IV-02	<ul style="list-style-type: none"> Sections efficaces intégrées σ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Tb^{3+} dans la matrice CdF_2 	79
Tableau IV-03	<ul style="list-style-type: none"> Longueur d'onde λ des différentes transitions de l'ion Tb^{3+} pour l'absorption et l'excitation dans la matrice CdF_2 	83
Tableau IV-04		

Tableau IV- 05	<ul style="list-style-type: none"> • Sections efficaces intégrées σ longueurs d'onde $\bar{\lambda}$ et durées de vie des transitions de l'ion Tb^{3+} dans le CdF_2 	84
Tableau IV -06	<ul style="list-style-type: none"> • comparaison des paramètres Ω_t obtenue avec s'elle de littérature 	85
Tableau IV-07	<ul style="list-style-type: none"> • Forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées de l'ion Tb^{3+} dans le matrice CdF_2. 	87
Tableau IV-08	<ul style="list-style-type: none"> • Les probabilités de transitions radiatives, rapports de branchement des ions Tb^{3+} dans le CdF_2 	89
Tableau IV-09	<ul style="list-style-type: none"> • sections efficaces d'émission pour différent transition des ions Tb^{3+} dans le CdF_2 	96
Tableau IV-10	<ul style="list-style-type: none"> • les valeurs de la durée de vie mesurée d'émission pour différent transition des ions Tb^{3+} dans le CdF_2 	98
Tableau IV-11	<ul style="list-style-type: none"> • quelques exemples tirés de la littérature de variation de la durée de vie des niveaux émetteurs de l'ion Terbium dans des diverses matrices d'accueil • section efficace, durée de vie radiative, mesurée rendement quantique et le gain optique des deux transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F$ 	99

Liste des Symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

ψ, ϕ : Fonction d'onde

e : Charge de l'électron

h : Constante de Planck

ϵ_0 : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

c : La vitesse de la lumière

Δ_i : Opérateur Laplacien de l'électron numéro i

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

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

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

l_i : Moment cinétique orbital de l'électron i

s_i : Spin de l'électron i

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

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

J : Moment cinétique total

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

χ_i : Fonction de spin

H_{il} : Hamiltonien de l'ion libre

H_0 : Hamiltonien du champ central

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

H_{ee} : Hamiltonien de l'interaction électrostatique

H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin

ξ : Constante du couplage spin orbite

$C(\alpha M_L M_S, J)$: Coefficient de Clebsch - Gordan

$^{2S+1}L_J$: Terme spectroscopique

$V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$: Potentiel électrostatique

B_q^k : Coefficient du champ cristallin

A_q^k : Composantes angulaire du champ cristallin

Y_{lm} : Harmonique sphérique

$C^{(k)}$: Opérateur tensoriel

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

Γ : Représentation irréductible de la symétrie des groupes ponctuels selon Bethe

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

σ_k : Facteur d'écrantage

τ : Paramètre de dilatation

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

$|(4f^N)\Gamma\rangle$: Etats propres de l'ion TR dans la matrice

σ et π : Type de polarisation

$A_{i,j}$: Coefficient d'Einstein d'absorption

$A_{j,i}$: Coefficient d'Einstein d'émission spontanée

$B_{i,j}$: Coefficient d'Einstein d'émission stimulée

$\rho(\gamma)$: Densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

W_{12} : Probabilité de transition

σ_{abs} : Section efficace d'absorption

τ_r : Durée de vie radiative

λ : Longueur d'onde

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

ω : Fréquence

W_{MP} : Probabilités de relaxation multi phonons

τ_{mes} : Durées de vie mesurées

TR^{3+} : Ion de terre rare

$|JM\rangle$: Vecteur ket

γ : Fréquence de la transition

χ : Corrections du champ effectif

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

q_e : Charge d'électron

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

\vec{P} : Moment dipolaire électrique

\vec{M} : Moment dipolaire magnétique

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

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

Π : Parité d'une configuration

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

$4f^N$: Configuration fondamentale

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

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

σ_{abs} : Section efficace d'absorption

a : Paramètre de maille

n : Indice de réfraction

T : Température

UV : Ultraviolet

VIS : Visible

IR : Infrarouge

$I(t)$: Intensité de fluorescence

DO (λ) : Densité optique

$\left\langle \left\| U^{(i)} \right\| \right\rangle^2$: Carrés des éléments réduits de l'opérateur tensoriel irréductible $U^{(i)}$

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

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

δ : Root - mean square en anglais

g_n : Degré de dégénérescence

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

Introduction

Les ions de terres rares, aussi appelés lanthanides, jouent un rôle très important dans une grande partie de la technologie optique moderne comme étant les constituants actifs de matériaux. 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^{3+} . Les matériaux de type MF_2 , 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 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 de scintillateur 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. Matériaux lutécium fournissent la haute densité nécessaire à l'absorption efficace du rayonnement incident, et ions cérium sont les centres actifs dans certains des matériaux scintillateurs rapides et les plus efficaces disponibles comme $\text{YAlO}_3: \text{Ce}^{3+}$, Ce^{3+} et en particulier Lu_2SiO_5 (LSO): Ce^{3+} , qui sont largement utilisés dans les applications médicales.

Les ions de terres rares 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 sont que faiblement perturbées par la nature du matériau hôte, ce qui permet d'avoir une "carte"

universelle de la structure de niveau d'énergie à être construit comme le "diagramme Dieke" classique. Ces propriétés permettent non seulement de nouvelles technologies passionnantes mais ils fournissent aussi les moyens d'étudier des phénomènes physiques fondamentaux avec un niveau de précision qui seraient autrement inaccessible.

Notre étude sur les propriétés optiques 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 interconfigurationnel $4f^n - 4f^n$ 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 certaines notions 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 rayon X (DRX) des ions Tb^{3+}/Yb^{3+} dans la matrice cristalline fluorée CdF_2 à température ambiante.
- Le troisième chapitre est consacré à la théorie du 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 cet hôte. L'analyse également peuvent être estimées à partir du spectre de d'émission, le gain optique des transitions les plus intense qui peuvent ne fournée l'émission laser.

➤ Nous avons utilisé dans le quatrième chapitre un modèle semi-empirique basée sur la théorie de Judd-Ofelt décrivant avec succès les différentes propriétés des ions de terres rares dans des matériaux hôtes.

Dans ce chapitre, l'application de la théorie de Judd-Ofelt (JO) a été examinée brièvement. Les résultats théoriques et expérimentaux ont été très cohérents avec une faible estimation de l'erreur. Les bandes d'absorption qui se chevauchent peuvent être traitées comme une seule bande approximativement.

Beaucoup de travail reste à faire pour faire progresser la compréhension des relations entre les électrons 4f localisés et les états de la bande de cristal. Des mesures sur l'ensemble de la série des terres rares dans de nombreux matériaux d'accueil différents sont nécessaires pour construire une image plus complète de matériaux optiques de terres rares dopés. La comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques permettra de mieux comprendre la structure électronique du réseau cristallin.

I. 1 Spectroscopie des ions de terres rares

I. 1.1 Introduction

La série des lanthanides (ou terres rares) comprend 15 éléments du tableau périodique commençant du numéro atomique 57 jusqu'à 71. Ces éléments constituent un groupe qui occupant la sixième période du tableau de Mendeleïev ont une spécificité liée à l'existence d'une couche électronique 4f incomplète qui les caractérisent. Ceci leur permet d'avoir un comportement particulier [1], lorsqu'ils sont insérés dans une matrice solide comme dopants. Généralement, on utilise le symbole (TR^{3+}) pour désigner les ions de terres rares. Ces éléments ne sont pas rares et le lanthane ($Z=57$), le cérium ($Z=58$) et le néodyme ($Z=60$) sont, par exemple, plus abondants que le plomb dans l'écorce terrestre. Le thulium ($Z=69$) qui est le plus rare des lanthanides, existe en plus grande quantité que le mercure ou le sélénium. Cette appellation vient du fait qu'ils se trouvent à l'état naturel sous forme très dispersée. Il existe des endroits où les terres rares sont plus abondantes qu'ailleurs, une importante réserve se trouve en Inde, au Brésil, en Scandinavie, en Australie, en Chine, dans l'ex-Union Soviétique ainsi qu'aux Etats-Unis.

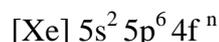
Les ions lanthanides trivalents peuvent exister dans une matrice cristalline sous deux formes :

- Soit comme un constituant de la matrice non luminescente lorsque l'ion TR^{3+} présente une couche $4f^n$ vide (La^{3+}), saturée (Lu^{3+}) ou à moitié remplie (Gd^{3+}). Les configurations $4f^0$ (La^{3+}) et $4f^{14}$ (Lu^{3+}) sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions inter-configurationnelle $4f \rightarrow 5d$ d'énergie supérieure à 5 eV. Par ailleurs, le premier niveau excité ${}^6P_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} (configuration $4f^7$) est situé à environ 6,2 eV du fondamental et n'absorbe que dans le domaine ultraviolet des radiations de longueur d'onde inférieure à 308 nm.

- Soit comme un centre optiquement actif si la configuration $4f^n$ est différente ($n \neq 0, 7, 14$). Dans ce cas, les ions trivalents sont très fortement fluorescents lorsqu'on les soumet à une excitation ultraviolette. Le retour à l'état fondamental étant accompagné de l'émission d'un rayonnement quasi-monochromatique [2].

I. 1.2 Configuration électronique des ions de terres rares:

L'ionisation des atomes TR^{3+} produit généralement des ions trivalents, certains ions existent au degré réduit (+2) comme l'euporium, et au degré (+4) comme le cérium, ce sont les électrons de la couche $6s^2$ et ceux de la couche $5d$ ou $4f$ qui sont perdus lors de l'ionisation. La configuration électronique des ions trivalents peut s'écrire sur la base de la configuration électronique du Xénon [Xe] :



Les ions TR^{3+} constituent une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante [tableau I. 1](#)

De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Leurs propriétés optiques et magnétiques sont liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche $4f$ incomplète qui a une caractéristique intéressante: son extension spatiale est moins importante que celles des couches pleines $5s^2 5p^6$ (Figure I. 1), ces électrons ont une extension radiale plus grande que les électrons $4f$ qui sont très peu perturbés par les charges des ligands qui l'entourent, ce qui réduit l'action du champ cristallin sur les électrons optiquement actifs $4f$ [1], Ce confinement de l'orbitale $4f$ est d'autant plus marqué lorsqu'on parcourt la série des lanthanides (contraction des lanthanides).

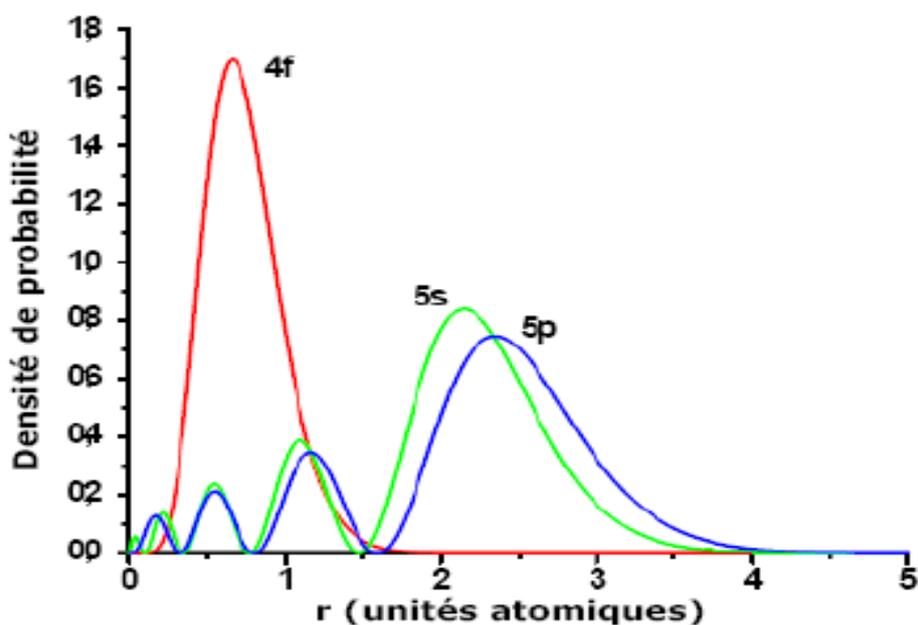


Figure I. 1: Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales $4f$, $5s$, $5p$

Tableau I. 1: Configuration électronique des ions de terres rares trivalents (TR^{3+})

Numéro atomique	Ion de terre rare trivalent	Nombre d'électrons 4f	Configuration électronique
57	Lanthane, La^{+3}	0	$[Xe] 4f^0$
58	Cérium, Ce^{+3}	1	$[Xe] 4f^1$
59	Praséodyme, Pr^{+3}	2	$[Xe] 4f^2$
60	Néodyme, Nd^{+3}	3	$[Xe] 4f^3$
61	Promethium, Pm^{+3}	4	$[Xe] 4f^4$
62	Samarium, Sm^{+3}	5	$[Xe] 4f^5$
63	Europium, Eu^{+2}	6	$[Xe] 4f^6$
64	Gadolinium, Gd^{+3}	7	$[Xe] 4f^7$
65	Terbium, Tb^{+3}	8	$[Xe] 4f^8$
66	Dysprosium, Dy^{+3}	9	$[Xe] 4f^9$
67	Holmium, Ho^{+3}	10	$[Xe] 4f^{10}$
68	Erbium, Er^{+3}	11	$[Xe] 4f^{11}$
69	Thulium, Tm^{+3}	12	$[Xe] 4f^{12}$
70	Ytterbium, Yb^{+3}	13	$[Xe] 4f^{13}$
71	Lutécium, Lu^{+3}	14	$[Xe] 4f^{14}$

I. 1.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des terres rares sont liées à leurs structures électroniques. Les électrons 4f optiquement actifs sont écrantés par les couches externes 5s et 5p ce qui réduit considérablement l'action de l'environnement cristallin. Leurs spectres optiques sont dus aux transitions entre les niveaux électroniques des différents multiplets de la configuration fondamentale $4f^n$, les longueurs d'onde des photons absorbés ou émis vont de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge. La position de ces niveaux d'énergie résulte de la combinaison de différentes interactions : la répulsion coulombienne, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin. Les transitions $4f - 4f$ se produisent alors, sans effets perturbateurs, par conséquent, l'absorption et émissions sont presque monochromatiques et le spectre d'énergie de l'ion de terre rare est identique à celui de l'ion libre. Les rayons atomiques sont très proches pour tous les lanthanides et présentent la « contraction » déjà commentée pour les ions trivalents quand Z augmente.

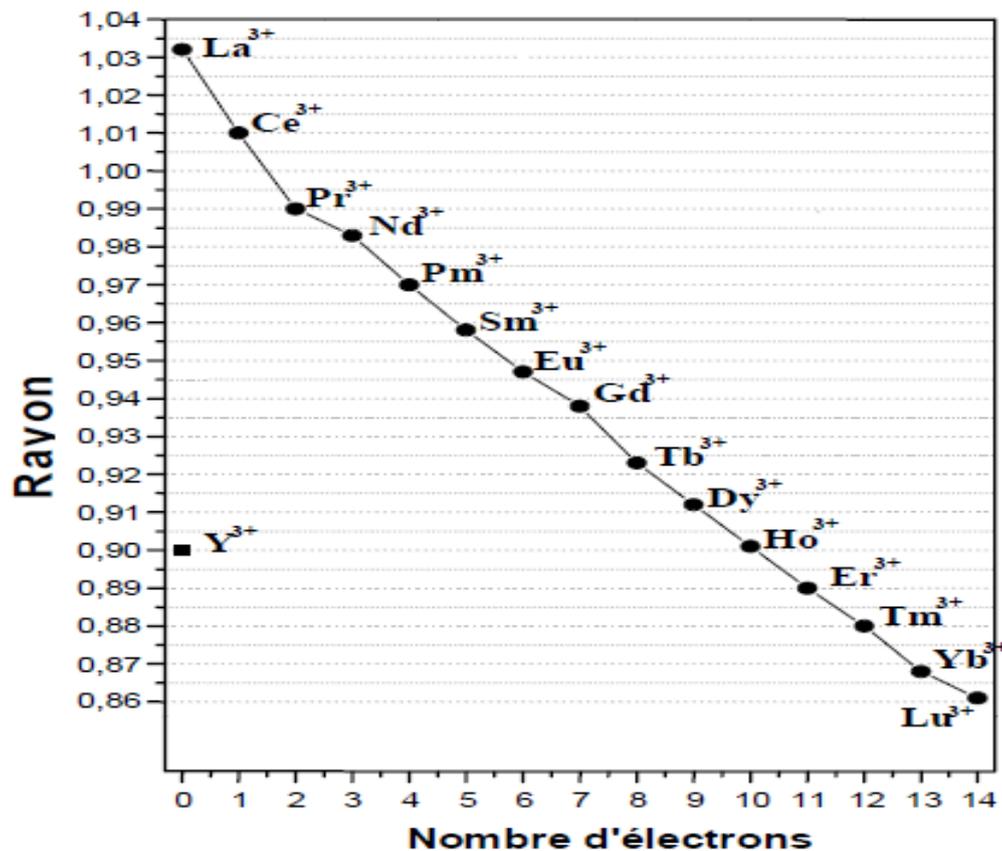


Figure I. 2: Rayons ioniques (coordinence 6) des ions Ln³⁺ [3]

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

- ◆ Dans le cas d'une transition intraconfigurationnelles entre niveaux 4f, les raies observées sont fines et leurs positions dépendent peu de l'environnement. Cette propriété provient de la très faible interaction entre l'environnement et les électrons 4f qui se traduit par une très faible influence du champ cristallin par rapport à la répulsion coulombienne et au couplage spin-orbite (voir suite).

- ◆ Dans le cas d'une transition inter-configurationnelle 4f-5d, les bandes d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges et présentent une variation importante de leurs positions en fonction de la matrice hôte. Cette différence provient du fait que les orbitales 5d sont très sensibles aux variations d'environnement.

En optique, ces deux propriétés différentes sont mises à profit dans de nombreuses applications.

Nous pouvons citer par exemple [4]:

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

Dieke et ses collaborateurs ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ pour les ions de terres rares (TR^{+3}) dans la matrice $LaCl_3$ [5]. Les positions des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ varie peu d'un matériau à un autre. Le diagramme de Dieke peut servir comme un outil de base pour la spectroscopie des ions de terres rares. Ce diagramme est reporté sur la figure I. 3

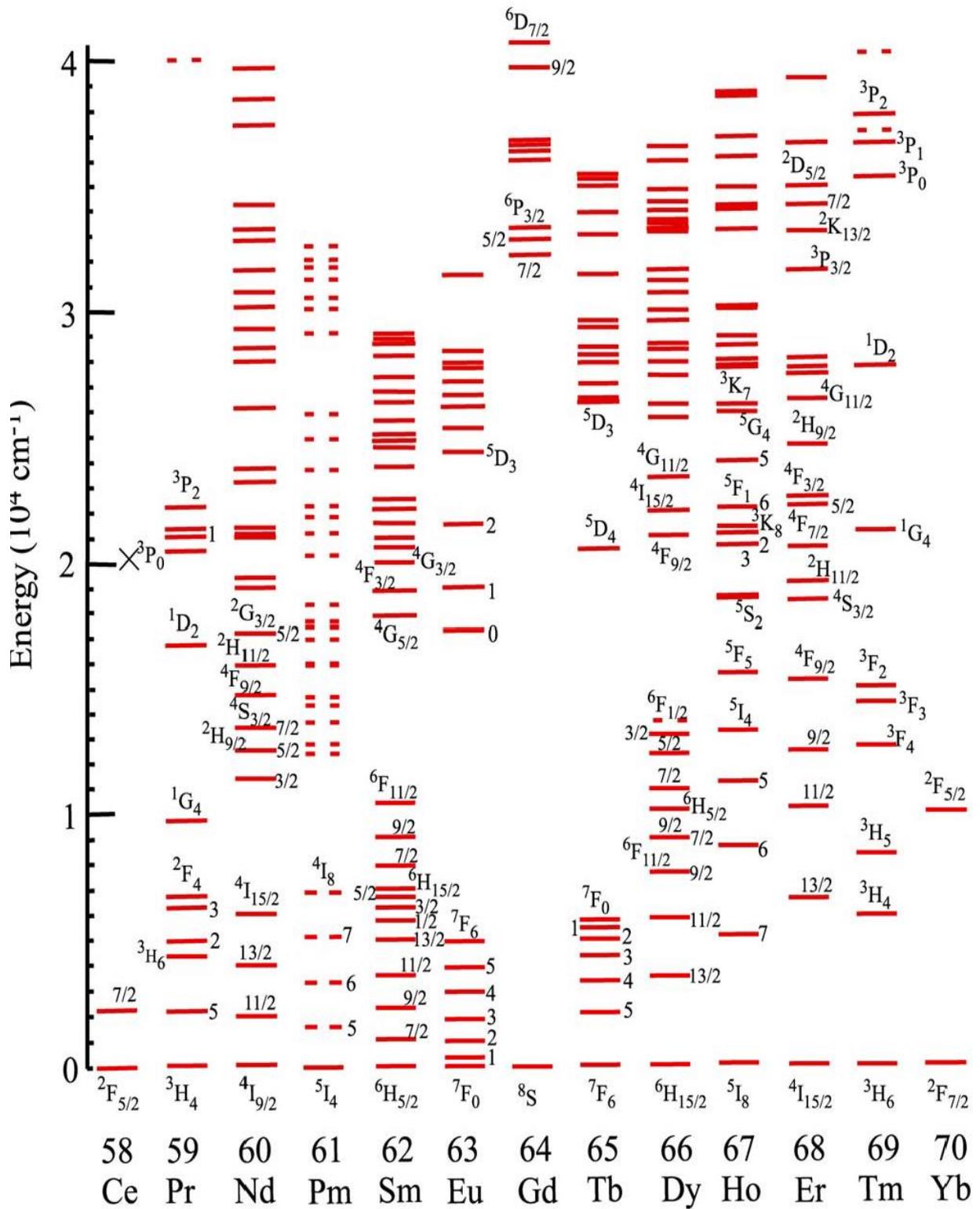


Figure I. 3: Diagramme de Dieke de la configuration $4f^n$ pour les ions de terres rares (TR³⁺) dans la matrice LaCl₃

I. 2 Hamiltonien des ions terres rares

Les niveaux d'énergie des ions terres rares peuvent être décrits par l'Hamiltonien de l'ion libre. La détermination des niveaux d'énergie est possible à l'aide d'un Hamiltonien qui regroupe toutes les interactions entre les électrons 4f et son environnement.

L'Hamiltonien d'un ion de N électrons de la sous couche incomplète 4f s'écrit :

$$H = H_{conf} + H_{RE} + H_{SO} \quad (I. 1)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (I. 2)$$

Où N représente le nombre d'électrons 4f. Ce Hamiltonien se compose de quatre termes principaux :

a. Premier terme $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$ représente la somme de l'énergie cinétique de l'ensemble de tous les électrons.

b. Deuxième $-\sum_i \frac{Ze^2}{r_i}$ représente l'attraction Coulombienne, c'est-à-dire l'énergie

potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau. Ces deux termes ne lèveront pas la dégénérescence de la configuration considérée car ils sont tous deux de symétrie sphérique.

- Le troisième terme représente la répulsion électrostatique entre les électrons « l'énergie potentielle de répulsion Coulombienne »:

$$H_{RE} = \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

avec $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e et m représentent la charge et la masse de l'électron, r_i distance entre l'électron i et le noyau et r_{ij} correspond à la distance qui sépare l'électron i de l'électron j ,

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

Cette répulsion électrostatique donne naissance aux termes ^{2s+1}L , de multiplicité $2s+1$, L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes est 10^4 cm^{-1} .

- Enfin, l'Hamiltonien H_{so} représente l'interaction spin-orbite et s'écrit :

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

Où \vec{l}_i représente le moment cinétique orbital et \vec{s}_i le moment cinétique de spin de l'électron i .

$\xi(r_i)$ Est la constante de couplage spin-orbite pour le terme considéré, positive si la couche est moins que demi pleine et négative si elle est plus que demi remplie.

Le tableau I. 2 donne la valeur de la constante spin-orbite pour quelques éléments de terre rare. Cette interaction produit un éclatement des termes en niveau $^{2s+1}L_j$, chacun des niveaux J devenant 2J+1 est la distance entre eux de quelques 10^3cm^{-1} [7].

Tableau I. 2: Constante de couplage spin-orbite ζ (cm^{-1}) pour les ions de terres rares de configuration $4f^n$, $\lambda = \pm \zeta / 2S$, pour $S \neq 0$

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

La constante de couplage spin orbite ζ du terbium est positive $\zeta(\text{Tb}^{3+}) = 1710 \text{cm}^{-1}$. Lorsque la configuration électronique correspond à une couche moins que demi pleine comme c'est le cas de l'euprimum (Eu^{3+}), l'énergie des niveaux croit avec J, si elle est plus que demi pleine, le multiplet est inversé. L'énergie d'un niveau $^{2S+1}L_J$ est donnée par la relation:

$$E_{S-O} = \lambda / 2[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (\text{I. 3})$$

La différence d'énergie entre deux niveaux peut donc s'exprimer en fonction de λ et J.

Si $J' = J+1$

$$\begin{aligned} \Delta E_{S-O} &= E_{S-O}(J') - E_{S-O}(J) \\ &= \lambda / 2[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \lambda(J+1) \end{aligned}$$

$$\Delta E_{S-O} = \lambda(J+1) = \lambda J' \quad [\text{Règle de Landé}]$$

Pour les deux termes H_{SO} et H_{RE} , Il existe deux cas limites en ce qui concerne leurs valeurs relative dans la théorie atomique.

Le premier cas est lorsque $H_{RE} \gg H_{SO}$ nous avons un couplage Russel – Saunders, ou l'interaction Spin-Orbite n'est seulement qu'une petite perturbation dans la structure des niveaux d'énergie déterminés par diagonalisation de l'Hamiltonien H_{RE} .

Le second cas limite est lorsque l'interaction coulombienne est petite comparée à l'interaction Spin –Orbite, $H_{RE} \ll H_{SO}$, nous avons un couplage de type J-J . Cependant, pour les ions de terres rares $H_{SO} \approx H_{RE}$, le calcul des niveaux d'énergie demande donc des mathématiques plus complexes. Un traitement du problème nécessite l'application d'un couplage de type intermédiaire. Pour calculer les niveaux d'énergie dans l'approximation de couplage intermédiaire, il faut calculer les éléments de matrice correspondant à l'Hamiltonien :

$$H_{SO} + H_{RE}$$

Les états propres des niveaux d'énergie de l'ion libre obtenus, par diagonalisation des matrices énergétique combinées ne sont plus des fonctions d'ondes purement Russel-Saunders mais bien d'une combinaison linéaire de celles-ci de la forme :

$$|f^N(\gamma SL)J\rangle = \sum_{\gamma SL} C(\gamma LS) |f^N \gamma SLJ\rangle \quad (\text{I. 4})$$

Dans ce cas, il y a un mélange d'états de même valeurs de J mais de nombres quantiques L et S différents. Le calcul détaillé des éléments de matrice pour H_{SO} et H_{RE} a été réalisé par Judd et Weyburn [6]

I. 3 Théorie du champ cristallin

Dans une matrice cristalline ou dans un verre, l'ion dopant est entouré d'ions ligands placés dans des sites géométriques. L'ion Tb^{3+} remplace un cation, est entouré d'anions oxygène, fluor, chlore ou brome. Entre les ions de la matrice hôte et les électrons 4f des ions Tb^{3+} se crée une interaction coulombienne caractérisant la présence du champ cristallin. Cette faible interaction sera donc traitée comme une perturbation de l'Hamiltonien de l'ion libre.

$$H = H_{ionlibre} + H_{champcristallin} \quad (\text{I. 5})$$

Un modèle théorique [8], appelé <modèle de charges ponctuelles>, simple considère que chaque ion ligand autour de l'ion dopant est assimilable à une charge ponctuelle. Les ions ligands créent un champ électrostatique qui va lever partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux de la structure fine de l'ion dopant.

Le terme H_{cc} (champ cristallin) va être ajouté à l'Hamiltonien de l'ion libre lorsque l'ion dopant se trouve dans une matrice.

$$H = H_{conf} + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} \quad (\text{I. 6})$$

où $H_{cc} = \sum eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est l'Hamiltonien d'interaction des ions ligands, le potentiel $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est le potentiel électrostatique créé par les ions ligands au points occupés par le $i^{\text{ème}}$

électrons et situé à la distance r_i . Chaque ion ligand j a une charge ponctuelle $Z_j e$ située à la distance R_j dans le réseau cristallin, le potentiel $V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$ est donné par [9]:

$$V_c(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_j \frac{Z_j e}{|R_j - r_i|} \quad (\text{I. 7})$$

Cette relation peut être développée sur la base des harmoniques sphériques $Y_k(\theta_i, \phi_i)$ et s'exprime en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel $C^{(k)}$ de composante :

$$(C_k^q)_i = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{I. 8})$$

$$\text{Où } H_{\text{champ cristallin}} = \sum B_k^q (C_k^q)_i \quad (\text{I. 9})$$

Les paramètres B_k^q sont appelés paramètres du champ cristallin. Ce sont des paramètres semi empiriques déterminés par ajustement des calculs sur les positions de sous-niveaux Stark mesurés expérimentalement, ces paramètres sont directement reliés à la symétrie qu'occupe l'ion TR^{+3} dans un site énergétique particulier.

A partir de ces paramètres, il nous est possible de calculer la force du champ cristallin ce qui nous permis d'obtenir une mesure quantitative de la force de l'interaction du champ cristallin avec un ion terre rare [10] :

$$S = \left\{ \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left[B_k^{0^2} + 2 \sum_{q>0} (R B_k^{q^2} + I B_k^{q^2}) \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{I. 10})$$

Cette mesure est en relation directe avec la séparation des niveaux due au H_{cc} , donc plus la séparation est grande et plus la force du H_{cc} sera élevée. Une fois les paramètres du champ cristallin sont trouvés, les valeurs propres et les états propres de l'ensemble des sous-niveaux Stark peuvent être déterminés pour le couple matrice hôte- ion actif étudié. Lorsque la matrice est monosite (l'ion dopant occupe un seul site de symétrie donnée), l'identification des sous niveaux Stark devient facile. Par contre, lorsque l'ion actif occupe plusieurs sites de symétrie différente dans la matrice, l'identification des sous-niveaux Stark devient compliquée et les déterminations des B_k^q deviennent difficiles.

I. 3.1 Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark

La symétrie sphérique de l'ion libre va être brisé par le champ cristallin, ce dernier va scinder chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ en plusieurs sous niveaux Stark. La levée de la dégénérescence va dépendre de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. L'éclatement en sous niveaux Stark

dépend d'une part de l'environnement cristallin mais également de la nature des électrons optiquement actifs. Le tableau I. 3 rassemble le nombre de sous niveaux Stark attendus. On compte 7 systèmes cristallographiques classés par ordre de symétrie décroissante.

Tableau I. 3: Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnée [11]

Local symétrie	Schönflies désignation	J=	0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1=	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T		1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonale	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$		1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétragonal	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombique	D_{2h}, C_{2v}, D_2		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinique	C_{2h}, C_s, C_2		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinique	C_i, C_1		1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J=	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1=	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T		1	1	2	3	3	4	5	5	6
Autre type de plus basse symétrie			1	2	3	4	5	6	7	8	9

La notation des niveaux d'énergie est $^{2S+1}L_J$, l'état change selon la valeur du nombre quantique L :

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

Selon le théorème de Kramers : En absence d'un champ magnétique et pour un système comportant n électrons, des niveaux d'énergie non dégénérés existent uniquement lorsque n est pair ($Tb^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Pr^{3+}, \dots$), le nombre quantique J est entier et le nombre de sous niveaux Stark est (2J+1). Cependant, pour un nombre impair ($Ce^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}, Sm^{3+}$) d'électrons, J est demi-entier du fait de l'existence d'un spin non apparié, le nombre maximal de sous niveaux Stark est J+1/2; les niveaux restent doublement dégénérés quel que soit la symétrie locale. Dans ce dernier cas, la dégénérescence ne pourra être levée que par un champ magnétique. La levée de la dégénérescence est d'autant plus grande que la symétrie du site de l'ion est basse.

La figure I. 4 montre la contribution de différentes interactions sur l'éclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline. La configuration électronique des ions terres rares est $4f^n$, la configuration excitée est distante de plus de 50000 cm^{-1} . La répulsion électronique vient ensuite lever la dégénérescence de la configuration $4f^n$ et les termes correspondants sont notés ^{2S+1}L de dégénérescence $(2L+1) \cdot (2S+1)$. La différence d'énergie entre deux termes est 10^4 cm^{-1} .

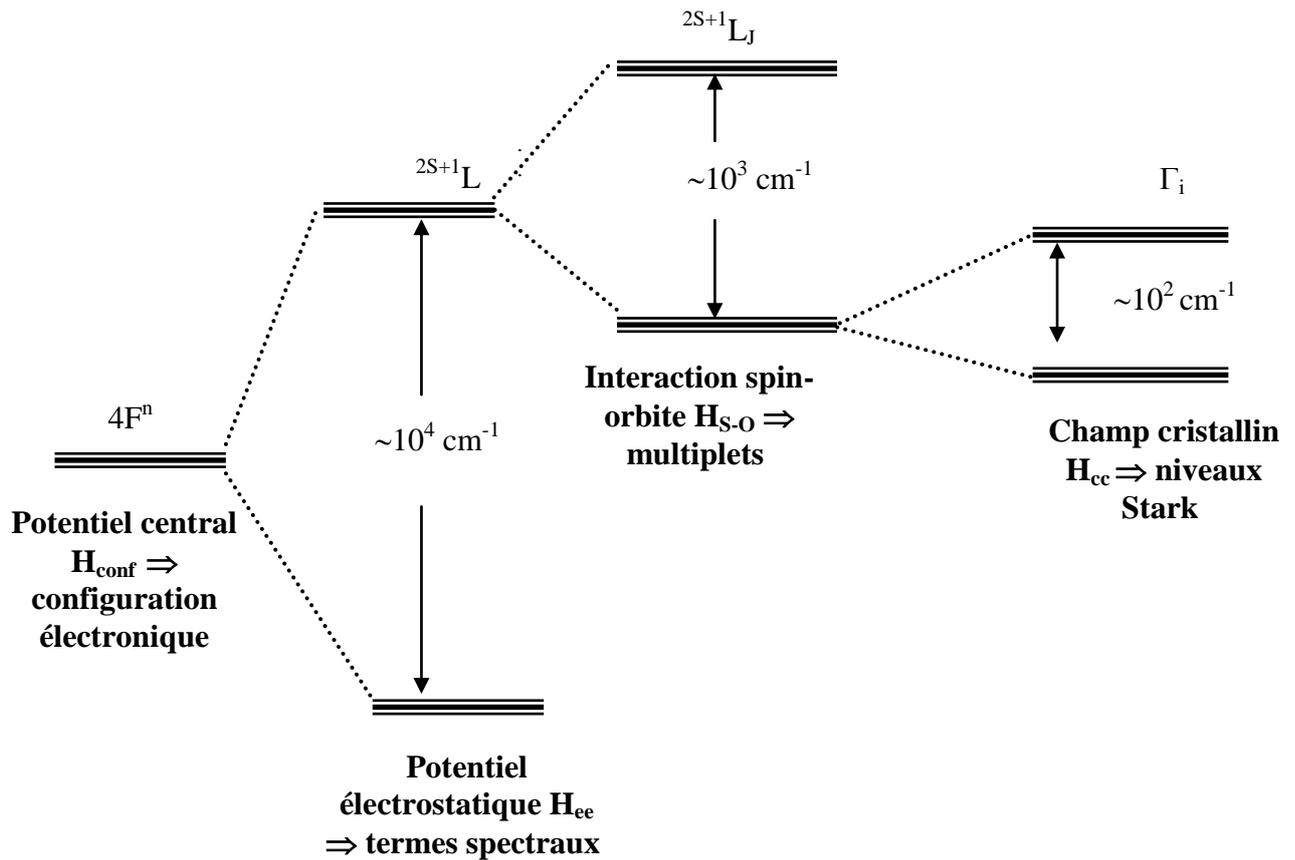


Figure I. 4: Eclatement des niveaux d'énergie des ions terres rares dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions.

La figure I. 5 représente dans le cas de l'ion terbium, l'ordre de grandeur des différentes interactions mises en jeu.

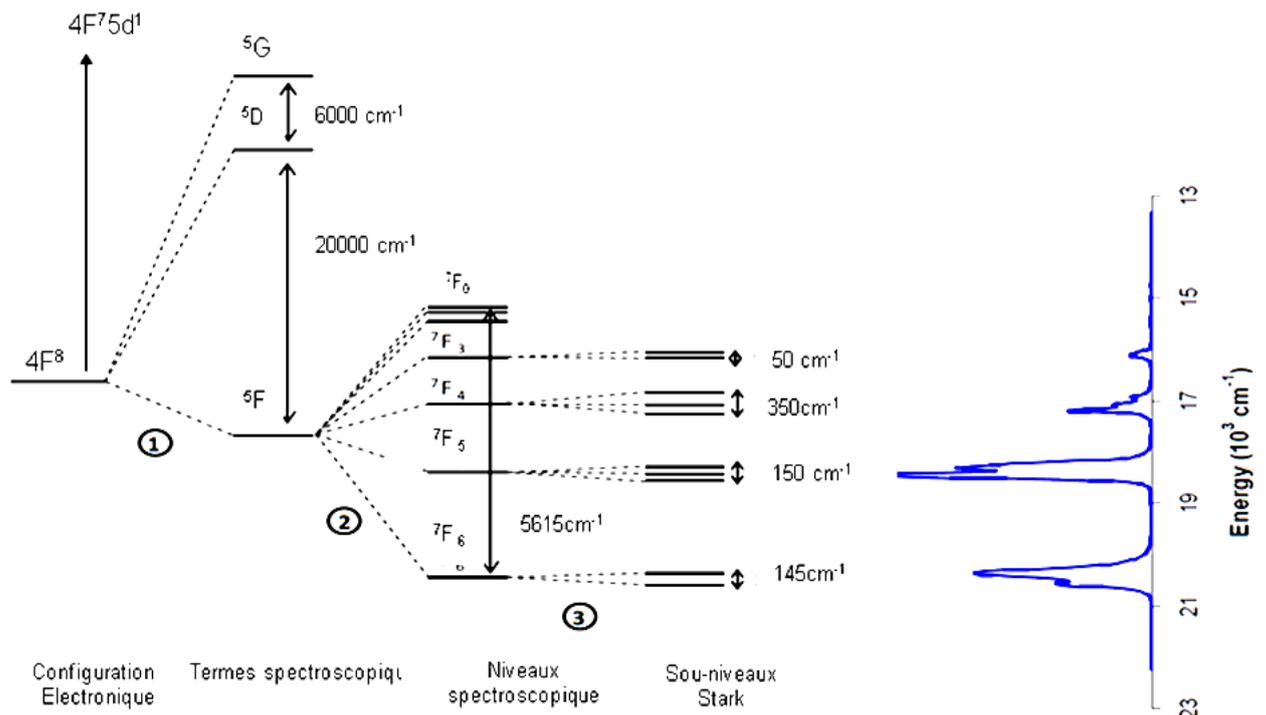


Figure I. 5: Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion terbium dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions

I. 4 Caractéristiques et applications de l'ion terbium

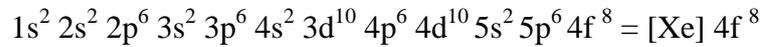
Le terbium est un métal blanc argenté de terre rare qui est malléable. Il est raisonnablement stable dans l'air, avec une température de transformation de 1289 °C. Le terbium n'a jamais trouvé dans la nature comme un élément libre, mais il est contenu dans de nombreux minéraux comprenant essentiellement des : Fluorures (TbF_3), Chlorures ($TbCl_3$), Bromures ($TbBr_3$), Iodures (TbI_3), Oxydes (Tb_2O_3), Sulfures (Tb_2S_3), Nitrures (TbN).

L'ion terbium est utilisé essentiellement pour le dopage des différentes matrices comme le fluorure de calcium, le tungstate de calcium, de strontium et de molybdate, des matériaux qui sont utilisés dans des dispositifs à semi-conducteurs et en tant que stabilisant cristallin de piles à combustible fonctionnant à des températures élevées, ensemble avec ZrO_2 , également utilisé dans les alliages et dans la production de dispositifs électroniques. Oxyde de terbium est utilisé dans luminophores verts dans les lampes et tubes fluorescents TV couleur, dans les dispositifs à semi-conducteurs.

La fluorescence brillante de terbium peut être utilisée comme sonde dans la biochimie, où il ressemble au calcium dans son comportement. Terbium "verts" phosphores (qui émettent une fluorescence un brillant jaune citron) sont combinés avec europium divalent luminophores bleus et trivalents europium phosphores rouges pour fournir le "trichrome" technologie de l'éclairage.

1. 4.1 Niveaux d'énergie électronique de l'ion Tb^{3+}

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

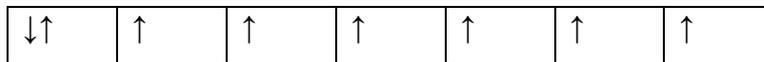


La couche $4f$ est incomplète : il manque cinq électrons.

A partir de la configuration électronique d'un ion lanthanidique trivalent, il est possible de déterminer tous ses états énergétiques. Un niveau d'énergie $^{2S+1}L_J$ désigne un ion 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 $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. Cette caractérisation d'un niveau considère un couplage L-S dit de Russel-Sauniers.

I. 1.1.1 Diagramme énergétique de l'ion Terbium

A partir de la configuration électronique détaillée au début de cette partie, la couche $4f$, incomplète, est représentée par sept cases quantiques pouvant accueillir chacune deux électrons de spin opposés et de moment angulaire orbital respectif l compris entre -3 et 3. Comme le spin total S est égale a 3 et le moment angulaire orbital total L est égale a 3, le moment angulaire total J peut être égal aux valeurs : $3 \leq J \leq 6$



Un moment angulaire orbital $L = 3$ correspond à la notation spectroscopique F .

D'après la règle de Hund, lorsque plus de la moitié d'une couche électronique est rempli, ce qui est le cas ici de la couche $4f$, le niveau fondamental correspond à la plus grande valeur de J . Par conséquent, le niveau fondamental de l'ion terbium est 7F_6

La décomposition des niveaux d'énergie est non- Kramer.

La Figure I. 5 montre le schéma des niveaux d'énergie de l'ion terbium dans le monocristal CdF_2 . Les principaux termes spectroscopiques ^{2s+1}L de la configuration $4f^8$ du l'ion terbium (Tb^{3+}) sont : 7F 5D 5G 5H 5L 5K

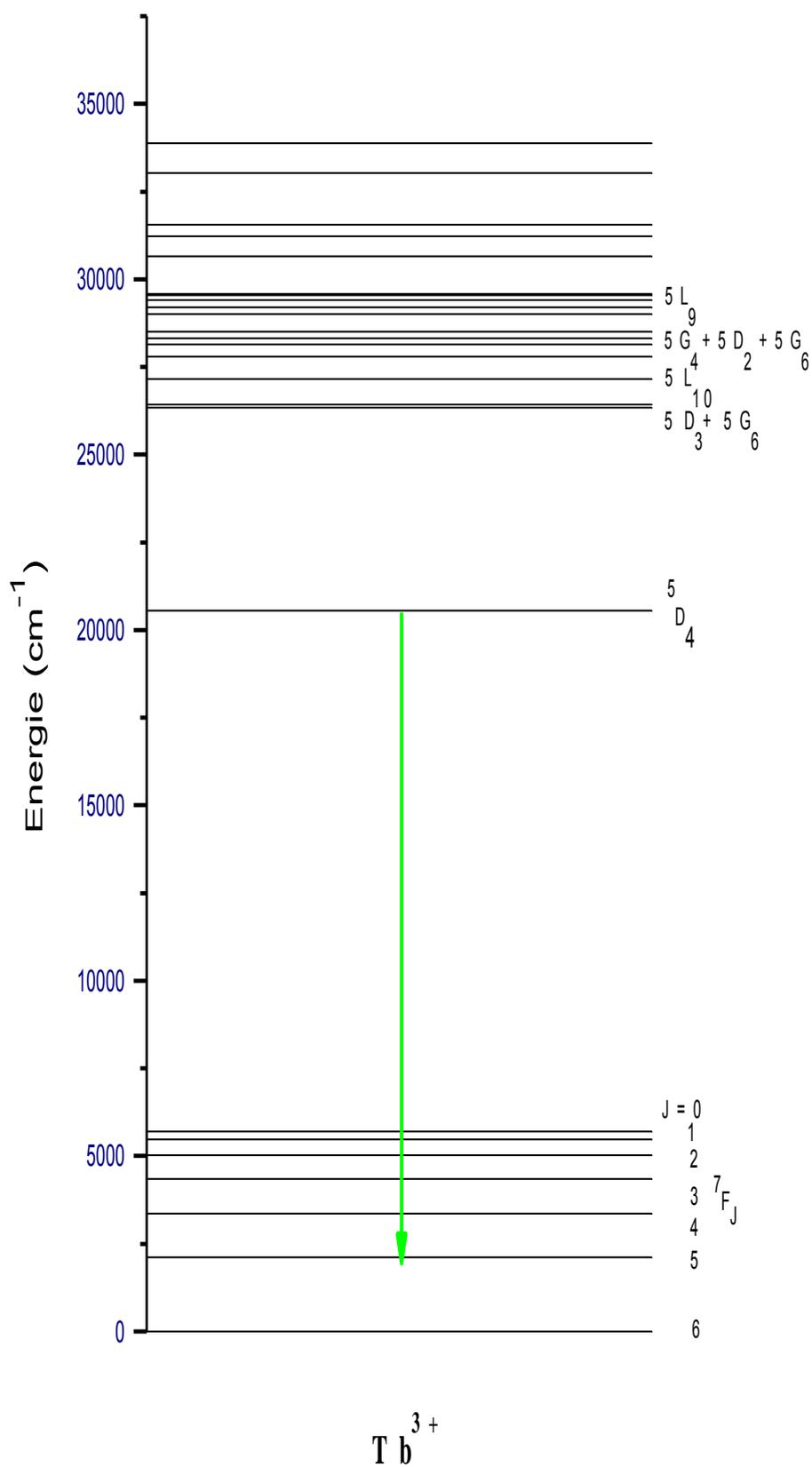


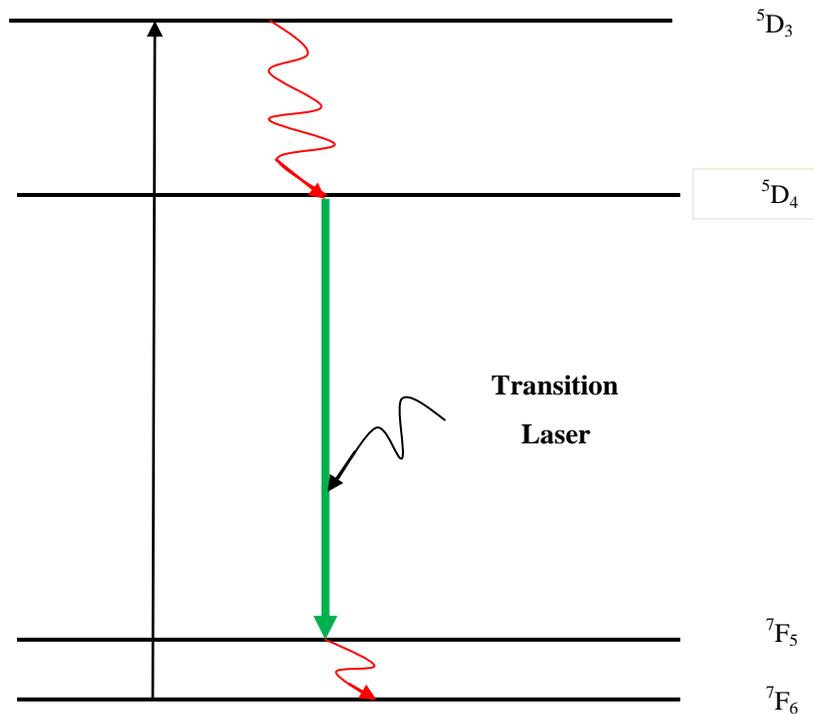
Figure I. 6: Diagramme d'énergie de l'ion Tb^{3+}

I. 4.2 Choix de l'ion dopant

Des transitions intraconfigurationnelles $4f - 4f$ de l'ion Tb^{3+} suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions observées dans le domaine visible et à partir des niveaux émetteurs 5D_4 , 5D_3 situées respectivement à 26000 et 20500 cm^{-1} environ. L'état fondamental est constitué de sept niveaux 7F_j j variant de 0 à 6, 7F_6 étant les niveaux le plus bas. Parmi les terres rares, il existe deux ions connus pour leur luminescence verte : le terbium trivalent (Tb^{3+}) et l'erbium trivalent (Er^{3+}). L'erbium est cependant assez compliqué, il possède une multitude de niveaux assez proches en énergie ce qui rend la prédiction de son comportement d'autant plus difficile. Pour cette raison j'ai choisi de m'intéresser plutôt au terbium trivalent qui peut être apte d'absorber l'énergie VUV et à le transférer vers un autre ion voisin pour une concentration de dopage élevée incluse le phénomène de relaxation croisée.

Grace à l'écart énergétique considérable entre le niveau 5D_4 et les niveaux fondamentaux les transitions radiatives sont dominantes, cette importante différence en énergie réduira la probabilité des mécanismes de désexcitation par relaxation vibrationnelles. Une fois le Terbium excité dans son niveau UV (un niveau supérieur au niveau 5D_3 , comme indiqué sur le schéma IV. 3, une d'excitation non radiative vers le niveau 5D_3 produit est causé par le faible écart énergétique entre ces niveaux supérieurs, le niveau 5D_3 est rapidement peuplé par relaxation multi phonons. Par processus de relaxation croisée quand la concentration le permet ou par l'intervention de phonons, le niveau 5D_3 alimente le niveau 5D_4 on observe alors les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ la plus intense étant généralement la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

Puisque l'écart énergétique entre les niveaux 7F_5 et 7F_6 de l'ordre de 2000 cm^{-1} est relativement petit, le niveau laser final 7F_5 est rapidement dépeuplé au profit du 7F_6 . L'ion Tb^{3+} est un ion très riche, avec son complémentaire Yb^{3+} , en émission dans un vaste domaine de longueur d'onde. La figure I.4 présente le schéma du laser à 4 niveaux. Cet exemple d'utilisation d'une transition d'émission de l'ion terbium trivalent transition laser montre bien les possibilités d'application de l'ion terbium comme un matériau laser à quatre niveaux.

Figure I. 7: Schéma du laser à quatre niveaux de l'ion Tb^{3+}

I. 5 Niveaux d'énergie électronique de l'ion Yb^{3+}

L'Ytterbium (Yb) de nombre atomique $Z=70$, est un élément qui appartient comme le reste des lanthanides à la famille des terres rares. Les 67 électrons de l'ion Yb^{3+} sont placés dans un potentiel résultant de la somme de l'attraction du noyau et la répulsion coulombienne. Ce potentiel ne suffit pas à lever la dégénérescence des états des 13 électrons 4f, qui se trouvent dans un terme noté 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), séparés par une énergie de 10.000 cm^{-1} . 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 ($L = 0$).

L'ion Ytterbium présente plusieurs avantages:

- Structure électronique très simple [figure I. 7](#) constituée de seulement deux niveaux d'énergie d'où l'absence d'absorption à partir de l'état excité puisque aucun niveau n'est accessible à des énergies raisonnables ($\lambda > 260\text{ nm}$) et des processus de transfert d'énergie par relaxation croisée.
- Une durée de vie de l'état excité 4 fois plus longue dans le cas de l'ytterbium, ce qui permet un stockage plus efficace de l'énergie.

Le choix de la matrice est donc particulièrement important dans le cas d'un système quasi - 4 niveaux, puisque c'est le champ cristallin qui détermine l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le niveau terminal de la transition laser. L'éclatement du multiplet fondamental sous l'effet du champ cristallin doit être maximal [1]. On ne peut donc pas mettre de l'ytterbium dans n'importe quel cristal. Lorsque l'ion terre rare est inclus dans une matrice, le champ cristallin provoque la levée de dégénérescence partielle ou totale des multiplets. En vertu de l'effet Stark: le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ se scinde en 4 sous-niveaux, et le niveau excité $^2F_{5/2}$ en trois sous-niveaux à température ambiante.

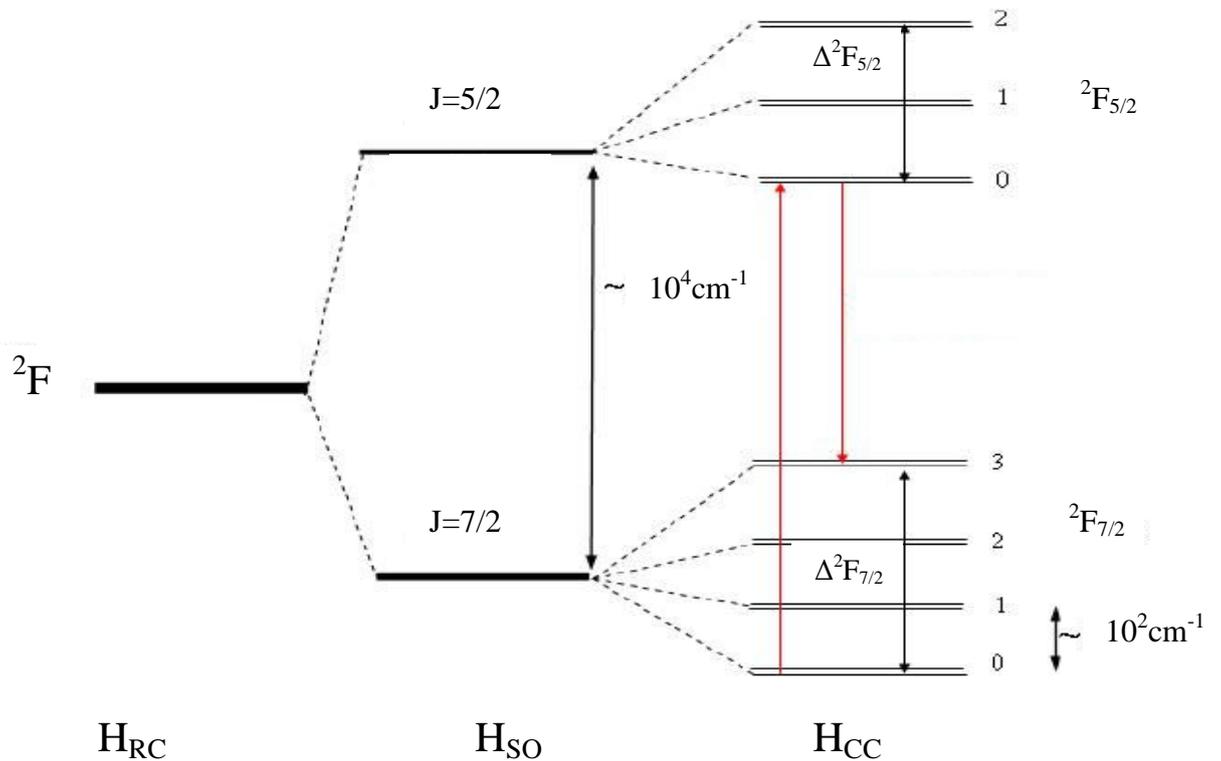


Figure I. 8: Eclatement de la configuration $4f^{13}$ de l'ion Yb^{3+} sous l'effet des différents termes du Hamiltonien. H_0 : répulsion coulombienne ; H_{SO} : couplage spin-orbite ; H_{CC} : Champ cristallin.

L'effet de la force de champ ressentie par l'ion terre rare sur l'éclatement de ses niveaux d'énergie dépend de la distribution et des distances entre la terre rare et les ions ligands situés dans la première sphère de coordination, de la symétrie du site de substitution de la terre rare et de la coordinence de ce site.

I. 6 Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes.

✚ I. 6.1 Absorption

La spectroscopie d'absorption constitue l'une des méthodes les plus directes pour la mesure des interactions entre les ions de terres rares et le cristal hôte et permet également l'étude des différents processus radiative et non radiative, en raison du faible recouvrement entre les états électroniques de la couche 4f et la bande de conduction de l'hôte. Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit à la [figure I. 9.a](#)

Si $N_0(t)$ et $N_1(t)$ représentent les populations respectives des niveaux fondamental (énergie E_0) et excité (énergie E_1), la variation de $N_0(t)$ du fait du seul mécanisme d'absorption est régie par :

$$\frac{dN_0}{dt} = -B_{01}WN_0(t) \quad (\text{I. 11})$$

Où B_{01} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption, W désignant la densité d'énergie du rayonnement excitateur.

I. 6.2 Transitions radiatives

✚ I. 6.2.1 Emission stimulée

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libéré par l'atome excité [figure I. 9.b](#). Pour obtenir l'effet laser par émission stimulée dans une matrice donnée, la population N_2 du niveau d'énergie E_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur par une excitation extérieure appelée pompage conduisant à un phénomène d'inversion de population. L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes les rayonnements inducteur et induit sont cohérents (ils ont même phase, même direction, même polarisation, même énergie), il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée » qui est à l'origine du terme LASER [08].

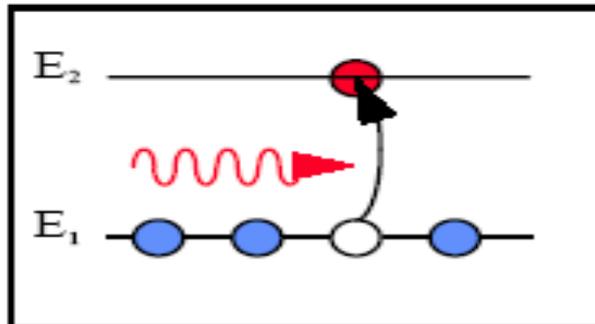
✚ I. 6.2.2 Emission spontanée

Lorsque l'ion se trouve dans un état excité d'énergie E_1 , il peut retourner spontanément dans son état fondamental d'énergie E_0 en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_1 - E_0$. Dans ce processus *figure I.9.c*, les photons sont émis dans toutes les directions de l'espace, sans aucune cohérence entre eux, puisque la désexcitation des ions s'effectue au hasard. Dans le cas d'un ion incorporé dans une matrice cristalline, ce rayonnement, appelé luminescence, est souvent caractéristique du composé étudié. La contribution du processus d'émission spontanée à la variation de la population $N_1(t)$ du niveau d'énergie E_1 est donnée par :

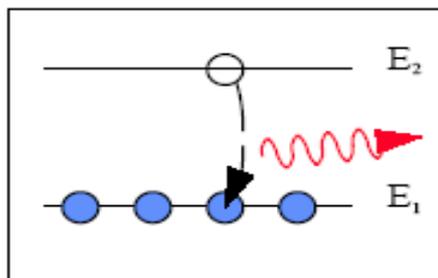
$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{10}N_1(t) \quad (\text{I. 12})$$

Où A_{10} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

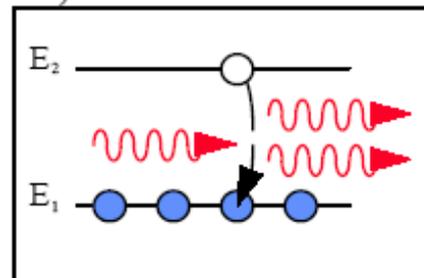
Il est à noter que le coefficient A_{10} ne dépend pas de la puissance transportée par le faisceau exciteur. La désexcitation par émission spontanée peut donc se produire une fois que ce dernier a été coupé



(a). *Processus*



(b)



(c)

Figure I. 9: (a) Processus d'absorption, (b) d'émission stimulier, (c) d'émission spontanée

I. 6.3 Transitions non radiatives

Considérons un ion se trouvant dans un état excité. Cet ion a la possibilité de se désexciter vers un niveau d'énergie inférieure en cédant la différence d'énergie correspondante ΔE à la matrice sous la forme de plusieurs phonons. Cette transition non radiative est caractérisée par la probabilité W_{nr} décrite par la loi exponentielle suivante, appelée couramment « loi du gap » :

$$W_{nr} = A \exp\left(-\alpha \frac{\Delta E}{\hbar\omega}\right) = A \exp \quad (\text{I. 13})$$

Où A et α sont deux constantes positives qui ne dépendent que de la matrice cristalline.

Les phonons de la matrice qui contribuent à cette relaxation possèdent l'énergie maximale $\hbar\omega_{\max}$, le nombre de phonons mis en jeu dans cette transition est donné par :

$$P = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{\max}} \quad (\text{I. 14})$$

Dans un matériau oxyde, les phonons ont une fréquence de coupure $\hbar\omega$ d'environ (1100 - 1400 cm^{-1}). Par conséquent, les transitions non-radiatives entre les niveaux (dont la différence d'énergie est de $\Delta E \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$) sont beaucoup plus probables que dans la matrice fluorures où la fréquence de coupure de phonons est de 337 cm^{-1} . La probabilité d'émission non radiative se calcule à partir de la durée de vie expérimentale τ_{exp} et de la durée de vie radiative calculée τ_{rad} par la relation suivante :

$$W_{nr} = 1/\tau_{\text{exp}} - 1/\tau_{\text{rad}} \quad [12] \quad (\text{I. 15})$$

I. 6.4 Transferts d'énergie

La vibration du réseau hôte apportant une voie de désexcitation non radiative par conversion de l'énergie de l'ion en quanta de vibration ou phonon. Il y a transfert de l'énergie quand l'absorption de la radiation excitatrice et l'émission qui s'ensuit n'ont pas lieu sur le même atome. Le transfert est résonnant si l'énergie échangées est la même, non résonnant si elles diffèrent légèrement : il faudra alors l'intervention de phonon du réseau pour assurer la conversion de l'énergie.

Les transferts d'énergie jouent un rôle très important dans les processus de luminescence anti - Stokes et permettent d'améliorer le rendement des compteurs quantiques infrarouges. L'augmentation de la fluorescence émise aussi étant due à des transferts d'énergie entre ions sensibilisateurs et activateurs (exemple Yb^{3+} , Tb^{3+}), transfert successif ou simultanés vers l'ion émetteurs ; ce dernier cas est l'effet coopérative.

Quand la concentration en ions actifs est élevée, les distances entre ces ions diminuent, permettant des interactions entre eux et donnant naissance à des phénomènes de transferts d'énergie qui se manifestent par les processus suivants :

I. 6.4.1 Transfert d'énergie non radiatif

Ce transfert est le plus fréquemment observé : un ion dans un état excité (donneur) cède son énergie à un ion voisin initialement dans l'état fondamental (accepteur). La probabilité de ce transfert va également dépendre du recouvrement entre le spectre d'émission de l'ion donneur et le spectre d'absorption de l'ion accepteur [2].

Les principaux processus de transferts non radiatifs sont schématisés sur les figures I- 10 a, b. Ce transfert sera dit résonnant si les différences d'énergie entre les états fondamentaux et excités de donneur et d'accepteur sont égales (a) et dans le cas contraire le transfert sera dit non résonnant (b) et il peut être assisté par des phonons (un ou plusieurs), lorsque l'écart d'énergie entre les niveaux (ΔE) peut être complété par l'émission ou l'absorption d'un phonon.

Ce processus peut donner lieu à une migration de l'énergie comme indiqué sur la figure I. 11. Au cours de cette migration, l'énergie est transférée entre les ions de terres rares de proche en proche. En bout de chaîne, l'énergie peut être piégée par un défaut ou une impureté et aucune émission de photons n'est observée.

Un autre processus, appelé relaxation croisée, peut se produire lorsque deux ions identiques sont [13] suffisamment proches. Dans ce cas, le même type d'ions joue le rôle d'accepteur et de donneur. Ce phénomène se produit lorsque la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu dans le processus d'émission d'un ion activateur peut être réabsorbée par un ion activateur à partir de son niveau fondamental qui se retrouve promu dans un état excité. Le processus peut être résonnant ou assisté de phonons figure I. 12.

Généralement, ce dernier phénomène s'accompagne d'une diminution de la durée de vie de l'ion lorsque la concentration augmente et d'une augmentation de la non exponentialité du profil de déclin.

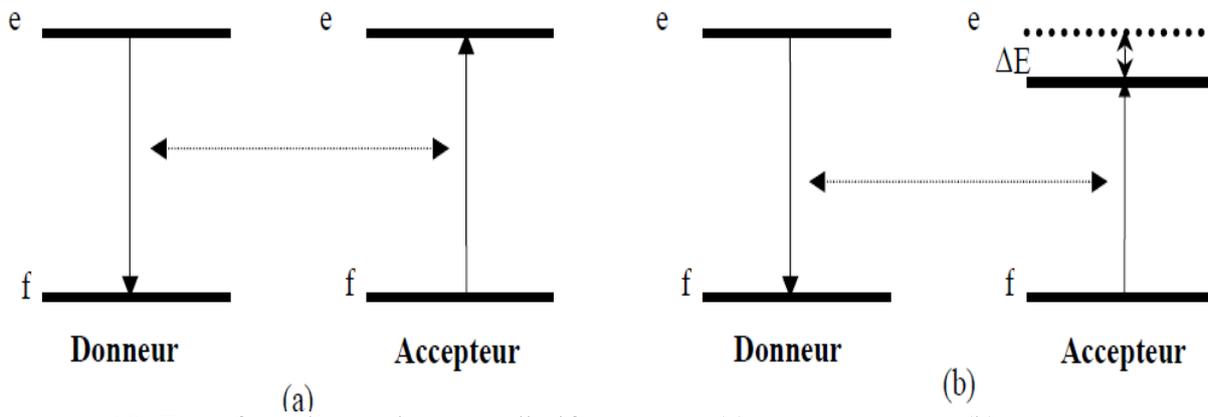


Figure I. 10: Transferts d'énergie non radiatifs résonant (a) et non résonant (b)

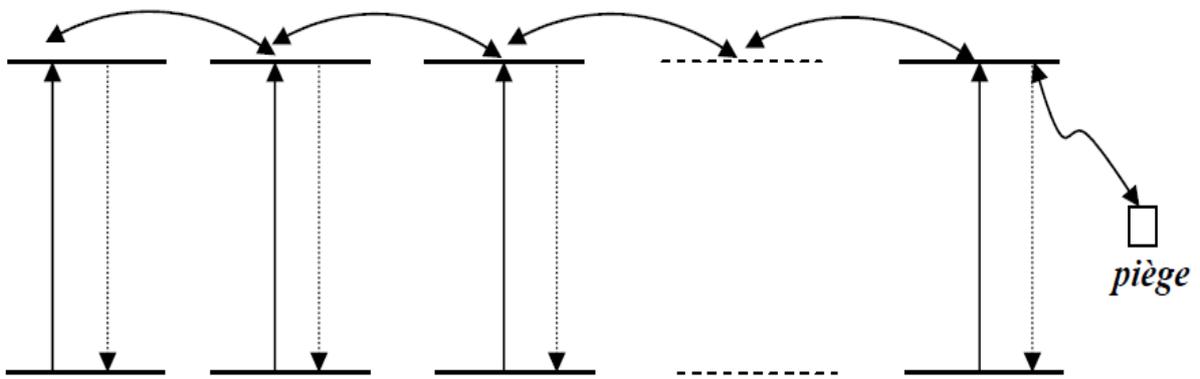


Figure I. 11: Transfert par migration d'énergie

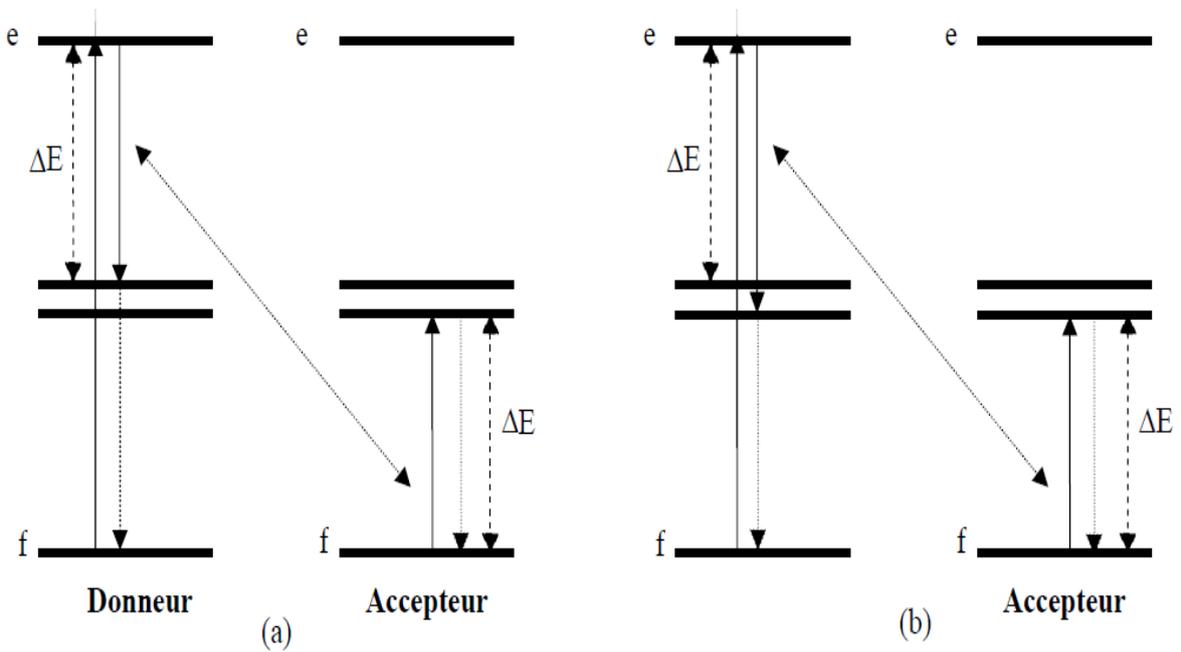


Figure I. 12: Processus de relaxation croisée résonante (a) ou non résonante (b)

Dans les matrices oxygénées, il est connu que le niveau 5D_3 de l'ion Tb^{3+} se dépeuple par un processus de relaxation croisée faisant intervenir au moins deux ions Tb^{3+} . Alors, l'état 5D_4 devient le principal niveau émetteur [figure I. 12](#). Par conséquent, La fluorescence émise de l'ion terbium, correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ de caractère dipolaire électrique pour J allant de 0 à 6 se situe dans le domaine visible, ce qui constitue un avantage considérable de point de vue expérimental.

1. 6.4.2 Transfert d'énergie par Up-conversion (APTE)

L'up-conversion est un processus d'Addition de Photon par Transfert d'Énergie (APTE) mis en évidence par F. Auzel en 1966 [14]. C'est un phénomène qui intervient entre deux ions, dont l'un se trouve dans un état excité et l'autre à l'état fondamental ou les deux dans un état excité. Dans les composés dopés Ln^{3+} ou codopés Ln^{3+}/Yb^{3+} ($Ln = Er, Tb, Eu, \dots$) ces processus d'up-conversion sont nombreux est ils résultent:

- Soit d'une absorption dans l'état excité : Un ion dans l'état excité d'énergie $h\nu$ absorbe un second photon et porté dans un état excité d'énergie $2h\nu$. Ce second processus ne met pas en jeu de migration d'énergie. Il est en compétition avec l'ATPE et n'est pas toujours facile de distinguer de cette dernière [figure I.13.a](#).
- Soit d'une addition de photons par transfert d'énergie, appelée APTE:
Deux ions se trouvent dans un état excité d'énergie $h\nu$. L'un d'eux se désexcite et donne son énergie au deuxième ion qui passe dans un état excité d'énergie $2h\nu$ [figure I.13.b](#).

Ces processus sont des phénomènes importants dans le cas de systèmes amplificateurs. En effet, ils peuvent accroître ou bien éteindre la fluorescence responsable de l'amplification. Grâce à leurs nombreux niveaux d'énergie, les ions de terres rares sont d'excellents candidats pour le processus d'up-conversion. Plus la durée de vie de l'état intermédiaire est longue plus le processus d'up conversion est probable.

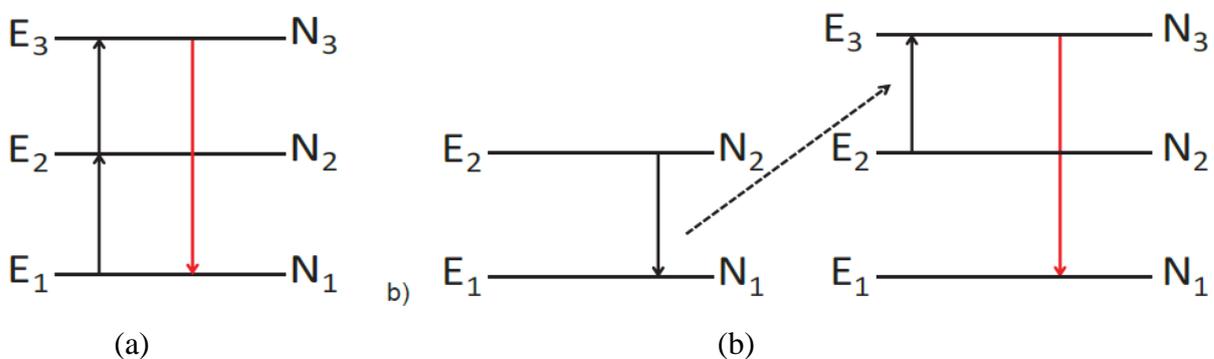


Figure I. 13: Transfert d'énergie par up-conversion, absorption dans l'état excité (a), APTE, (b)

De nombreux systèmes mettant en jeu ce processus ont déjà été étudiés, spécialement pour la fabrication de source laser émettant dans le visible. Des systèmes ont été développés, notamment avec des cristaux $\text{LiYF}_4: \text{Er}^{3+}$ et $\text{LiLuF}_4: \text{Er}^{3+}$ permettant d'obtenir des signaux intenses dans le vert à température ambiante [15-16-17]. Par ce processus, on peut transformer des photons infrarouges en photons visible voire ultraviolet. Le plus souvent, on utilise un codopage c'est-à-dire un mélange de deux ions actifs dans la matrice.

L'ion sensibilisateur est utilisé pour l'absorption dans l'infrarouge (Yb^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} ...); il transfère son énergie à l'ion accepteur pour des émissions dans le visible (Pr^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , ...). Ce processus a été observé dans des cristaux KY_3F_{10} codopés $\text{Yb}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ [18], des verres et vitrocéramiques d'oxy-fluorures codopés $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ [19] et des chlorures codopés $\text{Tm}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ [20].

Une possible conversion vers le haut (Up-conversion) dans Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} Co-dopés ZrF_4 a été proposée [21], le mécanisme comme suit : Au début, l'ion Nd^{3+} est excité par 800 nm, suivi du transfert d'énergie à partir de Nd^{3+} au Yb^{3+} , et finalement le transfert d'énergie par effet coopératif se produit entre deux ions Yb^{3+} à l'état excité et un ion Tb^{3+} à l'état fondamental figure I. 14.

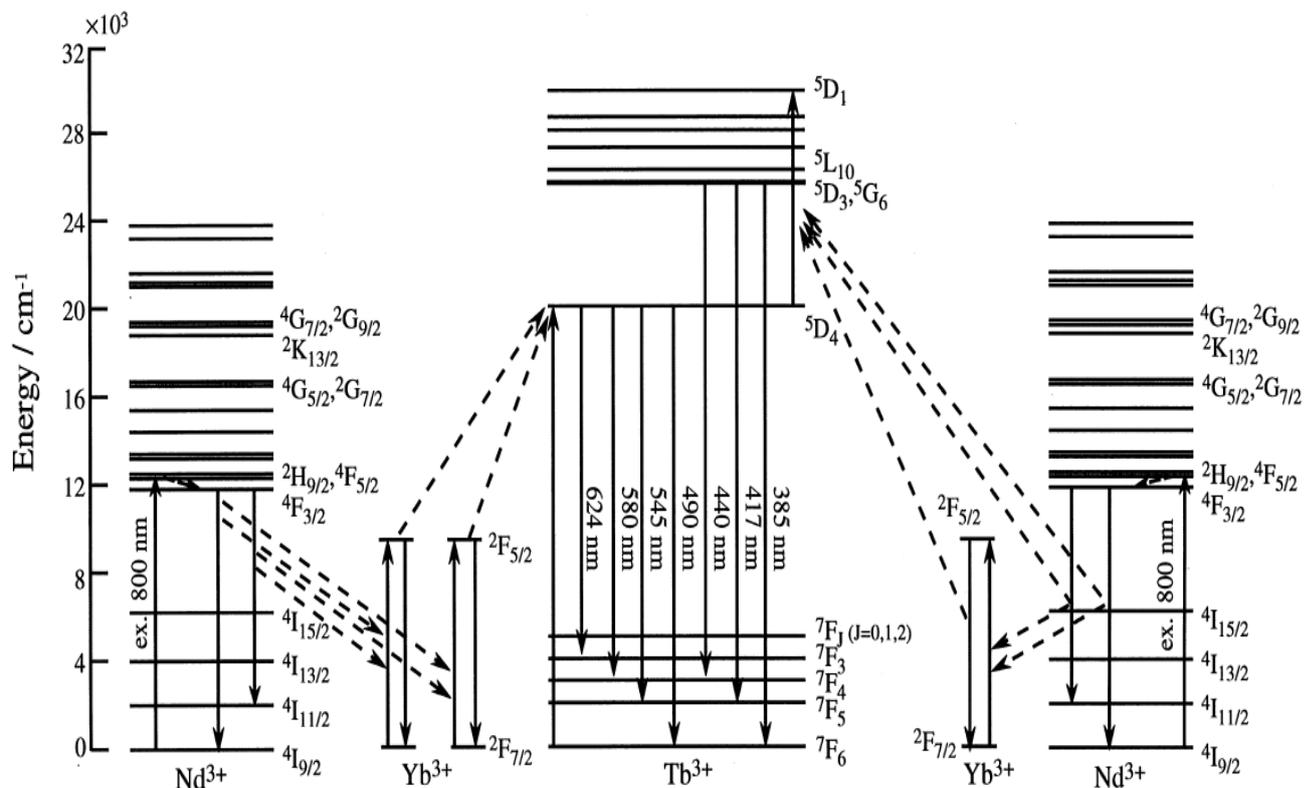


Figure I. 14: Mécanisme de principe d'up-conversion dans Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} Co-dopés ZrF_4 sous excitation à 800 nm

I. 6.4.3 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 YF_3 et NaYF_4 dopés Pr^{3+} [22-23]. Il peut se produire avec d'autres ions de terres rares comme Er^{3+} ou encore Eu^{3+} mais à cause des problèmes d'efficacité, ces systèmes à un ion ont été abandonnés au profit de systèmes à deux ions plus prometteurs [24]. Le processus à deux ions correspond à un phénomène de transfert d'énergie. L'ion donneur va céder son énergie à l'ion accepteur qui par la suite émettra deux 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 LiGdF_4 et GdF_3 dopés Eu^{3+} excitant le matériau dans l'UV à 200 nm [24]. 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 utilisant le couple Sm^{3+} - Eu^{3+} [25], des vitrocéramiques et des cristaux d'oxydes avec le couple (Yb^{3+} - Tb^{3+}) [26-27]. Des cristaux avec le couple Yb^{3+} - Pr^{3+} [28-29-30] ont été étudiés dans la littérature.

Le mécanisme de down-conversion est notamment mis à profit pour produire des photons infrarouges (~1000nm) pour les cellules photovoltaïques. L'ion Yb^{3+} est l'ion émetteur du fait qu'il possède une seule transition dans l'infrarouge à 980 nm. La Figure I.15 présente le mécanisme de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium sous excitation dans le bleu à 440nm [31].

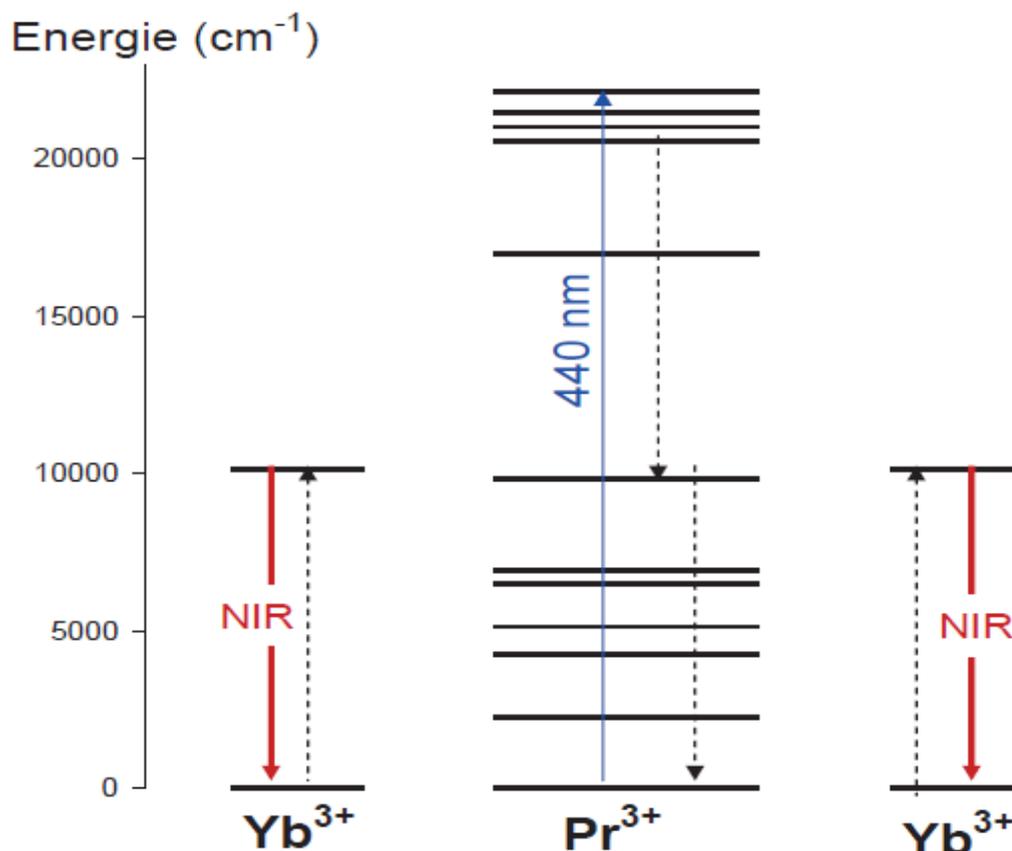


Figure I. 15: Processus de down-conversion entre les ions praséodyme et ytterbium

I. 6.4.4 Effet coopératif

La luminescence coopérative résulte de la désexcitation simultanée de deux ions Yb^{3+} , le photon visible est émis à une énergie égale à la “somme” des énergies infrarouges des deux ions 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 $^2\text{F}_{5/2}$ $^2\text{F}_{7/2}$. Il ne s’agit pas d’un transfert d’énergie classique car les ions Yb^{3+} n’ont pas de niveau d’énergie à 20000 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 Yb^{3+} [1]:

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

Dans notre cas CdF_2 dopée 1% Tb^{3+} codopées 5% Yb^{3+} , l’émission de deux ions Yb^{3+} résulte de l’excitation vers 950 nm conduite à l’excitation du niveau $^5\text{D}_4$ de l’ion terbium.

La probabilité de ce processus dépend principalement des distances entre les ions et elle sera d'autant plus grande que les ions sont proches. Le processus de luminescence coopérative de l'ion Yb^{3+} est schématisé sur la figure I. 16

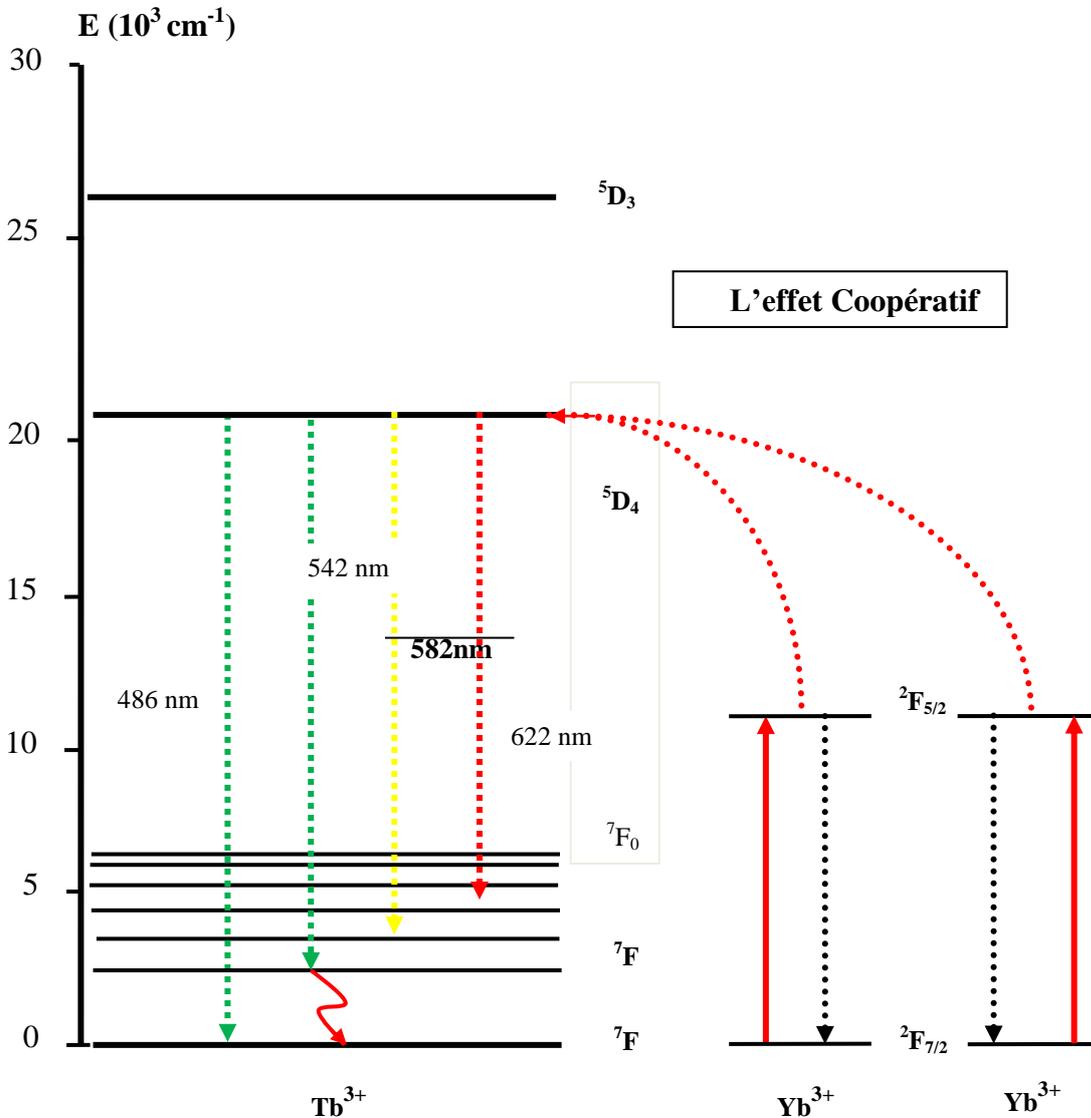


Figure I. 16: Effet coopératif entre ions $\text{Yb}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$

I. 7 Règles de sélection

Les transitions radiatives entre niveaux sont dues à l'action d'un champ électromagnétique, l'opérateur qui lui est associé se décompose en première approximation en un opérateur dipolaire électrique et un opérateur dipolaire magnétique. Dans le cas d'un ion libre, les transitions dipolaires électriques sont interdites entre niveaux de la même configuration (4f par exemple), par contre les transitions dipolaires magnétiques sont permises.

Entre les niveaux f et d, les transitions dipolaires électriques sont permises alors que les transitions dipolaires magnétiques ne le sont pas. Ces comportements nommées règles de Laporte, sont résumés dans le *tableau I-4*.

dans l'ion libre	<ol style="list-style-type: none"> 1. $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 4$ 2. $0 \leftrightarrow 0$ interdite 3. changement de parité* 	<ol style="list-style-type: none"> 4. $\Delta J = 0, \pm 1$ 5. $0 \leftrightarrow 0$ interdite 6. pas de changement de parité
pour l'ion dans une matrice cristalline	<ul style="list-style-type: none"> • $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 4, \pm 6$ • $0 \leftrightarrow 0$ interdite, mais permise dans les groupes de symétrie C_s, C_n et C_{nv} 	<ul style="list-style-type: none"> • $\Delta J = 0, \pm 1$ • $0 \leftrightarrow 0$ interdite

Tableau I. 4: Règles de sélection des transitions possibles (transition DE et transition DM)

La parité d'un état électronique étant $(-1)^{\sum l_i}$ avec l les nombres quantiques orbitaux des électrons. Lorsque l'ion est inséré dans un cristal, l'action d'un champ cristallin non-centro-symétrique provoque un mélange entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} 5d$ et J n'est plus considéré comme un bon nombre quantique. Les transitions dipolaires électriques ne sont plus dans ce cas strictement interdites. On parle de transitions dipolaires électriques forcées, qui obéissent aux règles données dans le *tableau I. 4* (Théorie de Judd et Ofelt) [2]. Les transitions dipolaires magnétiques sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques, mais les intensités respectives dépendent considérablement de la nature du cristal.

I. 7.1 Règles de sélection et décomposition en sous-niveaux Stark

On a vu précédemment que le champ cristallin crée une levée de dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ en différents sous-niveaux Stark. Ces sous-niveaux sont de symétries différentes, ce qui fait que l'action du champ cristallin permet de les différencier. Une transition entre deux sous-niveaux Stark est permise si la représentation irréductible (qui définit la symétrie) du niveau d'arrivée est comprise dans le produit direct de la représentation irréductible du niveau de départ et de la représentation irréductible de l'opérateur de transition. Les nouvelles règles de sélections sont déduites de l'étude de la symétrie du site de l'ion dopant. Le matériau CdF_2 est isotrope, de ce fait, les spectres enregistrés sont non polarisés. Pour autant, le site local occupé par le terbium

ayant une symétrie C_{4v} , des règles de sélection apparaissent à la fois pour les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques, ces règles de sélections sont reportées dans le tableau (I-5). Le groupe ponctuel C_{4v} pour un nombre pair d'électrons possède cinq représentations irréductibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ ou $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ sont non dégénérés et Γ_5 a une dégénérescence double. La décomposition en représentation irréductible pour chaque valeur de J est donnée dans le tableau I. 6. L'ensemble de ces informations issues de la théorie des groupes permet ainsi l'identification expérimentale des différents sous-niveaux Stark.

Dipolaire électrique					Dipolaire magnétique					
	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	π	σ	π	σ
Γ_2	π	σ	π	σ
Γ_3	π	σ	π	σ
Γ_4	π	σ	π	σ
Γ_5	σ	σ	σ	σ	π	σ	σ	σ	σ	π

Tableau I. 5: Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques dans le cas de la symétrie C_{4v}

	C_{4v}
J=0	Γ_1
J=1	$\Gamma_2+\Gamma_5$
J=2	$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$
J=3	$\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5$
J=4	$2\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5$
J=5	$\Gamma_1+2\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+3\Gamma_5$
J=6	$2\Gamma_1+\Gamma_2+2\Gamma_3+2\Gamma_4+3\Gamma_5$

Tableau I. 6: Décomposition en représentations irréductibles pour chaque valeur de J dans le cas de la symétrie C_{4v} [12]

Références

- [01] E. Cañibano Crespo, *Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb³⁺ dans les familles d'oxydes de molybdates K₅Bi(MO₄)₄, de grenats Y₃A₁₅O₁₂, Gd₃Ga₅O₁₂, Lu₃A₁₅O₁₂ et de perovskites YAlO₃. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - LYON 1, (2004)
- [2] R. Bazzi. Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, *Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*, Thèse Doctorat d'état. Université Claude Bernard - LYON 1, (2006)
- [3] R.D. Shannon, Acta Cryst, A32 (1976) 751
- [4] Alban. Ferrier, *Croissance et caractérisation de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen*. Thèse de Doctorat. Université de CAEN (2007)
- [5] G. H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Inter science Publisher (1968)
- [6] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Inter-science, New York (1965)
- [7] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York (1978)
- [8] T. Sandrock, E. Heumann, G. Huber, OSA TOPS on Advanced Solid State Lasers, 1 (1996)
- [9] Pierre-Paul Proulx, *L'influence des ions modifiants Pb²⁺, Ba²⁺ et Zn²⁺ sur la liaison europium-Oxygène dans des verres de méta-phosphate : Etude par spectroscopie laser, Raman basse fréquence et analyse du champ cristallin*, Concordia Univ –Canada (1992)
- [10] B.R. Judd, *Operator technique in Atomic spectroscopy*, Mc. Graw-Hill, New York, (1963)
- [11] Kaminski A.A., *Laser Crystals .Their Physics and Operating scheme*, liver (CRC. Press, Boca Raton (1996)
- [12] L. Boulanger. Thèse de l'Université de Caen, (1998)
- [13] F. Auzel, Radiation Less Process, Ed. Di Bartolo, Plenum Press, New York, 213 (1980)
- [14] F. Auzel, "Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids", Ed. Di Bartolo, Plenum Press - New York (1997) 537
- [15] Hebert. T, Wannemacher. R, Lenth, W., Macfarlane, R.M., *Blue and green up-conversion lasing in Er: YLiF₄*, Applied Physics Letters 57(1990)1729
- [16] Scheife, H., Huber, G., Heumann, E., Bär, S., Osiac, E., Advances in up-conversion lasers based on Er³⁺ and Pr³⁺. Optical Materials 26(2004) 374
- [17] Heumann.E, Bär. S, Rademaker, K., Huber, G., Butterworth, S, Dienen, A., Seelert, W. Semiconductor-laser-pumped high-power up-conversion laser, A. Phy.Lett.88 (2006)061108
- [18] Kim. K.J, Jouini. A, Yoshikawa. A, Simura. R, Boulon. G, Fukuda.T. Growth and optical properties of Pr³⁺-Yb³⁺ codoped KY₃F₁₀ fluoride single crystals for up-conversion visible luminescence, J. Crystal Growth 299(2007)177
- [19] Tikhomirov, V.K., Rodríguez, V.D., Méndez-Ramos, J., del-Castillo, J., Kirilenko, D., Van Tendeloo, G, Moshchalkov, V.V., *Optimizing Er/Yb ratio and content in Er–Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence. Solar Energy Materials and Solar Cells* 100(2012)215
- [20] Wang. D, Guo, Y, Sun. G, Li, J., Zhao. L, Xu. G, *Blue, green, yellow and red up-conversion fluorescence in Tm³⁺- Ho³⁺: Cs₂NaGdCl₆ crystals under 785 nm laser excitation*, J Alloys and Compounds 451(2008)124

- [21] Jianbei Qiu, Masanori Shojiya, Yoji Kawamoto, Kohei Kadono. *J. Lumin* 86 (2000) 31
- [22] Sommerdijk, J.L, Bril, A., de Jager, A.W. *Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium*. *J. Lumin* 8(1974)343
- [23] Sommerdijk, J.L., Bril, A., de Jager, A.W. *Luminescence of Pr³⁺ Activated fluorides*. *J. Lumin* 9 (1974)296
- [24] Moine. B, *Les matériaux luminescents, manager de photons ; Ecole galerne Roscoff, Couleur et matériaux pour l'optique* (2011)
- [25] Hachani, S, Moine, B, El-Akrmi, A., Férid, M. *Energy transfers between Sm³⁺ and Eu³⁺ in YPO₄, LaP₅O₁₄ and LaP₃O₉ phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors*, *J. Lumin* 130 (2010)1783
- [26] Ye.S, Zhu. B, Chen, J., Luo, J., Qiu, J.R.,. *Infrared quantum cutting in Tb³⁺, Yb³⁺ codoped transparent glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals*. *A.P. Letters* 92 (2008) 141112
- [27] Yuan. J-L, Zeng. X-Y, Zhao. J-T, Zhang, Z-J, Chen, H-H, Yang, X.-X, *Energy transfer mechanisms in Tb³⁺, Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ down-conversion phosphor*. *J. Physics D: Applied Physics* 41 (2008)105406
- [28] 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
- [29] Serrano. D, Braud, A. Doualan, J.L, Camy. P, Benayad, A, Ménard, V, Moncorgé. R. *Ytterbium sensitization in KY₃F₁₀: Pr³⁺, Yb³⁺ for silicon solar cells efficiency enhancement*. *Optical Materials* 33(2011)1031
- [30] Van der Ende, B.M, Aarts. L, Meijerink. A, *Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaic*. *Advanced Materials* 21 (2009) 3077
- [31] 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)

II. 1 Choix de la matrice étudiée

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

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

En effet le cristal CdF_2 fait partie des fluorures de type MF_2 ou M est un élément alcalino-terreux, du plomb ou cadmium. Ces composées sont iso-structuraux possédant la structure de type fluorine. Le composé CdF_2 possède une énergie de phonon relativement faible et égale à 384 cm^{-1} [2]. Ce composé isolant peut être convertie au un composé semi-conducteur par simple traitement thermique à 500 °C sous vapeur de cadmium [3]

II. 2 Elaboration des monocristaux de CdF_2

Nous avons utilisé la technique de Bridgman pour élaborer les monocristaux de CdF_2 purs, dopés par des ions Tb^{3+} et Co-dopés Yb^{3+} par des ions Tb^{3+} et Yb^{3+} . Dans cette technique, le four est mis tout d'abord sous vide puis on y fait introduire dans une atmosphère de fluor au cours du chauffage. La poudre initiale est une poudre commerciale de CdF_2 fournie par la société Merck. Elle est purifiée par croissance répétée 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 : un diamètre de 5 mm 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 $2.5 \times 10^{20} \text{ ion.cm}^{-3}$. L'échantillon utilisé pour les mesures optiques a été polie sous forme de tranches à faces planes et parallèles avec une épaisseur de 5,0 mm.

II. 3 Structure de la matrice CdF₂

Le composé fluorure CdF₂ cristallise dans la structure cubique à faces centrées de type fluorine (CaF₂) et appartenant au groupe d'espace *Fm3m* avec quatre formules unitaires par maille, soit 4 ions Cd²⁺ et 8 ions F⁻ [4, 5]. Plusieurs composés MF₂ où M = Ca, Sr, Ba, Pb, Hg possèdent la même structure. Le paramètre de maille du CdF₂ est le plus petit parmi ceux de ces composés MF₂ [5, 6].

Les paramètres de maille de ces composés sont reportés dans le tableau II. 1.

Tableau II. 1 : Paramètres de maille de composés MF₂ de structure fluorine
(M = Cd, Ca, Sr, Ba, Pb, Hg)

Composé MF ₂	CdF ₂	CaF ₂	HgF ₂	SrF ₂	PbF ₂	BaF ₂
Paramètre de maille (Å)	5.38	5.46	5.54	5.80	5.93	6.20

La figure II. 1 présente la structure type fluorine (CaF₂). Le réseau complet est en fait constitué par 3 sous-réseaux cubiques faces centrées dont les cubes ont pour côté *a* et qui s'interpénètrent : un sous-réseau d'ions cadmium ayant son origine en (0, 0, 0) et deux sous-réseaux d'ions fluor ayant leurs origines en (*a*/4, *a*/4, *a*/4) et (3*a*/4, 3*a*/4, 3*a*/4). L'ensemble des ions fluor forme par ailleurs un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté *a*/2 ; le centre de ces cubes est occupé une fois sur deux par un ion cadmium. Chaque Cd²⁺ se trouve ainsi entouré par 8 F⁻ aux cations du cube de côté *a*/2 donc à une distance $a\sqrt{3}/4$, puis par 12 Cd²⁺ à une distance $a\sqrt{2}/4$, 24 F⁻ à une distance $a\sqrt{11}/4$, 6 Cd²⁺ à une distance *a*, etc. la symétrie du site Cd²⁺ est O_h. Les plus proches voisins de chaque anion F⁻ sont 4 cations Cd²⁺ au sommet de tétraèdre régulier. La symétrie du site F⁻ est T_d.

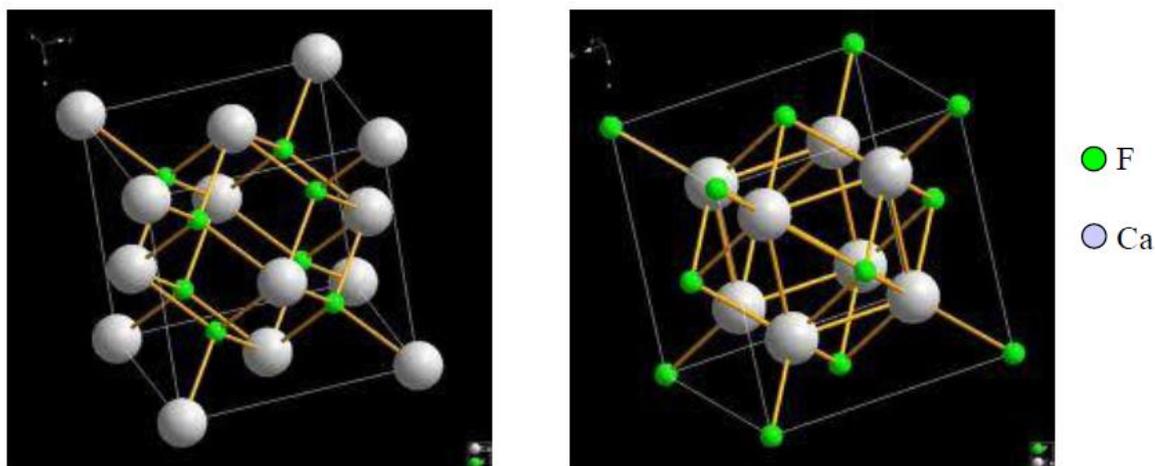
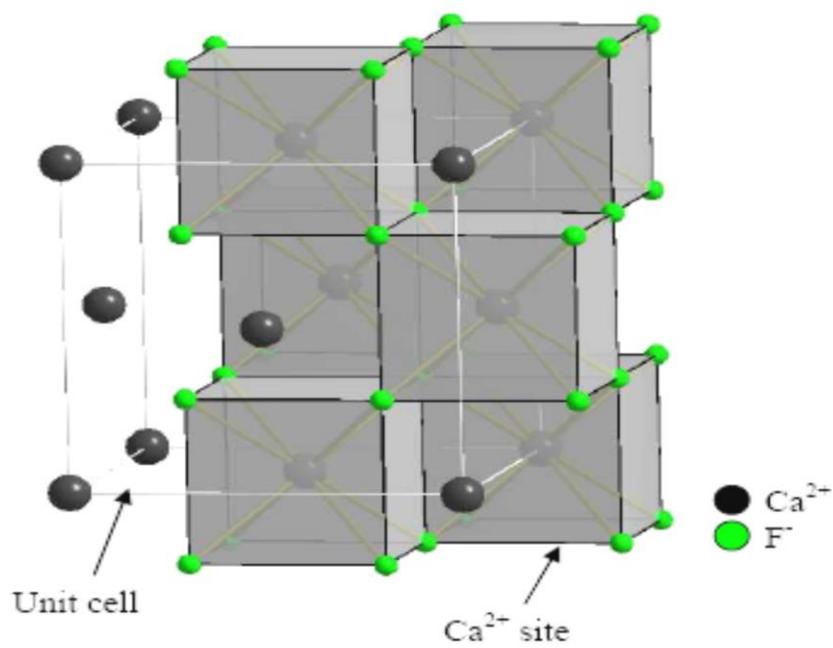


Figure II. 1: Cristal de CaF_2 [4]

Ions	Rayon (Å)
Cd^{2+}	0.9861
F^-	1.3471
Tb^{3+}	0.9250
Yb^{3+}	0.8720

Tableau II. 1: Rayons atomiques des atomes Tb, Yb codopées CdF_2 [5]

II. 3 Caractéristiques physiques et structurales des matrices

Comme le rayon ionique de cations diminue, le type de structure fluorite devient instable. Le paramètre de maille de CdF₂ est proche du paramètre de maille de CaF₂, cependant, le poids moléculaire et la densité de CdF₂ sont sensiblement plus élevés et la température de Debye et un point de fusion sont nettement inférieures à celles de CaF₂ [3-4-5]. L'indice de réfraction, récemment proposée par Milirov et al [6] est 1,578 pour une longueur d'onde de 0,546 μm. La présence de la sous couche 4d du cadmium, complètement remplie, va influencer sur la structure de bandes de CdF₂, réduisant notamment la largeur de bande interdite par rapport à CaF₂.

Le CdF₂ ayant une largeur de bande interdite de 7,6 eV [7] contre 11.2 eV pour CaF₂ est transparent sur un large domaine électromagnétique, thermiquement et chimiquement stable et est isotrope. La conductivité thermique du CdF₂ est inférieure à celle de CaF₂, connu comme ayant une valeur élevée proche de celle du matériau YAG (Y₃A₅O₁₂) avec un point de fusion de 1100 ° C [5, 8].

Le tableau II. 2 rassemble à la fois des grandeurs concernant la structure cristallographique et physique des deux matrices étudiées. La plupart des données du tableau sont récupérées de la littérature scientifique.

Tableau II. 2 : Caractéristiques physiques et structurales des deux matrices

Matrices	CdF ₂
Structure	Cubique [2-3]
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	Fm3m [2-3]
paramètre de maille (Å) et angle	a = 5.388 Å [3-4]
Nombre de motifs par maille et volume de la maille (Å ³)	4 162.9 [2-3]
Symétrie du site cationique par l'ion terre rare	C _{4v} [9]
Indice de réfraction	1.578 [6]
Energie maximale des phonons (cm ⁻¹)	384 [9]
Conductivité thermique	7.6 [7]
Température de fusion (°C)	1100 [5-8]

La matrice CdF_2 présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres pour les bandes d'absorption et d'émission larges.

II. 4 Activation du CdF_2 par les ions lanthanides

Les ions de terres rares introduites dans une matrice cristalline donnant lieu à des spectres des raies fines et bien structurées permettant une analyse précise et bien caractérisée par la positions et les intensités relatives des raies tant en émission qu'en absorption.

Les spectres obtenus sont caractéristique à la fois de l'élément introduit et du réseau hôte, plus précisément du site où s'insère l'ion dans le cristal, ce qui réalise une véritable sonde structurale.

Les ions terbium trivalents (Tb^{3+}) remplacent les ions divalents (Cd^{2+}) ce qui nécessite une compensation de charge interstitiel F^- , ion qui peut modifier la géométrie et la formation du centre actif en prenant une position proche de la terre rare (TR). Toute modification dans l'environnement local des d'ions influe sur la dégénérescence de certains niveaux électroniques qui divisent en plusieurs sous-niveaux Stark. L'énergie maximale phonon (384 cm^{-1}) [9] est assez faible par rapport à celles d'oxydes. Cela conduit à une limitation des transitions non radiatives dans ces matériaux.

II. 5 Compensation de charge et sites interstitiels:

Le fluorure de cadmium est un cristal à grand gap d'énergie avec une structure cubique d'ions F^- , dans lequel toutes les autres positions centrée sur le corps est occupé par des ions Cd^{2+} . Le dopage avec des ions terres rares trivalent induit un excès des charge positive ce qui nécessite une compensation de charge pour assurée la neutralité du matériau, l'ion terre rare M^{3+} prennent la place des ions Cd^{2+} dans lequel la compensation de charge est obtenu par incorporation de F^- interstitiels (Prener et Kingsley 1963). La symétrie locale des ions M^{3+} dépend de leur distance de ces ions de fluor.

Il est cubique (O_h) lorsque ils sont bien séparés les uns des autres. Basse symétrie est le résultat d'une étroite spatiale association de l'ion M^{3+} avec leur ion interstitiel F^- ou des impuretés. Par exemple, si le F^- interstitiel est situé au centre de la maille élémentaire cubique du sous-réseau de fluor et M^{3+} dans un adjacent, la symétrie est quadratique (C_{4v}). Trigonaux sites (C_{3v}) sont attribué à la substitution du plus proche voisin de F^- par O^{2-} impuretés figure [II-2] (Hommel et Langer, 1979). [10]

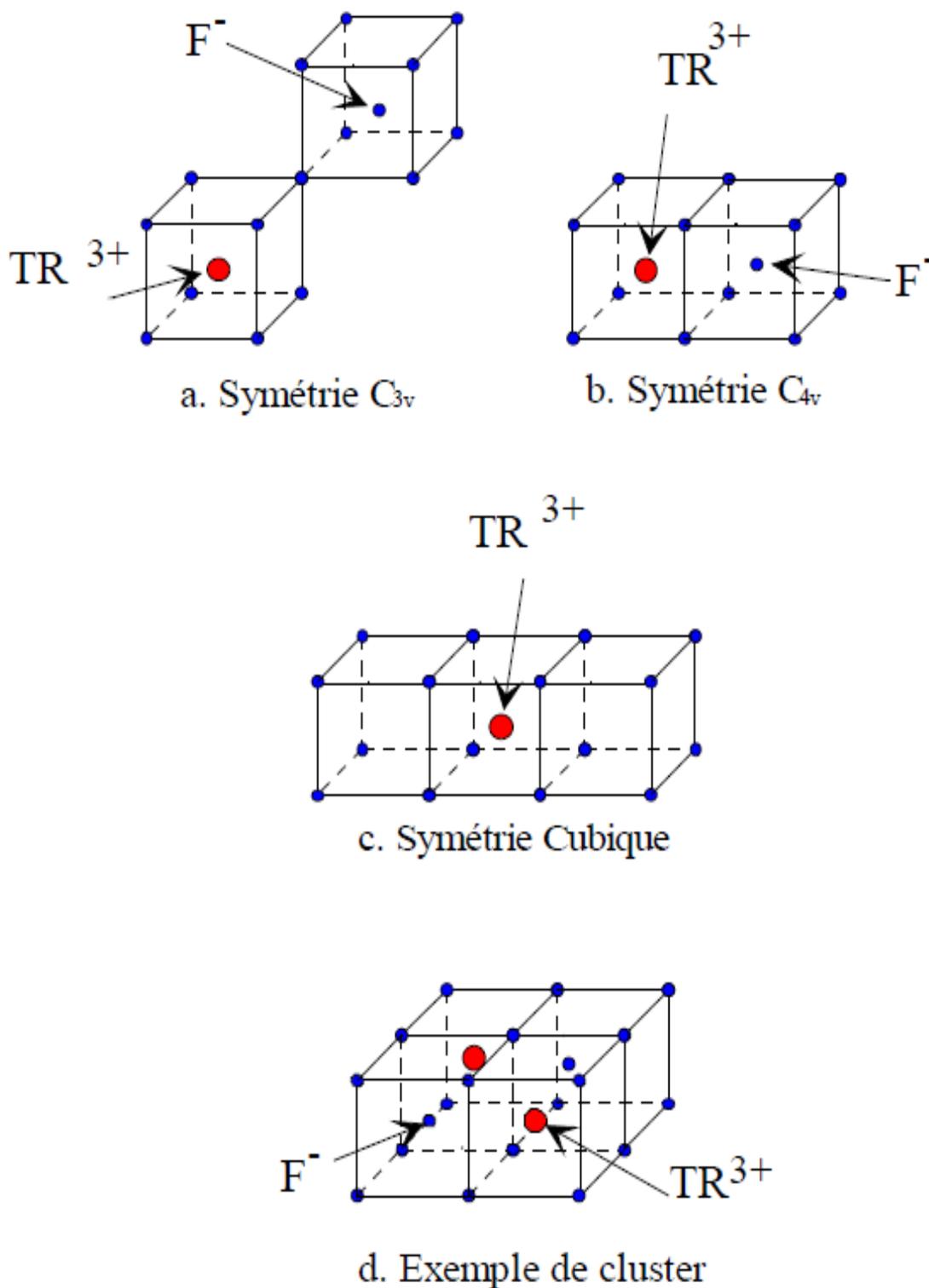


Figure II. 2 Représentation des deux sites tétragonal (C_{4v}) et trigonal (C_{3v}) dans la structure CaF_2

Pour compenser une terre rare trivalente, c'est –à – dire une charge positive en excès dans le réseau, il faut une charge négative. Celle –ci peut-être fournie par :

Un électron, anion interstitiel, une lacune cationique, un cation monovalent substitutionnel du cadmium, un anion divalent en substitution du fluor [11]

II. 5 Montages et appareillages de caractérisation

II. 5. 1 Diffractions par rayon X (DRX)

Pour explorer la nature et la structure de phase des échantillons de synthèse 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 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 [12]. 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 [13] est satisfaite:

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

Ou d_{hkl} représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon [figure II.3.1](#)

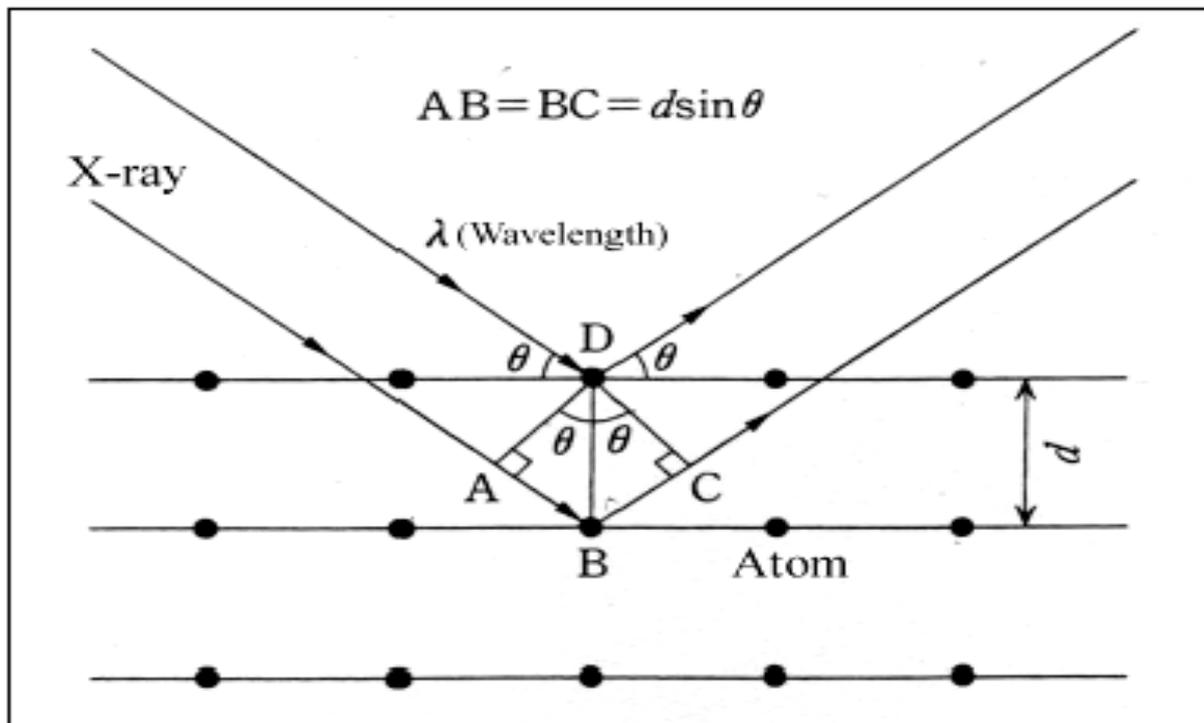


Figure II.3.1 : Schéma de diffraction de Bragg

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 θ/θ de Bragg-Brentano, voir la figure II-3-2. Dans la configuration dite « θ - θ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement.

Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans ($h k l$) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

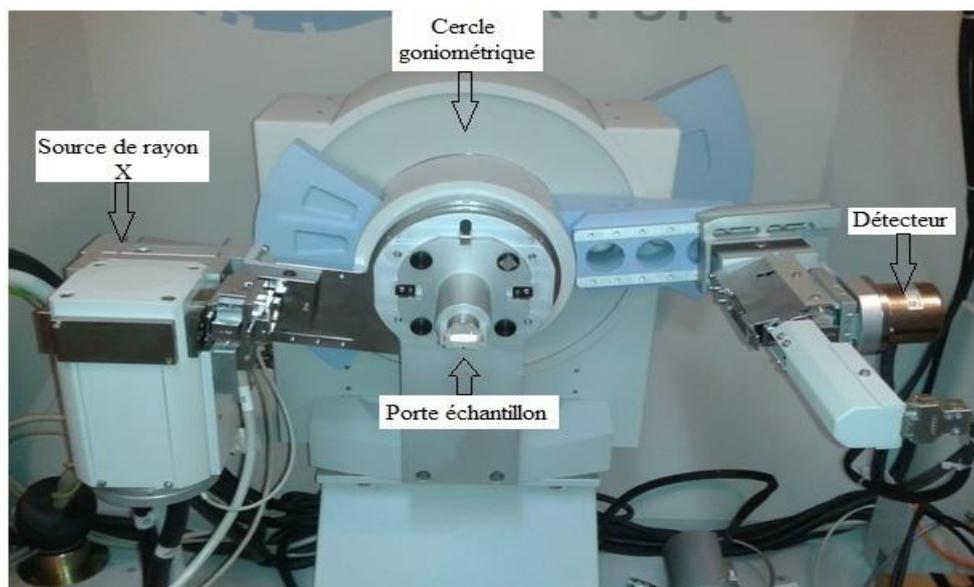


Figure II-3.2 Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration θ/θ de Bragg-Brentano.

II . 5.2 : Spectroscopie d'absorption à température ambiante

Les spectres d'absorption à partir du niveau fondamental sont enregistrés à l'aide du spectrophotomètre à double faisceau de type Perkin-Elmer Lambda 9. A été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption de nos échantillons dans les domaines UV-visible et infrarouge (IR) (200-2500 nm). Le faisceau lumineux utilisé est issu d'une lampe deutérium dans le domaine (200-340nm) et une lampe halogène à partir de (400-2500 nm) pour le visible et le proche infrarouge.

Le faisceau est séparé à l'aide d'un chopper en deux faisceaux identiques (FE) et (FR). Ce faisceau est dirigé sur une lentille convergente pour le focaliser à l'entrée d'un monochromateur à deux réseaux (l'un à 340 traits /mm et l'autre à 1440traits /mm pour (IR) et le visible).

A la sortie du monochromateur, le signal est détecté soit par un photomultiplicateur pour les domaines visible et UV ou par une cellule PbS dans le cas d'un signal infrarouge.

Le signal électrique enregistré est ensuite analysé par une série d'appareils électroniques. (Figure II- 4).

Les signaux détectés sont respectivement $I_{FE}(\lambda)$ pour la voie de mesure et $I_{FR}(\lambda)$ pour la voie de référence. Après détection, les deux signaux $I_{FE}(\lambda)$ et $I_{FR}(\lambda)$ sont comparés et le rapport de ces signaux permet de calculer la densité optique $DO(\lambda)$:

$$I_{FE}(\lambda) = I_{FR}(\lambda)e^{-DO(\lambda)} \quad (II.2)$$

Le rapport entre les deux faisceaux nous permet de calculer la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde selon la relation suivante :

$$Do(\lambda) = \log_{10} \frac{I_{FR}(\lambda)}{I_{FE}(\lambda)} \quad (\text{II-3})$$

Cette grandeur est reliée à l'épaisseur de l'échantillon et à la concentration des ions actifs (TR^{+3}).

Pour estimer l'efficacité du pompage, il est utile d'utiliser la notion de section efficace d'absorption (σ_{abc}). Cette grandeur exprimée en cm^2 se déduit de la densité optique par :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-N\sigma_{abs}l} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{où } \sigma_{abs}(\lambda) = \frac{1}{N_{totale}l} \ln\left(\frac{I_{FR}(\lambda)}{I_{FE}(\lambda)}\right) \quad (\text{II.5})$$

N_{totale} est la concentration en ions / cm^3 et l est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau sonde exprimée en cm. Des descriptions détaillées du spectrophotomètre sont données dans la littérature [14].

$$\sigma_{abc}(\lambda) = \frac{\ln 10 \cdot D.O}{l \cdot N} \quad (\text{II-6})$$

Afin d'obtenir une bonne résolution lors de l'intégration, nous avons enregistré des spectres à faible vitesse pour chaque transition et tenté d'optimiser les paramètres d'enregistrement (vitesse: (30-60) nm/min, fente , sensibilité (visible et proche IR), temps de réponse en s).

Tous les spectres d'absorption présentent un fond du principalement à plusieurs facteurs:

- ◆ Aux réflexions de Fresnel sur les faces du cristal.
- ◆ A l'absorption par l'ensemble des éléments optiques du monochromateur (miroirs et réseaux).
- ◆ A la diffusion Rayleigh.

Pour retrancher ce fond, nous avons ajusté un fond linéaire sur les spectres à l'aide du logiciel graphique Origin. Les spectres d'absorption peuvent présenter des cassures qui peuvent provenir d'un changement du filtre ou du détecteur du spectrophotomètre.

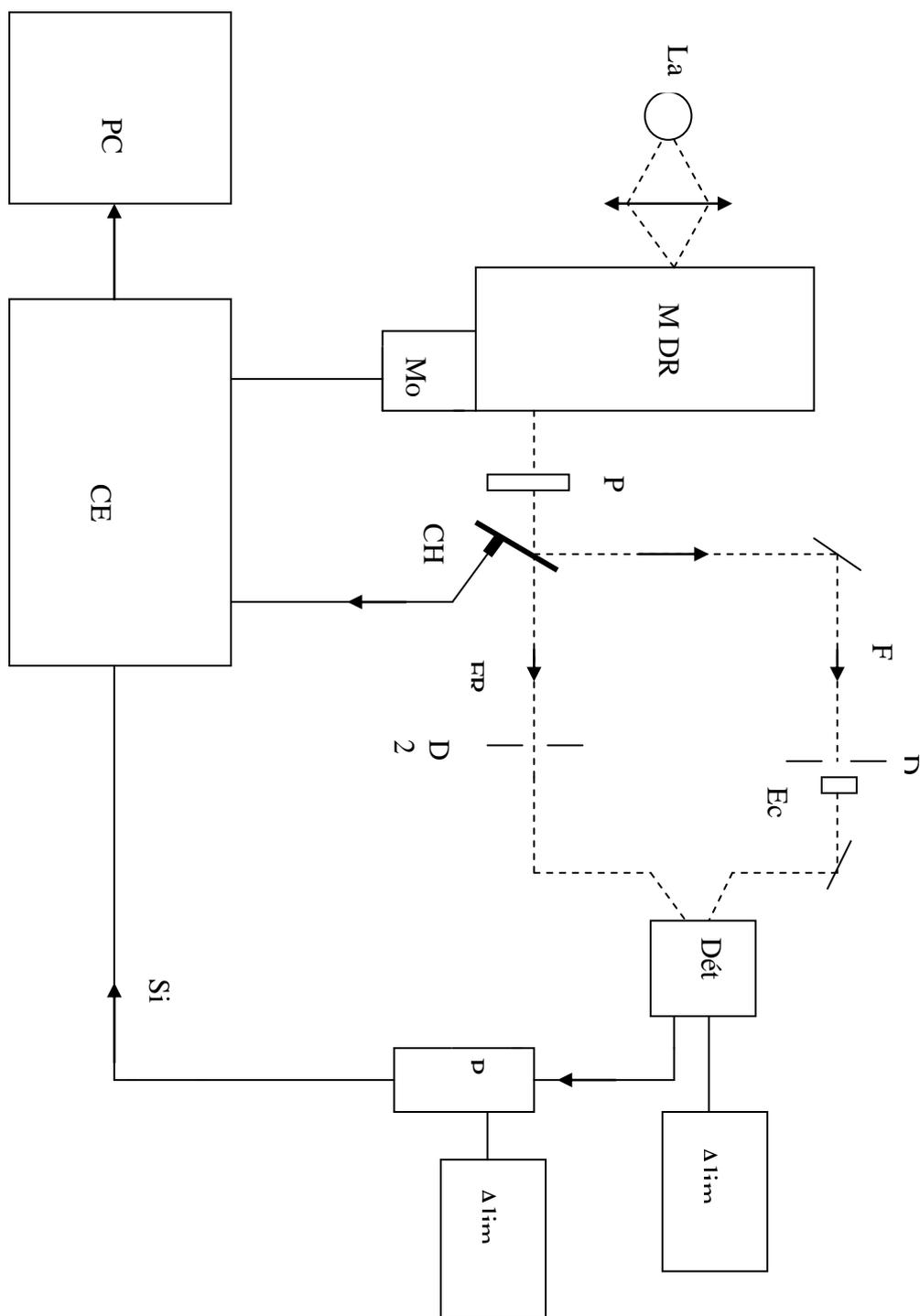


Figure II. 4 : Schéma du spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer lambda 9

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.5.

Cette appareille 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° 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.6

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.

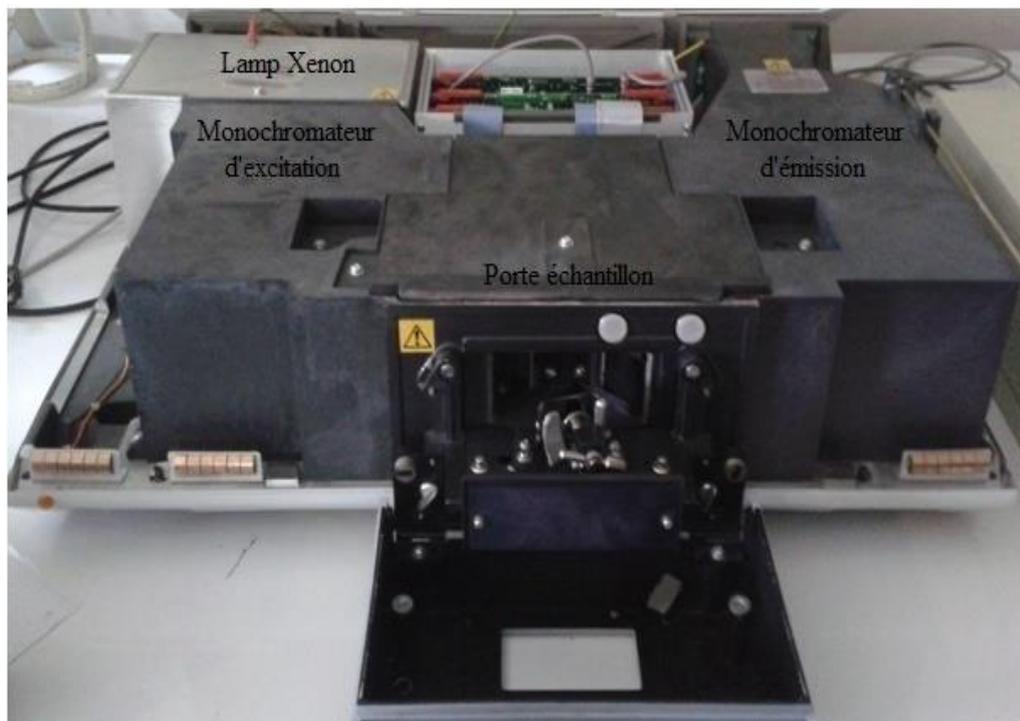


Figure II. 5 Photographie du spectromètre de Luminescence Perkin Elmer LS 50B

Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Win – Lab figure II.6.

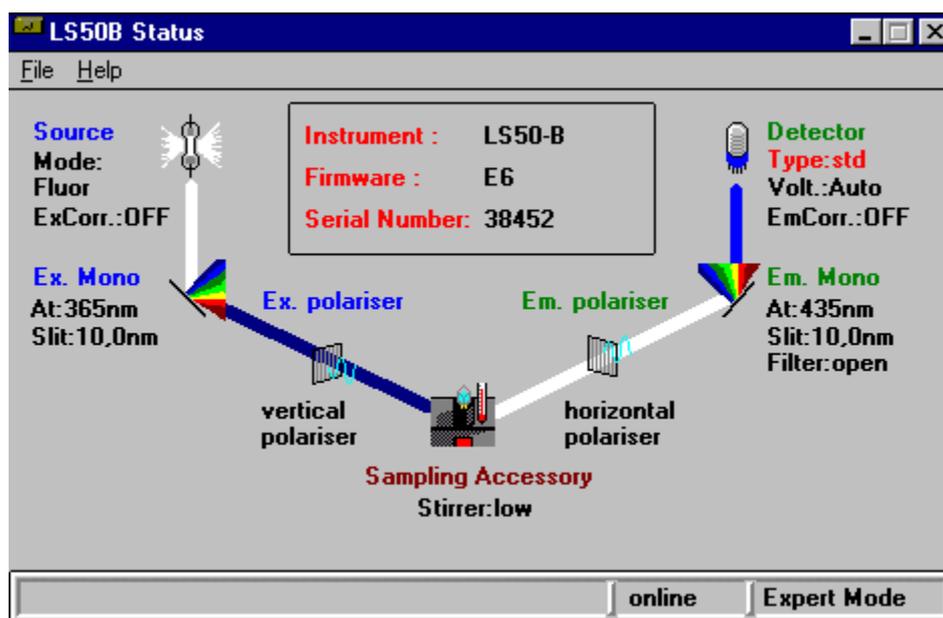


Figure II. 6 Montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B

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 α , β (radio-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence) [15].

La [figure II.7](#) 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 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 en 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.[16]

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.

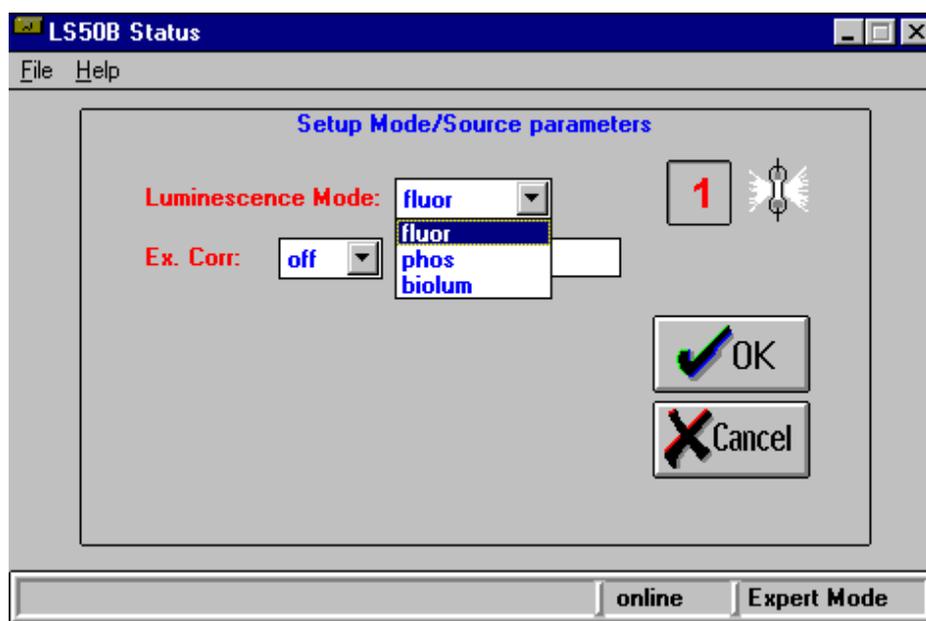


Figure II-7 : Modes de luminescence du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B

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 inséré dans le monocristal CdF₂, la mesure consiste l'enregistrement des plusieurs spectres avec un temps de retard croissant en ms (0.03, 0.04, 0.05,.....) jusqu'à ce que 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 différents 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 [16] :

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

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

τ_{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 [14]

Bibliographie

- [1] A.A. Kaminski, Laser Crystals .Their Physics and Properties (Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [2] 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
- [3] J.D. Kingsley, J.S. Prener, Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 315
- [4] R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, Inter-science, New-York (1963)
- [5] E. Banks, P. Wagner, J. Chem. Phys. **44** (1966) 713
- [6] J.W. Hodby, dans Crystals with the fluorite structure, ed. W. HAYES-Clarendon Press, Oxford (1974)
- [7] P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, G.B. Stryganyuk, Phys. Solid. State. **50** (9) (2008) 1639
- [10] M de Murcia, Jin Yixint, P. Braunlicht, J P Jouart and H.J von Bardelebenn . Phys. C. Solid State Phys.15 (1982) 2080
- [11] Ch. Bissieux, Thèse de doctorat. Univ Reims(1982)
- [12] C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier and J. Mugnier, Opt. Mater. 12 (1999) 25
- [13] C. Kittel, « Introduction à la physique de l'état solide», Ed. Dunod (1972)
- [14] S. Khiari. Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares, Thèse doctorat d'état, Univ- Badji- Mokhtar-Annaba (2006)
- [15] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Univ-Farhat abbas-Setif (2007).
- [16] L. Guerbous, M. Derbal, J. P. Chaminade, J. Lumin. **130** (2010) 2469

III. 1 Formalisme de Judd-Ofelt

Le modèle de Judd-Ofelt a été développé pour calculer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions de terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Pour un ion dans une matrice donnée, les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant le couple matrice – ion dopant, sont calculés à partir d'un spectre d'absorption à température ambiante. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et à leur covalence de la liaison avec les ions ligands, la terre rare est donc utilisée comme sonde locale [1]. Cette méthode a été utilisée par différents auteurs dans le but d'expliquer les intensités observées dans les spectres d'ions terres rares dans un cristal [1-2].

Cette méthode permet l'accès à plusieurs grandeurs physiques (probabilités de transition, durées de vie radiative, rapports de branchement, section efficace d'émission. Ces grandeurs décrivent les processus spectroscopiques mis en jeu dans les transitions radiatives des ions de terres rares. La connaissance de ces grandeurs est capitale pour les différentes applications lasers dont est l'objet des matrices solides dopées aux ions de terres rares.

Les spectres optiques des ions terres rares dans les matrices cristallines sont relatifs à des transitions, généralement dipolaires électriques, entre sous-niveaux Stark de la configuration fondamentale $4f^n$. Ces transitions, soumises à des règles des sélections, proviennent du mélange des fonctions d'onde de la configuration fondamentale avec les fonctions d'onde de parité opposée appartenant à d'autres configurations.

Pour notre travail nous exploitons des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante pour la matrice cristalline suivante : $\text{CdF}_2 : \text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Le calcul des probabilités de transition radiative entre tous les niveaux de la configuration $4f^n$ est très attrayant puisqu'il donne accès à des informations essentielles telles que la durée de vie radiative des états, les rapports de branchement et les sections efficaces d'émission. Judd [03] et Ofelt [04] ont proposé des approximations pour simplifier le calcul. L'analyse de Judd-Ofelt suppose que l'éclatement d'une configuration électronique est négligeable devant l'écart énergétique entre deux configurations. Les résultats qui en découlent ne sont plus valables pour des transitions intraconfigurationnelles qui mettent en jeu des états proches des autres configurations. Leur analyse suppose également une équipartition des populations dans les différents sous-niveaux Stark de chaque niveau électronique, par conséquent le calcul doit être effectué à partir des spectres d'absorption enregistrés à une température suffisante.

III. 2 Forces de transitions dipolaires magnétiques

Si un ion de terre rare trivalent est inclus dans une matrice, la force d'une transition entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L_{J'}$ d'états respectifs $|4f^n\alpha[L,S]J\rangle$ et $|4f^n\alpha'[L',S']J'\rangle$ noté S peut se décomposer en deux termes un terme dipolaire magnétique (DM) et un terme dipolaire électrique (DE).

La force de transition dipolaire magnétique s'écrit sous la forme :

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

Où les $\langle 4F^n\alpha[L,S]J | \vec{L} + 2\vec{S} | 4F^n\alpha[L',S']J' \rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur en couplage L-S pur.

Les valeurs des forces de transition S^{DM} dipolaire magnétiques ne dépendent pas de la matrice hôte mais seulement de l'ion terre rare. On peut les calculer ou bien utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion se trouvant éventuellement dans une matrice différente.

III. 3 Forces des transitions dipolaires électriques

Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, le calcul des intensités des transitions est très difficile. Les développements de Judd [3] et Ofelt [4] ont permis de résoudre ce problème au prix de l'hypothèse simplificatrice expliquée précédemment.

Le résultat fondamental de Judd-Ofelt est que la force d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux αJ et $\alpha' J'$ est donnée par la relation:

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

Les transitions dipolaires électriques ne sont pas permises entre états de la même configuration. Si l'ion est introduit dans une matrice cristalline, le champ cristallin va permettre de mélanger la configuration $4f^N$ avec des configurations de parités opposées telle que la configuration $4f^{n-1}5d$ [02]. Ce mélange provoque alors des transitions dipolaires électriques dites <forcées>.

La force dipolaire électrique calculée est donnée par l'expression suivante :

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

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, pour connaître la procédure de calcul de ces différents éléments et leurs valeurs suivant les états propres, on pourra se reporter à l'article de Weber et al [05] , Carnall et al [06] , ces éléments dépendant de l'ion de terre rare et de la transition considérée, mais ne dépendent pas de la matrice d'accueil. Les paramètres Ω_t (t = 2, 4, 6) dits <Judd-Ofelt > décrivant l'intensité et la symétrie du champ électrostatique créé par les ions ligands.

On détermine expérimentalement les transitions électriques mesurées $S_{JJ'}^{DEmes}$ en utilisant la formule suivante:

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left(\frac{3hc \varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III. 4})$$

H: constante de Planck

C: vitesse de la lumière

(2J+1) la multiplicité la plus basse ; n est indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde moyenne

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

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{J \rightarrow J'} \lambda \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda}{\int_{J \rightarrow J'} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III. 5})$$

$\sigma_{abc}(\lambda)$ Est la section efficace d'absorption calculée à partir d'un spectre d'absorption réalisé à température ambiante à l'aide de la formule:

$$\sigma_{abc}(\lambda) = \frac{\ln 10 \cdot D \cdot O}{L \cdot N} \quad (\text{III. 6})$$

Où L est l'épaisseur de l'échantillon, DO et N sont la densité optique et la concentration des ions dopants.

La force de transition dipolaire électrique mesurée est déduite alors en se servant de la formule de Kravetz [07] et des équations (III.1) $S_{JJ'}^{DM}$ et (III.4) $S_{JJ'}^{mes}$ soit :

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9n^2}{(n^2 + 2)^2} \right) \cdot S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III. 7})$$

III. 4 Grandeurs physiques déduites de l'analyse de Judd-Ofelt

III. 4.1 Paramètres d'intensité de Judd-Ofelt

La théorie développée par Judd – Ofelt permet d'obtenir des paramètres Ω_t à partir des spectres d'absorption, qui sont directement reliés à l'intensité des bandes d'absorption et d'émission. On prend en compte de l'action du champ cristallin sur l'ion dopant. Ces paramètres sont considérés comme « La carte d'identité spectroscopique » de la matrice étudiée pour la terre rare considérée.

Les paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 qui vont permettre le calcul des probabilités de transition radiative, peuvent à présent être ajustés de manière à minimiser l'écart entre les intensités de transition calculées Eq: (III. 3) et mesurées Eq: (III. 7)

$$\begin{cases} \alpha_1 \Omega_2 + \beta_1 \Omega_4 + \gamma_1 \Omega_6 = S_{ed_2}^{mes} \\ \alpha_2 \Omega_2 + \beta_2 \Omega_4 + \gamma_2 \Omega_6 = S_{ed_2}^{mes} \\ \vdots \\ \alpha_q \Omega_2 + \beta_q \Omega_4 + \gamma_q \Omega_6 = S_{ed_q}^{mes} \end{cases} \quad (III. 8)$$

Où les coefficients α_i , β_i et γ_i sont déterminés avec l'équation (III. 9) et q est le nombre de transition ou de mélange des transitions mesurées.

Une méthode astucieuse permet de transformer l'ajustement par la méthode des moindres carrés des $\Omega_2, 4, 6$ du système précédent en une résolution d'un simple système de trois inconnus ; il suffit d'écrire que la dérivée de la somme des carrés des écarts entre

$S_{ed_i}^{mes}$ et $S_{ed_i}^{cal}$ par rapport aux trois paramètres de Judd-Ofelt est nulle. On obtient les trois équations suivantes :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^q \alpha_i^2 \Omega_2 + \sum_{i=1}^q \alpha_i \beta_i \Omega_4 + \sum_{i=1}^q \alpha_i \gamma_i \Omega_6 = \sum_{i=1}^q \alpha_i S_{ed_i}^{mes} \\ \sum_{i=1}^q \beta_i \alpha_i \Omega_2 + \sum_{i=1}^q \beta_i^2 \Omega_4 + \sum_{i=1}^q \beta_i \gamma_i \Omega_6 = \sum_{i=1}^q \beta_i S_{ed_i}^{mes} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^q \gamma_i \alpha_i \Omega_2 + \sum_{i=1}^q \gamma_i \beta_i \Omega_4 + \sum_{i=1}^q \gamma_i^2 \Omega_6 = \sum_{i=1}^q \gamma_i S_{ed_i}^{mes} \end{cases} \quad (III. 9)$$

Ce système peut être résolu à l'aide d'une méthode matricielle en définissant les vecteurs suivants:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} Sde_1 \\ \vdots \\ Sde_i \\ \vdots \\ Sde_q \end{pmatrix}, \quad \vec{\Omega} = \begin{pmatrix} \Omega_2 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix}$$

Ou $1 \dots i \dots q$ correspond aux q transitions.

On introduit la matrice C:

$$C = \begin{pmatrix} C_1 & & & \\ & \ddots & & 0 \\ & & C_i & \\ & 0 & & \ddots \\ & & & & C_q \end{pmatrix} = \zeta \times \begin{pmatrix} \lambda_1^{-1} & & & \\ & \ddots & & 0 \\ & & \lambda_i^{-1} & \\ & 0 & & \ddots \\ & & & & \lambda_q^{-1} \end{pmatrix} = \zeta \times C'$$

Ou $\zeta = \frac{8\pi^2 mc(n^2 + 2)^2}{27h(2J + 1)}$ et λ_i est la longueur moyenne de la i -ème transition à partir du niveau fondamental.

On introduit également la matrice A:

$$A = \begin{pmatrix} \langle \|U^{(2)}\|_1^2 & \langle \|U^{(4)}\|_1^2 & \langle \|U^{(6)}\|_1^2 \\ \vdots & & \\ \langle \|U^{(2)}\|_i^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \\ \langle \|U^{(2)}\|_q^2 & \langle \|U^{(4)}\|_q^2 & \langle \|U^{(6)}\|_q^2 \end{pmatrix}$$

Ou $\langle \|U^{(t)}\|_q^2$ représente les éléments de matrice doublement réduits de l'opérateur tensoriel

Unitaire qui est calculés de façon approximative pour un couplage intermédiaire de sorte que le système (III. 8) s'écrit:

$$\vec{S} = A \times \vec{\Omega}$$

Les valeurs des paramètres sont données par l'équation matricielle suivante:

$$\vec{\Omega}_s = (A^T A)^{-1} A^T \vec{S}$$

Ou A^T est la transposée de A et l'indice s indique un ajustement à partir des intensités S.

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q ((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q-p}} \quad (\text{III.10})$$

Où q est le nombre de transitions d'absorption mis en jeu et p le nombre de paramètres ajustables.

Ces paramètres sont fort utiles en spectroscopie, ils sont semi- empiriques et dépendent donc des erreurs possibles obtenues sur les spectres d'absorption (fond continu soustrait, concentration des échantillons en ions dopants). Seules les transitions intenses jouent un rôle important dans la détermination des paramètres ajustables $\Omega_{2,4,6}$.

Il aurait aussi possible d'ajuster les paramètres de Judd-Ofelt de manière à minimiser l'écart entre les forces d'oscillateur calculées et mesurées. On peut déterminer ces forces d'oscillateur à partir des intensités des transitions mesurées ou calculées respectivement :

$$f_{J \rightarrow J'}^t = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2 \lambda} (\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM}) \quad (\text{III. 11})$$

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \text{ et } \chi_{DM} = n^3 \text{ Sont des corrections de champ effectif qui rendent compte de}$$

l'effet de la matrice dans laquelle est piégé l'ion sur l'onde électromagnétique, suivant la nature de transition considérée [02].

En utilisant les forces d'oscillateurs, l'égalisation des expressions théorique et expérimentale fournit un autre système d'équations qui s'écrit sous la forme matricielle suivante:

$$\vec{f} = \begin{pmatrix} fde_1 \\ \vdots \\ fde_i \\ \vdots \\ fde_q \end{pmatrix}$$

$$\text{Alors nous avons la relation:} \quad \vec{f}_{ed} = C \times \vec{S}_{ed}$$

$$\vec{f} = C \times A \times \vec{\Omega} = A' \vec{\Omega}$$

$$\text{Avec :} \quad A' = C \times A.$$

Cela conduit à un ensemble de valeurs pour les paramètres de Judd-Ofelt qui sont donnés

$$\text{Par:} \quad \vec{\Omega}_f = (A^T A')^{-1} A^T \vec{f}$$

Comme la force d'oscillateur est proportionnelle à S pour une transition donnée, on pourrait penser que les deux types d'ajustement présentés conduisent aux mêmes valeurs pour les paramètres. En réalité ce n'est pas le cas, du au fait que la constante de proportionnalité fait intervenir la longueur d'onde moyenne de la transition considérée. Ce paramètre n'est pas la même pour les différentes transitions, d'ou le désaccord entre les deux méthodes, désaccord qui peut être évalué à l'aide des formules suivantes [8]:

$$\vec{\Omega}_s - \vec{\Omega}_f = M_s \left[\vec{S}_{ed}^{cal} - \vec{S}_{ed}^{mes} \right]$$

$$\vec{\Omega}_s - \vec{\Omega}_f = \zeta^{-1} M_f \left[\vec{f}_{ed}^{cal} - \vec{f}_{ed}^{mes} \right]$$

Ou M_s et M_f sont des matrices de passage définies par:

$$M_s = (A^T C^2 A)^{-1} A^T c^2$$

$$M_f = (A^T A)^{-1} A^T c'^2$$

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

III.4. 2 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 :

$$A_{JM \rightarrow J'M'} = \frac{16\pi^3}{3\varepsilon_0 h \lambda^2} \left| \langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle \right|^2 \quad (\text{III. 12})$$

Avec h : constant de plank

λ : longueur d'onde de la transition

ε_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 $\langle J'M' |$ de l'opérateur moment dipolaire électrique :

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

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 :

$$\vec{p} = \vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = \frac{e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{III. 13})$$

Ou \vec{l}_i et \vec{s}_i sont les opérateurs moments cinétiques orbitale et de spin de l'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 :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{III. 14})$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} n^3 S_{JJ'}^{DM} \quad (\text{III. 15})$$

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:

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

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 :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_J A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III. 17})$$

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

$$\tau_J^{rad} = \frac{1}{\sum A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III. 19})$$

III. 5 Eléments de matrice réduits

III.5. 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.5 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 $S_{JJ'}^{DM}$ [10].

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 \bar{L} + 2\bar{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	0	0.2324	0.4126	0
7F_2	0	0.0482	0.4695	0
7F_1	0	0	0.3763	0
7F_0	0	0	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
5H	0.0060	0.0019	0.0131	0

III.5. 3 Cas des doublets

Dans l'analyse de la Judd-Ofelt, les sections efficaces d'absorption du niveau fondamental vers les niveaux excités seront considérées séparément. Deux transitions à partir du niveau fondamental peuvent couvrir le même domaine de longueur d'onde et peuvent ainsi se chevaucher ; cela se produit lorsque l'écart énergétique moyen entre les deux niveaux excités devient inférieur à l'éclatement du niveau fondamental en sous niveaux Stark. Les positions des sous niveaux Stark pour les ions de terre rares dans les cristaux lasers sont rassemblées dans le livre de Kaminskii [07].

La section efficace d'absorption sera calculée sur le domaine de longueur d'onde 'réuni' des transitions ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0 + {}^7F_1$ et ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6 + {}^5D_3$ car c'est difficile de connaître les longueurs d'onde moyenne de chacune de ces deux transitions. De même, les éléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(0)}$ nécessaires à l'ajustement seront la somme des éléments de matrice tabulés pour chaque transition :

La longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ sera calculée à l'aide de l'équation (III. 5) en utilisant comme domaine d'intégration le domaine 'réuni des deux transitions' ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0 + {}^7F_1$ et ${}^5G_6 + {}^5D_3$.

III.6 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 [11] et la deuxième et celle de Füchtbauer-Ladenburg (F. L).

III.6. 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 λ comme suit :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{zL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \quad (\text{III. 20})$$

Avec λ_{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 [12]. 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 :

$$\text{Où } Z_l = \sum_n g_n \exp\left[\frac{-(E_n - E_l)}{kT}\right] \quad (\text{III. 21})$$

$$\text{Et } Z_u = \sum_m g_m \exp\left[\frac{-(E_m - E_u)}{kT}\right] \quad (\text{III.22})$$

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 λ_{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 *figure III-3*. 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 [12]:

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

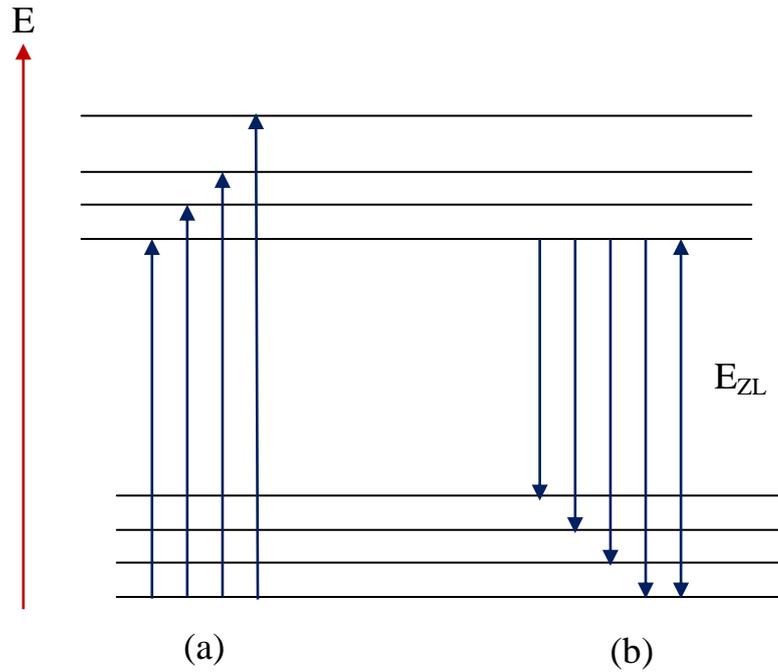


Figure III-3 : Transition en absorption (a) et en émission (b) à T = OK

III.6. 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} :

$$A_{i,j} = B_{i,j} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (\text{III. 24})$$

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

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III. 25})$$

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

λ_1 et λ_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 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 :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I_p(\lambda) 3}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda [I_\alpha(\lambda) + I_\pi(\lambda) + I_\sigma(\lambda)] d\lambda} \quad (\text{III. 26})$$

où $I_p(\lambda)$ est le spectre de fluorescence pour une polarisation p donnée (α, π, σ). 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 (α, π, σ) [13].

Bibliographie

- [1] L. Petit, Amplification optique dans des verres borophosphate de niobium et tellurite dopés aux ions de terres rares présentant un indice optique non linéaire élevé, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2002)
- [2] C. Labbe. Etudes par absorption dans les états excités de l'ion erbium Er^{+3} dans les matrices fluorées. Application Lasers 02.8 μm
- [3] B.R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962)
- [4] G.S. Ofelt, J. Phys. Chem. 37(1962) 511
- [5] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths. Inter science publishers (1965)
- [6] W.T. Carnal, P.R. Fields and K. Rajnak, J. Chem Phys. 49(1968) 4412
- [7] A.A. Kaminski, Laser Crystals: Their Physics and Properties, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [8] C. Li. Spectroscopie, dynamique de fluorescence et potentialité laser des cristaux $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}^{3+}$, thèse Doctorat, Université de Claude Bernard Lyon I (1992)
- [9] A.A. Kaminski, Laser Crystals: Their Physics and Operating scheme, CRC Press, Boca Raton (1996)
- [10] W.T. Carnall, P.R. Fields and B.G. Wybourne, J. Chem. Koster. Phys. 42 (1965) 3797
- [11] M. Cumber .D.E, Phys. Rev, 136(4A) (1964) A 954.
- [12] P.Y. TIGREAT, Synthèse et étude optique de cristaux dopés Dy^{3+} et codopées Tm^{3+} et Yb^{3+} pour applications laser dans le moyen infrarouge, thèse Doctorat, Université de CAEN (2001)
- [13] S. Khiari, *Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares*, Thèse doctorat d'état, Université- Badji- Mokhtar-Annaba (2006)

VI. 1 Caractérisation structurale de la matrice cristalline CdF₂

Pour explorer les propriétés structurales (Phase, paramètre de maille, ...) des échantillons synthétisés, nous avons réalisé un diagramme de diffraction par rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Philips X' Pert Pro en géométrie Bragg-Brentano utilisant la radiation de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}} = 1,54059 \text{ \AA}$ comme source de rayons X fonctionnant à 45 kV et 40 mA dans la gamme $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, un temps de comptage de 1s. Le spectre de diffraction est bien structuré présentant des pics de diffraction d'intensités différentes et caractérisant le rayonnement diffracté par la poudre broyée selon les plans réticulaires d'indices (h k l).

La figure IV-1 représente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de CdF₂ co-dopée avec des ions Tb³⁺ (1% mol.) et des ions Yb³⁺ (5% mol.). Toutes les raies de diffraction (09) de la gamme $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ sont attribuées à la phase cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm3m selon le fichier ICSD 75-0226.

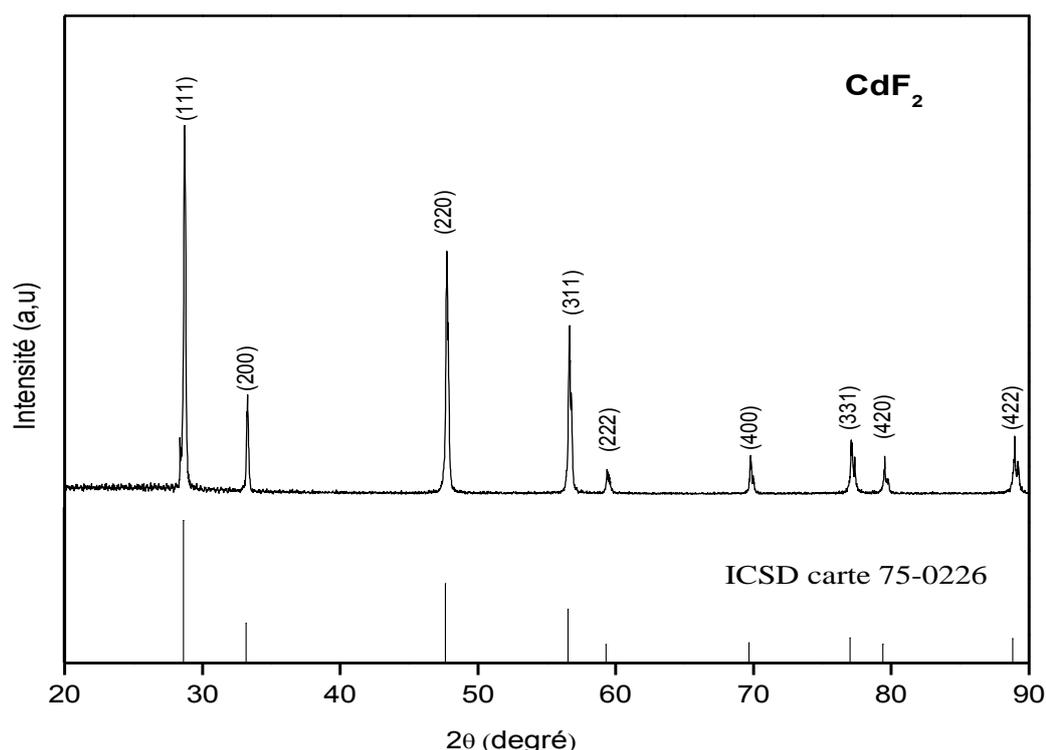


Figure IV. 1: Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de CdF₂: 1%Tb³⁺, 5%Yb³⁺

Les pics de diffraction sont déconvolués par des fonctions gaussiennes. La largeur à mi-hauteur et la position exacte en 2θ de chaque pic sont alors obtenues. La taille des cristallites peut être évaluée par chaque pic de diffraction.

Tableau IV. 1 : Paramètres du diagramme DRX de la matrice CdF₂ : 1%Tb³⁺, 5%Yb³⁺

Position (2 θ)	FWHM ^(*) (2 θ)	D ^(**) (Å)	Intensité relative (%)	h	k	l
28,6896	0,1472	3,10910	100,00	1	1	1
33,2452	0,1280	2,69273	24,95	2	0	0
47,7252	0,1578	1,90412	63,19	2	2	0
56,6292	0,1520	1,62403	45,44	3	1	1
59,3885	0,1937	1,55499	05,39	2	2	2
69,7853	0,1500	1,34658	09,30	4	0	0
77,1429	4,0000	1,23546	01,01	3	3	1
79,5157	0,1552	1,20445	07,92	4	2	0
88,9427	0,1971	1,09956	12,26	4	2	2

(*) Largeur à mi-hauteur (Full Wide Half Medium: FWHM) (**) d: Distance inter-réticulaire

Dans le système cristallin cubique, l'expression des distances entre les plans atomiques s'exprime avec la relation suivante :

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

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

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

La valeur moyenne calculée sur ces pics est égale à 5,3867 Å qui est en parfait accord avec celle donnée dans la littérature [1, 2].

IV. 2 Caractérisation spectroscopique

IV.2. 1 Spectre d'absorption

Les spectres d'absorption de la matrice CdF₂: 1%Tb³⁺, 5%Yb³⁺ ont été enregistrés à température ambiante dans la gamme spectrale 300 - 2500 nm à l'aide un spectrophotomètre Perkin-Elmer (Lambda 900). La figure IV. 2 représente un spectre global d'absorption enregistré à température ambiante . Ce spectre montre l'absorption des niveaux énergétiques des ions Tb³⁺/ Yb³⁺ à partir du niveau fondamental ⁷F₆. Il est composé essentiellement de trois domaines spectraux d'absorption. Le premier situé dans le domaine 320 - 500 nm correspond aux transitions UV-Visible des ions Tb³⁺ à partir du niveau fondamental vers les niveaux ⁵D₄, (⁵G₆+ ⁵D₃), ⁵L₁₀ et ⁵G₅+ ⁵D₂+ ⁵G₄. Ces bandes d'absorption sont positionnées autour des maximums 486, 380, 369 et 351 nm, respectivement. L'état excité ⁵D₄ étant le seul état qui est bien isolé au-dessus du multiplet fondamental ⁷F₆ de la configuration 4f⁵ comme le montre la figure IV. 2 (a).

La deuxième région où il y a absorption se situe entre 840 et 1060 nm. Son unique pic est attribué à l'absorption du seul niveau excité des ions Yb³⁺ (²F_{5/2}).

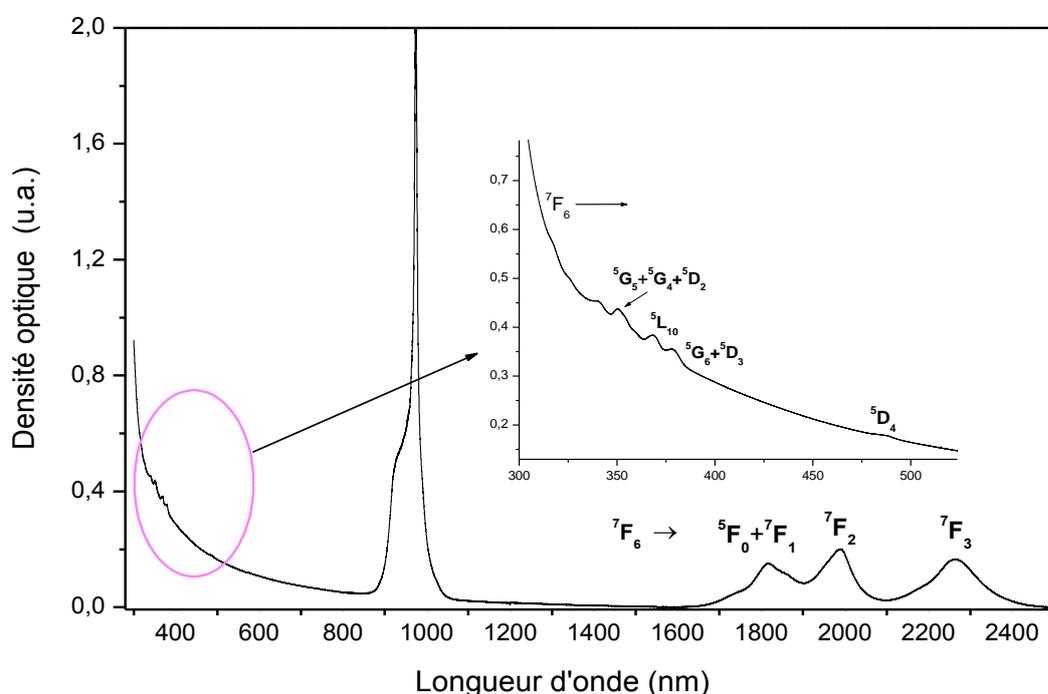


Figure IV. 2 : Spectre absorption de CdF₂: Tb³⁺ (1%), Yb³⁺ (5%)

Cette transition est caractérisée par une très forte absorption par rapport aux bandes d'absorption des ions Tb³⁺. Le dernier domaine spectral (1600 - 2500 nm) correspond à des niveaux d'absorption infrarouges des ions Tb³⁺ situés aux positions 1850 nm, 2000 nm et 2100 nm respectivement. Ces transitions correspondent à l'absorption depuis le niveau fondamental des ions Tb³⁺ vers les niveaux ⁷F_{0,1}, ⁷F₂ et ⁷F₃ comme le montre la figure IV. 2 (b).

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en densité optique puis convertis en section efficace d'absorption.

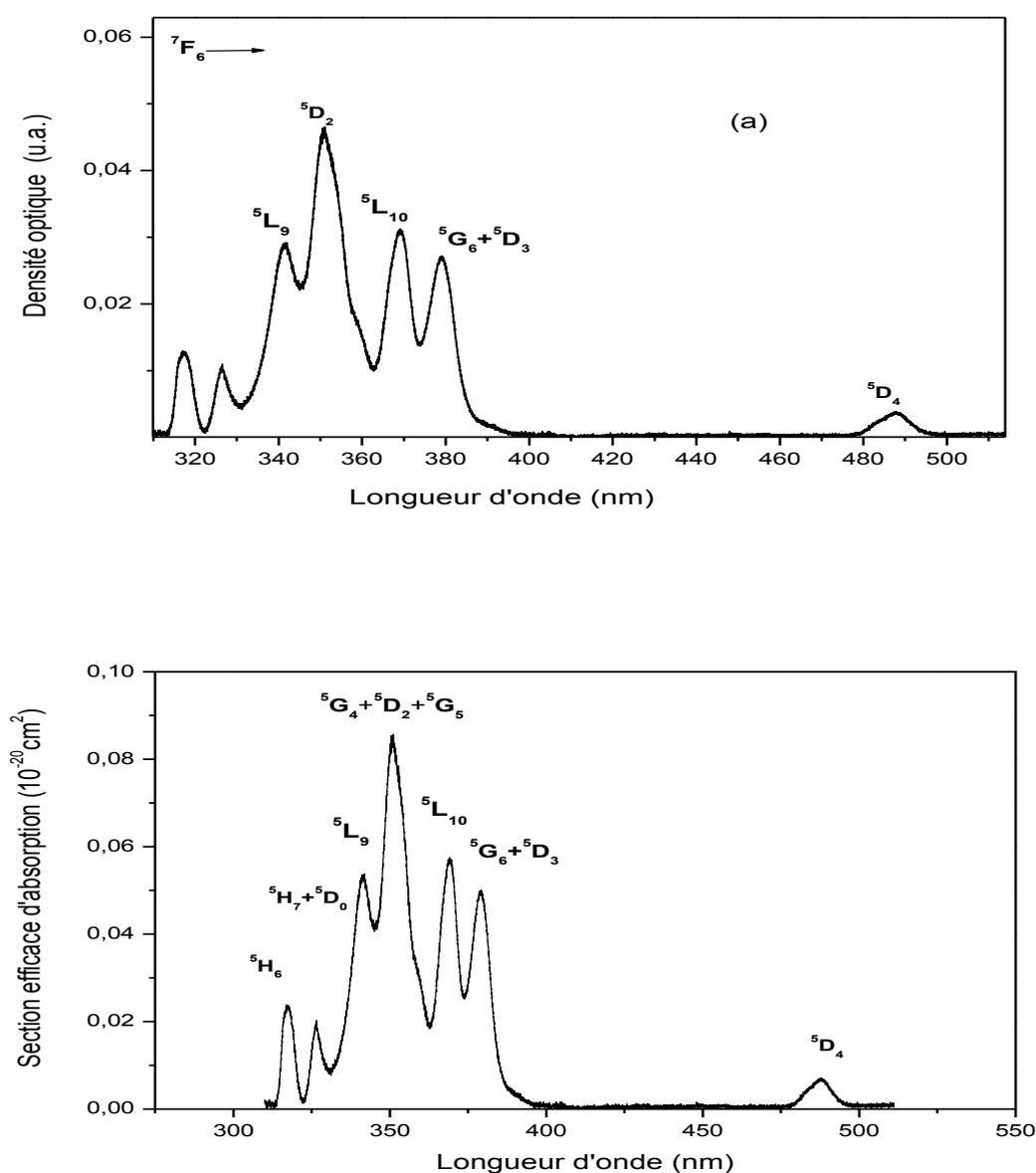


Figure IV. 3: Spectre absorption dans le domaine Uv-vis de CdF₂: Tb³⁺ (1%), Yb³⁺ (5%) (a) Calibrage en densité optique, (b) Calibrage en section efficace d'absorption

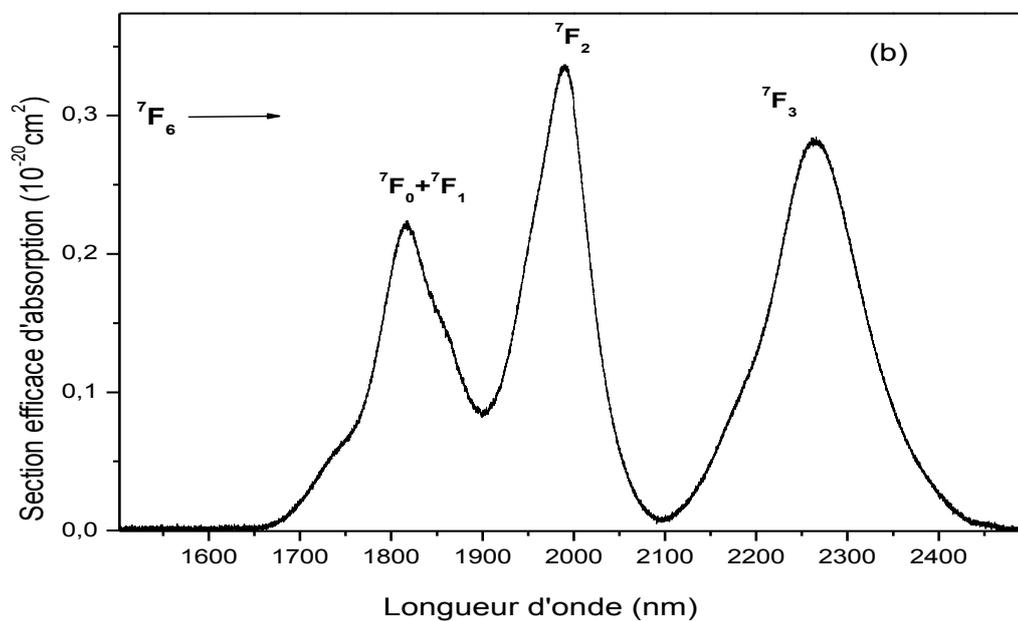
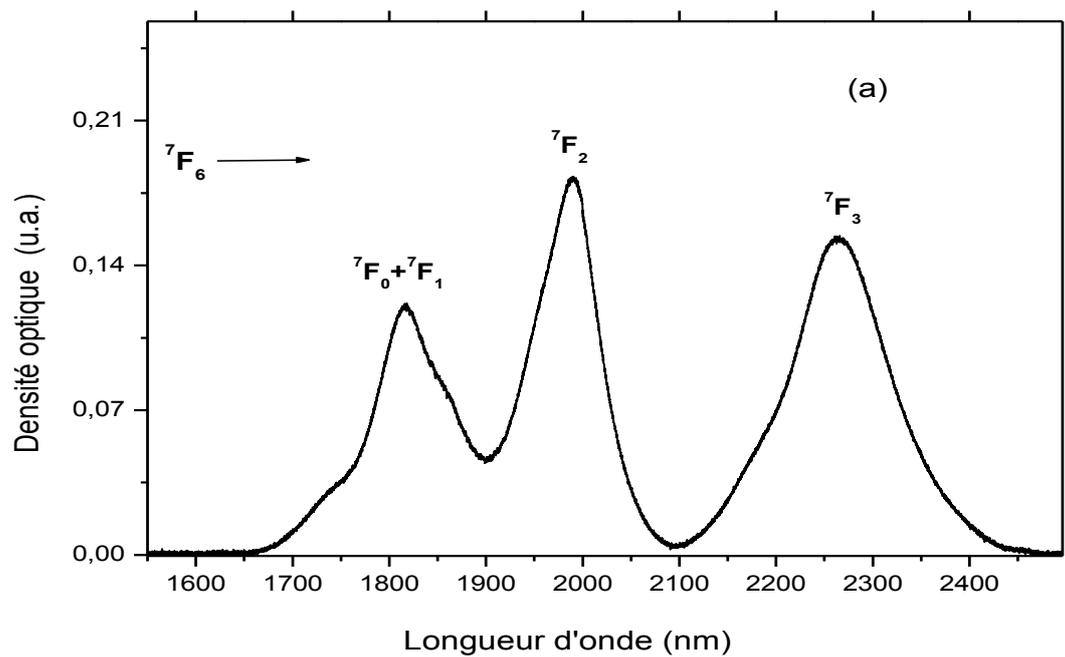


Figure IV. 4: Spectre absorption dans le domaine spectral proche infrarouge (PIR) de $\text{CdF}_2: \text{Tb}^{3+} (1\%), \text{Yb}^{3+} (5\%)$
(a) Calibrage en densité optique,
(b) Calibrage en section efficace d'absorption

Nous procédons ensuite à déterminer la longueur d'onde moyenne de chaque transition. Pour cela, il y a lieu d'enlever le fond continu nécessaire pour chaque transition. Les longueurs d'onde sont ensuite calculées à l'aide du logiciel Origin selon la relation III. 5. Par utilisation de la relation IV .6 la section efficace d'absorption de chaque transition est ainsi déduite. L'ensemble des résultats est reporté sur le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 : Longueurs d'onde moyennes ($\bar{\lambda}$) et Sections efficaces d'absorption (σ_{abs}) des différentes transitions des ions Tb³⁺ dans la matrice CdF₂

Transition	Domaine (nm)	λ (nm)	σ_{abs} (10 ⁻²⁰ cm ²)
⁷ F ₆ →			
⁵ H ₆	312 → 321	317	0.024
⁵ H ₆ + ⁵ D ₀	321 → 330	326	0.019
⁵ L ₉	330 → 345	341	0.053
⁵ G ₂ + ⁵ D ₂ + ⁵ G ₄	345 → 362	350	0.085
⁵ L ₁₀	362 → 374	368	0.057
⁵ G ₆ + ⁵ D ₃	374 → 400	378	0.050
⁵ D ₄	465 → 512	486	0.007
⁷ F ₁ + ⁷ F ₀	1596 → 1900	1798	0.223
⁷ F ₂	1900 → 2100	1979	0.336
⁷ F ₃	2100 → 2500	2242	0.282

Les valeurs ainsi obtenues montrent que les transitions PIR sont caractérisées par des sections efficaces plus grandes que celles des transitions dans le domaine UV-Vis avec un facteur autour de 10. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure IV. 3.

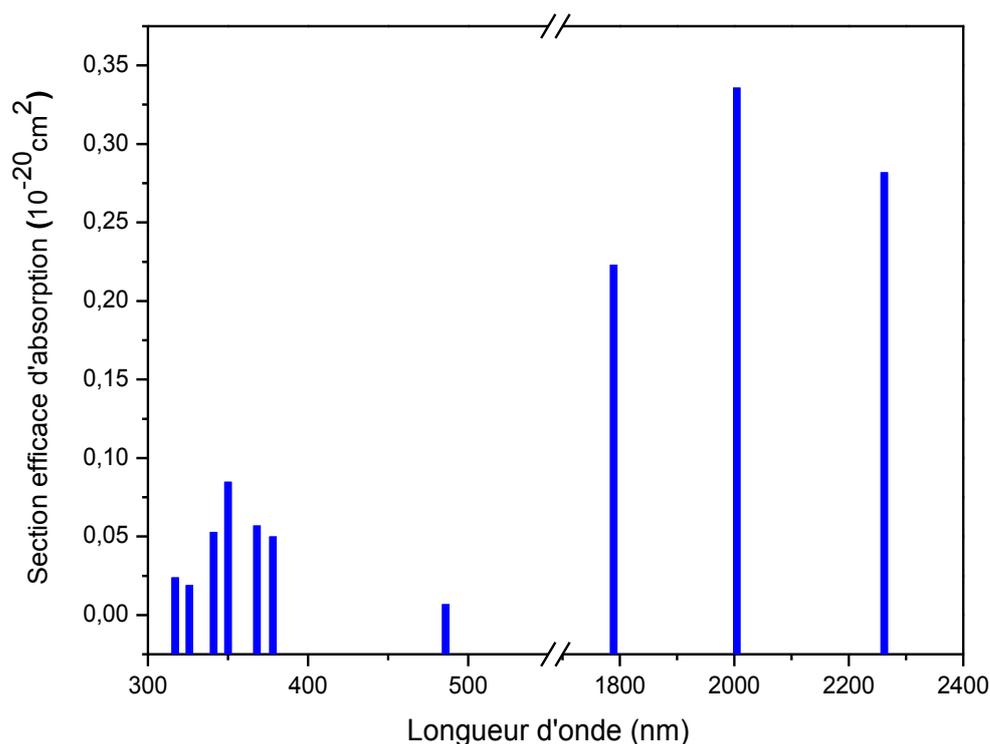


Figure IV. 5: Evolution des valeurs des sections efficaces d'absorption pour différentes transitions UV-VIS et PIR des ions Tb³⁺ dopant la matrice cristalline CdF₂

IV .2.2 Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation a été enregistré à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin Elmer-LS 50 B. Ce dispositif permet de couvrir un domaine spectral s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur etc...

Le spectre d'excitation est obtenu en fixant le monochromateur de sortie à la longueur d'onde d'émission ($\lambda = 542$ nm) et on fait varier la longueur d'onde d'excitation à partir du monochromateur d'entrée sur le domaine 250 – 525 nm. Le spectre d'excitation obtenu présente de fortes absorption aux longueurs d'ondes 350, 370 et 380 nm. Ceci montre que que l'excitation de la luminescence verte à 542 nm est efficace avec l'une de ces longueurs d'ondes.

Nous avons enregistré un spectre d'excitation à température ambiante du monocristal CdF₂: Tb³⁺ (1%), Yb³⁺(5%) pour l'émission à 542 nm correspondant à la

transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ entre 250 et 525 nm. Ce spectre est présenté dans la figure VI .4. Nous relevons sur ce spectre de nombreux pics résolus attribués à l'excitation des transitions intraconfigurationnelles $4f^8 - 4f^8$ du niveau du fondamentale 7F_6 vers les niveaux excités $^5D_4, ^5G_6 + ^5D_3, ^5L_{10}, ^5G_4 + ^5D_2 + ^5G_5$ des ions Tb³⁺ [3]. Parmi les différentes transitions d'excitation, $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$ (350 nm) est la plus importante. La longueur d'onde de cette transition a été utilisée comme longueur d'onde d'excitation afin d'avoir le spectre d'émission.

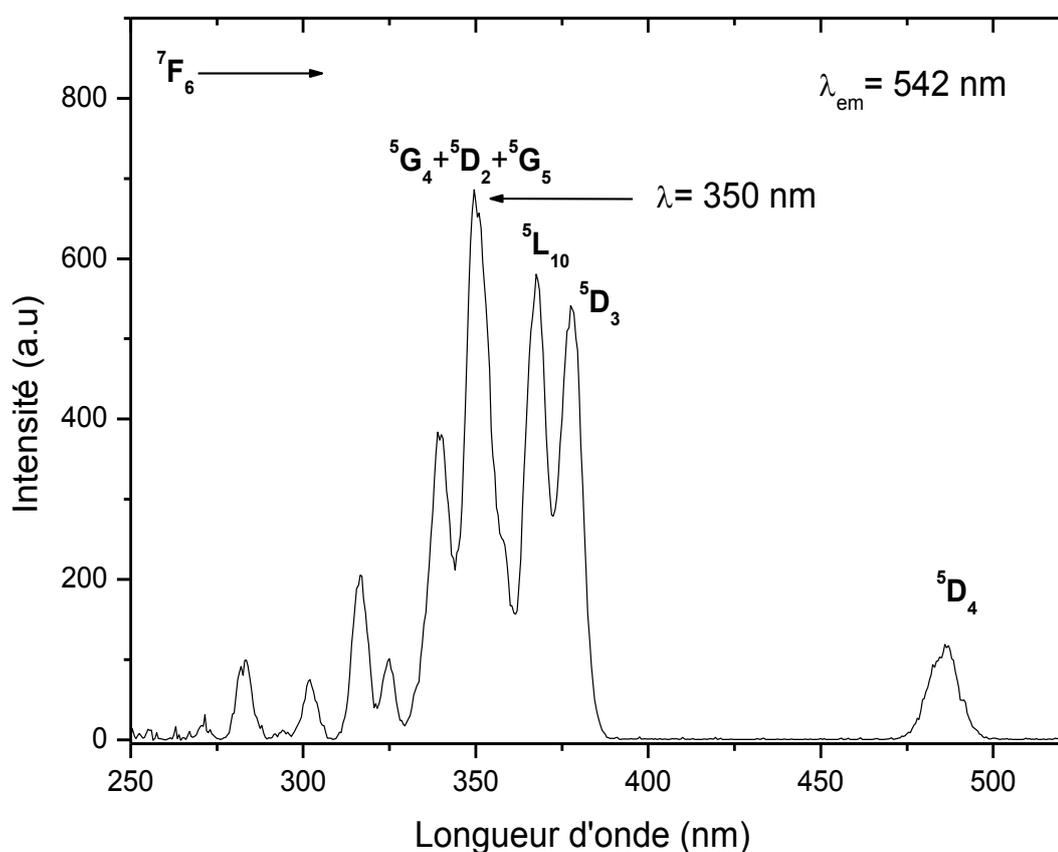


Figure IV. 6: Spectre d'excitation de la fluorescence à $\lambda_{em} = 542 \text{ nm}$ du monocristal CdF₂: Tb³⁺ (1%), Yb³⁺ (5%)

Il est important de noter que dans la région UV-Vis, en particulier de 310 nm à 512 nm, le spectre d'excitation est très proche du spectre d'absorption, ce qui indique que tous les niveaux d'absorption observés peuvent exciter l'émission verte des ions Tb³⁺.

La comparaison entre les valeurs des longueurs d'onde des différentes transitions des deux spectres est reportée dans le tableau tableau IV .3

Tableau IV .3 : Longueurs d'onde λ des différentes transitions des ions Tb³⁺ observées en absorption et en excitation dans la matrice CdF₂: Tb³⁺ (1%) Yb³⁺ (5%)

Transition	Domaine (nm)	λ (nm) absorption	λ (nm) excitation
⁷ F ₆ →			
⁵ H ₆	312 → 321	317	316
⁵ H ₆ + ⁵ D ₀	321 → 330	326	325
⁵ L ₉	330 → 345	341	340
⁵ G ₂ + ⁵ D ₂ + ⁵ G ₄	345 → 362	350	350
⁵ L ₁₀	362 → 374	368	367
⁵ G ₆ + ⁵ D ₃	374 → 400	378	377
⁵ D ₄	465 → 512	486	486

Ce tableau montre qu'il y a un très bon accord entre le spectre d'absorption et celui d'excitation enregistrés dans le domaine spectral UV-Visible.

IV .2.3 Spectres d'émission

Le spectre d'émission du composé CdF₂: Tb³⁺ (1%) Yb³⁺ (5%) a été enregistré à température ambiante. L'excitation du niveau ⁵D₂ (350 nm) des ions de terbium produit un spectre d'émission très riche en bandes d'émission dans la gamme spectrale 360 – 700 nm. Ces bandes proviennent des niveaux excités supérieurs vers les niveaux ⁷F_J (J=0-6) (Figure IV. 7). Ce spectre de fluorescence présente deux groupes de raies à partir des niveaux ⁵D₃ et ⁵D₄ dont le schéma du processus d'émission est présenté sur la figure IV. 8 après excitation du niveau UV ⁵D₂. Le premier groupe est identifié comme correspondant aux transitions ⁵D₃ → ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2) positionnées autour des longueurs d'ondes 380, 412, 434, 456 et 471 nm respectivement. Le second groupe correspond aux transitions ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) positionnées autour de 486, 542, 582, 622 nm respectivement.

L'ensemble des positions est rassemblé dans le tableau IV. 4. Ce spectre est également caractérisé par une forte intensité d'émission des deux bandes d'émission bleue $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ et verte $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Si nous nous référons aux résultats de la théorie de Judd-Ofelt (JO) que nous exposerons par la suite, ces deux transitions sont marquées par de fortes probabilités de transition et de rapports de branchement élevés. Il y aura lieu aussi de remarquer que pour les principales transitions, il y a un bon accord entre le spectre de fluorescence et les probabilités d'émission spontanée données par l'analyse JO.

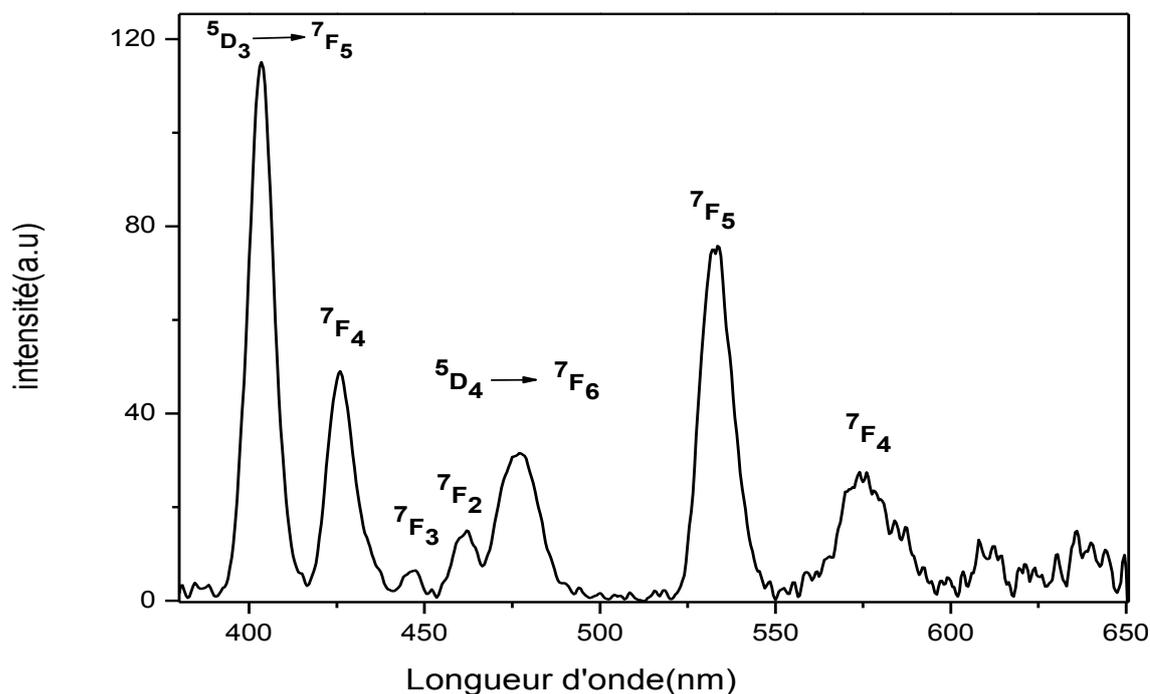


Figure IV .7 : Spectre d'émission de CdF₂: Tb³⁺ (1%), Yb³⁺ (5%) ($\lambda_{exc}=350nm$)

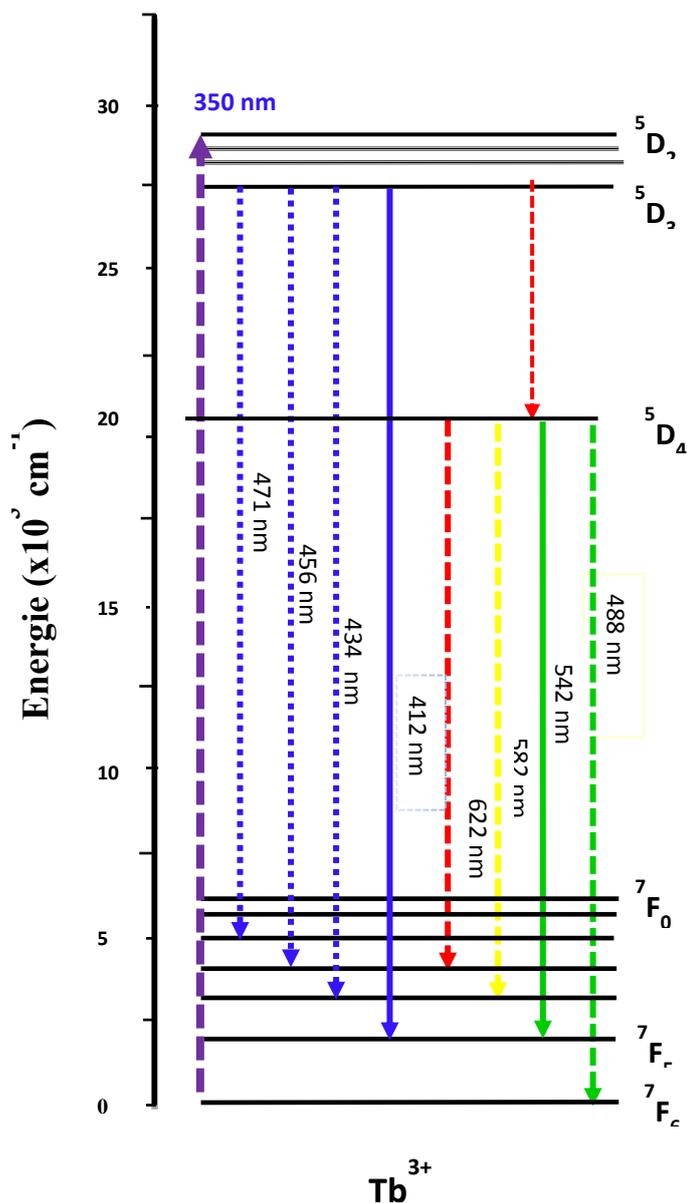


Figure IV. 8 : Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation du niveau ⁵D₂ des ions Tb³⁺

Tableau IV. 4 : Positions des pics d'émissions observés sur le spectre d'émission

Transition	Longueur d'onde d'émission λ (nm)
⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	622
⁷ F ₄	582
⁷ F ₅	542
⁷ F ₆	488
⁵ D ₃ → ⁷ F ₂	471
⁷ F ₃	456
⁷ F ₄	434
⁷ F ₅	412
⁷ F ₆	380

Du moment que nous utilisons un spectrofluorimètre à double monochromateur pouvant fournir des spectres résolus en temps, nous avons pu enregistrer le spectre d'émission avec un retard de 0.03 ms (Figure IV. 9). Lorsqu'on compare ce dernier spectre considéré comme étant un spectre de phosphorescence avec le spectre de fluorescence (enregistré à partir de $t = 0$), il y a lieu de constater que le spectre garde les mêmes bandes d'émissions mais il y a un changement dans les intensités. Nous avons élucidé cette variation en superposant les deux spectres (Figure IV. 10). Nous pouvons facilement constater que la raie bleue positionnée à 412 nm correspondant à la transition $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ a fortement diminué au profit de la transition verte $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ positionnée à 542 nm (Tableau IV. 4). On pourrait s'attendre à avoir une durée de vie de fluorescence du niveau émetteur 5D_3 nettement inférieure à celle du niveau 5D_4 et qu'il y a désexcitation du niveau 5D_3 sur le niveau 5D_4 . Le niveau 5D_4 se peuple à partir du niveau 5D_3 . On réexaminera ce changement lorsqu'on abordera l'étude de la dynamique de fluorescence au paragraphe IV. 4.

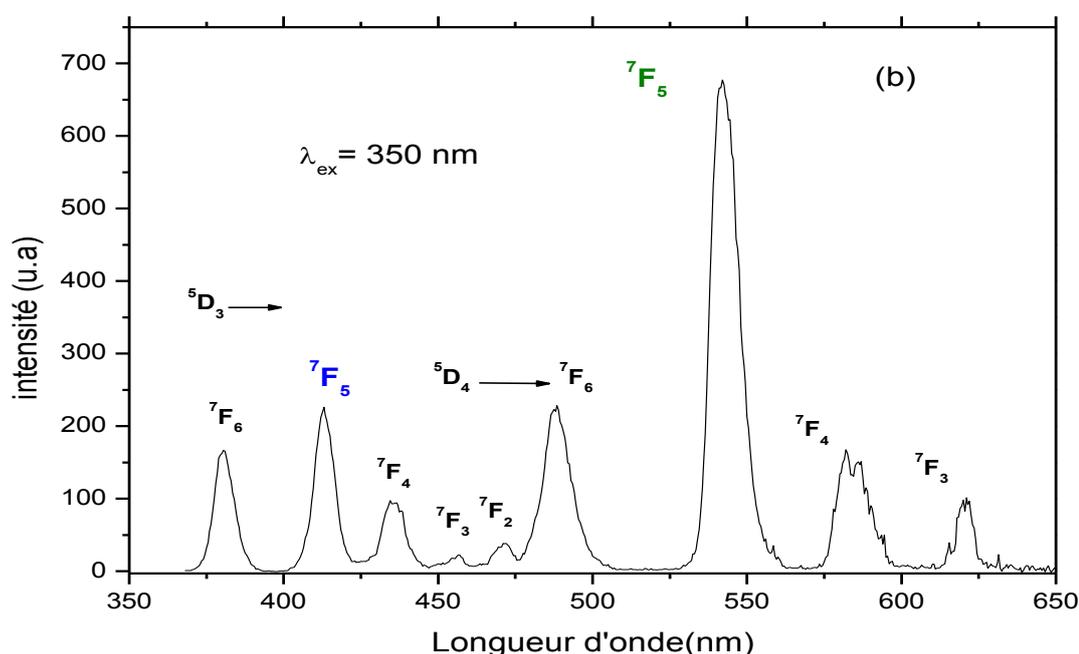


Figure IV. 9: Spectre d'émission (mode phosphorescence) de CdF₂:Tb³⁺, Yb³⁺ ($\lambda_{exc}=350nm$) enregistré avec un delay time de 0.03 ms

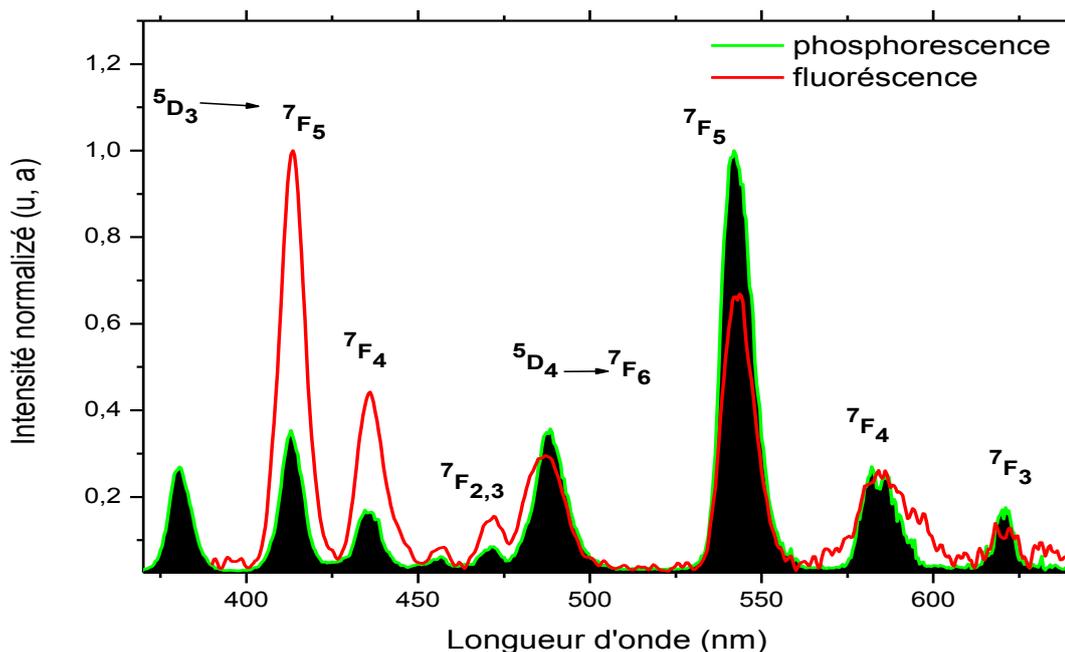


Figure IV. 10: Superposition des spectres d'émission visibles enregistré à partir de $t = 0$ et à partir de $t = 0.03$ ms du monocristal $\text{CdF}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=350\text{nm}$)

IV. 3 Détermination des principaux paramètres spectroscopiques des transitions radiatives des ions Tb^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2 par analyse de Judd-Ofelt

IV. 3.1 Détermination des longueurs d'ondes moyennes et les sections efficaces intégrées des différentes transitions d'absorption

Du moment que le cristal CdF_2 est un cristal isotrope, nous avons enregistré les spectres d'absorption, servant de données de base pour l'analyse JO, qu'en lumière non polarisée. Le spectre d'absorption optique mesuré à température ambiante de CdF_2 co-dopé avec des ions des Tb^{3+} et Yb^{3+} a été représenté sur la figure IV. 2. Il est essentiellement composé de trois domaines spectraux UV, visible et proche infrarouge. Nous procédons d'abord par enlever le fond continu de chaque bande d'absorption. C'est une opération minutieuse car elle peut affecter les résultats de l'analyse JO basée sur un calcul de surface de la bande d'absorption. Nous nous sommes limités à six transitions identifiées depuis le niveau fondamental ${}^7\text{F}_6$ vers les niveaux supérieurs ${}^5\text{L}_{10}$, (${}^5\text{G}_6+{}^5\text{D}_3$), ${}^5\text{D}_4$, (${}^7\text{F}_1+{}^7\text{F}_0$) et ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_3$. Il y a lieu de calculer, pour chaque transition, la longueur d'onde moyenne en utilisant l'équation (II. 5). L'ensemble des résultats est présenté sur le tableau IV. 5.

Tableau IV. 5: Sections efficaces intégrées (σ) et longueur d'onde moyenne ($\bar{\lambda}$) des différentes transitions de l'ion Tb³⁺ dopants la matrice CdF₂ (épaisseur = 5mm, concentration en ions Tb³⁺ N₀ = 2.568x10²⁰ cm⁻³)

Transition	Domaine (nm)	$\int D.O.d\lambda$ (nm)	$\int \lambda D.O.d\lambda$ (nm ²)	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{abs} intégrée (10 ⁻²⁰ nm.cm ²)
⁷ F ₆ →					
⁵ G ₆ + ⁵ D ₃	374 → 385	0.15219	57.36	378	0.28
⁵ D ₄	465 → 512	0.03619	17.58	486	0.07
⁷ F ₁ + ⁷ F ₀	1596 → 1900	17.3555	31060.55	1798	37.87
⁷ F ₂	1900 → 2100	16.9752	34024.86	1979	34.26
⁷ F ₃	2100 → 2500	25.6915	28119.38	2242	47.15

IV. 3.2 Détermination des forces des transitions et des paramètres de Judd-Ofelt

La théorie de Judd-Ofelt (JO) [4,5] a été appliquée pour déterminer les propriétés spectroscopiques et les paramètres laser des ions Tb³⁺. Dans l'approche JO, les forces de transitions dipolaires électriques sont décrites par l'équation (III - 4). Elles nécessitent la connaissance des paramètres expérimentaux suivants :

- L'indice de réfraction
- La longueur d'onde moyenne
- La section efficace d'absorption intégrée sur le domaine spectral de la bande d'absorption en question

En ce qui concerne le premier paramètre, en l'occurrence l'indice de réfraction, il est à noter que les transitions depuis les niveaux supérieurs (UV) sont très sensibles à la variation de l'indice de réfraction, par ailleurs, nous avons choisi seulement un seul niveau (⁵D₃) dans le domaine ultraviolet. Pour le reste des transitions, l'indice de réfraction est considéré presque constant. Nous avons pris la valeur donnée par la littérature [] où n = 1.578. Les niveaux ⁵G₆ et ⁵D₃ sont très proches, ils sont assimilés à un seul et même niveau. Dans ce cas, l'élément de matrice réduit est associé à la somme des

éléments de matrice entre les fonctions d'onde du niveau fondamentale ⁷F₆ et des deux états ⁵G₆ et ⁵D₃. La même situation est opérée pour la transition située dans le domaine infrarouge ⁷F₆ → ⁷F₁. Dans ce cas, un chevauchement avec la transition ⁷F₆ → ⁷F₀ qui ne permet pas de séparer correctement les deux transitions. Nous avons donc décidé de traiter également les multiplets ⁷F₀ et ⁷F₁ de la même manière.

Par ailleurs, les éléments de la matrice U⁽⁰⁾ sont les éléments de la matrice doublement réduites de rang t entre les états caractérisés par les nombres quantiques (S, L, J) et (S', L', J'). Ils ne dépendent que du moment angulaire des états de l'ion Tb³⁺ et ne dépendent pas de la matrice hôte. Généralement, ils sont largement cités dans la littérature [6]. Les forces de transitions dipolaires magnétiques sont calculées à l'aide de la formule (III-1) et les résultats des forces des transitions mesurées sont présentés dans le tableau IV.

6. Une mesure de la précision de l'ajustement est donnée par la racine carrée de l'écart quadratique moyen δ_{rms} (root mean square) entre les forces de transitions mesurées (S_{mes}) et calculées (S_{calc}) telles que mentionnées par l'équation (III. 10). Dans le cas que nous avons étudié, l'ajustement donne les valeurs suivantes des trois paramètres phénoménologiques dits de Judd-Ofelt :

$$\Omega_2 = 2.40, \quad \Omega_4 = 2.03, \quad \Omega_6 = 3,60 \text{ en unités } 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Cet ajustement a été obtenu avec un écart quadratique $\delta = 0.0992 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Ceci montre que l'ajustement est tout à fait raisonnable, compte tenu des résultats habituellement obtenus pour ce type d'analyse. Pour l'ion terbium dans la matrice CdF₂, cette analyse est réalisée pour la première fois. Dans le tableau IV. 6, nous comparons nos résultats avec ceux de la littérature pour des matrice fluorure.

Tableau IV-5: Valeurs des paramètres Ω_t obtenues pour l'ion Tb³⁺ dans d'autres matrices hôtes en comparaison notre résultat

Matrice	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = \Omega_4 / \Omega_6$	référence
CdF ₂	2.40	2.03	3,60	0.56	Ce travail
CaF ₂	4.57	0.49	3.49	0.14	[7]
NaPO ₃ -BaF ₂ -(GdF ₃ /TbF ₃)	2.76	3.21	3.36	0.95	[8]
Li ₂ O-B ₂ O ₃	5.56	1.33	3.22	0.41	[9]
KY ₃ F ₁₀	3.92	0.30	3.02	0.09	[10]

L'intensité des émissions pourrait être également caractérisée par les paramètres Ω_4 et Ω_6 . La particularité de Ω_2 est d'être particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison : plus ce degré se renforce, plus la valeur de Ω_2 est élevée. En utilisant les paramètres d'intensité obtenus, le facteur de qualité spectroscopique, défini comme étant $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ est égal à 0,56. Un tel résultat est en bon accord à d'autres valeurs rapportées dans différents hôtes de fluorure [11, 12]. Ce facteur, d'abord introduit par Kaminskii [13], est une caractéristique spectroscopique, ce qui est extrêmement important dans la prédiction de l'émission stimulée pour le milieu actif des lasers. L'ensemble des valeurs des forces de transitions mesurées et calculées est reporté dans le tableau IV. 6.

Tableau IV. 6: Forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées de l'ion Tb³⁺ dans la matrice CdF₂

Transition ${}^7F_6 \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{abs} intégrée (10^{-20} nm.cm^2)	$S_{JJ'}^{\text{Demes}}$ (10^{-20} cm^2)	$S_{JJ'}^{\text{DEcal}}$ (10^{-20} cm^2)
${}^5G_6 + {}^5D_3$	378	0.28	0.06	0.06
5D_4	486	0.07	0.01	0.01
${}^7F_1 + {}^7F_0$	1798	37.87	1.99	1.87
7F_2	1979	34.26	1.63	1.78
7F_3	2242	47.15	1.99	1.95
[$\Omega_2 = 2.40$, $\Omega_4 = 2.03$, $\Omega_6 = 3.60$] $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\chi = 0.56$				$\delta_{\text{rms}} = 0.09$ $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$

On observe un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées dans notre résultat et la faiblesse de l'écart quadratique moyen prouve que l'accord entre l'ensemble des forces de transition mesurées et calculées reste très acceptable (Figure IV. 11). Il est possible de visualiser graphiquement la qualité de l'ajustement en traçant le rapport entre les forces de transition calculées et expérimentales (Figure IV. 12). Cette figure souligne la fiabilité de l'ajustement sur toutes les transitions. On observe une erreur moyenne située aux alentours de 9 % pour les deux transitions infrarouge ${}^7F_{0,1}$ et 7F_3 .

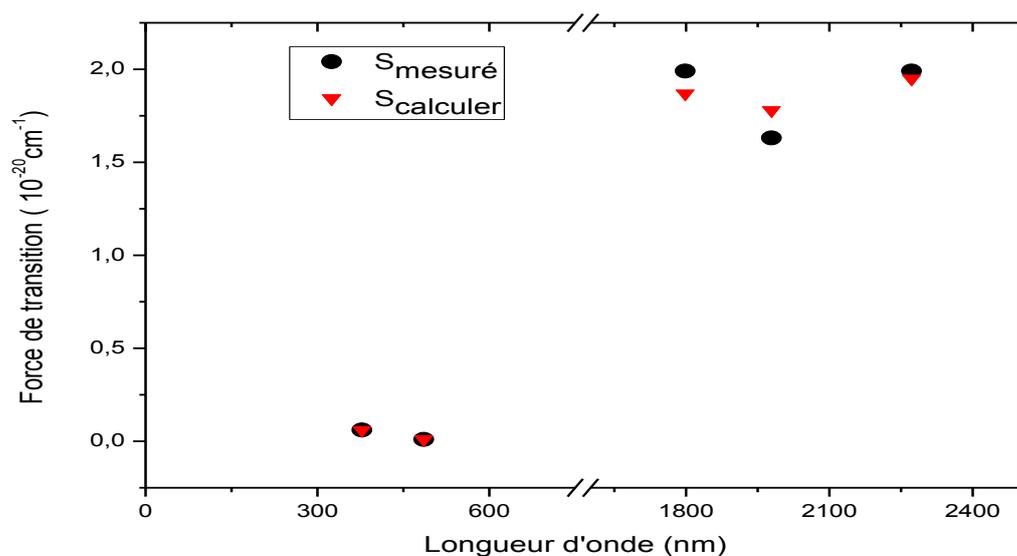


Figure IV. 11 : Comparaison entre les forces de transitions calculées et mesurées dans le cas des transitions de l'ion Tb^{3+} dopant la matrice CdF_2

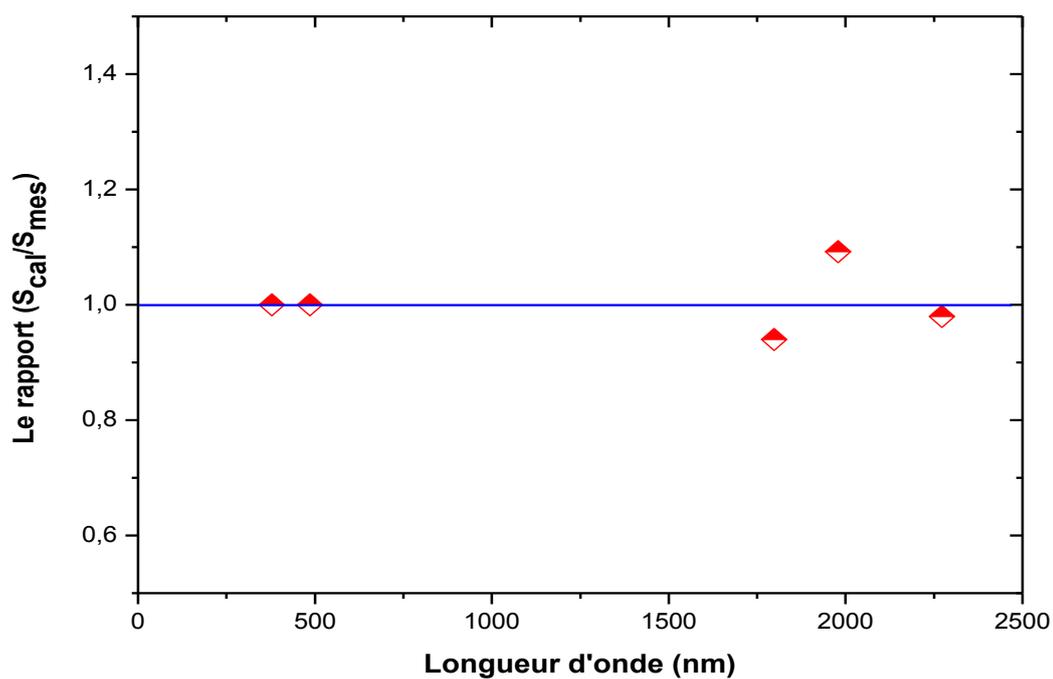


Figure IV-12 : Rapports entre intensités de transition calculées (S_{cal}) et mesurées (S_{mes}) pour différentes transitions de l'ion Tb^{3+} obtenues par l'analyse de Judd-Ofelt

IV. 3.3 : Probabilités de transitions radiatives, rapports de branchement et durée de vie radiative

Une fois les paramètres de Judd - Ofelt déterminés, il est possible de calculer les paramètres radiatifs du monocristal CdF₂ dopé Terbium. Moyennant les relations III. 6 à 9 du chapitre précédent, nous pouvons déterminer trois grandeurs plus ou moins liées, à savoir :

- Les probabilités de transitions radiatives $A_{JJ'}$,
- Les rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_{J'}$,
- Les durées de vie radiatives $\tau_{JJ'}$ des niveaux émetteurs. Notons que cette durée de vie radiative est la durée de vie de fluorescence d'un niveau émetteur donné en l'absence de transfert non radiatif. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau IV. 7.

Tableau IV. 7 : Probabilités de transitions radiatives, rapports de branchement et durées de vie radiatives des ions Tb³⁺ dans la matrice cristalline CdF₂

Transition	λ (nm)	$A_{JJ'}(s^{-1})$	$\beta_{JJ'}(\%)$	τ_{rad} (ms)
$^7F_3 \rightarrow ^7F_4$	11111	0.43	0.65	15.07
7F_5	4347	9.52	14.35	
7F_6	2272	56.42	8.50	
$^7F_2 \rightarrow ^7F_3$	14285	0.14	0.10	7.04
7F_4	6250	1.39	0.98	
7F_5	3333	19.20	13.51	
7F_6	1960	121.36	85.41	
$^7F_1 \rightarrow ^7F_2$	20000	0.01	0	4.50
7F_3	8333	1.05	0.47	
7F_4	4761	2.75	1.24	
7F_5	2857	15.96	7.19	
7F_6	1785	202.35	9.11	
$^7F_0 \rightarrow ^7F_1$	50000	0	0	3.72
7F_2	14285	0.29	0.11	
7F_3	7142	0	0	
7F_4	4347	8.81	3.28	
7F_5	2702	0	0	
7F_6	1724	259.82	96.61	

⁵ D ₄ → ⁷ F ₀	680	4.61	2.93	6.36
⁷ F ₁	671	2.88	1.83	
⁷ F ₂	649	3.47	2.21	
⁷ F ₃	621	11.94	7.59	
⁷ F ₄	588	16.02	10.19	
⁷ F ₅	543	89.37	56.83	
⁷ F ₆	487	28.95	18.41	
⁵ D ₃ → ⁷ F ₀	476	0	0	2.82
⁷ F ₁	471	35.61	10.03	
⁷ F ₂	460	37.61	10.51	
⁷ F ₃	460	91.86	25.88	
⁷ F ₄	446	78.45	22.10	
⁷ F ₅	429	62.09	17.49	
⁷ F ₆	404	34.62	9.75	
⁵ D ₄	1694	15.01	4.23	

Il faut souligner que les valeurs exceptionnellement élevées du rapport de branchement (β) et probabilités de transition radiative A_{tot} de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Ces valeurs sont supérieures à celles de la transition ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$. Ceci a été déjà vérifié expérimentalement à partir du spectre d'émission. Les figures IV. 13-14 représentent, respectivement, l'évolution de la probabilité de transition et l' valeurs du rapport de branchement et montre que les transitions vers le niveau 7F_5 sont prédominantes.

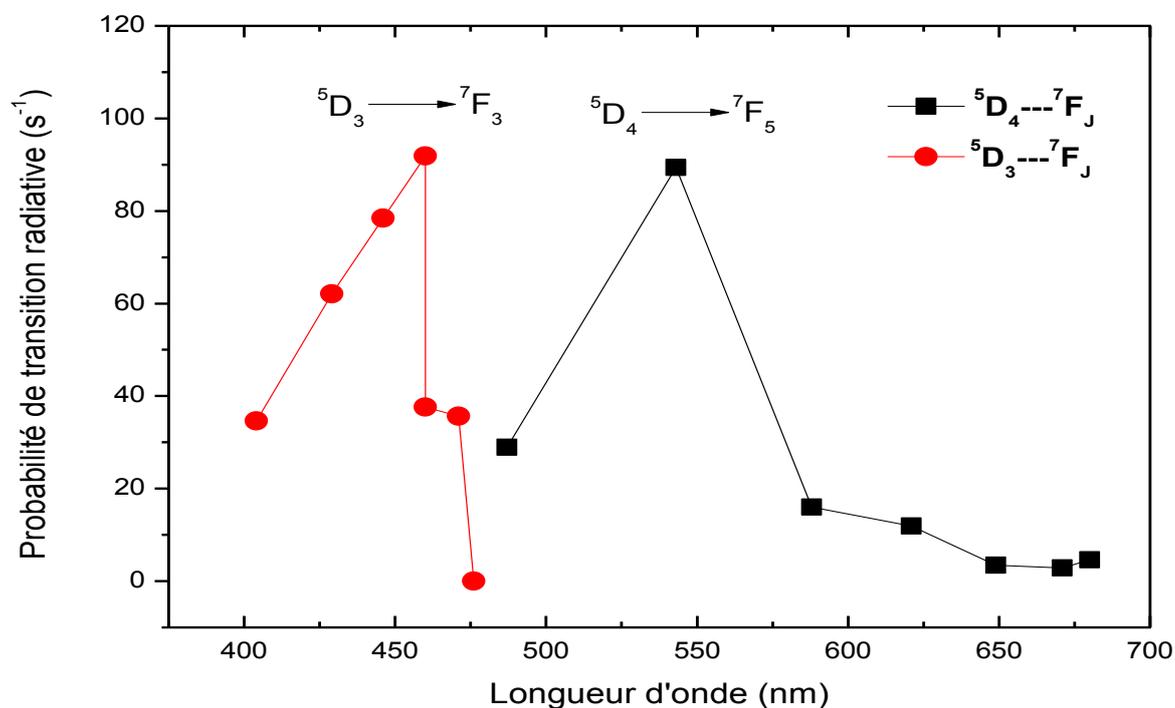


Figure IV. 13: Evolution des probabilités de transitions pour les transitions ${}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$

La durée de vie radiative du niveau métastable ${}^5\text{D}_3$ déduite du Tableau IV. 7, est de 2.82 ms. Les temps de vie expérimentaux ont été exploré de l'analyse de déclin, il ressort que le temps de vie radiatif expérimental du niveau métastable ${}^5\text{D}_3$ est de 1.05 ms. L'écart type par rapport aux valeurs théoriques peut être attribué à des processus non radiatifs (relaxation croisée).

La figure IV. 13 montre l'évolution des valeurs de probabilités de transition des deux principaux niveaux émetteurs ${}^5\text{D}_3$ et ${}^5\text{D}_4$. Cette figure confirme que les transitions depuis le niveau ${}^5\text{D}_4$ sont dominantes.

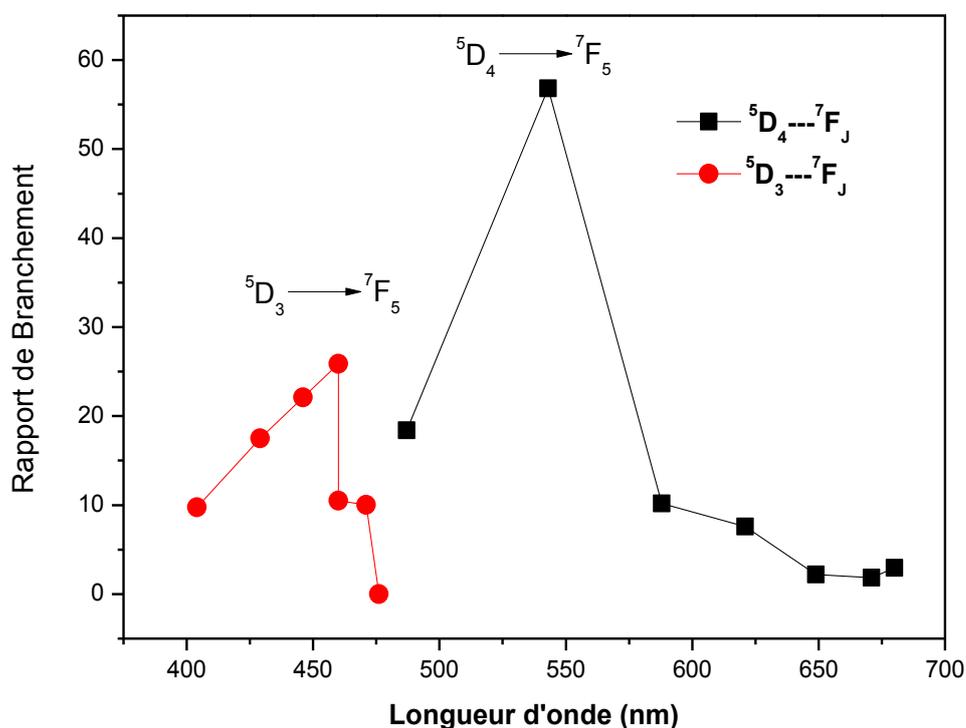


Figure IV. 14: Evolution des rapports de branchement pour les transitions ${}^5D_3, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$

D'après ces deux courbes (IV. 13 et IV. 14), il est à noter que les deux transitions en question (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ et ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) présentent un maximum aussi bien dans le cas des probabilités de transition que dans le cas des rapports de branchement. Ces deux paramètres sont essentiels pour des considérer une transition laser. En tout cas, pour ces deux transitions, les conditions favorables pour des émissions laser se réunissent progressivement au fur à et mesure que cette étude avance.

IV.4 Calcul des sections efficaces d'émission

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg, développée au paragraphe III. 6.2, a été appliquée pour calculer la section efficace d'émission stimulée $\sigma_e(\lambda)$ les principales transitions des ions Tb³⁺ dopant la matrice CdF₂. Cela exige la connaissance d'un certain nombre de grandeurs physiques expérimentales (cf au § III. 6.2).

La relation permettant de calculer $\sigma_e(\lambda)$ à partir de ces différents paramètres est [13, 14] :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{rad} \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (IV - 4)$$

Où $I(\lambda)$ est l'intensité d'une transition donnée du spectre de fluorescence.

L'incertitude de cette méthode repose principalement sur les approximations suivantes :

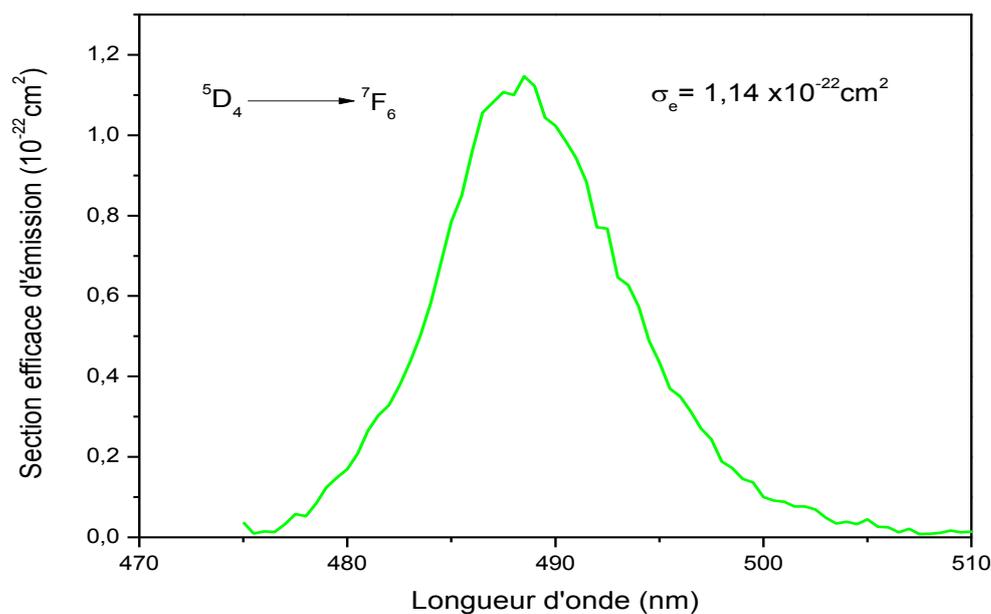
- La détermination précise du rapport de branchement β et de la durée de vie radiative τ_{rad} de la transition considérée (provenant de l'analyse de Judd-Ofelt).

Nous avons appliqué cette méthodes pour les transitions citées dans le tableau IV. 8.

Les résultats obtenue sont: $\sigma_e = 8.58 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ et $\sigma_e = 2.46 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ pour les deux principales transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ et $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ respectivement. Les valeurs sont comparables à celles citées dans la littérature [3, 12, 15].

Transition	λ (nm)	σ_{em} (10^{-22} cm^2)
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	412	2.46
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	542	8.58
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	486	1.14

Tableau IV. 8 : Sections efficaces d'émission pour différentes transitions des ions Tb³⁺ dans le CdF₂



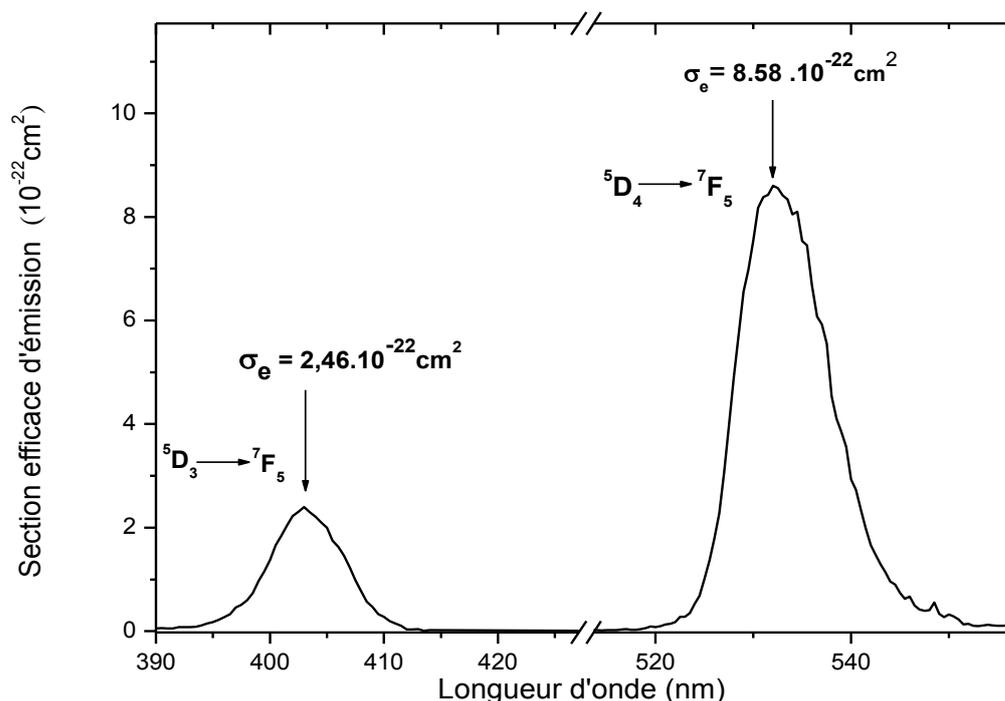


Figure IV. 15: Courbes des sections efficaces d'émission des transition ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_5$ et ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$

IV. 5 Mesure des durées de vie de fluorescence des principaux niveaux émetteurs du Terbium

L'étude du profil de déclin de luminescence consiste à l'enregistrement de la décroissance de l'intensité lumineuse pour une transition donnée au cours du temps. Elle permet aussi l'analyse de la cinétique du processus de désexcitation et de transfert d'énergie. L'évolution de l'intensité de la raie correspondante à une certaine transition en fonction du temps suit souvent une loi exponentielle dans les matrices fluorures traduite par la relation suivante : $I = I_0 e^{-t/\tau}$ où I_0 est l'intensité de fluorescence à l'instant $t = 0$ et τ est la durée de vie de fluorescence du niveau en question.

La figure IV. 16 montre les spectres d'émission résolus en temps de $\text{CdF}_2: \text{Tb}^{3+} (1\%) \text{Yb}^{3+} (5\%)$, enregistrés à température ambiante entre 380 et 670 nm. Lors de la première étape, les courbes sont enregistrées par pas de 0,01 ms. Sur cette figure, nous avons montré le profil du déclin de luminescence de chacune des transitions ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,4,3,2}$ et ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4,3}$ sous une longueur d'onde d'excitation égale à 350nm : longueur d'onde favorable à

l'excitation des ions Tb³⁺. L'analyse de ces courbes a été réalisée par le logiciel Origin dans sa version 8.6. Une telle analyse a permis la modélisation en une fonction exponentielle pour le niveau ⁵D₄ et double exponentielle pour le niveau ⁵D₃. L'agistement de ces courbes de déclin donne lieu à la déterminatin de la durée de vie de fluorescence. Cette valeur varie entre 641 et 684 μs pour le niveau ⁵D₃ et entre 5260 à 5486 μs pour le niveau ⁵D₄ des ions Tb³⁺ dans les matrices CdF₂.

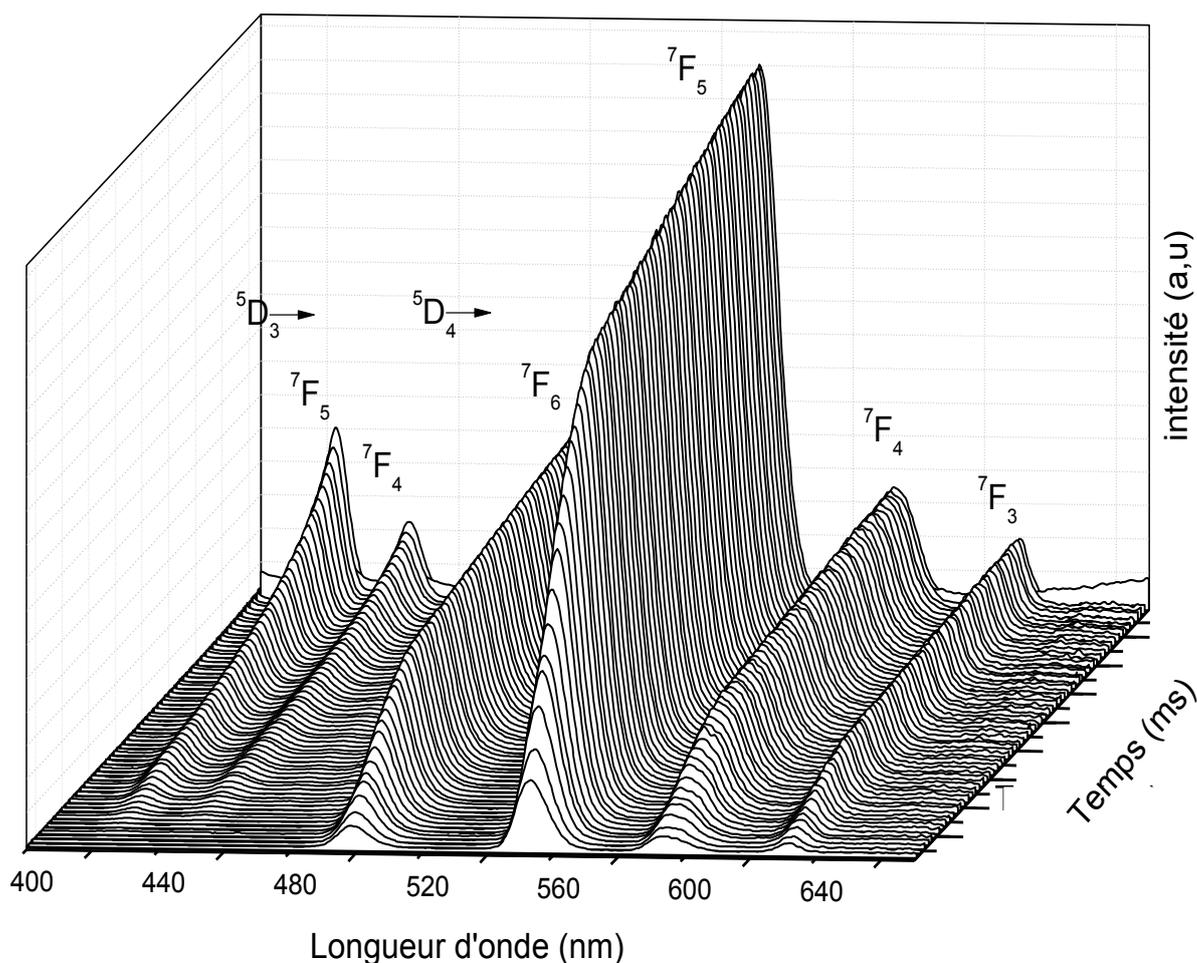
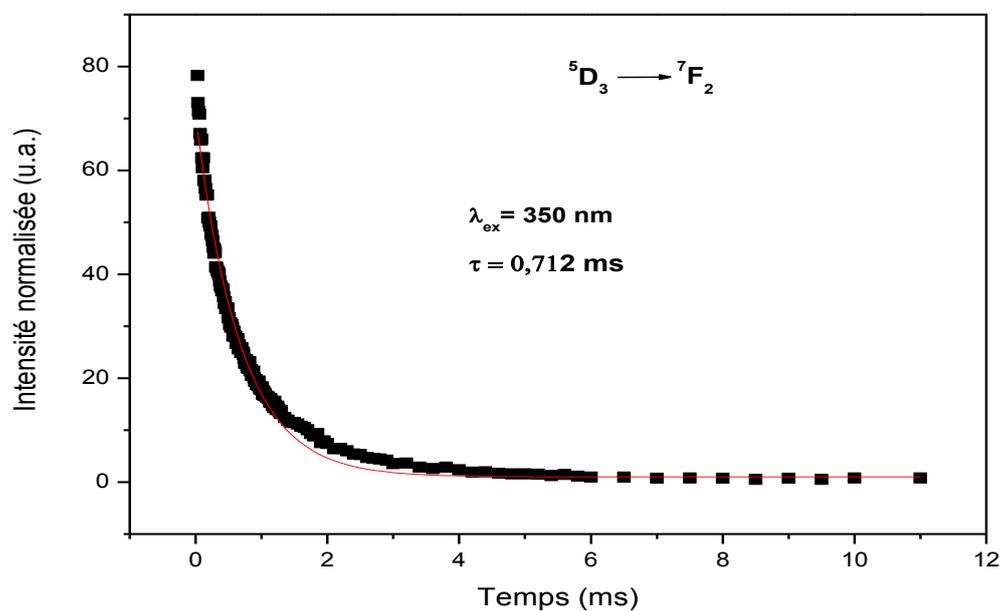


Figure IV. 16: Spectres d'émission résolus en temps de CdF₂: Tb³⁺ (1%) Yb³⁺ (5%), enregistrés à température ambiante

Les profils de déclin de luminescence des transitions ⁵D₃ → ⁷F_J (J= 5, 4, 3, 2) de l'ion Tb³⁺ sont enregistrés à T=300K sous une longueur d'onde d'excitation égale à 350 nm et correspondant à chacune des longueurs d'onde 412, 435, 456 et 471 nm. Pour ce niveau émetteur, une atténuation double-exponentielle de l'intensité émise est plus rapide au départ se produisant avec un temps de déclin effectif (τ_{eff}) qui est considéré comme la durée de vie expérimentale (τ_{exp}) et peut être déterminée en utilisant l'expression ci-dessous:

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

où $I(t)$ est l'intensité de luminescence au moment considéré. La valeur obtenue est: $\tau_{\text{exp}} = 1,05$ ms. En ce qui concerne, les transitions ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J= 6, 5, 4, 3$) correspondant aux positions 488, 542, 582 et 622 nm, un déclin exponentiel avec une durée de vie assez longue est observé : $\tau_{5\text{D}_4} = 5.48$ ms. L'ensemble des profils de déclin de luminescence sont présentés sur les figures IV. 17 à 22.



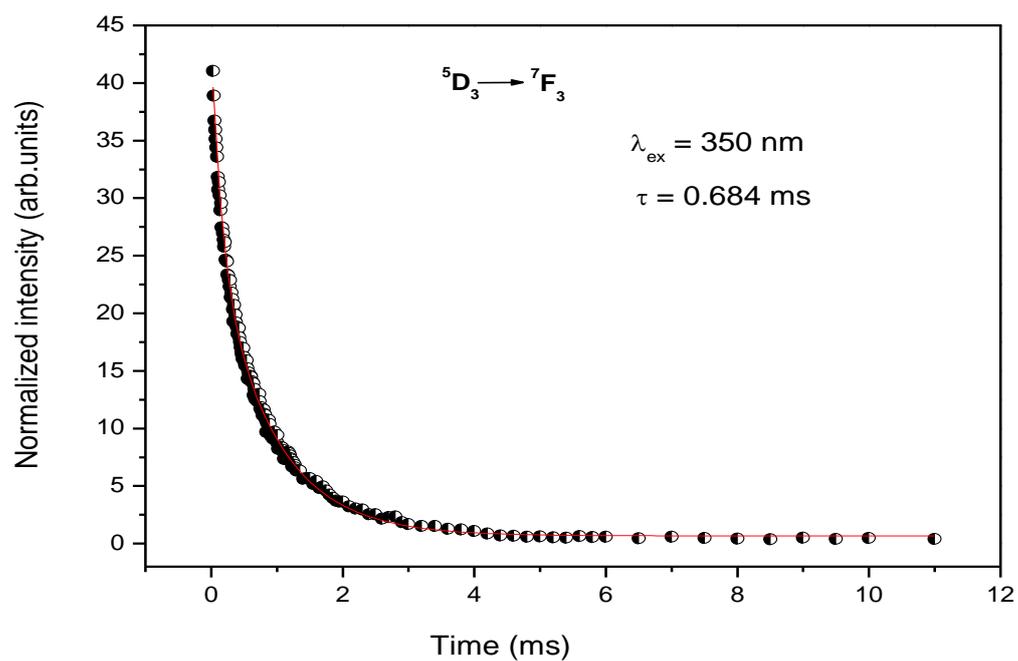
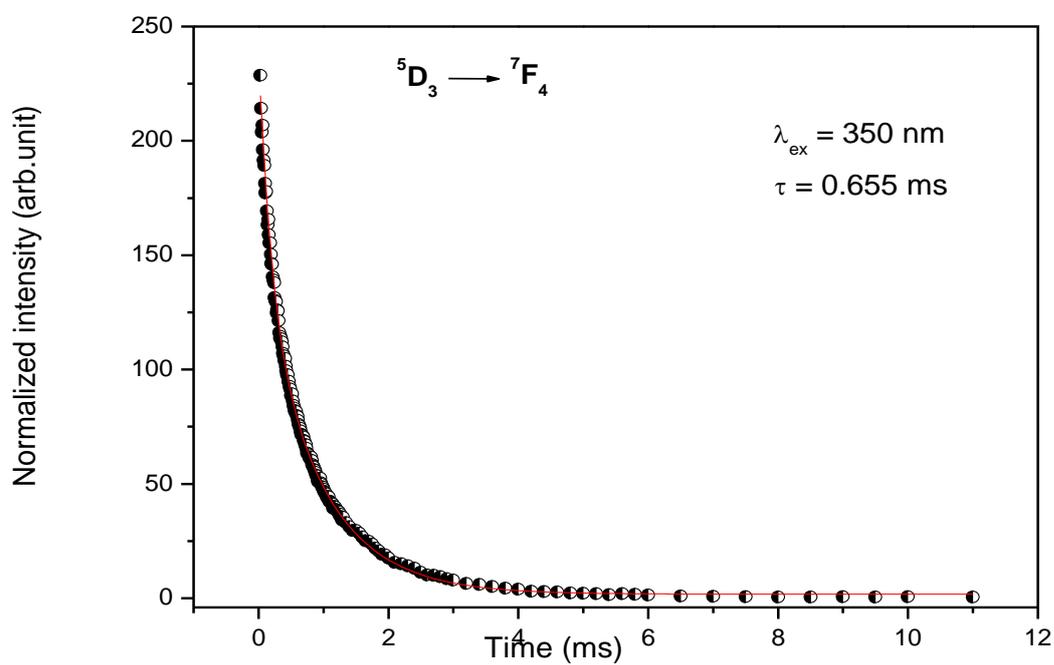


Figure IV. 17: Profils de déclin de luminescence des transitions ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,3}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300\text{K}$



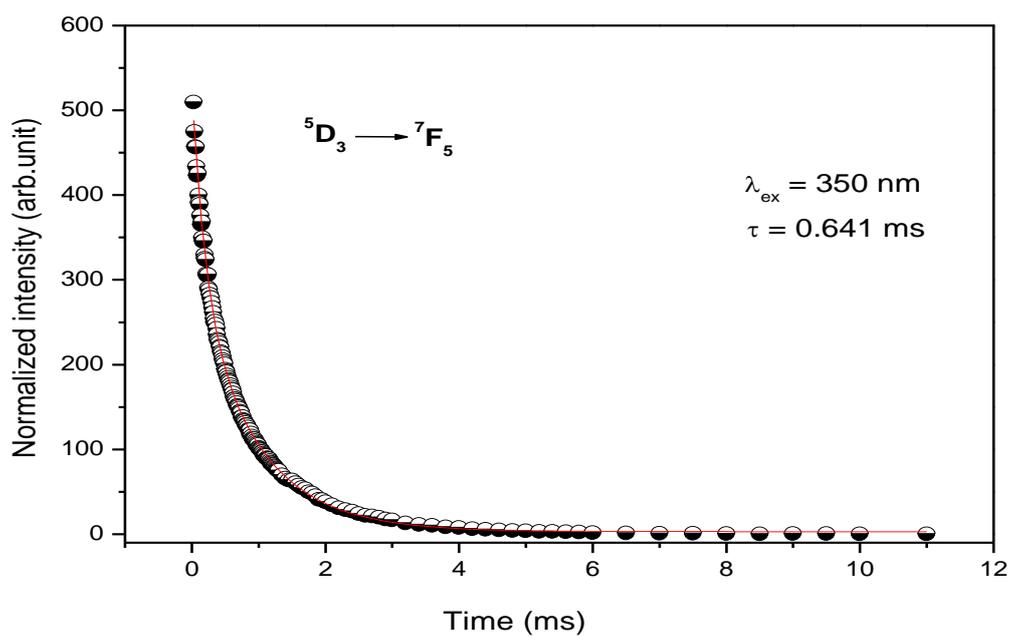


Figure IV. 18 : Profils de déclin de luminescence des transitions ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{4,5}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$

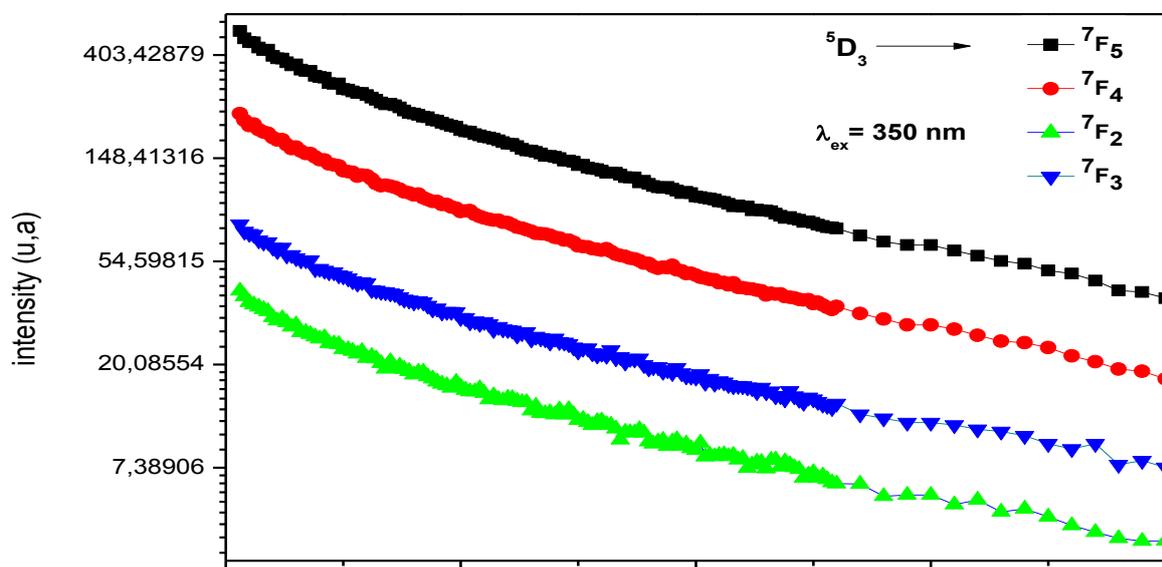


Figure (IV -15) : Les profils de déclin de luminescence des transitions ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{2,3,4,5}$ de l'ion Tb^{3+} enregistrés à $T=300K$

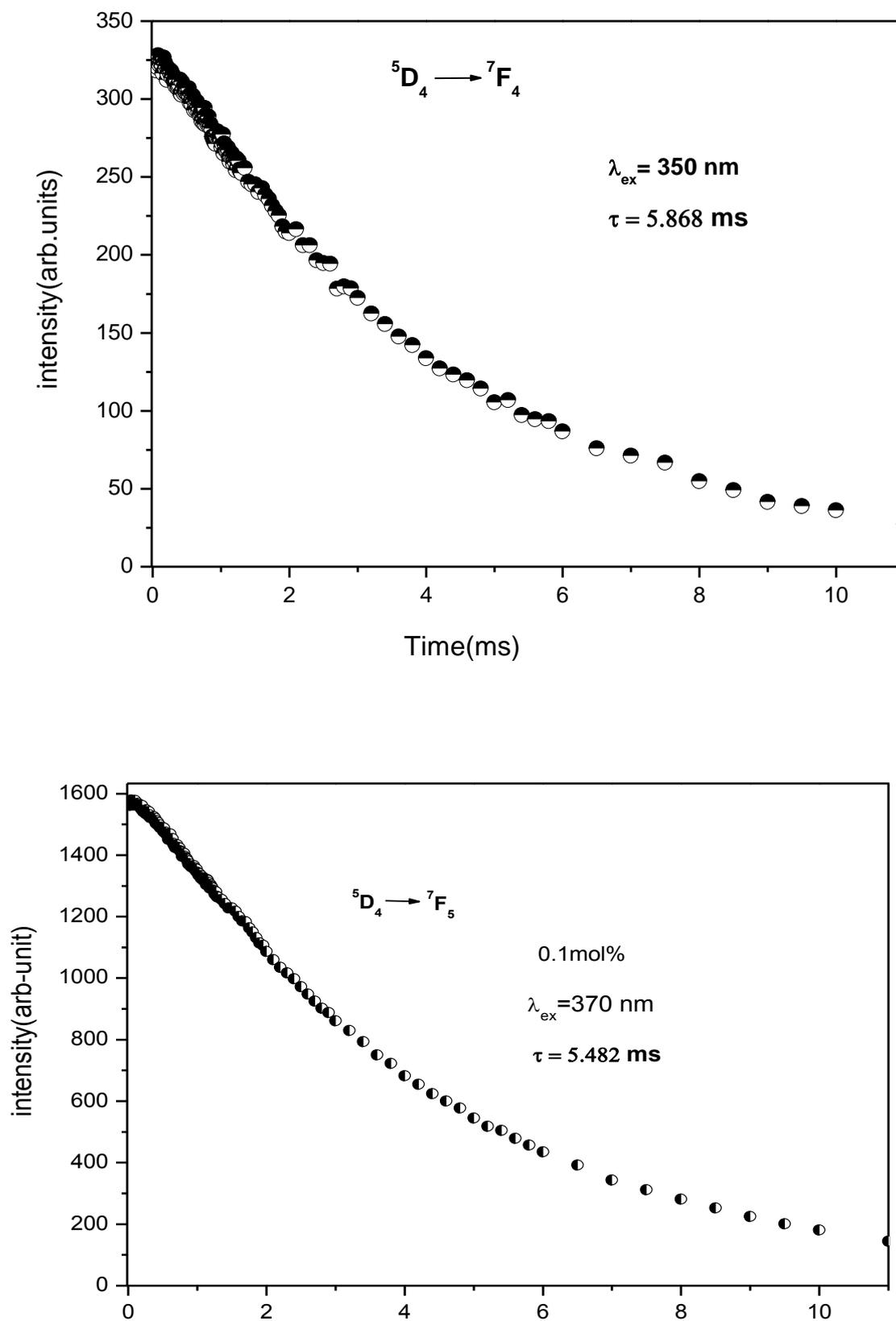


Figure IV. 19 : Les profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ de l'ion Tb³⁺ enregistrés à T=300K

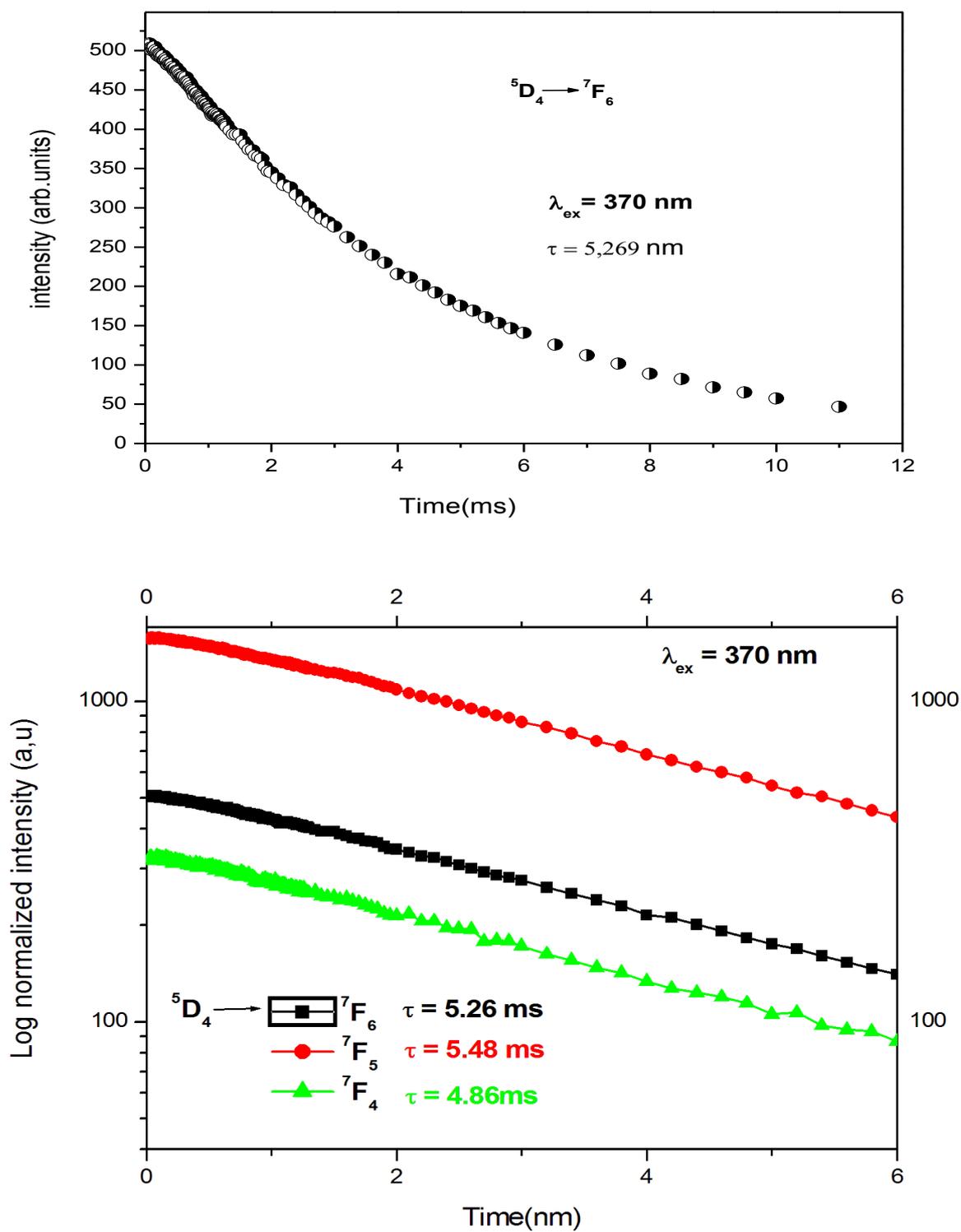


Figure IV. 21: Profils de déclin de luminescence des transitions $^5D_3 \rightarrow ^7F_{4,5,6}$ de l'ion Tb³⁺ enregistrés à 300K

Tableau IV. 9: Durées de vie mesurées d'émissions pour différentes transitions émanant des niveaux émetteurs ⁵D₄ et ⁵D₃ des ions Tb³⁺ dopant la matrice cristalline CdF₂

Transition	λ (nm)	τ _{mes} (ms)	τ _{mes} moyenne (ms)
⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	588	4.86	5.20
	⁷ F ₅	543	
	⁷ F ₆	487	
⁵ D ₃ → ⁷ F ₂	460	0.71	0.67
	⁷ F ₃	446	
	⁷ F ₄	429	
	⁷ F ₅	404	

Cette longue durée de vie démontre le rôle important du phénomène de relaxation croisée qui caractérise l'ion Terbium. En outre, en assurant une distance suffisamment petite entre les ions Tb³⁺ par l'augmentation de la concentration de l'ion Tb³⁺.

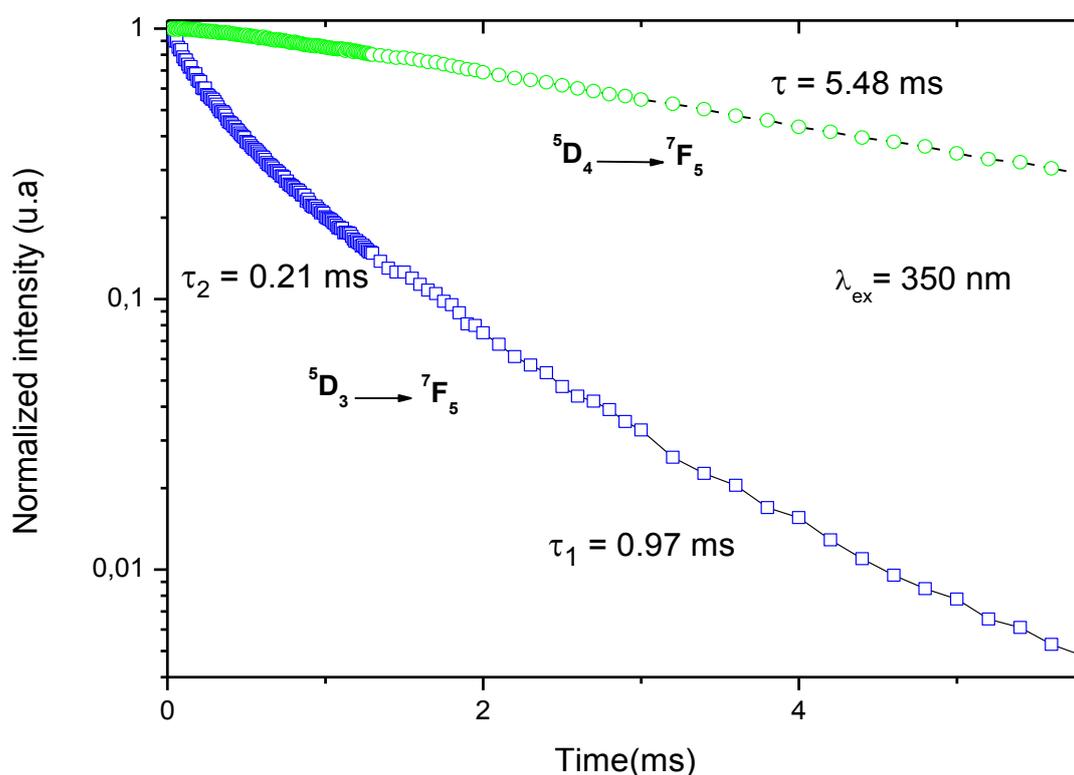


Figure VI. 22: Profils de déclin de luminescence des transitions ⁵D_{3,4} → ⁷F₅ de l'ion Tb³⁺ enregistrés à 300K

IV. 6 Rendement quantique de la fluorescence et Gain optique

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

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

où τ_{rad} est la durée de vie radiative déterminée par l'analyse de JO, et τ_{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]. Les valeurs trouvées pour les deux émissions provenant des deux niveaux émetteurs ⁵D₃ et ⁵D₄ sont donnés dans le tableau IV. 9. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles citées dans la littérature [17, 15] et sont conformes aux normes établies [18]. Pour les transitions ⁵D₄→⁵F_J, la haute valeur obtenue du rendement quantique radiatif reflète le fait que la relaxation multi-phonons est limitée, car l'écart d'énergie entre le niveau ⁵D₄ et ⁷F₀ (15000 cm⁻¹) est bien supérieur à l'énergie de phonons du matériau hôte (384 cm⁻¹).

Dans le cas de la transition ⁵D₃→⁷F₅, l'efficacité quantique est réduite par rapport à la transition de niveau ⁵D₄→⁷F₅. Le niveau ⁵D₃ est dépeuplé par les différents processus et il pourrait être stoppé en faveur de niveau ⁵D₄ ce qui augmente considérablement la population de ce niveau..

Le tableau ci-dessous montre quelques exemples tirés de la littérature de variation de la durée de vie dans des diverses matrices d'accueil. A partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que la durée de vie de nos résultats est cohérente avec c'elles données dans la littérature.

Tableau IV. 10: Comparaison de la littérature de variation de la durée de vie des niveaux émetteurs de l'ion Terbium dans des diverses matrices d'accueil

Niveau	τ_{rad} (ms)	τ_{mes} (ms)	$\eta = \tau_{\text{m}}/\tau_{\text{R}}$	Matrice host	référence
⁵ D ₄	6.35	5.48	0.86	CdF ₂	Ce travail
	2.76	2.56	0.93	PbO-H ₃ BO ₃ -TiO ₂ -AlF ₃ - (Tb ₂ O ₃)	[12]
	5.1	3.5	0.68	NaPO ₃ -BaF ₂ (GdF ₃ /TbF ₃)	[15]
⁵ D ₃	2.81	1.05	0.37	CdF ₂	Ce travail
	3.0	1.5	0.50	NaPO ₃ -BaF ₂ (GdF ₃ /TbF ₃)	[15]

L'amplification étant due essentiellement au phénomène d'émission stimulée. La section efficace d'émission σ_e , doit être la plus grande possible. Nous pouvons remarquer que la durée de vie τ du niveau responsable de l'amplification optique joue également un rôle très important, car elle quantifie la capacité de stockage de l'énergie dans ce niveau. Le paramètre significatif qui nous permettra de quantifier la capacité d'une matrice à générer du gain sera donc le produit $\sigma_e \times \tau_{exp}$. Certains auteurs utilisent également le concept de paramètre de gain optique, défini comme $G = \sigma_e \cdot \tau_{exp}$, pour sélectionner un matériau hôte laser avec une grande stabilité [19]. Dans le cas de notre travail, le paramètre de gain optique se trouve être égale : $G = 19,56 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$ qui est comparable aux autres valeurs données par la littérature [8, 17]. L'émission verte ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), caractérisée par de bons paramètres spectroscopiques rassemblés dans le tableau IV. 11, est un fort potentiel pour l'émission laser à la longueur d'onde de 542 nm.

Tableau IV. 11: Section efficace, durée de vie radiative et mesurée, rendement quantique et gain optique des deux principales transitions visibles bleue ($^5D_3 \rightarrow ^7F_5$) et verte ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)

Transition	λ (nm)	σ_{em} (10^{-22} cm^2)	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)	G ($10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$)
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	412	2.46	2.82	1.05	37	1.323
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	542	8.58	6.36	5.48	86	47.01

IV. 7 Section efficace de gain

Afin d'anticiper puis de modéliser les performances d'un système laser, il est indispensable de connaître de manière précise le gain de la transition étudiée. Dans certains cas, il est très difficile de mesurer ce gain directement et il est alors indispensable de déterminer de manière précise les sections efficaces d'absorption et d'émission par des méthodes spectroscopiques. Nous avons utilisés les valeurs des section efficaces d'absorption et d'émission calculer pésédament pour calculé la section efficace de gain en utilisant l'expression [20].

$$\sigma_g = \beta_g \cdot \sigma_{ém} - (1 - \beta_g) \cdot \sigma_{abs}$$

où β_g est un facteur varier entre (0 – 1), σ_{em} section efficace d'émission et σ_{abs} section efficace d'absorption. Il ressort clairement de la figure (VI. 23) que l'amplification vers 486 nm devient intéressante pour $\beta_g > 0.2$.

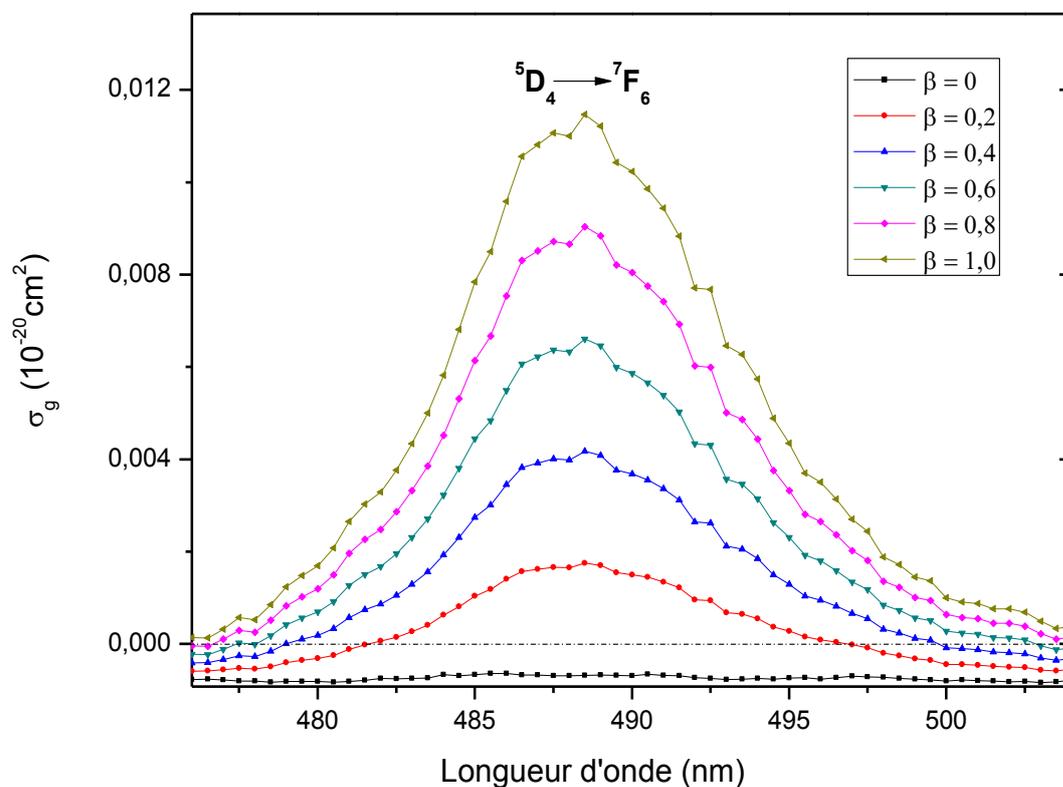


Figure IV. 23: Section efficace de gain pour la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ dans CdF₂:Tb³⁺/Yb³⁺

IV. 7 Phénomène de la relaxation croisée

Il existe plusieurs voies de désexcitations pour les atomes des ions Tb³⁺, cela peut se faire par l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$ ou bien par d'autres voies non radiatives qui englobe plusieurs processus (conversion en chaleur, transfert d'énergie résonant vers un élément de l'environnement de l'ion dopant, quenching par l'environnement, relaxation croisée...). Ces processus sont en compétition et gouvernés par les taux de désexcitation radiatif et non-radiatif (voir figure I. 4).

L'énergie des phonons du monocristal de fluorure de cadmium, est environ 384 cm⁻¹, ce qui reflète le fait qu'il a besoin d'au moins quinze phonons pour remplir l'écarte énergétique (5990 cm⁻¹) entre les deux niveaux $^5D_3 - ^5D_4$ et plus de quarante phonons pour dépeupler le niveau 5D_4 à ses plus bas niveaux d'énergie de l'état fondamental que le

déficit énergétique de ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ est plus de 15000 cm^{-1} , donc la décroissance due aux processus non radiatifs pour ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ peut être ignoré. La différence d'énergie étroitement appariés entre les niveaux 5D_3 et 5D_4 et les niveaux 7F_6 et 7F_0 permet le processus de relaxation croisée entre deux ions Tb³⁺. La figure IV. 24 montre les niveaux d'énergie schématiques de Tb³⁺ dans CdF₂. Après que le niveau 5D_3 d'un Tb³⁺ ion est rempli, le transfert d'énergie issu du phénomène de la relaxation croisée entre un état excité de l'ion Tb³⁺ et un autre ion Tb³⁺ dans l'état fondamental peut se produire, comme décrit par:

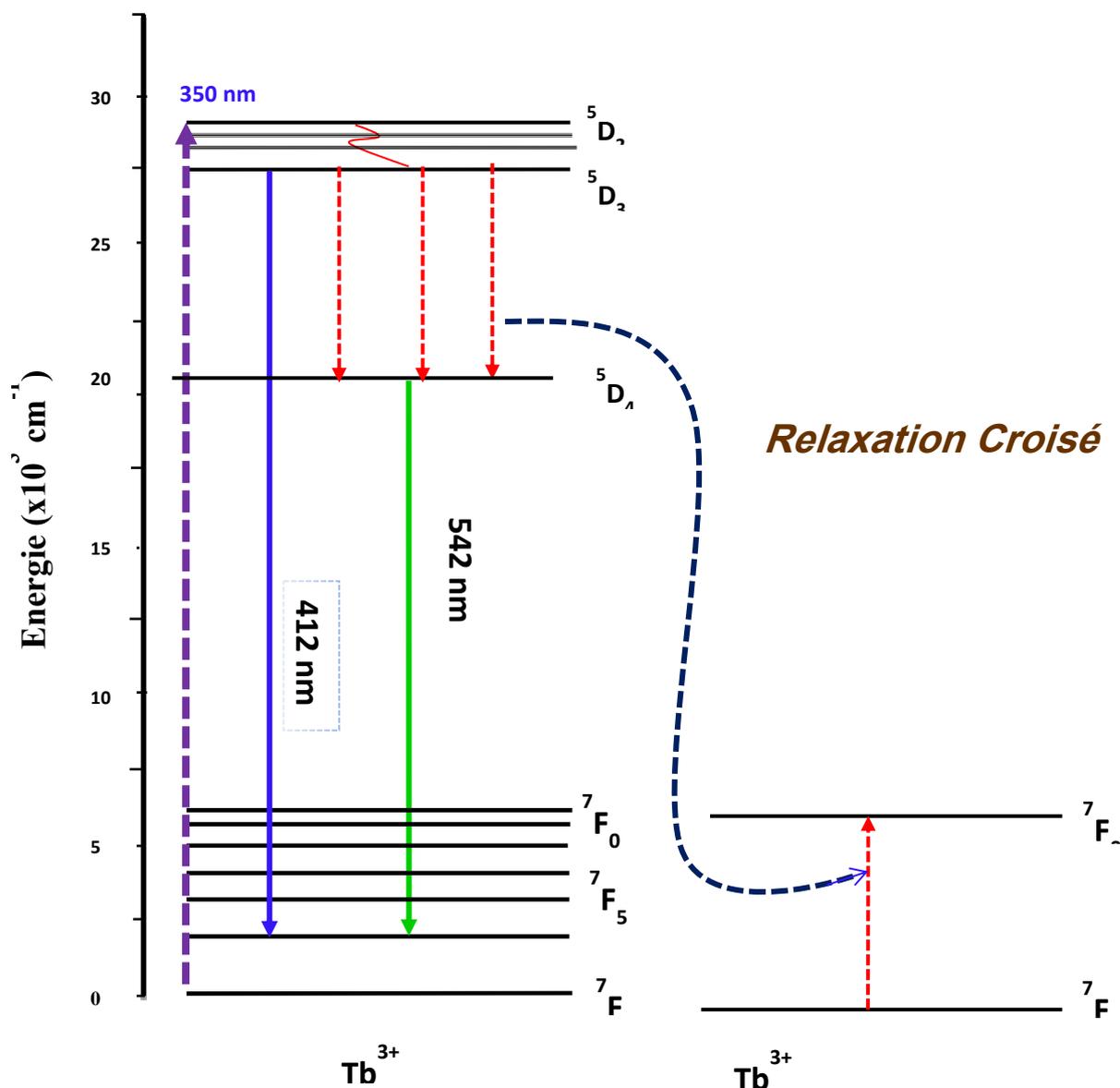
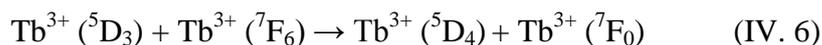


Figure IV. 24: Processus de relaxation croisée entre ions terbium dans la matrice CdF₂

Il est connu que les processus de relaxation croisée dépendent fortement de la distance inter-ion ainsi, il est approprié pour obtenir la distance entre ions Tb³⁺-Tb³⁺ à l'aide de la relation [21]:

$$R = 2\left(\frac{3V}{4\pi nN}\right)^{1/3} \quad (\text{IV. 7})$$

où n est la concentration en ions Tb³⁺(0,01), N est le nombre d'ions Cd²⁺ dans la cellule unitaire CdF₂ (Tb³⁺ ions sont supposés être introduit uniquement dans les sites Cd²⁺), et V est le volume de la cellule unitaire 156,41 10⁻³⁰ m³ dans ce cas. De l'équation (4-4), la valeur inter-distance des ions 1% Tb³⁺ est R = 15,40 Å.

Bibliographie

- [1] A. Izumi, K. Tsutsui, N.S. Sokolov, N.N. Faleev, S.V. Gastev, S.V. Novikov, N.L. Yako vlev. *Journal of Crystal Growth* **150** (1995) 1115
- [2] L.J. Schwalter, R.J. Fathauer, CRC. *Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**(4) (1989) 367
- [3] S. Rai, S. Hazarika, *Opt. Mater.* **30** (2008) 1343
- [4] B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750
- [5] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750
- [6] A.A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*-CRC Press, New York, 1996
- [7] L. Huang, Guanshi Qin, Yusuke Arai, Rajan Jose, Takenobu Suzuki, Yasutake Ohishi, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 093506
- [8] N. Duhamel-Henry, J. L. Adam, B. Jacquier, C. Linarès, *Opt. Mater.* **5** (1996) 197
- [9] H. Takabe, Y. Nageno, K. Morinaga, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1994) 2132
- [10] Jinsu Zhang, Zhendong Hao, Xia Zhang, Yongshi Luo, Xingguang Ren, Xiao-jun Wang, and Jiahua Zhang, *J. A. Physics*, **106** (2009) 034915
- [11] G. Amarnadth, S. Buddhudu, *J. Non-Cryst. Solids* **143** (1992) 252
- [12] B.C. Jamalalah, J. Suresh Kumar, A. Mahan Babu, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, *Physica B.* **404** (2009) 2020
- [13] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals* ~Springer, Berlin (1981)
- [14] S.V.G.V.A. Prasad, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiyah, *J. Lumin.* **127** (2007) 637
- [15] D.K. Sardar, K.L. Nash, R.M. Yow, J.B. Gruber, U.V. Valiev, E.P. Kokanyan, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 083108
- [16] V.K. Rai, S.B. Rai, *J. Solide State Commun.* **132** (2004) 647
- [17] T. Yamashita, Y. Ohisi, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 1883
- [18] D.M. Krol, R.P. Van Stapele, J.H. Haanstra, T. J. A. Popma, G. E. Thomas, A. T.

Vink, J. Lumin. **37** (1987) 293

[19] M. Liao, Z. Duan, L. Hu, Y. Fang, L. Wen, J. Lumin. **126** (2007) 139

[20] C. Labbe " Etudes par absorption dans les états excités de l'ion Er³⁺ dans les matrices fluorées et applications lasers autour de 2,8 μm" Thèse de doctorat. Univ- Caen (2000)

[21] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yee-Shin Chang, Yi-Jing Lin and Chih-Hao Laing J. Phys. Chem. C **111**(2007) 10688

Conclusion

Le but de cette thèse est de mener une étude spectroscopique de l'ion optiquement actifs (Tb^{3+}) pour une émission laser dans le domaine visible pour des cristaux de type fluorure (MF_2 , M : Cd, Ca, Ba Pb...). Le choix des deux ions actif (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 . Dans la première étape, nous avons pu mesurer la section efficace d'absorption dans chacune des transitions à partir du niveau fondamental 7F_6 de l'ion Tb^{3+} dopant la matrices CdF_2 .

Les probabilités de désexcitations radiative d'un certain nombre de transitions en se basant sur le formalisme de Judd-Ofelt et les paramètres $\Omega_{(t=2, 4, 6)}$ en sont déduits. Pour l'ion Terbium.

Les résultats de l'analyse Judd-Ofelt en comparaison avec ceux de la littérature pour des matrices fluorures sont cohérents et conformes aux grandeurs calculées. 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 série 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.

Ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie de l'ion actif Tb^{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).