



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
ANNEE 2018

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de **Doctorat en Sciences**
Option : Matière et rayonnement

Titre

**Etude des matériaux dopés aux ions luminescents
pour le domaine de la photonique**

Par : BITAM ADEL

Devant le jury composé de :

Directeur de Thèse:	KHIARI Saidi	Professeur	Université Chadli Benjedid El Tarf
Président:	DIAF Madjid	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineurs:	MEDDOUR Athmane	Professeur	Université 08 Mai 1945 Guelma
	BOUDJAADAR Djamel	Professeur	E.N.S. E.T Azzaba
	HADJOUJJA Bouzid	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
	BOULMA El-Haine	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba

A Mes Chers Parents

A ma Femme

A mes frères et sœurs

Remerciements

Le présent travail a été initié au sein du laboratoire de physique des lasers, de spectroscopie optique et d'optoélectronique (LAPLASO) du département de physique de l'Université Badji Mokhtar ANNABA.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur KHIARI SAIDI de l'Université de Chadli Benjedid, El-Tarf de m'avoir donné l'opportunité d'entreprendre ce travail de thèse sur la spectroscopie optique des matériaux lasers solides.

Je tiens à remercier le Professeur Diaf Majid directeur du laboratoire LAPLASO de m'avoir accueilli, d'avoir mis à ma disposition l'ensemble des cristaux dopés Er^{3+} ainsi que tout l'appareillage du laboratoire pour mener à bien ce travail et de bien vouloir accepter de présider ce jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Meddour Athmene de l'Université de Guelma d'avoir accordé beaucoup d'attention à ce travail.

Je suis très honoré d'avoir pu compter le Professeur Boudjaadar Djamel de l'école nationale supérieure de Azzaba comme membre de jury de cette thèse et je l'en remercie.

J'adresse également tous mes remerciements envers le Professeur Hadjoudja Bouzid du département de physique de l'Université de ANNABA d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers le Professeur Boulma El-Haine du département de physique de l'Université de Annaba d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'adresse également tous mes remerciements et en particulier à Mr Ghers Mokhtar, Sebais Miloud, Boudina Boubaker, Chaouki bensalem, Reda Fartas, Hani Boubekri et à tous les membres du laboratoire LAPLASO.

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

Résumé

Le but de cette thèse est de faire une étude spectroscopique de l'ion Er^{3+} en tant que ion actif dans la matrice cristalline fluorée BaF_2 . Cette matrice élaborée par la méthode de Bridgman a été choisie principalement pour ses propriétés spectroscopiques proches de celles d'un verre, de plus, il s'agit d'une matrice pourvue d'une bonne conductivité thermique proche de celle du YAG. Elle semble bien être donc un candidat compétitif pour la réalisation de systèmes lasers.

L'analyse de Judd-Ofelt est utilisée pour exploiter des spectres d'absorption à température ambiante afin d'accéder aux trois paramètres Ω dits de Judd-Ofelt de la matrice $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$. Ces valeurs sont les suivantes : $\Omega_2 = 0.95$, $\Omega_4 = 0.98$ et $\Omega_6 = 1.26$ (10^{-20} cm^2) avec un écart type $\delta_{\text{rms}} = 0.134 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Ces paramètres de JO permettent essentiellement d'obtenir les durées de vie radiatives des niveaux émetteurs et les rapports de branchement des différentes transitions.

Des spectres d'émission ont été effectués sous excitation ultraviolette 376 nm pour évaluer la section efficace d'émission verte et rouge pour la matrice étudiée $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$. Cette matrice paraît être prometteuse pour une éventuelle émission laser dans le vert.

Mots clés : Analyse spectroscopique, paramètres spectrales, théorie de Judd-Ofelt, émission laser.

Abstract

The aim of this thesis is to make a spectroscopic study of the Er^{3+} ion as an active ion in the fluoride crystal BaF_2 . This sample is grown by the Bridgman method and was chosen mainly for its spectroscopic properties close to those of a glass. In the other hand, this crystal have a good thermal conductivity close to that of the YAG. It seems to be a competitive candidate for the realization of laser systems.

In the framework of Judd-Ofelt theory, we have recorded absorption spectra at room temperature in order to access to the three Judd-Ofelt parameters of the matrix $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$. These values are as follows: $\Omega_2 = 0.95$, $\Omega_4 = 0.98$ and $\Omega_6 = 1.26$ (10^{-20} cm^2) with a standard deviation $\delta_{\text{rms}} = 0.134 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

These Judd-Ofelt parameters lead us to obtain the radiative lifetime of the excited levels and the branchement ratio of the different transitions between the energy levels.

Emission spectra were performed under 376 nm ultraviolet excitation to evaluate the green and red emission cross section for the studied $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$ matrix. This sample seems promising for a laser emission in the green.

Keywords: Spectroscopic analysis, spectral parameters, Judd-Ofelt theory, laser emission.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى إجراء دراسة طيفية لأيون Er^{3+} باعتباره أيونا فعالا في المصفوفة البلورية BaF_2 . تم اختيار هذه المصفوفة والمحضرة بطريقة بريدجمان لخصائصها الطيفية القريبة من الخصائص الطيفية للزجاج، وعلاوة على ذلك، فهي مصفوفة ذات ناقلية حرارية جيدة قريبة من تلك الخاصة ببلورة YAG؛ مما يجعلها مرشحة لتكون بلورة ممتازة لتحقيق أنظمة الليزر.

إن استخدام التحليل Judd-Ofelt لاستغلال أطيف الامتصاص المسجلة في درجة حرارة الغرفة للوصول إلى الحدود الثلاثة Ω والمسماة حدود Judd-Ofelt للمصفوفة

$BaF_2: 2\% Er^{3+}$. هذه القيم هي: $\Omega_2 = 0.95$ ، $\Omega_4 = 0.98$ ، و $\Omega_6 = 1.26 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ مع انحراف معياري $\delta_{rms} = 0.134 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. تسمح هذه الحدود أساسا من الحصول على مدة الحياة الإشعاعية لمستويات الانبعاث ونسبة الربط لمختلف الانتقالات.

أجريت أطيف الانبعاث بالإثارة بالطول الموجي 376 nm للأشعة فوق البنفسجية لقياس المقطع الفعال للانبعاث الأخضر والأحمر للمصفوفة $BaF_2: 2\% Er^{3+}$. هذه المصفوفة تبدو جيدة لانبعاث ليزر محتمل في المجال الطيفي الأخضر.

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي، الحدود الطيفية، نظرية Judd-Ofelt، الانبعاث الليزري.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Configurations électroniques des ions de terre rare	5
Tableau I-2	Constante de couplage spin-orbite ξ (cm ⁻¹) des ions de terre rare	9
Tableau I-3	Groupe ponctuel et paramètres de champ cristallin des ions de terre rare dans les matrices cristallines	14
Tableau I-4	Nombre de sous niveaux Stark pour un J et une symétrie ponctuelle donnée	16
Tableau II -1	Caractéristiques physiques et structurales de la matrice BaF ₂	25
Tableau III-1	Carrés des éléments de matrice réduits $\left \langle 4f^2 \alpha [SL]J \ U^{(0)} \ 4f^2 \alpha' [S'L']J' \rangle \right ^2$ et $\left \langle 4f^2 \alpha [SL]J \ \vec{L} + 2\vec{S} \ 4f^2 \alpha' [S'L']J' \rangle \right ^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental ⁴ I _{15/2} et les multiplets excités ² S ⁺ _{J'} de l'ion Er ³⁺	57
Tableau IV-1	Positions des bandes d'absorption et sections efficaces intégrées des différents multiplets ² S ⁺ _J (Visibles et Infrarouge) du cristal BaF ₂ : 2% Er ³⁺	69
Tableau IV-2	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$	70
Tableau IV-3	Valeurs des paramètres de la Judd-Ofelt pour les matrices fluorées	71

Tableau IV-4	Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice BaF_2	72
Tableau IV-5	Rendement quantique de certaines émissions radiatives des ions Er^{3+}	80

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure I-1	Niveaux d'énergie des ions trivalents de terre rare (TR ³⁺) obtenus par Dieke	4
Figure I-2	Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Er ³⁺	7
Figure I-3	Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration 4f ^N	10
Figure I-4	Absorption d'un photon d'énergie hv, émission spontanée et émission stimulée	19
Figure I-5	Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE)	20
Figure I-6	Transfert d'énergie résonnant avec retour à l'état fondamental	21
Figure I-7	Principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée	22
Figure I-8	Mécanisme de transfert d'énergie du type up-conversion	22
Figure II-1	Technique d'élaboration de Czochralski	27
Figure II-2	Principe de la méthode de tirage de Bridgman	29
Figure II-3	Diagramme DRX du monocristal BaF ₂ : Er ³⁺	30
Figure II -4	Structure de type fluorine	31
Figure II-5	Symétrie tétragonale C _{4v}	33
Figure II-6	Symétrie trigonale C _{3v}	33
Figure II-7	Symétrie orthorhombique C _{2v}	34
Figure II-8	Symétrie tétragonale C _{4v}	35
Figure II-9	Symétrie trigonale C _{3v} (I)	35
Figure II-10	Symétrie trigonale C _{3v} (II)	36
Figure II-11	Symétrie cubique O _h	36
Figure II-12	Spectrophotomètre Cary 500	38
Figure II-13	Spectrophotomètre Perkin Elmer LS -50B	39
Figure III-1	Processus d'up conversion sous excitation du niveau ⁴ I _{13/2}	60

Figure III-2	Processus d'up-conversion sous excitation du niveau $^4I_{11/2}$	61
Figure III-3	Processus d'up-conversion sous excitation du niveau $^4I_{9/2}$	62
Figure III-4	Processus d'up-conversion sous excitation du niveau $^4F_{9/2}$	63
Figure IV-1	Spectre d'absorption dans la région infrarouge à température ambiante de BaF ₂ : 2% Er ³⁺	66
Figure IV-2	Spectre d'absorption dans la région visible à température ambiante de BaF ₂ : 2% Er ³⁺ .	67
Figure IV-3	Domaine de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Er ³⁺ dans la matrice BaF ₂	68
Figure IV-4	Spectre d'excitation à température ambiante de BaF ₂ : 2 % Er ³⁺	75
Figure IV-5	Spectre des fluorescences (bleue, verte, rouge) sous une excitation de 376 nm de l'ion Er ³⁺ dans la matrice BaF ₂ à température ambiante	76
Figure IV-6	Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation UV du niveau $^4G_{11/2}$ des ions Er ³⁺ .	77
Figure IV-7	Spectres d'émission résolus en temps de BaF ₂ : 2% Er ³⁺ enregistrés à température ambiante	78
Figure IV-8	Courbe de déclin de fluorescence verte du niveau $^4S_{3/2}$ de BaF ₂ : 2% Er ³⁺	79
Figure IV-9	Courbe de déclin de fluorescence rouge du niveau $^4F_{9/2}$ de BaF ₂ : 2 % Er ³⁺	79
Figure IV- 10	Spectre de section efficace d'émission du multiplet $^4S_{3/2}$ obtenu par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg	81

Liste des Symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

e : Charge de l'électron

ϵ_0 : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

Δ_i : Opérateur laplacien de l'électron numéro i

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

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

l_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

a, c : Paramètres de maille

h : Constante de Planck

\vec{P} : Polarisation électricité

$\chi = \text{Suceptibilité}$

λ : Longueur d'onde

ω : Fréquence

τ_r : Durée de vie radiative

I(t): Intensité de fluorescence

T: Température

$\xi(r_i)$: Constante spin orbite

H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin

$C^{(k)}$: Opérateur tensoriel

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

B_k^q : Paramètres du champs cristallin

\vec{E} : Champ électrique \vec{H} : Champ magnétique

α : polarisation

$|JM\rangle$: Vecteur ket

\vec{P} : Moment dipolaire électrique

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

\vec{M} : Moment dipolaire magnétique

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

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

$f_{JJ'}^{DE}$: Force d'oscillateur dipolaire électrique

$f_{JJ'}^{DM}$: Force d'oscillateur dipolaire magnétique

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

Table des matières

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Spectroscopie de base des ions de terre rare	
I- Les ions de terre rare rares dans les matrices solides : propriétés spectroscopiques.....	3
I-1 Structure électronique de l'ion Erbium	6
I-2 Termes et multiplets de l'ion Er^{3+}	6
I-3 Hamiltonien de L'ion libre.....	7
I-4 Ordre de grandeur des différentes perturbations sur la configuration $4f^n$	9
I-5 Théorie du champ cristallin	11
I-6 Levée de dégénérescence par action du champ cristallin	14
I-7 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare.....	16
I-7-1 Absorption	17
I-7-2 Emission spontanée.....	17
I-7-3 Emission stimulée.....	18
I-7-4 Emission Stokes et Anti-Stokes.....	19
I-7-5 Absorption dans l'état excité.....	20
I-8 Transfert d'énergie entre les ions de terre rare.....	20
I-9 Transfert d'énergie par up-conversion	22
Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration, d'absorption et d'émission	
II Matrice fluorée BaF_2	24
II-1 Propriétés de la matrice BaF_2	24
II-2 Caractéristiques physiques et structurales des matrices fluorées.....	24
II-3 Technique d'élaboration des cristaux.....	26
II-3-1 Technique de Czochralski.....	26
II-3-1-1 Principe de la méthode.....	26
II-3-1-2 Avantages de la méthode.....	26
II-3.2 Méthode de Bridgman.....	27
II-3-3 Spectre de diffraction des rayons X du cristal BaF_2 : 2% Er^{3+}	29
II-4 Structure cristallographique des fluorites.....	30
II-5 Caractéristiques multistes des cristaux MF_2	32
II -6 Insertion de l'ion Ln^{3+} dans les fluorites	32
II-6-1 Compensation par un anion F^- interstitiel.....	32

II-6-2 Cation monovalent (Na+)	34
II-6-3 Anion divalent.....	35
II -6-4 Site cubique	36
II-7 Enregistrement des spectres d'absorption, d'émission	37
II-7-1 Spectres d'absorption à température ambiante.....	37
II-7-2 Spectres d'émission à température ambiante.....	37
II-7-3 Spectres de déclin de fluorescence.....	40
II-8 Section efficace d'émission stimulée: Méthode de Fuchtbauer Ladenburg.....	40

Chapitre III : Formalisme de Judd – Ofelt

III-1 Présentation du formalisme de Judd-Ofelt	43
III-1-1 Transitions dipolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques.....	43
III-1-1-1 Probabilités et forces de transitions radiatives.....	43
III-1-1-2 Forces d'oscillateur.....	46
III-1-2 Calcul des forces de transition radiative.....	46
III-1-2-1 Forces de transition dipolaire magnétique.....	46
III-1-2-2 Forces de transition dipolaire électrique- Analyse de Judd-Ofelt.....	47
III-1-2-2-1 Approximation de Judd-Ofelt.....	47
III-1-2-2-2 Déterminations des paramètres Ω_t	49
III-1.2.3 Cas des cristaux uniaxes.....	52
III-1-2-3 -1 Polarisation de la lumière dans un cristal uniaxe.....	52
III-1-2-3-2 Calcul des forces de transition dans un cristal uniaxe.....	53
III-1-2-3-2-1 Cas général	53
III-1-3 Règles de sélection	54
III-1-3 -1 Transitions dipolaires électriques forcées.....	54
III -1-3-2 Transitions dipolaires magnétiques.....	55
III-1-4 Calcul des probabilités de transitions radiatives	55
III-1-5 Éléments de matrice réduits	56
III-1-5-1 Éléments de matrice réduits de l'opérateur U^t	56
III -1-5-2 Éléments de matrice réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$	57
III -1-5-3 Cas du doublet : $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$	58
III -1-5-4 Cas du doublet : $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$	58
III -1-6. Différents mécanismes d'up-conversion de l'ion Er^{3+}	58

1) Excitation du niveau $^4I_{13/2}$	59
2) Excitation du niveau $^4I_{11/2}$	60
3) Excitation du niveau $^4I_{9/2}$	61
4) Excitation du niveau $^4F_{9/2}$	62

Chapitre IV: Résultats expérimentaux et interprétation

IV-1 Spectres d'absorption de BaF ₂ : 2% Er ³⁺ à température ambiante.....	66
IV-1-1 Domaine, longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ et sections efficaces intégrées	
$\int \sigma_{abs} d\lambda$ des transitions $^4I_{15/2}$ vers les différents niveaux excités $^{2S+1}L_J$ de l'ion Er ³⁺	67
IV-2 Spectre d'excitation de la matrice cristalline BaF ₂ : 2% Er ³⁺	75
IV. 3 Spectres d'émission de BaF ₂ : 2% Er ³⁺	75
IV-3-1 Mécanisme d'excitation à 376 nm de l'ion erbium dans BaF ₂ : 2% Er ³⁺	76
IV-3.2 Analyse du déclin de la fluorescence verte.....	77
IV-3-3 Rendement quantique des émissions.....	80
IV-3. 4 Calibrage du spectre de fluorescence en unité de section efficace.....	80
Conclusion	83

Introduction

Introduction

Depuis des décennies, les cristaux de fluorures alcalino-terreux de type MF_2 optiquement actifs ont fait l'objet de recherches intensives car ils sont considérés comme des candidats potentiels pour des applications très variés. Actuellement, ces matériaux connaissent de nombreuses applications : conception et développement de dispositifs optiques tels que les amplificateurs, des matériaux de stockage optiques, des convertisseurs de lumière, des capteurs et des lasers accordables.

En outre, les cristaux de type MF_2 dopés par des ions de terre rare (TR^{3+}) suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés optiques. L'une des applications les plus connues et réputées est le laser YAG : Nd^{3+} .

Les ions de terres rares (TR^{3+}) font partie des éléments de la famille des lanthanides. Ces ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine de longueur d'onde en allant de infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. Les recherches actuelles sur les ions Er^{3+} sont axées principalement dans les domaines d'émission vertes et rouges ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) qui peuvent émettre grâce à des phénomènes d'up-conversion mais aussi sur toutes les transitions, comme par exemple les émissions infrarouges émanant des transitions ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

Plan de cette thèse :

Dans le premier chapitre, il y'a eu lieu d'évoquer les principales propriétés optiques des ions de terres rares : configuration électronique, spectre d'énergie, théorie des groupes, connaissances fondamentales pour bien assimiler les phénomènes physiques à étudier.

Le second chapitre est dédié aux propriétés structurales, à la technique d'élaboration de la matrice BaF_2 , aux techniques de caractérisation par diffraction X (DRX), d'absorption, d'excitation, d'émission et de déclin de fluorescence.

Le troisième chapitre est réservé à la théorie de Judd-Ofelt pour calculer les paramètres spectroscopiques Ω_i dits de Judd-Ofelt. Ces paramètres permettent l'accès aux forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques, aux probabilités d'émission

spontanée qui donnent lieu aux durées de vies radiatives et aux rapports de branchements des transitions entre les différents niveaux d'énergie de l'erbium (Er^{3+}).

Le dernier chapitre rassemble tous les résultats expérimentaux obtenus sur le cristal fluorure alcalino-terreux BaF_2 dopé par l'ion Er^{3+} et leur traitement.

Chapitre I :
Spectroscopie de base des ions
de terre rare

I- Les ions de terre rare dans les matrices solides : Propriétés Spectroscopiques

Les propriétés optiques particulières des ions de terre rare trouvent leur origine dans la structure électronique incomplète du sous-niveau 4f. Elles sont liées, entre autres, aux transitions $4f^n \rightarrow 4f^n$ ($1 \leq n \leq 13$). Les électrons du niveau 4f sont protégés de l'environnement par les niveaux 5s et 5p dont le remplissage électronique est complet. De ce fait, dans une solution solide, les ions de terre rare sont assez peu sensibles à la nature (solide cristallin ou amorphe) de la matrice hôte ou aux vibrations des atomes voisins. Compte tenu de cela :

- les transitions électroniques sont peu élargies à température ambiante.
- les transitions non radiatives sont faibles devant les transitions radiatives.
- l'effet du champ cristallin peut être vu comme une perturbation de l'ion libre.

Les transitions optiques des ions de terres rares se distinguent par leur exceptionnelle finesse, particulièrement à basse température (4K). Cette propriété les a placés au cœur des nombreuses applications allant du stockage de l'information aux mémoires quantiques [1–5].

Les ions de terre rare (**Tableau I-1**) appartiennent à la famille des lanthanides. Situés dans la cinquième période de la classification de Mendeleïev et débutant par l'ion Lanthane La^{3+} qui est optiquement inactif, les lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne incomplète. Les ions optiquement actifs correspondent aux ions à partir du Cérium (Ce^{3+}) qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f jusqu'à l'Ytterbium (Yb^{3+}) caractérisé par une couche $4f^{13}$ avec un seul électron manquant. Enfin, le Lutécium Lu^{3+} possédant une couche 4f complète est comme le lanthane optiquement inactif. Dans notre cas l'ion trivalent Erbium (Er^{3+}) a la configuration électronique fondamentale $[\text{Xe}] 4f^{11}$. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p. Physiquement, cela signifie que les fonctions d'onde des électrons 4f sont en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celle associées aux électrons 5s et 5p. La conséquence d'une telle propriété est l'influence relativement faible des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est introduit dans un solide ionique.

L'effet du champ cristallin des ions ligands est donc considérablement réduit et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sont proches de ceux correspondant à l'ion libre. Ces niveaux d'énergie ont été reportés (**Figure I-1**) de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [6].

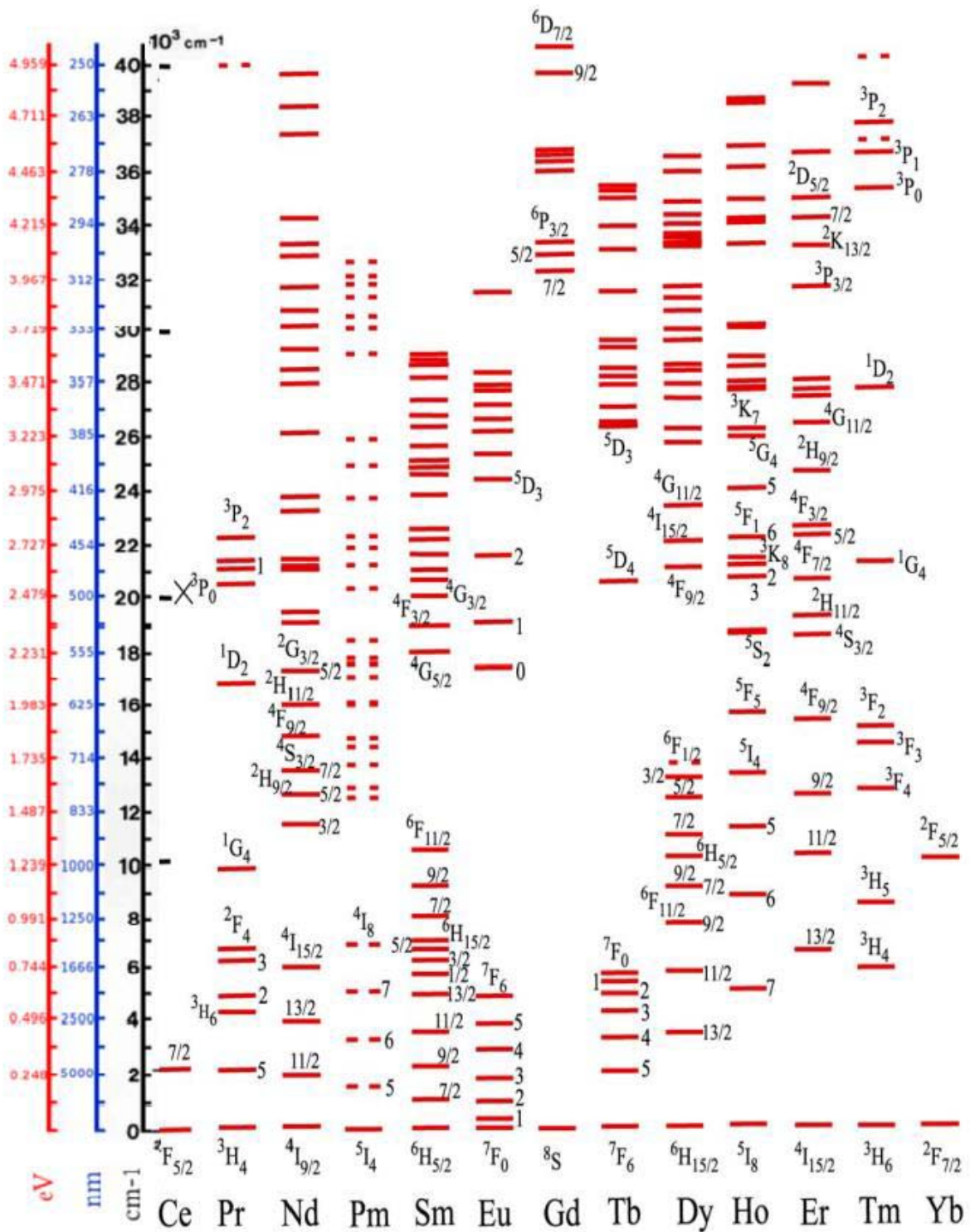


Figure I-1: Niveaux d'énergies des différents ions trivalents de terres rares obtenus par Dieke [6].

La couche 4f présente également une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches 5s et 5p qui lui sont pourtant inférieures en énergie. Ce confinement de l'orbital 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la

série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures et du champ cristallin.

Tableau I-1: Configurations électroniques des ions de terre rare.

Numéro atomique Z	Élément chimique	Configuration électronique des ions de terre rare	Niveau fondamental Ln ³⁺
57	Lanthane (La)	[Xe]4f ⁰	¹ S ₀
58	Cérium (Ce)	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
59	Praséodyme (Pr)	[Xe]4f ²	³ H ₄
60	Néodyme (Nd)	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
61	Prométhium (Pm)	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
62	Samarium (Sm)	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
63	Europium (Eu)	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
64	Gadolinium (Gd)	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
65	Terbium (Tb)	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
66	Dysprosium (Dy)	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
67	Holmium (Ho)	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
68	Erbium (Er)	[Xe]4f ¹¹	⁴I_{15/2}
69	Thulium (Tm)	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
70	Ytterbium (Yb)	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
71	Lutétium (Lu)	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

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

La contraction de l'orbitale 4f connue sous le nom de « contraction des lanthanides » fait la particularité de ces ions et se reflète dans un bon nombre de leurs propriétés. Ce confinement de l'orbital 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc

protégés des influences électrostatiques extérieures et du champ cristallin. Les orbitales 4f étant des orbitales profondes, subissent très peu l'influence de l'environnement. Le couplage spin-orbite est plus important que le champ cristallin. Ainsi, dans les complexes des terres rares, les bandes d'absorption dues aux transitions f-f ne subissent pas l'élargissement dû aux vibrations des ligands et sont donc très étroites et bien résolues.

I-1. Structure électronique de l'ion Erbium

L'erbium est un atome de terre rare, son numéro atomique est 68. L'ion Er^{3+} se trouve sous la forme trivalente de configuration $[\text{Xe}] 4f^{11}$. L'orbitale qui nous intéresse est l'orbitale 4f qui contient 11 électrons. La transition entre le premier état excité $^4\text{I}_{13/2}$ et le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ est particulièrement intéressante pour certaines applications, car elle produit des photons avec une longueur d'onde de 1,54 μm .

I-2. Termes et multiplets de l'ion Er^{3+}

Les multiplets sont notés $^{2S+1}\text{L}_J$, La valeur du nombre quantique L détermine l'état : L se note **S, P, D, F, G, H, I, K**, selon que L prend respectivement les valeurs **0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7**.

La sous-couche électronique 4f de l'ion Er^{3+} possède onze électrons optiquement actifs. L'ion Er^{3+} possède 12 doublets (figure I-1) (^2P , $^2\text{D}(1)$, $^2\text{D}(2)$, $^2\text{F}(1)$, $^2\text{F}(2)$, $^2\text{G}(1)$, $^2\text{G}(2)$, $^2\text{H}(1)$, $^2\text{H}(2)$, ^2I , ^2K et ^2L) et 5 quartets (^4S , ^4D , ^4F , ^4G et ^4I) [7].

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

Les recherches sont axées principalement sur les deux transitions $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$) et $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ($\lambda = 2.8 \mu\text{m}$). La première transition est utilisée en télécommunication [8] ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$) ou en télémétrie car la longueur d'onde correspond à des lasers de sécurité oculaire [9] et la deuxième émission correspond à la technique L.I.D.A.R (radar lumineux) domaine de transparence de l'atmosphère.

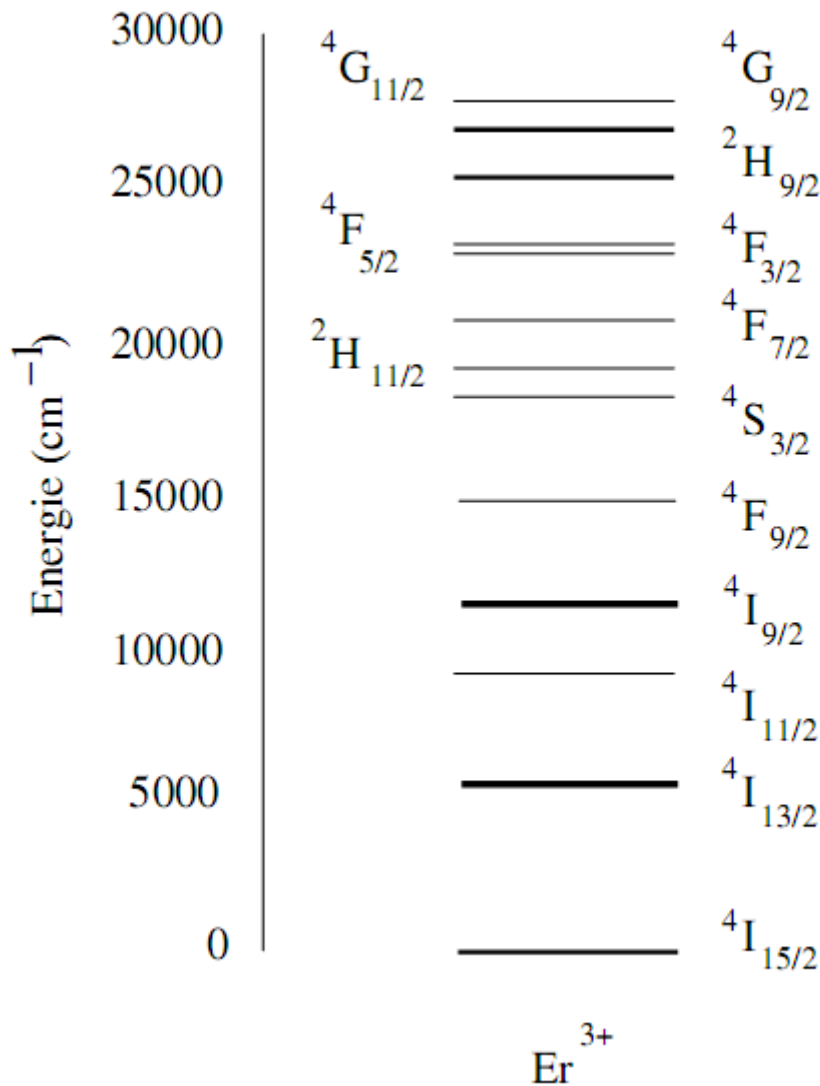


Figure I-2: Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} .

I-3. Hamiltonien de l'ion libre

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

Puisque l'électron est une particule chargée possédant un moment angulaire orbital et un moment cinétique de spin et se déplaçant dans un champ électrique central. Les interactions prépondérantes sont l'interaction de Coulomb et le couplage spin-orbite. Les interactions magnétiques entre les électrons ou entre les électrons et le noyau sont très faibles dans notre cas, peuvent être négligées. L'hamiltonien de l'ion libre s'écrit donc :

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

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

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

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

l'on peut aussi écrire sous la forme :

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

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

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

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

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

où $\xi(r_i)$ est le paramètre de couplage spin-orbite et \vec{l}_i et \vec{s}_i sont les moments angulaires orbitaux et de spin de l'électron $4f$ ou $5d$ considéré. $\xi(r_i)$ est la constante de couplage spin-orbite pour le terme considéré, positive si la couche est moins qu'à moitié pleine, négative si elle est plus que demi remplie (tableau I-2).

λ est relié à ζ par:

$$\lambda = \pm \zeta / 2S \quad (I-7)$$

le signe (+) étant valable pour une couche moins que demi-complète et le signe (-) pour une couche plus que demi-complète.

Tableau I-2 : Constante de couplage spin-orbite ξ (cm^{-1}) des ions de terres rares.

Configuration	Ion TR^{3+}	λ	ξ	Configuration	Ion TR^{3+}	λ	ξ
$4f^1$	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^{3+}	221	1326	$4f^{13}$	Yb^{3+}	-2940	2940
$4f^7$	Gd^{3+}	0	1450				

I-4. Ordre de grandeur des différentes perturbations sur la configuration $4f^n$

- Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions Lanthanides sont dégénérés en $14!/n!(14-n)!$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations.
- La répulsion coulombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .
- Le couplage spin-orbite fait éclater ces termes en niveaux de structure fine (multiplets $^{2S+1}L_J$) dégénérés $(2J+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3 cm^{-1} .
- L'effet du champ cristallin (champ électrique), qui fait éclater chaque niveau de structure fine en sous-niveaux Stark, de l'ordre de 10^2 cm^{-1}

L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets et représenté sur la **figure I-3**.

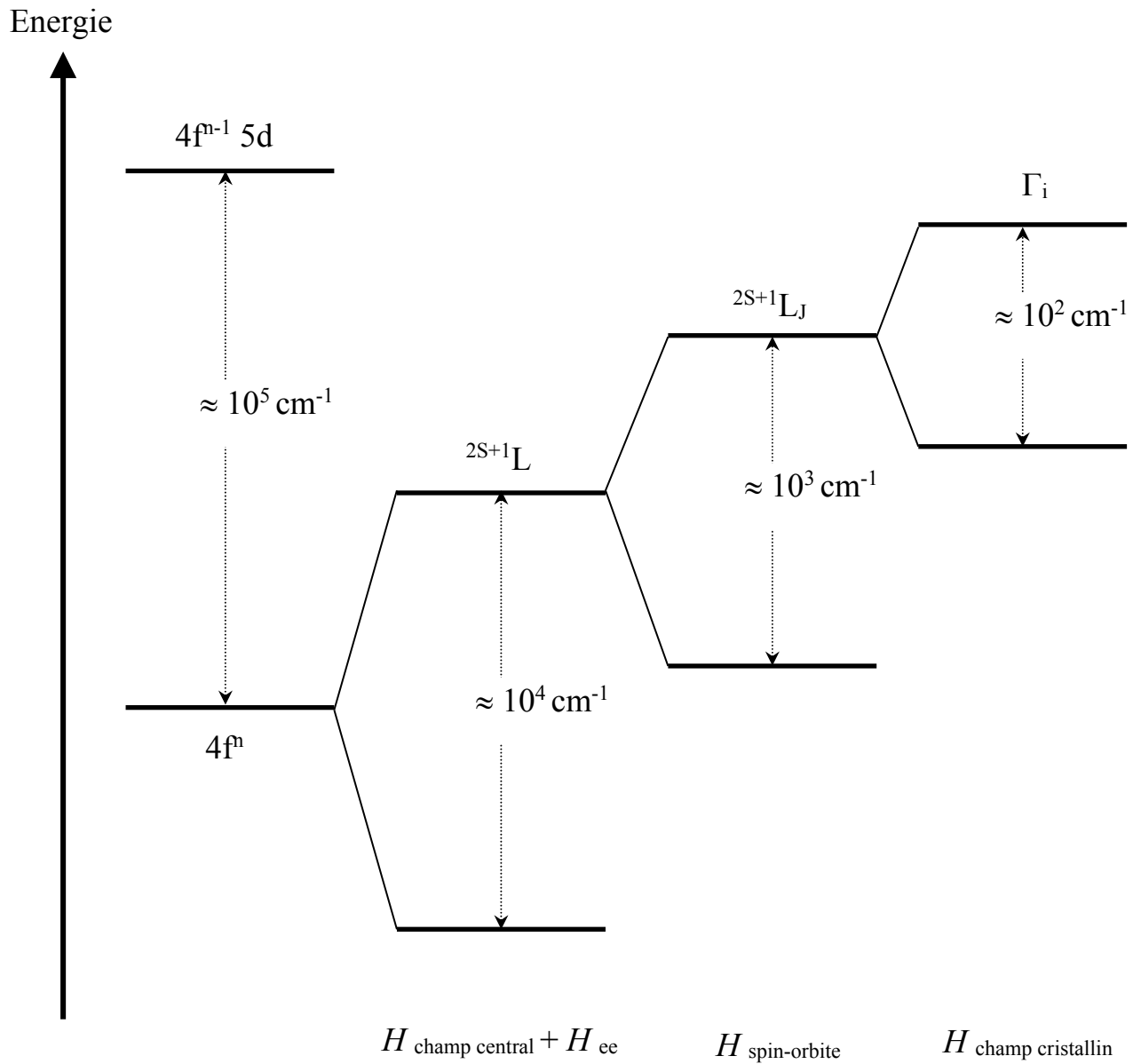


Figure I-3. Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ [9].

I-5. Théorie du champ cristallin

Lorsque un ion dopant est introduit dans une matrice cristalline ou dans un verre, l'environnement ne possède jamais une symétrie sphérique parfaite. En effet l'ion est alors entouré d'ions ligands placés dans une disposition géométrique spécifique du site occupé.

Dans la plupart des cas, l'ion se substitue à un cation dans un ou plusieurs sites spécifiques et est entouré d'anions oxygène, fluor, chlore ou brome. Une interaction coulombienne a alors lieu entre l'ion dopant et les ions de la matrice hôte et le traitement mathématique de cette nouvelle interaction est effectué dans le cadre de "théorie du champ cristallin".

L'interaction avec le champ cristallin est en effet un problème compliqué et des approximations doivent être considérées. Ainsi, le problème peut être traité en utilisant le modèle empirique des charges ponctuelles. Ce modèle néglige donc la distribution spatiale des charges autour du noyau des ions de la matrice ainsi que le recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons optiquement actifs de l'ion dopant avec celles des ions ligands. Le problème devient alors un calcul d'effet Stark produit par un environnement de charges une certaine symétrie. Ce calcul nécessite cependant l'utilisation de paramètres de champ, qui sont déterminés en ajustant les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux issus des études des propriétés spectroscopiques de l'ion dans la matrice d'accueil. Ces paramètres ajustables contiennent alors de façon implicite les effets liés à la matrice, aux rayons ioniques ou aux formes des orbitales des électrons. L'hamiltonien d'un ion placé dans un champ cristallin contient donc un terme H_{cc} supplémentaire par rapport à l'hamiltonien de l'ion libre :

$$H=H_0 + H_{SO} + H_{cc} \quad (I-8)$$

L'hamiltonien H_{cc} d'interaction avec les ions ligands est donné par l'expression :

$$H_{cc} = \sum_i eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (I-9)$$

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

$$V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_j \frac{Z_j \cdot e}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{I-10})$$

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

$$(C_q^{(k)})_i = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{I-11})$$

ce qui donne :

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_k^q (C_q^{(k)})_i \quad (\text{I-12})$$

Les paramètres B_k^q sont les paramètres de champ cristallin, leur calcul ab initio est possible [10] mais en raison de la complexité du problème à traiter, les résultats obtenus ne sont pas toujours satisfaisants. Ces paramètres peuvent s'exprimer en fonction des intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant :

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \quad (\text{I-13})$$

Si les intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ [11] sont indépendantes de la matrice hôte, les paramètres A_k^q décrivent en fait le champ cristallin d'un site d'une matrice cristalline particulière indépendamment de l'ion dopant.

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

Les paramètres B_k^q du champ cristallin sont étroitement liés à la symétrie locale (renseignement sur la structure cristalline).

Les paramètres B_k^q sont donc caractéristiques de l'influence de l'environnement cristallin sur les états d'énergie $^{2S+1}L_J$.

Les opérateurs $(C_q^{(k)})$ quant à eux sont des opérateurs tensoriels de moments angulaires et sont directement liés aux harmoniques sphériques.

Le nombre de paramètres B_k^q à considérer pour la description du champ cristallin dépend de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. Le groupe ponctuel associé à ce site est en fait un groupe d'opérations de symétrie (rotation par rapport à un axe, réflexion par rapport à un plan et inversion par rapport à l'origine). D'après la loi de Curie [11], l'hamiltonien de champ cristallin doit rester invariant pour l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Par conséquent, certains paramètres B_k^q [13] peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente. Les intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ ne dépendent pas de la matrice d'accueil, les paramètres A_k^q représentent les composantes du champ cristallin, sont liés à la symétrie du site occupé par l'ion dopant. Selon la symétrie du site occupé par l'ion dopant, l'action du champ cristallin sur le même ion dopant peut varier. En plus, A_k^q traduit la force du potentiel des ligands et le signe de A_k^q dépend de l'environnement. Le nombre de paramètres B_k^q à considérer dépend de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. Le groupe ponctuel associé à ce site est un groupe d'opérations de symétrie : réflexion /un plan, inversion /à l'origine, et rotation autour d'un axe.

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. L'identification des sous-niveaux Stark est aisée lorsque la matrice est monosite (l'ion dopant occupe un seul site de symétrie donnée). Par contre, lorsque l'ion actif occupe plusieurs sites de symétrie différente dans la matrice, l'identification des sous-niveaux Stark devient compliquée et la détermination des B_k^q devient difficile.

D'après la loi de Curie, l'hamiltonien du champ cristallin doit rester invariant par l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel. Par conséquent, certains paramètres B_k^q peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente.

Les paramètres du champ cristallin autorisés par les symétries d'un groupe ponctuel sont regroupés dans le **tableau I-3** :

Tableau I-3 : Groupe ponctuel et paramètres du champ cristallin des ions de terre rare dans les matrices cristallines.

Groupe ponctuel	Système cristallin	Paramètres du champ cristallin
O_h, T_d, O, T_h, T	Cubique	$B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
$D_{6h}, D_{3h}, D_6, C_{3h}, C_{6v}$ C_{3h}, C_6	Hexagonal	$B_2^0, B_4^0, B_6^0, \text{Re}(B_6^6)$
D_3, D_{3d}, C_{3v}	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, \text{Re}(B_6^3), \text{Re}(B_6^6)$
C_3, C_6	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, B_6^3, B_6^6$
$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4$	Tétragonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
C_4, C_{4h}, S_4	Tétragonal	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4), B_6^0, B_6^4$
D_2, D_{2h}, C_{2v}	Orthorhombique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4),$ $B_6^0, \text{Re}(B_6^2), \text{Re}(B_6^4), \text{Re}(B_6^6)$
C_2, C_{2h}, C_{1h}	Monoclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, B_4^2, B_4^4, B_6^0, B_6^2, B_6^4, B_6^6$
C_1, C_i	Triclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^1), B_2^2, B_4^0, B_4^1, B_4^2, B_4^3, B_4^4,$ $B_6^0, B_6^1, B_6^2, B_6^3, B_6^4, B_6^5, B_6^6$

I-6. Levée de dégénérescence par action du champ cristallin

L'effet du champ cristallin sur l'ion dopant est de briser la symétrie sphérique qui caractérise l'ion libre et d'induire un éclatement supplémentaire des niveaux en sous-niveaux Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark dépend de la symétrie du champ électrique créé par les ions ligands, d'une de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. L'éclatement moyen de sous-niveaux Stark [12] dépend d'une part de l'environnement cristallin mais également des électrons optiquement actifs. Selon la nature de l'ion dopant, trois cas à considérer :

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

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

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

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

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

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

Tableau I-4: Nombre de sous niveaux Stark pour un J et une symétrie ponctuelle donnée [12].

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

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

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

I-7. Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare

Les ions de terre rare excités par un rayonnement électromagnétique se dés excitent de manière radiative (émission de photon) mais également par différents phénomènes non radiatifs. L'interaction des ions de terre rare avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification.

I-7-1. Absorption

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit sur la figure I. 4,

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-DO(\lambda)} \quad (\text{I-14})$$

Où : I_0 étant l'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée.

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

$DO(\lambda)$: la densité optique.

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

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

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-N\sigma_{abs}L} \quad (\text{I-15})$$

$$\text{Où } \sigma_{abs}(\lambda) = 2.3 \times \frac{DO(\lambda)}{N_{totale}L} \quad (\text{I-16})$$

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

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

Les mesures de section efficace d'absorption peuvent se déduire à partir des enregistrements des spectres d'absorption. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à deux faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde λ puis séparé en deux faisceaux de même intensité, le faisceau de référence d'intensité I_0 et le faisceau traversant l'échantillon d'intensité $I_t(\lambda)$.

I-7-2. Emission spontanée

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

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

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (\text{I-17})$$

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

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{I-18})$$

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

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (\text{I-19})$$

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

$$\beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau_{rad} \quad (\text{I-20})$$

I-7-3. Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la **figure I-4**.

L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée. Pour être efficace, il faut que:

- **l'émission stimulée domine l'absorption**. Par conséquent, il faut que $N_2 \gg N_1$ (N_1 , N_2 la population des niveaux 1 et 2) c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.
- **l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée**, ce qui est le cas si la densité de flux de photons $\rho(\nu)$ est élevée. Pour cela, le milieu amplificateur doit être placé dans une cavité laser composée de deux miroirs parallèles, l'un étant réfléchissant à 100% et le second à 95-99 %, à la longueur d'onde laser. Sous une excitation optique ou électrique, le matériau

laser émet un rayonnement, qui est amplifié dans la cavité laser. En sortie du miroir transmettant à 1-5 %, un faisceau de lumière intense et cohérente est obtenu.

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

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

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

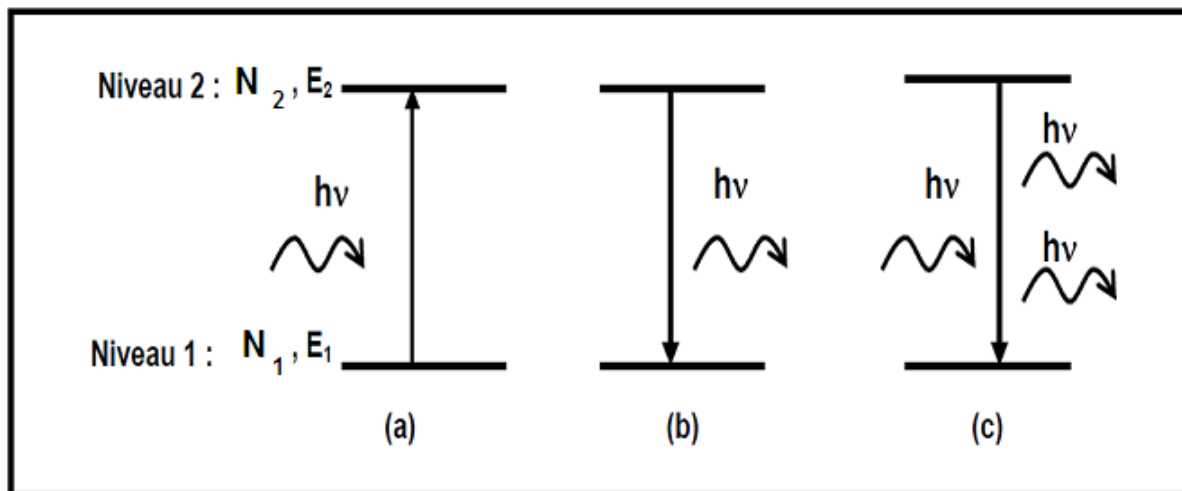


Figure I- 4: (a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 : $h\nu = E_2 - E_1$.

(b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$, émis dans n'importe quelle direction de l'espace.

(c) Emission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$, sous l'effet d'un photon incident d'énergie $h\nu$. Les deux photons émis sont identiques : même fréquence, même phase, même direction. Ils sont dits cohérents.

I-7-4. Emission Stokes et anti-Stokes

L'énergie des photons émis est, en général inférieure ou égale à celle des photons excitateurs, on parle ici de la luminescence Stokes. Par contre, la luminescence est dite anti-Stokes lorsque deux (ou plus) photons de basse énergie sont convertis en un photon d'énergie supérieure. Les mécanismes d'excitation de la fluorescence anti-Stokes des ions Er^{3+} peuvent être classés en deux grandes catégories : la première met en jeu un seul ion, et l'émission est obtenue par le mécanisme de l'absorption dans l'état excité (ESA) [13]. La deuxième fait intervenir deux ions et l'émission est produite par le mécanisme de transfert d'énergie (transfert d'énergie ou l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) [14]. Il faut signaler qu'aucun de ces mécanismes n'intervient jamais seul mais peut être prédominant par rapport aux autres selon les caractéristiques expérimentales. Dans le cas de l'Erbium (Er^{3+}),

l'absorption dans l'état excité (Excited State Absorption (ESA)) d'un niveau électronique métastable à faible concentration ($< 0,1$ at.%) et le transfert à l'état excité (excited-state transfer) à forte concentration ($> 0,1$ at.%) sont les deux principales processus d'up-conversion [15].

I-7-5. Absorption dans l'état excité

L'absorption dans l'état excité AEE (Excited State Absorption (ESA)) est un processus d'up-conversion (figure I.5). Ce processus est d'autant plus probable que le niveau émetteur est métastable. L'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative « self-terminating » [16] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [17]. Ce processus permet de réaliser des lasers à up-conversion.

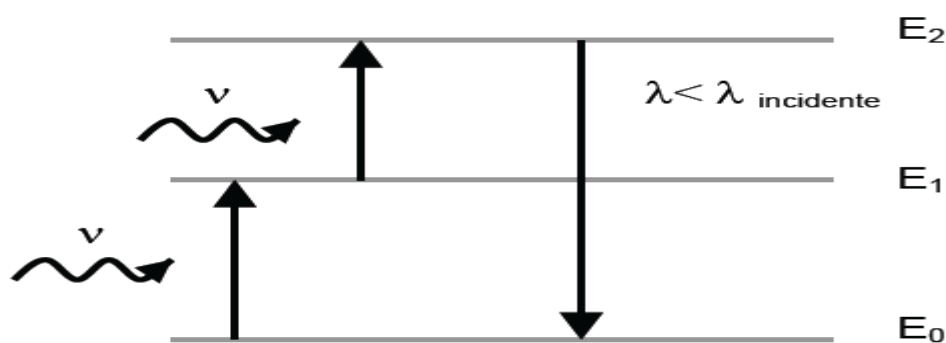


Figure I-5: Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

I-8. Transfert d'énergie entre ions de terre rare

Lorsque la concentration en ions terres rares est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des ions atteint quelques nm, c'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint 10^{27} m^{-3} . Dans le cas d'un codopage la compréhension de tels phénomènes est capitale pour expliquer les différents processus optiques intervenants dans les ions de terre rares dopants des matrices solides.

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

Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [18]. La probabilité de transfert d'énergie est liée au recouvrement entre l'émission

de l'ion donneur et l'absorption de l'ion accepteur. On peut distinguer entre un transfert radiatif et non radiatif, un transfert résonant et un transfert assisté par des phonons.

-Transfert d'énergie résonant dans ce cas, l'ion donneur D dans son état excité va relaxer vers son état fondamental, ou un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et ainsi passer de son niveau fondamental vers un de ces niveaux excités. Cette énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'une impureté, dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons (**Figure I-6**).

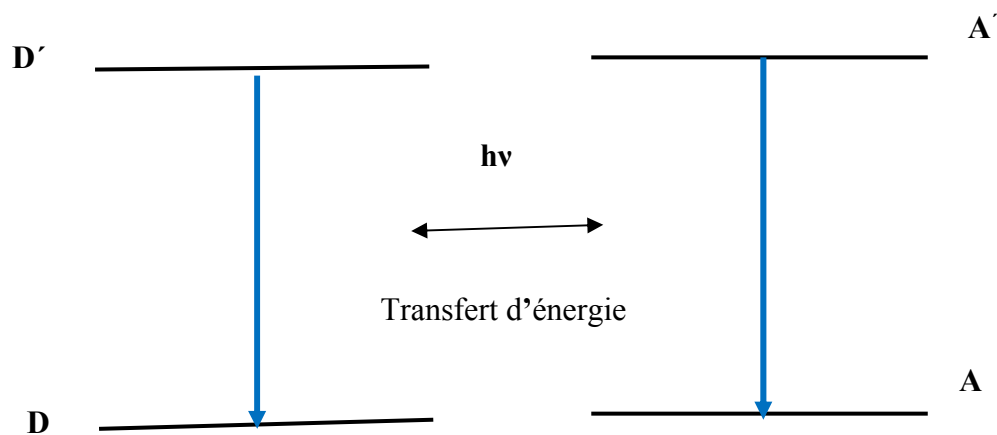


Figure I-6: Transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental.

a) Transfert direct

Le transfert direct, représenté dans la **figure I-6** est le processus à travers lequel deux ions, un dans un état excité (donneur), l'autre dans l'état fondamental (accepteur), peuvent échanger leur énergie.

b) Migration de l'énergie

La migration de l'énergie est une suite de transferts directs se produisant de proche en proche, jusqu'à ce que l'énergie soit transférée à un atome qui joue le rôle d'un piège et qui la dissipe de manière non radiative.

c) Relaxation croisée

Ce processus peut avoir lieu entre des ions différents ou de même nature. Le transfert est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre E_D (excité initial) et E_D (fondamental) (**Figure I-7**). Quand ce transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parlera d'auto-extinction.

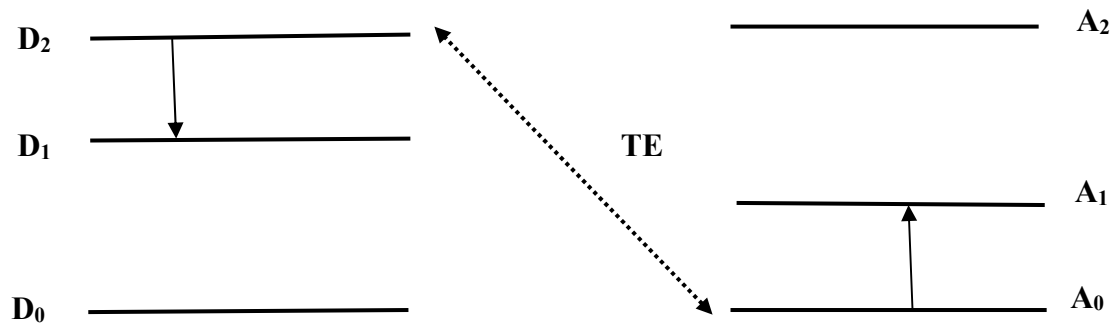


Figure I-7: principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée.

I-9. Transfert d'énergie par up-conversion

Le terme up-conversion signifie que le photon de fluorescence émis possède une longueur d'onde plus courte que celles des photons ayant servi au pompage optique.

AUZEL a découvert, en 1966, le premier schéma d'up conversion par transfert d'énergie entre un ion sensibilisateur et un ion activateur. C'est l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) [19]. Dans ce processus, un premier photon d'énergie $h\nu_1$ permet de peupler un niveau dit (réservoir) (niveau 2 sur la **figure I-8**) puis un deuxième photon d'énergie $h\nu_2$ permet de peupler le niveau supérieur (niveau3) par absorption dans l'état excité (AEE) l'émission aura lieu à partir de ce niveau vers le fondamental avec une énergie $h\nu_e$ supérieure à $h\nu_1$ et $h\nu_2$.

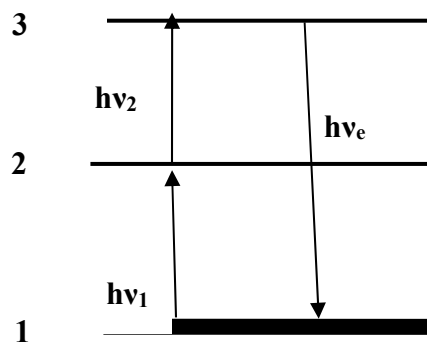


Figure I-8: Mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion.

Références :

- [1] G. Hétet, J. J. Longdell, A. L. Alexander, P. K. Lam et M. J. Sellars, *Phys. Rev. Lett*, 100 (2008) 601.
- [2] M. P. Hedges, J. J. Longdell, L. Yongmin et M. J. Sellars, *Nature*, 465 (2010) 1052.
- [3] C. Clausen, I. Usmani, F. Bussièrès, N. Sangouard, M. Afzelius, H. de Riedmatten et N. Gisin, *Nature*, 469 (2011) 508.
- [4] E. Saglamyurek, N. Sinclair, J. Jin, J. A. Slater, D. Oblak, F. Bussièrès, M. George, R. Ricken, W. Sohler et W. Tittel, *Nature*, 469 (2011) 512.
- [5] B.G. Wybourn, *Series in materials science*. Interscience Publications, New York, 1965.
- [6] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics*, 2(7) (1963) 675.
- [7] Owen Jonathan Joseph, PhD Thesis, University of California, Santa Barbara, 1995.
- [8] Y. Cheng, H. Zhang, K. Zhang, Z. Xin, X. Yang, X. Xu, W. Gao, D. Li, C. Zhao, J. Xu, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3963.
- [9] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, *Chem. Phys. Lett* 365 (2002) 279.
- [10] C.A. Morrison, Leavitt.R.P, *J. Chem. Phys*, 71(6) (1979) 2366.
- [11] A.L. Harmer, A. Linz, Gabbe.D.R, *J. Chem. Phys*, 30(1969)1483.
- [12] A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, M.F. Joubert, Y. Guyot, *Optics and Spectroscopy*, 97(2) (2004) 251.
- [13] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 84.
- [14] F. Auzel, *Proceeding of the IEEE* 61 (1973) 758.
- [15] M. Bouffard, J.P. Jouart, M. F. Joubert, *Optical Materials*, 14 (2000) 73.
- [16] M. J. Weber. *Phys. Rev.* 157 (2) (1967) 262.
- [17] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, 197 (1994) 200.
- [18] S. Hufner, *Optical spectra of rare earth compound*, Academic press (1978).
- [19] F. E. Auzel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 262 B (1966) 1016.

Chapitre II :
Techniques
expérimentales d'élaboration,
d'absorption et d'émission

II. Matrice fluorée BaF₂

II-1. Propriétés de la matrice BaF₂

La matrice fluorée BaF₂ possède des propriétés optiques, structurales et thermomécaniques remarquables.

Ce matériau est utilisé pour les composants optiques du fait de son excellente transparence de l'U.V (0.15 μm) à l'infrarouge (9 μm). Son paramètre de maille ($a = 6.20\text{\AA}$) est proche du silicium ($a = 5.43\text{\AA}$) permettant ainsi son utilisation comme super isolant dans le domaine électronique.

Les applications envisagées sont le stockage numérique optique à haute densité, l'impression laser, la photographie sous marine et d'autres domaines de haute technologie.

La matrice BaF₂ possède une structure cubique à faces centrées. Le paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X est $a = 6.20\text{\AA}$ [1]. La maille élémentaire de côté a contient 4 ions Ba²⁺ et huit ions fluore F⁻. Elle comporte donc quatre motifs BaF₂. Le réseau peut être décomposé en trois sous réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes de côté a s'interpénètrent :

Chaque ion métallique Ba²⁺ se trouve dans un champ à symétrie cubique O_h. L'ion fluorure possède la symétrie tétraédrique car ses plus proches voisins sont quatre ions métalliques Ba²⁺.

Les énergies des phonons pour le BaF₂ est de 380 cm⁻¹. La formation de clusters conduit à des bandes d'émission et d'absorption très larges comparables à celles que l'on trouve dans les verres. Ces bandes larges conviennent pour la réalisation des lasers accordables. La matrice BaF₂ présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres.

II-2. Caractéristiques physiques et structurales de la matrice fluorée BaF₂

Le tableau II-1 récapitule toutes les propriétés structurales et physiques de la matrice fluorée BaF₂.

Tableau II-1 : Caractéristiques physiques et structurales de la matrice BaF₂.

Matrice	BaF ₂
Structure	Cubique [1]
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	O ₅ ^h [1]
Paramètre de maille (Å)	a = 6.20 [1]
Nombre de motifs par maille	4 [1]
volume de la maille (Å ³)	162.9 [1]
Symétrie du site cationique par l'ion Erbium	C _{4v} [2]
Indice de réfraction	1.44 [3]
Energie maximale des phonons (cm ⁻¹)	380 [3]
Température de fusion (°C)	1360-1480 [3]
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	9.7 [3]

II-3. Technique d'élaboration des cristaux

L'élaboration des cristaux est amorcée par une solidification progressive d'une masse liquide à partir d'un germe.

II-3-1. Technique de Czochralski

La méthode de tirage Czochralski a été inventée par Jan Czochralski en 1916 et elle est aujourd'hui très employée dans l'industrie pour la synthèse du silicium. Cette méthode permet d'élaborer des cristaux de grandes dimensions et de très bonne qualité optique. Cette méthode est en général privilégiée pour la synthèse de matériaux à fusion congruente pour des applications optiques.

II-3-1-1. Principe de la méthode

Un creuset en platine, iridium ou autre, contenant le mélange est placé dans un ensemble réfractaire pour limiter les pertes de chaleur et donc les gradients thermiques. Le creuset est chauffé par induction pour fondre la charge.

Une fois la charge est fondue dans le creuset, on met un germe cristallin au bout d'une tige, par exemple d'alumine, reliée à un système de pesée combinant des moteurs de rotation et de translation, le tout placé au-dessus du creuset. En approchant lentement le germe cristallin au contact du bain, celui-ci « s'accroche » par capillarité au germe. Ce sont des méthodes à croissance rapide, de l'ordre du mm/h à plusieurs cm/h selon le composé considéré.

En effet, un programme informatique de régulation du procédé requiert, pour fonctionner, la connaissance des paramètres géométriques et des paramètres de tirage. Les paramètres géométriques permettent de définir la forme du cristal tandis que les paramètres de tirage permettent de déterminer la vitesse linéaire de cristallisation.

II-3-1-2. Avantages de la méthode

La technique de Czochralski présente l'avantage d'une croissance en surface libre qui accommode les variations de volume liées à la solidification. Des cristaux de grandes dimensions et de très bonne qualité optique peuvent être obtenus. De plus la composition chimique est contrôlable. Cependant, une pollution éventuelle des cristaux par le creuset est possible.

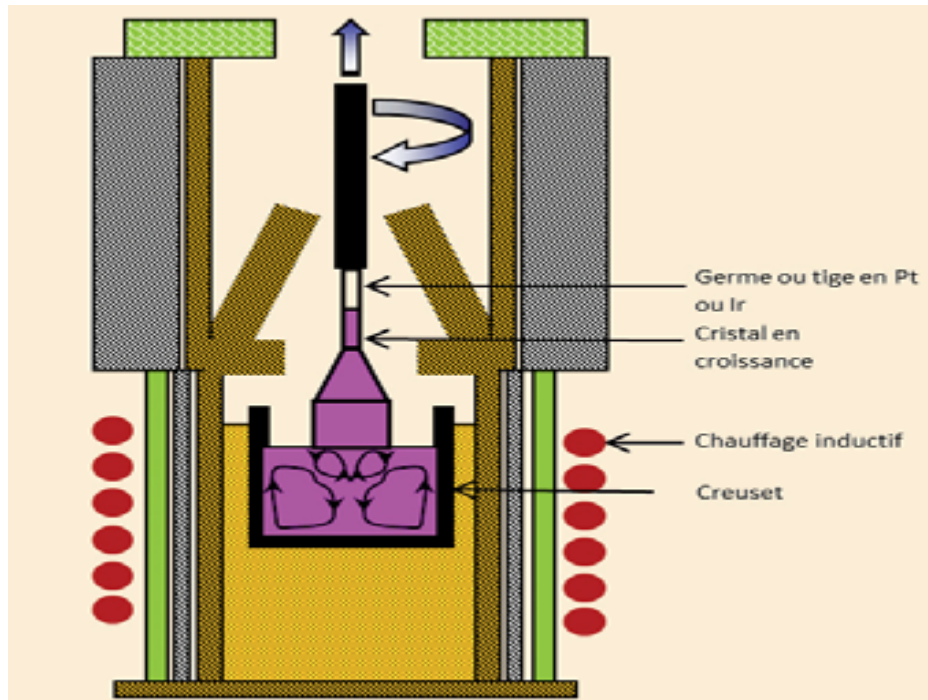


Figure II-1: Technique d'élaboration de Czochralski.

II-3-2. Méthode Bridgman

Cette méthode a été exploitée pour la croissance des semi-conducteurs, pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures. Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (T_f).

La croissance de type Bridgman consiste à refroidir progressivement la phase liquide (bain fondu) en dessous de son point de fusion, contenu dans un creuset, à partir de l'une de ses extrémités, jusqu'à solidification totale. Le refroidissement peut s'accomplir de différentes façons donnant lieu à diverses méthodes :

- * déplacement du creuset dans un gradient de température
- * du four ou de la spire haute fréquence, le creuset restant fixe.

La caractéristique essentielle commune à ces techniques consiste en un contact permanent d'une partie de l'interface solide-liquide avec la paroi du creuset. Elle entraîne certains avantages (la forme du cristal dépend de la forme du creuset) mais aussi des inconvénients (le contact du cristal avec le creuset crée des contraintes internes au cristal, de plus les parois du creuset sont des centres de nucléation).

Différents types de creusets peuvent être utilisés selon le matériau envisagé : silice, platine ou alliage à base de platine, graphite, carbone vitreux, alumine, zircone. De plus dans le cas de la silice ou du platine, il est possible de sceller le creuset ainsi de s'affranchir de l'atmosphère environnant.

Le creuset à base conique en pointe permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. La croissance peut s'effectuer en présence ou en absence de germe. La forme de la partie basse jouant dans le dernier cas un rôle dans la sélection des premiers germes monocristallins. Les expériences peuvent s'effectuer à l'air, sous atmosphère inerte ou sous atmosphère réactive ou encore en ampoules scellés.

Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, en forme ou plusieurs cristaux simultanément (**Figure II-2**). Parmi les cristaux pour l'optique, outre les fluorures (LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , CdF_2 , SrF_2 ...), quelques monocristaux d'oxydes peuvent également être obtenus par la méthode de Bridgman (YAlO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Y_2O_3 ).

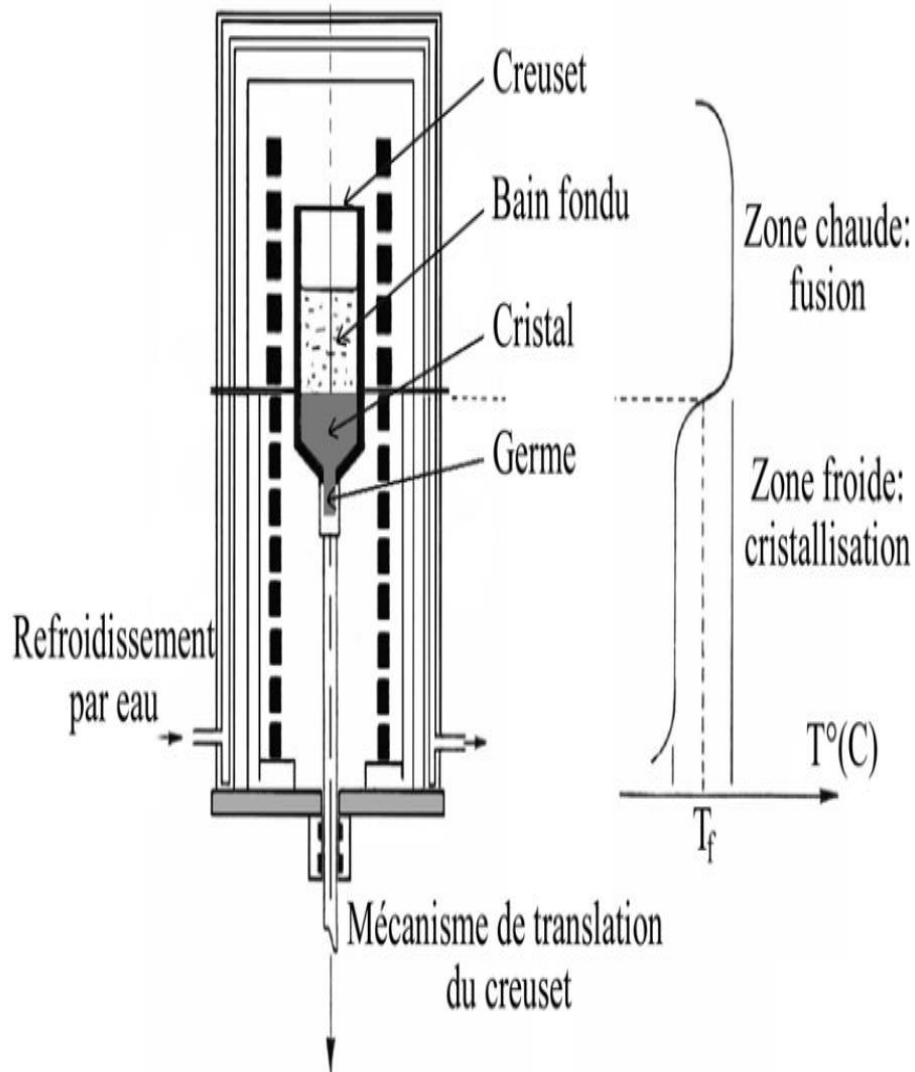


Figure II-2: Principe de la méthode de tirage Bridgman.

II-3-3. Spectre de diffraction des rayons X du cristal $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$

Le monocristal de $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$ a été élaboré par la technique de Bridgman. Le spectre de diffraction des rayons X (**figure II-2**) a été obtenu en utilisant un diffractomètre à poudre (philipsX'Pert Pro) en Bragg-Brentano. Le spectre de diffraction des rayons X du monocristal $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$ présente une série de raies intenses de diffraction situées à $2\theta = 25.58^{\circ}$, $2\theta = 29.45^{\circ}$, $2\theta = 41.71^{\circ}$, $2\theta = 49.24^{\circ}$, $2\theta = 51.76^{\circ}$, $2\theta = 66.20^{\circ}$ et $2\theta = 80.95^{\circ}$. Ces pics correspondent respectivement aux plans: (111), (200), (220), (311), (222), (331) et (440). Ces pics de diffraction sont attribués à la structure cubique selon le fichier (JCPDS04-0452). Après le fit, la valeur du paramètre de la maille obtenue est $a = 6.23 \text{ \AA}$ qui est en accord avec celle obtenue dans la littérature [1].

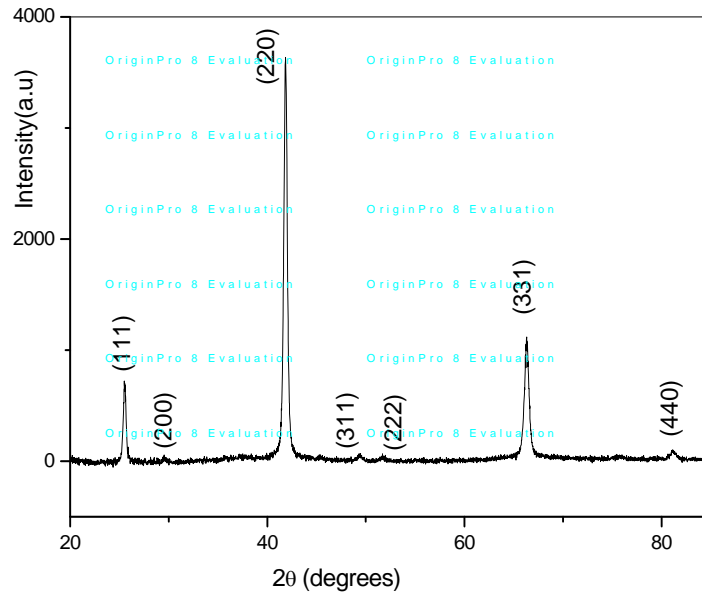


Figure II-3: Diagramme DRX du monocristal BaF₂ : 2% Er³⁺.

II-4. Structure cristallographique des fluorites

Le réseau des fluorures alcalino-terreux de type MF₂ (M= Cd, Sr) possède la structure "fluorine", qui est celle de la fluorine naturelle CaF₂. Il s'agit de la structure cubique à face centrée (**Figure II-4**), dont le groupe d'espace est O₅^h (*Fm3m*). Dans cette structure, la maille élémentaire, de côté *a*, contient quatre ions M²⁺ et huit ions fluorure F⁻. Elle comporte donc quatre motifs MF₂.

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

$$\text{Pour BaF}_2 \quad a = 6.20 \text{ \AA} \quad [1]$$

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

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

Chaque cation métallique M^{2+} se trouve ainsi entouré par:

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

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique. Le site de l'ion fluorure, quant à lui, possède la symétrie tétraédrique car il est entouré, en plus proches voisins, par quatre ions métalliques M^{2+} . Le fait qu'un cube sur deux du réseau des ions fluorures soit occupé par un ion métallique, montre qu'il subsiste un site interstitiel inoccupé, de symétrie cubique.

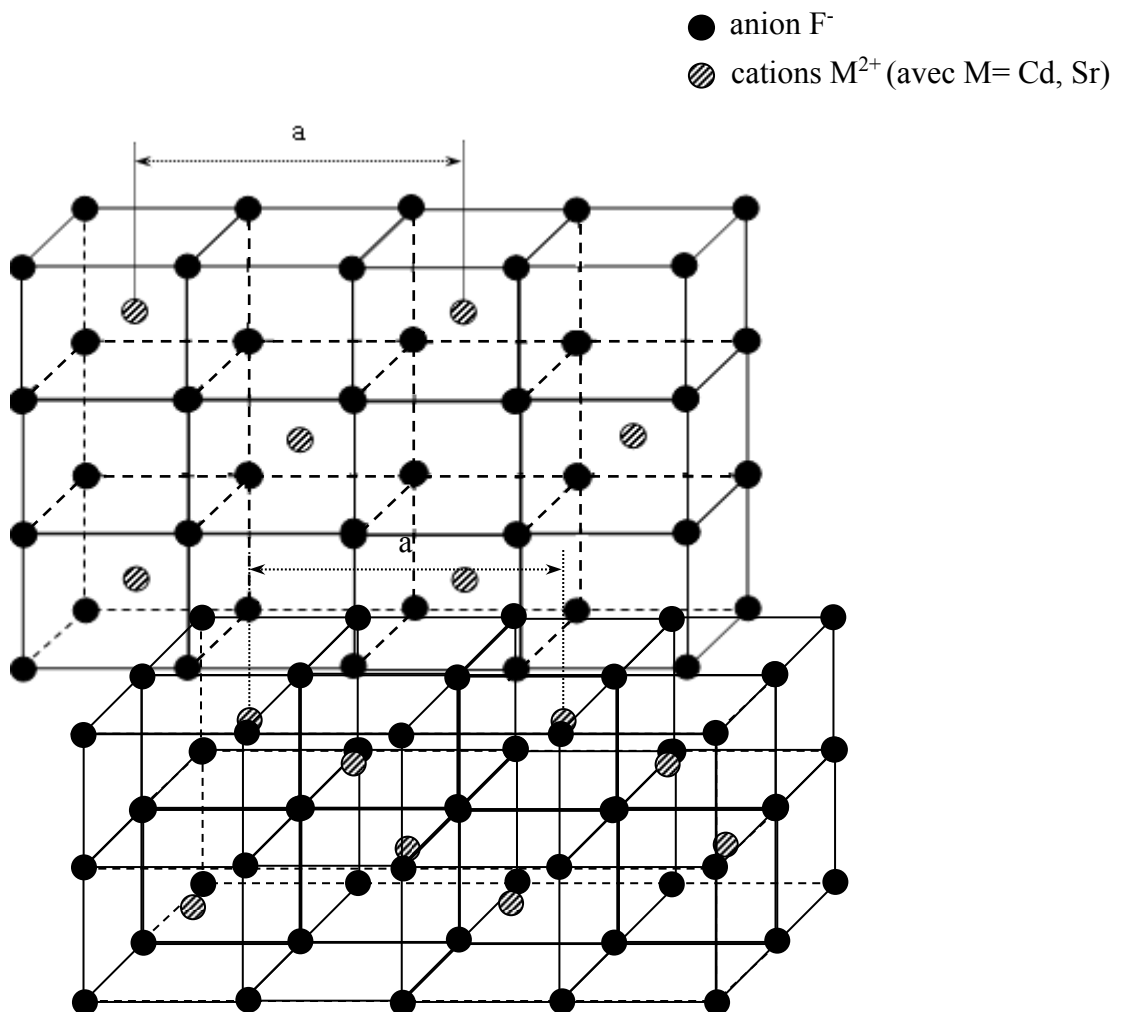


Figure II-4: Structure de type fluorine.

II-5. Caractère multi-sites des cristaux MF₂

Les ions Er³⁺ occupent plusieurs sites dans les cristaux MF₂ (M = Cd, Sr), d'où l'appellation multi-sites.

L'ion Er³⁺ vient en substitution de l'ion M²⁺. La neutralité électrique de la matrice, est assurée par un ion F⁻ se place en position interstitielle près de l'ion de terre rare, et implique que l'environnement de l'ion Er³⁺ soit différent d'un site à l'autre. Dans ces matrices, il y a création de plusieurs sites (site C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, O_h) [4].

Remarquons que ces sites sont les sous-groupes de O_h, on peut donc considérer les symétries basses comme une perturbation du groupe O_h, qui lève plus ou moins complètement la dégénérescence du niveau de l'ion libre. Les ions Er³⁺ peuvent également formée des centres complexes (clusters) (dimère Er³⁺- Er³⁺, trimère,.....).

II-6. Insertion de l'ion lanthanide dans les cristaux de type fluorine

La compensation de charges est posée lorsqu' un ion lanthanide trivalent remplace un cation métallique divalent dans la matrice d'accueil. La neutralité électrique est assurée par différents types de compensation dans les matrices de types fluorines :

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

II-6-1. Compensation par un anion F⁻ interstitiel

L'ion F⁻ interstitiel peut se trouver soit en plus proche voisin de l'impureté trivalente, soit en deuxième plus proche voisin, soit à plus grande distance. Dans le cas où le F⁻ est localisé en premier plus proche voisin, en position $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, soit à distance $\frac{a}{2}$ de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C_{4v}. Autour de ce dernier, il y a six positions équivalentes, soit trois directions pour les dipôles ainsi constitués (**Figure II-3**). Des études optiques [5,6] et de résonance paramagnétique électronique [7] montrent que le site C_{4v} a souvent été trouvé dans les cristaux de CaF₂, autrement dit un petit paramètre de maille élémentaire favorise la formation du site C_{4v}.

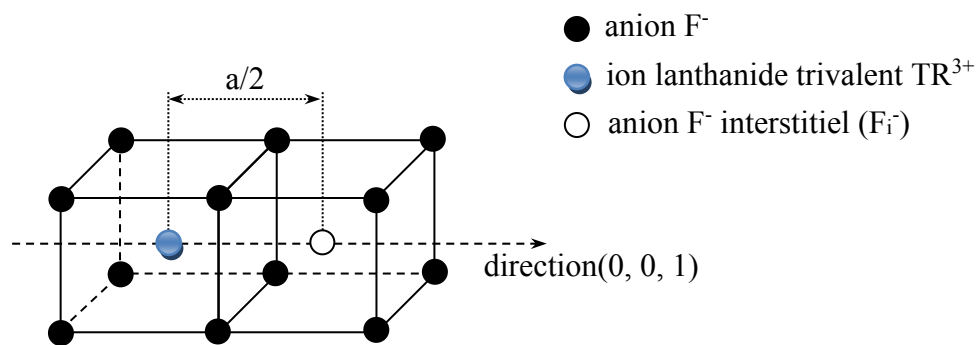


Figure II-5: Symétrie tétragonale C_{4v}.

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

Si l'anion F⁻ interstitiel se trouve en troisième plus proche voisin, en position $(1, \frac{1}{2}, 0)$, soit à une distance $\frac{a\sqrt{5}}{2}$ de l'ion trivalent, la symétrie est C_s, avec 24 position équivalentes et donc 12 orientations dipolaires. Le grand rayon ionique du cation (comme Sr²⁺) favorise la formation du site C_{3v} [8].

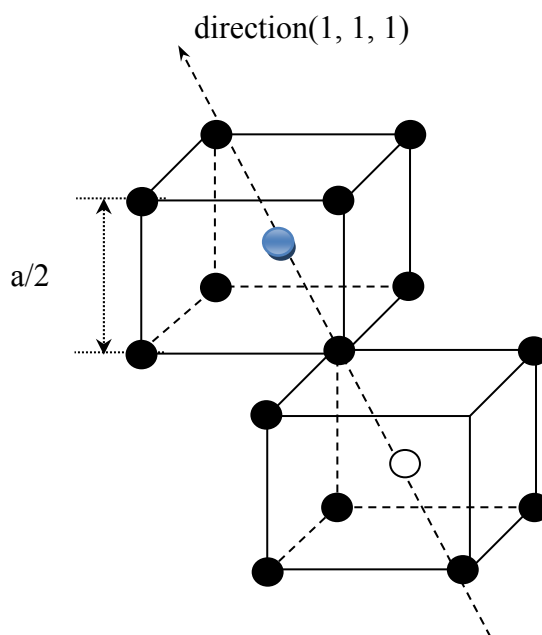


Figure II-6: Symétrie trigonale C_{3v}.

II-6-2. Cation monovalent (Na^+)

Les fluorures alcalins tels NaF, LiF et KF sont utilisés pour assurer la compensation à l'aide d'un codopant comme exemple un cation monovalent. L'étude sur ce type de compensation de charge par cation monovalent M^+ en substitution de M^{2+} dans le réseau cristallin a été effectuée pour la première fois dans les années 50 par Mandel [9], Rubenstein [10] et Wagner [11]. Dans les années 60, plusieurs groupes ont étudié le rôle du sodium monovalent (Na^+) dans les cristaux de fluorite. Rappelons le travail de Gilfanov et al. [12]. Le cation assurant la compensation, vient, alors, se placer en substitution d'un cation divalent du réseau. Le site correspondant à la position de plus proche voisin $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ est de symétrie C_{2v} (orthorhombique). La distance entre l'ion lanthanide et le cation monovalent est $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Il existe 12 positions équivalentes qui correspondent à 6 orientations possibles du dipôle.

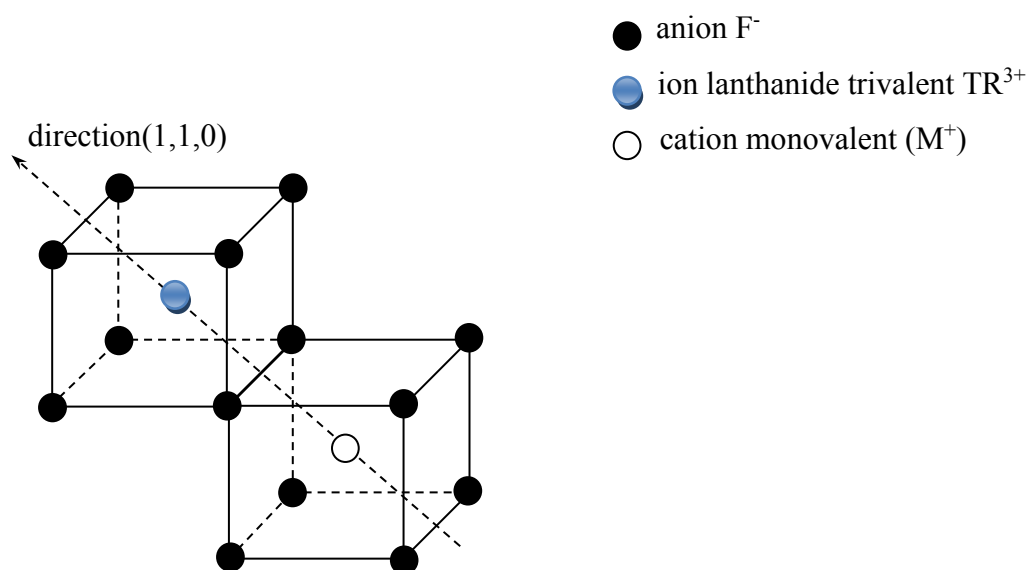


Figure II-7: Symétrie orthorhombique C_{2v} .

Pour la position du cation M^+ en deuxième plus proche voisin $(1, 0, 0)$, la symétrie est tétragonale (C_{4v}). L'ion lanthanide est situé à une distance a du cation monovalent, avec 6 positions équivalentes. Dans le cas de la lacune cationique, les sites sont identiques.

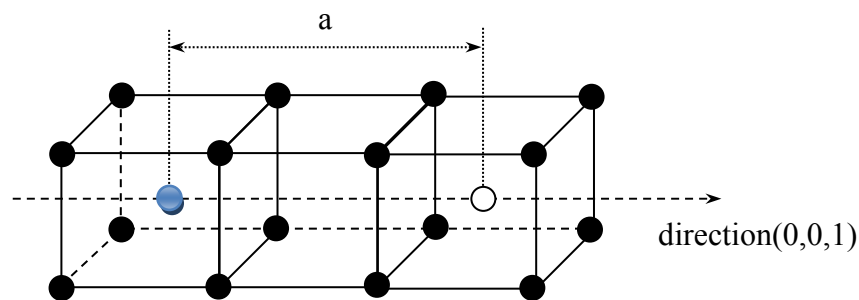


Figure II-8: Symétrie tétragonal C_{4v} .

II-6-3 Anion divalent

Les plus courants de ces ions O^{2-} et S^{2-} . Ils peuvent être introduits volontairement sous forme d'oxydes et de sulfures ou par traitement thermique. Ils peuvent être également présents sous forme d'impuretés parasites. Ils se substituent à l'ion fluorure du réseau.

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

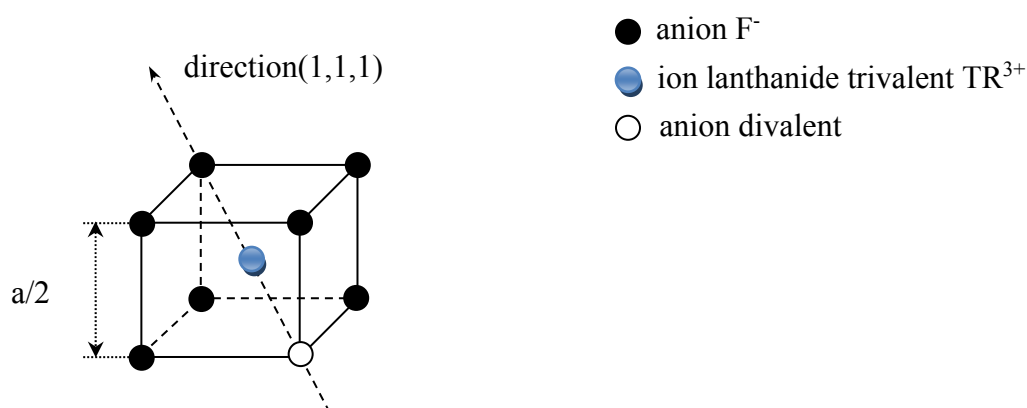


Figure II-9: Symétrie trigonal C_{3v} (I).

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

L'étude du site trigonal avec O^{2-} , par double résonance paramagnétique électronique et nucléaire, a mis en évidence un deuxième site trigonal où interviennent 4 ions O^{2-} , un ion F^- et trois lacunes anioniques placés en premiers voisins de l'ion lanthanide [13].

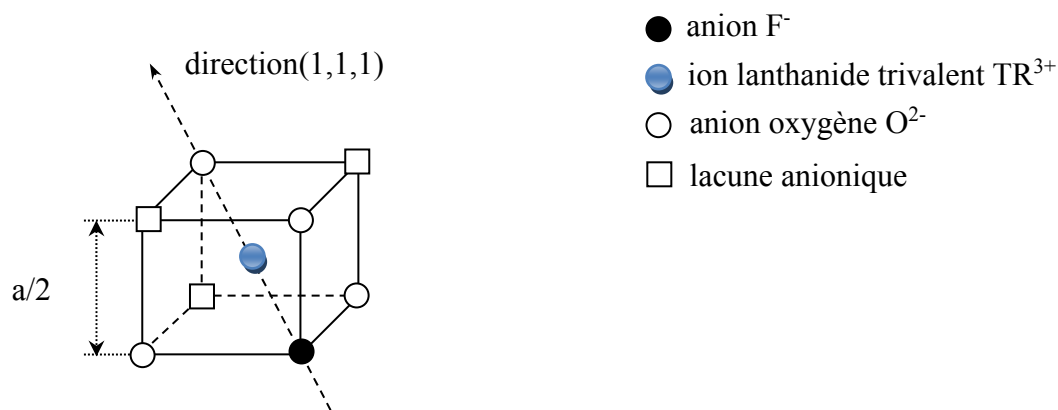


Figure II-10: Symétrie trigonal C_{3v} (II).

II-6-4. Site cubique

L'ion dopant est un ion de TR^{3+} trivalent. Il se substitue à un ion de la matrice hôte divalent. Il y a alors un déséquilibre de charges qu'il faut compensés. Cette compensation de charges s'effectue, globalement, sur l'ensemble du cristal mais elle n'est pas assurée, localement, pour tous les sites. Les études de résonance paramagnétique électronique, notamment, ont montré une grande abondance de sites de symétrie cubique même sous faible concentration (inférieure à 0.1 mol%) (Figure II-9), en particulier dans le fluorure de cadmium [14]. Il est généralement admis que la symétrie reste cubique lorsque l'élément compensateur est situé à une distance d'au moins deux fois le paramètre du réseau.

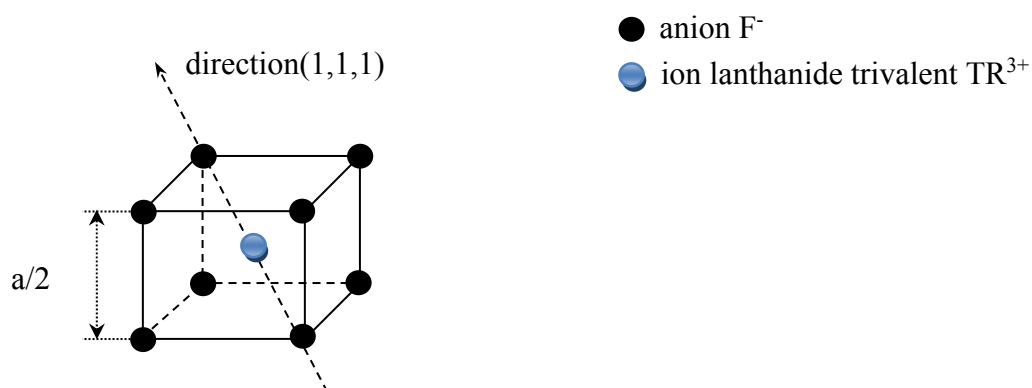


Figure II-11: Symétrie O_h .

II-7. Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission

II-7-1. Spectres d'absorption à température ambiante

Nous avons enregistré les spectres d'absorption à température ambiante au moyen d'un spectrophotomètre type Cary 500 (**Figure II-12**) [15]. Il est doté d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Dans le domaine de proche infrarouge les bandes passantes sont de l'ordre de 0.01 à 5 nm tandis que dans le domaine l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le spectrophotomètre Cary 500 possède deux détecteurs, l'un est un photomultiplicateur (PM) R298 et l'autre est une photodiode au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface. Deux sources lumineuses permettent l'excitation : une lampe à arc au deutérium pour la gamme spectrale UV-Visible et une lampe halogène de tungstène pour la gamme Visible – PIR. Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm³ peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm², il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm).

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

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

II-7-2. Spectres d'émission à température ambiante

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre de luminescence de type Perkin Elmer LS-50B travaillant dans le domaine spectral 200-900 nm (**Figure II-13**) [15]. L'échantillon est excité par une lampe Xénon. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle au moyen d'une lame transparente. Le signal émis par l'échantillon est analysé par un deuxième monochromateur puis détecté par un détecteur placé à la sortie du monochromateur appelé aussi monochromateur d'émission.

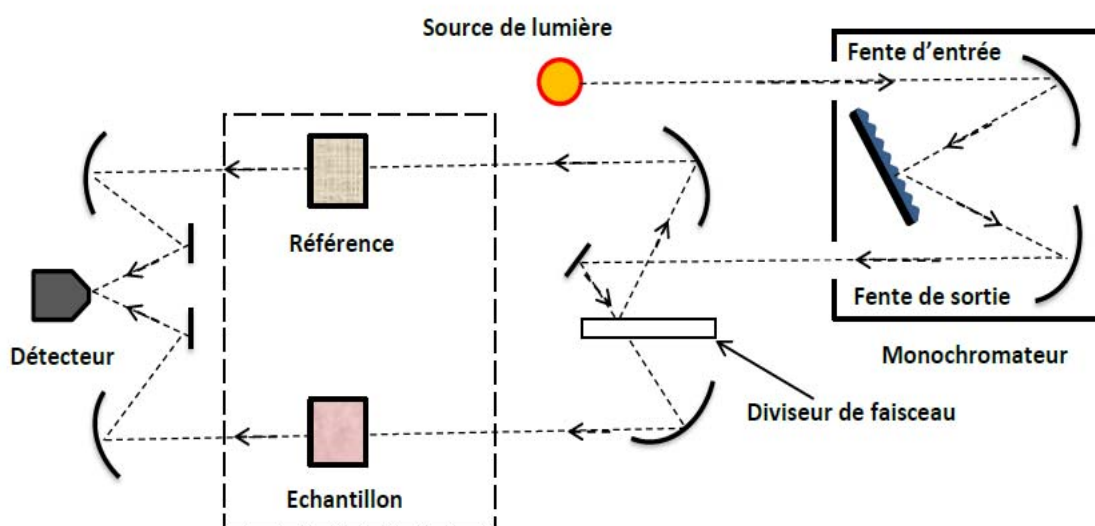


Figure II-12: Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$) (a) Photographie de l'appareillage, (b) Schéma de principe.

Spécifications de la LS-50B:

Le Perkin-Elmer LS-50B est un spectromètre de luminescence avec la capacité de mesure de la fluorescence, la phosphorescence, la chimioluminescence et la bioluminescence.

- Source d'excitation : lampe à décharge au xénon, équivalent à 20 kW pour la durée de 8 ms.

La largeur à mi-hauteur d'impulsion <10 ms.

- Détecteur d'échantillonnage : photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm. Photomultiplicateur R928 pour un fonctionnement jusqu'à 900 nm.

- détecteur de Référence : photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm.

- Monochromateur : de type Monk-Gillieson couvrent les plages suivantes : Excitation 200-800 nm, Émission 200-650 nm avec photomultiplicateur standard, 200-900 nm avec option photomultiplicateur R928.
- Filtres d'émission : coupure (passe-haut) filtres à 290, 350, 390, 430 et 515 nm.
- Passe-bande spectrale : Les fentes d'excitation (de 2,5 à 15,0 nm) et des fentes d'émission (2,5 à 20,0 nm) peut être modifiée et sélectionné par incréments de 0,1 nm.

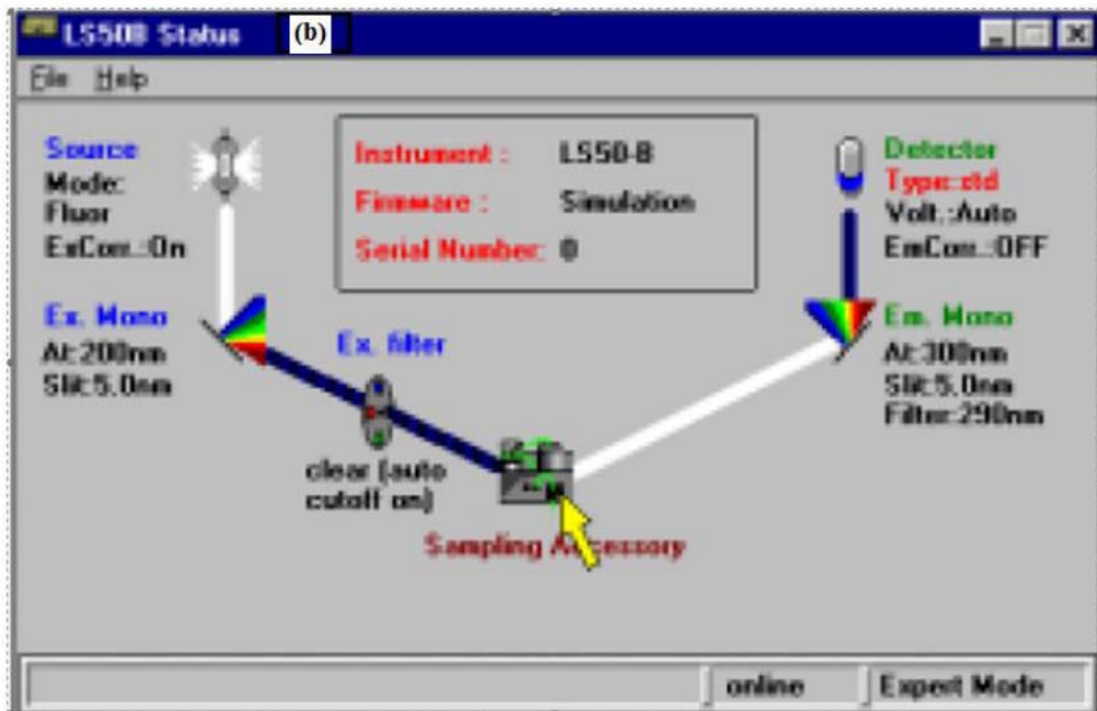
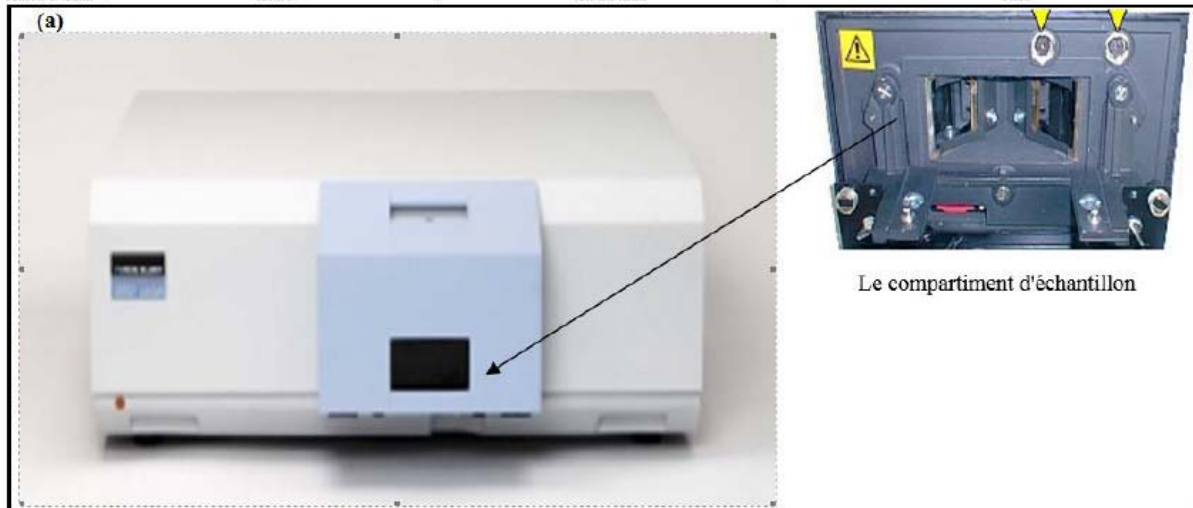


Figure II-13: Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage, (b) Principe de fonctionnement.

Pour les spectres de luminescence de type up-conversion et pour irradier les échantillons, on utilise une source lumineuse de type laser Ti : saphir modèle Cohérent 890, c'est un laser à l'état à solide accordable sur un vaste domaine de longueur d'onde s'étendant de 690 à 1100 nm. Le milieu actif est le saphir cristallin (Al_2O_3) contenant environ 0.1% en masse de Ti_2O_3 . Le titane est présent en tant qu'ion de transition à l'état trivalent Ti^{3+} et l'effet laser se produit entre les niveaux d'énergie de cet ion. Ce laser présente un autre avantage, puisqu'il peut fonctionner aussi bien en mode continu (CW) qu'en mode pulsé. Dans le mode CW, le laser à Ti : saphir peut être pompé par un laser CW à argon ionisé, et peut fournir une puissance de 5W. Dans le mode pulsé, le pompage est en générale obtenu à l'aide d'un laser pulsé YAG : Nd^{3+} et on peut obtenir une énergie d'impulsion de 100 mJ. La fluorescence est émise de façon isotrope par l'échantillon, mais elle est recueillie à 90° de la direction du faisceau de pompe, de façon à ne pas saturer le détecteur. Un jeu de lentilles permet de collecter la fluorescence émise dans un angle solide autour de cette direction et de la focaliser sur les fentes d'entrée d'un monochromateur. Les spectres d'émission sont ensuite visualiser et enregistrer à l'aide d'un analyseur de spectres optique (OSA).

II-7-3. Spectres de déclin de fluorescence

Les durée de vie des différents niveaux émetteurs de l'ion de terre rare en question sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer LS-50B [15]. La mesure consiste l'enregistrement des plusieurs spectres avec des temps de retard croissant (0.03, 0.04, 0.05 ...) jusqu'à l'intensité des pics observés devient très faible, à l'aide d'un logiciel graphique (origine) on fait le traitement des spectres obtenues et on extraire les spectres de déclin de fluorescence des différents niveaux.

II -8. Section efficace d'émission Stimulée

Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

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

$$\frac{A_{i,j}}{B_{i,j}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (\text{II.2})$$

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 :

$$\sigma_{es}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II.3})$$

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 présente d'autres impératifs et inconvénients que ceux de la méthode de réciprocité. Il faut déterminer le rapport de $\frac{\beta}{\tau_r}$ par la méthode d'analyse de la Judd-Ofelt (voir **chapitre III**), les résultats de Judd-Ofelt sont souvent entachés d'erreur. De plus la méthode (F-L) nécessite l'enregistrement d'un spectre de fluorescence.

Références :

- [1] S.Radtke, American Mineralogist, 29 (1974) 885.
- [2] C.A.Morrisson and R.P. Leavitt, Handbook on physics the and chemistry of rare earth, 46 (5) (1982) 624.
- [3] D.Hahn,optical materials, 4 (2014) 45.
- [4] J.P. Jouart, G.Mary, J. Phys IV, Colloque C7. 1 (1991) 335.
- [5] M. B. Seelbinder, J.C. Wright, Pys. Rev. B 20 (1979) 4308.
- [6] D.S. Moore, J.C. Wright, J. Chem. Phys. 74 (1981) 1626.
- [7] L.S. Kornienko, A.O. Rybaltovskii, Sov. Phys. Solid State 13 (1972) 1785.
- [8] I.B. Aizenberg, M.P. Davydova, B.Z. Malkin, A.I. Smirnov, A.L. Stolov, Sov. Phys. Solid State 15 (1973) 914.
- [9] G. Mandel, B. S. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1957.
- [10] Rubenstein, Ph. D thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958.
- [11] P. R. Wagner, Ph. D thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1965.
- [12] F. Z. Gilfanov, L. D. Livanova and A. L. Stalov, Sov. Phys. Solid State, 8 (1966) 108.
- [13] T. R. Reddy, E. R. Davies, J. M. Baker, D. N. Chambers, R. C. Newman, B. Ozbay. Phys. Lett. 36A (1971) 23.
- [14] J. M. Baker, F. I. B. Williams. Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 1340.
- [15] F. Bendjedaa, these de doctorat université Badji Mokhtar , 2017.

Chapitre III :

Formalisme de Judd – Ofelt

III-1. Présentation du formalisme de Judd-Ofelt

Dans le cadre des transitions intraconfigurationnelles $4f - 4f$, la lumière émise sous l'influence des rayonnements excitateurs, peut avoir des transitions dipolaires électriques et des transitions dipolaires magnétiques. Dans les matériaux sous formes des cristaux, Il s'avère que les propriétés optiques, telles que les transitions d'absorption, d'excitation et d'émission, des ions de terres rares trivalents, dépendent fortement de la matrice cristalline hôte. Ces transitions peuvent être décrites par l'application de la théorie de Judd-Ofelt (JO). Des paramètres spectroscopiques seront obtenus à travers la maîtrise de la théorie de Judd-Ofelt et l'élaboration d'un programme de calcul, à travers lequel, on pourra extraire les paramètres spectroscopiques.

Les trois paramètres, dits « paramètres de Judd-Ofelt » [1, 2] sont déterminés à partir des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante. Ces paramètres nous permettent d'évaluer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions terres rares trivalents. Ces probabilités donnent accès aux grandeurs telles que les durées de vie radiatives et les rapports de branchement de l'ion dopant dans la matrice hôte étudiée.

Les sections efficaces d'absorption dans l'état excité et d'émission stimulée découlent principalement de ce calcul. La connaissance de ces grandeurs est essentielle pour les applications lasers envisagées.

III-1-1. Transitions dipolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques

III-1-1-1. Probabilités et forces de transition radiative

Considérons, tout d'abord, deux sous-niveaux appartenant à deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_{J'}$ distincts d'un ion libre. Ces deux sous-niveaux sont caractérisés par les kets $|J M\rangle$ et $|J' M'\rangle$. La probabilité d'émission spontanée par unité de temps pour une transition radiative entre l'état $|J M\rangle$ et l'état $|J' M'\rangle$ est donnée par le coefficient d'Einstein [3] :

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

avec h : constante de Planck

λ : longueur d'onde de la transition

ϵ_0 : permittivité électrique du vide

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

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

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

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

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

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

où \vec{l}_i et \vec{s}_i sont les opérateurs moments cinétiques orbital et de spin du $i^{\text{ème}}$ électron,

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

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

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

Le facteur $(2J+1)$ qui apparaît au dénominateur est la dégénérescence du multiplet émetteur. En effet, en l'absence de tout champ perturbatif, chaque niveau $^{2S+1}L_J$ est $(2J+1)$ fois dégénéré.

En spectroscopie, on a pour habitude d'appeler force de transition radiative la quantité [4, 5] :

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

Il faut signaler que, chez certains auteurs [6,7], le facteur multiplicatif placé devant le signe somme n'apparaît pas à ce niveau mais un peu plus tard dans les calculs. Une force de transition est homogène à une surface.

Suivant le type de transition radiative considérée, on parlera ainsi de force de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DE}$ ou de force de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$:

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

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

Après avoir considéré l'ion libre, plaçons-nous, maintenant, 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 :

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

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

où $\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ et $\chi_{DM} = n^3$ sont des corrections de champ effectif [8] qui rendent

compte de l'effet de la matrice dans laquelle est piégé l'ion sur l'onde électromagnétique, suivant la nature de la transition considérée (n est l'indice de réfraction du milieu).

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

dans le chapitre I. Les expressions des probabilités $A_{JJ'}^{DE}$ et $A_{JJ'}^{DM}$ écrites ci-dessus, dans lesquelles $\bar{\lambda}$ représente la longueur d'onde moyenne de la transition $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S+1}L_{J'}$ sont donc des expressions approchées.

Les expressions des forces de transition, quant à elles, gardent la même forme que dans le cas de l'ion libre, ce qui ne veut pas dire qu'elles sont indépendantes du milieu d'accueil de l'ion de terre rare. Nous reviendrons sur ce point au moment de leur calcul.

III-1-1-2. Forces d'oscillateur

Une autre façon de caractériser l'intensité de la transition entre deux niveaux $^{2S+1}L_J$ et $^{2S+1}L_{J'}$ est d'utiliser la notion de force d'oscillateur. Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition définies précédemment sont de la forme [9] :

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{\chi_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad (\text{III.10})$$

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

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

III-1-2. Calcul des forces de transition radiative

III-1-2-1. Forces de transition dipolaire magnétique

A partir de l'équation (III.7), la force de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$ peut se mettre sous la forme:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left\langle 4f^N \alpha [S L] J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^N \alpha' [S' L'] J' \right\rangle^2 \quad (\text{III.12})$$

Dans cette expression, le terme $\left\langle 4f^N \alpha [S L] J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^N \alpha' [S' L'] J' \right\rangle$ représente l'élément de matrice réduit de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$ [10] entre deux états propres de l'ion en

couplage intermédiaire. La décomposition des états propres obtenus dans le cadre du couplage intermédiaire sur la base des états de Russell-Saunders est indépendante de la matrice cristalline utilisée mais uniquement de l'ion et de la transition considérée. Il en est donc de même pour les forces de transition dipolaire magnétique. Une autre façon de les calculer est alors de les déduire des forces d'oscillateur $f_{JJ'}^{DM}$ obtenues par Carnall, Fields et Wybourne [11, 12] pour la quasi-totalité des ions de terres rares.

III-1-2-2. Forces de transition dipolaire électrique - Analyse de Judd-Ofelt

III-1-2-2-1. Approximations de Judd et Ofelt

L'opérateur dipolaire électrique \bar{D} est défini comme suit [6] :

$$\bar{D} = -e \sum_{i,q} r_i C_q^{(1)}(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{q=-1}^1 D_q^{(1)} \quad (\text{III.13})$$

où r_i , θ_i et φ_i représentent les coordonnées sphériques du $i^{\text{ème}}$ électron $4f$, les $C_q^{(1)}$, les composantes de $C^{(1)}$, opérateur tensoriel monoélectronique de rang 1 et les $D_q^{(1)}$, celles de l'opérateur dipolaire électrique \bar{D} .

Pour plus de concision dans les calculs qui suivent, on appelle $\langle a |$ et $| a' \rangle$, les états issus de la configuration fondamentale $4f^N$:

$$\langle a | = \langle 4f^N \alpha [S L] J M | \quad (\text{III.14})$$

$$| a' \rangle = | 4f^N \alpha' [S' L'] J' M' \rangle \quad (\text{III.15})$$

On rappelle que la parité Π d'une configuration est définie de la façon suivante :

$$\Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N l_i} \quad (\text{III.16})$$

où l_i est le nombre quantique orbital du $i^{\text{ème}}$ électron de la (des) couche(s) incomplète(s), qui en compte(nt) N au total.

Les états $\langle a |$ et $| a' \rangle$, construits à partir de la même configuration, possèdent la même parité. $D^{(1)}$ étant un opérateur impair, les éléments de matrice de ses composantes $D_q^{(1)}$ sont tous nuls :

$$\langle a | D_q^{(1)} | a' \rangle = 0 \quad (\text{III.17})$$

C'est une façon d'énoncer la règle de Laporte : une transition dipolaire électrique ne peut avoir lieu entre deux états de même parité.

Pour que ces éléments de matrice ne soient pas nuls, il faut alors envisager un mélange d'états de parités opposées (mélange de configuration entre $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$, par exemple) provoqué par une interaction qui ne soit pas invariante par symétrie d'inversion (non centro-symétrique) . Cette interaction peut être soit statique, soit dynamique. On rencontre une interaction non centro-symétrique statique lorsque l'ion de terre rare réside dans un site appartenant à l'un des groupes de symétrie ponctuelle suivants (cf., par exemple, l'article de Riseberg et Weber [10]: $C_1, C_s, C_2, D_2, C_{2v}, C_3, C_{3v}, C_4, C_{4v}, C_6, C_{6v}, D_{2d}, D_3, D_{3h}, D_4, D_6, C_{3h}, S_4, T, T_d$ et O , en utilisant la désignation de Schönflies. Le champ cristallin statique possède alors une composante impaire V_c^i non nulle. Dans ce cas, on parle de transitions dipolaires électriques "forcées".

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

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

$$E(a) - E(b) = E(a') - E(b) = \Delta E \quad (\text{III.18})$$

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

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

excitées. Ceci est généralement justifié dans le cas de l'ion Er^{3+} . La dernière approximation est à peu près valide à température ambiante (les populations des sous-niveaux Stark suivent la répartition de Maxwell-Boltzmann) tant que l'étalement en énergie du niveau initial n'est pas trop important.

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

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle 4f^N \alpha [S L] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^N \alpha' [S' L'] J' \right\rangle^2 \quad (\text{III.19})$$

où $\left\langle 4f^N \alpha [S L] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^N \alpha' [S' L'] J' \right\rangle$ est l'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t (t se limitant aux trois valeurs 2, 4 et 6. Ces éléments de matrice ne dépendent pas du cristal, mais seulement de l'ion et de la transition considérée. Ils ont été calculés, en tenant compte du couplage intermédiaire, pour la plupart des ions de terres rares et pour toutes les transitions. Pour les autres terres rares, les références bibliographiques correspondantes ont été rassemblées par Kaminskii, dans son livre [13].

Dans l'expression de la force de transition dipolaire électrique calculée, Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 sont les paramètres d'intensité décrivant la force et la symétrie du champ électrostatique créé par les ligands (ions plus proches voisins) ainsi que l'intégrale de recouvrement radial interconfigurationnel. Ces paramètres, appelés depuis "paramètres de Judd-Ofelt", sont caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et la matrice cristalline considérés.

III-1-2-2-2. Détermination des paramètres Ω_t

Soit un ensemble de transitions $[SL]J \rightarrow [S'L']J'$ du système (ion actif + matrice). A partir d'un spectre d'absorption enregistré à la température ambiante, des transitions se font depuis le niveau fondamental J vers une série de niveaux excités J' . Pour chacun de ces niveaux excités, la force de transition dipolaire électrique mesurée peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition $[\lambda_1; \lambda_2]$ et de la force de transition dipolaire magnétique calculée précédemment :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left(\frac{3hc(2J+1)\epsilon_0}{2\pi^2 e^2 \bar{\lambda}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - n S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III.20})$$

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

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III.21})$$

Les paramètres de Judd -Ofelt sont obtenus, de manière semi-expérimentale, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés du système formé des équations en égalant les forces de transition dipolaire électrique $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ et $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$, pour chaque transition $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S+1}L_{J'}$. Les éléments de matrice réduits étant des grandeurs sans dimension, les paramètres Ω_t ont la même unité que les forces de transition et sont, généralement, de l'ordre de 10^{-20} cm^2 .

Deux méthodes sont connues pour réaliser cet ajustement : la première l'ajustement exploite les forces de transition, tandis que la seconde méthode fait appel aux forces d'oscillateur.

En effet, une fois déterminés les paramètres de Judd-Ofelt et connaissant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel $U^{(t)}$, les forces de transition dipolaire électrique peuvent être calculées pour toutes les transitions, en particulier pour celles d'émission spontanée. L'expression de la force de transition dipolaire électrique (en cm^2) prend la forme suivante :

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle 4f^n \alpha [SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^n \alpha' [S'L']J' \right\rangle^2 \quad (\text{III-22})$$

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

Les éléments $\langle \|U'\| \rangle$ ne dépendent pas de la matrice hôte mais uniquement de l'ion terre rare et de la transition considérée. Le calcul de ces éléments a été fait pour la plupart des ions de terres rares et pour toutes les transitions. Pour ces éléments réduits, il est d'usage d'utiliser les éléments de matrice tabulés par Kaminskii [14] ainsi que par Nielson et Koster ou Weber [15]. Les éléments de matrices étant des grandeurs sans dimension, l'unité des paramètres, dits de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 est le cm^2 .

La nature du cristal apparaît néanmoins dans les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 . En effet, ces paramètres correspondent à des paramètres d'intensités qui traduisent à la fois la force et la symétrie du champ cristallin ainsi que l'importance des mélanges des configurations.

Ces paramètres appelés depuis « paramètres de Judd-Ofelt » sont caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et de la matrice cristalline étudiée.

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q ((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (\text{III-23})$$

Où q est le nombre de transitions d'absorption considérées et p le nombre de paramètres ajustables ($p=3$). La méthode de Judd-Ofelt est très utilisée et très utile, elle permet la détermination expérimentale de forces de transition donc de sections efficaces d'absorption. L'incertitude sur chacun des trois Ω_λ est différente. L'incertitude relative sur les paramètres de Judd-Ofelt est donc plus importante pour U_2 que pour U_4 , et U_6 . Dans certains cas limites, il arrive qu'aucune transition ne présente de valeur importante de U_2 . Ceci peut alors entraîner l'obtention de valeurs aberrantes voir négative de Ω_2 . Cependant, il est difficile de comparer les valeurs des différents jeux de paramètres de Judd-Ofelt Ω_λ obtenus par différents auteurs. A mon avis, la difficulté provient essentiellement du nombre de transitions utilisées lors de l'ajustement mais aussi de certaines façons d'opérer. En pratique, l'ajustement est généralement effectué avec les transitions optiques présentant des forces de transition importantes.

La technique de Judd-Ofelt demeure un outil prédictif permettant d'aboutir aux différentes propriétés spectroscopiques d'un ion de terre rare dans un matériau donné.

Cependant, elle ne donne pas accès aux spectres de sections efficaces d'émission stimulée, lesquels sont nécessaires pour toute modélisation de systèmes laser.

Une fois ces paramètres Ω_i sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel U' , nous pouvons déterminer les probabilités des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques pour l'émission spontanée.

III-1-2-3. Cas des cristaux uniaxes

Dans ce qui précède, on n'a pas tenu compte de la polarisation de la lumière dans les différentes transitions considérées (transitions dipolaires électriques "forcées" ou dipolaires magnétiques). Or, la lumière émise ou absorbée lors d'une transition entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_J$ quelconques possède généralement plusieurs états de polarisation correspondant aux différentes transitions entre les sous-niveaux Stark de $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_J$. Les résultats établis précédemment sur les forces de transition n'ont donc de sens que dans le cas de substances optiquement isotropes. Dans un milieu anisotrope, il est souvent difficile de déterminer expérimentalement la répartition des forces de transition suivant les différents états de polarisation. Cependant, parmi les milieux anisotropes, les cristaux uniaxes permettent de mesurer assez facilement cette répartition.

III-1-2-3-1. Polarisation de la lumière dans un cristal uniaxe

Il suffit de référer aux livres de Bruhat [16] et Pérez [17] pour des informations plus détaillées sur les matériaux anisotropes.

La structure cristalline de ces matériaux présente une symétrie telle que deux des trois indices principaux sont égaux. On appelle indice ordinaire (noté n_o) cette valeur commune et indice extraordinaire principal (noté n_e) la valeur du troisième indice principal. Comme son nom l'indique, un cristal uniaxe ne possède qu'un axe optique, que l'on note \bar{c} .

Les appellations suivantes servent à qualifier les différents états de polarisation rectiligne de la lumière dans un cristal uniaxe [16]:

$$\begin{aligned}
 \text{polarisation } \sigma : & \quad \bar{k} \perp \bar{c} & \quad \bar{E} \perp \bar{c} & \quad \bar{B} // \bar{c} & \quad (n_o) \\
 \text{polarisation } \alpha : & \quad \bar{k} // \bar{c} & \quad \bar{E} \perp \bar{c} & \quad \bar{B} \perp \bar{c} & \quad (n_o) \\
 \text{polarisation } \pi : & \quad \bar{k} \perp \bar{c} & \quad \bar{E} // \bar{c} & \quad \bar{B} \perp \bar{c} & \quad (n_e)
 \end{aligned} \tag{III.24}$$

Pour les transitions dipolaires électriques, la polarisation α est équivalente à la polarisation σ car dans ce cas c'est l'orientation du champ électrique qui compte et, de façon analogue, pour les transitions dipolaires magnétiques, les polarisations α et π sont équivalentes car, dans ce cas, c'est l'orientation de \vec{B} par rapport à l'axe optique qui importe.

III-1-2-2. Calcul des forces de transition dans un cristal uniaxe

III-1-2-3-2-1. Cas général

Soit une transition entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S'+1}L'_{J'}$ possédant une composante dipolaire électrique et une composante dipolaire magnétique. La force de transition radiative totale, notée $S_{JJ'}^{tot}$, possèdera, de la même façon, deux composantes :

$$S_{JJ'}^{tot} = S_{JJ'}^{DE} + S_{JJ'}^{DM} \quad (III.25)$$

qui sont, en réalité, la somme des trois contributions suivant les trois directions de polarisation envisageables :

$$\begin{aligned} S_{JJ'}^{DE} &= (S_{JJ'}^{DE})_x + (S_{JJ'}^{DE})_y + (S_{JJ'}^{DE})_z \\ S_{JJ'}^{DM} &= (S_{JJ'}^{DM})_x + (S_{JJ'}^{DM})_y + (S_{JJ'}^{DM})_z \end{aligned} \quad (III.26)$$

Dans ces relations, l'axe optique du cristal est supposé parallèle à Oz. Les indices x, y et z se rapportent à la direction du vecteur \vec{E} dans la première relation, du vecteur \vec{B} dans la seconde.

Ou encore, puisque les directions x et y sont équivalentes :

$$\begin{aligned} S_{JJ'}^{DE} &= 2 (S_{JJ'}^{DE})_x + (S_{JJ'}^{DE})_z \\ S_{JJ'}^{DM} &= 2 (S_{JJ'}^{DM})_x + (S_{JJ'}^{DM})_z \end{aligned} \quad (III.27)$$

La détermination des forces de transition $S_{JJ'}^{DE}$ et $S_{JJ'}^{DM}$ nécessitera donc la connaissance des quatre inconnues $(S_{JJ'}^{DE})_x$, $(S_{JJ'}^{DE})_z$, $(S_{JJ'}^{DM})_x$ et $(S_{JJ'}^{DM})_z$. Parmi les quatre équations nécessaires pour cela, trois seront des équations "expérimentales" provenant de l'enregistrement des spectres d'absorption du niveau J vers le niveau J' selon les trois polarisations α , π , σ et la quatrième sera une équation "théorique" concernant la composante dipolaire magnétique contenue dans la transition considérée. Pour les cristaux uniaxes, selon la symétrie cristalline deux des trois indices principaux sont égaux. L'indice ordinaire (n_o) et l'indice extraordinaire (n_e). Un cristal uniaxe possède un axe optique noté (c).

Nous enregistrons deux spectres: un selon la polarisation π et l'autre selon la polarisation σ : cristal uniaxe ne possède qu'un axe optique que l'on note (\bar{c}).

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

Très souvent ,nous utilisons les approximations suivantes :

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\bar{\lambda}_{pol\sigma} + \frac{1}{3}\bar{\lambda}_{pol\pi} \quad \text{et} \quad \bar{n} = \frac{2}{3}n_o + \frac{1}{3}n_e \quad (\text{III.28})$$

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

$$\Omega_2 = \frac{1}{3}\Omega_{2,\pi} + \frac{2}{3}\Omega_{2,\sigma} \quad (\text{III-29})$$

III-1-3. Règles de sélection

III-1-3-1. Transitions dipolaires électriques forcées

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

$$|\Delta J| \leq 2l \quad \text{c'est à dire} \quad |\Delta J| \leq 6 \quad \text{ici} \quad (l=3) \quad (\text{III.30})$$

$J=0 \leftrightarrow J$ impair interdite

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

Il existe d'autres règles de sélection qui concernent les transitions entre sous- niveaux Stark et ne seront pas discutées ici.

III-1-3-2. Transitions dipolaires magnétiques

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

$$\Delta J \leq 1 \quad \text{ou} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{mais } 0 \leftrightarrow 0 \text{ interdit}) \quad (\text{III.31})$$

Cette règle découle du théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle JM | L_q + 2S_q | J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \langle J | \vec{L} + 2\vec{S} | J' \rangle \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (\text{III.32})$$

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

$$|J - J'| \leq 1 \leq J + J' \quad (\text{III.33})$$

III-1-4. Calcul des probabilités de transition radiative et des paramètres qui en découlent

Dans cette section, nous allons donner les formules qui interviennent dans l'utilisation la plus courante du formalisme de Judd-Ofelt : la prévision de données concernant le spectre d'émission spontanée grâce aux paramètres Ω_t déterminés à partir du spectre d'absorption.

La probabilité d'émission spontanée se déduit des forces de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique:

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16 \pi^3 e^2}{3 h (2J+1) \epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III.34})$$

La connaissance des $A_{JJ'}$ permet de prévoir ou de comprendre bien des processus (radiatifs et non radiatifs) dont sont le siège les matériaux lasers dopés par des ions lanthanides [18].

L'expression de $A_{JJ'}$ permet le calcul des durées de vie radiatives $\tau_{\text{rad}}(J)$ et les rapports de branchement $\beta(J \rightarrow J')$.

Un ion inséré dans une matrice cristalline, se trouvant dans un état excité J , peut en général se désexciter vers un niveau J' inférieur de deux façons distinctes : soit en émettant un photon (émission radiative), soit en cédant son énergie à la matrice (couplage électrons-

phonons) ; ce qui conduit à une durée de vie de fluorescence τ_f mesurée expérimentalement différente de la durée de vie radiative τ_{rad} . Pour un niveau J donné, la probabilité de transition non radiative par émission de phonons est donnée par :

$$W_{nr}(J) = \frac{1}{\tau_f(J)} - \frac{1}{\tau_{rad}(J)} = \frac{1}{\tau_f(J)} - \sum_{J'} A_{JJ'} \quad (\text{III.35})$$

Les probabilités de transition non radiative ont été calculées principalement par Weber [10] en utilisant les durées de vie radiative τ_{rad} déduites du formalisme de Judd-Ofelt pour l'ion Er^{3+} dans LaF_3 .

L'efficacité quantique d'un niveau $^{2S+1}L_J$ est le rapport entre le nombre de photons émis par ce niveau et le nombre d'ions portés dans l'état J [18]:

$$\eta(J) = \frac{\tau_f(J)}{\tau_{rad}(J)} = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr}(J)} \quad (\text{III.36})$$

Quant au rendement quantique et pour une transition $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$, il s'écrit comme suit :

$$\eta(J \rightarrow J') = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr}(J)} = \beta(J \rightarrow J') \eta(J) \quad (\text{III.37})$$

Ces grandeurs sont utiles pour les applications laser et dépendent de la matrice utilisée. Pour les matrices cristallines oxydes dont les énergies de phonon élevées de (600 à 1000 cm^{-1} environ), auront, généralement, pour une transition donnée, des probabilités de transition non radiative par émission multiphonons plus importantes et des rendements quantiques plus faibles que les matrices cristallines fluorurées dont les énergies de phonons sont plus petites de (400 à 600 cm^{-1} environ).

III 1-5. Eléments de matrice réduits

III 1-5-1. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t sont calculés entre les niveaux (S, L, J) dans l'approximation du couplage LS pur dans le livre de Judd [1,2], et des éléments de matrice réduits entre termes spectraux

$\langle 4f^N \alpha SL \| U^{(t)} \| 4f^N \alpha' S' L' \rangle$ tabulés par Nielson et Koster [15]. Ces éléments réduits sont aussi tabulés dans le livre de Kaminski [4,13]; permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DE}$. Le **tableau III-1** rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de $U^{(t)}$ (t prend les valeurs 2, 4, 6) obtenus entre le niveau fondamental ${}^4I_{15/2}$ et les niveaux excités ${}^{2S'+1}L'J'$, dont nous avons besoin pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt de l'ion Er^{3+} .

III-5-2. Eléments de matrice réduits de l'opérateur $\bar{L} + 2\bar{S}$

Le calcul des éléments réduits de l'opérateur $\bar{L} + 2\bar{S}$ [10] est identique à celui de l'opérateur $U^{(t)}$. Ces éléments ainsi calculés permettent d'évaluer les forces de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$.

${}^{2S+1}L_J$	${}^{2S'+1}L'J'$	$\left \langle \ U^{(2)} \ \rangle \right ^2$	$\left \langle \ U^{(4)} \ \rangle \right ^2$	$\left \langle \ U^{(6)} \ \rangle \right ^2$	$\left \langle \ \bar{L} + 2\bar{S} \ \rangle \right ^2$
${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	0.001956	0.11734	1.43164	18.91644
	${}^4I_{11/2}$	0.02536	0.00012	0.39961	0
	${}^4I_{9/2}$	0	0.15664	0.00662	0
	${}^4F_{9/2}$	0	0.55336	0.46835	0
	${}^4S_{3/2}$	0	0	0.22780	0
	${}^2H_{11/2}$	0.71182	0.40974	0.0868	0
	${}^4F_{7/2}$	0	0.14729	0.62878	0

Tableau III-1: Carrés des éléments de matrice réduits $\left| \langle 4f^2 \alpha [SL]J \| U^{(t)} \| 4f^2 \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2$ et $\left| \langle 4f^2 \alpha [SL]J \| \bar{L} + 2\bar{S} \| 4f^2 \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental ${}^4I_{15/2}$ et les multiplets excités ${}^{2S'+1}L'J'$ de l'ion Er^{3+} [4,10].

III 1-5-3. Cas du doublet (${}^4F_{3/2}$; ${}^4F_{5/2}$)

Dans l'analyse de Judd-Ofelt, les forces de transition et, par conséquent, les sections efficaces intégrées d'absorption du niveau fondamental vers les niveaux excités sont considérées séparément. Il arrive que les domaines de longueur d'onde de deux transitions à partir du multiplet fondamental viennent à se chevaucher. On peut dire, de façon assez approximative, que 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, ("Stark splitting" ou "crystal-field splitting", en anglais). Kaminskii a rassemblé, dans son livre [13], les positions des sous-niveaux Stark et l'éclatement dû au champ cristallin des ions de terres rares dans de nombreux cristaux lasers. Ces données permettent de prévoir le recouvrement éventuel de deux transitions particulières.

Dans l'analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'ion Er^{3+} , si on se limite aux transitions ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{S}^{+1}\text{L}_J$ présentant des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, on ne rencontre, généralement, ce problème de chevauchement que pour le "doublet" (${}^4\text{F}_{3/2}$; ${}^4\text{F}_{5/2}$). On utilisera la section efficace intégrée sur le domaine de longueur d'onde "réuni" des transitions ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ car on peut difficilement connaître les longueurs d'onde moyenne de chacune de ces deux transitions [19]. De même, les éléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ nécessaires à l'ajustement de ce système seront la somme des éléments de matrice tabulés pour chaque transition. Enfin, la longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ sera calculée en utilisant, comme domaine d'intégration, le domaine "réuni" des transitions ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$.

III -1-5-4. Cas du doublet (${}^4\text{S}_{3/2}$; ${}^2\text{H}_{11/2}$)

Dans certains cristaux dopés par l'ion Er^{3+} , il peut arriver que l'on observe aussi un recouvrement entre les transitions ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}(2)_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$. Dans ce cas, on traitera le "doublet" (${}^2\text{H}(2)_{11/2}$; ${}^4\text{S}_{3/2}$) de la même façon que le "doublet" (${}^4\text{F}_{3/2}$; ${}^4\text{F}_{5/2}$).

III-1-6. Différents mécanismes d'up-conversion de l'ion Er^{3+}

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

Le phénomène d'up-conversion peut avoir lieu dans les matériaux monodopés ou codopés par deux ou plusieurs types d'ion de terre rare où la concentration est forte. Pour

obtenir des émissions radiatives très efficaces des ions de terres rares, la désexcitation non-radiative assistée par les phonons doit être limitée à l'extrême, qui nécessite des matrices hôtes avec des énergies de phonons aussi faibles que possible. A titre de rappel, l'énergie maximale de phonon des cristaux est :

Pour les oxydes ($\approx 600 \text{ cm}^{-1}$) > les fluorures ($\approx 355 \text{ cm}^{-1}$) > les chlorures ($\approx 260 \text{ cm}^{-1}$) > les bromures ($\approx 172 \text{ cm}^{-1}$) > les iodures ($\approx 144 \text{ cm}^{-1}$) [20].

Dans le cas d'un simple dopage par des ions Er^{3+} , les différents mécanismes d'up-conversion sont les suivants :

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

Après une excitation à 1540 nm qui correspond à la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ des ions Er^{3+} , l'up-conversion se produit quand un ion Er^{3+} excité (sensibilisateur) transfère son énergie à un ion Er^{3+} voisin (activateur) [21, 22]. Ce dernier va monter vers les niveaux de plus haute énergie par le processus d'absorption dans l'état excité comme illustré sur la **figure III-1**. L'absorption dans l'état fondamental (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) est suivi par l'absorption dans l'état excité (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) donne lieu à des émissions autour de 800 et 980 nm correspondes aux transitions ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ respectivement. Un deuxième transfert d'énergie conduit à la transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, une émission rouge autour de 660 nm est alors absorbée. Si l'ion activateur est dans son état excité ${}^4\text{I}_{9/2}$, un transfert d'énergie peut mener à la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$, la désexcitation vers le niveau fondamental se traduit par une émission verte autour de 540 nm.

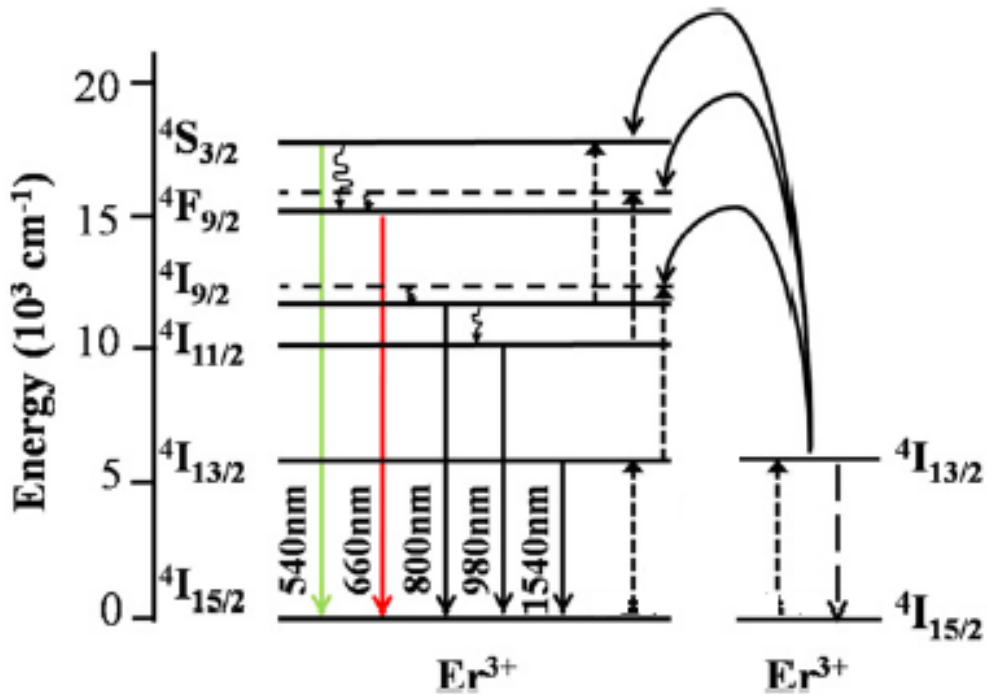


Figure III-1: Processus d'upconversion sous excitation du niveau $4I_{13/2}$ [23].

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

Le phénomène d'upconversion conduisant à des émissions verte et rouge [25,27] peut avoir lieu via le processus d'absorption dans l'état excité (ESA) schématisé à la **figure III-3**. L'ion Er^{3+} est excité de l'état fondamental $4I_{15/2}$ à l'état $4I_{11/2}$ en absorbant un photon de longueur d'onde 980 nm (photon de pompe). La pompe est assurée par une diode laser émettant à 980 nm. Puis il absorbe l'énergie transférée d'un ion Er^{3+} voisin pour monter à l'état $4F_{7/2}$. Après des transitions non-radiatives multi-phonons, l'émission verte correspond à la transition $2H_{11/2} + 4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ (520 - 545 nm) et l'émission rouge résulte de la transition $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ (660 nm).

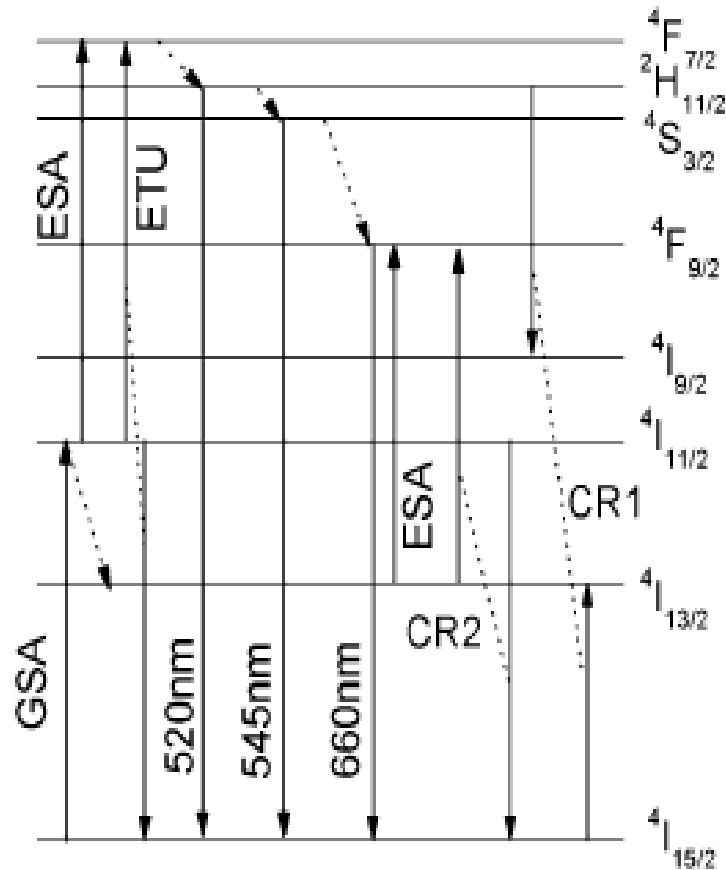


Figure III-2: Processus d'upconversion sous excitation du niveau $^4I_{11/2}$.

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

Si la longueur d'onde d'excitation est de 785nm, les ions Er^{3+} sont excités de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers l'état $^4I_{9/2}$, l' Er^{3+} se déexcite de manière non-radiative vers le niveau métastable $^4I_{11/2}$, puis vers le niveau $^4I_{13/2}$. L'ion qui est dans l'état $^4I_{11/2}$ peut absorber un autre photon de pompe (ESA1) et monter vers les niveaux thermalisés $^4F_{3/2,5/2}$, par de processus de relaxation multi-phonons, nous pouvons observer l'émission verte et rouge. De la même manière, l'ion Er^{3+} dans l'état $^4I_{13/2}$ peut absorber un photon de pompe (ESA2) qui conduit à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$.

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

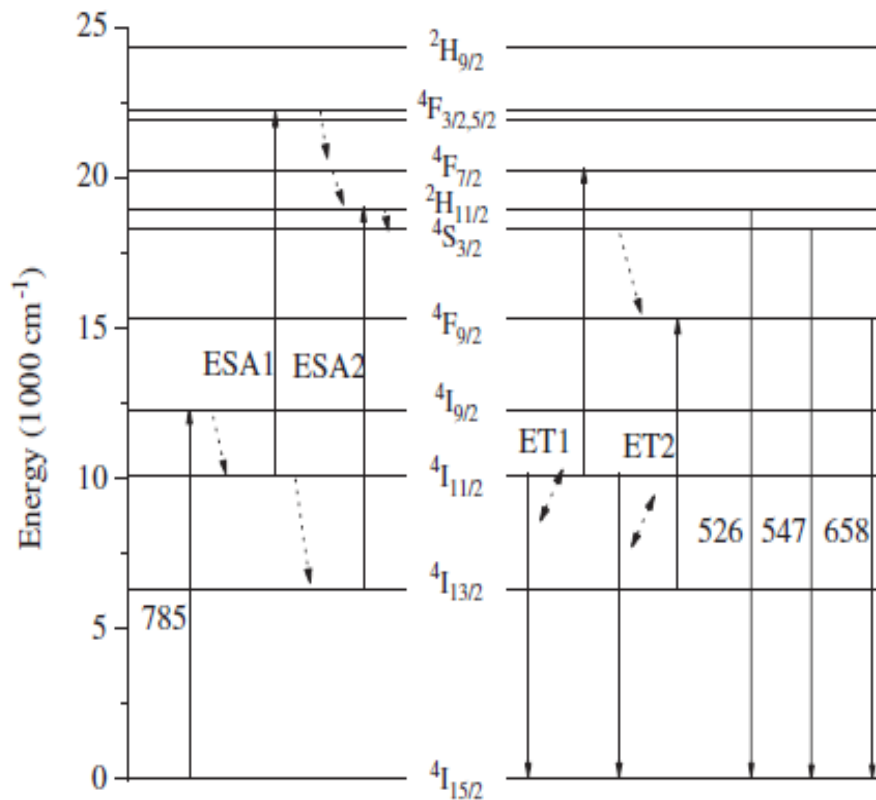


Figure III-3: Processus d'up-conversion sous excitation du niveau $^4I_{9/2}$ [28].

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

En excitant le niveau $^4F_{9/2}$, les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4I_{11/2}$ sont aussi peuplés par le processus de relaxation non-radiative à partir du niveau $^4F_{9/2}$. Par le mécanisme de transfert d'énergie, deux ions Er^{3+} dans leurs états $^4I_{11/2}$ conduisent au peuplement du niveau $^4F_{7/2}$ selon le processus ($^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4F_{7/2}$), ou un ion Er^{3+} dans l'état $^4I_{9/2}$ et un ion dans l'état $^4I_{11/2}$ mène à peupler le niveau $^4F_{5/2}$ ($^4I_{9/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4F_{5/2}$). La relaxation non radiative de $^4F_{7/2}$ suivie de celle de $^4F_{5/2}$ permet remplir les niveaux thermalisés ($^4S_{3/2} + ^2H_{11/2}$), qui émettent une fluorescence verte autour de 545 nm.

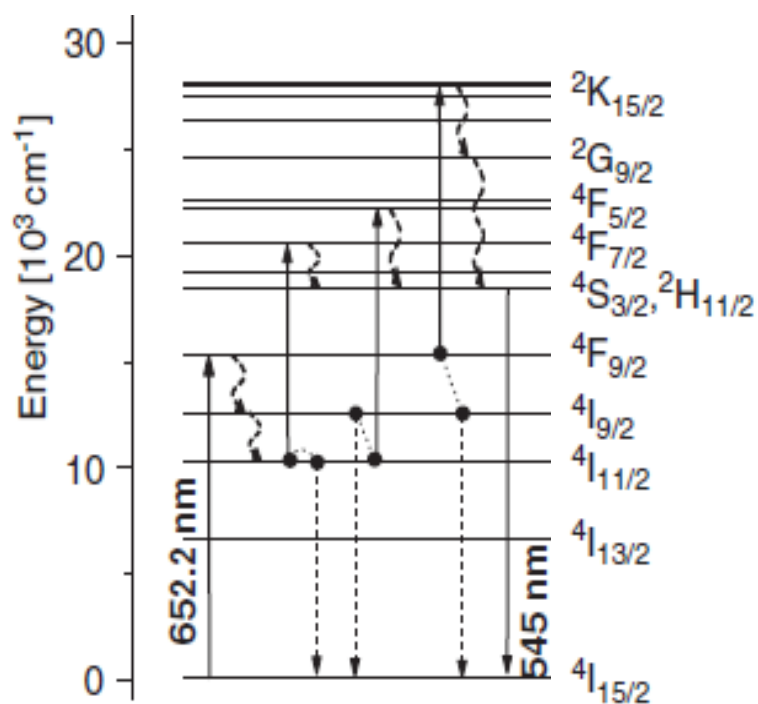


Figure III-4: Processus d'up-conversion sous excitation du niveau $4F_{9/2}$ [29].

Références:

- [1] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [2] G.S. Ofelt, *J. Phys. Chem.* 37 (1962) 511.
- [3] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience, New York, 1968).
- [4] A. A. Kaminskii and L. Li, *Phys. Stat. Sol. (a)* 26 (1974) 593.
- [5] S. A. Payne, J. A. Caird, L. L. Chase, L. K. Smith, N. D. Nielsen and W. F. Krupke, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 726.
- [6] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience, New York, 1965).
- [7] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1989).
- [8] M. J. Weber, T. E. Varitimos and B. H. Matsinger, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 47.
- [9] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage and R. N. Brown, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6635.
- [10] M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157 (1967) 262.
- [11] W.T. Carnall, P. R. Fields and B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 379.
- [12] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 412.
- [13] A. A. Kaminskii, *Laser Crystals. Their Physics and Properties* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [14] A. A. Kaminskii, T. I. Butaeva, V. A. Fedorov, K. S. Bagdasarov and A. G. Petrosyan, *Phys. Stat. Sol. (a)* 39 (1997) 541.
- [15] C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n Configurations* (The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963).
- [16] G. Bruhat, *Optique*, version revue et complétée par A. Kastler (Masson, Paris, 1965).
- [17] J.-P. Pérez, *Optique. Fondements et applications* (Masson, Paris, 1996).
- [18] W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-7 (1971) 153.

- [19] S. Girard, E. Kawa, A. El Akrimi, J.-L. Doualan and B. Rocher, *Optics Comm*, 99 (1993)71.
- [20] J.P. Jouart, G. Mary, *Phys. Stat. Solidi (b)* 149 (1988) 633.
- [21] J.P. Jouart and G. Mary, *J. phys. Status solidi (b)* 149 (1988) 633.
- [22] S.I. Mho, J.C. Wright, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3962.
- [23] J.P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary, *J. Lumin.* 29 (1984) 261.
- [24] S.I. Mho and J.C. Wright, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1421.
- [25] L. Feng, B. Lai, J. Wang, G. Du, Q. Su, *J. Lumin.* 130 (2010) 2418.
- [26] S. Ivanova, F. Pellé, A. Tkachuk, M-F. Joubert, Y. Guyot, V. P. Gapontzev, *J. Lumin* 128 (2008) 914.
- [27] V.K. Rai, S.B. Rai, *J. Solide Stat. Commun.* 132 (2004) 647.
- [28] M.Voda, S.V.Nistor, V. Ghiordanescu, *J. Cryst. Growth* 119 (1992) 3939.
- [29] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari, *Optical Materials* 21 (2003) 743.

Chapitre IV :
Résultats expérimentaux et
interprétation

IV-1. Spectres d'absorption de BaF₂ : 2% Er³⁺

Les spectres d'absorption du monocristal BaF₂: 2% Er³⁺ d'épaisseur 1.8 mm ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 500 entre 175 et 1700 nm. Comme la matrice BaF₂ est isotrope, un seul spectre d'absorption est enregistré en lumière non polarisée. Le spectre d'absorption est représenté comme étant la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde puis est calibré en section efficace d'absorption. La résolution spectrale est de 0,2 nm pour la région spectrale UV- Visible et 0,8 nm pour le domaine proche infrarouge.

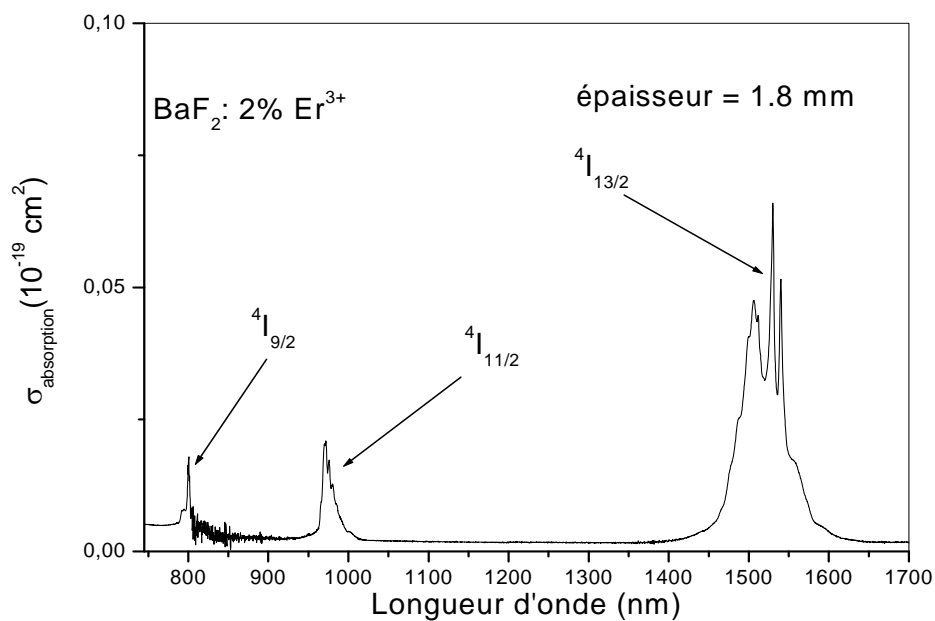


Figure IV-1: Spectre d'absorption dans la région infrarouge à température ambiante de BaF₂: 2% Er³⁺.

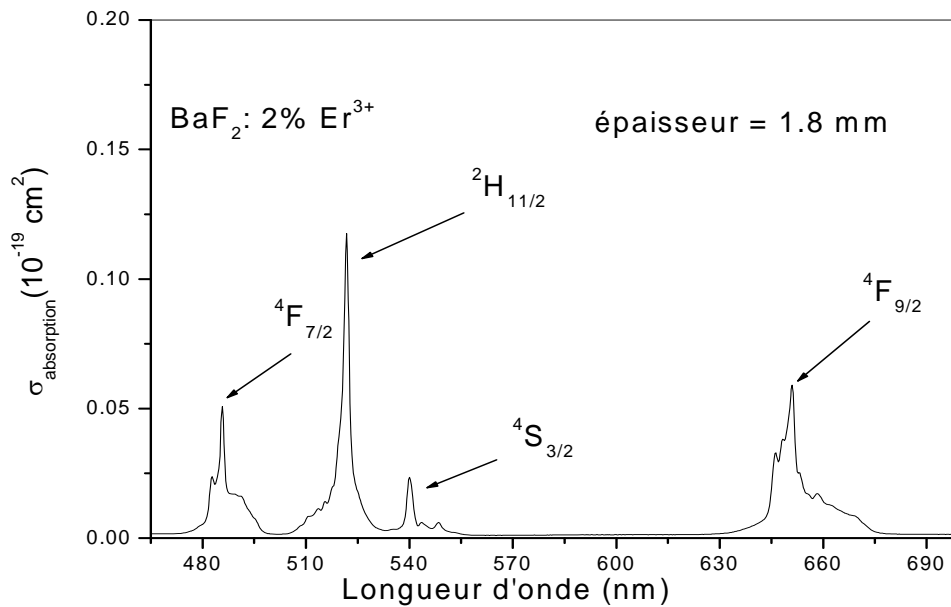


Figure IV-2: Spectre d'absorption dans la région visible à température ambiante de BaF₂: 2% Er³⁺.

Après traitement du spectre, nous présentons les deux domaines spectraux (**Figure IV-1** et **IV-2**).

- La **figure IV-1** montre l'absorption des multiplets infrarouges des ions Er³⁺. Ce spectre est composé de larges bandes d'absorptions des ions Er³⁺ positionnées aux longueurs d'ondes 1518 nm, 975 nm et 801 nm associées aux transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$.
- Le deuxième domaine spectral situé entre 400 et 700 nm (**Figure IV-2**) montre l'absorption des multiplets visibles des ions Er³⁺. Il est composé de bandes fines, bien structurées et très rapprochées. De fortes intensités d'absorption ont été observées pour les multiplets $^4F_{9/2}$ (653nm), $^2H_{11/2}$ (520nm), $^4S_{3/2}$ (543nm), et $^7F_{7/2}$ (486nm).

IV-1-1. Domaine, longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ et sections efficaces intégrées

$\int \sigma_{\text{abs}} d\lambda$ des transitions $^4I_{15/2}$ vers les différents niveaux excités $^{2S+1}L_J$ de l'ion Er³⁺.

Dans le cas de l'ion Er³⁺ dans une matrice à base de fluor, l'effet du champ cristallin est plus faible que dans le cas d'une matrice à base d'oxygène, en raison de l'état de valence des ions ligands F⁻; ce qui conduit à un éclatement faible des sous niveaux Stark et l'hypothèse d'équipartition des populations se trouve approximativement justifiée.

Nous avons traité tous les spectres enregistrés par soustraction d'un fond linéaire à l'aide d'un logiciel graphique Origin et délimiter le domaine d'absorption de chaque multiplet pris individuellement ; ce qui nous a permis de calculer pour chaque transition la longueur d'onde

moyenne ($\bar{\lambda}$) et la section efficace $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma d\lambda$. L'ensemble de ces mesures est reporté sur le

tableau IV-1.

Nous avons pris comme indice de réfraction moyen de BaF₂, $n = 1,44$ [1] et comme paramètre de maille $a = 6.20 \text{ \AA}$ [2].

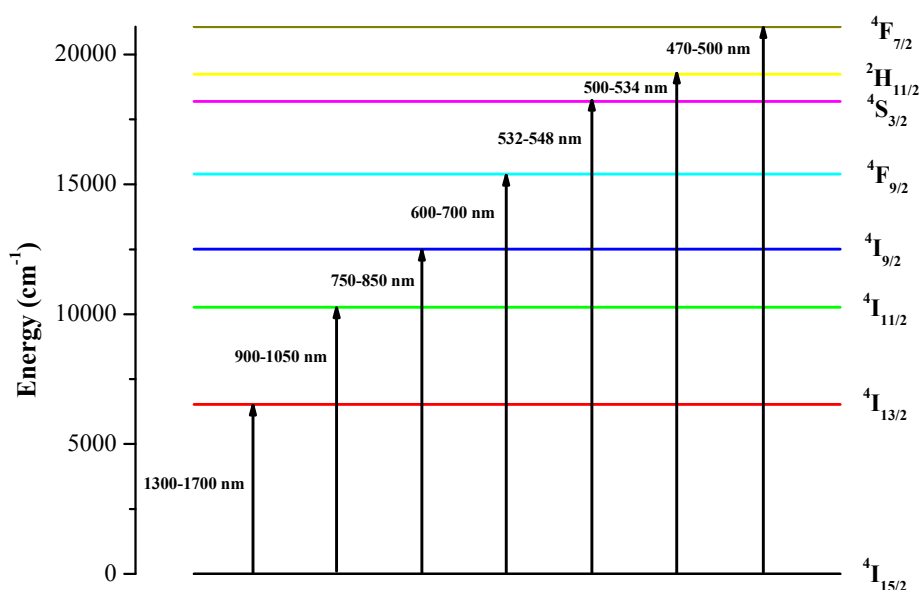


Figure IV-3: Domaine de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion Er³⁺ dans la matrice BaF₂.

Tableau IV-1 : Positions des bandes d'absorption λ (nm) et sections efficaces intégrées

$\int \sigma_{abs} d\lambda$ des différents multiplets $^{2S+1}L_J$ (visibles et infrarouge) du cristal BaF₂: 2% Er³⁺.

Transition	Domaine (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} DO(\lambda) d\lambda$	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda DO(\lambda) d\lambda$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{abs} d\lambda$ (10 ⁻¹⁹ cm ² .nm)
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1300→1700	8,65	13133,61	1518	3,29
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	900→1050	1,02	994,06	975	0,39
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	750→850	0,41	325,93	801	0,15
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	600→700	1,51	982,89	653	0,57
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	532→548	0,21	111,56	543	0,09
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	500→534	1,23	638,88	520	0,47
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	470→500	0,72	348,24	486	0,27

Les forces de transition dipolaires magnétiques et électriques des transitions à partir du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ vers les différents multiplets excités ($^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$) de l'ion Er^{3+} dans la matrice BaF_2 sont regroupées dans le **tableau IV-2**.

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

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}.$$

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10^{-20} cm^2)	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10^{-20} cm^2)
$^4I_{15/2} \rightarrow$			
$^4I_{13/2}$	1518	2.04	1.93
$^4I_{11/2}$	975	0.52	0.53
$^4I_{9/2}$	802	0.24	0.16
$^4F_{9/2}$	653	1.14	1.13
$^4S_{3/2}$	543	0.19	0.29
$^2H_{11/2}$	520	1.18	1.18
$^4F_{7/2}$	487	0.72	0.93

Un bon accord est observé entre les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques mesurées et dipolaires électriques calculées

Les forces de transitions mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ sont utilisées pour obtenir les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 qui sont caractéristiques d'une combinaison d'ion TR^{3+} matrice hôte donnée, en tenant compte les sept premières transitions. A l'aide du logiciel de calcul Mathcad professionnel 2000, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pour accéder aux paramètres de Judd-Ofelt

Les paramètres donnant le meilleur ajustement sont Ω_i : $\Omega_2 = 0.95$, $\Omega_4 = 0.98$ et $\Omega_6 = 1.26$ (en 10^{-20} cm^2).

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

Le **tableau IV-3** récapitule les valeurs des paramètres Ω_t obtenues avec celles trouvées dans la littérature scientifique [3] aussi bien pour les matrices fluorures qu'oxydes. Nous remarquons que les matrices fluorées connaissent de faibles valeurs du paramètre Ω_2 , par contre les oxydes présentent des valeurs de Ω_2 relativement élevées. L'environnement local de l'ion de terre rare dans la matrice d'accueil influence la valeur du paramètre Ω_2 . Ce paramètre est aussi lié à la symétrie de la structure de coordination, à la polarisabilité des ions ligands et ainsi qu'à la nature de la liaison [4].

Le fait que le paramètre Ω_2 ait une aussi faible valeur pour notre échantillon BaF₂ pourrait indiquer qu'il y a plus de liaisons ioniques dues à la compensation de charges avec des anions F⁻ interstitiels dans toute structure de type fluorite (BaF₂) dopée avec un ion trivalent de terre rare qui se substitue à l'ion divalent Ba²⁺ [5,6].

Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres de Ω_t de Judd-Ofelt des matrices fluorures et oxydes dopées Er³⁺.

Ω_2 (10 ⁻²⁰)	Ω_4 (10 ⁻²⁰)	Ω_6 (10 ⁻²⁰)	Matrice hôte	Référence
0.95	0.98	1.26	BaF ₂	Notre travail
0.905	2.47	4.92	LiGdF ₄	[7]
1.284	0.413	1.272	CdF ₂	[8]
1.932	0.729	1.953	KY ₃ F ₁₀	[9]
4.451	1.614	1.158	Lu ₂ SiO ₅	[10]
5.50	1.96	2.34	YbVO ₄	[11]
6,52	2.22	2.53	YAl ₃ (BO ₃) ₄	[12]

Quant aux valeurs des paramètres Ω_4 et Ω_6 , elles sont plutôt liées à la rigidité du milieu d'accueil dans lequel sont introduits les ions actifs de terre rare. Leurs valeurs occupent un certain domaine et ceci est vrai pour les fluorures que pour les oxydes. Le paramètre Ω_2 est particulièrement lié aux effets de courtes distances alors que les paramètres Ω_4 et Ω_6 sont plutôt liés aux effets de grandes distances et caractérisent des propriétés macroscopiques.

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

Les probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétiques entre les niveaux d'énergie, les durées de vie radiative et les rapports de branchement sont reportées dans le **tableau IV- 4**. Les durées de vie radiative des niveaux excités $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ sont : 9.47, 9.18, 10.45, 1.17, 0.79, 0.67 et 0.42 ms respectivement avec des valeurs de rapports de branchement élevées qui sont respectivement : 100, 82, 62, 92, 67, 89 et 81%.

Tableau IV-4: Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques (A_{DE}) et dipolaires magnétique (A_{DM}), rapports de branchement β et durées de vie radiative τ_{rad} associés aux multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice BaF_2 .

Transitions	λ (nm)	A_{DE} (s^{-1})	A_{DM} (s^{-1})	Rapport de Branchement (β)	Durée de vie radiative τ_{rad} (ms)
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1518	74.90	30.72	1	9.47
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	975	89.77	0	0.824	9.18
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	2728	12.27	6.89	0.176	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	802	59.28	0	0.619	10.45
$\rightarrow ^4I_{13/2}$	1700	34.94	0	0.365	
$\rightarrow ^4I_{11/2}$	4511	0.57	0.96	0.016	

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	653	768.67	0	0.92	1.17
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1146	34.30	0	0.04	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1976	40.64	4.72	0.04	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	3518	0.79	2.04	0	
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	543	847.23	0	0.67	0.79
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	846	342.17	0	0.27	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1227	26.25	0	0.06	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	1685	38.98	0	0.031	
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	3234	0.40	0	0	
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	520	1329	0	0.89	

$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	791	45.61	47.59	0.06	0.67
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1115	24.02	6.11	0.02	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	1481	28.96	0.50	$2.542 \cdot 10^{-3}$	
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	2557	3.67	0.10	$2.542 \cdot 10^{-3}$	
$\rightarrow {}^4S_{3/2}$	12221	0.02	0	0	
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	487	1919	0	0.816	0.42
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	717	211.07	0	0.09	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	972	119.31	0	0.051	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	1240	81.10	8.78	0.038	
$\rightarrow {}^4F_{9/2}$	1914	2.14	9.32	$4.877 \cdot 10^{-3}$	
$\rightarrow {}^4S_{3/2}$	4691	0.01	0	0	
$\rightarrow {}^2H_{11/2}$	7614	0.34	0	0	

IV-2. Spectre d'excitation de la matrice cristalline BaF₂ : 2% Er³⁺

Le spectrofluorimètre de type Perkin-Elmer LS-50B décrit dans le chapitre II, a été utilisé pour enregistrer le spectre d'excitation pour la fluorescence verte à 540 nm correspondant à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dans le domaine 200-500 nm (**Figure IV-4**). Toutes les bandes observées sur le spectre sont attribuées aux transitions 4f-4f des ions Er³⁺.

Le spectre d'excitation est riche en raies caractéristiques des transitions entre le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ et les multiplets excités $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2} + ^2G_{7/2}$, $^4D_{7/2}$ de l'Er³⁺.

Ce spectre montre de façon claire que les deux longueurs d'onde favorables à l'excitation sont 376 et 252 nm.

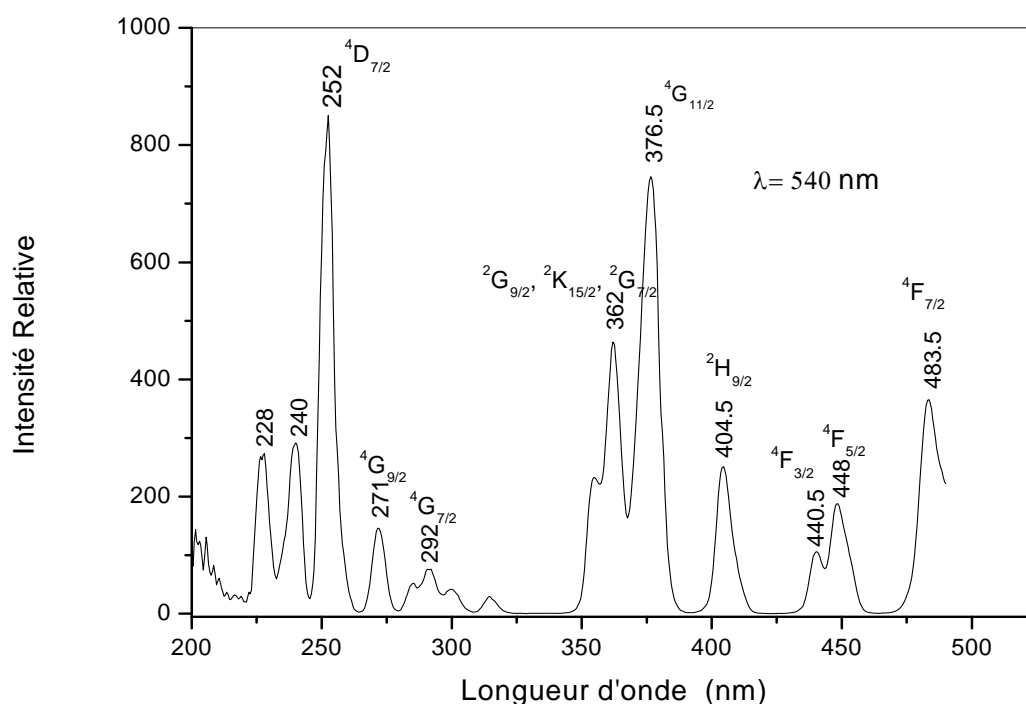


Figure IV-4: Spectre d'excitation à température ambiante de BaF₂ : 2% Er³⁺.

IV-3. Spectres d'émission de BaF₂ : 2% Er³⁺

Nous avons enregistré un spectre de fluorescence du monocristal de BaF₂ : 2% Er³⁺, en utilisant la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 376$ nm dans le domaine électromagnétique 400-700 nm (**figure IV-5**). Les bandes d'émission appartiennent aux transitions internes 4f-4f des ions Er³⁺, apparaissent dans le spectre. Le spectre est marqué par une bande à 551 nm et

par deux autres situées autour de 485 (bleue) nm et 650 nm (rouge). La bande intense est attribuée à l'émission des deux niveaux Stark du multiplet $^4S_{3/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ qui émet dans le vert alors que les deux bandes de faible intensité bleue et rouge sont attribuées aux transitions $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivement.

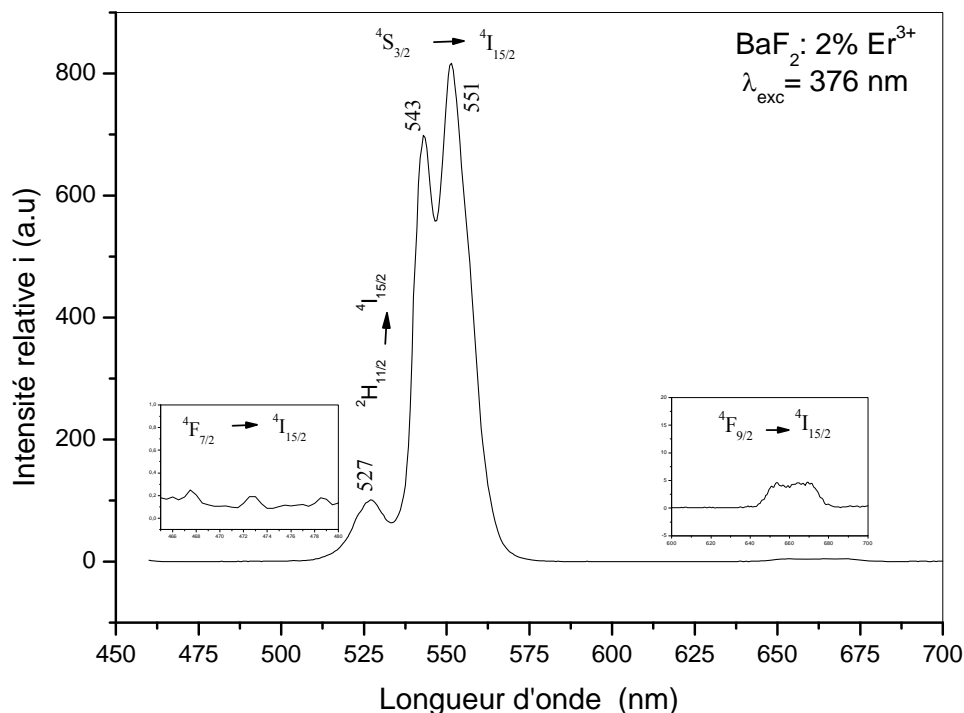


Figure IV-5: Spectre des fluorescences (bleue, verte, rouge) sous une excitation de 376 nm de l'ion Er^{3+} dans la matrice BaF_2 à température ambiante.

IV-3-1. Mécanisme d'excitation à 376 nm de l'ion erbium dans BaF_2 : 2% Er^{3+}

D'après ce diagramme (**figure IV- 6**) , sous une excitation à 376 nm le niveau $^4G_{11/2}$ se peuple puis se désexcite par relaxation multi-phonons sur les états excités instables inférieurs $^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, pour enfin peupler les deux niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ donnant lieu à une forte émission verte. L'écart énergétique entre les niveaux ($^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$) est important ce qui rend la probabilité de population du niveau $^4F_{9/2}$ par le processus multi-phonon est faible, ceci se traduit par une faible émission rouge.

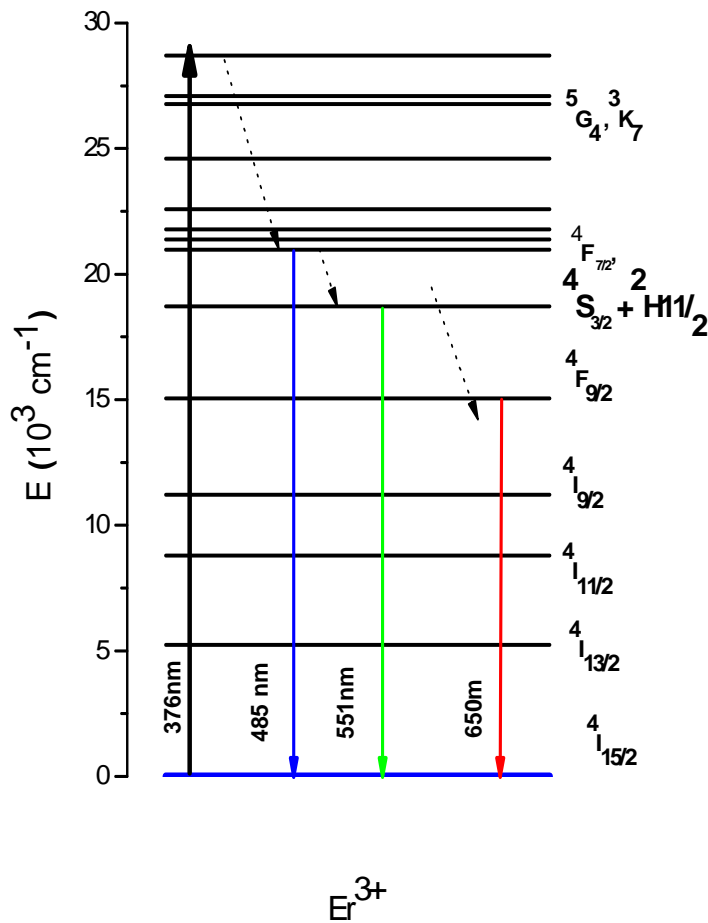


Figure IV-6 : Schéma des transitions d'émission suite à l'excitation UV (376 nm) du niveau ${}^4G_{11/2}$.

IV-3-2. Analyse du déclin de la fluorescence verte

Le spectre d'émission résolu en temps (**Figure IV-7**) de $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ contient les trois principales émissions des ions Er^{3+} . Ce spectre nous a permis l'accès aux durées de vie expérimentales de chacun des niveaux émetteurs $\tau({}^4S_{3/2}) = 0.56 \text{ ms}$ et $\tau({}^4F_{9/2}) = 0.95 \text{ ms}$ dont les déclins sont présentés sur les figures **IV-8** et **IV-9**. Les durées de vie expérimentales trouvées seront comparées aux durées de vie radiative pour en déduire le rendement quantique radiative de la transition.

Nous nous sommes intéressés à étudier la dynamique de fluorescence de l'émission la plus intense à savoir l'émission verte. Le déclin de la fluorescence du niveau ${}^4S_{3/2}$ de

l'émission verte est tracé sur la **figure IV-8**. La courbe de déclin a été fitée par une fonction double exponentielle du type suivant.

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_0 \quad (IV.1)$$

Où I et I_0 sont les intensités de fluorescence au temps t et à $t=0$. A_1 et A_2 sont les constantes du fit et τ_1 et τ_2 sont les temps de déclin rapide et lent respectivement indiquant un remplissage rapide du niveau $^4S_{3/2}$ à partir des niveaux supérieurs suivi du déclin de ce niveau.

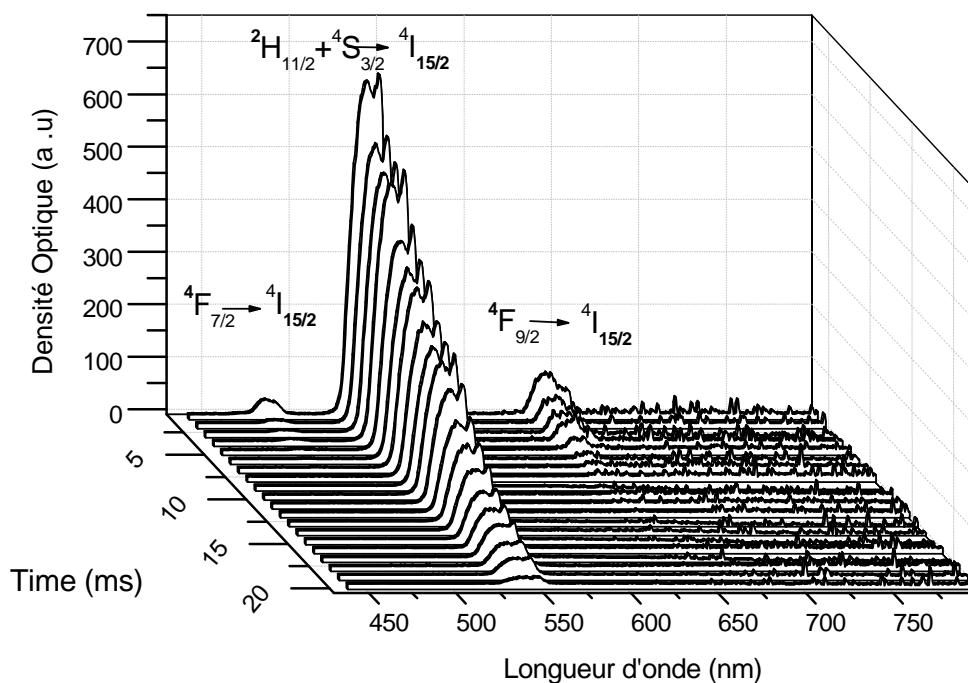


Figure IV-7 : Spectre d'émission résolu en temps de BaF₂ : 2% Er³⁺ enregistré à température ambiante.

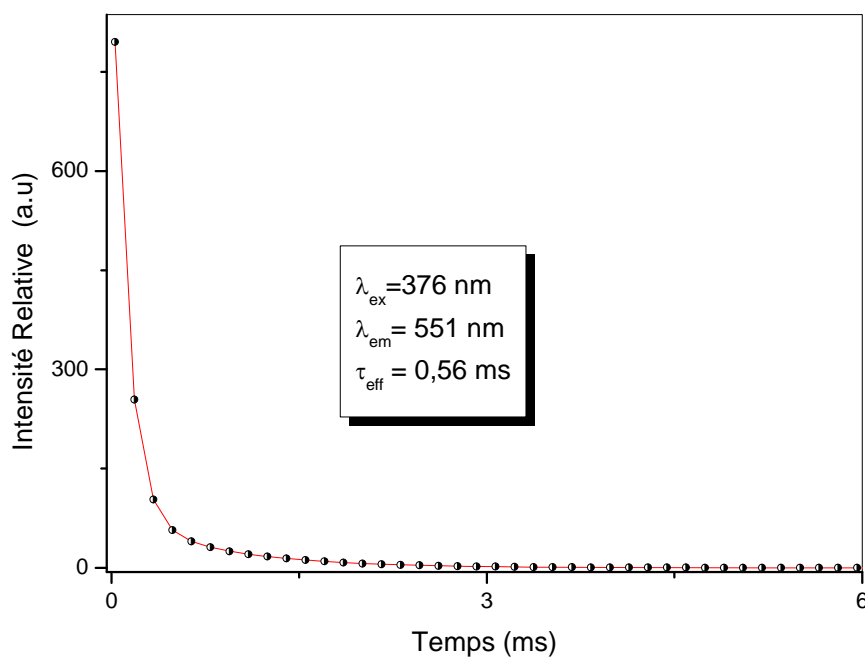


Figure IV-8: Courbe de déclin de l'émission verte de la matrice BaF₂: 2% Er³⁺ ajustée par une double exponentielle.

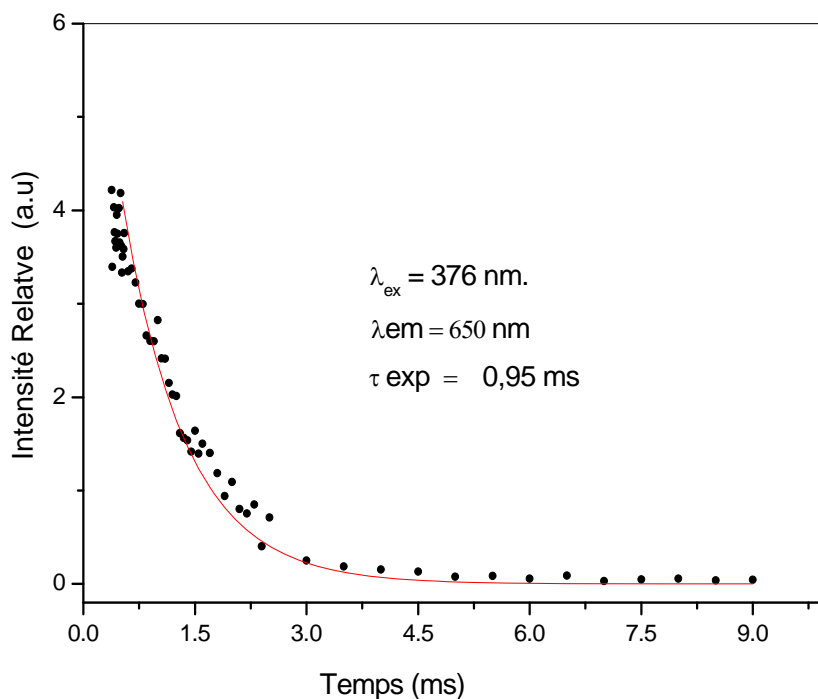


Figure IV-9: Courbe de déclin de l'émission rouge ⁴F_{9/2} de la matrice BaF₂: 2% Er³⁺ ajustée par une simple exponentielle.

IV-3-3. Rendement quantique des émissions

Des grandeurs spectroscopiques telles que les probabilités d'émission spontanées $A_{J'J''}$, les durées de vie radiatives $\tau_{J'J''}^{rad}$ et les rapports de branchements $\beta_{J'J''}$ déduites de l'analyse de Judd-Ofelt sont importantes à connaître pour d'éventuelles émissions du milieu amplificateur $BaF_2 :Er^{3+}$ que nous étudions.

Les faibles énergies de phonons de notre matériau laisse présager que la probabilité des processus de relaxation multiphononique est négligeable pour toutes les fluorescences. On peut donc, en première approximation, s'attendre à un bon accord entre les durées de vie mesurées et les durées de vie radiatives calculées par la méthode de Judd-Ofelt.

La durée de vie radiative $\tau_{rad}(ms)$ obtenue par le biais de la théorie de Judd-Ofelt et la durée de vie mesurée $\tau_{exp}(ms)$ nous ont aidé à déterminer le rendement quantique radiatif η défini par :

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (IV.2)$$

Les valeurs obtenues de η pour les deux transitions radiatives ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) figurent dans le **tableau IV-5**.

Tableau IV-5: Rendement quantique de certaines émissions radiatives des ions Er^{3+} .

Transition	λ (nm)	$\tau_{rad}(ms)$	$\tau_{exp}(ms)$	η
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	543	0.79	0.56	0.70
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	653	1.17	0.95	0.81

IV-3.4. Calibrage du spectre de fluorescence en unité de Section efficace

La connaissance expérimentale du spectre d'émission est nécessaire. Pour cela, nous avons déterminé la section efficace d'émission autour de 541 nm du multiplet $^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} . A partir du spectre de fluorescence obtenu (**figure IV-5**), il est alors possible, via la méthode de Füchtbauer-Ladenburg de remonter aux sections efficaces d'émission (**figure IV-10**). La section efficace maximale obtenue pour cette transition est $\sigma_{em}(551nm) = 1,43.10^{-20} \text{ cm}^2$. Nous constatons également l'importante section efficace 10^{-20} cm^2 du multiplet $^4S_{3/2}$. La création d'une inversion de population est très favorable entre le sous niveau Stark du niveau $^4S_{3/2}$ et le sous niveau Stark le plus élevé du niveau fondamental $^4I_{15/2}$; ce qui fait du matériau $BaF_2 : Er^{3+}$ un laser à 4 niveaux travaillant dans le vert.

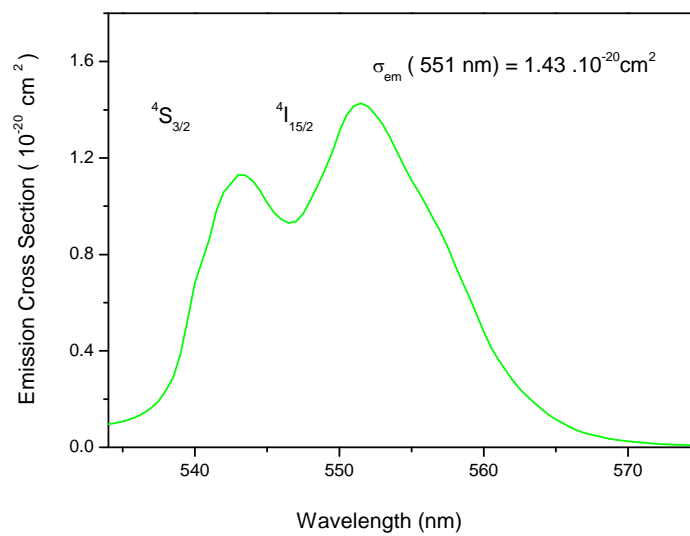


Figure IV–10: Spectre de section efficace d'émission du multiplet $^4S_{3/2}$ obtenu par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

Références:

- [1] D.Hahn, *optical materials*, 4 (2014) 45.
- [2] A. Bitam, S. Khiari, M. Diaf, H. Boubekri, E. Boulma, C. Bensalem, L. Guerbous, J.P. Jouart, *optical materials*, 82 (2018) 104.
- [3] M. Brian. Walsh, *Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices*, Springer, 2006.
- [4] K. Kadono, T. Yazawa, M. Shojiya, Y. Kawamoto *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) 75.
- [5] P. V. Do, V.P. Tuyen, V.X. Quang, N. T. Thanh, Ha V. T. Thai, N M Khaidukov, Y. Lee, B. T. Huy, *J. Alloys Compd.* 520 (2012) 262.
- [6] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J. A Hutchinson, C.W. Trussell *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 204.
- [7] C. Li, Y. Zhang, X. Zhang, D. Miao, H. Lin, M. Tonelli, F. Zeng, J. Liu, *Materials Sciences and Applications* 2 (8) (2011) 116.
- [8] S. Djellab, M. Diaf, K. Labbaci, L. Guerbous, *Phys. Scr.* 89 (2014) 045101.
- [9] S. Khiari, F. Bendjedaa, M. Diaf, *Optics and Photonics Journal*, 3 (2013) 13.
- [10] Y. Ding, G. Zhao, X. Xu, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 2103.
- [11] Y. Cheng, H. Zhang, K. Zhang, Z. Xin, X. Yang, X. Xu, W. Gao, D. Li, C. Zhao, J. Xu, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3963.
- [12] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, *Chem. Phys. Lett* 365 (2002) 279.

Conclusion

Conclusion

La technique de Bridgman a été utilisée pour faire croître le cristal $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$ de bonne qualité optique. La matrice de fluorure de Barium (BaF_2) dopée par l'ion Er^{3+} peut générer plusieurs émissions laser couvrant l'infrarouge moyen et le domaine visible. Ce travail de thèse est axé principalement sur l'étude spectroscopique de la matrice $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$ pour d'éventuelles émissions dans le domaine visible (rouge, vert et bleu). Les transitions $^4\text{F}_{7/2}, ^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion erbium (Er^{3+}) sont attribuées à ces émissions. En travaillant sur le cristal monodopé $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$, nous avons pu enregistrer des spectres d'absorption des ions Er^{3+} à température ambiante dans un large domaine de longueur d'onde (400-1500 nm). L'analyse des spectres d'absorption à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt nous a donné accès aux paramètres Ω_t ($t = 2, 4, 6$) dits de Judd-Ofelt afin de déterminer les forces de transitions dipolaires électriques, probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents multiplets des ions Er^{3+} de la matrice cristalline $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$. Après traitement de ces spectres, nous avons trouvé des valeurs en bon accord avec celles des matrices fluorées dopées par l'ion erbium. En raison de la valence des ions ligands (F^-) entourant l'ion erbium, la valeur de Ω_2 reste faible pour les matrices fluorées contrairement à celles des matrices oxydes.

Ensuite, des spectres d'excitation ont été enregistrés afin d'utiliser la bonne longueur d'onde d'excitation. Deux pics intenses aux longueurs d'ondes 250 et 376 nm ont été observés. Nous avons enregistré des spectres d'émission Stokes des ions Er^{3+} . Ces spectres accusent une bande d'émission verte de forte intensité au détriment d'une faible intensité des émissions rouge et bleu des ions Er^{3+} . Le traitement des spectres de déclin de fluorescence nous ont permis d'aboutir aux durées de vie mesurées du niveau émetteur rouge ($^4\text{F}_{9/2}$) et du niveau émetteur vert ($^4\text{S}_{3/2}$).

Ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie de l'ion actif Er^{3+} dans la matrice BaF_2 . Cette matrice est à basse énergie de phonons, ce qui conduit favorablement aux transitions radiatives, c'est à dire elle donne la possibilité à d'éventuelles émissions dans le visible et surtout dans le vert et le rouge. Ce travail mérite d'être poursuivi

pour bien maîtriser les mécanismes d'excitations et émissions. A mon avis, je pense que d'une part une étude de la variation des propriétés spectroscopiques en fonction de la concentration en ions Er^{3+} apparaît indispensable et que d'autre part, le codopage de la matrice BaF_2 par un ion sensibilisateur tel que l'ion ytterbium (Yb^{3+}) est connu par sa grande section efficace d'absorption va favoriser à mon avis toutes les émissions dans le visible.