

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة
Année 2022

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE
Présentée pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT

Option : Spectroscopie optique des matériaux Lasers

THEME :

*Investigation théorique et expérimentale des propriétés
structurales et optiques des matériaux luminescents*

Par : BOUGRADJA Faiza

Devant le jury :

Président :

Meradji Hocine Professeur Université Badji Mokhtar -Annaba

Directeur de thèse :

Diaf Madjid Professeur Université Badji Mokhtar -Annaba

Co- Directeur de thèse :

KhiariSaidi Professeur Université Chadli Bendjedid -El Taref

Examineurs :

Rahmouni Salah MCA ENSET Azzaba – Skikda

Guebous Lakhdar Directeur de recherche CRNA -Alger

Remercîments

Ce mémoire est l'aboutissement d'un parcours accompli en des années que je n'aurais pas pu réalisé seule.

*Je remercie monsieur **Majid Diaf**, Professeur à l'université Badji Mokhtar- Annaba et directeur du laboratoire **LAPLASO** pour avoir encadré ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordés. Merci pour m'avoir dirigé tout au long de ces années, sa disponibilité et ses nombreux encouragements.*

*Mes vifs remercîments à Mr **Saidi Khiari** Professeur à Université Chadli Bendjedid - El Taref mon Co- Directeur de thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr **Meradji Hocine** Professeur à l'université Badji Mokhtar- Annaba pour avoir accepté de présider le jury du mémoire.*

*Je remercie également Mr **Guebous Lakhdar** Directeur de recherche au CRNA - Alger, et Mr **Rahmouni Salah** MCA à l'ENSET - Azzaba – Skikda pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et de participer à la soutenance.*

*Je remercie vivement Mr **Jean Pierre Jouart** Professeur à l'université de Reims (France) de m'avoir accueilli dans laboratoire de **Catherme** et pour leurs aides.*

*Je remercie Mr **Alain Braud** Professeur à l'Université de Caen pour m'avoir accueilli au laboratoire CIMAP et pour son aide et sa contribution qui a mené ce travail.*

*Je remercie également **Jean-Louis Dualan** Professeur à l'Université de Caen pour m'avoir ouvert les portes .Je remercie en particulier **Iman Hafiane** , **Mouhamed Salhi** et toute l'équipe de **CIMAP**.*

*Je tiens à remercier sincèrement tous les membres du laboratoire **LAPLASO**, pour leurs aides et leurs encouragements lors de préparation de ce travail et je remercie en particulier **Reda Fertas** , **Hani Boubekri** .*

J'adresse mes sincères remerciements à mes proches pour leurs encouragements et pour leur soutien et leur présence à mes côtés. Sans oublier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'étude, je tiens à les remercier vivement.

Enfin, je voudrais associer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

A...

... l'âme de ma souer : Amira.

Mes parents

Mes sœur Amel et Sarra

Mon frère Zaki

*Mes petits anges Amira , Adem Tayem
et Razan Lyliane*

Mes amis...

Faiza....

ملخص

من خلال هذا العمل تم تخصيص الدراسة الطيفية لمصفوفات البلورية الفلورية من النوع MF_2 (M = Cd, Sr) مطعمة بأيونات الترابية النادرة الثوليوم.

التقنية المستخدمة في انماء المصفوفات SrF_2 و CdF_2 المطعمة بالثوليوم هي Bridgman-Stockbarger ابتداء من مساحيق عالية النقاء. تم دراسة خصائص و بنية العينات و ذلك عن طريق تعريضها للأشعة السينية و دراستها بواسطة تقنية Bragg التي أعطت فيه ثابت المصفوفة التي تتوافق مع تلك الموجودة في المراجع. في الواقع ' يعرف على العنصر المستخدم (Tm^{+3}) كأيون فعال للحصول على انبعاث الليزر وهذا السبب الرئيسي لاختياره . تم تسجيل أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء للعينات المختلفة في درجة حرارة الغرفة، لذلك سجلنا أطياف الانبعاث للعينتين $SrF_2: Tm^{+3}$ (2% mol) و $CdF_2: Tm^{+3}$ (5% mol)، هذه الأطياف تم معالجتها بواسطة نظرية Judd-ofelt (JO). أتاح استخدام هذه النظرية تحديد الخصائص الطيفية اللازمة (المعاملات الثلاثة، احتمالية الانتقال، مدة الحياة، المقطع الفعلي للامتصاص، المقطع الفعال للانبعاث و قوى الانتقال التي يتم ضبطها بطريقة الفروق المربعة).

بالنسبة للمصفوفة SrF_2 مطعمة ب Tm^{+3} ، قيم هذه المعاملات هي $\Omega_2 = 0.225$ ، $\Omega_4 = 1.667$ ، $\Omega_6 = 0.593$. 10^{-20} سم². لقد أظهرنا أن قيمة Ω_2 تعتمد على بنية وهيكلة المواد. تشير القيم المنخفضة لـ Ω_2 إلى المزيد من الترابط الأيوني بسبب تعويض الشحن مع الأيونات الخلية F^- في بنية البلورية المطعمة بأيونات الأرضية النادرة. النتائج التي تم الحصول عليها من قيم مدى الحياة و المقطع الفعال أظهرت إمكانية الحصول على انبعاث الليزر وأن عملية الاسترخاء أكثر كفاءة في البلورة. في حالة المصفوفة $CdF_2: Tm^{3+}$ (5% mol)، فإن القيم المتحصل عليها كانت نتائج جيدة للغاية حيث تم إجراء دراسة بدلالة تغيير الاستطاعة مصدر الإثارة.

Résumé

L'étude spectroscopique des matrices cristallines fluorures de type MF_2 ($M=Cd, Sr$) dopées par des ions de terres rares thulium a été consacré par ce travail.

La technique utilisée pour synthétiser les matrices SrF_2 , CdF_2 dopés thulium à partir de poudres commerciales de hautes puretés est Bridgman- Stockbarger. La caractérisation des différents composés a été réalisée d'un point de vue structural par la diffraction des rayons X et par la technique de Bragg qui donne le paramètre de maille ajusté qui a un accord avec ceux de la littérature. En effet, l'élément utilisé comme dopants (Tm^{3+}), est reconnu comme un ion efficace pour obtenir une émission laser et c'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi. Des spectres d'absorption UV-Visible et IR ont été enregistrés pour les différents échantillons, ainsi nous avons enregistré des spectres d'émission pour les deux échantillons $SrF_2 : Tm^{3+}(2\% \text{ mol})$ et $CdF_2 : Tm^{3+}(5\% \text{ mol})$. A partir de ces spectres, nous avons pu observer le phénomène d'up conversion, ils sont exploités par la théorie de Judd et Ofelt (JO). L'utilisation de cette théorie a permis de déterminer les paramètres spectroscopiques nécessaires (les trois paramètres, probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption et section efficace d'émission et les forces de transition qui sont ajustées par la méthode des moindres carrés).

Pour la matrice SrF_2 dopé 2% Tm^{3+} , les valeurs de ces paramètres sont $\Omega_2 = 0.225$, $\Omega_4 = 1.667$, $\Omega_6 = 0.593$ en 10^{-20} cm^2 . Nous avons montré que les valeurs de Ω_2 dépendent de la structure et de la morphologie des matériaux. Les valeurs inférieures de Ω_2 indiquent une liaison plus ionique en raison de la compensation de charge avec des anions interstitiels F^- dans la structure fluorite dopée avec des ions de terres rares. Les résultats obtenus de durée de vie de fluorescence et les rapports de branchement, ont montré la possibilité d'obtenir une émission laser et que le processus de relaxation croisée est beaucoup plus efficace dans le cristal.

Dans le cas de la matrice $CdF_2 : Tm^{3+}(5\% \text{ mol})$, les valeurs obtenues donnent des résultats très concordants. Une étude de la luminescence en fonction de la puissance d'excitation a été réalisée.

Abstract

The spectroscopic study of MF₂-type fluoride crystal matrix (M = Cd, Sr) doped with rare earth ions thulium was dedicated by this work.

The technique used to synthesize thulium-doped SrF₂, CdF₂ matrices from high purity commercial powders is Bridgman-Stockbarger. The characterization of the different compounds was carried out from a structural point of view by X-ray diffraction and by the Bragg technique that gives the adjusted lattice parameter that agrees with those in the literature. Indeed, the element used as dopants (Tm³⁺), is recognized as an effective ion to obtain laser emission and that is the reason why we chose it . UV-Visible and IR absorption spectra were recorded for the different samples, so we recorded emission spectra for the two samples SrF₂: Tm³⁺(2% mol) , CdF₂: Tm³⁺ (5% mol) . From these spectra, we were able to observe the phenomenon of up-conversion; they are exploited by the theory of Judd and Ofelt (JO). The use of this theory made it possible to determine the necessary spectroscopic parameters (the three parameters, transition probability, duration of life, absorption cross section and emission cross section and the transition forces, which are adjusted by the method of least squares).

For the SrF₂ matrix doped Tm³⁺ (2% mol), the values of these parameters are $\Omega_2 = 0.225, \Omega_4 = 1.667, \Omega_6 = 0.593$ in 10^{-20} cm^2 . We have shown that the values of Ω_2 depend on the structure and the morphology of the materials. Lower values of Ω_2 indicate more ionic bonding due to charge compensation with F⁻ interstitial anions in the fluorite structure doped with rare earth ions. The results obtained from fluorescence life time and branching ratios, showed the possibility of obtaining laser emission and that the cross-relaxation process is much more efficient in the crystal.

In the case of the CdF₂: Tm³⁺ (5% mol) matrix, the values obtained give very consistent results. A study of luminescence as a function of excitation power was carried out.

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau I. 1	Configuration électronique et le rayon ionique des Lanthanides	7
Tableau I. 2	Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnés	12
Tableau II.1	propriétés physique et structurales des matrices	35
Tableau III. 1	Carrés des éléments de matrice réduits $ \langle 4f^{11}\alpha LS U^t 4f^{11}\alpha' L' S' \rangle ^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental et les multiplets excités $^{2S'+1} L_J$ de l'ion Tm^{3+}	56
Tableau IV. 1	Paramètres du diagramme DRX de la matrice $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2% mol.)	62
Tableau IV. 2	Longueur d'onde moyenne, section efficace d'absorption, énergie moyenne et indice de réfraction de chaque transition d'absorption à partir de l'état fondamental des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2	66
Tableau IV. 3	Forces des transitions DE mesurées et calculées de la matrice $SrF_2 : Tm^{3+}$ (2% mol)	68
Tableau IV. 4	Comparaison des paramètres de Judd-Ofelt calculés dans différentes matrices cristallines dopées aux ions Tm^{3+}	69
Tableau IV. 5	Comparaison Paramètres de Judd-Ofelt calculés dans différentes matrices dopées Tm^{3+}	66
Tableau IV. 6	Récapitule l'ensemble des probabilités d'émission spontanées $A_{JJ'}$, durées de vie radiatives τ_{rad} et rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions des ions Tm^{3+} dans SrF_2	70

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Position des terres rares TR dans le tableau périodique	5
Figure I.2	Rayon ioniques	5
Figure I.3	Densité de probabilité radiale des électrons de sous couches 4f, 5s, 5p et 6s	6
Figure I.4	Niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares de (TR ³⁺) dans la matrice LaCl ₃	8
Figure I.5	Structure électronique de l'ion Erbium incorporé dans une matrice cristalline	11
Figure I.6	Principe de l'absorption	14
Figure I.7	Emission spontanée	15
Figure I.8	Emission stimulée	17
Figure I.9	Energie de la zéro line	18
Figure I.10	Principe de transfert d'énergie résonnant avec retour a l'état fondamental	20
Figure I.11	Principe de transfert d'énergie résonnant quelconque	21
Figure I.12	transfert d'énergie par relaxation croisé	22
Figure I.13	transfert assisté par émission de phonon	23
Figure I.14	transfert assisté par absorption de phonon	23
Figure I.15	Le processus d'absorption de photons à partir de niveaux énergétiques excités	24
Figure I.16	Le processus de transfert énergétique entre deux ions	25
Figure I.17	Processus de l'avalanche de photons	26
Figure I.18	Niveau d'énergie de l'ion Tm ³⁺	28
Figure II.1	Schéma de principe de la technique de croissance Bridgman	32
Figure II.2	réseaux de fluorure	34
Figure II.3	la structure de fluorure MF ²⁺	34
Figure II.4	Diagramme d'équilibre liquide solide du système CdF ₂ – SrF ₂	36
Figure II.5	Principe de la loi de Bragg	38
Figure II.6	Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano	39
Figure II.7	Modèles de fonctionnement des diffractomètres	39

Figure II.8	Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.	40
Figure II.9	Spectrophotomètre Cary 5000	41
Figure II.10	Schéma de principe	41
Figure II.11	Spectromètre Perkin Elmer1500	42
Figure II.12	Schéma de principe Perkin Elmer1500	42
Figure II.13	Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage, (b) Principe de fonctionnement	44
Figure II.14	Schéma du Montage expérimental pour l'acquisition des spectres d'émission	46
Figure II.15	Schéma du Montage expérimental pour l'acquisition des spectres de fluorescence de déclin	47
Figure IV.1	Diagramme de diffraction de rayons X (DRX) du monocristal SrF ₂ : (Tm ³⁺ 2% mol)	61
Figure IV.2	(a) Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux SrF ₂ : Tm ³⁺ (2%) enregistré dans le domaine UV-Visible	62
Figure IV.2	(b) Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux SrF ₂ : Tm ³⁺ (2%) enregistré dans le domaine proche infrarouge	64
Figure IV.3	Diagramme d'énergie des ions Tm ³⁺ incluant les longueurs d'ondes associées aux différentes transitions d'absorption dans le domaine UV-Visible-Proche infrarouge	64
Figure IV.4	Spectre d'excitation de la luminescence bleue (à 450 nm) des monocristaux SrF ₂ :Tm ³⁺ (2%mol)	72
Figure IV.5	Spectre d'émission Stokes des monocristaux SrF ₂ :Tm ³⁺ enregistré à température ambiante sous excitation UV par $\lambda=252$ nm	73
Figure IV.6	Mécanisme de désexcitation radiative des niveaux émetteurs des ions Tm ³⁺ dopant la matrice cristalline SrF ₂ faisant suite à l'excitation du niveau ³ P ₂ avec la longueur d'onde 257 nm	73
Figure IV.7	Spectre d'émission Stokes enregistré à température ambiante sous excitation du niveau ¹ D ₂ avec $\lambda=354$ nm dans les domaines spectraux 600-730 nm et 740-850 nm	74
Figure IV.8	Mécanisme de désexcitation radiative des niveaux émetteurs des ions Tm ³⁺ dopant la matrice cristalline SrF ₂ faisant suite à l'excitation du niveau ¹ D ₂ avec la longueur d'onde 353 nm	75
Figure IV.9	Spectre d'émission up conversion a température ambiante de SrF ₂ : Tm ³⁺ (2% mol) excite par $\lambda=770$ nm	76
Figure IV.10	Evolution des spectres de la fluorescence bleue, associée à la transition ¹ G ₄ → ³ H ₆ en fonction de la puissance d'excitation du monocristal SrF ₂ : Tm ³⁺ (2%)	77
Figure IV.11	Processus d'up conversion à deux photons induisant l'émission bleue à 480 nm	78

Figure IV.12	Spectre d'émission infrarouge autour de 1.8 μm enregistré à température ambiante suite à une excitation avec $\lambda=790\text{ nm}$	78
Figure IV.13	Mécanisme de transfert d'énergie par relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} voisins renforçant le peuplement du niveau réservoir $^3\text{F}_4$	80
Figure IV.14	Section efficace d'absorption et d'émission de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol) de transition $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	81
Figure IV.15	Section efficace de gain des ions Tm^{3+} insérés dans la matrice SrF_2	83
Figure IV.16	Spectre d'émission à résolution temporelle à la température ambiante de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)	84
Figure IV.17	Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^1\text{D}_2$ des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2	85
Figure IV.18	Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^3\text{H}_4$ des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2	86
Figure IV.19	Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux de $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (5%) dans le domaine Visible et début du proche infrarouge (a)	88
Figure IV.19	Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux de $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (5%) dans le et dans le domaine proche infrarouge (b)	88
Figure IV.20	Spectre e d'émission proche infrarouge autour 1.8 μm enregistré à température ambiante suite à une excitation avec $\lambda=790\text{ nm}$	90
Figure IV.21	Spectres de fluorescence de $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (5%) en fonction de la puissance d'excitation à la longueur d'onde 768 nm	91
Figure IV.22	Tracé en échelle double logarithmique de l'évolution de l'intensité de l'émission bleue en fonction de la puissance d'excitation	92
Figure IV.23	Courbe de déclin de la fluorescence rouge émanant du niveau $^1\text{G}_4$ vers le niveau $^3\text{F}_4$	93
Figure IV.24	Courbe de déclin de la fluorescence infrarouge du niveau $^3\text{F}_4$ tracée en échelle semi-logarithmique	94

Liste des symboles

Liste des symboles

H : Hamiltonien
E : Energie
 ψ : Fonction d'onde
e : Charge de l'électron
h : Constante de Planck
 ϵ_0 : Permittivité du vide
m : Masse de l'électron
c : Vitesse de la lumière
 Δ_i : Operateur laplacien de l'électron numéro i
Z : Le nombre atomique de l'atome ou l'ion
 Z^* : Charge efficace du noyau
 r_i : Distance entre le noyau et le ième électron
 r_{ij} : Distance entre les deux électrons i et j
 l_i : Moment cinétique orbital de l'électron i
 s_i : Spin de l'électron i
V(r_i) : Potentiel dans lequel se déplace l'électron i
L : Moment cinétique orbital total
S : Spin total
J : Moment cinétique total
 $R_{n,l}$: Fonction d'onde radiale
 χ_i : Fonction de spin
 $H_{\text{ion libre}}$: Hamiltonien de l'ion libre
 H_0 : Hamiltonien du champ central
 H_{so} : Hamiltonien de l'interaction spin-orbite
 H_{ee} : Hamiltonien de l'interaction électrostatique
 H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin
 ξ : Constante du couplage spin orbite
C(α, L, S) : Coefficient de Clebsch-Gordan
 $|4\alpha f^N SLJ\rangle$: Etat propre de Russel- Saunders

Liste des symboles

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

Liste des symboles

- P : Moment dipolaire électrique
 M : Moment dipolaire magnétique
 $4f^N$: Configuration fondamentale
 Ω_t : Paramètres d'intensité connus ou paramètres de Judd-Ofelt
 $(2J+1)$: Dégénérescence du niveau initial de la transition
 σ_{em} : Section efficace d'émission
 $G(\lambda)$: Coefficient de gain optique
 a : Paramètre de maille
 n : Indice de réfraction
 T : Température
 UV : Ultraviolet
 VIS : Visible
 IR : Infrarouge
 $I(t)$: Intensité de fluorescence
 $D.O : (\lambda)$: Densité optique
 $|\langle || U(t) || \rangle|^2$: Carrés des éléments réduits de l'opérateur tensoriel irréductible $U(t)$
 $|\langle || L + 2S || \rangle|^2$: Eléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique
 $\bar{\lambda}$: Longueur d'onde moyenne
 δ : Root -mean square en anglais
 g_n : Degré de dégénérescence
 λ_{ZL} : Longueur d'onde de la raie a Zéro phonon
 $\bar{\sigma}_a$: Section efficace d'absorption intégrée
 $\bar{\sigma}_e$: Section efficace d'émission intégrée
 TE : Transfert d'énergie
 CR : Relaxation croisée
 GSA : Absorption dans l'état fondamental
 ESA : Absorption dans l'état excité
 NR : Relaxation multi-phonons

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Spectroscopie des ions terres rares

I-1. Généralité sur les terres rares	4
I-2. Structure électronique	6
I-3. Spectroscopie des ions terre rares	8
I-4. Hamiltonien de l'ion libre de terre rare	9
I-5. L'effet de champs cristallin	10
I-6. Règle de sélection	13
I-7. Interaction du rayonnement avec les TR ³⁺	13
I-7.1 Mécanisme radiative	13
I-7.1.1. Absorption.....	13
• .Méthode de calcul de la section efficace d'absorption	13
I-7.1.2. Emission.....	15
a- Emission spontané	16
b- Emission stimulé	16
c- Méthode de calcul de la section efficace d'émission	17
❖ Méthode de réciprocité.....	17
❖ Méthode de Füchtbauer-Ladenburg	19
I-7.2. Mécanisme non-radiative	19
I-8. Transfert d'énergie	20
I-8.1. Transfert d'énergie résonnant	20
I-8.2. Transfert d'énergie non résonnant	21
a- Relaxation croisé (self quenching)	22
b- Transfert d'énergie assisté de phono	21
c- Transfert par up conversion	23
I-9. Caractéristiques spectroscopiques d'ions étudiés de Tm ³⁺	26

Bibliographie

Chapitre II : Technique expérimentale et propriétés de matrice hôte

II-1. Technique de synthèse des monocristaux	31
II-1.1.Principe de Bridgman-Stochbarger.....	31
II-1.2.Elaboration de cristal	32
II-2. Propriétés structurales des matrices MF ₂	33
II-3.Propriétés physiques des matrices Cristallines	34
II-4.Diffraction de rayons X	36
II-4.1.Généralité sur les rayons X	36
II-4.2. Appareillage.....	37
II-4.3. La loi de Bragg.....	37
II-4.4 .Diffractomètre Bragg- Brentano.....	38
II-5.Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission	40
II-5.1.Spectre d'absorption a la température ambiante	40
a- Pour le cristal SrF ₂ :2% Tm ³⁺	40
b- Pour les cristaux CdF ₂ :5% Tm ³⁺	42
II-5.2. Spectres d'émission à température ambiante	43
a- Pour le cristal SrF ₂ :2% Tm ³⁺	43
b- Pour les cristaux CdF ₂ :5% Tm ³⁺	45
II-5.3. Spectres de fluorescence	46
II-5.4. Spectres de déclin de fluorescence	46
II.5.4.1. Le monocristal SrF ₂ : Tm ³⁺ (2% mol)	46
II.5.4.2. Le monocristaux CdF ₂ : Tm ³⁺ (2% mol)	47

Bibliographie

Chapitre III : Formalise de Judd- Ofelt

III.1. La théorie de Judd-Ofelt	50
III.2. Force de transition radiative	50
III.2.1. Force de transition dipolaire magnétique	50

III.2.2. Force de transition dipolaire électrique	51
III.3. Forces d'oscillateurs	50
III.4. Détermination des coefficients de Judd-Ofelt	52
III.5. Probabilités de transitions radiatives	53
III.6. Eléments de matrice réduite	55
III.6.1. Eléments de matrice réduite de l'opérateur $U^{(t)}$	55
III.6.2. Eléments de matrice réduite de l'opérateur $(\vec{L} + 2\vec{S})$	55
III.7. Etapes de Calculs	57
III.8. Section efficace de gain	59

Bibliographie

Chapitre IV : Propriétés spectroscopiques des monocristaux

IV.1 Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice $SrF_2 : Tm^{3+}(2\% \text{ mol})$ et $CdF_2 : Tm^{3+}(5\%)$	61
IV.1. Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice $SrF_2 : Tm^{3+}(2\% \text{ mol})$	61
IV.1.1. Diffractions par rayon X sur un monocristal de $SrF_2 : Tm^{3+}(2\% \text{ mol})$	61
IV.1. 2 Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux $SrF_2 : Tm^{3+}(2\%)$	62
IV. 1. 3 Exploitation des spectres d'absorption en théorie de Judd-Ofelt	65
IV.1.4 Détermination des forces de transitions mesurées et calculées	66
IV.1.5 Détermination des probabilités d'émission spontanées par utilisation du formalisme de JO	69
IV.1.6 Spectroscopie d'émission des ions Tm^{3+} insérés dans la matrice cristalline SrF_2	71
IV.1.6. 1 Spectre d'excitation de l'émission bleue à 450 nm	71
IV.1.6. 2 Spectre d'émission Stokes UV-Visible	72
a- Emission Stokes par excitation du niveau 3P_2	72

b- Emission Stokes par excitation du niveau 1D_2	74
IV.1.6. 3 Emission par up conversion.....	75
IV.1.6.4. Émission infrarouge.....	77
IV.1.6.5 Section efficace de l'émission infrarouge	80
IV.1.6.6 Gain optique Section efficace de gain	81
IV.1.7. Section efficace de gain	83
IV.2. Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice $CdF_2 : Tm^{3+}$ (5% mol) ...	87
IV.2.1. Spectre d'absorption à température ambiante	87
IV.2.2. Spectre d'émission.....	89
a) Spectre infrarouge.....	89
b) Spectre d'émission visible sous excitation à 768 nm	90
IV.2.3 Etude des déclins de fluorescence visible et proche infrarouge	
a) Durée de vie de fluorescence du niveau visible 1G_4 des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2	92
b) Durée de vie de fluorescence du niveau proche infrarouge 3F_4 des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2	

Bibliographie

Conclusion générale.....	98
---------------------------------	-----------

Introduction Générale

Depuis plus de trois décennies, les composés incluant des ions de terres rares ne cessent d'émerveiller les scientifiques (physiciens et chimistes, en premier lieu) pour leurs multiples propriétés donnant lieu à une panoplie d'applications pratiques dans de nombreux domaines de la vie courante. Ils sont largement utilisés comme sources lasers, le premier exemple est le laser YAG dopé Néodyme utilisé surtout en recherche dans les montages de fluorescence et de dynamique de fluorescence, en ophtalmologie pour le traitement des lésions oculaires, en dermatologie, ... Il peut fonctionner comme un laser continu ou en tant que laser pulsé moyennant un cristal non linéaire et depuis l'avènement des diodes lasers l'appareillage laser occupe de moins en moins de volume. On peut citer comme autres applications des matériaux dopés terres rares utilisés en tant que scintillateurs pour la santé et la physique des hautes énergies, comme matériaux Faraday pour les isolateurs optiques sans pour autant oublier les applications lorsque la terre rare est incorporée dans des nanoparticules pour la bio-imagerie, les écrans d'affichage, le diagnostic et la thérapeutique des tumeurs cancéreuses. On a même tendance à montrer que ces particules nanométriques offrent des performances qui surpassent les technologies classiques. En bref, travailler dans les domaines utilisant des terres rares donne lieu à un « épanouissement » scientifique aussi bien en termes d'investissement qu'en termes de résultats technologiques.

Les ions de terres rares sont incorporés dans des matériaux massifs tels que les cristaux, les verres, les vitrocéramiques et les fibres optiques ou dans des nanoparticules préparées par diverses techniques de la chimie douce et durant la dernière décennie dans des couches minces semi-conductrices à large gap énergétique telles que le GaN. Dans chaque situation, on trouve des signatures spectroscopiques composées de raies étroites donnant lieu à des interprétations aisées de ces signatures, d'où une ouverture d'esprit sur un bon nombre d'applications technologiques. Ces émissions dépendent étroitement de l'environnement de la terre rare insérée en ce sens que cela un envie pressant pour travailler dans ce domaine où interfèrent beaucoup de disciplines physique, outre la spectroscopie optique on a besoin de cristallographie, de théorie de groupes, de mécanique quantique et de chimie pour la préparation des matrices accueillantes de ces ions formidablement luminescents.

Il y a lieu de noter qu'au cours des deux dernières décennies, il y a eu un nombre croissant d'investigations pour développer des lasers tout solide efficaces et fiables émettant dans le proche et moyen infrarouge, notamment entre 1,5 et 2 m, dans la zone dite de

« sécurité oculaire ». Parmi tous les matériaux lasers à l'état solide, les monocristaux fluorures dopés aux ions de terres rares jouent un rôle singulier en raison de leur faible énergies de phonons conduisant à une transparence étendue jusqu'à l'infrarouge lointain et à un grand nombre de niveaux émetteurs potentiels.

Par ailleurs, l'ion trivalent thulium (Tm^{3+}) est un excellent candidat pour les applications lasers infrarouges grâce à une émission large autour de 1,8 μm pouvant donner lieu à un laser accordable sur la plage 1600 -1900 nm. Dans la littérature, on cite beaucoup de matériaux ayant « lasé » à cette longueur d'onde. Dans les matériaux fluorures, l'ion thulium a l'avantage de présenter trois transitions lasers efficaces dans le proche infrarouge autour de 1,45 μm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$), 1,8 μm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) et 2,3 μm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_5$) [1–8] en plus des émissions observées dans la gamme spectrale visible surtout dans l'émission bleue autour de 480 nm provenant de la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ qui se produit par un-conversion dans beaucoup de matériaux fluorures de structure cubique et non observable par excitation Stokes [9].

En ce sens, nous avons entrepris, dans ce travail, après synthèse et caractérisation structurale, suivies d'investigations spectroscopiques complètes couvrant l'absorption à température ambiante, les émissions Stokes et anti-Stokes et la dynamique de fluorescence des principaux niveaux émetteurs des ions Tm^{3+} insérés dans deux matrices isostructurales à savoir SrF_2 et CdF_2 . Les résultats sont exposés en un manuscrit composé de quatre chapitres tout à fait distincts. Nous avons consacré le premier chapitre à la présentation des propriétés spectroscopique de base des ions de terres rares aussi bien à l'état d'ions libres et insérés dans des matériaux monocristallins. Nous avons décrits les principes mécanismes de transfert d'énergie donnant lieu à telle ou telle émission. Ensuite, il y a lieu de présenter les propriétés d'absorption et d'émission des ions de terre rares. Dans le deuxième chapitre, comme les deux matrices sont isostructurales, nous avons jugé utile de décrire la structure cristalline qui est de type fluorite et de présenter les différents sites possibles occupés par les ions de terres rares dans ce type de matrice. La spectroscopie est riche en appareillage, c'est pour cela qu'on a adjoint aussi le mode de fonctionnement des techniques d'enregistrement des spectres d'absorption, d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence.

Cette thèse est aussi centrée sur l'exploitation des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante au moyen de la théorie de Judd-Ofelt . On lui a consacré le troisième chapitre. Cette théorie semi-empirique nous permet d'accéder aux paramètres phénoménologiques dits de « de Judd-Ofelt ». Le succès de ce modèle à travers la plus part

de la série des terres rares indique que des mesures des spectres d'absorption sont suffisantes pour prédire les forces des transitions radiatives, les probabilités des transitions, les rapports de branchement, les durées de vie radiative et les sections efficaces d'émission stimulée des ions de terres rares dans toute matrice hôte .

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons l'ensemble de résultats obtenus dans une chronologie bien spécifique aux ions de terres rares. En premier lieu, il s'agit d'étudier les propriétés d'absorption des deux matrices en dégagant les principales caractéristiques spectroscopiques. Ensuite, nous présentons les propriétés d'émission tout en se basant sur des mécanismes ayant conduit à de telles émissions. Enfin, il y a lieu de corroborer les mécanismes d'émission à la dynamique de fluorescence du niveau émetteur et en déduire les paramètres lasers tels que le rendement quantique et le gain optique.

Références

- [1] M.K. Tolleson, M.T. Gettman, I. Frank, J. Urol. 179 (2008) 365.
- [2] S.D. Jackson, A. Lauto, Laser Surg. Med. 30 (3) (2002) 184.
- [3] J. Allain, M. Monerie, H. Poignant, Electron. Lett. 25 (24) (1989) 1660.
- [4] K. Scholle, E. Heumann, G. Huber, Laser Phys. Lett. 1 (2004) 285.
- [5] L. Tsonev, Opt. Mater. 30 (2008) 892.
- [6] R.P. Rao, J. Lumin. 113 (2005) 271. [11] H.M. Haendler, W.J. Bernard, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5218.
- [7] Y. Kishi, S. Tanabe, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 236.
- [8] K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann, P. Fuhrberg, Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics, InTech, 2010.
- [9] F. Bougradja, M. Diaf, R. Fartas, H. Boubekri, S. Khiari, Optical Materials 108 (2020) 110143

Chapitre I
Spectroscopie des ions terres rares

I-1. Généralité sur les terres rares

Les ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés de luminescence et pour leurs propriétés magnétiques. Les éléments de terres rares sont des dopants incontournables pour un grand nombre d'applications comme luminophore des écrans des télévisions, scintillateurs a usage scientifique ou matériaux lasers et en particuliers pour la télécommunication.

Historiquement, Leur nom provient de leur découverte à la fin du 18^{ème} siècle. Le terme « terre rare » distingue un ensemble d'oxydes naturels. Ils ne sont pas vraiment rares dans la nature. Le cérium est signalé comme étant le plus abondant dans la croûte terrestre que le plomb et l'étain, et même des éléments plus rares, l'euporium et le lutécium sont plus abondants que les éléments du groupe platine.

Dans le tableau de classification des éléments périodiques de Mendeleïev, on distingue plusieurs familles d'éléments parmi lesquelles celle des lanthanides (noté de façon générale TR) à laquelle sera consacrée cette étude sera consacrée a ce type d'éléments, ils sont formés des quinze éléments dont le numéro atomique varie entre $Z=57$ (lanthane) à $Z=71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique auquel on ajoute du fait de ces propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) . Ils ont été découverts sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments très proches chimiquement donc ils sont difficiles à séparer [1].

Ils ont le même rayon ionique, la même valence et la même électronégativité sauf le dysprosium, l'holmium et l'erbium [2, 3]. Les terres rares sont des éléments électronégatifs très faibles. Généralement, ces ions sont une degré d'oxydation +3. Certains ions ont la possibilité d'être stabilisés au degré +4 comme le cérium, le praséodyme et le terbium, ou au degré +2 comme l'euporium, l'ytterbium et le samarium (Figure I.1).

Du début à la fin de la série des lanthanides, le rayon ionique décroît régulièrement, ce phénomène est appelé « contraction lanthanidique », il se traduit par l'augmentation de la charge nucléaire et la diminution de rayon ionique (Figure I.2)

1 H				
3 Li	4 Be			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Figure I.1 : Position des terres rares TR dans le tableau périodique

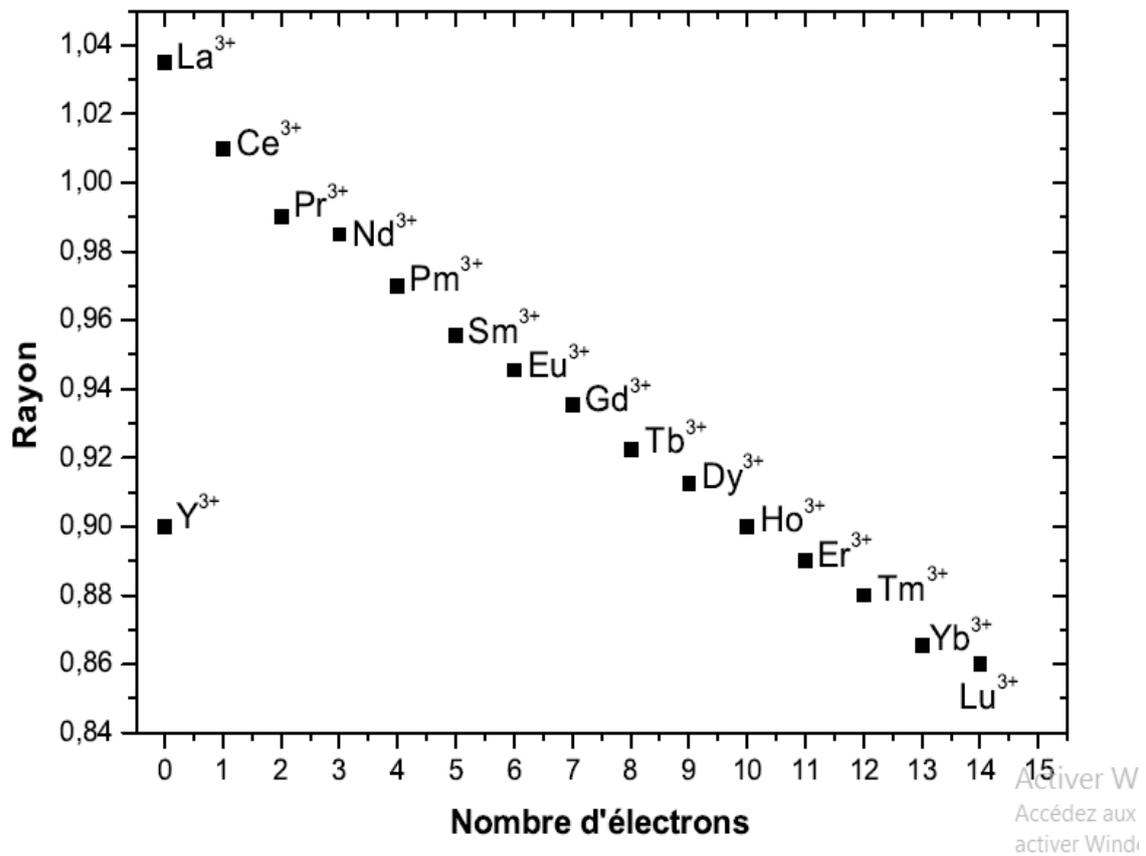
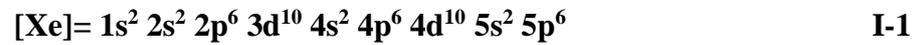


Figure I.2 : Rayon ioniques

I-2. Structure électronique

Les propriétés spectroscopiques des terres rares, sont reliées a leurs structures électroniques. Les lanthanides ont la structure du xénon a laquelle s'ajoute des électrons 4f, 5d et 6s.



Ce qui veut dire que le remplissage de la couche 4f se fait alors que les couches externes 5d et 6s sont totalement ou partiellement remplies. Cette couche 4f présente une particularité intéressante : l'énergie et l'extension spatiale des fonctions propres 4f diminuent à mesure que le numéro atomique augmente, on parle de contraction lanthanidique (figure I.3). Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures du champ cristallin. Ce blindage électrostatique explique ainsi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté [4].

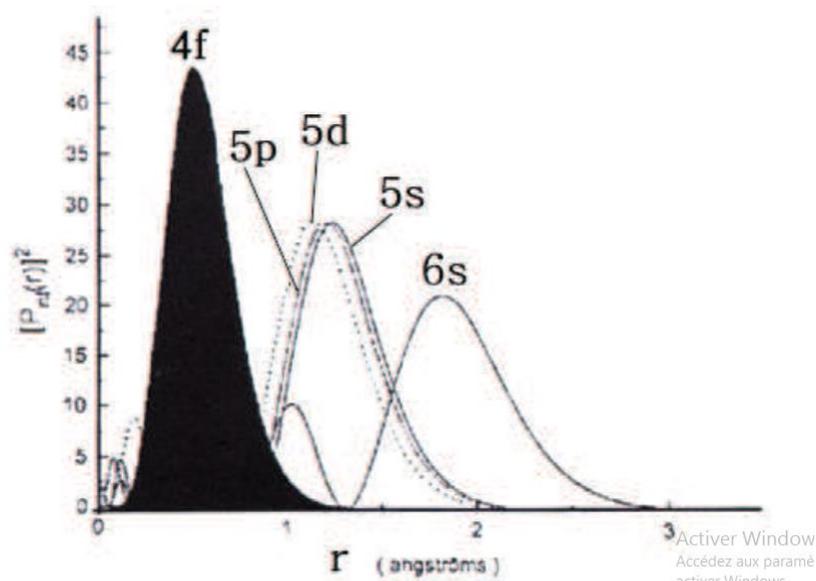


Figure I.3 : Densité de probabilité radiale des électrons de sous couches 4f,5s ,5p et 6s [5]

Le tableau I.1 présente les configurations électroniques des ions terres rares TR^{+3} ainsi que le niveau fondamental et le rayon atomique.

Tableau I.1 : Configuration électronique et le rayon ionique des Lanthanides

Numéro atome	Élément	Symbole	Configuration électronique d'atome	Configuration électronique	Rayon atomique
21	scandium	Sc	[Ar]3d14s2		0.885
39	Yttrium	Y	[kr]4d15s2		1.040
57	Lanthane	Ln	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹	
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ²	1.13
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³	
61	Prométhium	Pr	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴	1.110
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁵	
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶	
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁸ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁷	
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁸	
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	1.052
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	1.041
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	1.030
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹²	1.020
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹³	1.008
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	1.001

Ces éléments sont caractérisées par de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, des bandes d'émission et d'absorption étroites et des niveaux d'énergie avec de longues durées de vie qui arrivent jusqu'à des millisecondes (ms) tel que l'euporium. Ces niveaux d'énergie sont rapportés dans le diagramme d'énergie de Dieke [6]

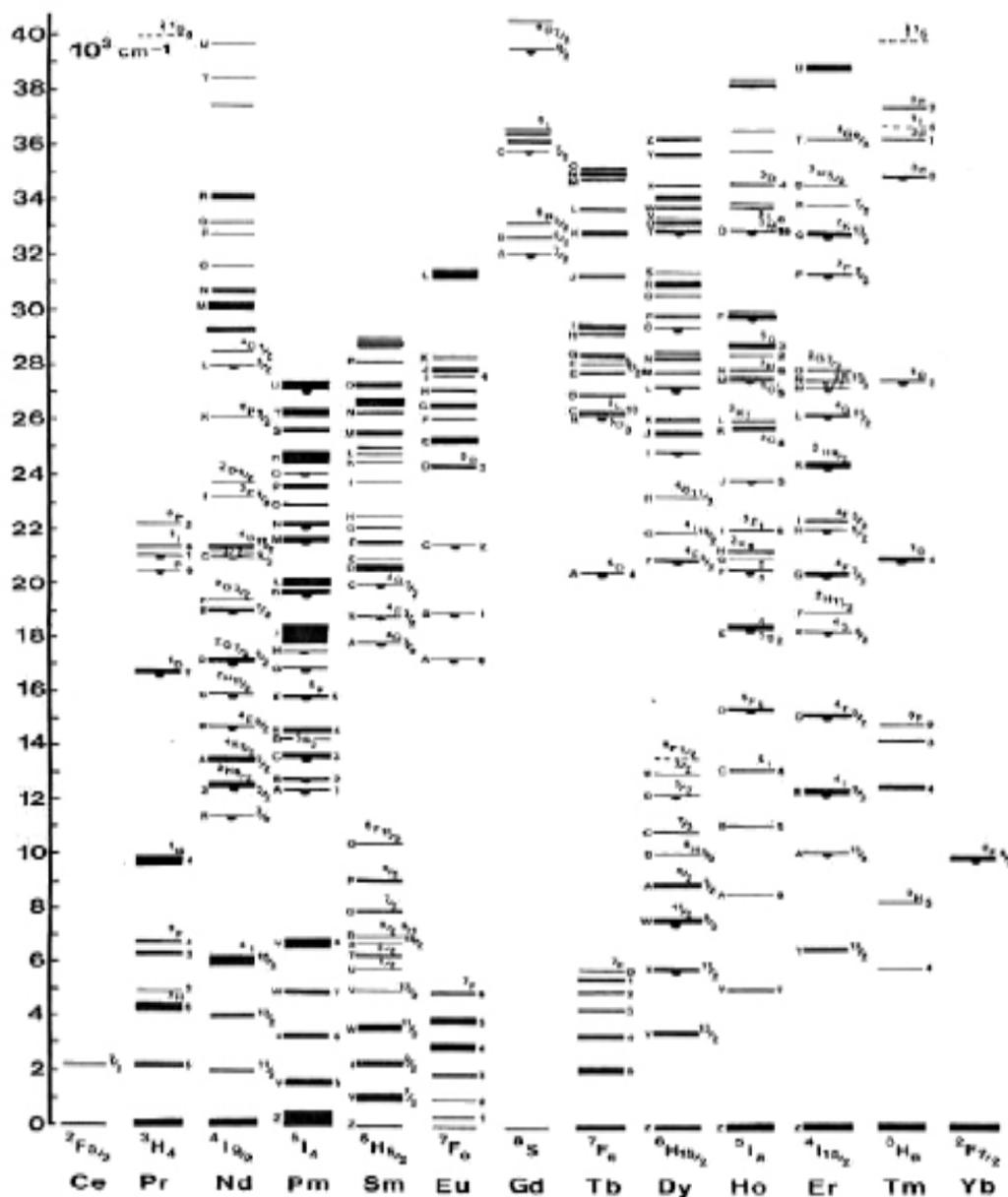


Figure I.4 : Niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares de (TR^{3+}) dans la matrice $LaCl_3$

I-3. Spectroscopie des ions terre rares

La position des niveaux d'énergie et leur recensement peuvent être obtenus à partir de la mesure d'absorption et d'émission, comme peuvent être obtenus par le calcul. Il est possible de recenser tous les niveaux d'énergie de l'ion terre rare à partir de la connaissance de la configuration électronique en décrivant pour chaque électron de cet ion à quelle couche et sous-couche dont il appartient. Chaque état de l'atome est caractérisé par son énergie et son moment cinétique total.

D'autre part, les énergies que peuvent prendre les atomes, dépendent de l'orientation des divers moments cinétiques intervenant dans l'atome.

Pour déterminer les schémas des niveaux d'énergie à partir de la configuration électronique, il est donc nécessaire d'évaluer les moments cinétiques orbitaux, de spin et le moment cinétique total de l'atome ou de l'ion, afin d'obtenir les états dits de Russell-Saunders (ou termes L-S). Les notations et la composition des moments cinétiques sont rappelées dans les ouvrages de physique atomique [7,8].

I-4. Hamiltonien de l'ion libre de terre rare

L'interprétation des spectres électroniques des terres rares est basée sur l'établissement d'un hamiltonien permettant de satisfaire au mieux l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E} \psi \quad \text{I-2}$$

Ou ψ : La fonction d'onde associée à l'atome

\mathbf{H} : L'Hamiltonien d'interaction

\mathbf{E} : l'énergie du niveau

Pour un ion libre possédant N électrons et un noyau de charge Z e, de masse supposée infinie, l' hamiltonien peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes [9] :

$$\mathbf{H}_{\text{ionlibre}} = \mathbf{H}_{\text{conf}} + \mathbf{H}_{\text{el}} + \mathbf{H}_{\text{so}} \quad \text{I-3}$$

- L'hamiltonien de configuration \mathbf{H}_{conf} est l'hamiltonien d'ordre zéro, ou Hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du champ central, c'est à dire en symétrie sphérique, ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques. [10]

$$\mathbf{H}_{\text{conf}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \mathbf{i} - \frac{Ze^2}{ri} \right) \quad \text{I-4}$$

- L'hamiltonien d'interaction électrostatique \mathbf{H}_{el} est associé à la répulsion coulombienne entre les électrons 4f. Il décompose la configuration 4f en différents termes notes ^{2S+1}L qui sont $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénérés. Dans cette notation L, est un nombre entier égal a 0, 1, 2,

3. . . au quel on fait correspondre les lettres S, P, D, F . . . respectivement, et S est un nombre entier ou demi-entier qui traduit la multiplicité du terme ^{2S+1}L . S et L sont des nombres quantiques associés aux vecteurs $\vec{S} = \sum_{i=0}^n \vec{S}_i$ $\vec{L} = \sum_{i=0}^n \vec{L}_i$ [9]

$$H_{el} = \sum_{i < j}^n e^2 / r_{ij} \quad \text{I-5}$$

• Enfin l'hamiltonien H_{SO} décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron.

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) * l_i * s_i \quad \text{I-6}$$

Avec $\xi(r_i)$ est le paramètre de couplage spin-orbite

L'interaction spin-orbite est représentée par le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ et vérifie $|L-S| \leq J \leq L+S$ [10]. Ce couplage spin-orbite, aussi appelé couplage L-S ou Russel-Sanders décompose chaque terme spectral ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $S > L$) niveaux notes $^{2S+1}L_J$.

I-5. L'effet de champs cristallin

Les trois termes de l'hamiltonien, caractérisant l'ion libre, ne suffisent pas à décrire totalement les spectres de luminescence de l'ion introduit dans une matrice cristalline ou vitreuse, et un quatrième terme doit être introduit : l'hamiltonien de champs cristallin noté H_{cc} sous l'effet a chaque niveau $^{2S+1}L_J$ éclate en sous-niveaux appelés niveaux Stark dont le nombre dépend de la symétrie du site occupé par l'ion de terre rare. A partir de la théorie des groupes [11] à énumérer les niveaux Stark pour les divers groupes de symétrie. Le Hamiltonien H_{cc} est beaucoup plus faible que H_{el} et H_{so} car les niveaux 4f sont protégés de l'influence directe de l'environnement ionique de la terre rare par les orbitales 5s et 5p. [12]

L'expression de l' hamiltonien relatif au champ cristallin s'exprime par la relation :

$$H_{cc} = \sum_{kqi} (B_q^k) (C_q^k)_i \quad \text{I-7}$$

Avec C_q^k sont les operateurs tensoriels qui se transforment comme les harmoniques

Y_q^k sont les parties angulaires des fonctions d'onde calculées dans le cas simple d'ions mono électroniques.

B_q^k sont les paramètres de champ cristallin.

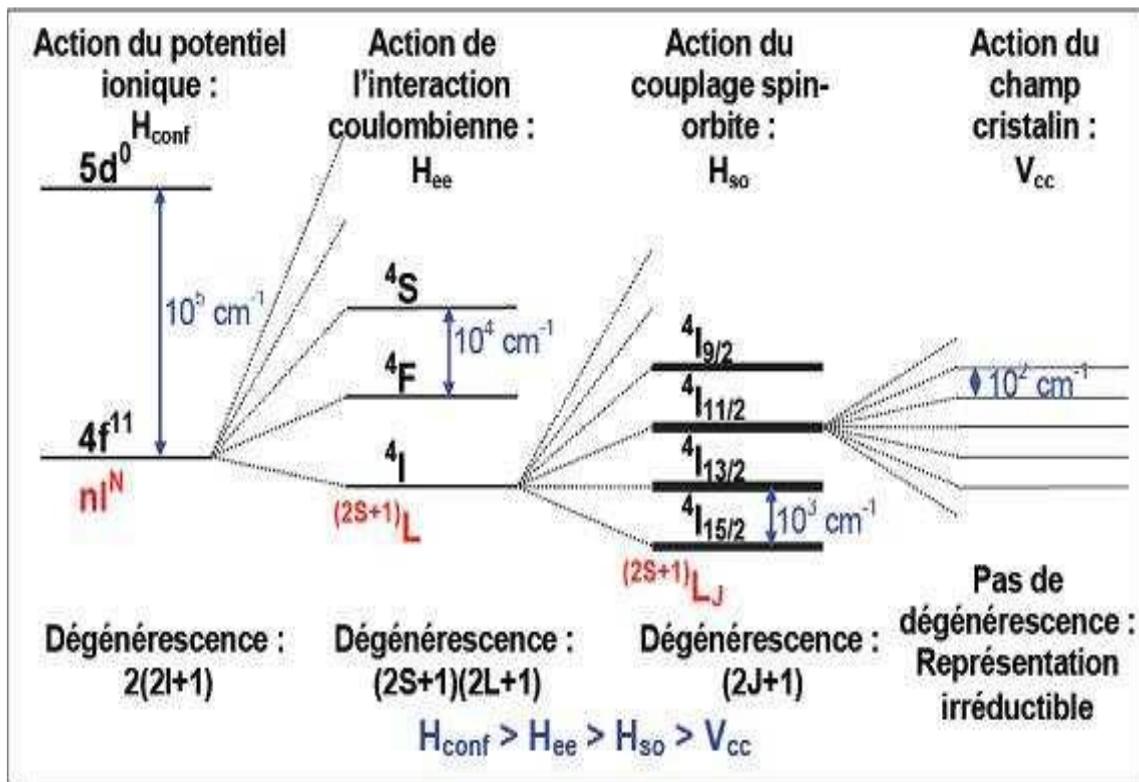


Figure I.5 : Structure électronique de l'ion Erbium incorporé dans une matrice cristalline [13]

La détermination des positions des sous niveau Stark en énergie peut se faire expérimentalement en analysant les spectres de fluorescences et d'absorptions à basse température. La répartition des populations dans les sous niveaux Stark dépendent de la température en suivant la loi de Maxwell Boltzmann. L'identification des sous niveaux Stark se fait en se basant sur la théorie des groupes et leur position dépend de la nature des ions optiquement actifs et l'environnement du réseau cristallin.

Le tableau I.2 rassemble le nombre de sous niveaux Stark pour les 7 systèmes cristallographiques qui sont classés par ordre de symétrie décroissante.

Tableau I.2 : Levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnés [12]

Symétrie local	Groupe de symétrie	$2J+1 = 1$	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
Hexagonal	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétragones	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombique	D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinique	C_{2h}, C_s, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinique	C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17

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

Le tableau I. 2 fait une distinction fondamentale entre des ions ayant un nombre pair d'électrons ($Ho^{3+}, Tm^{3+}, Pr^{3+}$) et ceux possèdent un nombre impair d'électrons ($Er^{3+}, Nd^{3+}, Ce^{3+}$). En effet, pour un nombre pair d'électrons, le nombre quantique total J est entier .Donc

le nombre total de sous niveaux Stark est $(2J+1)$ tandis que pour un nombre impair d'électrons J est demi entier, le nombre total des sous niveaux Stark est $(2J+1)/2$.

En outre, le tableau I. 2 montre que la levée de dégénérescence augmente lorsque la symétrie du site de l'ion est basse. Ainsi, la dégénérescence est totalement levée pour les sites ayant les plus basses symétries qui sont occupés par des ions qui possèdent un nombre pair d'électrons (orthorhombique, monoclinique et triclinique).

I-6. Règle de sélection

L'interaction des ions ainsi décrite par le rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions radiatives entre les niveaux énergétiques. L'opérateur associé au champ électromagnétique peut être décomposé en deux termes [14] .

Un opérateur dipolaire électrique (DE) se transforme comme un vecteur de coordonnées x, y, z et un opérateur dipolaire magnétique (DM) qui se transforme comme une rotation (R_x, R_y, R_z). Les transitions entre les niveaux d'énergie sont régies par un certain nombre de règles déterminées en écrivant les éléments de matrice DE et DM. Malgré la nature de l'opérateur, ils n'agissent pas qu'entre état de même spin S ($\Delta S = 0$)

Dans le cas de l'ion libre, les transitions sont régies par la règle de Laporte. Ces règles impliquent que les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité (définie par $(\sum_{i=0}^n l_i)$) sont interdites. Ceci interdit théoriquement toute transition intra-configurationnelle par contre, les transitions dipolaires magnétiques sont permises. Entre configurations de parités opposées ($4f^n 5d^0 \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$), les transitions dipolaires électriques sont permises, alors que les transitions dipolaires magnétiques ne le sont pas.

Cependant, certaines transitions DE intra-configurationnelle $4f^n$ sont permises grâce à l'effet du champ cristallin, qui mélange les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} 5d$, de parités opposées. On parle de transitions forcées qui obéissent à la théorie de Judd Ofelt. [15-16].

I-7. Interaction du rayonnement avec les TR^{3+}

L'interaction entre rayonnement et les ions de terres rares provoque des transitions entre les différents niveaux de l'ion selon les deux mécanismes radiatives et non radiatives.

I-7.1 Mécanisme radiative

I-7.1.1 Absorption

Un photon d'énergie $h\nu$ se propage dans un matériau contenant des ions terres rares, peut être absorbé si ce dernier présente des transitions électroniques entre deux niveaux dont l'écart énergétique $\Delta E = E_2 - E_1$ vaut $h\nu$. L'ion absorbant se retrouve alors dans un état excité, dans le cas où son état initial est fondamental, ou sur un niveau supérieur, s'il était déjà excité. Le processus d'absorption est décrit dans la figure I.6.

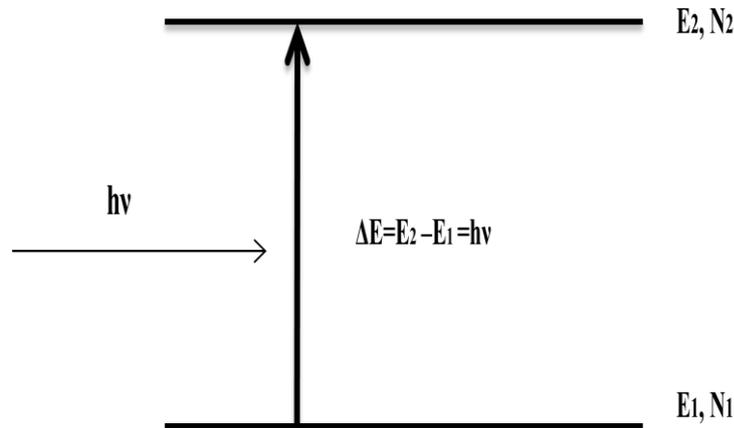


Figure I.6 : Principe de l'absorption

Ce processus d'absorption diminue la population N_1 du niveau initial, c'est à dire la concentration d'ion dans cet état (en m^{-3}). La variation de les populations des niveaux est décrite par la relation suivante :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} * \rho(\nu) * N_1 = \frac{dN_2}{dt} \quad \mathbf{1-8}$$

Avec B_{12} : le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'absorption spontanée par unité de temps

$\rho(\nu)$: la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

On définit la probabilité de transition W_{12} en s^{-1} telle que :

$$W_{12} = B_{12} * \rho(\nu) \quad \mathbf{1-9}$$

- Méthode de calcul de la section efficace d'absorption

Pour calculer la section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\lambda)$, la densité optique D.O est mesurée avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050. À faible signal, l'absorption suit la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad \mathbf{1-10}$$

La section efficace d'absorption σ_{abs} est obtenue à partir de la densité optique (DO) du matériau :

$$\sigma_{abs} = \frac{\ln 10 * DO}{l * N_0} \quad \text{1-11}$$

Avec **DO** : la densité optique définie par $DO = \log \frac{I}{I_0} = \frac{l * \alpha}{\ln 10}$

l : l'épaisseur du matériau (cm)

α : le coefficient d'absorption

N_0 : la concentration en ions de terre rare

L'incertitude sur les valeurs de section efficace dépend donc de la précision des mesures de l'épaisseur mais surtout de celle de la concentration en ion actif.

Les ions vont retourner dans leur état d'énergie minimum (état fondamental) selon deux processus possibles : un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

I-7.1.2 Emission

On distingue deux types de désexcitations radiatives : l'émission spontanée et l'émission stimulée.

a- Emission spontanée

Non soumis à une action extérieure, un ion qui se trouve dans un état excité revient spontanément dans son état d'énergie minimum ou fondamental (la désexcitation d'un électron dans l'état E_2). Il y a alors une émission de lumière (le phénomène d'émission spontanée) Figure I.7.

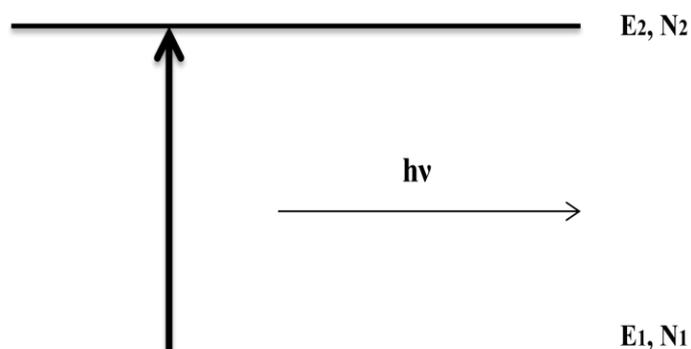


Figure I.7 : Emission spontanée

L'émission spontanée se fait sans direction privilégiée, les photons sont émis dans toutes les directions. la durée de vie moyenne pendant laquelle les ions restent dans l'état excité, s'appelle la durée de vie (en s) de l'état excité.

$$\tau = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i \quad \text{I-12}$$

Ou N_0 est le nombre d'ions dans l'état excité à l'instant $t=0$.

La probabilité d'émission spontanée pour chacune de ces transitions

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad \text{I-13}$$

Ou A_{21} coefficient d'Einstein.

Pour la plus courte longueur d'onde d'excitations (excitation impulsionnelle) on a :

$$N = N_0 e^{-A_{21}t} \quad \text{I-14}$$

le rapport de branchement pour une transition donnée m vers j est :

$$\beta = \frac{A_{mj}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mj} \tau \quad \text{I-15}$$

On peut calculer les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des niveaux en utilisant la théorie de Judd-Ofelt [17] [18].

b- Emission stimulé

L'émission stimulée est un phénomène quantique directement induit par l'interaction entre un ion dans un état excité et un faisceau laser qui présente des photons d'énergie correspondant à la transition E_2 vers E_1 à condition que l'énergie de ces photons soit "résonnante", c'est-à-dire que $h\nu$ soit égale à l'écart d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur. (Figure I.8)

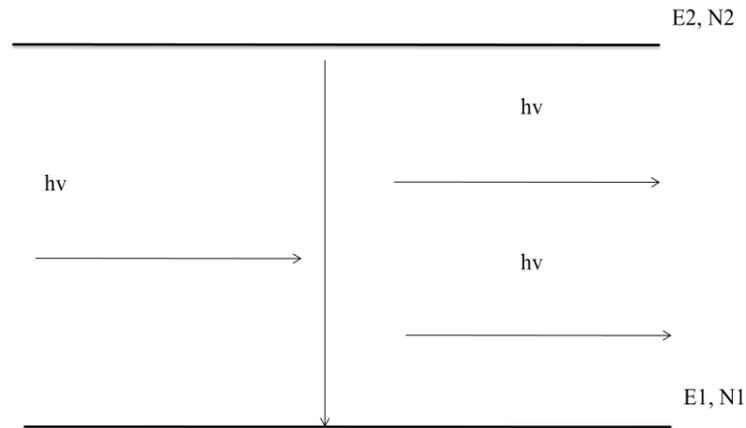


Figure I.8 : Emission stimulée

Pour obtenir l'émission stimulée, il faut une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \rho(\nu) N_2 \quad \text{I-16}$$

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

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \quad \text{I-17}$$

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

T : la température,

k_B : la constante de Boltzmann.

c- Méthode de calcul de la section efficace d'émission

Il y a deux méthodes pour calculer la section efficace d'émission :

- Méthode de réciprocité

Mc Cumber a mené un calcul plus précis pour calculer la section efficace d'émission, au contraire de la théorie d'Einstein et de la levée de dégénérescence des niveaux en sous-niveaux Stark.

La méthode de réciprocité permet de calculer la section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}(\lambda)$ à partir du spectre d'absorption depuis le niveau fondamental [19]. La relation entre les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée est la suivante :

$$g\sigma_{em} = g\sigma_{abs} \quad \text{I-18}$$

La levée de dégénérescence des multiplets $2S+1L_J$ conduit à leur éclatement en M_J sous niveaux Stark très proches en énergie, les uns des autres, en tenant compte de la répartition de la population en fonction de ces énergies selon la distribution de Boltzmann.

Donc la section efficace d'émission stimulée σ_{em} s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \cdot \frac{Z_1}{Z_2} \cdot \exp\left[\frac{hc}{k_B T} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{zL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right] \quad \text{I-19}$$

où T la température de l'échantillon ;

k_B la constante de Boltzmann,

λ_{ZL} la longueur d'onde dite « zéro line » entre les premiers sous niveaux Stark des états 1 et u et Z_1 et Z_2 sont les fonctions de partition des niveaux 1 et 2. Le rapport $\frac{Z_1}{Z_2}$ est donné par l'expression suivante :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{k_B T}\right)} \quad \text{I-20}$$

Avec g_i et g_j les dégénérescences des niveaux « i » et « j »

ΔE_i et ΔE_j écarts en énergie.

Cette méthode nécessite la connaissance précise de la position des sous-niveaux Stark pour calculer Z_1 , Z_2 et λ_{ZL} . La zéro line correspond à la différence d'énergie entre le niveau Stark le plus bas des multiplets fondamental et excité. $E_{ZL} = hc/\lambda_{ZL}$ correspond à l'énergie de la zéro line, Cette énergie a été déterminée à partir des spectres d'absorption et d'émission de l'échantillon.

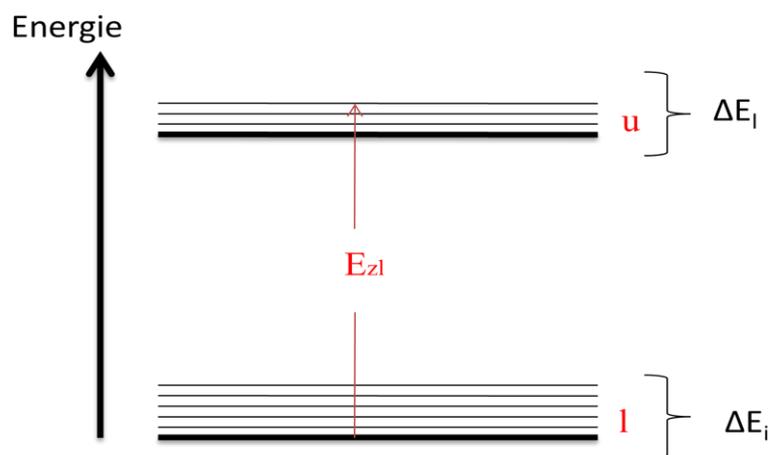


Figure I.9 : Energie de la zéro line

- Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

la méthode de Füchtbauer-Ladenburg qui est fondée sur la relation entre les coefficients d'Einstein d'émission spontanée et d'émission stimulée pour calculer la section efficace d'émission d'une transition donnée ,il est nécessaire de savoir le spectre de fluorescence $I(\lambda)$ de la transition concernée, l'indice de réfraction $n(\lambda)$ de la matrice hôte, la durée de vie radiative du niveau émetteur τ_{rad} et le rapport de branchement β . La section efficace d'émission stimulée s'exprime alors à partir de la relation suivante :

$$\sigma_{em} = \frac{1}{8\pi n^2 c} \cdot \frac{\beta}{\tau_{rad}} \cdot g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \cdot \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad \text{I-21}$$

Où $n(\lambda)$: l'évolution de l'indice de réfraction du matériau en fonction de la longueur d'onde qui est déterminé par la loi de Cauchy

β, τ_{rad} : calculé grâce à la théorie de Judd-Ofelt

$I(\lambda)$: l'intensité de fluorescence de la transition concernée entre λ_1 et λ_2

La formule de Fuchtbauer-Ladenburg est valable si l'une au moins des conditions suivantes est remplie [20].

- les sous-niveaux Stark des deux multiplets sont également peuplés.
- toutes les transitions ont la même force.

La théorie de McCumber donne une relation simple entre les sections efficaces d'absorption et d'émission d'une même transition. Elle donne des résultats précis si nous connaissons la section efficace d'absorption et le diagramme d'énergie de la terre rare, dans le cas où le niveau inférieur est le niveau fondamental. Par contre dans les cas où le niveau inférieur de la transition est un niveau excité, la détermination de ce paramètre peut donc s'avérer imprécise [20]. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

I-7.2. Mécanisme non-radiative :

Lorsque un ion non isolé est soumis a un rayonnement électromagnétique il peut se désexciter en échangeant l'énergie excédentaire avec le réseau par la création d'un ou de plusieurs phonons. La transition est dite non radiative ou multi -phonons .elle est plus

sensibles à la nature de la matrice par exemple la matrice fluorée ou oxyde que les transitions radiatives.

La probabilité de ce processus croît avec la température et décroît exponentiellement avec l'écart d'énergie entre les deux niveaux comme le résume l'équation (I-22).

$$W_{nr}^p = W_{nr}^p(0) \left(\frac{e^{\frac{\Delta E}{kT}}}{e^{\frac{\Delta E}{kT}}} \right)^p \quad \text{I-22}$$

Où ΔE : l'écart d'énergie entre les niveaux concernés ;

p : le nombre de phonons de la matrice ;

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

Tell que α et β_{el} sont des paramètres expérimentaux ;

I-8. Transfert d'énergie

Lorsque la concentration des ions terres rares est élevée dans une matrice, la distance entre les ions diminue, des interactions se produisent sous forme de transfert d'énergie. La probabilité pour qu'ils échangent leur énergie est plus grande. Il existe deux types de transfert résonnants et non résonnants [21].

I-8.1. Transfert d'énergie résonnant :

Dans ce cas l'ion donneur D dans l'état excité va relaxer vers un niveau inférieur. L'ion accepteur va absorber l'énergie libérée et il va devenir un ion excité (il passe au niveau fondamental à un niveau excité) Figure I. 10-11.

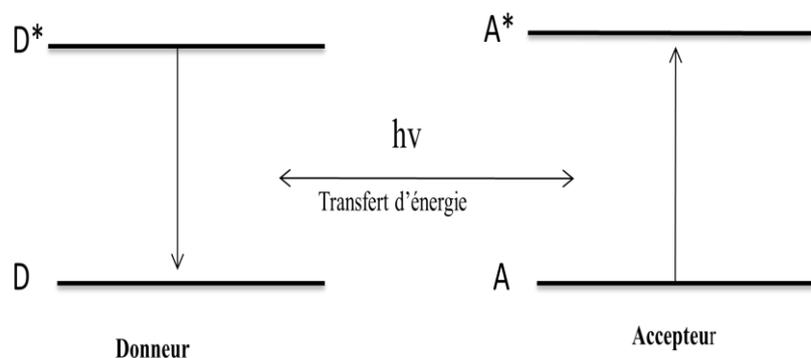


Figure I.10 : Principe de transfert d'énergie résonnant avec retour à l'état fondamental

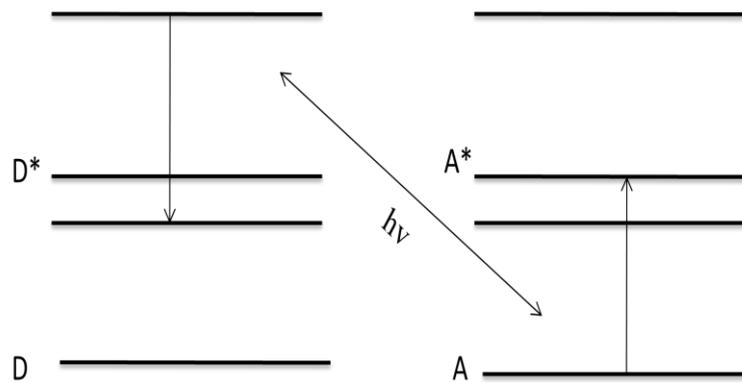


Figure I.11 : Principe de transfert d'énergie résonnant quelconque

L'énergie est transférée entre les ions jusqu'à ce qu'elle rencontre une impureté, cette énergie est perdue souvent sous forme de chaleur « phénomène de Quenching ». La diminution de la durée de vie est décrite par la relation **I-23**

$$\tau_{mes} = \frac{\tau_0}{1 + \frac{9}{2\pi} \left(\frac{N}{N_0} \right)^2} \quad \text{I-23}$$

Avec τ_0 : la durée de vie mesurée à faible concentration ;

N_0 : la concentration critique pour laquelle les probabilités de quenching et d'émission sont égales.

I-8.2. Transfert d'énergie non résonnant

On dit un transfert non résonnant lorsque l'échange se fait avec une émission ou absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

a- Relaxation croisé (self Quenching)

Lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental après le transfert (La figure I. 12) illustre le processus de relaxation croisé.

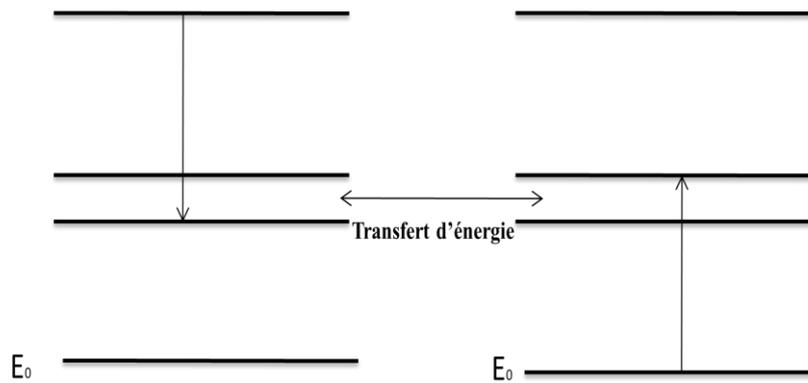


Figure I.12 : transfert d'énergie par relaxation croisé

Ce processus est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs dans une matrice hôte. Le dépeuplement du niveau émetteur par un mécanisme non radiatif conduit à perdre la totalité d'énergie d'excitation (un phénomène d'extinction de fluorescence).

La probabilité de transfert sous forme de relaxation croisé dépend de recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

b- Transfert d'énergie assisté par des phonos

Nous avons vu qu'un transfert d'énergie résonant doit intervenir les différences d'énergie identiques, ce qui implique très souvent des ions de même nature dans le même état excité. Cependant, il est possible de transférer l'énergie de désexcitation à un ion voisin même si les énergies mises en jeu ne sont pas tout à fait identiques. Afin de satisfaire aux règles de conservation d'énergie et de moment, ces transferts d'énergie sont assistés par l'émission ou l'absorption d'un phonon. Ce processus se résume dans les figures I.13-14.

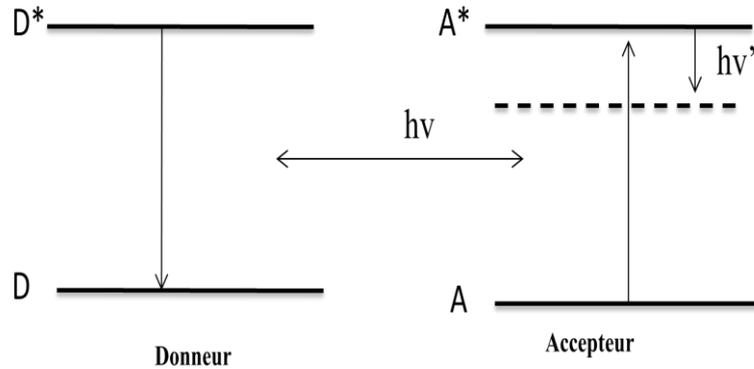


Figure I.13 : Transfert assisté par émission de phonon

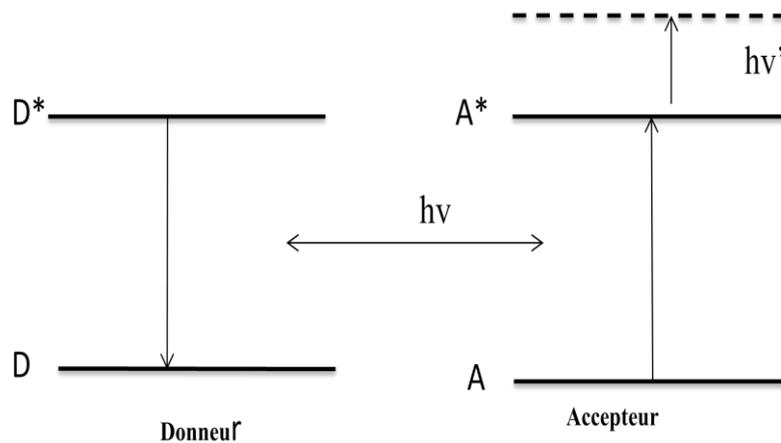


Figure I.14 : Transfert assisté par absorption de phonon

c- Transfert par up conversion

L'up-conversion ou la conversion ascendante est un phénomène physique qui intervient entre deux ions, dont l'un se trouve dans un état excité et l'autre à l'état fondamental ou les deux dans un état excité. L'ion atteint alors un niveau d'énergie élevé et s'il se désexcite de manière radiative, il émet alors un photon d'énergie supérieure à celle de chacun des deux photons absorbés [22]. Donc la fréquence des photons émis est plus grande que celle des photons absorbés. En fait, ce processus est qualifié par le terme anglais « Up-conversion », signifiant conversion des basses fréquences vers les hautes fréquences.

Ce processus lumineux peut se produire de trois façons : par l'absorption de photons à partir d'un niveau énergétique excité, par transfert énergétique entre deux ions et par avalanche de

photons. Dans ces trois processus, l'absorption de photons se réalise successivement et non simultanément.

Le principe de l'absorption de photons à partir de niveaux énergétiques excités fut proposé initialement en 1959 avec l'idée de construire un compteur de photons dans le domaine de l'infrarouge [23].

La figure I.15 présente le diagramme des différentes transitions de ce processus lumineux.

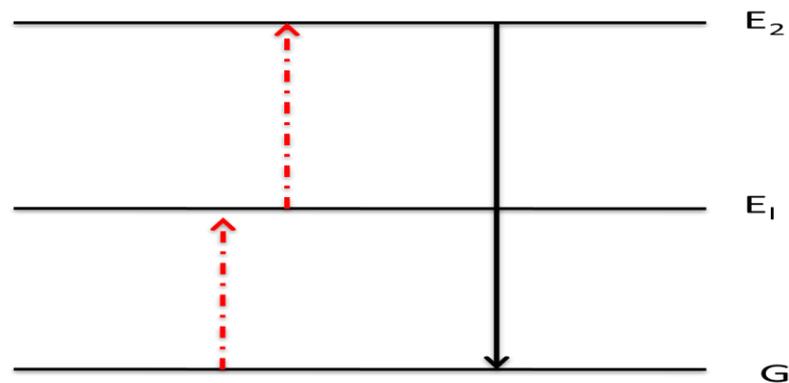


Figure.15 : Le processus d'absorption de photons à partir de niveaux énergétiques excités [24]

L'ion absorbe un premier photon à partir du niveau d'énergie fondamental (G). Alors, Il se retrouve dans un état excité à un premier niveau d'énergie (E_1).

Par la suite, l'ion absorbe un deuxième photon, de même énergie que le premier ou d'une énergie différente si une deuxième source lumineuse est utilisée, pour être excité à un deuxième niveau d'énergie (E_2). À ce moment, l'ion excité retourne au niveau fondamental en émettant à une longueur plus courte que la longueur d'onde d'excitation.

Ce processus a un avantage d'être indépendant de la concentration des ions de terre rares. Cependant, dans le cas de l'utilisation d'une seule source laser, peu d'ions de terre rares ont des niveaux d'énergies également espacés ce qui limite le nombre d'ions pouvant être utilisés et la polyvalence de cette méthode [24].

Le transfert énergétique entre deux ions de type up-conversion se réalise par un transfert d'énergie entre deux ions voisins. Au départ, ces deux ions sont excités de leur niveau d'énergie fondamental (G) au premier niveau d'énergie excité (E_1) par l'absorption de photons de même énergie. Par la suite, l'ion donneur transfère son énergie à l'ion accepteur et retourne au niveau fondamental sans émettre. L'ion accepteur est au deuxième niveau

énergétique excité (E_2). À partir de ce point, il retourne à son niveau d'énergie fondamental en émettant à une longueur plus courte que la longueur d'onde des photons absorbés au début du processus figure I.16 [25].

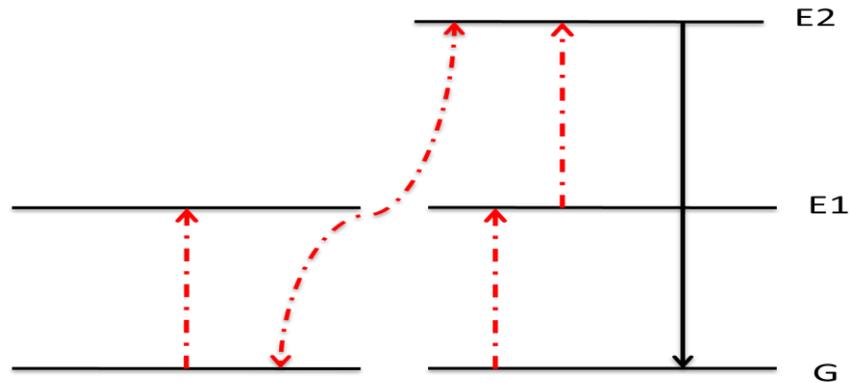


Figure I.16 : Le processus de transfert énergétique entre deux ions.[25]

Dans les années 1960, les chercheurs pensaient que l'ion receveur d'énergie était à l'état fondamental lorsque le deuxième ion transférait son énergie. Suite à ces recherches, F. Auzel proposa que l'ion receveur d'énergie devait déjà être à un niveau d'énergie excité au moment où il recevait l'énergie provenant de l'autre ion [26]. Aussi, il proposa que le nombre de photons étant impliqués dans les transferts énergétiques pouvaient être supérieurs à deux. Mis à part le processus décrit dans les lignes précédentes, d'autres transferts énergétiques entre ions peuvent survenir donnant lieu à des émissions lumineuses de longueurs d'ondes plus courtes que celle de la source.

D'abord, le premier processus débute par l'excitation de l'ion donneur d'énergie. Par la suite, ce dernier transfère son énergie à l'ion accepteur, mais, à ce moment, celui-ci est au niveau d'énergie fondamental. Ce transfert permet de propulser l'ion à un premier niveau d'énergie. Ceci est suivi d'une absorption de photon permettant d'atteindre un deuxième niveau d'énergie supérieur.

Puis, le retour au niveau fondamental permet l'émission à une longueur d'onde plus courte que celle absorbée initialement. Un autre processus possible est caractérisé par deux transferts d'énergie consécutifs permettant d'atteindre des niveaux énergétiques supérieurs desquels l'émission à une longueur d'onde plus courte est réalisable.

Ensuite, il est aussi possible que plusieurs ions coopèrent ensemble afin d'élever un de ceux-ci à des niveaux supérieurs excités. En ce sens, deux ions, initialement à des niveaux

excités, transfèrent tour à tour ou simultanément leur énergie à un troisième ion qui sera excité à un niveau d'énergie supérieur. À partir de ce dernier, l'émission à une longueur d'onde plus courte que celle de la source sera réalisable. [24]

Le troisième processus pouvant produire l'up-conversion est l'avalanche de photons. C'est un phénomène très important dans le cadre de l'étude des lasers au thulium émettant à 1480 nm comme nous le verrons dans les chapitres suivants. Il a été découvert à la fin des années 1970 par Chivian et al. [28] et largement étudié par M.F. Joubert [24,27, 29].

Celui-ci débute par l'absorption d'un photon par un ion à partir de son niveau énergétique fondamental. Cette absorption est faible parce qu'elle n'est cependant pas en résonance avec le premier niveau excité. Ensuite, il y a une absorption d'un deuxième photon par le même ion à partir du premier niveau excité (E1) vers le deuxième niveau excité (E2).

Puis, il se produit un transfert d'énergie dû à la relaxation non-radiative croisée entre l'ion excité au deuxième niveau et un autre ion se trouvant au niveau d'énergie fondamental. Il en résulte que les deux ions se retrouvent au premier niveau d'énergie excité (E1).

Les deux ions peuvent facilement être excités au deuxième niveau d'énergie (E2) et émettre, à une longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde d'absorption de départ, en retournant au niveau fondamental d'énergie [25]. On peut résumer ce mécanisme par le schéma de la figure I. 17.

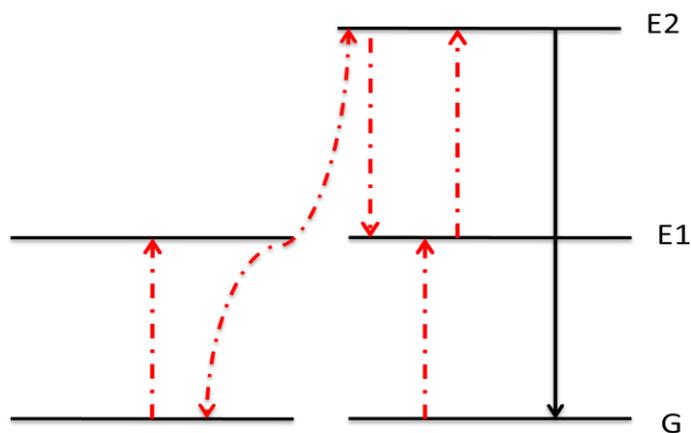


Figure I.17 : Processus de l'avalanche de photons. [26]

I-9. Caractéristiques spectroscopiques de l'ion de Tm^{3+} :

Depuis quelques années, on a observé un nombre des applications industrielles des terres rares parce qu'elles possèdent des propriétés optiques luminescentes. En particulier, le thulium Tm^{3+} est un ion très intéressant pour l'étude de la conversion vers les hautes fréquences (up conversion). Il possède plusieurs niveaux de durée de vie suffisamment.. Il a

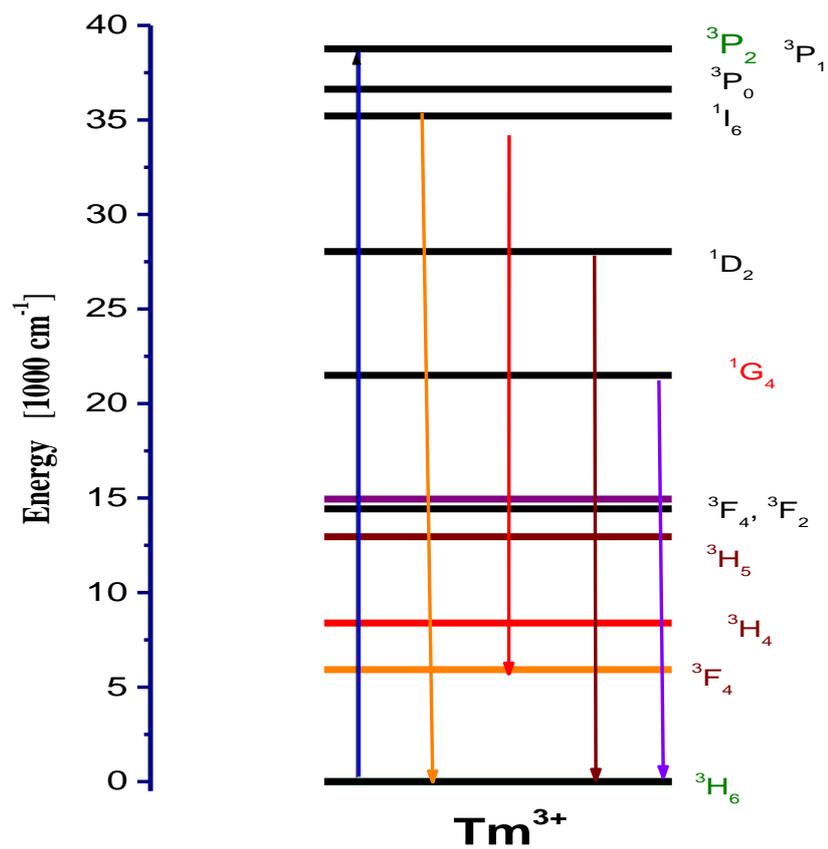
une masse molaire de 169 g.mol^{-1} et une masse volumique de 9321 kg.m^{-3} . Sa configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$.

Nous exposons dans la figure I.18 le diagramme énergétique pour les 11 premiers niveaux, il possède un diagramme très riche donnant lieu à des émissions allant du visible à l'infrarouge.

L'ion Tm^{3+} est décrit par 13 multiplets. Le niveau fondamental est noté $^3\text{H}_6$ et le premier niveau excité situé à environ 5600 cm^{-1} est désigné par $^3\text{F}_4$ [30]. Le deuxième niveau est désigné par $^3\text{H}_4$ situé vers 12600 cm^{-1} [30].

Le Tm^{3+} offre plusieurs transitions, La plus courante est la transition entre le premier niveau excité $^3\text{F}_4$ et l'état fondamental $^3\text{H}_6$ qui donne une émission vers $1.9 \mu\text{m}$ (Figure I. 18).

On a alors un système de type quasi trois niveaux. À partir du niveau $^3\text{H}_4$ il y a deux transitions laser qui ont été observées, l'une vers le $^3\text{F}_4$ autour de $1.45 \mu\text{m}$ du type quasi trois niveaux, l'autre vers le $^3\text{H}_5$ autour de $2.3 \mu\text{m}$ du type quatre niveaux. Pour ces deux transitions, il apparaît un goulot d'étranglement dû au stockage d'énergie dans le niveau $^3\text{F}_4$. Des études ont aussi été menées sur les transitions à partir de niveau supérieur tel que $^1\text{D}_2$ et surtout $^1\text{G}_4$ pour des émissions dans le visible. Ceci a été intensivement étudié dans le cadre de l'avalanche de photons en exploitant l'efficacité des différents processus d'absorption dans l'état excité pour YLF : Tm^{3+} . Il présente également plusieurs transitions correspondant à des émissions dans la région visible.

Figure I.18 : Niveau d'énergie de l'ion Tm^{3+}

Références

- [1] M. Szachowicz, Réalisation et études spectroscopique de guides d'ondes monocristallins de Y₃Al₅O₁₂ et YAlO₂ dopé terres rares pour la conversion de fréquences thèse doctorat ,U. C. B. Lyon I, (2006).
- [2] L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, and P. N. Prasad. Chem.Mater., 14 :3715, 2002.
- [3] R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Peercy, S. J. Riley, R. W. Siegel, and Y. Wand. F. Spaepen. J. Mater.Res.,4:704,1989.
- [4] M. Romain Gaume Thèse de Doctorat. Univ. Pierre et Marie Curie – Paris VI 2002.
- [5] A. Bensalah Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard – Lyon1 2002.
- [6] Dieke .G.H, Crosswhite.H.M, Applied Optics, 2(7)(1963)675 .
- [7] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Lalôê, Mécanique quantique, Hermann, Paris, (1986) .
- [8] B. Cagnac, J-C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Dunoud, (1975).
- [9] A. Jouini, Etude thermodynamique des systèmes: M₂PO₃ □ Y (PO₃)₃(M.=Li,KetCs) synthèse et détermination structurale de Pr₂P₂O₇:3H₂O, Pr₂(PO₃)₃et NaLnP₂O₇, Propriétés optiques de Pr⁺³et Nd⁺³ dans Ln₂P₂O₇:3H₂O , Ln₂(PO₃)₃ et NaLnP₂O₇; (Ln=Pr, Nd), thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2002).
- [10] Y.Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèse doctorat, Université du Maine, (2002).
- [11] J.L. Prather. Atomic energy levels in crystals. N.B.S Monography, 19, 1961.
- [12] Kaminskii.A.A, « Crystalline lasers: Physical processes and operating schemes » CRC Press Boca Raton (1996).
- [13] Laurent BADIE, Etude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et réalisation d'un composant polymère pour les télécommunications optiques. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2008.
- [14] Yoann Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare,Thèses Doctorat, Université du Maine, (2002)
- [15] B. R. Judd,Phys. Rev.127 (1962) 750.
- [16] G. S. Ofelt,J. Phys. Chem. 37 (1962) 511.

- [17] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127, pp.750, 1962
- [18] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, pp.511, 1962
- [19] J.M. Jouanno, *Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares*, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1995).
- [20] I. Vasilief, *Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique*, thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003).
- [21] M. Body, C. Legein, G. Silly, J. Y. Buzaré, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2231-2236.
- [22] Scheps, R. *Up conversion Laser Processes. Progress in Quantum Electronics.* 1996, 20, 271-358.
- [23] Bloembergen, N. *Solid State Infrared Quantum Counters. Physical Review Letters.* 1959, 2, 84-85.
- [24] Joubert, M.F. *Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. Optical Materials.* 1999, 11, 181-203.
- [25] Wang, F.; Liu, X. *Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. Chemical Society Review.* 2009, 38, 976-989.
- [26] Auzel F. *Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences série B.* 1966, 262, 1016.
- [27] G. Liu and B. Jacquier. *Up-conversion in re-doped solids. In Spectroscopie Properties of Rare Earths in Optical Materials, chapitre 5, pages 266-319. Springer, 2005.*
- [28] J.S. Chivian, W.E. Case, and D.D. Eden. *The photon avalanche: a new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters. Appl. Phys. Lett,* 35 :124—125, 1979.
- [29] M.-F. Joubert, S. Guy, and B. Jacquier. *Model of the photon-avalanche effect. Phys. Rev. B,* 48 :10031-10037, 1993.
- [30] S.A.Payne,L.K.Smith,W.L.Kway,J.B.Tassano,W.F.Krupke “The mechanism of Tm to Ho energy transfer in LiYF4” *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 8525.

Chapitre II

Technique expérimentale et propriétés de matrice hôte

II-1. Technique de synthèse des monocristaux

Les cristaux de fluorures utilisés dans le cadre de ce travail de thèse ont été élaborés au laboratoire CATHERM à l'université de Reims en France avec la collaboration de Pr Jean pierre JOUART. La technique de croissance cristalline mise en œuvre est la méthode de Bridgman-Stockbarger

II-1.1.Principe de Bridgman-Stockbarger

Il existe plusieurs méthodes de synthèse par voie La technique de Brigman-Stockbarger, elle consiste à faire descendre un bain fondu dans un gradient de température en faisant passer le bain de l'état liquide vers l'état solide.

Le matériau que l'on souhaite cristalliser est introduit sous forme de poudre dans un creuset en graphite placé dans un four que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion. La solidification commence quand le creuset translaté lentement est dans un gradient de température à une vitesse contrôlée de la zone chaude à la zone froide (Figure II.1)

Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures et quelques monocristaux d'oxydes. Pour ces matériaux l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée. Le creuset à base conique en pointe qui permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément.

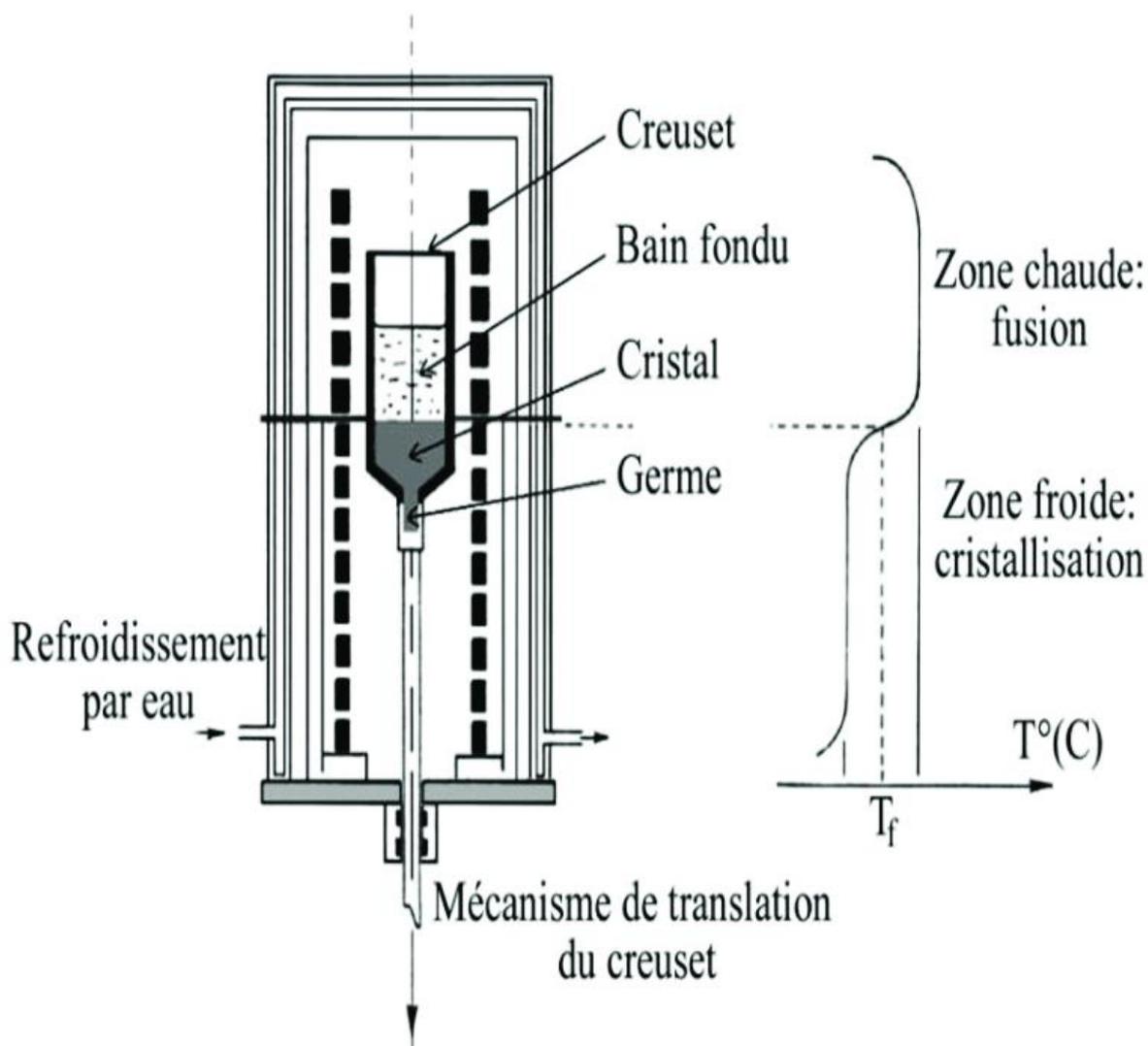


Figure II.1 : Schéma de principe de la technique de croissance Bridgman

II-1.2. Elaboration de cristaux

Les cristaux de SrF_2 et CdF_2 est dopé au tri-fluorure de thulium TmF_3 avec une concentration 2% et 5% respectivement ont été obtenus par Bridgman Tirant directement des poudre commerciales de SrF_2 , CdF_2 et TmF_3 . Les cristaux tirés ont une forme cylindrique. Ils étaient coupés en tranches de 2-3 mm d'épaisseur. Après un polissage fin, ils apparaissent très transparents.

II-2. Propriétés structurales des matrices MF₂

La matrice cristalline fluorures de type MF₂ où M est un alcalino-terreux (M= Ba, Ca, Pb, Cd ou Sr) possède une géométrie cubique à face centrée dont le groupe d'espace est O^5_h [1] (ou Fm3m) avec un paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X :

$$\text{Sr} \quad a=5.799 \text{ \AA}$$

$$\text{Cd} \quad a=5.3885 \text{ \AA} \quad [2].$$

Chaque maille élémentaire de MF₂ contient 4 ions bivalents Sr²⁺ ou Cd²⁺ et 8 ions F⁻, donc elle comporte 4 motifs de MF₂.

Le réseau complet est en fait constitué par 3 sous réseaux cubiques à faces centrées dont les cubes ont pour côté a et qui s'interpénètrent. Ces 3 réseaux sont décalés le long de la diagonale principale et imbriqués les uns dans les autres. [3] :

- un sous-réseau d'ions occupé par les cations (Sr²⁺, Cd²⁺) ayant son origine en (0, 0, 0) (Figure II.2)
- un cube sur deux sous-réseaux d'ions fluorures ayant leurs origines en ($a/4, a/4, a/4$) et ($3a/4, 3a/4, 3a/4$). On peut considérer ainsi que les ions F⁻ forment par ailleurs un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté $a/2$, le centre de cube est occupé une fois sur deux par un cation M²⁺ (Figure II.3)
 - chaque cation situé au sommet $a/2$ entouré par 8 fluorures F⁻ à une distance $a\sqrt{3}/2$.
 - 12 ions M²⁺ à une distance de $\sqrt{2}a/4$.
 - 24 Fluorures F⁻ à une distance $\sqrt{11}a/4$.
 - 6 cations Sr²⁺ à une distance de a .

Chaque ion métallique est soumis à un champ cristallin de symétrie cubique O^5_h . Le site de l'ion fluorure entouré en plus proches voisins par quatre cations M²⁺, il possède la symétrie tétraédrique. Ce type de cristaux a une énergie maximale des phonons qui est de l'ordre de 395 cm⁻¹ pour SrF₂ et 412 cm⁻¹ pour CdF₂.

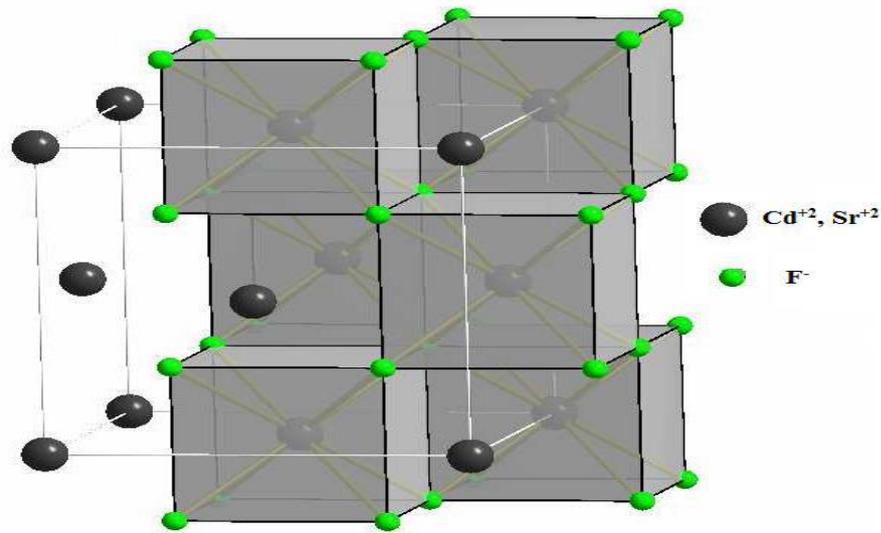
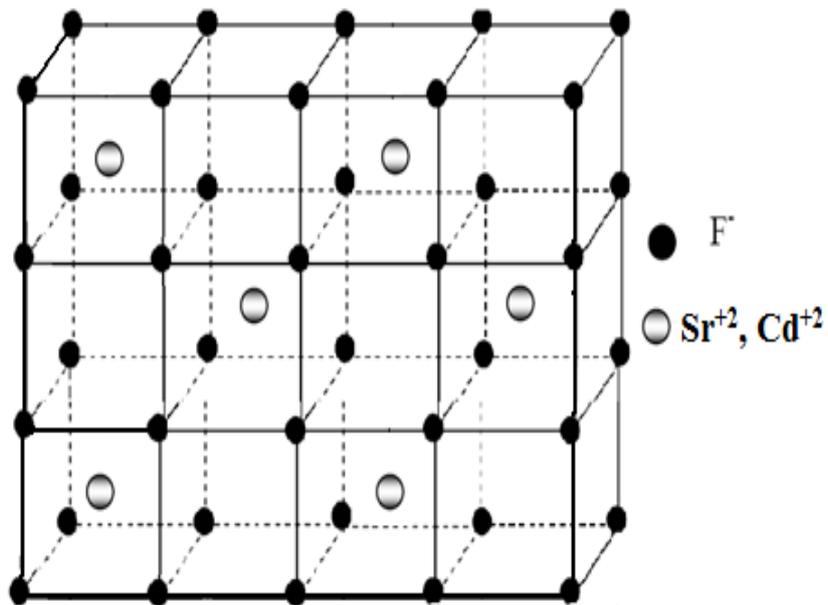


Figure II.2 : réseaux de fluorure

Figure II.3 : La structure de la fluorure MF₂

II-3. Propriétés physiques des matrices Cristallines

Les différentes propriétés physique et structurales utilisées dans l'étude de composés SrF₂ sont rassemblées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Propriétés physique et structurales des monocristaux SrF₂ et CdF₂

Matrice	SrF ₂	CdF ₂
Structure	Cubique [4]	Cubique
Groupe d'espace	O _h [5]	O _h
Symétrie de site	Trigonal C _{3v} [6]	
Paramétere de maille	5.799 Å [6] 5.797 Å [7]	5.3885 [3]
Nombre de motifs par maille	Z = 4 [8]	Z = 4
Densité , g cm ⁻³	4.289 [9] 4.24 [10]	6.3 [19]
Température de fusion, °C	1477 [11] 1450 [9]	1348[19] 1100°C [20]
Gamme de transparence optique, μm	≈ 0.13– ≈ 11 [12]	
Indice de refraction	λ ₁ = 0.05628989 [13] n=1,4303	λ =0.589 n=1,5758 [22]
gap, eV (temperature ambiante)	11.44 [14] 11.24 [5] 10.59 [15] 11.25 [16]	8[21]
Energie de phonon cm ⁻¹	≈ 28 2 [5]	≈ 412[3]
Conductivité thermique wm.K ⁻¹	9.3 [17]	2.65 [19]
Température de Debye, K	379.6 [18]	

La figure II.4 représente un diagramme d'équilibre solide liquide du $\text{CdF}_2\text{-SrF}_2$ montre qu'il y a un écart net entre la température de fusion de CdF_2 (1072°C) et celle de SrF_2 (1450°C). Il présente aussi une composition $x = 0,25$ proche de la composition $x = 0,3$ ayant un point de fusion minimal de 1025 .

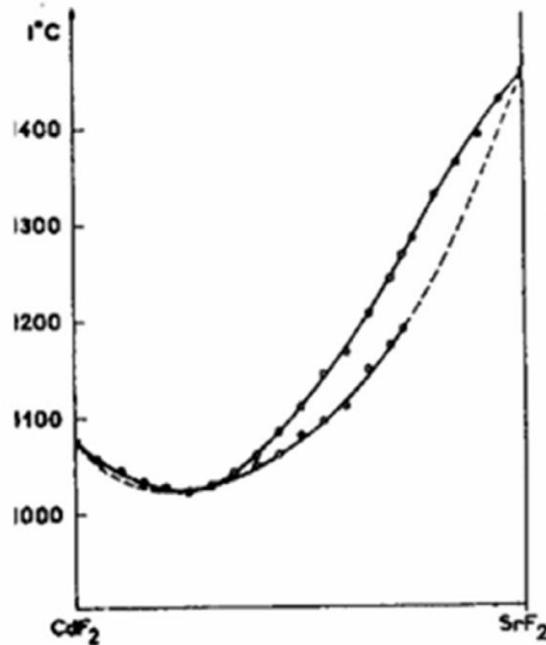


Figure II.4 : Diagramme d'équilibre liquide solide du système $\text{CdF}_2\text{-SrF}_2$

II-4. Diffraction de rayons X

II-4.1. Généralité sur les rayons X

Wilhelm Conrad Röntgen a découvert les rayons X En 1895 [19]. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques capables de passer le corps humain, situées entre les ultraviolets et les rayons gamma dans le spectre de la lumière.

Laüé a suggéré qu'il serait possible d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique en utilisant les rayons X. en 1912, Deux de ses étudiants, P. Knipping et W. Friedrich ont obtenu le premier diagramme de diffraction d'un cristal (sulfate de cuivre).

Cette expérience a permis de montrer que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et qu'ils peuvent révéler la nature périodique des cristaux. Au milieu des années 1890, le Sir William Henry Bragg a construit et dessiné le spectromètre d'ionisation de Bragg. L'étape suivante a été faite par son fils a compris la dualité onde-corpuscule des rayons X. En 1912, il a déterminé la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par la diffraction des rayons X. Les travaux de Bragg père/fils ont conduit à la résolution des premières structures cristallines du sel (NaCl), du KCl, et du diamant. La méthode de diffraction des rayons X a été développée par Debye & Scherrer et par Hull.

II-4.2. Appareillage

Le diffractomètre de rayon X est un instrument qui permet de mettre des informations sur la structure cristalline l'échantillon ainsi que sur le paramètre de maille. Dans ce cadre, nous avons enregistré le spectre à l'aide d'un diffractomètre BRUKER-AXS D8. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre avec une longueur d'onde située à 1.54402 Å et un filtre en graphite.

II-4.3. La loi de Bragg

La diffraction repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière cristalline. Plusieurs phénomènes peuvent se produire quand un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ et un angle incidente θ est dirigé vers un matériau cristallin : l'absorption, la transmission, la fluorescence et la diffusion.

Lorsqu'un faisceau de rayon X incident avec un angle d'incidence θ atteint les plans atomiques soit il est réfléchi partiellement par le premier plan, soit ils entrent jusqu'à le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Ces plans (hkl) sont séparés par des distances réticulaires d_{hkl} .

Pour que l'onde associée aux rayons X soit en phase il faut :

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

Où d_{hkl} distance inter réticulaire,, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X, c'est la loi de Bragg (Figure II.5).

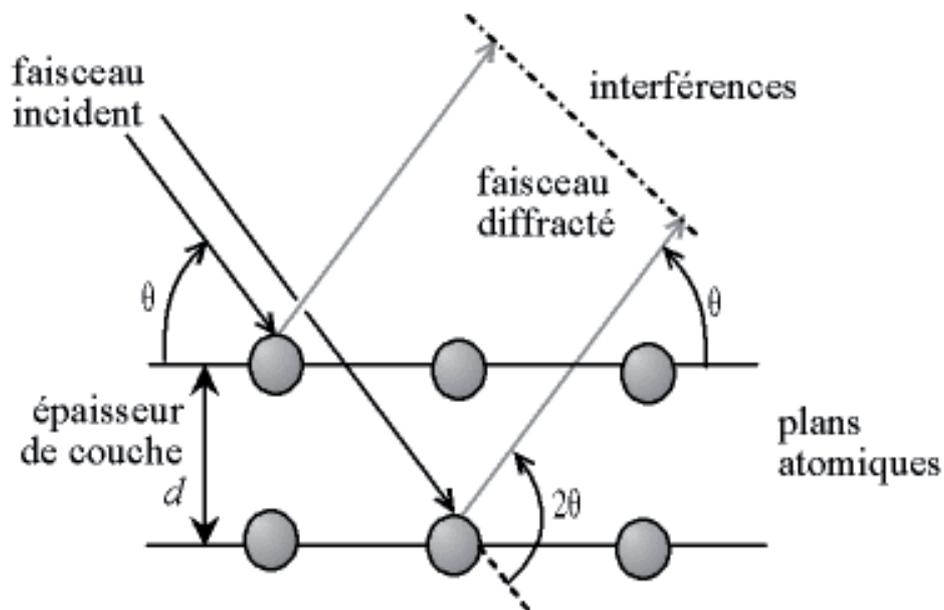


Figure II.5 : Principe de la loi de Bragg

II-4.4 .Diffractomètre Bragg- Brentano

C'est le montage le plus courant (figure II.6), Le diffractomètre utilisé est le modèle BRUKER-AXS D8 en configuration (θ - 2θ) (figure II.7.8)

Dans la configuration de type " θ - θ " (" θ - θ ") le tube de rayon X et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ , l'échantillon restant fixe et horizontal.

Type (θ - 2θ), où le tube reste immobile, l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ , d'où le nom du montage. Lorsqu'un angle correspondant a une famille de plans (h k l) ou la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffracté. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

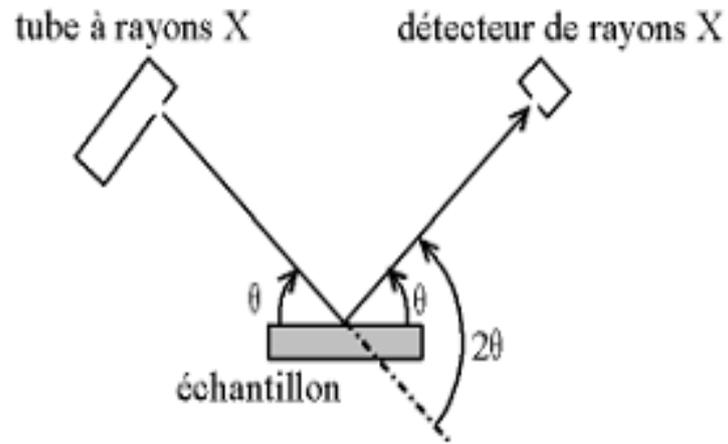


Figure II.6 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

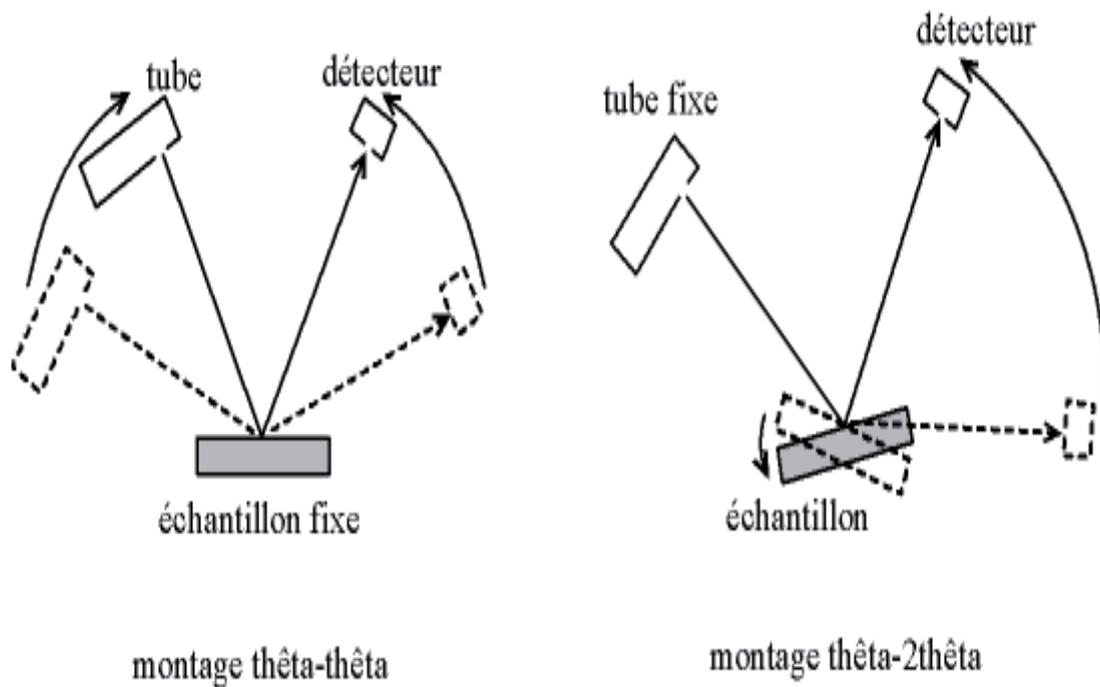


Figure II.7 : Modèles de fonctionnement des diffractomètres

Ce dispositif s'appelle un goniomètre, puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



Figure II.8 : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

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

II-5.1. Spectre d'absorption a la température ambiante

a- Pour le monocristal $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)

Les spectres d'absorptions ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre type Cary 5000 (figure II.9) .Il est équipé d'un double monochromateur en doubles faisceaux. Le domaine spectral dans la gamme de 175 nm a 3300nm.

Le Cary 5000 est doté de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface. Les deux sources lumineuses utilisées une lampe à arc au deutérium pour les UV (190 à 400 nm) et une lampe halogène de tungstène pour la région Visible – PIR.

Ce spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes. Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100x 100 mm . Il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce

balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes ($< 190 \text{ nm}$). Les signaux détectés sont respectivement $I_T(\lambda)$ pour la voie de mesure et $I_0(\lambda)$ pour la voie de référence. Les deux signaux permettent de calculer la densité optique $DO(\lambda)$:

$$I_T(\lambda) = I_0 * e^{-D\lambda} \quad \text{II.2}$$



Figure II.9 : Spectrophotomètre Cary 5000

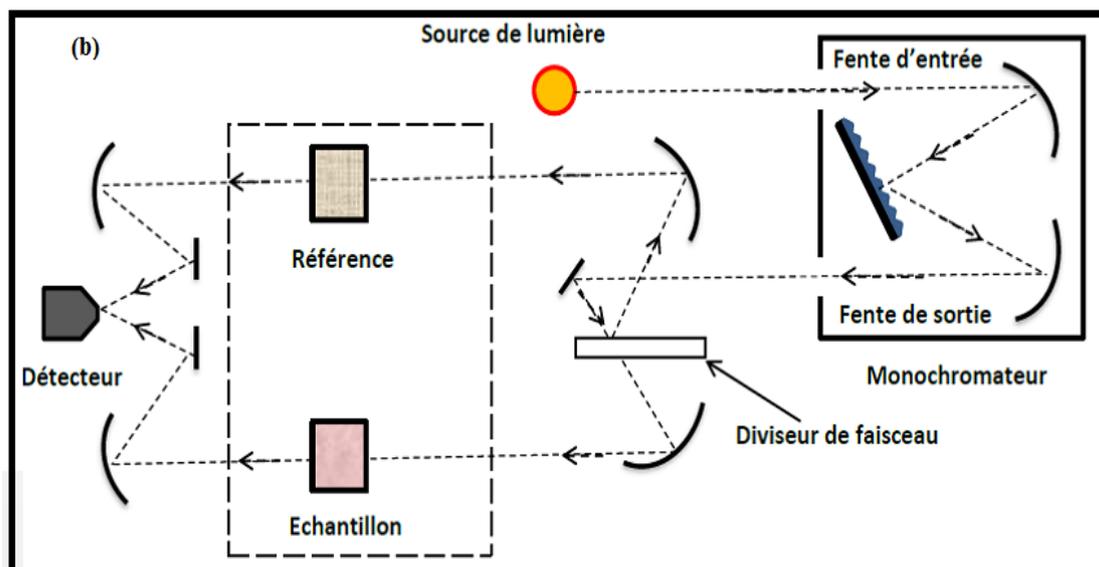
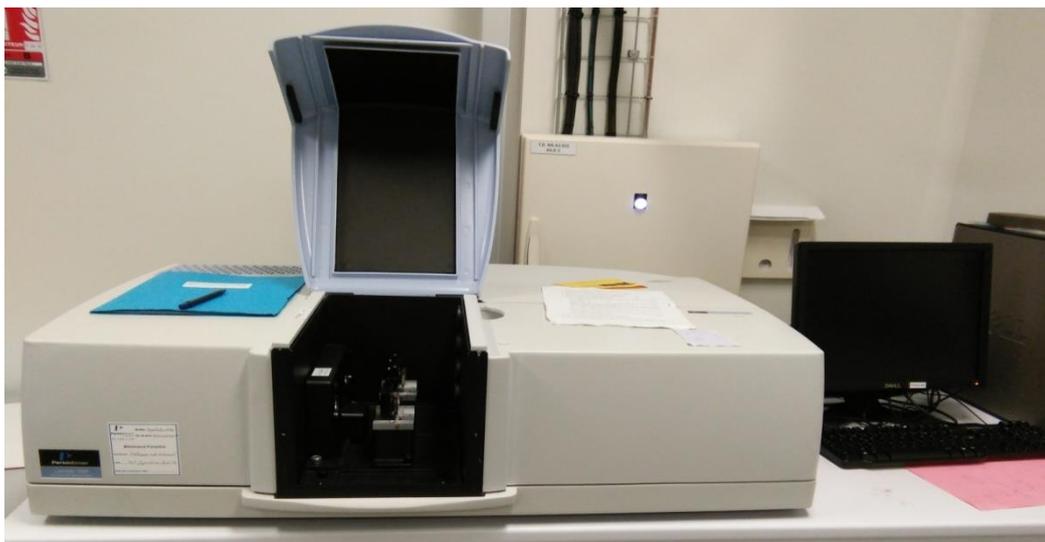
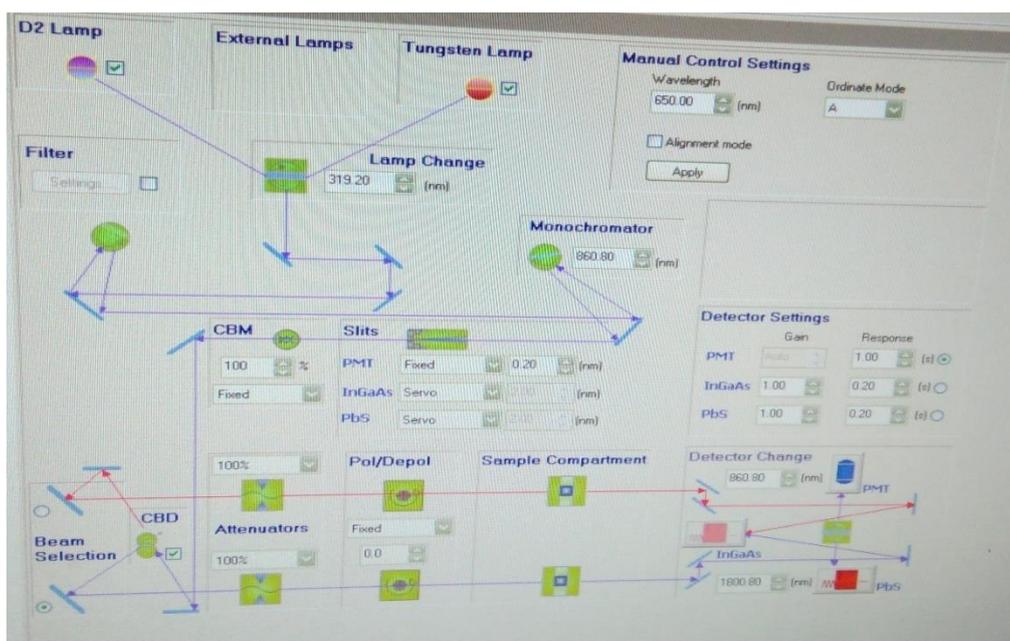


Figure II.10 : Schéma de principe

b- Pour le monocristal CdF_2 : Tm^{3+} (5% mol)

Les spectres d'absorptions ont été réalisés à température ambiante à l'aide du spectromètre Perkin Elmer 1050 à deux faisceaux et 3 détecteurs un photomultiplicateur PMT pour le visible VIS, PbS pour moyen infrarouge MIR et InGaAs pour le proche infrarouge PIR. Le domaine spectral couvert par cet appareil s'étend de 175 - 3300 nm (Figure II.11). Les spectres obtenus en densité optique sont calibrés ensuite en section efficace d'absorption.

**Figure II.11 : Spectromètre Perkin Elmer1050****Figure II.12 : Schéma de principe Perkin Elmer1050**

II-5.2. Spectres d'émission à température ambiante

a- Pour le monocristal $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)

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

- Spécifications de la LS-50B

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

- Source d'excitation : lampe à décharge au xénon, équivalent à 20 kW pour la durée de 8 ms. La largeur à mi-hauteur d'impulsion <10 ms.

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

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

- Monochromateurs : de type Monk-Gillieson couvrent les plages suivantes : Excitation 200-800 nm, Émission 200-650 nm avec photomultiplicateur standard, 200-900 nm avec option photomultiplicateur R928.

- Filtres d'émission : coupure (passe-haut) filtres à 290, 350, 390, 430 et 515 nm.

- Passe-bande spectrale : Les fentes d'excitation (de 2,5 à 15,0 nm) et des fentes d'émission (2,5 à 20,0 nm) peuvent être modifiées et sélectionnées par incréments de 0,1 nm.

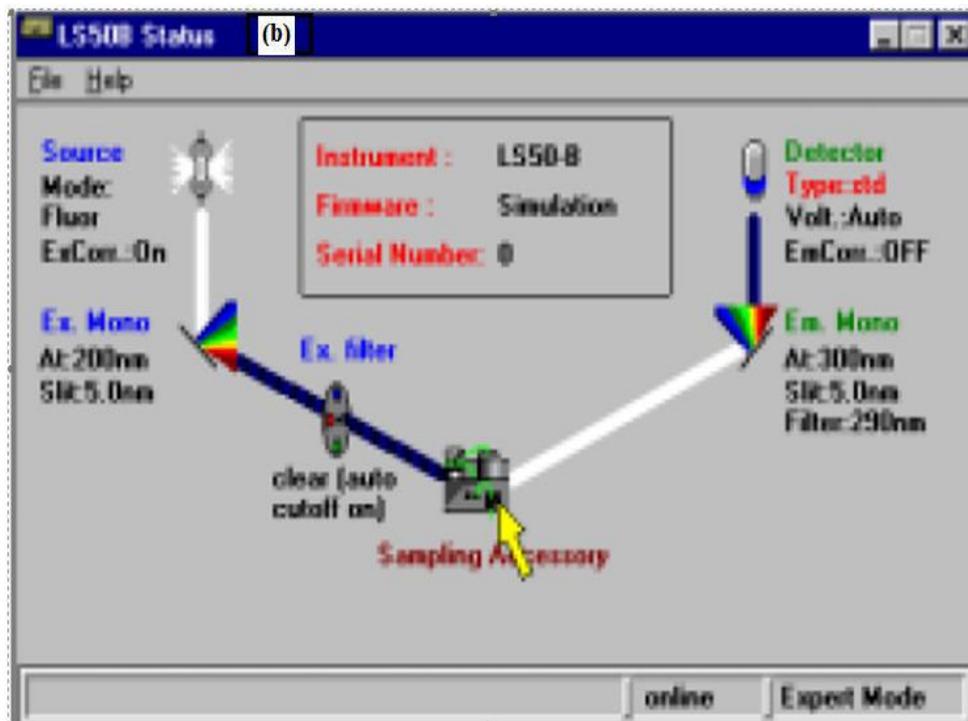
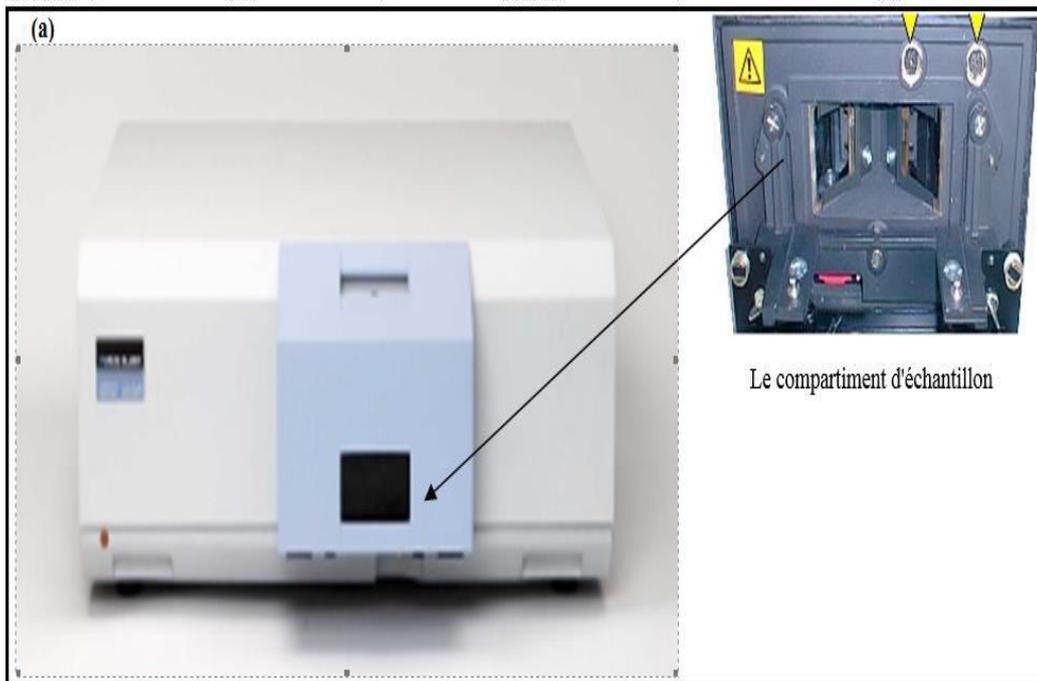


Figure II.13 : Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage, (b) Principe de fonctionnement

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

b- Pour le monocristal CdF₂ : Tm³⁺ (2% mol)

Les spectres d'émission ont été enregistrés a température ambiante dans le domaine 1200 nm -2500 nm. L'échantillon est excité par un laser Sa : Ti pompé par un laser Nd : YAG accordée sur une longueur d'onde de 790 nm. Le faisceau lumineux émis est focalisé avec une lentille de distance focale f=10 cm sur la fente d'entrée du monochromateur HRS2 de réseau 300 trait/ mm. On a aussi utilisé deux filtres LP1400 nm et LP 950 nm. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur InGaAs. La sortie du détecteur est couplée à avec une détection synchrone (Figure II.14). Les spectres d'émission sont ensuite visualisés et enregistrés avec un système d'acquisition.

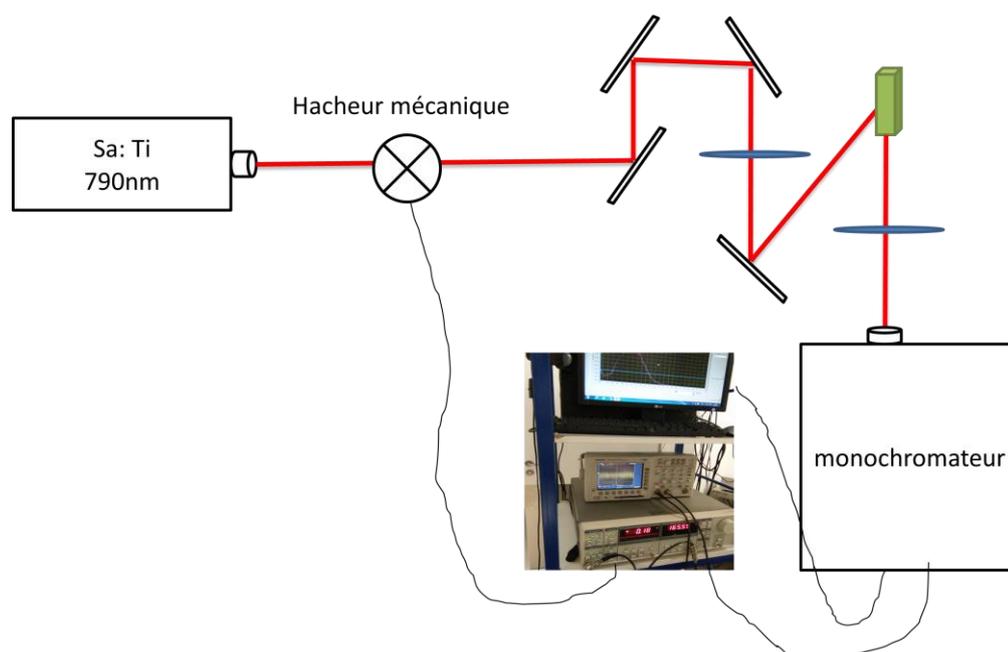


Figure II.14 : Schéma du montage expérimental pour l'acquisition des spectres d'émission

II-5.3. Spectres de fluorescence

Nous avons étudié les fluorescences anti-stokes des échantillons en fonction de la puissance d'excitation autour 400-600 nm . Les expériences ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'une source d'excitation laser Sa : Ti accordée une longueur d'onde 778 nm de puissance 2W maximale, le monochromateur de marque HRS2 équipé d'un réseau comportant 1200 t/mm et ayant des fentes fixées à 0.9 mm .La détection est obtenue en utilisant un PM (198-1500 nm). Un filtre « short pass » 650 nm est également utilisé dans ce montage.

II-5.4. Spectres de déclin de fluorescence

II.5.4.1. Le monocristal $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)

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. La mesure consiste à l'enregistrement de plusieurs spectres avec des temps de retard croissant (0.03, 0.04, 0.05...s) jusqu'à l'intensité des pics observés devienne très faible. A l'aide d'un logiciel graphique

(origine) on fait le traitement des spectres obtenus et on extrait les spectres de déclin de fluorescence des différents niveaux.

La fluorescence d'un niveau émetteur décroît de manière exponentielle avec le temps quand les transferts d'énergie sont négligeables et la concentration d'ions dopants est faible

$$\frac{1}{\tau_{fluorescence}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR}$$

II.5.4.2. Le monocristaux $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)

Le déclin de fluorescence des transitions a été enregistré pour les deux échantillons sous excitation d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) accordable entre 400 et 2400 nm pompé par un laser pulsé $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ pulsée. Le signal de fluorescence est focalisé ensuite par une lentille sur la fente d'un monochromateur après un filtrage du signal d'excitation. Le signal est détecté ensuite par un photomultiplicateur pour le domaine visible et par un InGaAs pour la région spectrale infrarouge. Les déclin sont finalement enregistrés avec un oscilloscope.

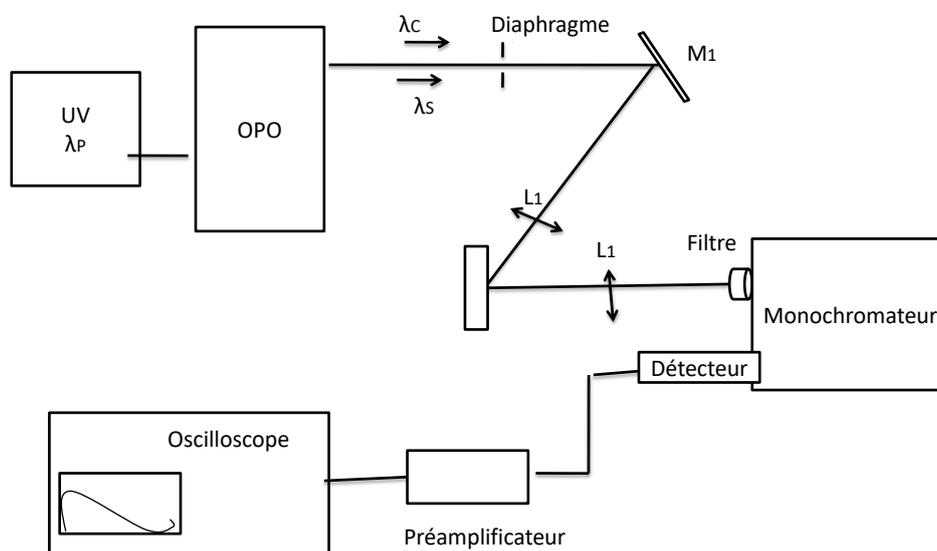


Figure II.15 : Schéma du montage expérimental pour l'acquisition des spectres de fluorescence de déclin

Références

- [1] E. Cadalano, G. Cappellini, Electronic structure of fluorides: general trends for ground and excited state properties, cond-mat.mtrl-sci, arXiv:1107.5962v1 (2011)
- [2] J.W. Hodby – dans crystals with the fluorite structure, ed. W. Hayes – Clarendon press, Oxford (1974)
- [3] X. Zhang. Thèse de doctorat. Univ Reims (1996)
- [4] F. Thilo, Z. Kristallogr. 65 (1927) 720.
- [5] A. Kaminski, Phys. Status Solidi 200 (2) (2003) 215.
- [6] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, J. Chem. Phys. 50 (1969) 891.
- [7] C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, J. Lin, J. Phys. Chem. 114 (2010) 6928.
- [8] B.M. Mogilevskii, V.F. Tumurova, A.F. Chudnovskii, E.D. Kaplan, L.M. Puchkina, V.M. Reiterov, J. Eng. Phys. Thermophys. 30 (1976) 210.
- [9] A.A. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, H.J. Eichler, H. Rhee, Laser Phys. Lett. 4 (9) (2007) 668.
- [10] PDF-2 database, Rel. International Center for Diffraction Data, PDF, vol. 86, 2005, p. 2418.
- [11] Handbook of Optical Constants, ed. Palik, vol. 3, ISBN 0-12-544423-0.
- [12] M.W. Chase Jr. (Ed.), NIST-JANAF Thermochemical Tables, fourth ed., American Chemical Society and American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1998.
- [13] PDF-2 database, Rel. International Center for Diffraction Data, PDF 86 (2005) 2418.
- [14] A. Feldman, D. Horowitz, R.M. Walker, M.J. Dodge, Natl. Bur. Stand. (USA) 993 (1979).
- [15] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4424.
- [16] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, Mol. Phys. 8 (3) (1964) 281.
- [17] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4412.

- [18] N. Spector, R. Reinfeld, L. Boehm, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 49.
- [19] P. A. Popov, P. P. Fedorov, and V. V. Osiko. Phys. solid state 52 (3) (2010) 504
- [20] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics - 56th edition", CRC Press – Cleveland (1975)
- [21] N.S. Sokolov, S.M. Sutorium. Thin Solid Films 367 (2000) 112
- [22] B. Krukowska-Fulde and T. Niemyski, J. Cryst. Growth, **1** (1967) 183

Chapitre III

Formalise de Judd -Ofelt

III.1. La théorie de Judd-Ofelt

En 1962, Judd [1] et Ofelt [2] ont décrit un formalisme pour expliquer les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents. Cette théorie permet aussi de déterminer les trois paramètres, dit les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , ces derniers sont calculés à partir des spectres d'absorptions enregistrés à température ambiante. Ces paramètres traduisent l'interaction du champ cristallin sur l'ion terre rare. Il permette ainsi de calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergies de l'ion. Cette théorie permet aussi de déterminer les durées de vie radiative, rapports de branchement, section efficace d'émission L'étude théorique se base sur les spectres d'absorption.

III.2. Force de transition radiative

III.2.1. Force de transition dipolaire magnétique

Si on considère un ion de terre rares inclus dans une matrice, la force de transition entre deux multiplets $^{2S+1}L_J$ et $^{2S+1}L_{J'}$ d'état respectif

$$\left| \langle 4F^n \alpha[L, S]J \mid \overrightarrow{L} + \overrightarrow{2S} \mid 4F^n \alpha[L', S']J' \rangle \right|^2 \quad \text{III-1}$$

peut se décomposer en deux dipolaire magnétique (DM) et dipolaire électrique (DE). La force de transition dipolaire magnétique s'écrit sous la forme :

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

Ou $\langle 4F^n \alpha[L, S]J \mid \overrightarrow{L} + \overrightarrow{2S} \mid 4F^n \alpha[L', S']J' \rangle$ sont des éléments de matrice réduits de l'opérateur en couplage L-S pur. Ils dépendent de la transition considérée et l'ion de terre rare mais ne dépendent pas de la matrice hôte.

En effet, les valeurs des forces des transitions magnétiques S^{DM} sont indépendantes de la matrice hôte donc on peut calculer à partir de la fonction d'onde d'ion libre ou utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion avec une matrice différente. [3]

III.2.2. Force de transition dipolaire électrique

Dans le cas de transitions intra-configurationnelles, cette force de transition dipolaire électrique est nulle pour des raisons de symétrie. En effet, la probabilité de transition entre deux niveaux d'énergies différents est non nulle ; si la symétrie du niveau initial, du niveau final et de l'hamiltonien d'interaction l'autorise.

Les transitions dipolaires électriques ne sont pas permises entre états de la même configuration.

$$S_{JJ'}^{DE} = \left(\frac{1}{e^2}\right) \sum_{MM'} \left| \langle JM | \vec{D} | J'M' \rangle \right|^2 = \sum_{MM'} \left| \langle JM | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | J'M' \rangle \right|^2 \quad \text{III-3}$$

D'après la théorie de Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEcal}$ entre deux niveaux $|J\rangle$ et $|J'\rangle$ est donnée par la relation :

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

III.3. Forces d'oscillateurs

Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition sont définies par les relations suivantes :

$$S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{X_{DE}}{n^2} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{III-5}$$

$$S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{X_{DM}}{n^2} S_{JJ'}^{DM} = \frac{8\pi^2}{3h(2J+1)\lambda} n S_{JJ'}^{DM} \quad \text{III-6}$$

On les détermine expérimentalement à partir de la section efficace intégrée en utilisant la relation :

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

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

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

Les forces d'oscillateurs sont des grandeurs adimensionnelles de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} pour les ions de terres rares dans les matrices solides [4].

III.4.Détermination les coefficients de Judd-Ofelt

Pour trouver les valeurs de Ω_t expérimentalement et calculer soit a partir des spectres d'absorption à température ambiante doit être enregistré traduisant les transitions depuis le niveau fondamental J vers une série de niveaux excites J' ; soit à partir les force de transition ou les force d'oscillateur.

La force dipolaire électrique mesurée $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ entre deux multiples $^{2S+1}L_J$ et $^{2S+1}L_{J'}$ peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition $[\lambda_1, \lambda_2]$ et de la force de transition dipolaire magnétique calculée précédemment. Pour chacun de ces niveaux excités, on commence par le calcul de la force de transition radiative $S_{JJ'}^{mes}$

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

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

$$(S_{JJ'}^{DE})^{mes} = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left(\frac{3hc(2J+1)\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2 \lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - n S_{JJ'}^{DM} \right) \quad \text{III-11}$$

h : constante de Planck

c : vitesse de la lumière

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

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

Ou σ_{abs} : est la section efficace d'absorption calculée à partir d'un spectre d'absorption réalisé à température ambiante à l'aide de la formule :

$$\sigma_{abc}(\lambda) = \frac{Ln10 \cdot D \cdot O}{L \cdot N}$$

L : épaisseur de l'échantillon.

DO: la densité optique.

N : la concentration des ions dopants.

DO et N sont la densité optique et la concentration des ions dopants.

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

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda} \quad \text{III-12}$$

Les paramètres de la Judd- ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) sont obtenus, de manière semi-empirique, à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés. Ces derniers s'expriment en cm^2 .

La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en fonction d'écart type (la valeur RMS : « RootMean Square »)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q-p}} \quad \text{III-13}$$

p : le nombre de paramètres et q est le nombre de transitions d'absorption considérées.

Afin de déterminer les paramètres Ω_i et les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel U_i , nous pouvons déterminer les forces dipolaires électriques pour toutes les transitions, et surtout celles de l'émission spontanée en utilisant la formule III-4. Les calculs deviennent plus fiables lorsque la température est suffisamment élevée pour que la troisième hypothèse de Judd et Ofelt soit satisfaite.

III.5. Probabilités de transitions radiatives

Une fois les paramètres de la Judd-Ofelt sont calculés, Nous pouvons de déterminer un ensemble de grandeurs caractéristiques de l'ion terre rare dans une matrice :

Les probabilités des transitions radiatives A entre deux niveaux états $|JM\rangle$ et $|J'M'\rangle$ sont reliées à la force d'oscillateur, est donné par l'expression suivante[5] :

$$A_{JM,J'M'} = \frac{19\pi^3}{3h\varepsilon_0\lambda^3} |\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle|^2 \quad \text{III-14}$$

Avec

h : constant de plank

λ : longueur d'onde de la transition

ϵ_0 : permittivité électrique du vide.

Pour le terme $|\langle JM | \vec{P} | J'M' \rangle|$:

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

$$\vec{P} = \vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad \text{III-15}$$

Ou \vec{r}_i est la position de l'ième électron, e étant la valeur absolue de sa charge et N étant le nombre électron $4f$

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

$$\vec{P} = \vec{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_{i=1}^N (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad \text{III-16}$$

Ou \vec{l}_i et \vec{s}_i sont les operateurs moments cinétiques orbitale et de spin de l'ième électron, \vec{L} et \vec{S} sont les opérateurs moments cinétiques orbital, de spin et total de N électron.

Dans le cas l'ion inclus dans une matrice, Les probabilités de transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétique deviennent :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{III-17}$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} n^3 S_{JJ'}^{DM} \quad \text{III-18}$$

• la probabilité d'émission spontanée $A_{JJ'}^{tot}$ elle s'exprime en s^{-1} et est formé par la somme des probabilités des transitions dipolaires électriques $A_{JJ'}^{DE}$ et dipolaires magnétiques

$$A_{JJ'}^{tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \left(\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad \text{III-19}$$

Ou

χ_{De} et χ_{DM} sont facteurs de correction de champ effectif [6]

$\bar{\lambda}$ représente la longueur d'onde moyenne de la transition $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L_{J'}$,

- La durée de vie radiative τ_{rad} d'un niveau émetteur s'exprime en s est donnée par :

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{tot}} \quad \text{III-20}$$

- Le rapport de branchement (sans dimension) qui caractérise le pourcentage de désexcitation radiative d'un niveau $^{2S+1}L_J$ vers un niveau inférieur $^{2S'+1}L_{J'}$ est donnée par :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{tot}} \quad \text{III-21}$$

III.6. Eléments de matrice réduite

III.6.1. Eléments de matrice réduite de l'opérateur $U^{(t)}$

L'élément de matrice réduit de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t ($t=2, 4, 6$) est donné par l'interprétation $\langle 4f^N \alpha LS || U^t || 4f^N \alpha' L'S' \rangle$ tabulés par Nielson et Koster [7] et aussi dans le livre de Kaminski [8], Ces éléments permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DE}$, ils dépendent seulement de l'ion et de la transition considérée. Nous avons rassemblé Les carrés des éléments de matrice réduits de $U^{(t)}$ ($t=2, 4, 6$) obtenus entre le niveau fondamental 3H_6 est les niveaux excités $^{2S+1}L_J$ pour l'ion Tm^{+3} dans le tableau III-1.

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

Le calcul des éléments réduits de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$, est identique à celui de l'opérateur $U^{(t)}$. Ces éléments ainsi calculés permettent d'évaluer les forces de transition dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$. Les $U^{(t)}$ sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire utilisés dans ces calculs sont ceux de Weber [9] avec élément de matrice $\langle J || \vec{L} + 2\vec{S} || J' \rangle$ réduit de l'opérateur de l'élément $\vec{L} + 2\vec{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $|J\rangle / |J'\rangle$ considérée .

Tableau III-1. Carrés des éléments de matrice réduits $|\langle 4f^{11}\alpha LS\|U^t\|4f^{11}\alpha'L'S'\rangle|^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental et les multiplets excités $^{2S'+1}L_J$ de l'ion Tm^{3+}

$^{2S+1}L_J$	$^{2S'+1}L_J$	$ \langle \ U^{(2)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(4)}\ \rangle ^2$	$ \langle \ U^{(6)}\ \rangle ^2$
Absorption				
3H_6	3F_4	0.5589	0.7462	0.2574
	3H_5	0.1074	0.2313	0.6382
	3H_4	0.2187	0.0944	0.5758
	$^3F_3+^3F_2$	0	0.3163	1.1
	1G_4	0.0452	0.694	0.0122
	1D_2	0	0.3144	0.0916
Emission				
3F_4	3H_6	0.5589	0.7462	0.2574
3F_5	3H_6	0.1074	0.2313	0.6328
	3F_4	0.0915	0.1396	0.94
3H_4	3H_6	0.2187	0.0944	0.5758
	3F_4	0.1215	0.1329	0.2258
	3H_5	0.0152	0.4669	0.0153
3F_3	3H_6	0	0.3163	0.8409
	3F_4	0.0031	0.0011	0.1654
	3H_5	0.6286	0.3468	0
	3H_4	0.0816	0.3545	0.2988
3F_2	3H_6	0	0	0.2591
	3F_4	0.2849	0.0500	0.0448
	3H_5	0	0.2915	0.5878
	3H_4	0.3120	0.1782	0.0773
	3F_3	0.004	0.0738	0

1G_4	3H_6	0.0452	0.0694	0.0122
	3F_4	0	0.0186	0.0642
	3H_5	0.0042	0.0055	0.5176
	3H_4	0.0704	0.0046	0.3750
	3F_3	0.511	0.0698	0.2915
	3F_2	0.005	0.0695	0.0413
1D_2	3H_6	0	0.3144	0.0916
	3F_4	0.5792	0.0968	0.0194
	3H_5	0	0.0017	0.0164
	3H_4	0.1147	0.0138	0.2307
	3F_3	0.1637	0.0714	0
	3F_2	0.0639	0.30930	0
	1G_4	0.1926	0.1666	0.0006

III.7. Etapes de Calculs

On pose :

$$S_{DE} = \begin{pmatrix} S_{DE1} \\ \vdots \\ S_{DEi} \\ \vdots \\ S_{DEq} \end{pmatrix} ; \quad \Omega = \begin{pmatrix} \Omega_1 \\ \Omega_4 \\ \Omega_6 \end{pmatrix}$$

$$A_{JJ'} = \begin{pmatrix} |\langle \|U^{(2)}\| \rangle|_1^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_1^2 & |\langle \|U^{(6)}\| \rangle|_1^2 \\ |\langle \|U^{(2)}\| \rangle|_i^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_i^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_i^2 \\ |\langle \|U^{(2)}\| \rangle|_q^2 & |\langle \|U^{(4)}\| \rangle|_q^2 & |\langle \|U^{(6)}\| \rangle|_q^2 \end{pmatrix}$$

Ou 1...i.q correspondant au le nombre des bandes d'absorption observée sur le spectre.

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

Nous avons : $f_{DE} = C \cdot S_{DE}$

Et $S_{DE} = A \cdot \Omega$

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

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

Et on a : $f_{DE} = C \cdot S_{DE} \Rightarrow f_{DE} = C \cdot A \cdot \Omega = A' \cdot \Omega$ ou $A' = C \cdot A$

$$\Omega_f = \frac{A^T f_{DE}}{(A^T A)}$$

On peut évaluer le désaccord entre les deux ajustements à l'aide des formules suivantes

$$\Omega_s - \Omega_f = M_s [S_{DE}^{scal} - S_{DE}^{mes}]$$

$$\Omega_s - \Omega_f = \frac{M_s}{\xi} [S_{DE}^{scal} - S_{DE}^{mes}]$$

M_s et M_f : des matrices de passage définies par :

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

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

Et

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

III.8. Section efficace de gain

La section efficace de gain est notée par σ_g , permet d'évaluer les longueurs d'onde laser. Il est possible de calculer à partir des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée par l'expression suivante :

$$\sigma_g(\lambda) = p\sigma_{em}(\lambda) - (1 - p)\sigma_{abs}(\lambda) \quad \text{III-22}$$

Où $p = N_e/N_{Tot}$ représente le taux d'inversion de population,

N_e le nombre d'ions dans l'état excité

N_{Tot} le nombre d'ions total.

L'effet laser peut être attendu à la longueur d'onde λ si $\sigma_g(\lambda) > 0$. Ce calcul permet d'estimer les longueurs d'onde laser les plus probables ainsi que le taux d'inversion de population minimal p_{min} [10]

Références

- [1] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761. doi:10.1103/PhysRev.127.750.
- [2] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520. doi:10.1063/1.1701366.
- [3] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424–4442. doi:10.1063/1.1669893.
- [4] F. Auzel, *Annales des télécommunications*, France, 1969.
- [5] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, H. Crosswhite, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [6] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate, *Phys. Rev. B.* 8 (1973) 47–53. doi:10.1103/PhysRevB.8.47.
- [7] K.G. Nielson, C.W. Spectroscopic Coefficients for the pn, dn and fn Configurations, The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.
- [8] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals. Their physics and properties*, Springer, Verlag Berlin, 1990.
- [9] J. Wu, Z. Yao, J. Zong, S. Jiang, Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser, *Opt. Lett.* 32 (2007) 638–640. doi:10.1364/OL.32.000638.
- [10] R. Moncorgé, *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, Springer, USA, 2005.

Chapitre IV
Propriétés spectroscopiques des
monocristaux

IV. Caractérisations structurale et spectroscopique des matrices

IV.1. Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)

IV.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) sur un monocristal de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol)

L'analyse en diffraction des rayons X a été obtenues par le diffractomètre BRUKER-AXS D8 en utilisant le rayonnement K_{α} de l'anticathode en cuivre ($\text{Cu}_{K\alpha}$) de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,54402 \text{ \AA}$ et un filtre en graphite. Le diffractogramme du monocristal $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol.) est montré sur la figure IV. 1. Il présente un pic intense situé à $2\theta = 30.79^\circ$ et un deuxième pic d'intensité beaucoup plus que celle du premier situé à $2\theta = 64.13^\circ$.

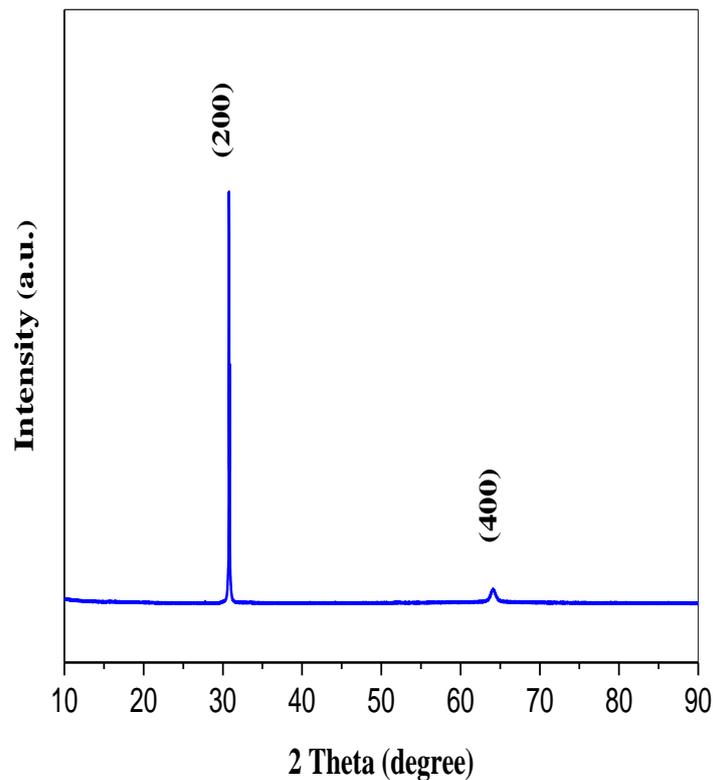


Figure IV. 1 : Diagramme de diffraction de rayons X du monocristal $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2% mol.)

Ces deux pics fins sont indexés comme étant associés aux plans réticulaires (200) et leurs plans harmoniques (400) indiquant que le monocristal est bien cristallisé et qu'au cours de la croissance c'est la direction (200) qui est la plus favorisée. Le traitement du spectre s'effectue par une fonction gaussienne de chaque pic de diffraction et en extraire la position exacte en

2 θ . La mesure de leur diamètre permet de calculer les distances inter-réticulaires correspondantes l'ensemble des paramètres sont reportés dans Le tableau IV. 1

Position 2 θ (en degré)	d_{hkl} (Å)	h	k	l
30.79°	2.809	2	0	0
64.13°	1.454	4	0	0

Tableau IV. 1 : Paramètres du diagramme DRX de la matrice SrF₂ : Tm³⁺ (2% mol.)

Avec d_{hkl} : la distance inter- réticulaires entre plans réticulaires d'indices h, k, l

Les distances inter-réticulaires d_{hkl} sont données par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda_{k\alpha}}{2 \sin \theta} \quad \text{IV-1}$$

Le paramètre de maille a est déduit à partir de la relation suivante pour chaque plan réticulaire :

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

Sur la base de ces données, le paramètre de maille trouvé à partir de deux pics de diffraction est estimé à 5803 Å .Cette valeur est très proche de celles rapportées dans la littérature [1,2].

IV.1. 2 Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux SrF₂ :Tm³⁺(2%)

Les spectres d'absorption ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un Spectrophotomètre Cary 5000 couvrant le domaine électromagnétique de 175 nm à 3300 nm. La résolution spectrale est de 1 nm pour l'infrarouge et 0,4 nm pour les bandes d'absorption UV-Visible. Comme la matrice cristalline SrF₂ est isotrope, les spectres d'absorption ont obtenus sans utilisation d'un polariseur biréfringent sur tout le domaine spectral UV-Visible-proche infrarouge. Nous avons enregistré les spectres d'absorption sur des monocristaux de SrF₂ : Tm³⁺ (2% mol.) dans la gamme spectrale de longueurs d'onde allant de 200 à 2200 nm.

La première partie du spectre, enregistrée entre 200 et 800 nm (Figure IV. 2.a) se compose de plusieurs bandes d'absorption fines et bien structurées. Elles sont positionnées aux positions 258, 283, 352, 460, 678 et 770 nm. Ces bandes UV-Visible sont affectées aux transitions à partir du niveau fondamental 3H_6 d'ions Tm^{3+} vers les multiplets $^3P_2, ^3P_0+^1I_6, ^1D_2, ^1G_4, ^3F_3+^3F_2$ et 3H_4 par ordre croissant de longueurs d'ondes, respectivement. La deuxième partie du spectre enregistré sur le domaine 950-2200 nm, ne présentent que deux bandes infrarouges qui sont très larges par rapport aux bandes observées sur le domaine spectral UV-Visible. Elles sont situées aux longueurs d'ondes 1202 nm et 1620 nm. Les transitions associées à ces bandes sont schématisées sur la figure IV.3.

Elles correspondent aux transitions du niveau fondamental 3H_6 vers le 3H_5 et 3F_4 respectivement (Figure IV.2.b). Toutes les bandes observées dans les deux parties du spectre d'absorption sont dues qu'à l'interaction dipolaire électrique, à l'exception de la transition infrarouge $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ qui regroupe à la fois la contribution dipolaire électriques et magnétiques. La transition $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ transition ($\Delta J = 2$), qui est très sensible à l'environnement de l'ion de terre rare optiquement actif, est appelé transition hypersensible [3].

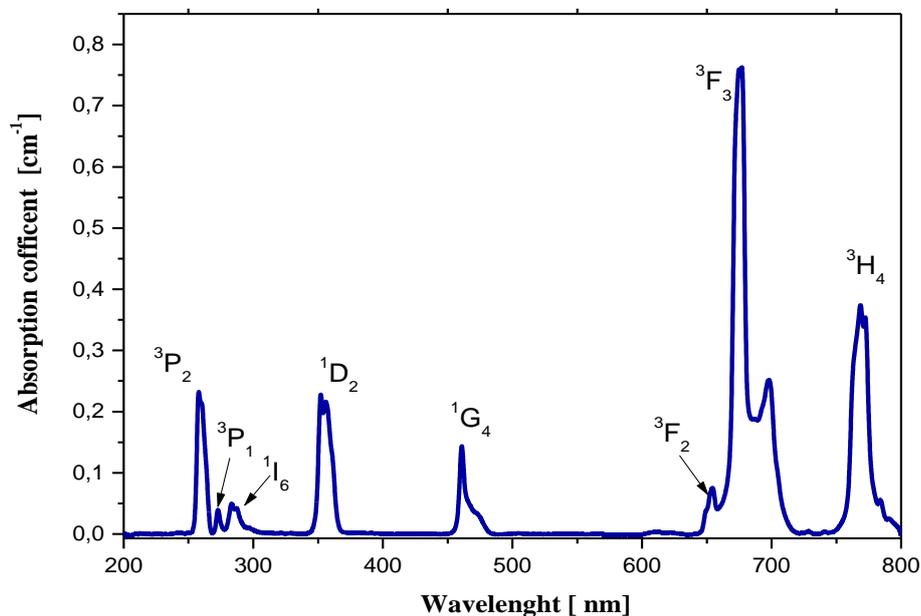


Figure IV.2. a : Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux SrF_2 : $Tm^{3+}(2\%)$ enregistré dans le domaine UV-Visible

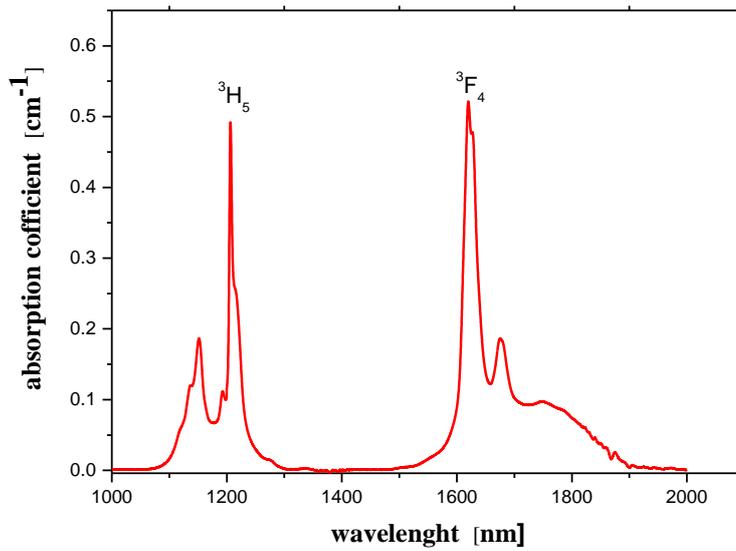


Figure IV.2. b : Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux SrF₂ : Tm³⁺ (2%) enregistré dans le domaine proche infrarouge

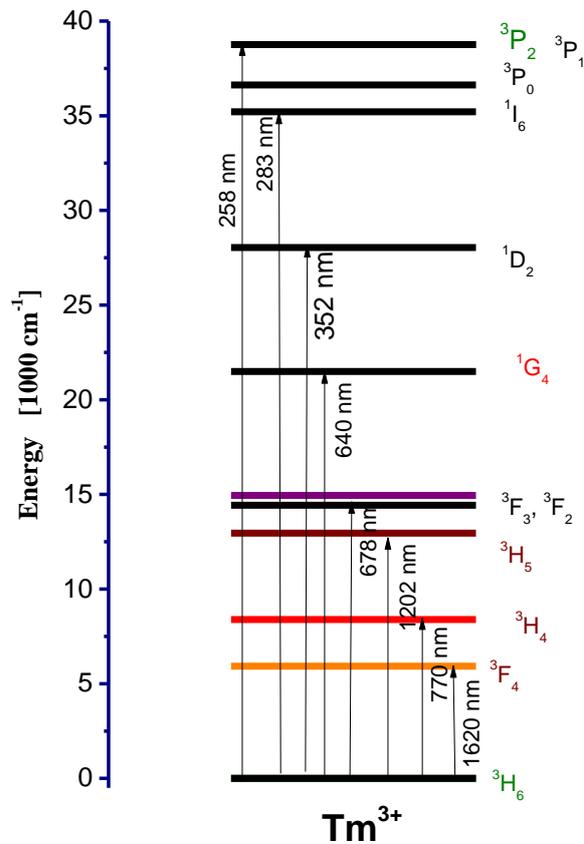


Figure IV.3 : Diagramme d'énergie des ions Tm³⁺ incluant les longueurs d'ondes associées aux différentes transitions d'absorption dans le domaine UV-Visible-Proche infrarouge

Les spectres enregistrés par le spectrophotomètre sont généralement exprimés en densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde (λ), on peut les exprimer en coefficient d'absorption (μ exprimé en cm^{-1}) ou en section efficace d'absorption moyennant les formules ci-dessous indiquées tirées de la loi de Beer-Lambert.

$$I = I_0 e^{-\mu L} \quad \text{IV-3}$$

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \log(e^{\mu L}) = \frac{\mu L}{Ln10} \quad \text{IV-4}$$

$$\mu = Ln10 * \frac{DO}{L} \quad \text{IV-5}$$

Section efficace d'absorption (σ) est donnée par la formule :

$$\sigma = \frac{DO}{L.N} Ln10 \quad \text{IV-6}$$

Dans toutes ces formules, les indications sont les suivantes :

L : l'épaisseur de l'échantillon

N : la concentration en ions

IV. 1. 3 Exploitation des spectres d'absorption en théorie de Judd-Ofelt

Nous avons exploité les spectres d'absorption enregistrés à température ambiante pour déterminer les propriétés spectroscopiques au moyen de la théorie de Judd-Ofelt (JO) qui a été décrite au troisième chapitre. Pour ce faire, nous devons d'abord connaître la longueur d'onde moyenne, la section efficace d'absorption de chaque bande d'absorption.

La longueur d'onde moyenne est exprimée par la relation :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda DO(\lambda) d\lambda}{\int DO(\lambda) d\lambda} \quad \text{IV-7}$$

L'ensemble des valeurs des longueurs d'ondes moyennes pour les principales bandes d'absorption nettes sur le spectre ainsi que les section efficaces d'absorption correspondantes sont portées sur le tableau IV. 2. L'indice de réfraction de SrF_2 à chaque longueur d'onde est tiré de la loi de dispersion [4].

Tableau IV.2 : Longueur d'onde moyenne, section efficace d'absorption, énergie moyenne et indice de réfraction de chaque transition d'absorption à partir de l'état fondamental des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	Énergie moyenne (cm^{-1})	Indice de réfraction $n(\lambda)$	σ_{abs} ($10^{-20} cm^2$)
$^3H_6 \longrightarrow$				
3F_4	1688	5924.2	1.43030	23.45378
3H_5	1192	8389.3	1.43215	11.54956
$^3F_2+^3F_3$	680.5	1469.5	1.43623	8.19566
1G_4	465.3	21491.5	1.44230	0.69816
1D_2	356.6	28042.6	1.45060	1.66050

IV.1.4 Détermination des forces de transitions mesurées et calculées

A partir de la valeur de la longueur d'onde moyenne, la valeur de l'indice de réfraction à cette longueur d'onde et la section efficace intégrée pour chaque transition d'absorption, nous déterminons la force de transition mesurée pour chaque transition d'absorption moyennant la formule IV-8:

$$S_{JJ'}^{mes} = \left(\frac{9}{(n^2+2)^2} \right) \left(\frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J+1) \int \sigma_{abs} d\lambda \quad \text{IV-8}$$

Les valeurs des forces de transitions dipolaires magnétiques (DM) sont extraites de la littérature [5.6] ou calculées à partir de la formule IV. 9 suivantes :

$$(S_{JJ'}^{DM})^{cal} = \left(\frac{h}{2\pi mc} \right)^2 \sum MM' |\langle JM | \vec{L} + 2\vec{S} | JM' \rangle|^2 \quad \text{IV-9}$$

Une fois connue ces forces de transitions de type DM, on extrait les forces de transitions mesurées dipolaires électriques (DE) via la formule :

$$S_{JJ'}^{mesDM} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9}{(n^2+2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} \quad \text{IV-10}$$

Les valeurs sont portées sur le tableau IV. 3 pour les cinq principales transitions de l'ion Tm^{3+} dont deux sont des transitions infrarouges (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ et ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$) et les trois autres appartenant au domaine UV-Visible (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2+{}^3F_3$, 1G_4 et 1D_2).

L'absorption du premier niveau excité du thulium, à savoir le multiplet 3F_4 , est marquée par la plus forte valeur de force de transition DE ($1494 \times 10^{-20} \text{cm}^2$).

Les forces de ces transitions sont mesurées avec une incertitude due à l'incertitude de la mesure de la concentration en ions Tm^{3+} et de l'épaisseur de l'échantillon. Sur d'autre part, elle est également due à l'erreur de calcul de la surface de la bande d'absorption.

Ensuite, nous ajustons par la méthode des moindres carrés les valeurs des forces de transitions DE mesurées par les valeurs de forces de transitions DE calculées moyennant la formule suivante qui utilise trois paramètres d'ajustement Ω_t (où $t = 2, 4, 6$) appelés paramètres de JO :

$$(S_{JJ'}^{DE}) = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4F^N \alpha[S, L] J \| U^{(t)} \| 4F^N \alpha'[S', L'] \rangle \right|^2 \quad \text{IV-11}$$

$U^{(t)}$ est l'opérateur tensoriel irréductible de rang t entre états caractérisés par les nombres quantiques (S, L, J) et (S', L', J') et les termes $\left| \langle 4F^N \alpha[S, L] J \| U^{(t)} \| 4F^N \alpha'[S', L'] \rangle \right|^2$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel.

Le meilleur ajustement a été obtenu avec les valeurs suivantes des paramètres Ω_t de JO :

$$\Omega_2 = 0,225, \Omega_4 = 1,667, \Omega_6 = 0,593 \text{ en } 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Le tableau IV.3 présente l'ensemble des valeurs des forces des transitions DE mesurées et calculées correspondant aux cinq transitions électriques précédemment citées.

Il y a lieu de remarquer qu'il y a un bon accord entre les deux valeurs des force de transitions DE mesurées et calculées par la mesure de l'écart $|S_{mes}^{DE} - S_{cal}^{DE}|$.

Tableau IV.3 : Forces des transitions DE mesurées et calculées de la matrice SrF₂ : Tm³⁺ (2% mol)

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{abs} (10 ⁻²⁰ cm ²)	$S_{JJ'}^{DE}{}^{\text{mes}}$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$(S_{JJ'}^{DE})^{\text{cal}}$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$ S_{\text{mes}}^{DE} - S_{\text{cal}}^{DE} $
³ H ₆ → ³ F ₄	1688	23.45378	1494	1456	0.062
³ H ₅	1192	11.54956	0.0591	0.788	0.013
³ F ₂ + ³ F ₃	680.5	8.19566	1290	1178	0.112
¹ G ₄	465.3	0.69816	0.160	0.147	0.198
¹ D ₂	356.6	1.66050	0.494	0.555	0.039

Une autre façon d'évaluer la précision de l'ajustement consiste à calculer la valeur la racine carrée de la moyenne des moindres carrées (appelée en anglais RootMean Square RMS) notée δ par la formule

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DE}{}^{\text{cal}})_i - S_{JJ'}^{DE}{}^{\text{mes}})(S_{JJ'}^{DE}{}^{\text{cal}})_i^2}{q-p}} \quad \text{IV-12}$$

Où $q = 3$ et $p = 5$ étant le nombre de transitions considérées dans l'ajustement. La valeur de δ trouvée dans le cas de la matrice SrF₂:Tm³⁺(2%) est de $\delta = 0.16 \times 10^{-20}$ cm² qui est de l'ordre des valeurs types obtenus dans le cas de l'ajustement JO indiquant qu'il y a un bon accord les résultats expérimentaux et calculés.

Les paramètres Ω_t obtenus sont relativement en bon accord avec ceux d'autres matériaux fluorés [7-11] (Tableau IV.4).

Il est remarqué que notre échantillon a une faible valeur de Ω_2 . Ceci indique qu'il y a plus de liaison ionique en raison de la compensation de charges avec des anions interstitiels F⁻ dans la structure de la fluorine dopée avec des terres rares [12].

En général, les matériaux fluorures ont des faibles valeurs de Ω_2 par rapport aux matériaux qui ont des valeurs beaucoup plus élevées. La faible valeur de Ω_2 est liée de la nature cubique du site occupé par l'ion de terre rare inséré dans la matrice de l'hôte [13]. La caractéristique du paramètre Ω_2 est qu'il est sensible à l'environnement local des ions de terres rares et est liée à l'asymétrie de la structure de coordination, la polarisabilité des ions ou des molécules du ligand et la nature des liaisons [7]. Le paramètre Ω_6 est aussi lié à la rigidité de la matrice hôte.

Tableau IV.4 : Comparaison des paramètres de Judd-Ofelt calculés dans différentes matrices cristallines dopées aux ions Tm^{3+}

Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	δ ($\times 10^{-20}$ cm)	Cristal	Concentration de dopage (mol %)	References
0.225	1.667	0,593	0.16	SrF ₂	2	Ce travail
1.15	1.53	1.07	0.25	PbF ₂	2	[12]
1.33	0.85	0.61	0.46	5-NaF- 9YF ₃ est	1	[13]
1.31	0.81	0.59	0.74	α -NaYF ₄	1.9	[14]
0.52	1.09	0.84	0.0455	LaF ₃	1.5	[15]
1.02	1.49	0.98	0.145	Na ₅ Lu ₉ F ₃₂	1	[16]

IV.1.5 Détermination des probabilités d'émission spontanées par utilisation du formalisme de JO

En utilisant le logiciel Math-Cad, nous avons pu déterminer les probabilités d'émissions spontanées et en déduire les rapports de branchements ainsi que les durées de vie radiatives des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF₂.

Au départ, nous calculons les probabilités de transitions DE et DM au moyen des relations III.17 Et III.18 exhibées au chapitre III qui nécessitent la connaissance des forces de transitions DE et DM déjà calculées et que nous rappelons comme suit :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{III-17}$$

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \chi_{DM} S_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} n^3 S_{JJ'}^{DE} \quad \text{III-18}$$

La probabilité de transition totale est la somme de ces deux probabilités. Ensuite, nous en déduisons les durées de vie radiatives de l'ensemble des niveaux excités des ions Tm^{3+} ainsi que les rapports de branchements des différentes transitions possibles entre niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} au moyens des relations III.20 et III.21, respectivement, citées au chapitres III.

Le tableau IV.6 récapitule l'ensemble des probabilités de transition appelée aussi probabilités d'émission spontanées $A_{JJ'}$, durées de vie radiatives τ_{rad} et rapports de branchements $\beta_{JJ'}$ pour l'ensemble des émissions des ions Tm^{3+} dans SrF_2

Transitions	λ (nm)	$A_{JJ'DE}$ (s^{-1})	$A_{JJ'DM}$ (s^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_{rad} (ms)
${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$	1688	63.287	0.000	1.000	15.947
${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$	4055	1646	0.082	0.01	7.852
3H_6	1192	79.949	45.671	0.99	
${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$	2274	14.443	4800	0.06	3.128
3F_4	1457	265.017	11.359	0.11	
3H_6	782	1578	0.000	0.83	
${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4$	5041	1578	0.000	0.00	0.997
3H_5	1567	50.234	0.000	0.05	
3F_4	1130	19.552	32.668	0.05	
3H_6	677	898.919	0.000	0.90	
${}^3F_2 \rightarrow {}^3F_3$	2016	5645	9806	0.04	2.593
3H_4	4033	2226	0.000	0.01	
3H_5	1070	1.10308	0.000	0.26	
3F_4	654.6	59.838	0.000	0.16	
3H_6	654.6	206.867	0.000	0.54	
${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_3$	1607	7054	0.000	0.01	1.442
3F_3	1488	18.550	1846	0.03	
3H_4	1149	34.414	17.484	0.07	
3H_5	763.3	162.133	67.958	0.33	
3F_4	642.4	65.056	5474	0.10	
3H_6	465.3	313.538	0.000	0.45	
${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$	1526	34.977	0.000	0.01	0.142
3F_2	782.6	412.907	29.184	0.06	
3F_3	753.5	126.475	48.621	0.03	
3H_4	655.5	249.688	0.000	0.04	
3H_5	508.8	39.390	0.000	0.01	
3F_4	452.1	1222.628	0.000	0.18	
3H_6	356.6	4811.512	0.000	0.69	

Etant donné que nous focalisons notre étude sur des transitions qui sont susceptibles de donner une émission laser sous un pompage par diode laser, tel est le cas de la transition infrarouge ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, il est bien clair que cette émission a un rapport de branchement maximal (égal à 1) et une durée de vie métastable car supérieure à 10 ms [14]. D'autre part, la transition infrarouge entre états excités et émettant autour de 1,5 μm , c'est-à-dire, dans ce cas ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, non loin de la zone dite de sécurité oculaire, a un rapport de branchement et une durée de vie radiative métastable.

Il est bien connu qu'une transition d'émission ayant un rapport de branchement de fluorescence élevé ($\beta > 50\%$) et des probabilités de transition relativement élevées pourrait émettre un rayonnement laser plus efficacement [15]. Une attention particulière est également accordée aux transitions émettant dans le domaine visible et principalement dans le bleu autour des longueurs d'ondes 450 nm et 480 nm associées aux transitions ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ et ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, respectivement. Ces transitions présentent des paramètres laser relativement efficaces.

IV.1.6 .Spectroscopie d'émission des ions Tm^{3+} insérés dans la matrice cristalline SrF_2

IV.1.6. 1 . Spectre d'excitation de l'émission bleue à 450 nm

Afin d'explorer la fluorescence de nos échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse, nous avons enregistré le spectres d'excitation d'émission enregistré à température ambiante dans domaine spectral 230 et 370 nm de l'émission bleue à 450 nm correspondant à la transition entre états excités ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ (Figure IV.4). Les bandes observées sont affectées aux transitions 4f-4f des ions Tm^{3+} et sont presque identiques au spectre d'absorption enregistré dans la même gamme spectral. Le spectre de la figure IV. 4 est principalement caractérisé par deux pics intenses positionnés à 257 et 353 nm. Ces deux pics sont associés à aux transitions à partir du niveau fondamental 3H_6 vers 3P_0 et 1D_2 .

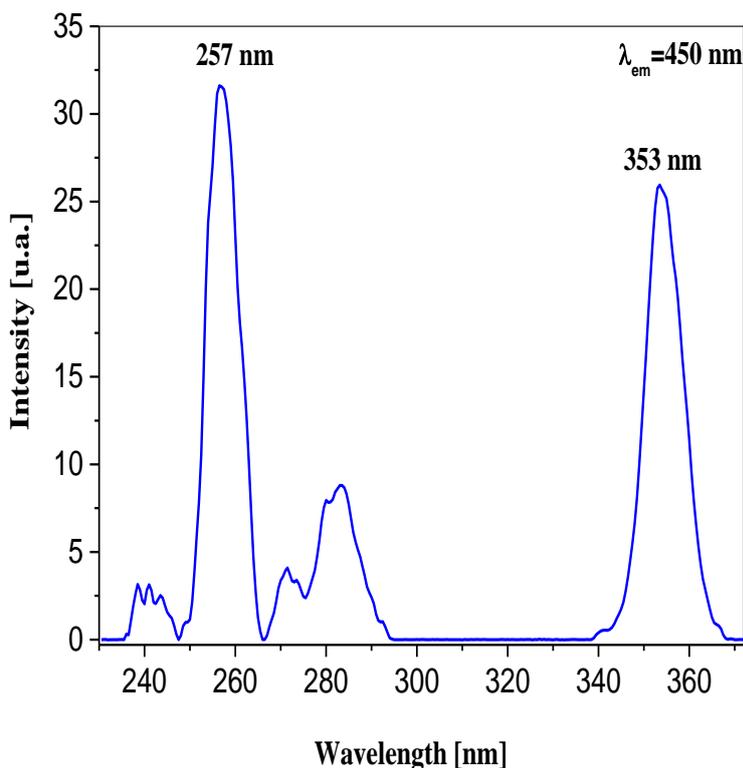


Figure IV.4 : Spectre d'excitation de la luminescence bleue (à 450 nm) des monocristaux $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ (2%mol)

IV.1.6. 2 Spectre d'émission Stokes UV-Visible

a. Emission Stokes par excitation du niveau $^3\text{P}_2$

En se servant du spectrofluorimètre de type Perkin Elmer LS-50B, nous avons enregistré à température ambiante, le spectre d'émission ou spectre de fluorescence des monocristaux $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ (2%) sous excitation UV à 257 nm dans le domaine spectral UV-Visible s'étendant de 270 nm à 480 nm (figure IV. 5). C'est donc un spectre d'émission Stokes. Il est présente principalement cinq bandes d'émission situées aux longueurs d'ondes 285, 340, 357, 375 et 446 nm qui correspondent aux transitions $^3\text{P}_0 + ^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ et $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, respectivement . Nous avons limité les spectres d'émission à 480 nm pour éviter le signal du second ordre de l'excitation. Nous obtenons un spectre quasiment identique sous excitation avec la longueur d'onde 353 nm considérée comme étant une longueur d'onde qui excite le mieux la luminescence bleue à 450 nm comme nous l'avons

mentionné précédemment en discutant le spectre d'excitation correspondant . Le mécanisme de désexcitation radiative traduisant ces émissions est schématisé sur la figure IV.6.

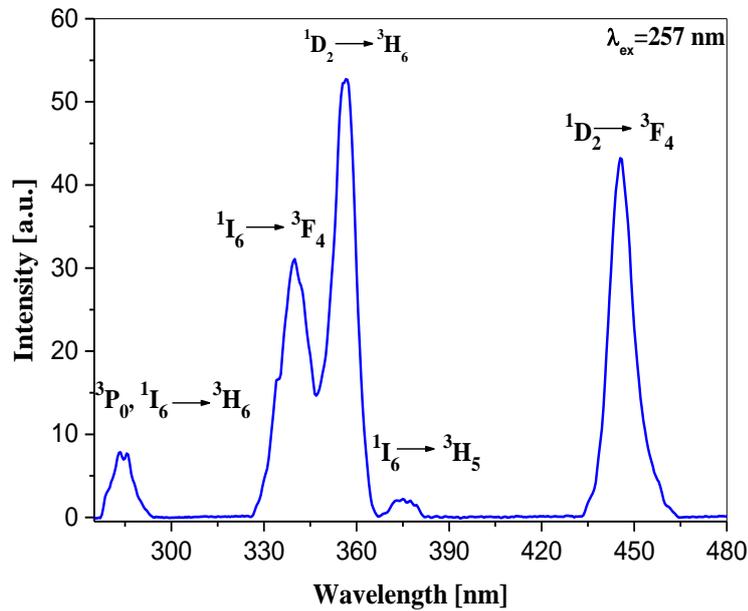


Figure IV.5 : Spectre d'émission Stokes des monocristaux SrF₂:Tm³⁺ enregistré à température ambiante sous excitation UV par $\lambda=252$ nm

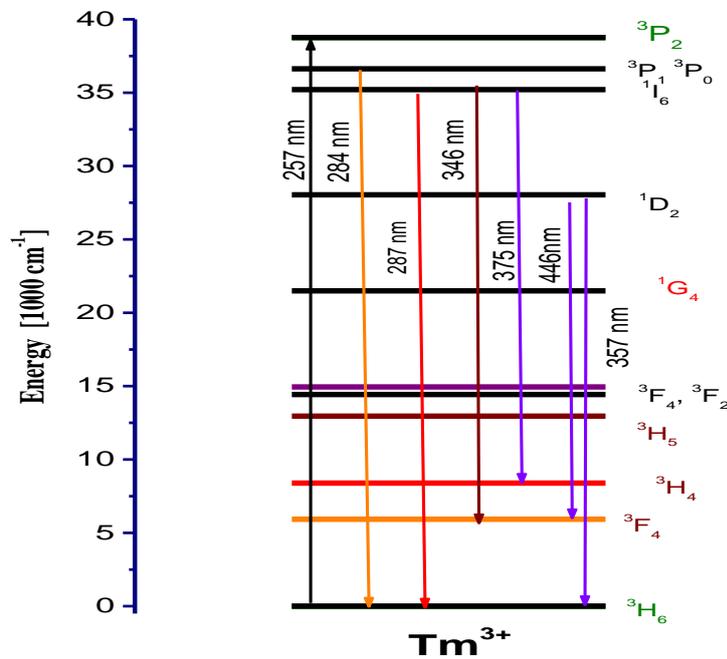


Figure IV.6 : Mécanisme de désexcitation radiative des niveaux émetteurs des ions Tm³⁺ dopant la matrice cristalline SrF₂ faisant suite à l'excitation du niveau ³P₂ avec la longueur d'onde 257 nm

Il est bien clair d'après ce diagramme que suite à une excitation du niveau 3P_2 avec un rayonnement UV de longueur d'onde 257 nm il y a des émissions Stokes à partir des niveaux plus inférieurs vers le niveau fondamental 3H_6 ou vers d'autres états excités. Dans la littérature [16], on rapporte les émissions associées aux transitions ci-après indiquées : $^3P_0 + ^1I_6 \rightarrow ^3H_6$ (~284 nm), $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ (~346 nm), $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$ (~287 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (~375 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (~446 nm) et $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (~357 nm).

b. Emission Stokes par excitation du niveau 1D_2

Nous avons également enregistré le spectre d'émission visible dans les domaines spectraux 600-730 nm et 740-850 en excitant le niveau 1D_2 avec la longueur d'onde $\lambda=354$ nm (Figure IV.7).

Le spectre est marqué par une bande d'émission infrarouge large située autour de 800 nm qui devrait être le chevauchement de trois bandes d'émission ($^1D_2 \rightarrow ^3F_{2,3}$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ et $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) à côté d'une bande d'émission rouge très faible associée aux transitions $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ et $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$.

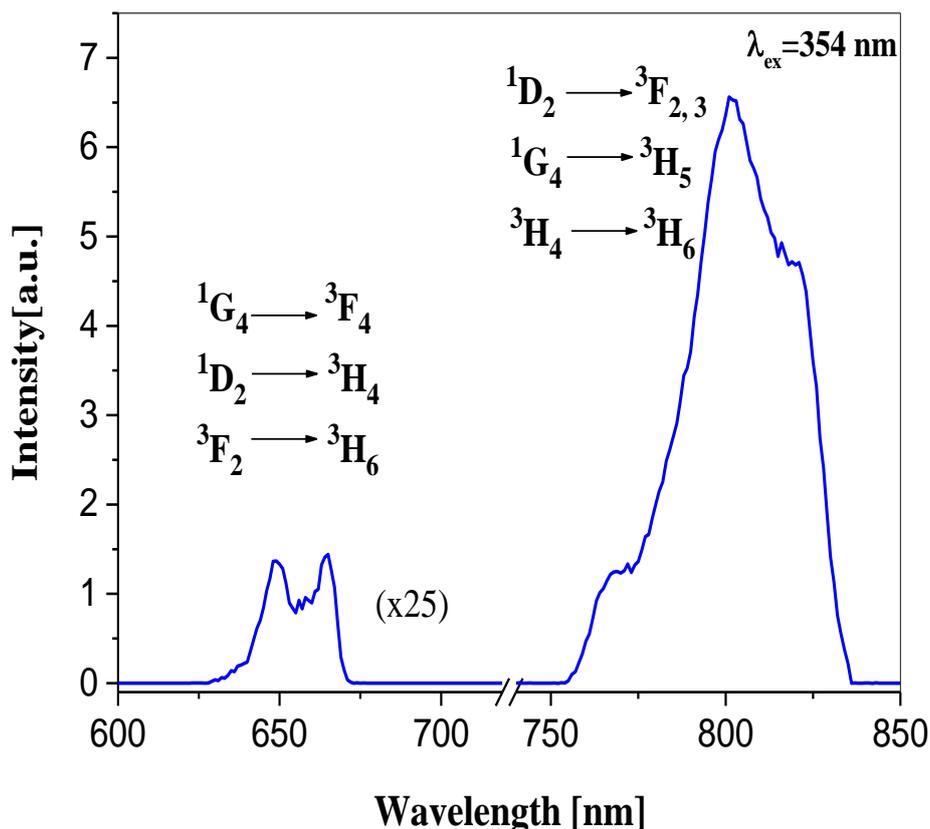


Figure IV.7 : Spectre d'émission Stokes enregistré à température ambiante sous excitation du niveau 1D_2 avec $\lambda=354$ nm dans les domaines spectraux 600-730 nm et 740-850 nm

Il faut bien noter que jusqu'ici, nous n'avons pas pu observer l'émission bleue autour de 480 nm associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. Nous avons élucidé sur la figure IV.8 le mécanisme de désexcitation donnant lieu à ces différentes émissions suite à l'excitation du niveau 1D_2 .

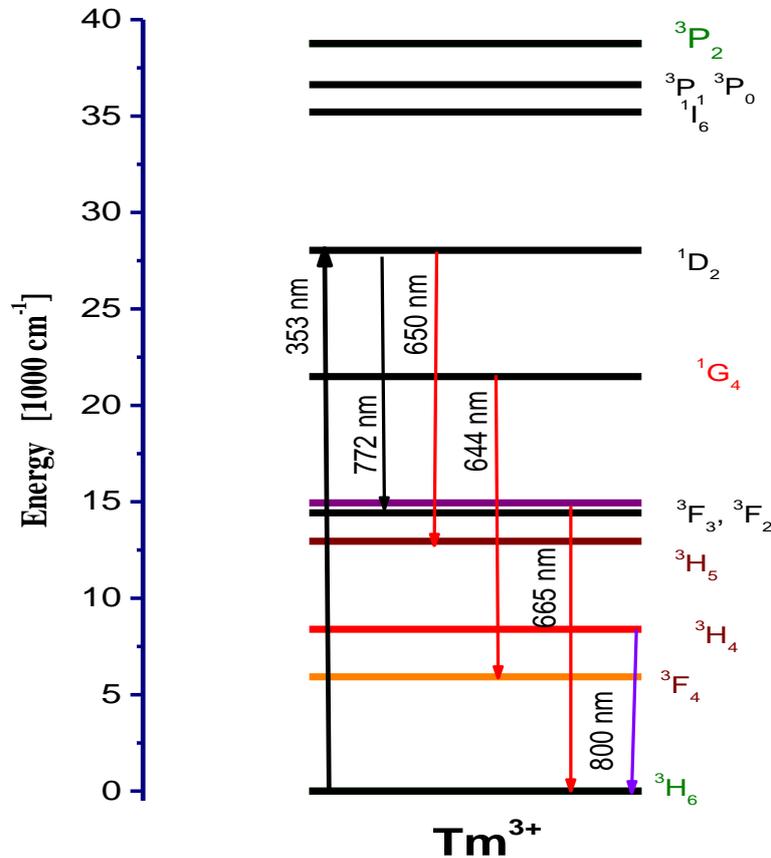


Figure IV.8 : Mécanisme de désexcitation radiative des niveaux émetteurs des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2 faisant suite à l'excitation du niveau 1D_2 avec la longueur d'onde 353 nm

IV.1.6. 3 Emission par up conversion

Lorsque nous excitons notre échantillon SrF_2 dopé Tm^{3+} avec un rayonnement de longueur d'onde autour de 780 nm correspondant à la transition $^3H_6 \rightarrow ^1H_4$, nous arrivons à obtenir l'émission bleue autour de 480 nm et associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ comme le montre le spectre de la figure IV. 9 enregistré dans la gamme de longueurs d'onde 440–520 nm. Une telle émission n'a pu être obtenue que par un transfert d'énergie entre ions Tm^{3+} .

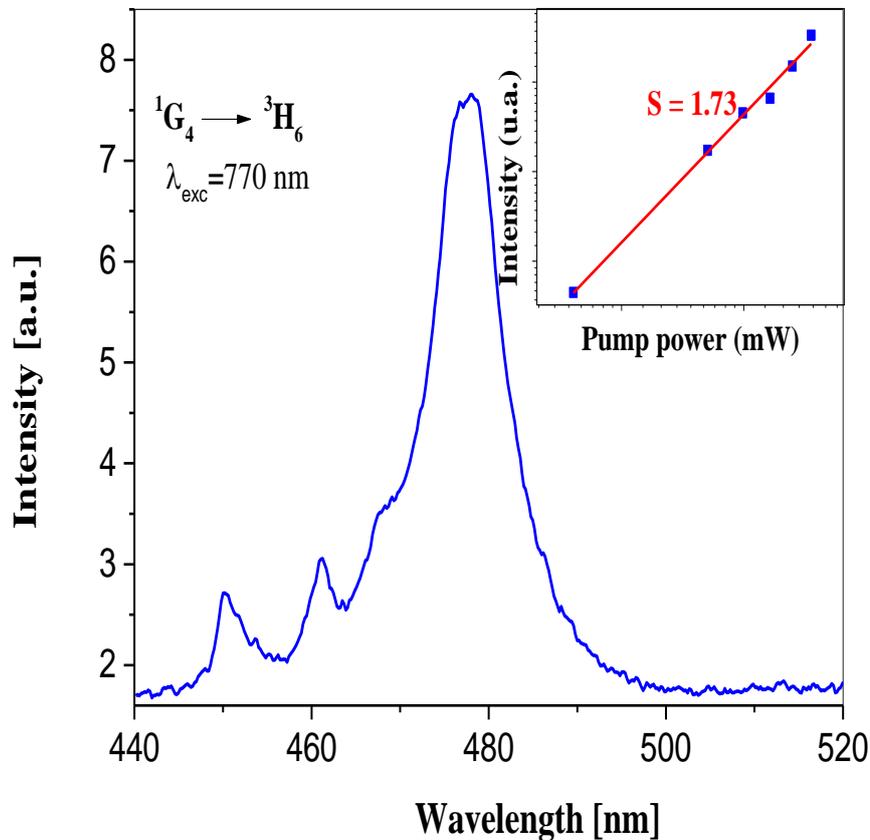


Figure IV.9 : Spectre d'émission par up conversion à température ambiante de SrF_2 : Tm^{3+} (2%) excitée par $\lambda = 770 \text{ nm}$

Les intensités d'émission par up conversion augmentent avec l'augmentation de la puissance d'excitation. C'est-à-dire, $I \propto P^n$, où n est le nombre de photons infrarouges absorbés pour remplir l'état d'émission d'up conversion. En échelle double logarithmique, cette augmentation est modélisée par une droite dont la pente indique le nombre de photons absorbés dans le processus UC comme largement indiqué dans la littérature.

Dans le cas de notre échantillon cristallin $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2%), la pente de l'émission bleue à 480 nm, associée à la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, est 1.7 comme apparaît sur l'encart de la figure IV.9 déduit des spectres de la figure IV. 10 où on a suivi leurs évolutions en fonction de la puissance de pompe (50-700 mW)

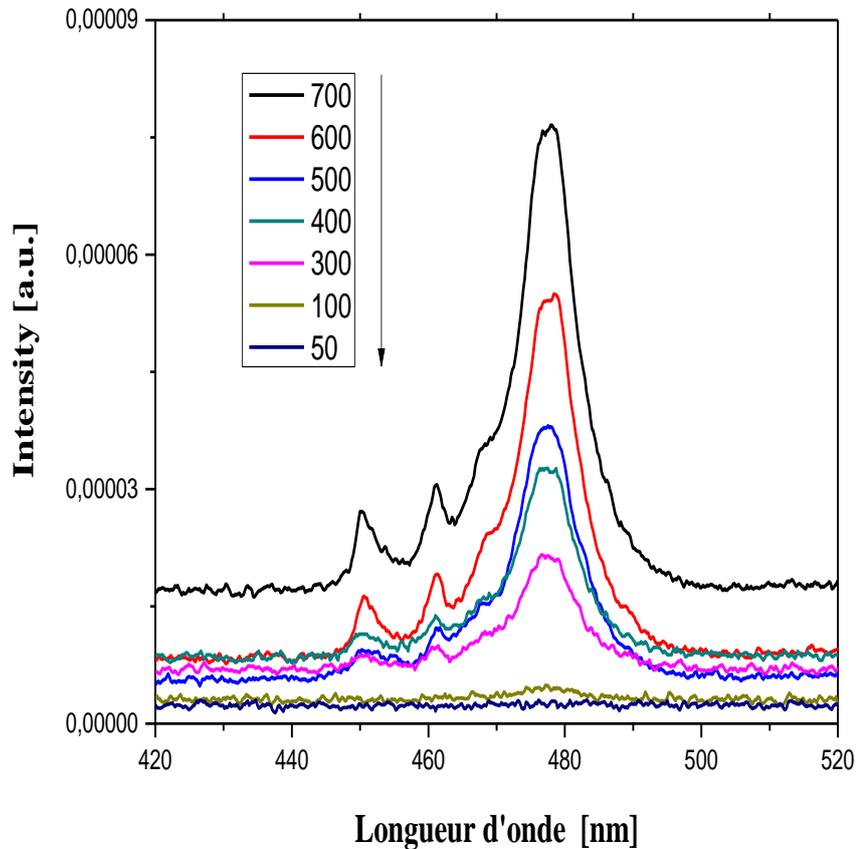


Figure IV. 10 : Evolution des spectres de la fluorescence bleue, associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ en fonction de la puissance d'excitation du monocristal SrF_2 : $Tm^{3+}(2\%)$

Ceci indique que cette émission est générée par un processus d'absorption par up conversion de deux photons tel que nous l'avons élucidé sur le schéma de la figure IV. 11. Il est à mentionner que lors de l'excitation Stokes aussi bien sous la longueur d'onde 257 nm ou bien 357 nm, l'émission bleue pointée à 450 nm et associée à la transition entre états excités $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ prévaut sur l'émission bleue précédemment décrite qui peut être très faible ou complètement inexistante comme le montre la référence [17]. Par contre, dans l'excitation anti-stokes via l'un des niveaux infrarouges 3H_4 et 3H_5 , l'émission bleue à partir du niveau 1G_4 est prédominante [17–21].

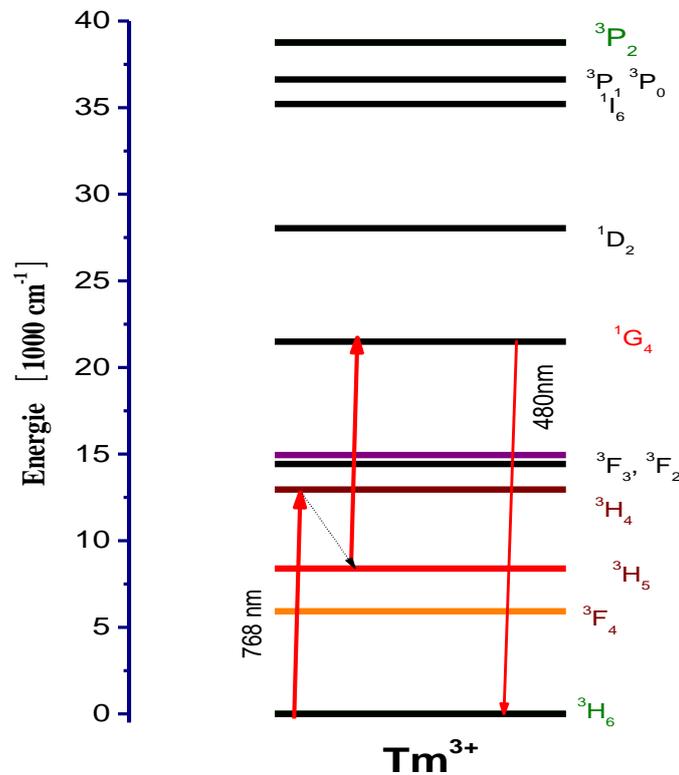


Figure IV.11 : Processus d'up conversion à deux photons induisant l'émission bleue à 480 nm

IV.1.6.4 Émission infrarouge

Une autre émission intéressante des ions Tm^{3+} est l'émission infrarouge pointée autour $1,8\mu m$ émanant du premier niveau excité 3F_4 quand on excite avec une longueur d'onde à 790 nm facilement délivrée par un laser Saphir : Titane, c'est-à-dire on excite le niveau infrarouge 3H_4 (Figure IV. 12). Une telle émission est avantageée par la présence d'un phénomène de transfert d'énergie par relaxation croisée (RC) conformément au processus $^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$ comme illustré sur la figure IV. 13.

Nous avons enregistré le spectre d'émission infrarouge entre 1590 à 2200 nm (Figure IV.11) sous les conditions précédemment citées. Le spectre montre une large bande de largeur à mi-hauteur (en anglais on utilise FWHM comme acronyme de l'expression Full Width at Half Maximum) de 320 nm. C'est une bande assez remarquable car elle est marquée par la même forme dans de nombreuses matrices hôtes de type fluorine. Généralement, elle

présente deux pics assez fins et bien structurés positionnés vers 1600 et 1650nm au pied d'une large et intense bande centrée autour de 1800 nm traduisant l'efficacité du processus de relaxation croisée avec la concentration d'ions Tm^{3+} dans notre échantillon[22–28]. Cette large bande suggère que ce cristal convient à un laser accordable.

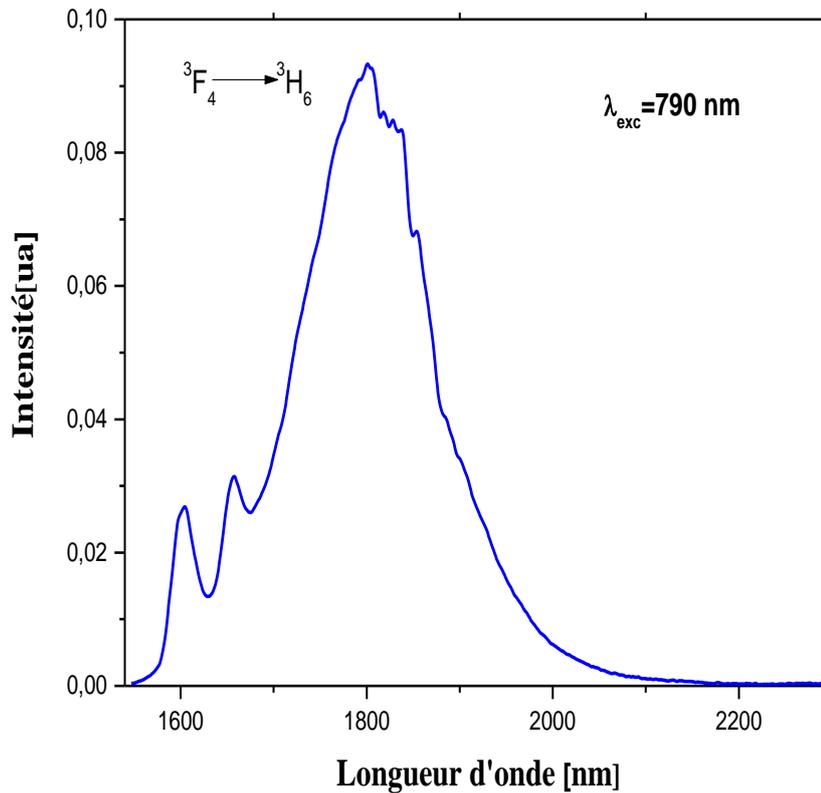


Figure IV.12 : Spectre d'émission infrarouge autour de 1.8 μm enregistré à température ambiante suite à une excitation avec $\lambda=790$ nm

Le mécanisme représenté sur la figure IV.13, montre que suite à une excitation infrarouge avec la longueur d'onde 800 nm, on peuple tout d'abord le niveau infrarouge 3H_4 , ce dernier se désexcite sur le niveau réservoir 3F_4 par l'émission associée à la transition $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ mais la présence du phénomène de transfert d'énergie par relaxation croisée (CR) selon la réaction : $^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$ renforce l'émission infrarouge autour de 1.8 μm où deux ions de Tm^{3+} voient participer à ce mécanisme.

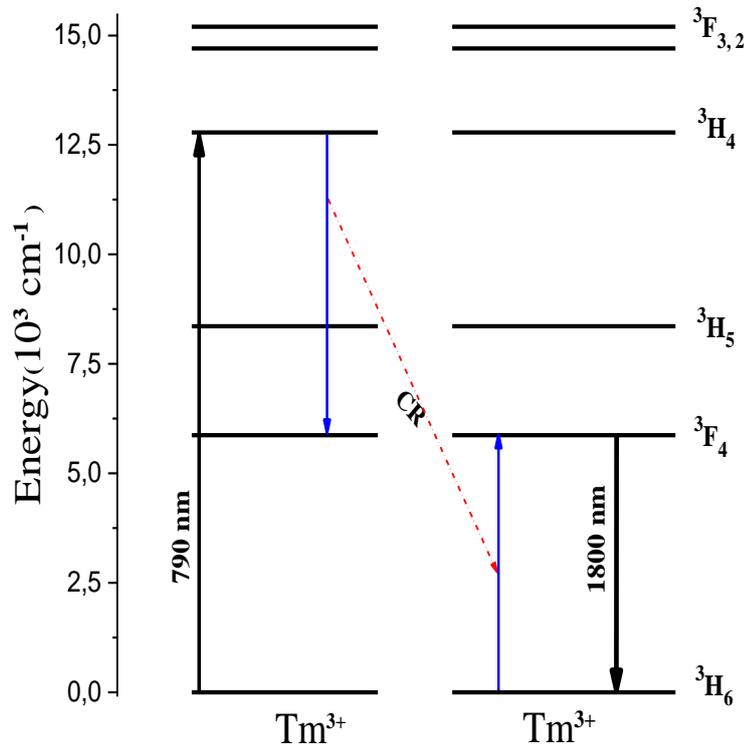


Figure IV.13 : Mécanisme de transfert d'énergie par relaxation croisée entre deux ions Tm³⁺ voisins renforçant le peuplement du niveau réservoir³F₄

IV.1.6.5 Section efficace de l'émission infrarouge

Comme la section efficace de luminescence est un paramètre important influençant le fonctionnement du laser, nous avons calibré cette émission infrarouge en section efficace d'émission en utilisant la formule de Füchtbauer-Ladenburg (FL) [26] largement utilisée en littérature qui nécessite la connaissance de la durée de vie radiative du niveau émetteur, $\tau_{\text{rad}}(^3\text{F}_4) = 15,8 \text{ ms}$.

La figure IV.14 montre les spectres d'absorption et d'émission associés à la transition proche infrarouge $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de monocristaux SrF₂: Tm³⁺ (2% mol) calibrés en section efficace. On remarque que les deux spectres ont presque la même forme que du composé CaF₂: Tm³⁺ avec presque les mêmes valeurs de mesures des sections efficaces [29, 30].

D'autres auteurs trouvent des valeurs de section efficace plus grandes pour des matrices de fluorures MF₂ [29,28].

La valeur de la section efficace d'émission calculée par la méthode FL est inversement proportionnelle à la durée de vie radiative du niveau d'émission lui-même calculé par le formalisme JO avec une erreur relative de 10%. Il vaudrait donc mieux considérer le produit de la section efficace avec la durée de vie radiative ($\sigma_{em} \cdot \tau_{rad}$) appelée le gain.

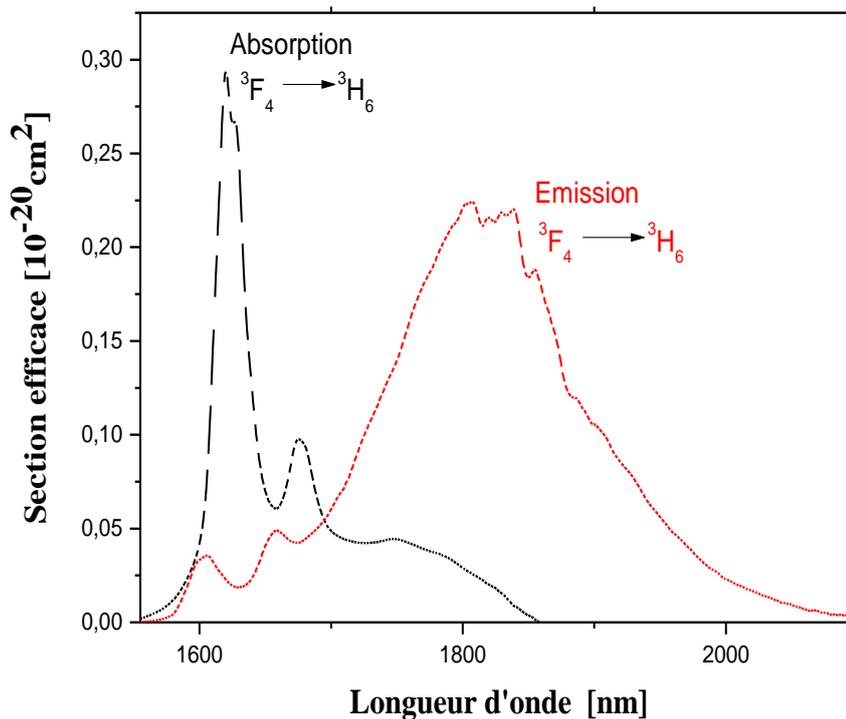


Figure IV.14 : Section efficace d'absorption et d'émission de SrF₂ : Tm³⁺ (2% mol) de transition $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$

IV.1.6.6 Gain optique Section efficace de gain

Etant donné que la valeur de la section efficace d'émission calculée par la méthode FL est inversement proportionnelle à la durée de vie radiative du niveau d'émission lui-même calculé par le formalisme JO avec une erreur relative de 10%, il vaudrait donc mieux de considérer le produit de la section efficace avec la durée de vie radiative ($\sigma_{em} \cdot \tau_{rad}$), appelée le gain optique, qui s'avère être un important paramètre laser.

Dans notre cas, le composé monocristallin $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+} (2\% \text{ mol})$ a un gain optique de $3,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ ms}$. Cette valeur s'avère être supérieure à celles d'autres échantillons de fluorures ou d'oxydes [31-35]. Par ailleurs, on peut également estimer le coefficient de gain de la transition proche infrarouge ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ des ions Tm^{3+} si l'on considère cette émission comme un système à deux niveaux en calculant avec la formule suivante : [36,37]:

$$G(\lambda) = N_2 \sigma_{\text{ems}}(\lambda) - N_1 \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad \text{IV.3}$$

Où, N_1 et N_2 sont les densités de population de l'état fondamental et de l'état excité, respectivement.

La densité de population totale $N = N_1 + N_2$ qui n'est autre chose que la concentration totale en ions thulium et le paramètre d'inversion de population P défini comme $P = \frac{N_2}{N}$, la formule IV.3 se transforme comme suit:

$$G(\lambda) = N [\beta \sigma_{\text{ems}}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{\text{abs}}(\lambda)] \quad \text{IV.4}$$

Si G est négatif, le flux sortant est plus faible que le flux entrant par conséquent, le milieu est absorbant à la longueur d'onde λ .

Pour observer l'effet laser, au contraire, le milieu doit être amplificateur, c'est-à-dire le gain doit être positif. Dans ce dernier cas, le milieu est dit actif. Le coefficient de gain, en fonction de la longueur d'onde, a été calculé pour plusieurs valeurs d'inversion de population ($\beta = 0, 0,1, 0,2, \dots$) et est montré sur la Figure IV.15

Dans le cas de la transition proche infrarouge ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, on obtient un coefficient de gain positif pour les valeurs $P > 0,2$ qui sont rencontrées dans une opération laser en fonctionnement libre. Le gain idéal à 1805 nm est donné à $0,224 \text{ cm}^{-1}$ lorsque l'inversion de population est égale à 1,0. Pour un fonctionnement laser à cette longueur d'onde, l'inversion minimale estimée la population minimal estimée P_{min} est de 0,2. Il est bien connu que la génération gain optique positive à faible valeur à faible valeur de pindique que le seuil de pompage pour obtenir l'émission laser est plus faible

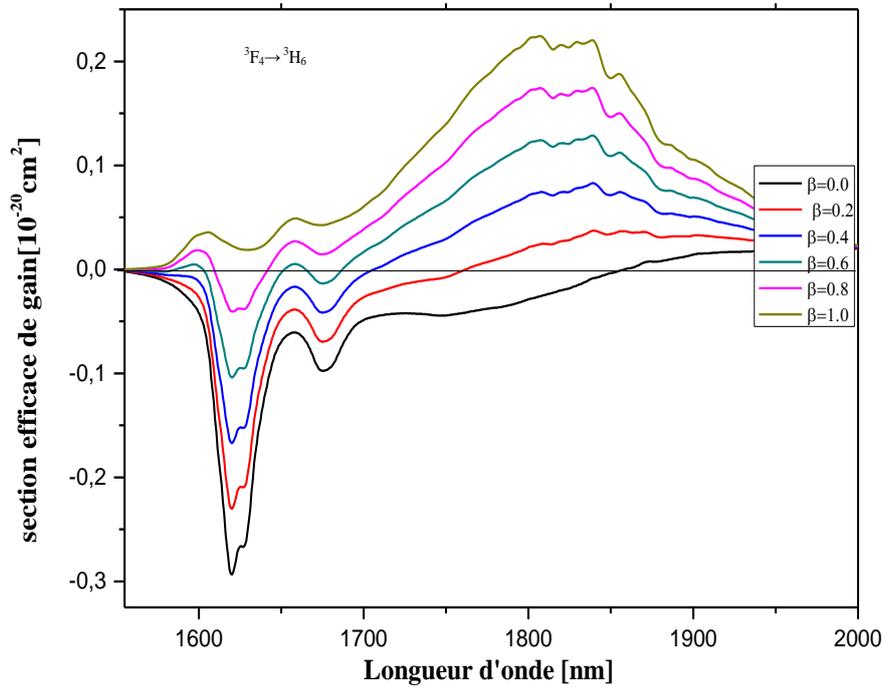


Figure IV. 15 : Section efficace de gain des ions Tm^{3+} insérés dans la matrice SrF_2

IV.1.7 Durée de vie de fluorescence

La figure IV.16 présente les spectres d'émission à température ambiante résolus en temps du monocristal $SrF_2 : Tm^{3+}(2\%)$ enregistré dans le domaine spectral 270–490 nm après excitation du niveau 3P_2 avec la longueur d'onde 257 nm émis par une lampe à Xénon et filtrée par le premier monochromateur d'un spectrofluorimètre Perkin Elmer LS50.

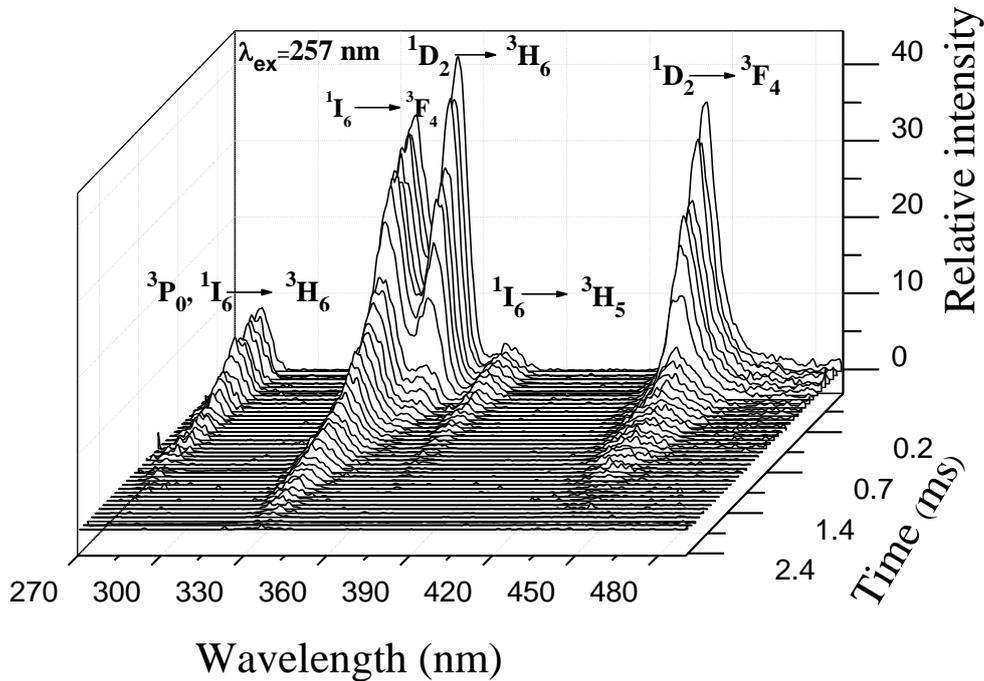


Figure IV.16 : Spectre d'émission à résolution temporelle a la température ambiante de SrF₂: Tm³⁺(2%mol)

De ces spectres résolus en temps, on a extrait la courbe de déclin de la fluorescence bleue correspondant à la transition $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (figure IV. 17). La décroissance de cette émission bleue est ajustée par une fonction double équation exponentielle avec l'expression suivante reflétant la présence évidente d'une énergie transfert :

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_0 \quad \text{IV.5}$$

Où I et I_0 sont les intensités de luminescence aux temps t et 0 , A_1 et A_2 sont des constantes d'ajustement, et τ_1 , τ_2 sont le temps de décroissance rapide et lent , respectivement.

La durée de vie moyenne effective τ_{eff} de l'émission bleue qui est considérée comme étant la durée de vie expérimentale τ_{exp} peut être exprimée par l'équation suivante [38]:

$$\tau_{eff} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad \text{IV.6}$$

La valeur obtenue pour le niveau 1D_2 est de $0,414 \pm 0,08$ ms. La valeur mesurée est bien en accord avec les mesures données par certains auteurs dans la littérature [39,40].

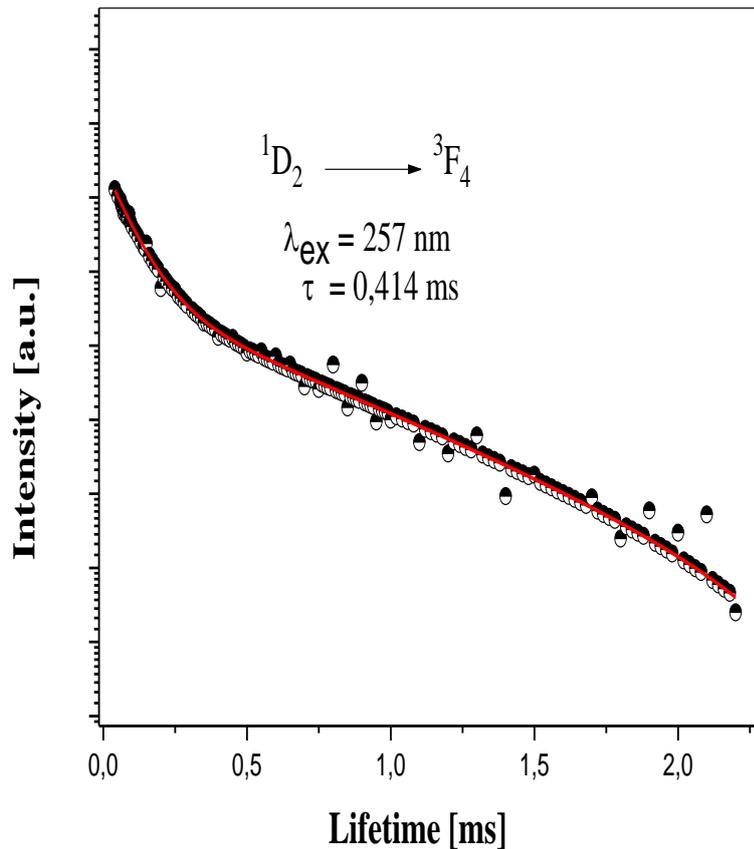


Figure IV.17 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau 1D_2 des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2

Par ailleurs, une excitation du niveau 1G_4 avec la longueur d'onde de 464 nm puis collecte de l'émission infrarouge à 810 nm du niveau 3H_4 associée à la transition $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ donne un déclin non-exponentiel avec une durée de vie de fluorescence de $1.44\mu s$ (Figure IV. 18). Cette valeur est nettement inférieure à la durée de vie radiative donnée par l'analyse de JO de ce niveau à cause certainement du transfert d'énergie efficace par RC.

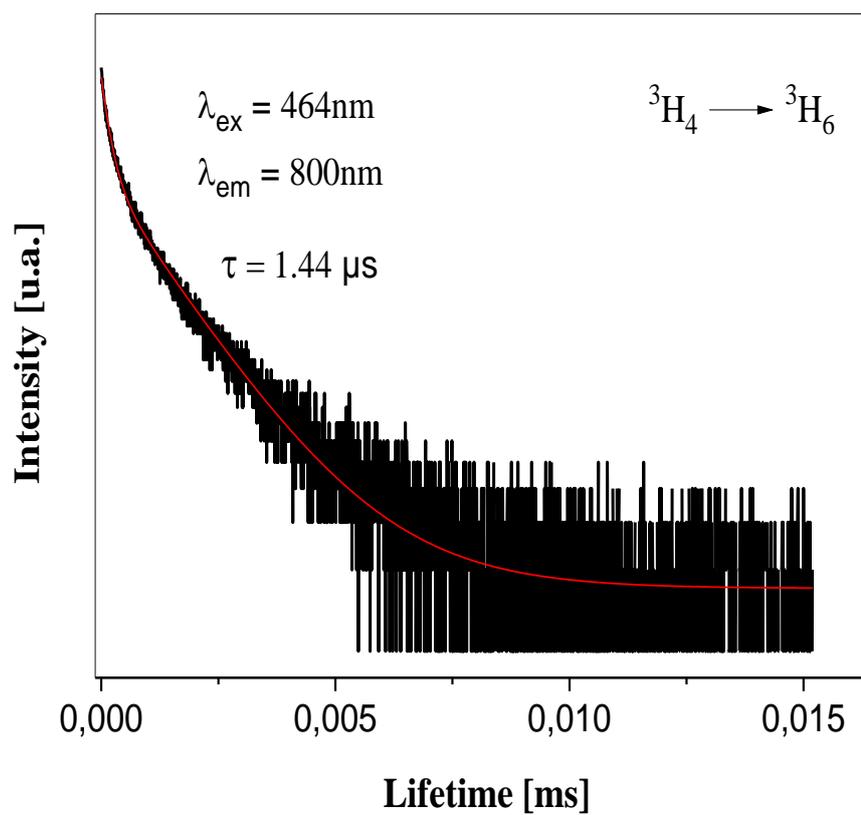


Figure IV.18 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau ${}^3\text{H}_4$ des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline SrF_2

IV.2. Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (5%mol)**IV.2.1. Spectre d'absorption à température ambiante**

La figure IV. 19 présente les deux parties du spectre d'absorption de la matrice cristalline $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (5%) enregistrées à température ambiante dans l'intervalle spectral entre 200 et 2200 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 1050. Cette matrice est une tranche cylindrique d'épaisseur 2.17 mm. Le spectre obtenu est enregistré en densité optique. Il est évident du moment qu'on utilise le même dopant et que les matrices cristallines SrF_2 et CdF_2 sont isostructurales la forme des bandes d'absorption sont quasiment identiques dans les deux matrices.

Dans la partie proche infrarouge du spectre (figure IV. 19 b), on observe deux larges bandes relativement intenses positionnées aux longueurs d'onde 1208 nm et 1685 nm . Ces deux bandes correspondent aux transitions du niveau fondamental $^3\text{H}_6$ des ions Tm^{3+} vers les deux premiers multiplets $^3\text{F}_4$ et $^3\text{H}_5$. Dans la partie visible du spectre (figure IV. 19 a), on observe la présence de bandes d'absorption moins larges et bien structurées que celles observées dans la partie infrarouge du spectre pointées autour des longueurs d'ondes 774, 680 et 467 nm. Ces bandes correspondent aux transitions du niveau $^3\text{H}_6$ vers les niveaux visibles $^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$ et $^1\text{G}_4$, respectivement.

Le spectre présenté est exprimé en densité optique en fonction de la longueur d'onde, il peut aussi être exprimé soit en section efficace d'absorption (unité cm^2) soit en coefficient d'absorption (unité cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde (généralement exprimée en nm).

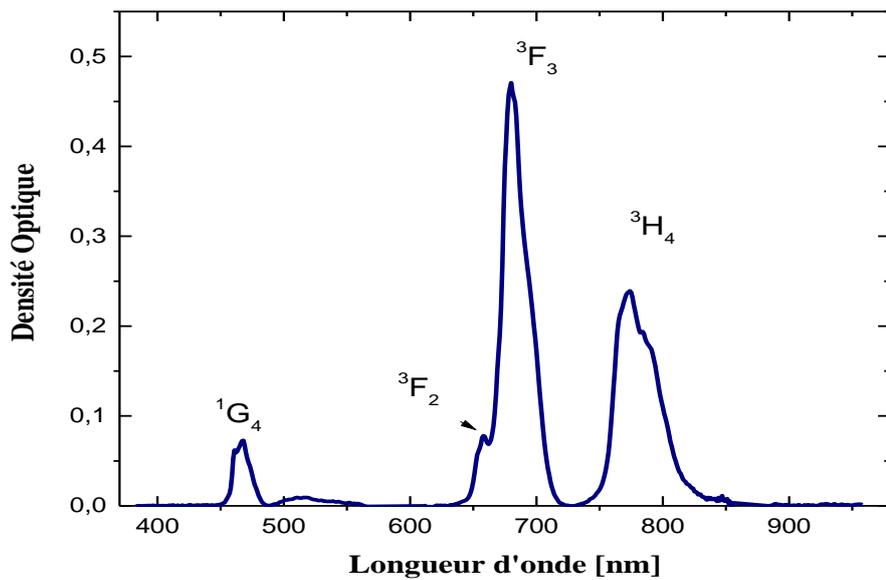


Figure IV.19 : Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux de CdF₂ : Tm³⁺ (5%) dans le domaine Visible et début du proche infrarouge (a)

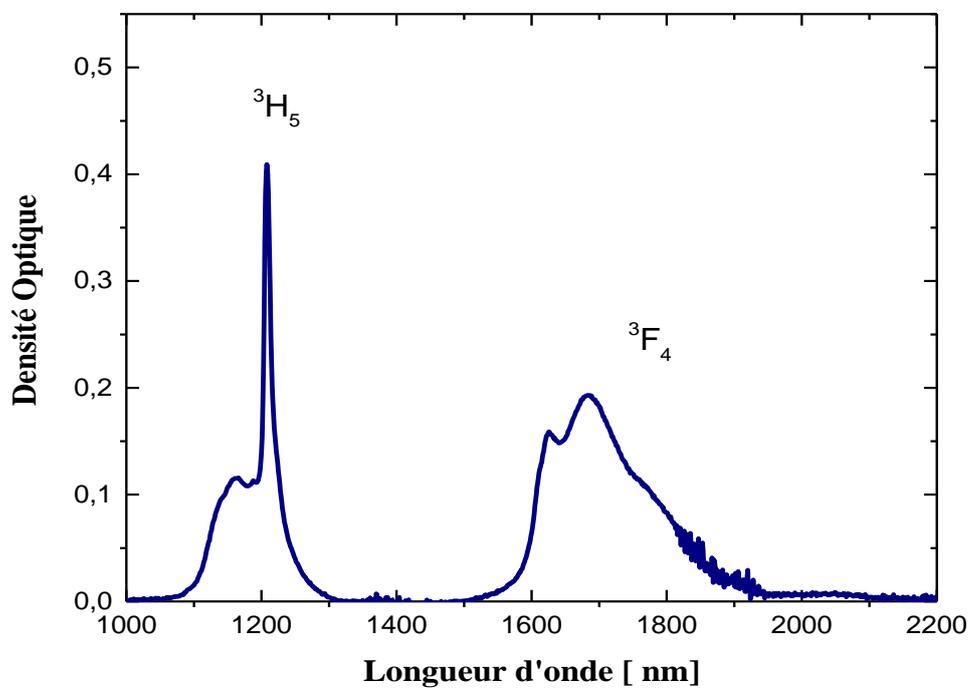


Figure IV.19 : Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux de CdF₂ : Tm³⁺ (5%) dans le et dans le domaine proche infrarouge (b)

IV.2.2. Spectre d'émission

a) Spectre infrarouge

Etant donné que l'ion Tm^{3+} est connu pour fournir une émission dans la plus part des cas assez intense autour de $18\mu m$ provenant du premier niveau excité 3F_4 ayant une durée de vie , métastable allant jusqu'à une douzaine de ms et avec un rapport de branchement maximal, nous nous sommes intéressés en premier lieu à cette émission car elle est très convoitée pour de multiples raisons. En ce sens, nous avons enregistré un spectre d'émission dans le domaine spectral proche infrarouge entre 1200 nm et 2500 nm à température ambiante. Pour effectuer cette mesure, nous avons utilisé un laser accordable Ti:Saphir pompé par un laser à argon ionisé réglée pour émettre à 790 nm. L'échantillon de $CdF_2 : Tm^{3+}$ (5%) a été monté un support à l'air libre. La fluorescence a été hachée avant d'être envoyée dans un monochromateur HRS2 muni d'un réseau de diffraction à 300 traits/mm, et à sa sortie d'un détecteur sous forme de photodiode InGaAs. Le signal à la sortie du détecteur est amplifié par un amplificateur à détection synchrone, les spectres d'émission sont ensuite visualisés et enregistrés avec un système d'acquisition.

La figure IV.20 montre ce spectre d'émission infrarouge. Il est formé d'une bande d'émission très large (large de plus de 400 nm), moins structurée que celle de l'échantillon SrF_2 et intense .C'est une bande centrée autour de $1.8 \mu m$. La transition 3H_4 vers 3F_4 n'est pas visible ce qui confirme l'efficacité de la relaxation croisée.

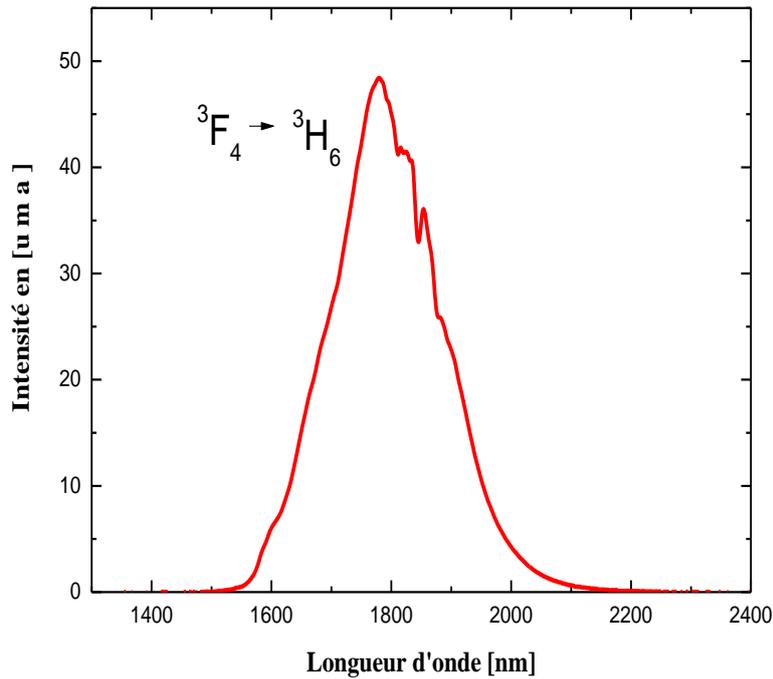


Figure IV.20 : Spectre e d'émission proche infrarouge autour 1.8 μm enregistré à température ambiante suite à une excitation avec $\lambda=790\text{ nm}$

b) Spectre d'émission visible sous excitation à 768 nm

Nous avons également enregistré un spectre d'émission dans le domaine spectral visible s'étendant sur la plage 400-600 nm (Figure IV. 21). Le spectre est marqué par la présence nette de deux bandes d'émission : l'une bleue autour de 480 nm et l'autre verte, plus intense autour de 540 nm. Cette deuxième bande d'émission verte n'est pas observable dans les échantillons monodopés par des ions Tm^{3+} . Sa présence indique que notre échantillon est contaminé par des ions Er^{3+} qui sont caractérisés par une émission verte.

Nous avons suivi l'évolution de ce spectre en fonction de la puissance de pompe de 100 mW jusqu'à 700 mW (Figure IV. 21). Nous constatons la poussée progressive des deux bandes d'émission au fur et à mesure que la puissance de pompe augmente.

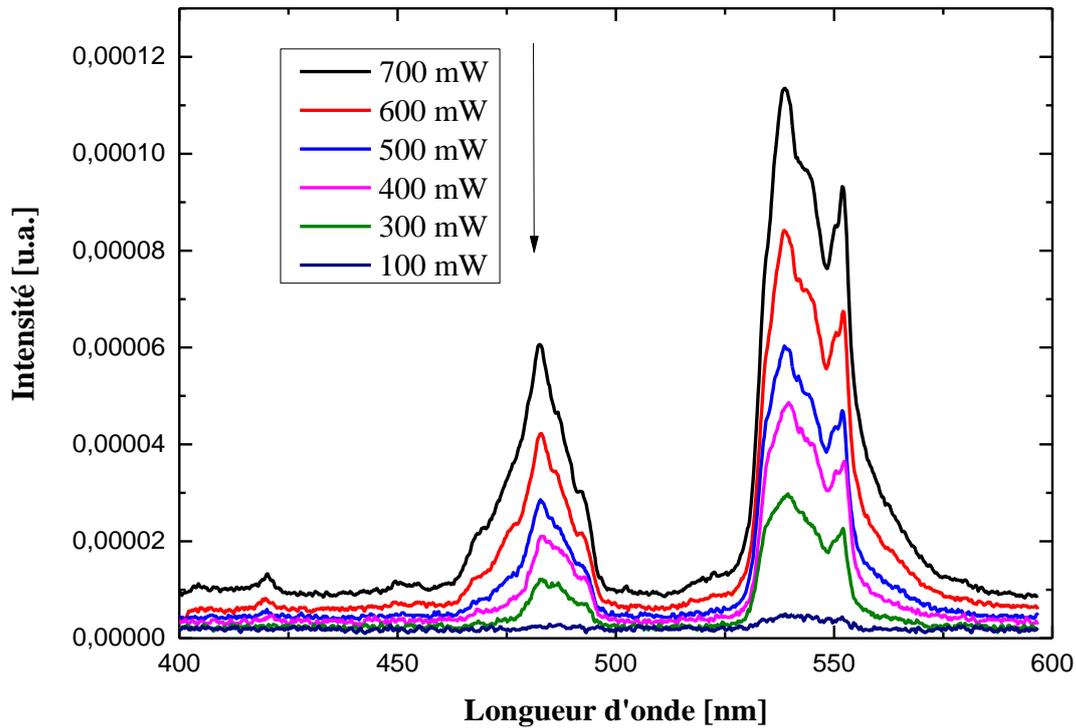


Figure IV.21 : Spectres de fluorescence de $\text{CdF}_2:\text{Tm}^{3+}$ (5%) en fonction de la puissance d'excitation à la longueur d'onde 768 nm

Nous avons tracé en échelle double logarithmique les intensités maximales de l'émission bleue des ions Tm^{3+} en fonction de la puissance de pompe en excitant le niveau $^3\text{H}_4$ avec une longueur d'onde de 768 nm (figure IV.22). Cette croissance de l'intensité est ajustée par une droite de pente **1.85**. Ceci traduit le fait que le niveau émetteur $^1\text{G}_4$ est peuplé par l'absorption successive de deux photons de pompe à partir du niveau $^3\text{H}_6$ conformément au même mécanisme de transfert d'énergie par up conversion qui a été élucidé pour le cas de la matrice SrF_2 précédemment étudiée(cf § IV. 1. 5. 3).

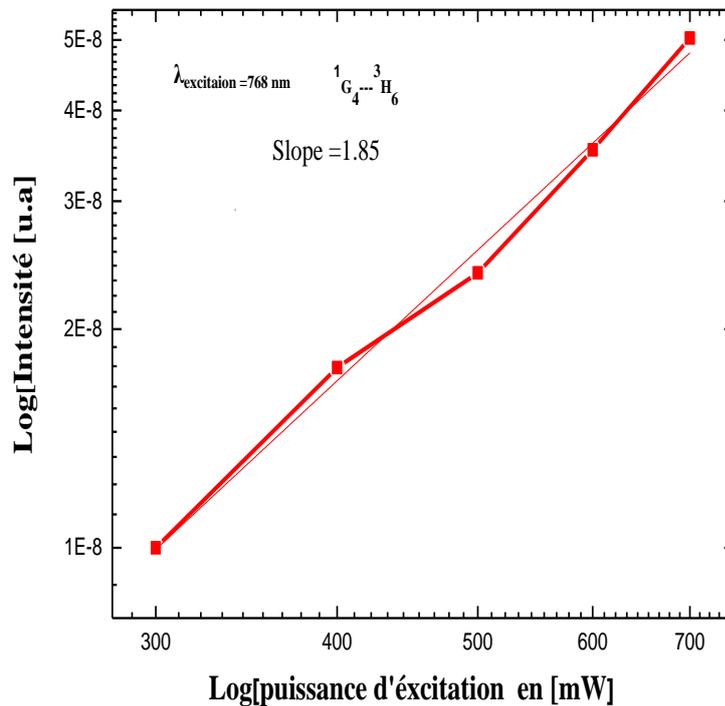


Figure IV.22 : Tracé en échelle double logarithmique de l'évolution de l'intensité de l'émission bleue en fonction de la puissance d'excitation

IV.2.3 Etude des déclin de fluorescence visible et proche infrarouge

a) Durée de vie de fluorescence du niveau visible 1G_4 des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2

Suite à une excitation du niveau 1G_4 avec la longueur d'onde 465 nm (correspondant au pied de la bande d'absorption de ce niveau), nous avons enregistré la courbe de déclin de la fluorescence rouge émanant du niveau 1G_4 qui est associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (Figure IV. 23). L'ajustement de cette courbe par une fonction double exponentielle permet d'obtenir une durée de fluorescence égale à 48 μs , valeur qui est en deçà de la valeur de la durée de vie de fluorescence du niveau 1G_4 pour une fluorescence bleue, généralement autour de 0.5 ms. Ceci se traduit par la présence de plusieurs types de désexcitations de ce niveau.

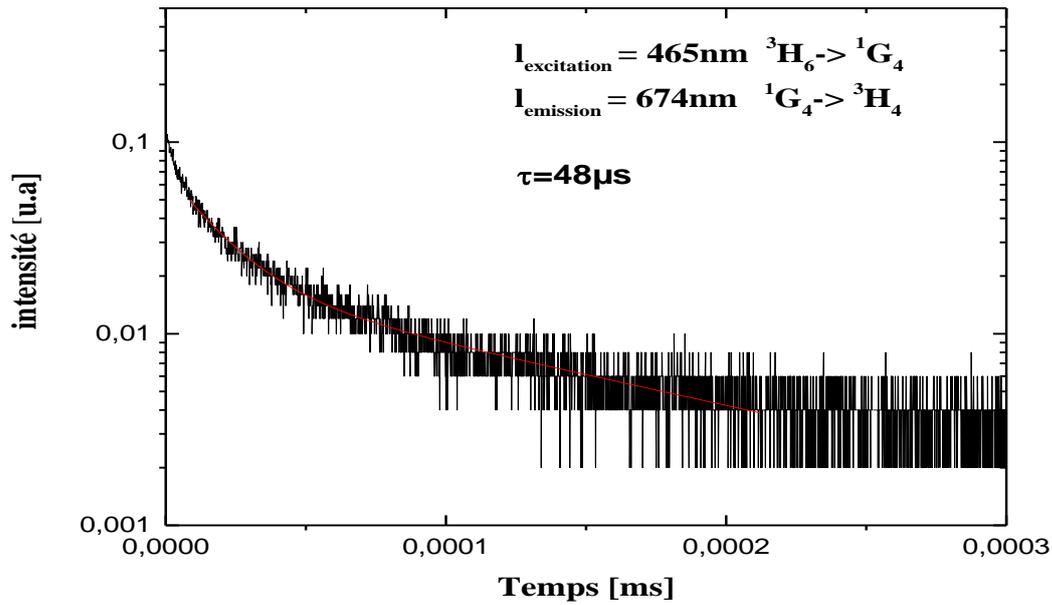


Figure IV.23 : Courbe de déclin de la fluorescence rouge émanant du niveau ${}^1\text{G}_4$ vers le niveau ${}^3\text{F}_4$

b) Durée de vie de fluorescence du niveau proche infrarouge ${}^3\text{F}_4$ des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2

Pareil que précédemment, nous avons enregistré la courbe de déclin de la fluorescence proche infrarouge émanant du niveau ${}^3\text{F}_4$ suite à une excitation Stokes du niveau ${}^3\text{H}_4$ avec la longueur d'onde 762 nm (Figure IV. 24).

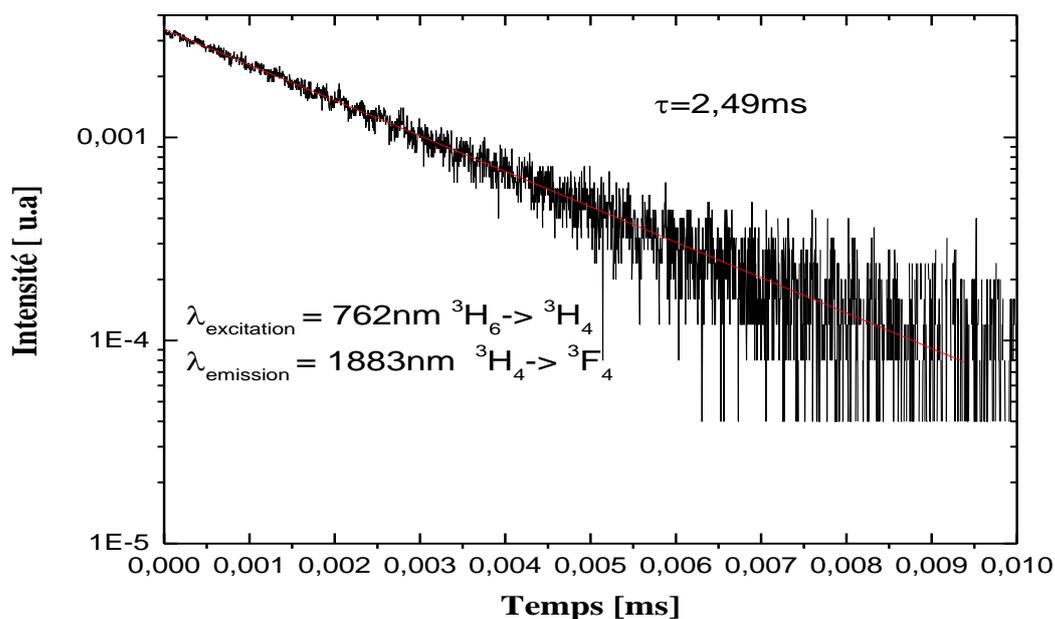


Figure IV.24: Courbe de déclin de la fluorescence infrarouge du niveau ${}^3\text{F}_4$ tracée en échelle semi-logarithmique

Ce déclin s'avère monoexponentiel avec une durée de vie de fluorescence de 2.49 ms. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans matrices cristallines moodopées par des ions Tm^{3+} .

Références

- [1] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 891.
- [2] C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, J. Lin, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 6928
- [3] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, *Mol. Phys.* 8 (3) (1964) 281
- [4] PDF-2 database, Rel. International Center for Diffraction Data, PDF 86 (2005) 2418.
- [5] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4412.
- [6] N. Spector, R. Reisfeld, L. Boehm, *Chem. Phys. Lett.* 49 (1977) 49.
- [7] S. Yang, H. Xia, Y. Jiang, J. Zhang, Y. Shi, X. Gu, J. Zhang, Y. Zhang, H. Jiang, B. Chen, *J. AlloysCompd.* 643 (2015) 1.
- [8] J.G. Yin, Y. Hang, X.H. He, L.H. Zhang, C.C. Zhao, E. Ma, J. Gong, P.G. Zhang, *Laser Phys.* 22 (2012) 609.
- [9] K. Labbaci, M. Diaf, *Phys. Scripta* 75 (2007) 327.
- [10] J. Hong, L. Zhang, M. Xu, Y. Hang, *Infrared Phys. Technol.* 82 (2017) 50.
- [11] S. Qi-guo, X. Hai-ping, T. Qing-yang, H. Shi-nan, Z. Jian-li, C. Bao-jiu, *Optoelectron. Lett.* 13 (2017) 3.
- [12] D.P. Van, V.P. Tuyen, V.X. Quang, N.T. Thanh, V. T Thai Ha, N.M. Khaidukov,
- [13] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C.W. Trussell, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2041.
- [14] M.A. Mondragon, J. Garcia, M.W.A. Sibley, C.A. Hunt, *J. Solid State Chem.* 76 (1988) 368.
- [15] M. Diaf, A. Braud, C. Labbé, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé, M. Thuau, *Can. J. Phys.* 77 (1999) 693.
- [16] R. Reisfeld, I. Boehm, *Chemical Physics Letters*, 49 (1977) 49

- [17] J.J. Owen, PhD Thesis, University of California, Santa Barbara CA, 1995.
- [18] A.N. Meza-Rocha, A. Speghini, R. Lozada-Morales, U. Caldino, *Opt. Mater.* 58 (2016) 183.
- [19] B. Richards, S. Shen, A. Jha, Y. Tsang, D. Binks, *Optical Society of America* 300 (2007) 2140.
- [20] H. Zhang, T. Jia, X. Shang, S. Zhang, Z. Sun, J. Qiu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25905.
- [21] B. Richards, S. Shen, A. Jha, Y. Tsang, D. Binks, *Optical Society of America* 15 (2007) 6546.
- [22] A.K. Soni, V.K. Rai, *Proceedings of International Conference on Condensed Matter Physics* 1665 (2015) 100010.
- [23] W.C. Wang, J. Yuan, X.Y. Liu, D.D. Chen, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 404 (2014) 19.
- [24] K. Veselsk, J. Šulc, H. Jelinkova, M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, A. N. Nakladov, *Laser Phys. Lett.* 17 (2020), 025802.
- [25] R. Soulard, J.L. Doualan, A. Braud, M. Salhi, A. Benayad, G. Brasse, A. Hideur, A. Tyazhev, R. Moncorgé, P. Camy, *Opt. Mater.* 72 (2017) 578.
- [26] M. Chen, P. Loiko, J.M. Serres, S. Veronesi, M. Tonelli, M. Aguilo, F. Díaz, S. Y. Choi, J.E. Bae, F. Rotermund, S. Dai, Z. Chen, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, *J. Alloys Compd.* 813 (2020) 152176.
- [27] Y. Wang, S. Wang, J. Wang, Z. Zhang, Z. Zhang, R. Liu, Y. Zu, J. Liu, L. Su, *Optic Express* 28 (5) (2020) 6684.
- [28] A. Sottile, E. Damiano, M. Rabe, R. Bertram, D. Klimm, M. Tonelli, *Optic Express* 26 (5) (2018) 5368.
- [29] A.A. Lyapin, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, A.V. Malov, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1859.
- [30] Z. Zhang, X. Gua, J. Wang, C. Zhang, J. Liu, L. Su, *OpticLett.* 43 (17) (2018) 4300.

- [31] J. Hong, L. Zhang, M. Xu, Y. Hang, *Infrared Phys. Technol.* 82 (2017) 50.
- [32] S. Qi-Guo, X. Hai-Ping, T. Qing-Yang, H. Shi-Nan, C. Jian-Li, C. Bao-Jiu, *Optoelectron. Lett.* 133 (2017) 3.
- [33] K. Han, P. Zhang, S. Wang, Y. Guo, D. Zhou, F. Yu, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1.
- [34] B.M. Walsh, N.P. Barnes, D.J. Reichle, S. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5344.
- [35] Q. Liu, Y. Tian, B. Li, C. Wang, F. Huang, X. Jing, J. Zhang, S. Xu, *J. Lumin.* 190 (2017) 76.
- [36] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari, *Opt. Mater.* 21 (2003) 743.
- [37] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, *J. Alloys Compd.* 300–301 (2000) 123.
- [38] J.W. Stouwdam, C.J.M. Frank van Veggel, *Nano Lett.* 2 (2002) 733.
- [39] A.F. Henriques Librantz, L. Gomes, Lilia Coronato Courrol, Izilda M Ranieri, S. Lícia Baldochi, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 1–10, 113503.
- [40] D. Przybylska, A. Ekner-Grzyb, Bartosz F. Grześkowiak, T. Grzyb, *Sci. Rep.* 9 (8669) (2019) 1–12.

Conclusion générale

La présente thèse de Doctorat a pour objectif principal l'étude des propriétés optiques des ions luminescents Tm^{3+} dopant les matrices cristallines isostructurales SrF_2 et CdF_2 . Les ions Tm^{3+} sont insérés avec les concentrations respectives de 2 et 5%. Les deux matrices hôtes sont synthétisées à l'état monocristallin par la technique de Bridgman–Stockbarger sous atmosphère contrôlée. Les cristaux « tirés » ont la forme cylindrique et sont pointus par le bas épousant la forme du creuset en graphite vitreux. Ils sont de bonnes qualités optiques. Lorsqu'elles sont examinées en lumière polarisée, ils sont exempts de fractures et de macles et donnent l'aspect d'une très bonne transparence. L'analyse par diffraction de rayons X confirme la structure cubique de type fluorite de ces deux composés, ce qui nous a permis de calculer leurs paramètres de mailles lorsqu'ils sont dopés. Le premier travail spectroscopique consiste à enregistrer le spectre d'absorption dans un large domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet (UV) jusqu'au proche infrarouge (PIR) qui dans ce cas précis couvre la gamme 200-2200 nm. Les spectres respectifs sont formés de bandes d'absorption très fines dans le domaine UV-Visible (~30 nm) et relativement larges dans le domaine PIR (~200-300 nm). Nous avons exploité les spectres des deux matrices au moyen de la théorie semi-empirique de Judd-Ofelt (JO). Du moment que nous disposons de la relation de dispersion $n(\lambda)$ des deux matrices et de la bonne qualité des spectres enregistrés (presque sans absorption de la matrice dans la partie UV), les trois paramètres d'intensité phénoménologique Ω_t ($t = 2, 4, 6$) sont obtenus avec un bon ajustement par la méthode de moindres carrés. Les valeurs obtenues sont conformes à celles obtenues pour d'autres matériaux fluorés. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer les probabilités de transition radiative, les durées de vie radiatives et les rapports de branchement des transitions des ions Tm^{3+} . Les durées de vie radiatives des trois principaux niveaux émetteurs à savoir 3F_4 , 3H_4 et 1G_4 dans les deux matrices sont calculées avec des temps longs et de forts rapports de branchement, ce qui suggère d'exploiter les émissions de ces niveaux dans des applications lasers. Les spectres d'excitation respectifs des deux échantillons qui sont semblables au spectre d'absorption dans le domaine UV-visible montrent que l'émission bleue observée vers 450 nm et correspondant à la transition $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ pourrait être excitée aussi bien avec une longueur d'onde de 257 nm ou 353 nm. Mais l'émission bleue associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (~480 nm) n'est observée que sous une excitation de 800 nm via un mécanisme d'absorption à deux photons. De plus, la bande d'émission infrarouge (~1800 nm) est facilement obtenue sous une excitation

Conclusion générale

infrarouge de 800 nm avec une section efficace d'émission relativement élevée, un décalage Stokes important et un bas paramètre de gain optique. Une telle émission est également très avantageuse par le phénomène de transfert d'énergie par relaxation croisée qui s'opère entre ions Tm^{3+} . Les deux matrices hôtes étudiées sont potentiellement adaptées aux émissions bleues et infrarouges et en raison de leurs faibles énergies de phonons pourrait permettre une émission laser up conversion via des ions sensibilisateurs appropriés tels que les ions Yb^{3+} .