

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

## Thème

**Etude d'une matrice fluorée  $BaF_2$  dopée par l'ion terre rare  $(Er^{3+})$  pour une émission laser dans le domaine visible**

**Présentée par:**

**Abada Nourhane**

**Dirigé par:**

**Pr Khiari Saidi**

### Jury de soutenance :

Hamdi Salah	Président	M.C.A	Université - El Tarf
Khiari Saidi	Rapporteur	Pr	Université -El Tarf
Adjmi Samah	Examinatrice	M.C.B	Université -El Tarf

**Année Universitaire : 2020/2021**

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents pour leur soutien, leur patience,

Leur encouragement durant mon parcours scolaire.

A mes sœurs et mon frère ainsi à toute ma famille.

A toutes mes amies,

Et à l'ensemble des étudiants de la promotion de 2<sup>ème</sup> année Master

De l'année 2020-2021.

A tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom

**Abada.**

## *Remerciements*

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur KHIARI SAIDI de l'Université de Chadli Bendjedid, El-Tarf de m'avoir donné l'opportunité d'entreprendre ce travail de mémoire sur la spectroscopie optique des matériaux lasers solides. Mr KHIARI SAIDI m'a longuement aidé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance au Docteur Hamdi Salah de l'Université de Chadli Bendjedid d'avoir accordé beaucoup d'attention à ce travail.

Je suis très honoré d'avoir pu compter au Docteur Adjmi Samah de l'Université de Chadli Bendjedid comme membre de jury de ce mémoire et je l'en remercie.

J'en profite ici pour remercier toute ma famille pour leur soutien et leur aide pendant toute la période de rédaction de ce mémoire.

## Résumé

Le cristal de fluorure de Barium ( $\text{BaF}_2$ ) dopé par le fluorure d'Erbium  $\text{ErF}_3$  a été synthétisé par la méthode de Czochralski. Le cristal  $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$  monodopé élaboré a une bonne qualité optique.

Les spectres d'absorption de la matrice  $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$  sont enregistrés à température ambiante. L'analyse de Judd - Ofelt (JO) a été appliquée pour obtenir les trois paramètres phénoménologiques et les forces de transition. L'intensité de ces paramètres pour  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$  sont :

$$\Omega_2 = 0.95, \quad \Omega_4 = 0.98 \quad \Omega_6 = 1.26 (10^{-20} \text{ cm}^2) \text{ avec un écart type } \delta_{\text{rms}} = 0.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux qui ont été obtenus pour d'autres matériaux lasers fluorés. Les paramètres de JO trouvés sont exploités pour accéder aux probabilités de transition radiatives, aux durées de vie radiatives des principaux niveaux émetteurs et aux rapports de branchement entre les différentes transitions de l'ion de terre rare actif  $\text{Er}^{3+}$ .

Des mesures d'émission à température ambiante ont été enregistrées entre 400 et 700 nm avec une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$  pour l'échantillon étudié  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$  afin d'observer les différentes émissions (bleue, verte et rouge). La matrice étudiée est susceptible d'offrir un émetteur laser dans le rouge et le vert principalement à cause de la grande section efficace d'émission  $\sigma_{\text{em}} (\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}) = 1.43 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

## Abstract

Barium fluoride ( $\text{BaF}_2$ ) crystal doped with Erbium fluoride  $\text{ErF}_3$  have been elaborated by Czochralski method. Our sample  $\text{BaF}_2: 2\% \text{Er}^{3+}$  have a good optical quality. Absorption spectra are recorded at room temperature. The Judd-Ofelt (JO) analysis was applied to obtain the three phenomenological intensity parameters and the transition strengths. Intensity parameters of Er in  $\text{BaF}_2$  are the following .  $\Omega_2 = 0.95$ ,  $\Omega_4 = 0.98$  and  $\Omega_6 = 1.26$  ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) with  $\delta_{\text{rms}} = 0.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . These results are in good agreement with those of other fluoride laser materials. These JO parameters are used to calculate the radiative transition probabilities, the radiation lifetimes of the main emitting levels and the branching ratios of different transitions.

Emission spectra also is measured measurements in the range 400 - 700 nm under 376 nm excitation for the sample  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$  in order to observe the red and the green emission mainly. The studied sample has a big cross section of emission in the green and can be considered as a laser source in the visible and mainly in the green .

## ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو إجراء دراسة طيفية على أيون الأيونات ( $\text{Er}^{3+}$ ) كأيون نشط في مصفوفة البلورة المفلورة  $\text{BaF}_2$ . تم اختيار هذه المصفوفة التي طورت بطريقة Czochralski.

يستخدم تحليل Judd-Ofelt لاستغلال أطيف الامتصاص عند درجة حرارة الغرفة من أجل الوصول إلى المعاملات الثلاثة المسماة Judd-Ofelt. للمصفوفة  $\text{Er}^{3+} : \text{BaF}_2$  هذه القيم هي:  $\Omega_2 = 0.95$ ،  $\Omega_4 = 0.98$  و  $\Omega_6 = 1.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  مع الانحراف المعياري  $\delta_{\text{rms}} = 0.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . هذه المعاملات Judd-Ofelt تجعل أساساً من الممكن الحصول على العمر الإشعاعي لمستويات المرسل ونسب الاتصال من التحولات المختلفة.

تم تنفيذ أطيف الانبعاث تحت 376 نانومتر لتقييم المقطع العرضي للانبعاثات الخضراء والحمراء للمصفوفة  $\text{Er}^{3+} : \text{BaF}_2$  المدروس. وتبدو هذه المصفوفة واعدة لانبعاث ليزر محتمل في اللون الأخضر.

## *Liste des tableaux*

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I-1</b>	Configurations électroniques des ions de terres rares trivalents	4
<b>Tableau I-2</b>	levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR <sup>3+</sup> en fonction de la symétrie du champ cristallin	11
<b>Tableau II -1</b>	Caractéristiques physiques et structurales de la matrice BaF <sub>2</sub>	15
<b>Tableau III-1</b>	Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^2 \alpha [SL]J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^2 \alpha' [S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^2 \alpha [SL]J \parallel \vec{L} + 2\vec{S} \parallel 4f^2 \alpha' [S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> et les multiplets excités <sup>2S'+1</sup> L' <sub>J'</sub> de l'ion Er <sup>3+</sup>	29
<b>Tableau IV-1</b>	Positions des bandes d'absorption λ (nm) et sections efficaces intégrées	36
<b>Tableau IV-2</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$	37

<b>Tableau IV-3</b>	Valeurs des paramètres de $\Omega_i$ de Judd-Ofelt des matrices fluorures et oxydes dopées $\text{Er}^{3+}$	39
<b>Tableau IV-4</b>	Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques ( $A_{DE}$ ) et dipolaires magnétique ( $A_{DM}$ ), rapports de branchement $\beta$ et durées de vie radiative $\tau_{\text{rad}}$ associés aux multiplets de l'ion $\text{Er}^{3+}$ dans $\text{BaF}_2$	39

## *Listes des Figures*

Figures	Titre	Page
<b>Figure I-1</b>	Niveaux d'énergie des ions de $TR^{3+}$ dans la matrice $LaCl_3$	5
<b>Figure I-2</b>	Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion erbium ( $Er^{3+}$ )	6
<b>Figure I-3</b>	Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de $TR^{3+}$	8
<b>Figure II-1</b>	Technique d'élaboration de Czochralski	17
<b>Figure II-2</b>	Diagramme DRX du monocristal $BaF_2 : Er^{3+}$	18
<b>Figure II-3</b>	Spectrophotomètre Cary 500 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice $BaF_2 : Er^{3+}$ (2%)) (a) Photographie de l'appareillage, (b) Schéma de principe	20
<b>Figure II -4</b>	Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage, (b) Principe de fonctionnement	21
<b>Figure IV-1</b>	Spectre d'absorption dans la région IR à température ambiante de $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$	35
<b>Figure IV-2</b>	Spectre d'absorption dans la région VIS à température ambiante de $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$	35
<b>Figure IV-3</b>	Domaine de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion $Er^{3+}$ dans la matrice $BaF_2$	36

<b>Figure IV-4</b>	Forces de transition dipolaires électriques mesurée, $(S^{DE})^{mes}$ et dipolaires électriques calculées $(S^{DE})^{cal}$ des sept premiers multiplets de l'ion $Er^{3+}$ dans la matrice $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$	38
<b>Figure IV-5</b>	Spectre des fluorescences (bleue, verte, rouge) sous une excitation de 376 nm de l'ion $Er^{3+}$ dans la matrice $BaF_2$ à température ambiante	41
<b>Figure IV-6</b>	Schéma des transitions d'émission suite à l'excitation UV (376 nm) du niveau $^4G_{11/2}$	42
<b>Figure IV-7</b>	Spectre de section efficace d'émission du multiplet $^4S_{3/2}$ obtenu par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg	43
<b>Figure IV-8</b>	Section efficace de gain de luminescence de l'ion $Er^{3+}$ dans $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$	44

## *Liste des Symboles*

H : Hamiltonien

E : Energie

e : Charge de l'électron

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide

m : Masse de l'électron

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

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

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

$l_i$  : Moment cinétique orbital de l'électron i

$s_i$  : Spin de l'électron i

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

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

a, c : Paramètres de maille

h : Constante de Planck

$\vec{P}$  : Polarisation électricité

$\chi$  = *Suceptibilité*

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\omega$  : Fréquence

$\tau_r$  : Durée de vie radiative

I(t): Intensité de fluorescence

T: Température

$\xi(r_i)$  : Constante spin orbite

$H_{cc}$  : Hamiltonien du champ cristallin

$C^{(k)}$  : Opérateur tensoriel

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

$B_k^q$  : Paramètres du champs cristallin

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

$\alpha$  : polarisation

$|JM\rangle$  : Vecteur ket

$\vec{P}$  : Moment dipolaire électrique

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

$\vec{M}$  : Moment dipolaire magnétique

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

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

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

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

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

# *Table des matières*

## *Table des matières*

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Propriétés spectroscopiques de base des ions de terre rares</b>	
I-1 Généralités sur les terres rares.....	3
I-2 Structure électronique de l'ion Erbium. ....	5
I-3 Termes spectraux et multiplets de l'ion $\text{Er}^{3+}$ .....	6
I-4 Propriétés optiques des ions de terres rares .....	7
I-5 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte.....	8
I-6 Champ cristallin .....	10
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration, d'absorption et d'émission</b>	
II-1 Structure cristallographique des fluorites.....	13
II-2 Caractère multi-sites des cristaux $\text{MF}_2$ .....	14
II-3 Propriétés de la matrice $\text{BaF}_2$ .....	14
II-3-1 Caractéristiques physiques et structurales de la matrice fluorée $\text{BaF}_2$ .....	15
II-4 Technique d'élaboration des cristaux .....	16
II-4-1 Technique de Czochralski.....	16
II-4-1-1 Principe de la méthode.....	16
II-4-1-2 Avantages de la méthode.....	16
II-5 Spectre de diffraction des rayons X du cristal $\text{BaF}_2 :2\% \text{Er}^{3+}$ .....	18
II-6 Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission .....	19
II-6-1 Spectres d'absorption à température ambiante .....	19
II-6-2 Spectres de déclin de fluorescence .....	22
<b>Chapitre III : Formalisme de Judd – Ofelt</b>	
III- Formalisme de Judd-Ofelt.....	24
III-1 Forces de transitions dipolaires magnétiques .....	24
III-2 Forces des transitions dipolaires électriques .....	25
III-3 Détermination des paramètres $\Omega_t$ .....	27
III-4 Règles de sélections des transitions optiques .....	27
III-5 Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt .....	28

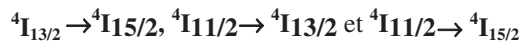
III-6	Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ .....	29
III-7	Interaction du rayonnement avec les ions terres rares .....	30
III-7-1	Absorption .....	30
III-7-2	Emission spontanée .....	31
III-7-3	Emission stimulée .....	32
III-8	Calibrage des spectres d'émission en section efficace d'émission .....	33
<b>Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétation</b>		
IV-1	Spectres d'absorption de $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$ .....	35
IV-1-1.	Domaine, longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ et sections efficaces intégrées	
	$\int \sigma_{abs} d\lambda$ des transitions $^4I_{15/2}$ vers les différents niveaux excités $^{2S+1}L_J$ de l'ion $Er^{3+}$ .....	36
IV-2	Spectres d'émission de $BaF_2 : 2\%Er^3$ .....	40
IV-2-1	Mécanisme d'excitation à 376 nm de l'ion erbium dans $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$ .....	41
IV-2-2	Calibrage du spectre de fluorescence en unité de Section efficace .....	42
IV. 3	Coefficient de gain optique .....	43
<b>Conclusion</b> .....		46

# Introduction générale

## Introduction

Le premier laser a été découvert par Maiman en 1960 et depuis les applications des lasers se sont multipliées. Les faisceaux lasers de lumière cohérente trouvent beaucoup d'applications dans divers domaines civils et militaires: la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, l'ophtalmologie, la chirurgie, l'usinage, les télécommunications, l'affichage, les contre mesures militaires, le guidage de missiles, le stockage optique de l'information, l'impression laser etc... Toutes ces applications nécessitent de l'émission laser couvrant un large domaine de longueur d'onde en allant de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. Les systèmes lasers doivent être les plus compacts possibles, consommer peu d'énergie et avoir un meilleur rendement électrique/optique, de l'ordre de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents.

Les ions de terres rares ( $TR^{3+}$ ) sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. L'une des applications connue est le laser YAG :  $Nd^{3+}$ . Parmi les ions de terres rares, l'ion  $Er^{3+}$  joue un rôle important dans le domaine de l'optique comme étant l'élément actif du matériau. Les recherches actuelles sur les ions  $Er^{3+}$  portent sur son émission dans les régions spectrales vertes et rouges ( ${}^4S_{3/2}, {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) et les émissions infra-rouges concernant des transitions



La théorie Judd Ofelt permet de prévoir les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau via la détermination des paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$ . Ces trois paramètres de Judd-Ofelt sont déterminés à partir des spectres d'absorption du matériau étudié enregistrés à température ambiante.

Ce mémoire porte sur 04 chapitres. Le premier chapitre est consacré aux propriétés spectroscopiques des ions de terres rares à l'état libre et après l'insertion de ces ions dans la matrice cristalline. Nous avons aussi illustré les différents termes d'échange entre les ions de terres rares et le champ cristallin généré par les ions ligands du réseau cristallin.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la structure cristalline de la matrice  $BaF_2$  et présenter l'appareillage d'enregistrement des spectres d'absorption et

d'émission à température ambiante.

Le troisième chapitre est consacré à la théorie de Judd-Ofelt pour accéder aux paramètres de Judd-Ofelt. Le succès de ce modèle à travers la plus part de la série des terres rares indique que des mesures des spectres d'absorption sont suffisantes pour prédire les forces des transitions 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 cette matrice hôte.

Dans le dernier chapitre, nous présentons nos résultats de calcul théorique en appliquant la théorie de Judd-Ofelt pour la matrice  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ . Les résultats théoriques et expérimentaux sont cohérents avec une faible estimation de l'erreur. Les spectres d'émission du matériau cristallin étudié  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$  sont présentés avec une explication détaillée des mécanismes responsables de ces émissions bleue, verte et rouge.

# Chapitre I

**Propriétés spectroscopiques  
de base des ions de terre rares**

## **I-1. Généralités sur les terres rares**

Les ions de terres rares tirent leurs propriétés optiques de la couche électronique 4f incomplète. Les transitions électroniques ( $4f^n \rightarrow 4f^n$ ,  $1 \leq n \leq 13$ ), des électrons 4f<sup>N</sup> sont des transitions intraconfigurationnelles. Les électrons de la couche *f* sont écrantés par les niveaux 5*s* et 5*p* dont le remplissage électronique est complet. Dans une matrice monocristalline ou vitreuse, les ions de terre rare sont peu sensibles à la nature de la matrice hôte ou aux vibrations des atomes voisins.

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

La famille des Terres Rares regroupe les éléments lanthanides de numéros atomiques compris entre  $Z=57$  (lanthane, La) et  $Z=71$  (lutécium, Lu), auxquels sont associés les éléments scandium (Sc,  $Z=21$ ) et yttrium (Y,  $Z=39$ ) de propriétés chimiques voisines. Ces éléments sont généralement présents sous leur forme trivalente dans différents composés. Les ions lanthanides trivalents qui possèdent une couche 4f incomplète (du Ce<sup>3+</sup> de structure électronique [Xe] 4f<sup>1</sup>, à l'Yb<sup>3+</sup> de structure électronique [Xe] 4f<sup>13</sup>). Cette famille de composés est actuellement utilisée pour de nombreuses applications, notamment métallurgie, magnétisme et naturellement en optique. Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) moyen. A l'état ionique, ils proviennent de matériaux solides ioniques tels que les fluorures et les oxydes de terres rares. On les trouve le plus souvent à l'état ionique trivalent qui correspond en notation condensée à la configuration électronique [Xe] 4f<sup>N</sup>, N variant de 1 à 14. Les ions de terres rares sont connus par une couche 4f interne partiellement remplie, les électrons de la couche 4f sont responsables des propriétés optiques et magnétiques.

**Tableau I-1** : Configuration électronique des ions de terres rares trivalents

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

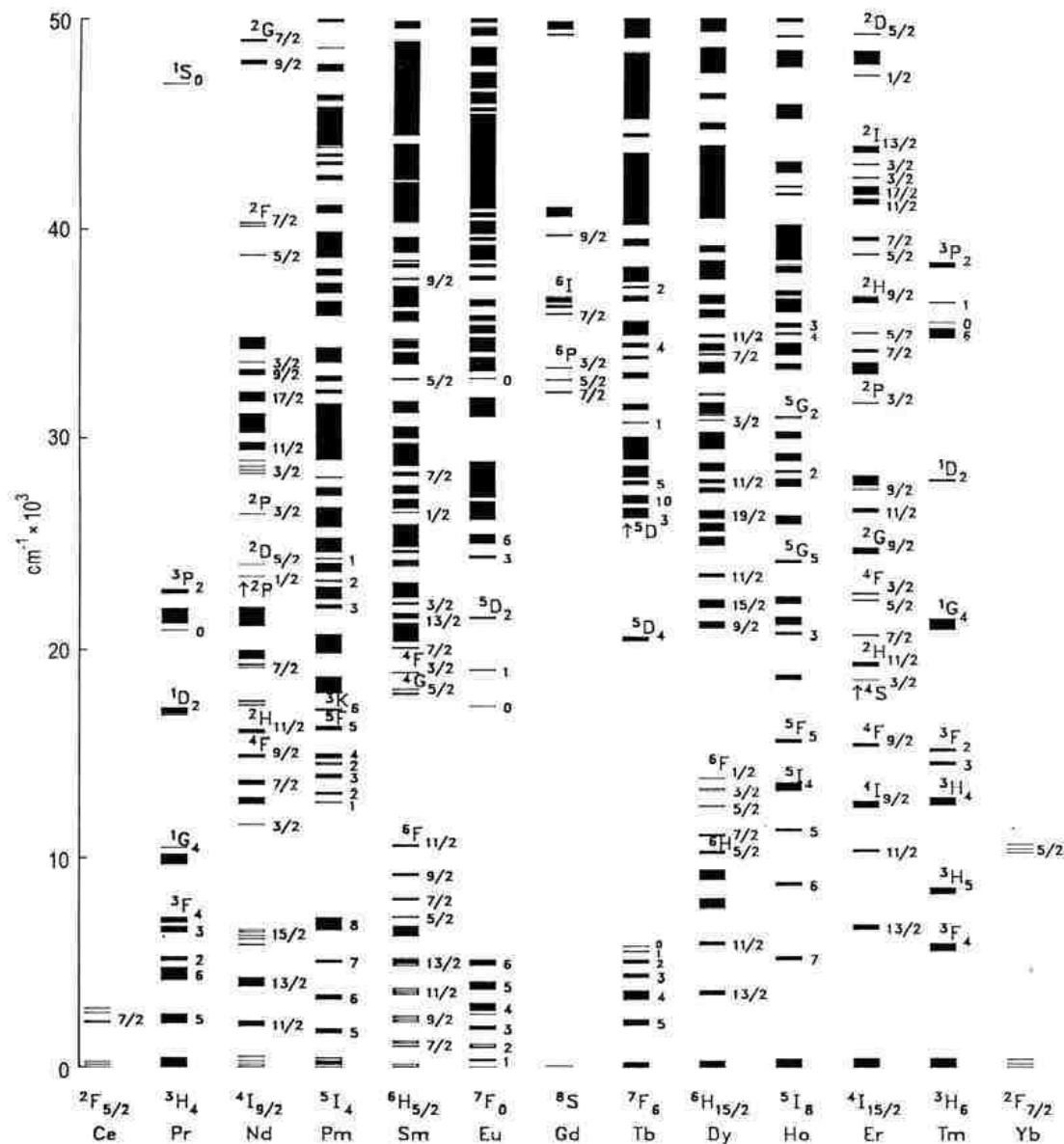


Figure I-1 : Niveaux d'énergie des ions de  $TR^{3+}$  dans la matrice  $LaCl_3$  [6]

### I-2. Structure électronique de l'ion Erbium

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

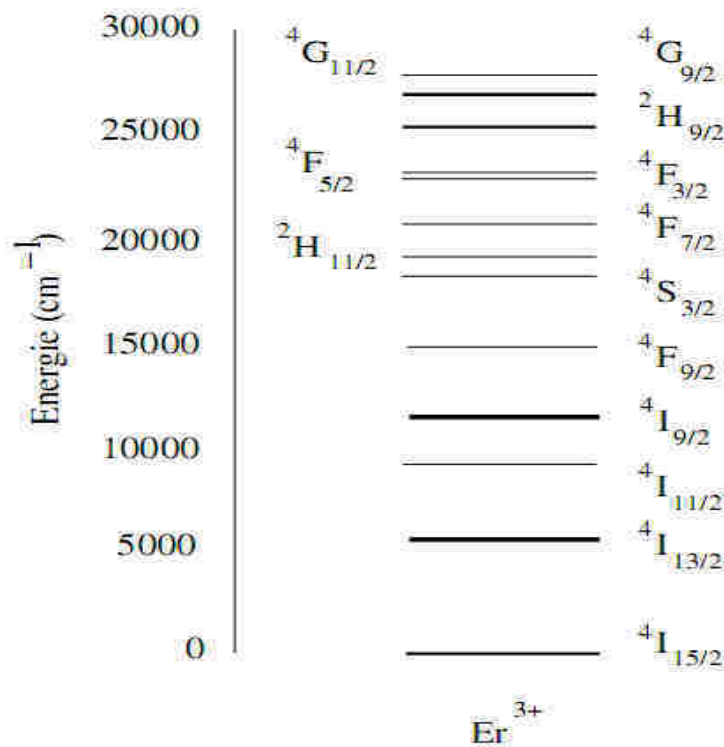
### I-3. Termes spectraux et multiplets de l'ion $\text{Er}^{3+}$

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

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

Des transitions intraconfigurationnelles 4f-4f de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions laser observées dans le domaine visible et infrarouge à partir des niveaux  $^4F_{7/2}$  et  $^4I_{11/2}$ . La transition  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  correspond à une émission dans le bleu, alors que la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  donne une émission située dans l'infrarouge moyen. L'ion  $\text{Er}^{3+}$  est l'un des ions de terres rares les plus riches avec son complémentaire  $\text{Nd}^{3+}$  en émission dans un vaste domaine de longueur d'onde.

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



**Figure I - 2:** Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion erbium ( $\text{Er}^{3+}$ )

#### **I-4. Propriétés optiques des ions de terres rares**

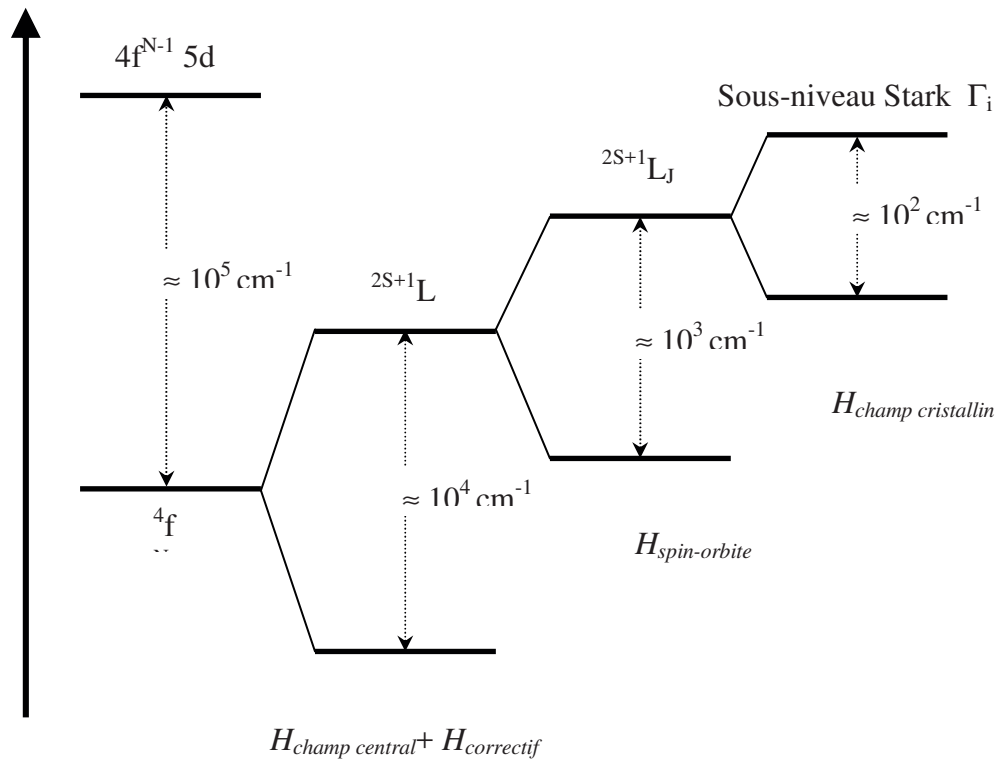
Les électrons appartenant à la couche interne incomplète  $4f^N$  (électrons optiquement actifs) vont ainsi se trouver écrantés de l'environnement cristallin par les couches internes complètement remplies  $5s^2 5p^6$ , donc les électrons de la couche interne incomplète  $4f^N$  sont responsables des propriétés optique et magnétiques des ions de terres rares.

Les spectres optiques des ions de terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche  $4f$ .

Ils sont caractérisés par des raies fines à cause de l'effet d'écran que font les couches externes complètement remplies  $5s^2 5p^6$  sur le champ cristallin auquel sont soumis les électrons  $4f$ .

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

- ♣ La répulsion coulombienne, provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes  $^{2S+1}L$  de l'ion libre qui sont dégénérés chacun  $(2S+1)(2L+1)$  fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- ♣ Le couplage spin orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets  $^{2S+1}L_J$ , l'ordre de grandeur de l'éclatement est de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- ♣ L'effet du champ cristallin, lève partiellement ou totalement la dégénérescence des différents multiplets en donnant les sous-niveaux Stark  $\Gamma_i$ . L'éclatement des sous-niveaux Stark correspondant à un multiplet donné est quelques  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare, à partir de la configuration  $4f^N$  sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la figure I.2.



**Figure I-3:** Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de  $TR^{3+}$  [10]

### I-5. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

Dans la mécanique quantique, les niveaux d'énergie d'un ion sont, en fait, les états propres d'un système microphysique. Ils peuvent être obtenus par la solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

L'hamiltonien  $H$  de l'ion de terre rare dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et de l'hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active 4f avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin :

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

L'hamiltonien de l'ion libre se compose lui-même de plusieurs termes.

$$H_{\text{ionlibre}} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{I-3})$$

$\frac{P_i^2}{2m}$  : L'opérateur énergie cinétique du  $i^{\text{ème}}$  électron (de masse  $m$  et de charge  $-e$ ),

$\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$  : L'opérateur attraction coulombienne entre le  $i^{\text{ème}}$  électron et le noyau (de charge  $Ze$ ),

$\xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  : L'hamiltonien de couplage spin-orbite du  $i^{\text{ème}}$  électron,

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

Les sommes ont lieu sur les  $N$  électrons de la couche incomplète 4f.

L'hamiltonien d'un ion libre peut s'écrire :

$$H_{\text{ion libre}} = H_{\text{champ central}} + H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}} \quad (\text{I.4})$$

Le premier terme de l'hamiltonien correspond aux contributions cinétiques et potentielles de chaque électron 4f dans « l'approximation du champ central ». Nous considérons alors que chaque électron subit un potentiel central moyen généré par le noyau et tous les autres électrons. Cet Hamiltonien peut alors s'écrire comme suit :

$$H_{\text{champcentral}} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right] \quad (\text{I.5})$$

Le second terme est attribué à une correction de l'hamiltonien décrivant l'effet coulombien entre deux électrons et entre un électron et le noyau.

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V(r_i) \right] + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.6})$$

Le dernier terme de l'hamiltonien est lié du couplage spin-orbite:

$$H_{spin-orbite} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \text{ avec } \xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad (I.7)$$

$$\text{Donc : } H_{ionlibre} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

## I-6. Champ cristallin

Lorsque l'ion libre est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est impératif de tenir compte de l'interaction entre le champ électrique créé par les ions ligands et l'ion de terre rare.

Cette nouvelle interaction est appelée champ cristallin. La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de terre rare. Cette symétrie sphérique est remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion de terre rare. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets  $^{2S+1}L_J$  qui se décomposent en  $(2J+1)$  sous niveaux Stark si  $J$  est entier, et en  $(J+1/2)$  sous niveaux si  $J$  est demi-entier. Le nombre des sous niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de l'ion de terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle [11, 12].

Les couches pleines  $5s^2$  et  $5p^6$  font écran : ainsi l'action du champ cristallin sur les électrons « 4f » restera faible mais non négligeable. De ce point de vue, le champ cristallin sera considéré comme une perturbation appliquée à l'ion libre. L'hamiltonien d'un ion de  $TR^{3+}$  dans une matrice est alors :

$$H = H_{ion libre} + H_{champ cristallin} \quad (I.8)$$

Et l'hamiltonien du champ cristallin est :

$$H_{champcristallin} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{\|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|} \quad (I.9)$$

Où  $r_i$  est la position du  $i^{\text{ème}}$  électron.

$r_j$  est la position par rapport au centre du site occupé par l'ion dopant du  $j^{\text{ème}}$  ligand qui a pour charge (positive ou négative)  $q_j = -z_j e$

La somme s'effectue sur l'ensemble de ligands et des électrons.

**Tableau I-2** : levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR<sup>3+</sup> en fonction de la symétrie du champ cristallin [13-14]

Symétrie	Symboles	J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1= 1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
hexagonale	D <sub>6h</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>6v</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6h</sub> , C <sub>3h</sub> , C <sub>6</sub> , D <sub>3d</sub> , C <sub>3v</sub> , D <sub>3</sub> , S <sub>6</sub> , C <sub>3</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
tétraгонаle	D <sub>4h</sub> , D <sub>2d</sub> , C <sub>4v</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4h</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub>	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Symétries basses	D <sub>2h</sub> , C <sub>2v</sub> , D <sub>2</sub> , C <sub>2h</sub> , C <sub>s</sub> , C <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , C <sub>1</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J = 1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1= 2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubique	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Autres Symétries		1	2	3	4	5	6	7	8	9

## Références bibliographiques

- [1] G. Hétet, J. J. Longdell, A. L. Alexander, P. K. Lam et M. J. Sellars : Electro-optic quantum memory for light using two-level atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **100**:023601–023605, (2008).
- [2] M. P. Hedges, J. J. Longdell, L. Yongmin et M. J. Sellars : Efficient quantum memory for light. *Nature*, **465**:1052–1056, (2010).
- [3] C. Clausen, I. Usmani, F. Bussièrès, N. Sangouard, M. Afzelius, H. de Riedmatten et N. Gisin : Quantum storage of photonic entanglement in a crystal. *Nature*, **469**:508–511, (2011).
- [4] E. Saglamyurek, N. Sinclaira, J. Jin, J. A. Slater, D. Oblak, F. Bussièrès, M. George, R. Ricken, W. Sohler et W. Tittel : Broadband waveguide quantum memory for entangled photons. *Nature*, **469**:512–515, (2011).
- [5] B.G. Wybourn. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Series in materials science. Interscience Publications, New York, 1965.
- [6] Dieke .G.H, Crosswhite.H.M, Applied Optics, 2(7)(1963)675.
- [7] Owen, Jonathan Joseph, PhD Thesis, University of California, Santa Barbara, 1995
- [8] Y. Cheng, H. Zhang, K. Zhang, Z. Xin, X. Yang, X. Xu, W. Gao, D. Li, C. Zhao, J. Xu, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3963
- [9] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, Chem. Phys. Lett 365 (2002) 279
- [10] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, Chem. Phys. Lett 365 (2002) 279
- [11] A.A. Kaminskii, Laser Crystals, Their Physics and Properties, Springer-Verlag Ed, Berlin, 1990
- [12] A.A. Kaminskii, Cristalline lasers, CRC press (2000)
- [13]B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth, Interscience Publishers (1965)
- [14] Tkachuk, S.E. Ivanova, M.F. Joubert, Y. Guyot, Optics and Spectroscopy, 97(2) (2004) 251

## **Chapitre II**

**Techniques expérimentales  
d'élaboration, d'absorption et  
d'émission**

## II-1. Structure cristallographique des fluorites

Le réseau des fluorures alcalino-terreux de type  $MF_2$  ( $M = \text{Cd}, \text{Sr}$ ) possède la structure "fluorine", qui est celle de la fluorine naturelle  $\text{CaF}_2$ . Il s'agit de la structure cubique à face centrée (Figure II-2), dont le groupe d'espace est  $O_5^h$  ( $Fm\bar{3}m$ ). Dans cette structure, la maille élémentaire, de côté  $a$ , contient quatre ions  $M^{2+}$  et huit ions fluorure  $F^-$ . Elle comporte donc quatre motifs  $MF_2$ .

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

$$\text{Pour CdF}_2 \quad a = 5.39 \text{ \AA} \quad [1]$$

$$\text{Pour SrF}_2 \quad a = 5.80 \text{ \AA} \quad [2]$$

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

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

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

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

## II-2. Caractère multi-sites des cristaux MF<sub>2</sub>

Dans les cristaux MF<sub>2</sub> (M = Cd, Sr), les ions Er<sup>3+</sup> ont plusieurs environnements possibles d'où l'appellation multi-sites.

L'ion Er<sup>3+</sup> vient en substitution de l'ion M<sup>2+</sup>. Pour garder la neutralité électrique de la matrice, un ion F<sup>-</sup> se place en position interstitielle près de l'ion de terre rare. Dans ces matrices, plusieurs sites ont été identifiés (site C<sub>2v</sub>, C<sub>3v</sub>, C<sub>4v</sub>, O<sub>h</sub>), cependant le champ cristallin du site cubique n'est pas perturbé car l'ion F<sup>-</sup> est loin de l'ion de terre rare.

Remarquons que ces sites sont les sous-groupes de O<sub>h</sub>, on peut donc considérer les symétries basses comme une perturbation du groupe O<sub>h</sub> et qui lève plus ou moins complètement la dégénérescence du multiplet <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> de l'ion libre. Les ions Er<sup>3+</sup> peuvent également former des centres pairs (dimères), mais l'importance de ces centres diminue avec l'augmentation de la taille du cation de la matrice hôte de la série (Cd, Ca, Sr, Ba).

## II-3. Propriétés de la matrice BaF<sub>2</sub>

La matrice cristalline fluorée BaF<sub>2</sub> possède des propriétés optiques, structurales et thermomécaniques très remarquables.

De nos jours, ce matériau est très exploité du fait de sa transparence de l'U.V (0.15 μm) à l'infrarouge (9 μm) pour les composants optiques. Son paramètre de maille (a = 6.20 Å) est proche du silicium et ainsi trouve son application dans le domaine électronique comme un excellent isolant.

La matrice BaF<sub>2</sub> possède une structure cubique à faces centrées. Le paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X est a = 6.20 Å [1]. La maille élémentaire de côté a contient 4 ions Ba<sup>2+</sup> et huit ions fluore F<sup>-</sup>. Elle comporte donc quatre motifs BaF<sub>2</sub>. Le réseau peut être décomposé en trois sous réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes de côté a s'interpénètrent :

Chaque ion métallique Ba<sup>2+</sup> se trouve dans un champ à symétrie cubique O<sub>h</sub>. L'ion fluorure possède la symétrie tétraédrique car ses plus proches voisins sont quatre ions métalliques Ba<sup>2+</sup>.

Les énergies des phonons pour le BaF<sub>2</sub> est de 380 cm<sup>-1</sup>. La formation de clusters conduit à des bandes d'émission et d'absorption très larges comparables à celles que l'on trouve dans les verres. Ces bandes larges conviennent pour la réalisation des lasers

accordables. La matrice BaF<sub>2</sub> présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres.

### II-3-1. Caractéristiques physiques et structurales de la matrice fluorée BaF<sub>2</sub>

**Tableau II-1** : Caractéristiques physiques et structurales de la matrice BaF<sub>2</sub>.

Matrice	BaF <sub>2</sub>
Structure	Cubique [1]
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	O <sub>5</sub> <sup>h</sup> [ 1]
Paramètre de maille (Å°)	a = 6.20 Å° [1]
Nombre de motifs par maille	4 [1]
volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	162.9
Symétrie du site cationique par l'ion Erbium	C <sub>4v</sub> [2]
Indice de réfraction	1 . 4 4 [ 3 ]
Energie maximale des phonons (cm-1)	3 8 0 [ 3 ]
Température de fusion ( ° C )	1 3 6 0 - 1 4 8 0 [ 3 ]
Conductivité thermique ( $\frac{W}{cm.K}$ )	9.7 [3]

## II-4. Technique d'élaboration des cristaux

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

### II-4-1. Technique de Czochralski

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

#### II-4-1-1. Principe de la méthode

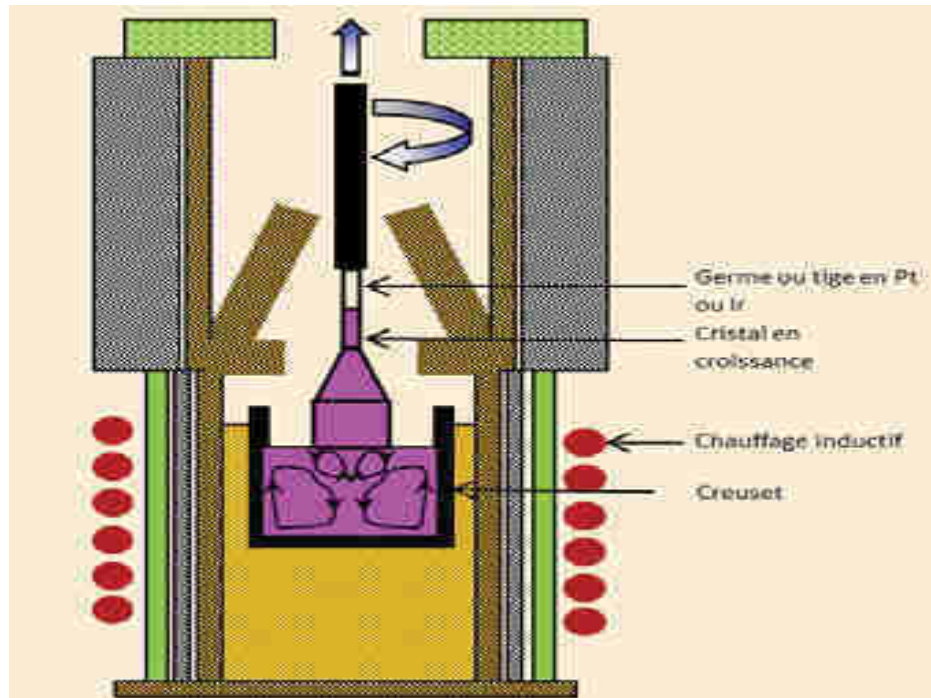
Un creuset en platine, iridium ou autre, contenant le mélange est placé dans un ensemble réfractaire pour limiter les pertes de chaleur et donc les gradients thermiques. Le creuset est chauffé par induction pour fondre la charge.

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

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

#### II-4-1-2. Avantages de la méthode

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



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

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

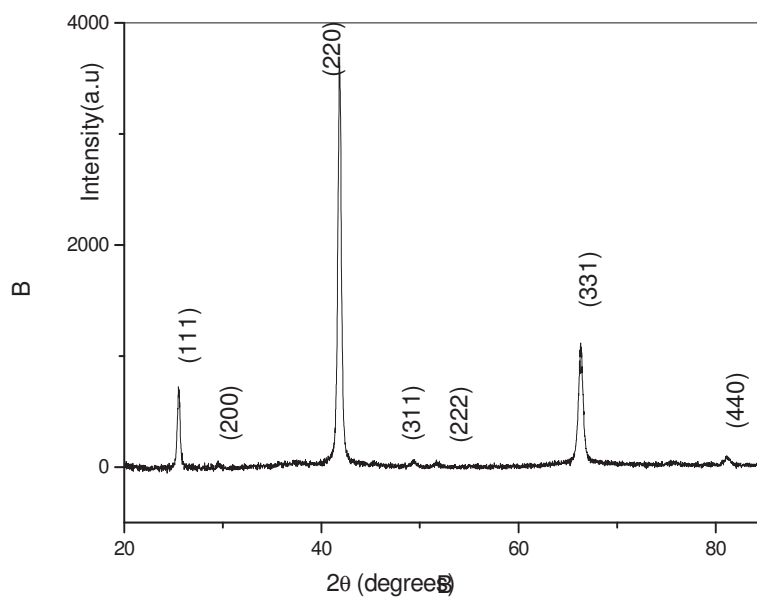
Le creuset à base conique en pointe permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier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

Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, en forme ou plusieurs cristaux simultanément (**Figure. II.2**). Parmi les cristaux pour l'optique, outre les fluorures ( $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ...), quelques monocristaux

d'oxydes peuvent également être obtenus par méthode Bridgman ( $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  .....).

## II-5. Spectre de diffraction des rayons X du cristal $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$

Le spectre de diffraction des rayons X (**figure II-2**) a été obtenu en utilisant un diffractomètre à poudre (philipsX'Pert Pro) en Bragg-Brentano. Le spectre de diffraction des rayons X du monocristal  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$  présente une série de raies intenses de diffraction situées à  $2\theta = 25.58^\circ$ ,  $2\theta = 29.45^\circ$ ,  $2\theta = 41.71^\circ$ ,  $2\theta = 49.24^\circ$ ,  $2\theta = 51.76^\circ$ ,  $2\theta = 66.20^\circ$  et  $2\theta = 80.95^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans: (111), (200), (220), (311), (222), (331) et (440). Ces pics de diffraction sont attribués à la structure cubique selon le fichier (JCPDS04-0452). Après le fit, la valeur du paramètre de la maille obtenue est  $a = 6.23 \text{ \AA}$  qui est en accord avec celle obtenue dans la littérature [1].



**Figure II-2:** Diagramme DRX du monocristal  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$

## II-6. Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission

### II-6-1. Spectres d'absorption à température ambiante

Un spectrophotomètre type Cary 500 (Figure II. 12) [4] a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption de la matrice BaF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> à température ambiante. Cet appareil possède un double monochromateur en doubles faisceaux dont la gamme de longueur d'onde s'étend de 175 nm à 3300 nm.

Les bandes passantes sont de l'ordre de 0.01 à 5 nm dans le domaine l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le proche infrarouge.

Le spectrophotomètre Cary 500 possède deux détecteurs, l'un est un photomultiplicateur (PM) R298 et l'autre est une photodiode au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface. Deux sources lumineuses permettent l'excitation : une lampe à arc au deutérium pour la gamme spectrale UV-Visible et une lampe halogène de tungstène pour la gamme Visible – proche infrarouge. Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm<sup>3</sup> peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm, il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm).

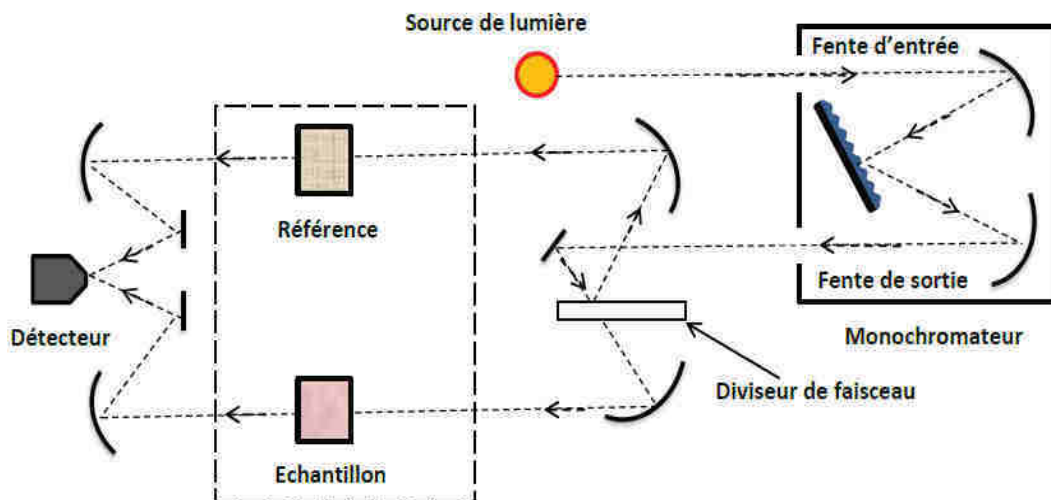
Les signaux détectés sont respectivement  $I_T(\lambda)$  pour la voie de mesure et  $I_0(\lambda)$  pour la voie de référence. Les deux signaux permettent de calculer la densité optique  $DO(\lambda)$  :

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

A l'aide d'un spectrofluorimètre de luminescence de type Perkin Elmer LS-50B travaillant dans le domaine spectral 200-900 nm (Figure II. 12) [4], nous avons pu enregistrer les spectres d'émission et d'excitation. 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.



(a)



(b)

**Figure II.3:** Spectrophotomètre Cary 500 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  (2%)) (a) Photographie de l'appareillage, (b) Schéma de principe.

### Spécifications de la LS-50B:

Le Perkin-Elmer LS-50B est un spectromètre de luminescence destiné à mesurer de la fluorescence, la phosphorescence etc...

\* 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 modifiée pour fonctionner à environ 650 nm. Photomultiplicateur R928 pour un fonctionnement jusqu'à 900 nm.

- \* détecteur de Référence : photomultiplicateur avec réponse S5 modifiée pour fonctionner à environ 650 nm.
- \* Monochromateurs : de type Monk-Gillieson couvrent les plages suivantes : Excitation 200-800 nm, Émission 200-650 nm avec photomultiplicateur standard, 200-900 nm avec option photomultiplicateur R928.
- \* Filtres d'émission : coupure (passe-haut) filtres à 290, 350, 390, 430 et 515 nm.
- \* Passe-bande spectrale : Les fentes d'excitation (de 2,5 à 15,0 nm) et des fentes d'émission(2,5 à 20,0 nm) peut être modifiée et sélectionné par incréments de 0,1 nm.

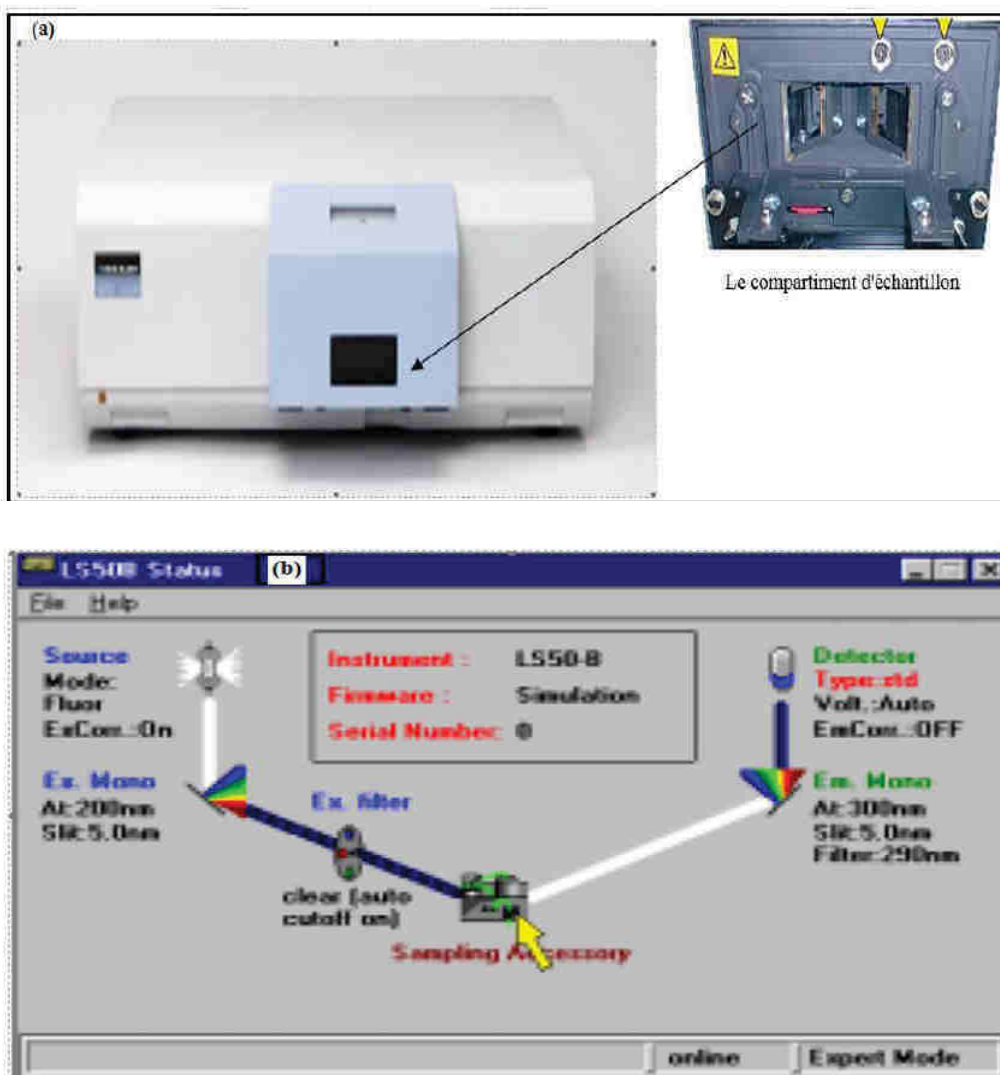


Figure II. 4: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B,

- (a) Schéma de l'appareillage,
- (b) Principe de fonctionnement.

Pour les spectres de luminescence de type up-conversion et pour irradier les échantillons, on utilise une source lumineuse de type laser Ti : saphir modèle Cohérent 890, c'est un laser à l'état à solide accordable sur un vaste domaine de longueur d'onde s'étendant de 690 à 1100 nm. Le milieu actif est le saphir cristallin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contenant environ 0.1% en masse de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Le titane est présent en tant qu'ion de transition à l'état trivalent  $\text{Ti}^{3+}$  et l'effet laser se produit entre les niveaux d'énergie de cet ion. Ce laser présente un autre avantage, puisqu'il peut fonctionner aussi bien en mode continu (CW) qu'en mode pulsé. Dans le mode CW, le laser à Ti : saphir peut être pompé par un laser CW à argon ionisé, et peut fournir une puissance de 5W. Dans le mode pulsé, le pompage est en générale obtenu à l'aide d'un laser pulsé YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  et on peut obtenir une énergie d'impulsion de 100 mJ. La fluorescence est émise de façon isotrope par l'échantillon, mais elle est recueillie à  $90^\circ$  de la direction du faisceau de pompe, de façon à ne pas saturer le détecteur. Un jeu de lentilles permet de collecter la fluorescence émise dans un angle solide autour de cette direction et de la focaliser sur les fentes d'entrée d'un monochromateur. Les spectres d'émission sont ensuite visualiser et enregistrer à l'aide d'un analyseur de spectres optique (OSA).

### II-6-2. Spectres de déclin de fluorescence

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

**Références :**

[1] S.Radtke, American Mineralogist, 29(1974)885

[2] C.A.Morrisson and R.P. Leavitt, Handbook on the and chemistry of rare earth  
,46(5)(1982)624.physics

[3] D.Hahn,optical materials, 4(2014)45

[4] F.Bendjedaa, these univ-Annaba, 2015

# **Chapitre III**

**Formalisme de Judd – Ofelt**

### III- Formalisme de Judd-Ofelt

En 1962, Judd et Ofelt [1, 2] ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiatives entre les niveaux d'énergie 4f des ions de terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Pour le couple (matrice – ion dopant terre rare), les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  de la théorie de Judd-Ofelt sont calculés à partir d'un spectre d'absorption enregistré à température ambiante. Les 03 paramètres rendent compte de l'action du champ cristallin sur l'ion dopant. Cette théorie a permis l'accès à plusieurs grandeurs physiques : probabilités de transition radiative, durée de vie radiative de certains niveaux émetteurs de l'ion dopant terre rare, rapports de branchement, section efficace d'émission. La connaissance de ces grandeurs est capitale pour les applications lasers souhaitées. Cette théorie suppose également une équipartition des populations dans les différents sous-niveaux Stark c'est-à-dire un faible éclatement de chaque multiplet sous l'effet du champ cristallin comme c'est le cas des matrices fluorées, bromées..... L'analyse de Judd-ofelt est décrite abondamment dans la littérature scientifique [3], [4].

#### III- 1. Forces de transitions dipolaires magnétiques

La force d'une transition entre deux multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L_{J'}$  d'états respectifs  $|4f^n \alpha [L, S] J\rangle$  et  $|4f^n \alpha' [L', S'] J'\rangle$  notée S peut se décomposer en deux termes un terme dipolaire magnétique (DM) et un terme dipolaire électrique (DE) [5].

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

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

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

Les valeurs des forces de transition  $S^{DM}$  dipolaire magnétiques ne dépendent pas de la matrice hôte mais seulement de l'ion terre rare. Ces valeurs de l'ion de terre rare sont tabulées dans certains ouvrages spécialisés. On peut les déduire à partir du même ion inséré dans une autre matrice.

### III-2. Forces des transitions dipolaires électriques

Selon Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux  $\alpha J$  et  $\alpha' J'$  est donnée par la relation.

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

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

\*La force de transition dipolaire électrique calculée est donnée par l'expression suivante :

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

Où  $\left\langle 4F^n \alpha [L, S] J \left| U^{(t)} \right| 4F^n \alpha' [L', S'] J' \right\rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang  $t$ , l'article de Weber [6], Carnall et al [7] ont réussi à connaître la procédure de calcul de ces différents éléments et leurs valeurs suivant les états propres. Ces éléments dépendent de l'ion de terre rare et de la transition considérée, mais ne dépendent pas de la matrice d'accueil.

- La force de transition dipolaire mesurée est donnée par l'expression suivante:

$$S_{JJ'}^{mes} = \left( \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right) \left( \frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III. 4})$$

$h$ : constante de Planck

$c$ : vitesse de la lumière

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

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

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

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

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

Où :

L : épaisseur de l'échantillon.

DO: la densité optique.

N : la concentration des ions dopants.

Où L est l'épaisseur de l'échantillon

\* La force de transition dipolaire électrique mesurée  $S_{JJ'}^{DEmes}$  est déduite de la formule III-7 :

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

- Les forces de transition dipolaire électrique mesurée (III-7) sont comparées aux forces de transition dipolaire électrique calculée (III-3). A l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés pour égaler les forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et  $S_{JJ'}^{DEcal}$ , nous pouvons obtenir les paramètres  $\Omega_i$  de Judd-Ofelt.
- La qualité de l'ajustement peut s'exprimer en termes d'écart-type :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q ((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q - p}} \quad (\text{III-8})$$

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

- L'écart –type peut être de quelques ordre de grandeur, cela peut provenir d'une part de l'hypothèse d'équipartition des populations des sous niveaux Stark et d'autre part aux incertitudes expérimentales liées à la concentration en ions actifs surtout.

Une fois les paramètres  $\Omega_t$  de Judd-Ofelt sont déterminés et sachant les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^{(t)}$ , nous avons déterminé les forces de transition dipolaire électrique (III-3) pour toutes les transitions et obtenir ainsi les probabilités de transition radiative pour l'émission spontanée.

### III-3 : Détermination des paramètres $\Omega_t$

Pour trouver les valeurs de  $\Omega_t$ , un ensemble de transitions du système (ion +matrice) doit être Considéré. Un spectre expérimental d'absorption à l'ambiante doit être enregistré, traduisant toutes les transitions depuis le niveau fondamental J vers une série de niveaux excités J'. La force de transition dipolaire électrique mesurée entre les multiplets  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S'+1}L'_J$  peut être déduite de la section efficace d'absorption intégrée sur tout le domaine de longueur d'onde de la transition  $[\lambda_1, \lambda_2]$ . Les paramètres  $\Omega_t$  de Judd-Ofelt ont la même unité que les forces de transition et sont de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

### III-4. Règles de sélections des transitions optiques

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie  $^{2S+1}L_J$ , transitions régies par des règles de sélection. L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [8-9] : les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques.

Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée 4f5d. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelées *transitions dipolaires électriques forcées*. En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [1], [2], [9] décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection suivantes :

Les transitions dipolaires électriques forcées :

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta L \leq 6 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 6 \quad (\text{III.9})$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont définies par :

$$\begin{aligned} \Delta l = 0 \quad (\text{Pas de changement de parité}) \quad \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

### III-5. Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt

La théorie de Judd-Ofelt permet l'accès aux grandeurs suivantes.

♦ La probabilité d'émission spontanée se déduit des équations (III-1 et III-3) :

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \left( \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III-11})$$

La connaissance des  $A_{JJ'}^{Tot}$  permet de prévoir et de comprendre les processus (radiatifs et non radiatifs) dont sont le siège les matériaux lasers dopés par les ions de terres rares. Weber [6] fut l'un des premiers à calculer ces probabilités de transition radiative pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans  $\text{LaF}_3$  à partir de la durée de vie radiative.

L'efficacité quantique d'un niveau  $^{2S+1}L_J$  est le rapport entre le nombre de photons émis par ce niveau et le nombre d'ions portés dans l'état J [10].

♦ La durée de vie radiative:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III-12})$$

Le rapport de branchement.  $\beta(J \rightarrow J')$ , rend compte de la probabilité qu'à un niveau de se désexciter vers un niveau d'énergie inférieure en particulier. Il s'exprime en % et la somme des rapports de branchement calculés pour un niveau est égale à 1. Pour une désexcitation de  $J'$  vers J :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (\text{III-13})$$

### III-6 : Éléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang  $t$  sont calculés entre les niveaux (S,L,J) dans l'approximation du couplage LS pur dans le livre de Judd [1,2]. Ces éléments de matrice réduits  $\langle 4f^N \alpha SL \| U^t \| 4f^N \alpha' S' L' \rangle$  sont aussi tabulés dans le livre de Kaminski [11-12], permettent le calcul des forces de transition dipolaire électrique  $S_{JJ'}^{DE}$ . Le tableau (III- 1), rassemble les carrés des éléments de matrice réduits de  $U^{(t)}$  ( $t$  prend les valeurs 2, 4, 6) obtenus entre le niveau fondamental  ${}^4I_{15/2}$  et les niveaux excités  ${}^{2S'+1}L'_J$  de l'ion  $Er^{3+}$ .

**Tableau III-1:** Carrés des éléments de matrice réduits  $\left| \langle 4f^2 \alpha [SL]J \| U^{(t)} \| 4f^2 \alpha' [S' L'] J' \rangle \right|^2$  et  $\left| \langle 4f^2 \alpha [SL]J \| \bar{L} + 2\bar{S} \| 4f^2 \alpha' [S' L'] J' \rangle \right|^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  ${}^4I_{15/2}$  et les multiplets excités  ${}^{2S'+1}L'_J$  de l'ion  $Er^{3+}$  [11-12].

${}^{2S+1}L_J$	${}^{2S'+1}L'_J$	$\left  \langle \  U^{(2)} \  \rangle \right ^2$	$\left  \langle \  U^{(4)} \  \rangle \right ^2$	$\left  \langle \  U^{(6)} \  \rangle \right ^2$	$\left  \langle \  \bar{L} + 2\bar{S} \  \rangle \right ^2$
${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	0,01950	0,11734	1,43164	18,91644
	${}^4I_{11/2}$	0,02536	0,00012	0,39961	0
	${}^4I_{9/2}$	0	0,15664	0,00662	0
	${}^4F_{9/2}$	0	0,55336	0,46835	0
	${}^4S_{3/2}$	0	0	0,22780	0
	${}^2H(2)_{11/2}$	0,71182	0,40974	0,08618	0
	${}^4F_{7/2}$	0	0,14729	0,62878	0
	${}^4F_{5/2}$	0	0	0,22420	0
	${}^4F_{3/2}$	0	0	0,12133	0
	${}^2H(2)_{9/2}$	0	0,01869	0,22025	0

Dans le cas de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , le nombre des éléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique non nuls est très limité. En tenant compte des règles de sélection, la seule transition ayant lieu à partir du niveau fondamental  $^4I_{15/2}$ , présentant une composante dipolaire magnétique  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ .

### III- 7 : Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

Les ions de terres rares excités par un rayonnement électromagnétique se désexcitent de manière radiative (émission de photon) mais également par différents phénomènes nonradiatifs. De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [13-14] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

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

#### I-7-1.Absorption

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

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

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

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

$DO(\lambda)$ : la densité optique.

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

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

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

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

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

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

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

### III-7-2. Emission spontanée

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

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

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (\text{I-17})$$

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

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

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

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

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

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

### I-7-3. Emission stimulée

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

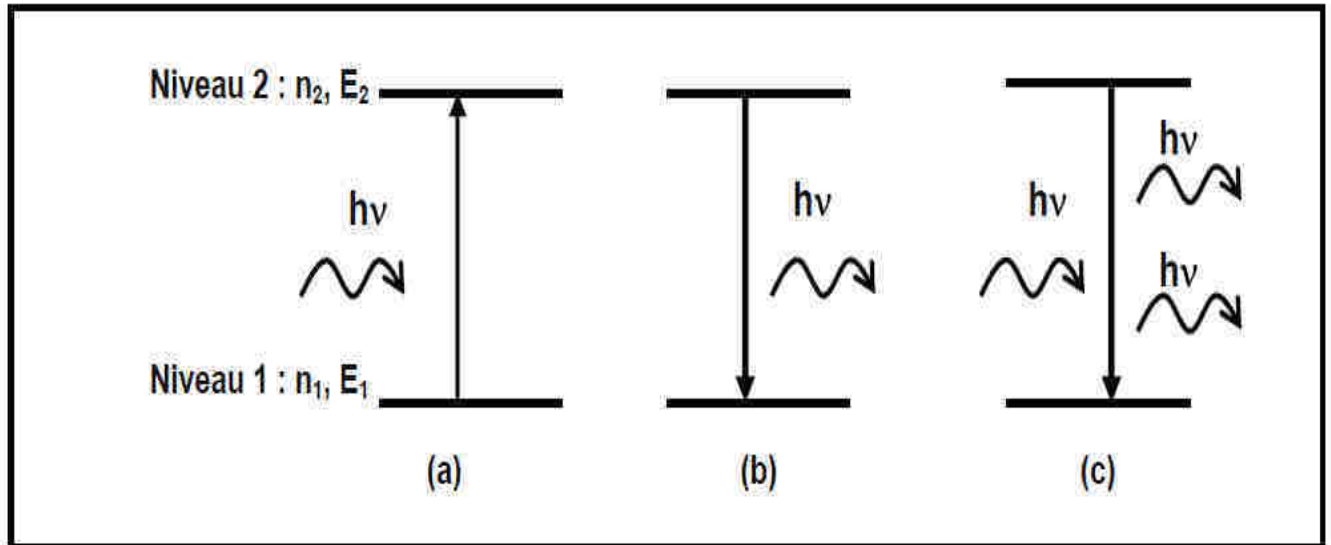
L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée. Pour être efficace, il faut que:

- **l'émission stimulée domine l'absorption.** Par conséquent, il faut que  $N_2 \gg N_1$  ( $N_1$ ,  $N_2$  la population des niveaux 1 et 2) c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.
- **l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée**, ce qui est le cas si la densité de flux de photons  $\rho(\nu)$  est élevée. Pour cela, le milieu amplificateur doit être placé dans une cavité laser composée de deux miroirs parallèles, l'un étant réfléchissant à 100% et le second à 95-99 %, à la longueur d'onde laser. Sous une excitation optique ou électrique, le matériau laser émet un rayonnement, qui est amplifié dans la cavité laser. En sortie du miroir transmettant à 1-5 %, un faisceau de lumière intense et cohérente est obtenu.

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

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

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



**Figure I- 4:**

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

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

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

### III-8. Calibrage des spectres d'émission en section efficace d'émission

Les spectres d'émission sont toujours tracés en intensités relatives et peuvent être calibrés en section efficace d'émission. Pour se faire, on utilise la méthode suivante:

#### Méthode de Füchtbauer-Ladenburg (F-L)

La méthode (F-L) nécessite l'enregistrement d'un spectre d'émission.

La section efficace d'émission se déduit du rapport de branchement  $\beta$  de la transition considérée et de la durée de vie radiative  $\tau_{\text{rad}}$  du niveau émetteur en tenant compte du facteur de forme de la raie d'émission  $g(\lambda)$ [12]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta\lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} g(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III-22})$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau et  $c$  la vitesse de la lumière. Le facteur de forme de la raie en émission se déduit du spectre d'émission tracé en intensité relative  $I(\lambda)$  de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

### Références :

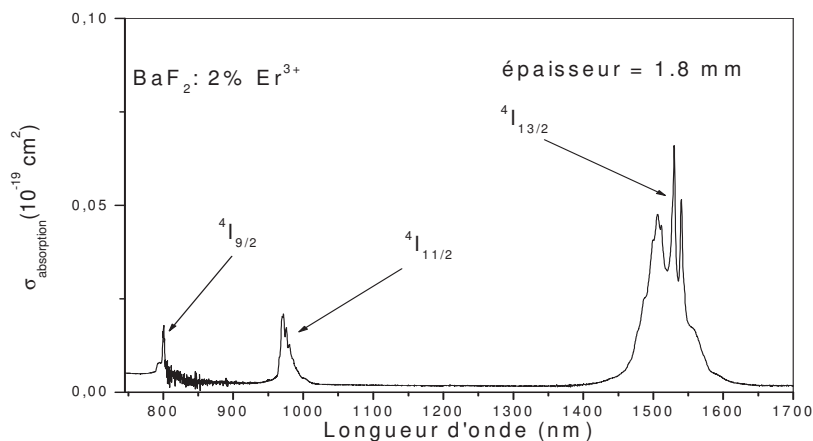
- [1] Judd.B.R, Phys.Rev, 127(1962)750.
- [2] Ofelt.G.S, Jour.Phys.Chem, 37(1962)51
- [3] A.A. Kaminski, Laser Crystals .Their Physics and Properties ( Springer-Verlag,Berlin, 1990).
- [4] M.J. Weber, Phys Rev.157,262(1967).
- [5] Wybourne.B.G, Spectroscopic Properties of Rare Earths(Interscience New York), (1965).
- [6] Weber.M.J, Varitimos.T.E, Matsinger.B.H, Phys.Rev.B, 8(1973)47.
- [7] Carnall.W.T, Fields.P.R, Wybourne.B.G, J.Chem.Phys, 42 (1965)3797.
- [8] Hellwege.K.H, Ann .Physik, 4(1949)95. [9] Carnall.W.T, Fields.P.R, Rajnak.K, J.Chem.Phys, 49(1968)4412
- [9] Carnall.W.T, Fields.P.R, Rajnak.K, J.Chem.Phys, 49(1968)4412.
- [10] Auzel.F, handbook on the Physics and Chemistry of rare earths, 22(1996)507.
- [11] Kaminski.A.A, Laser Crystals: Their Physics and Properties ( Springer-Verlag, Berlin), (1990).
- [12] Kaminski.A.A, Li.L, Phys.Stat.Sol.(a), 26(1974) 593.
- [13] B. R. Judd, Phys. Rev.127 (1962) 750
- [14] G.S. Ofelt, J. Phys. Chem. 37 (1962) 511

# **Chapitre IV**

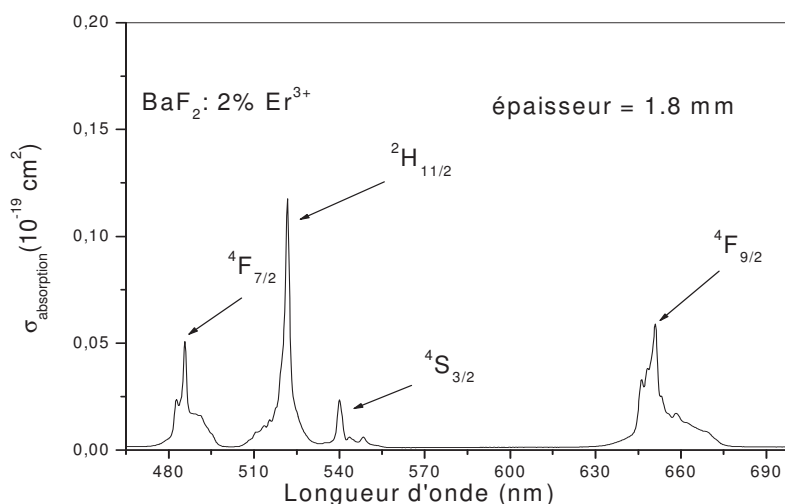
## **Résultats expérimentaux et interprétation**

### IV-1. Spectres d'absorption de $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$

Le spectre d'absorption du monocristal  $\text{BaF}_2$  dopé par des ions  $\text{Er}^{3+}$  d'épaisseur 1.8 mm est enregistré à température ambiante dans le domaine spectral de 300 à 1700 nm. Comme cette matrice est isotrope ; un seul spectre d'absorption est enregistré en lumière non polarisée. Le spectre est divisé en deux domaines : le domaine infra-rouge de 700-1700 nm (figure IV-1), composé de larges bandes d'absorptions des ions  $\text{Er}^{3+}$  et le domaine Visible de 470 à 690 nm (figure IV-2), marquée par des bandes fines, bien structurées et très rapprochées. Le domaine Infra-rouge est caractérisé par les transitions entre le niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  et les niveaux excités  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ . Le domaine Visible correspondant à l'absorption à partir de l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  vers les différents multiplets des ions  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ).



**Fig IV-1:** Spectre d'absorption dans la région IR à température ambiante de  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ .



**Fig IV-2:** Spectre d'absorption dans la région VIS à température ambiante de  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ .

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

$\int \sigma_{abs} d\lambda$  des transitions  $^4I_{15/2}$  vers les différents niveaux excités  $^{2S+1}L_J$  de l'ion  $Er^{3+}$ .

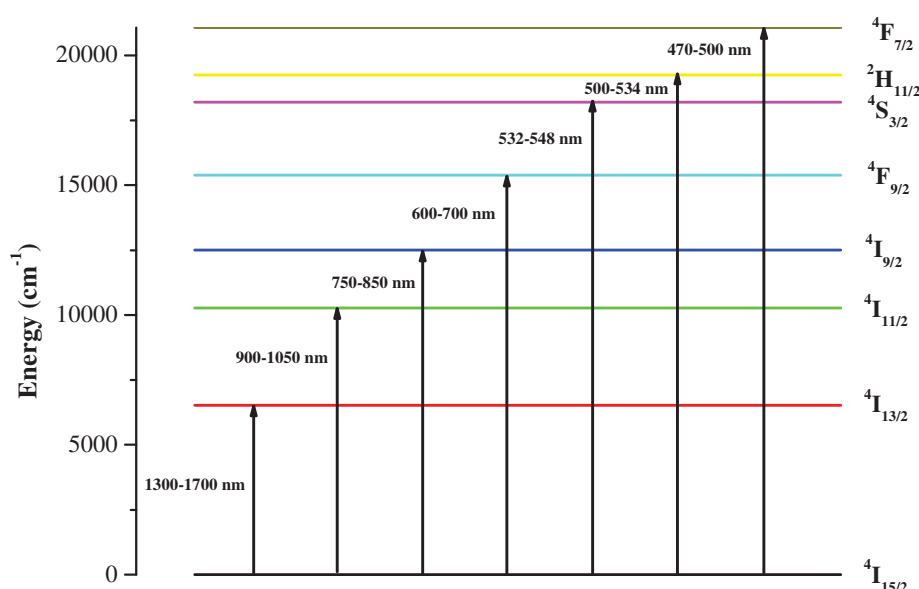
Dans le cas de l'ion  $Er^{3+}$  dans une matrice à base de fluor, l'effet du champ cristallin est plus faible que dans le cas d'une matrice à base d'oxygène, en raison de l'état de valence des ions ligands  $F^-$ ; ce qui conduit à un éclatement faible des sous niveaux Stark et l'hypothèse d'équipartition des populations se trouve approximativement justifiée.

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

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

tableau IV-1.

Nous avons pris comme indice de réfraction moyen de  $BaF_2$ ,  $n = 1,45$  [1] et comme paramètre de maille  $a = 6.20 \text{ \AA}$  [2].



**Figure IV.3:** Domaine de longueur d'onde d'absorption des différents multiplets de l'ion  $Er^{3+}$  dans la matrice  $BaF_2$ .

**Tableau IV-1 :** Positions des bandes d'absorption  $\lambda$  (nm) et sections efficaces intégrées

$\int \sigma_{abs} d\lambda$  des différents multiplets  $^{2S+1}L_J$  (visibles et Infrarouge) du cristal  $BaF_2 : 2\%Er^{3+}$

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

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

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

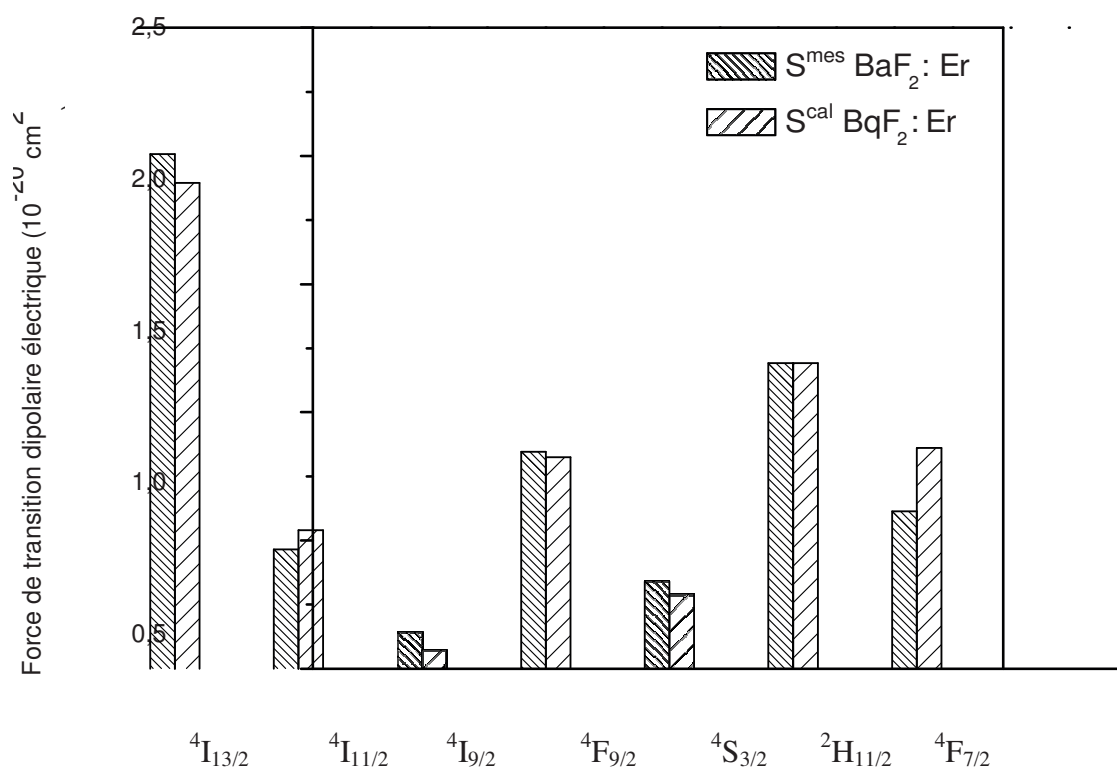
Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	$(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ ( $10^{-20} cm^2$ )	$(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ ( $10^{-20} cm^2$ )
$^4I_{15/2} \rightarrow$			
$^4I_{13/2}$	1518	2.04	1.93
$^4I_{11/2}$	975	0.52	0.53
$^4I_{9/2}$	802	0.24	0.16
$^4F_{9/2}$	653	1.14	1.13
$^4S_{3/2}$	543	0.19	0.29
$^2H_{11/2}$	520	1.18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

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

Les forces de transitions mesurées  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  sont utilisées pour obtenir les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  qui sont caractéristiques d'une combinaison d'ion  $TR^{3+}$  matrice hôte donnée, en tenant compte des sept premières transitions. A l'aide du logiciel de calcul Mathcad professionnel 2000, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pour accéder aux paramètres de Judd-Ofelt

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

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



**Figure IV-4:** Forces de transition dipolaires électriques mesurée,  $(S^{DE})^{mes}$  et dipolaires électriques calculées  $(S^{DE})^{cal}$  des sept premiers multiplets de l'ion  $Er^{3+}$  dans la matrice  $BaF_2 : 2\% Er^{3+}$

Le tableau IV.3 récapitule les valeurs des paramètres  $\Omega_i$  obtenues avec celles trouvées dans la littérature scientifique [3] aussi bien pour les matrices fluorures qu'oxydes. Nous remarquons que les matrices fluorées connaissent de faibles valeurs du paramètre  $\Omega_2$ , par contre les oxydes présentent des valeurs de  $\Omega_2$  relativement élevées. L'environnement local de l'ion de terre rare dans la matrice d'accueil influence la valeur du paramètre  $\Omega_2$ . Ce paramètre est aussi lié à l'asymétrie de la structure de coordination, à la polarisabilité des ions ligands et ainsi qu'à la nature de la liaison [4].

**Tableau IV.3** : Valeurs des paramètres de  $\Omega_i$  de Judd-Ofelt des matrices fluorures et oxydes dopées  $\text{Er}^{3+}$ .

$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	Matrice hôte	Référence
0.95	0.97	1.26	BaF <sub>2</sub>	Notre travail
0.87	3.44	9.47	CaF <sub>2</sub>	[5]
0.905	2.47	4.92	LiGdF <sub>4</sub>	[6]
1.932	0.729	1.953	KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	[7]
4.451	1.614	1.158	Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	[8]
5.50	1.96	2.34	YbVO <sub>4</sub>	[9]
6,52	2.22	2.53	YAl <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[10]

Quant aux valeurs des paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , elles sont plutôt liées à la rigidité du milieu d'accueil dans lequel sont introduits les ions actifs de terre rare. Leurs valeurs occupent un certain domaine et ceci est vrai pour les fluorures que pour les oxydes. Le paramètre  $\Omega_2$  est particulièrement lié aux effets de courtes distances alors que les paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  sont plutôt liés aux effets de grandes distances et caractérisent des propriétés macroscopiques.

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

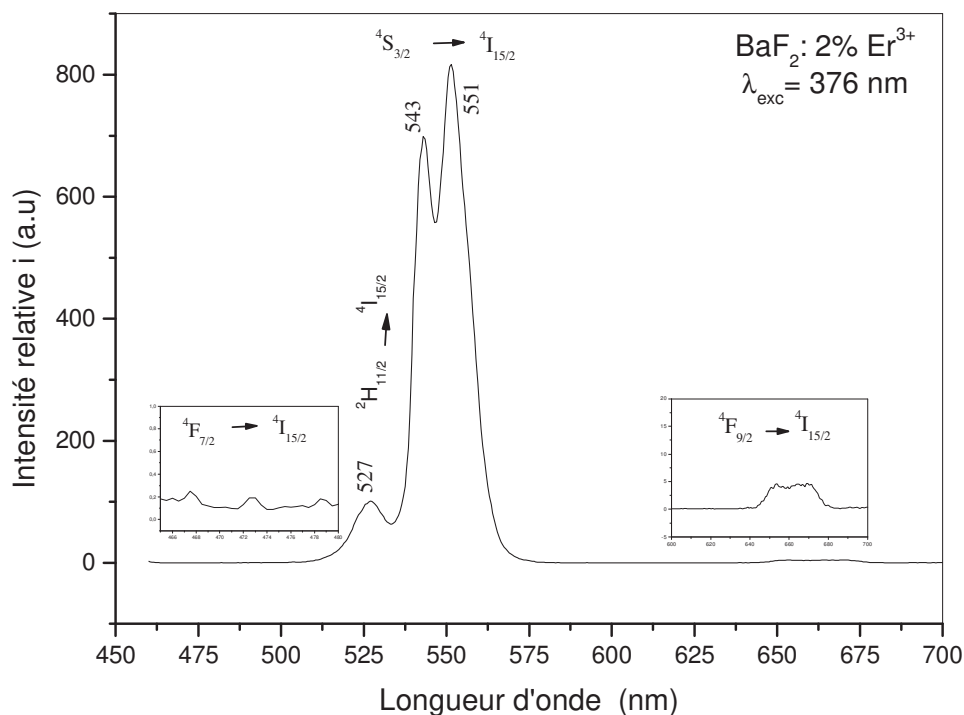
**Tableau IV-4:** Probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques ( $A_{DE}$ ) et dipolaires magnétique ( $A_{DM}$ ), rapports de branchement  $\beta$  et durées de vie radiative trad associés aux multiplets de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans BaF<sub>2</sub>.

Transitions	$\lambda(nm)$	$A_{DE}(s^{-1})$	$A_{DM}(s^{-1})$	Rapport de Branchement( $\beta$ )	Durée de vie radiative $\tau_{rad}$ ( ms )
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1518	74.90	30.72	1	9.47
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\rightarrow {}^4I_{13/2}$	975 2728	89.77 12.27	0 6.89	0.824 0.176	9.18
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\rightarrow {}^4I_{13/2}$ $\rightarrow {}^4I_{11/2}$	802 1700 4511	59.28 34.94 0.57	0 0 0.96	0.619 0.365 0.016	10.45
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\rightarrow {}^4I_{13/2}$ $\rightarrow {}^4I_{11/2}$ $\rightarrow {}^4I_{9/2}$	653 1146 1976 3518	768.67 34.30 40.64 0.79	0 0 4.72 2.04	0.92 0.04 0.04 0	1.17
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\rightarrow {}^4I_{13/2}$ $\rightarrow {}^4I_{11/2}$ $\rightarrow {}^4I_{9/2}$ $\rightarrow {}^4F_{9/2}$	543 846 1227 1685 3234	847.23 342.17 26.25 38.98 0.40	0 0 0 0 0	0.67 0.27 0.06 0.031 0	0.79
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\rightarrow {}^4I_{13/2}$ $\rightarrow {}^4I_{11/2}$ $\rightarrow {}^4I_{9/2}$ $\rightarrow {}^4F_{9/2}$ $\rightarrow {}^4S_{3/2}$	520 791 1115 1481 2557 12221	1329 45.61 24.02 28.96 3.67 0.02	0 47.59 6.11 0.50 0.10 0	0.89 0.06 0.02 $2.542 \cdot 10^{-3}$ $2.542 \cdot 10^{-3}$ 0	0.67
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\rightarrow {}^4I_{13/2}$ $\rightarrow {}^4I_{11/2}$ $\rightarrow {}^4I_{9/2}$ $\rightarrow {}^4F_{9/2}$ $\rightarrow {}^4S_{3/2}$ $\rightarrow {}^2H_{11/2}$	487 717 972 1240 1914 4691 7614	1919 211.07 119.31 81.10 2.14 0.01 0.34	0 0 0 8.78 9.32 0 0	0.816 0.09 0.051 0.038 $4.877 \cdot 10^{-3}$ 0 0	0.42

## IV-2. Spectres d'émission de BaF<sub>2</sub> : 2%Er<sup>3+</sup>

Nous avons enregistré un spectre de fluorescence du monocristal de BaF<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> (2%), en utilisant la longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 376$  nm dans le domaine électromagnétique 400 -700 nm (**figure IV.5**). Les bandes d'émission appartiennent aux transitions internes  $4f-4f$  des ions Er<sup>3+</sup>, apparaissent dans le spectre. Le spectre est marqué par une bande à 551 nm et par deux autres situées autour de 485 (bleue) nm et 650 nm (rouge). La bande intense est attribuée à l'émission des deux niveaux Stark du multiplet  ${}^4S_{3/2}$  vers le niveau fondamental

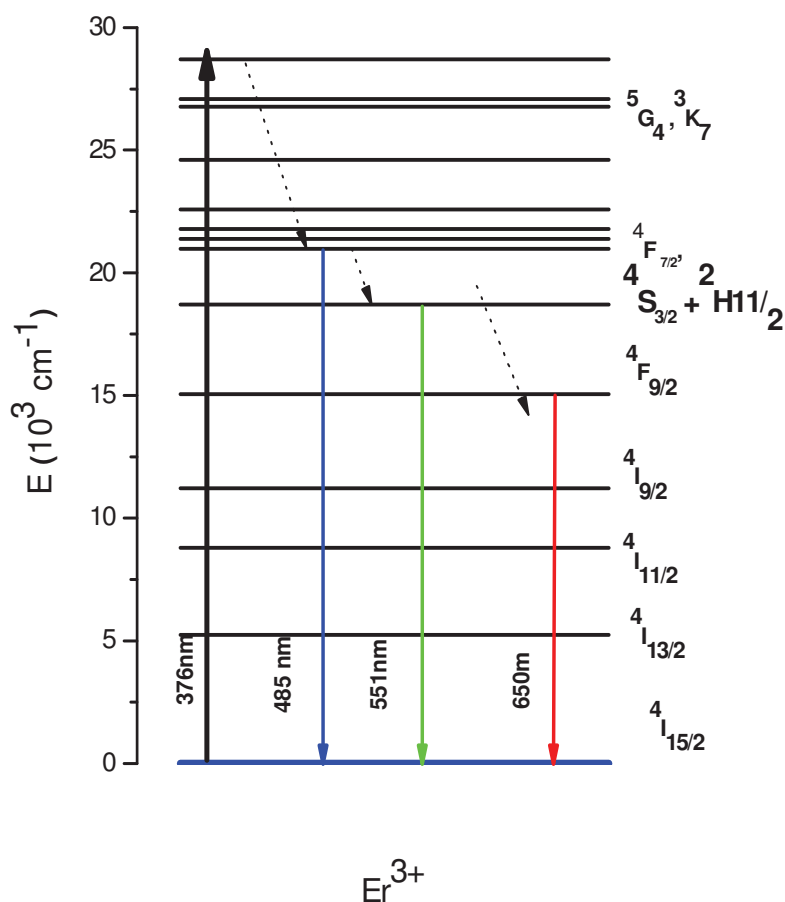
$^4I_{15/2}$  qui émet dans le vert alors que les deux bandes de faible intensité bleue et rouge sont attribuées aux transitions  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  respectivement.



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

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

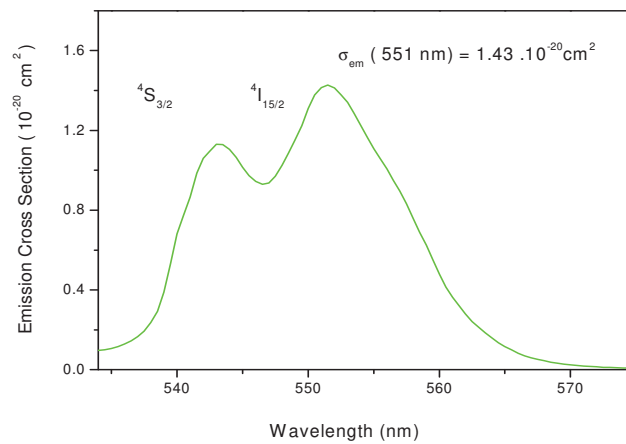
D'après ce diagramme (**figure IV- 6**), sous une excitation à 376 nm le niveau  $^4G_{11/2}$  se peuple puis se désexcite par relaxation multi-phonons sur les états excités instables inférieurs  $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ , pour enfin peupler les deux niveaux thermalisés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



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

#### IV-2.2 Calibrage du spectre de fluorescence en unité de Section efficace

La matrice  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ , émet lorsqu'elle est excitée autour de 376 nm une fluorescence intense dans le vert provenant des multiplets  ${}^2\text{H}^{11/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2}$ . D'autres fluorescences Stokes moins intenses sont observées dans la gamme de longueur d'onde 400 - 700 nm (**figure IV-5**). Nous avons déterminé la section efficace d'émission autour de 541 nm du multiplet  ${}^4\text{S}_{3/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . A partir du spectre de fluorescence obtenu (figure IV – 5), il est alors possible, via la méthode de Füchtbauer-Ladenburg de remonter aux sections efficaces d'émission (**figure IV.7**). La section efficace maximale obtenue pour cette transition est importante  $\sigma_{em}(551\text{nm}) = 1,43 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ . La création d'une inversion de population est très favorable entre le sous niveau Stark du niveau  ${}^4\text{S}_{3/2}$  et le sous niveau Stark le plus élevé du niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ ; ce qui fait du matériau  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  un laser à 4 niveaux travaillant dans le vert.



**Figure IV – 7** : Spectre de section efficace d'émission du multiplet  $^4S_{3/2}$  obtenu par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

### IV-3. Coefficient de gain optique

Le coefficient de gain  $G(\lambda)$  à une longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la formule [2] suivante :  $G(\lambda) = N_2 \sigma_{em}(\lambda) - N_1 \sigma_{abs}(\lambda)$  (IV-1)

où  $\sigma_{abs}(\lambda)$  et  $\sigma_{em}(\lambda)$  sont les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $N_1$  et  $N_2$  sont la densité de population dans l'état fondamental et l'état excité, respectivement avec  $N = (N_1 + N_2)$ ,  $N$  étant la densité totale d'ions praséodyme ( $Pr^{3+}$ ).

La formule du coefficient de gain en fonction de  $\beta$ , où  $\beta$  est l'inversion de population définie comme  $\beta = N_2 / N$  [3], est :  $G(\lambda) = N[\beta \sigma_{em}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{abs}(\lambda)]$  (IV-2)

Si  $G$  est négatif, le flux sortant est plus faible que le flux entrant : le milieu est absorbant à la longueur d'onde  $\lambda$ . Pour observer l'effet laser, il faut qu'au contraire le milieu soit amplificateur : le gain doit être positif. Dans ce dernier cas, le milieu est dit actif.

Afin de préciser les choses, nous définissons la section efficace de gain comme étant :

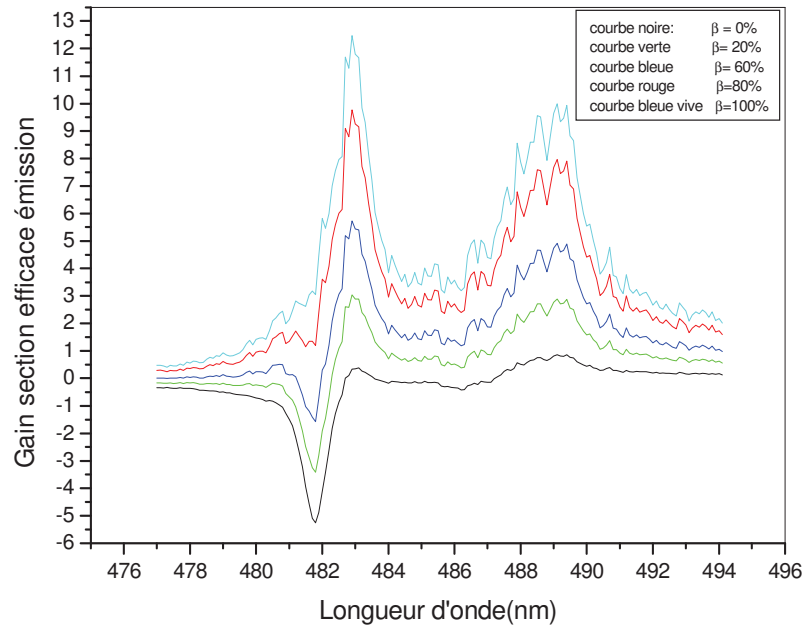
$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (IV-3)$$

Où  $\beta$  est la fraction de population dans l'état excité :

$$\beta = N_e / (N_e + N_f) \quad (IV-4)$$

Nous avons calculé la section efficace de gain  $\sigma_{gain}$  de la matrice  $BaF_2 : Er^{3+}$  pour différentes taux d'inversion de population  $\beta$  en fonction de la longueur d'onde.

Les Figures suivantes représentent l'évolution de la section efficace de gain ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) dans la matrice  $\text{BaF}_2 : \text{Er}^{3+}$  pour des fractions de population dans l'état excité variant de 0 à 100% en fonction de la longueur d'onde d'émission en nm.



**Figure IV-8.** Section efficace de gain de luminescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$

Dans le matériau  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ , les valeurs de section efficace est de l'ordre de quelques  $10^{-20} \text{ cm}^2$ , la section efficace a des valeurs élevées.

La courbe de gain en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  de la matrice  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$ , dans le domaine de 476 - 496 nm est illustrée sur la figure IV-8. Le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% pour  $\lambda = 483 \text{ nm}$ .

En traçant le spectre des sections efficaces de gain nous pouvons voir que le cristal  $\text{BaF}_2 : 2\% \text{Er}^{3+}$  est de bonne qualité optique, est susceptible d'être un bon candidat pour un l'effet laser dans ce domaine de longueur d'onde.

**Références:**

- [1] D.Hahn, optical materials, 4(2014)45
- [2] A. Bitam, S. Khiari, M. Diaf, H. Boubekri, E. Boulma, C. Bensalem, L. Guerbous, J.P. Jouart, optical materials, 82(2018)104-109
- [3] M. Brian. Walsh, Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices, Springer, 2006
- [4] K. Kadono, T. Yazawa, M. Shojiya, Y. Kawamoto J. Non-Cryst. Solids **274** (2000) 75
- [5] D.K. Sardar, R.C. Velarde-Montecinos, S. Vizcarra, Phys. Stat. Sol. (a) 136 (1993) 555
- [6] C. Li, Y. Zhang, X. Zhang, D. Miao, H. Lin, M. Tonelli, F. Zeng, J. Liu, Materials Sciences and Applications 2(8) (2011) 1161
- [7] S. Khiari, F. Bendjedaa, M. Diaf, Optics and Photonics Journal, 3 (2013) 13
- [8] Y. Ding, G. Zhao, X. Xu, J. Cryst. Growth 312 (2010) 2103
- [9] Y. Cheng, H. Zhang, K. Zhang, Z. Xin, X. Yang, X. Xu, W. Gao, D. Li, C. Zhao, J. Xu, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3963
- [10] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, Chem. Phys. Lett 365 (2002) 279

**Conclusion**

L'objectif principal de ce travail est l'étude des propriétés spectroscopiques de la matrice  $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$  pour détecter les émissions dans le domaine spectral visible. Le cristal  $\text{BaF}_2$  dont nous disposons est de bonne qualité optique. L'ion  $\text{Er}^{3+}$  est caractérisé par une large gamme de raies d'émission allant de UV au proche infrarouge en passant par de fortes émissions dans le bleu, le vert et le rouge. Ces émissions correspondent aux transitions  ${}^2\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}$  et  ${}^4\text{F}_{9/2}$  vers le niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivement..

Premièrement, nous avons enregistré des spectres d'absorption à température ambiante dans tout le domaine d'absorption des ions  $\text{Er}^{3+}$  allant du proche UV (200 nm) jusqu'au proche infra-rouge (au-delà de 1500 nm). Nous avons exploité ces spectres d'absorption en utilisant la théorie de Judd-Ofelt pour mesurer expérimentalement, en premier lieu, les forces de transitions dipolaires électriques. L'ajustement de ces forces de transitions moyennant les paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  dits de JO permet de calculer les mêmes forces selon un jeu de paramètres  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) donné. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus dans la littérature pour d'autres matrices dopées à l'Erbium et ont révélé un bon accord avec les matrices principalement fluorures. Les paramètres JO donnent ensuite accès aux propriétés radiatives des ions  $\text{Er}^{3+}$  incorporés dans le réseau cristallin de  $\text{BaF}_2$  comme les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents niveaux émetteurs de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

Les spectres d'émissions des ions  $\text{Er}^{3+}$  montrent une forte intensité d'émission verte et une très faible émission bleue et une faible émission rouge.

Ce travail nous a permis de mener une étude complète sur la spectroscopie de l'ion actif  $\text{Er}^{3+}$  dans les matrices  $\text{BaF}_2$  connue comme étant une matrice à faible énergie de phonons qui pourraient offrir des émissions dans le domaine visible et surtout le rouge et le vert