

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 spectroscopique d'une matrice cristalline fluorée  $\text{CaF}_2$  dopée par l'ion de terre rare praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}$ ) luminescent.

**Présenté par :**

**Cheloufi Ferial**

**Dirigé par :**

**Khiari Saidi**

**Jury de soutenance :**

Adjmi Sameh	Président	M.C.A	Université - El Tarf
Khiari Saidi	Rapporteur	Professeur	Université -El Tarf
Bouterfa Hayette	Examineur	M.C.B	Université -El Tarf

**Année Universitaire : 2021/2022**

**Dédicaces**

*Je tiens avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :*

*A mes chers parents.*

*A mes chers frères :Isshak,Ayoub .*

*A mes chères sœurs :Besma,Dounia ,Boutaina,Israa.*

*A ma meilleure amie :Maryam*

*A toute ma famille*

*A toute personne qui occupe une place dans mon cœur*

*En Fin a toute la promotion 2021/2022.*

*A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce  
travail*

## **Remerciements**

- Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur KHIARI SAIDI de l'Université d'El-Tarf de m'avoir donné l'opportunité d'entreprendre ce travail sur la spectroscopie optique des cristaux lasers solides dopés aux ions de terre rare. Mr KHIARI SAIDI m'a longuement aidé tout au long de la réalisation de ce mémoire de master 2.
- Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Dr Adjmi Sameh, enseignante et chercheuse à l'Université d'El-Tarf pour bien voulu accepter de présider ce jury de mémoire.
- Je suis très reconnaissante envers Dr Bouterfa Hayette du département de physique de l'Université d'El-Tarf d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.
- Je saisis cette opportunité pour remercier toute ma famille pour leur soutien et leur aide pendant la préparation de ce mémoire.

## Résumé :

Notre travail porte sur les propriétés optiques de l'ion actif praséodyme  $\text{Pr}^{3+}$  dans une matrice cristalline fluorée  $\text{CaF}_2$ . Cette matrice  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  a été élaborée par la méthode de Czochralski.

Les spectres d'absorption et d'émission de la matrice  $\text{CaF}_2 : 2.8 \% \text{Pr}^{3+}$  sont enregistrés à température ambiante. L'analyse de Judd - Ofelt a été exploitée pour accéder aux trois paramètres phénoménologiques ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ ) et aux forces de transition mesurées  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  et calculées  $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ .

L'intensité de ces paramètres phénoménologiques pour  $\text{CaF}_2 : 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  sont  $\Omega_2 = 1.15$ ,  $\Omega_4 = 3.6$  et  $\Omega_6 = 10$  en  $(10^{-20} \text{cm}^2)$ . L'ajustement entre les forces de transitions mesurées et calculées a été réalisé par la méthode des moindres carrées.

Les valeurs des paramètres  $\Omega_t$  ont conduit au calcul des probabilités de transition radiatives, aux durées de vie radiatives des principaux niveaux émetteurs de l'ion actif  $\text{Pr}^{3+}$  et aux rapports de branchement des différentes transitions.

Les spectres d'émission ont été calibrés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Fuchtbauer-Ladunburg. La valeur de la section efficace maximale est d'émission bleue de la matrice hôte  $\text{CaF}_2 : 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  est  $\sigma_{ém}(489\text{nm}) = 4.71 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$  pour la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . Cette valeur élevée peut faire de la matrice un bon candidat pour une éventuelle émission laser dans le visible et principalement dans le bleu.

## Abstract:

Our work is devoted to the optical properties of the active praseodymium  $\text{Pr}^{3+}$  ion in a fluorinated crystal sample  $\text{CaF}_2$ .  $\text{CaF}_2$ : 2.8%  $\text{Pr}^{3+}$  is elaborated by the Czochralski method.

The absorption and emission spectra of the  $\text{CaF}_2$ : 2.8%  $\text{Pr}^{3+}$  matrix are recorded at room temperature. Judd - Ofelt analysis was exploited to access to the three phenomenological parameters ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  and  $\Omega_6$ ), the measured transition strength  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  and calculated  $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ .

. The intensity of these phenomenological parameters for  $\text{CaF}_2$ : 2.8% %  $\text{Pr}^{3+}$  are :  $\Omega_2 = 1.15$ ,  $\Omega_4 = 3.6$  and  $\Omega_6 = 10$  in ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ). The adjustment between the measured and calculated transition strength was performed by the least squares method.

The values of the parameters  $\Omega$  leads us to the calculation of the radiative transition probabilities, t the radiative lifetimes of the main emitting levels of the active ion  $\text{Pr}^{3+}$  and to the branching ratios of the different transitions.

The emission spectra were calibrated in cross section of stimulated emission by the Fuchtbauer-Ladunburg method. The value of the blue emission cross section of the  $\text{CaF}_2$ : 2.8%  $\text{Pr}^{3+}$  is  $\sigma_{em}(489nm) = 4.71 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  for the  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  transition. This high value can make the sample as a good candidate for possible laser emission in the visible and mainly in the blue.

## ملخص:

يركز عملنا على الخصائص البصرية النشطة لـ  $\text{Pr}^{3+}$  في مصفوفة بلورية مفلورة  $\text{CaF}_2: 2.8\% \text{Pr}^{3+}$ . تم تطوير مصفوفة

$\text{CaF}_2: 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  بواسطة طريقة Czochralski.

يتم تسجيل أطياف الامتصاص والانبعاث لمصفوفة  $\text{CaF}_2: 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  في درجة حرارة الغرفة. تم استغلال تحليل

Judd - Ofelt للوصول إلى المعلمات الظاهرية الثلاثة ( $\Omega_2$  و  $\Omega_4$  و  $\Omega_6$ ) وقوى الانتقال المقاسة والمحسوبة.

شدة هذه المعلمات الظاهرية لـ  $\text{CaF}_2: 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  هي  $15\Omega_2 = 1$  ،  $3.6\Omega_4 = 10$  و  $\Omega_6 = 10^{-20} \text{سم}^2$ . تم

إجراء التعديل بين قوى الانتقال المقاسة والمحسوبة باستخدام طريقة المربعات الصغرى.

تمت معايرة أطياف الانبعاث في المقطع العرضي للانبعاثات المحفزة بطريقة Fuchtbauer-Ladunburg. قيمة المقطع

العرضي البرتقالي للانبعاثات لمصفوفة  $\text{CaF}_2: 2.8\% \text{Pr}^{3+}$

$\sigma_{em}(489\text{nm}) = 4.71 * 10^{-20} \text{cm}^2$  للانتقال  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . هذه القيمة العالية يمكن أن تجعل المصفوفة مرشحاً جيداً

لانبعاث الليزر المحتمل في اللون المرئي.

## Liste des Symboles

- H : Hamiltonien  
 E : Energie  
 e : Charge de l'électron  
 $\epsilon_0$  : Permittivité du vide  
 m : Masse de l'électron  
 $r_i$  : 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 : Paramètres de maille  
 h : Constante de Planck  
 $\tau_r$  : Durée de vie radiative  
 I(t) : Intensité de fluorescence  
 T : Température  
 $\xi(r_i)$  : Constante spin orbite  
 $H_{cc}$  : Hamiltonien du champ cristallin  
 $Y_k^q(\theta_i, \varphi_i)$  : Harmonique sphérique  
 $C_{4v}$  : groupe ponctuel  
 $\sigma_{em}(\lambda)$  : Section efficace d'émission  
 $|JM\rangle$  : 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  
 $S_{JJ'}^{mes}$  : Section efficace d'absorption mesurée et intégrée

## Liste de figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I-1</b>	Niveaux d'énergies des différents ions trivalents de terres rares obtenus par Dieke	<b>5</b>
<b>Figure I-2</b>	Diagramme d'énergie de l'ion praséodyme $\text{Pr}^{3+}$	<b>8</b>
<b>Figure I-3</b>	Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$	<b>11</b>
<b>Figure II-1</b>	Technique d'élaboration de Czochralski.	<b>18</b>
<b>Figure II-2</b>	Schéma de principe du spectrophotomètre de Perkin Elmer	<b>20</b>
<b>Figure II-3</b>	Montage de fluorescence	<b>21</b>
<b>Figure IV-1</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^{3+}$ pour les transitions infrarouges $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$	<b>35</b>
<b>Figure IV-2</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^{3+}$ pour la transition visible $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$	<b>35</b>
<b>Figure IV-3</b>	Spectre d'absorption à température ambiante de $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^{3+}$ pour les transitions visibles $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ , $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$	<b>36</b>
<b>Figure IV-4</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^{3+}$ pour la transition visible $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	<b>42</b>
<b>Figure IV-5</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^{3+}$ pour la transition visible bleue $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	<b>43</b>
<b>Figure IV-6</b>	Spectre de fluorescence à température ambiante de $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^{3+}$ pour la transition visible bleue $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$	<b>43</b>

## Liste de tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau I-1</b>	Configurations électroniques des ions de terres rares.	<b>6</b>
<b>Tableau I-2</b>	Constante de couplage spin-orbite $\xi$ (cm <sup>-1</sup> ) des ions de terres rares	<b>10</b>
<b>Tableau I--3</b>	Nombre de sous niveaux Stark pour un J et une symétrie ponctuelle donnée	<b>12</b>
<b>Tableau II-1</b>	Caractéristiques physiques et structurales de la matrice CaF <sub>2</sub>	<b>15</b>
<b>Tableau III-1</b>	Carrés des éléments de matrice réduits $\left\langle 4f^2\alpha[SL]J \parallel U^{(\nu)} \parallel 4f^2\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ et $\left\langle 4f^2\alpha[SL]J \parallel \bar{L} + 2\bar{S} \parallel 4f^2\alpha'[S'L']J' \right\rangle^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental <sup>3</sup> H <sub>4</sub> et les multiplets excités <sup>2S'+1</sup> L' <sub>J'</sub> de l'ion Pr <sup>3+</sup>	<b>31</b>
<b>Tableau IV-1</b>	Sections efficaces intégrées $\sigma$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Pr <sup>3+</sup> dans la matrice CaF <sub>2</sub>	<b>36</b>
<b>Tableau IV-2</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ et calculées $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$	<b>37</b>
<b>Tableau IV-3</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transitions dipolaires électriques, probabilités de transitions dipolaires magnétiques, rapports de branchement et durées de vie dans CaF <sub>2</sub> : 2.8% Pr <sup>3+</sup>	<b>38</b>

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares</b>	
I-1 : Propriétés Spectroscopiques des ions de terres rares.....	3
I-2 : Configurations électroniques des ions de terres rares:.....	6
I-3 Structure électronique de l'ion praséodyme $\text{Pr}^{3+}$ .....	7
I-4 Termes spectraux et multiplets de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ .....	7
I-5 : Structure des niveaux d'énergie.....	9
I-6 Levée de dégénérescence par action du champ cristallin .....	11
<b>Bibliographie</b> .....	12
<b>Chapitre II : Elaboration et enregistrement des spectres</b>	
II-1. Propriétés structurales et physiques de la matrice $\text{CaF}_2$ .....	16
II-2. Caractéristiques physiques et structurales de la matrice fluorée $\text{CaF}_2$ .....	16
II-3. Technique d'élaboration des cristaux.....	17
II-3-1. Technique de Czochralski.....	17
.II-3-2. Principe de la méthode.....	18
II-3-3. Avantages de la méthode.....	18
II-4-1 : Spectres d'absorption .....	19
II -4-2 : Spectres d'émission.....	19

II-4-3 : Section efficace stimulée , méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.....	22
<b>Bibliographie</b> .....	23
<b>Chapitre III : Formalisme de Judd-Ofelt</b>	
III- 1. Forces de transitions dipolaires magnétiques .....	25
III-2. Forces des transitions dipolaires électriques .....	26
III-3 : Détermination des paramètres $\Omega_t$ .....	28
III- 4 : Règles de sélection .....	28
III-4.1 :Transitions dipolaires électriques forcées . .....	29
III-4.2 :Transitions dipolaires magnétiques .....	29
III-5. Grandeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt.....	29
III-6 :Eléments de matrice réduits de l'opérateur $U^{(t)}$ .....	30
<b>Bibliographie</b> .....	32
<b>Chapitre IV : Résultats et interprétation</b>	
IV -1 : Spectres d'absorption de la matrice $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ .....	34
IV -2: Spectres d'émission de la matrice $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$ .....	41
IV-2-1 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ .....	41
IV-2-1 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ .....	42
IV-2-1 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ .....	43
<b>Bibliographie</b> .....	44
<b>Conclusion</b> .....	45

# INTRODUCTION

Découverts à la fin du 18<sup>e</sup> siècle par C.A. Arrhenius, les ions de terres rares (TR) comprenant les quinze lanthanides du tableau périodique (du lanthane au lutécium, les numéros atomiques  $Z$  variant de 57 à 71), plus le scandium ( $Z = 21$ ) et l'yttrium ( $Z = 39$ ).

Les ions de TR sont des éléments chimiques, couvrant un très large éventail d'applications ; sont utilisés comme catalyseurs dans l'industrie pétrolière et agents de polissage pour le verre.

Les propriétés de luminescence des ions de terre rare ont permis de nombreuses applications dans le domaine de la photonique. Les ions de TR sont utilisés dans des amplificateurs optiques et des lasers, comme par exemple dans le YAG:Nd<sup>3+</sup> qui émet à 1064 nm.

Les propriétés de luminescence dépendent très fortement du matériau dans lequel ils sont insérés. Les propriétés de luminescence des ions de terre rare sont issues des transitions électroniques intraconfigurationnelles ( $4f^n \rightarrow 4f^n$ ). Les transitions  $4f - 4f$  couvrent la gamme Visible – IR.

Ces ions placés dans des réseaux cristallins ou vitreux ont démontré leur aptitude à réaliser des effets lasers, ils possèdent des niveaux d'énergie métastables qui facilitent l'inversion de population. C'est ainsi que l'ion Nd<sup>3+</sup> s'est avéré, dès le début des années 70, l'un des meilleurs systèmes pour réaliser des lasers de puissance. D'autres ions ont ensuite montré leur efficacité et principalement l'ytterbium, l'erbium, le praséodyme et le thulium. Les ions intéressants dans le domaine des lasers visibles sont par exemple l'erbium pour le vert, le praséodyme pour le bleu, l'orange et le rouge, le thulium pour le bleu.

En outre, l'ion Pr<sup>3+</sup> présente l'avantage de pouvoir être excité directement dans le niveau émetteur  $^3P_0$  par un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par le YAG :Nd<sup>3+</sup> autour de 470 nm.

La matrice cristalline fluorée  $\text{CaF}_2$  dopée avec l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est choisie du fait qu'elle possède de faibles énergies de phonons, ce qui permet d'obtenir des rendements quantiques de fluorescence élevés en limitant les probabilités de désexcitations non radiatives.

Le plan de ce mémoire est comme suit :

Le premier chapitre évoque le modèle de l'ion libre et les effets du champ cristallin sur l'ion dopant.

Le second chapitre est consacré à l'élaboration et aux techniques d'enregistrement des spectres d'absorption et d'émission.

Le troisième chapitre est dédié à la théorie de Judd-Ofelt. Cette théorie permet d'une part à l'accès aux paramètres dits « paramètres de Judd-Ofelt » et d'autre part permet l'obtention des probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents, les rapports de branchement et les durées de vie radiative de certains niveaux émetteurs de l'ion dopant  $\text{Pr}^{3+}$ .

Le quatrième chapitre regroupe les résultats expérimentaux relatifs à la matrice  $\text{CaF}_2$ . Les spectres d'absorption de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont présentés et traités pour déterminer les paramètres de Judd-Ofelt. La dernière partie est consacrée à la méthode de calibrage des spectres d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer-Ladenbourg.

# Chapitre 1: Spectroscopie des ions de terres rares

Les matériaux lasers solides sont composés d'une matrice cristalline ou vitreuse, optiquement inerte et d'une ou plusieurs types d'ions optiquement actifs. Le dopage en ions actifs est de quelques pour cent de l'ion substitué par le dopant. Les ions de terres rares trivalents sont réputés comme dopant pour les lasers à longueur d'onde fixe.

## I-1 : Propriétés Spectroscopiques

Les ions de terres rares trouvent leurs propriétés optiques dans la structure électronique incomplète du sous-niveau 4f. Ces propriétés sont liées, entre autres, aux transitions  $4f^n \rightarrow 4f^n$  ( $1 \leq n \leq 13$ ). Les électrons du niveau  $f$  sont protégés de l'environnement par les niveaux  $5s$  et  $5p$  dont le remplissage électronique est complet.

Les ions TR apparaissent dans les solides le plus souvent sous forme trivalente de configuration  $[\text{Xe}]4f^n$ . Le nombre d'électrons libres détermine ainsi les propriétés optiques de chaque TR. Les états bivalents ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{Sm}^{2+}$ ) et tétravalent ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Tb}^{4+}$ ) sont aussi observés pour quelques ions [1].

La sous-couche 4f non saturée profonde confère à l'ion TR des propriétés particulières, notamment des spectres d'émission et d'absorption à bandes fines. La principale caractéristique des ions TR est le phénomène de contraction des orbitales 4f, connu sous le nom de « **contraction des lanthanides** ».

Cette sous-couche 4f est donc peu influencée par l'environnement de l'ion TR, créant des transitions entre niveaux discrets et des émissions monochromatiques qui varient peu en fonction de la matrice hôte (de l'UV à l'IR en fonction de la TR considérée).

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 [2–6].

Les ions de terre rare (**Tableau I-1**) appartiennent à la famille des lanthanides. Situés dans la cinquième période de la classification de Mendeleïev et débutant par l'ion Lanthane

$\text{La}^{3+}$  qui est optiquement inactif, les lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne incomplète. Les ions optiquement actifs correspondent aux ions à partir du Cérium ( $\text{Ce}^{3+}$ ) qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f jusqu'à l'Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) caractérisé par une couche  $4f^{13}$  avec un seul électron manquant. Enfin, le Lutécium  $\text{Lu}^{3+}$  possédant une couche 4f complète est comme le lanthane optiquement inactif. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p. Physiquement, cela signifie que les fonctions d'onde des électrons 4f sont en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celle associées aux électrons 5s et 5p. La conséquence d'une telle propriété est l'influence relativement faible des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est introduit dans un solide ionique.

L'effet du champ cristallin des ions ligands est donc considérablement réduit et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sont proches de ceux correspondant à l'ion libre. Ces niveaux d'énergie ont été reportés (**Figure I-1**) de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [7].



**I-2 : Configurations électroniques des ions de terres rares:**

La configuration électronique des ions de TR est  $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$  où  $[Xe]$  correspond à la configuration électronique du xénon et  $n$  le nombre d'électrons de la couche électronique  $4f$ ,  $n$  variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutécium).

Lorsque les ions sont insérés dans un verre ou un cristal, l'état d'oxydation prépondérant est trivalent et les couches électroniques  $5d$  et  $6s$  sont vides **Tableau I-1**.

**Tableau I.1 :** Configurations électroniques des ions de terres rares.

Numéro atomique Z	Élément chimique	Configuration électronique des ions terres rares	Niveau fondamental $Ln^{3+}$
57	Lanthane (La)	$[Xe]4f^0$	$^1S_0$
58	Cérium (Ce)	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$
59	Praséodyme (Pr)	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$
60	Néodyme (Nd)	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$
61	Prométhium (Pm)	$[Xe]4f^4$	$^5I_4$
62	Samarium (Sm)	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$
63	Europium (Eu)	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$
64	Gadolinium (Gd)	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$
65	Terbium (Tb)	$[Xe]4f^8$	$^7F_6$
66	Dysprosium (Dy)	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$
67	Holmium (Ho)	$[Xe]4f^{10}$	$^5I_8$
68	Erbium (Er)	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
69	Thulium (Tm)	$[Xe]4f^{12}$	$^3H_6$
70	Ytterbium (Yb)	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
71	Lutécium (Lu)	$[Xe]4f^{14}$	$^1S_0$

### I-3 Structure électronique de l'ion praséodyme

Le praséodyme est un atome de terre rare, son numéro atomique est 59. L'ion  $\text{Pr}^{3+}$  se trouve sous la forme trivalente de configuration  $[\text{Xe}]4f^2$ . L'orbitale qui nous intéresse est l'orbitale 4f qui contient 2 électrons.

### I-4 Termes spectraux et multiplets de l'ion $\text{Pr}^{3+}$

Les états propres des niveaux d'énergie de l'ion libre sont caractérisés par leur nombre quantique J où J est compris entre  $L+S$  à  $|L-S|$ .

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

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

Pour le praséodyme, qui a deux électrons optiquement actifs, son diagramme d'énergie (Figure I) est composé de 13 multiplets correspondant à trois triplets ( $^3\text{H}_{4,5,6}$ ,  $^3\text{F}_{2,3,4}$ ,  $^3\text{P}_{0,1,2}$ ) et 4 singulets ( $^1\text{G}_4$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{I}_6$ ,  $^1\text{S}_0$ ).

Dans l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , la sous couche  $4f^2$  est donc la dernière sous-couche partiellement occupée,  $n=2$ . C'est une sous-couche  $f$  donc  $l = 3$  et  $m_l$  peut prendre les valeurs : +3, +2, +1, 0, -1, -2, et -3. Deux électrons célibataires sont placés dans les 2 premières cases quantiques ( $m_l = +3$  et  $m_l = +2$ ) avec un moment de spin  $m_s = +1/2$ .

$$S = \sum m_s = 1 \quad \text{donc } 2S+1=3$$

$$L = \sum m_l = 3+2 = 5 \quad \text{donc } L=H$$

Pour une sous-couche moins qu'à moitié remplie,  $J = |L-S| = 5-1 = 4 = J_{\text{min}}$

Selon la règle de Hund, Le terme spectroscopique fondamental est donné par  $^{2S+1}L_J$  et dans le cas du Praséodyme est :  $^3H_4$

Des transitions intraconfigurationnelles 4f - 4f de l'ion  $Pr^{3+}$  suscitent un grand intérêt du fait des transitions laser observées dans le domaine visible et infrarouge à partir des niveaux  $^3P_0$  et  $^1G_4$ . La transition  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  correspond à une émission dans le bleu (440 nm), alors que la transition  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$  (1  $\mu m$ ) donne une émission située dans l'infrarouge proche. L'ion  $Pr^{3+}$  est l'un des ions de terres rares les plus riches avec son complémentaire  $Tm^{3+}$  en émission dans un vaste domaine de longueur d'onde.

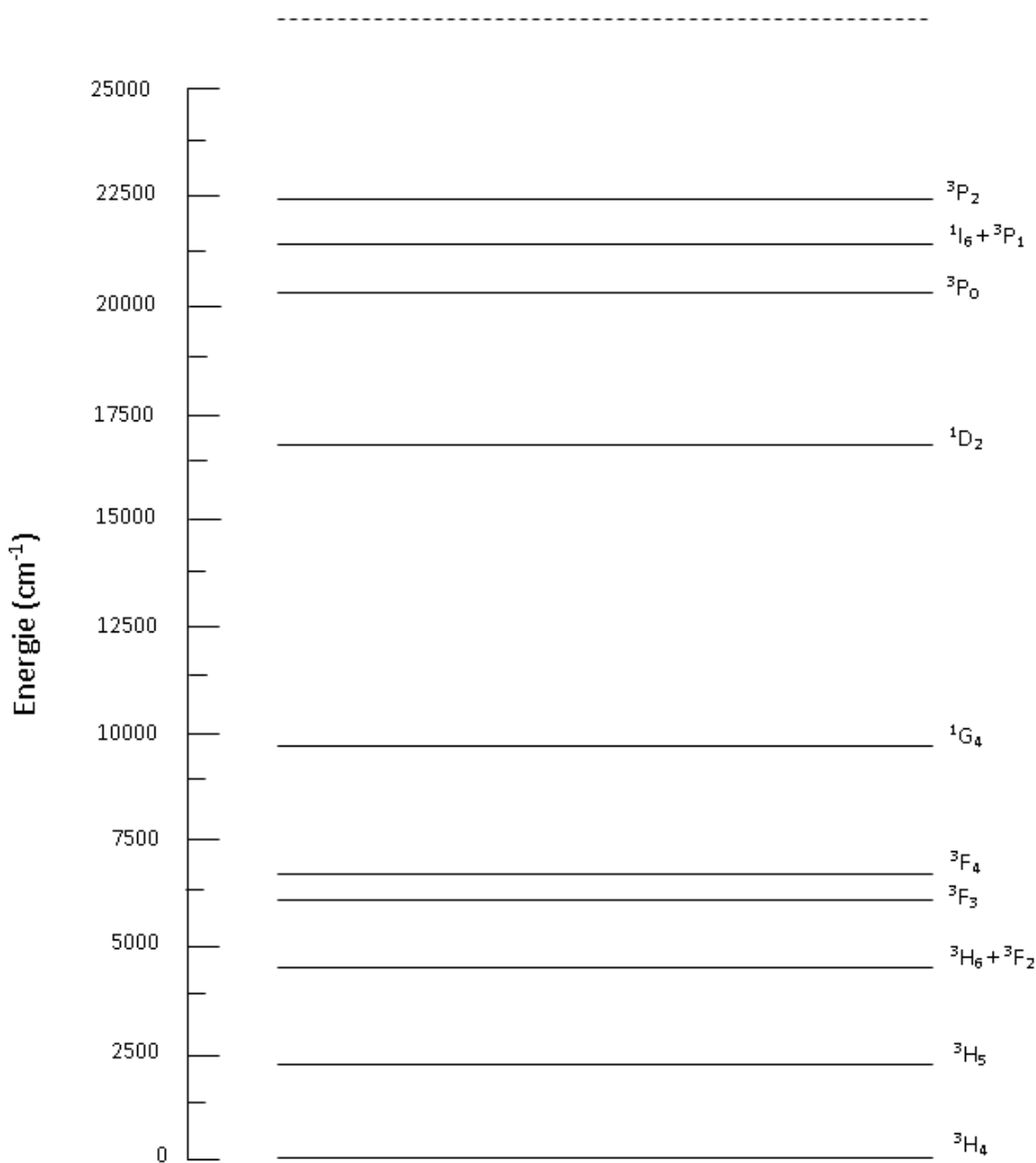


Figure I-2 : Diagramme d'énergie de l'ion praséodyme  $Pr^{3+}$

### I-5 : Structure des niveaux d'énergie

Afin de déterminer la structure des niveaux d'énergie des ions de TR, le hamiltonien est décrit comme suit:

$$H = H_0 + H_{el} + H_{SO} + H_{CC} \quad (I-1)$$

Où  $H_0 + H_{el} + H_{SO}$  est le hamiltonien de l'ion libre (Le premier terme  $H_0$  rend compte de l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie potentielle d'origine électrostatique,  $H_{el}$  représente la répulsion électrostatique entre les électrons,  $H_{SO}$  est le terme de couplage spin-orbite) et  $H_{CC}$  représente l'interaction entre les ions de TR et les ions environnants de la matrice hôte [8,10]. La couche électronique  $4f$  est à l'intérieur des couches pleines  $5s^25p^6$ . Compte tenu de cet écrantage, les électrons de la couche  $4f$  ont une interaction faible avec les atomes de la matrice hôte ( $H_{SO} > H_{CC}$ , approximation du champ faible). Le diagramme des niveaux d'énergie est représenté **Fig. 3**.

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - e^2 \sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{r_i} \quad (I-2)$$

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

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

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (I-4)$$

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

$\lambda$  est relié à  $\zeta$  par:

$$\lambda = \pm \zeta / 2S \quad (I-5)$$

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

Le couplage spin-orbite est plus important que le champ cristallin. Ainsi, dans les complexes des terres rares, les bandes d'absorption dues aux transitions f-f ne subissent pas l'élargissement dû aux vibrations des ligands et sont donc très étroites et bien résolues.

**Tableau I.2** : Constante de couplage spin-orbite  $\xi$  (cm<sup>-1</sup>) des ions de terres rares.

Configuration	Ion Tr <sup>3+</sup>	$\lambda$	$\Xi$	Configuration	Ion Tr <sup>3+</sup>	$\lambda$	$\xi$
4f <sup>1</sup>	Ce <sup>3+</sup>	625	625	4f <sup>8</sup>	Tb <sup>3+</sup>	-285	1710
4f <sup>2</sup>	Pr <sup>3+</sup>	370	740	4f <sup>9</sup>	Dy <sup>3+</sup>	-483	1932
4f <sup>3</sup>	Nd <sup>3+</sup>	295	885	4f <sup>10</sup>	Ho <sup>3+</sup>	-535	2140
4f <sup>4</sup>	Pm <sup>3+</sup>	250	1000	4f <sup>11</sup>	Er <sup>3+</sup>	-793	2380
4f <sup>5</sup>	Sm <sup>3+</sup>	232	1160	4f <sup>12</sup>	Tm <sup>3+</sup>	-1315	2630
4f <sup>6</sup>	Eu <sup>3+</sup>	221	1326	4f <sup>13</sup>	Yb <sup>3+</sup>	-2940	2940
4f <sup>7</sup>	Gd <sup>3+</sup>	0	1450				

L'influence de la matrice hôte est faible (H<sub>CC</sub>), conduisant les multiplets <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> à se scinder en sous-niveaux Stark, généralement séparés par 10 - 100 cm<sup>-1</sup> (pour comparaison, les états SO sont séparés par 1000 - 10000 cm<sup>-1</sup>). La dégénérescence dépend fortement de la symétrie du site occupé par l'ion de TR. La levée de dégénérescence est quasi-complète dans le cas des verres en général (faible symétrie du site). En changeant le matériau, la position des niveaux Stark est modifiée et par conséquent l'énergie des transitions. Le diagramme des niveaux d'énergie est représenté **Fig. I-3**

Dans le cas des transitions 4f - 4f, la longueur d'onde centrale de la bande d'émission est très peu modifiée en changeant le matériau hôte.

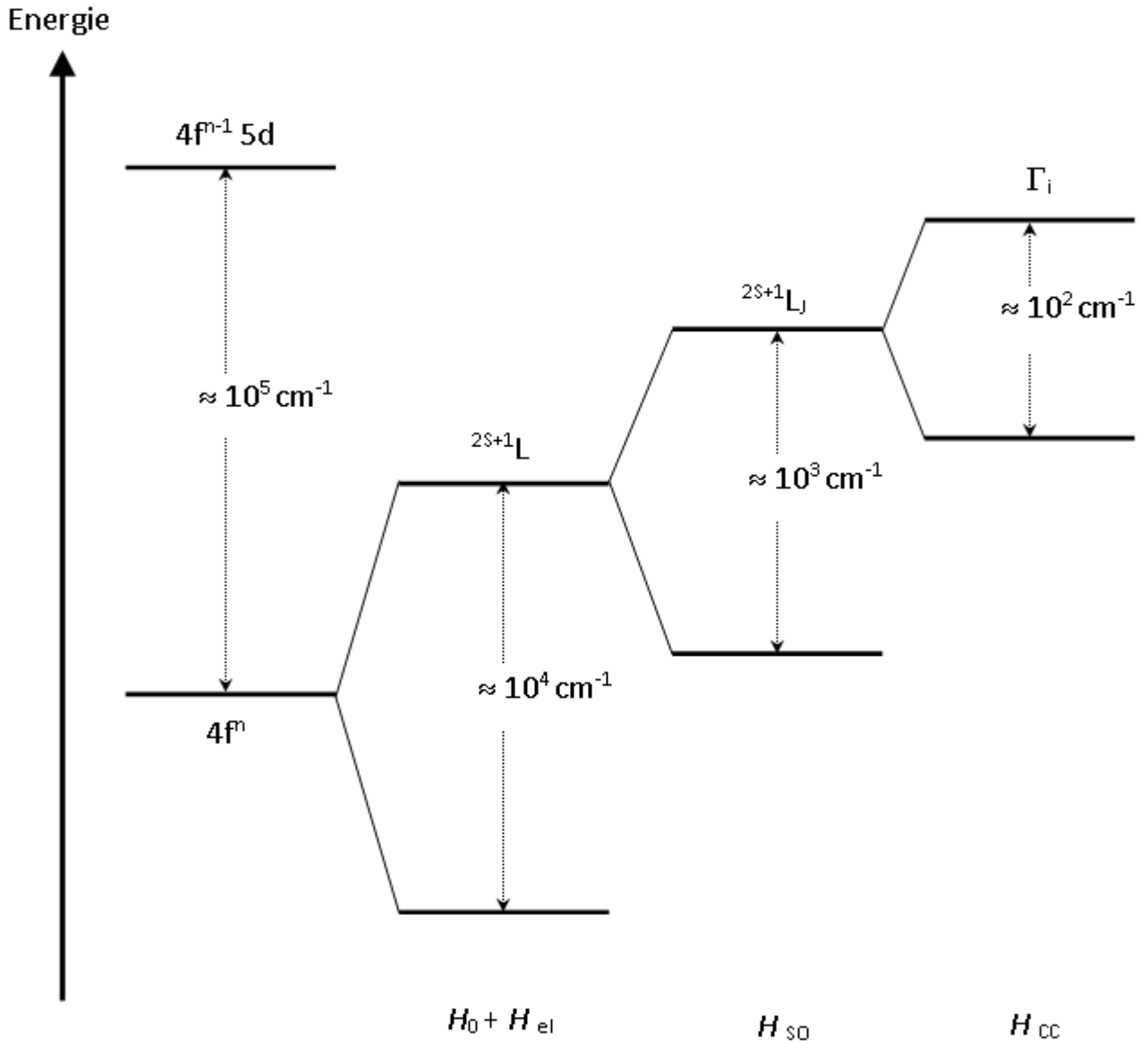


Figure I-3. Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  [11]

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

La dernière perturbation que subit l'ion terre rare est liée au champ cristallin  $H_{cc}$ . Elle est représentée par le champ cristallin, qui décrit l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la terre rare. Dans le cas des ions terre rare, du fait de l'écrantage des orbitales  $4f$  par les orbitales  $5s$  et  $5p$ , cette perturbation est faible et considérée comme une perturbation de l'Hamiltonien de l'ion libre.

La symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre est alors «détruite » par le champ cristallin, dont l'Hamiltonien possède la même symétrie que le site cristallographique occupé par la terre rare. Chaque multiplet  $^{2S+1} L_J$  éclate donc en  $M_J$  niveaux appelés sous niveaux Stark.

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

Le tableau **I-3** ci-après rassemble, dans le cas des configurations  $4f^n$  des ions de terres rares, le nombre de sous-niveaux Stark attendus en fonction du nombre quantique  $J$ .

**Tableau I-3 :** Nombre de sous niveaux Stark pour un  $J$  et une symétrie ponctuelle donnée [12].

Symétrie	Symboles	J=0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1=1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6,$ $C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonale	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétraгонаle	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4,$ $C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Symétrie basses	$D_{2h}, C_{2v}, D_2, C_{2h}, C_s,$ $C_2, C_i, C_1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17

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

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

## Bibliographie:

[1] Rogers E., Dorenbos P., Van der Kolk E. (2011) “Systematics in the optical and electronic properties of the binary lanthanide halide, chalcogenide and pnictide compounds: an overview.” *New J. Phys.*, 13, 093038.

[2] 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).

[3] M. P. Hedges, J. J. Longdell, and L. Yongmin ET M. J. Sellars: Efficient quantum memory for light. *Nature*, **465**:1052–1056, (2010).

[4] C. Clausen, I. Usmani, F. Bussi eres, N. Sangouard, M. Afzelius, H. de Riedmatten ET N. Gisin: Quantum storage of photonic entanglement in a crystal. *Nature*, **469**:508–511, (2011).

[5] E. Saglamyurek, N. Sinclair, J. Jin, J. A. Slater, D. Oblak, F. Bussi eres, M. George, R. Ricken, W. Sohler et W. Tittel : Broadband waveguide quantum memory for entangled photons. *Nature*, **469**:512–515, (2011).

[6] B.G. Wybourn. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Series in materials science. Interscience Publications, New York, 1965.

[7] Dieke .G.H, Crosswhite.H.M, *Applied Optics*, 2(7)(1963)675.

[8] Liu G., Jacquier B. (2005) “Spectroscopic properties of rare earths in optical materials.” Springer Series in Materials Science. Springer.

[9] Dwivedi Y., Zilio S.C. (2014) “Advances in rare earth spectroscopy and applications.” *J.Nanosci. Nanotechnol.*, 14, 1578-1596.

[10] Digonnet M.J.F. (2001) “Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers.” CRC-Press

[11] Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, *Chem. Phys. Lett* 365 (2002) 279

[12] Tkachuk, S.E. Ivanova, M.F. Joubert, Y. Guyot, *Optics and Spectroscopy*, 97(2) (2004)

## **Chapitre 2 : Techniques expérimentales**

## Chapitre 2 : Techniques expérimentales

### II-1: Propriétés structurales et physiques de la matrice $\text{CaF}_2$

La matrice fluorée  $\text{CaF}_2$  possède des propriétés optiques, structurales et thermomécaniques remarquables.

Ce matériau est utilisé pour les composants optiques du fait de son excellente transparence de l'U.V ( $0.15 \mu\text{m}$ ) à l'infrarouge ( $9 \mu\text{m}$ ).

La matrice  $\text{CaF}_2$  possède une structure cubique à faces centrées. Le paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X est  $a = 5.46 \text{ \AA}$ . La maille élémentaire de côté  $a$  contient 4 ions  $\text{Ca}^{2+}$  et huit ions fluore  $\text{F}^-$ . Elle comporte donc quatre motifs  $\text{CaF}_2$ . 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  $\text{Ca}^{2+}$  se trouve dans un champ à symétrie cubique  $O_h$ . L'ion fluorure possède la symétrie tétraédrique car ses plus proches voisins sont quatre ions métalliques  $\text{Ca}^{2+}$ .

Les énergies des phonons pour le  $\text{CaF}_2$  est de  $496 \text{ cm}^{-1}$ . La formation de clusters conduit à des bandes d'émission et d'absorption très larges comparables à celles que l'on trouve dans les verres. Ces bandes larges conviennent pour la réalisation des lasers accordables. La matrice  $\text{CaF}_2$  présente les avantages des systèmes monocristallins avec de bonnes propriétés thermomécaniques et des systèmes désordonnés tels que les verres.

### II-2: Caractéristiques physiques et structurales de la matrice $\text{CaF}_2$

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

Matrice	CaF <sub>2</sub>
Structure	Cubique [1]
Groupe d'espace Shonfliess –Fedorov	O <sub>5</sub> <sup>h</sup> [1]
Paramètre de maille (Å°)	a = 5.46 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 Praséodyme	C <sub>4v</sub> [2]
Indice de réfraction	1.42 [3]
Energie maximale des phonons (cm <sup>-1</sup> )	496 [3]
Conductivité thermique ( $\frac{W}{cm.K}$ )	9.7 [3]

### II-3 : Technique d'élaboration des cristaux

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

#### II-3-1 : Technique de Czochralski

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

### II-3-2: Principe de la méthode

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

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

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

### II-3-3 : Avantages de la méthode

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

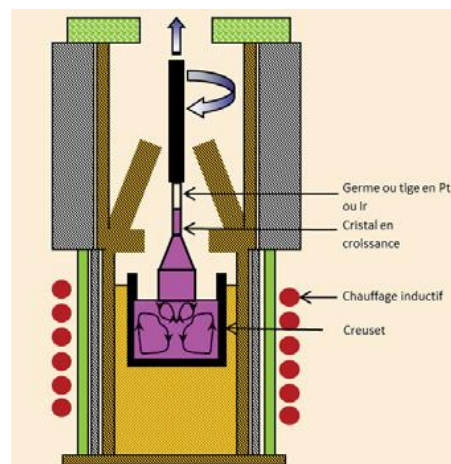


Figure II-1 : Technique d'élaboration de Czochralski

## II-4 : Spectres d'absorption et d'émission

### II-4-1 : Spectres d'absorption

Un spectrophotomètre à double faisceau de type Perkin-Elmer Lambda 9 est exploité pour l'enregistrement des spectres d'absorption à température ambiante. Le domaine spectral couvre un large domaine en allant de 185 à 3200 nm. Les sources lumineuses du photomultiplicateur sont de deux types : une lampe de deutérium dans le domaine ultra-violet et une lampe halogène pour le visible et le proche infrarouge. Le faisceau est scindé en deux ; l'un sert de référence, l'autre sur une voie qui traverse l'échantillon servant de voie de mesure. Un photomultiplicateur est destiné à la détection dans l'ultraviolet et le visible, dans le domaine infrarouge la détection est assurée par une cellule PbS.

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

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

La section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  exprimée en  $\text{cm}^2$  se déduit de la densité optique :

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-N\sigma_{abs}l} \quad (\text{II.2})$$

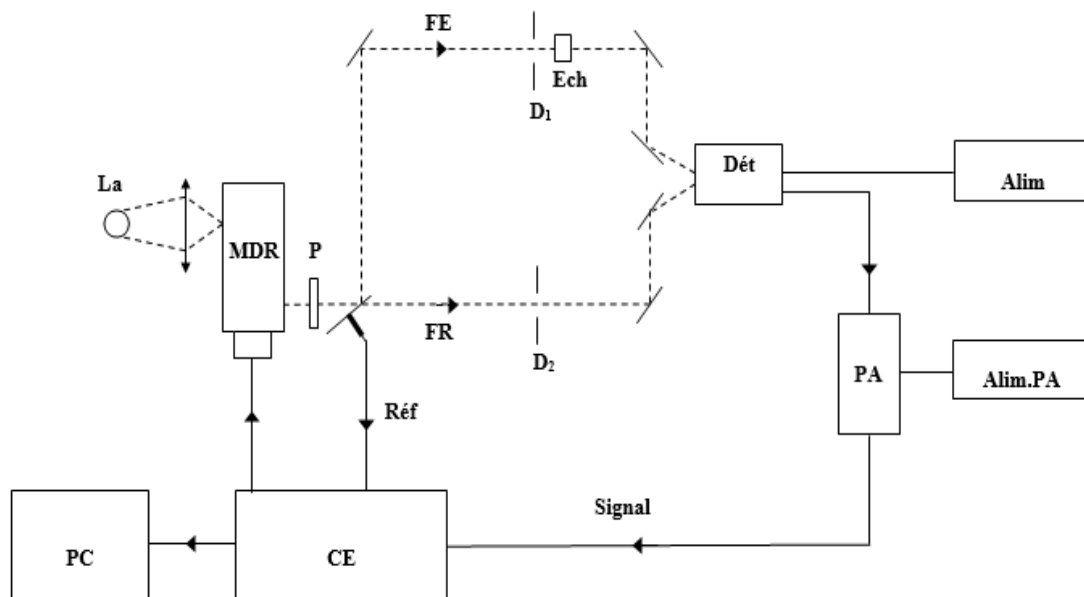
$$\text{Où } \sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\ln(10)DO(\lambda)}{N_{totale}l} \quad (\text{II.3})$$

$N_{totale}$  est la concentration en ions  $/\text{cm}^3$  et  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau sonde exprimée en cm

### II-4-2 : Spectres d'émission

Les spectres d'émission sont obtenus après excitation des échantillons par un oscillateur paramétrique optique (OPO) large bande ( $\Delta\lambda=1$  nm) (GWV, OPO modèle C355) continûment accordable entre 400 et 700 nm pour le signal et de 720 à 2400 nm pour le complémentaire, utilisant comme cristal non linéaire un cristal de  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO). Cet  $\mu$

OPO [16] est pompé par un laser YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  modèle Spectron 404G, déclenché fonctionnant avec un taux de répétition de 10 Hz, triplé en fréquence à l'aide de deux cristaux de KDP. Le faisceau coulé à  $90^\circ$  à l'aide d'un prisme triangulaire, puis tombe sur un prisme de dispersion de type Pellin-Broca (Figure II-2) pour éviter la réflexion de la lumière. Le prisme de Pellin-Broca permet la dispersion de la lumière de l'OPO (1.064 nm, 532 nm, 354 nm). La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Oriel modèle 1/4m série 77200) à l'aide d'une lentille de focale  $f=12$  cm. Dans le cas des spectres de fluorescence dans le visible, un réseau de 600 traits/mm blasé à 750 nm a été utilisé et dont la dispersion est de 6nm/mm. Un photomultiplicateur Hamamatsu modèle R3896 a été utilisé pour les domaines UV- Visible et proche Infrarouge. Un oscilloscope numérique Tektronix modèle TDS350 permet de visualiser et d'enregistrer le signal de fluorescence du niveau considéré au cours du temps.



**Figure II-2:** Schéma de principe du spectrophotomètre Perkin Elmer

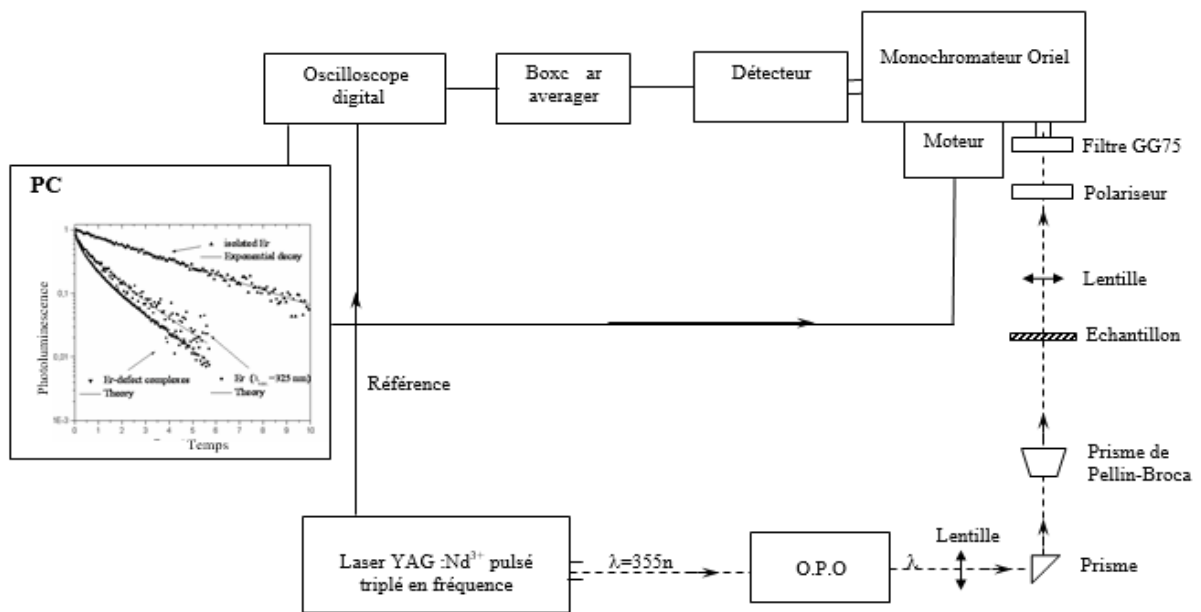


Figure II-3 : Montage de fluorescence.

## II -4-3 : Section efficace d'émission Stimulée

### Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

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

$$\frac{A_{i,j}}{B_{i,j}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (\text{II-4})$$

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

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

Où  $n$  est l'indice de réfraction de l'échantillon. La forme de la raie se déduit du spectre de la fluorescence de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Cette méthode présente d'autres impératifs et inconvénients que ceux de la méthode de réciprocité. Il faut déterminer le rapport de  $\frac{\beta}{\tau_r}$  par la méthode d'analyse de la Judd-Ofelt (voir chapitre III), les résultats de Judd- Ofelt sont souvent entachés d'erreur. De plus la méthode (F-L) nécessite l'enregistrement d'un spectre de fluorescence.

## **Bibliographie:**

[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

**Chapitre 3 :**  
**Formalisme de Judd-Ofelt**

## Chapitre 3- 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 :

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

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

Les valeurs des forces de transition  $S^{DM}$  dipolaire magnétiques ne dépendent pas de la matrice hôte mais seulement de l'ion terre rare. 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:

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

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 range 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:

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

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 :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda}{\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III. 5})$$

$\sigma_{abc}(\lambda)$  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 :

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

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 .

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 sélection

L'interaction des ions TR insérés dans une matrice hôte avec le rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie.

Ces transitions entre deux états électroniques sont essentiellement de nature dipolaire électrique et dipolaire magnétique. Elles sont régies par des règles de sélection et leur intensité dépend des éléments de matrice des operateurs dipolaires électriques et dipolaires magnétiques.

Les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites, ce qui est le cas des transitions intra-configurationnelles pour la couche  $4f$ . Cependant, si on prend en compte le mélange des orbitales  $4f$  et  $5d$ , de parités opposées, induites par l'influence du champ cristallin, ces transitions électriques dipolaires deviennent possibles et on parle de «transitions dipolaires électriques forcées».

### III-4.1 : Transitions dipolaires électriques forcées

Dans le cadre de la théorie Judd-Ofelt, les transitions dipolaires électriques [5] forcées obéissent à la règle de sélection suivante :

$$|\Delta J| \leq 2l \text{ c'est à dire } |\Delta J| \leq 6 \text{ ici } (l=3) \quad (\text{III. 9})$$

D'autres règles de sélection existent concernant les transitions entre sous- niveaux Stark [8] .

### III-4.2 : Transitions dipolaires magnétiques

La règle de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques est la même que pour l'ion libre [9]:

$$\Delta J \leq 1 \text{ ou } \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (mais } 0 \leftrightarrow 0 \text{ interdit )} \quad (\text{III.10})$$

## 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) :

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \lambda^3} \left( \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III-13})$$

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  $\text{Pr}^{3+}$  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:

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (III-14)$$

Le rapport de branchement  $\beta(J \rightarrow J')$ , rend compte de la probabilité qu'a 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 a 1. Pour une désexcitation de J' vers J :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}^{Tot}}{\sum_{J'} A_{JJ'}^{Tot}} \quad (III-15)$$

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

Les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel irréductible unité de rang t sont calculés entre les niveaux (S,L,J) dans l'approximation du couplage LS pur dans le livre de Judd [1,2]. 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], 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  $^3H_4$  et les niveaux excités  $^{2S'+1}L'_{J'}$  de l'ion  $Pr^{3+}$ .

**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  $\left| \langle 4f^2 \alpha [SL]J \| \vec{L} + 2\vec{S} \| 4f^2 \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  $^3H_4$  et les multiplets excités  $^{2S'+1}L'_{J'}$  de l'ion  $Pr^{3+}$  [11].

${}^2S_+{}^1L_J$	${}^2S_+{}^1L'_J$	$\langle\langle U^{(2)} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(4)} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle U^{(6)} \rangle\rangle^2$	$\langle\langle \bar{L} + 2\bar{S} \rangle\rangle^2$
${}^3H_4$	${}^3H_6$	0.00015	0.0322	0.1407	0
	${}^3F_2$	0.5079	0.4047	0.1195	0
	${}^3F_{3,4}$	0.0819	0.4014	1.1903	0.1657
	${}^1G_4$	0.0018	0.0043	0.0118	0.05589
	${}^1D_2$	0.0020	0.0164	0.0492	0
	${}^3P_0$	0	0.17131	0	0
	${}^3P_1+{}^1I_6$	0.00808	0.21683	0.02030	0
	${}^3P_2$	0.00006	0.03617	0.1373	0

Dans le cas de l'ion  $Pr^{3+}$ , le nombre des éléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique non nuls est très limité. En tenant compte des règles de sélection, les seules transitions, ayant lieu à partir du niveau fondamental  ${}^3H_4$ , présentant une composante dipolaire magnétique sont classées par énergies croissantes du niveau excité :  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3, {}^3F_4, {}^1G_4$ . Pour l'analyse de Judd-Ofelt de l'ion  $Pr^{3+}$  chapitre **IV**, nous considérons les trois transitions dipolaires magnétiques.

## Bibliographie

- [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).

# **Chapitre 4 :**

## **Résultats expérimentaux et Interprétation**

## Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et Interprétation

Les spectres d'absorption ont été enregistrés entre 250 et 3200 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 à température ambiante.

L'intensité du champ cristallin est faible dans une matrice fluorée comparée à celle d'une matrice à base d'oxygène, compte tenu de la valence des ions ligands  $F^-$ ; cela se traduit par un éclatement faible des différents multiplets  $^{2S+1}L_J$  de l'ion dopant  $Pr^{3+}$  et l'hypothèse d'équipartition des populations des sous niveaux Stark devient acceptable.

Dans ce travail, nous allons mener notre analyse de Judd-Ofelt sur l'ion terre rare  $Pr^{3+}$  dans la matrice cristalline fluorée  $CaF_2$ .

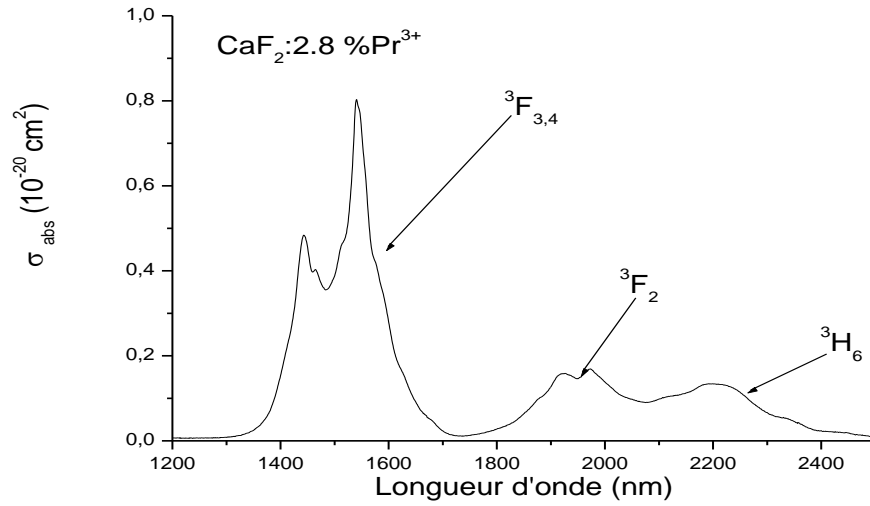
### IV -1 : Spectres d'absorption de la matrice $CaF_2 : 2.8\% Pr^{3+}$

C'est à partir du niveau fondamental qu'ont lieu les absorptions à différentes longueurs d'onde. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques d'un ion terre rare dans une matrice particulière. Dans le cas de l'ion Praséodyme  $Pr^{3+}$ , le niveau fondamental est le  $^3H_4$ . Le traitement des données est assuré par le logiciel Origin.

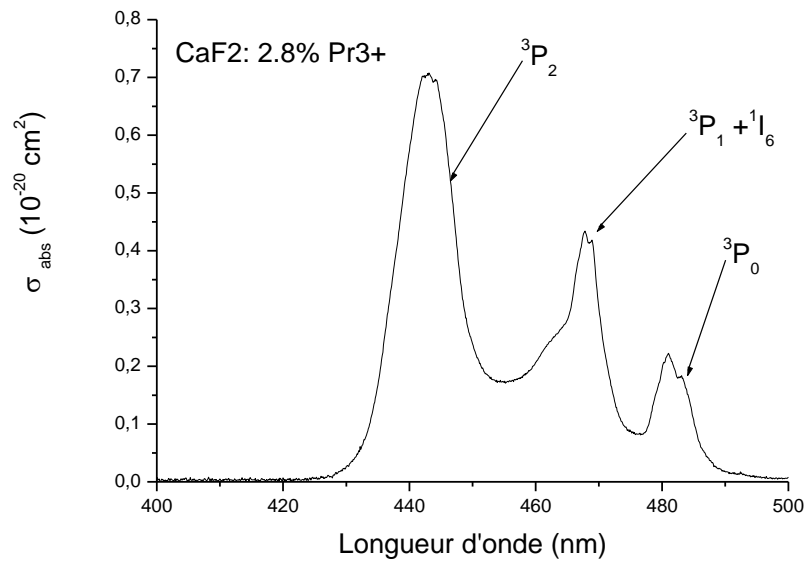
Les spectres d'absorption du cristal de  $CaF_2 : 2.8\% Pr^{3+}$  ont été enregistrés à température ambiante (Figures : **IV-1**, **IV-2** et **IV-3**). Ces spectres d'absorption sont enregistrés dans le domaine visible et infrarouge en lumière non polarisée en une seule fois car la matrice  $CaF_2$  est isotrope.

Ces spectres sont assez structurés, se composent de bandes larges pour les transitions infrarouges et de raies dans la partie du domaine visible. Nous avons pu observer toutes les transitions de tous les multiplets. Ces spectres sont calibrés en section efficace d'absorption.

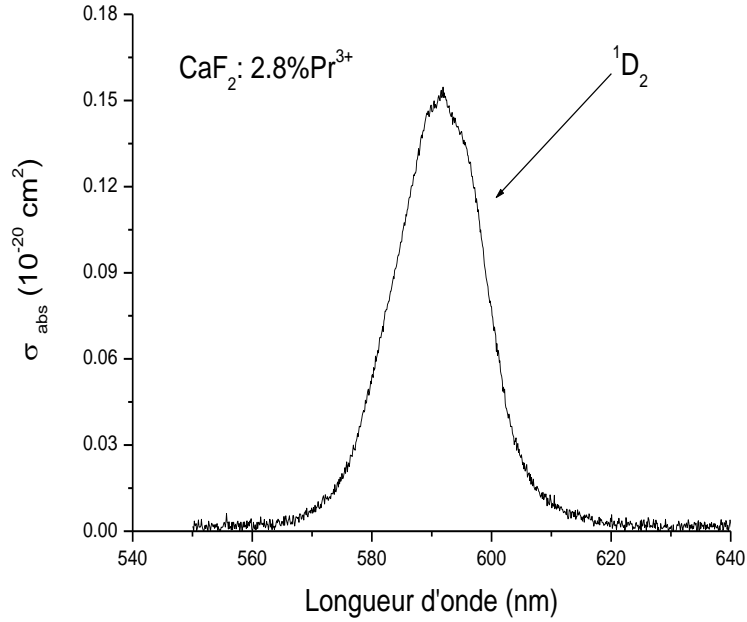
L'ensemble de ces mesures est reporté sur le tableau **IV-1**.



**Figure IV -1 :** Spectre d'absorption à température ambiante de CaF<sub>2</sub>: 2.8%Pr<sup>3+</sup> pour les transitions infrarouges  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$



**Figure IV -2 :** Spectre d'absorption à température ambiante de CaF<sub>2</sub> : 2.8%Pr<sup>3+</sup> pour les transitions visibles  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$  et  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$



**Figure IV -3** : Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{CaF}_2: 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$

**Tableau IV -1** : Sections efficaces intégrées  $\sigma$  et longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  des différentes transitions de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice  $\text{CaF}_2$ .

Transition	Domaine	D.Od $\lambda$	$\int \lambda \text{ D.Od}\lambda$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ ( $10^{-20} \text{ nm.cm}^2$ )
$^3\text{H}_4 \rightarrow$				longueur d'onde moyenne	section efficace intégrée
$^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_2$	1774→2389	26.47	54799.12	2070	134.20
$^3\text{H}_6$	2082→2389	6.18	13717.45	2363	32.70
$^3\text{F}_2$	1774→2082	8.35	16200.36	2200	53.20

$^3F_{3,4}$	1298→1728	54.62	82856.25	1517	277.12
$^1G_4$	971→1066	0.13	132.34	1018	0.80
$^1D_2$	565.40 → 619	1.56	924.65	591	7.94
$^3P_0$	475.89→ 489.10	0.53	255.81	481	2.63
$^3P_1+1I_6$	565.40 → 619	1.56	924.63	470	7.50
$^3P_2$	475.89→ 489.10	0.53	255.81	442	13.07

**Tableau IV-2 :** Forces de transitions dipolaires électriques mesurées  $S_{JJ'}^{DEmes}$  et calculées  $S_{JJ'}^{DEcal}$  pour  $CaF_2 : 2.8\% Pr^3$

Transition : $^3H_4 \rightarrow$	$\lambda_{moyenne} (nm)$	$S_{JJ'}^{DEmes} (10^{-20} cm^2)$	$S_{JJ'}^{DEcal} (10^{-20} cm^2)$
$^3H_6+^3F_2$	2070	4.76	4.76
$^3F_{3,4}$	1517	13.42	13.44
$^1D_2$	591	0.98	0.55
$^3P_0$	481	0.40	0.62
$^3P_1+^1I_6$	470	1.17	0.99
$^3P_2$	442	2.17	1.51

Nous avons donc procédé à un ajustement des paramètres  $\Omega_t$  à l'aide des six mêmes transitions par la méthode des moindres carrés. Les valeurs des paramètres de J.O ainsi obtenus sont :

$$\Omega_2=1,15.10^{-20}\text{cm}^2 \quad , \quad \Omega_4=3,60. 10^{-20}\text{cm}^2 \quad , \quad \Omega_6=10.10^{-20}\text{cm}^2.$$

L'écart quadratique moyen associé est de  $0,26.10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Lors de l'évaluation des paramètres ( $\Omega_t$ ), des incertitudes de calcul peuvent survenir sur l'estimation des sections efficaces intégrées notamment sur le fond retranché aux spectres d'absorption et sur la connaissance précise de la concentration en ions dopants de la matrice.

Connaissant les paramètres  $\Omega_t$ , on peut évaluer les probabilités de transition, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives.

Le tableau **IV-3** récapitule les données pour le  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{CaF}_2$ .

**Tableau IV -3** : Longueur d'onde moyenne, probabilités de transitions dipolaires électriques, probabilités de transitions dipolaires magnétiques, rapports de branchement et durées de vie dans  $\text{CaF}_2$  : 2.8%  $\text{Pr}^{3+}$

Transition	$\lambda(\text{nm})$	$A_{\text{DE}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{DM}}(\text{s}^{-1})$	Rapport de Branchement	Durée de vie $\tau(\text{ms})$
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$					
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	4545	11,47	0,78	41,79	34,12
$\rightarrow {}^3\text{H}_4$	2353	17,06	0	58,21	
${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	14286	0,40	0	0,18	
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	3448	70,97	0	32,15	
$\rightarrow {}^3\text{H}_4$	2020	149,38	0	67,67	4,53

$^3P_0 \rightarrow ^1D_2$	2584	1,70	0	0	
$\rightarrow ^1G_4$	912	383,41	0	1,73	0,056
$\rightarrow ^3F_3 + ^3F_4$	704	2379	0	10,77	
$\rightarrow ^3F_2$	631	2579	0	11,67	
$\rightarrow ^3H_6$	605	6217	0	28,14	
$\rightarrow ^3H_5$	534	0	0	0	
$\rightarrow ^3H_4$	481	10530	0	47,68	
$^3P_1 \rightarrow ^3P$	20530	0	0	0	
$\rightarrow ^1D_2$	2295	4,55	0,99	0,024	
$\rightarrow ^1G_4$	873	207,42	0	0,91	
$\rightarrow ^3F_3 + ^3F_4$	681	3478	0	15,23	
$\rightarrow ^3F_2$	612	1829	0	8,01	
$\rightarrow ^3H_6$	587	4873	0	2,13	
$\rightarrow ^3H_5$	520	8649	0	37,89	
$\rightarrow ^3H_4$	470	3781	0	16,56	0,056

$^1I_6 \rightarrow ^3P_0$	20533	0,0005	0	0	
$\rightarrow ^1D_2$	2295	214,30	0	3,35	
$\rightarrow ^1G_4$	873	2974	0	46,48	
$\rightarrow ^3F_3+^3F_4$	681	2392	0	37,36	
$\rightarrow ^3F_2$	612	202,38	0	3,16	
$\rightarrow ^3H_6$	587	70,54	1,24	1,10	
$\rightarrow ^3H_5$	520	22,43	1,034	0,35	
$\rightarrow ^3H_4$	470	524,38	0	8,19	0,056
$^3P_2 \rightarrow ^3P_1+^1I_6$	7424	1,84	0	0,007	
$\rightarrow ^3P_0$	5453	0,53	0	0,002	
$\rightarrow ^1D_2$	1753	18,33	1,28	0,071	
$\rightarrow ^1G_4$	781	765,77	0	2,96	

$\rightarrow {}^3F_3 + {}^3F_4$	624	3924	0	15,21	0,039
$\rightarrow {}^3F_2$	566	2343	0	9,08	
$\rightarrow {}^3H_6$	544	5540	0	21,48	
$\rightarrow {}^3H_5$	486	6598	0	25,58	
$\rightarrow {}^3H_4$	442	6604	0	25,60	

## IV -2 : Spectres d'émission de la matrice $\text{CaF}_2$ : 2.8% $\text{Pr}^3$

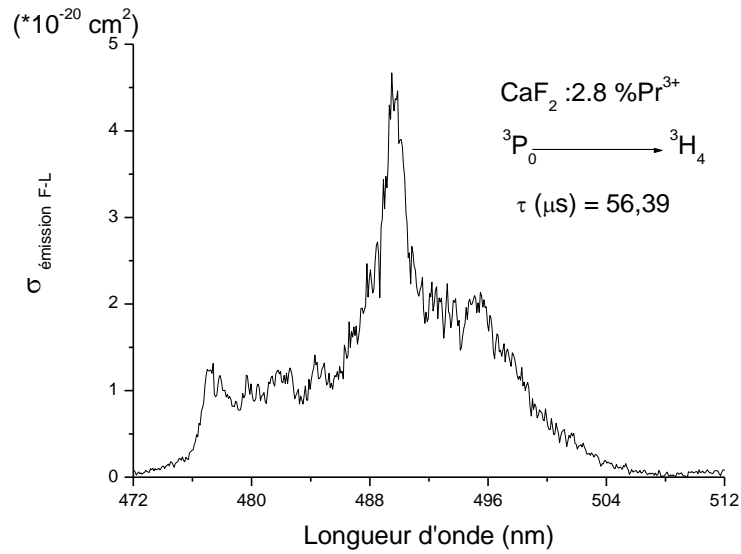
### IV -2-1: Cas de la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$

Les spectres d'émissions ont été enregistrés en lumière non polarisée dans le domaine visible sur l'échantillon en utilisant comme source d'excitation un laser pulsé YAG :Nd<sup>3+</sup> + OPO (voir chapitre III), accordé à 443 nm.

Les transitions impliquant le niveau  ${}^3P_0$  sont les plus intenses. Le pompage à 443 nm permet l'excitation du niveau  ${}^3P_2$ . Ce dernier étant très proche des niveaux inférieurs ( ${}^3P_1$ ,  ${}^1I_6$ ) et  ${}^3P_0$ , il se produit une désexcitation non radiative de type multiphononique venant peupler ces niveaux inférieurs, en particulier celui de plus basse énergie (et donc plus stable)  ${}^3P_0$ . Les transitions provenant de ce niveau sont donc plus probables que celles provenant des niveaux supérieurs.

Les spectres d'émission sont ensuite étalonnés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg grâce aux valeurs déduites de l'analyse de Judd-Ofelt.

L'émission à 481 nm, correspondant à la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ , est de forte intensité est représentée sur la figure **IV-4**

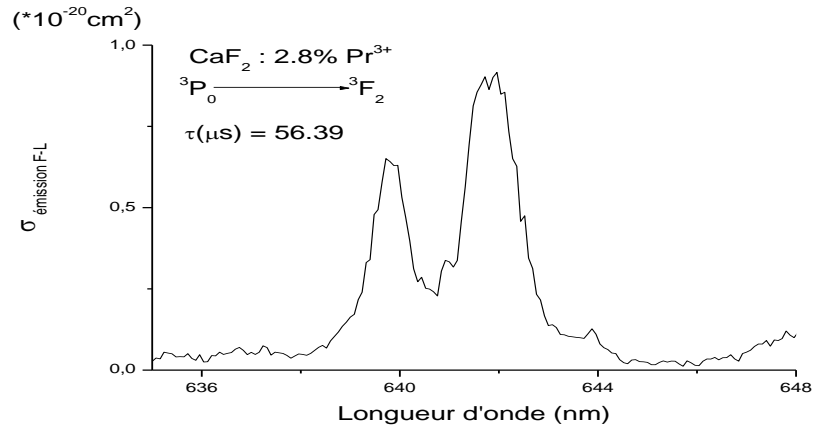


**Figure IV-4:** Spectre de fluorescence à température ambiante de CaF<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup> pour la transition visible <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> [1].

Le maximum des sections efficaces est atteint à  $\lambda = 489 \text{ nm}$  où  $\sigma_{ém} = 4.71 * 10^{-20} \text{ cm}^2$

#### IV-2-2 : Cas de la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>

L'émission orange à 644 nm est la plus intense correspondant à la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> (celle-ci est en effet déjà relativement fine à température ambiante). La section efficace maximale obtenue pour cette transition est  $\sigma_{ém}(644\text{nm}) = 19,20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .



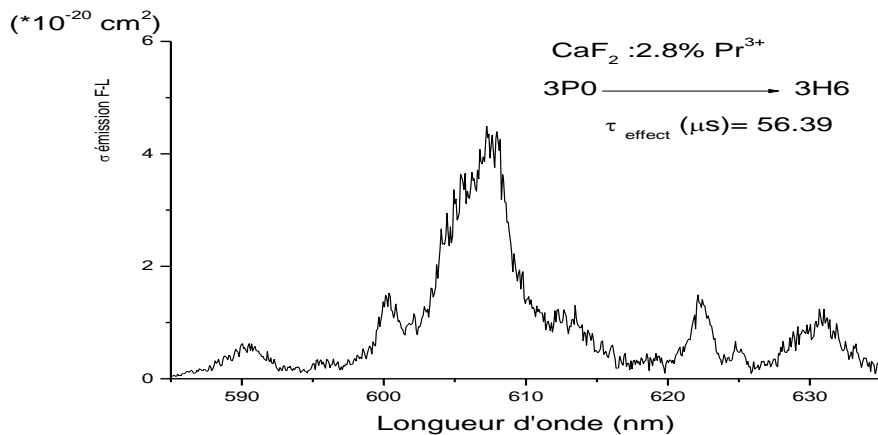
**Figure IV-5:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{CaF}_2 : 2.8\% \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$

La figure **IV-5** montre qu'une émission laser ne sera pas observée à une longueur d'onde supérieur à 647 nm. L'écart en énergie entre  ${}^3\text{P}_0$  et le niveau sous-jaçant  ${}^1\text{D}_2$  est important, ce qui conduit à de très faibles relaxations non radiatives

#### IV -2-3 : Cas de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$

Le pic le plus intense est observée à 607,28 nm où  $\sigma_{em} = 4,35 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

La longueur d'onde maximale d'émission laser pour cette transition se situe aux environs de 635nm. La différence d'énergie entre  ${}^3\text{P}_0$  et le niveau  ${}^1\text{D}_2$  est importante, cela conduit à une transition radiative. Le système peut être considéré comme un laser à 3 niveaux.



**Figure IV-6:** Spectre de fluorescence à température ambiante de  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  pour la transition visible  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$

## Bibliographie

[1] S. Khiari, M. Velazquez, R. Mocorgé, J.L. Doualan, P. Camy, A. Ferrier, M. Diaf

Blue-red luminescence analysis of Praseodymium doped fluoride crystals

J. Alloys and Compounds 451(2008)128

[2] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussevent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari,

Optical Materials 21 (2003) 743

[3] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, J. Alloys.

Compounds 123 (2000) 300

## Conclusion

Notre travail porte sur les propriétés optiques du cristal fluoré  $\text{CaF}_2$  dopé avec l'ion trivalent de terre rare  $\text{Pr}^{3+}$  pour d'éventuelles émissions dans le domaine visible. Le Praséodyme présente l'avantage d'émettre dans le bleu, le vert, l'orange et le rouge, à partir d'un même niveau  $^3\text{P}_0$ , qui peut être excité directement par un pompage optique dans le bleu à l'aide d'une diode laser GaN ou par un oscillateur optique (OPO) pompé par un laser pulsé YAG :Nd $^{3+}$ .

Notre choix s'est porté sur la matrice d'accueil  $\text{CaF}_2$  à cause de sa faible énergie des phonons pour favoriser les transitions radiatives entre les différents niveaux d'énergie.

La première étape nous a mené à déterminer les probabilités de transitions radiatives et les paramètres  $\Omega_{(t=2,4,6)}$  de l'ion actif  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice cristalline fluorée  $\text{CaF}_2$  en se basant sur le formalisme de la Judd-Ofelt. Le pic de la section efficace d'absorption pour la transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  a atteint  $1.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{CaF}_2$ .

Dans la deuxième étape, nous avons enregistré les spectres d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice fluorée  $\text{CaF}_2$  puis nous les avons calibrés en section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer –Ladenburg. Plusieurs émissions ont été observées, issues du niveau émetteur  $^3\text{P}_0$ . Les calculs de Judd-Ofelt, associés à la théorie de Füchtbauer-Ladenburg nous ont permis de connaître les sections efficaces d'émissions des différentes transitions dans le visible. Dans le cas de la transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , la section efficace maximale atteint  $4.71 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour  $\text{CaF}_2$ . Cette valeur élevée de la section efficace d'émission peut faire de la matrice  $\text{CaF}_2 : \text{Pr}^{3+}$  un bon candidat pour un laser dans le visible et particulièrement un laser dans le bleu.

En conclusion, ce travail nous a permis de faire une étude complète sur la spectroscopie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice cristalline  $\text{CaF}_2$  à basse énergie de phonons en vue de l'obtention d'une source laser émettant dans le bleu .

