

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE
L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Série :

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de
Master en physique**

Spécialité : physique des matériaux

Par

IMANE BEKHIEKH

Intitulé

*Mesure des durées de vie des niveaux émetteurs des ions Er^{3+}
dans un cristal fluorure KY_3F_{10} .*

Soutenue le : **15 /10 /2020** devant le jury :

Président : Y. Begah

Prof. Univ. de Jijel

Rapporteur : A. Sayoud

MCB. Univ. de Jijel

Examineurs : S. Boudjaoui

MCB. Univ. de Jijel

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté la sante et la patience qu'il m'a donnée pour accomplir ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissante envers le département de physique de la faculté des sciences exactes et informatique de l'université de Jijel, pour m'avoir accueilli dans son équipe et m'avoir fait confiance pendant ces années d'étude.

Je remercie vivement, Monsieur A.Sayoud de m'avoir confiée et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité.

J'exprime toute ma reconnaissance à Y.Begah qui a bien voulu accepter la présidence du jury de ce mémoire.

J'en suis profondément honorée et j'adresse mes remerciements les plus respectueux à S.Boudjaoui d'avoir accepté de jurer ce mémoire.

Tables des matières

Introduction générale	1
CHAPTRE 1 : Spectroscopie de base des ions de terres rares	3
1- Les ions de terres rares dans les matrices solides : Propriétés spectroscopiques	4
1-1 Structure électronique des ions de terres rares	5
1-2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares	6
1-3 Structure électronique de l'ion Erbium	8
1-4 Termes et multiplets de l'ion Er^{3+}	8
1-5 Hamiltonien de l'ion libre	9
1-6 Ordre de grandeur des différentes perturbations sur la configuration 4f	11
1-7 L'effet du champ cristallin	12
1-8 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare	13
1-8.1 Absorption	13
1-8.1 Emission spontanée	13
1-8.2 Emission stimulée	13
CHAPITRE 2: Propriétés structurales et caractérisation des cristaux de KY_3F_{10}	16
2-1 Technique d'élaboration des monocristaux KY_3F_{10}	17
2-1-1 Technique de Czochralski	17
2-1-2 Principe de la méthode	17
2-1-3 Avantages de la méthode	17
2-2 Structure du composé KY_3F_{10}	19
2-3 Propriétés physiques du composé KY_3F_{10}	20
2-4 Montages pour mesures spectroscopiques	20
2-4-1 Mesure de l'absorption	20
2-4-2 Mesure de la fluorescence et du déclin de fluorescence	22
a) Description du montage	22
b) Principe de la mesure	22

CHAPITRE 3 : Mesure des durées de vies de fluorescence	24
3-1 Détermination du diagramme d'énergie des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10}	25
3-1-1 Spectroscopie d'absorptions à basses températures	25
3-1-2 Spectroscopie de fluorescence à basses températures	29
3-2 Mesure des durées de vie de fluorescence	32
3-3 Mécanismes de désexcitation des ions de terres rares	32
3-3-1 Transitions radiatives	32
3-3-1-1 Emission spontanée	32
3-3-2 Relaxation multiphonons	33
3-3-3 Transferts d'énergie	34
a) Relaxation croisée	34
b) Addition de photons par transfert d'énergie	35
3-3-4 Migration d'énergie	38
3-3-5 Réabsorption	38
3-4 Durée de vie de l'état excité	38
3-5 Mesure du temps du déclin de fluorescence	38
3-6 Mesure des durées de vie de fluorescence de l'ion Er^{3+} dans KY_3F_{10}	40
3-6-1 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{13/2}$	40
3-6-2 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{11/2}$	41
3-6-3 Déclin de fluorescence des niveaux $^4\text{F}_{9/2}$	41
3-6-4 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{S}_{3/2}$	42
Conclusion générale	44
Références	46

Introduction

Introduction générale

Les ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. Cette dernière propriété leur confère de nombreuses applications. Les matériaux dopés aux ions de terres rares ont permis le développement de l'efficacité des sources laser pour les régions proches infrarouges et ultraviolettes du spectre. Ces lasers sont utilisés dans de nombreuses applications, y compris les instruments chirurgicaux, les équipements industriels. Les ions de terres rares jouent également un rôle crucial dans les matériaux luminescents économes en énergie tels que des luminophores pour lampes fluorescentes, les tubes à rayons

cathodiques (CRT) et les écrans plasma ainsi que des agents sensibilisateurs. Parmi les ions de terres rares, les ions Er^{3+} qui jouent un rôle important dans la technologie optique comme étant les constituants actifs de matériaux lasers. Les recherches actuelles sur les ions Er^{3+} portent sur son émission dans les régions spectrales vertes et rouges ($^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) qui peuvent être émis grâce à des phénomènes d'up-conversion mais aussi sur toutes les transitions, comme par exemple les émissions infrarouges émettent des transitions $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Notre étude porte sur les propriétés optiques des matériaux de terres rares, y compris la spectroscopie et la luminescence. Une connaissance approfondie des propriétés de la structure électronique des matériaux de terres rares est nécessaire pour achever la recherche de nouveaux matériaux. Dans le présent travail, notre choix s'est porté sur le cristal fluorure KY_3F_{10} dopé par les ions Er^{3+} (1% molaire), connu comme ayant une basse énergie de phonons. Il possède une structure simple (cubique, type fluorine) ayant un seul type de site pour l'ion dopant. Ce qui permet, à priori, d'examiner sans difficultés ses propriétés spectroscopiques. Notre étude consiste dans un premier temps à explorer le diagramme d'énergie des

Ions d'erbium en exploitant la spectroscopie d'absorption et d'émission à très basses températures. Ensuite, nous avons mesuré la durée de vie de principaux niveaux émetteurs de l'ion Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$) à partir des spectres de déclin de fluorescence enregistrés à 300 K.

Ce travail de mémoire est composé en trois parties. **La première partie** est consacrée à la présentation des propriétés spectroscopique des ions de terres rares à l'état libre et après l'incorporation de ces ions dans une matrice cristalline, nous avons illustré l'effet du champ cristallin généré par les ions légendes du réseau cristallin. Les propriétés d'absorption et d'émission des ions de terre rares sont aussi présentées.

Dans **la deuxième partie**, nous décrivons la structure cristalline des matrices KY_3F_{10} . Ce chapitre contient aussi les techniques d'enregistrement des spectres d'absorption et d'émission aux très basses températures, ainsi que les spectres de déclin de fluorescence à température ambiante.

La troisième partie est consacrée à l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} . Nous avons pu déterminer les positions énergétiques des sous niveaux Stark des multiplets excités $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ ainsi que le niveau fondamental en exploitant les spectres d'absorption à basse températures (8 K) pour les niveaux excités et les spectres d'émission à froid pour l'état fondamental. Nous avons exposé par la suite tous les mécanismes qui participent au dépeuplement d'un état excité. Nous avons pu mesuré les durées de vie de principaux niveaux émetteurs $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ à partir des courbes de déclin de fluorescence à 300 K.

Chapitre 1

CHAPTRE 1 : Spectroscopie de base des ions de terres rares

1- Les ions de terres rares dans les matrices solides : Propriétés spectroscopiques

1-1 Structure électronique des ions de terres rares

1-2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares

1-3 Structure électronique de l'ion Erbium

1-4 Termes et multiplets de l'ion Er^{3+}

1-5 Hamiltonien de l'ion libre

1-6 Ordre de grandeur des différentes perturbations sur la configuration 4f

1-7 L'effet du champ cristallin

1-8 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare I-

8-1 Absorption

1-8-2 Emission spontanée

1-8-3 Emission stimulée

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

Les propriétés optiques particulières des ions de terre rare trouvent leur origine dans la structure électronique incomplète du sous-niveau 4f. Les électrons du niveau 4f sont protégés de l'environnement par les niveaux 5s et 5p dont le remplissage électronique est complet. Les transitions optiques des ions de terres rares se distinguent par leur exceptionnelle finesse, particulièrement à basse température.

Les ions de terre rare appartiennent à la famille des lanthanides. Situés dans la cinquième période de la classification de Mendeleïev (Tableau 1-1) et débutant par l'ion Lanthane (La^{3+}) qui est optiquement inactif, les lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne incomplète. Les ions optiquement actifs correspondent aux ions à partir du Cérium (Ce^{3+}) qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f jusqu'à l'Ytterbium (Yb^{3+}) caractérisé par une couche $4f^{13}$ avec un seul électron manquant. Enfin, le Lutécium (Lu^{3+}) possédant une couche 4f complète est comme le lanthane optiquement inactif.

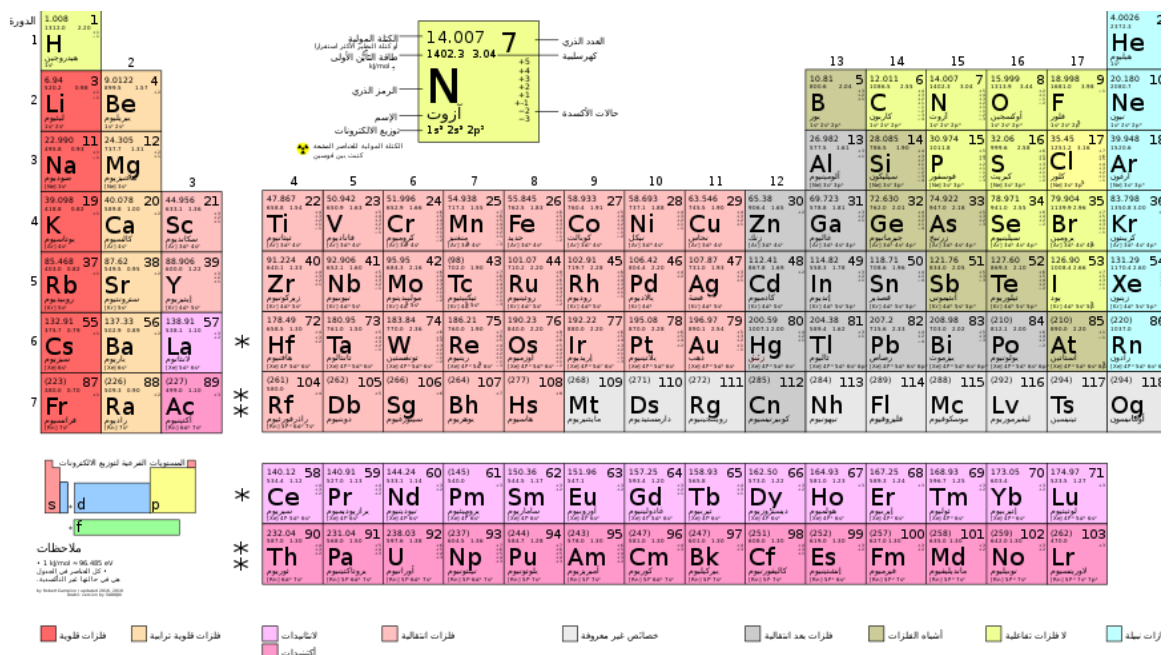


Tableau 1-1 : Les terres rares dans le tableau périodique

1-1 Structure électronique des ions de terres rares

Les terres rares se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p et 6s. Leurs configurations électroniques spéciales caractérisent leurs comportements une fois introduits dans une matrice cristalline.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2 \quad (1.1)$$

La configuration électronique de **Xénon**

$$[\text{Xe}]^{z=54} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$$

La configuration électronique des **ions terre rare**

$$[\text{Ln}]^{z=(57,71)} = [\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$$

Où n varie de 0 à 14 en parcourant les lanthanides, du lanthane au lutétium.

Comme on peut le constater, les couches externes totalement remplies $5s^2$, $5p^6$ et $6s^2$ jouent le rôle d'un écran électrostatique, tandis que la couche interne $4f^n$ présente la couche active responsable des propriétés optiques et magnétiques. Les spectres étudiés sont issus de la transition entre les sous niveaux de cette couche. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l'environnement cristallin par les couches externes 5s et 5p, les spectres optiques des ions trivalents présentent des raies fines alors que la plupart des éléments produisent des spectres de bandes lorsqu'ils sont introduits dans une matrice cristalline [1]. Le **tableau I-2** donne la structure électronique des ions de terres rares TR^{3+} .

Dans notre cas l'ion trivalent d'**erbium** (Er^{3+}) a la configuration électronique fondamentale $[\text{Xe}] 4f^{11}$. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p. Physiquement, cela signifie que les fonctions d'onde des électrons 4f sont moyennement 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.

Terre rare	TR	TR ³⁺
Lanthane	La	[Xe] 5s ² 5p ⁶
Cérium	Ce	[Xe] 4f ¹ 5s ² 5p ⁶
Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ² 5s ² 5p ⁶
Néodyme	Nd	[Xe] 4f ³ 5s ² 5p ⁶
Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁴ 5s ² 5p ⁶
Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁵ 5s ² 5p ⁶
Europium	Eu	[Xe] 4f ⁶ 5s ² 5p ⁶
Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5s ² 5p ⁶
Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁸ 5s ² 5p ⁶
Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ⁹ 5s ² 5p ⁶
Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
Erbium	Er	[Xe] 4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶
Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹² 5s ² 5p ⁶
Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹³ 5s ² 5p ⁶
Lutétium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶

Tableau 1.2: Configurations électroniques des ions de terres rares TR³⁺ [3].

1-2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares

Les niveaux d'énergie des ions de terres rares sont déterminés par les interactions coulombiennes, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin.

- La répulsion coulombienne : lève la dégénérescence des niveaux de la configuration $4f^n$ en donnant les termes ^{2S+1}L .

- Le couplage spin-orbite : fait éclater ensuite chaque terme en multiplets $^{2S+1}L_J$.

- L'effet du champ cristallin : lève partiellement ou totalement la dégénérescence des différents multiplets en donnant les sous-niveaux Stark. Ces niveaux d'énergie ont été reportés (**Figure 1-1**) de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [2].

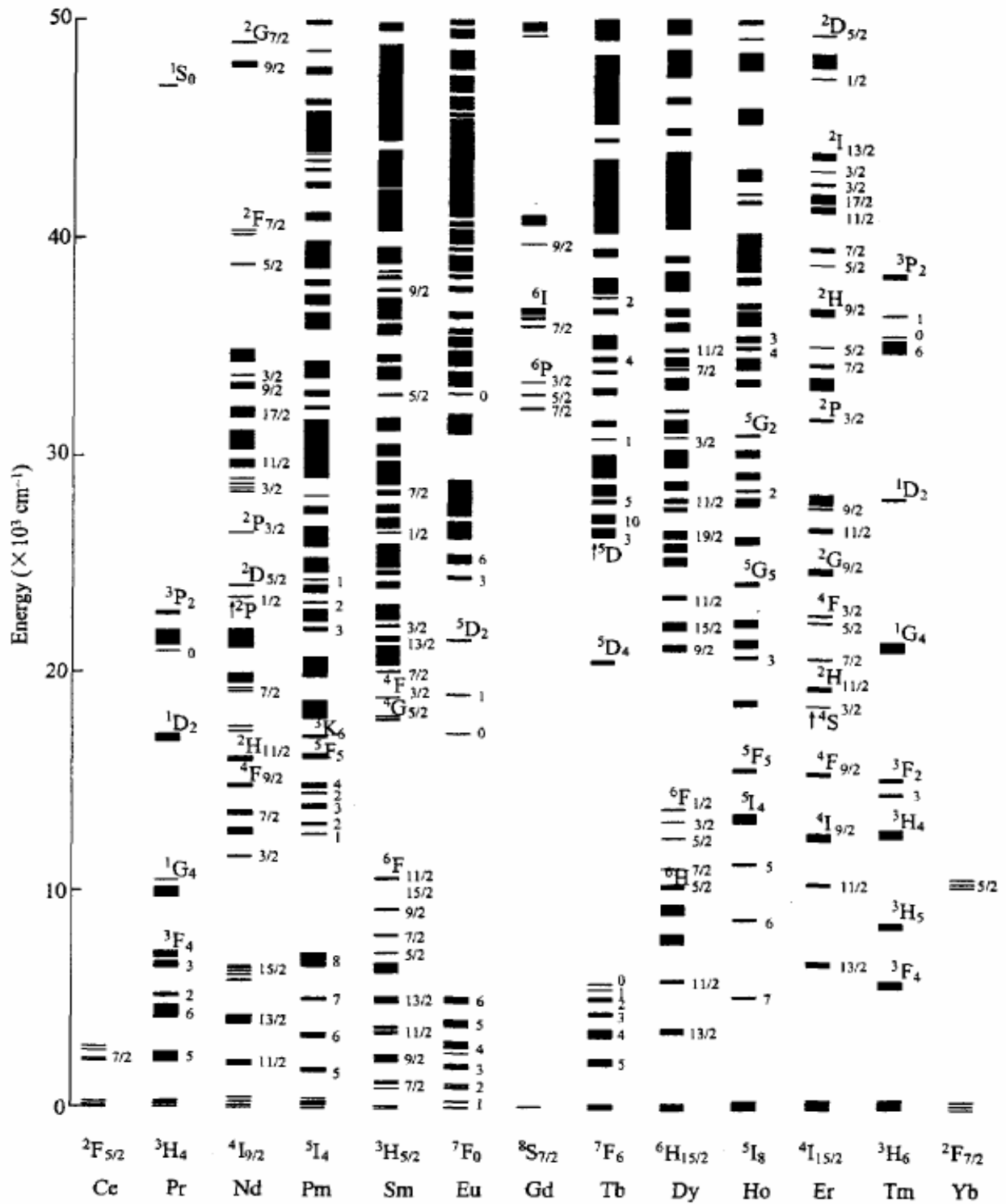


Figure 1-1: Niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents dans LaF_3 [2].

1-3 Structure électronique de l'ion Erbium

L'erbium est un atome de terre rare, son numéro atomique est 68. L'ion Er^{3+} se trouve sous la forme trivalente de configuration $[\text{Xe}] 4f^{11}$. L'orbitale qui nous intéresse est l'orbitale 4f qui contient 11 électrons. La transition entre le premier niveau 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 μm .

1-4 Termes et multiplets de l'ion Er^{3+}

Les multiplets sont notés ^{2S+1}L , La valeur du nombre quantique L détermine l'état : L se note **S, P, D, F, G, H, I, K** selon que L prend respectivement les valeurs **0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7**. La sous couche électronique 4f de l'ion Er^{3+} possède onze électrons optiquement actifs. L'ion Er^{3+} (**figure 1-2**) possède 17 termes spectroscopiques dont 12 doublets (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). Les multiplets de la structure fine s'étendent sur 70000 cm^{-1} et comprend 41 multiplets. L'état fondamental est $^4I_{15/2}$ et le premier multiplet excité est $^4I_{13/2}$.

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

Les recherches sont axées principalement sur les deux transitions $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda=1.55 \mu\text{m}$) et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\lambda= 2.8 \mu\text{m}$). La première transition est utilisée en télécommunication [3] ($\lambda= 1.55 \mu\text{m}$) ou en télémétrie car la longueur d'onde correspond à des lasers de sécurité oculaire [4] et la deuxième émission correspond à la technique L.I.D.A.R (radar lumineux) domaine de transparence de l'atmosphère.

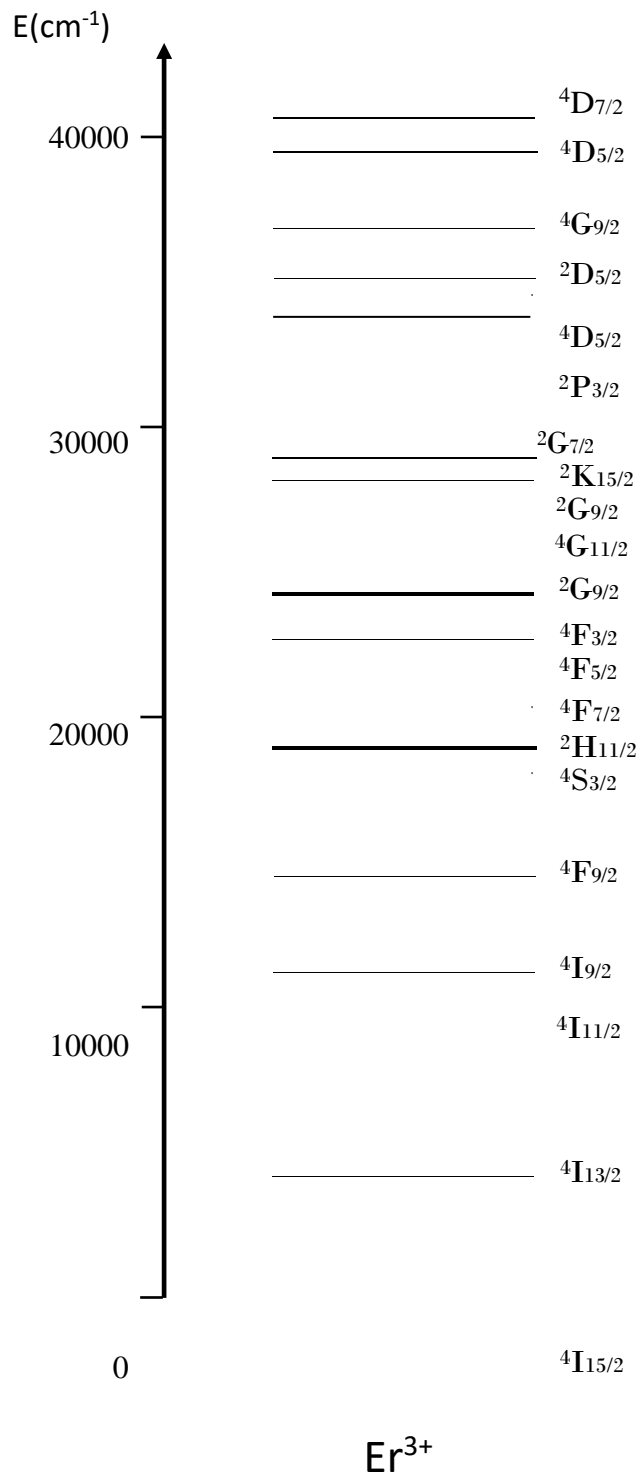


Figure 1-2 : Diagramme d'énergie des ions erbium [5]

1-5 Hamiltonien de l'ion libre

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

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

$$H = H_{el} + H_{S.O} \quad (1.2)$$

Le premier terme H_{el} rend compte de l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie potentielle d'origine électrostatique et s'écrit:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^{i=n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.3)$$

où la somme sur l'indice i s'effectue sur les n électrons de la configuration $4f^n$, Ze est la charge effective du noyau vue par l'électron i , e et m la charge et la masse de l'électron, r_i la distance entre l'électron i et le noyau et r_{ij} la distance entre deux électrons i et j .

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

$$H_{S.O} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.4)$$

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 $4f$ considéré.

1-6 Ordre de grandeur des différentes perturbations sur la configuration 4f

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

- La répulsion coulombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1).(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .
- Le couplage spin-orbite fait éclater ces termes en niveaux de structure fine (multiplets $^{2S+1}L_J$) dégénérés $(2J+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3 cm^{-1} .
- L'effet du champ cristallin (champ électrique), qui fait éclater chaque niveau de structure fine en sous-niveaux Stark, de l'ordre de 10^2 cm^{-1} .

L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets et représenté sur la **figure 1-3**.

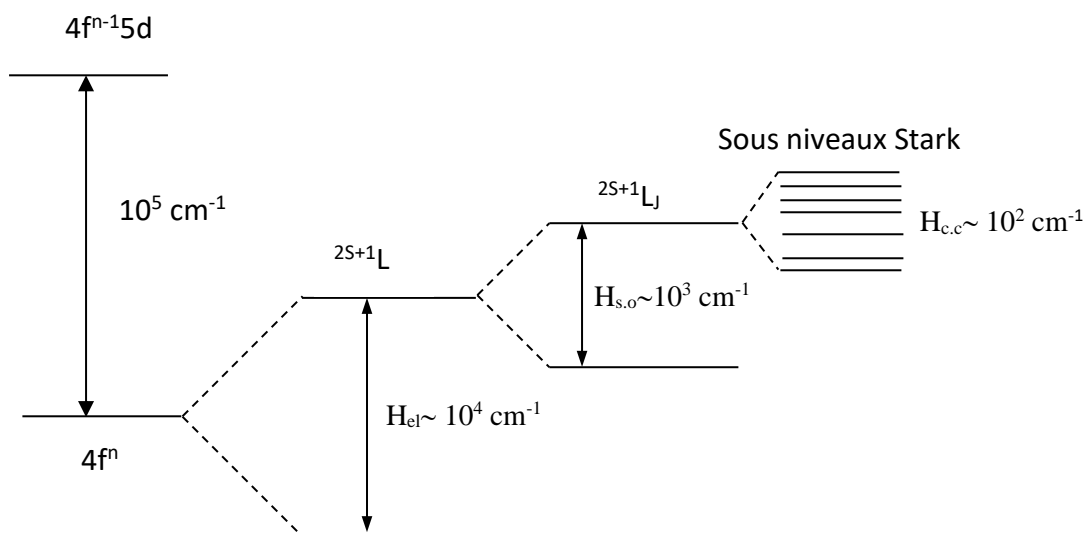


Figure 1-3. Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$

[4].

1-7 L'effet du champ cristallin

Lorsqu'un ion dopant est introduit dans une matrice cristalline ou dans un verre, l'environnement ne possède jamais une symétrie sphérique parfaite. En effet l'ion est alors entouré d'ions ligands placés dans une disposition géométrique spécifique du site occupé. Dans la plupart des cas, l'ion se substitue à un cation dans un ou plusieurs sites spécifiques et est entouré d'anions oxygène, fluor, chlore ou brome. Une interaction coulombienne a alors lieu entre l'ion dopant et les ions de la matrice hôte appelé champ cristallin.

L'action du champ cristallin, même qu'elle soit de faible intensité, a pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux de structure fine de l'ion dopant en brisant la symétrie qui caractérise l'ion libre introduit dans la matrice cristalline. Chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ éclate en sous niveaux Stark. Lorsque le système cristallin est monosite, l'ion dopant ne peut occuper qu'un seul site, donc la détermination des sous niveaux Stark est simple. Par contre, si le système cristallin est multisites, la détermination des sous niveaux Stark est plus compliquée, car elle dépend du site occupé par l'ion dopant [6, 7]. Pour les ions possédant un nombre pair d'électrons, exemple du Tm^{3+} , le nombre total J est entier, on aura $2J+1$ sous niveaux Stark. Par contre les ions tels que Er^{3+} , qui possèdent un nombre impair d'électrons, J est demi entier ce qui nous donne $J+1/2$ sous niveaux Stark.

L'effet du champ cristallin sur les ions de terres rares est faible et entraîne un éclatement de quelques centaines de cm^{-1} des niveaux. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne $4f$ possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes $5s$ et $5p$. L'effet du champ cristallin joue un rôle limité sur la position des niveaux d'énergie, mais elle diffère d'une matrice à une autre, et conduit à des variations importantes de l'éclatement et des séquences de ces niveaux [8].

1-8 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare

Les ions de terre rare excités par un rayonnement électromagnétique se dés excitent de manière radiative (émission de photon) mais également par différents phénomènes non radiatifs. L'interaction des ions de terre rare avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification. Dans cette partie, nous examinons seulement les trois processus de dés excitation radiatifs : absorption, émission spontanée et émissions stimulée.

1-8.1 Absorption

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

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-DO(\lambda)} \quad (1.5)$$

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

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

$DO(\lambda)$: la densité optique.

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

1-8.2 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 (**figure 1-4 (b)**).

1-8.3 Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la dés excitation 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 1-4 (c)**.

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.

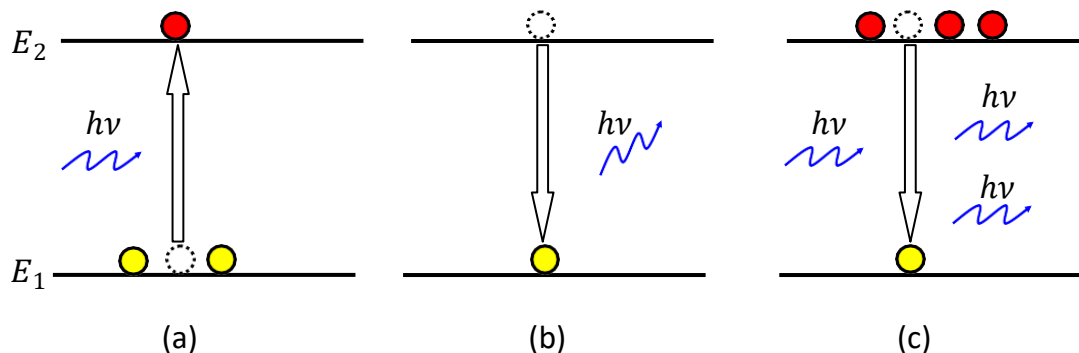


Figure 1-4 : Transitions entre deux niveaux d'énergie 1 et 2

1-8.3.1 Absorption : le système passe de l'état 1 à 2 par absorption d'un photon de fréquence ν telle que $E_2 - E_1 = h\nu$.

1-8.3.2 Emission spontanée : la direction de propagation du photon émis est aléatoire.

1-8.3.3 Emission stimulée : l'impact d'un photon de fréquence ν incident sur le système provoque l'émission d'un nouveau photon identique en tous points (fréquence, direction de propagation et phase).

Nous revenons au dernier chapitre pour étudier ces phénomènes radiatifs en détail, les processus de désexcitations non radiatifs (relaxation multiphonons) et les transferts d'énergie entre les ions dopants.

Chapitre 2

CHAPITRE 2: Propriétés structurales et caractérisation des cristaux de KY_3F_{10}

2-1 Technique d'élaboration des monocristaux KY_3F_{10}

2-1-1 Technique de Czochralski

2-1-2 Principe de la méthode

2-1-3 Avantages de la méthode

2-2 Structure du composé KY_3F_{10}

2-2 Propriétés physiques du composé KY_3F_{10}

2-3 Montages pour mesures spectroscopiques

2-4-1 Mesure de l'absorption

2-4-2 Mesure de la fluorescence et du déclin de fluorescence

a) Description du montage

b) Principe de la mesure

2-1 Technique d'élaboration des monocristaux KY_3F_{10}

Les monocristaux de KY_3F_{10} dopés Er^{3+} (1% molaire) ont été élaborés par la technique de tirage Czochralski. L'élaboration des cristaux est amorcée par une solidification progressive d'une masse liquide à partir d'un germe.

2-1-1 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.

2-1-2 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.

2-1-3 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.

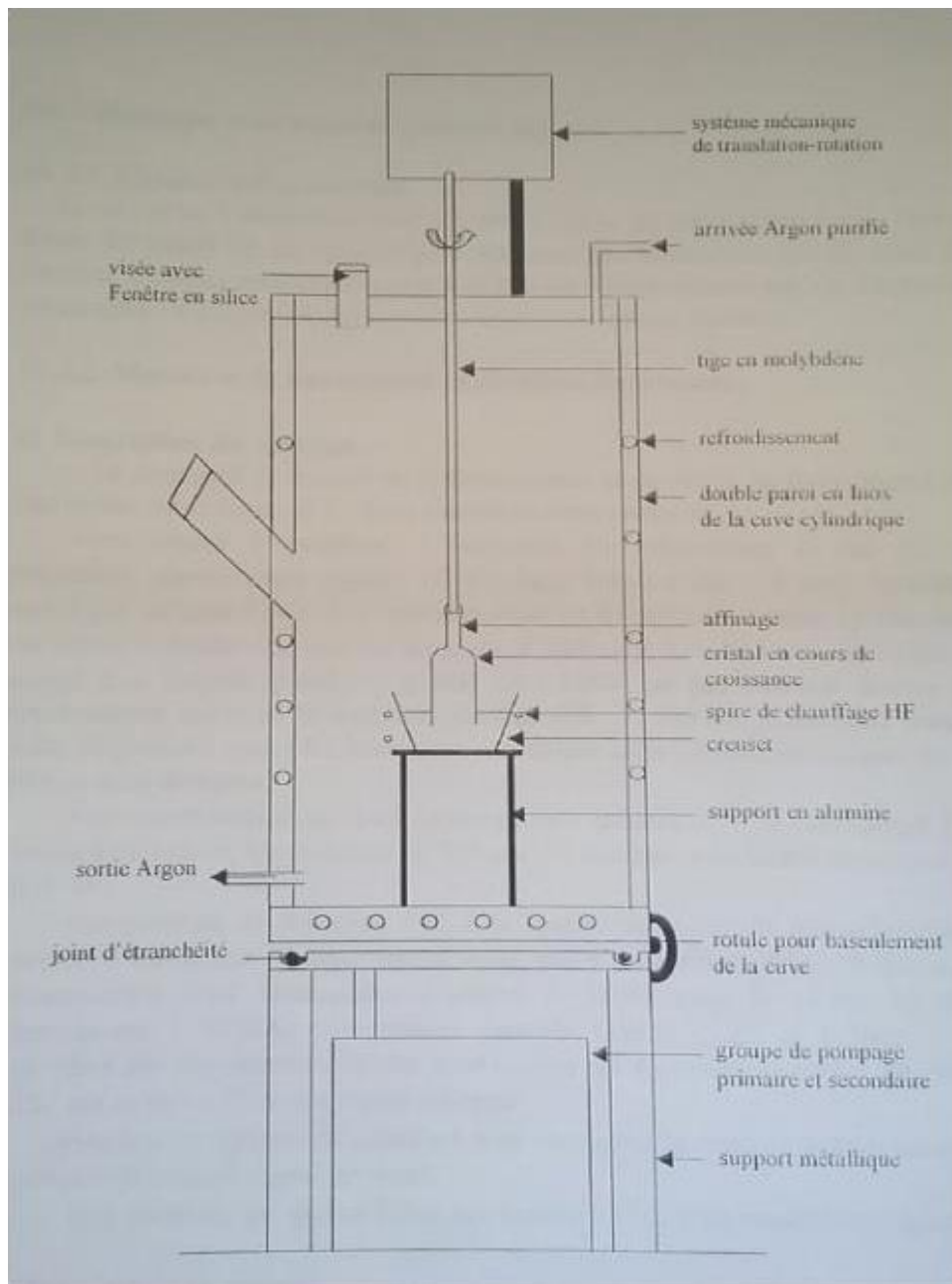


Figure 2-1 : Dispositif de tirage de Czochralski des monocristaux KY_3F_{10} .

Les monocristaux tirés sont généralement exempts de fractures et parfaitement transparentes. Pour le besoin de caractérisation spectroscopique

(absorption, fluorescence et déclin de fluorescence) des tranches de ≈ 3 mm d'épaisseur sont coupées du cristal tiré.

2-2 Structure du composé KY_3F_{10}

Le composé KY_3F_{10} est un composé à fusion congruente, sa température de fusion est de 1000 ± 15 °C [9]. Il a une structure cubique face centrée de type fluorine et de paramètre de maille $a = 11.542 \pm 0.004$ °Å. C'est une structure qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ possédant 8 motifs (ou unités formulaires) par maille. Les atomes occupent les positions suivantes :

Ion	Position	Symétrie du site	Position de l'ion
Y	24e	C_{4v}	$X = 0.2401$
K	8c	T_d	-
F(1)	48i	C_{2v}	$X = 0.3353$
F(2)	32f	C_{2v}	$X = 0.1081$

Il est à constater qu'il a un seul type de site pour la terre rare qui va substituer à l'yttrium. Le site est de symétrie C_{4v} .

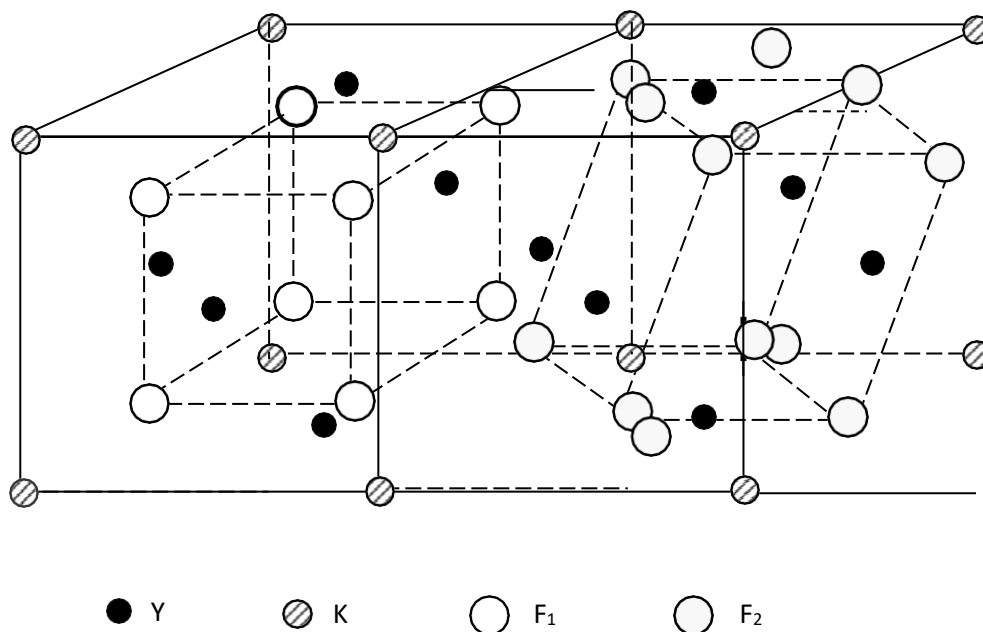


Figure 2-2 : Structure du composé KY_3F_{10} .

Plusieurs auteurs ont établi des diagrammes de phase. Un diagramme de phase du système binaire KF-YF₃ a été établi par B. Chai [10].

2-3 Propriétés physiques du composé KY₃F₁₀

Le matériau KY₃F₁₀ possède des propriétés optiques et thermomécaniques remarquable. L'indice de réfraction pour $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$ est $n = 1,4769$. L'énergie de phonon pour le composé KY₃F₁₀ a été estimée autour de 420 cm^{-1} . Cette valeur, étant considérée comme faible par rapport à celle des oxydes ($600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$), Présente l'avantage d'obtenir plus de transitions radiatives et limite les transitions non - radiatives par désexcitation multiphonons. Le **tableau 2.1** résume les propriétés structurales et physiques du cristal KY₃F₁₀.

Propriétés structurales	
Structure	cubique
Nombre de motif	8
Volume de la maille	1532.8 \AA^3
Indice de réfraction	$n = 1,4769 (\lambda = 1,6 \mu\text{m})$
Propriétés physiques	
Energie des phonons	420 cm^{-1}
Conductivité thermique	$0,03 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Tableau 2-1 : Propriétés structurales et physiques du cristal KY₃F₁₀

2-4 Montages pour mesures spectroscopiques

2-4-1 Mesure de l'absorption

Les spectres d'absorption des monocristaux KY₃F₁₀ dopés Er³⁺ (1% molaire) sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 9, entièrement automatisé (**figure 2-2**). C'est un spectrophotomètre à double faisceau équipé de deux réseaux : un réseau à 1440 t/mn pour le domaine spectral UV-VIS et un

deuxième réseau à 340 t/mn pour l'infrarouge. Il couvre le domaine de longueur d'onde s'étendant de 185 à 3200 nm. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe halogène pour le domaine VIS-IR et une lampe au deutérium pour le domaine UV. La lumière issue de la source est sélectionnée en longueur d'onde par un monochromateur. Le faisceau délivré par le monochromateur est partagé en deux à l'aide d'un chopper mécanique : un faisceau de référence qui n'a pas envoyé sur l'échantillon et un faisceau de mesure qui traverse l'échantillon. Le principe du spectrophotomètre est donc basé sur la comparaison de ces deux faisceaux reçus sur le détecteur. Il utilise un photomultiplicateur pour le domaine spectral UV-VIS et une cellule PbS sensible dans l'IR. Une chaîne électronique associée au détecteur permet d'analyser dans le temps le signal reçu et de le traiter numériquement pour obtenir la densité optique en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente ($DO = f(\lambda)$). Un système d'acquisition de données est relié au spectromètre. Les spectres d'absorption sont enregistrés et traités par un logiciel graphique ORIGIN.

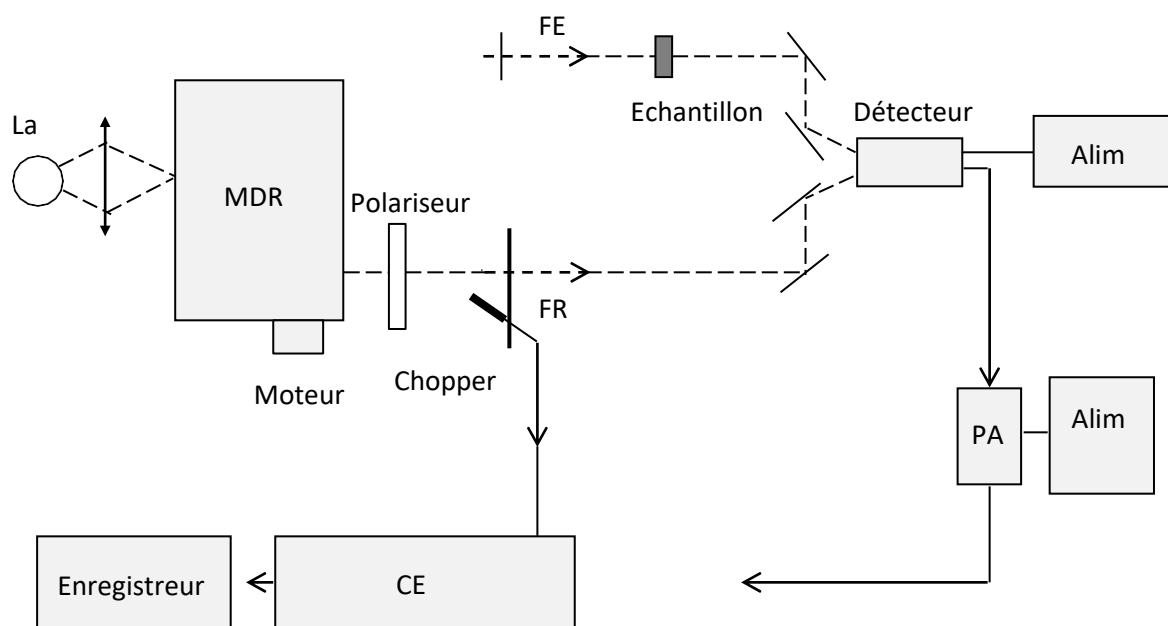


Figure 2-3 : Schéma de spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 9.

2-4-2 Mesure de la fluorescence et du déclin de fluorescence

a) Description du montage

Le dispositif de mesure de la fluorescence et du déclin de fluorescence est représenté sur la **figure 2-4**. Il est essentiellement composé de :

- Une source d'excitation : l'excitation des échantillons se fait par un oscillateur paramétrique optique (OPO) large bande, lui-même excité par un laser YAG : Nd^{3+} pulsé et triplé en fréquence. Le laser fournit donc un signal monochromatique de longueur d'onde UV $\lambda = 355$ nm qui excite le cristal non linéaire (BBO) de l'OPO qui par rotation délivre un rayonnement couvrant le domaine 400 – 2400 nm.

- Un monochromateur équipé d'un réseau à 600 t/mn. La résolution du monochromateur est 5 °A.

- Un système de détection fixé à la fenêtre de sortie du monochromateur permet d'enregistrer chaque signal émis par l'échantillon.

- Un boxcar intégrateur pour moyenniser la réponse dans le temps et améliorer le rapport signal sur bruit.

- Un oscilloscope pour visualiser le signal.

b) Principe de la mesure

On excite l'échantillon disposé sur un support par le signal délivré par l'oscillateur paramétrique optique (OPO). L'échantillon répond à cette excitation par l'émission dans tout l'espace. On focalise cette émission sur la fenêtre d'entrée du monochromateur au moyen d'une lentille convergente dont on peut régler la position. Il arrive que le signal d'excitation traversant l'échantillon parvienne à la fenêtre d'entrée du monochromateur, on place à l'entrée de celui-ci un filtre optique adéquate pour couper ce signal. Le monochromateur piloté par un ordinateur permet de disperser tout le spectre d'émission. Sur la fenêtre de sortie du monochromateur on dispose le détecteur pour mesurer la fluorescence émise à une longueur d'onde donnée. Le signal électrique issu est analysé et moyenné par le boxcar intégrateur et visualisé aussi au moyen de l'oscilloscope qui décrit dans le temps de déclin de la fluorescence. Les signaux visualisés par l'oscilloscope sont transmis au moyen d'une

interface au micro-ordinateur pilotant le réseau du monochromateur pour enregistrement. Les spectres enregistrés sont présentés en intensités relatives en fonction de la longueur d'onde pour la mesure de la fluorescence et en fonction du temps pour la mesure du déclin.

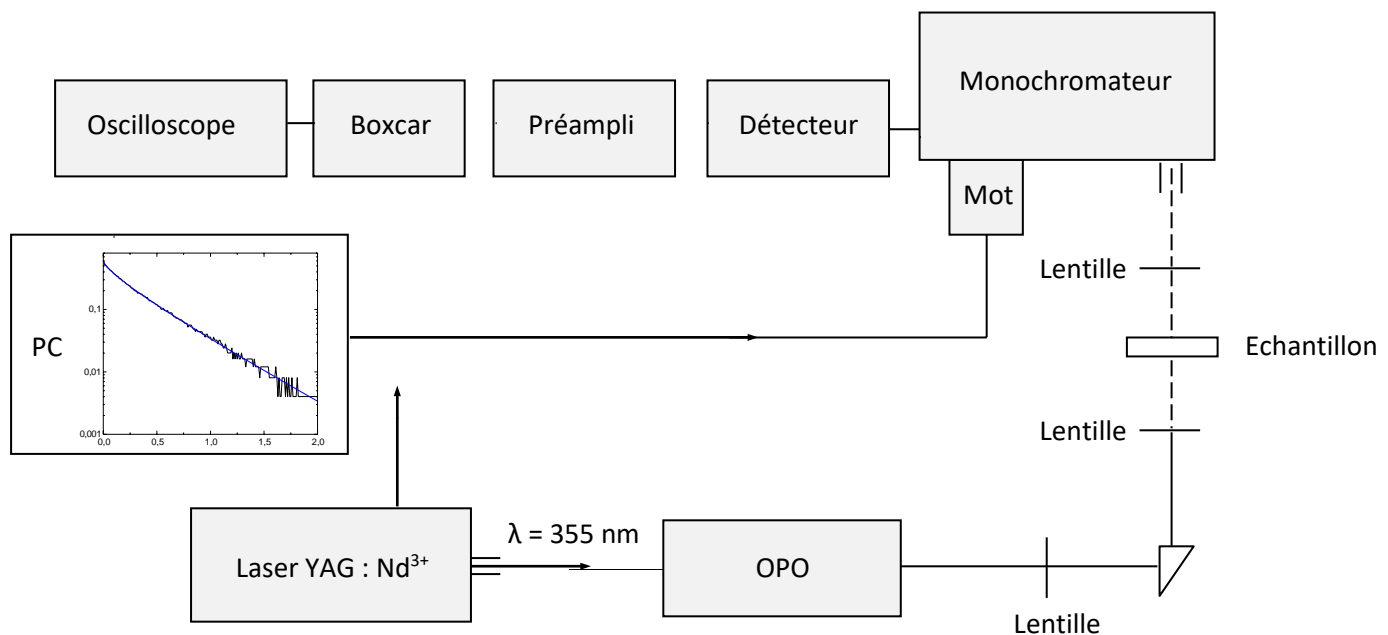


Figure 2-4 : Montage de la fluorescence et de déclin de la fluorescence.

Pour l'enregistrement des spectres d'absorption et de fluorescence à très basses températures (8 K), nous avons utilisé un système cryogénique à température ajustable dans le domaine 8–300 K, composé principalement d'un cryogénérateur APD, d'un compresseur APD et d'un contrôleur de température. Les basses températures sont atteintes par le cryogénérateur grâce à des cycles de détente d'hélium gazeux avec le travail extérieur. La température minimale que peut atteindre ce cryogénérateur fluctue entre 6 et 8 K.

Chapitre 3

CHAPITRE 3 : Mesure des durées de vies de fluorescence

3-1 Détermination du diagramme d'énergie des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10}

3-1-1 Spectroscopie d'absorptions à basses températures

3-1-2 Spectroscopie de fluorescence à basses températures

3-2 Mesure des durées de vie de fluorescence

3-3 Mécanismes de désexcitation des ions de terres rares

3-3-1 Transitions radiatives

3-3-1-1 Emission spontanée

3-3-2 Relaxation multiphonons

3-3-3 Transferts d'énergie

a) Relaxation croisée

b) Addition de photons par transfert d'énergie

3-3-4 Migration d'énergie

3-3-5 Réabsorption

3-4 Durée de vie de l'état excité

3-5 Mesure du temps du déclin de fluorescence

3-6 Mesure des durées de vie de fluorescence de l'ion Er^{3+} dans KY_3F_{10} III-

3-6-1 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{13/2}$

3-6-2 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{11/2}$

3-6-3 Déclin de fluorescence des niveaux $^4\text{F}_{9/2}$

3-6-4 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{S}_{3/2}$

3-1 Détermination du diagramme d'énergie des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10}

Pour déterminer les positions des sous niveaux Stark des différents multiplets $^{2S+1}L_J$ des ions Er^{3+} dans le cristal KY_3F_{10} , nous avons exploité les spectres d'absorption et d'émission à très basses températures.

3-1-1 Spectroscopie d'absorptions à basses températures

Si l'on s'intéresse à l'absorption, à très basses températures, seul le sous niveau de base de l'état fondamental de l'ion Er^{3+} est peuplé. Après excitation à différents longueurs, on peuple les sous niveaux Stark des différents multiplets excités à partir du niveau fondamental (**Figure 3-1**). Lorsque la transition est permise, on observe sur les spectres d'absorption pour chaque multiplet excité, dans son domaine d'absorption, un ensemble des raies représentant les différentes transitions du plus bas niveau de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers les sous niveaux stark de l'état excité.

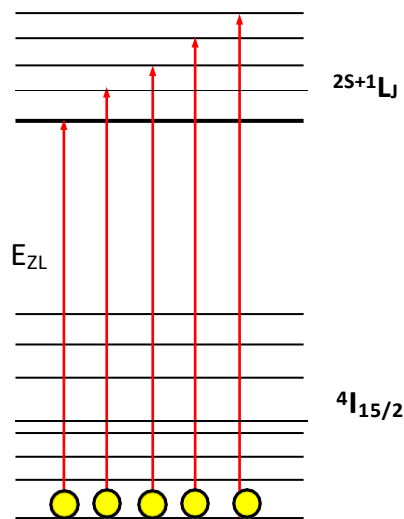


Figure 3-1 : Transitions possibles à très basse température entre l'état fondamental et un état excité de l'ion Er^{3+} dans un cristal.

On peut donc faire une esquisse des positions de tous les sous niveaux Stark des différents états excités en exploitant les spectres d'absorption à très basses températures. Pour le niveau fondamental $^4I_{15/2}$, ceci n'est plus possible car les transitions vers les sous niveaux excités ont lieu dans l'IR, et la position des sous

niveaux d'énergie sera plus facilement accessible à partir des spectres d'émission à basse température des différents multiplets excités.

Les spectres d'absorption, du monocristal KY_3F_{10} dopé par des ions Er^{3+} à 1% de concentration molaire, sont enregistrés à très basse température (8 K) à l'aide du spectrophotomètre Perkin Elmer. Le domaine spectral couvert par cet appareil s'étend de 185 à 3200 nm. Nous avons pu enregistrer les spectres d'absorption des principaux niveaux excités de l'ion Er^{3+} ($^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$) (**figures 3-2-4**). La détermination des positions énergétiques des sous niveaux Stark de ces niveaux est nécessaire pour la mesure de la durée de vie de fluorescence de ces niveaux émetteurs.

Les positions de raies observées sur chacun des spectres correspondants aux différents niveaux sont notées sur le **tableau 3-1**. Le nombre des raies observées sur les spectres est comparable au nombre des sous niveaux Stark attendus pour chaque multiplet excité, on s'est déjà fait une idée sur les positions énergétiques de ces sous niveaux sans avoir recouru aux spectres de fluorescence.

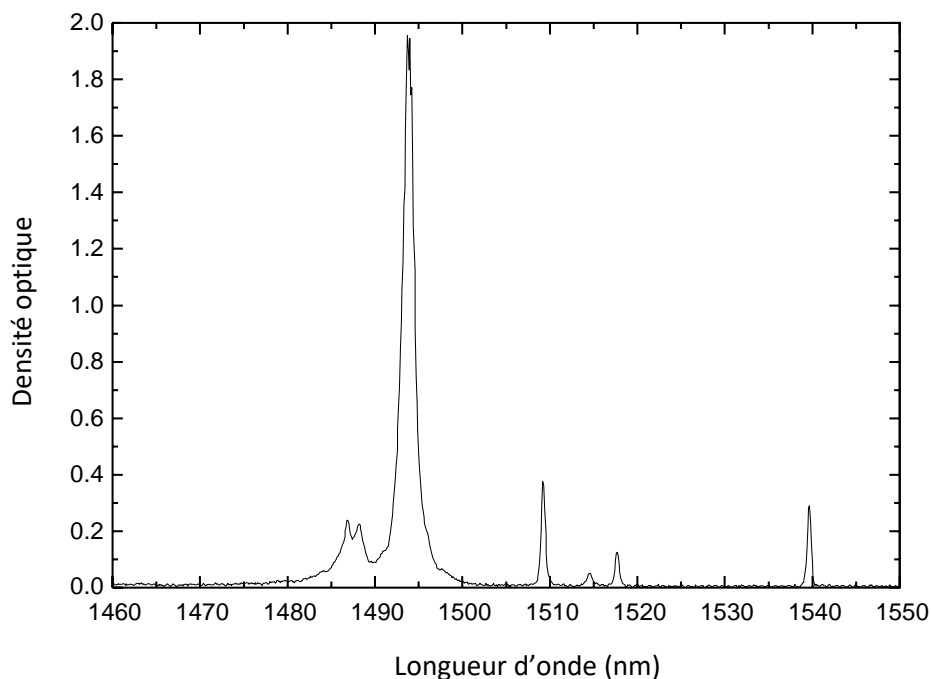


Figure 3-2 : Spectre d'absorption à 8 K du niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

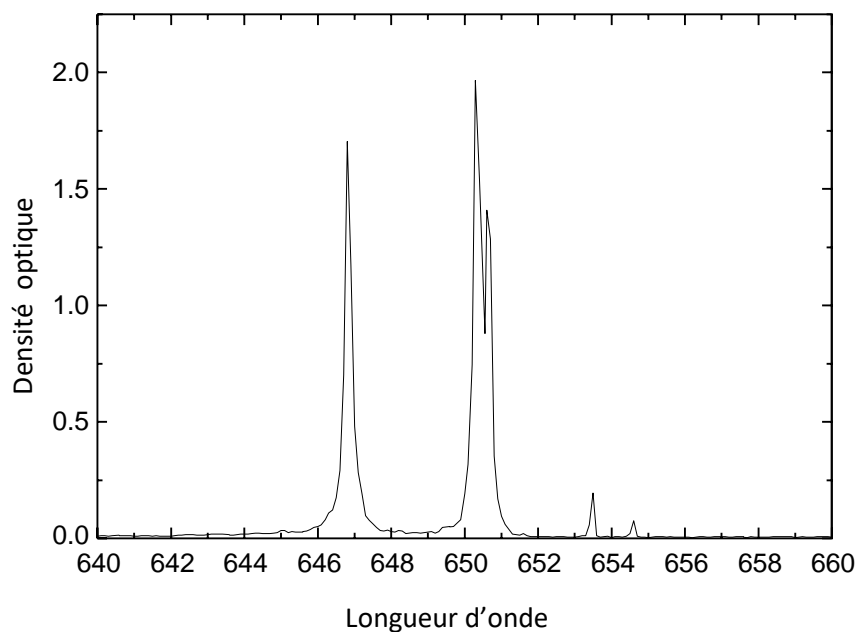


Figure 3-3 : Spectre d'absorption à 8 K du niveau $^4F_{9/2}$ des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

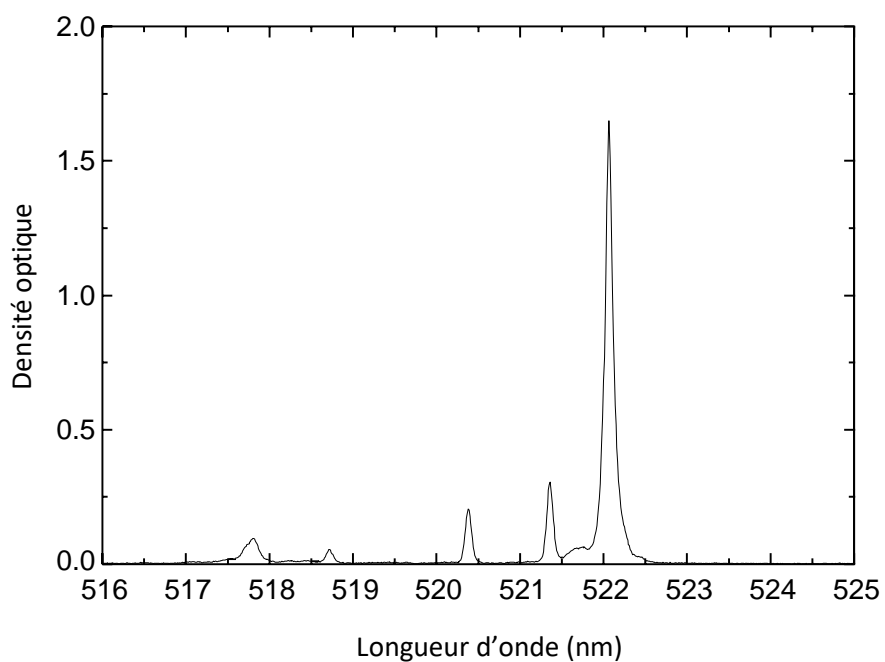


Figure 3-4 : Spectre d'absorption à 8 K du niveau $^2H_{11/2}$ des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

Niveau	λ (nm)	E (cm ⁻¹)
⁴ I _{13/2}	1539,7	6496
	1517,7	6590
	1514,6	6604
	1509,2	6627
	1493,7	6696
	1488,2	6721
	1486,8	6727
⁴ I _{11/2}	975,6	10252
	974,6	10263
	973,4	10275
	972,1	10289
	971,0	10301
⁴ I _{9/2}	803,9	12442
	801,3	12482
	800,6	12493
	793,2	12610
⁴ F _{9/2}	654,6	15280
	653,5	15306
	650,6	15374
	650,3	15381
	646,8	15464
⁴ S _{3/2}	543,0	18420
	533,1	18762
² H _{11/2}	522,06	19159
	521,26	19189
	520,38	19221
	518,72	19283
	517,81	19316

Tableau 3-1 : Positions des raies d'absorption relevées sur les spectres d'absorption à 8 K des niveaux excités des ions Er³⁺ dans KY₃F₁₀.

3-1-2 Spectroscopie de fluorescence à basses températures

Les spectres d'absorption à basse température (8 K) nous a permis d'obtenir les positions énergétiques des sous niveaux Stark des niveaux excités. Pour déterminer les positions des sous niveaux Stark de l'état fondamental $^4I_{15/2}$, nous avons exploité les spectres d'émission à basse température (8 K) des niveaux excités vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$.

Pour l'émission à basse température, seul le sous niveau de base du niveau excité est peuplé. Les différentes transitions (vers l'état fondamental ou entre états excités) sont issues de ce sous niveau (**figure 3-5**). On observe sur les spectres d'émission un ensemble des raies représentant les différentes transitions du plus bas niveau du multiplet excité vers les sous niveaux Stark du multiplet fondamental $^4I_{15/2}$. On retrouve en particulier, si elle permise, la même énergie de transition en absorption et en émission entre sous niveaux de plus basses énergies des niveaux fondamental et excité. C'est l'énergie « zéro line » (E_{ZL}) qui sépare les sous niveaux Stark de plus basse énergie de chaque multiplet.

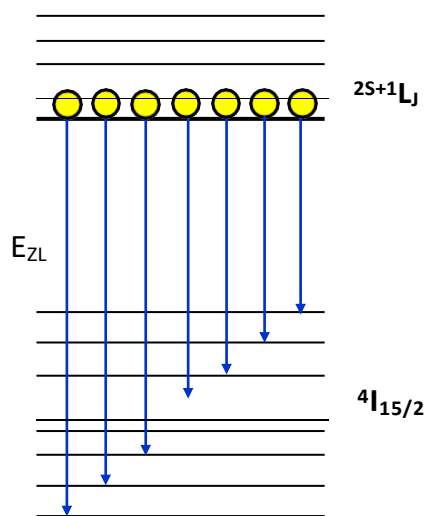


Figure 3-5 : Transitions possibles à très basse température entre état excité et l'état fondamental de l'ion Er^{3+} dans un cristal.

Nous avons enregistré le spectre de fluorescence vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ à partir du premier niveau excité $^4I_{13/2}$, après excitation directe sur ce niveau

avec une longueur d'onde de pompe $\lambda = 1500$ nm. Les positions des raies relevées sur le spectre à 8 K (**figure 3-6**) sont résumées dans le **tableau 3-2**.

Niveau	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	Identification de raie ZL
⁴ I _{13/2}	1620,33	6173	
	1611,38	6207	
	1595,39	6269	
	1592,19	6282	
	1588,19	6298	
	1565	6391	
	1553,8	6437	
	1539,21	6498	

Tableau 3-2 : Positions des raies de fluorescence à 8 K du niveau émetteur ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ dans KY₃F₁₀.

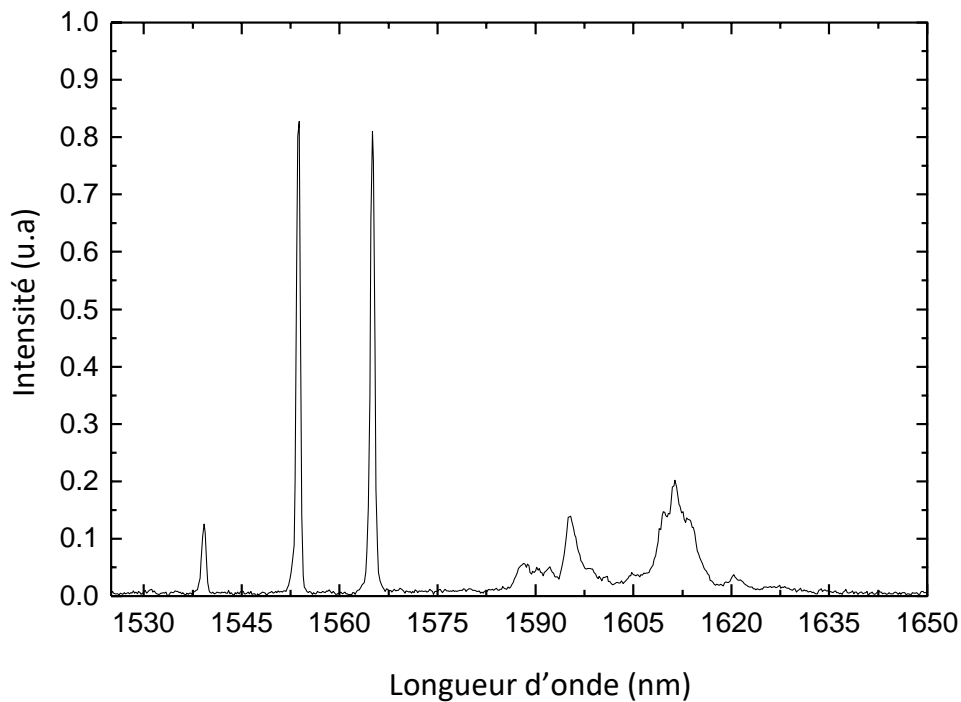


Figure 3-6 : Spectre d'émission à 8 K du niveau ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ dans KY₃F₁₀

Comparé avec le spectre d'absorption à 8 K (**tableau 3-1**), ce spectre de fluorescence présente une raie qui à la même position que la raie positionnée sur le spectre d'absorption correspondant. C'est la raie à zéro phonon associée à la

transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($E_{ZL} = 6497 \text{ cm}^{-1}$). Ceci nous permet de positionner sans équivoque le niveau de base du multiplet ${}^4I_{13/2}$ (6497 cm^{-1}) qui est l'unique sous niveau Stark peuplé à 8 K.

L'ensemble de ces traitements obtenus en fluorescence combinés avec ceux de l'absorption a permis de dégager le diagramme des sous niveaux Stark des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} présenté dans le **tableau 3-3**. Nous nous sommes contentés de présenter les principaux niveaux émetteurs ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$ et ${}^2H_{11/2}$ ainsi que le niveau fondamental ${}^4I_{15/2}$.

Niveau	E (cm ⁻¹)	Niveau	E (cm ⁻¹)
${}^4I_{15/2}$	0	${}^4I_{9/2}$	12442
	60		12482
	106		12493
	199		12610
	215	${}^4F_{9/2}$	15280
	228		15306
	290		15374
	324		15381
${}^4I_{13/2}$	6496	${}^4S_{3/2}$	18420
	6590		18762
	6604	${}^2H_{11/2}$	19159
	6627		19189
	6696		19221
	6721		19283
	6727		19316
${}^4I_{11/2}$	10252		
	10263		
	10275		
	10289		
	10301		

Tableau 3-3 : Positions énergétiques des sous niveaux stark des différents multiplets des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

3-2 Mesure des durées de vie de fluorescence

Afin de compléter l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} , nous nous sommes intéressés aux mesures des durées de vie de fluorescence des différents niveaux excités. La mesure des durées de vie de ces niveaux émetteurs nous pousse à l'étude des principaux mécanismes de désexcitations des ions actifs.

3-3 Mécanismes de désexcitation des ions de 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 non radiatifs. Dans cette partie, nous examinons en détail ces processus de désexcitation, en particulier la relaxation multiphonons (due à l'interaction de l'ion actif et la matrice hôte) et les interactions entre les ions lanthanides (relaxation croisée, migration d'énergie, réabsorption). Dans les solides, les interactions entre ions dopants peuvent être considérables surtout lorsque leur concentration est supérieure à 10^{20} ions/cm³ [11].

Puisque le temps de vie des niveaux émetteurs est affecté par ces mécanismes, l'étude de la dynamique de fluorescence constitue un bon outil pour l'analyse de ces phénomènes.

3-1-1 Transitions radiatives

3-3-1-1 Emission spontanée

Lorsqu'un atome est soumis à une onde de fréquence ν , il peut absorber un photon (**Figure 3-1 (a)**). L'atome initialement dans un état d'énergie E_1 (état fondamental) passe alors dans un état d'énergie E_2 (état excité). L'écart énergétique $E_2 - E_1$ correspondant à l'énergie $h\nu$ du photon absorbé. Le nombre d'atomes passant dans l'état excité est proportionnel au temps d'interaction dt , au nombre d'atomes présent dans l'état fondamental N_1 ainsi que la densité spectrale volumique d'énergie $\rho(\nu)$.

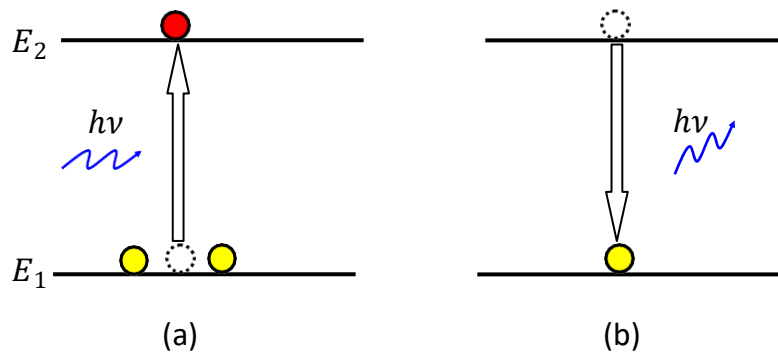


Figure 3-1: Processus d'absorption (a) et d'émission spontanée (b).

Les états électroniques excités ne sont pas stables. Plus ou moins vite, l'atome retombe dans l'état fondamental E_1 en émettant un photon, c'est le phénomène d'émission spontanée (**Figure 3-1 (b)**). La durée de vie de l'état excité est le temps moyen au bout duquel cette émission spontanée se produit.

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

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2 \quad (3.1)$$

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

$$t = \frac{1}{A_{21}} \quad (3.2)$$

Cette formule définit aussi la durée de vie radiative dans le cas où l'émission spontanée est la seule émission dans les transitions radiatives.

3-3-1 Relaxation multiphonons

Un ion de terre rare dans un état excité peut se désexciter comme nous l'avons vu de manière radiative par émission de lumière, mais aussi de manière non radiative par émission de phonon.

Considérons un ion de terre rare se trouvant dans un état excité. Cet ion a la possibilité de se désexciter vers un niveau d'énergie inférieur en cédant la différence d'énergie correspondante ΔE à la matrice, sous la forme de plusieurs phonons. Cette émission non radiative est caractérisée par la probabilité W_{nr} qui est bien décrite par la loi exponentielle suivant, appelée couramment loi de gap :

$$W_{nr} = C e^{-\alpha \Delta E} \quad (3.3)$$

Où C et α sont deux constantes positives qui ne dépendent que de la matrice cristalline. C et α sont, en particulier, indépendantes de l'ion de terre rare considéré ainsi que des niveaux électroniques mis en jeu [12].

3-3-2 Transferts d'énergie

Lorsque la concentration en ions terres rares est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur (D) va céder son énergie à un ion accepteur (A) sans émission radiative. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [13].

Les processus de transfert d'énergie dans les systèmes dopés Er^{3+} sont connus depuis longtemps [14, 15], mais l'étude de l'importance de ces processus reste malgré tout nécessaire chaque fois qu'on aborde un nouveau matériau.

a) Relaxation croisée

Ce processus peut avoir lieu entre des ions différents ou de même nature. Le transfert est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre E_D (excité initial) et E_D (fondamental) (**Figure 3-2**). La désexcitation a alors lieu soit de manière radiative, dans ce cas plusieurs photons peuvent être émis, pour un photon absorbé, soit de manière non radiative ce qui se traduit par une extinction de la fluorescence et un échauffement du matériau.

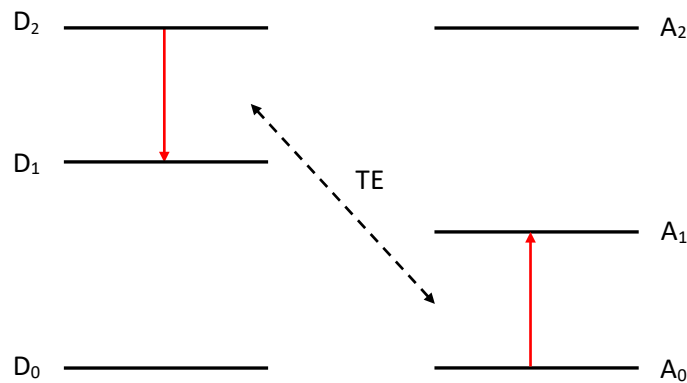


Figure 3-2 : Principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée

La probabilité des mécanismes de relaxation croisée est liée au recouvrement énergétique des transitions mises en jeu, ainsi qu'à la distance moyenne entre les ions dopants et par conséquent à leur concentration. Lorsque ces mécanismes sont assistés par les phonons, leur probabilité augmente avec la température.

b) Addition de photons par transfert d'énergie

Dans le cas du processus d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE), qui est analogue à la relaxation croisée, les deux ions donneur et accepteur, se trouvant cette fois-ci tous les deux dans l'état excité, échangent leur énergie. La **figure 3.3** présente deux possibilités d'APTE, une résonnante (a) et une non résonnante (b), assistée par des phonons. Il conduit à une émission d'énergie plus élevée que l'énergie d'excitation et sa probabilité augmente avec la puissance de pompe. Il est donc possible de produire par exemple une radiation visible à partir d'une radiation dans l'infrarouge.

La probabilité des mécanismes de relaxation croisée et APTE est liée au recouvrement énergétique des transitions mises en jeu ainsi qu'à la distance moyenne entre les ions dopants et par conséquent à leur concentration. Tous les mécanismes vus précédemment contribuent au peuplement et dépeuplement d'un niveau énergétique.

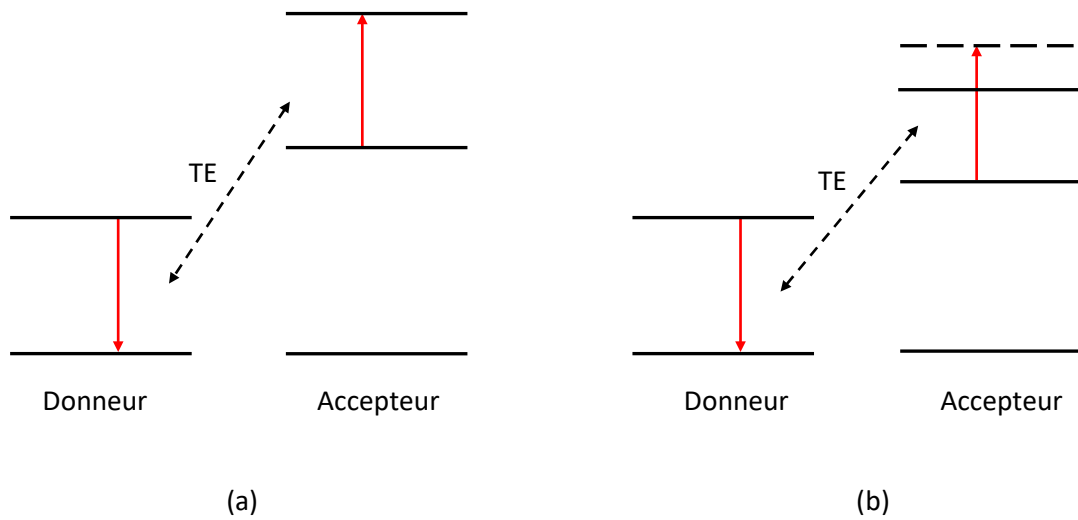
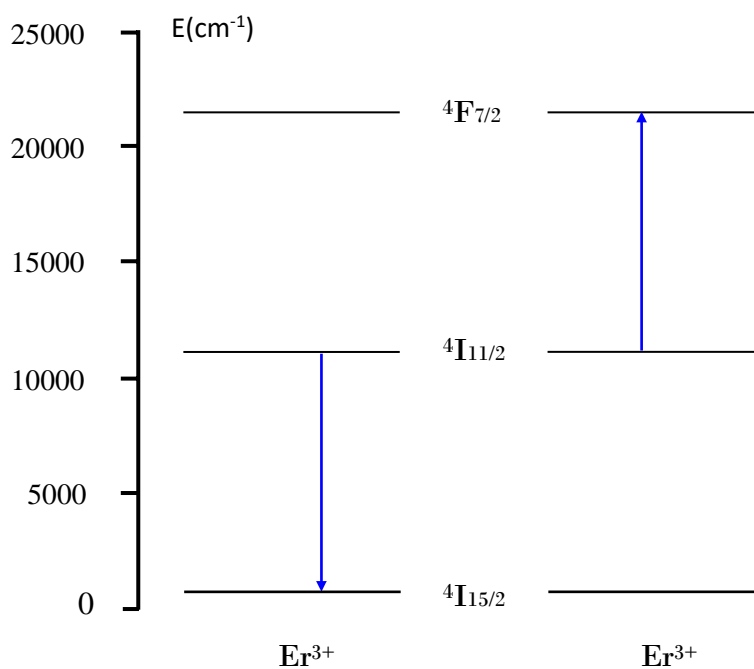


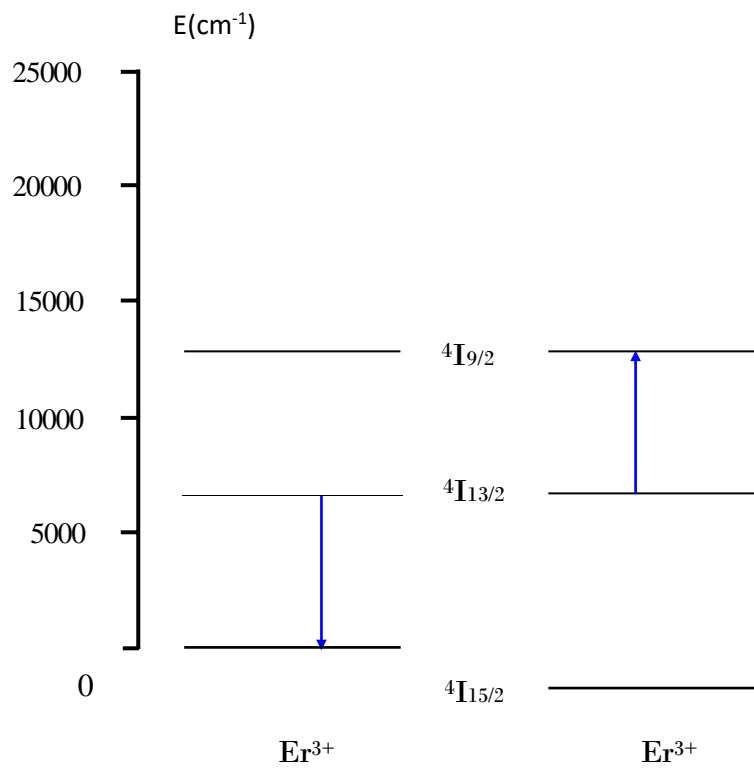
Figure 3-3 : Principe d'addition de photons par transfert d'énergie (a) transfert résonant, (b) transfert non résonant

Pour l'ion Er^{3+} inséré dans nos matrices les processus de relaxations croisées possibles sont schématisés sur le diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} [14, 16-17].

(a) Niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$: $({}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{F}_{7/2})$

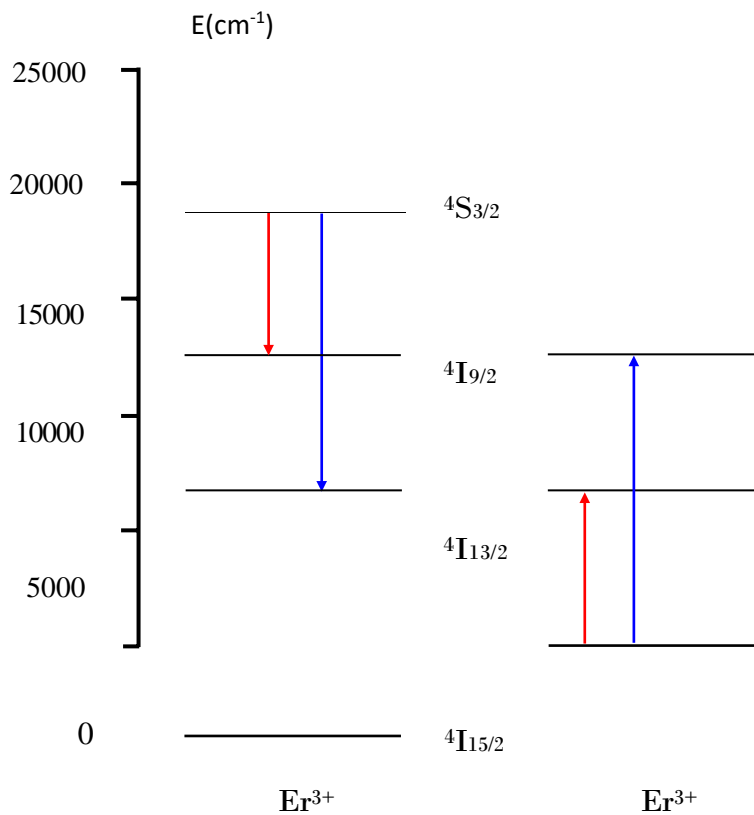


(b) Niveau $^4I_{13/2}$: ($^4I_{13/2}, ^4I_{13/2}$) \rightarrow ($^4I_{15/2}, ^4I_{9/2}$)



(c) Niveau $^4S_{3/2}$: ($^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}$) \rightarrow ($^4I_{13/2}, ^4I_{9/2}$)

$$(^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}, ^4I_{13/2})$$



3-3-3 Migration d'énergie

Au cours du processus de migration de l'énergie, un ion se trouvant dans un niveau excité retourne à l'état fondamental en cédant son énergie de manière non radiative à un ion dans l'état fondamental qui passe à son tour dans l'état excité jusqu'à ce que la fluorescence migre sur une impureté.

Les processus de la relaxation croisée, addition de photons par transfert d'énergie (APTE) et migration d'énergie conduisent à une diminution de la durée de vie du niveau fluorescent.

3-3-4 Réabsorption

Dans le processus de réabsorption, un ion se trouvant dans un niveau excité retourne vers son état fondamental en émettant un photon qui est ensuite réabsorbé par un ion voisin. Ceci entraîne un retard à l'émission qui se traduit par un allongement du temps de vie expérimental τ_{exp} . Notons que ce processus varie très fortement avec la concentration et la géométrie des échantillons.

3-2 Durée de vie de l'état excité

Nous avons observé que plusieurs phénomènes participent au dépeuplement d'un état excité d'un ion optiquement actif et que le temps de vie mesurée expérimentalement τ_{exp} correspond à la somme de toutes ces contributions. La probabilité de désexcitation totale A_{exp} peut alors s'exprimer par la relation suivante :

$$A_{exp} = \frac{1}{\tau_{exp}} = A_R + W_{RM} + W_{TE} \quad (3.4)$$

A_R : probabilité de l'émission radiative.

W_{RM} : probabilité de relaxation par phonons.

W_{TE} : probabilité de relaxation par transferts d'énergie.

3-3 Mesure du temps du déclin de fluorescence

On peut mesurer le temps de déclin de fluorescence d'un niveau émetteur à partir des spectres de déclin de la fluorescence. On excite soit le niveau émetteur directement ou un autre niveau supérieur à lui. Pour cela, on utilise le signal pulsé

délivré par l'oscillateur paramétrique optique (OPO). L'échantillon répond à cette excitation par une fluorescence. Après détection, le signal émis est visualisé par un oscilloscope puis enregistré sur micro-ordinateur. Les spectres enregistrés sont présentés en intensités relatives en fonction du temps $I = f(t)$.

Lorsque le profil du déclin de fluorescence est exponentiel, il est de la forme :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right) \quad (3.5)$$

Où $I_0 = I(t=0)$.

Dans ce cas, la valeur de la durée de vie expérimentale τ_{exp} du niveau émetteur se déduit de la mesure de la pente de la droite :

$$\ln I(t) = \ln I_0 - \frac{t}{\tau_{exp}} \quad (3.6)$$

Dans le cas où la courbe de déclin de la fluorescence n'est pas exponentielle, dévoilant ainsi, la présence d'un processus de transfert d'énergie du niveau émetteur, on mesure la valeur moyenne de la durée de vie du niveau émetteur à partir de la formule suivante [18] :

$$\tau_{exp} = \frac{1}{I_0} \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (3.7)$$

où I_0 l'intensité maximale de la fluorescence au temps t_1 , et t_2 le temps à partir duquel le signal se confond avec le bruit de fond.

3-4 Mesure des durées de vie de fluorescence de l'ion Er^{3+} dans KY_3F_{10}

Afin de compléter l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} , nous nous sommes intéressés aux mesures des durées de vie de fluorescence des différents niveaux excités, principalement les niveaux émetteurs $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ qui se désexcitent vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. L'excitation optique se fait directement sur ces niveaux ou bien sur un niveau supérieur. Toutes les mesures ont été effectuées à 300 K.

3-6-1 Déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{13/2}$

Pour enregistrer le déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{13/2}$, l'échantillon est excité directement sur ce niveau à 300 K. La **figure 3-4** présente un déclin de fluorescence purement exponentiel. Ceci indique l'absence des transferts d'énergie entre les ions Er^{3+} . Par ajustement de cette courbe par une fonction exponentielle $I=I_0\exp(-t/\tau_{\text{exp}})$, la durée de vie expérimentale obtenue de ce niveau est $\tau_{\text{exp}}(^4\text{I}_{13/2}) = 8,73$ ms, du même ordre de grandeur que la durée obtenue dans d'autres fluorures pour le même niveau énergétique [19, 20].

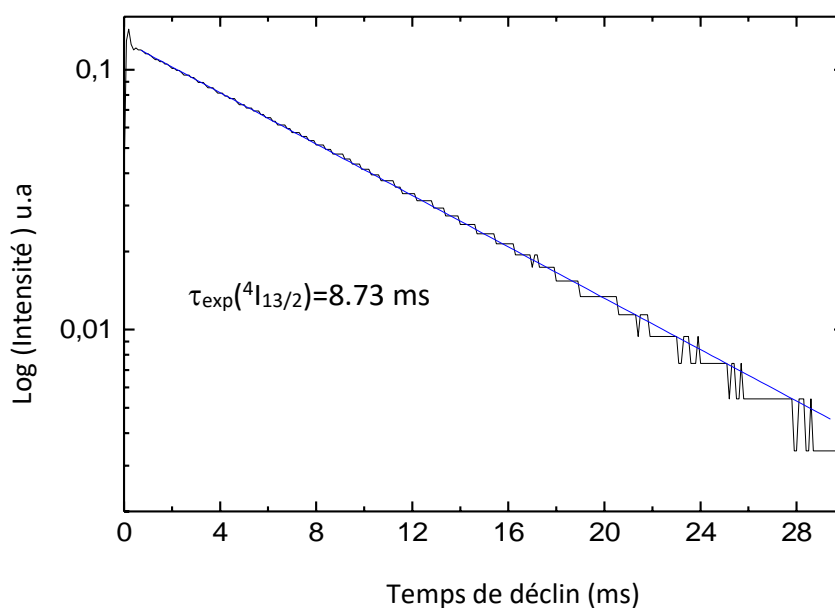


Figure 3-4 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ directement excité à 300 K.

3-6-2 Déclin de fluorescence du niveau $^4I_{11/2}$

Dans le cas du niveau $^4I_{11/2}$, la courbe du déclin de fluorescence (**figure 3-5**) est non exponentielle lorsqu'on excite directement celui-ci. Ceci indique l'existence des transferts d'énergie entre les ions Er^{3+} (la relaxation croisée ($^4I_{11/2}, ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4F_{7/2}$)). Par ajustement de cette courbe par une courbe trouvée en agissant sur les paramètres du modèle de Yokota-Tamimoto [21], la durée de vie expérimentale obtenue de ce niveau est $\tau_{exp} (^4I_{11/2}) = 4,73$ ms.

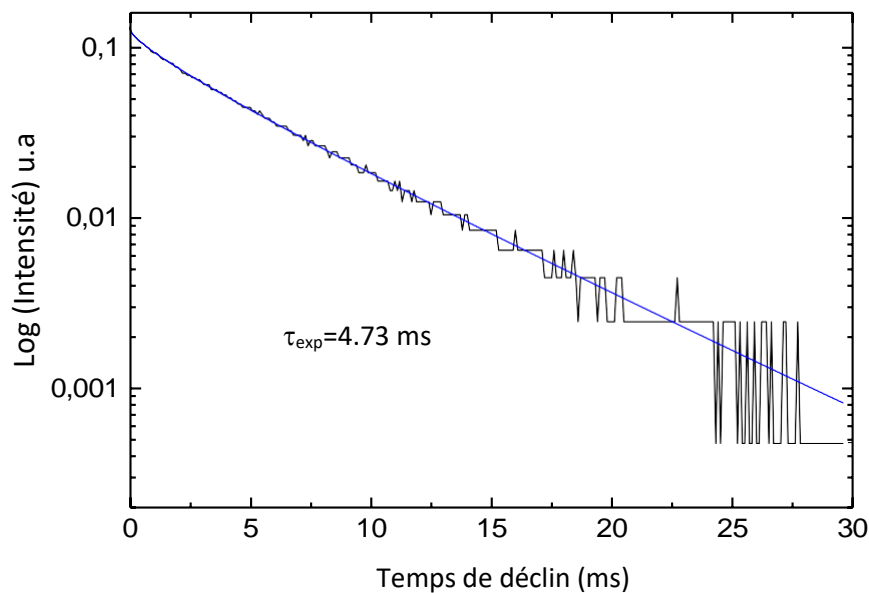


Figure 3-5 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^4I_{11/2}$ directement excité à 300 K.

3-6-3 Déclin de fluorescence des niveaux $^4F_{9/2}$

Pour ce qui concerne le niveau émetteur $^4F_{9/2}$, le déclin de fluorescence (**figure 3-6**) est parfaitement exponentiel lorsqu'il est directement excité. Pour le niveau $^4F_{9/2}$ aucun mécanisme de relaxation croisée n'est possible et le déclin est exponentiel. La mesure expérimentale effectuée lui affecte une durée de vie courte égale à 280 μ s.

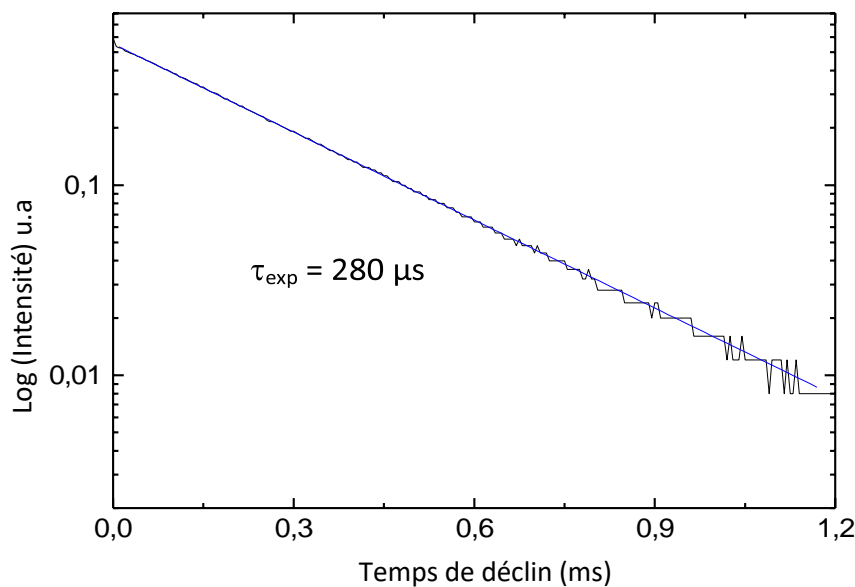


Figure 3-6 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau ${}^4F_{9/2}$ directement excité à 300 K.

3-6-4 Déclin de fluorescence du niveau ${}^4S_{3/2}$

Pour le niveau ${}^4S_{3/2}$, la courbe de déclin de fluorescence à 300 K (**figure 3-7**) est non exponentielle lorsqu'on excite directement celui-ci. L'écart à l'exponentielle observée pour le niveau ${}^4S_{3/2}$, est généralement attribué aux phénomènes de relaxation croisée. Ce comportement est moins sensible pour le niveau ${}^4I_{11/2}$ pour lequel il n'existe qu'un seul chemin que pour le niveau ${}^4S_{3/2}$ pour lequel 3 processus sont envisageables. La durée de vie expérimentale obtenue de ce niveau est $\tau_{exp} ({}^4S_{3/2}) = 390 \mu s$, légèrement supérieure à celle de ${}^4F_{9/2}$.

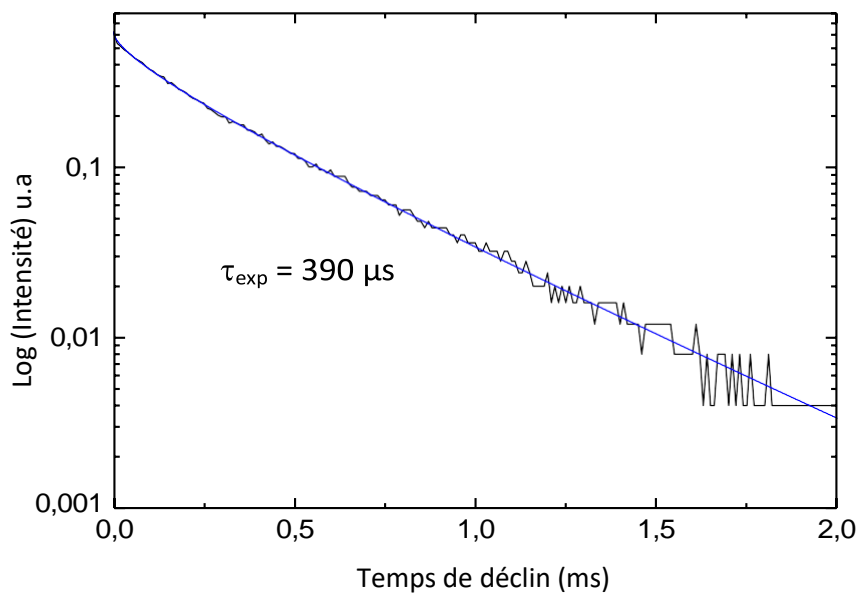


Figure 3-7 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^4S_{3/2}$ directement excité à 300 K.

Les durées de vie mesurées pour l'ensemble des niveaux émetteurs, comparées avec celles données par la littérature sont résumées dans le **tableau 3-4**. Il ressort de cette comparaison avec un autre fluorure $LiYF_4$, que les valeurs trouvées sont du même ordre sauf pour le niveau $^4F_{9/2}$ au vue de l'erreur affectant la mesure.

Multiplet	Durée de vie de fluorescence	Réf [22]
$^4I_{13/2}$	8,73 ms	10 ms
$^4I_{11/2}$	4,73 ms	4,8 ms
$^4F_{9/2}$	280 μs	100 μs
$^4S_{3/2}$	390 μs	400 μs

Tableau 3-4 : Durées de vie de fluorescence mesurées des principaux niveaux émetteurs des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} et comparées à celles trouvées pour $LiYF_4$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent mémoire, nous avons contribué à l'étude spectroscopique d'un cristal fluorure de structure fluorine. Il s'agit des monocristaux KY_3F_{10} dopés aux ions luminescents Er^{3+} . Le choix de ces ions actifs est lié aux nombreuses émissions dans le visible et l'infrarouge. Notre objectif dans cette étude spectroscopique est de déterminer le diagramme énergétique des principaux niveaux émetteurs ainsi que le niveau fondamental des ions Er^{3+} en exploitant les spectres d'absorption et d'émission à froid (8 K). Afin de compléter l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} , nous avons mesuré les durées de vie des principaux niveaux émetteurs, excités directement sur ces niveaux, à température ambiante.

Au départ, nous avons exposé toute la spectroscopie des ions de terres rares à l'état libre et après l'incorporation de ces ions dans une matrice cristalline. Cette étude nous a permis de comprendre toutes les interactions qui conduisent aux termes spectroscopiques $^{2S+1}L_J$. Nous avons illustré l'effet du champ cristallin généré par les ions légères du réseau cristallin sur l'éclatement et des séquences des sous niveaux Stark d'une matrice hôte à une autre.

En exploitant les spectres d'absorption à basse température (8 K), nous avons pu déterminer les positions énergétiques des sous niveaux Stark des multiplets excités $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$. Pour le niveau fondamental $^4I_{15/2}$, nous avons utilisé le spectre d'émission $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ enregistré à basse température. L'interprétation de l'ensemble de ces spectres nous a permis de déterminer les positions énergétiques de ces différents multiplets. L'éclatement du multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ est de 324 cm^{-1} .

Le second aspect de l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} concerne la mesure des durées de vie des principaux niveaux émetteurs à température ambiante. La dynamique de fluorescence nous a permis de comprendre les mécanismes de dépeuplement des niveaux émetteurs. Le traitement des spectres de déclin de fluorescence nous ont permis d'aboutir aux durées de vie mesurées des niveaux

émetteurs ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{9/2}$ et ${}^4S_{3/2}$. Nous avons constaté un déclin de fluorescence purement exponentiel pour les niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4F_{9/2}$. Par contre, pour les niveaux ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ nous avons enregistré un écart au comportement exponentiel des déclins indiquant la présence de transfert d'énergie.

Ce travail nous a permis de mener une étude sur la spectroscopie de l'ion actif Er^{3+} dans la matrice KY_3F_{10} connue comme étant une matrice à faible énergie de phonons qui pourrait offrir des émissions dans le domaine visible et surtout le rouge (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) et le vert (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

Références bibliographiques

- [1] A. A. Kaminskii, in *laser crystals*, Springer-Verlag Ed, 14 (1981)
- [2] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- [3] 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.
- [4] H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, X. Y. Liu, Chem. Phys. Lett 365 (2002) 279.
- [5] L. Bouakacha, *Etude spectroscopique d'un cristal fluorure dopé par des ions des terres rares*, Mémoire de master, Univ. Jijel, 2017.
- [6] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals, Their Physics and Properties*, Springer-Verlag Ed, Berlin, 1990.
- [7] A.A. Kaminskii, *Crystalline lasers*, CRC press (2000).
- [8] S.A. Payne, L.K. Smith, W.F. Krupke, *Cross sections and quantum yields of the 3 μm emission for Er^{3+} and Ho^{3+} dopants in crystals*, J. Appl. Phys. 77(9) (1995) 4274
- [9] J. W. Pierce, H. Y. P. Hong, Proc. Rare Earth Res. Conf, 10th, 1 (1973) 528
- [10] B. Chai, J. Lefaucheur, A. Pham, G. Lutts, J. Nicholls, SPIE, 135 (1993) 1863
- [11] *Radiationless processes*, édité par B. Di Bartolo, Plenum, New York (1980).
- [12] P. L. Boulanger, Thèse de Doctorat, Univ Caen, 1998.
- [13] S. Hufner, *Optical spectra of rare earth compound*, Academic press (1978)
- [14] J.P. Jouart, C. Bissieux and G. Mary, *Energy transfer up-conversion in CdF_2 : Er^{3+} and $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$: Er^{3+}* , Journal of luminescence, **29** (1984) 261
- [15] J.P. Jouart, E.W.J. Oomen, *Up-conversion in Er^{3+} -doped fluorite-type crystals excited at 800 nm*, Physical Status solidi (b), **172** (1992) 461
- [16] G. Liu, B. Jacquier, (Eds), *Spectroscopic properties of rare earth in optical materials*, Springer Berlin Heidelberg New York (2005)
- [17] M. Pollnau, *Analysis of heat generation and thermal lensing in erbium 3 μm lasers*, IEEE Journal of quantum electronics, **39**, n°2 (2003) 350
- [18] B. S. Teissere, Thèse de Doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1996.
- [19] J. Rubin, A. Brenier, R. Moncorgé, C. Pedrni, J. Lum, 22 (1980) 295.
- [20] M. Pollnau, Th. Graf, J. E. Balmer, W. Luthy, H. P. Weber, Phys. Rev, A 49(5) (1994) 3990.
- [21] M. Yokota, O. Tamimoto, J. Phys. Soc, Jap, 22 (1967) 779
- [22] J. Rubin, A. Brenier, R. Moncorgé, C. Pedrni, J. Lum, 36 (1986) 39

Résumé :

Dans le présent mémoire, nous avons contribué à l'étude spectroscopique des monocristaux KY_3F_{10} dopés aux ions luminescents Er^{3+} . Le choix de ces ions actifs est lié aux nombreuses émissions dans le visible et l'infrarouge. Notre objectif dans cette étude spectroscopique est de déterminer le diagramme énergétique des principaux niveaux émetteurs ainsi que le niveau fondamental des ions Er^{3+} en exploitant les spectres d'absorption et d'émission à froid (8 K). L'interprétation de l'ensemble de ces spectres nous a permis de déterminer les positions énergétiques de ces différents multiplets. Afin de compléter l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} , nous avons mesuré les durées de vie des principaux niveaux émetteurs, excités directement sur ces niveaux, à température ambiante. Le traitement des spectres de déclin de fluorescence nous ont permis d'aboutir aux durées de vie mesurées des niveaux émetteurs $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, et $^4S_{3/2}$.

Mots clefs : Terres rares, erbium (Er^{3+}), KY_3F_{10} , diagramme d'énergie, durée de vie de la fluorescence.

ملخص :

في هذه المذكرة ساهمنا في الدراسة الطيفية للبلورات الأحادية KY_3F_{10} المطعمة بالأيونات المشعة Er^{3+} . إن اختيار هذه الأيونات النشطة مرتبط بالانبعاثات المتعددة في طيف الضوء المرئي و الأشعة تحت الحمراء. هدفنا في هذه الدراسة الطيفية هو تحديد المخطط الطاقوي لأهم المستويات المشعة و كذلك المستوي الأساسي لأيونات Er^{3+} و هذا باستغلال أطياف الإمتصاص و الانبعاث في درجات الحرارة المنخفضة (8 K). سمحت لنا معالجة مختلف هذه الأطياف من تحديد المواضع الطاقوية لمختلف المتعددات. بغرض إتمام الدراسة الطيفية لأيونات Er^{3+} قمنا بقياس زمن حياة أهم المستويات المشعة و المحرصة مباشرة في درجة حرارة المخبر. سمحت لنا معالجة 4 أطياف الإنحطاط الفلوري من الحصول على زمن حياة المستويات المشعة $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$.

الكلمات الدالة : الترابيات النادرة، الأربيوم (Er^{3+})، KY_3F_{10} ، المخطط الطاقوي، مدة حياة الفلورة .