

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Et de la Recherche Scientifique  
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

*Présenté par :*

Abdaoui Kelthoum

---

---

# Propriétés spectroscopiques de matériaux laser solides dopés aux ions de terre rares

---

---

Sous la Direction de : Dr. Fartas Reda

Septembre 2020

---

# *Dédicase*

*Au nom d'Allah le tout puissant je dédie ce modeste travail*

*A...*

*Mes chers parents (ma force, mon espoir)...*

*Mes frères: Mehdi, Achraf, Alaa Eddine...*

*Ma belle-soeur Imene*

*Ma petite Ange Loudji*

*L'âme de mon grand-Père*

*Ma chère Khouloud, une soeur plus qu'une amie*

*Toute ma famille*

*A tous mes professeurs*

*L'esprit caché qui m'a toujours encouragé*

*Mes amis : Rania, Asma, Marwa, Sihem, Imene, Intissar*

*Ma chère Feriel*

*Ma grande sœur : Amel Ben qui était toujours présente avec ses précieux conseils*

*Ma belle Missou...*

*Mes Collègues : toute les gens qui m'ont aidé, même avec une petite bonne parole ...*

---

---

# *Remerciements*

*Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui ma offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.*

*En premier lieu, j'exprime mes remerciements les plus profonds envers Mon encadreur Monsieur **Fartas Reda** docteur à l'Université de Guelma, pour son soutien et son aide tout au long de ce travail. Il a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance.*

*Je remercie également les membres du Jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.*

---

---

## Résumé

Ce mémoire présente les propriétés optiques des monocristaux  $\text{SrF}_2$  dopés au  $\text{Tm}^{3+}$ . Ces cristaux sont obtenus avec une bonne qualité optique en utilisant la technique standard de Bridgman. Les spectres d'absorption, d'excitation de photoluminescence et d'émission de Stokes ont été enregistrés à température ambiante. Puisque nous avons des spectres d'absorption de bonne qualité, nous avons utilisé l'analyse Judd-Ofelt (JO) pour déterminer les propriétés spectroscopiques de ces cristaux. En appliquant un ajustement des moindres carrés entre les forces de transition mesurées et calculées, nous déterminons les trois paramètres JO pour les transitions 4f-4f des ions  $\text{Tm}^{3+}$ . Le meilleur ajustement donne les valeurs suivantes :  $\Omega_2 = 0,225$ ,  $\Omega_4 = 1,667$ ,  $\Omega_6 = 0,593$  en unités de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ . Comme le paramètre  $\Omega_2$  est sensible à l'environnement local, la valeur faible de  $\Omega_2$  indique une liaison plus ionique en raison de la compensation de charge avec les anions  $\text{F}^-$  interstitiels dans la structure de fluorite lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares. Les trois valeurs obtenues des paramètres JO ont été utilisés pour déterminer les probabilités de transition qui sont à leur tour utilisées pour calculer les durées de vie radiatives des principaux niveaux d'émission et les rapports de branchement des transitions correspondantes. La transition infrarouge  $3\text{F}_4 \rightarrow 3\text{H}_6$  a un rapport de branchement maximal et une durée de vie radioactive métastable supérieure à 10 ms comme prévu dans la littérature et a une plus grande valeur de gain optique.

---

---

## Abstract

This thesis presents the optical properties of SrF<sub>2</sub> single crystals doped with Tm<sup>3+</sup>. These crystals are obtained with good optical quality using the standard Bridgman technique. Absorption, excitation and Stokes emission spectra were recorded at room temperature. Then we use the formalism of Judd-Ofelt in order to identify the spectroscopic properties of these crystals. By applying a least squares fit between the measured and calculated transition forces, we determine the three JO parameters for 4f-4f transitions of the Tm<sup>3+</sup> ions. The best fit gives the following values:  $\Omega_2 = 0,225$ ,  $\Omega_4 = 1,667$ ,  $\Omega_6 = 0,593$  in units of  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>. As the parameter  $\Omega_2$  is sensitive to the local environment, the low value of  $\Omega_2$  indicates a more ionic bond due to charge compensation with the F<sup>-</sup> interstitial anions in the fluorite structure when doped rare earth ions. The three values obtained from the JO parameters were used to determine the transition probabilities which are in turn used to calculate the radiative lifetime of the main emission levels and the branching ratios of the corresponding transitions. The  $3F_4 \rightarrow 3H_6$  infrared transition has a maximum branching ratio and a metastable radioactive lifetime greater than 10 ms as predicted in the literature and has a greater optical gain value.

---

## ملخص

هذه المذكرة تتناول الخصائص الطيفية لبلورات  $\text{SrF}_2$  المطعمة بأيونات  $\text{Tm}^{3+}$ . حيث تم الحصول عليها بجودة ضوئية عالية وذلك باستخدام تقنية بريدجمان، لقد تم تسجيل أطياف الامتصاص و الانبعاث و التحريض الضوئي في درجة حرارة الغرفة، لقد استعملنا نظرية (JO) Judd-Ofelt من أجل تحديد الخصائص الطيفية للبلورات و بتطبيق تقريب المربعات الصغرى بين قوى الانتقال المقاسة و المحسوبة، تمكنا من تعيين معاملات JO الموافقة للانتقالات داخل نفس الطبقة 4f-4f لأيونات  $\text{Tm}^{3+}$ . ان التقريب الأحسن أعطى القيم التالية:  $\Omega_2 = 0,225$  ،  $\Omega_4 = 1,667$

$\Omega_6 = 0,593$  بوحدة  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ، بما أن المقدار  $\Omega_2$  يتأثر بالوسط فإن قيمته الضعيفة تدل على وجود رابطة أيونية في الشبكة البلورية للحاضنة  $\text{SrF}_2$ . ان اختلاف رقم تأكسد ايونات  $\text{Tm}^{3+}$  المطعم للبلورات وكذا ايونات السيريوم  $\text{Sr}^{2+}$  يتسبب في اختيارات محددة يتموقع فيها الايون الترابي النادر , عند التطعيم بواسطة الأيونات الترابية النادرة، القيم الثلاثة لمعاملات JO المتحصل عليها استعملت لحساب احتمالات الانبعاثات الضوئية و حساب مدة الحياة الاشعاعية لمستويات الانبعاث وكذا نسب التفرع الموافقة لها. ان الانتقال  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  في مجال الأشعة تحت الحمراء يملك نسبة تفرع عالية و مدة حياة إشعاعية مستقرة أكبر من 10 ms و التي ذكرت في عدة منشورات و نظرا لقيمتها الكبيرة فهي تعتبر مكسب ضوئي.

## Mots clés

Propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optique, spectroscopie des ions de terre rares, DRX, Absorption, émission, excitation, théorème de Judd-Ofelt, durée de vie radiative, section efficace d'émission et absorption.

---

# Sommaire

Dédecace	
Remerciements	
Résumé.....	I
Sommaire.....	II
Liste des Tableaux.....	III
Liste des figures.....	VI
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

I. Les ions actifs de terres rares.....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Configuration électronique des ions trivalents de terres rares.....	4
I.3. Densité de présence radiale.....	6
I.4. Niveaux d'énergie des ions de terres rares.....	7
I.5. Termes des configurations $4f^{12}$ de l'ion $Tm^{3+}$ .....	9
I.6. Détermination du terme spectroscopique fondamental $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^{12}$ .....	10
I.7. Diagramme d'énergie des ions $Tm^{3+}$ .....	10
I.8. Etude théorique du champ cristallin.....	11
I.9. Dégénérescence de la configuration $4f^{12}$ sous l'effet de différentes interactions...	15
I.10. Interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique.....	18
I.10.1. Absorption .....	18
I.10.2. Spectre d'absorption.....	19
I.10.3. Section efficace d'absorption.....	20
I.10.4. Phénomène d'émission Stokes et anti-Stokes.....	21
I.10.5. Section efficace d'émission.....	23

---

---

Références bibliographiques.....	25
----------------------------------	----

## **Chapitre II : Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice SrF<sub>2</sub>**

II.1. Choix de la matrice.....	27
II.2. Choix de l'ion Tm <sup>3+</sup> .....	27
II.3. Diagramme de phase de SrF <sub>2</sub> .....	28
II.4. Croissance cristalline.....	29
II.5. La méthode Bridgman-Stockbarger.....	30
II.6. Propriétés physiques des matrices cristallines.....	31
II.7. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	32
II.8. Caractérisation par spectrophotomètre Cary 5000 (absorption).....	34
II.9. Caractérisation par spectrofluorimètre (Spectres de fluorescence).....	36
Références bibliographiques.....	38

## **Chapitre III : Résultats et interprétations**

III.1. Introduction .....	41
III.2. Caractérisation structurale de la matrice cristalline SrF <sub>2</sub> .....	41
III.3. Caractérisation spectroscopique.....	43
III.3.1. Spectre d'absorption.....	43
III.3.2. Formalisme de la théorie de Judd-Ofelt.....	46
III.3.2.1. Exploitation de l'analyse de Judd-Ofelt.....	46
III. 4. Spectroscopie de fluorescence de l'ion Tm <sup>3+</sup> :SrF <sub>2</sub> .....	56
III. 4.1. Spectre d'excitation.....	56
III. 4.2 : Spectre de fluorescence.....	57
III. 5. Etude comparative entre les transitions radiatives calculées par théorème de Judd-Ofelt et les émissions enregistrées expérimental.....	59
Références bibliographiques.....	61

---



# Liste des tableaux

## Chapitre I

	Titre	Page
<b>Tableau I-1</b>	Configuration électronique des ions de terres rares	<b>5</b>
<b>Tableau I-2</b>	Valeur des nombre quantique L	<b>9</b>
<b>Tableau I-3</b>	Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration $4f^N$ des ions de terres rares ayant un J entier dans un champ cristallin de symétrie donnée	<b>14</b>
<b>Tableau I-4</b>	Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration $4f^N$ des ions de terres rares ayant un nombre J demi-entier dopant une matrice de symétrie donnée	<b>14</b>
<b>Tableau I-5</b>	Termes Russell-Saunders et facteurs Lamdé pour les configurations $4f^n$ dont Les chiffres et les notations singlets, doublets, triplets et quartets désignent le nombre de termes du type se produisant dans la configuration	<b>17</b>
<b>Tableau I-6</b>	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^{12}$ de l'ion $Tm^{3+}$	<b>18</b>

## Chapitre II

	Titre	Page
<b>Tableau II-1</b>	caractéristiques physiques et structurales de la matrice étudiée	<b>32</b>
<b>Tableau II-2</b>	Caractéristiques de spectrophotomètre CARY 5000 UV-VIS-NIR	<b>35</b>

## Chapitre III

	Titre	Page
<b>Tableau III-1</b>	Paramètres du diagramme DRX de la matrice SrF <sub>2</sub> :Tm <sup>3+</sup> (2 mol. %)	<b>42</b>
<b>Tableau III-2</b>	Sections efficaces intégrées $\sigma_{int}$ et longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ des différentes transitions de l'ion Tm <sup>3+</sup> dans la matrice SrF <sub>2</sub>	<b>47</b>
<b>Tableau III-3</b>	Carrés des éléments de matrice réduits $ \langle 4F^{12}\alpha[S, L]J   U^{(t)}   4F^{12}\alpha'[S', L']J' \rangle ^2$ et $ \langle JM   \vec{L} + 2\vec{S}   JM' \rangle ^2$ pour des transitions entre le multiplet fondamental <sup>3</sup> H <sub>6</sub> et les multiplets excités <sup>2S'+1</sup> L' <sub>J'</sub> de l'ion Tm <sup>3+</sup>	<b>49</b>
<b>Tableau III-4</b>	Forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées	<b>52</b>
<b>Tableau III-5</b>	Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup>	<b>54</b>

---

---

# Liste des figures

## Chapitre I

	Titre	Page
<b>Figure I-1</b>	Densité de probabilité de présence des électrons relatives aux couches externes 4f,5s, 5p et 6s de l'ion libre $Gd^{3+}$	<b>7</b>
<b>Figure I-2</b>	Diagramme énergétique de l'ion $Tm^{3+}$	<b>11</b>
<b>Figure I-3</b>	Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$	<b>15</b>
<b>Figure I-4</b>	Principe du phénomène d'absorption entre deux états de l'ion $Tm^{3+}$	<b>19</b>
<b>Figure I-5</b>	Absorption de rayonnement par des niveaux énergétiques des ions $Tm^{3+}$ -situés dans le domaine spectral 300-600 nm	<b>20</b>
<b>Figure I-6</b>	Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation Stokes des ions $Ho^{3+}$	<b>22</b>
<b>Figure I-7</b>	Mécanisme UC dans les fibres dopées $Tm^{3+}$ excitées à 1560 nm. (b) Coupes transversales d'absorption à l'état fondamental (GSA, $^3H_6$ , $^3F_4$ ) et d'absorption à l'état excité (ESA, $^3F_4$ , $^3H_4$ ) de $Tm^{3+}$	<b>23</b>

## Chapitre II

	Titre	Page
<b>Figure II-1</b>	Diagrammes de phases des systèmes $SrF_2 - RF_3$	<b>28</b>
<b>Figure II-2</b>	Monocristal de $SrF_2$ dopé par $Tm^{3+}$ (2% mol.). La partie gauche de la figure montre le monocristal tel qu'il est tiré et celle de droite une tranche fine polie.	<b>29</b>

---

---

<b>Figure II-3</b>	Etapes de la synthèse du monocristal par la technique de Bridgman	<b>30</b>
<b>Figure II-4</b>	Principe de mesure de diffraction des rayons X	<b>33</b>
<b>Figure II-5</b>	Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice SrF <sub>2</sub> :Tm <sup>3+</sup> (2%))	<b>34</b>
<b>Figure II-6</b>	Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage	<b>37</b>

### Chapitre III

	Titre	Page
<b>Figure III-1</b>	Diagramme de diffraction des rayons X du monocristal SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> (2% mol).	<b>42</b>
<b>Figure III-2</b>	Spectre d'absorption à température ambiante pour SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> (2 % mol.) monocristal dans le domaine UV-visible	<b>45</b>
<b>Figure III-3</b>	Spectre d'absorption dans la région infrarouge a température ambiante de SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> (2 % mol.)	<b>45</b>
<b>Figure III-4</b>	Spectre d'excitation enregistré à température ambiante pour SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> (2 % mol)	<b>57</b>
<b>Figure III-5</b>	Spectre de fluorescence excite 257 de SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> (2 % mol) monocristal dans la région 230 à 370 nm à température ambiante	<b>58</b>
<b>Figure III-6</b>	Mécanisme d'excitation et désexcitation de SrF <sub>2</sub> : Tm <sup>3+</sup> (2 % mol) monocristal dans la région 230 à 370 nm à température ambiante	<b>59</b>

***Introduction Générale***

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

Les lasers opérant dans les domaines visibles et infrarouges ont de nombreuses applications en médecine, en technologies militaires et en télédétection. C'est pour cette raison qu'un très grand nombre d'ouvrages scientifiques ont été publiés sur ce sujet au cours des trente dernières années. Les matériaux dopés aux ions de terres rares luminescents occupent une position d'avant-garde et bon nombre d'entre eux ont donné lieu à des émissions laser. Ces cristaux dopés aux ions actifs, verres, céramiques et fibres optiques, se distinguent par une succession d'émissions propres à chacun d'eux. En particulier, les ions de terres rares tels que  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs systèmes de niveau d'énergie uniques favorables aux émissions dans le visible et dans le proche infrarouge [1-3]. En outre, les ions  $\text{Tm}^{3+}$  peuvent être pompés efficacement à l'aide de diodes laser sous une longueur d'onde d'excitation de 800 nm. Ce type de diodes est désormais très disponible sur le marché des sources lumineuses à bas prix. De plus, les ions  $\text{Tm}^{3+}$  sont très avantageux car ils présentent un mécanisme de coopération à relaxation croisée qui permet d'exciter deux ions dans le niveau laser supérieur à l'aide d'un photon de pompe.

Par ailleurs, en ce qui concerne la matrice hôte dopée aux ions  $\text{Tm}^{3+}$ , notre choix s'est porté sur le fluorure de strontium ( $\text{SrF}_2$ ) qui est un matériau fluoré bien connu pour ses composants optiques[4]. En effet, cette matrice appartient à la classe cubique et est optiquement isotrope. Sa structure simple permet une explication aisée de ses propriétés de luminescence et sa synthèse est facile à l'état monocristallin [5, 6]. Il présente également de bonnes propriétés thermiques et mécaniques au même titre que d'autres phases  $\text{MF}_2$  de structure de type fluorite qui ont donné des émissions laser (M est un alcalino-terreux, Cd ou Sr) [7-10].

En ce sens, nous avons entrepris dans ce travail, après des tâches de synthèse et de caractérisation structurale, des investigations spectroscopiques complètes couvrant l'absorption et les émissions à température ambiante.

## References

- [1] A.A. Alekhin et al, Laser Physics Letters, 7 (2010) 463-466.
- [2] R.M. Kuntz et al World Journal of Urology, 25 (2007) 241-247.
- [3] G.J. Koch et al, Applied Optics, 43 (2004) 5092-5099,
- [4] A.A. Kaminskii, L. Bohaty', P. Becker, H.J. Eichler, and H. Rhee, Laser Phys. Lett. 4 (2007) 668–673.
- [5] K.B. Seiranyan, Cand. Sci. (Chem.) Dissertation, Yerevan: EGU (1975) 124.
- [6] B.P.Sobolev, K.B. Seiraniana, L.S.Garashina, P.P.Fedorov, J. Sol. State Chem. 28 (1979) 51-58.
- [7] C. Li, J. Liu, S. Jiang, S. Xu, W. Ma, J.Wang, X. Xu, L. Su, Opt. Mater. Express 6 (2016) 1571.
- [8] J. \_Sulc, M. N\_emec, R. \_Svejkar, H. Jelínkov\_a, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.V. Osiko, Opt. Lett. 38 (2013) 3406.
- [9] C. Labb\_e, J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorg\_e, M. Thuau, Opt. Commun. 209 (2002) 193.
- [10] J. Yin, Y. Hang, X. He, L. Zhang, C. Zhao, J. Gong, Opt. Lett. 37 (2012) 109.

*Chapitre I*



## I. Les ions actifs de terres rares

### I.1. Introduction

La famille des terres rares (TR) regroupe les éléments dont le numéro atomique varie de  $Z=57$  pour le lanthane jusqu'à  $Z=71$  pour le lutécium. Ces éléments ont été découverts par Gadolin en 1794 [1] sous forme d'oxydes. A titre d'exemple, le thulium (Tm) a été découvert en 1879 par le chimiste suédois Cleve [2]. Ces ions de terres rares étaient utilisés comme dopants dans les matrices d'accueils qui ont la propriété d'être transparentes dans un large domaine spectral [3], ceci pour discerner l'activité optique du dopant de celle de la matrice. Les ions dits de TR appartiennent à la cinquième période de la classification de Mendeleïev qui commence par l'ion Lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) et se termine par l'ion Lutécium ( $\text{Lu}^{3+}$ ), ces deux ions sont optiquement inactifs car ils possèdent une couche 4f sans électron (cas du Lanthane) ou pleine (cas du Lutécium). Les ions optiquement actifs correspondant à la famille qui débute par l'ion Cérium ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ayant un seul électron sur la couche 4f jusqu'à l'ion Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) ayant treize électrons.

### I.2. Configuration électronique des ions trivalents de terres rares

La configuration électronique relative aux ions trivalents est celle du Xénon (Xe) suivie par l'orbitale 4f. L'ion Thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) faisant l'objet de la présente étude est :  $\text{Xe } 4f^{12}$  où le Xe a la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6$ . Il y va de soit que cette configuration est marquée par la présence des couches  $5s^2$  et  $5p^6$  externes à la couche 4f et qui sont totalement remplies. Ceci conduit à un écrantage électrostatique de la couche interne active 4f.

Le tableau (I.1) ci-dessous présente la configuration électronique de tous les ions de terre rares optiquement actifs.

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

---

Tableau I.1 : Configuration électronique des ions de terres rares [4].

Numéro atomique	Ion de terre rare	Configuration électronique	Nombre d'é <sup>-</sup> dans la couche 4f
57	La <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>	0
58	Ce <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1
59	Pr <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	2
60	Nd <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	3
61	Pm <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	4
62	Sm <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	5
63	Eu <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	6
64	Gd <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	7
65	Tb <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	8
66	Dy <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	9
67	Ho <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	10
68	Er <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	11
69	Tm <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	12
70	Yb <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	13
71	Lu <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	14

Les électrons optiquement actifs appartiennent à la couche interne 4f<sup>n</sup>. 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.

Contrairement à la première configuration excitée qui sert à déplacer un électron de la couche 4f à la couche 6d, la première configuration excitée correspond à un électron qui passe de la couche 4f à la couche 5d. Celle-ci devient alors la couche externe qui n'est plus écrantée puisque la couche qui produit un recouvrement avec les fonctions d'onde

des ions ligands est très importante, de sorte que cet électron est très fortement soumis à l'effet du champ cristallin.

### I.3. Densité de présence radiale

Le diagramme des densités de charges radiales  $P(r)$  pour les électrons 4f, 5s, 5p et 6s dans le cas des ions trivalents  $Gd^{3+}$  est représenté sur la **figure (I.1)**. Une telle figure montre clairement le fait que la couche 4f est vraiment profondément intégrée à l'intérieur des orbitales 5s et 5p. Ces couches ne sont presque pas affectées par la présence des électrons 6s, qui ont été tracés ici, en raison de l'intérêt pour le comportement de ces électrons. La figure (I.1) donne certaines informations concernant le comportement des ions trivalents dans les solides.

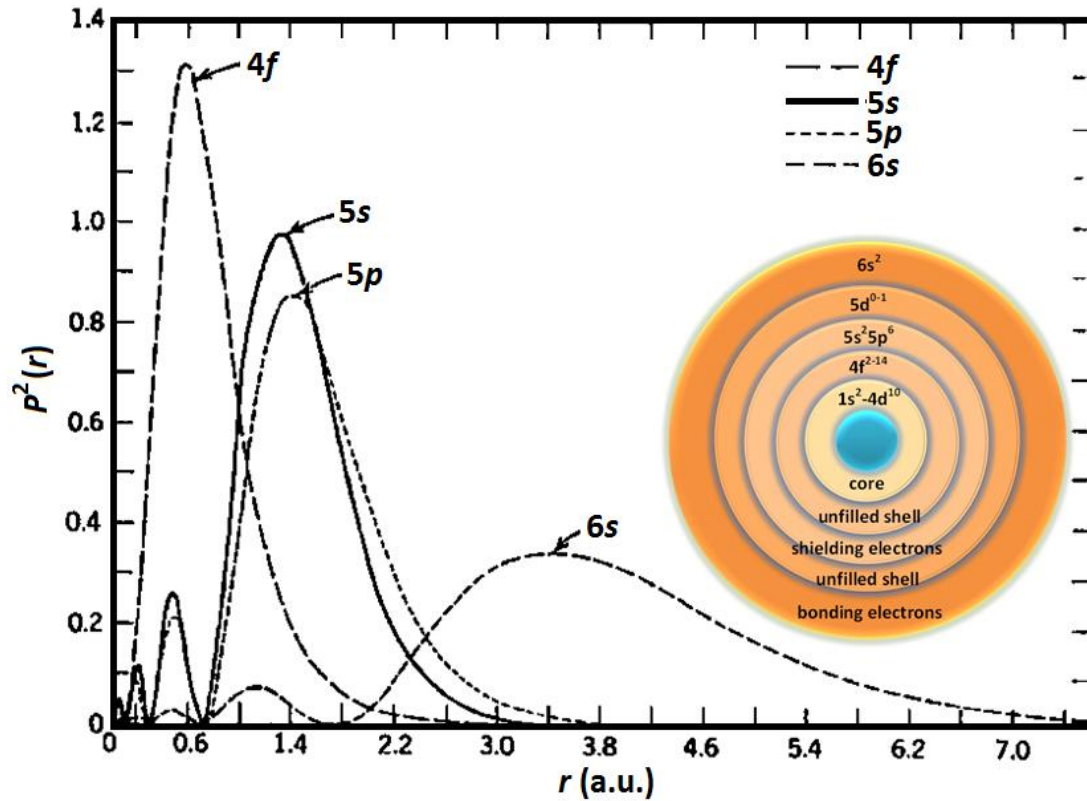
Les orbitales radiales sont de la forme :

$$P_{4f}(r) \equiv \sum_{i=1}^4 C_i \cdot r^4 e^{-Z_i r} \quad (I.1)$$

Où la condition de normalisation est :

$$\int_0^{\infty} P_{4f}(r)^2 dr = 1 \quad (I.2)$$

Présente le carré des fonctions d'ondes radiales pour les niveaux d'énergie 4f, 5s, 5p et 6s. Il s'agit d'un calcul pour les ions  $Gd^{3+}$ . La figure (I-1) ci-dessous montre schématiquement que l'orbitale 4f est plus interne que les orbitales dans les niveaux 6s, 5p et 5s.



**Figure I.1 :** Densités de probabilité de présence des électrons relatives aux couches externes 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion libre  $Gd^{3+}$  [5].

L'effet du champ cristallin des ions ligands de la matrice hôte est relativement faible devant la répulsion coulombienne ou le couplage spin-orbite. Ce qui explique que les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare inséré dans une matrice sont proches de ceux de l'ion libre. Les niveaux d'énergie de l'ensemble des ions de terres rares ont été reportés sur le diagramme bien connu sous le nom de diagramme de Dieke [6].

#### I.4. Niveaux d'énergie des ions de terres rares

##### Cas de l'ion trivalent Thulium $Tm^{3+}$

Dans le but de trouver les valeurs propres d'énergie associées aux fonctions d'ondes, il est recommandé de résoudre l'équation de Schrödinger [7] :

$$H\psi = E\psi \quad (I.3)$$

Où  $\psi$  : est la fonction d'onde associée à l'ion  $Tm^{3+}$ .

E : l'énergie du niveau du Thulium,

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

---

H : l'hamiltonien d'interaction,

L'expression peut s'écrire:

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

L'hamiltonien  $H_{\text{champ central}}$  est composé de deux opérateurs : le premier pour l'énergie cinétique  $\frac{\vec{P}_i^2}{2m_e}$  et le second est relatif à l'énergie potentielle  $U(r_i)$  de chaque électrons de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ . Cette approximation est dite approximation du champ central.

Chaque électron subit l'action résultante du noyau, d'une part, et le reste des électrons de l'ion de la terre rare en question. A l'aide de la méthode du champ auto-cohérent due à Hartee-Fock , on peut avoir ce potentiel.

L'hamiltonien  $H_{\text{champ central}}$  s'écrit de la manière suivante :

$$H_{\text{champ central}} = P_{\text{abs}}^{\text{seul}} = \frac{\Pi\omega^2 \delta h \nu_p}{2\sigma_{ES} \eta_p} \times \frac{1}{\tau_{eff}} \quad (\text{I.5})$$

L'hamiltonien  $H_{\text{correctif}}$  s'exprime comme suit :

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

Où  $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$  est l'énergie d'attraction coulombienne entre le noyau et le  $i^{\text{ème}}$  électron.

D'autre part le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  représente l'opérateur répulsion coulombienne entre le  $i^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  de l'ion de terre rare.

$r_{ij}$  étant la distance entre ces deux électrons

$H_{\text{spin-orbite}}$  étant l'hamiltonien dû au couplage entre le moment cinétique de spin et celui de l'orbitale d'électrons de la couche  $4f^N$  :

$$H_{\text{SO}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{I.7})$$

Où  $\xi(r_i)$  vaut  $\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 r_i} \left( \frac{dU(r_i)}{dr_i} \right)$  qui représente la constante de couplage spin-orbite,

$\vec{l}_i, \vec{s}_i$  sont respectivement le moment cinétique orbital  $l$  et le moment cinétique de spin de l'électron  $i$  ( $i= 1$  à  $12$ ) de la couche  $4f$ .

D'après l'expression (I.4), on distingue trois cas possibles selon les valeurs relatives des  $H_{\text{correctif}}$  et  $H_{\text{Spin-Orbite}}$ . Dans le cas des ions de terres rares, on s'intéresse au cas où la relation entre eux est la suivante :  $H_{\text{correctif}} \approx H_{\text{spin-orbite}}$ , ce cas nécessite le traitement simultanément du couplage intermédiaire de l'hamiltonien  $H_{\text{correctif}}$  et de l'hamiltonien  $H_{\text{spin-orbite}}$ . L'écart énergétique entre les termes à cause de l'effet de l'hamiltonien correctif  $H_{\text{correctif}}$  étant tout de même plus grand que l'écart énergétique dû à l'effet du couplage spin-orbite. Les fonctions d'ondes correspondantes aux niveaux d'énergies de l'ion de terre rares s'obtiennent en combinaisons linéaires des états  $|4f^N \alpha SLJ\rangle$  de Russel-Saunders [8]:

$$|4f^N \alpha SLJ\rangle = \sum_{\alpha' L' S'} C(\alpha' L' S') |4f^N \alpha' L' S'\rangle \quad (\text{I.8})$$

On obtient les coefficients  $C(\alpha' L' S')$  en diagonalisant la matrice  $H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}}$  et par l'ajustement des niveaux d'énergie calculés et mesurés, c'est-à-dire on doit insérer les ions de terres de rares dans une matrice hôte. Pour déterminer les niveaux d'énergies, on garde la nomenclature  $^{2S+1}L_J$  de l'approche de Russel-Saunders associée au niveau  $4f^N \alpha' L' S'$  correspondant au  $C(\alpha' L' S')$  le plus grand de la décomposition linéaire (eq (I.8)).

### I.5. Termes des configurations $4f^{12}$ de l'ion $Tm^{3+}$

Les niveaux d'énergie des ions de terres rares sont désignés par les multiplets  $^{2S+1}L_J$ . La valeur du nombre quantique  $\mathcal{L}$  détermine l'état.  $\mathcal{L}$  prend toutes les valeurs entières 0, 1, 2, 3, ... Le tableau (I.2) suivant indique l'état électronique selon la valeur de  $\mathcal{L}$ .

**Tableau I.2 :** Valeur des nombres quantiques  $\mathcal{L}$  extrait de la référence [8].

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	.....
état	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	R	T	U	.....

La sous-couche électronique 4f de l'ion  $Tm^{3+}$  possède douze électrons optiquement actifs. et possède 7 termes spectroscopiques dont quatre singulets ( $^1G$ ,  $^1D$ ,  $^1I$ , et  $^1S$ ) et trois triplets ( $^3H$ ,  $^3F$ ,  $^3P$ ) qui donnent naissance à treize multiplets  $^{2S+1}L_J$  [8].

La couche 4f est saturée quand elle compte 14 électrons. Dans le cas de l'ion  $Tm^{3+}$ , elle en possède 12 électrons, soit 2 électrons de moins. C'est pour cette raison qu'on retrouve les mêmes termes que la configuration  $4f^2$  correspondant à l'ion  $Pr^{3+}$ .

### I.6. Détermination du terme spectroscopique fondamental $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^{12}$

Pour déterminer le multiplet spectroscopique fondamental, on respecte la règle de Hund

- **Première règle de Hund (détermination du nombre quantique S) :**

L'état fondamental énergétique est celui qui minimise la répulsion Coulombienne électron-électron, c'est-à-dire S doit avoir une valeur maximale.

- **Deuxième règle de Hund (détermination du nombre quantique L) :**

Dans le cas où il existe plus d'un état (L, S) possédant la même valeur maximale de Spin, l'état fondamental correspond à celui pour lequel la valeur de L est maximale.

- **Troisième règle de Hund (détermination du nombre quantique J)**

Pour une couche moins qu'à moitié pleine, l'état fondamental correspond à  $J = |L - S|$ .

Pour une couche plus qu'à moitié pleine, l'état fondamental en énergie correspond à  $J = L + S$ . Pour la couche est à moitié pleine, le niveau fondamental conduit à  $L = 0$ , donc  $J = S$ . Appliquons ces trois règles dans le cas des ions  $Tm^{3+}$  :

Le nombre d'électrons dans la couche 4f est 12, on obtient alors un Spin maximal qui vaut :  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ , ce qui donne  $2S+1 = 3$ , soit un triplet.

Il faut aussi que le nombre quantique L soit maximal :

$$L = 3 \times 2 + 2 \times 2 + 1 \times 2 + 0 \times 2 - 1 \times 2 - 2 \times 1 - 3 \times 1 = 5$$

D'après le tableau I.2 ci-dessus, la lettre associée à la valeur est H

Le nombre quantique J : étant donné que le nombre d'électrons appartenant à la couche 4f est 12, alors la couche est presque pleine et le nombre J doit être :  $J = L + S$  soit  $J = 5 + 1 = 6$ , donc le multiplet fondamental de l'ion  $Tm^{3+}$  est :  $^3H_6$ .

### I.7. Diagramme d'énergie des ions $Tm^{3+}$

Le diagramme d'énergie des ions  $Tm^{3+}$  est formé de multiplets indiqués sur la figure (I.3) ci-dessous. Il est formé de trois triplets qui absorbent dans l'infrarouge (les

## *Chapitre I : Spectroscopie des terres rares*

---

énergies de ces trois niveaux sont inférieures à  $12500 \text{ cm}^{-1}$ ) et de trois multiplets visibles et le reste des multiplets sont des multiplets UV dont les énergies sont supérieures à  $25000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons superposé le diagramme en question au spectre d'absorption (étalonné en  $\text{cm}^{-1}$ ) d'une matrice solide vitreuse de type ZBLAN [9].

Nous constatons que l'ensemble des multiplets sont observables sur le spectre d'absorption dans le domaine étendu de 0 à  $40000 \text{ cm}^{-1}$  à l'exception du niveau  $^1S_0$  correspondant à la configuration excitée  $4f^{11} 5d^1$  dont l'énergie dépasse la valeur de  $40000 \text{ cm}^{-1}$ .



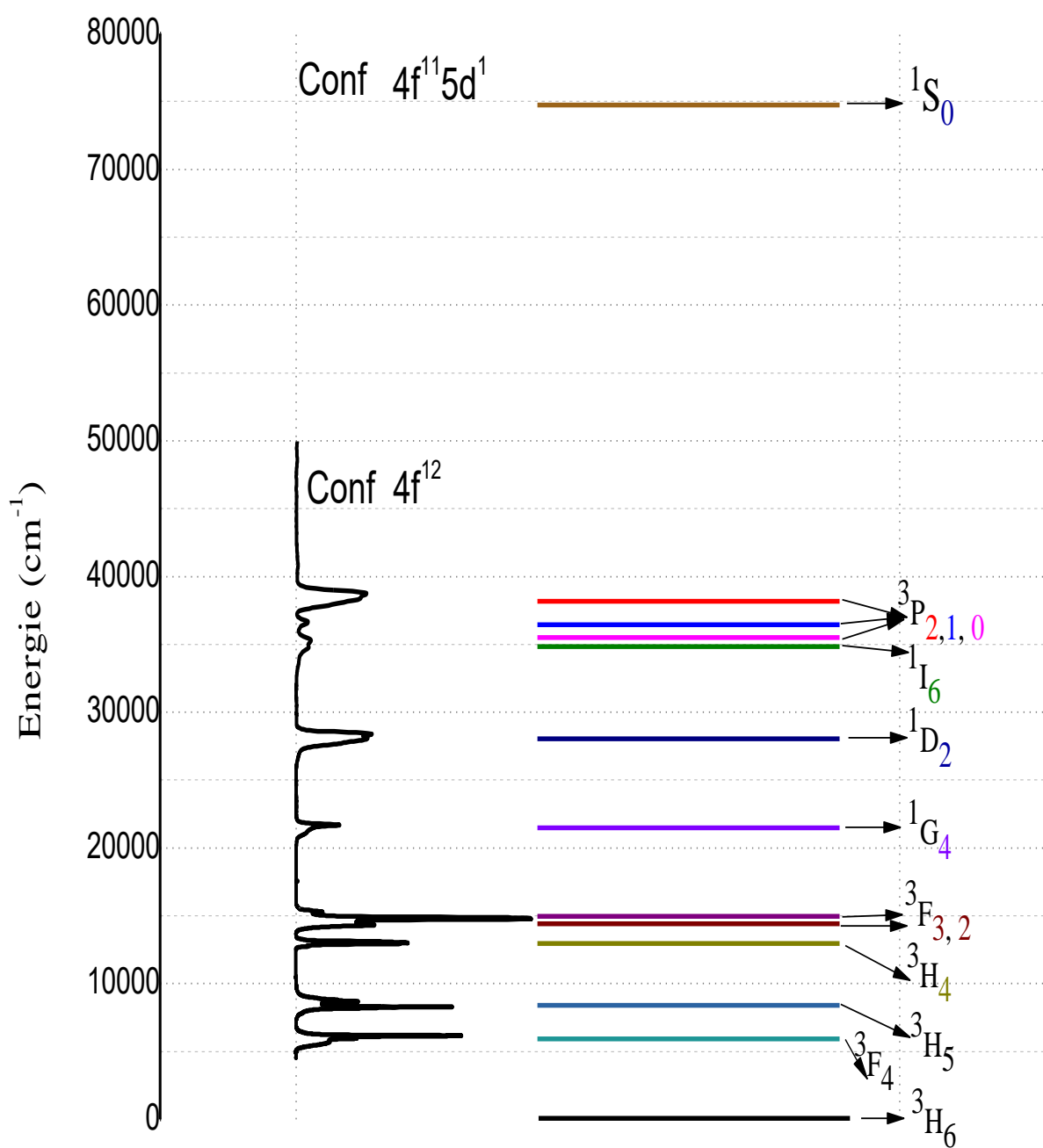


Figure I.2 : Diagramme énergétique de l'ion  $Tm^{3+}$

### I.8. Etude théorique du champ cristallin

D'après l'étude de la densité de probabilité de présence radiale des électrons de la couche active des ions de terres rares dont les couches 5s et 5p jouent le rôle d'un écran électronique, on considère que l'effet des ions ligands qui construisent l'environnement dans lequel la terre rare est insérée comme étant restreint devant l'effet du champ central ou le couplage Spin-Orbite. A cet effet, nous pouvons considérer l'hamiltonien du champ de la matrice solide comme une perturbation de faible intensité. Nous décrivons l'action de l'environnement cristallin sur la terre rare, en exploitant le modèle de charges ponctuelles auquel on suppose que chaque ion proche voisin (ligand) est considéré comme une charge ponctuelle dont la perturbation de l'environnement provoque la dégénérescence partielle ou totale du multiplet  $^{2S+1}L_J$  en sous niveaux de structure fine dite Stark .

On néglige dans ce modèle deux phénomènes : le premier consiste à négliger l'extension spatiale de densité de charges des ions proches voisins, le second consiste à négliger le chevauchement des fonctions d'ondes des électrons de la couche 4f. Ce modèle considère que l'ion dopant de terre rare (TR) auquel on associe le numéro TR  $l^{\text{eme}}$  possède une charge résultante  $q_e = Z_l \cdot e$  à la position  $\vec{R}_l$  dans la matrice cristalline. Nous présentons l'expression littérale du potentiel électrostatique au point M(r,  $\theta$ ,  $\varphi$ ) exercé par l'ensemble des charges ponctuelles des ions ligands.

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}|} \quad (\text{I.9})$$

Et donc l'hamiltonien du champ cristallin ( $H_{cc}$ ) s'écrit [10]

$$H_{\text{champ cristallin}} = H_{cc} = \sum_i (-e) \Phi(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z_l \cdot e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.10})$$

Où  $\vec{r}_i$  représente la position du  $i^{\text{eme}}$  électron de l'ion de terre rare.

On peut réarranger  $H_{cc}$  en fonction des l'harmoniques sphériques  $Y_q^k(\theta_i, \varphi_i)$  et exprimer en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel  $C^k$  avec

$$c_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \text{ alors que l'expression du champ cristallin devient :}$$

$$H_{\text{champs cristallin}} = \sum_{k,q,i} B_q^k(c_q^k) \quad (\text{I.11})$$

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

---

La sommation sur  $i$  est relative aux électrons de la couche active-allant de 0 à 12.  $B_q^k$  et représente les paramètres du champ cristallin, alors  $B_q^k$  prend la forme :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle \quad (\text{I.12})$$

Où les coefficients  $A_q^k$  expriment les composantes des champs cristallins pour une matrice hôte donnée et  $\langle r^k \rangle$  sont indépendantes de la matrice solide et ne dépendent que du dopant de la terre rare, les valeurs de  $\langle r^k \rangle$  sont calculées par l'intégrale radiale électrostatique.

Chaque site occupé par l'ion de terre rare possède les paramètres  $A_q^k$ , notant que l'action du champ cristallin sur un même ion et dans la même matrice cristalline peut être très variable si la symétrie du site change. L'environnement des ions proches voisins de la matrice provoque une dégénérescence des termes spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$  donnant des niveaux d'énergies étroits dits sous niveaux Stark.

Dans le cas de l'ion libre de terre rare, la symétrie sphérique possède un nombre maximal de sous-niveaux Stark,. Contrairement, si le dopant est incorporé dans une symétrie dans un matériau transparent solide la symétrie sphérique devient détruisane.

Kramers démontre dans le cas où le nombre quantique  $J$  est demi-entier, correspondant aux ions lanthanides qui possèdent un nombre impair d'électrons de la couche 4f, en l'occurrence,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , le nombre des sous niveaux Stark reste doublement dégénéré ( $J+1/2$ ) et indépendant de la symétrie de site comme indiqué sur le tableau I-3 suivant. Ceci conduit à avoir un nombre maximal de sous niveaux Stark égal à  $J+ 1/2$ , tandis que ce nombre devient  $2J+1$  dans le cas d'un ion possédant un nombre pair d'électrons qui est le cas de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  sujet de la présente étude.

Le tableau (I-3) ci-dessous rassemble les sept symétries cristallographiques et classe les trente-deux groupes ponctuels possibles.

Dans le tableau (I-3), les symétries de sites cristallographiques sont classées dans l'ordre de décroissance de symétrie. Ce tableau montre l'éclatement total des multiplets des dopants ayant un nombre pair d'électrons sur la couche 4f en sous niveaux Stark.

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

**Tableau I.3 :** Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration  $4f^N$  des ions de terres rares ayant un  $J$  entier dans un champ cristallin de symétrie donnée [11,10].

Symétrie locale	Groupe de symétrie	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
Tetragonal	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$		1	2	4	5	7	8	10	11	13
Symétrie basses											
Orthorhombique	$D_{2h}, C_{2v}, D_2$		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinique	$C_{2h}, C_s, C_2$		1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinic	$C_i, C_1$		1	3	5	7	9	11	13	15	17

**Tableau I.4 :** Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration  $4f^N$  des ions de terres rares ayant un nombre  $J$  demi-entier dopant une matrice de symétrie donnée. [10,11].

Symétrie locale	symétrie de Groupe	J =	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{17}{2}$
		2J+1 =	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubique	$O_h, T_d, O, T_h,$		1	1	2	3	3	4	5	5	6
Cubique	T		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hexagonale	$D_6$		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Basses Symétrie	$D_{2h}, D_2, C_{2h}, C_{2v}, C_2, C_s, S_2, C_1$		1	2	3	4	5	6	7	8	9

La figure (I-3) résume les différentes interactions et leurs effets sur les énergies de l'ion lanthanide trivalent  $Tm^{3+}$  inséré au sein d'un solide où chaque terme de l'Hamiltonien est associé à un ordre d'écart énergétique.

D'après une recherche bibliographique relative au matériau solide exploité comme une matrice d'accueil, ces résultats sont groupés dans le tableau II.1. Notre matrice est caractérisée par le site de symétrie tétragonale  $C_{4V}$ , il en résulte que le nombre de sous-niveaux Stark pour  $J = 5$  associé au multiplet  $^3H_5$  soit 8.

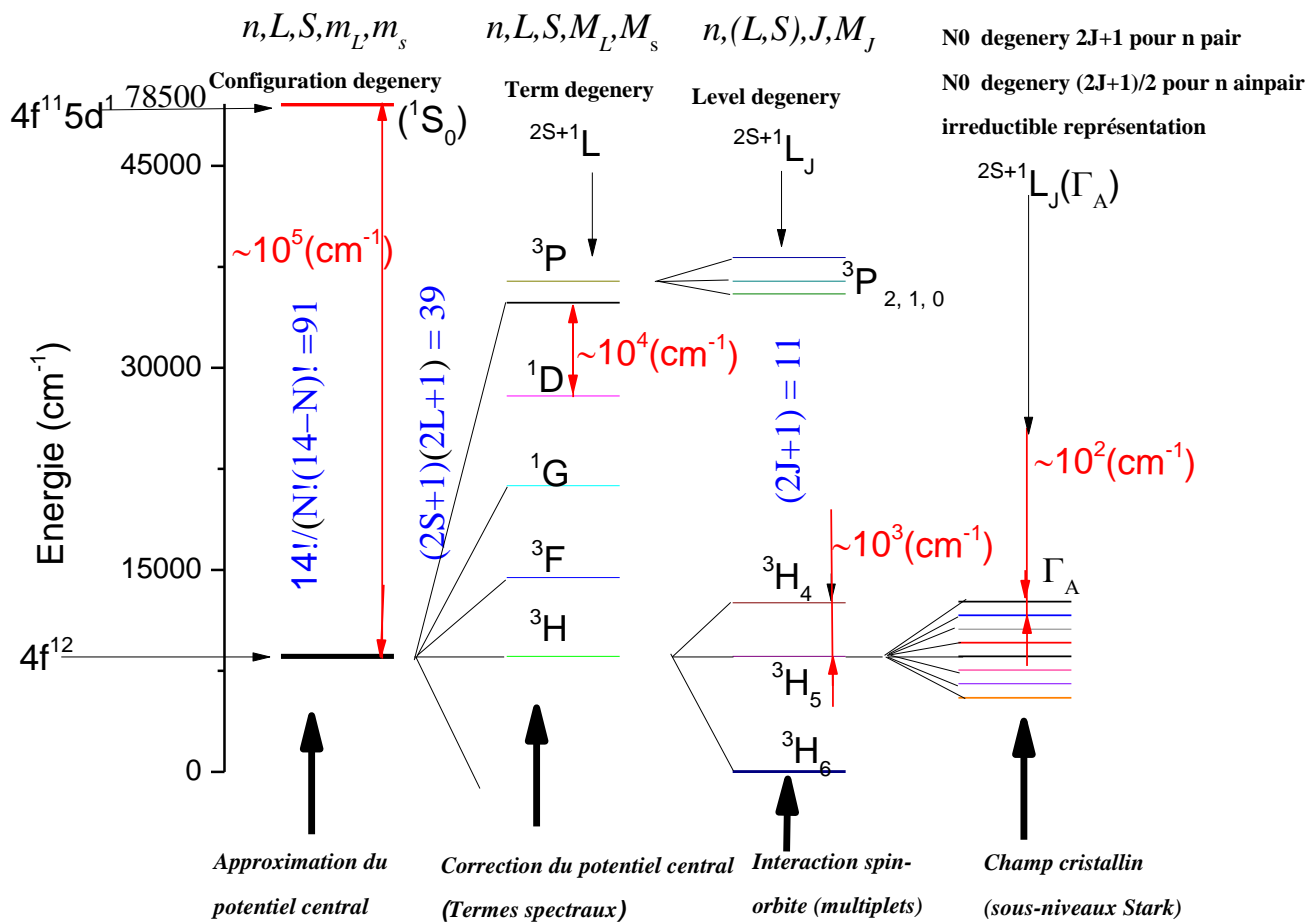


Figure I.3 : Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$

## I.9. Dégénérescence de la configuration $4f^{12}$ sous l'effet de différentes interactions

### a) Dénombrement des états pour la configuration $4f^{12}$

Le nombre total de micro-états pour toute configuration peut être compté en utilisant l'expression suivante : [8,12]

$$N_L^x = \frac{N_L \cdot (N_L-1) \cdot (N_L-2) \cdot \dots \cdot (N_L-x+1)}{n!} \quad (\text{I.13})$$

On peut réarranger cette formule comme suit :

$$N_L^x = \frac{N_L!}{n! \cdot (N_L-n)!} \quad (\text{I.14})$$

Où  $N_L = 2 \cdot (2l + 1)$  principe de Pauli  $L$  étant le nombre quantique de la couche considérée ( $4f^n$ )  $n$  exprime le nombre d'électrons sur la couche active  $f$ .

Prenons le cas de l'ion trivalent  $\text{Tm}^{3+}$

D'après le tableau I.2, on a  $L = 3$  pour la configuration  $4f$ , le nombre d'électrons est  $n = 12$ . Alors la dégénérescence est égale à :

$$N_L^x = \frac{14!}{12! \cdot (14-12)!} = 91 \text{ états}$$

### b) Dégénérescence des termes spectroscopiques $^{2S+1}L$ .

Un terme spectroscopique noté  $^{2S+1}L$  correspond à des valeurs de  $M_s$  allant de  $-S$  à  $S$ , ce qui donne  $2S+1$  valeurs différentes de  $M_s$  (c'est pourquoi la valeur de  $2S + 1$  est appelée multiplicité de spin du terme spectroscopique). Il donne également lieu à des valeurs de  $M_L$  allant de  $-L$  à  $L$ , ce qui engendre la multiplicité de moment orbital  $2L+1$ . Alors que le nombre d'états dérivant d'un terme donné est simplement exprimé par le produit des deux multiplicités. [12] :

$$\text{Dégénérescence de } ^{2S+1}L = (2S+1) \cdot (2L+1) \quad (\text{I.15})$$

Pour l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , on a 12 électrons sur la couche  $f$  donc le spin va être égal à  $S = 1$ . De même, nous avons le nombre quantique  $l$  associé à la configuration  $f$  soit  $L=6$ . Dans ce cas, le terme spectroscopique  $^{2S+1}L$  va se dégénérer en  $(2 \times 1 + 1) \times (2 \times 6 + 1) = 39$  états.

### C) dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$

Par contre, le multiplet, noté  $^{2S+1}L_J$ , fait intervenir la valeur propre du moment cinétique total  $J$  en plus des valeurs propres  $S$  et  $L$ . Les différentes valeurs possibles des états  $M_L$  et  $M_s$  ne peuvent plus être distinctes car  $L$  et  $S$  ont été couplés en donnant un état subissant l'action de la résultante du couplage spin-orbite  $J$ . Dans ce cas, le nombre d'états décrivant le multiplet est simplement spécifié par le nombre de valeurs possibles de  $M_J$ , puisque  $M_J$  pourrait prendre les valeurs allant de  $-J$  à  $+J$ . Donc, la dégénérescence totale du multiplet  $^{2S+1}L_J$  est alors  $2J + 1$ .

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

### d) Décomposition des multiplets en sous niveau Stark.

L'action du champ cristallin sur un ion de terre rare inséré dans une matrice hôte subdivise chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  de cet ion en sous niveaux appelés sous niveaux Stark dont le nombre est  $2J+1$  sous niveaux pour les ions ayant un nombre pair d'électrons sur la couche 4f et  $J+1/2$  sous niveaux dans le cas des ions ayant un nombre impair d'électrons. Le nombre de sous niveaux dans lesquels chaque multiplet pourrait se diviser, dépend de la symétrie du champ cristallin. Comme l'indique le tableau I.3, I.4 ci-après, il y a moins de sous niveaux pour les symétries de sites ioniques plus élevées [12].

Le tableau (I.5) ci-dessous rassemble les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  des ions de terre rares ( $TR^{3+}$ ).

**Tableau I.5 :** Termes Russell-Saunders et facteurs Lamdé pour les configurations  $4f^n$  dont Les chiffres et les notations singlets, doublets, triplets et quartets désignent le nombre de termes du type se produisant dans la configuration [8].

Configu ration $4f$	Ions de terre rare	Termes spectroscopies																		
$f^1, f^{13}$	$Ce^{3+}, Yb^{3+}$	Doublets ( $2S+1=2$ ) F																		
$f^2, f^{12}$	$Pr^{3+}, Tm^{3+}$	Singlets ( $2S+1=1$ )								Triplets ( $2S+1=3$ )										
		S	D	G	I					P	F	H								
		1	1	1	1					1	1	1								
$f^3, f^{11}$	$Nd^{3+}, Er^{3+}$	Doublet (2)								Quartets ( $2S+1=4$ )										
			P	D	F	G	H	I	K	L	S	D	F	G	I					
			1	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1					
$f^4, f^{10}$	$Pm^{3+}, Ho^{3+}$	Singlets (1)								Triplets (3)										
			SD	F	G	H	I	K	L	N		P	D	F	G	H	I	K	L	M
			2	4	1	4	2	3	1	2	1		3	2	4	3	4	2	2	1

## Chapitre I : Spectroscopie des terres rares

$f^5, f^9$	$Sm^{3+}, Dy^{3+}$	Doublets (2)										Quartets (4)													
		P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M			
		4	5	7	6	7	5	5	3	2	1	1	1	2	3	4	4	3	3	2	1	1			
$f^6, f^8$	$Eu^{3+}, Tb^{3+}$	Doublets (2)										Triplets (3)													
		S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	Q	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	
		4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	1	6	5	9	7	9	6	6	3	3	1	1	
$f^7$	$Gd^{3+}$	Doublets (2)										Quartets (4)													
		S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N
		2	5	7	10	1	9	9	7	5	4	2	1	1	2	3	6	5	7	5	5	3	3	1	1

Nous avons déterminé les différents multiplets de l'ion Thulium ( $Tm^{3+}$ ) en appliquant la dégénérescence sous l'action de diverses perturbations et nous les avons reportés sur le tableau (I-6).

**Tableau(I-6) :** Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^{12}$  de l'ion  $Tm^{3+}$  [8].

Dégénérescence	Singulets			
Terme $^{2S+1}L$	S	D	G	I
$2S+1$	1	1	1	1
S	0	0	0	0
L	0	2	4	6
$ L - S  \leq J \leq  L + S $	$0 \leq J \leq 0$	$2 \leq J \leq 2$	$4 \leq J \leq 4$	$6 \leq J \leq 6$
J =	0	2	4	6
Multiplets $^{2S+1}L_J$	$^1S_0$	$^1D_2$	$^1G_4$	$^1I_6$

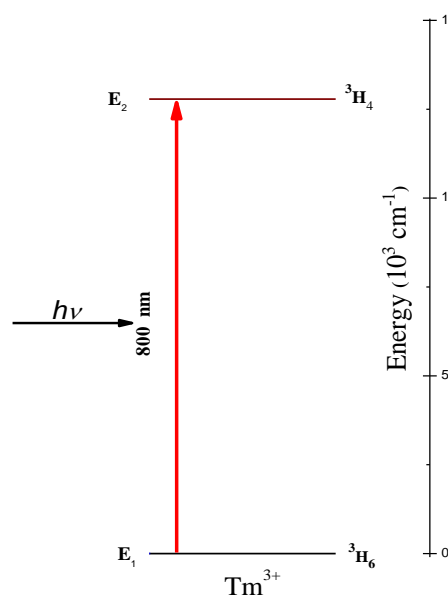
Dégénérescence	Triplets								
Terme $^{2S+1}L$	P		F		H				
$2S+1$	3		3		3				
S	1		1		1				
L	1		3		5				
$ L - S  \leq J \leq  L + S $	$0 \leq J \leq 2$		$2 \leq J \leq 4$		$4 \leq J \leq 6$				
J	0	1	2	2	3	4	4	5	6
Multiplets $^{2S+1}L_J$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3F_2$	$^3F_3$	$^3F_4$	$^3H_4$	$^3H_5$	$^3H_6$



### I.10. Interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique

#### I.10.1. Absorption

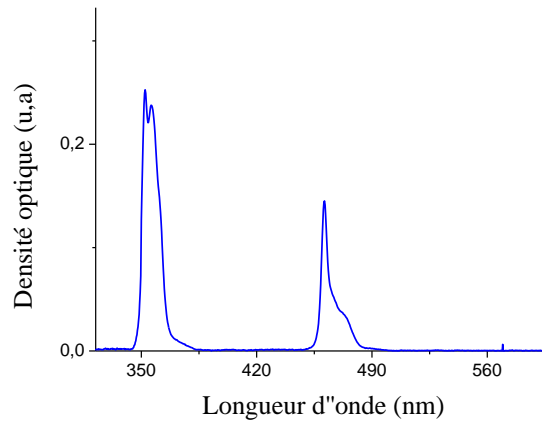
Quand on applique un rayonnement incident d'énergie  $h\nu$  sur un matériau dopé aux ions des terres rares, ce matériau va absorber toutes les énergies résonnantes avec les écarts énergétiques adéquats du dopant au sein de la matrice. Lors de cette absorption, énergétiquement parlant, l'ion en question transite du niveau inférieur d'énergie  $E_1$  au niveau supérieur d'énergie  $E_2$  tel que l'écart énergétique  $E_2 - E_1$  soit égal à l'énergie  $h\nu$  du photon incident (Figure I-4).



**Figure I.4 :** Principe du phénomène d'absorption entre deux états de l'ion  $Tm^{3+}$

#### 1.10.2. Spectre d'absorption

Pour enregistrer un spectre d'absorption, on utilise un spectrophotomètre. Ce dernier en comparant l'intensité du faisceau lumineux traversant l'échantillon avec l'intensité du faisceau dit de référence délivre un spectre constitué de bandes relativement étroites couvrant un intervalle des longueurs d'onde dans certains domaines et absence totale sur d'autres domaines. L'appareil trace donc un graphe représentant la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ( $DO = f(\lambda)$ ). Un exemple est donné sur la figure (I-5).



**Figure I.5 :** Absorption de rayonnement par des niveaux énergétiques des ions  $Tm^{3+}$  situés dans le domaine spectral 300-600 nm.

### I.10.3. Section efficace d'absorption

#### a) Transmittance T

Soit deux rayons lumineux identiques, le premier passe par une cuve contenant une solution référence et le second traverse une cuve remplie par une solution dont on veut connaître sa transmittance vis-à-vis du faisceau lumineux. On définit alors cette grandeur spectrophotométrique en calculant le rapport du flux énergétique  $\Phi$  et  $\Phi_0$  de deux rayons lumineux en question ou encore utiliser l'intensité  $I$  traversant l'échantillon et l'intensité  $I_0$  dite de référence. Donc T est donnée soit par :  $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$  ou encore par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{I.16})$$

Souvent, on exprime la transmittance en pourcentage.

Si  $T = 0$  signifie que le milieu est opaque.  $T = 1$  signifie qu'il est complètement transparent ( $I = I_0$ ). On a toujours  $0 \leq T \leq 1$ .

#### b) L'absorbance A

On définit l'absorbance d'un matériau à une longueur d'onde donnée comme étant l'inverse de la transmittance T ou bien le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance et ceci en respectant la proportionnalité entre l'absorbance et l'absorption de la lumière, on exprime l'absorbance par la relation (I.17)

$$A = -\log T \quad \text{soit} \quad A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{I.17})$$

- **Loi de Beer-Lambert :**

La loi de Beer-Lambert stipule que lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'intensité  $I_0$  tombe sur un échantillon d'épaisseur  $L$  puis le traverse, l'intensité  $I$  de ce rayonnement après l'avoir traversé est donnée par la formule suivante :

$$I = I_0 \exp(-\mu L) \quad (\text{I.18})$$

Où  $\mu$  désigne le coefficient d'absorption de ce milieu.

Par définition, la densité optique (DO) est exprimée par cette formule :

$$\text{DO} = \log(I_0/I) \quad (\text{I.19})$$

Ce qui donne  $\text{DO} = \mu L$ . (I.20)

Du moment que la DO est fonction de  $L$ , elle est considérée comme étant une grandeur relative alors que le coefficient  $\mu$  est grandeur absolue.

On peut exprimer l'absorption d'un milieu par l'absorbance  $A$  qui est liée à DO par l'expression :

$$\text{DO} = A/\ln 10 \quad (\text{I.21})$$

Une autre grandeur absolue généralement utilisée en spectroscopie est la section efficace d'absorption qui est plus significative que le reste des grandeurs exprimant l'absorption d'un milieu. Elle se rapporte à l'absorption de chaque atome et est définie comme suit :

$$\sigma_{abs} = \frac{\ln(10) \cdot \text{DO}}{N \cdot \ell} \quad (\text{I.22})$$

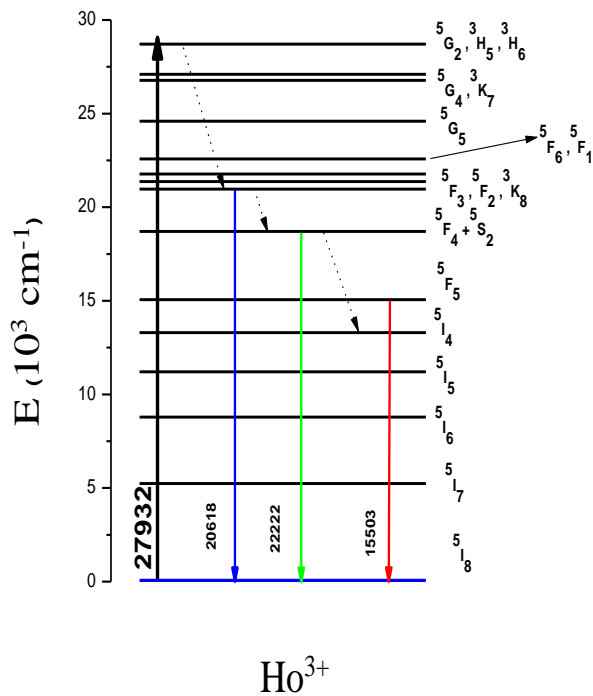
Où  $N$  est la concentration en ions par  $\text{cm}^3$ , si  $L$  exprimée en  $\text{cm}$  alors  $\sigma$  est exprimée en  $\text{cm}^2$ .

### I.10.4. Phénomène d'émission Stokes et anti-Stokes

#### a) Emission Stokes

Quand on excite un échantillon dopé par une terre rare avec des photons possédant une énergie supérieure à celle des photons émis, ce phénomène est dit émission Stokes ou luminescence Stokes, L'étude que nous présentons porte essentiellement sur ce type de luminescence.

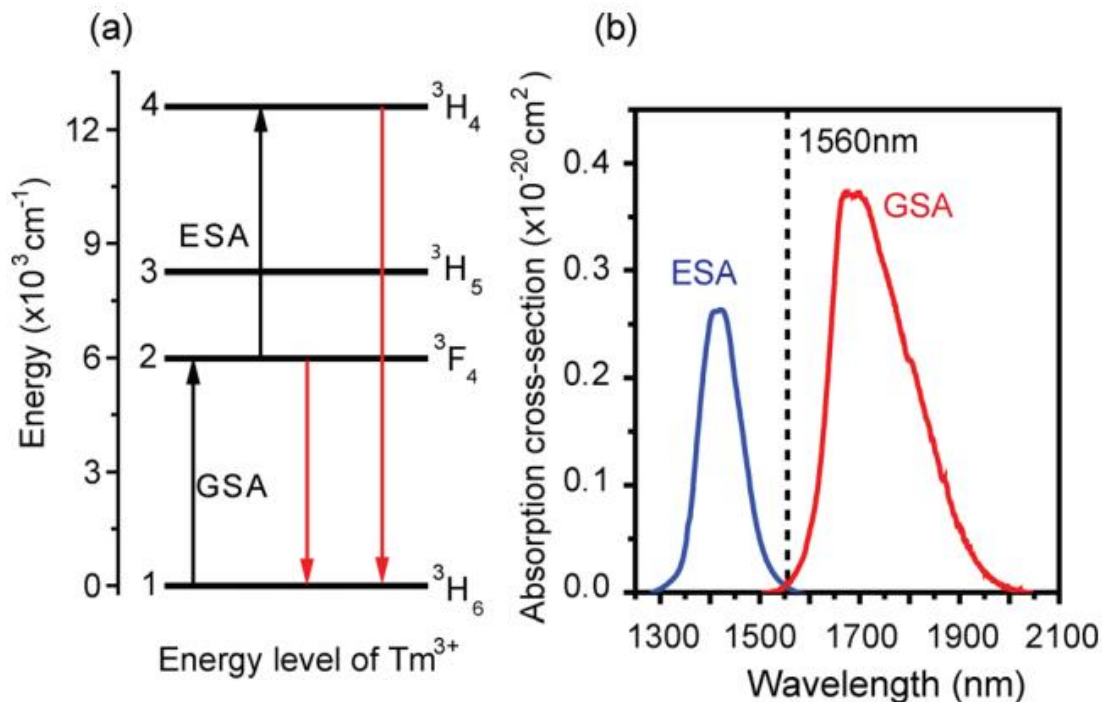
La figure (I-6) décrit, à titre d'exemple, la luminescence Stokes à partir des niveaux ( $^5F_3$ ,  $^5F_2$ ,  $^3K_8$ ), ( $^5F_4$ ,  $^5S_2$ ) et  $^5I_4$  émettant respectivement autour de 20618, 18000 et 15503  $\text{cm}^{-1}$  suite à une excitation des niveaux supérieurs  $^5G_2$ ,  $^3H_5$ ,  $^3H_6$  des ions trivalents Holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ ) à une énergie 27932  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure I.6** : Schéma des transitions d'émission faisant suite à l'excitation Stokes des ions  $\text{Ho}^{3+}$  extrait de la référence [13].

**b) Emission anti-Stokes**

La luminescence est dite anti-stokes lorsque l'énergie de photons émis est supérieure à celle de photons excitateurs. Ce type d'émission s'établit généralement lorsqu'il y a un transfert d'énergie entre ions comme le montre le processus du diagramme de la figure (I.7) ci-dessous.



**Figure I.7 :** Mécanisme UC dans les fibres dopées  $Tm^{3+}$  excitées à 1560 nm. (b) Coupes transversales d'absorption à l'état fondamental (GSA,  ${}^3H_6$ ,  ${}^3F_4$ ) et d'absorption à l'état excité (ESA,  ${}^3F_4$ ,  ${}^3H_4$ ) de  $Tm^{3+}$  [14].

### I.10.5. Section efficace d'émission

Lorsqu'il y a émission d'un rayonnement suite à une excitation, elle mesurée soit en intensité relative ou bien en section efficace d'émission exprimée en  $cm^2$ . Cette dernière est calculable via deux méthodes principalement : la première s'appelle méthode de réciprocité, et la seconde s'appelle méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Nous utilisons par la suite cette deuxième méthode.

#### a) Méthode de réciprocité

La méthode de réciprocité est basée sur l'enregistrement du spectre d'absorption que nous transformons en spectre d'émission. Elle nécessite la connaissance des fonctions de partitions que l'on peut dégager suite à des mesures à basses températures, généralement à la température de l'hélium liquide à 4.2K que nous n'avons effectué à ce stade.

### b) Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

Cette méthode est basée sur l'acquisition du spectre d'émission enregistré à température ambiante en intensité relative. Dans ce cas, la section efficace d'émission d'un niveau émetteur donné est fournie par la formule ci-après :

$$\sigma_{em} = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \frac{\beta}{\tau_{rad}} \quad (I.24)$$

Où  $I(\lambda)$  est l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $n(\lambda)$  est l'indice de réfraction de la matrice d'accueil qui a été déterminé par la formule de Sellmeier [15] comme suit :

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (I.25)$$

Où  $A_1, A_2, A_3, \lambda_{i=1,2,3}$  sont des constantes extraites de la référence [15],  $\tau_{rad}$  étant la durée de vie radiative du niveau émetteur,  $\beta$  le rapport de branchement entre les deux niveaux de la transition ayant donné lieu à l'émission en question et  $c$  étant la vitesse de propagation de la lumière dans le vide.

### **Références du Chapitre 1**

- [1] E. Biémont, Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques Edition de Boek Université, Bruxelles (2006).
- [2] P. Arnold, Thoroughly enthralling thulium. *Nature Chem* 9, 1288 (2017) 1288.
- [3] D. Vivien, les matériaux lasers solides : des principes de base au développement les plus récents. *Ann. Chim. Fr.* 20 (1995) 211
- [4] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley and Sons Ltd 1 (2006) 10.
- [5] A.J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* 127 (1962) 2058-2075.
- [6] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics*, 2(7) (1963) 675
- [7] C.C. Tannoudji, B. Diu and F. Laloe, *Mécanique quantique*. Herman, (1973)
- [8] E. U. Condon, G. H. Shortley *The Theory of Atomic Spectra* Cambridge University press, (1959).
- [9] R. Caspary, Université technique de Carolo-Wilhelmina, Braunschweig (2001)
- [10] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Oxford Science Publication, (1989).
- [11] A.A. Kaminskii. A.A. Crystalline lasers, Physical processes and operating schemes CRC Press Boca Raton (1996).
- [12] B.M. WALSH, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, (2006) 433.
- [13] R. Fartas, M. Diaf, H. Boubekri, L. Guerbous, J.P. Jouart, *Journal of Alloys and Compounds* 606 (2014) 73–80.
- [14] Z. Jia, C. Yao, S. Wang, K. Zheng, L. Xiong, J. Luo, D. Lv, G. Qin, Y. Ohishi, W. Qin, *Journal of Applied Physics* 119 (2016) 163101
- [15] A. Feldman, D. Horowitz, R.M. Walker, M.J. Dodge, *Natl. Bur. Stand. (USA)* 993 (1979).

# *Chapitre II*



### II.1. Choix de la matrice

Il est donc clair que la recherche concerne la synthèse et la caractérisation des matériaux optiques qui s'avèrent avoir des applications très intéressantes de nos jours, telles que l'éclairage public, les tableaux d'affichages et les lasers solides. La méthodologie suivie est de faire un bon choix de type de matériau à étudier.

Les monocristaux de type fluorures  $MF_2$  sont largement utilisés en optique dans les domaines spectraux ultraviolet visible et proche infrarouge [1], et en électronique, quantique en tant que matériaux hôtes et éléments actifs des lasers à l'état solide [2 – 8].

Le présent matériau est un monocristal de haute qualité optique et cristalline, très utile pour l'optique en général et les lasers en particulier. Ce cristal possède une structure cristalline de type  $CaF_2$  (ou fluorine). Il a une température de fusion et une entropie relativement faibles par rapport aux monocristaux de type oxydes [9, 10], rendant ainsi leurs synthèses assez aisées.

Par ailleurs, les relaxations multiphonons sont considérablement faibles car l'énergie de phonons sont faibles dont les valeurs sont de l'ordre de  $400\text{ cm}^{-1}$  (Tableau II. 1) [11] ce qui permet de générer de nombreuses importantes transitions radiatives notamment dans l'infrarouge. Les indices de réfractons des fluorures sont aussi relativement faibles. leurs valeurs tournent autour de 1,5 alors que pour les oxydes elle est de l'ordre de 1,8, Les propriétés thermomécaniques des matrices hôtes telles que la conductivité thermique, les variations d'indice dues aux effets thermiques ou les coefficients de dilation affectent les performances de l'émission laser du milieu actif, en particulier pour les lasers de forte puissance et les lasers à impulsions brèves. La structure cristalline cubique permet une interprétation simple des spectres optiques. Les matrices fluorées sont généralement préférées pour les émissions laser infrarouge.

### II.2. Choix de l'ion $Tm^{3+}$

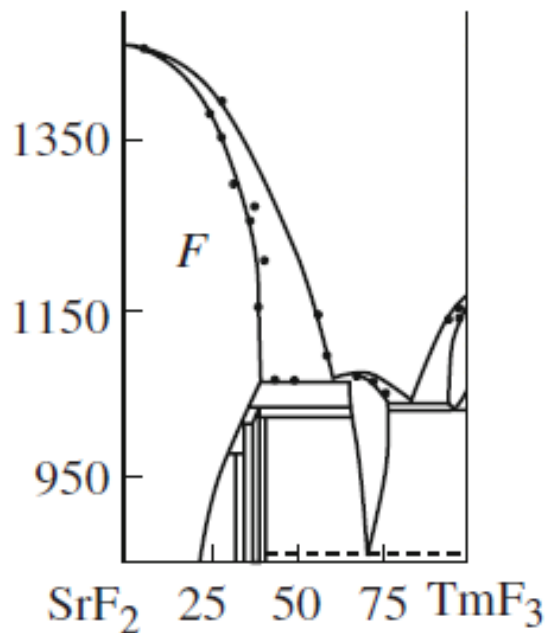
Les ions trivalents de thulium offrent des émissions bleues ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  et  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ), des émissions infrarouges autour de 1500 nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ), autour de 1800 nm ( $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ) et autour 2300 nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ ) [12 – 16].

Le pompage optique de l'ion  $Tm^{3+}$  peut s'effectuer avec des diodes lasers émettant autour de 800 nm permettant d'exciter directement le niveau  $^3H_4$  ce qui permet de produire les émissions infrarouges de type Stokes précédemment citées. Lorsqu'on cible des émissions visibles, on a tendance à recourir à un codage avec des ions  $Yb^{3+}$  où le

pompage de l'unique niveau de celui-ci avec une longueur d'onde autour de 980 nm qui peuple les niveaux supérieurs par transfert d'énergie de type « up-conversion ».

### III.3. Diagramme de phase pseudo-binaire SrF<sub>2</sub>-TmF<sub>3</sub>

La synthèse des fluorures alcalino-terreux de type MF<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub> dopés aux fluorures de terres rares, où M = Ca, Sr, Ba, Cd et R = Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>,... sont les sources de matériaux pour de nombreux domaines de la science et de la technologie. L'introduction de fluorures d'éléments de terres rares dans les matrices MF<sub>2</sub> de la structure de fluorite entraîne la formation de solutions solides hétérovalentes de formule générale M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, où x ≤ 0,5. Le diagramme de phase correspondant est représenté sur la Figure (II.1). La variation de la composition en solution solide et donc la concentration des défauts par introduction d'une quantité contrôlée d'alliage dans un large intervalle permet de contrôler l'évolution des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus à base de solutions solides. Notre étude porte sur une solution à faible incorporation de la poudre TmF<sub>3</sub> dans la matrice SrF<sub>2</sub>.



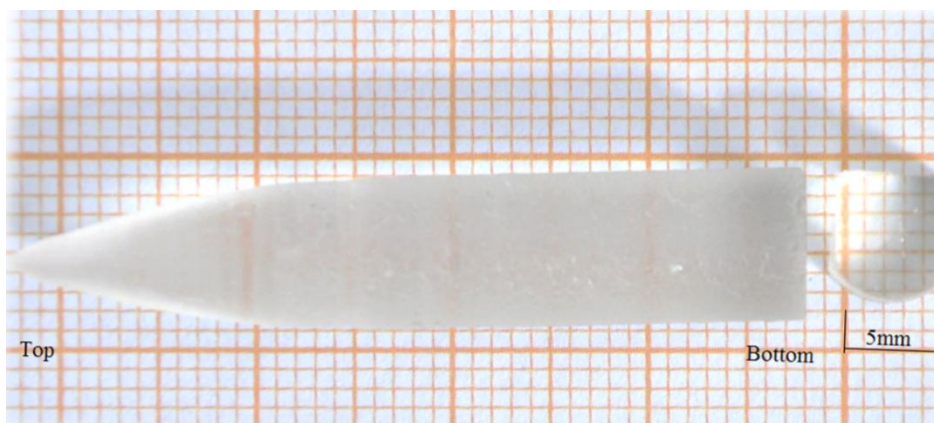
**Figure II.1** : Diagrammes de phases des systèmes SrF<sub>2</sub> – RF<sub>3</sub> extrait des références [17,18].

D'après le diagramme de phase, le composé cristallise autour de la température de fusion de la matrice d'accueil 1447° (SrF<sub>2</sub>).

Il est à noter que le recuit en phase solide des cristaux avec les cellules n'entraîne pas l'élimination de l'inhomogénéité de concentration. Cela est probablement lié à l'accumulation d'un grand nombre de dislocations et d'autres défauts structuraux aux limites des cellules. Dans ce travail, on procède par une méthode qui offre les conditions de cristallisations directionnelle de fluorure binaire fondu des systèmes MF<sub>2</sub> – RF<sub>3</sub>.

### III.4. Croissance cristalline

Les monocristaux de SrF<sub>2</sub> dopé Tm sont synthétisés en utilisant la technique Bridgman (ci-dessous décrite) à partir d'un four à vide en atmosphère fluorée. La poudre de SrF<sub>2</sub> est purifiée par croissance répétée de cristaux simples. Après l'étape de purification, le dopage aux terres rares est introduit sous forme de Fluorure (TmF<sub>3</sub>). Les cristaux tirés ont été élaborés à partir des poudres qui possèdent une pureté autour de 99,88%. Généralement, le diamètre des 'carottes' synthétisées est de plus de 8 mm de diamètre et une longueur de 20 à 50 mm approprié au creuset utilisé. La figure (II.2) montre une partie du cristal cylindrique tiré et un échantillon obtenu à partir d'une tranche coupée. Puisqu'il a une structure cubique, nous avons coupé les échantillons dans une direction perpendiculaire à l'axe du cylindre. Les échantillons ont été contrôlés en lumière polarisée. Ils pourraient facilement être découpés en monocristaux avec une haute qualité optique.



**Figure II.2 :** Monocristal de CdF<sub>2</sub> codopé par Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5%) et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1% mol.). La partie gauche de la figure montre le monocristal tel qu'il est tiré et celle de droite une tranche fine polie.

### III.5. La méthode Bridgman-Stockbarger

- **Principe de tirage**

La technique de Bridgman-Stockbarger consiste à déplacer verticalement vers le bas un creuset dans un gradient de température en faisant passer le creuset de l'état liquide à l'état solide.

Le matériau solide que l'on souhaite cristalliser est introduit sous forme de poudre dans un creuset pointu fermé placé dans la zone chaude du four à une température légèrement supérieure à celle de la température de fusion ( $T_f$ ) du produit à élaborer.

Le creuset est alors translaté sous l'action d'un moteur pas à pas qui va lui fournir une vitesse allant de 2 à 8 millimètre par heure. La figure (III.3) montre l'évolution de la synthèse au cours du temps pour le tirage des cristaux. Le montage de tirage est composé d'une enceinte étanche en inox refroidie par l'eau, d'un système de chauffage et d'un système de tirage

Cette méthode de croissance nous permet d'obtenir des cristaux de SrF<sub>2</sub> dopés avec des ions de Tm<sup>3+</sup> rares présentant une très bonne qualité optique et des dimensions centimétriques.

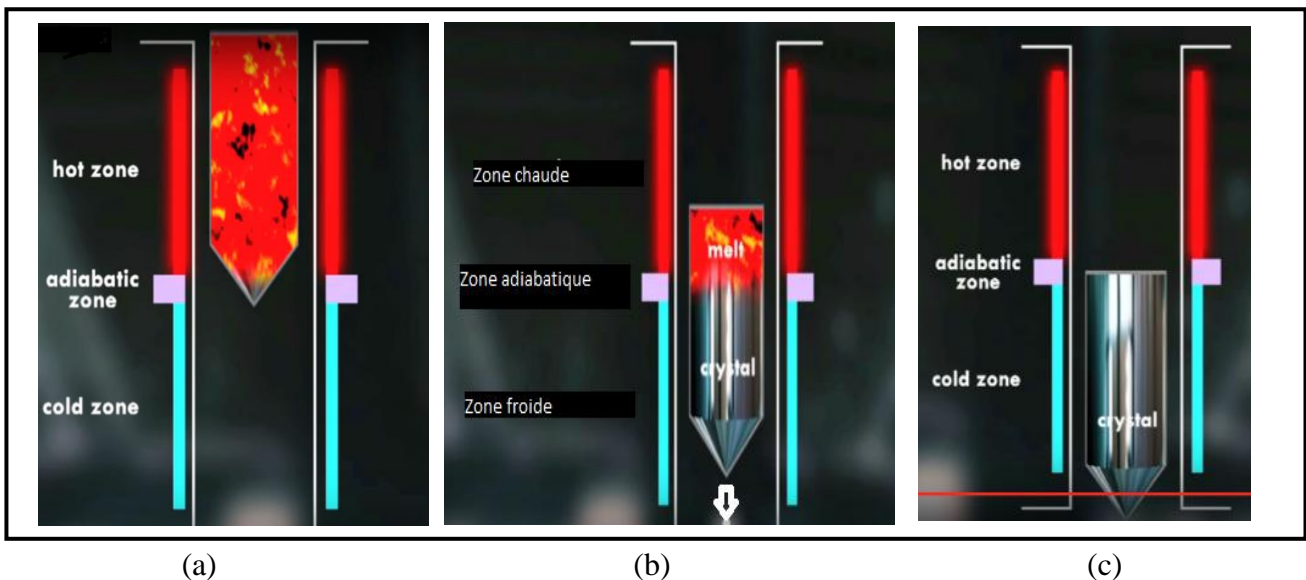


Figure II.3 a, b, c : Etapes de la synthèse du monocristal par la technique de Bridgman [19].

### III.6. Propriétés physiques des matrices cristallines

La présente étude porte sur la matrice fluorée SrF<sub>2</sub>. Elle possède une conductivité thermique analogue à celle du YAG, matériau ayant donné l'effet laser et est largement étudié en spectroscopie optique. Cette grandeur physique est très importante pour avoir des lasers de forte puissance. On a regroupé dans le tableau (II.1), les propriétés physiques de la matrice cristalline SrF<sub>2</sub>. Elle possède une structure cubique à faces centrées. Le groupe de symétrie de cette structure est O<sub>H</sub><sup>5</sup> avec un paramètre de maille  $a = 5.794 \text{ \AA}$ . Une maille élémentaire contenant 4 ions Sr<sup>2+</sup> et 8 ions de fluorures F<sup>-</sup>, donc chaque maille comporte quatre motifs SrF<sub>2</sub>. On peut considérer ainsi que les ions F<sup>-</sup> forment un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté  $a/2$ , et le centre du cube est occupé une fois sur deux par un cation Sr<sup>2+</sup>. Chaque ion métallique est soumis à un champ cristallin de symétrie cubique O<sub>H</sub><sup>5</sup>. Un cube sur deux du réseau des ions de fluorures est occupé par un cation métallique, il subsiste un site inoccupé ayant une symétrie cubique susceptible d'accueillir un ion. Au cours du dopage par un ion trivalent du thulium, ces ions se place en substitution de l'ion divalent Sr<sup>2+</sup>, la compensation de charge est essentiellement assurée par la présence d'un ion fluor F<sup>-</sup> dans un des sites cubiques voisins. Lorsque le dopage devient supérieure à 0.1% en ion terre rare il se forme des structures complexes (dimères, trimères...) [20], qui induisent un élargissement des bandes d'absorptions et d'émissions comparables à celles des verres. Ces bandes larges sont favorables pour un pompage par diode laser et peuvent être au profit de réalisation des sources lasers largement accordables. La matrice SrF<sub>2</sub> a une énergie de phonons maximale qui est de l'ordre de  $395 \text{ cm}^{-1}$ , c'est une valeur relativement faible ce qui favorise les transitions infrarouges.

**Tableau II.1** : caractéristiques physiques et structurales de la matrice étudiée [21].

Caractéristiques	SrF <sub>2</sub>
structure	Cubic (Fluorite type)
Groupe d'espace	Fm3m-O <sub>h</sub>
Site de symétrie	Trigonal C <sub>3v</sub>
Paramètre de maille (Å)	5.799 5.797
Nombre de motifs par maille	Z = 4
Densité ( $\rho$ ) g/cm <sup>3</sup>	d <sub>m</sub> = 4.289 d <sub>m</sub> = 4.24
Temperature de Fusion °C	1477 1450
Gamme de Transparence optique ( $\mu\text{m}$ )	$\approx 0.13 - \approx 11$
Indice de refraction	A <sub>1</sub> = 0.67805894 A <sub>2</sub> = 0.37140533 A <sub>3</sub> = 3.3485284 $\lambda_1$ ( $\mu\text{m}$ ) = 0.05628989 $\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ ) = 0.10801027 $\lambda_3$ ( $\mu\text{m}$ ) = 39.906666
Largueur du Gap (eV)	11.44 11.24 10.59 11.25
Energie maximale des phonons (cm <sup>-1</sup> )	$\approx 282$
Debye temperature (K)	379.6
Conductivité thermique (300K) (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	9.3

### III.7. Caractérisation par diffraction des rayons-X

La caractérisation par diffraction des rayons X permet d'identifier la structure du composé cristallisé. L'interprétation des spectres de rayons X permet de connaître une multitude de propriétés structurales tels que : plans atomiques, indices de Miller (h,k,l), l'orientation privilégiée et présence de phases indésirables en plus de la structure et du calcul du paramètre de maille a.

- **Loi de Bragg :**

Lorsque le nuage électronique des atomes composant l'échantillon reçoit un faisceau de rayon x, le phénomène de diffusion se produit. Le principe de fonctionnement de l'appareil (diffractomètre DRX) exploite la loi de Bragg pour enregistrer l'intensité  $I$  en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . La loi de Bragg vérifiant la condition d'interférence constructive s'écrit comme suit :

$$2. d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec :

$d_{hkl}$  : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

$\theta$  : est l'angle entre le plan  $(h k l)$  et le faisceau incident.

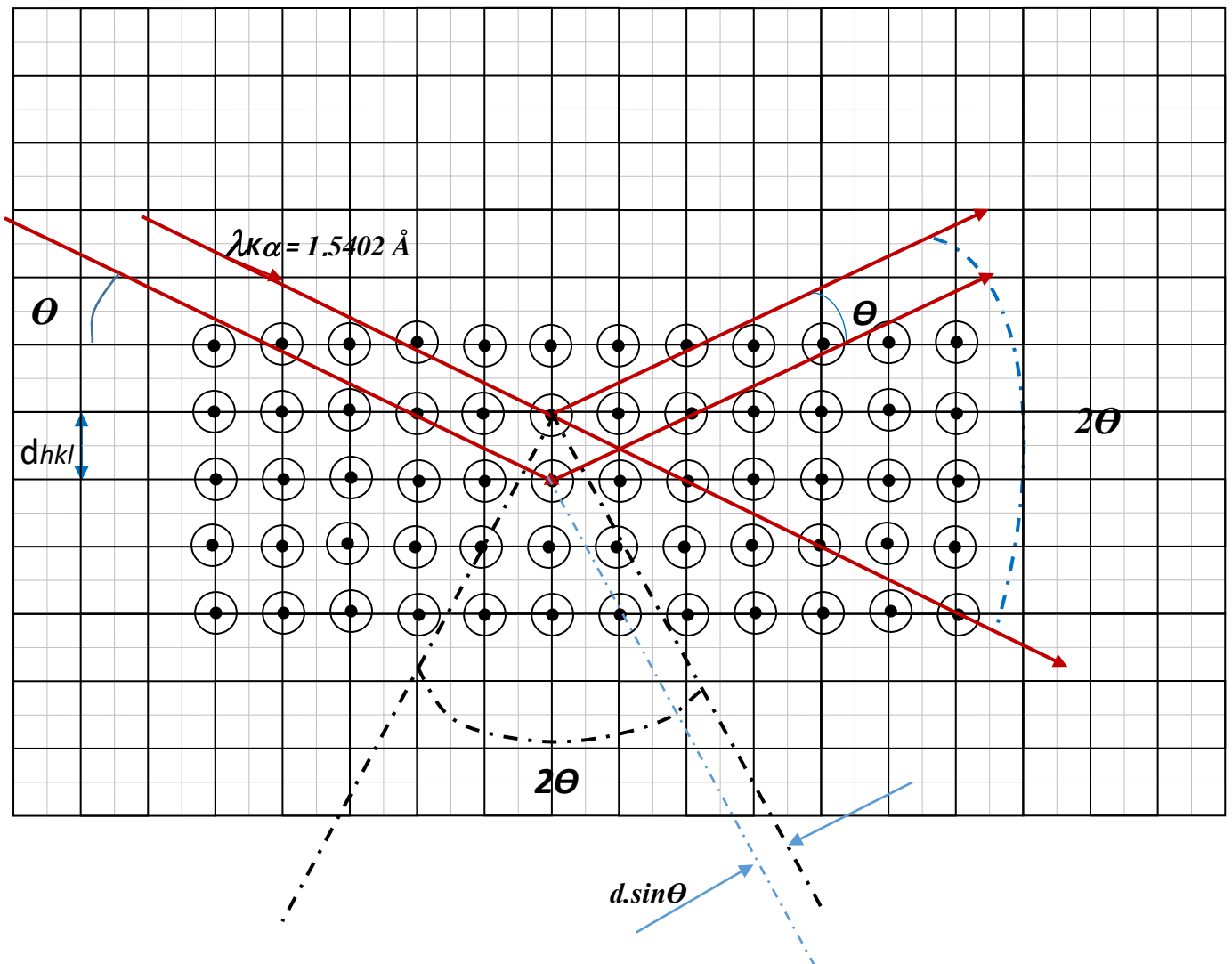


Figure II.4 : Principe de mesure de diffraction des rayons X



Nous avons utilisé dans le présent travail un diffractomètre de type BRUKER-AXS D8 dont la source du rayon X a été obtenue en utilisant le rayonnement Cu K $\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5402 \text{ \AA}$ ).

### III.8. Caractérisation par spectrophotométrie (absorption)



**Figure II.5 :** Spectrophotomètre Cary 5000 (enregistrement du spectre d'absorption de la matrice SrF<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup> (2%))

On a enregistré le spectre d'absorption à température ambiante au moyen d'un spectrophotomètre CARY 5000 qui balaye le domaine spectral UV-VIS-NIR (Figure. II.2). Il est équipé d'un compartiment échantillon élargi, pouvant contenir et inter-changer des accessoires destinés à la mesure de réflectivité spéculaire et diffuse, ou de support échantillons solide ou liquide, pour des mesures de transmittances. Il est muni d'un double monochromateur (1200 tr/mm (UV, Vis) et 300 tr/mm (NIR) en doubles faisceaux dont la plage spectrale s'étend de 175 nm à 3000 nm. Il est doté de lampes de Deutérium, Tungstène



## Chapitre II : Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice SrF2

et Mercure. Les bandes passantes sont entre 0.01 à 5nm dans le domaine spectral UV-Visible tandis que la partie proche infrarouge (NIR) dispose d'une bande passante de 0.04 à 20nm. Le porte-échantillons solide est destiné pour effectuer des mesures de transmission de filtres, de verre et d'autres échantillons solides lors de l'utilisation des spectrophotomètres UV-Vis et NIR. Il est fixé aux rails optiques, ce qui permet de pivoter l'échantillon n'importe où dans le faisceau, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. D'autres caractéristiques sont notées sur le tableau (II.2) ci-après :

**Tableau II.2** : Caractéristiques du spectrophotomètre CARY 5000 UV-VIS-NIR

Caractéristiques	Domaine	Valeurs
Taux de lumière parasite		< 0.00007% T à 220nm 10g/L KCl
Taux de lumière parasite		< 0.00002% T à 1420nm H2O, TO 1cm
Taux de lumière parasite		<0.00045% T à 2365nm CHCl3, TO 1cm
Détecteur	UV-Visible	PMT R928
	Proche IR	Cellule PbS
Résolution	UV-Visible	< 0.048
	Proche IR	= 0.2
Précision en longueur d'onde	UV-Visible	±0.080nm
	Proche IR	± 0.4 nm
Reproductibilité en longueur d'onde	UV-Visible	≤ 0.005 nm UV Vis
	Proche IR	≤ 0.02 (10 mesures)
Stabilité photométrique		≤ 0.00018 Abs/hr
Bruit photométrique		< 0.00003 à 0 Abs à 500 nm
Bruit photométrique		<0.0001 à 2 Abs à 500 nm

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

Les signaux détectés sont respectivement  $I_T(\lambda)$  pour la voie de mesure et  $I_0(\lambda)$  pour la voie de référence. Les deux signaux permettent de calculer la densité optique  $DO(\lambda)$  telle que nous l'avons présentée au chapitre suivant.

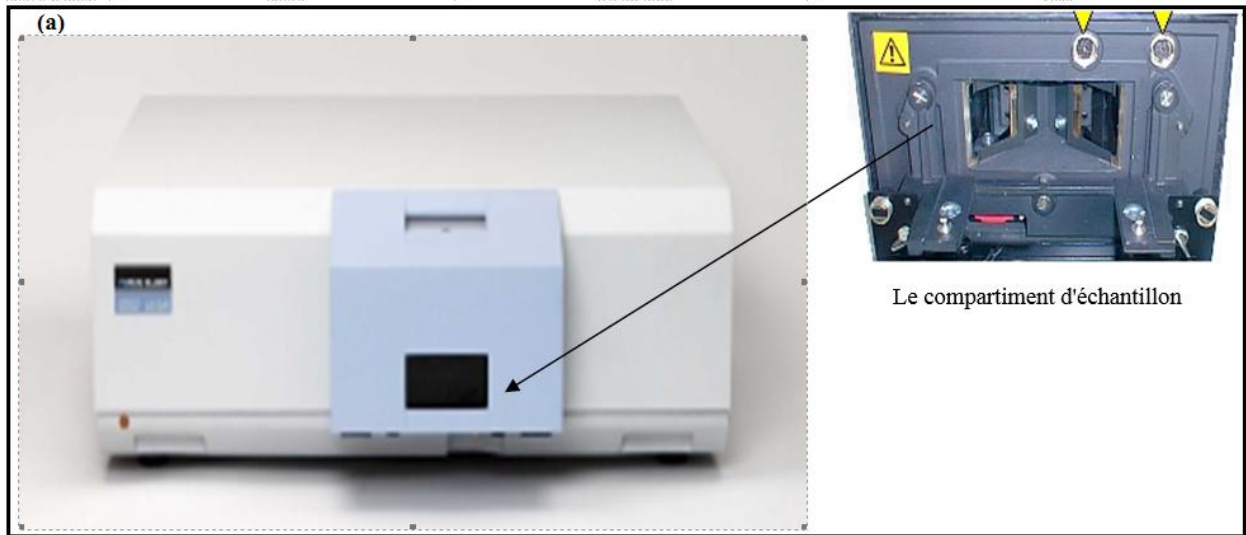
### II.9. Caractérisation par spectrofluorimètre (Spectres de fluorescence)

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre de luminescence de type Perkin Elmer LS-50B travaillant dans le domaine spectral 200-900 nm (Figure II.12). L'échantillon est excité par une lampe Xénon. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle au moyen d'une lame transparente. Le signal émis par l'échantillon est analysé par un deuxième monochromateur puis détecté par un détecteur placé à la sortie du monochromateur appelé aussi monochromateur d'émission.

#### Caractéristiques du spectrofluorimètre Perkin-Elmer (LS-50B) :

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

- Source d'excitation : lampe à décharge au Xénon équivalent à 20 kW pour la durée de 8 ms. La largeur à mi-hauteur d'impulsion <10 ms.
- Détecteur d'échantillonnage : Photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm, photomultiplicateur R928 pour un fonctionnement jusqu'à 900 nm.
- Détecteur de référence : Photomultiplicateur avec réponse S5 modifiés pour fonctionner à environ 650 nm.
- Monochromateurs : de type Monk-Gillieson couvrant les plages suivantes : Excitation 200-800 nm, Émission 200-650 nm avec photomultiplicateur standard, 200-900 nm avec option photomultiplicateur R928.
- Filtres d'émission : coupure (passe-haut) filtres à 290, 350, 390, 430 et 515 nm.
- Passe-bande spectrale : Les fentes d'excitation (de 2,5 à 15,0 nm) et des fentes d'émission (2,5 à 20,0 nm) peut être modifiée et sélectionné par incréments de 0,1 nm.



**Figure II.6** : Spectromètre Perkin Elmer LS-50B, (a) Schéma de l'appareillage

### Références du Chapitre II

- [1] P.P. Fedorov, M.A. Sattarova, Z.I. Zhmurova, B.P. Sobolev, F.P. Spiridonov, *Crystallography Reports*, 31 (1986) 194.
- [2] V.V. Osiko, , *Laser Materials. Selected Works* (Moscow: Nauka, 2002).
- [3] A. A. Kaminskii, *Cristalline laser, physical processes and operating Schemes*, CRC Press-Boca Raton (1996).
- [4] B.K. Sevast'yanov, A.G. Okhrimchuk, V.V. Nabatov, Yu.N. Martyshev, T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko, A.G. Papashvilic, *Quant. Electron*, 29 (1999) 117–121.
- [5] W.F. Krupke, *Ytterbium Solid-State Lasers*, *Quant. Electron*, 6 (2000) 1287–1296.
- [6] A. Lucca, G. Debourg, M. Jacquemet, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, *Optics Lett* 29 (2004) 2767–2769.
- [7] M. Ito, Ch. Goutaudier, Y. Guyot, , K. Lebbou, , T. Fukuda, G J. Boulon, *Phys. Condens. Matt* 16 (2004) 1501–1502.
- [8] T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, , M.V. Polyachenkova, , P.P. Fedorov, S.V. Kouznetsov, V.A. Konyushkin, V.V. Osiko, O.K. Alimov, A. Yu Dergachev, *Crystals*, *Quant. Electron*, 36 (2006) 591–594.
- [9] A.A. Chernov, , *Modern Crystallography* (Moscow: Nauka).
- [10] K.A Jackson, , *J. Cryst. Growth*, 264 (2004) 519–529.
- [11] T. Irina, Sorokina « *Crystalline Mid-Infrared Lasers* » Institut für Photonik, Technische Universität Wien Gusshausstr. 27/387, A-1040 Vienna, Austria.
- [12] A. Braud, P.Y. Tigreat, J.L. Doualan, R. Moncorgé *Appl. Phys. B* 72 (2001), 909–912
- [13] F. Cornacchia, D. Parisi, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, *spectroscopy and laser experiment 2005 OSA/ASSP 2005*.
- [14] Stephen A. Payne, L. L. Chase, Larry K. Smith, Wayne L. Kway, and William F. Krupke *IEEE Journal of Quantum Electronics* , 28 (1992) 2619.
- [15] R. Soulard, A. Tyazhev, J.L. Doualan, A. Braud, A. Hideur, M. Laroche, Xu B, P. Camy. *Opt Lett*. 18 (2017) 3534-3536 .
- [16] P. camy, J.L Doualan, S. Renard , A. Braud, V. ménard , R. Moncorgé « *Tm<sup>3+</sup> :CaF<sub>2</sub> for 1.9µm laser operation* ».
- [17] K.B. Seiranyan, *Cand. Sci. (Chem.) Dissertation*, Yerevan: EGU (1975) 124.
- [18] B.P. Sobolev, K.B. Seiranyan, L.S. Garashina, P.P. Fedorov, *J. Sol. State Chem.* 28 (1979) 51-58. .

[19] <https://www.youtube.com/watch?v=2xjhK2aSV1E>.

[20] S.Renard ,thèse de doctorat, université de Caen Normandie (2005).

[21] F. Bougradja, M. Diaf, R. Fartas, H. Boubekri, S. Khiari, *Optical Materials* 108 (2020) 110-143.

[22] R.Mebarek, A.Hamoudi, Spectroscopic properties study of Lutetium oxyde thin layer films doped Europium and co-doped Lithium ions ( $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{+3} \setminus \text{Li}^+$  ), ENSET Skikda,2019.

***Chapitre III***

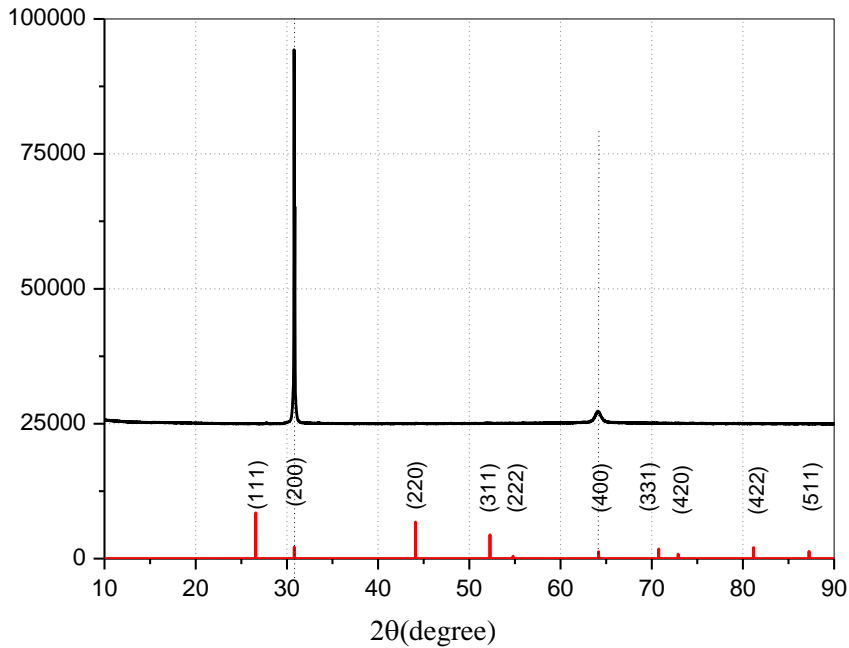
### **III.1. Introduction**

Ce travail porte sur la matrice  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  qui nous a été fournie par le laboratoire C.I.R.I.L de E.N.S.I. Caen (France).

Dans ce chapitre on va répartir l'étude en deux parties : La première partie exploite l'analyse de Judd-Ofelt pour déterminer des grandeurs spectroscopiques et optiques, la deuxième partie on emploie le spectre d'émission et les grandeurs spectroscopiques dégagés par l'analyse de J-O pour faire une étude comparative entre les résultats expérimentaux et celui trouvés théoriquement.

### **III.2. Caractérisation structurale de la matrice cristalline $\text{SrF}_2$**

La caractérisation de diffraction par rayons X (DRX) permet de déterminer les propriétés structurales de l'échantillon  $\text{SrF}_2$  dopé 2%  $\text{Tm}^{3+}$  en utilisant le diffractomètre BRUKER-AXS D8 et un filtre en graphite, ceci permet la production de rayonnement à partir du cuivre  $\text{CuK}\alpha$  avec une longueur d'onde ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5402\text{\AA}$ ), le monocristal est attaché au porte échantillon sur laquelle est pivoté autour d'un axe dont l'angle  $2\theta$  prend toutes les valeurs allant  $10^\circ$  à  $90^\circ$  Figure III.1. Le spectre de diffraction est bien structuré, il présente deux pics le premier situé à  $2\theta = 30,79^\circ$  est très intense par rapport au second situé à  $2\theta = 64,13^\circ$ . Ces deux pics aigus sont indexés par rapport à la carte JCPDS 06-0262 (Standard X-ray Diffraction powder patterns) [1]. Au pic ( $2\theta = 30,79^\circ$ ) correspond le plan ( $hkl$ ) (200) et son plan harmonique (400) indiquant que le monocristal est bien cristallisé[2], le paramètre de réseau a été déterminé ( $a = 5,803 \text{\AA}$ ), Cette valeur est en accord avec la littérature [3 – 5].



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

Du moment que la structure cristalline est cubique, l'expression des distances entre les plans atomiques s'exprime avec la loi de Bragg ci-après.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{III.1})$$

On déduit le paramètre de la maille  $a$  pour chaque plant réticulaire via le relation suivante.

$$a = \frac{\lambda}{2\sin(\Theta)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.2})$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54402\text{\AA}$ ),  $(hkl)$  sont les indice de Miller,  $\Theta$  est est l'angle de diffraction.

**Tableau III.1** : Paramètres du diagramme DRX de la matrice  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  (2 % mol)

$\lambda_{\text{DRX}} (\text{\AA})$	$h$	$k$	$l$	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$2\Theta$	$\Theta$	$\text{Sin}(\Theta)$	$a_i(\text{\AA})$	$a_m(\text{\AA})$ moyenne
1,54060	2	0	0	2	30,79010	0,26869	0,26547	5,80323	5,80396
1,54060	4	0	0	4	64,08357	0,55923	0,53054	5,80769	



### III.3. Caractérisation spectroscopique

#### III.3.1. Spectre d'absorption

L'objectif de ce travail est de faire une étude spectroscopique pour les transitions possibles de la configuration électronique de la couche  $4f^n$  ( $n = 12$  dans le cas du Thulium qui fait l'objet de notre étude). Cet atome possède des niveaux excités appartenant à l'intervalle étendu de 300 nm jusqu'à 3000 nm. C'est pour cette raison que nous allons effectuer toutes les mesures dans ce domaine spectral. Rappelons que l'ion de terre rare  $Tm^{3+}$  a la configuration électronique suivante  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6$ . La couche optiquement active est la couche  $4f^{12}$  qui se trouve écrantée par les deux couches remplies et plus externes  $5s^2 5p^6$ . C'est pour cela que les niveaux d'énergie de l'ion  $Tm^{3+}$  inséré dans la matrice ne changent pas globalement de position par rapport à ceux de l'ion libre dont les positions sont connues d'avance par le traitement quantique des ions  $Tm^{3+}$ . Pour enregistrer le spectre d'absorption correspondant, un spectrophotomètre Cary 5000 couvrant tout le domaine d'absorption des niveaux d'énergie de l'ion  $Tm^{3+}$  a été utilisé.

Les spectres d'absorption de la matrice d'accueil  $SrF_2$  dopée aux ions  $Tm^{3+}$  ont été enregistré à température ambiante dans la gamme spectrale allant de 200 nm à 2200 nm, domaine couvrant l'absorption de la totalité de ses multiplets. Nous avons partagé le spectre en deux parties, le premier allant de 200 nm à 800 nm, soit le domaine proche UV et visible (Figure 2), le second domaine couvrant l'intervalle proche infrarouge 1100-2200 nm (Figure 3). La première partie du spectre est formée de raies fines bien structurées et assez distinctes les unes des autres. En se basant sur les positions des niveaux d'énergie établies par Dieke pour les ions libres  $Tm^{3+}$  [6], nous avons pu indexer toutes les raies d'absorption dans ce premier domaine. Il s'agit des sept bandes d'absorption des multiplets  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0+^1I_6$ ,  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3F_3+^3F_2$  et  $^3H_4$  aux positions respectives suivantes 258,04, 273,03, 283,68, 352, 28, 461,17, 654,64, 677,29, 768,53, 1206,43, 1620,014 nm, l'absorption a eu lieu à partir du multiplet fondamental  $^3H_6$ . Nous constatons que la bande d'absorption rouge  $^3F_3$  présente une forte absorption ce qui laisse présager qu'elle se prête bien à une excitation qui pourrait générer une émission des niveaux inférieurs (émission Stokes) ou supérieurs (émission anti-Stokes). De même pour la bande d'absorption du niveau  $^3H_4$  que l'on peut exciter à l'aide de

diodes lasers émettant autour de 800 nm qui sont très disponibles sur le marché avec des prix relativement bas. Les bandes d'absorption des niveaux émetteurs  $^1D_2$  et  $^1G_4$  sont aussi bien séparées et présentant une absorption bien acceptable.

La deuxième partie du spectre d'absorption des ions  $Tm^{3+}$  dopant la matrice  $SrF_2$  est marquée par la présence de deux bandes d'absorption intenses et assez larges dans le domaine proche infrarouge positionnées autour de 1200 et 1600 nm . Il s'agit de l'absorption des deux multiplets  $^3H_5$  et  $^3F_4$ . Ces deux seules bandes couvrent un domaine large de presque 700 nm [7 ,8]

Notons que les spectres ont été étalonnés en section efficace d'absorption figure III .2 et III.3 au moyen de la relation (III.3) suivante car le spectre fourni par le spectrophotomètre enregistre la variation de la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ( $DO = f(\lambda)$ ) :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\ln(10)}{N.L} DO(\lambda) \quad (III. 3)$$

Dans le domaine UV-Visible, la plus grande section efficace enregistré pour le niveau  $^3F_3$  est de  $0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  alors qu'elle est de  $0.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour le niveau proche infrarouge  $^3F_4$ . On remarque aussi que les bandes d'absorption de niveaux assez proches (en énergie) se chevauchent comme c'est le cas de  $^3P_0 + ^1I_6$  et  $^3F_2 + ^3F_3$ .

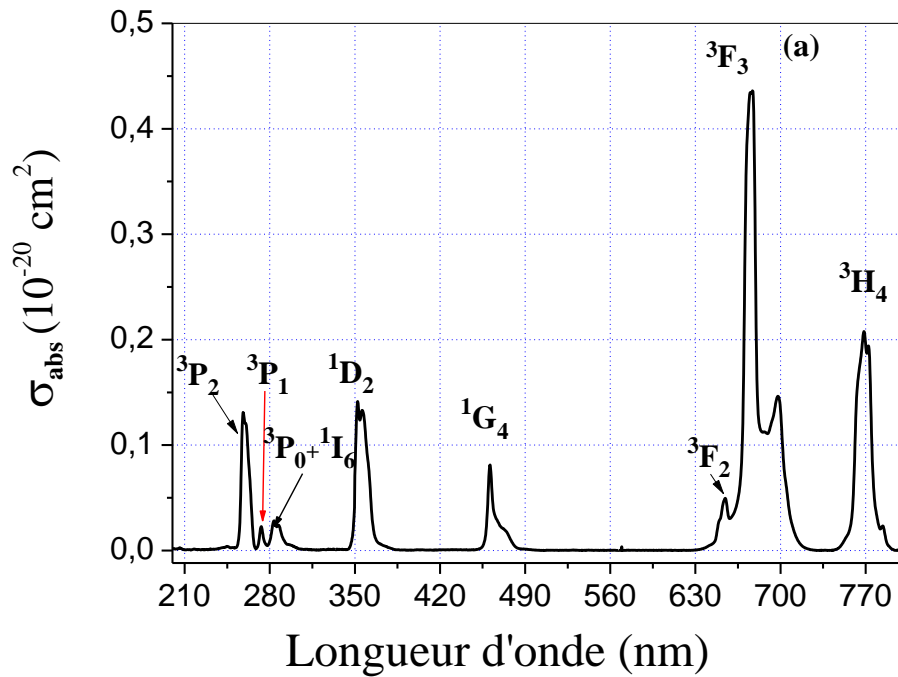


Figure III.2 : Spectre d'absorption à température ambiante du monocristal  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  (2 mol. %) dans le domaine UV-visible

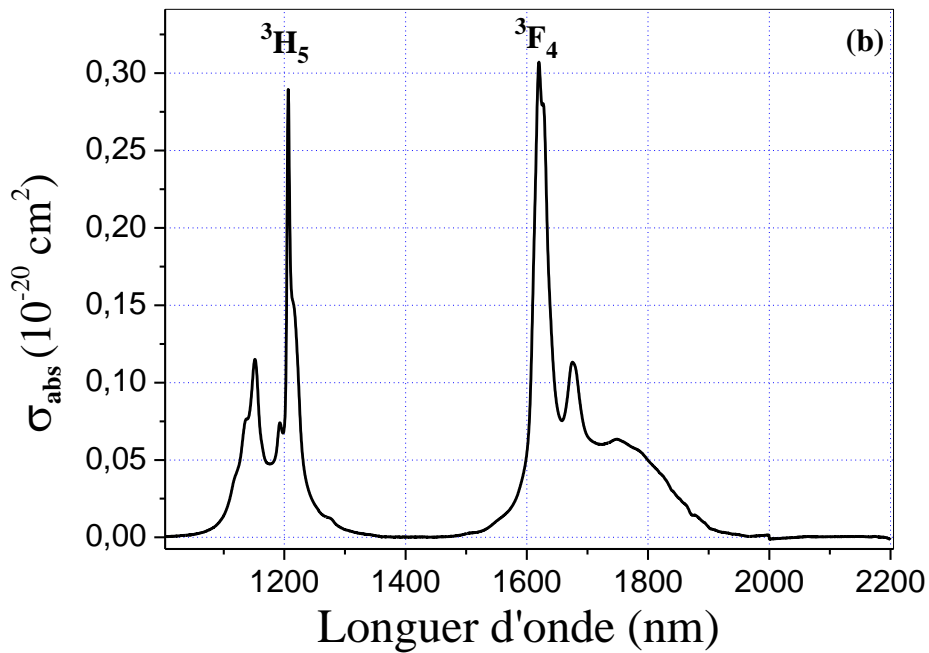


Figure III.3 : Spectre d'absorption à température ambiante enregistré dans la région infrarouge a de  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  (2 mol. %)

### **III.2-2 Théorie de Judd-Ofelt**

Judd et Ofelt ont mis en évidence simultanément une théorie semi-empirique, servant comme une étude spectroscopique prévisionnelle concernant les probabilités de transitions possibles d'émissions spontanées moyennant certaines approximations. Dans la présente étude, ces transitions ne concernent que celles liées à la couche  $4f^n$ . A partir des probabilités de transitions, on déduit les durées de vie radiatives ( $\tau_R$ ) des niveaux émetteurs, ainsi que les rapports de branchement entre deux niveaux d'une transition donnée ( $\beta_{ij}$ ). Ces deux paramètres sont nécessaires pour déterminer certaines grandeurs spectroscopiques très utiles dans la sélection d'une émission laser, telle que la section efficace d'émission ( $\sigma_{em}$ ) des transitions permises.

La mise en œuvre du formalisme de J-O requiert des conditions expérimentales bien définies pour justifier les approximations sur lesquelles repose cette théorie. En premier lieu, les spectres d'absorption doivent être enregistrés à température ambiante pour justifier le fait que cette théorie suppose que : les sous niveaux Stark du niveau fondamental sont équipés, les multiplets excités de l'ion de terre rare sont totalement dégénérés.

#### **III.3.2.1 Exploitation de l'analyse de Judd-Ofelt**

##### **a) Paramètres de Judd-Ofelt.**

On se base sur cette théorie afin de déterminer les principales propriétés spectroscopiques et les paramètres lasers des ions  $Tm^{3+}$  insérés dans la matrice hôte objet de la présente investigation, au moyen du calcul des paramètres dits de JO. Pour cela, il faudrait calculer certaines grandeurs telles que les forces de transitions basées sur le calcul de la longueur d'onde moyenne de chaque bande d'absorption, utilisée dans le formalisme de JO.

##### **b) Longueur d'onde moyenne**

Avant d'entamer le calcul de la longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  on soustrait le fond continu de chaque bande d'absorption,  $\bar{\lambda}$  est donnée par la formule suivante :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \cdot \sigma_{abs}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int \sigma_{abs}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (III.3)$$

En utilisant le logiciel graphique Origin, nous avons pu calculer la longueur d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  de chaque bande d'absorption et les sections efficaces intégrées  $\sigma_{int}$  moyennes correspondantes. L'ensemble des résultats trouvés sont reportés au tableau III.2. Notons que le Thulium absorbe dans l'UV ( $^1D_2$ ), le bleu ( $^1G_4$ ) et fortement dans le rouge ( $^3F_2+^3F_3$ ) en plus des radiations infrarouges.

**Tableau III.2 :** Sections efficaces intégrées  $\sigma_{int}$  et longueurs d'onde moyennes  $\bar{\lambda}$  des six premières bandes d'absorption de l'ion  $Tm^{3+}$  dopant la matrice  $SrF_2$

Transition de $^3H_6$	Domaine (nm)	$\int_j^{j'} Do. d\lambda$	$\int_j^{j'} \lambda. Do. d\lambda$	E (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\lambda}$	$\sigma_{int} = \int_j^{j'} \sigma_{abs}. d\lambda$
→ $^1D_2$	315 → 373	1,57	560,61	28040,66	356,63	1,68
→ $^1G_4$	430 → 500	0,66	307,56	21490,10	465,33	0,71
→ $^3F_2 + ^3F_3$	600 → 731	7,76	5279,33	14696,70	680,42	8,28
→ $^3H_5$	1040 → 1392	10,93	13032,37	8389,90	1191,91	11,67
→ $^3F_4$	1392 → 1984	22,20	37480,24	5924,14	1688,01	23,69

**c) Section efficace d'absorption intégrée**

L'intégrale de la section efficace d'absorption appelée section efficace intégrée,  $\int_j^{j'} \sigma_{abs}(\lambda). d\lambda$  en (cm<sup>2</sup>.nm), est calculée sur le domaine de longueur d'onde de la transition  $J \rightarrow J'$ .

**d) Forces de transitions**

Les transitions optiques observées entre les niveaux énergies d'un ion de terre rare sont de natures dipolaires électriques, magnétiques ou quadripolaires.

**e) Forces de transitions dipolaires électriques forcées calculées.**

Les transitions entre les niveaux d'énergie suivent des règles de sélections qui dépendent de la nature des dipôles. Prenons le présent cas, les transitions dipolaires électriques forcées respectent la règle de sélection suivante :

$$\Delta J \leq 2l \text{ c'est à dire } \Delta J \leq 6 \text{ car ici } l=3.$$

$$J=0 \leftrightarrow J \text{ impair interdite}$$

Et la formule utilisée pour trouver les valeurs des forces de transition est :

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

Où  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) représente les paramètres de J-O,

$\left| \langle 4F^N \alpha[S, L]J \mid U^{(t)} \mid 4F^N \alpha'[S', L']J' \rangle \right|^2$  Sont les éléments de matrices réduits de l'opérateur tensoriel irréductible, avec unité de range ( $t = 2, 4, 6$ ). Les valeurs des éléments de matrices dépendent de l'ion de terre rare et de la transition considérée (Tableau III. 3). Prenons le cas du Thulium ( $Tm^{3+}$ ): les valeurs utilisées dans le programme de calcul sont tabulés dans le tableau(III.3) et extraites des références[9,10].

**f) Forces de transitions dipolaires magnétiques calculées.**

Les transitions de nature dipolaires magnétiques ne sont permises que dans les cas suivants (on peut dire que les règles de sélection de l'ion inséré dans une matrice sont les mêmes que celles de l'ion libre, voir le tableau 1) :

$\Delta J \leq 1$  où  $\Delta J = 0, \pm 1$  (mais la transition avec  $J = 0 \leftrightarrow 0$  est interdite).

La formule de la force de transition dipolaire magnétique est donnée par la relation :

$$(S_{JJ'}^{dm})^{cal} = \left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2 \sum_{MM'} \left| \langle JM \mid \vec{L} + 2\vec{S} \mid JM' \rangle \right|^2 \quad (\text{III. 5})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  est  $c$  sont respectivement la masse de l'électron et la célérité de la lumière dans le vide.  $\left| \langle JM \mid \vec{L} + 2\vec{S} \mid JM' \rangle \right|^2$ , représente les éléments de matrice de l'opérateur  $(\vec{L} + 2\vec{S})$  extraits de la référence [12].

Le tableau III.3 rassemble les valeurs des carrés des éléments de matrice réduits de  $U(t)$  ( $t = 2, 4, 6$ ) obtenus entre le niveau fondamental  $^3H_6$  et les différents niveaux excités  $^{2S'+1}L'_J$  de l'ion  $Tm^{3+}$ .

**Tableau III.3** : Carrés des éléments de matrice réduits  $\left| \langle 4F^{12} \alpha[S, L]J \mid U^{(t)} \mid 4F^{12} \alpha'[S', L']J' \rangle \right|^2$  et  $\left| \langle JM \mid \vec{L} + 2\vec{S} \mid JM' \rangle \right|^2$  pour des transitions entre le multiplet fondamental  $^3H_6$  et les multiplets excités  $^{2S'+1}L'_J$  de l'ion  $Tm^{3+}$  valeurs extraites de la référence [13].

Niveau final	$\lambda_{calc}$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{calc}$ nm	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
Niveau initial : <sup>3</sup> H <sub>6</sub>					
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5712	1751	0.5297	0.7200	0.2301
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	8161	1225	0.1074	0.2314	0.6383
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	12550	797	0.2431	0.1135	0.6013
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	14433	693	0.0000	0.3164	0.8411
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	14938	669	0.0000	0.0000	0.2570
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	21246	471	0.0502	0.0766	0.0140
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	27918	358	0.0000	0.3004	0.0923
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	34842	287	0.0106	0.0390	0.0135
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	35493	282	0.0000	0.0000	0.0758
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	36428	275	0.0000	0.0000	0.1239
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	38192	262	0.0000	0.2798	0.0239
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	74856	134	0.0000	0.0000	0.0000
initial: <sup>3</sup> F <sub>4</sub>					
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2449	4084	0.0919	0.1228	0.9287
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	6838	1462	0.1334	0.1275	0.1917
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	8721	1147	0.0022	0.0002	0.1751
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	9226	1084	0.3090	0.0597	0.0423
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	15534	644	0.0034	0.0207	0.0777
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	22206	450	0.5495	0.0928	0.0237
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	29131	343	0.0625	0.5026	0.3916
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	29782	336	0.0000	0.2812	0.0000
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	30716	326	0.0000	0.1039	0.0000
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	32481	308	0.1431	0.0879	0.0000
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	69144	145	0.0000	0.0864	0.0000
initial: <sup>3</sup> H <sub>5</sub>					
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	4389	2278	0.0129	0.4846	0.0085
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	6272	1594	0.6286	0.3468	0.0000
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	6778	1475	0.0000	0.2891	0.5825
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	13085	764	0.0723	0.0046	0.5355
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	19758	506	0.0000	0.0007	0.0208
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	26682	375	0.0009	0.0020	0.0056
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	27333	366	0.0000	0.0000	0.0000
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	28267	354	0.0000	0.2857	0.0893
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	30032	333	0.0000	0.1987	0.1883
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	66695	150	0.0000	0.0000	0.0000
initial: <sup>3</sup> H <sub>4</sub>					
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	1883	5311	0.0828	0.3564	0.2850
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	2388	4187	0.2915	0.1707	0.0799
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	8696	1150	0.1560	0.0032	0.3512
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	15368	651	0.1283	0.0129	0.2261

$^1I_6$	22292	449	0.0624	0.2869	0.0891
$^3P_0$	22943	436	0.0000	0.0218	0.0000
$^3P_1$	23878	419	0.0000	0.4101	0.0000
$^3P_2$	25642	390	0.2773	0.0097	0.0083
$^1S_0$	62306	160	0.0000	0.0552	0.0000
initial: $^3F_3$					
$^3F_2$	505		0.0038	0.0735	0.0000
$^1G_4$	6813	1468	0.0096	0.0687	0.2955
$^1D_2$	13485	742	0.1568	0.0642	0.0000
$^1I_6$	20410	490	0.0000	0.0028	0.0074
$^3P_0$	21061	475	0.0000	0.0000	0.0000
$^3P_1$	21995	455	0.5714	0.1964	0.0000
$^3P_2$	23760	421	0.1489	0.2381	0.0000
$^1S_0$	60423	165	0.0000	0.0000	0.0000
initial: $^3F_2$					
$^1G_4$	6307	1585	0.0047	0.0689	0.0405
$^1D_2$	12980	770	0.0634	0.3038	0.0000
$^1I_6$	19904	502	0.0000	0.0408	0.3517
$^3P_0$	20555	486	0.3596	0.0000	0.0000
$^3P_1$	21489	465	0.1391	0.0000	0.0000
$^3P_2$	23254	430	0.0049	0.0472	0.0000
$^1S_0$	59918	167	0.0454	0.0000	0.0000
initial: $^1G_4$					
$^1D_2$	6673	1499	0.1999	0.1708	0.0003
$^1I_6$	13597	735	0.2170	1.2723	0.6409
$^3P_0$	14248	702	0.0000	0.0440	0.0000
$^3P_1$	15182	659	0.0000	0.0039	0.0000
$^3P_2$	16947	590	0.5967	0.0013	0.1048
$^1S_0$	53610	187	0.0000	0.4161	0.0000
initial: $^1D_2$					
$^1I_6$	6924	1444	0.0000	0.0544	0.8708
$^3P_0$	7575	1320	0.0270	0.0000	0.0000
$^3P_1$	8509	1175	0.4385	0.0000	0.0000
$^3P_2$	10274	973	0.0006	0.1628	0.0000
$^1S_0$	46938	213	0.2200	0.0000	0.0000
initial: $^1I_6$					
$^3P_0$	651		0.0000	0.0000	0.0243
$^3P_1$	1585	6308	0.0000	0.0000	0.0011
$^3P_2$	3350	2985	0.0000	0.0958	0.6581
$^1S_0$	40014	250	0.0000	0.0000	0.5428



initial: $^3P_0$				
$^3P_1$	934		0.0000	0.0000
$^3P_2$	2699	3705	0.1174	0.0000
$^1S_0$	39363	254	0.0000	0.0000
initial: $^3P_1$				
$^3P_2$	1765	5666	0.1903	0.0000
$^1S_0$	38428	260	0.0000	0.0000
initial: $^3P_2$				
$^1S_0$	36664	273	0.3019	0.0000

### h) Forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques mesurées

On parle de forces de transitions mesurées car elles dépendent des sections efficaces d'absorption intégrées mesurées à partir du spectre d'absorption étalonné.

Selon la théorie de JO, les forces de transitions mesurées sont obtenues en appliquant la formule ci-après :

$$S_{JJ'}^{\text{mes}} = \left( \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right) \left( \frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2e^2} \right) \frac{1}{\lambda} (2J+1) \int \sigma_{\text{asb}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III.6})$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction du cristal hôte et  $h$ ,  $e$ ,  $c$ ,  $\varepsilon_0$  sont des constantes universelles bien connues par leurs notations et leurs valeurs.

Connaissant, les forces de transitions dipolaires magnétiques (DM) qui sont indépendantes de la matrice hôte et sont généralement disponibles dans la littérature, on peut déduire les forces de transitions dipolaires électriques (DE) moyennant la formule ci-dessous :

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

Une fois qu'on connaît les différentes valeurs des forces de transitions DE via la formule (III.7), on peut ajuster par la méthode des moindres carrés les valeurs des forces de transitions DE données par la formule (III.4) au moyen des paramètres de JO ( $\Omega_t$ ). Cet ajustement nécessite au moins la donnée d'au moins trois bandes d'absorption. Ce type d'ajustement se fait au moyen d'un logiciel de calcul tel que MathCad, MatLab,...

Nous avons regroupé dans le tableau III.4, les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques mesurées à partir des données expérimentales et celles calculées

au moyen de l'ajustement en utilisant les cinq transitions à partir du niveau fondamental  $^3H_6$  vers les niveaux excités de l'ion  $Tm^{3+}$ .

**Tableau III.4** : Forces de transitions dipolaires électriques mesurées' et calculées

$^3H_6 \rightarrow$	$\bar{\lambda}(\text{nm})$	Energies ( $\text{cm}^{-1}$ )	n	Force de transion>(* $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	
				$S_{mes}^{De}$	$S_{cal}^{De}$
$^3F_4$	1688	5924.17	1,43030	0.1344	0.1711
$^3H_5$	1192	8389.26	1,43215	0.0569	0.1684
$^3F_2 + ^3F_3$	6805	1469.51	1,43623	0.6705	0.5888
$^1G_4$	465.3	21491.51	1,44230	0.4969	0.6486
$^1D_2$	356,6	28042.62	1,45060	1.9269	1.8869

**i) Déterminations des paramètres de J-O**

Le meilleur ajustement entre les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques mesurées et calculées, opéré par la méthode des moindres carrés décrite précédemment, donne les valeurs suivantes :  $\Omega_2 = 0,225$ ,  $\Omega_4 = 1,667$ ,  $\Omega_6 = 0,593$  en unités de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ . Afin d'évaluer la précision de l'ajustement effectué, nous calculons l'écart quadratique moyen (Root Mean Square-RMS- en anglais) entre les valeurs des forces de transitions mesurées et calculées selon la formule (III.8) suivante:

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

Où  $q = 3$  et  $p$  est le nombre de forces de transition d'absorption. Dans notre travail, la valeur obtenue est  $\delta = 0,16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Cette valeur montre qu'il y a un bon accord entre les valeurs issues des mesures expérimentales et celles calculées selon la théorie de JO. Les paramètres  $\Omega_t$  obtenus dans le cas des ions  $Tm^{3+}$  dopant la matrice  $SrF_2$  sont relativement du même ordre de grandeur avec ceux obtenus pour d'autres matériaux fluorés[10,13].

Notre échantillon a une faible valeur de  $\Omega_2$  qui donne une indication sur la nature de la liaison, cette dernière est plus ionique en raison de la compensation de charge avec des anions  $F^-$  interstitiels dans une structure fluorite dopée aux terres rares [14]. Les matériaux fluorés ont une faible valeur de  $\Omega_2$  par rapport aux matériaux oxydes. D'après certains auteurs cette faible valeur de  $\Omega_r$  est due à la nature cubique du site occupé par

l'ion de terre rare inséré dans la matrice hôte [15]. La particularité du paramètre  $\Omega_2$  est qu'il est sensible à l'environnement local des ions de terres rares et lié à l'asymétrie de la structure de coordination, aussi à la polarisabilité des ions ou molécules ligands et à la nature des liaisons [10].

**j) Probabilité de transition spontanée.**

Dès que les paramètres  $\Omega_t$  sont déterminés et sachant que les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel soient disponibles, on peut déterminer les probabilités des transitions totale (dipolaires électriques et magnétiques) pour l'émission spontanée en utilisant les formules.

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

Le calcul des probabilités de transition qui a été effectué pour toutes les transitions donne les valeurs qui sont groupées au tableau III. 5.

**k) Duré de vie radiative d'un niveau émetteur et rapport de branchement**

L'utilité de la théorie de Judd-Ofelt ne se limite pas au calcul des forces de transition et aux probabilités de transition mais va plus loin car elle permet de calculer les durées de vie radiatives ainsi que les rapports de branchement entre deux niveaux d'émission. Ces deux paramètres ont une importance capitale en spectroscopie laser.

La durée de vie radiative d'un niveau ayant un moment cinétique total J est donnée par la formule :

$$\tau_{R,J} = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM}} \quad (III. 10)$$

Et le rapport de branchement entre deux niveaux de moments cinétiques J et J,'est lié aux probabilités de transitions par la formule :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} = \tau_R \cdot A_{JJ'} \quad (III.11)$$

En compilant les formules III (9, 10, 11) à partir des forces de transitions DE et DM déjà trouvées, on peut déterminer les trois grandeurs spectroscopiques  $A_{JJ'}$ ,  $\tau_R$  et  $\beta_{JJ'}$ .

Le tableau III.5 ci-dessous regroupe l'ensemble des valeurs des trois grandeurs qui sont étroitement liées pour toutes les émissions des  $Tm^{3+}$  dopant la matrice  $SrF_2$ .

Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles données par la littérature pour d'autres matrices fluorures. Le premier niveau excité du Thulium décline vers le niveau fondamental  $^3H_6$  avec un rapport de branchement maximal égal à l'unité et une durée de vie 15,8 ms montrant que ce niveau est métastable et se prête bien pour des émissions infrarouges autour de 1.7-1.8  $\mu m$ . Les transitions potentielles qui peuvent être générées sont celles ayant un rapport de branchement au minimum égal à 10% de la valeur maximale soit 0.1 avec une probabilité de transition acceptable.

**Tableau III.5** : Longueur d'onde moyenne, probabilités de transition dipolaire électrique, probabilités de transition dipolaire magnétique, rapports de branchement et durées de vie dans  $SrF_2 : Tm^{3+}$ .

Transitions	n( $\lambda$ )	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ ( $cm^{-1}$ )	$A_{JJ'}^{de}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{JJ'}^{dm}$ ( $s^{-1}$ )	$\beta$	$\tau$ (ms)	
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1,430295	1688,0	5924	63,287	0,000	1,00	15,801	
$^3H_5$	$^3F_4$	1,419480	4055,0	2466	1,646	0,082	7,852	
	$^3H_6$	1,432154	1192,0	8389	79,949	45,671	0,99	
$^3H_4$	$^3H_5$	1,428220	2274,0	4398	14,443	4,800	0,06	3,128
	$^3F_4$	1,431105	1457,0	6863	24,119	11,359	0,11	
	$^3H_6$	1,434898	782,0	12787	265,017	0,000	0,83	
$^3F_3$	$^3H_4$	1,412594	5041,0	1984	1,578	0,000	0,00	0,997
	$^3H_5$	1,430714	1567,0	6382	50,234	0,000	0,05	
	$^3F_4$	1,432441	1130,0	8850	19,552	32,668	0,05	
	$^3H_6$	1,436287	677,0	14771	898,919	0,000	0,90	
$^3F_2$	$^3F_3$	1,429159	2016,0	4960	5,645	9,806	0,04	2,593
	$^3H_4$	1,419616	4033,0	2480	2,226	0,000	0,01	
	$^3H_5$	1,431116	1454,0	6878	101,308	0,000	0,26	
	$^3F_4$	1,432746	1070,0	9346	59,838	0,000	0,16	
	$^3H_6$	1,436666	654,6	15277	206,867	0,000	0,54	
$^1G_4$	$^3F_2$	1,430575	1607,0	6223	7,054	0,000	0,01	1,442
	$^3F_3$	1,430993	1488,0	6720	18,550	1,846	0,03	
	$^3H_4$	1,432351	1149,0	8703	34,414	17,484	0,07	
	$^3H_5$	1,435108	763,3	13101	162,133	67,958	0,33	
	$^3F_4$	1,436889	642,4	15567	65,056	5,474	0,10	
	$^3H_6$	1,442301	465,3	21492	313,538	0,000	0,45	

### Chapitre III : Résultats et interprétations

<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1,430858	1526,0	6553	34,977	0,000	0,01	<i>0,143</i>
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,434892	782,6	12778	412,907	29,184	0,06	
	<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	1,435224	753,5	13271	126,475	48,621	0,03	
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1,436650	655,5	15255	249,688	0,000	0,04	
	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1,440432	508,8	19653	39,390	0,000	0,01	
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	1,442980	452,1	22119	1222,628	0,000	0,18	
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	1,450531	356,6	28043	4811,512	0,000	0,69	
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	1,431058	1470,0	6803	27,701	0,000	0,00	<i>0,152</i>
	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1,435278	749,0	13351	887,676	0,000	0,13	
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,440359	510,8	19577	306,762	0,000	0,05	
	<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	1,440843	498,2	20072	10,838	0,000	0,00	
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1,442911	453,4	22056	869,467	0,000	0,13	
	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1,448296	378,0	26455	19,086	11,029	0,00	
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	1,451834	345,8	28918	3971,290	0,000	0,60	
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	1,462088	287,0	34843	493,674	0,000	0,07	
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	1,426446	2717,0	3681	1,341	0,000	0,00	<i>0,034</i>
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	1,431333	1395,0	7168	4,216	0,000	0,00	
	<sup>1</sup> G <sup>4</sup>	1,435532	728,9	13719	360,404	0,000	0,01	
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,440717	501,4	19944	1233,595	0,000	0,04	
	<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	1,441211	489,2	20440	0,000	0,000	0,00	
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1,443316	446,0	22422	792,357	0,000	0,03	
	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1,448798	372,8	26822	0,000	0,000	0,00	
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	1,452399	341,4	29288	23218,951	0,000	0,79	
	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	1,462814	284,0	35211	3952,928	0,000	0,13	
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1,393480	7048,0	1419	0,000	0,131	0,00	<i>0,044</i>
	<sup>1</sup> I <sub>0</sub>	1,408006	5597,0	1787	0,002	0,000	0,00	
	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	1,432281	1164,0	8591	39,370	15,746	0,00	
	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1,436561	660,6	15138	14,335	0,000	0,00	
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,442165	468,1	21363	196,075	12,305	0,01	
	<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	1,442695	457,5	21858	3065,349	0,000	0,13	
	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1,444962	419,4	23843	5995,517	0,000	0,26	
	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	1,450821	354,1	28241	7807,469	0,000	0,34	
	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	1,454636	325,8	30694	3307,146	0,000	0,14	
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	1,465722	273,0	36630	2439,573	0,000	0,11		
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	1,408137	5582,0	1791	0,088	0,131	0,00	<i>0,045</i>
	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1,424642	3115,0	3210	0,325	0,000	0,00	
	<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	1,426109	2795,0	3578	9,394	0,000	0,00	
	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1,433374	963,5	10379	115,002	38,050	0,01	
	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1,437983	590,7	16930	368,329	0,000	0,02	
	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1,444149	431,9	23154	383,787	0,081	0,02	

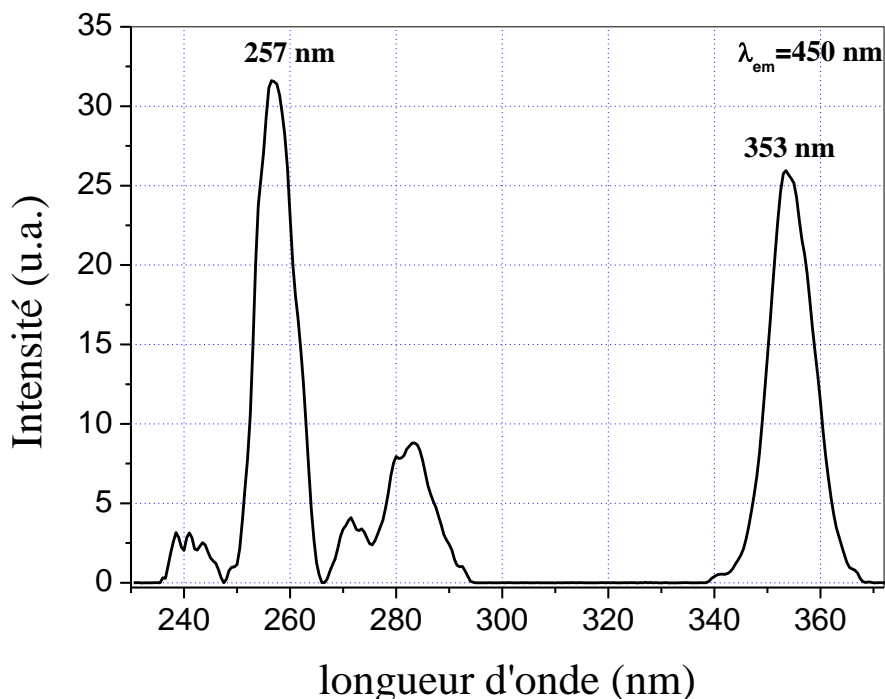
$^3F_3$	1,444732	422,8	23651	2209,259	54,341	0,10
$^3H_4$	1,447204	390,1	25634	548,104	0,000	0,02
$^3H_5$	1,453563	333,0	30030	4740,774	0,000	0,21
$^3F_4$	1,457717	307,7	32499	2445,945	0,000	0,11
$^3H_6$	1,469648	260,3	38422	11145,159	0,000	0,51

---

### **III. 4. Spectroscopie de fluorescence de l'ion $Tm^{3+}$ dopant la matrice cristalline $SrF_2$**

#### **III. 4.1. Spectre d'excitation**

Pour effectuer une excitation efficace de l'ion  $Tm^{3+}$  dans le but de produire une émission donnée, on doit enregistrer un spectre d'excitation pour l'émission en question. Donc, un spectre d'excitation n'est autre que le spectre qui fait apparaître la succession des niveaux d'énergie qui absorbent le mieux pour ensuite générer l'émission voulue. Prenons le cas des ions  $Tm^{3+}$  dopant la matrice  $SrF_2$ . On sait bien que le Thulium produit une émission bleue émanant du niveau  $^1G_4$  dont le niveau terminal est le niveau fondamental  $^3H_6$  (autour de 480 nm) soit émanant du niveau supérieur  $^1D_2$  et tombant sur le premier niveau excité  $^3F_4$  (autour de 450 nm). Généralement, c'est cette dernière qui l'emporte sur la première. Pour atteindre cet objectif, on bloque le monochromateur de sortie sur cette émission (450 nm) ensuite on excite l'échantillon par toutes les longueurs d'ondes variant entre 230 nm jusqu'à 370 nm, nous obtenons le spectre représenté sur la figure III.4.

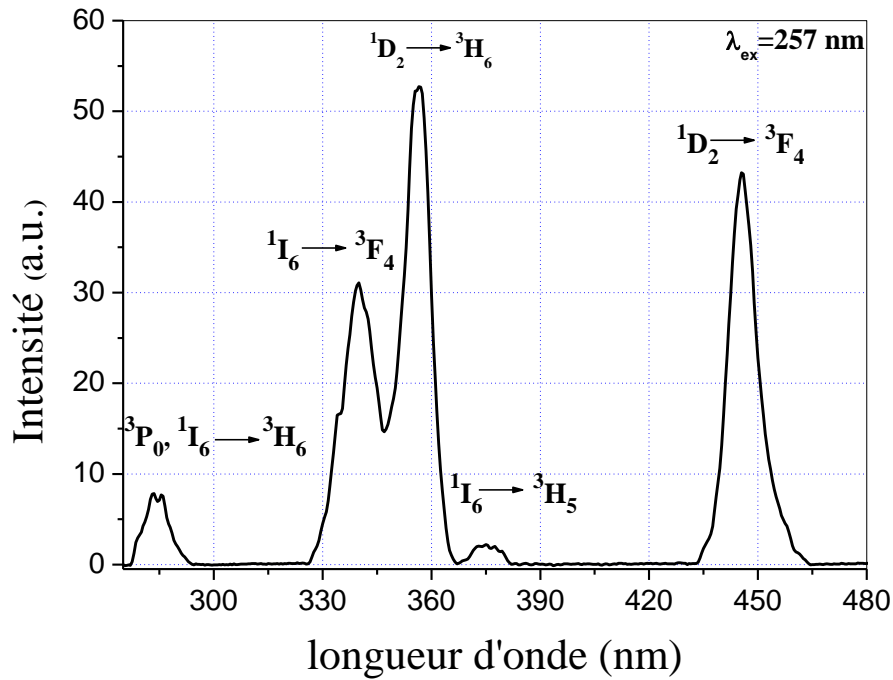


**Figure III.4** : Spectre d'excitation à température ambiante  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  (2 % mol).

Il est évident qu'un tel spectre est caractérisé par l'émergence de deux pics intenses, le premier situé à 257 nm et le second à 353 nm. Pour cela, la meilleure excitation de la fluorescence à 450 nm se fait avec l'une ou l'autre des deux longueurs d'onde.

### III. 4.2. Spectre de fluorescence

Profitant des données du spectre d'excitation, nous avons enregistré un spectre d'émission sur le monocristal  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  (2 mol. %) à température ambiante en l'excitant à 257 nm. La figure III.5 suivante représente ce spectre enregistré sur le domaine de longueurs d'ondes 280-480 nm. Ce spectre fait apparaître 5 bandes d'émission dont deux sont assez intenses par rapport au reste des bandes et qui ne sont pas assez larges. Il s'agit de l'émission autour de 346 nm (UV) et celle autour 446 nm (bleue), toutes les deux sont issues du niveau  $^1D_2$ . L'assignation de toutes les bandes est notée sur la figure III.5. Une excitation de l'échantillon avec la longueur d'onde 353 nm donnerait un spectre de même allure.



**Figure III.5 :** Spectre de fluorescence excité 257 de SrF<sub>2</sub>: Tm<sup>3+</sup> (2 mol %) monocristal dans la région 230 à 370 nm à température ambiante.

Nous avons représenté sur la figure III.6, le mécanisme permettant d'obtenir les différentes bandes d'émissions qui apparaissent sur le spectre de la figure III.5. Toutes les émissions illustrées sont des émissions Stokes.



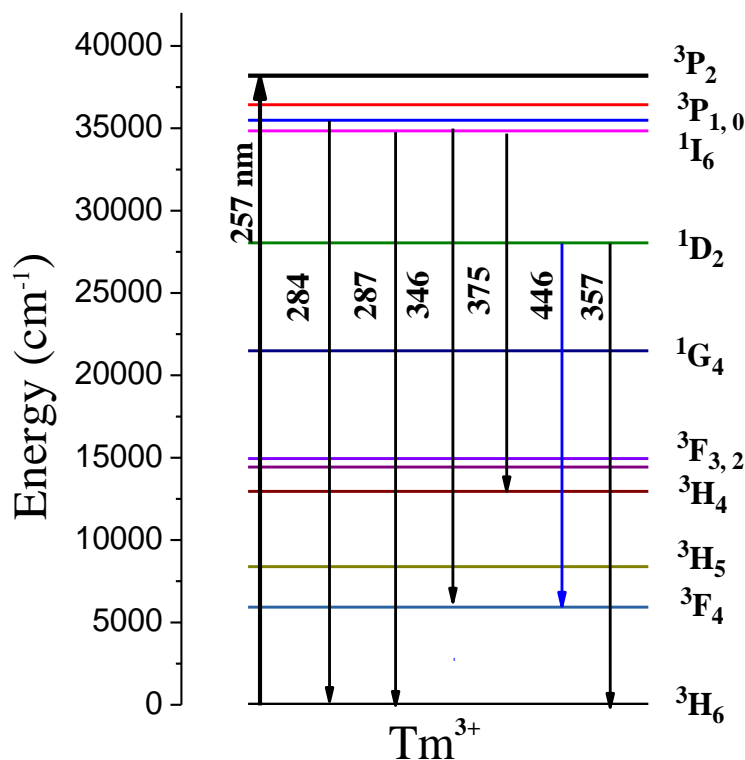


Figure III.6 : Mécanisme d'excitation et désexcitation de du monocristal  $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$  (2 mol. %) dans la région 280-480nm

### III.5. Etude comparative entre les transitions radiatives calculées par théorie de Judd-Ofelt et les émissions enregistrées expérimentalement

A l'aide d'un spectrofluorimètre, nous avons enregistré le spectre d'émission de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  (2 % mol) dopant la matrice  $\text{SrF}_2$  dans le but de mettre en évidence l'émission bleu. Alors, nous avons choisi une longueur d'onde d'excitation qui correspond à celle de l'excitation la plus intense observée sur le spectre d'excitation à savoir la longueur d'onde 273 nm (correspondant à l'absorption du niveau  $^3\text{P}_2$ ). Comme nous l'avons signalé précédemment, on a observé cinq bandes d'émission qui sont dans l'ordre croissant des longueurs d'onde :  $^3\text{P}_0 + ^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ . Cependant, on constate l'absence de l'émission à partir du niveau  $^3\text{P}_2$  vers les niveaux inférieurs  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$  et  $^1\text{I}_6$ . Si l'on se réfère aux résultats inhérents aux différentes émissions et obtenues par la théorie de J-O, on constate que le rapport de branchement  $\beta$  est nul pour ces émissions et de là obtenir une section efficace de fluorescence nulle conformément à la formule de Fichtbauer – Ladenburg notée :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_R \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{III.12})$$

Ces niveaux qui se trouvent juste en dessous du niveau  $^3P_2$  sont peuplés par celui-ci d'une manière non radiative. Mais une part de sa population se désexcite d'une manière radiative sur le niveau fondamental de l'ion  $Tm^{3+}$ . Une telle émission est bien connue dans la littérature [11]. Car elle possède un rapport de branchement très appréciable ( $\beta=0.5$ ). Le niveau  $^3P_{0,1}$  se désexcite aussi d'une manière radiative sur le niveau fondamental par un rayonnement de longueur d'onde de 284 nm car cette transition a un rapport de branchement qui n'est pas négligeable ( $\beta = 0,13$ ). De même, le niveau  $^1I_6$  se désexcite vers les niveaux les plus bas  $^3H_6$ ,  $^3F_4$  et  $^3H_4$  donnant des radiations à 287, 346 et 375 nm en conformité avec les valeurs des rapports de branchement données par l'analyse J-O qui ne sont pas nulles ( $\beta = 0,1, 0.6$  et  $0.13$  respectivement, aux transitions précédemment citées), Un tel jugement reflète bien les résultats expérimentaux. Concernant le multiplet  $^1D_2$  qui est peuplé d'une manière non radiative à partir des niveaux supérieurs se désexcite à la fois sur le niveau excité  $^3F_4$  et sur le niveau fondamental  $^3H_6$  en générant les émissions associées aux transitions  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$  et  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ .

### Références du Chapitre III

- [1] H.E. Swanson, N.T. Gulfrich, G.M. ugrinic, National Bureau of Standards Circular Vol 4 (1955) 539.
- [2] S. Addala, L. Bouhdjer, A. Chala, A. Bouhdjar, O. Halimi, B. Boudine, and M. Sebais, Chin. Phys. B Vol. 22, No. 9 (2013) 098103.
- [3] A.E. Van Arkel, Kristalbouw en fysiche eingen schappen, physica 4, 286-301
- [4] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand and C. Groter , J. Chem. Phys. 50 (1969) 891.
- [5] C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, and J. Lin, J. Phys. Chem.114 (2010) 6928.
- [6] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Applied Optics, 2(7) (1963) 675.
- [7] R. Fartas, M. Diaf, I.R. Martin, F.P. Buclatin, J.P. Jouart, Journal of Luminescence, 228 (2020) 117594.
- [8] K. Labbaci, M. Diaf, Phys. Scr. 75 (2007) 327–330
- [9] B.M. Walsh and N.P. Barnes, Appl. Phys. B 78 (2004) 325-333.
- [10] S. Yang , H. Xia, Y. Jiang , J. Zhang, Y. Shi, X. Gu, J. Zhang, Y. Zhang, H. Jiang and B. Chen, J. Alloys Compd. 643 (2015) 1-824.
- [11] R. Reisfeld , I. Boehm, Chemical Physics Letters, 49 (1977) 49
- [12] R. Caspary, Université technique de Carolo Wilhelmina à Braunschweig, (2001).
- [13] J. G. Yin, Y. Hang, X.H. He, L.H. Zhang, C.C. Zhao, E. Ma, J. Gong, P.G. Zhang, Laser Physics, 22 (2012) 609.
- [14] D.P. Van, V.P. Tuyen, V.X. Quang, N.T. Thanh, V.T Thai Ha, N.M. Khaidukov, Y. Lee, B.T Huy, J. Alloys Compd. 520 (2012) 262.
- [15] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C.W. Trussell, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2041.

***Conclusion Générale***

## Conclusion Générale

---

### Conclusion Générale

Nous avons utilisé des cristaux de bonne qualité optique constitués de cristaux  $\text{SrF}_2$  dopés avec des ions  $\text{Tm}^{3+}$  (2,0% en mole) synthétisés par la technique standard de Bridgman sous atmosphère contrôlée. L'analyse DRX confirme la structure de type fluorite de  $\text{SrF}_2$ . À partir des spectres d'absorption à température ambiante enregistrés dans la gamme UV-visible et proche infrarouge, l'analyse d'intensité a été réalisée en utilisant la théorie JO. Tout d'abord, nous avons calculé les trois paramètres d'intensité phénoménologique  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) avec un bon ajustement des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont conformes à celles obtenues pour d'autres matériaux fluorés. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour déterminer les probabilités de transition radiative, les durées de vie radiatives et les rapports de branchement des transitions  $\text{Tm}^{3+}$ . Les longues durées de vie radiatives  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  et  $^1\text{G}_4$  et les transitions correspondantes enregistrées avec des rapports de branchement élevés suggèrent que ces deux niveaux pourraient être utiles pour les applications laser. Le spectre d'excitation qui est proche du spectre d'absorption dans le domaine UV-visible montre que l'émission bleue observée autour de 450 nm et correspondant à la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  pourrait être excitée avec une longueur d'onde de 257 nm ou 353 nm. Le matériau étudié est potentiellement adapté aux émissions bleues, en raison des faibles énergies de phonons du cristal.