

- Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

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

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

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

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

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

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

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

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

I-7.2. Mécanisme non-radiative :

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

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

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

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

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

p : le nombre de phonons de la matrice ;

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

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

I-8. Transfert d'énergie

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

I-8.1. Transfert d'énergie résonnant :

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

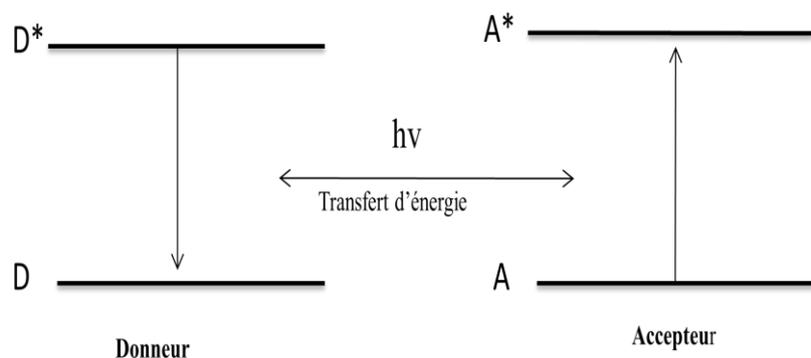


Figure I.10 : Principe de transfert d'énergie résonnant avec retour à l'état fondamental

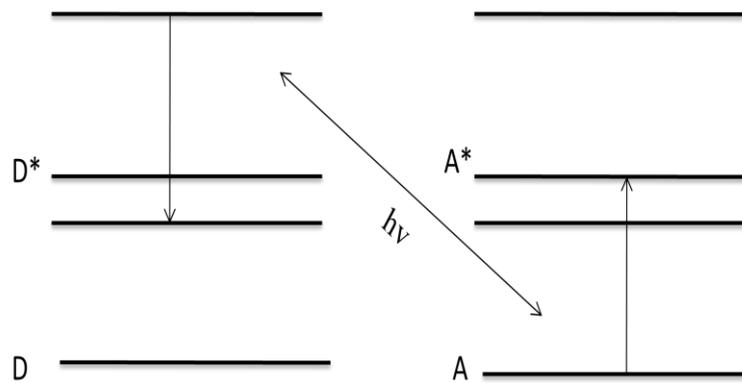


Figure I.11 : Principe de transfert d'énergie résonnant quelconque

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

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

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

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

I-8.2. Transfert d'énergie non résonnant

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

a- Relaxation croisé (self Quenching)

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

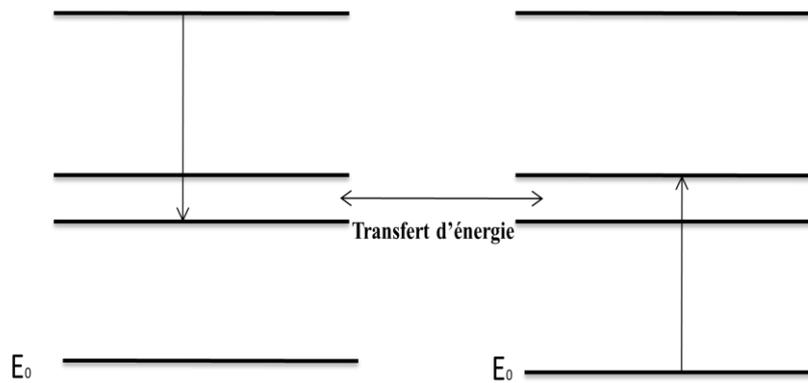


Figure I.12 : transfert d'énergie par relaxation croisé

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

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

b- Transfert d'énergie assisté par des phonos

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

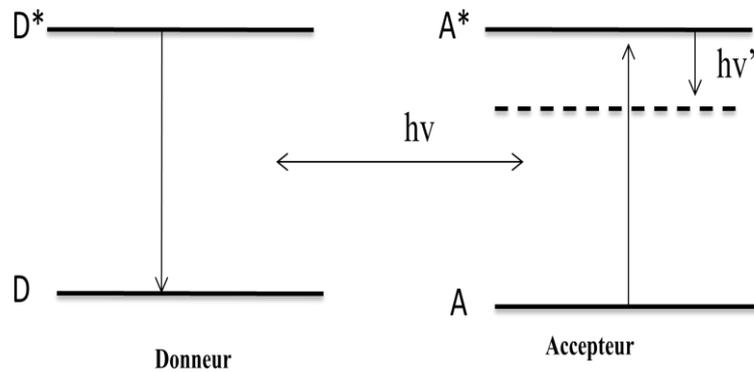


Figure I.13 : Transfert assisté par émission de phonon

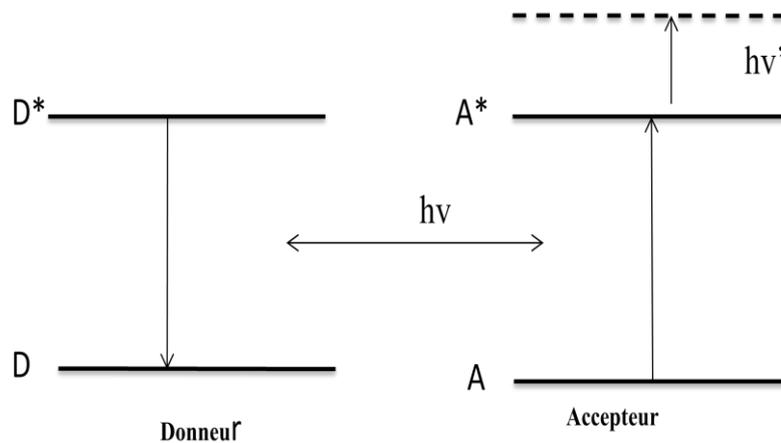


Figure I.14 : Transfert assisté par absorption de phonon

c- Transfert par up conversion

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

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

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

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

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

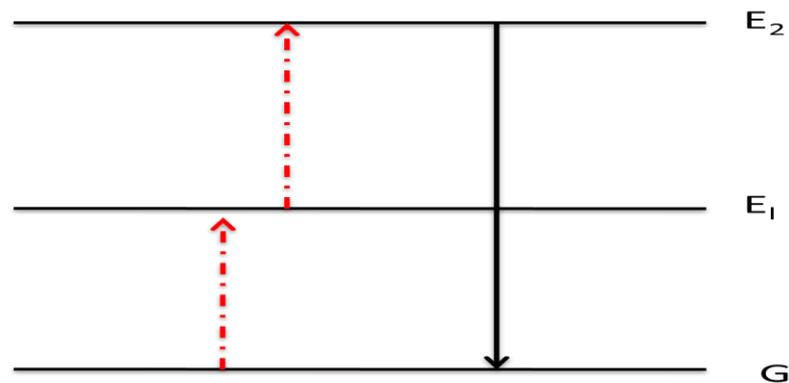


Figure.15 : Le processus d'absorption de photons à partir de niveaux énergétiques excités [24]

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

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

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

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

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

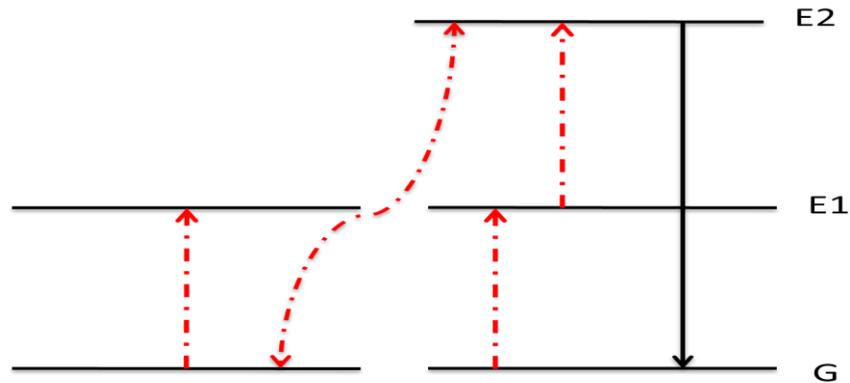


Figure I.16 : Le processus de transfert énergétique entre deux ions.[25]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

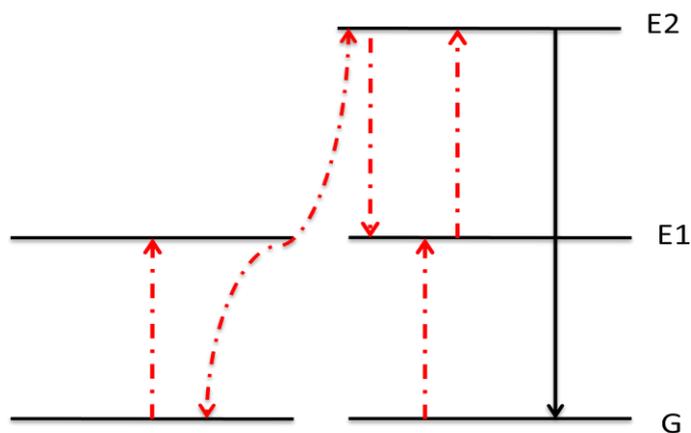


Figure I.17 : Processus de l'avalanche de photons. [26]

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

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

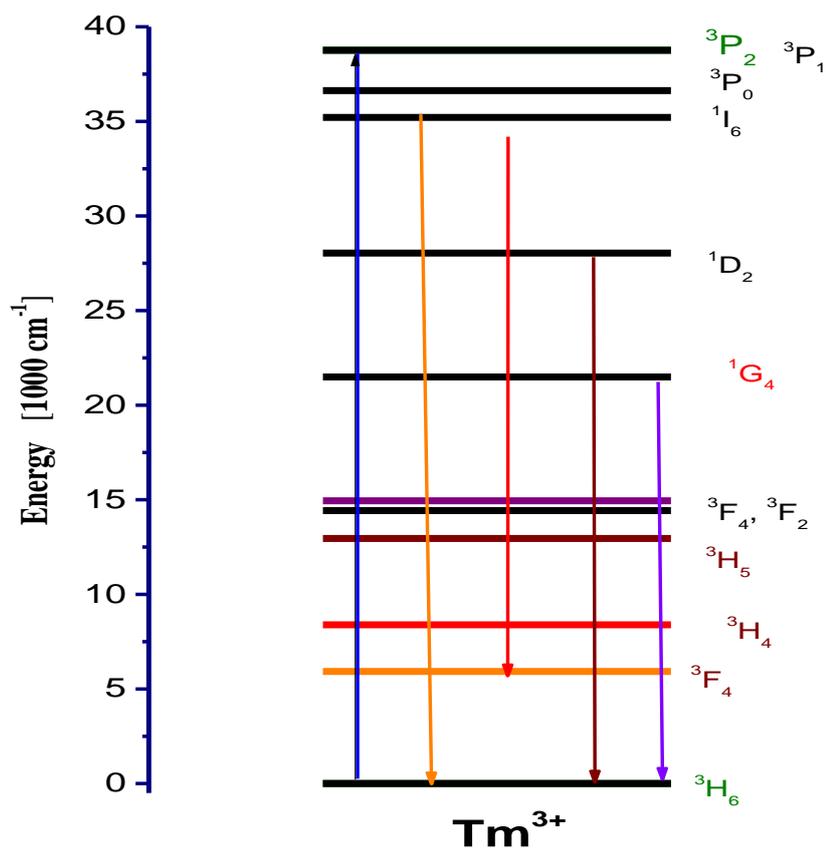
une masse molaire de 169 g.mol^{-1} et une masse volumique de 9321 kg.m^{-3} . Sa configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$.

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

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

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

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

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

Références

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

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