
Propriétés structurales et caractérisation des cristaux de KY_3F_{10} Technique
d'élaboration des monocristaux KY_3F_{10}

2-1-1 Technique de Czochralski

2-1-2 Principe de la méthode

2-1-3 Avantages de la méthode

2-2 Structure du composé KY_3F_{10}

2-2 Propriétés physiques du composé KY_3F_{10}

2-3 Montages pour mesures spectroscopiques

2-4-1 Mesure de l'absorption

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

a) Description du montage

b) Principe de la mesure

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

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

2-1-1 Technique de Czochralski

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

2-1-2 Principe de la méthode

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

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

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

2-1-3 Avantages de la méthode

La technique de Czochralski présente l'avantage d'une croissance en surface libre qui accommode les variations de volume liées à la solidification. Des cristaux de

grandes dimensions et de très bonne qualité optique peuvent être obtenus. De plus la composition chimique est contrôlable. Cependant, une pollution éventuelle des cristaux par le creuset est possible.

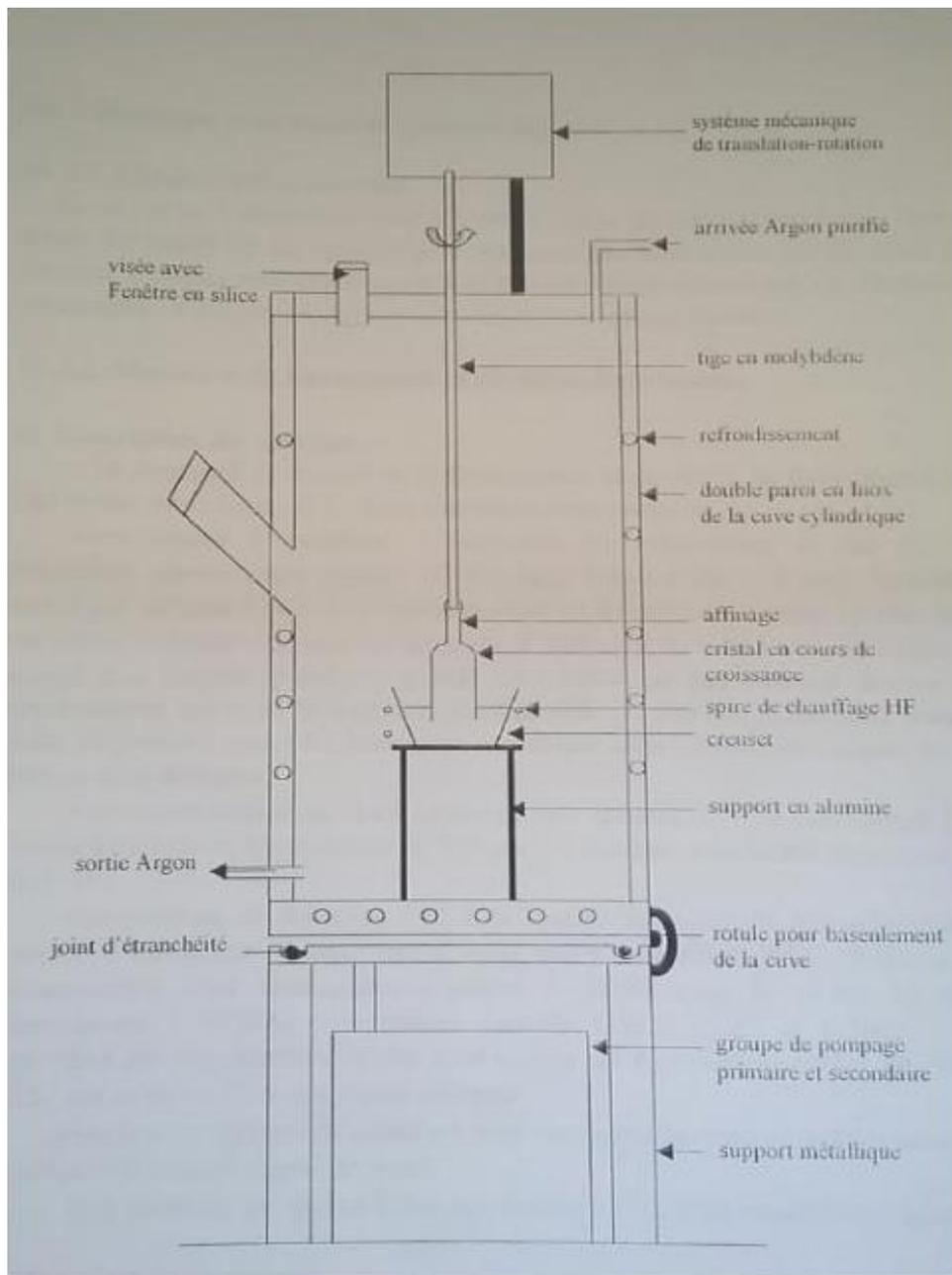


Figure 2-1 : Dispositif de tirage de Czochralski des monocristaux KY_3F_{10} .

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

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

2-2 Structure du composé KY_3F_{10}

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

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

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

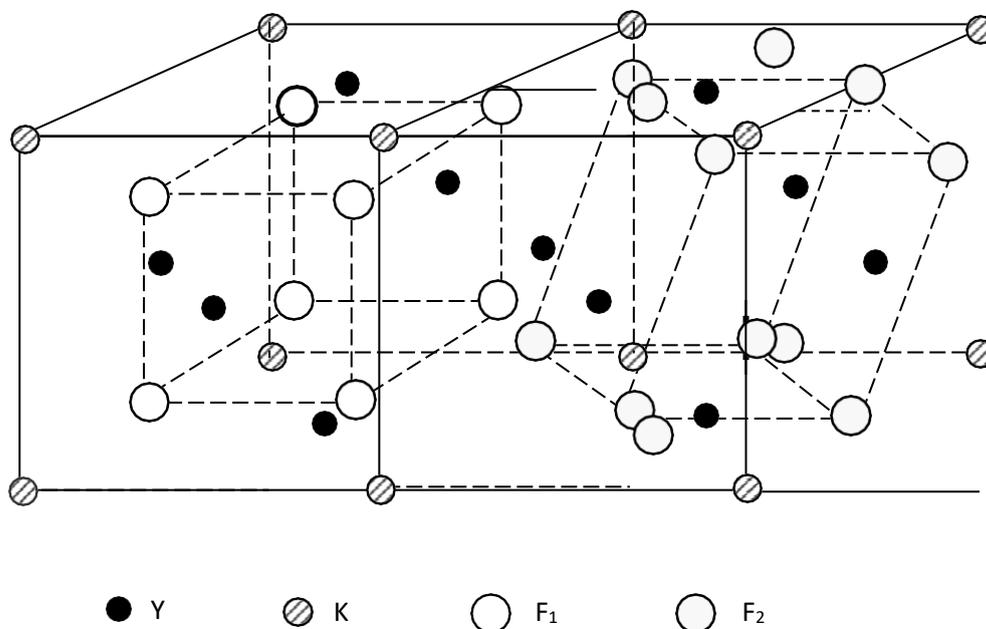


Figure 2-2 : Structure du composé KY_3F_{10} .

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

2-3 Propriétés physiques du composé KY₃F₁₀

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

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

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

2-4 Montages pour mesures spectroscopiques

2-4-1 Mesure de l'absorption

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

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

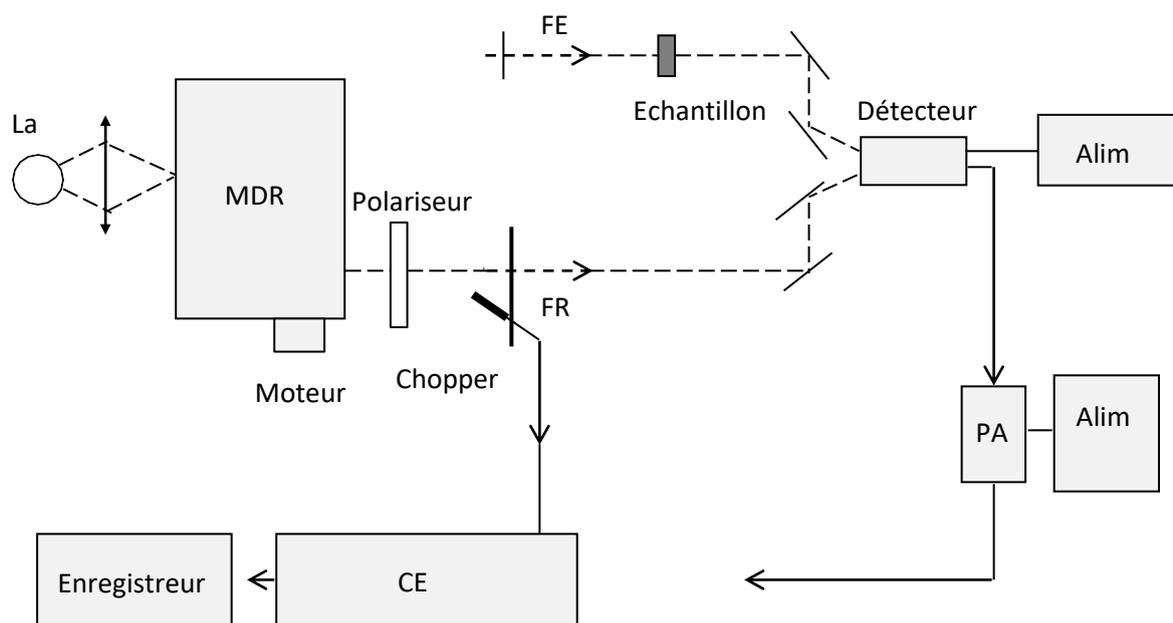


Figure 2-3 : Schéma de spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 9.

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

a) Description du montage

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

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

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

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

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

- Un oscilloscope pour visualiser le signal.

b) Principe de la mesure

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

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

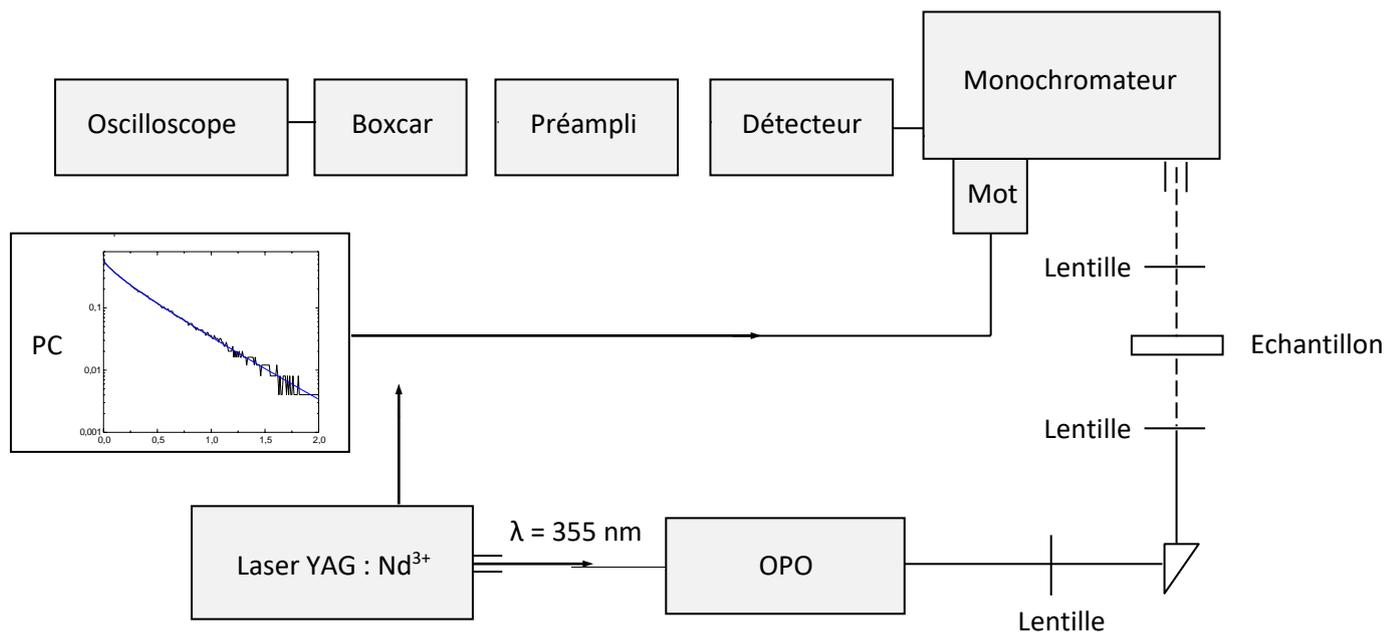


Figure 2-4 : Montage de la fluorescence et de déclin de la fluorescence.

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

Chapitre 3

CHAPITRE 3 : Mesure des durées de vies de fluorescence

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

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

3-1-2 Spectroscopie de fluorescence à basses températures

3-2 Mesure des durées de vie de fluorescence

3-3 Mécanismes de désexcitation des ions de terres rares

3-3-1 Transitions radiatives

3-3-1-1 Emission spontanée

3-3-2 Relaxation multiphonons

3-3-3 Transferts d'énergie

a) Relaxation croisée

b) Addition de photons par transfert d'énergie

3-3-4 Migration d'énergie

3-3-5 Réabsorption

3-4 Durée de vie de l'état excité

3-5 Mesure du temps du déclin de fluorescence

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

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

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

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

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

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

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

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

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

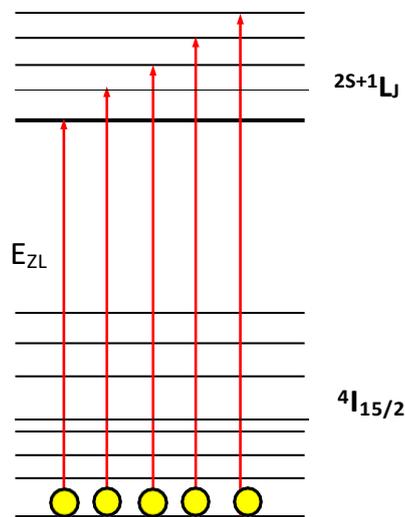


Figure 3-1 : Transitions possibles à très basse température entre l'état fondamental et un état excité de l'ion Er^{3+} dans un cristal.

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

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

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

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

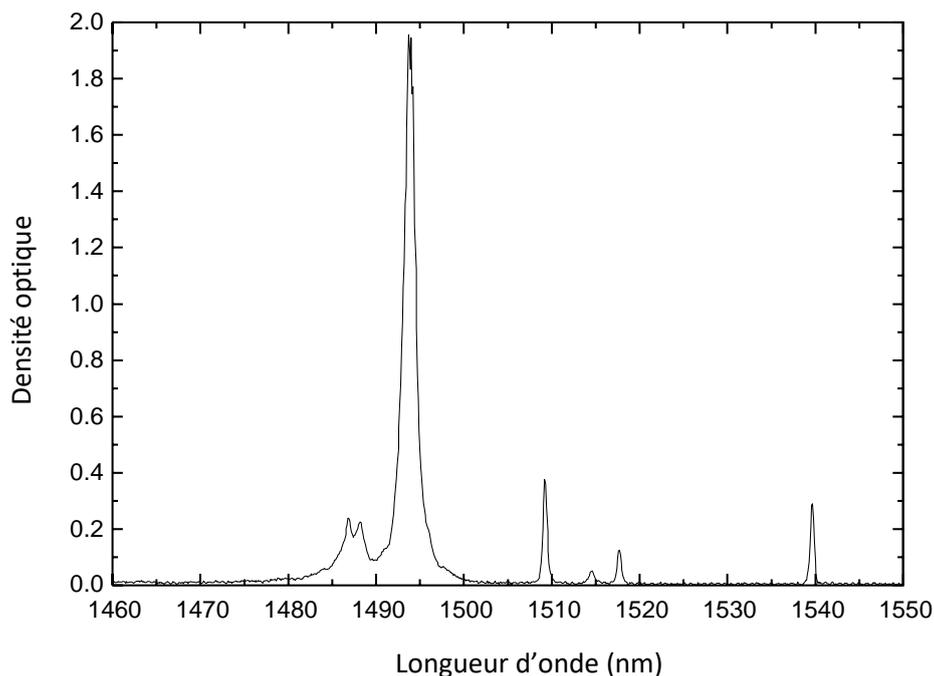


Figure 3-2 : Spectre d'absorption à 8 K du niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

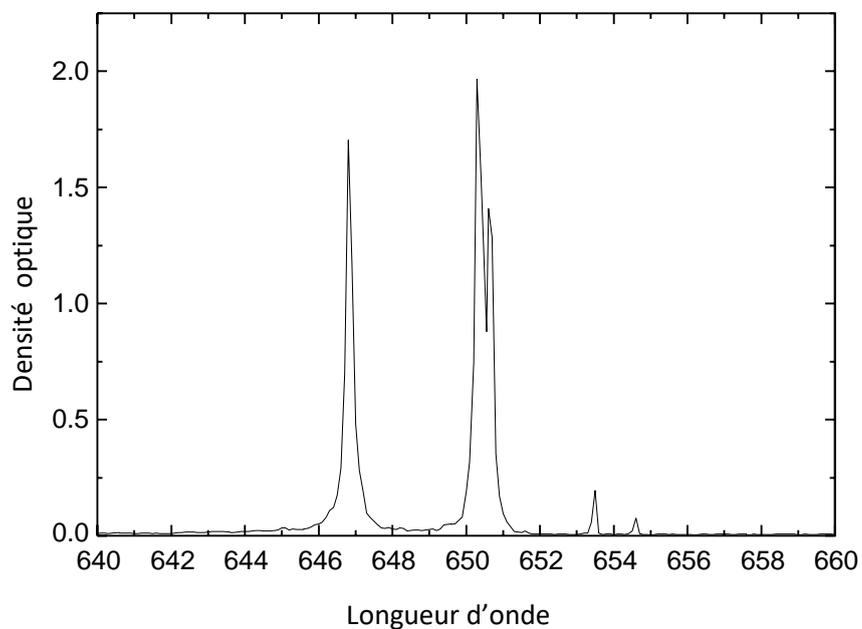


Figure 3-3 : Spectre d'absorption à 8 K du niveau $^4F_{9/2}$ des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

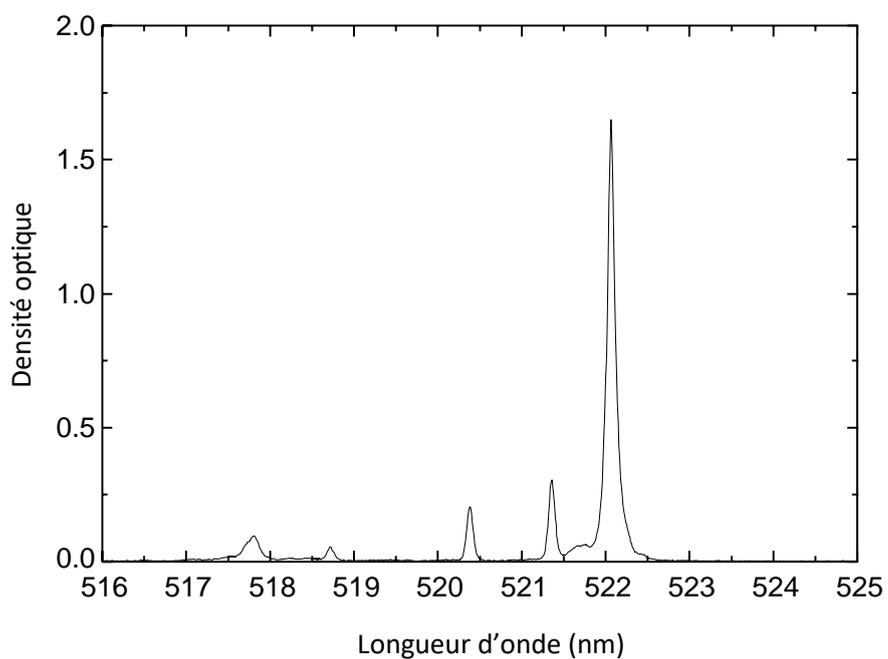


Figure 3-4 : Spectre d'absorption à 8 K du niveau $^2H_{11/2}$ des ions Er^{3+} dans KY_3F_{10} .

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

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

3-1-2 Spectroscopie de fluorescence à basses températures

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

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

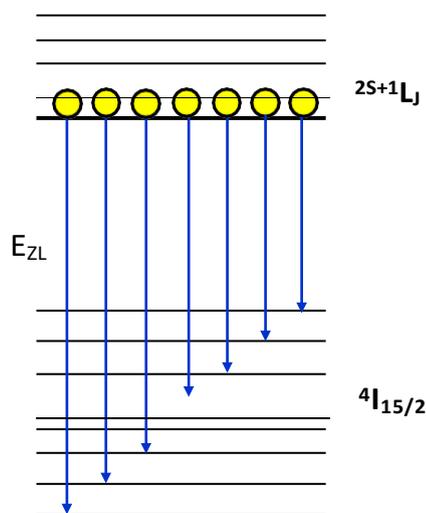


Figure 3-5 : Transitions possibles à très basse température entre état excité et l'état fondamental de l'ion Er^{3+} dans un cristal.

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

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

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

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

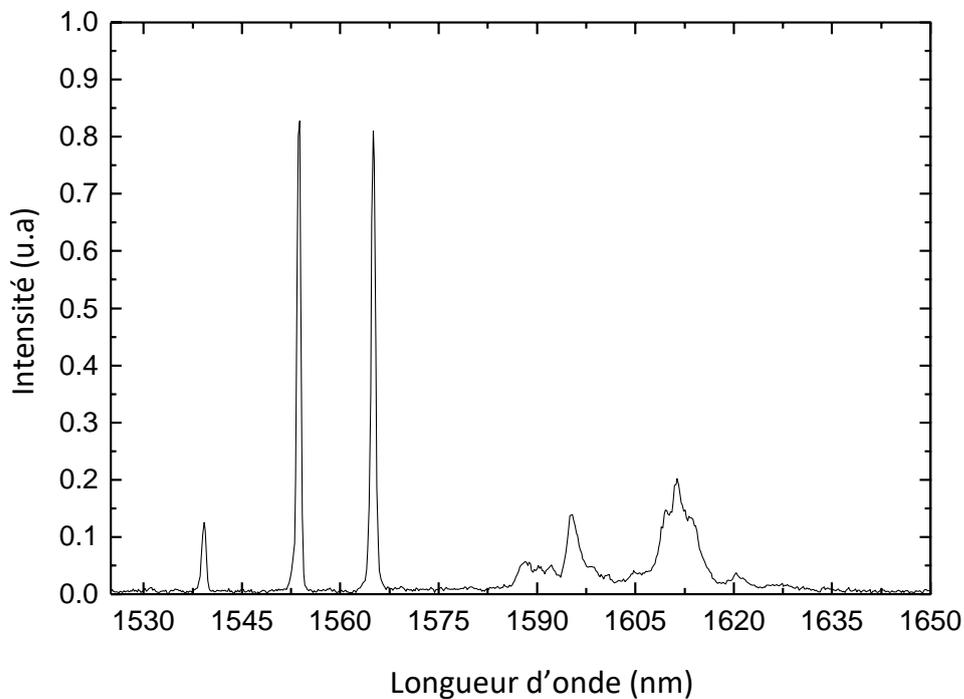


Figure 3-6 : Spectre d'émission à 8 K du niveau ⁴I_{13/2} des ions Er³⁺ dans KY₃F₁₀

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

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

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

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

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

3-2 Mesure des durées de vie de fluorescence

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

3-3 Mécanismes de désexcitation des ions de terres rares

Les ions de terres rares excités par un rayonnement électromagnétique se désexcitent de manière radiative (émission de photon), mais également par différents phénomènes non radiatifs. Dans cette partie, nous examinons en détail ces processus de désexcitation, en particulier la relaxation multiphonons (due à l'interaction de l'ion actif et la matrice hôte) et les interactions entre les ions lanthanides (relaxation croisée, migration d'énergie, réabsorption). Dans les solides, les interactions entre ions dopants peuvent être considérables surtout lorsque leur concentration est supérieure à 10^{20} ions/cm³ [11].

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

3-1-1 Transitions radiatives

3-3-1-1 Emission spontanée

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

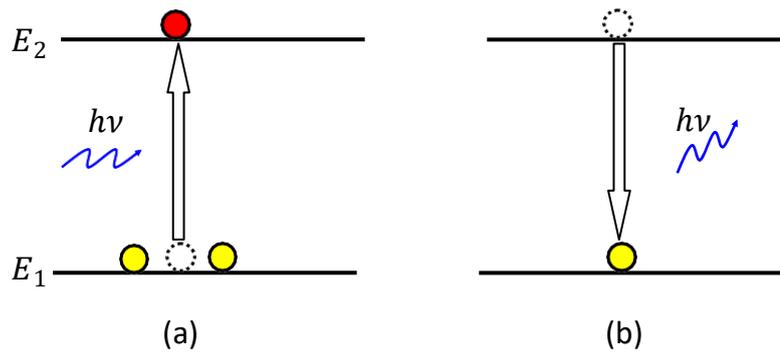


Figure 3-1: Processus d'absorption (a) et d'émission spontanée (b).

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

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

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

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

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

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

3-3-1 Relaxation multiphonons

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

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

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

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

3-3-2 Transferts d'énergie

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

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

a) Relaxation croisée

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

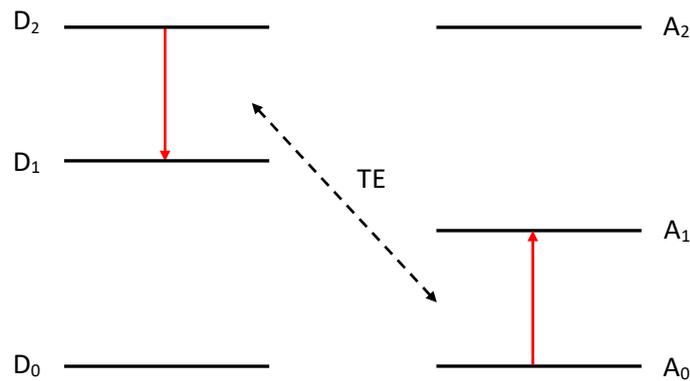


Figure 3-2 : Principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée

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

b) Addition de photons par transfert d'énergie

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

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

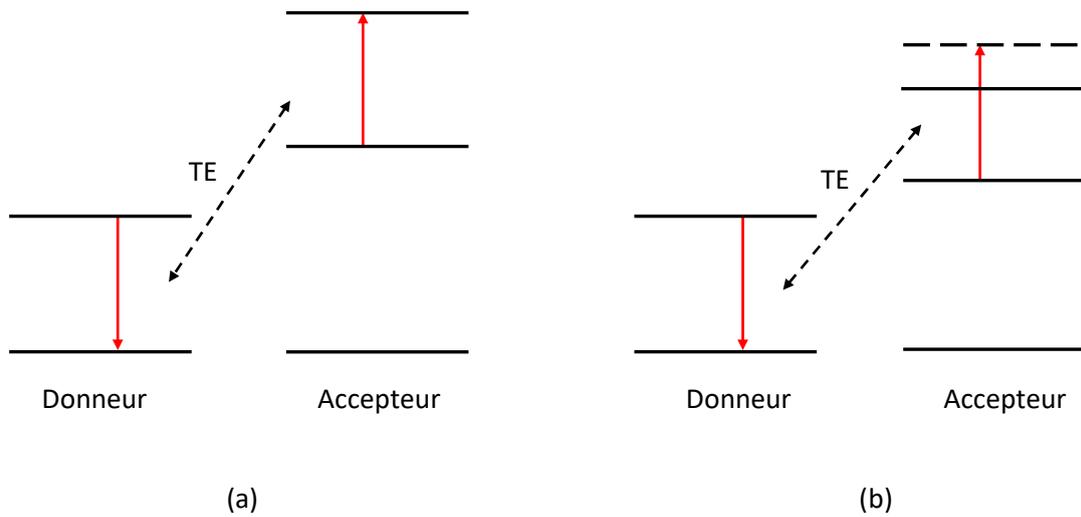
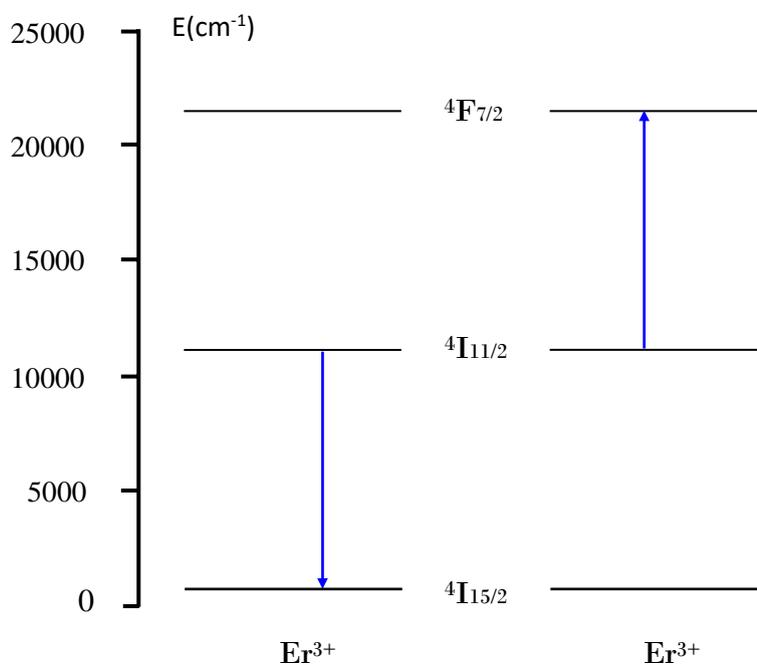


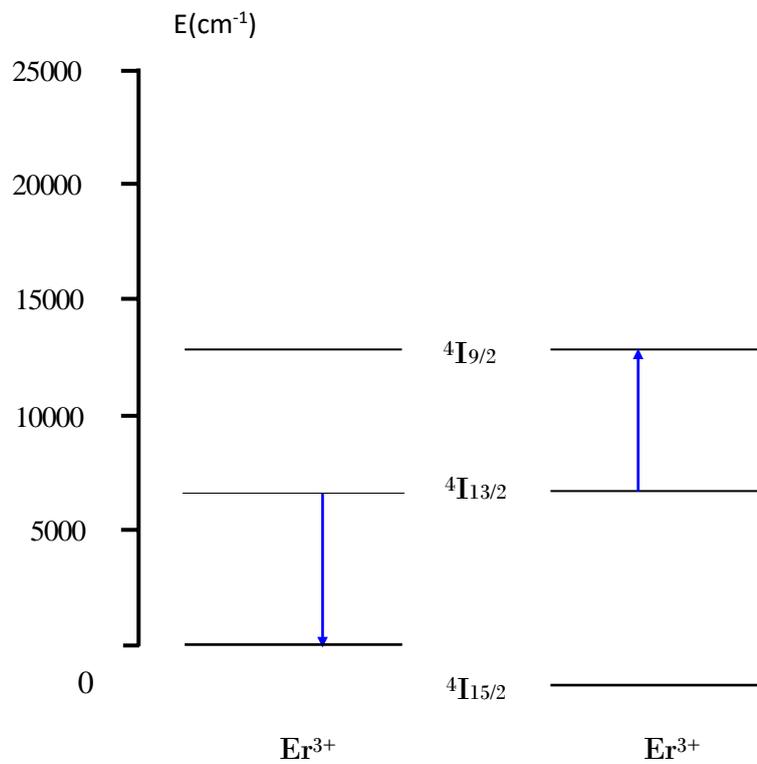
Figure 3-3 : Principe d'addition de photons par transfert d'énergie (a) transfert résonant, (b) transfert non résonant

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

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

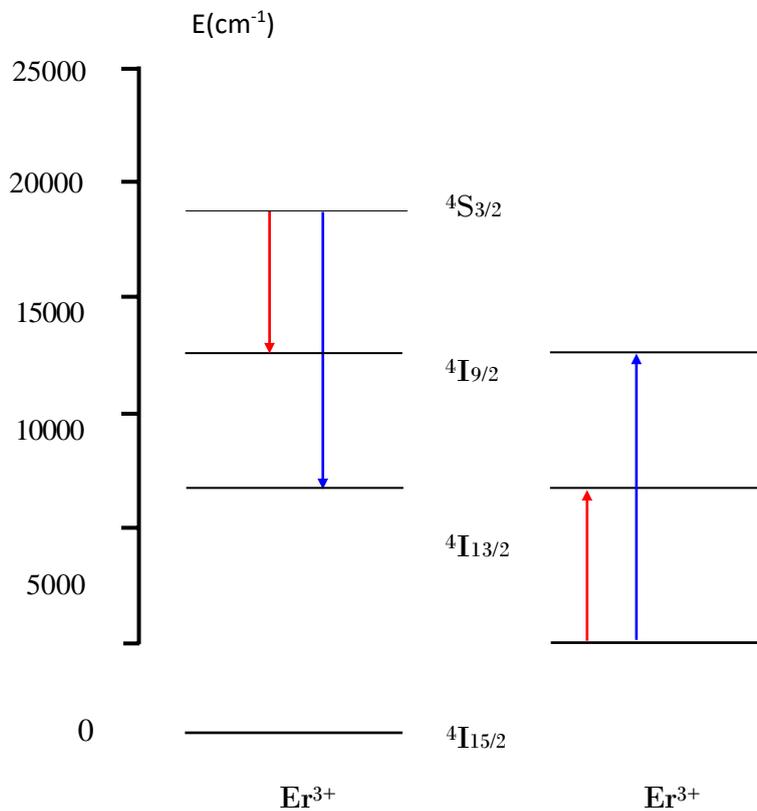


(b) Niveau $^4I_{13/2}$: ($^4I_{13/2}, ^4I_{13/2}$) \rightarrow ($^4I_{15/2}, ^4I_{9/2}$)



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

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



3-3-3 Migration d'énergie

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

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

3-3-4 Réabsorption

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

3-2 Durée de vie de l'état excité

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

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

A_R : probabilité de l'émission radiative.

W_{RM} : probabilité de relaxation par phonons.

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

3-3 Mesure du temps du déclin de fluorescence

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

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

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

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

Où $I_0 = I(t=0)$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

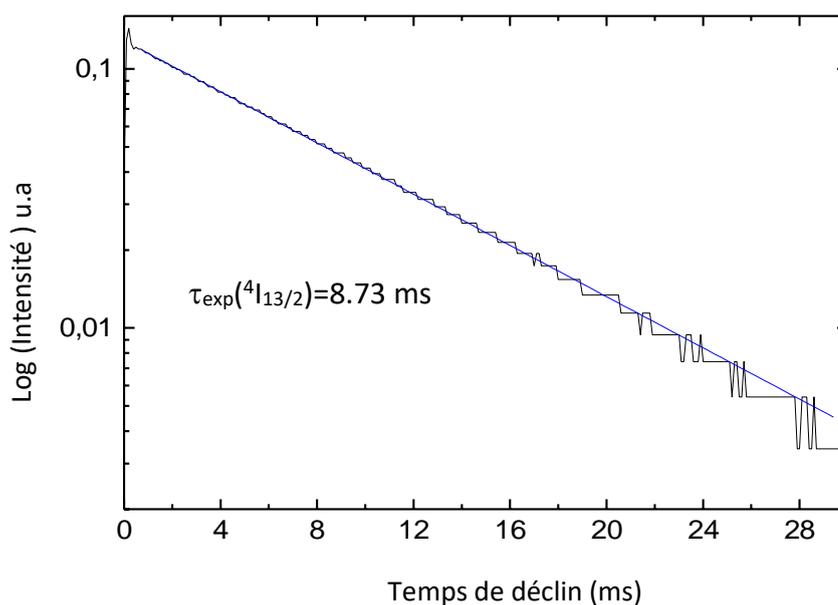


Figure 3-4 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ directement excité à 300 K.

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

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

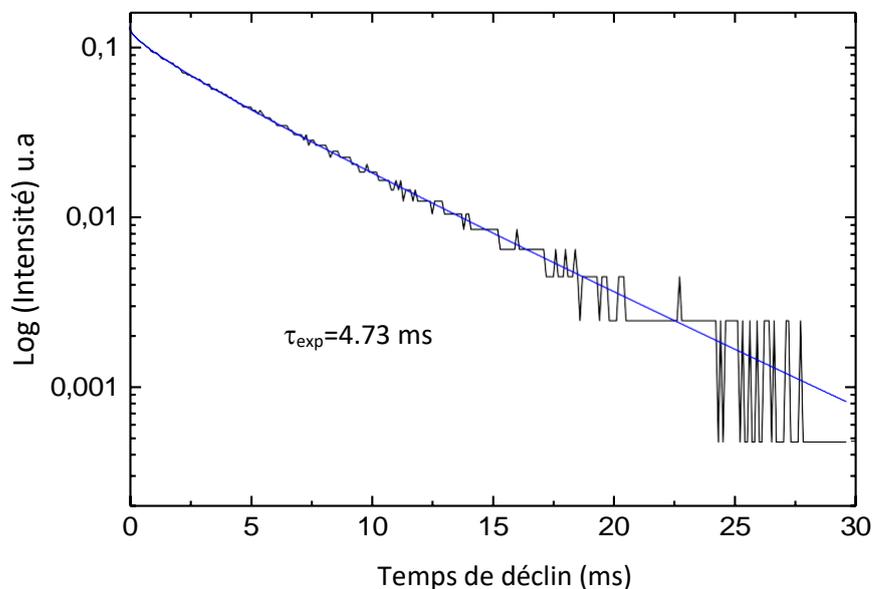


Figure 3-5 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau ${}^4I_{11/2}$ directement excité à 300 K.

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

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

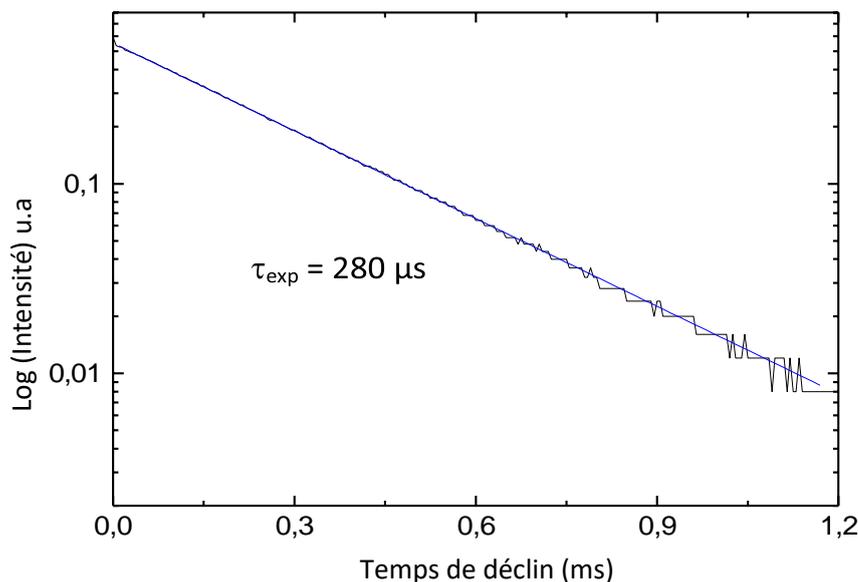


Figure 3-6 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau ${}^4F_{9/2}$ directement excité à 300 K.

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

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

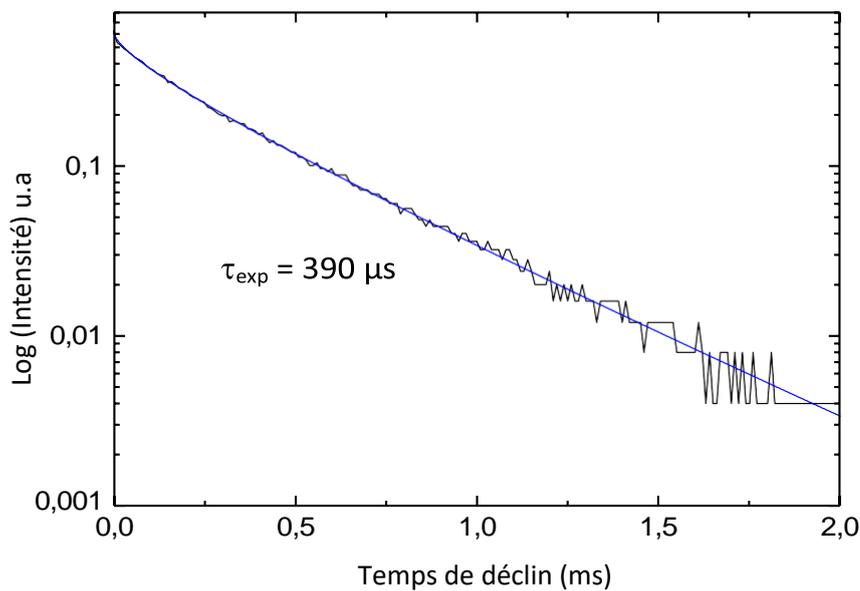


Figure 3-7 : Courbe de déclin de fluorescence du niveau $^4S_{3/2}$ directement excité à 300 K.

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

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

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