
Spectroscopie de base des ions de terres rares

- 1- Les ions de terres rares dans les matrices solides : Propriétés spectroscopiques
 - 1-1 Structure électronique des ions de terres rares
 - 1-2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares
 - 1-3 Structure électronique de l'ion Erbium
 - 1-4 Termes et multiplets de l'ion Er^{3+}
 - 1-5 Hamiltonien de l'ion libre
 - 1-6 Ordre de grandeur des différentes perturbations sur la configuration 4f
 - 1-7 L'effet du champ cristallin
 - 1-8 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare I-
 - 8-1 Absorption
 - 1-8-2 Emission spontanée
 - 1-8-3 Emission stimulée

1-1 Structure électronique des ions de terres rares

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

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

La configuration électronique de **Xénon**

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

La configuration électronique des **ions terre rare**

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

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

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

Dans notre cas l'ion trivalent d'**erbium** (Er^{3+}) a la configuration électronique fondamentale $[\text{Xe}] 4f^{11}$. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f possèdent la particularité d'être écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p. Physiquement, cela signifie que les fonctions d'onde des électrons 4f sont moyennement localisées à une distance plus faible du noyau que celle associées aux électrons 5s et 5p. La conséquence d'une telle propriété est l'influence relativement faible des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est introduit dans un solide ionique.

L'effet du champ cristallin des ions ligands est donc considérablement réduit et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sont proches de ceux correspondant à l'ion libre.

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

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

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

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

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

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

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

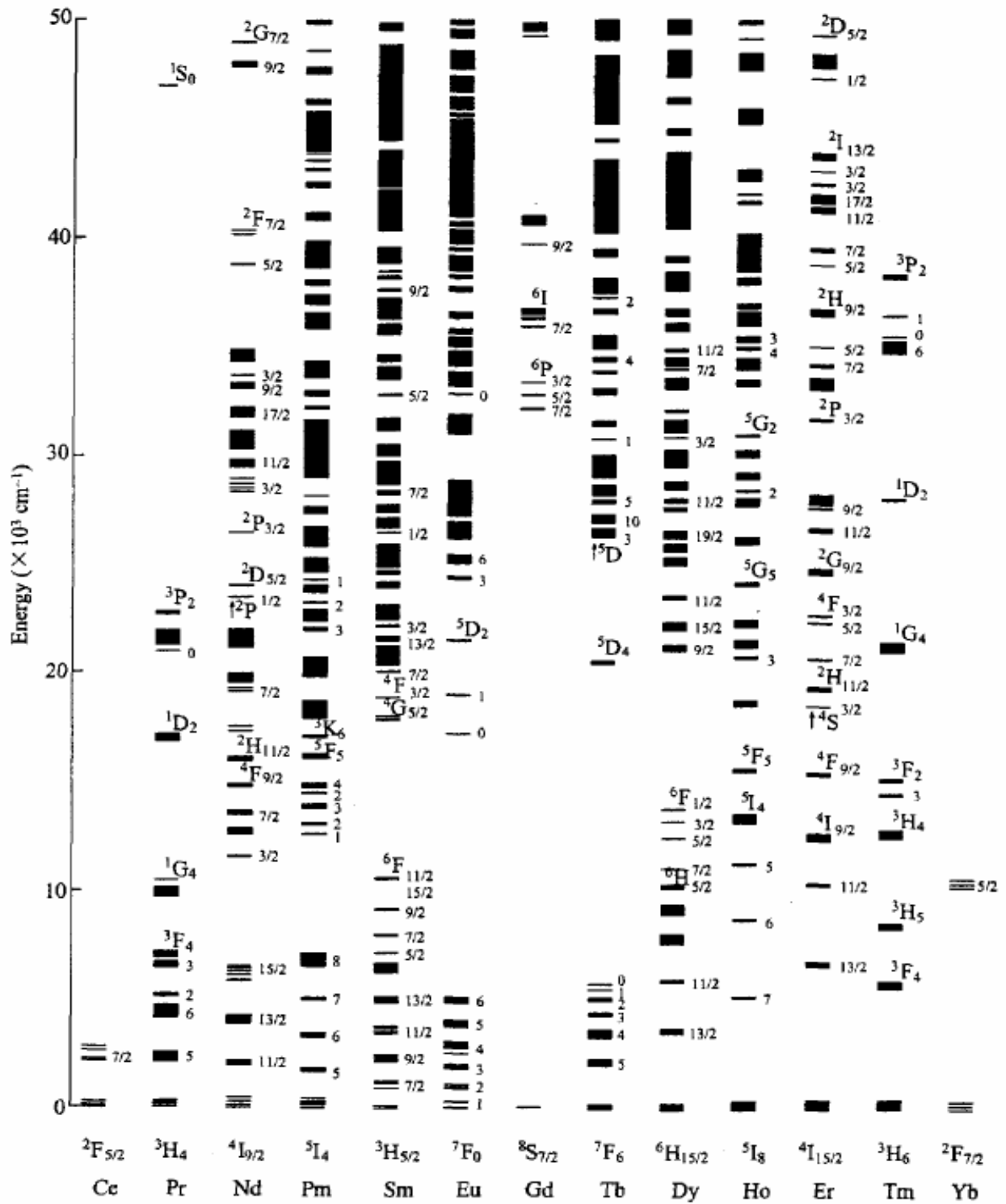


Figure 1-1: Niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents dans LaF_3 [2].

1-3 Structure électronique de l'ion Erbium

L'erbium est un atome de terre rare, son numéro atomique est 68. L'ion Er^{3+} se trouve sous la forme trivalente de configuration $[\text{Xe}] 4f^{11}$. L'orbitale qui nous intéresse est l'orbitale 4f qui contient 11 électrons. La transition entre le premier niveau excité $^4I_{13/2}$ et le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ est particulièrement intéressante pour certaines applications, car elle produit des photons avec une longueur d'onde de 1,54 μm .

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

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

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

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

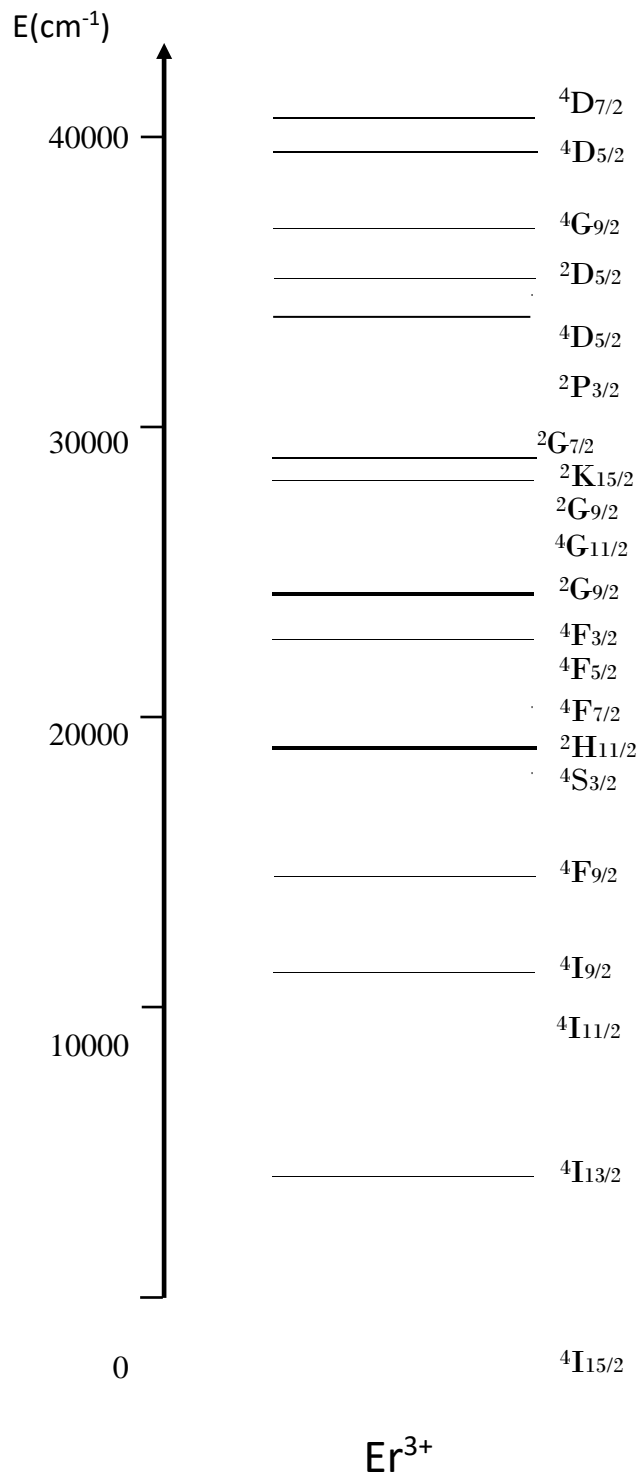


Figure 1-2 : Diagramme d'énergie des ions erbium [5]

1-5 Hamiltonien de l'ion libre

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

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

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

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

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

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

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

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

où $\xi(r_i)$ est le paramètre de couplage spin-orbite et \vec{l}_i et \vec{s}_i sont les moments angulaires orbitaux et de spin de l'électron $4f$ considéré.

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

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

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

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

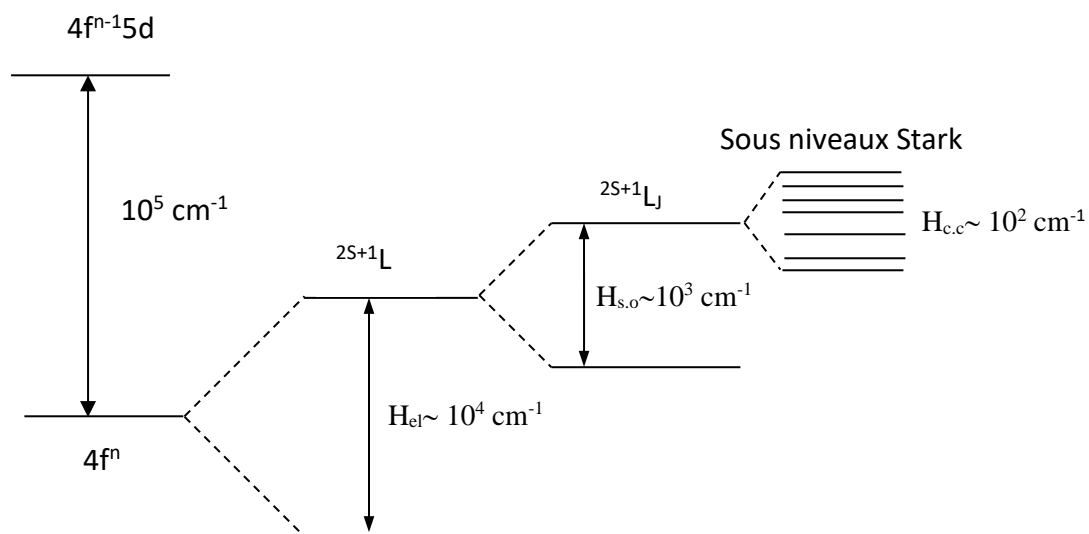


Figure 1-3. Différentes perturbations sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$

[4].

1-7 L'effet du champ cristallin

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

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

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

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

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

1-8.1 Absorption

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

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

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

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

$DO(\lambda)$: la densité optique.

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

1-8.2 Emission spontanée

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, l'ion de terre rare revient spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière, c'est le phénomène d'émission spontanée (**figure 1-4 (b)**).

1-8.3 Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la dés excitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques

(longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la **figure 1-4 (c)**.

L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée. Pour être efficace, il faut que:

- **l'émission stimulée domine l'absorption.** Par conséquent, il faut que $N_2 \gg N_1$ (N_1, N_2 la population des niveaux 1 et 2) c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.
- **l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée,** ce qui est le cas si la densité de flux de photons $\rho(\nu)$ est élevée. Pour cela, le milieu amplificateur doit être placé dans une cavité laser composée de deux miroirs parallèles, l'un étant réfléchissant à 100% et le second à 95-99 %, à la longueur d'onde laser. Sous une excitation optique ou électrique, le matériau laser émet un rayonnement, qui est amplifié dans la cavité laser.

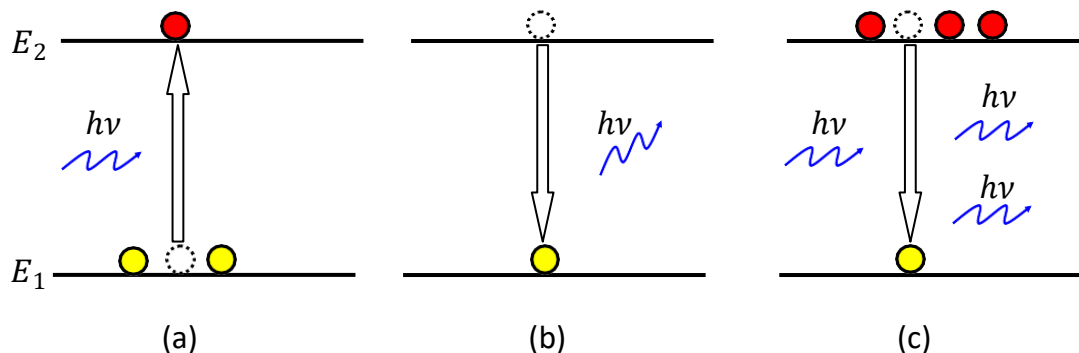


Figure 1-4 : Transitions entre deux niveaux d'énergie 1 et 2

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

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

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

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

Chapitre 2

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

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

2-1-1 Technique de Czochralski

2-1-2 Principe de la méthode

2-1-3 Avantages de la méthode

2-2 Structure du composé KY_3F_{10}

2-2 Propriétés physiques du composé KY_3F_{10}

2-3 Montages pour mesures spectroscopiques

2-4-1 Mesure de l'absorption

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

a) Description du montage

b) Principe de la mesure

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

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

2-1-1 Technique de Czochralski

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

2-1-2 Principe de la méthode

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

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

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

2-1-3 Avantages de la méthode

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

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

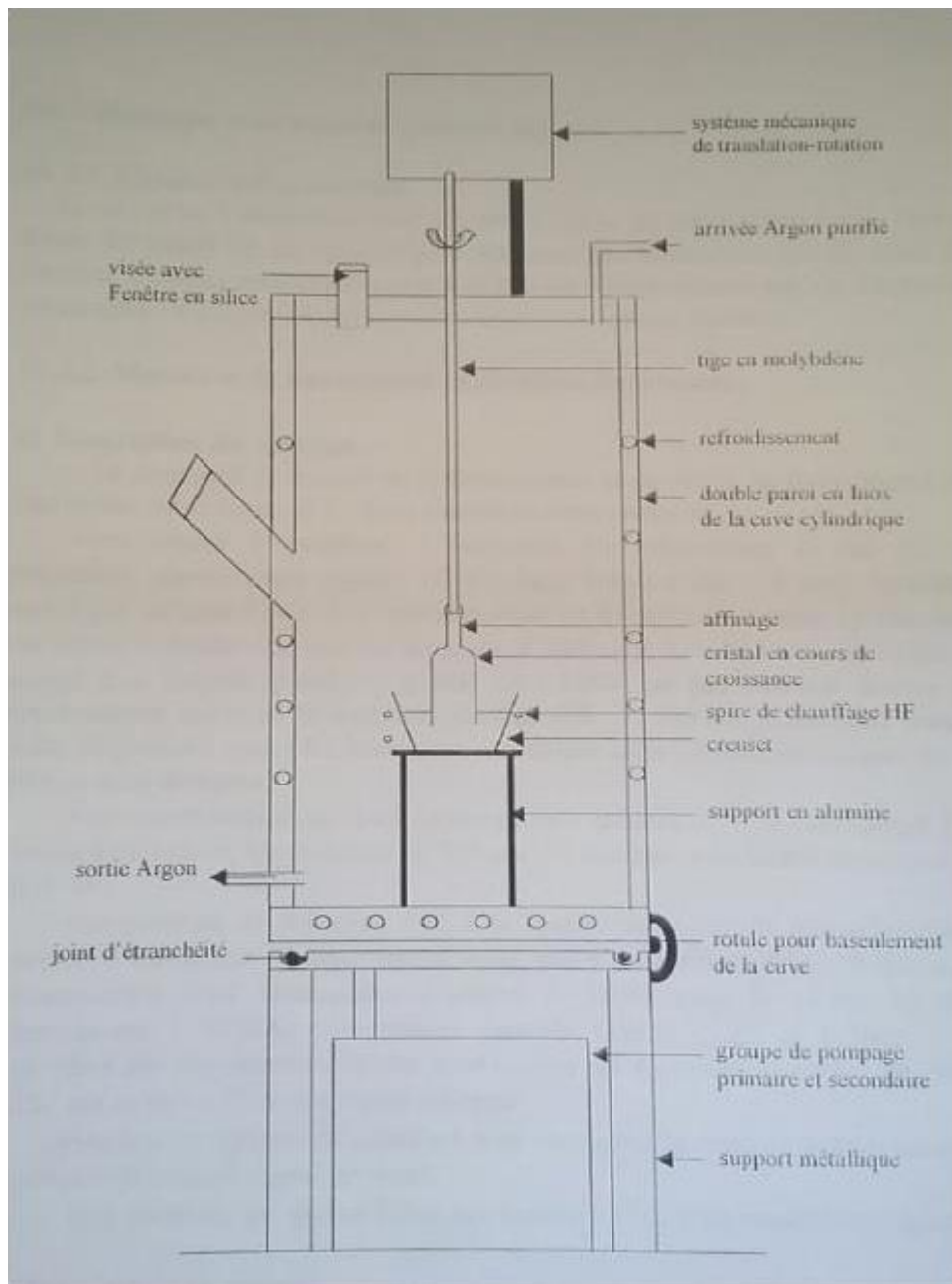


Figure 2-1 : Dispositif de tirage de Czochralski des monocristaux KY_3F_{10} .

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

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

2-2 Structure du composé KY_3F_{10}

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

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

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

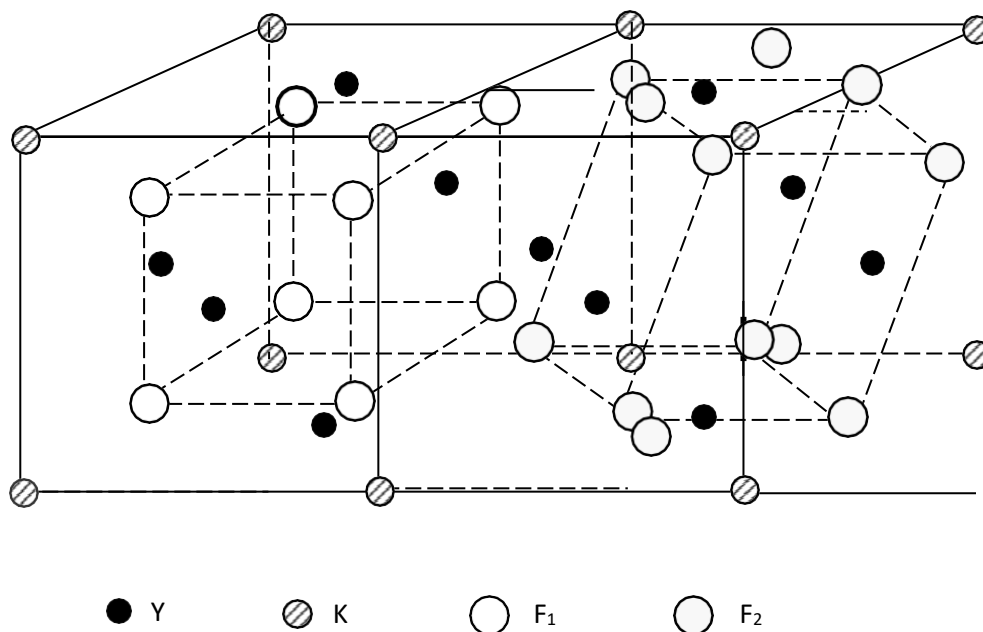


Figure 2-2 : Structure du composé KY_3F_{10} .

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

2-3 Propriétés physiques du composé KY₃F₁₀

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

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

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

2-4 Montages pour mesures spectroscopiques

2-4-1 Mesure de l'absorption

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