
Caractérisation structurale et spectroscopique de la matrice CdF_2

IV.2.1. Spectre d'absorption à température ambiante

La figure IV. 19 présente les deux parties du spectre d'absorption de la matrice cristalline $\text{CdF}_2:\text{Tm}^{3+}$ (5%) enregistrées à température ambiante dans l'intervalle spectral entre 200 et 2200 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 1050. Cette matrice est une tranche cylindrique d'épaisseur 2.17 mm. Le spectre obtenu est enregistré en densité optique. Il est évident du moment qu'on utilise le même dopant et que les matrices cristallines SrF_2 et CdF_2 sont isostructurales la forme des bandes d'absorption sont quasiment identiques dans les deux matrices.

Dans la partie proche infrarouge du spectre (figure IV. 19 b), on observe deux larges bandes relativement intenses positionnées aux longueurs d'onde 1208 nm et 1685 nm. Ces deux bandes correspondent aux transitions du niveau fondamental $^3\text{H}_6$ des ions Tm^{3+} vers les deux premiers multiplets $^3\text{F}_4$ et $^3\text{H}_5$. Dans la partie visible du spectre (figure IV. 19 a), on observe la présence de bandes d'absorption moins larges et bien structurées que celles observées dans la partie infrarouge du spectre pointées autour des longueurs d'ondes 774, 680 et 467 nm. Ces bandes correspondent aux transitions du niveau $^3\text{H}_6$ vers les niveaux visibles $^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_2+^3\text{F}_3$ et $^1\text{G}_4$, respectivement.

Le spectre présenté est exprimé en densité optique en fonction de la longueur d'onde, il peut aussi être exprimé soit en section efficace d'absorption (unité cm^2) soit en coefficient d'absorption (unité cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde (généralement exprimée en nm).

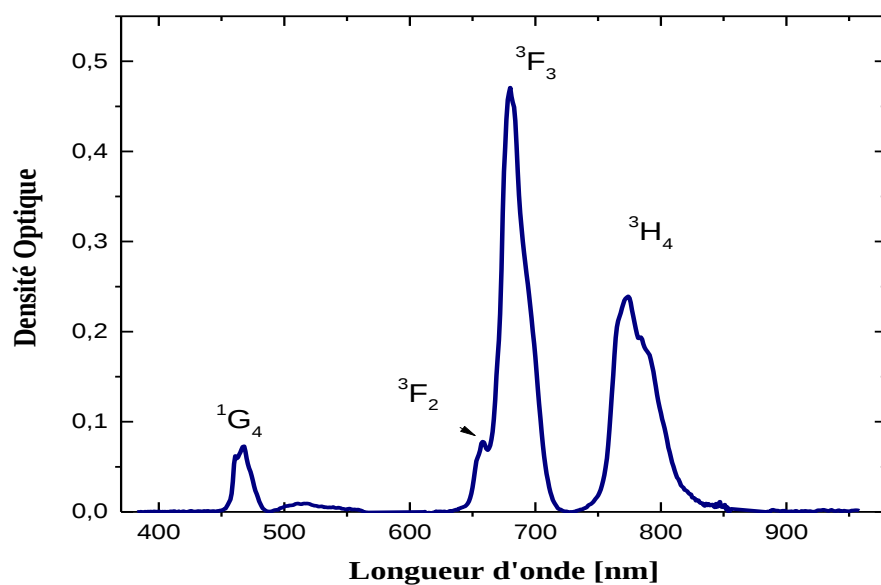


Figure IV.19 : Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux de CdF₂ : Tm³⁺ (5%) dans le domaine Visible et début du proche infrarouge(a)

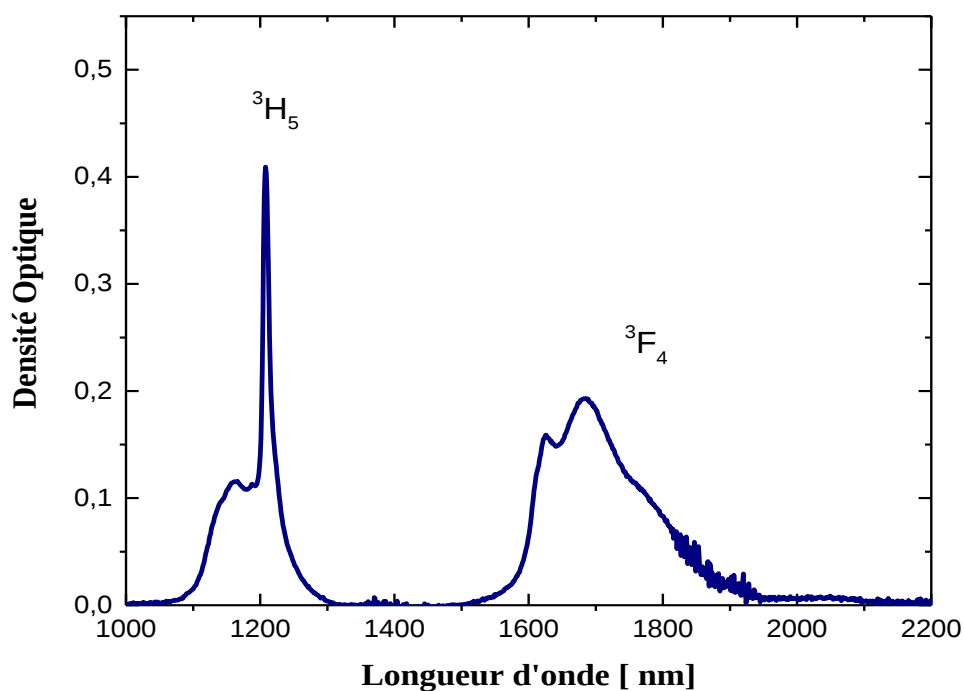


Figure IV.19 : Spectre d'absorption à température ambiante des monocristaux de CdF₂ : Tm³⁺ (5%) dans le et dans le domaine proche infrarouge (b)

Spectre d'émission

a) Spectre infrarouge

Etant donné que l'ion Tm^{3+} est connu pour fournir une émission dans la plus part des cas assez intense autour de $18\mu\text{m}$ provenant du premier niveau excité $^3\text{F}_4$ ayant une durée de vie , métastable allant jusqu'à une douzaine de ms et avec un rapport de branchement maximal, nous nous sommes intéressés en premier lieu à cette émission car elle est très convoitée pour de multiples raisons. En ce sens, nous avons enregistré un spectre d'émission dans le domaine spectral proche infrarouge entre 1200 nm et 2500 nm à température ambiante. Pour effectuer cette mesure, nous avons utilisé un laser accordable Ti:Saphir pompé par un laser à argon ionisé réglée pour émettre à 790 nm. L'échantillon de $\text{CdF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (5%) a été monté un support à l'air libre. La fluorescence a été hachée avant d'être envoyée dans un monochromateur HRS2 muni d'un réseau de diffraction à 300 traits/mm, et à sa sortie d'un détecteur sous forme de photodiode InGaAs. Le signal à la sortie du détecteur est amplifié par un amplificateur à détection synchrone, les spectres d'émission sont ensuite visualisés et enregistrés avec un système d'acquisition.

La figure IV.20 montre ce spectre d'émission infrarouge. Il est formé d'une bande d'émission très large (large de plus de 400 nm), moins structurée que celle de l'échantillon SrF_2 et intense .C'est une bande centrée autour de $1.8\mu\text{m}$. La transition $^3\text{H}_4$ vers $^3\text{F}_4$ n'est pas visible ce qui confirme l'efficacité de la relaxation croisée.

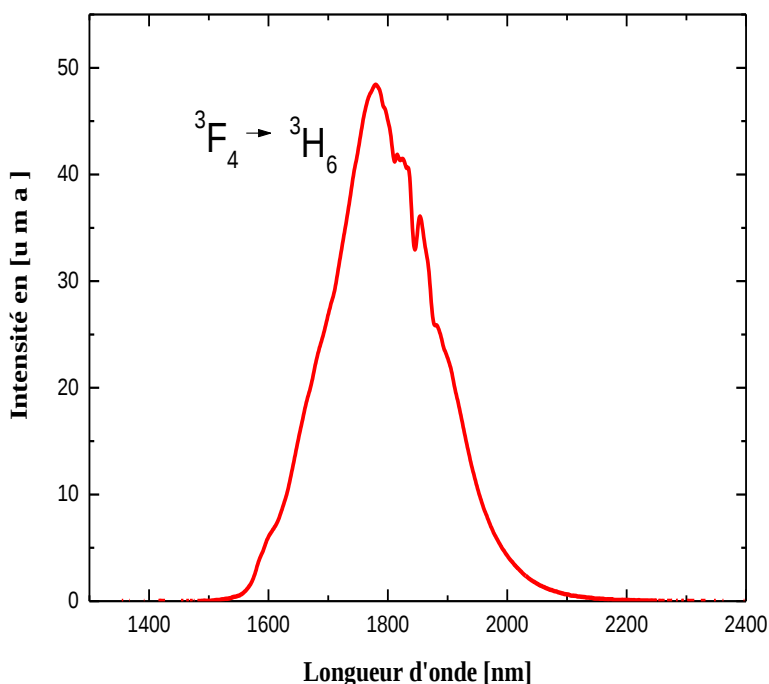


Figure IV.20 : Spectre d'émission proche infrarouge autour 1.8 μm enregistré à température ambiante suite à une excitation avec $\lambda=790\text{ nm}$

Spectre d'émission visible sous excitation à 768 nm

Nous avons également enregistré un spectre d'émission dans le domaine spectral visible s'étendant sur la plage 400-600 nm (Figure IV. 21). Le spectre est marqué par la présence nette de deux bandes d'émission : l'une bleue autour de 480 nm et l'autre verte, plus intense autour de 540 nm. Cette deuxième bande d'émission verte n'est pas observable dans les échantillons monodopés par des ions Tm^{3+} . Sa présence indique que notre échantillon est contaminé par des ions Er^{3+} qui sont caractérisés par une émission verte.

Nous avons suivi l'évolution de ce spectre en fonction de la puissance de pompe de 100 mW jusqu'à 700 mW (Figure IV. 21). Nous constatons la poussée progressive des deux bandes d'émission au fur et à mesure que la puissance de pompe augmente.

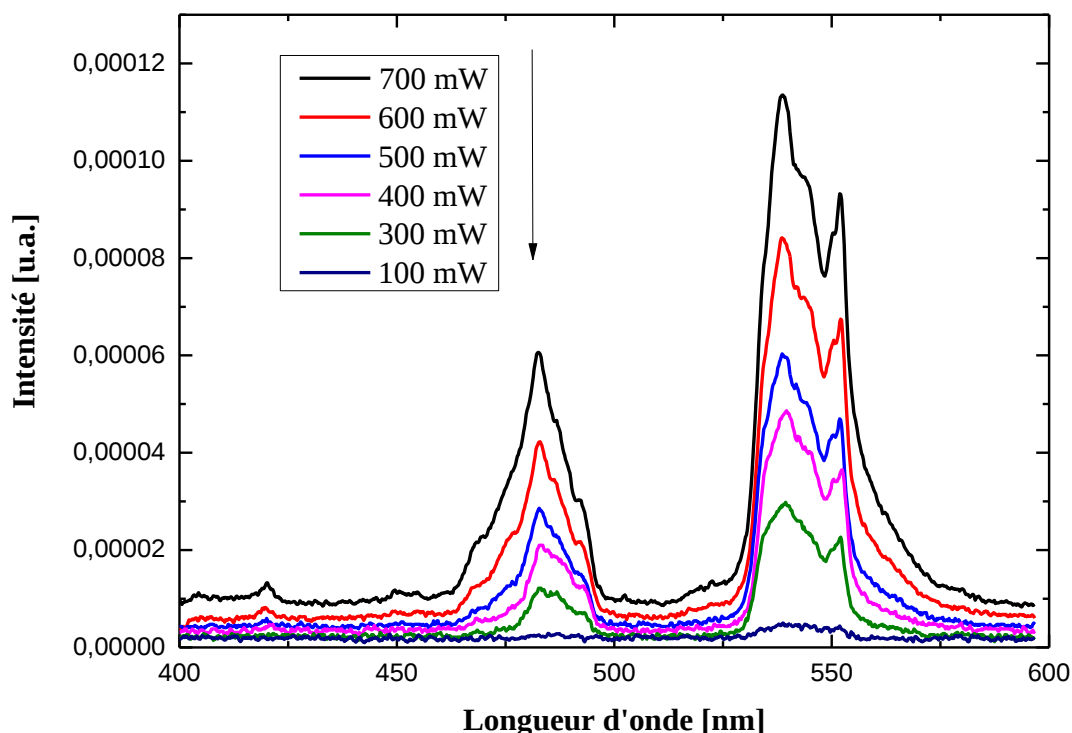


Figure IV.21 : Spectres de fluorescence de $\text{CdF}_2:\text{Tm}^{3+}$ (5%) en fonction de la puissance d'excitation à la longueur d'onde 768 nm

Nous avons tracé en échelle double logarithmique les intensités maximales de l'émission bleue des ions Tm^{3+} en fonction de la puissance de pompe en excitant le niveau $^3\text{H}_4$ avec une longueur d'onde de 768 nm (figure IV.22). Cette croissance de l'intensité est ajustée par une droite de pente **1.85**. Ceci traduit le fait que le niveau émetteur $^1\text{G}_4$ est peuplé par l'absorption successive de deux photons de pompe à partir du niveau $^3\text{H}_6$ conformément au même mécanisme de transfert d'énergie par up conversion qui a été élucidé pour le cas de la matrice SrF_2 précédemment étudiée(cf § IV. 1. 5. 3).

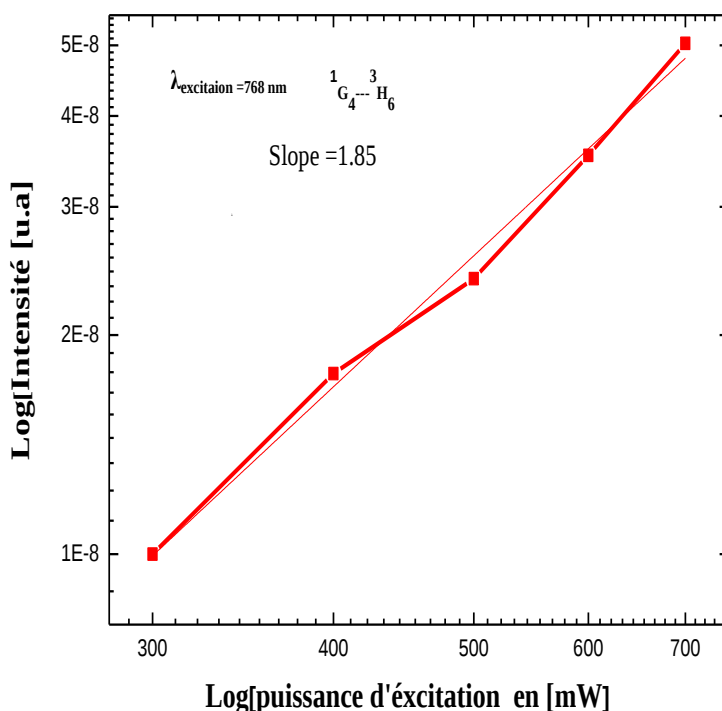


Figure IV.22 : Tracé en échelle double logarithmique de l'évolution de l'intensité de l'émission bleue en fonction de la puissance d'excitation

IV.2.3 Etude des déclins de fluorescence visible et proche infrarouge

a) Durée de vie de fluorescence du niveau visible 1G_4 des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2

Suite à une excitation du niveau 1G_4 avec la longueur d'onde 465 nm (correspondant au pied de la bande d'absorption de ce niveau), nous avons enregistré la courbe de déclin de la fluorescence rouge émanant du niveau 1G_4 qui est associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (Figure IV. 23). L'ajustement de cette courbe par une fonction double exponentielle permet d'obtenir une durée de fluorescence égale à 48 μs , valeur qui est en deçà de la valeur de la durée de vie de fluorescence du niveau 1G_4 pour une fluorescence bleue, généralement autour de 0.5 ms. Ceci se traduit par la présence de plusieurs types de désexcitations de ce niveau.

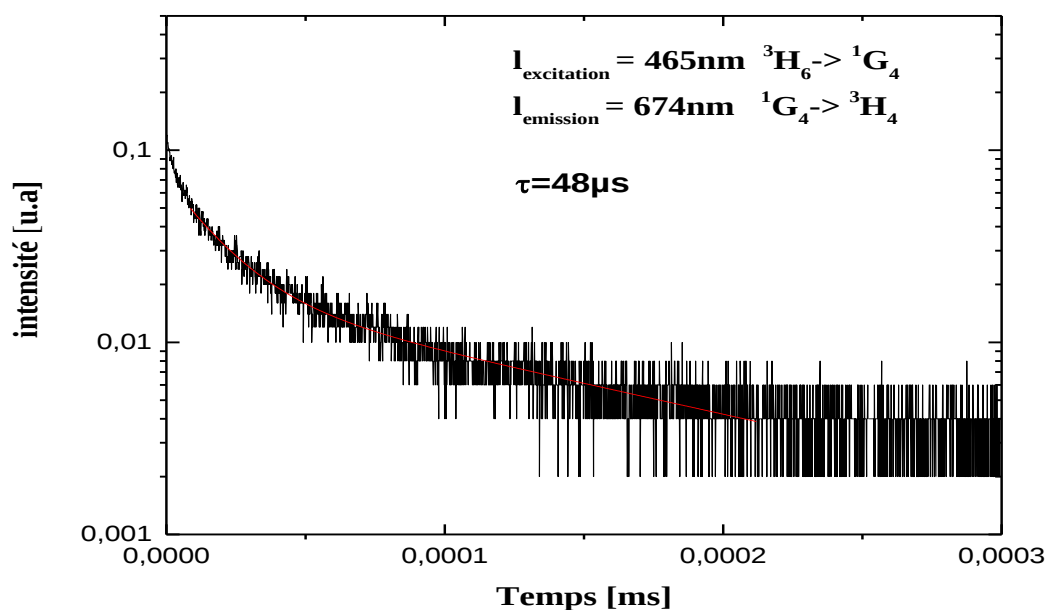


Figure IV.23 : Courbe de déclin de la fluorescence rouge émanant du niveau 1G_4 vers le niveau 3F_4

b) Durée de vie de fluorescence du niveau proche infrarouge 3F_4 des ions Tm^{3+} dopant la matrice cristalline CdF_2

Pareil que précédemment, nous avons enregistré la courbe de déclin de la fluorescence proche infrarouge émanant du niveau 3F_4 suite à une excitation Stokes du niveau 3H_4 avec la longueur d'onde 762 nm (Figure IV. 24).

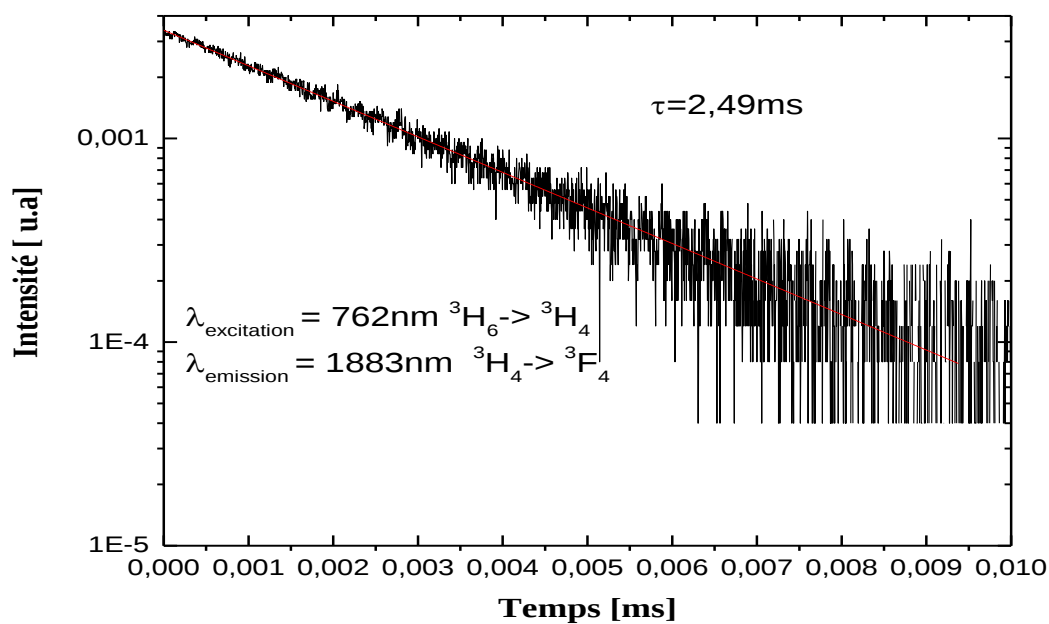


Figure IV.24: Courbe de déclin de la fluorescence infrarouge du niveau 3F_4 tracée en échelle semi-logarithmique

Ce déclin s'avère monoexponentiel avec une durée de vie de fluorescence de 2.49 ms. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans matrices cristallines moodopées par des ions Tm^{3+} .

Références

- [1] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, J. Chem. Phys. 50 (1969) 891.
- [2] C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, J. Lin, J. Phys. Chem. 114 (2010) 6928
- [3] C.K. Jørgensen, B.R. Judd, Mol. Phys. 8 (3) (1964) 281
- [4] PDF-2 database, Rel. International Center for Diffraction Data, PDF 86 (2005) 2418.
- [5] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4412.
- [6] N. Spector, R. Reisfeld, L. Boehm, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 49.
- [7] S. Yang, H. Xia, Y. Jiang, J. Zhang, Y. Shi, X. Gu, J. Zhang, Y. Zhang, H. Jiang, B. Chen, J. AlloysCompd. 643 (2015) 1.
- [8] J.G. Yin, Y. Hang, X.H. He, L.H. Zhang, C.C. Zhao, E. Ma, J. Gong, P.G. Zhang, Laser Phys. 22 (2012) 609.
- [9] K. Labbaci, M. Diaf, Phys. Scripta 75 (2007) 327.
- [10] J. Hong, L. Zhang, M. Xu, Y. Hang, Infrared Phys. Technol. 82 (2017) 50.
- [11] S. Qi-guo, X. Hai-ping, T. Qing-yang, H. Shi-nan, Z. Jian-li, C. Bao-jiu, Optoelectron. Lett. 13 (2017) 3.
- [12] D.P. Van, V.P. Tuyen, V.X. Quang, N.T. Thanh, V. T Thai Ha, N.M. Khaidukov,
- [13] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C.W. Trussell, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2041.
- [14] M.A. Mondragon, J. Garcia, M.W.A. Sibley, C.A. Hunt, J. Solid State Chem. 76 (1988) 368.
- [15] M. Diaf, A. Braud, C. Labbé, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé, M. Thuau, Can. J. Phys. 77 (1999) 693.
- [16] R. Reisfeld , I. Boehm, Chemical Physics Letters, 49 (1977) 49

- [17] J.J. Owen, PhD Thesis, University of California, Santa Barbara CA, 1995.
- [18] A.N. Meza-Rocha, A. Speghini, R. Lozada-Morales, U. Caldino, *Opt. Mater.* 58 (2016) 183.
- [19] B. Richards, S. Shen, A. Jha, Y. Tsang, D. Binks, *Optical Society of America* 300 (2007) 2140.
- [20] H. Zhang, T. Jia, X. Shang, S. Zhang, Z. Sun, J. Qiu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25905.
- [21] B. Richards, S. Shen, A. Jha¹, Y. Tsang, D. Binks, *Optical Society of America* 15 (2007) 6546.
- [22] A.K. Soni, V.K. Rai, *Proceedings of International Conference on Condensed Matter Physics* 1665 (2015) 100010.
- [23] W.C. Wang, J. Yuan, X.Y. Liu, D.D. Chen, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 404 (2014) 19.
- [24] K. Veselsk, J. Šulc, H. Jelinkova, M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, A. N. Nakladov, *Laser Phys. Lett.* 17 (2020), 025802.
- [25] R. Soulard, J.L. Doualan, A. Braud, M. Salhi, A. Benayad, G. Brasse, A. Hideur, A. Tyazhev, R. Moncorgé, P. Camy, *Opt. Mater.* 72 (2017) 578.
- [26] M. Chen, P. Loiko, J.M. Serres, S. Veronesi, M. Tonelli, M. Aguilo, F. Díaz, S. Y. Choi, J.E. Bae, F. Rotermund, S. Dai, Z. Chen, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, *J. Alloys Compd.* 813 (2020) 152176.
- [27] Y. Wang, S. Wang, J. Wang, Z. Zhang, Z. Zhang, R. Liu, Y. Zu, J. Liu, L. Su, *Optic Express* 28 (5) (2020) 6684.
- [28] A. Sottile, E. Damiano, M. Rabe, R. Bertram, D. Klimm, M. Tonelli, *Optic Express* 26 (5) (2018) 5368.
- [29] A.A. Lyapin, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, A.V. Malov, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1859.
- [30] Z. Zhang, X. Gao, J. Wang, C. Zhang, J. Liu, L. Su, *Optic Lett.* 43 (17) (2018) 4300.

- [31] J. Hong, L. Zhang, M. Xu, Y. Hang, *Infrared Phys. Technol.* 82 (2017) 50.
- [32] S. Qi-Guo, X. Hai-Ping, T. Qing-Yang, H. Shi-Nan, C. Jian-Li, C. Bao-Jiu, *Optoelectron. Lett.* 133 (2017) 3.
- [33] K. Han, P. Zhang, S. Wang, Y. Guo¹, D. Zhou, F. Yu, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1.
- [34] B.M. Walsh, N.P. Barnes, D.J. Reichle, S. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5344.
- [35] Q. Liu, Y. Tian, B. Li, C. Wang, F. Huang, X. Jing, J. Zhang, S. Xu, *J. Lumin.* 190 (2017) 76.
- [36] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari, *Opt. Mater.* 21 (2003) 743.
- [37] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, *J. Alloys Compd.* 300–301 (2000) 123.
- [38] J.W. Stouwdam, C.J.M. Frank van Veggel, *Nano Lett.* 2 (2002) 733.
- [39] AF .Henriques Librantz, L. Gomes, Lilia CoronatoCourrol, Izilda M Ranieri, S. LíciaBaldochi, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 1–10, 113503.
- [40] D. Przybylska, A. Ekner-Grzyb, Bartosz F. Grze’skowiak, T. Grzyb, *Sci. Rep.* 9 (8669) (2019) 1–12.

Conclusion générale

La présente thèse de Doctorat a pour objectif principal l'étude des propriétés optiques des ions luminescents Tm^{3+} dopant les matrices cristallines isostructurales SrF_2 et CdF_2 . Les ions Tm^{3+} sont insérés avec les concentrations respectives de 2 et 5%. Les deux matrices hôtes sont synthétisées à l'état monocristallin par la technique de Bridgman–Stockbarger sous atmosphère contrôlée. Les cristaux « tirés » ont la forme cylindrique et sont pointus par le bas épousant la forme du creuset en graphite vitreux. Ils sont de bonnes qualités optiques. Lorsqu'elles sont examinées en lumière polarisée, ils sont exempts de fractures et de macles et donnent l'aspect d'une très bonne transparence. L'analyse par diffraction de rayons X confirme la structure cubique de type fluorite de ces deux composés, ce qui nous a permis de calculer leurs paramètres de mailles lorsqu'ils sont dopés. Le premier travail spectroscopique consiste à enregistrer le spectre d'absorption dans un large domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet (UV) jusqu'au proche infrarouge (PIR) qui dans ce cas précis couvre la gamme 200-2200 nm. Les spectres respectifs sont formés de bandes d'absorption très fines dans le domaine UV-Visible (~ 30 nm) et relativement larges dans le domaine PIR (~ 200 -300 nm). Nous avons exploité les spectres des deux matrices au moyen de la théorie semi-empirique de Judd-Ofelt (JO). Du moment que nous disposons de la relation de dispersion $n(\lambda)$ des deux matrices et de la bonne qualité des spectres enregistrés (presque sans absorption de la matrice dans la partie UV), les trois paramètres d'intensité phénoménologique Ω_t ($t = 2, 4, 6$) sont obtenus avec un bon ajustement par la méthode de 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 des ions Tm^{3+} . Les durées de vie radiatives des trois principaux niveaux émetteurs à savoir $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4$ et $^1\text{G}_4$ dans les deux matrices sont calculées avec des temps longs et de forts rapports de branchement, ce qui suggère d'exploiter les émissions de ces niveaux dans des applications lasers. Les spectres d'excitation respectifs des deux échantillons qui sont semblables au spectre d'absorption dans le domaine UV-visible montrent que l'émission bleue observée vers 450 nm et correspondant à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ pourrait être excitée aussi bien avec une longueur d'onde de 257 nm ou 353 nm. Mais l'émission bleue associée à la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (~ 480 nm) n'est observée que sous une excitation de 800 nm via un mécanisme d'absorption à deux photons. De plus, la bande d'émission infrarouge (~ 1800 nm) est facilement obtenue sous une excitation

infrarouge de 800 nm avec une section efficace d'émission relativement élevée, un décalage Stokes important et un bas paramètre de gain optique. Une telle émission est également très avantageuse par le phénomène de transfert d'énergie par relaxation croisée qui s'opère entre ions Tm^{3+} . Les deux matrices hôtes étudiées sont potentiellement adaptées aux émissions bleues et infrarouges et en raison de leurs faibles énergies de phonons pourrait permettre une émission laser up conversion via des ions sensibilisateurs appropriés tels que les ions Yb^{3+} .