



HAL
open science

**Matériaux dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} pour laser UV
accordable tout-solide : croissance cristalline,
spectroscopie dans les états excités, fonctionnement laser**

Mathieu Laroche

► **To cite this version:**

Mathieu Laroche. Matériaux dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} pour laser UV accordable tout-solide : croissance cristalline, spectroscopie dans les états excités, fonctionnement laser. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2001. Français. NNT: . tel-00009736

HAL Id: tel-00009736

<https://theses.hal.science/tel-00009736>

Submitted on 11 Jul 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE de CAEN / BASSE-NORMANDIE

THESE

présentée

à l'U.F.R. des SCIENCES

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité Milieux Dilués

et

Optique Fondamentale

par

Mathieu LAROCHE

*Matériaux dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} pour laser UV accordable tout-solide :
croissance cristalline, spectroscopie dans les états excités,
fonctionnement laser*

Soutenue le 14 Septembre 2001, devant le jury composé de :

Mr VIVIEN Daniel, Professeur (Univ. Paris VI)

Rapporteur

Mr PETITE Guillaume, Ingénieur CEA (Ecole Polytechnique, Palaiseau) *Rapporteur*

Mr POCHOLLE Jean-Paul, Ingénieur (THALES-Laser, Corbeville)

Mr BETTINELLI Marco, Professeur (Univ. Vérone)

Mr GIRARD Sylvain, Maître de conférence (ISMRA, Caen)

Mr MONCORGE Richard, Professeur (Univ. Caen)

A ma Famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Matériaux et Instrumentation Laser (MIL) du Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL). Je remercie Messieurs les directeurs M. Chantepie et J.P. Grandin de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans d'aussi bonnes conditions.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Richard Moncorgé qui a dirigé ce travail de doctorat pendant trois ans, toujours avec enthousiasme. C'est probablement grâce à son dynamisme et à sa disponibilité que cette thèse a pu voir le jour.

Je suis très reconnaissant à Messieurs D. Vivien et G. Petite d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je suis également très honoré d'avoir pu compter Monsieur J.P. Pocholle comme membre du jury et je l'en remercie.

Je tiens à remercier Monsieur M. Bettinelli qui a également accepté de faire parti de ce jury de thèse mais qui a aussi participé à ce travail à plusieurs reprises. Son aide et ses conseils m'ont été très précieux durant ces trois ans, ce fut un plaisir de travailler avec lui.

Ce travail de doctorat ne serait pas non plus ce qu'il est sans le concours de Monsieur J. Margerie. Je tiens à lui adresser tous mes remerciements pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique et pour l'aide précieuse qu'il a pu m'apporter.

Je remercie également M. Thuau pour sa bonne humeur et les connaissances scientifiques qu'il a su me faire partager ainsi que J.L. Doualan pour l'aide et les conseils dont il m'a fait bénéficier à plusieurs reprises.

Sylvain Girard a suivi ce travail de thèse pendant trois ans, toujours avec beaucoup de patience... Je suis en admiration devant son honnêteté intellectuelle et ses qualités humaines. Pour tout ce que j'ai appris à ses cotés, pour ses encouragements dans les moments les plus difficiles, je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire, entre autre, Bernard Rocher pour son aide précieuse en cristallogénèse, A. Lepoutre, R. Vicquelin, P. Leprince et T. Been pour leur aide technique, Brigitte Rocher et Nicole Viargues pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je remercie également Cédric et Pierre-Yves (PYT) pour leur bonne humeur et leur soutien pendant ces trois années ainsi que tous les autres thésards du CIRIL et des autres laboratoires de l'ISMRA.

Merci également à Frédéric, entre autre pour ses conseils en informatique et en électronique.

Ce sujet a donné lieu à de nombreuses collaborations notamment avec le Clarendon Laboratory de l'Université d'Oxford et je tiens à remercier à cette occasion D.W. Coutts et A.J.S. McGonigle.

Je remercie également nos collègues des Universités de Lyon et de St Etienne ainsi que ceux de l'Université d'Etat de Kazan (Russie), notamment V. Semashko et R. Abdulsabirov.

Je tiens enfin à remercier A. Hairie du LERMAT de Caen pour son aide dans la compréhension de la structure de bande des matériaux.

SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	<i>1</i>
---------------------------	----------

Chapitre I : Croissance cristalline et Propriétés optiques générales des matériaux dopés Ce^{3+} et Pr^{3+}

A. Les matrices d'accueil	7
A.1. Intérêt des matériaux étudiés	7
A.2. Cristallogenèse des fluorures par la méthode Czochralski	10
A.2.a. Préparation des produits de synthèse.....	10
A.2.b. Tirage par la méthode Czochralski	11
A.3. Caractéristiques optiques et structurales des matériaux	15
A.3.a. Matrices synthétisées au laboratoire.....	15
A.3.b. Les autres matrices.....	17
B. Les ions actifs Ce^{3+} et Pr^{3+}	20
B.1. Hamiltonien de l'ion libre.....	21
B.2. Action de l'environnement cristallin.....	22
B.2.a. Théorie du champ cristallin	22
B.2.b. Levée de dégénérescence par action du champ cristallin	24
B.3. Niveaux d'énergie des ions	27
B.3.a. Positions des niveaux d'énergie de configurations $4f^n$ des ions Ce^{3+} et Pr^{3+}	27
B.3.b. Positions des niveaux d'énergie de configurations $4f^{n-1}5d^1$	30
B.3.c. Prédictions théoriques des niveaux d'énergie $4f^{n-1}5d^1$ les plus bas	35
B.4. Transitions dipolaires électriques $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$	37
B.4.a. Caractéristiques des transitions interconfigurationnelles $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$	37
B.4.b. Règles de sélection pour une symétrie locale avec un axe d'ordre 4.....	40
C. Position des niveaux des ions actifs dans la bande interdite	43

Chapitre II : Lasers $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$: étude expérimentale et modélisation

A. Etat de l'art.....	47
A.1. Données spectroscopiques	47
A.2. Performances laser.....	48
A.1.a. Cas de $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$	48
A.1.b. Cas de $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$	49
A.1.c. Autres cristaux laser dopés Ce^{3+}	50
A.3. Pertes optiques par absorption dans l'état excité et formation de centres colorés	51
B. Etude du laser $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$	54
B.1. Description du montage utilisé	54
B.1.a. Le laser de pompage $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$	54
B.1.b. Le laser $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$	58
B.2. Performances obtenues	60
B.2.a. Seuils et Rendements.....	60
B.2.b. Accordabilité en longueur d'onde et effets de polarisation	63
B.2.c. Effets thermiques.....	68
C. Mesures de gain dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$	72
C.1. Résultats obtenus avec $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$	74
C.2. Résultats obtenus avec $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$	77
C.3. Comparaison des matériaux.....	78
D. Pertes induites par le rayonnement de pompage.....	80
D.1. Dispositif expérimental de mesure de pertes	80
D.2. Etude et caractérisation des pertes	81
D.2.a. Résultats obtenus avec $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$	81
D.2.b. Résultats obtenus avec $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$	84
D.3. Conclusion	86
E. Simulation numérique du gain.....	87
E.1. Principe des calculs.....	87
E.2. Résultats et évaluation des pertes.....	90
E.3. Amplificateur $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$	94
E.3.a. Amplification laser en régime non linéaire.....	94
E.3.b. Choix de la configuration d'amplification	96
E.3.c. Comparaison des méthodes de calcul	97

E.3.d. Simulation d'un système amplificateur en simple passage à haute énergie	100
F. Modélisation de la cavité laser LLF:Ce³⁺	105
F.1. Présentation	105
F.2. Pertes et rendements	106
G. Résumé du chapitre II	110

Chapitre III : Investigation théorique et expérimentale des niveaux d'énergie 4f5d et des absorptions dans les états excités de l'ion Pr³⁺ en vue d'un pompage optique par étapes 4f² → 4f² → 4f5d

A. Spectroscopie d'absorption dans l'état excité (AEE)	113
A.1. Introduction	113
A.2. Montage d'absorption dans l'état excité	116
A.2.a. Objectifs et contraintes techniques	116
A.2.b. Description du montage d'AEE	118
A.2.c. Utilisation d'une sonde impulsionnelle	120
A.2.d. Spectres d'AEE à basse température	121
A.2.e. Etalonnage des spectres d'AEE	121
A.3. Spectres d'AEE des différents matériaux KY ₃ F ₁₀ , LiYF ₄ , BaY ₂ F ₈ et YPO ₄ dopés Pr ³⁺	124
A.3.a. Discussion des résultats obtenus à température ambiante	127
A.3.b. Discussion des résultats obtenus à basse température	129
B. Calculs des niveaux d'énergie des configurations 4f² et 4f5d et simulation des spectres 4f² → 4f5d	131
B.1. Fondements théoriques	131
B.1.a. Interaction électrostatique	132
B.1.b. Couplage spin-orbite	132
B.1.c. Couplage avec le champ cristallin	133
B.1.d. Calcul des énergies et des fonctions propres	134
B.1.e. Calcul des intensités des transitions optiques 4f ² → 4f5d	134
B.2. Ajustement des paramètres de champ cristallin à partir des spectres d'AEE et identification des niveaux 4f5d	137
B.2.a. Choix des paramètres	137
B.2.b. Procédure d'ajustement et résultats des calculs	139
B.3. Comparaison des spectres d'AEE expérimentaux et théoriques	143

B.3.a. Spectres d'AEE de $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$	143
B.3.b. Spectres d'AEE de $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$	147
B.3.c. Spectres d'AEE de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$	149
B.4. Comparaison des spectres d'émission expérimentaux et théoriques	151
B.4.a. Spectres d'émission de $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$	151
B.4.b. Spectres d'émission de $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$	152
B.4.c. Spectres d'émission de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$	153
B.5. Discussion des résultats	154
B.5.a. Intérêt des calculs de champ cristallin	154
B.5.b. Structure de la configuration 4f5d	155
C. Résumé et conclusion	160

Chapitre IV : Nouveaux matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} et potentialité du transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$

A. Introduction	163
A.1. Etat de l'art	163
A.2. Choix des matériaux étudiés	165
B. Processus d'excitation et d'émission dans les matériaux monodopés	167
B.1. Excitation directe des matériaux dopés Ce^{3+}	167
B.2. Pompage par étapes des matériaux dopés Pr^{3+}	170
B.2.a. Choix des longueurs d'onde d'excitation	170
B.2.b. Résultats expérimentaux	173
B.2.c. Evaluation théoriques des rendements de pompage	175
C. Transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	181
C.1. Eléments de théorie	181
C.1.a. Approche microscopique	182
C.1.b. Approche macroscopique	183
C.2. Résultats expérimentaux	185
C.3. Comparaison des rendements théoriques et expérimentaux	187
D. Phénomènes de solarisation	189
D.1. Dynamique des centres colorés	189
D.2. Spectres d'absorption des centres colorés	191

D.3. Codopage avec l'ion Yb ³⁺	196
E. Mesures de gain et conclusion	198
E.1. Matériaux dopés Ce ³⁺	198
E.2. Matériaux dopés Pr ³⁺	201
E.3. Conclusion	202
<i>Conclusion</i>	205
<i>Annexe</i>	209

Introduction

Les sources laser à solides accordables dans le domaine UV sont déjà ou seront bientôt utilisées dans de nombreuses applications technologiques et scientifiques. Il s'agit par exemple des sciences de l'environnement avec la détection de polluants industriels ou d'espèces biologiques dans l'atmosphère ou la mesure et le contrôle de divers paramètres climatiques. Il s'agit également d'applications dans le domaine médical, par exemple en ophtalmologie avec le remodelage de la cornée, ou dans celui des biotechnologies pour lequel des sources laser à large bande utilisées dans la production d'impulsions brèves peuvent être mises à profit dans le suivi de phénomènes rapides à l'échelle moléculaire. Ces sources lasers UV peuvent enfin jouer un rôle très important dans les domaines de la photolithographie, du traitement des matériaux, avec par exemple le dépôt de films minces par ablation laser, et dans celui de l'information.

Pour certaines applications telles que le stockage de l'information à haute densité, la compacité et l'efficacité priment sur les fortes puissances ou les fortes énergies. Il est alors vraisemblable que les diodes lasers fabriquées par exemple à partir des fameux semi-conducteurs III-N à large bande interdite dominant ce marché. Néanmoins, la plupart des autres applications nécessitent l'utilisation de systèmes qui soient à la fois compacts, efficaces, fiables et capables de délivrer des impulsions laser relativement intenses. Dans ce but, des efforts considérables ont été et sont encore consacrés au développement de certains lasers à excimères tel que le laser ArF à $\lambda = 193$ nm, en particulier pour l'application médicale et la photolithographie, mais des efforts encore plus importants sont actuellement consacrés au développement de diverses sources laser solides émettant dans le domaine UV combinant diodes laser à semi-conducteurs, matériaux laser dopés par des ions de terres rares ou des ions de transition du groupe du fer et cristaux non-linéaires. C'est le cas des systèmes laser à longueur d'onde fixe YAG:Nd³⁺ (pompés par diodes) triplés, quadruplés, voire quintuplés en fréquence pour atteindre des rayonnements à $\lambda = 355, 266$ et 213 nm. C'est aussi le cas des systèmes laser accordables (nano- ou femtosecondes) Saphir:Ti (pompés par laser YAG:Nd³⁺ ou YVO₄:Nd³⁺ pompé par diodes et doublé en fréquence), LiCAF:Cr³⁺ (pompés par diodes) ou YAG:Nd³⁺ (pompés par diodes) triplés en fréquence et associés à un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique), dont on transforme le rayonnement par doublage et/ou mélange de fréquences. Cependant, si la première solution (laser à fréquence fixe) permet d'ores et déjà d'obtenir des rayonnements laser UV intenses d'excellente qualité et à un coût relativement modeste, il n'en est pas de même pour les autres, l'accordabilité étant

obtenue au prix de rendement, de qualité de faisceaux, de souplesse d'emploi plutôt médiocres et à un coût généralement très élevé.

C'est la raison pour laquelle des sources laser UV accordables reposant sur les émissions interconfigurationnelles à larges bandes $5d \rightarrow 4f$ de matériaux dopés par des ions de terre rare tel que l'ion Ce^{3+} trouvent tout leur intérêt. Ces matériaux permettent en effet d'envisager des systèmes laser à la fois efficaces, fiables, compacts, faciles d'emploi et de coût beaucoup plus raisonnable. D'autre part, grâce à leurs émissions en bandes larges, ils peuvent être utilisés eux-mêmes comme amplificateurs d'impulsions brèves. De telles sources lasers sont donc susceptibles de constituer une alternative intéressante aux autres systèmes pour de nombreuses applications. On peut alors se demander pourquoi ce type de sources n'a été vraiment envisagé sérieusement que depuis une dizaine d'années, en particulier avec la découverte du cristal laser $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ (ou LiCAF) [Dubinskii, 1993]. C'est parce que les premiers essais tentés dès la fin des années 70 avec $LiYF_4:Ce^{3+}$ (ou YLF) [Ehrlich, 1979] puis $LaF_3:Ce^{3+}$ [Ehrlich, 1980] s'étaient révélés très décevants avec des rendements extrêmement faibles et une dégradation photochimique (solarisation) très marquée des matériaux en présence de rayonnement UV due à la formation de centres colorés. La découverte du cristal laser $LiCAF:Ce^{3+}$ et de ses performances tout à fait exceptionnelles (rendement de 30 à 40 %, accordabilité continue entre 285 et 315 nm [Marshall, 1994], [Pinto, 1994]) a donc été une étape importante dans cette recherche. Elle a eu le mérite de montrer tout l'intérêt de ce type de laser mais surtout comment à partir d'une compréhension très approfondie des propriétés optiques du matériau, telle que l'absorption dans l'état excité des ions en fonction de la polarisation [Marshall, 1994] [Bayramian, 1996], on pouvait en déduire les conditions optimales de fonctionnement et obtenir des améliorations spectaculaires des performances laser. Elle a également montré toute l'importance de la structure du matériau et du soin qu'il fallait apporter à la cristallogénèse [Bayramian, 1996], surtout lorsqu'il s'agit de matériaux devant être soumis à de forts rayonnements UV.

La découverte du $LiCAF:Ce^{3+}$ a enfin relancé la recherche dans ce domaine en suscitant d'abord un réexamen des systèmes qui avaient peut-être été abandonnés trop hâtivement, et c'est le cas du $YLF:Ce^{3+}$ [Sarukura, 1995] mais surtout de son isomorphe $LLF:Ce^{3+}$ ($LiLuF_4$) [Rambaldi, 1998]. Elle a suscité enfin l'exploration des possibilités offertes par d'autres ions de terres rares tels que les ions Pr^{3+} et Nd^{3+} , lesquels se caractérisent également par des émissions en bandes larges dans des domaines de longueurs d'onde très complémentaires de ceux offerts par l'ion Ce^{3+} allant de l'UV jusque dans le VUV, sachant

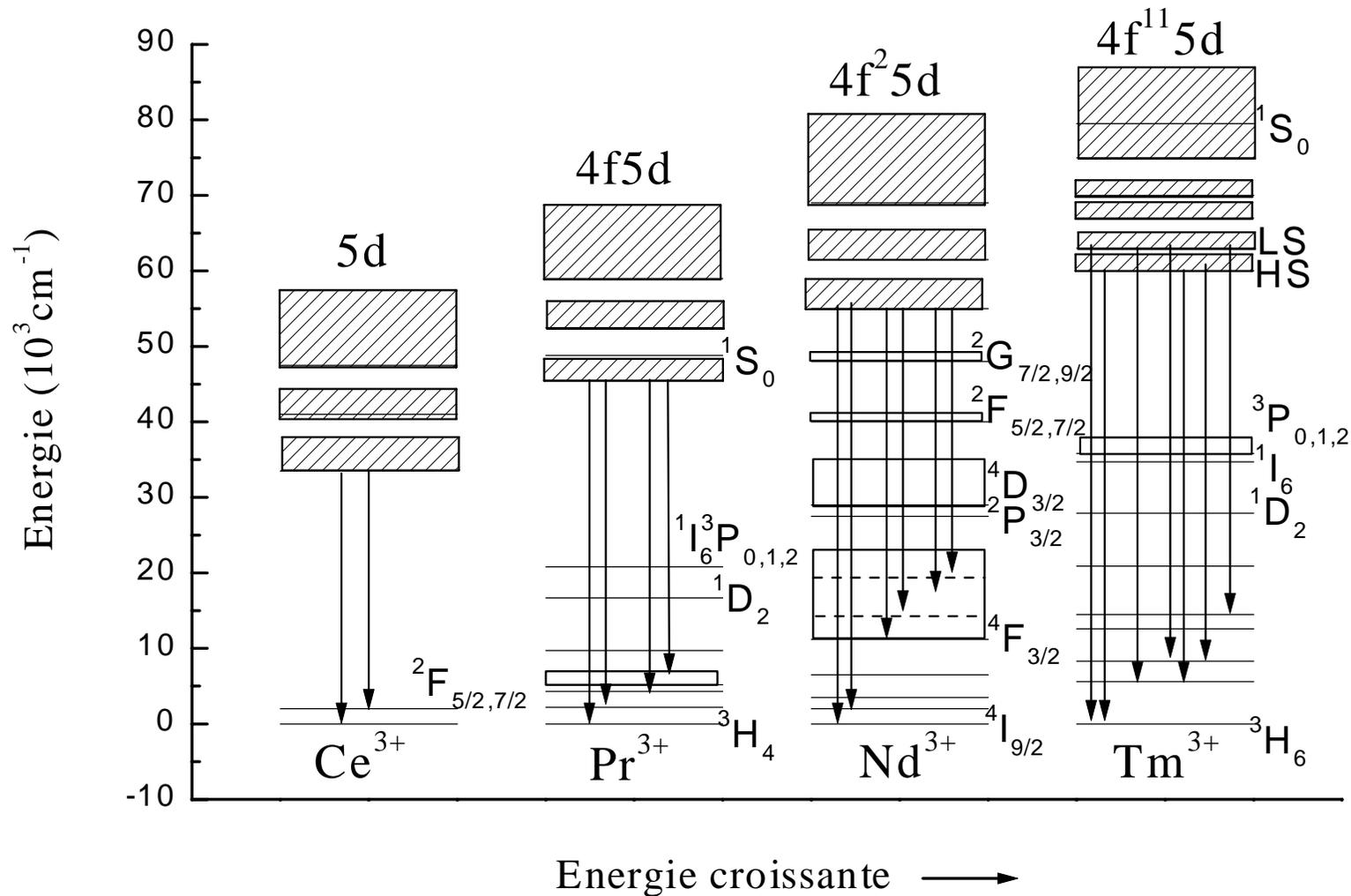
toutefois que les résultats obtenus jusqu'à maintenant sont de nouveau assez décevants puisque seul un cristal dopé Nd^{3+} , i.e. $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$, a conduit à un réel effet laser [Waynant, 1985] [Dubinskii, 1992], ceci à $\lambda = 172$ nm, ce qui, malgré des performances très médiocres, constitue un record dans le domaine des systèmes laser à solides. Plusieurs essais ont été effectués avec des matériaux dopés Pr^{3+} en utilisant en particulier des techniques pompe-sonde pour mesurer du gain à certaines longueurs d'onde en pompage direct [Lawson, 1993]. Or, à part un résultat très « timide » signalé par Aull et Jenssen [1986] dans le cas d'une elpasolite dopée Pr^{3+} , aucun de ces essais n'a été positif, en particulier, et de nouveau, à cause des phénomènes de solarisation apparaissant sous pompage UV intense. Des études plus approfondies tant au niveau de la spectroscopie que de la cristallogenèse se sont donc révélées nécessaires.

Le but de cette thèse est donc non seulement de caractériser plus finement et d'exploiter les performances laser de systèmes tels que $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, ce que nous ferons au chapitre II, mais aussi d'explorer de nouvelles possibilités mettant en jeu plus particulièrement l'ion Pr^{3+} .

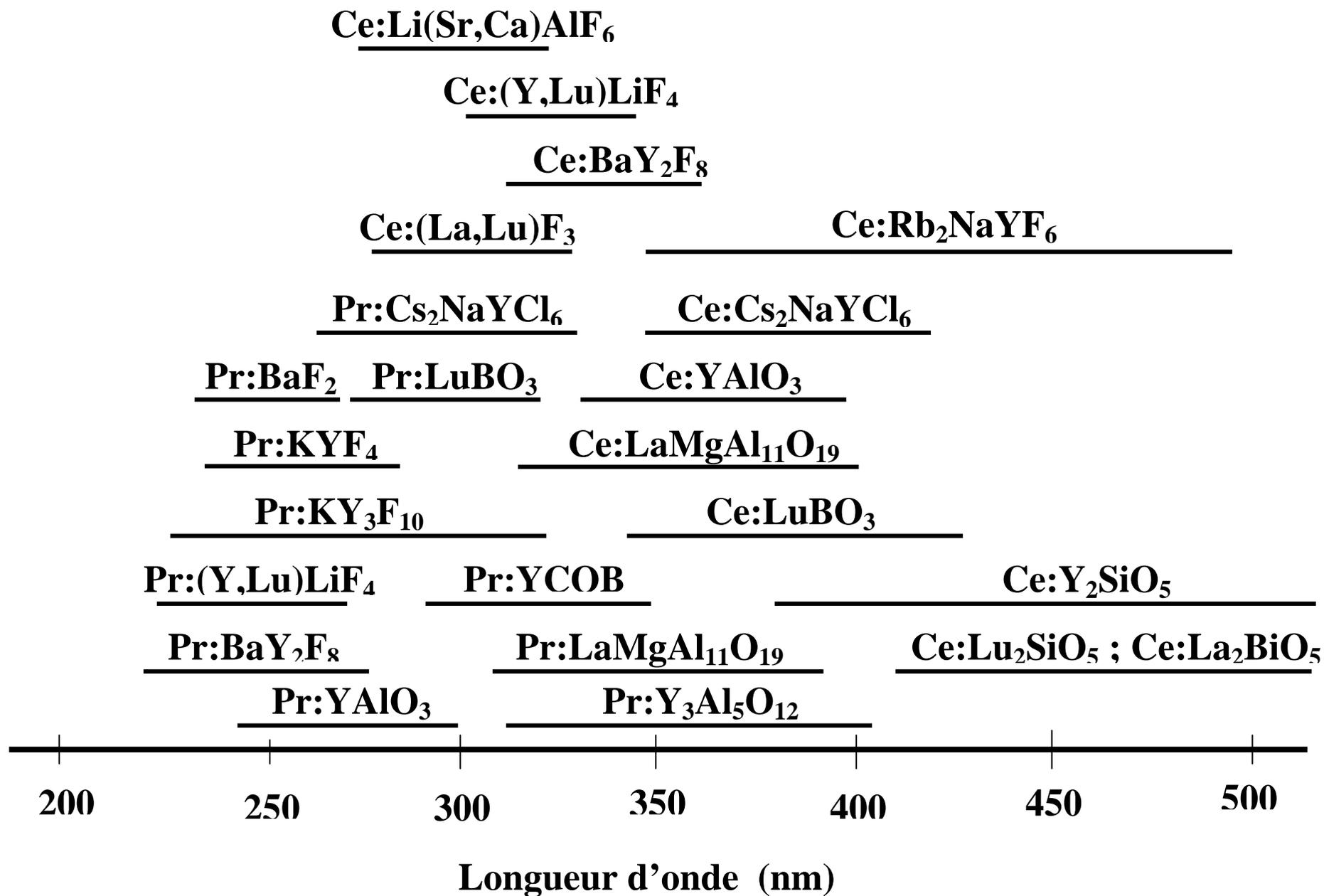
L'ion Pr^{3+} se caractérise en effet par des transitions UV interconfigurationnelles de type $4f5d \leftrightarrow 4f^2$ mais aussi, contrairement à l'ion Ce^{3+} , par des transitions intraconfigurationnelles $4f^2 \leftrightarrow 4f^2$ dans les domaines visible et proche-infrarouge. Il est donc tout à fait envisageable d'exciter ces ions en les pompant par étapes à l'aide de photons UV-visible moins « solarisants » que les photons UV utilisés en pompage direct ($\lambda < 215$ nm), par exemple par l'intermédiaire des niveaux $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_{0,1,2}$, $^1\text{I}_6$ de ces ions (voir Figure ci-après). C'est ce qui est examiné plus particulièrement dans le Chapitre III et dans une partie du Chapitre IV.

Il était également souhaitable d'examiner bien sûr de nouveaux matériaux dopés Ce^{3+} mais aussi d'explorer, suite à l'étude précédente, ceci dans le cas de matériaux codopés (Ce^{3+} , Pr^{3+}), la possibilité de pomper les niveaux émetteurs UV de l'ion Ce^{3+} suite à un pompage par étapes de l'ion Pr^{3+} (toujours à l'aide de photons UV-visible moins solarisants) et du transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Cette étude fait l'objet du Chapitre IV.

Le Chapitre I commencera quant à lui par une description des matériaux étudiés et plus particulièrement de ceux fabriqués au laboratoire et par une présentation générale des propriétés spectroscopiques des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} dans ce type de matériaux.



Niveaux d'énergie des configurations électroniques fondamentales et premières excitées $[\text{Xe}]4f^n$ et $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d$ des ions Ce^{3+} (n=1), Pr^{3+} (n=2), Nd^{3+} (n=3) et Tm^{3+} (n=4) et principales transitions UV-VUV



Domaines d'émission UV-VISIBLE de quelques matériaux dopés Ce³⁺ ou Pr³⁺

Chapitre I

*Croissance cristalline et Propriétés
optiques générales des matériaux
dopés Ce^{3+} et Pr^{3+}*

A. Les matrices d'accueil

A.1. Intérêt des matériaux étudiés

Les matériaux monocristallins dopés avec des ions de transition du groupe du fer, avec des ions lanthanides ou actinides sont depuis longtemps reconnus comme étant des milieux amplificateurs possédant de très nombreux avantages : robustesse, facilité de mise en œuvre, fonctionnement sous différents régimes dynamiques etc... Ces avantages ont été réellement renforcés par l'apparition de diodes laser de puissance pour le pompage optique avec des rendements électrique/optique très supérieurs à celui des lampes et des effets thermiques considérablement réduits. Cependant, malgré cet engouement général pour l'utilisation de matériaux laser solides, peu de matrices cristallines ont trouvé un intérêt pour la fabrication de source laser.

Parmi les principales familles de matériaux laser développés, les monocristaux de fluorures occupent une place particulière en raison des propriétés singulières qui les caractérisent:

- largeur importante de bande interdite, donc transparence étendue dans le domaine UV,
- indices de réfraction linéaires et non-linéaires réduits,
- énergie maximale de phonon réduite ($\hbar\omega_{\max} \leq 600 \text{ cm}^{-1}$), ce qui entraîne une transparence étendue dans l'infrarouge moyen jusqu'à $10 \mu\text{m}$,
- température de fusion $T \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui entraîne des coûts de synthèse plus faibles que dans le cas des oxydes bien que la synthèse soit plus délicate compte tenu des contraintes liées à la pureté des produits chimiques à utiliser.

Leur transparence étendue dans l'UV rend également ces matériaux très intéressants pour la fabrication d'éléments d'optique (lentilles, fenêtre...). En particulier, l'utilisation de laser à excimères, très répandus dans le milieu industriel, nécessite l'utilisation d'optiques transparentes dans le VUV jusqu'à des longueurs d'onde proches de 160 nm , domaine spectral où les monocristaux de fluorures sont plus performants que la silice.

Les cristaux de fluorures dopés avec des ions de terres rares sont également étudiés pour leurs propriétés optiques. Les fluorures dopés Ce^{3+} sont par exemple des candidats potentiels pour la fabrication de nouveaux scintillateurs pour la détection de rayons X ou γ ou même de neutrons [Combes, 1997].

Enfin, le développement récent de nouveaux matériaux photoluminescents absorbant dans le VUV et émettant dans le visible avec des rendements quantiques supérieurs à l'unité par « quantum cutting » est devenu nécessaire pour les nouveaux tubes luminescents sans mercure. Ces nouveaux phosphores seront probablement basés sur des fluorures dopés avec des ions de terres rares (Pr, Nd, Tm, Eu ...) [Wegh, 1999 a].

Depuis le début des années 70, de nombreuses études ont été consacrées à la croissance cristalline et à l'étude structurale des composés fluorés binaires ReLiF_4 , synthétisés à partir du système $\text{ReF}_3\text{-LiF}$ où $\text{Re} = \text{Eu-Lu, Y}$. Les diagrammes de phase sont bien connus [Thoma, 1961] [Thoma, 1970] et l'ensemble des composés de la famille des fluoroscheelites a été synthétisé avec succès.

LiYF_4 a été utilisé pour la première fois en 1969 dopé avec l'ion Nd^{3+} [Harmer, 1969] et s'est rapidement révélé comme un sérieux concurrent du YAG, en particulier en mode déclenché en raison du temps de vie long du niveau émetteur laser qui permet un stockage important de l'énergie mais aussi en raison de la longueur d'onde d'émission mieux adaptée aux amplificateurs à verres phosphate et silicate dopés Nd^{3+} .

Un autre matériau monocristallin à base de fluor, bien connu comme matériau laser lorsqu'il est dopé avec un ion de terre rare, est BaY_2F_8 apparu pour la première fois en 1971 [Johnson, 1971].

Ces matériaux constituent d'excellentes matrices d'accueil pour les ions terres rares trivalents car ces dopants utilisent le site de l'yttrium Y^{3+} , ce qui ne nécessite pas de compensation de charge et qui permet parfois, notamment pour les ions situés en fin de série (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}), des taux de dopage relativement importants.

Les matrices LiLuF_4 et KY_3F_{10} sont moins connues et les premiers travaux portant sur ces matériaux datent respectivement de 1986 [Kaminskii, 1986] et de 1987 [Abdulsabirov, 1987]. La matrice LiLuF_4 possède une structure isomorphe de celle de LiYF_4 . La seule différence est donc la présence de l'ion Lu^{3+} qui est un ion plus lourd et moins volumineux. Cette dernière caractéristique présente l'inconvénient d'augmenter la ségrégation en ions dopants lors de la synthèse, surtout avec des ions de terres rares volumineux comme l'ion Ce^{3+}

ou Pr^{3+} . Par contre, si l'on se réfère aux énergies d'ionisation des ions Y^{3+} et Lu^{3+} , $LiLuF_4$ posséderait une largeur de bande interdite plus élevée que $LiYF_4$, ce qui pourrait se révéler avantageux lors d'un fonctionnement laser UV.

La matrice KY_3F_{10} a été relativement peu étudiée malgré certains avantages indéniables tels que son isotropie optique (structure cubique) et sa facilité de synthèse mais il semble néanmoins difficile d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique.

Nous étudierons également aux chapitres III et IV deux oxydes monocristallins : YPO_4 et $LuPO_4$. Ces deux isomorphes sont particuliers par rapport aux autres oxydes en raison de leur champ cristallin relativement faible et de leur domaine de transparence étendu dans l'UV. Ils présentent de plus l'avantage de posséder une structure et une symétrie locale très proches de celles de $LiYF_4$, ce qui nous permettra de comparer les propriétés des transitions interconfigurationnelles $4f \leftrightarrow 5d$ dans le cas d'un dopage avec l'ion Pr^{3+} ou avec l'ion Ce^{3+} .

Enfin le chapitre IV sera l'occasion d'étudier des matériaux plus spécifiques tels que $KMgF_3$, KYF_4 ou Cs_2NaYCl_6 .

$KMgF_3$ est un matériau isotrope a priori intéressant en raison de son faible champ cristallin et donc d'un éclatement réduit des niveaux d'énergie de la configuration $4f^{n-1}5d^1$. Dans le cas du dopage avec l'ion Ce^{3+} , l'émission depuis les bandes $5d$ se situe dans un domaine spectral compris entre 260 et 290 nm, ce qui correspond à des niveaux d'énergies encore plus élevés que dans le cas du $LiCAF:Ce^{3+}$ [Francini, 1997].

La matrice KYF_4 possède une symétrie trigonale inhabituelle ainsi qu'un caractère multisite très marqué [Chai, 1993]. Les six sites potentiels pour l'ion dopant entraînent un élargissement inhomogène des transitions en absorption et en émission mais les propriétés observées les plus intéressantes sont les durées de vie élevées ainsi que l'énergie maximale de phonon relativement faible, ce qui réduit les désexcitations non-radiatives.

Les composés ternaires de type A_2BReCl_6 ($A, B =$ métal alcalin, $Re =$ terre rare) quant à eux ont été beaucoup plus étudiés car ces isomorphes possèdent une structure cubique très simple, idéale pour l'étude des interactions fondamentales dans un solide (spectroscopie Raman). Leur site octaédral parfait implique l'interdiction des transitions dipolaires électriques à l'intérieur de la configuration $4f^2$ et entraîne une augmentation générale des durées de vie radiatives. Ces matrices ont été utilisées pour étudier les phénomènes de désexcitation non-radiative, les transitions dipolaires magnétiques ainsi que les transferts

d'énergie entre les ions de terres rares. La famille des elpasolites chlorées possède également des énergies maximales de phonon très faibles [Luxbacher, 1995] de l'ordre de 275 cm^{-1} .

A.2. Cristallogenèse des fluorures par la méthode Czochralski

A.2.a. Préparation des produits de synthèse

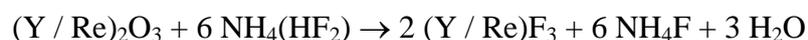
Exceptés KMgF_3 et certains échantillons de LiYF_4 et LiLuF_4 dopés par l'ion Ce^{3+} , le premier provenant de l'Institut des Matériaux de Tohoku (Japon) et les autres de l'Université du Maine (J.Y. Gesland), tous les cristaux de fluorures cités au paragraphe précédent ont été fabriqués au laboratoire à l'aide de la technique Czochralski. Il s'agit des matrices cristallines LiYF_4 , LiLuF_4 , KY_3F_{10} , BaY_2F_8 et KYF_4 , qu'elles soient monodopées ou codopées avec les ions Pr^{3+} ou Ce^{3+} ou codopées avec d'autres ions tels que Yb^{3+} .

Il s'agit donc de composés binaires $\text{LiF} - \text{YF}_3$, $\text{LuF} - \text{YF}_3$ ou $\text{KF} - \text{YF}_3$. Les deux fluorures alcalins LiF et KF sont disponibles commercialement avec des puretés suffisantes pour permettre la croissance de monocristaux de bonne qualité optique. Le fluorure YF_3 ainsi que les fluorures de terre rare ReF_3 ont par contre été obtenus par fluoration à partir des oxydes correspondants Re_2O_3 , sauf dans le cas du Ce^{3+} . En effet, les fluorures, dans des conditions de stockage normales, ont tendance à s'hydrolyser en présence de vapeur d'eau. La conséquence est la formation au cours de la synthèse d'ions hydroxyles OH^- , impuretés qui diminuent la qualité optique des échantillons et favorisent les effets de solarisation.

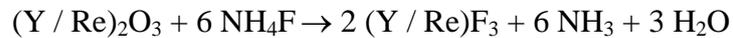
La technique utilisée pour la préparation des fluorures à partir des oxydes correspondants est basée sur les travaux de J.Y. Gesland [Gesland, 1984]. Nous ne rappellerons donc, dans ce mémoire, que les points les plus importants.

La fluoration s'effectue par réaction des oxydes Y_2O_3 ou Re_2O_3 avec l'hydrogénodifluorure d'ammonium $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ en bain fondu. La réaction complète nécessite deux étapes successives :

- à l'air ambiant et à une température d'environ 150°C , en creuset de platine ou de carbone vitreux (6 h):



• dans un four résistif, sous atmosphère d'argon et à une température proche de $T = 600^{\circ}C$ afin d'éliminer le NH_4F en excès et les dernières traces d'oxyde (1 h):



Ces deux étapes peuvent être également renouvelées une seconde fois en évitant cependant la pyrolyse complète lors de la première fluoration afin de protéger les produits de l'humidité de l'air. Ce procédé semble donner d'excellents résultats au niveau de la qualité optique des cristaux après tirage mais la reproductibilité reste à perfectionner.

A.2.b. Tirage par la méthode Czochralski

Le principe de cette méthode est relativement simple (Figure I.A.1) et permet d'obtenir des monocristaux de bonne qualité avec des vitesses de croissance supérieures à celles obtenues par la méthode de Bridgman. Les poudres de fluorures sont disposées dans un creuset en carbone vitreux. Ce creuset est placé au centre d'une spire à induction refroidie par eau et alimentée électriquement par un courant apériodique modulé à une fréquence ν proche de 100 kHz. Les courants de Foucault induits dans le creuset en carbone vitreux permettent d'augmenter la température jusqu'à obtenir la fusion complète du matériau. Une tige métallique en molybdène se terminant en pointe et animée d'un mouvement de rotation vient en contact avec la surface du liquide et permet la nucléation spontanée du monocristal. En ajustant correctement la température, il est possible de stabiliser l'équilibre liquide-solide au voisinage de la surface du bain. Après solidification d'un premier germe, la tige est progressivement remontée par un mouvement de translation et le cristal est tiré à vitesse constante. Par la suite, le diamètre du cristal est contrôlé en ajustant la température du bain manuellement ou automatiquement au cours de la synthèse.

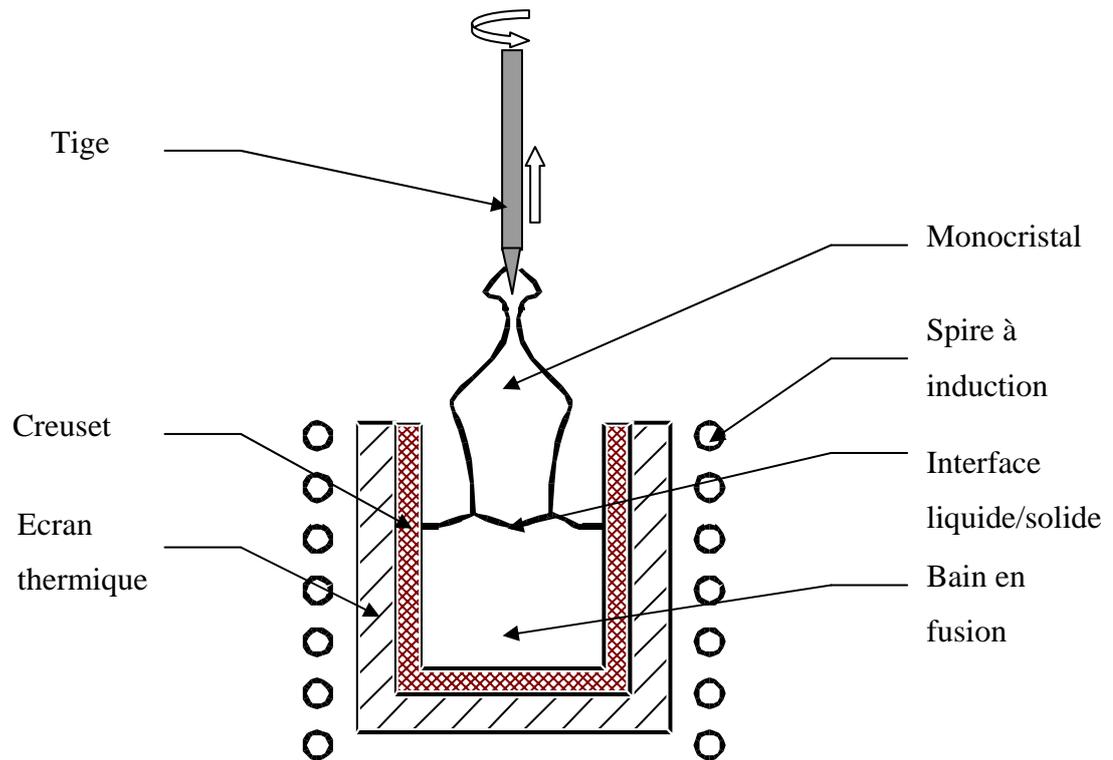


Figure I.A.1 : Schéma de principe de la méthode Czochralski

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- le contrôle visuel permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissance (température, vitesse de tirage),
- l'absence de contact entre le cristal et le creuset pendant la nucléation permet une meilleure qualité cristalline par rapport à d'autres méthodes telle que la technique Bridgman,
- la direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté à la place de la tige,
- la vitesse de tirage peut être très rapide (jusqu'à 1 cm/h) et la dimension des monocristaux synthétisés très importante (jusqu'à plusieurs mètres de longueur pour le tirage de barreau de silicium en milieu industriel).

Il existe cependant une limitation importante. Puisque le creuset est ouvert sur l'atmosphère

du four, un composé caractérisé par une forte pression de vapeur saturante à la température de fusion du mélange peut s'évaporer durant la synthèse. Cette vaporisation engendre d'une part un dépôt sur la surface intérieure du four et sur les hublots de contrôle et, d'autre part, modifie les proportions du mélange. C'est notamment le cas des chlorures, des bromures et de certains fluorures tels que le AlF_3 . Pour réduire ces effets, différentes solutions telles que l'encapsulation ont été proposées mais elles provoquent très souvent une pollution partielle du bain fondu.

L'ensemble des caractéristiques de synthèse des cinq matériaux fabriqués au laboratoire est reporté dans le tableau I.A.1 ci-après.

Une description détaillée du four de tirage utilisé au laboratoire, du protocole de tirage ainsi que de la préparation des cristaux est donnée dans une thèse précédente [Labbé, 1999].

	LiYF₄	LiLuF₄	KY₃F₁₀	BaY₂F₈	KYF₄
Composition initiale dans le creuset (% molaire)	LiF-YF ₃ 52% - 48% ⁽¹⁾	LiF-LuF ₃ 50% - 50% ⁽³⁾	KF - YF ₃ 25% - 75% ⁽⁴⁾	BaF ₂ - YF ₃ 34% - 66% ⁽⁶⁾	KF - YF ₃ 57% - 43% ⁽⁴⁾
Température de fusion (°C)	842 ⁽¹⁾	825 ⁽³⁾	1030 ⁽⁴⁾	1000 ⁽²⁾	800 ⁽⁴⁾
Caractère de la fusion	incongruente	congruente	congruente	congruente	incongruente
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3.99	6.27	4.312	4.97	3.49
Dureté (Echelle de Mohs)	4 - 5 ⁽²⁾	4 - 5 ⁽²⁾	4.5 ⁽⁵⁾	4-5 ⁽²⁾	-

(1) [Rogin, 1997]

(2) [Kaminskii, 1996]

(3) [Thoma, 1970]

(4) [Chai, 1993]

(5) [Abdulsabirov, 1987]

(6) [Sobolev, 1982]

Tableau I.A.1 : Caractéristiques de synthèse des matériaux

Matériau	LiYF₄ [Kaminskii, 1996]	LiLuF₄ [Kaminskii, 1993]	KY₃F₁₀ [Abdulsabirov, 1987]	BaY₂F₈ [Kaminskii, 1996]	YPO₄ [Milligan, 1982]	LuPO₄ [Milligan, 1982]	KMgF₃ [Mortier, 1997]	KYF₄ [LeFur, 1992]	Cs₂NaYCl₆ [Vasquez, 1995]
Structure	tétragonal	tétragonal	cubique	monoclinique	tétragonal	tétragonal	cubique	trigonal	cubique
Groupe d'espace (Schönflies-Fedorov) (Hermann-Mauguin)	C _{4h} ⁶ I4 _{1/a}	C _{4h} ⁶ I4 _{1/a}	O _h ⁵ Fm3m	C _{2h} ³ C2/m	D _{4h} ¹⁹ I4 _{1/amd}	D _{4h} ¹⁹ I4 _{1/amd}	O _h ¹ Pm3m	D ₃ ³ P3 ₁ 2	O _h ⁵ Fm3m
Symétrie locale	S ₄	S ₄	C _{4v}	C ₂	D _{2d}	D _{2d}	multisite (O _h , C _{4v} ⁽⁵⁾)	multisite	O _h
Paramètres de mailles (Å)	a = 5.160 c = 10.850	a = 5.123 c = 10.520	a = 11.536	a = 6.935 b = 10.457 c = 4.243 β = 99.4 °	a = 6.882 c = 6.018	a = 6.792 c = 5.954	a = 3.973	a = 14.060 c = 10.103	a = 10.731
Propriété optique	uniaxe	uniaxe	isotrope	biaxe	uniaxe	uniaxe	isotrope	uniaxe	isotrope
Energie maximale de phonon (cm ⁻¹)	460	450	420	420	1060 ⁽³⁾	1070 ⁽³⁾	?	?	275
Longueur d'onde de coupure (nm)	123 ⁽¹⁾	?	?	125 ⁽²⁾	149 ⁽¹⁾	≈ 143 ⁽⁴⁾	?	?	?

(1) [Guillot-Noël, 1998]

(2) [Chernov, 1985]

(3) [Begun, 1981]

(4) [Williams, 1989]

(5) [Francini, 1997]

Tableau I.A.2 : Caractéristiques optiques et structurales des matériaux étudiés

A.3. Caractéristiques optiques et structurales des matériaux

Le tableau I.A.2 présente les caractéristiques cristallographiques et optiques de l'ensemble des matériaux étudiés.

A.3.a. Matrices synthétisées au laboratoire

$LiYF_4$ (YLF) et $LiLuF_4$ (LLF) possèdent une structure tétragonale de type scheelite ($CaWO_4$) avec un groupe d'espace C_{4h}^6 . Il s'agit donc de cristaux anisotropes uniaxes qui nécessitent une orientation cristallographique précise après la synthèse. Ces matrices sont caractérisées par un axe de symétrie d'ordre 4 correspondant à l'axe optique et appelé "axe (c)". Si le champ électrique E d'un faisceau de lumière est orienté parallèlement à cet axe (c), son état de polarisation est π ; s'il est orienté perpendiculairement, son état de polarisation est σ . Les paramètres de maille de ces deux isomorphes sont très proches mais le rayon ionique plus faible de l'ion Lu^{3+} réduit légèrement ces paramètres (voir Tableau I.A.3). Une différence importante entre les deux isomorphes pour la croissance est le caractère de la fusion, incongruente dans le cas de $LiYF_4$ et congruente dans le cas de $LiLuF_4$. On note également une différence dans la facilité de croissance de ces matériaux. En effet, avec un processus de synthèse identique, la matrice $LiLuF_4$ est généralement de meilleure qualité optique que son isomorphe. Nous avons par contre observé dans ces deux matrices une tendance à la formation d'un effet de cœur, qui se traduit par des défauts localisés au centre du cristal et le long de l'axe de croissance (voir photo de la figure I.A.2).

Le dopant se substitue à l'ion Y^{3+} ou à l'ion Lu^{3+} , ce qui correspond donc à une symétrie locale tétraédrique S_4 . D'autre part, le rayon ionique de l'ion Lu^{3+} est légèrement plus faible que celui de Y^{3+} , ce qui ne favorise pas la substitution des ions de terre rare tels que les ions Ce^{3+} ou Pr^{3+} dans la matrice.

	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Y^{3+}	Lu^{3+}	Mg^{2+}	K^+
Rayon ionique (Å)	1.034	1.013	0.9	0.848	0.72	1.38

Tableau I.A.3 : Rayons ioniques

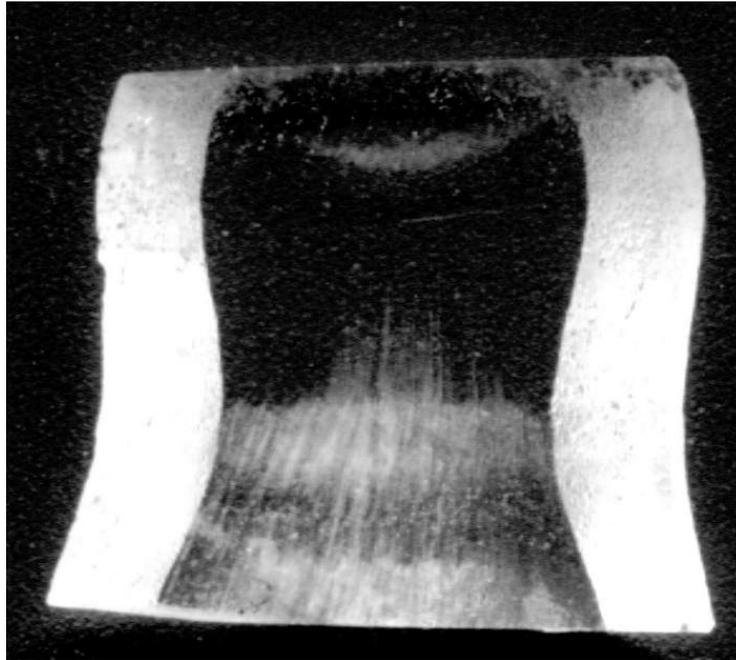


Figure IA.2 : Coupe longitudinale d'un cristal de LiLuF_4 présentant un "effet de cœur" très marqué

KY_3F_{10} (KYF) est un monocristal isotrope possédant une structure cubique à faces centrées de type fluorine avec un groupe d'espace O_h^5 . Comme dans le cas de LiYF_4 , l'ion dopant se substitue à l'ion Y^{3+} qui possède une symétrie ponctuelle C_{4v} . Ce matériau est également à fusion congruente. Cette matrice cristallise relativement facilement mais il est très difficile d'obtenir des cristaux parfaitement transparents [Abdulsabirov, 1987]. La qualité optique varie selon les tirages mais les échantillons restent, à de très rares exceptions près, légèrement laiteux et de manière homogène contrairement aux "effets de cœur" rencontrés dans le cas de LiYF_4 . Ce phénomène se retrouve également dans des échantillons provenant de l'université de Kazan et synthétisés par la méthode de Bridgman. La présence de ces défauts est un problème majeur dans le domaine de l'UV, d'une part à cause de la diffusion Rayleigh mais aussi à cause des problèmes de solarisation que ces défauts peuvent engendrer.

La matrice BaY_2F_8 possède une structure monoclinique avec un groupe d'espace C_{2h}^3 . Il s'agit donc d'un cristal biaxe, qui en fait l'une de ses principales particularités par rapport aux autres matériaux étudiés. La seule technique pour orienter les matériaux biaxes consiste à utiliser la diffraction Laüé en rétro réflexion, à l'aide d'une chambre de Huber.

Enfin, la matrice KYF_4 a été synthétisée pour la première fois au laboratoire dans le cadre de cette étude et correspond à une autre phase du système $KF - YF_3$. Ce cristal est complètement différent de KY_3F_{10} de part ses propriétés cristallographiques et optiques. En effet, cette matrice possède une structure fluorine distordue et une symétrie trigonal correspondant au groupe d'espace D_3^3 . Contrairement à KY_3F_{10} , ce cristal est fortement multisite puisque six sites de substitution sont à priori possibles [Chai, 1993]. Cependant, seulement quatre sites ont été identifiés dans le cas du dopage avec l'ion Eu^{3+} [Khaidukov, 1997]. La synthèse de KYF_4 diffère également de celle de KY_3F_{10} . D'une part, ce matériau est à fusion incongruente avec une plage de composition très réduite, ce qui limite le rendement de la synthèse. D'autre part, la croissance à proprement parler s'est révélée difficile. En effet, ce matériau a une forte tendance à se fracturer durant le refroidissement et il est en général nécessaire de découper les échantillons juste après la synthèse afin d'éviter la propagation des nombreuses fractures. Les échantillons ainsi obtenus sont par contre d'excellente qualité optique. Le problème rencontré avec la matrice KY_3F_{10} ne provient donc pas de la pureté des produits de départ ou de la méthode de synthèse.

A.3.b. Les autres matrices

Notre cristal de $KMgF_3$ provient de l'Institute for Materials Research (Université de Tohoku, Japon) et a été synthétisé par la méthode de Bridgman à partir du mélange $KF + MgF_2$. $KMgF_3$ est un matériau à fusion congruente ($T_f = 1070$ °C) [Mortier, 1997]. C'est un cristal isotrope possédant une structure de type pérovskite avec un groupe d'espace O_h^1 . Le principal problème rencontré avec cette matrice est le site occupé par l'ion dopant. La matrice ne possédant pas d'ion trivalent auquel l'ion dopant pourrait se substituer, celui-ci doit "choisir" entre l'ion K^+ et l'ion Mg^{2+} . Si le site de l'ion Mg^{2+} est à priori plus favorable pour la compensation de charge, cet ion possède un rayon ionique très faible (voir tableau I.A.3), contrairement à celui de l'ion K^+ qui est même supérieur aux rayons des deux ions dopants considérés. Deux études récentes montrent, d'une part que l'ion Cr^{3+} se substitue à l'ion Mg^{2+} [Mortier, 1997] et d'autre part que l'ion Ce^{3+} se substitue à l'ion K^+ avec une symétrie locale O_h [Francini, 1997]. Dans le cas de l'ion Ce^{3+} , le défaut de charge peut également entraîner l'existence d'un second site caractérisé par une symétrie locale C_{4v} .

Les matrices YPO_4 et $LuPO_4$ possèdent une structure tétragonale de type zircon avec

un groupe d'espace D_{4h}^{19} . L'ion yttrium ou lutécium auquel se substitue l'ion dopant possède un site de symétrie locale D_{2d} , donc très proche du site ponctuel S_4 de la matrice $LiYF_4$. Comme dans le cas de $LiLuF_4$, les paramètres de maille diminuent légèrement lorsque l'ion Lu^{3+} remplace l'ion Y^{3+} dans la matrice. L'énergie de phonon maximale est par contre deux fois plus élevée que dans le cas des matrices de fluorures précédemment citées. Cette caractéristique est commune à la plupart des matrices d'oxydes en raison du caractère plus covalent des liaisons avec l'oxygène divalent.

Malgré un écart en énergie important entre les niveaux des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$, on s'attend donc à ce que les désexcitations non-radiatives assistées par phonons deviennent non-négligeables, ce qui peut entraîner une diminution notable du rendement quantique de fluorescence des niveaux $5d$.

Les cristaux de YPO_4 et de $LuPO_4$ que nous avons utilisés ont été fabriqués à l'Université de Vérone par le Professeur M. Bettinelli. La méthode de synthèse est une méthode de croissance par flux utilisant comme solvant $Pb_2P_2O_7$ [Feigelson, 1964]. La composition de la charge de départ, en pourcentage molaire est : 50 $NH_4H_2PO_4$, 48 PbO , 2 Y_2O_3 . Les ions dopants sont ajoutés sous forme d'oxydes, c'est à dire CeO_2 et Pr_6O_{11} . Le creuset en Pt contenant la charge est chauffé jusqu'à 1300 °C à une vitesse de 15-20 °C/h dans un four horizontal. Après 18 h dans ces conditions, la température est abaissée à 900 °C à une vitesse de 2 °C/h. Le creuset est ensuite retiré du four puis rapidement retourné afin de séparer le flux des cristaux qui se sont formés par nucléation spontanée au fond du creuset. Les cristaux ainsi synthétisés ont une forme d' "aiguille" dont les dimensions sont proches de $0.7 \times 0.7 \times 5$ mm³. Ces monocristaux sont de qualité et de dimensions suffisantes pour des études spectroscopiques mais ne permettent pas d'obtenir un effet laser. D'autres techniques sont à envisager pour parvenir à des dimensions compatibles avec des essais laser.

Enfin, la matrice Cs_2NaYCl_6 possède une structure cubique avec un groupe d'espace O_h^5 . L'ion Y^{3+} occupe un site parfaitement octaédral entouré de six ions Cl^- disposés au centre des faces d'un cube. La force de liaison Y-Cl limitée et la masse plus élevée des anions Cl^- entraîne des énergies de phonons beaucoup plus faibles que dans les matrices à base de fluor et d'oxygène. Cette propriété permet de limiter les relaxations multiphonons entre des niveaux d'énergie proches et donc d'augmenter le rendement quantique de fluorescence des niveaux métastables [Bettinelli, 1991].

L'échantillon utilisé durant nos expériences nous a été fourni par le Professeur M.

Bettinelli. Il a été fabriqué à l'Institute of Physical and Theoretical Chemistry, TU Graz, en Autriche, en utilisant une méthode de Bridgman modifiée décrite dans la littérature [Luxbacher, 1995] [Morss, 1970]. Comme beaucoup de chlorures, ce cristal est extrêmement hygroscopique et il est nécessaire de toujours le protéger de l'humidité ambiante de l'air. Lors des différentes opérations, l'échantillon était donc recouvert d'une fine couche d'huile de paraffine liquide et les différentes mesures expérimentales ont été effectuées en fixant l'échantillon dans un cryostat maintenu sous vide.

B. Les ions actifs Ce^{3+} et Pr^{3+}

Les ions dopants utilisés dans cette étude appartiennent à la famille des lanthanides et donc à celle des ions de terres rares. Situés dans la cinquième période de classification de Mendeleiev et débutant par l'ion lanthane La^{3+} qui est optiquement inactif, les lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne incomplète. Les ions optiquement actifs correspondent aux ions à partir du cérium (Ce^{3+}), qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f, jusqu'à l'ytterbium (Yb^{3+}) caractérisé par une couche $4f^{13}$ avec un seul électron manquant. Enfin, le lutécium Lu^{3+} possédant une couche 4f complète est, comme le lanthane, optiquement inactif.

Dans le cas des ions trivalents cérium (Ce^{3+}) et praséodyme (Pr^{3+}), les configurations électroniques fondamentales sont respectivement $[\text{Xe}] 4f^1$ et $[\text{Xe}] 4f^2$ et leurs premières configurations excitées $[\text{Xe}] 5d^1$ et $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1$. Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f, ils 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 en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celles 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. Ces niveaux d'énergie ont été reportés de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [Dieke, 1963].

Par contre, la première configuration excitée correspond à un électron qui passe de la couche 4f à la couche 5d. Cet électron n'est plus écranté puisque la couche auquel il appartient est alors une couche externe et le recouvrement avec les fonctions d'onde des ions ligands est très important, de sorte que cet électron est très fortement soumis à l'effet du champ cristallin. Comme nous le verrons dans la suite, les niveaux d'énergie associés sont alors très dépendants du champ cristallin et leurs positions en énergie varient donc de façon très importante en fonction de la matrice d'accueil (site ponctuel occupé par l'ion de terre rare, distance interatomique, valence et électro-négativité des ions ligands, etc...).

B.1. Hamiltonien de l'ion libre

En première approximation, les niveaux d'énergie des ions de terres rares peuvent être supposés 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 physiques 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 et, dans notre cas, peuvent être négligées. L'hamiltonien de l'ion libre s'écrit donc :

$$H = H_0 + H_{SO} \quad \text{I - 1}$$

Le premier terme H_0 rend compte de l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie potentielle d'origine électrostatique et s'écrit $H_0 = H_1 + H_{ee}$ avec :

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - e^2 \sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{r_i} \quad \text{I - 2}$$

et
$$H_{ee} = +e^2 \sum_{i>j}^n r_{ij}^{-1} \quad \text{I - 3}$$

ce que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$H_1 = \sum_{i=1}^n f_i \quad \text{avec} \quad f_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2 Z_i}{r_i} \quad \text{I - 4}$$

et
$$H_{ee} = \sum_{i>j}^n g_{ij} \quad \text{avec} \quad g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{I - 5}$$

où la somme sur l'indice i s'effectue par exemple, dans le cas d'une configuration $4f^n$, sur les n électrons $4f$, $Z_i e$ 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 . L'interaction de Coulomb est dans ce cas la somme des interactions entre les électrons $4f$ et le noyau écranté par les électrons des couches complètes contenu dans l'hamiltonien et des interactions électron-électron.

Le second terme de l'hamiltonien de l'ion libre correspond quant à lui à l'interaction

spin-orbite et peut s'écrire :

$$H_{\text{so}} = \sum_i \xi(r_i) \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{I - 6}$$

où $\xi(r_i)$ est le paramètre de couplage spin-orbite et $\vec{\ell}_i$ et \vec{s}_i sont les moments angulaires orbitaux et de spin de l'électron 4f ou 5d considéré.

Afin de calculer la position des niveaux d'énergie d'une configuration électronique donnée, les différents termes de l'hamiltonien peuvent être traités successivement en fonction de leur importance relative en utilisant la théorie des perturbations. Le calcul peut également s'effectuer directement en évaluant, dans une base de vecteurs propres convenablement choisie, tous les éléments de la matrice représentant l'hamiltonien et en diagonalisant cette matrice pour obtenir des niveaux d'énergie et des fonctions propres associées. C'est cette dernière solution qui sera choisie au chapitre III pour le calcul numérique de la position des niveaux d'énergie des configurations 4f² et 4f5d de l'ion Pr³⁺.

B.2. Action de l'environnement cristallin

B.2.a. Théorie du champ cristallin

Lorsque l'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 et le traitement mathématique de cette nouvelle interaction est effectuée dans le cadre de "théories du champ cristallin" plus ou moins sophistiquées. L'interaction avec le champ cristallin est en effet un problème compliqué et des approximations doivent être considérées. Ainsi, le problème peut être traité en utilisant le modèle empirique des charges ponctuelles. Ce modèle néglige donc la distribution spatiale des charges autour du noyau des ions de la matrice ainsi que le recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons optiquement actifs de l'ion dopant avec celles des ions ligands.

Le problème devient alors un calcul d'effet Stark produit par un environnement de charges avec une certaine symétrie. Ce calcul nécessite cependant l'utilisation de paramètres de champ cristallin qui sont déterminés en ajustant les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux issus des études des propriétés spectroscopiques de l'ion dans la matrice d'accueil. Ces paramètres ajustables contiennent alors de façon implicite les effets liés à la covalence, aux rayons ioniques ou aux formes des orbitales des électrons. L'hamiltonien d'un ion placé dans un champ cristallin contient donc un terme H_{cc} supplémentaire par rapport à l'hamiltonien de l'ion libre :

$$H = H_0 + H_{SO} + H_{cc} \quad \text{I - 7}$$

$$\text{où} \quad H_{cc} = \sum_i eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad \text{I - 8}$$

est l'hamiltonien d'interaction avec les ions ligands. Le potentiel $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est le potentiel électrostatique créé par les ions ligands au point occupé par le $i^{\text{ème}}$ électron et situé à la distance r_i . Lorsqu'on représente chaque ion ligand noté j par une charge ponctuelle $Z_j \cdot e$ située à la position \vec{R}_j dans le réseau cristallin, le potentiel $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est donné par [Henderson, 1989] :

$$V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_j \frac{Z_j \cdot e}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad \text{I - 9}$$

La relation I - 9 peut se développer sur la base des harmoniques sphériques $Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i)$ et s'exprimer en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel $C^{(k)}$, i.e. $(C_q^{(k)})_i$, elles-mêmes reliées aux harmoniques sphériques par la relation :

$$(C_q^{(k)})_i = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{I - 10}$$

ce qui donne :

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_k^q (C_q^{(k)})_i \quad \text{I - 11}$$

Les paramètres B_k^q sont les paramètres de champ cristallin. Leur calcul ab initio est possible [Morrison, 1979] mais en raison de la complexité du problème à traiter, les résultats obtenus ne sont pas toujours satisfaisants. Ces paramètres peuvent s'exprimer en fonction des intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant, i.e. :

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \quad \text{I - 12}$$

Si les intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ sont indépendantes de la matrice hôte, les paramètres A_k^q décrivent en fait le champ cristallin d'un site d'une matrice cristalline particulière, indépendamment de l'ion dopant. Encore une fois, la relation est valable dans le cadre du modèle de charges ponctuelles et, de plus, nécessite la connaissance de l'intégrale radiale $\langle r^k \rangle$. Comme énoncé ci-dessus, la connaissance des paramètres B_k^q passe donc le plus souvent par un ajustement sur des données expérimentales déduites d'une étude spectroscopique de la position des niveaux d'énergie.

Le nombre de paramètres B_k^q à considérer pour la description du champ cristallin dépend de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. Le groupe ponctuel associé à ce site est en fait un groupe d'opérations de symétrie (rotation par rapport à un axe, réflexion par rapport à un plan et inversion par rapport à l'origine). D'après la loi de Curie, l'hamiltonien de champ cristallin doit rester invariant pour l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Par conséquent, certains paramètres B_k^q peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente.

B.2.b. Levée de dégénérescence par action du champ cristallin

L'effet du champ cristallin sur l'ion dopant est de briser la symétrie sphérique qui caractérisait l'ion libre et d'induire un éclatement supplémentaire des niveaux en sous-niveaux Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark dépend de la symétrie du champ électrique créé par les ions

ligands, donc de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion dopant. L'éclatement moyen des sous-niveaux Stark dépend d'une part de l'environnement cristallin mais également de la nature des électrons optiquement actifs. Selon la nature de l'ion dopant, trois cas peuvent être considérés :

1. Un champ cristallin faible ($H_{cc} < H_{SO}, H_{ee}$). Cette situation correspond aux électrons 4f des ions de terre rare où l'écrantage par les électrons des couches externes atténue fortement l'effet du champ cristallin. A l'ordre zéro, les fonctions propres à considérer correspondent aux états $|L, S, J, M_J\rangle$ et le champ cristallin est alors une perturbation qui fait éclater chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ en plusieurs sous-niveaux Stark.
2. Un champ cristallin intermédiaire ($H_{SO} < H_{cc} < H_{ee}$). Ce cas s'applique généralement aux ions de transition du groupe du fer où les électrons optiquement actifs appartiennent à la configuration $3d^n$. A l'ordre zéro, les fonctions propres à considérer correspondent aux termes $|L, M_L, S, M_S\rangle$ et le champ cristallin puis le couplage spin-orbite sont deux perturbations successives.
3. Un champ cristallin fort ($H_{cc} > H_{SO}, H_{ee}$). Il s'agit du cas qui s'applique aux métaux de transitions de la seconde et troisième période du tableau de Mendeleiev qui possèdent des électrons optiquement actifs non écrantés 4d ou 5d. A l'ordre zéro, les fonctions propres à considérer correspondent aux états $|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle$ et le champ cristallin agit sur les états monoélectroniques en premier.

Cependant, dans le cas des ions de terres rares, aucun des trois cas ne décrit parfaitement l'éclatement des niveaux d'énergie, ce qui se traduit par un mélange des états propres. En effet, dans le cas des électrons 4f, le terme de champ cristallin de l'hamiltonien n'est pas suffisamment faible pour qu'il n'intervienne seulement que comme une perturbation.

Si l'on considère maintenant les électrons d'une configuration $4f^{n-1}5d^1$, comme dans le cas de certains ions de transition, les électrons ne sont plus écrantés par les couches externes et le champ cristallin ne peut plus être traité comme une perturbation. De plus, si l'ion possède plus d'un électron, un ou plusieurs électrons appartiendront à la couche 4f et il faudra considérer les trois termes de l'hamiltonien pour chacun des électrons.

Le nombre de niveaux Stark pour une symétrie ponctuelle donnée dépend du nombre quantique ℓ dans le cas d'un champ cristallin fort, du nombre quantique L dans le cas d'un champ cristallin intermédiaire et du nombre quantique J dans le cas d'un champ cristallin faible.

Le tableau I.B.1 ci-après rassemble, dans le cas des configurations $4f^n$ des ions de terres rares, le nombre de sous-niveaux Stark attendus pour chacun des 32 groupes ponctuels possibles en fonction du nombre quantique J.

Splitting of Ln^{3+} -Ion Manifolds in Crystal Fields of Given Symmetry

Local symmetry	Schönflies designation	J = 0								
		2J + 1 = 1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubic	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Orthorhombic	D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclinic	C_{2h}, C_s, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclinic	C_1, C_i	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J = 1/2								
		2J + 1 = 2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubic	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Other lower symmetry types		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tableau I.B.1 : Levée de dégénérescence des multiplets de la configuration $4f^n$ des ions de terres rares dans un champ cristallin de symétrie donnée (d'après [Kaminskii, 1996])

Ce tableau fait apparaître une distinction entre le cas des ions avec un nombre d'électrons pair sur la couche 4f et ceux avec un nombre d'électrons impair. En effet, dans le premier cas le nombre quantique J est entier tandis que dans le second cas J est demi-entier. Kramers a montré que, pour un nombre quantique J demi-entier, les sous-niveaux restent doublement dégénérés quelle que soit la symétrie locale. Le nombre maximum de sous-niveaux Stark est égal à $J + 1/2$ dans le cas d'un nombre impair d'électrons tandis qu'il est égal à $2J+1$ dans le cas d'un nombre pair d'électrons.

B.3. Niveaux d'énergie des ions

B.3.a. Positions des niveaux d'énergie de configurations $4f^n$ des ions Ce^{3+} et Pr^{3+}

Dans le cas de l'ion Ce^{3+} , la couche 4f ne possède qu'un seul électron, ce qui mène à seulement deux niveaux d'énergie correspondants à la dégénérescence de spin. La levée de dégénérescence s'effectue donc seulement par l'intermédiaire de l'interaction spin-orbite. Le niveau fondamental correspond au multiplet $^2F_{5/2}$ et le premier niveau excité, situé à une énergie moyenne de 2400 cm^{-1} par rapport à $^2F_{5/2}$, au multiplet $^2F_{7/2}$. Bien qu'aucun effet laser n'ait été observé jusqu'à maintenant entre ces deux niveaux, aucune raison ne s'oppose à ce qu'il en soit ainsi. Une fluorescence dans le domaine spectral 4-5 μm correspondant à cette transition a d'ailleurs été récemment observée dans des cristaux de $La_{1-x}Ce_xF_3:Er^{3+}$, après excitation de l'ion Er^{3+} et transfert d'énergie $Er^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ [Basiev, 2001], et des travaux sont en cours dans notre laboratoire à ce sujet (afin de limiter la désexcitation non-radiative du niveau émetteur, en effet, ce type de transition doit être recherché dans des matrices cristallines à très basse énergie de phonon, donc dans des chlorures voire des bromures, ce qui fait déjà l'objet d'une attention particulière au laboratoire).

L'ion Pr^{3+} , avec deux électrons optiquement actifs, possède un diagramme en énergie avec une structure fine plus compliquée puisqu'il comprend 13 multiplets correspondant à 3 triplets ($^3H_{4,5,6}$, $^3F_{2,3,4}$, $^3P_{0,1,2}$) et 4 singlets (1G_4 , 1D_2 , 1I_6 , 1S_0).

Sur la figure I.B.1 représentant le spectre d'absorption de l'ion Pr^{3+} depuis le niveau fondamental 3H_4 dans KY_3F_{10} , on peut donc voir que 6 multiplets correspondent à des transitions optiques situées dans le domaine IR et 5 dans le domaine visible. Un multiplet n'est cependant pas présent sur le spectre de la figure I.B.1. Il s'agit de 1S_0 situé à environ 47000 cm^{-1} du niveau fondamental, ce qui correspond à une transition optique à une longueur d'onde de 213 nm. Ce niveau d'énergie peut être mis en évidence seulement dans certaines matrices cristallines avec un champ cristallin faible [Lezama, 1986]. Dans tous les matériaux que nous avons étudiés, l'éclatement des niveaux d'énergie de la configuration 4f5d sous l'effet du champ cristallin est suffisamment important pour qu'il y ait un recouvrement entre les plus bas niveaux d'énergie de la configuration 4f5d avec 1S_0 .

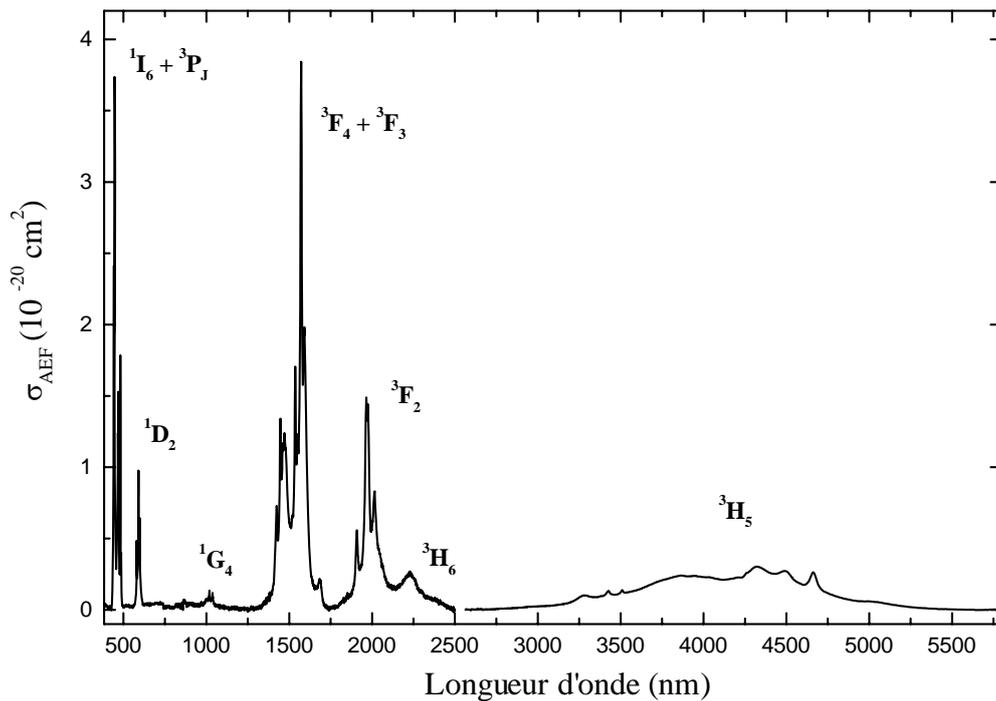


Figure I.B.1 : Spectre d'absorption de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$

La figure I.B.2 présente le diagramme en énergie de l'ion Pr^{3+} dans la matrice LiYF_4 . La position du niveau d'énergie $^1\text{S}_0$ a été calculée à partir de paramètres ajustés à partir des positions expérimentales des autres niveaux d'énergie par une méthode similaire à celle utilisée par Esterowitz [1979] (voir Chapitre III). Le calcul des fonctions d'onde des niveaux d'énergie $^{2S+1}\text{L}_J$ sur la base $|4f^2, L, S, J, M\rangle$ du couplage L-S pur montre également un mélange des états parfois proche de 30 %. Il est donc important de signaler que le terme de couplage spin-orbite de l'hamiltonien n'est pas négligeable devant le terme d'interaction coulombienne, ce qui signifie que l'on se situe en couplage intermédiaire.

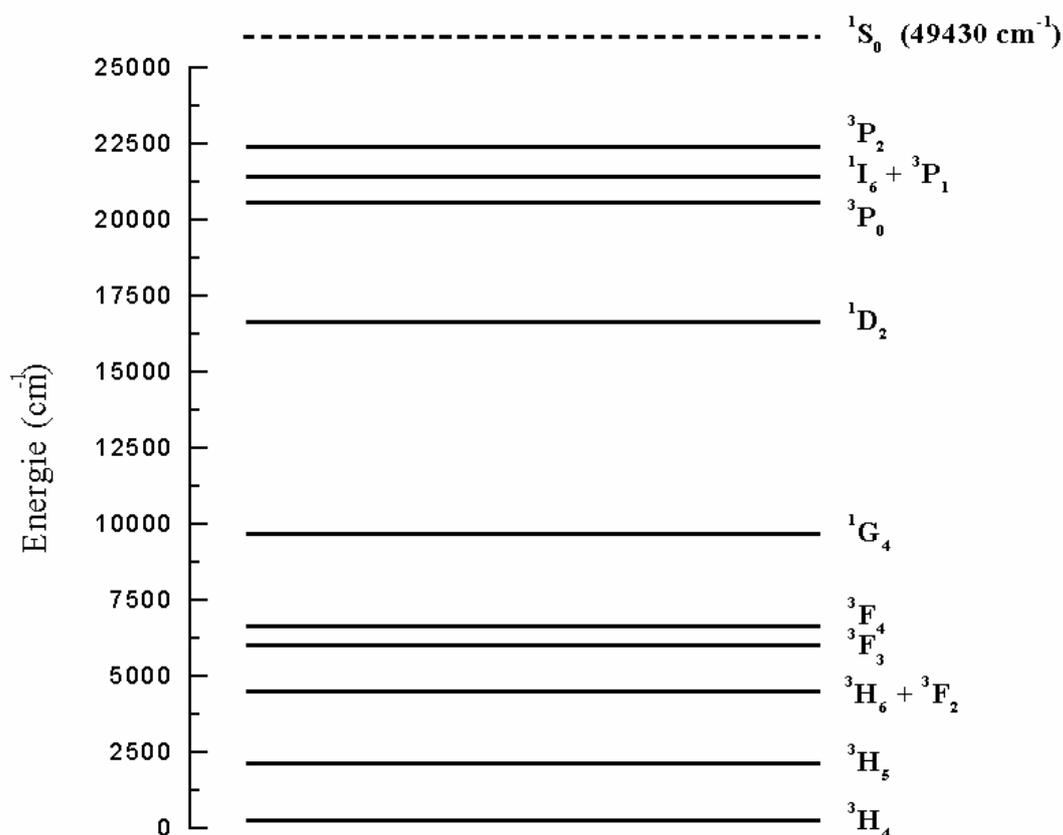


Figure I.B.2 : Diagramme énergétique de l'ion Pr^{3+}

L'ion Pr^{3+} , par ses nombreuses transitions intraconfigurationnelles $4f \leftrightarrow 4f$, a suscité un grand intérêt depuis la fin des années 70. Jusqu'à maintenant, 16 transitions laser ont été observées dans les domaines du visible et de l'IR depuis les niveaux 3P_1 , 1D_2 , 1G_4 et 3F_3 [Kaminskii, 1996]. La plus courte longueur d'onde obtenue est située dans le bleu et correspond à la transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ tandis que la plus longue est dans l'IR lointain à $7.24 \mu\text{m}$ et correspond à la transition ${}^3F_3 \rightarrow {}^3F_2$ [Bowman, 1995]. Cette dernière transition laser est ainsi la plus grande longueur d'onde jamais observée dans des cristaux dopés par des ions de terres rares ou de transition. De ce point de vue, l'ion Pr^{3+} est probablement l'un des ions les plus riches, avec son complémentaire Tm^{3+} dans la série des terres rares, pour développer des sources laser dans un large domaine spectral. Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées avec l'ion Pr^{3+} pour la synthèse additive des couleurs en raison des émissions rouge (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$), verte (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$) et bleue (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$) très complémentaires issue de son niveau 3P_0 .

B.3.b. Positions des niveaux d'énergie de configurations $4f^{n-1}5d^1$

Cas de l'ion Ce^{3+}

L'ion Ce^{3+} ne possède qu'un seul électron optiquement actif sur la couche 4f. Le terme d'interaction coulombienne dans l'hamiltonien n'intervient pas dans l'éclatement des multiplets de la configuration 5d. Les deux termes à prendre en compte sont donc le couplage spin-orbite et le couplage avec le champ cristallin.

Les niveaux d'énergie 5d de l'ion Ce^{3+} ont été étudiés pour la première fois dans la matrice CaF_2 dans les années 70 [Manthey, 1973]. Comme le montre la figure I.B.3, l'éclatement dû au couplage spin-orbite est très faible par rapport à celui dû au champ cristallin global. Cependant, l'éclatement supplémentaire résultant du passage de la symétrie locale O_h à la symétrie C_{4v} est du même ordre de grandeur que celui dû au couplage spin-orbite.

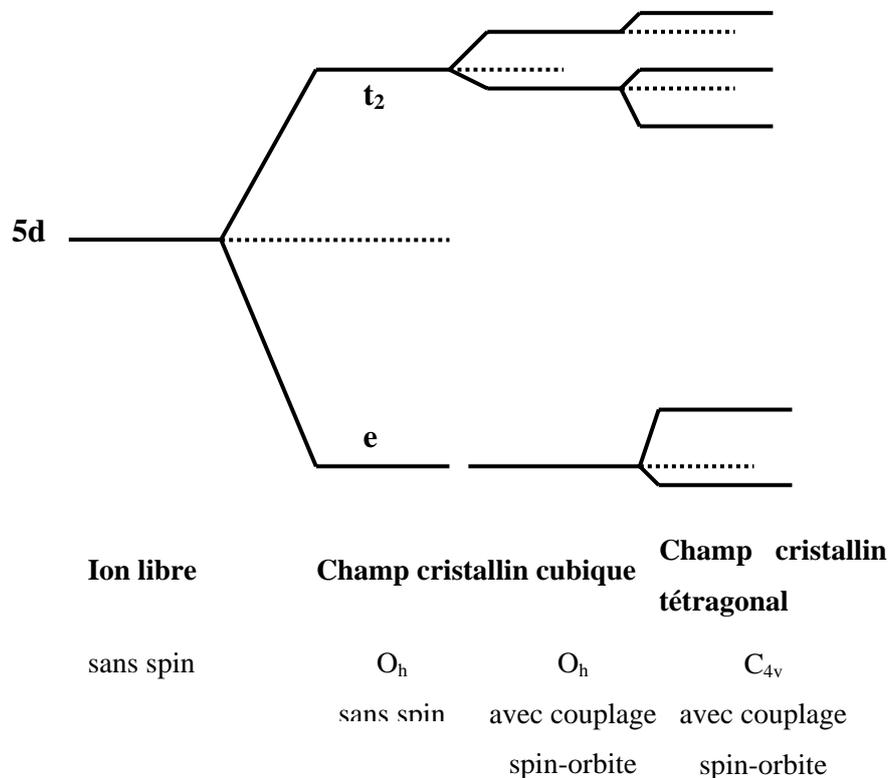


Figure I.B.3 : Eclatement des niveaux d'énergie de la configuration 5d de l'ion Ce^{3+} dans CaF_2

Cependant, des calculs récents (par une méthode proche de celle utilisée au chapitre III) ont été menés afin de comparer les positions expérimentales et théoriques des niveaux d'énergie 5d de l'ion Ce^{3+} . Malgré la simplicité apparente de la configuration 5d de l'ion Ce^{3+} , les calculs dans la matrice $LiYF_4$ ne permettent pas de reproduire les 5 bandes d'absorption observée expérimentalement [Reid, 2000]. En effet, la symétrie S_4 du site occupé par l'ion Ce^{3+} ne permet qu'un éclatement en 4 niveaux d'énergie. L'éclatement en 5 niveaux d'énergie peut cependant être reproduit en augmentant la valeur du paramètre de couplage spin-orbite mais celui-ci devient alors complètement irréaliste. L'hypothèse avancée par les auteurs est une distorsion de la symétrie du site occupé lors du passage de l'ion dans l'état excité provoquant ainsi une modification du champ cristallin. Le problème se pose également dans $LiBaF_3$ où les niveaux d'énergie ont cette fois-ci été calculés par un calcul *ab initio* utilisant la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques d'Hartree-Fock sur des clusters d'ions [Marsman, 2000]. La position expérimentale des niveaux d'énergie a été reproduite en calculant successivement des clusters d'ions avec des sites vacants autour de l'ion Ce^{3+} ou des substitutions entre les ions Li^+ et Ba^{2+} . La configuration la plus appropriée correspondait à un ion Ce^{3+} substitué à un ion Ba^{2+} avec un ion Li^+ à la place d'un ion Ba^{2+} pour compenser la charge en excès.

Une autre étude récente a cependant montré, également par un calcul dans un cluster, qu'un mélange pouvait se produire entre les niveaux d'énergie de la configuration 5d et les bandes de conduction [Ishii, 2001]. Par ce calcul, il a été montré qu'un mélange de l'ordre de 20 % des orbitales 4d de l'ion Y^{3+} avec les orbitales 5d de l'ion Ce^{3+} est possible et expliquerait l'apparition d'une cinquième bande d'absorption. Il faut cependant être prudent sur ces résultats car ils impliqueraient également un passage possible d'un électron dans la bande de conduction avec un seul photon lors d'une excitation du Ce^{3+} .

Les bandes d'absorption du Ce^{3+} étant majoritairement situées à des longueurs d'onde supérieures à 200 nm, leur étude expérimentale reste relativement simple et leurs positions sont maintenant connues dans de nombreux matériaux. Les spectres d'absorption à partir du niveau fondamental vers les bandes 5d des matériaux étudiés au cours de ce travail ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type Perkin-Elmer Lambda 9.

Plus le champ cristallin est fort, plus l'éclatement des niveaux est important. Par conséquent, la bande d'absorption de plus basse énergie se trouvera généralement à une énergie d'autant plus faible. C'est le cas par exemple du $YAG:Ce^{3+}$ où le plus bas des sous-

niveaux Stark est situé à 22000 cm^{-1} ce qui correspond à une première bande d'absorption à partir du niveau fondamental $^2F_{5/2}$ à $\lambda = 455 \text{ nm}$ [Jacob, 1978]. A l'inverse, dans les fluorures, matériaux se caractérisant par un champ cristallin faible, cette première bande est habituellement observée à plus haute énergie ; elle apparaît par exemple à 40600 cm^{-1} soit 246 nm dans $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ [Elias, 1973].

Les figures I.B.4 et I.B.5 présentent les différents spectres d'absorption de l'ion Ce^{3+} enregistrés pour les différents matériaux étudiés. La forme des spectres étant quasiment identique pour les isomorphes $\text{Li}(\text{Y}/\text{Lu})\text{F}_4$ ou $(\text{Y}/\text{Lu})\text{PO}_4$, un seul spectre est reporté pour chacun d'entre eux.

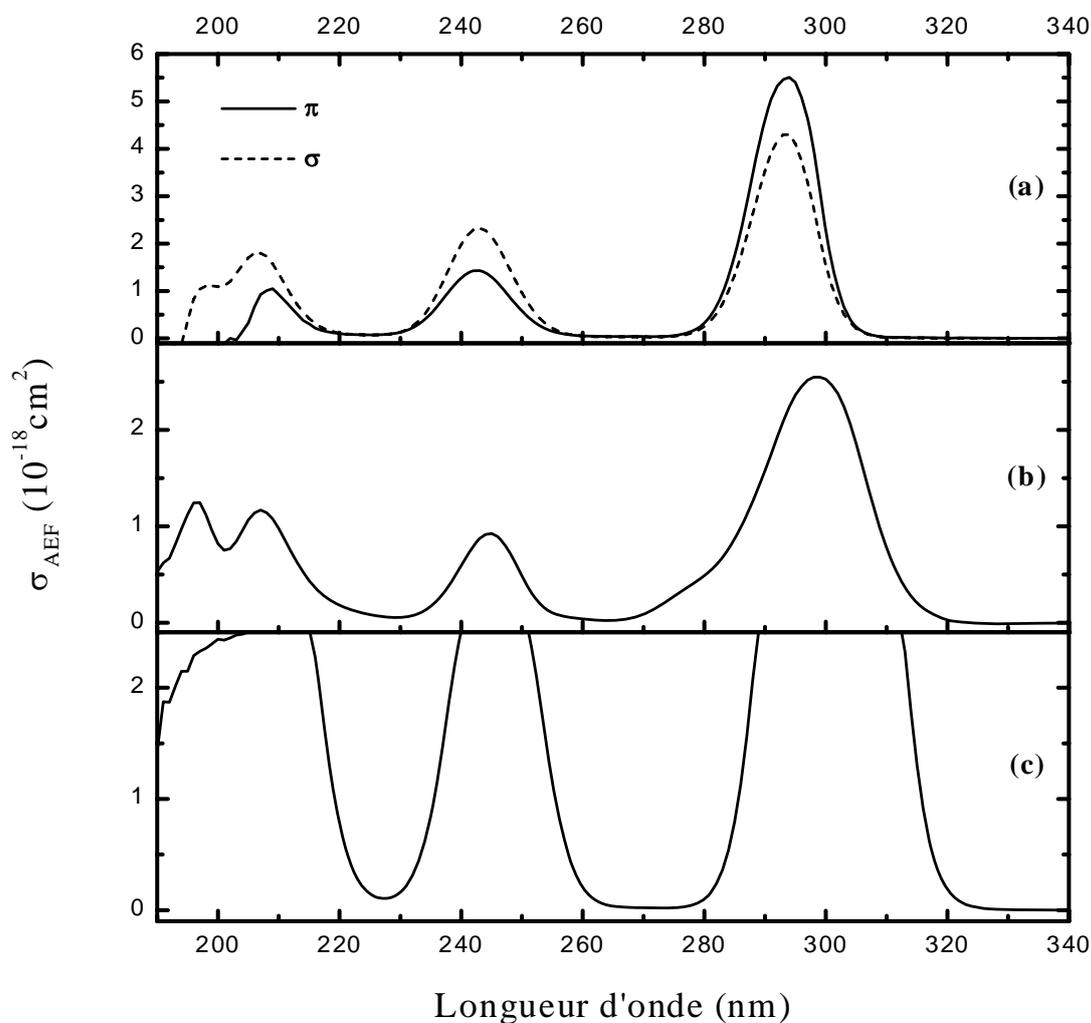


Figure I.B.4 : Spectres d'absorption depuis le niveau fondamental des bandes 5d de l'ion Ce^{3+} dans LiYF_4 (a), KY_3F_{10} (b) et BaY_2F_8 (c)

Par rapport aux spectres d'absorption de $LiYF_4:Ce^{3+}$ publiés dans la littérature, le spectre présenté à la figure I.B.4 est à la fois polarisé et étalonné en section efficace d'absorption. A noter que parmi les spectres publiés dans la littérature, on observe une différence entre les spectres d'excitation [Combes, 1997] [Reid, 2000] qui comportent, comme attendu, 5 bandes et les spectres d'absorption [Ehrlich, 1979] [Apeav, 1997] qui n'en comportent que 4.

Le spectre d'absorption enregistré dans KY_3F_{10} ne montre que 4 bandes d'absorption et aucune donnée supplémentaire n'est disponible dans la littérature.

La matrice YPO_4 possédant une symétrie ponctuelle très proche de celle de $LiYF_4$, on pourrait s'attendre à obtenir 4 ou 5 bandes d'absorption. Le spectre d'absorption enregistré au laboratoire ne présente que 3 bandes bien définies et une quatrième beaucoup plus faible. Par ailleurs, le nombre et la position des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} dans cette matrice ne sont pas déterminés précisément dans la littérature [Sytsma, 1993]. La confrontation des positions observées avec les calculs des niveaux d'énergie semble cependant montrer que les quatre premières bandes du spectre d'absorption correspondent effectivement à des niveaux de la configuration 5d [Williams, 1989].

Le spectre d'absorption enregistré dans KYF_4 ne présente que trois bandes d'absorption. Comme pour KY_3F_{10} , aucune donnée supplémentaire n'est disponible dans la littérature pour ce matériau dopé Ce^{3+} .

Les spectres d'absorption et d'émission enregistrés dans le cas de $KMgF_3$ mettent en évidence, par leurs différentes structures, deux sites possibles pour l'ion Ce^{3+} [Francini, 1997], [Scacco, 1998]. En absorption, une structure en deux bandes (à 43900 et 42400 cm^{-1} soit 228 et 236 nm) correspond à un premier site avec un champ cristallin très faible mais le second site mène au contraire à une bande d'absorption plus large (entre 34500 et 40000 cm^{-1} soit 290 et 250 nm). Notre spectre d'absorption ne met cependant en évidence que le premier site, ce qui n'est à priori explicable que par des conditions de synthèse différentes par rapport aux études des auteurs cités.

Enfin, dans le cas de l'elpasolite Cs_2NaYCl_6 , l'échantillon dont nous disposons pour notre étude étant codopé (Pr^{3+} , Ce^{3+}), le spectre d'absorption comporte aussi les bandes

d'absorption très intenses de l'ion Pr^{3+} . La première bande située à 29150 cm^{-1} peut cependant être attribuée à l'ion Ce^{3+} . Le champ cristallin dans ce matériau semble donc être le plus élevé si l'on considère l'ensemble des matériaux étudiés. L'étude théorique et expérimentale a montré que seules deux transitions sont possibles depuis le niveau fondamental et sont localisées à 28196 et 29435 cm^{-1} [Schwartz, 1973].

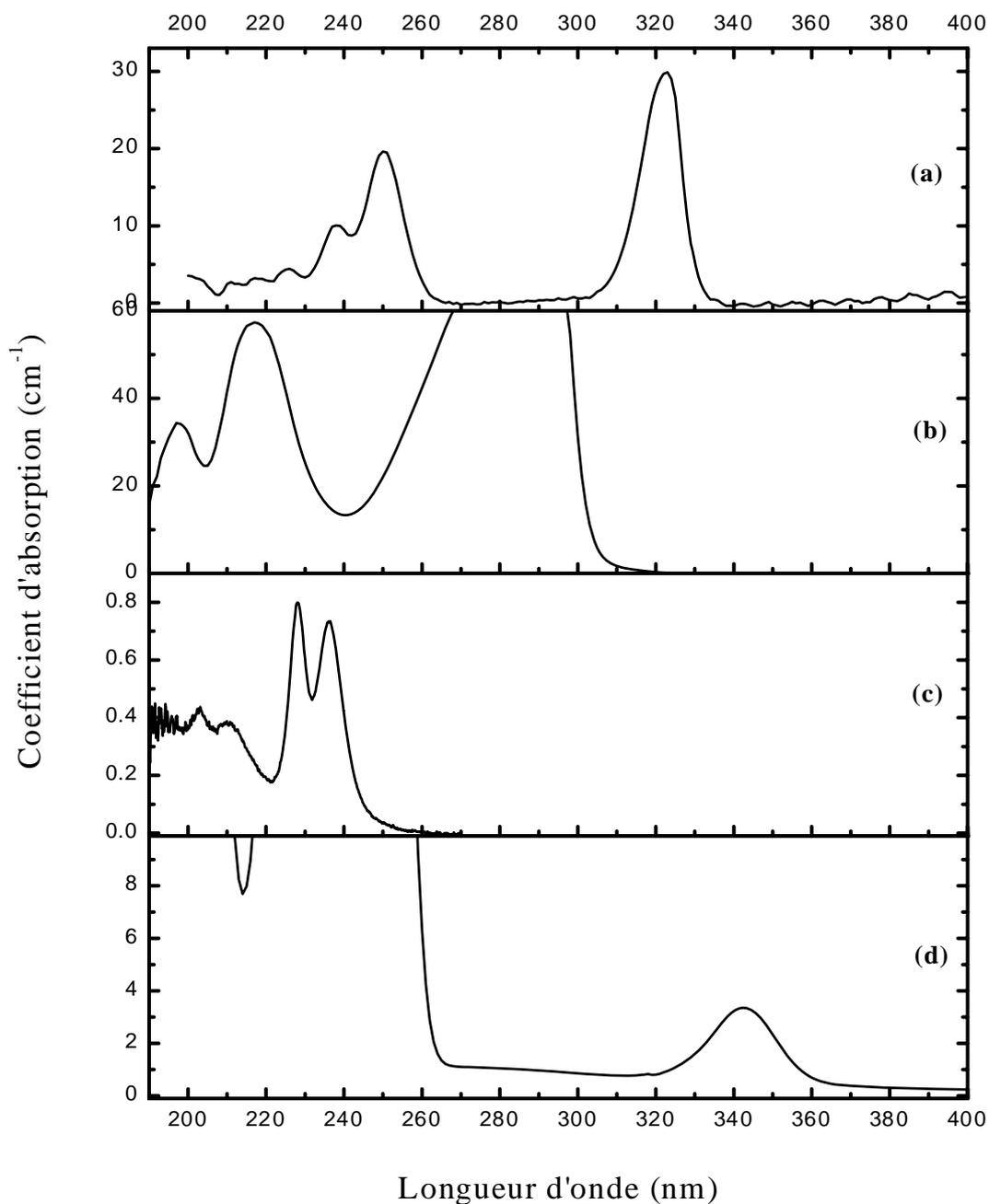


Figure I.B.5 : Spectres d'absorption non polarisés depuis le niveau fondamental des bandes 5d de l'ion Ce^{3+} dans YPO_4 (a), KYF_4 (b), KMgF_3 (c) et $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (d)

Cas de l'ion Pr^{3+}

L'étude théorique de la configuration $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} dans une matrice cristalline est nettement plus compliquée que dans le cas de l'ion Ce^{3+} car l'électron supplémentaire rajouté dans l'hamiltonien le terme de la répulsion coulombienne entre les électrons ainsi que le couplage spin-orbite de l'électron $4f$.

Le chapitre III sera consacré à l'étude expérimentale et théorique des niveaux d'énergie $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} . Un calcul destiné à simuler les spectres d'absorption depuis le niveau fondamental 3H_4 ($4f^2$) ou depuis les niveaux excités 1D_2 ou ($^3P_1 + ^1I_6$) sera développé.

Contrairement au cas de l'ion Ce^{3+} , une majorité des niveaux d'énergie $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} est située à des énergies correspondant à des longueurs d'onde situées dans le VUV. Quelques études ont cependant été entreprises afin de déterminer ces positions dans des matériaux tels que $LiYF_4$ [Krupa, 1997], $LiLuF_4$ [Sarantopoulou, 1994] ou BaY_2F_8 [Chernov, 1985].

B.3.c. Prédictions théoriques des niveaux d'énergie $4f^{n-1}5d^1$ les plus bas

Récemment, une étude exhaustive portant sur l'ensemble des transitions $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$ observées pour toute la série des terres rares a été reportée dans la littérature. Cette étude a montré que l'on pouvait prédire la position des premiers niveaux $4f^{n-1}5d^1$ [Dorenbos, 2000 a] [Dorenbos, 2000 b]. Il apparaît en particulier qu'il est suffisant de connaître, dans une matrice considérée, la position de la première transition $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$ autorisée pour un seul ion de terres rares pour en déduire toutes les positions des transitions pour les autres ions de terres rares dans cette même matrice.

On constate en effet très clairement (voir figure I.B.6 ci-après) que l'énergie associée à la transition $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$ peut être décrite par exemple par une relation empirique de la forme :

$$\Delta_{fd}(Ln^{3+}) = B + C \Delta_{fd}(Ce^{3+})$$

I - 13

où B et C sont des constantes ne dépendant que de l'ion de terre rare considéré, donc

indépendante de la matrice d'accueil. Bettinelli et Moncorgé [Bettinelli, 2000] ont démontré de façon semi-empirique que l'on pouvait partiellement justifier cette dépendance linéaire en partant d'une relation obtenue par Morrison [1980] exprimant la réduction de la différence d'énergie Δ_{fd} observées entre les niveaux les plus bas des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$ par rapport à la valeur Δ_{fd}^0 obtenue pour l'ion libre. Cette réduction proviendrait d'une proposition faite à l'origine par Judd selon laquelle le déplacement d'un électron 4f ou 5d induirait des moments dipolaires sur les ligands, le champ crée par ces ligands interagissant sur ce même électron. Cette réduction s'écrirait simplement :

$$\Delta_{fd}(\text{Ln}^{3+}) = \Delta_{fd}^0(\text{Ln}^{3+}) - \sigma_2(\text{Ln}^{3+}) S \quad \text{I - 14}$$

σ_2 étant égal à $\langle r^2 \rangle_{fd} - \langle r^2 \rangle_{4f}$ et S à $\sum_i \frac{\alpha_i N_i e^2}{R_i^6}$ où N_i représente le nombre de ligands à la distance R_i avec la polarisabilité α_i . S est une constante ne dépendant que de la matrice hôte tandis que σ_2 n'en dépend pratiquement pas.

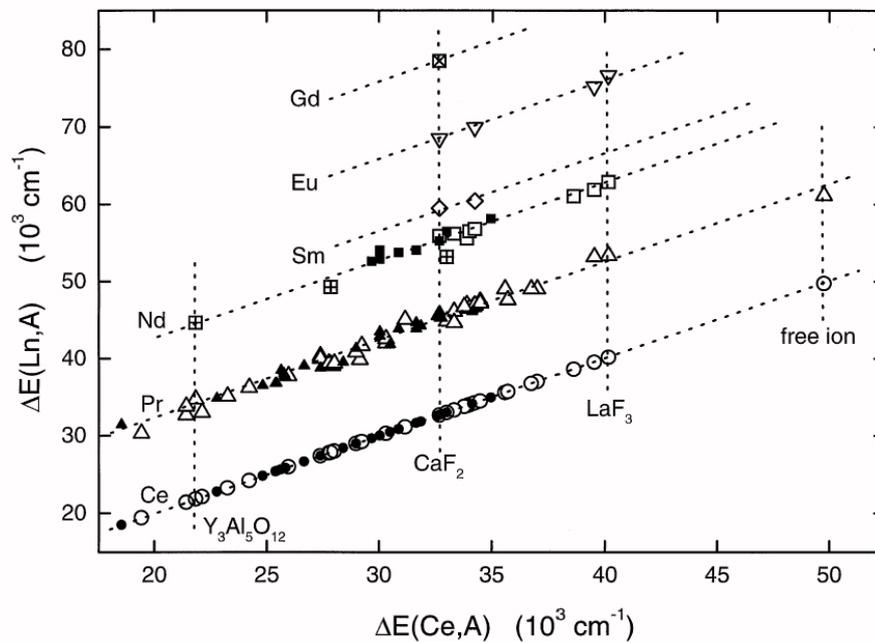


Figure I.B.6 : Energie $\Delta E(\text{Ln})$ de la première transition $4f \rightarrow 5d$ de Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} et Gd^{3+} dans différentes matrices cristallines en fonction de l'énergie $\Delta E(\text{Ce})$

En appliquant la relation I - 14 à l'ion Ce^{3+} et à un ion Ln^{3+} quelconque, on obtient aisément la relation suivante :

$$\Delta_{fd}(Ln^{3+}) = \Delta_{fd}^0(Ln^{3+}) - \frac{\sigma_2(Ln^{3+})}{\sigma_2(Ce^{3+})} \Delta_{fd}^0(Ce^{3+}) + \frac{\sigma_2(Ln^{3+})}{\sigma_2(Ce^{3+})} \Delta_{fd}(Ce^{3+}) \quad \text{I - 15}$$

Les quantités $\Delta_{fd}^0(Ce^{3+})$ et $\Delta_{fd}^0(Ln^{3+})$ sont relatives à l'ion libre tandis que le rapport $\frac{\sigma_2(Ln^{3+})}{\sigma_2(Ce^{3+})}$ ne dépend que faiblement de la nature de la matrice hôte. L'équation I - 15 peut donc s'écrire en fonction de constantes B et C indépendantes de la nature de la matrice et on retrouve finalement l'expression I - 13.

Il apparaît donc que le modèle proposé par Morrison explique partiellement la relation linéaire mise en évidence expérimentalement par Dorenbos. Les applications les plus intéressantes de cette relation sont probablement la prédiction de la position de la première bande d'absorption d'un ion dans une matrice - et donc la longueur d'onde approximative de la source de pompage à utiliser - ainsi que la prédiction du début du domaine de fluorescence d'un matériau. D'après la figure I.B.6, on sait par exemple que pour un matériau donné, les bandes de plus basse énergie des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} se situeront environ à 12000 et 22000 cm^{-1} au-dessus de celle de l'ion Ce^{3+} .

B.4. Transitions dipolaires électriques $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$

B.4.a. Caractéristiques des transitions interconfigurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$

Les transitions interconfigurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$ diffèrent des transitions habituelles intraconfigurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ par plusieurs aspects. Ces transitions interconfigurationnelles sont d'abord permises à l'approximation dipolaire électrique puisque les configurations électroniques $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$ sont de parités opposées. Ces transitions conduisent donc à des forces de transition élevées, typiquement 10^{-17} à $10^{-18} cm^2$, soit deux à trois ordres de grandeur plus importantes que pour les transitions intraconfigurationnelles, donc à des gains laser potentiellement très forts. Cela signifie aussi des durées de vie

radiatives beaucoup plus courtes, de l'ordre de quelques dizaines de ns pour les ions Ce^{3+} ou Pr^{3+} .

Les transitions interconfigurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$ sont également caractérisées par des largeurs de transitions très importantes contrairement aux raies fines des transitions $4f^n \rightarrow 4f^n$. Les bandes larges ainsi observées, encore appelées "*bandes vibroniques*" sont dues au changement de configuration électronique au cours de la transition optique. Cette propriété peut s'expliquer si l'on représente les niveaux électroniques, comme en physique moléculaire, dans un diagramme dit de configuration, par des courbes d'énergies potentielles de forme parabolique (en tout cas autour des minima respectifs) en fonction de la coordonnée de vibration (ou de configuration) Q , distance moyenne entre l'ion actif et les ions ligands (Figure I.B.7).

Comme dans le cas d'une molécule, on doit considérer le système couplé ion de terre rare - ions de ligands lorsque que l'on veut traiter les transitions optiques interconfigurationnelles. En appliquant l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, on s'aperçoit que la position des ions de ligands qui sont beaucoup plus lourds que les électrons varie beaucoup plus lentement que la position des électrons optiquement actifs de l'ion de terre rare. La conséquence, bien connue en physique moléculaire, est que l'on peut découpler les déplacements électroniques et nucléaires.

Lorsque l'on applique en plus l'approximation harmonique, valable pour des faibles déplacements vibratoires par rapport à la position d'équilibre des ions de ligands, chaque niveau d'énergie purement électronique peut être représenté en fonction de la distance moyenne Q normalisée entre l'ion actif et les ions de ligands en proches voisins. A ce niveau électronique peut être associé un ensemble de sous-niveaux vibrationnels quantifiés correspondant chacun à un mode propre de vibration locale de la matrice. Si l'on suppose un site centro-symétrique et si les modes de vibration propres correspondent à un mode respiratoire, alors on peut représenter chaque niveau électronique par une parabole ne dépendant que du seul paramètre Q ; il s'agit du diagramme de la coordonnée de configuration.

A l'intérieur de la configuration $4f^n$, les fonctions d'onde associées aux différents niveaux d'énergie laissent pratiquement inchangée la matrice cristalline entourant l'ion de sorte qu'il n'y a pratiquement pas de variation de la coordonnée de configuration à l'équilibre lorsque l'on passe du niveau fondamental aux niveaux excités. Au contraire, les électrons des niveaux $5d$ peuvent perturber les ions de ligands et modifier la position d'équilibre décrite par

la coordonnée Q_0 . Dans ce cas, les spectres prennent la forme de bandes larges tant en absorption qu'en émission. Cependant, pendant le temps de la transition optique, la distance entre ion dopant et ions ligands reste pratiquement inchangée de sorte que Q demeure constante et que la transition optique peut être représentée par une flèche verticale ascendante. Compte tenu du grand nombre de sous-niveaux vibrationnels pouvant être ainsi atteints dans l'état électronique excité et suivant l'écart $Q_0' - Q_0$ entre les courbes de configuration associées, les bandes larges seront plus ou moins séparées (décalage de Stokes plus ou moins grand) et pourront ou non s'accompagner de raies fines dites à zéro-phonon correspondant au passage direct entre sous-niveaux vibrationnels fondamentaux de chaque état électronique (voir figure I.B.7).

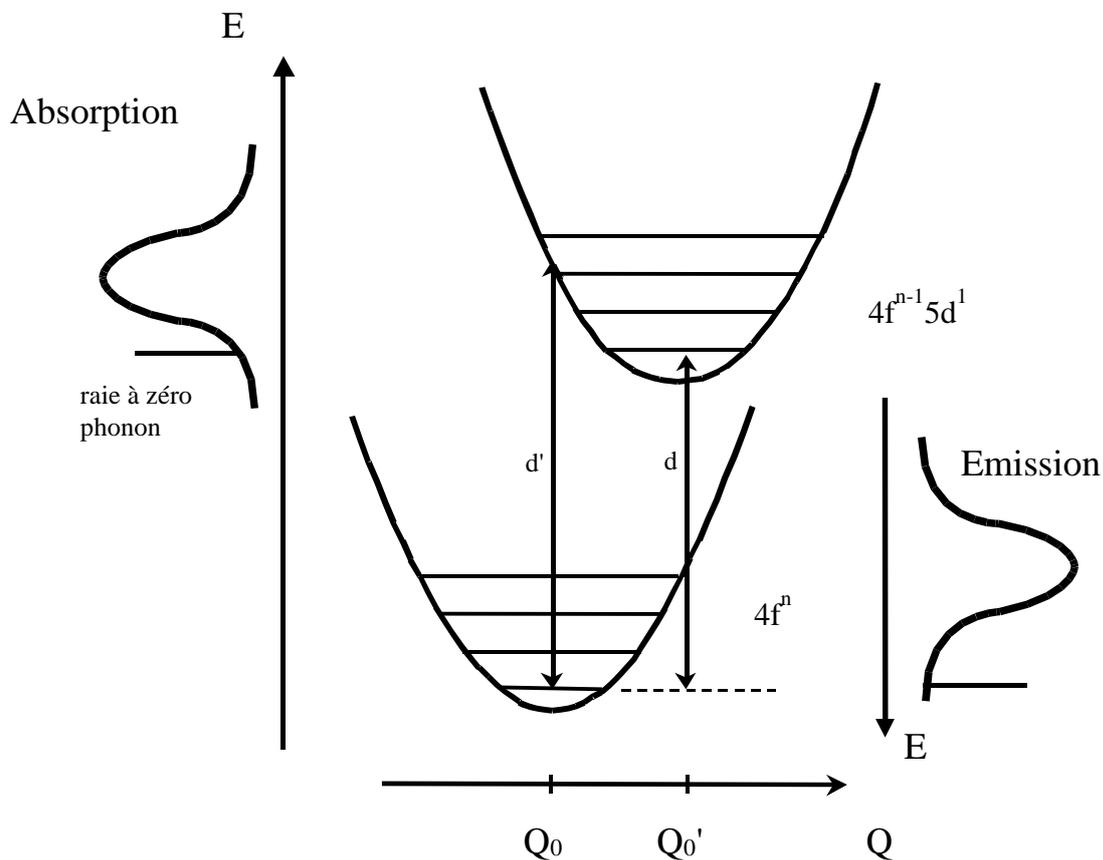


Figure I.B.7 : Diagramme de la coordonnée de configuration

Pour les systèmes laser UV utilisant les transitions interconfigurationnelles, cela permet d'obtenir des transitions sur un large domaine spectral donc des systèmes laser accordables sur plusieurs dizaines de nanomètres. De nombreuses études sont actuellement en

cours afin de déterminer, pour chaque ion de terre rare, les positions des niveaux d'énergie $4f^n$ $^15d^1$ (voir par exemple [Krupa, 1997], [Dubinskii, 1998]).

D'autre part, les niveaux vibrationnels excités se désexcitent très rapidement par émission multiphonon de sorte que, lorsque le couplage est assez fort, le diagramme en énergie correspond alors à un diagramme à 4 niveaux.

B.4.b. Règles de sélection pour une symétrie locale avec un axe d'ordre 4

Les règles de sélection permettent de prévoir quelles transitions sont possibles, donc quels niveaux d'énergie sont mis en jeu. Examinons donc ces règles de sélection dans le cas d'une symétrie locale avec un axe d'ordre 4 puisque c'est le cas pour les 3 matériaux choisis (LiYF_4 , YPO_4 et KY_3F_{10}) pour les calculs de champ cristallin.

L'analyse des éléments de matrice de l'hamiltonien de champ cristallin H_{cc} montre que dans la base des états $|L, S, J, M_J\rangle$ les termes en B_k^0 sont diagonaux en M_J et que les termes en B_k^q ne relient que des états dont les nombres quantiques M_J diffèrent d'un multiple entier de 4. C'est ce qui a conduit Hellwege [1948] à introduire la notion de "*nombres quantiques cristallographiques*", notés μ et égaux à M_J modulo 4. Le nombre quantique μ peut donc prendre les valeurs $\mu = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$ dans le cas d'un nombre quantique J demi-entier (donc un nombre impair d'électrons) et $\mu = -1, 0, 1$ ou 2 dans le cas d'un nombre quantique J entier (donc un nombre pair d'électrons). On peut également démontrer que les niveaux d'énergie correspondant à un nombre quantique $\mu = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ ou ± 1 ont une dégénérescence essentielle d'ordre 2. On appelle également ces niveaux "*doublets de Kramers*" car pour $\mu = \pm\frac{3}{2}$ ou $\pm\frac{1}{2}$, cette dégénérescence est conforme au théorème de Kramers.

Les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques entre les niveaux d'énergie en fonction de leur nombre quantique μ se déterminent alors facilement à partir de la règle $\Delta M_J = 0$ pour une transition en polarisation π et $\Delta M_J = \pm 1$ pour une transition en polarisation σ .

μ	0	± 1	2
0	π	σ	-
± 1	σ	π	σ
2	-	σ	π

$$4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$$

μ	0	± 1	2
0	-	σ	π
± 1	σ	π	σ
2	π	σ	-

$$4f^n \rightarrow 4f^n$$

Tableau I.B.2 : Règles de sélection en fonction du nombre cristallographique μ pour un nombre pair d'électron

μ	-3/2	-1/2	1/2	3/2
-3/2	π	σ	-	σ
-1/2	σ	π	σ	-
1/2	-	σ	π	σ
3/2	σ	-	σ	π

$$4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$$

μ	-3/2	-1/2	1/2	3/2
-3/2	-	σ	π	σ
-1/2	σ	-	σ	π
1/2	π	σ	-	σ
3/2	σ	π	σ	-

$$4f^n \leftrightarrow 4f^n$$

Tableau I.B.3 : Règles de sélection en fonction du nombre cristallographique μ pour un nombre impair d'électron

Dans le cas des transitions intraconfigurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$, les transitions dipolaires électriques sont forcées grâce aux composantes impaires du champ cristallin qui mélangent les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$. La règle de sélection $\Delta M_J = 0, \pm 1$ s'applique alors entre un terme de la configuration $4f^n$ et un terme de la configuration $4f^{n-1}5d^1$ bien que les nombres quantiques μ se rapportent aux deux états $4f^n$ considérés.

De nombreux auteurs utilisent cependant une autre notation pour les sous-niveaux Stark. Il s'agit des "*représentations irréductibles*" notées Γ_i . On peut démontrer que tout groupe fini a exactement autant de représentations irréductibles que de classes d'opérations de symétrie. Les Γ_i correspondent donc aux symétries possibles des fonctions d'onde dans un champ cristallin.

Le tableau I.B.4 présente la correspondance de ces représentations avec les nombres cristallographiques μ .

μ	0	± 1	2	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
Configuration paire ($4f^2$)	Γ_1	$\Gamma_{3,4}$	Γ_2	$\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$
Configuration impaire ($4f5d$)	Γ_2	$\Gamma_{3,4}$	Γ_1	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_{5,6}$

Tableau I.B.4 : Correspondance entre les représentations irréductibles Γ_i et les nombres quantiques cristallographiques μ .

C. Position des niveaux des ions actifs dans la bande interdite

La solarisation des matériaux diélectriques, c'est à dire la création de centres colorés consécutive à une irradiation dans le domaine UV est un phénomène bien connu. Ce phénomène est l'une des principales limitations dans l'utilisation des matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} en tant que milieux amplificateurs dans les lasers solides [Jacobs, 1978]. L'importance de ces effets de solarisation dépend non seulement de la nature de la matrice d'accueil mais aussi de la pureté des produits de synthèse, de la méthode de fabrication et finalement de la qualité optique et structurale des monocristaux obtenus. Certains matériaux comme $LiCAF:Ce^{3+}$, $LiSAF:Ce^{3+}$ ou $LiLuF_4:Ce^{3+}$ semblent peu sensibles à ces effets de solarisation lorsque les monocristaux sont d'une grande qualité optique.

Le processus le plus souvent avancé pour expliquer la formation de centres colorés et les pertes induites par le rayonnement de pompage est représenté sur la figure I.C.1. Il s'agirait d'une absorption dans les états excités (AEE) de la configuration $4f^{n-1}5d^1$ de l'ion dopant vers les états délocalisés situés dans la bande de conduction du matériau hôte. L'électron alors libéré après ionisation de l'ion dopant serait capturé par une impureté ou un défaut jouant le rôle de centre piège. Le centre coloré ainsi créé pouvant absorber les rayonnements dans un large domaine spectral, donc induire des pertes tant dans le domaine du pompage que dans celui de l'émission du matériau.

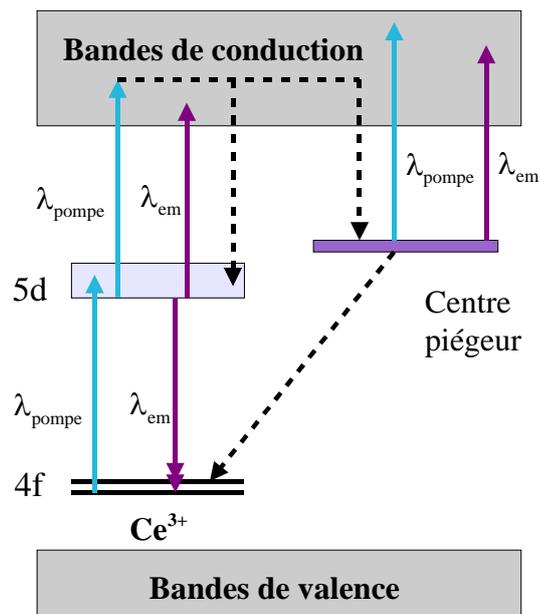


Figure I.C.1 : Processus de formation des centres colorés

Si l'AEE vers les bandes de conduction a été clairement mis en évidence dans le cas de l'ion Eu^{3+} [Lawson, 1993], le cas des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} est plus problématique malgré quelques tentatives de mesures d'AEE [Cheung, 1994]. Les problèmes liés à la création de centres colorés induits et à l'AEE depuis les niveaux 5d vers les bandes de conduction feront l'objet d'une étude approfondie aux chapitres II et IV.

La nature des états localisés des bandes de valence et de conduction est par contre depuis longtemps connue pour beaucoup de matériaux. Dans le cas des fluorures, le haut de la bande de valence est composé d'orbitales 2p des ions F^- tandis que dans le cas des oxydes, il s'agit des orbitales 2p des ions O^{2-} . Les niveaux du bas de la bande de conduction sont composés, selon les cas, d'orbitales 4d de l'ion Y^{3+} ou 5d de l'ion Lu^{3+} .

Afin de positionner l'ensemble des niveaux d'énergie de l'ion dopant dans la bande interdite du matériau, il faut d'abord connaître la largeur ΔE_g de cette bande interdite (écart entre le haut de la bande de valence et le bas de la première bande de conduction) puis déterminer la position des niveaux 4f à l'intérieur de cette bande (voir Figure I.C.2).

Les niveaux issus de la configuration $4f^{n-1}5d^1$ de l'ion dopant, dans le cas des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} , peuvent être positionnés par rapport aux niveaux 4f par des méthodes classiques de spectroscopie ou par des calculs de niveaux d'énergie.

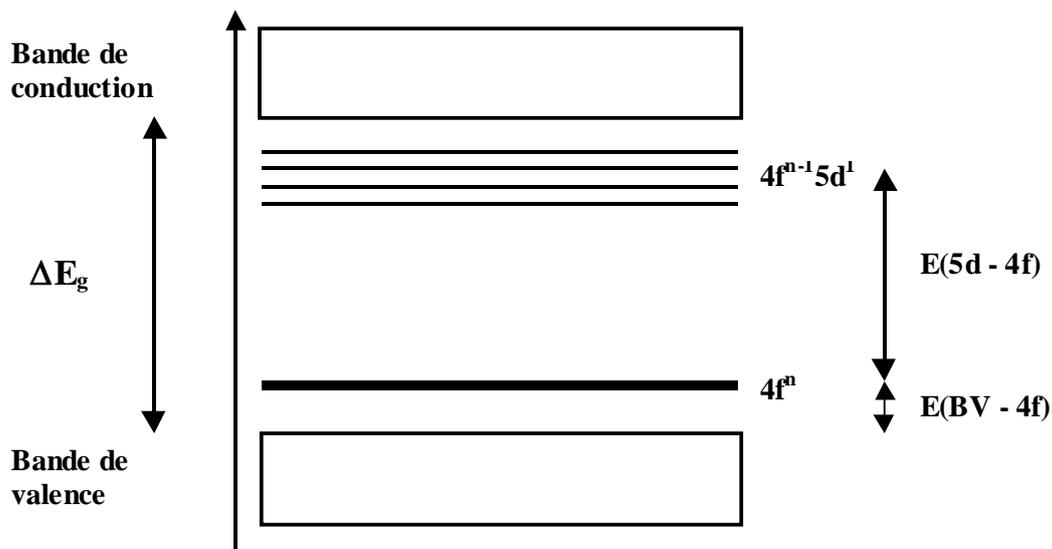


Figure I.C.2 : Positions des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare par rapport aux bandes de valence et de conduction.

La mesure expérimentale de la largeur de la bande interdite peut être obtenue de manière simple par absorption ou par réflexion diffuse sur la matrice cristalline pure ou dopée. En effet, pour des énergies d'excitations supérieures au gap ΔE_g , une transition optique très intense apparaît entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Le tableau I.C.1 reporte ainsi les différentes valeurs de largeurs de bande interdite trouvées dans la littérature pour les matériaux présentant un potentiel laser intéressant dans le cadre de ce travail.

Ces données ne sont malheureusement pas suffisantes. Il serait très utile de connaître par exemple la position du haut des bandes de valence par rapport aux niveaux de la configuration $4f^n$. A priori, les niveaux d'énergie issus de la configuration $4f^n$ devraient se rapprocher du bas de la bande de valence lorsque, dans la série des ions de terres rares, on se déplace de l'ion Ce^{3+} vers l'ion Yb^{3+} . En effet, l'énergie d'ionisation d'un électron augmente avec le nombre d'électron de la couche 4f.

Matrice	Largeur bande interdite (eV)	$\Delta_{fd}(Ce^{3+})$	$\Delta_{fd}(Pr^{3+})$
YAG	6.9 (a)	2.7	4.3
LuAP	8.5 (b)	4.0	5.6
YAP	8.0 (b)	4.1	5.7
YLF	10.1 (a)	4.2	5.8
YPO₄	8.3 (a)	3.9	5.5
LiCAF	11.1 (c)	4.5	-
LiSAF	10.7 (c)	4.6	-

(a) [Guillot-Noël, 1998]

(c) [Nakano, 1999]

(b) [Dujardin, 1997]

Tableau I.C.1 : Principaux résultats relatifs à la position des niveaux d'énergie $4f5d$ de l'ion Ce^{3+} dans la bande interdite

Expérimentalement, il n'existe pas de méthode simple pour mesurer la valeur de $E(BV-4f)$. La méthode généralement utilisée est la spectroscopie de photoélectrons induits par

rayons X (XPS) [Guillot-Noël, 1998]. Cependant, peu de résultats sont disponibles dans la littérature en ce qui concerne l'utilisation de cette technique pour les ions Ce^{3+} et Pr^{3+} . Cette méthode permet de connaître la structure de la bande de valence et notamment de positionner les orbitales 5p des ions dopants ou d'observer l'influence de l'ion Lu^{3+} au niveau des états du haut de la bande de valence [Bouttet, 1996]. En utilisant cette technique, les niveaux 4f des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} ont été positionnés par rapport au haut de la bande de valence à des énergies égales à environ 3.3 et 1.9 eV dans CeF_3 et PrF_3 [Bouttet, 1996] et à 1.1 et 0 eV dans le cas de CeAlO_3 et PrAlO_3 [Pédroni, 1996] [Dujardin, 1997]. Ces données montrent ainsi que les niveaux d'énergie $4f^2$ de l'ion Pr^{3+} sont situés à environ 1.3 eV en dessous des niveaux 4f de l'ion Ce^{3+} [Moncorgé, 2001]. En supposant que cette différence d'énergie est quasiment identique dans tous les matériaux, nous pouvons conclure que si les niveaux d'énergie 4f5d de l'ion Pr^{3+} sont situés à des énergies supérieures à celles des niveaux 5d de l'ion Ce^{3+} , l'état fondamental de l'ion Pr^{3+} étant situé à une énergie plus basse dans la bande interdite, il semble raisonnable de penser que cet ion ne sera pas forcément plus sensible aux effets d'AEE vers les bandes de conduction que l'ion Ce^{3+} .

Chapitre II

*Lasers $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$:
étude expérimentale et modélisation*

A. Etat de l'art

A.1. Données spectroscopiques

Les deux cristaux laser LiLuF₄ et LiYF₄ dopés Ce³⁺, notés LLF:Ce³⁺ et YLF:Ce³⁺, dont il est question dans ce chapitre, sont deux cristaux isomorphes - même formule chimique, à l'exception du cation trivalent Y³⁺ dans YLF et Lu³⁺ dans LLF, et même structure cristallographique - de type scheelite (groupe d'espace C_{4h}⁶). Dans les deux cas, le cation trivalent ne correspond qu'à un seul site de symétrie tétraédrique déformé (symétrie S₄) et les seules différences sont dans les paramètres de mailles et le rayon ionique du Lu³⁺, légèrement plus faible que celui du Y³⁺ (voir chapitre I).

Les propriétés spectroscopiques de l'ion Ce³⁺ dans ces deux matrices sont par conséquent très proches. Les spectres d'absorption 4f¹(²F_{5/2}) → 5d¹ et d'émission 5d¹ → 4f¹(²F_{5/2}, ²F_{7/2}) sont pratiquement identiques [Dubinskii, 1994]. Les principales différences observées concernent d'une part le rapport entre les coefficients d'absorption des bandes situées à 245 nm et 290 nm et d'autre part la position de ces bandes d'énergie. En effet, les transitions en absorption et en émission apparaissent légèrement déplacées suivant la matrice considérée (différence de position inférieure à 500 cm⁻¹) ce qui conduit à un décalage de Stokes égal à 1470 cm⁻¹ pour LiYF₄:Ce³⁺ et 1560 cm⁻¹ pour LiLuF₄:Ce³⁺. Selon Dubinskii et al. [1994], la principale différence ayant un effet déterminant sur les performances laser de chacun de ces matériaux est plutôt le rendement quantique de fluorescence des transitions 5d → 4f. Les mesures effectuées par cette équipe ont montré un rendement quantique deux fois supérieur dans LiLuF₄:Ce³⁺ comparé à celui mesuré dans LiYF₄:Ce³⁺ (le rendement quantique η mesuré étant égal à 0.88 pour LLF et 0.45 pour YLF). Or le rendement quantique de fluorescence η peut s'exprimer en fonction des probabilités radiatives W_R et non radiatives

W_{NR} par $\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}}$ ou, en fonction de la durée de vie radiative $\tau_R = \frac{1}{W_R}$ et de la durée

de vie de fluorescence $\tau_f = \frac{1}{W_R + W_{NR}}$, par $\eta = \frac{\tau_f}{\tau_R}$. Si on suppose que la probabilité

d'émission spontanée W_R est identique dans YLF et LLF, ce qui est très probable, une différence de rendement quantique par un facteur deux devrait alors se traduire par une

différence équivalente sur les durées de vie de fluorescence, ce qui n'est pas le cas puisqu'on trouve $\tau_f = 40 \text{ ns} \pm 3 \text{ ns}$ pour les deux matériaux. On peut donc penser que le rendement quantique de fluorescence est quasiment identique pour les deux matériaux et que les différences observées proviennent d'un rendement quantique de pompage inférieur dans le cas de YLF, par exemple à cause de pertes induites par le rayonnement de pompage (ce qui sera discuté plus loin au paragraphe II.D).

A.2. Performances laser

A.1.a. Cas de $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$

Le premier matériau laser ayant fonctionné sur une transition interconfigurationnelle $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ d'un ion de terre rare trivalent est le cristal de YLF dopé Ce^{3+} [Ehrlich, 1979]. Ce laser $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ est également le premier système laser solide émettant directement dans le domaine UV et basé sur une transition vibronique largement accordable. Ehrlich et al. ont utilisé pour cela comme source de pompe un laser à excimère KrF émettant à $\lambda = 248 \text{ nm}$, cadencé à 0.5 Hz et centré sur la bande d'absorption située à $\lambda = 245 \text{ nm}$ (voir figure I.B.4). Pour une énergie absorbée de 300 μJ , l'énergie en sortie de cavité était limitée à 1 μJ . La longueur d'onde de l'émission laser était égale à 325.5 nm, ce qui correspond à une émission au pic de la bande d'émission située vers les grandes longueurs d'onde. La courbe représentant l'énergie de sortie en fonction de la fluence (ou exposition) de pompe met en évidence une saturation rapide. De plus, la diminution de l'énergie de sortie lorsque la fréquence de répétition du laser de pompe augmente laisse présager des pertes optiques transitoires induites par la source de pompage relativement importantes, probablement dues à la formation de centres colorés non permanents (voir § II.D).

Le laser $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ a été étudié à nouveau plus récemment par Sarukura et al. [1995]. Les échantillons pompés transversalement par un laser à excimère KrF émettant à $\lambda = 248 \text{ nm}$ ont alors permis d'obtenir une énergie de sortie de 1 mJ à $\lambda = 309 \text{ nm}$ pour une énergie de pompage de 28 mJ. L'efficacité laser a donc été améliorée par optimisation de la cavité et grâce à l'utilisation d'un échantillon de meilleure qualité cristalline. Il apparaît aussi que l'oscillation à 309 nm est sans aucun doute plus favorable qu'à 325 nm, comme nous le verrons d'ailleurs dans la suite de ce chapitre. Cependant, la saturation de l'émission laser

avec l'augmentation de la puissance de pompage est toujours présente et le rendement laser reste bien inférieur à celui observé dans le cas de LLF.

A.1.b. Cas de $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$

L'émission laser du $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ a été démontrée pour la première fois en 1992 [Dubinskii, 1992] soit 13 ans après la découverte de l'émission laser de $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$. Les deux matériaux ont alors été testés ensemble afin de mieux les comparer. La source de pompage était à nouveau un laser à excimère KrF émettant à $\lambda = 248$ nm utilisé dans une configuration de pompage transversale. La principale différence par rapport aux expériences de Ehrlich et al. est l'utilisation d'un miroir de sortie favorisant l'oscillation laser à 310 nm, donc sur la bande d'émission correspondant à la transition $5d \rightarrow 4f$ (${}^2F_{5/2}$). Il est alors apparu que le laser $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ avait des caractéristiques laser bien supérieures à celles de $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$, c'est à dire un seuil d'oscillation presque deux fois plus faible et un rendement différentiel de 18.5 %.

Plusieurs solutions alternatives à l'utilisation d'un laser à excimères KrF pour le pompage optique du $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ ont été ensuite envisagées.

Une première possibilité consiste à doubler en fréquence l'émission d'un laser à vapeur de cuivre fonctionnant sur la raie jaune à $\lambda = 578.2$ nm (transition $3d^{10} 4p {}^2P_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s^2 {}^2D_{3/2}$) en utilisant un cristal de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ - BBO. On obtient ainsi une source laser d'excitation à $\lambda = 289$ nm [Coutts, 1996] parfaitement adaptée pour pomper optiquement le $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ sur la première bande d'absorption de la transition $4f \rightarrow 5d$. Une collaboration entre l'équipe Matériaux et Instrumentation Laser (MIL) du CIRIL de Caen et l'équipe du Pr. C. Webb du Clarendon Laboratory d'Oxford a permis d'obtenir ainsi d'excellents résultats laser [McGonigle, 1999 b] à la fois en terme de rendement ($> 50\%$) et de plage d'accord en longueur d'onde (305 - 330 nm).

Une autre alternative possible est l'utilisation de l'harmonique 5 d'un laser $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$. Le rayonnement produit à $\lambda = 213$ nm permet alors une excitation directe dans la troisième bande d'absorption du $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. Sarukura et al. [1998] ont utilisé ce rayonnement à un taux de répétition de 10 Hz pour pomper transversalement le $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. Cette fois-ci, l'efficacité s'est révélée très décevante puisque l'énergie maximum en sortie était seulement égale à 77 μJ à $\lambda = 309$ nm pour une énergie de pompage de 16 mJ.

Enfin, une dernière possibilité consiste à utiliser un pompage en cascade. Un laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ (ou $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$) pompé par un laser $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ quadruplé en fréquence ($\lambda =$

266 nm) et accordé sur son premier pic d'émission laser autour de $\lambda = 290$ nm est utilisé comme source de pompage pour le laser LLF:Ce³⁺. Le premier système de ce type a été réalisé par Rambaldi et al. [1998]. Les performances laser étaient excellentes avec un seuil laser très faible de 250 mJ/cm² et un rendement différentiel de 55 % à $\lambda = 308$ nm. Un prisme intra-cavité a aussi permis d'accorder le rayonnement mais seulement autour du maximum des deux bandes d'émission, c'est à dire entre $\lambda = 307.5$ et 313.5 nm d'une part et entre $\lambda = 324$ et 328.5 nm d'autre part. Il faut souligner que ces expériences, comme celles réalisées en pompage par laser à vapeur de cuivre au Clarendon Laboratory d'Oxford, ont été effectuées en utilisant des cristaux de LLF:Ce³⁺ d'excellente qualité optique. Ces cristaux provenaient de la même boule fabriquée à l'Université du Maine (J.Y. Gesland) et synthétisée par tirage Czochralski à partir de produits chimiques très purs. L'importance de la qualité optique des cristaux utilisés sera soulignée de nouveau lorsque nous étudierons les effets de solarisation (voir § II.D).

L'efficacité et la simplicité de mise en œuvre du dernier dispositif décrit nous a incité à réutiliser cette solution lors de l'étude du laser LLF:Ce³⁺ qui sera exposée plus loin.

A.1.c. Autres cristaux laser dopés Ce³⁺

D'autres cristaux fluorés ont été étudiés pour une émission laser 5d → 4f de l'ion Ce³⁺. Ehrlich et al. avaient étudié LaF₃:Ce³⁺ en même temps que YLF:Ce³⁺ [Ehrlich, 1980]. Dans ce cas, les performances étaient très décevantes puisque l'énergie maximale obtenue en sortie était de 5 μJ pour une énergie de pompe incidente égale à 10 mJ à $\lambda = 248$ nm. La longueur d'onde de l'émission laser était égale à 286 nm.

Les colquiriites LiCaAlF₆ (LiCAF) et LiSrAlF₆ (LiSAF) dopées Ce³⁺ découvertes par Dubinskii et al [1993] ont par contre conduit à des performances laser bien plus remarquables comme des rendements différentiels très élevés ($\eta \approx 27-30$ %) et une accordabilité en longueur d'onde entre 285 et 310 nm. Les principaux avantages de ces systèmes laser sont une excellente tenue au flux avec des effets de solarisation très réduits et la possibilité de les pomper optiquement à l'aide de l'harmonique 4 à $\lambda = 266$ nm d'un laser YAG:Nd³⁺ déclenché. Ces matériaux ont donc été largement étudiés (voir par exemple [Marshall, 1994]) et sont en principe disponibles commercialement (cristaux de LiCAF:Ce³⁺ et LiSAF:Ce³⁺ commercialisés par VLOC aux USA et systèmes laser développés autour de LiSAF:Ce³⁺ par

Lambda Physik). Nous verrons ainsi au paragraphe II.B.1.a les performances d'un tel laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ développé au laboratoire et utilisé, comme mentionné plus haut, comme source de pompage pour le laser $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$.

A.3. Pertes optiques par absorption dans l'état excité et formation de centres colorés

La saturation rapide du rendement donc de l'énergie de sortie du laser $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ en fonction de l'énergie de pompage et la nécessité d'utiliser un taux de répétition très faible a rapidement mis en évidence la création de centres colorés transitoires lors du pompage dans l'UV de ce matériau laser.

Comme indiqué au Chapitre I, la proximité entre le niveau émetteur 5d et la bande de conduction (BC) dans les matériaux diélectriques tels que $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ ou $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ peut expliquer les problèmes de pertes induites par les rayonnements UV. Le mécanisme d'AEE $5d \rightarrow \text{BC}$ représenté schématiquement sur la figure I.C.1 est encore mal connu mais, s'il est présent, il doit se manifester par deux effets. D'une part, lorsque la section efficace d'absorption dans l'état excité σ_{AEE} est non négligeable devant la section efficace d'émission stimulée σ_{ES} , le processus d'AEE se traduit par des pertes optiques transitoires pouvant fortement diminuer sinon éliminer le gain de l'émission laser. D'autre part, le passage d'un électron d'un état lié localisé sur la terre rare Ce^{3+} à un état libre délocalisé dans la BC se traduit parfois par la création d'un centre coloré absorbant lorsque l'électron libéré se trouve piégé sur une impureté. Ces centres colorés se caractérisent par des bandes d'absorption très larges qui peuvent correspondre aux longueurs d'onde de la source de pompage ou de l'émission du laser et créer ainsi des pertes très importantes nuisibles au fonctionnement du système.

Les premières expériences pour caractériser l'AEE depuis les niveaux 5d de l'ion Ce^{3+} vers les BC ont été effectuées avec un cristal de $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ [Miniscalco, 1978] [Jacobs, 1978] [Owen, 1980]. Les échantillons étaient excités à $\lambda = 337 \text{ nm}$ par un laser à azote ou à 351/353 nm par un laser XeF et sondés immédiatement après l'impulsion de pompage avec un laser à colorant accordable. Le but était de mettre en évidence du gain ou des pertes dans le domaine d'émission de l'ion Ce^{3+} dans ce matériau. Toutes ces mesures ont mis en évidence une absorption de la sonde après l'impulsion de pompe. Cette absorption transitoire était

caractérisée par une durée de vie égale à celle du niveau émetteur 5d de sorte qu'elle a été attribuée à une absorption optique depuis ce niveau 5d. Puisque les transitions dipolaires électriques 5d → 5d sont interdites, l'origine de l'absorption a été assimilée à de l'AEE depuis les niveaux 5d vers la BC. Un spectre d'AEE a par la suite été enregistré en accordant la sonde entre 600 et 800 nm, ce qui a permis de mettre en évidence une bande d'absorption ayant une section efficace à son maximum égale à $1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [Hamilton, 1989] et il a été vérifié que l'augmentation de l'énergie de la sonde à 700 nm avait pour conséquence de diminuer la fluorescence depuis le niveau 5d en le dépeuplant, confirmant ainsi l'origine de cette absorption.

Une étude de l'AEE et des centres colorés induits a également été menée par Lim et Hamilton [1988, 1989] dans le cas de YLF:Ce³⁺. L'échantillon était excité optiquement par un laser XeCl à $\lambda = 308 \text{ nm}$ et sondé à trois longueurs d'onde différentes : 325, 442 (laser He-Cd) et 633 nm (laser He-Ne). L'absorption de la sonde était alors caractérisée par un déclin avec trois durées de vie différentes : 50 ns, 20 μs et 50 ms. De plus, une augmentation de la température du cristal avait pour conséquence de réduire les durées de vie de cette absorption transitoire. Cette dernière constatation ainsi que le fait que la durée de vie de fluorescence du niveau 5d dans YLF soit de 40 ns (donc inférieure aux durées de vie d'absorption enregistrées) a permis de conclure que l'absorption était essentiellement due à la formation de centres colorés.

Beaucoup moins d'informations sont disponibles à ce sujet dans le cas du LLF:Ce³⁺. Sarukura et al. [1995] ont cependant montré que des centres colorés pouvaient être également induits dans ces cristaux. Une étude comparative menée sur LLF:Ce³⁺ et YLF:Ce³⁺ en excitant optiquement ces deux matériaux dans les mêmes conditions et en enregistrant l'absorption des centres colorés permanents induits a montré l'existence dans les deux cas d'une bande d'absorption centrée autour de 340 nm et d'environ 50 nm de largeur à mi-hauteur. Cette bande d'absorption était beaucoup plus intense dans YLF:Ce³⁺ que dans LLF:Ce³⁺ ce qui démontre a priori une meilleure photostabilité de ce dernier. D'autre part, Sarukura et al. [1995] comme Rambaldi et al. [1998] ont montré une saturation de l'émission laser en fonction de l'énergie de pompage plus faible ainsi que des performances laser bien meilleures lorsque le cristal est excité avec une polarisation π - champ électrique E de la pompe parallèle à l'axe (c) du cristal. Des travaux plus récents [McGonigle, 1999 a] ont montré en outre des effets de renversement de la polarisation de l'émission laser à certaines longueurs d'onde ainsi qu'une augmentation de la puissance de sortie en diminuant la

température du milieu amplificateur. Ces effets, encore inexpliqués, feront l'objet d'une attention particulière dans la suite de ce chapitre.

B. Etude du laser $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$

La source de pompage optique utilisée par notre équipe au Clarendon Laboratory d'Oxford était un laser impulsif à vapeur de cuivre (CVL) doublé en fréquence ($\lambda = 289$ nm) fonctionnant à un taux de répétition très élevée ($f_R = 7$ à 10 kHz) et délivrant des impulsions d'énergie de l'ordre de $50 \mu\text{J}$.

Le laser de pompage optique $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ que nous avons développé au laboratoire se caractérise au contraire par une faible cadence ($f_R = 10$ Hz) et des énergies par impulsion de 0.5 à 1 mJ soit un ordre de grandeur plus importantes.

B.1. Description du montage utilisé

B.1.a. Le laser de pompage $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$

Le laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ présente l'avantage de pouvoir être excité optiquement par un laser $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ quadruplé en fréquence ($\lambda = 266$ nm). Des systèmes laser $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ pompés par diodes laser et déclenchés activement par une cellule de Pockels ont récemment été développés et permettent, combinés à des cristaux non-linéaires très efficaces tels que les KTP et BBO, d'obtenir des sources laser impulsives UV à $\lambda = 266$ nm à la fois compactes et très efficaces. Le système laser que nous avons utilisé est un laser DIVA II (Thomson-CSF Laser). Il est constitué par un oscillateur $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ pompé par diode laser et un amplificateur double passage également pompé par diode laser. En régime déclenché, ce système délivre des impulsions d'énergie $E = 25$ mJ, de durée à mi-hauteur $\tau_p = 10$ ns à une cadence de répétition égale à 10 Hz. Après doublage en fréquence dans un cristal de KTP et quadruplage dans un cristal de β -BBO, on obtient alors en sortie une énergie $E = 6$ mJ soit un rendement de conversion $\eta = 25$ %. Les impulsions sont légèrement raccourcies durant le processus de conversion en fréquence ($\tau_p = 8$ ns).

Pour profiter de l'accordabilité en longueur d'onde du laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$, un prisme a été inséré intra-cavité. Le schéma de la cavité laser est représenté sur la figure II.B.1. Elle se compose donc d'une lentille (L) de focale $f = 12$ cm placée de manière à focaliser le faisceau

de pompe 4 cm avant le cristal laser, ce qui évite d'endommager le cristal ou le miroir de sortie (M_s). Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser un miroir de fond de cavité (M_1) concave et de rayon de courbure $R_c = 0.5$ m. Trois miroirs de sortie plans ont été successivement utilisés et ne diffèrent que par leurs coefficients de transmission en intensité, respectivement égaux à $T = 50\%$, $T = 30\%$ et $T = 10\%$. Le miroir de sortie $R = 50\%$ permet d'obtenir une énergie de sortie plus élevée, mais dans un domaine de longueurs d'onde plus restreint, tandis que le miroir de sortie $R = 70\%$ permet un meilleur ajustement de la longueur d'onde d'émission du laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$.

Le cristal de $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ utilisé a été synthétisé par G.J. Quarles (VLOC, Lightning Optical Corporation, USA) à l'aide de la technique de tirage Czochralski. La concentration en ions Ce^{3+} a été demandée volontairement faible pour favoriser la qualité cristalline du matériau ($[\text{Ce}^{3+}] = 23$ ppm) et le cristal a été codopé avec l'ion Na^+ pour assurer la compensation de charge lors de la substitution de l'ion Sr^{2+} par l'ion dopant Ce^{3+} [Bayramian, 1996].

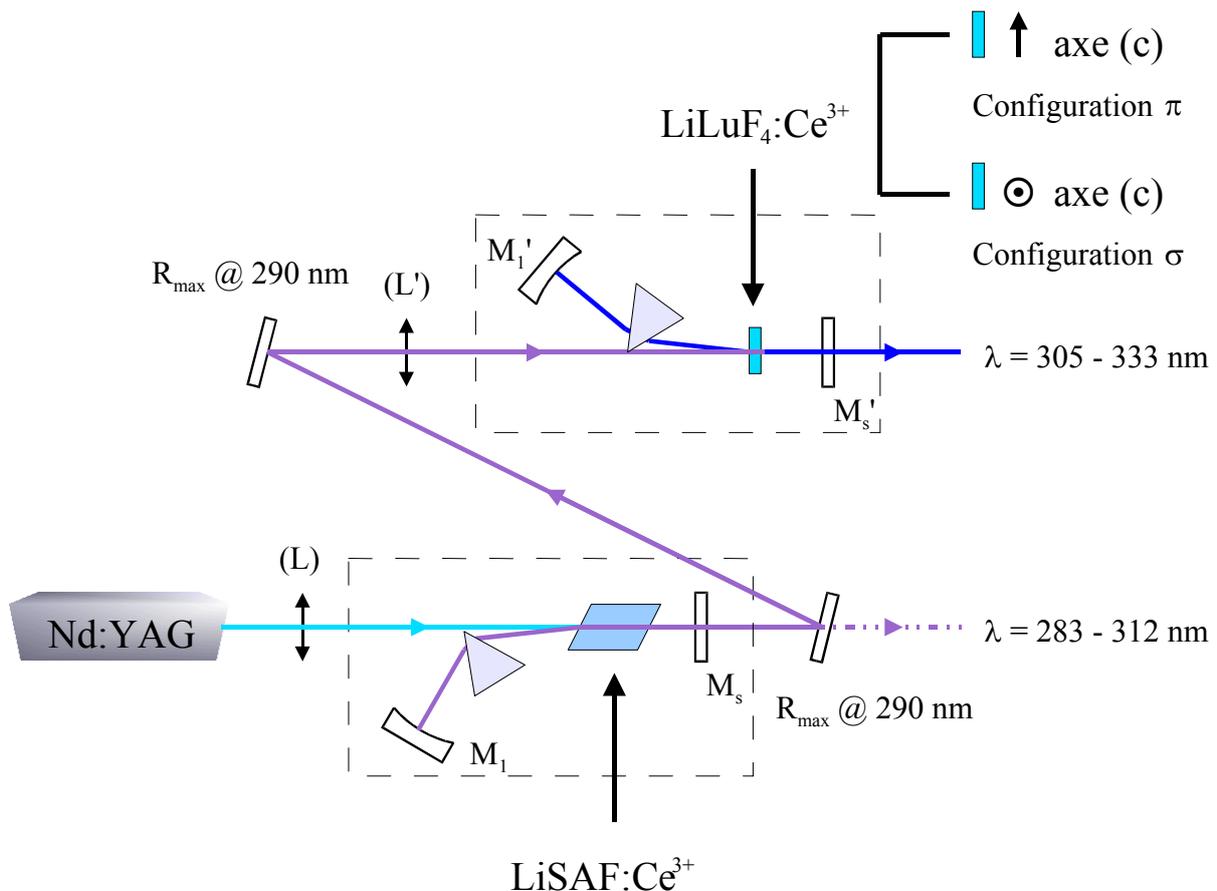


Figure II.B.1 : Représentation schématique des deux cavités lasers $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ en cascade

Bayramian et al. ont en effet montré que les cristaux non codopés pouvaient être le siège d'importants effets de solarisation avec l'apparition de centres colorés transitoires et permanents induits par le rayonnement de pompage pouvant absorber entre 300 et 550 nm. Ils ont également montré qu'un échantillon de LiSAF:Ce³⁺ codopé avec 2 % de Na⁺ voit son rendement augmenter de 17 % à 33 % en comparaison avec un échantillon simplement dopé et qu'un rayonnement anti-solarisant à $\lambda = 532$ nm permet d'augmenter encore le rendement de 33 % à 47 %, ce qui démontre à la fois l'utilité du codopage mais aussi que des pertes optiques induites par solarisation subsistent.

Le cristal utilisé a été taillé avec ses faces parallèles orientées à l'angle de Brewster, son axe cristallographique (c) étant orienté de telle façon qu'après réfraction sur la face d'entrée, le champ électrique du laser de pompage soit parallèle à cet axe (c) afin de travailler en polarisation (π). La section efficace très élevée ($\sigma_{\text{abs}} = 8.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ à $\lambda = 266$ nm) liée à la nature permise de la transition optique $4f \rightarrow 5d$ et la concentration faible de l'échantillon entraîne un effet de saturation très prononcé lorsque l'énergie de pompage augmente. Par exemple, pour le cristal d'épaisseur $e = 12$ mm utilisé dans le laser, cela correspond à une absorption chutant de 90 % à faible signal jusqu'à 70 % pour une énergie incidente de 4 mJ focalisée sur une section de diamètre proche de 400 μm .

En utilisant la disposition représentée sur la figure II.B.1 avec le prisme intra-cavité et un miroir de sortie M_S de coefficient de transmission $T = 50$ %, on obtient une énergie laser à 290 nm de l'ordre de 700 μJ pour une énergie absorbée à $\lambda = 266$ nm d'environ 2.8 mJ et un seuil de 200 à 250 μJ (voir figure II.B.2). Un ajustement par régression linéaire sur les mesures expérimentales a permis d'établir un rendement différentiel de l'ordre de 27 %, résultat conforme aux performances déjà obtenues par d'autres équipes de recherche compte tenu des pertes qu'entraîne la présence du prisme intra-cavité.

Pour enregistrer la plage d'accord de notre système LiSAF:Ce³⁺, nous avons ensuite utilisé un miroir de sortie de transmission $T = 10$ %. L'accord en longueur d'onde est obtenu en faisant varier l'orientation du miroir M_1 de fond de cavité. La plage d'accord s'étend de $\lambda = 283$ nm à 312 nm (figure II.B.3), proche des résultats déjà publiés [Pinto, 1995].

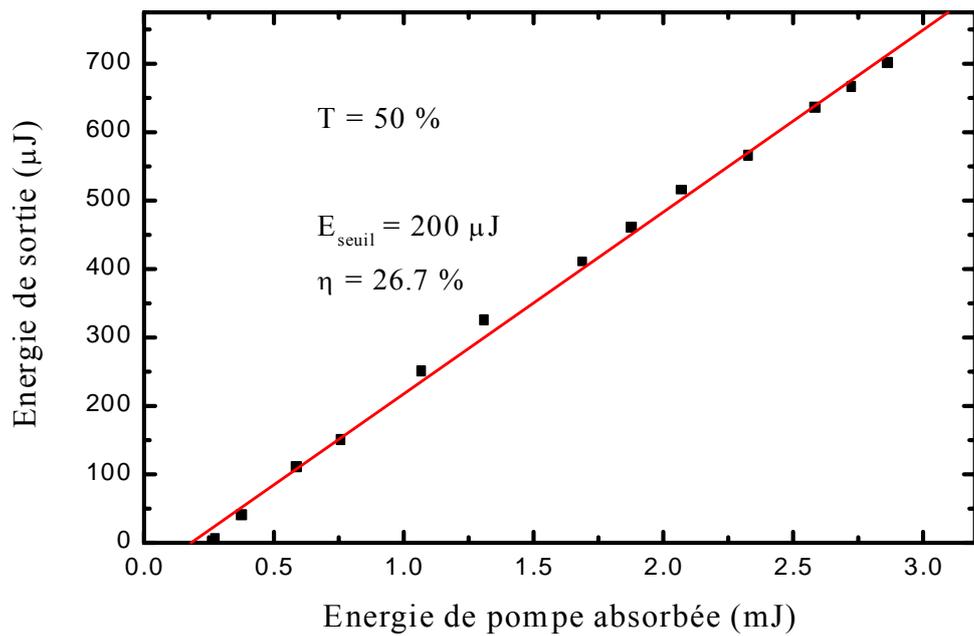


Figure II.B.2 : Courbe de rendement du laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$

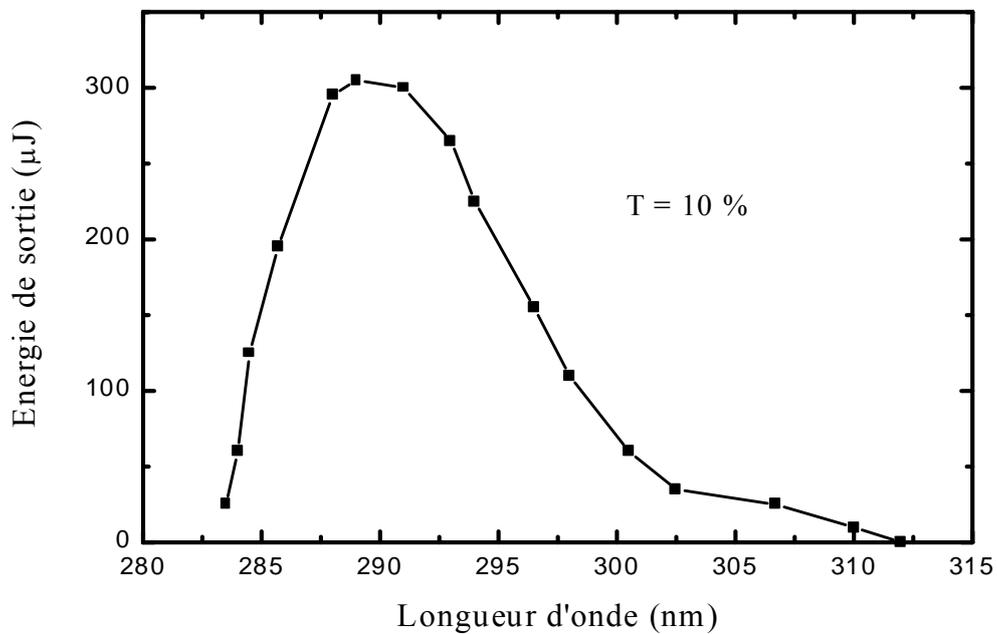


Figure II.B.3 : Courbe d'accord en longueur d'onde du laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$

Le profil du faisceau laser a été enfin mesuré en utilisant une caméra CCD (Coherent, modèle CoHu 48) interfacée avec une carte d'acquisition (Cohérent, modèle BVSMII). Il est représenté sur la figure II.B.4. Le profil est assimilable à une distribution gaussienne de rayon $\omega = 500 \mu\text{m}$ (rayon gaussien à $\frac{1}{e^2}$).

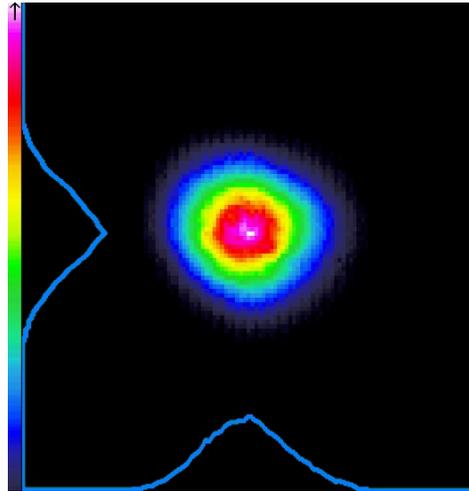


Figure II.B.4 : Profil spatial en sortie du laser LiSAF:Ce³⁺

B.1.b. Le laser LLF:Ce³⁺

La cavité utilisée est très proche de celle du LiSAF:Ce³⁺. Comme pour le LiSAF:Ce³⁺, la longueur d'onde en émission du laser LLF:Ce³⁺ peut être ajustée continûment grâce à un prisme dispersif intra-cavité. Une lentille (L') de distance focale $f = 12 \text{ cm}$ est utilisée pour focaliser cette fois le faisceau de pompe directement sur le cristal de LLF:Ce³⁺. L'énergie de pompe maximum disponible était en effet limitée à $500 \mu\text{J}$. Afin d'obtenir le seuil en émission le plus faible possible, il était donc nécessaire de focaliser fortement la source de pompage sur le milieu amplificateur, en évitant toutefois d'atteindre le seuil de dommage du matériau. Le miroir de fond de cavité M_1' est un miroir concave avec un rayon de courbure $R_c' = 0.5 \text{ m}$ et une réflexion maximum entre 300 et 340 nm. Comme pour le laser LiSAF:Ce³⁺, trois miroirs plans M_S' ont été successivement utilisés comme miroir de sortie avec des coefficients de transmission respectivement égaux à $R = 80 \%$, $R = 70 \%$ et $R = 50 \%$. La longueur de la cavité a été limitée à 10 cm environ, de façon à ce que le temps d'aller-retour dans la cavité

($T_{\text{cav}} = \frac{2L}{c} = 0.67 \text{ ns}$) soit très court par rapport à la durée de vie du niveau émetteur $\tau_f = 40 \text{ ns}$.

Le cristal se présente sous la forme d'une lame à faces parallèles de 2 mm d'épaisseur avec son axe cristallographique (c) contenu dans le plan.

Sa concentration en ions Ce^{3+} a été estimée à $5.4 \cdot 10^{18} \text{ ions/cm}^3$ en comparant son spectre d'absorption aux spectres d'absorption étalonnés d'échantillons de $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ dont nous connaissons la concentration par analyse chimique. Cette estimation est évidemment approximative car elle suppose que les sections efficaces d'absorption du Ce^{3+} dans YLF et LLF soient identiques. Cependant aucun spectre étalonné en section efficace d'absorption n'a été publié dans la littérature à notre connaissance, que ce soit d'ailleurs pour YLF ou pour LLF. La concentration élevée en ions Ce^{3+} de cet échantillon lui permet d'absorber pratiquement 100 % de l'énergie incidente à la longueur d'onde de pompage de 290 nm. Elle permet en outre d'éviter le phénomène de saturation rencontré avec le cristal de $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$, ceci d'autant plus que l'énergie ($E < 500 \mu\text{J}$) et la fluence du faisceau de pompage sont plus faibles.

L'axe cristallographique (c) du cristal étant contenu dans le plan parallèle aux faces de la lame, les états de polarisation (π) et (σ) n'ont pu être étudiés qu'en orientant l'échantillon en incidence normale. Le cristal n'étant pas traité anti-reflet, il faut donc tenir compte des pertes par réflexion de Fresnel donnée par $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, n étant l'indice de réfraction moyen, soit $R = 3.9 \%$ par face, puisque $n \approx 1.49$ à $\lambda = 300 \text{ nm}$ (en utilisant la formule de Cauchy et les constantes $A = 1.46$ et $B = 2756 \text{ nm}^2$ correspondant à celle de la matrice YLF [Adam, 1985]).

L'échantillon, placé en incidence normale, peut être orienté suivant deux positions par rapport au plan de la cavité laser – qui est l'état de polarisation privilégié compte-tenu de la présence du prisme taillé à angle de Brewster. L'axe (c) peut être horizontal de sorte que l'état de polarisation privilégié étant parallèle à cet axe (c) corresponde à une configuration que nous appellerons "configuration π ". L'axe (c) peut être également orienté perpendiculairement au plan de la cavité de sorte que l'état de polarisation privilégié soit cette fois perpendiculaire à (c) et corresponde à une configuration que nous appellerons "configuration σ ". Ces deux

états de polarisation sont représentés sur la figure II.B.1. Une lame $\lambda/2$ à $\lambda = 290$ nm et traitée anti-reflet a été également insérée sur le trajet du faisceau de pompe entre le laser LiSAF:Ce³⁺ et le laser LLF:Ce³⁺ pour pouvoir orienter l'état de polarisation de la pompe suivant (π) ou (σ) quelle que soit l'orientation du cristal de LLF:Ce³⁺. Ces différentes possibilités nous ont ainsi permis d'effectuer une étude complète des effets de l'état de polarisation du laser et de la source de pompage.

B.2. Performances obtenues

B.2.a. Seuils et Rendements

Les meilleures performances laser ont été obtenues en configuration (π), ce qui implique un pompage (π) et une oscillation laser également (π) à $\lambda = 310$ nm et pour un miroir de sortie de transmission $T = 50$ %.

Dans cette première série d'expériences, le faisceau de pompage en sortie du laser LiSAF:Ce³⁺ a été en fait amplifié pour augmenter l'énergie disponible. Il a donc été ajouté au montage précédent un amplificateur simple passage LiCAF:Ce³⁺ pompé colinéairement en utilisant un second laser YAG:Nd³⁺ déclenché, quadruplé en fréquence (laser à lampe flash Spectron 404G) et synchronisé avec le laser Diva II utilisé comme source de pompe pour l'oscillateur LiSAF:Ce³⁺. Beaucoup plus complexe que le montage expérimental représenté sur la figure II.B.1 et loin d'être optimisé au moment de l'expérience, ce montage avec oscillateur LiSAF:Ce³⁺ et amplificateur LiCAF:Ce³⁺ a permis de disposer d'une énergie incidente sur le cristal de LLF:Ce³⁺ égale à $E_p = 1400$ μ J, ce qui correspond à un gain de 2 à travers l'amplificateur.

La courbe représentant le meilleur rendement obtenu au cours de ces expériences est présentée sur la figure II.B.5. Nous obtenons ainsi une énergie maximum de 470 μ J pour une énergie absorbée de 1400 μ J. Le rendement différentiel est de 37 %, ce qui est à notre connaissance le meilleur rendement obtenu jusqu'alors avec un élément sélectif en longueur d'onde intra-cavité. L'énergie de seuil dépend de la transmission du miroir de sortie mais les valeurs que nous avons mesurées au cours des expériences étaient comprises entre 30 et 200 μ J.

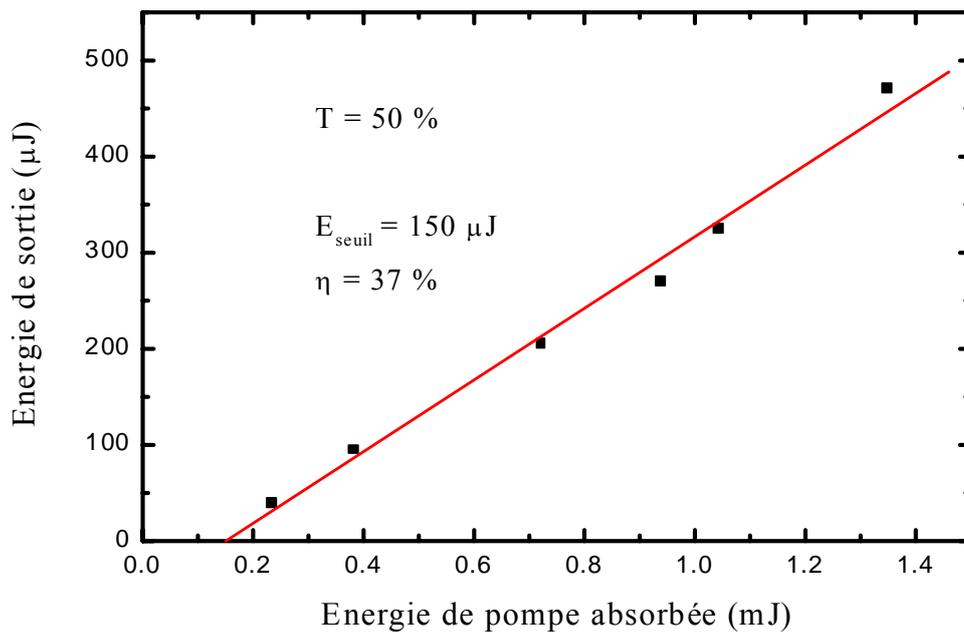


Figure II.B.5 : Courbe de rendement du laser LLF:Ce³⁺ en polarisation (π) à λ = 310 nm

La durée des impulsions est de l'ordre de 3 ns, donc notablement plus courte que celle du laser de pompage (5 ns), et leur largeur spectrale à mi-hauteur d'environ 6 Å. L'utilisation d'un miroir plan en fond de cavité est possible mais le profil spatial du faisceau est de moins bonne qualité tandis que la largeur spectrale reste inchangée. Nous avons remarqué par contre que le laser LiSAF:Ce³⁺ se comportait différemment (voir annexe).

Lorsque l'on oriente le cristal de LLF:Ce³⁺ en configuration (σ), c'est à dire avec l'axe (c) perpendiculaire au plan de la cavité, on s'aperçoit que même au maximum de l'émission laser, l'énergie en sortie reste inférieure à celle obtenue en configuration (π). De plus, la non-linéarité de la courbe de rendement devient très prononcée (figure II.B.6). Pour des énergies absorbées supérieures à 450 μJ, le rendement différentiel semble redevenir linéaire mais ne dépasse pas 1.5 %.

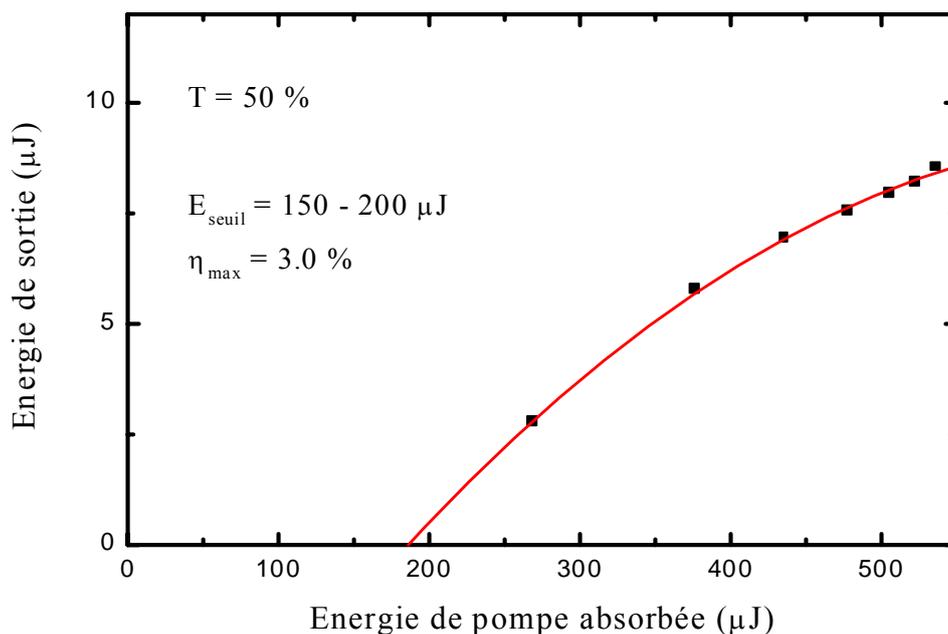


Figure II.B.6 : Courbe de rendement du laser LLF:Ce³⁺ en polarisation (σ) à $\lambda = 310$ nm

Si l'on étudie les courbes de rendements présentées dans la littérature, il semblerait que la saturation de l'énergie de sortie avec l'énergie de pompe absorbée dépende de deux paramètres : la qualité de l'échantillon et la transmission du miroir de sortie. En effet, la courbe de rendement présentée à la figure II.B.5 ou celle obtenue en pompant le même échantillon par un laser à vapeur de cuivre, en utilisant dans les deux cas un miroir de sortie de 50 % de transmission, reste linéaire [McGonigle, 1999 b], tandis que celle obtenue dans les mêmes conditions avec un cristal de moins bonne qualité [McGonigle, 1999 a] montre une saturation. Rambaldi et al. [1998] ont aussi remarqué que la diminution de la transmission du miroir de sortie provoque une saturation de la courbe de rendement.

La saturation observée par plusieurs équipes lorsque la transmission du miroir de sortie diminue semble démontrer l'existence de pertes auto-induites soit par l'oscillation laser, soit induites par la pompe. En effet, ces pertes auto-induites sont a priori d'autant plus prononcées que le facteur de qualité de la cavité, donc l'énergie intra-cavité, est élevée. Une autre explication consiste au contraire à supposer que les pertes sont dues à la pompe. Lorsque la transmission du miroir de sortie diminue, le nombre d'aller-retours dans la cavité donc de passages à travers le milieu amplificateur LLF:Ce³⁺ augmente. Les pertes induites par la pompe ont alors une influence beaucoup plus prononcée sur l'énergie de sortie. La seconde

explication semble plus convaincante que celle attribuant la diminution du rendement à des pertes auto-induites.

B.2.b. Accordabilité en longueur d'onde et effets de polarisation

1. Spectres d'émission stimulée

Des spectres d'émission 5d → 4f dans LLF:Ce³⁺ ont déjà été reportés dans la littérature [Dubinskii, 1994] [Rambaldi, 1998] mais aucun d'entre eux n'a été étalonné en section efficace d'émission stimulée. De plus, les différents auteurs ne semblent pas d'accord sur les intensités relatives des différentes bandes d'émission. Pour vérifier la forme exacte des spectres, nous avons donc enregistré l'émission 5d → 4f d'un échantillon de LLF:Ce³⁺ excité par le laser LiSAF:Ce³⁺. Afin de s'affranchir de la réponse spectrale du système de mesure, le passage d'une polarisation à l'autre a été réalisé en tournant l'échantillon de 90° sur son support et en tournant également la polarisation du laser avec une lame λ/2. Les spectres étalonnés en section efficace d'émission stimulée sont présentés sur la figure II.B.7 et ont été calculés en utilisant la formule dite de Fuchtbauer-Ladenburg :

$$\sigma_i(\lambda) = \frac{\beta \eta}{8 \pi n^2 c \tau_f} \frac{\lambda^5 I_i(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \left(\frac{2}{3} I_\sigma(\lambda) + \frac{1}{3} I_\pi(\lambda) \right) d\lambda} \quad \text{pour } i = \sigma \text{ ou } \pi, \quad \text{II - 1}$$

où n est l'indice de réfraction,
 β le rapport de branchement de la transition considérée,
 η le rendement quantique de fluorescence,
 τ_f la durée de vie de fluorescence du niveau émetteur.

Pour cela, nous avons supposé un rendement quantique égal à 1, un indice de réfraction égal à celui de YLF à $\lambda = 300$ nm, c'est à dire $n = 1.49$ et une durée de vie de fluorescence égale à 40 ns.

Les spectres de la figure II.B.7 permettent d'évaluer les gains relatifs théoriques des différentes bandes d'émission polarisées si on suppose négligeables les pertes potentielles dues à l'AEE (5d → BC) et aux centres colorés. La section efficace est maximum autour de λ

= 328 nm en polarisation (σ), ce qui devrait correspondre à un maximum d'efficacité pour l'émission du laser en l'absence de pertes anisotropes ou chromatiques. A cette même longueur d'onde, la section efficace d'émission stimulée est égale à $3.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ en polarisation (π) contre $7.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ en polarisation (σ) soit environ deux fois plus importante. Sur le pic à $\lambda = 310 \text{ nm}$, l'anisotropie en émission est inversée. La section efficace suivant la polarisation (π) vaut $\sigma_{\pi} = 6.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ contre $\sigma_{\sigma} = 4.6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ pour la polarisation (σ) avec également pour cette polarisation un pic légèrement décalé vers les courtes longueurs d'onde.

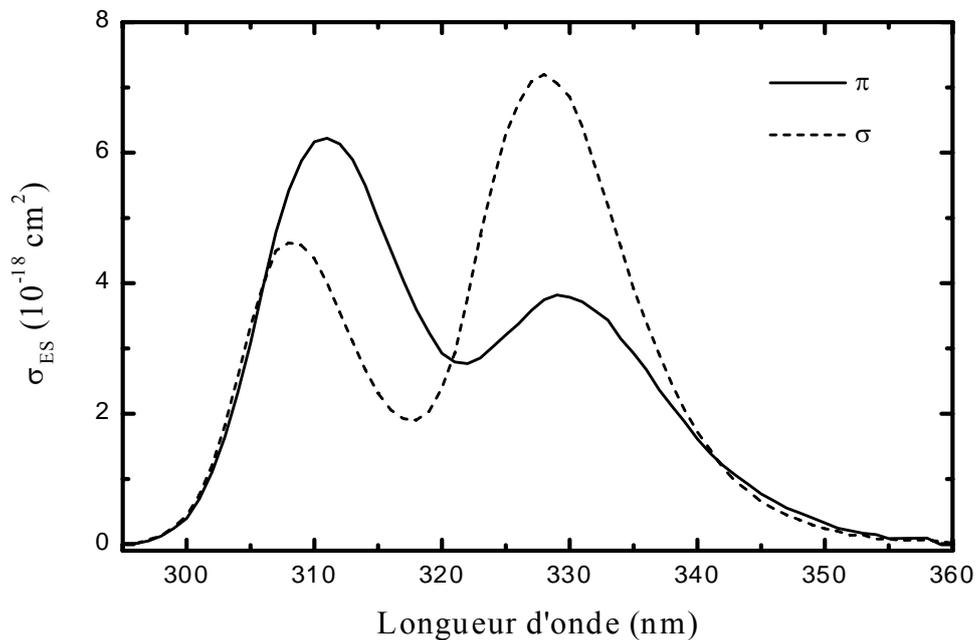


Figure II.B.7 : Sections efficaces d'émission stimulée du LLF:Ce³⁺

Le domaine spectral théorique d'accordabilité du laser LLF:Ce³⁺ est donc compris entre 300 et 350 nm pour les deux états de polarisation. Toutefois, il existe un domaine spectral intermédiaire autour de $\lambda = 317 \text{ nm}$ où la section efficace en polarisation (σ) décroît fortement pour atteindre seulement $\sigma_{\sigma} = 2.0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Dans ce domaine de longueur d'onde et pour cet état de polarisation (σ), il sera probablement plus difficile d'obtenir une accordabilité continue entre les deux pics d'émission.

2. Résultats expérimentaux

Une accordabilité continue entre 305 et 333 nm a été obtenue pour la première fois pendant la série d'expériences menées par notre équipe et le Clarendon Laboratory d'Oxford en utilisant l'échantillon de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ décrit précédemment [McGonigle, 1999 b]. Le cristal était pompé par un laser à vapeur de cuivre doublé en fréquence émettant une puissance moyenne égale à $P = 900$ mW à $\lambda = 289$ nm, avec un taux de répétition égal à 10 kHz et une largeur temporelle des impulsions à mi-hauteur égale à 7 ns. L'accord en longueur d'onde a été réalisé avec un prisme intra-cavité et avec un miroir de sortie de transmission $T = 20$ %. Néanmoins, ce domaine d'accord a été obtenu en refroidissant l'échantillon à -2 °C. L'effet de la température sera discuté ultérieurement au paragraphe II.B.2.c.

Les tests d'accord en longueur d'onde se sont ensuite poursuivis en utilisant le pompage par laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ décrit précédemment. Une accordabilité de 304 à 333.5 nm a été ainsi obtenue, soit légèrement plus large qu'en pompage par laser CVL, avec le même miroir de sortie de transmission $T = 20$ %. On note de la même manière une diminution importante de l'énergie laser entre 325 et 330 nm s'accompagnant d'un renversement de la polarisation qui bascule d'un état de polarisation (π) à un état de polarisation (σ). Malgré les pertes plus importantes au niveau du prisme lorsque l'oscillation laser se produit suivant la polarisation perpendiculaire au plan de la cavité, le gain est suffisamment anisotrope et favorable à la polarisation (σ) dans ce domaine de longueur d'onde pour l'emporter sur un état de polarisation (π). La courbe d'accord pour le cristal orienté en configuration (σ) est reportée sur la figure II.B.9. L'accord continu sur les deux bandes d'émission s'avère impossible. Les domaines d'accordabilité obtenus se situent entre 307.5 et 311.5 nm et entre 324 et 329.5 nm, le premier restant polarisé (π) malgré l'orientation du cristal et le second étant complètement polarisé (σ). Nous constatons donc, compte tenu des sections efficaces très élevées mesurées pour les transitions $5d \rightarrow 4f$ dans ce cristal, que l'anisotropie du gain l'emporte toujours sur les pertes anisotropes introduites par les réflexions de Fresnel sur le prisme. Par conséquent, l'état de polarisation restera (π) sur le pic autour de $\lambda = 310$ nm et (σ) sur le second pic autour de $\lambda = 327$ nm.

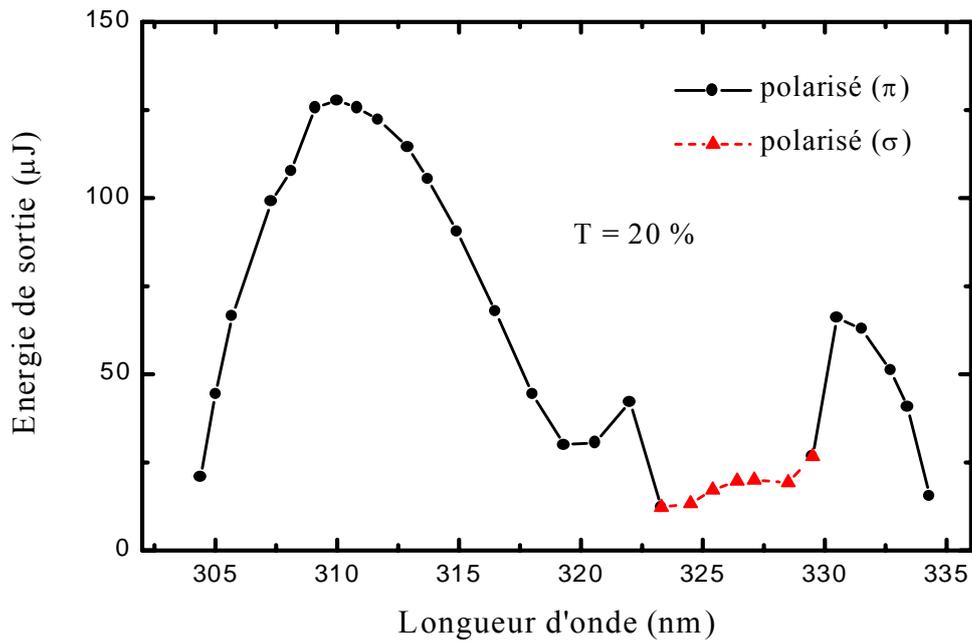


Figure II.B.8 : Courbe d'accord en longueur d'onde du laser LLF:Ce³⁺ en configuration (π)

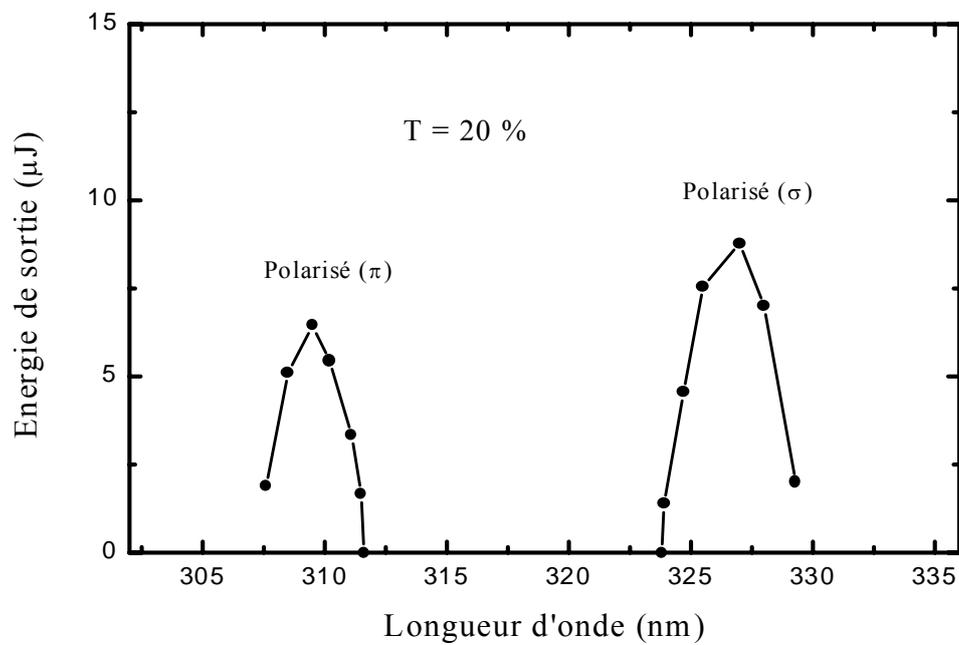


Figure II.B.9 : Courbe d'accord en longueur d'onde du laser LLF:Ce³⁺ en configuration (σ)

Par contre, nous constatons que les performances laser en configuration (σ) sont très faibles et ne peuvent être expliquées que par l'état de polarisation (σ) de la source de pompage. Deux explications sont a priori possibles : soit le rayonnement de pompage polarisé suivant (σ) induit des centres colorés, soit l'AEE depuis le niveau émetteur 5d vers la BC est beaucoup plus prononcée en polarisation (σ) qu'en polarisation (π). Cependant, la dernière hypothèse est discutable car elle ne permettrait pas d'expliquer le basculement de la polarisation en configuration (π) entre 323 et 330 nm : une AEE polarisée (π) dans un domaine aussi restreint que 7 nm est difficilement explicable par une transition a priori aussi large qu'une transition $5d \rightarrow BC$.

Afin d'examiner l'effet de l'état de polarisation du faisceau de pompage, une lame $\lambda/2$ a été ajoutée sur le trajet du faisceau de façon à ajuster l'orientation du champ électrique de pompage indépendamment de la configuration de cavité (π) ou (σ) utilisée. Nous pouvons ainsi tester la cavité en configuration (σ) en maintenant un pompage en polarisation (π). Les courbes de rendement ainsi obtenues sont présentées sur la figure II.B.10. Elles ont été enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales mais sans régler la cavité d'une manière optimale.

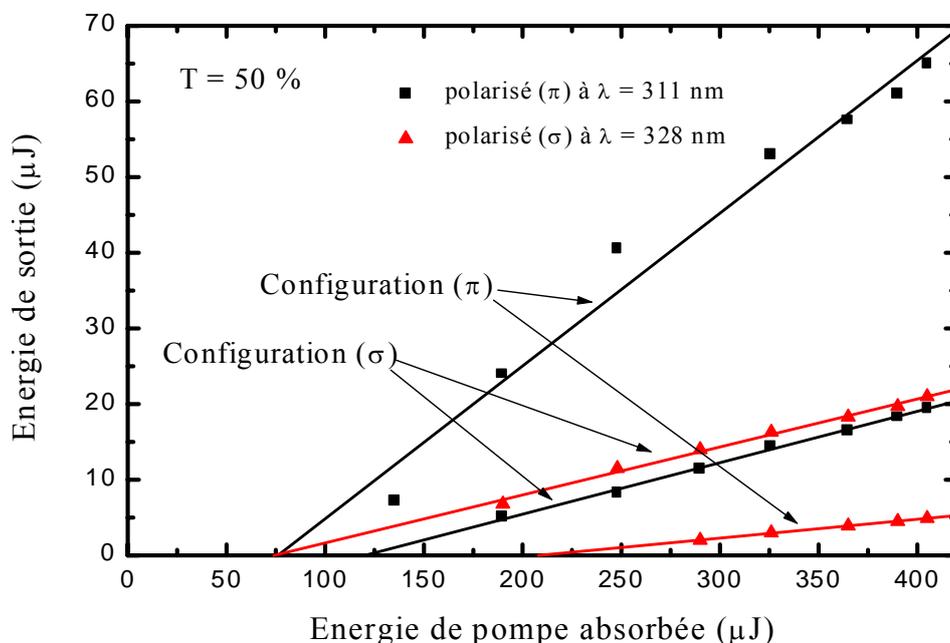


Figure II.B.10 : Courbes de rendement en configuration (π) et (σ) pour un pompage optique polarisé (π)

D'après les résultats obtenus à $\lambda = 328$ nm il apparaît qu'un pompage en polarisation (π) permet d'augmenter l'énergie de sortie par rapport à un pompage en polarisation (σ) par un facteur supérieur à 2.5. ($E_s = 8$ μ J pour $E_p = 480$ μ J en pompage polarisé (σ) – cf Fig. II.B.9 - contre $E_s = 20$ μ J pour $E_p = 400$ μ J en pompage polarisé (π) – cf Fig. II.B.10). Il est donc clair que la source de pompage en polarisation (σ) introduit des pertes supplémentaires. D'autre part, en pompage (π), le rendement en polarisation (σ) à $\lambda = 328$ nm n'est que de 6.3 % alors que l'émission stimulée atteint sa valeur maximum ($\sigma_{ES} = 7.2 \cdot 10^{-18}$ cm²). Indépendamment de la polarisation de la source de pompage, il existe donc des pertes plus importantes lors d'une oscillation laser en polarisation (σ) par rapport à une oscillation en polarisation (π). Ces pertes anisotropes peuvent être attribuées soit à des centres colorés, soit à de l'AEE $5d \rightarrow BC$. Les résultats laser seuls ne permettent pas de conclure sur la nature de ces pertes et des études spectroscopiques complémentaires sont nécessaires pour interpréter ces mesures.

B.2.c. Effets thermiques

Un effet important de la température sur le rendement laser du LLF:Ce³⁺ a été reporté en pompage par laser CVL [McGonigle, 1999 a]. Une augmentation par un facteur deux de l'énergie de sortie lors du refroidissement du cristal à -3 °C a été ainsi observée sans que ce phénomène ne soit expliqué. En effet, une variation limitée à $\Delta T = -30$ °C ne peut modifier de façon significative les probabilités radiatives ou non radiatives à partir des niveaux 5d et donc le rendement quantique de la transition en émission $5d \rightarrow 4f$. Nous avons d'ailleurs vérifié expérimentalement que la durée de vie de fluorescence ne variait pas lors du refroidissement du cristal.

Afin de vérifier si ce phénomène n'est pas simplement un effet thermique dû à la puissance élevée du laser de pompe ($P \approx 1$ W), les expériences ont été reprises dans notre laboratoire en pompage par laser LiSAF:Ce³⁺. Le cristal de LLF:Ce³⁺ a été fixé sur un élément Peltier et l'ensemble a été placé dans un boîtier transparent semi-hermétique et muni d'une purge à azote pour limiter les effets de condensation. Ce système permettait de faire varier continûment la température de $T = 20$ °C à $T = 0$ °C. Les courbes de rendement laser enregistrées à température ambiante et autour de $T = 0$ °C sont représentées sur les figures II.B.11 et II.B.12.

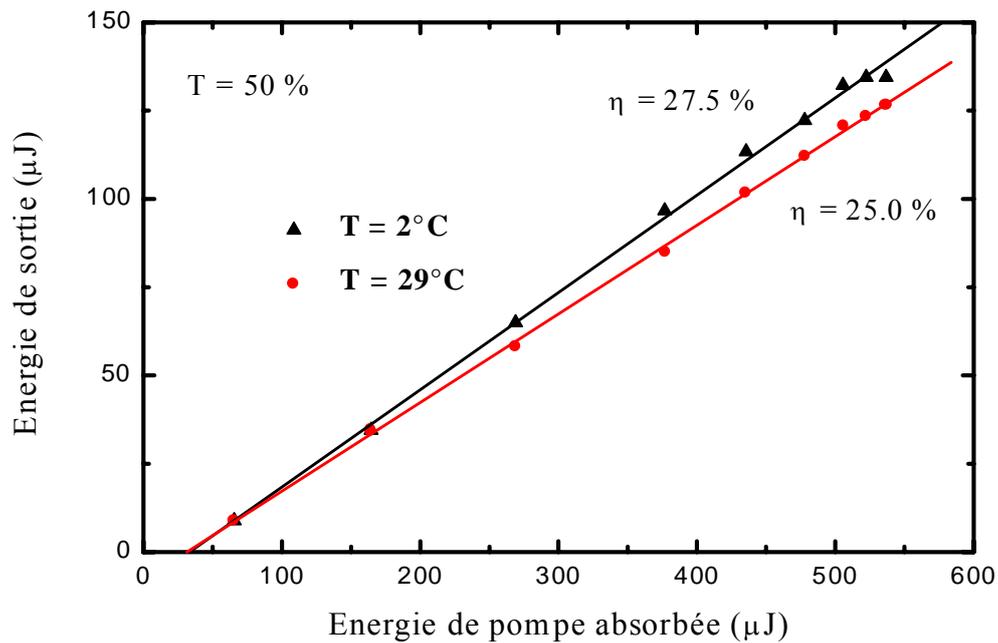


Figure II.B.11 : Courbes de rendement obtenues en configuration (π) à température ambiante et à $T = 2^\circ\text{C}$

On constate que pour un pompage en polarisation (π), l'effet de la température est présent et reproductible mais reste relativement peu important, avec seulement une augmentation de 25 à 27.5 % du rendement lorsqu'on abaisse la température de 29 à 2°C . L'effet de la température est nettement plus marqué en polarisation (σ). Dans cet état de polarisation, pour une énergie incidente d'environ 500 μJ , l'énergie de sortie du laser est multipliée par un facteur deux lors du refroidissement à $T = 0^\circ\text{C}$. D'autre part, le domaine d'accordabilité augmente légèrement (figure II.B.13) et l'énergie de seuil diminue d'environ 30 %.

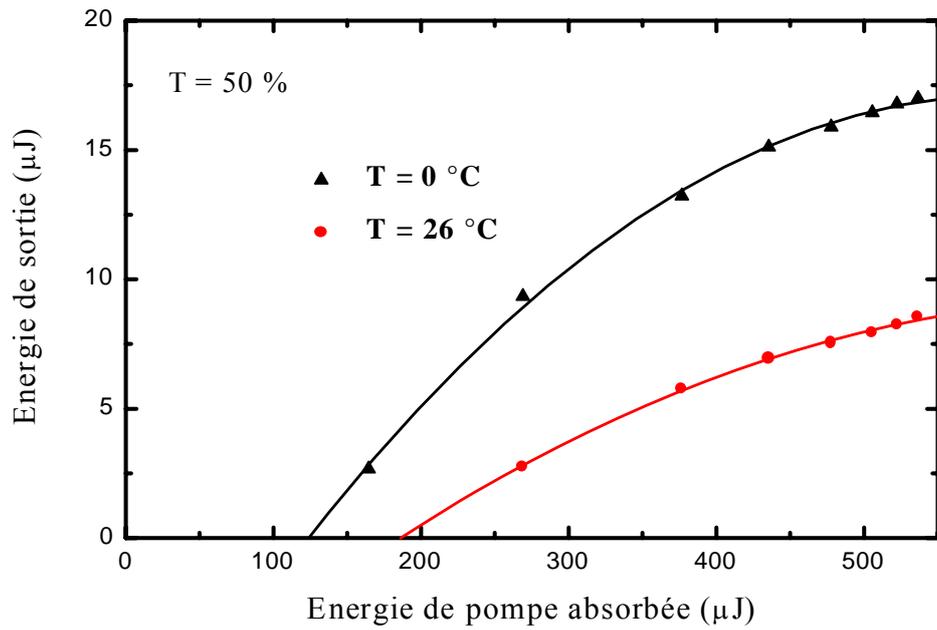


Figure II.B.12 : Courbes de rendement en configuration (σ) à température ambiante et à $T = 0\text{ °C}$

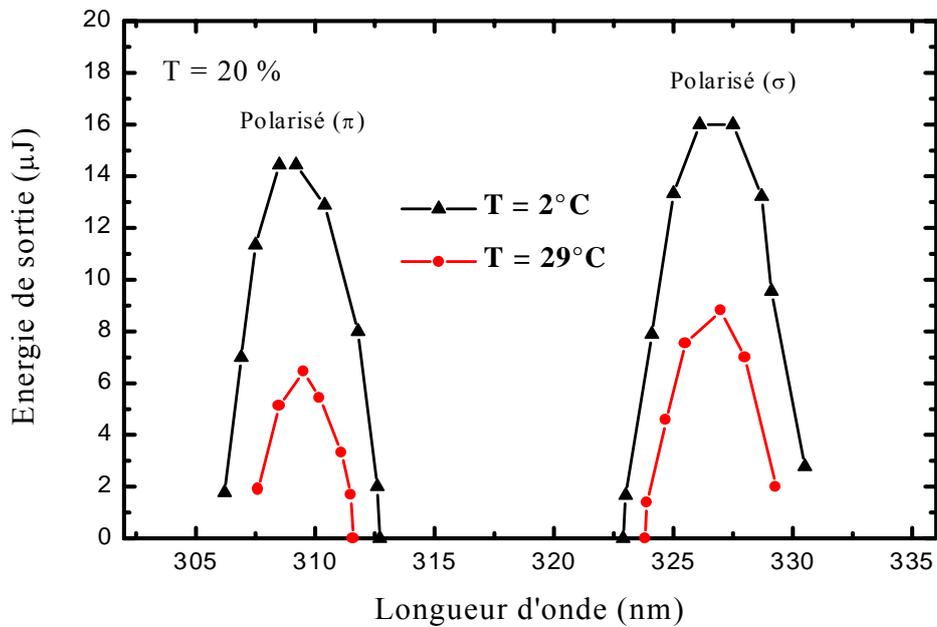


Figure II.B.13 : Courbes d'accord en configuration (σ) à température ambiante et à $T = 2\text{ °C}$

Il peut être signalé cependant que l'effet du refroidissement du cristal est plus important avec des échantillons de moins bonne qualité optique puisqu'on a pu observer une augmentation du rendement de 12.5 à 15 % lorsqu'on les refroidissait de la température ambiante à $T = 11$ °C. La température ayant un effet plus prononcé dans des configurations ou pour des échantillons dont les performances sont moindres, il semble raisonnable de penser que le refroidissement agit sur les mécanismes de perte dans le matériau et non pas localement au niveau de l'ion Ce^{3+} . Cependant, si les centres colorés sont connus pour être très sensibles à la température, une diminution de la température a en principe pour effet de les stabiliser.

C. Mesures de gain dans LLF:Ce³⁺ et YLF:Ce³⁺

Des mesures de pertes et de gain résolues en temps ont été effectuées afin de mieux comprendre les résultats laser obtenus et tenter d'élucider le rôle des mécanismes d'AEE et de formation des centres colorés intervenant dans ces matériaux dopés Ce³⁺.

Pour les mesures de gain, il s'agit de mesures pompe-sonde qui nécessitent une parfaite synchronisation des impulsions de pompe et de sonde, les durées de vie de fluorescence des niveaux 5d étant très courtes ($\tau_f = 40$ ns). De plus, le délai entre la pompe et la sonde ne doit pas varier au cours de l'expérience. Les sources doivent aussi être suffisamment stables pour que les mesures soient reproductibles au cours du temps. Enfin, la sonde doit présenter un spectre d'émission qui coïncide avec le domaine d'accordabilité du matériau laser et être suffisamment intense pour que les signaux de fluorescence ne perturbent pas les mesures.

Pour cette raison, l'utilisation d'une lampe au xénon, même en régime impulsionnel et à arc court ne convient pas et il faut une source laser accordable. La solution la plus simple a donc été d'utiliser comme sonde notre laser LLF:Ce³⁺ accordable pompé par laser LiSAF:Ce³⁺. Le montage expérimental ainsi mis en œuvre est présenté sur la figure II.C.1. La principale difficulté dans ces expériences a été de disposer d'une source de pompage adaptée au domaine d'excitation du LLF:Ce³⁺ et suffisamment énergétique pour que le gain à mesurer ne soit pas trop faible. Pour cela, nous avons utilisé le rayonnement à $\lambda = 266$ nm d'un laser YAG:Nd³⁺ quadruplé en fréquence en le décalant à l'aide d'une cellule Raman à hydrogène [Wilke, 1978]. Le décalage Stokes correspondant à un quantum de vibration de la molécule d'hydrogène H₂ vaut $\hbar\omega_p = 4155$ cm⁻¹ de sorte que la raie Stokes 1 se situe à $\lambda = 299$ nm, ce qui permet un pompage direct très efficace dans la bande d'absorption la plus basse du LLF:Ce³⁺. Le rendement de conversion en Stokes 1 étant relativement élevé, nous avons pu disposer, pour une pression de 8 bars, de 4.2 mJ à 299 nm pour une énergie incidente de 23 mJ. L'autre solution consiste à utiliser du méthane CH₄ à la place de l'hydrogène. Le décalage Stokes correspond alors à un quantum vibrationnel égal à $\hbar\omega_p = 2914$ cm⁻¹. Bien que légèrement moins efficace que l'hydrogène, la raie Stokes 1 du méthane correspond à $\lambda = 288$ nm, ce qui est encore mieux adapté pour le pompage du LLF:Ce³⁺. Les différents rayonnements provenant de la cellule Raman sont séparés spatialement à l'aide d'un prisme dispersif de Pellin-Broca et la raie Stokes 1, isolée à l'aide d'un diaphragme, est focalisée sur

l'échantillon. Le faisceau sonde, après avoir traversé l'échantillon, est séparé en deux. Une partie est utilisée pour mesurer le signal grâce à une photodiode silicium rapide polarisée en inverse ($V_p = 15 \text{ V}$). Le rapport entre l'intensité de la sonde lorsque le cristal est excité et l'intensité de la sonde lorsqu'il ne l'est pas nous donne directement la valeur du gain. La seconde partie du faisceau sonde est envoyée sur un monochromateur pour contrôler la longueur d'onde.

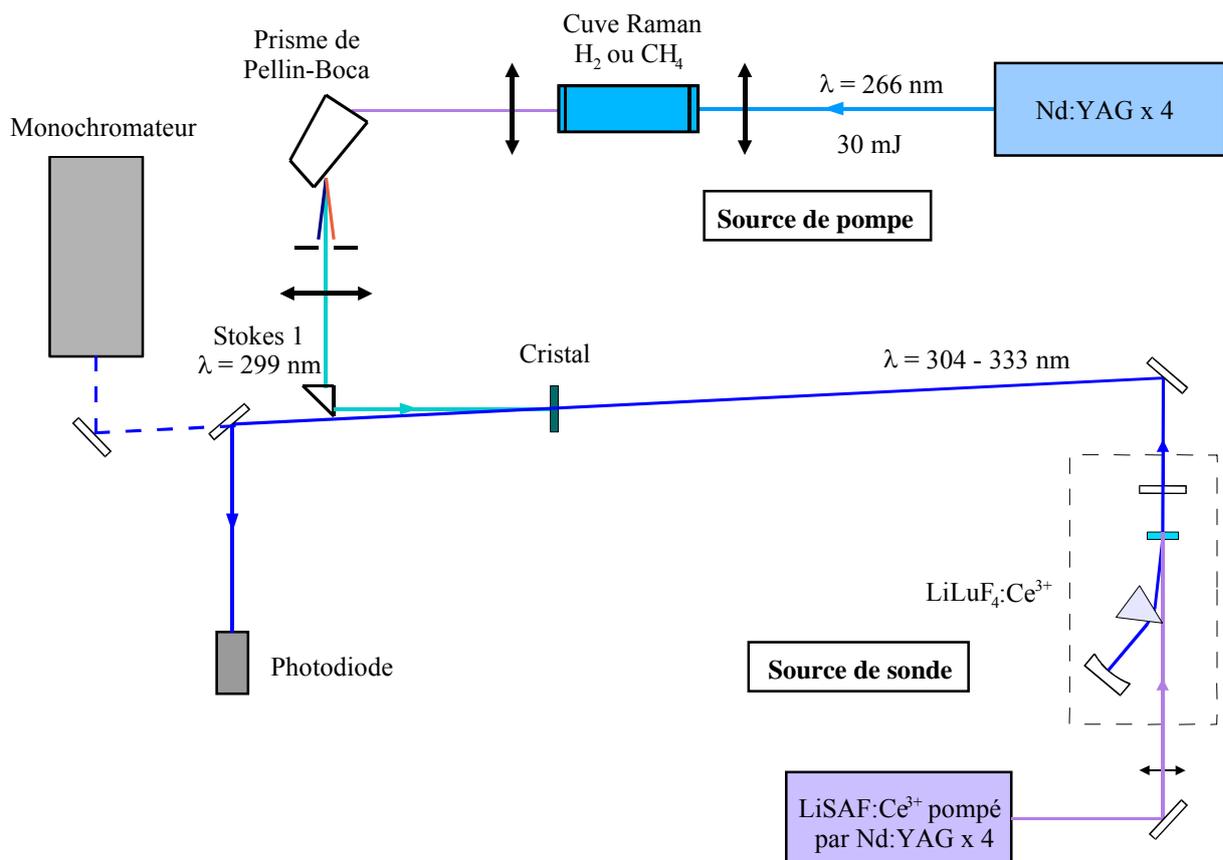


Figure II.C.1 : Représentation schématique du montage utilisé pour la mesure de gain

Enfin, du point de vue électronique, la synchronisation des deux lasers est gérée par un dispositif architecturé autour d'un microcontrôleur PIC16F84 cadencé à 10 MHz. Il reçoit un signal de départ à 10 Hz provenant de l'allumage des lampes flash du laser de pompage et génère, avec les délais voulus, des signaux permettant de déclencher les diodes laser du laser DIVA II utilisé pour pomper le $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ ainsi que les cellules de Pockels des deux lasers $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$. La fluctuation temporelle entre les deux impulsions laser reste alors inférieure à 1 ns.

C.1. Résultats obtenus avec LLF:Ce³⁺

La première série de mesures a été réalisée afin de vérifier l'accordabilité potentielle de LLF:Ce³⁺ et de YLF:Ce³⁺. Nous avons utilisé la cellule Raman à H₂ mentionnée plus haut et l'énergie envoyée sur l'échantillon a été limitée à moins de 1 mJ afin d'éviter de l'endommager.

Les courbes de gain obtenues avec LLF:Ce³⁺ sont reportées sur la figure II.C.2. Y sont également représentés, à titre de comparaison, les spectres d'émission correspondant étalonnés en section efficace d'émission stimulée. A noter qu'autour de 328 nm, la polarisation du faisceau sonde bascule de (π) en (σ), ce qui ne peut être évité ou corrigé. Le faisceau de pompage était par contre complètement dépolarisé, ceci à cause de la lentille de focalisation en quartz se trouvant en sortie de cuve Raman. Par conséquent, l'effet dû à la polarisation de la pompe ne sera pas pris en compte et fera l'objet de mesures ultérieures. Le spectre majoritairement polarisé en (π) suit correctement l'évolution de l'émission stimulée jusqu'à 330 nm mais chute brusquement au-delà par rapport à la section efficace d'émission stimulée. En fait, ces mesures confirment les résultats laser puisque le laser LLF:Ce³⁺ n'a pu être accordé que jusqu'à 334 nm. Au-delà, il est difficile d'expliquer quelles sont les pertes qui diminuent le gain aussi brutalement. Sur le spectre majoritairement polarisé en (σ), le gain semble à peu près en accord avec le spectre d'émission stimulée pour les longueurs d'onde inférieures à 320 nm mais pas du tout au-delà entre 320 et 335 nm, ce qui témoigne de la présence de pertes plus importantes dans ce domaine. Autour de 310 nm, les gains en polarisation (π) et (σ) sont presque identiques, ce qui est donc en contradiction avec les rendements laser obtenus à cette même longueur d'onde car le rendement laser en polarisation (σ) était trois fois plus faible que celui obtenu en polarisation (π). Cela semble donc confirmer que la pompe, lorsqu'elle est polarisée, et c'est le cas des expériences laser, induit des pertes anisotropes.

Afin de comparer précisément les différentes valeurs de gain obtenues à 310 et 328 nm, des mesures précises ont été effectuées dans des conditions expérimentales équivalentes et pour une source de pompage dont on contrôlait l'état de polarisation. Pour chaque longueur d'onde, quatre valeurs de gain ont été mesurées, correspondant aux différentes combinaisons possibles pour l'état de polarisation de la sonde et de la pompe.

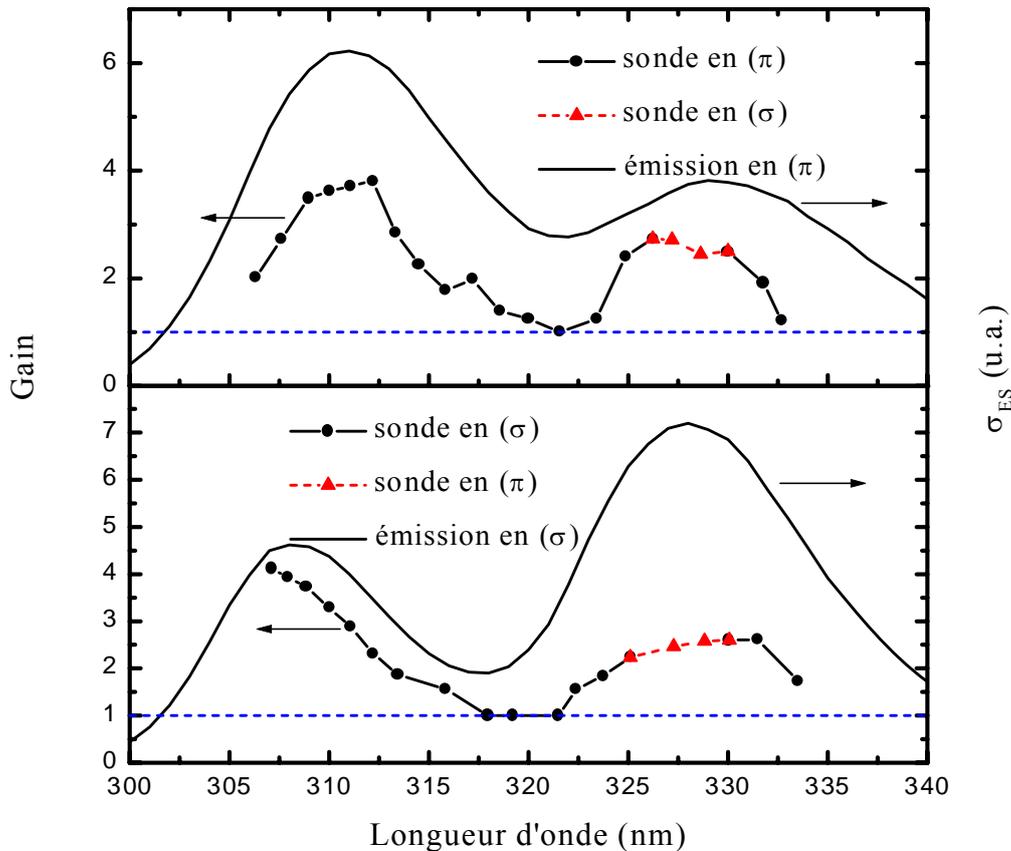


Figure II.C.2 : Courbes de gain dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ en fonction de la longueur d'onde en polarisation (π) et (σ) et pour une pompe non polarisée

D'autre part, pour cette série de mesures, la cellule Raman a été utilisée avec du méthane à une pression de 35 bars. L'ensemble de ces mesures est reporté dans le tableau II.C.1

Lorsque le pompage s'effectue en polarisation (σ), la deuxième valeur correspond à une correction du gain par rapport à l'énergie absorbée (E_{abs}), plus importante en polarisation (σ). Cette correction suppose que le gain est proportionnel à l'énergie absorbée, ce qui a été vérifié expérimentalement à $\lambda = 328$ nm pour un pompage en polarisation (π) (voir figure II.C.3) et nous supposons que c'est également le cas pour un pompage en polarisation (σ). Cette linéarité n'a cependant été vérifiée que pour des énergies incidentes inférieures à 250 μJ . Nous verrons par la suite que les calculs montrent qu'une saturation du gain peut intervenir pour des énergies supérieures. Les mesures de gain reportées dans le tableau II.C.1 nous permettent de conclure sur l'influence des différentes polarisations. On constate ainsi que, quelle que soit la longueur d'onde de la sonde et sa polarisation, le pompage en polarisation

(σ) diminue le gain relatif ($G - 1$) par un facteur proche de 2 en moyenne par rapport à un pompage en polarisation (π).

		<i>Pompage (π)</i> ($E_{abs} = 310 \mu J$)		<i>Pompage (σ)</i> ($E_{abs} = 325 \mu J$)	
		@ 310 nm	@ 328 nm	@ 310 nm	@ 328 nm
π	σ_{ES} (10^{-18} cm^2)	6.2	3.7	6.2	3.7
	Gain	3.42	1.54	2.13 / 2.0	1.34 / 1.3
σ	σ_{ES} (10^{-18} cm^2)	4.4	7.2	4.4	7.2
	Gain	1.26	1.84	1.1 / 1.09	1.47 / 1.42

Tableau II.C.1 : Valeurs de gain mesurées pour les deux états de polarisation de la pompe et de la sonde (précision 10 %)

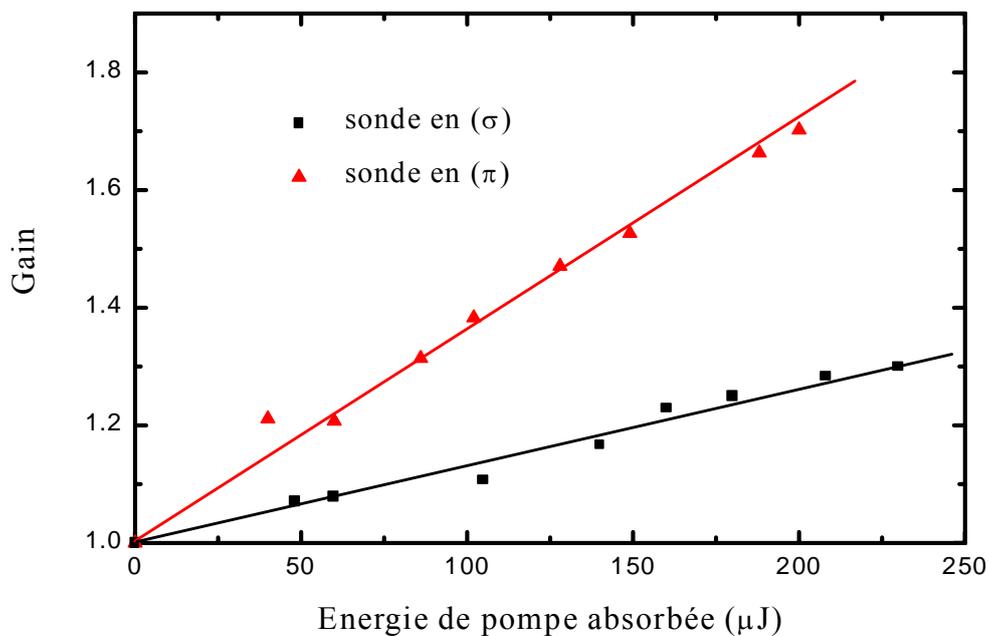


Figure II.C.3 : Evolution du gain à $\lambda = 328 \text{ nm}$ en fonction de l'énergie incidente lors d'un pompage en polarisation (π)

On remarque, d'autre part, que même dans le cas d'un pompage en polarisation (π), le rapport entre le gain mesuré et la section efficace effective d'émission stimulée est beaucoup plus faible pour la polarisation (σ) de la sonde comparée au rapport obtenu pour la polarisation (π) de la sonde. On peut donc en déduire, d'une part, que le pompage en

polarisation (π) est plus favorable qu'en polarisation (σ), bien que cet état de polarisation de la pompe crée des pertes assez prononcées pour le gain mesuré en polarisation (σ). D'autre part, le gain est systématiquement plus élevé en polarisation (π) sauf autour de $\lambda = 328$ nm où la section efficace d'émission stimulée beaucoup plus élevée en polarisation (σ) semble en partie compenser les pertes importantes dans cette même polarisation.

L'ensemble de ces mesures de gain est donc cohérent avec les mesures de rendement laser et le renversement de polarisation observé précédemment (§ II.B.1 et II.B.2 et figures II.B.9 et II.B.10).

C.2. Résultats obtenus avec $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$

Comme dans le cas de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, les mesures de gain ont été effectuées dans un premier temps dans le domaine d'émission $5d \rightarrow 4f$ à l'aide d'une source de pompage non polarisée. Les résultats sont présentés sur la figure II.C.4.

On remarque que les spectres de gain sont différents de ceux du $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. En effet, les valeurs de gain sont plus faibles mais des pertes apparaissent également entre les deux bandes d'émission et pour des longueurs d'onde supérieures à 332 nm. Ces mesures confirment donc que l'accordabilité sur l'ensemble du domaine d'émission n'est à priori pas réalisable même si un rayonnement de pompage polarisé en (π) ou un échantillon de meilleure qualité pourrait améliorer ces résultats. A noter que, d'une manière encore plus prononcée que dans le cas de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, le gain autour de $\lambda = 328$ nm est plus important en polarisation σ . Les pertes associées à $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ pourraient donc ne pas être identiques à celles associées à $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, ce que nous vérifierons au paragraphe II.D.

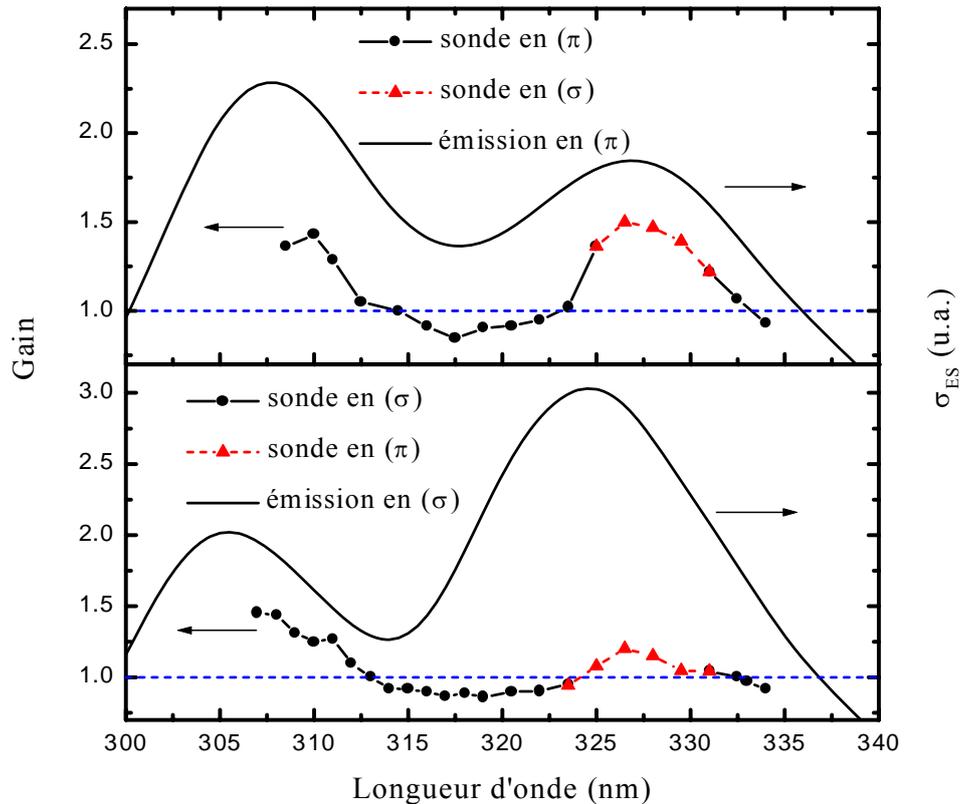


Figure II.C.4 : Courbes de gain dans YLF:Ce³⁺ en fonction de la longueur d'onde en polarisation (π) et (σ) et pour une pompe non polarisée

C.3. Comparaison des matériaux

Une mesure de gain a été effectuée à $\lambda = 310$ nm pour les différentes polarisations de pompe et de sonde. L'objectif était de comparer quatre matériaux différents par leur nature, leur qualité optique ou leurs dopants. En plus des deux matériaux LLF et YLF dopés Ce³⁺ provenant de l'université du Maine, nous avons également effectué des mesures de gain dans les mêmes conditions sur deux échantillons de LLF:Ce³⁺ fabriqués au laboratoire, l'un monodopés et l'autre codopé avec 1 % d'ions Yb³⁺. L'effet de l'ion Yb³⁺ a été récemment mis en évidence par Semashko et al. [2000]. Cet ion est optiquement inactif dans le domaine du proche UV mais semble par contre réduire l'absorption par les centres colorés créés. Une hypothèse pour expliquer cet effet bénéfique consiste à supposer que l'électron après ionisation de l'ion dopant est capturé préférentiellement par l'ion Yb³⁺. Ce codopage permet

de contrôler la nature du centre piègeur, ce qui réduit l'absorption parasite dans le domaine d'émission. Le tableau II.C.2 présente les différents résultats obtenus. A noter que dans le tableau, la deuxième valeur correspond à une correction linéaire du gain car l'énergie absorbée était légèrement différente selon l'échantillon et la polarisation de pompage. Toutes les valeurs mises en gras correspondent donc à un gain associé à une énergie absorbée $E_{\text{abs}} = 290 \mu\text{J}$, il s'agit donc des valeurs qui doivent être prises en compte lors de la comparaison.

Ces résultats confirment que la qualité optique et structurale du matériau est un facteur très important puisque le gain reste légèrement plus faible dans le cas d'un échantillon de LLF:Ce³⁺ fabriqué dans notre laboratoire comparé à celui fabriqué à l'Université du Maine. L'effet de l'ion Yb³⁺ est également mis en évidence puisque les valeurs du gain sont en moyenne légèrement supérieures à celles correspondant à un échantillon monodopé et synthétisé dans les mêmes conditions. A noter que les expériences laser ont également montré un meilleur rendement laser dans le cas de l'échantillon codopé (Ce³⁺, Yb³⁺). Une étude plus détaillée de l'effet de l'ion Yb³⁺ sera présentée au chapitre IV.

		LiLuF ₄ :Ce ³⁺ "Université du Maine"	LiLuF ₄ :Ce ³⁺ "Université de Caen"	LiLuF ₄ :Ce ³⁺ , 1% Yb ³⁺ "Université de Caen"	LiYF ₄ :Ce ³⁺ "Université du Maine"
Pompage (π)	E_{abs} (μJ)	310	290	275	275
	Gain (π)	3.42 / 3.26	3.2	2.96 / 3.07	1.41 / 1.43
	Gain (σ)	1.26 / 1.24	1.12	1.18 / 1.19	0.94 / 0.94
Pompage (σ)	E_{abs} (μJ)	325	290	290	280
	Gain (π)	2.13 / 2.0	1.47	2.02	1.26 / 1.27
	Gain (σ)	1.1 / 1.09	1.09	1.12	0.92 / 0.92

Tableau II.C.2 : Valeurs de gain mesurées à 310 nm pour quatre matériaux et pour les deux états de polarisation de la pompe et de la sonde (précision 10 %)

Les résultats concernant le YLF:Ce³⁺ confirment les précédentes observations. Comme dans le cas du LLF:Ce³⁺ un pompage en polarisation (σ) diminue fortement le gain. De plus, des pertes sont systématiquement observées lorsque la sonde est polarisée en (σ), ce qui semble être en contradiction avec les résultats précédents puisqu'une valeur du gain supérieure à un avait été mesurée à $\lambda = 310 \text{ nm}$. Il est cependant possible que l'échantillon utilisé lors de la mesure de la courbe de gain en fonction de la longueur d'onde soit de moins bonne qualité.

D. Pertes induites par le rayonnement de pompage

Dans le paragraphe précédent, nous avons constaté que le gain dépendait non seulement de la qualité des échantillons mais aussi de la longueur d'onde et de la polarisation et que le rayonnement de pompage jouait un rôle prépondérant. Nous allons maintenant examiner de façon plus spécifique les pertes induites par ce rayonnement de pompage. Nous allons tenté en particulier de clarifier l'origine physique de la faible valeur du gain observé lorsque le rayonnement de pompage est polarisé (σ) - phénomène d'AEE $5d \rightarrow BC$ ou centres colorés induits - et d'évaluer quantitativement l'importance réelle des pertes.

D.1. Dispositif expérimental de mesure de pertes

Pour effectuer ces mesures, les difficultés expérimentales sont très différentes de celles rencontrées lors des mesures de gain puisqu'il faut mesurer l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant au-delà du domaine d'émission.

Nous devons distinguer deux sortes de pertes induites par le rayonnement de pompage. Celles qui ont une durée de vie très courte, proche de la durée de vie de fluorescence de l'ion Ce^{3+} et qu'il faut donc mesurer juste après l'impulsion de pompe et celles à durée de vie longue qui correspondent à la création de centres colorés transitoires ou quasi-permanents.

Dans le premier cas, la sonde utilisée doit fonctionner en régime impulsionnel et être synchronisée avec la source de pompage (voir § III.A.2.c). Nous avons donc utilisé un montage expérimental très proche de celui que nous avons mis en œuvre pour les mesures d'AEE $4f^2 \rightarrow 4f5d$ de l'ion Pr^{3+} et qui sera décrit de manière plus complète au paragraphe III.A.2.c du chapitre suivant. La sonde est une lampe Xénon impulsionnelle (Hamamatsu L2436) délivrant des impulsions de 400 ns. La source de pompage est le rayonnement du laser LiSAF: Ce^{3+} accordé à $\lambda = 290$ nm. La mesure de l'intensité avant et après l'impulsion de pompe s'effectue en analysant le signal en sortie du photomultiplicateur à l'aide de l'oscilloscope Tektronix TDS 350, soit de façon automatisée via la liaison RS232 et un programme d'acquisition, soit de façon manuelle après moyennage pour améliorer le rapport signal / bruit.

Pour mesurer l'absorption par les centres colorés à durée de vie plus longue, nous pouvons utiliser une lampe continue (Xénon) pour sonder l'échantillon lorsqu'il n'est pas

excité par la pompe puis lors de l'excitation optique. Les spectres d'absorption des centres colorés résultant du pompage optique sont alors enregistrés directement par soustraction des signaux obtenus en présence et en absence du pompage.

D.2. Etude et caractérisation des pertes

La soustraction des signaux émis par la lampe à impulsions en présence et en absence du pompage nous permet de détecter directement les mécanismes de pertes à durée de vie courte. Dans le cas du $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, la durée de vie mesurée est proche de 80 ns mais il faut cependant noter que cette valeur varie avec la longueur d'onde. Cette durée de vie dépend aussi de la qualité du cristal puisque, pour un des échantillons fabriqués au laboratoire, elle est beaucoup plus longue et égale à 350 ns. Enfin, pour une même énergie absorbée, le coefficient d'absorption varie considérablement en fonction de la qualité de l'échantillon et devient même quasiment nul dans le cas d'un échantillon de LLF codopé (Ce^{3+} , Yb^{3+}). Toutes ces observations montrent qu'il ne peut s'agir d'AEE vers la BC. En effet, la durée de vie correspondant à l'absorption est toujours supérieure à la durée de vie de fluorescence ($\tau_f = 40$ ns) et le codopage avec 1 % d'ions Yb^{3+} ne pourrait expliquer la quasi-disparition d'une transition optique vers la BC.

Nous allons maintenant mettre en évidence quelques caractéristiques de l'ensemble de ces centres colorés induits.

D.2.a. Résultats obtenus avec $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$

L'étude de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ met en évidence plusieurs déclin d'absorption dus à des centres colorés. Dans l'échantillon de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ provenant de l'Université du Maine, seule la durée de vie de l'ordre de 80 ns a pu être mesurée ; des centres colorés à durée de vie plus longue ont été détectés mais avec un coefficient d'absorption très faible. Par contre, dans un des échantillons provenant de notre laboratoire, un déclin d'absorption avec une durée de vie égale à 9.5 ms a été observé ainsi que des centres colorés plus stables avec une durée de vie supérieure à 10 s. Cet échantillon a ainsi permis l'enregistrement des spectres d'absorption des centres colorés transitoires à durée de vie longue obtenus en pompage à 290 nm (pompage $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$)

reportés sur la figure II.D.1. Des spectres obtenus suite à un pompage à 213 nm par le laser YAG:Nd³⁺ quintuplé en fréquence ont été également enregistrés mais leur structure est identique aux précédents. Dans les deux cas l'énergie d'excitation est proche de 500 μ J et le faisceau est focalisé sur un diamètre de 500 μ m. Les spectres ne sont pas structurés contrairement à ce qui a été observé par Dubinskii et al. [1994]. On remarque qu'un pompage en polarisation (σ) provoque par contre une absorption deux fois plus importante qu'en polarisation (π).

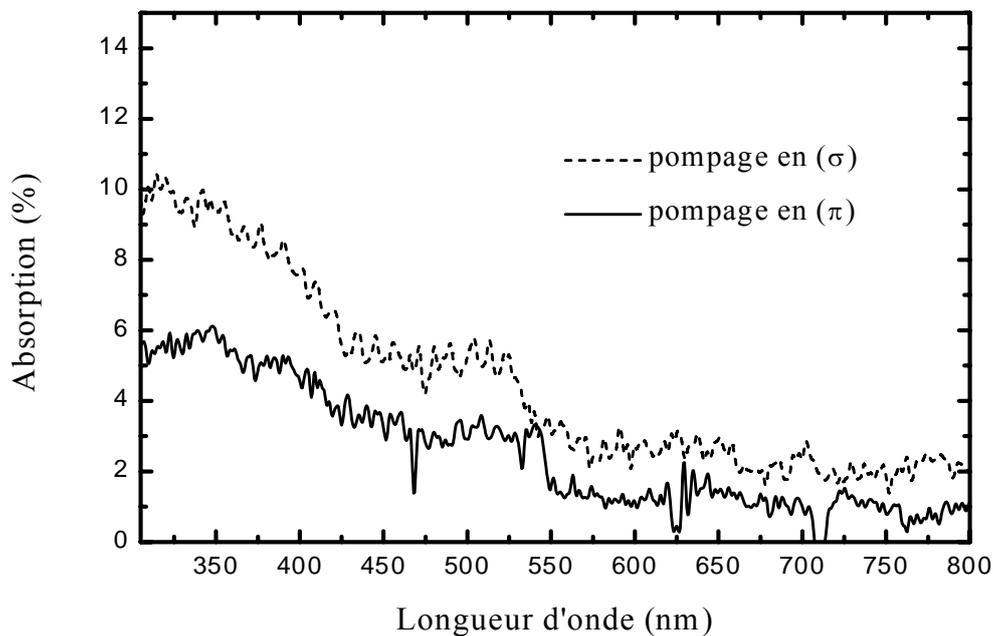


Figure II.D.1 : Absorption par les centres colorés à durée de vie longue lors du pompage à $\lambda = 290$ nm d'un échantillon de LLF:Ce³⁺ (Université de Caen)

Les spectres enregistrés avec une sonde fonctionnant en régime impulsif sont présentés sur la figure II.D.2. L'échantillon utilisé provenant de l'Université du Maine, les centres colorés transitoires possédant une durée de vie supérieure à 100 ns sont négligeables. L'absence de points entre 290 et 365 nm correspond à une zone dans laquelle l'émission du Ce³⁺ perturbe trop les signaux pour un enregistrement précis.

On remarque que les spectres d'absorption polarisés présentent une forte anisotropie. Deux bandes d'absorption très larges apparaissent dans le domaine visible, l'une avec un maximum vers 400 nm en polarisation (π) et l'autre avec un maximum à 500 nm en polarisation (σ). D'autre part, l'absorption devient très élevée pour une longueur d'onde

inférieure à 290 nm en polarisation (σ) si on la compare à la polarisation (π) dans le même domaine de longueur d'onde. Cette anisotropie très importante de l'absorption par les centres colorés à durée de vie courte est probablement également présente dans le domaine d'émission entre 300 et 350 nm et doit à priori entraîner des pertes notablement plus élevées en polarisation (σ) qu'en polarisation (π).

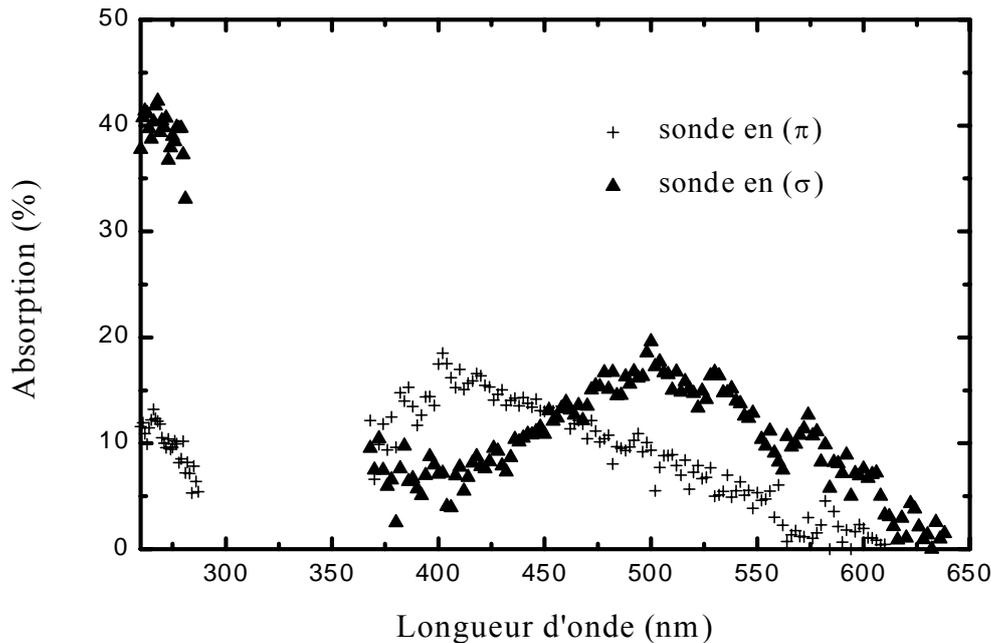


Figure II.D.2 : Absorption par les centres colorés à durée de vie courte lors du pompage à $\lambda = 290$ nm en polarisation (σ) d'un échantillon de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ (Université du Maine)

De façon à établir une estimation quantitative des pertes induites par le pompage à 290 nm, nous pouvons dire que, pour une énergie incidente de 500 μJ et dans le domaine d'émission de l'ion Ce^{3+} , les centres colorés quasi-permanents (durée de vie longue) créent des pertes correspondant à une absorption de l'ordre de 8 % à $\lambda = 310$ nm (voir Fig. III.D.1). Pour une énergie incidente de 400 μJ , les centres colorés à durée de vie courte peuvent engendrer quant à eux des pertes comprises entre 10 % et 40 % en polarisation (σ) et entre 5 % et 10 % en polarisation (π) (voir Fig. III.D.2). Les pertes sont donc créées pour une énergie incidente de 450 μJ en moyenne, ce qui correspond à une fluence (ou exposition) de 0.23 J/cm^2 .

D.2.b. Résultats obtenus avec $YLF:Ce^{3+}$

Dans le cas de $YLF:Ce^{3+}$, les durées de vie des centres colorés diffèrent de celles obtenues avec $LLF:Ce^{3+}$. En effet, si on observe des centres colorés de durée de vie très brève ($\tau = 230$ ns), il n'existe pas de centres colorés ayant des durées de vie de l'ordre de quelques ms. Par contre, une absorption associée à un déclin de $35 \mu s$ est présente ainsi que des centres colorés avec une durée de vie supérieure à 10 s. Les spectres d'absorption correspondant à des centres colorés à durée de vie longue enregistrés pour un matériau synthétisé dans notre laboratoire sont présentés sur la figure II.D.3.

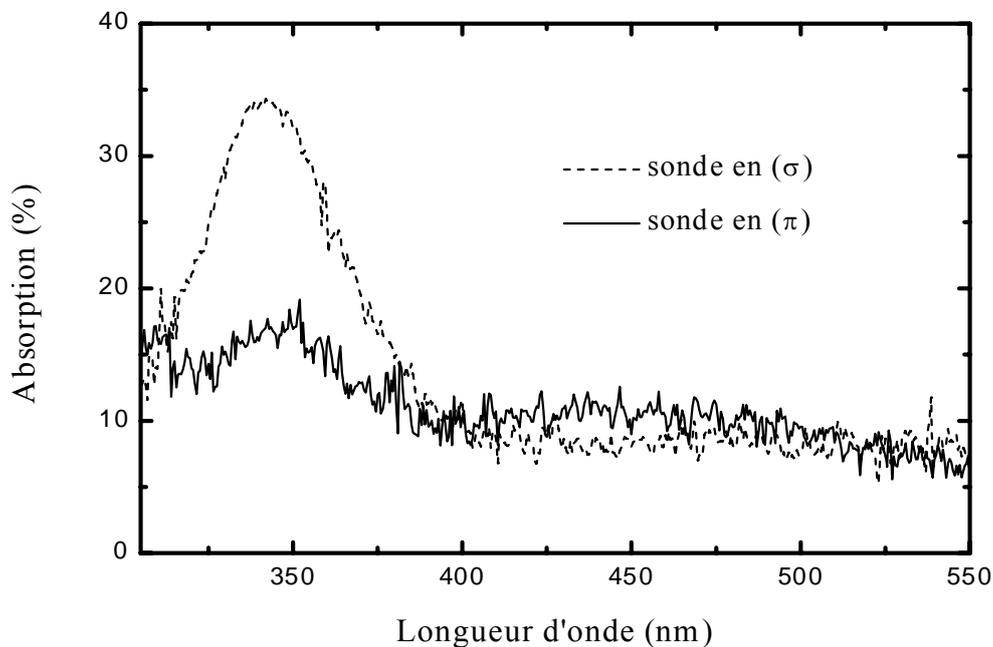


Figure II.D.3 : Absorption par les centres colorés à durée de vie longue lors d'un pompage à $\lambda = 290$ nm en polarisation (σ) dans $YLF:Ce^{3+}$ (Université de Caen)

On remarque un fond d'absorption continu ainsi qu'une bande d'absorption très large dont le maximum se situe vers 340 nm. On peut également noter que cette bande d'absorption est beaucoup plus intense en polarisation (σ) qu'en polarisation (π) et qu'elle recouvre partiellement le domaine d'émission de l'ion Ce^{3+} .

Le spectre d'absorption enregistré pour un échantillon provenant de l'Université du Maine et correspondant aux centres colorés ayant une durée de vie de 230 ns est présenté sur la figure II.D.4.

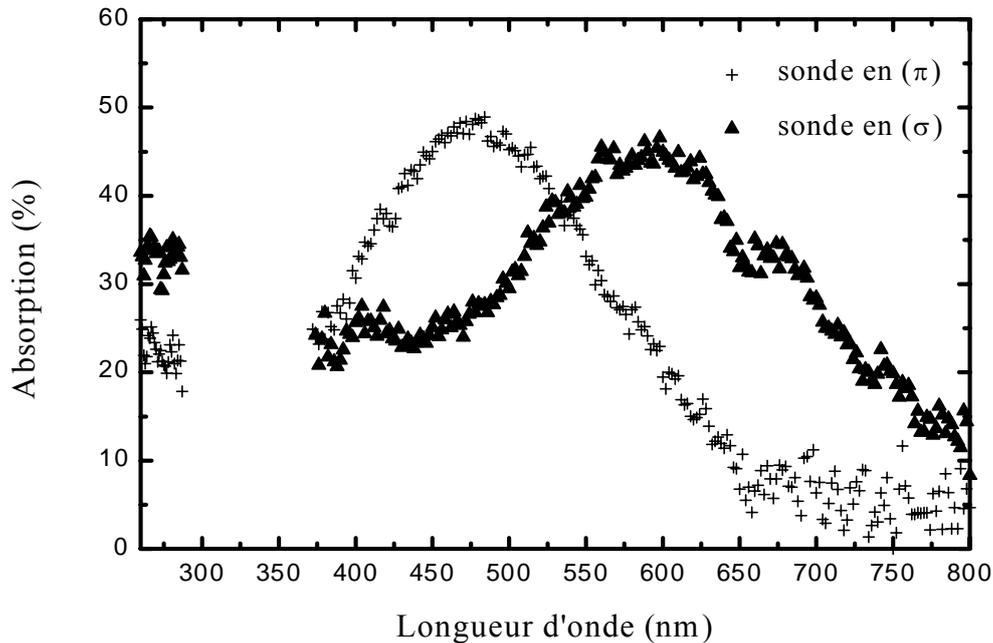


Figure II.D.4 : Absorption par les centres colorés à durée de vie courte lors d'un pompage à $\lambda = 290$ nm en polarisation (σ) dans $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ (Université du Maine)

On retrouve une bande d'absorption très large, avec un maximum vers $\lambda = 475$ nm en polarisation (π) et vers $\lambda = 580$ nm en polarisation (σ). L'ensemble des spectres semble donc être décalé vers les grandes longueurs d'onde d'environ 80 nm par rapport aux spectres obtenus dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. D'autre part, on remarque que pour une énergie absorbée équivalente, l'absorption associée à ces bandes est environ trois fois plus importante dans $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ que dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$.

Nous pouvons également conclure que pour une fluence proche de 0.23 J/cm^2 , les pertes dues à l'absorption par les centres colorés à durée de vie courte dans le domaine d'émission de l'ion Ce^{3+} devraient être comprises entre 20 et 25 % en polarisation (π) et entre 25 et 35 % en polarisation (σ). D'autre part, l'absorption par les centres colorés à durée de vie longue serait de l'ordre de 15 % autour de 310 nm, pour les deux états de polarisation et pour une énergie absorbée inférieure à $200 \mu\text{J}$.

D.3. Conclusion

On remarque de façon générale que les spectres d'absorption des centres colorés induits par le pompage optique présentent une anisotropie très marquée qui favorise la polarisation de pompage (π) par rapport à la polarisation (σ). Plusieurs espèces de centres colorés sont présentes et peuvent être distinguées à la fois par leurs spectres d'absorption et leurs temps de vie. Par une série d'expérience de spectroscopie pompe-sonde résolue dans le temps, il a été possible pour la première fois d'enregistrer les spectres d'absorption des centres colorés ayant des durées de vie courtes (de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de ns) dans LLF:Ce³⁺ et YLF:Ce³⁺. Ces centres colorés présentent des spectres structurés parfaitement identifiables entre 250 et 600 nm et apparaissent même dans des matériaux d'excellente qualité optique.

D'autres centres colorés ayant des durées de vie plus longues (plusieurs millisecondes voire plusieurs secondes) apparaissent dans des échantillons de moins bonne qualité optique. Ces espèces expliquent l'incidence que peut avoir la qualité et la pureté des matériaux utilisés lors des expériences laser.

E. Simulation numérique du gain

L'objectif de ces modélisations numériques est de simuler quantitativement le comportement d'un milieu amplificateur optique à gain élevé, celui du cristal laser $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ plus particulièrement, dont la durée de vie du niveau émetteur est faible et de l'ordre de grandeur de la durée d'impulsion de la pompe et de la sonde. Les modèles habituellement utilisés pour les ions de transitions ou les ions de terres rares ne sont plus valables dans ce cas et un calcul numérique direct est nécessaire.

E.1. Principe des calculs

Afin de simplifier le problème, on peut ramener le schéma à 4 niveaux du milieu dopé Ce^{3+} à un modèle à 2 niveaux dans lequel on découple totalement les sections efficaces d'absorption et d'émission.

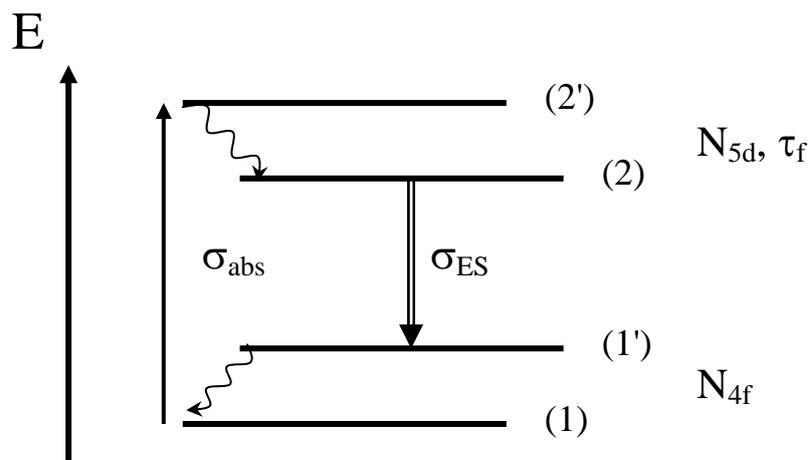


Figure II.E.1 : Schéma des niveaux d'énergie

Cette simplification se justifie compte tenu des relaxations multiphonons très rapides à l'intérieur des niveaux vibroniques fondamental et excité 4f et 5d. L'hypothèse consistant à découpler σ_{abs} et σ_{ES} est justifiée puisque le niveau électronique émetteur n'est pas forcément le niveau absorbant mais aussi en raison du décalage Stokes très important [Aull and Jenssen, 1982] entre bandes d'absorption et d'émission. D'autre part, les deux multiplets ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ issus de la configuration 4f sont suffisamment proches ($\Delta E \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$) pour que le niveau

${}^2F_{7/2}$ se désexcite non radiativement par émission multiphonons vers le niveau ${}^2F_{5/2}$ dans les matrices fluorées telle que LiLuF_4 . Il n'en serait pas de même dans des chlorures ou des bromures. Par conséquent, on peut représenter le milieu amplificateur par les densités de population N_{4f} , pour les niveaux ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ de l'état terminal de la transition laser, et N_{5d} pour le niveau émetteur de la configuration 5d, la durée de vie τ_f étant la durée de vie du niveau associé (voir figure II.E.1).

Les densités de population obéissent alors aux équations d'évolution suivantes :

$$N_{\text{tot}} = N_{4f}(z, t) + N_{5d}(z, t) \quad \text{II - 2}$$

$$\frac{dN_{4f}(z, t)}{dt} = -K_{\text{abs}}(z, t) \cdot N_{4f}(z, t) + K_{\text{ES}}(z, t) \cdot N_{5d}(z, t) + \frac{N_{5d}(z, t)}{\tau_f} \quad \text{II - 3}$$

$$\frac{dN_{5d}(z, t)}{dt} = K_{\text{abs}}(z, t) \cdot N_{4f}(z, t) - K_{\text{ES}}(z, t) \cdot N_{5d}(z, t) - \frac{N_{5d}(z, t)}{\tau_f} \quad \text{II - 4}$$

$$\text{avec} \quad K_{\text{abs}}(z, t) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda_p) \cdot \Phi_p(z, t) \quad \text{II - 5}$$

$$\text{et} \quad K_{\text{ES}}(z, t) = \sigma_{\text{ES}}(\lambda_s) \cdot \Phi_s(z, t) \quad \text{II - 6}$$

Le terme K_{abs} représente la probabilité d'absorption par unité de temps d'un ion Ce^{3+} dans le niveau fondamental ${}^2F_{5/2}(4f)$ avec $\phi_p(z, t)$ le flux de photons de pompe et $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_p)$ la section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe λ_p . Le terme K_{ES} représente la probabilité d'émission stimulée par unité de temps de l'ion Ce^{3+} dans le niveau émetteur 5d avec $\phi_s(z, t)$ le flux de photon à la longueur d'onde de sonde λ_s .

En tenant compte d'éventuelles pertes en intensité notées γ lors de la propagation de l'onde lumineuse dans le matériau, la variation des flux de photons s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \Phi_p}{\partial z} \right) + \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \Phi_p}{\partial t} \right) = -K_{\text{abs}} \cdot N_{4f}(z, t) - \gamma \Phi_p(z, t) \quad \text{II - 7}$$

et

$$\left(\frac{\partial\Phi_s}{\partial z}\right) + \frac{1}{c}\left(\frac{\partial\Phi_s}{\partial t}\right) = K_{ES} \cdot N_{5d}(z,t) - \gamma\Phi_s(z,t) \quad \text{II - 8}$$

expressions dans lesquelles on a supposé le même taux de pertes γ aux longueurs d'onde de pompe et de sonde (ce qui est justifié compte tenu de leurs valeurs très proches, 290 et 310 nm par exemple).

Les expressions II - 7 et II - 8 n'étant pas utilisables directement dans des calculs numériques, la différentielle $d\phi$ doit être introduite, ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{d\Phi_p(z,t)}{dt} = -\sigma_{abs} \cdot N_{4f}(z,t) \cdot \Phi_p(z,t) \cdot c - \gamma\Phi_p(z,t) \cdot c \quad \text{II - 9}$$

et

$$\frac{d\Phi_s(z,t)}{dt} = \sigma_{ES} \cdot N_{5d}(z,t) \cdot \Phi_s(z,t) \cdot c - \gamma\Phi_s(z,t) \cdot c \quad \text{II - 10}$$

L'évolution temporelle des impulsions de pompe et de sonde est supposée gaussienne. D'autre part, la distribution spatiale est supposée symétrique autour de l'axe de propagation (Oz) et décrite par une distribution gaussienne en fonction de la coordonnée radiale r . Le faisceau est donc supposé non divergent et la dépendance spatiale suivant l'axe (Oz) est totalement décorrélée de la dépendance radiale. Compte tenu du diamètre élevé des faisceaux focalisés, il est légitime de négliger en première approximation la divergence dans le milieu à gain puisque la longueur de Rayleigh est très supérieure à l'épaisseur du milieu à gain traversée ($z_R \gg l_c$).

L'utilisation d'une distribution en énergie tenant compte à la fois de la distribution temporelle mais aussi spatiale est nécessaire lorsqu'on est confronté à une éventuelle saturation de l'absorption ou du gain. Le flux de photons de l'impulsion incidente s'écrit donc :

$$\Phi(r,t) = \frac{4\lambda \cdot E_{inc}}{hc\pi\omega^2} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\tau_p} \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_p^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \quad \text{II - 11}$$

où E_{inc} est l'énergie de l'impulsion incidente, τ_p la largeur temporelle à mi-hauteur et ω le rayon du faisceau supposé gaussien.

Pour effectuer le calcul numérique, le milieu traversé par l'impulsion lumineuse est décomposé en N_z tranches d'épaisseur $\Delta z = c \cdot \Delta t$ où Δt correspond au pas temporel choisi pour la résolution des équations différentielles. Chaque tranche longitudinale est ensuite décomposée en N_r couronnes circulaires concentriques d'épaisseur Δr , de rayon r . Chaque point dans le milieu matériel est donc repéré par les coordonnées (r, z) . Pour tenir compte des pertes de Fresnel sur les deux faces d'entrée et de sortie, on ajoute des pertes supposées égales à 4 % par face (pour un indice de réfraction $n = 1.5$) donc appliquées sur la première et la dernière tranche du milieu. Enfin, un délai est imposé entre les deux impulsions correspondant à l'intervalle expérimental entre les impulsions de pompage et de sonde.

E.2. Résultats et évaluation des pertes

La première étape de la simulation consiste à étudier l'absorption d'une impulsion de pompe dans le matériau. Le rapport entre l'énergie transmise et l'énergie incidente permet de définir la transmission en intensité. Une augmentation de la transmission permet de mettre en évidence une éventuelle saturation de la transition $4f \rightarrow 5d$ utilisée pour le pompage optique du matériau.

En raison d'une incertitude d'environ 1 % sur les valeurs expérimentales d'absorption mesurées, il est difficile de conclure sur l'évolution de l'absorption en fonction de l'énergie de pompage. La comparaison entre l'absorption mesurée expérimentalement et l'absorption théorique (pour $\gamma = 0$) en fonction de l'énergie est présentée sur la figure II.E.2. Nous pouvons remarquer que la valeur expérimentale de l'absorption semble constante alors que les calculs prévoient une diminution de l'ordre de 10 %.

S'il s'avère que l'absorption expérimentale est constante ou augmente légèrement avec l'énergie incidente, cela implique une absorption supplémentaire induite par le rayonnement incident. Nous allons par la suite évaluer ces pertes par comparaison des valeurs de gain expérimentales et théoriques.

Les paramètres utilisés pour la simulation numérique sont reportés dans le tableau II.E.1. Les seuls paramètres qui peuvent être approximatifs sont les sections efficaces d'absorption qui n'ont jamais été publiées dans la littérature comme nous l'avons déjà signalé. Cependant, les grandeurs reportées dans le tableau II.E.1 sont celles qui ont été utilisées pour

calculer la concentration N_T en ions Ce^{3+} présente dans l'échantillon. Cela signifie que le produit $N_T \cdot \sigma_{\text{abs}}$ est une grandeur qui a été mesurée à partir des spectres d'absorption enregistrés. L'erreur liée à la valeur approximative de la section efficace d'absorption devrait donc rester faible.

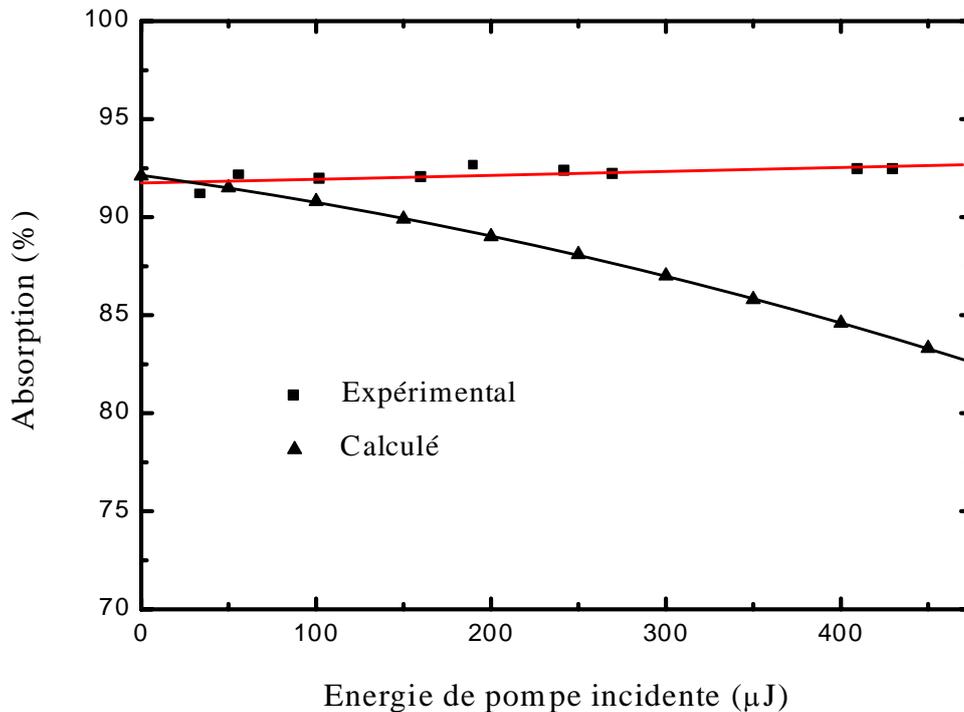


Figure II.E.2 : Effet de saturation en absorption dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$; mesures expérimentales et modélisation théorique

Dans un premier temps, nous avons calculé le gain à $\lambda = 310$ nm dans le cas de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ pour des faisceaux de pompe et de sonde polarisés en (π) et en considérant des pertes induites nulles ($\gamma = 0$). Pour une énergie absorbée égale à $310 \mu\text{J}$ à $\lambda = 288$ nm, les calculs donnent un gain égal à 3.2 tandis que nous avons obtenu 3.42 expérimentalement, ce qui correspond donc à une erreur de seulement 6 %. L'incertitude expérimentale étant supérieure, ce résultat confirme la validité de la modélisation numérique. De plus, nous en déduisons que les pertes à $\lambda = 310$ nm pour une sonde et une pompe polarisées (π) sont nulles ou très faibles. Dans tous les autres cas envisagés, les gains théoriques sont supérieurs aux gains mesurés expérimentalement. Par un calcul d'ajustement correspondant à une minimisation de la déviation par la méthode des moindres carrés, les gains théoriques et

expérimentaux ont pu être égalés en introduisant un facteur de pertes en simple passage dans l'échantillon. Les valeurs de pertes pour LLF:Ce³⁺ sont reportées dans le tableau II.E.2.

		LiLuF ₄ :Ce ³⁺	LiYF ₄ :Ce ³⁺
Longueur échantillon (cm)		0.2	0.36
Concentration en ions Ce³⁺ (10¹⁸ cm⁻³)		5.4	3.85
λ_{pompe} (nm)		288	288
σ_{abs} (10⁻¹⁸ cm²)		polarisation (π)	2.63*
		polarisation (σ)	3.47*
σ_{ES} (10⁻¹⁸ cm²)	@ 310 nm	polarisation (π)	6.2
		polarisation (σ)	4.4
	@ 328 nm	polarisation (π)	3.75
		polarisation (σ)	7.2
τ_f (ns)		40	40
Durée impulsion de pompe (ns)		5	5
Durée impulsion de sonde (ns)		5	5
Délai pompe/sonde (ns)		10	10

Tableau II.E.1 : Paramètres de la simulation numérique (* supposées égales au cas de LiYF₄)

Nous pouvons conclure de ces résultats que, pour une polarisation de pompage donnée, les pertes sont plus importantes pour une sonde polarisée (σ) par rapport à une sonde polarisée (π). D'autre part, nous en déduisons également que pour une polarisation de sonde donnée, les pertes sont plus importantes pour un rayonnement de pompage en polarisation (σ). Enfin, les pertes au niveau de la bande d'émission située autour de λ = 328 nm semblent être sensiblement supérieures aux pertes au niveau de la première bande d'émission.

Ces résultats confirment en partie les mesures obtenues en fonctionnement laser ainsi que les mesures de pertes. En effet, nous avons conclu au paragraphe II.D.2 que les pertes totales dues aux centres colorés, dans le cas d'une pompe non polarisée et d'une énergie incidente d'environ 450 μJ, étaient comprises entre 20 et 50 % en polarisation (σ) et entre 13

et 18 % en polarisation (π), ce qui correspond bien aux moyennes des valeurs figurant dans le tableau II.E.2, valeurs établies en lumière polarisée.

Les calculs de pertes à $\lambda = 310$ nm dans le cas de $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ sont présentés dans le tableau II.E.3.

		Pompage (π) ($E_{\text{abs}} = 310 \mu\text{J}$)		Pompage (σ) ($E_{\text{abs}} = 325 \mu\text{J}$)	
		$\lambda_s = 310$ nm	$\lambda_s = 328$ nm	$\lambda_s = 310$ nm	$\lambda_s = 328$ nm
(π)	Gain mesuré	3.42	1.54	2.13	1.34
	Pertes calculées	0 %	18 %	29 %	29 %
(σ)	Gain mesuré	1.26	1.84	1.1	1.47
	Pertes calculées	37 %	41 %	45 %	53 %

Tableau II.E.2 : Valeurs de pertes calculées pour les deux états de polarisation de la pompe et de la sonde dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$

		Pompage (π) ($E_{\text{abs}} = 273 \mu\text{J}$)	Pompage (σ) ($E_{\text{abs}} = 278 \mu\text{J}$)
(π)	Gain mesuré	1.41	1.26
	Pertes calculées	25 %	33 %
(σ)	Gain mesuré	0.94	0.92
	Pertes calculées	39 %	41 %

Tableau II.E.3 : Valeurs de pertes calculées pour les deux états de polarisation de la pompe et de la sonde à $\lambda_s = 310$ nm dans $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$

Il est à noter que la longueur d'onde $\lambda = 310$ nm ne correspond pas tout à fait à un maximum d'émission stimulée dans $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$, contrairement au cas de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. Les effets des différents états de polarisation de la pompe et de la sonde dans $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ sont les mêmes que ceux observés dans le cas de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. Cependant un pompage en polarisation (π) engendre également des pertes importantes pour une sonde polarisée (π). Ces calculs semblent donc expliquer les rendements laser médiocres quels que soient les états de polarisation de la sonde et de la pompe. Cette différence par rapport au cas du $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ a d'ailleurs été remarquée au

paragraphe II.D.4 puisque les pertes mesurées, que ce soit celles dues aux centres colorés à durée de vie courte ou à ceux à durée de vie longue, sont très proches lorsque l'on compare les polarisations (π) et (σ). L'ordre de grandeur est également comparable à celui des pertes calculées puisque l'absorption totale mesurée est comprise entre 35 et 40 % pour une sonde polarisée (π) et entre 40 et 50 % pour une sonde polarisée (σ) pour une pompe non polarisée et une énergie incidente égale en moyenne à $E = 300 \mu\text{J}$.

E.3. Amplificateur LLF:Ce³⁺

E.3.a. Amplification laser en régime non linéaire

Les gains mesurés ou calculés précédemment correspondent à une amplification à faible signal, ce qui signifie que l'énergie de l'impulsion incidente de sonde est très inférieure à l'énergie stockée. Cependant, puisque l'énergie stockée dans le niveau émetteur est limitée, l'énergie que l'on peut extraire pour l'amplification est elle aussi limitée. Cela implique que le gain effectif diminue lorsque l'énergie incidente augmente.

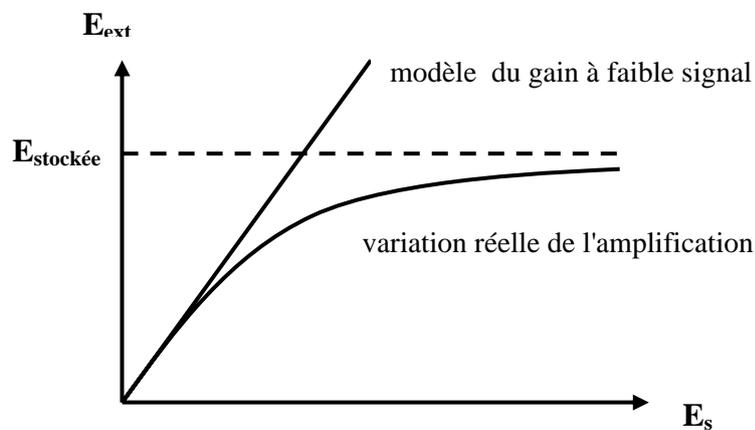


Figure II.E.3 : Energie extraite E_{ext} en fonction de l'énergie de sonde incidente E_s

Pour construire un amplificateur efficace basé sur LLF:Ce³⁺, nous allons maintenant rechercher les conditions pour fonctionner en régime totalement saturé de façon à extraire un maximum d'énergie stockée. Pour estimer l'efficacité d'un amplificateur, il est préférable de raisonner en introduisant un rendement d'extraction noté R_{ext} et défini comme le rapport de l'énergie extraite par amplification sur l'énergie stockée dans le milieu amplificateur.

$$R_{\text{ext}} = \frac{(G - 1) E_s}{E_{\text{stockée}}} \quad \text{II - 12}$$

Ce rendement d'extraction est d'autant plus élevé que le produit $(G - 1) E_s$ est élevé. Le cas idéal correspond à un amplificateur totalement saturé avec un recouvrement parfait entre la zone active pompée dans le milieu amplificateur et le faisceau sonde incident. Dans ce cas, le rendement d'extraction R_{ext} tend vers 1. Pour parvenir à saturer convenablement l'amplificateur donc la transition en émission $5d \rightarrow 4f$, il faut que le faisceau sonde soit suffisamment focalisé pour que la fluence (ou l'intensité) associée à la sonde soit très supérieure à la fluence à saturation.

Pour une énergie incidente donnée, il est donc nécessaire à priori de focaliser au maximum la sonde dans le milieu amplificateur. Toutefois, deux facteurs limitent la section du faisceau à utiliser pour obtenir une amplification efficace. D'une part, il faut limiter l'effet de saturation de l'absorption du faisceau de pompage dont la section doit rester proche de celle du faisceau sonde. Pour cela, il faut que la section S du faisceau soit telle que l'énergie de pompage E_p soit très inférieure à l'énergie maximum que l'on peut stocker dans le milieu amplificateur :

$$E_{\text{stockée}}^{\text{max}} = \frac{N_T \cdot S \cdot e \cdot h \cdot c}{\lambda_p} \quad \text{II - 13}$$

Cette situation suppose en particulier que la durée de vie du niveau émetteur $5d$ soit très supérieure à la durée de l'impulsion de pompage, ce qui n'est pas nécessairement le cas comme nous le verrons dans la suite. Dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, la concentration N_T en ions Ce^{3+} est assez élevée de sorte que l'énergie stockée peut être également élevée. Par contre, dans $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$, les concentrations en ions dopants sont plus faibles, ce qui limite la capacité de stockage du matériau.

Le second facteur qui limite la section du faisceau est lié au seuil de dommage optique du matériau. En présence d'impulsions courtes, le champ électrique associé devient rapidement très élevé lorsque l'on focalise ces impulsions sur une surface très faible et peut alors dépasser le champ disruptif du matériau. La détérioration peut se produire à la surface ou à l'intérieur du milieu amplificateur. Les seuils de dommage dépendent en fait de plusieurs paramètres comme la longueur d'onde, la durée de l'impulsion et bien sûr la nature du

matériau [Koechner, 1999]. Pour des impulsions de durée supérieure à 100 ps, le mécanisme d'endommagement est lié au dépôt d'énergie et à l'augmentation locale de température. Le seuil diminue également lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident se situe dans le domaine UV. Sachant que le seuil de dommage du CaF_2 pour un rayonnement à $\lambda = 248$ nm est égal à 3 J/cm^2 [Koechner, 1999], nous avons expérimentalement irradié à cette même longueur d'onde un échantillon de LLF:Ce^{3+} avec des fluences de 5 J/cm^2 sans atteindre le seuil de dommage. Cependant, il est généralement préférable d'utiliser des densités d'énergie deux fois plus faibles que le seuil de dommage si l'on veut se prémunir contre des densités locales élevées lorsque le faisceau incident n'est pas parfaitement homogène.

E.3.b. Choix de la configuration d'amplification

L'objectif est de démontrer le potentiel du LLF:Ce^{3+} comme milieu amplificateur pour obtenir des impulsions d'énergie élevée en régime nanoseconde autour de $\lambda = 310$ nm. Un fonctionnement équivalent pour amplifier des impulsions UV dans le régime sub-picoseconde est également envisageable et a déjà été démontré expérimentalement avec le LiSAF:Ce^{3+} . Des impulsions ns d'énergie élevée dans le domaine $\lambda = 300 - 330$ nm ($E > 100$ mJ, $\tau = \text{qq ns}$) sont nécessaires dans certaines applications LIDAR. Ces sources laser doivent être également accordables, affinées spectralement et posséder une très bonne qualité de faisceau. Pour obtenir une source laser présentant ces caractéristiques, il est intéressant d'utiliser un oscillateur laser de faible énergie dans lequel on contrôle précisément la géométrie du faisceau, la largeur spectrale et la longueur d'onde d'émission puis d'amplifier ensuite cette source.

Nous allons ainsi rechercher les conditions théoriques pour obtenir une source laser émettant des impulsions ns d'énergie $E = 100$ mJ, accordable entre 305 et 330 nm. Le rayonnement accordable à amplifier peut être généré par un oscillateur LLF:Ce^{3+} équivalent à celui déjà étudié. Dans la cavité de cet oscillateur, on peut ajouter un ensemble d'éléments sélectifs supplémentaires (réseau, filtre de Lyot, étalon) pour affiner spectralement la source. Une source équivalente a déjà été démontrée dans le cas du LiSAF:Ce^{3+} [Govorkov, 1998] et l'affinement spectral obtenu ne diminue pas de façon considérable le rendement de la source. Nous prendrons donc comme hypothèse que cet injecteur permet de délivrer une énergie comprise entre 50 et 500 μJ selon la longueur d'onde considérée.

La source de pompage utilisée pour la partie amplificateur est supposée délivrer une énergie maximale égale à 200 mJ autour de $\lambda = 290$ nm. Cette source peut être constituée par un laser YAG: Nd^{3+} déclenché, quadruplé en fréquence ($\lambda = 266$ nm) et décalé spectralement dans une cuve Raman au méthane. Une cellule Raman à base de méthane possède un décalage Stokes adapté ($\Delta\nu = 2914 \text{ cm}^{-1}$) pour décaler l'émission à 266 nm vers $\lambda = 288.4$ nm (raie Stokes 1) avec un rendement suffisamment élevé. Un rendement de conversion égal à 40 % a déjà été observé expérimentalement pour une pression de méthane égale à 9 bars.

Le facteur d'amplification pour le système envisagé doit donc atteindre une valeur comprise entre 200 et 2000.

Il existe principalement deux techniques d'amplification. La première méthode consiste à effectuer l'amplification par simple passage dans une série de milieux amplificateurs successifs. Cette technique est utilisée par exemple dans les lasers de très forte énergie fonctionnant à $\lambda = 1.05 \mu\text{m}$ où l'amplification est obtenue dans une série de disques de verre dopé Nd^{3+} . La seconde méthode consiste à utiliser un amplificateur multipassage pour améliorer la saturation du milieu amplificateur donc le rendement. Cette seconde technique est plus appropriée pour les matériaux à gain relativement faible.

Dans notre cas, nous allons voir qu'un rendement d'extraction proche de 1 peut être obtenu avec une amplification en simple passage. De plus, la durée de vie du niveau émetteur 5d de l'ion Ce^{3+} étant relativement courte, un nombre important de passage dans le milieu amplificateur s'accompagnerait d'une diminution de la densité d'ions portés dans l'état excité et donc du rendement d'extraction.

E.3.c. Comparaison des méthodes de calcul

En régime impulsionnel, les méthodes de calcul généralement utilisées pour décrire la saturation en absorption du rayonnement de pompage ou le gain en régime saturé consistent à utiliser des relations analytiques établies à partir de certaines hypothèses simplificatrices. Frantz et Nodvik [Frantz, 1963] ont ainsi établi l'expression analytique du gain d'un amplificateur pompé uniformément dans le cas où le profil spatial de l'impulsion de pompage incidente est rectangulaire homogène et où son profil temporel est rectangulaire ou lorentzien, avec une durée d'impulsion τ_p très inférieure à la durée de vie du niveau métastable. Pour un profil temporel rectangulaire, l'expression du gain G est donnée par exemple par :

$$G = \frac{J_{\text{sat}}}{J_{\text{inc}}} \ln \left[1 + \left[\exp \left(\frac{J_{\text{inc}}}{J_{\text{sat}}} \right) - 1 \right] G_0 \right] \quad \text{II - 14}$$

où $J_{\text{inc}} = \frac{E_{\text{inc}}}{S}$ est la fluence incidente,

$$J_{\text{sat}} = \frac{h\nu_s}{\sigma_{\text{ES}}} = \frac{hc}{\lambda_s \sigma_{\text{ES}}} \text{ la fluence à saturation,}$$

$G_0 = \exp(N^* \sigma_{\text{ES}} e)$ le gain à faible signal.

Pour une impulsion de pompage dont le profil spatial est cylindrique homogène et dont le profil temporel est supposé rectangulaire, de durée $\tau_p \ll \tau_f$, la transmission T est donnée par une expression similaire, dite relation de Frantz et Nodvik modifiée :

$$T = \frac{J_{\text{sat}}}{J_{\text{inc}}} \ln \left[1 + \left[\exp \left(\frac{J_{\text{inc}}}{J_{\text{sat}}} \right) - 1 \right] T_0 \right] \quad \text{II - 15}$$

où $J_{\text{sat}} = \frac{h\nu_p}{\sigma_{\text{abs}}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{abs}}}$ est la fluence à saturation,

$T_0 = \exp(-N_T \sigma_{\text{abs}} e)$ la transmission à faible signal.

Dans le cas de LLF:Ce³⁺, les durées des impulsions de pompe et de sonde sont égales à environ 5 ns tandis que la durée de vie du niveau métastable 5d ($\tau_f = 40$ ns) est seulement 8 fois supérieure. La condition $\tau_p \ll \tau_f$ n'est donc que très partiellement vérifiée. De plus, les relations de Frantz et Nodvik ne sont valables que dans le cas où les profils spatial et temporel sont rectangulaires, ce qui n'est évidemment pas conforme à la réalité.

Les calculs numériques décrits dans le paragraphe E.1. sont par contre parfaitement adaptés pour modéliser le comportement d'un amplificateur en régime saturé. Les résultats des calculs purement numériques décrits au paragraphe E.1. et ceux obtenus avec les relations de Frantz et Nodvik ont été comparés afin de connaître le domaine de validité de ces dernières relations dans le cas du LLF:Ce³⁺.

Dans un premier temps, nous avons pris pour hypothèse que la durée de vie du niveau métastable était infinie tandis que les autres paramètres de calcul sont identiques à ceux

utilisés dans le paragraphe II.E.2. L'effet de saturation a été calculé numériquement pour un profil temporel gaussien et un profil spatial rectangulaire et gaussien puis a été calculé en utilisant la relation de Frantz et Nodvik (figure II.E.4).

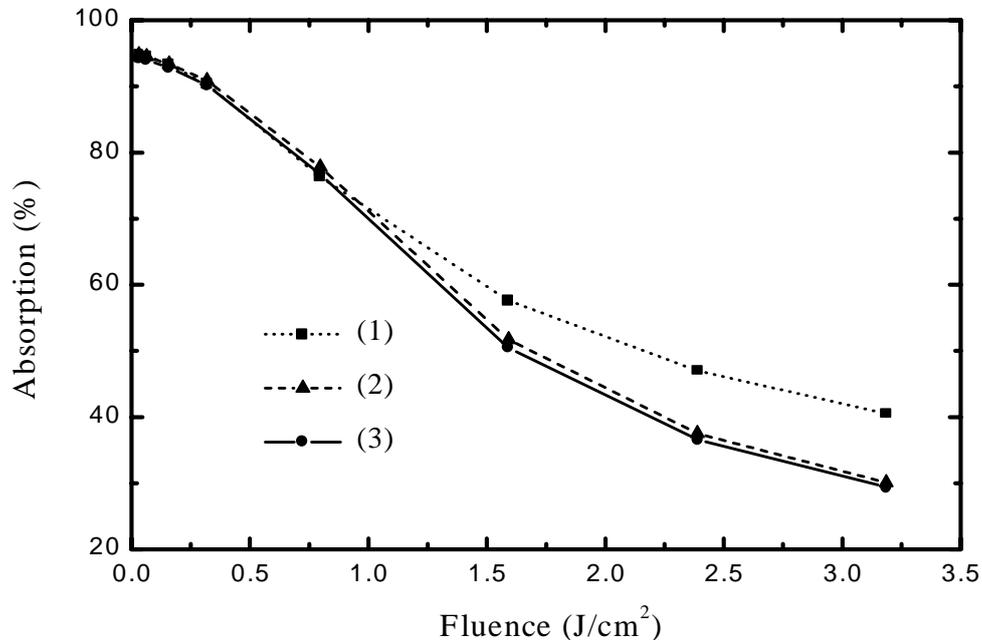


Figure II.E.4 : Saturation de l'absorption dans $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ ($\tau_f \rightarrow \infty$) pour un pompage en polarisation (π), obtenu numériquement en supposant un profil spatial gaussien (1), ou un profil spatial rectangulaire (2) ou en utilisant l'expression analytique de Frantz et Nodvik (3)

On constate que pour une durée de vie infinie du niveau émetteur, les deux modèles donnent des résultats identiques dans le cas d'une distribution spatiale rectangulaire. Cependant, dans le cas d'une distribution spatiale gaussienne, on constate que la saturation se produit plus lentement pour le faisceau gaussien par rapport au faisceau cylindrique homogène.

Lorsque l'on suppose une durée de vie du niveau émetteur $\tau_f = 40$ ns (figure II.E.5), on s'aperçoit que la formule de Frantz et Nodvik sous-estime l'absorption lorsque l'on est en régime saturé. Cet effet s'explique physiquement en raison de la désexcitation par émission spontanée des ions portés dans l'état excité pendant la durée de l'impulsion de pompage, ce qui entraîne une diminution de l'effet de saturation. Cependant, dans ce cas précis, l'absorption plus élevée ne signifie pas une énergie stockée plus importante mais simplement le fait que certains ions Ce^{3+} subissent plusieurs fois le pompage optique depuis le niveau fondamental.

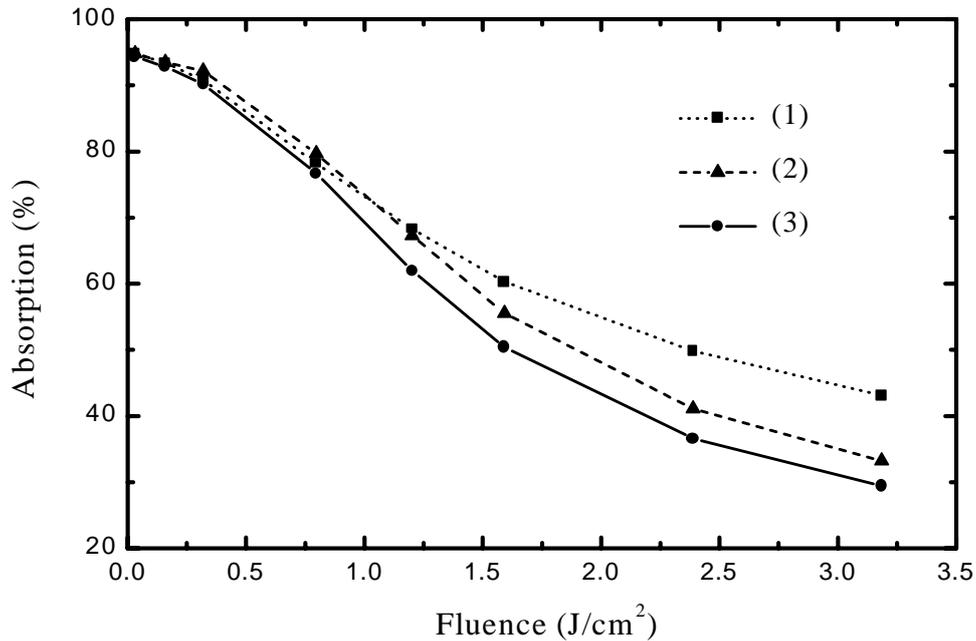


Figure II.E.5 : Calcul de l'effet de saturation de l'absorption dans LLF:Ce³⁺ ($\tau_f = 40$ ns) pour un pompage en polarisation (π), par modélisation numérique en supposant un profil spatial gaussien (1), par modélisation numérique en supposant un profil spatial rectangulaire (2) et en utilisant l'expression analytique de Frantz et Nodvik (3)

Nous pouvons donc conclure de ces comparaisons que la méthode utilisant la relation de Frantz et Nodvik n'est pas adaptée à la modélisation de la saturation de l'absorption dans le cas des matériaux dopés Ce³⁺. La relation de Frantz et Nodvik donnant la saturation du gain n'est donc à priori pas valable non plus et seul un modèle numérique doit permettre de rendre compte quantitativement du gain dans les matériaux étudiés.

E.3.d. Simulation d'un système amplificateur en simple passage à haute énergie

Dans un premier temps, l'amplification peut être caractérisée dans l'échantillon de LLF:Ce³⁺ d'épaisseur $e = 2$ mm contenant une densité d'ions Ce³⁺ $N_T = 5.4 \cdot 10^{18}$ ions/cm³. Pour la suite des calculs, l'utilisation d'un profil gaussien demandant trop de ressources informatiques pour résoudre correctement les équations différentielles lorsque les densités d'énergie sont très élevées, nous avons donc seulement traité le cas du profil spatial rectangulaire.

Afin de mettre en valeur les divers problèmes à résoudre, les calculs ont été menés

dans le cas d'une impulsion de sonde d'énergie $E_s = 1$ mJ traversant l'échantillon de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ 10 nanosecondes après une impulsion de pompe d'énergie $E_p = 100$ mJ. Les sections S des faisceaux de pompage et de sonde ont été supposées égales et l'absorption, le gain et le rendement d'extraction ont été calculés en fonction du rayon r correspondant donné par $S = \pi r^2$. Les différentes courbes ainsi obtenues sont présentées sur la figure II.E.6.

On s'aperçoit alors, lorsque l'on diminue le rayon des faisceaux et donc lorsque l'on augmente les fluences de pompage et de sonde que le gain augmente rapidement jusqu'à une valeur maximum puis diminue en raison de la saturation de l'absorption ainsi que de la saturation du gain. Dans cette configuration, le rendement d'extraction ne peut dépasser 50 % et puisqu'il est limité par la saturation de l'absorption, il faut alors soit augmenter la concentration en ions Ce^{3+} soit augmenter la longueur de l'échantillon.

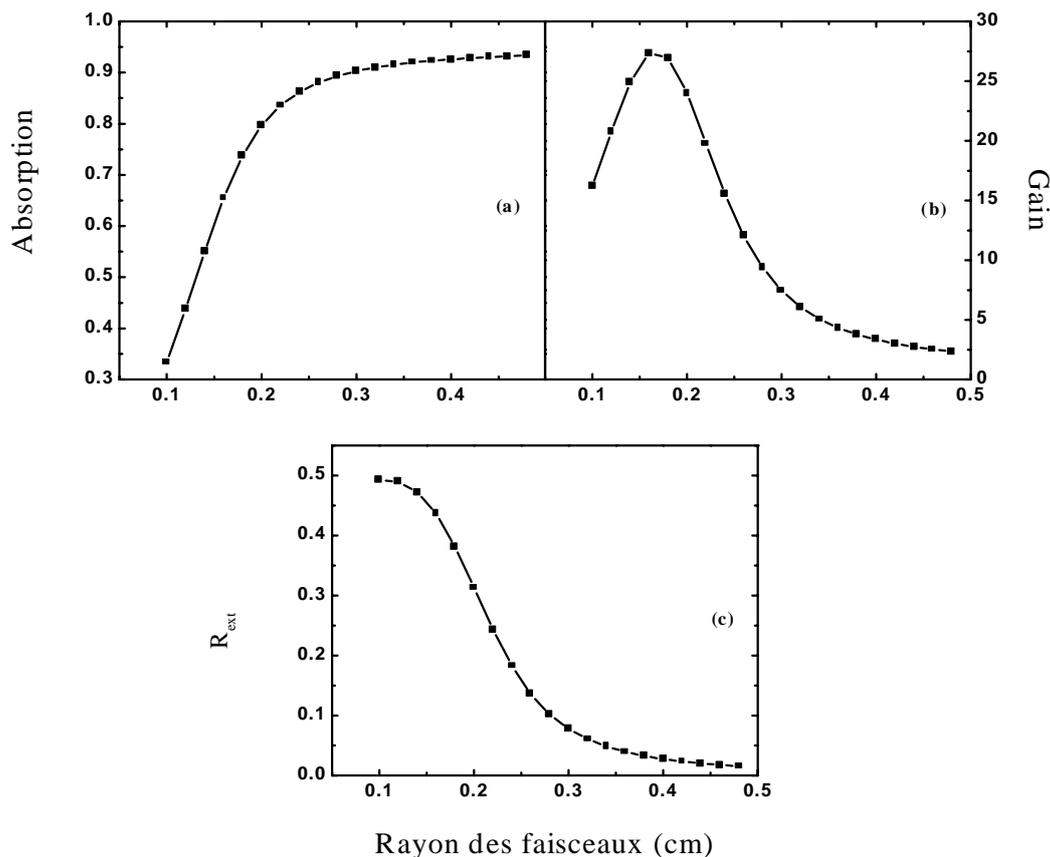


Figure II.E.6 : Evolution de l'absorption (a), du gain (b) et du rendement d'extraction (c) en fonction du rayon des faisceaux de pompage et de sonde pour $E_p = 100$ mJ, $E_s = 1$ mJ, $N_T = 5.4 \cdot 10^{18}$ ions/cm³ et $e = 2$ mm

L'ion Ce^{3+} possédant un rayon ionique supérieur à celui de l'ion Lu^{3+} auquel il se substitue, il est difficile d'augmenter la concentration sans créer des contraintes supplémentaires dans la structure cristalline, ce qui risque de diminuer la qualité optique du matériau. L'épaisseur nécessaire pour que l'absorption soit supérieure à 99 % pour des fluences inférieures à 2 J/cm^2 a été calculée et est égale à $e = 7 \text{ mm}$.

Les courbes calculées représentant l'absorption, le gain et le rendement d'extraction pour un échantillon de cette épaisseur sont reportées sur la figure II.E.7. Nous pouvons remarquer que le gain sature mais ne diminue plus pour des fluences supérieures à 1 J/cm^2 . De même, le rendement d'extraction n'est plus limité à 50 % par la saturation de l'absorption et devient donc réellement un facteur représentatif de l'efficacité globale de l'amplificateur.

Afin d'augmenter le gain et donc le rendement d'extraction, le délai entre les impulsions de pompe et de sonde a été réduit à $\Delta t = 5 \text{ ns}$ dans la suite du calcul. Les courbes de la figure II.E.8 représente le gain et le rendement d'extraction pour plusieurs valeurs de fluence de pompe et en fonction de la fluence de la sonde.

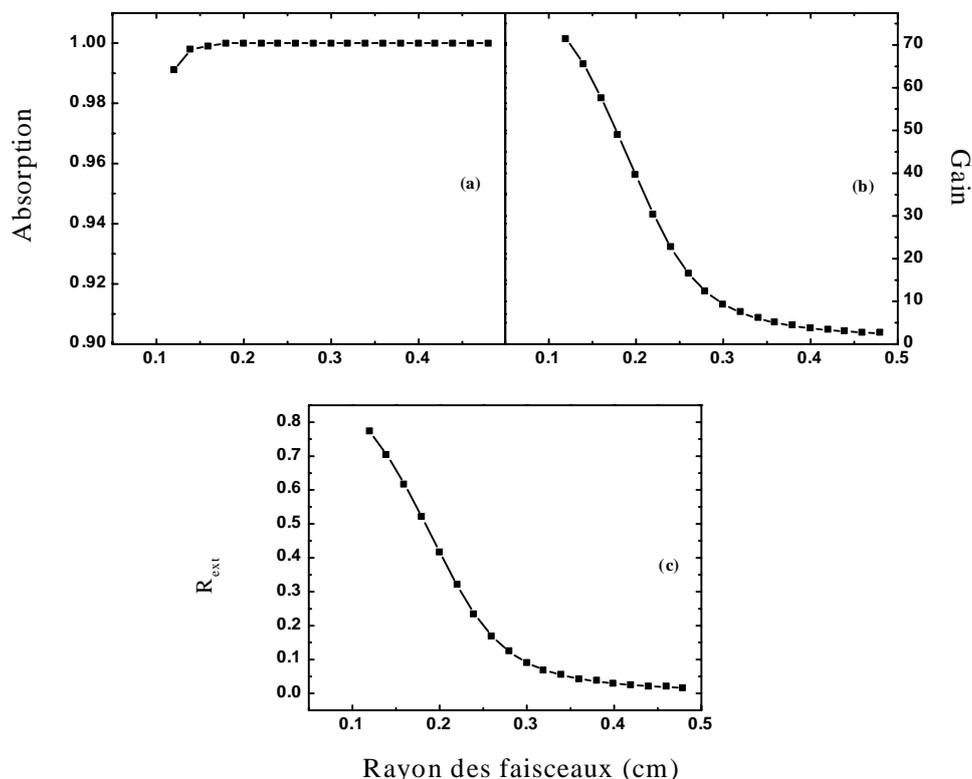


Figure II.E.7 : Evolution de l'absorption (a), du gain (b) et du rendement d'extraction (c) en fonction du rayon des faisceaux de pompe et de sonde pour $E_p = 100 \text{ mJ}$, $E_s = 1 \text{ mJ}$, $N_T = 5.4 \cdot 10^{18} \text{ ions/cm}^3$ et $e = 7 \text{ mm}$

Ces résultats montrent qu'il est difficile d'obtenir avec un seul amplificateur un gain égal à 2000 voire même 200. Un gain supérieur à 200 suppose en effet d'utiliser une fluence de sonde très faible et une fluence de pompage au contraire relativement élevée, ce qui n'est pas forcément compatible et, de plus, ne permet pas d'obtenir un très bon rendement d'extraction. Avec deux amplificateurs successifs, ces facteurs peuvent néanmoins être atteints puisqu'ils correspondent respectivement à un gain par milieu amplificateur de 45 et de 14.1 (valeurs obtenues en écrivant $G^2 = 200$ ou 2000).

Afin de conclure sur les valeurs des énergies et des sections de faisceaux à utiliser, une autre condition est nécessaire et il nous semble judicieux d'imposer un rendement d'extraction supérieur à 80 %.

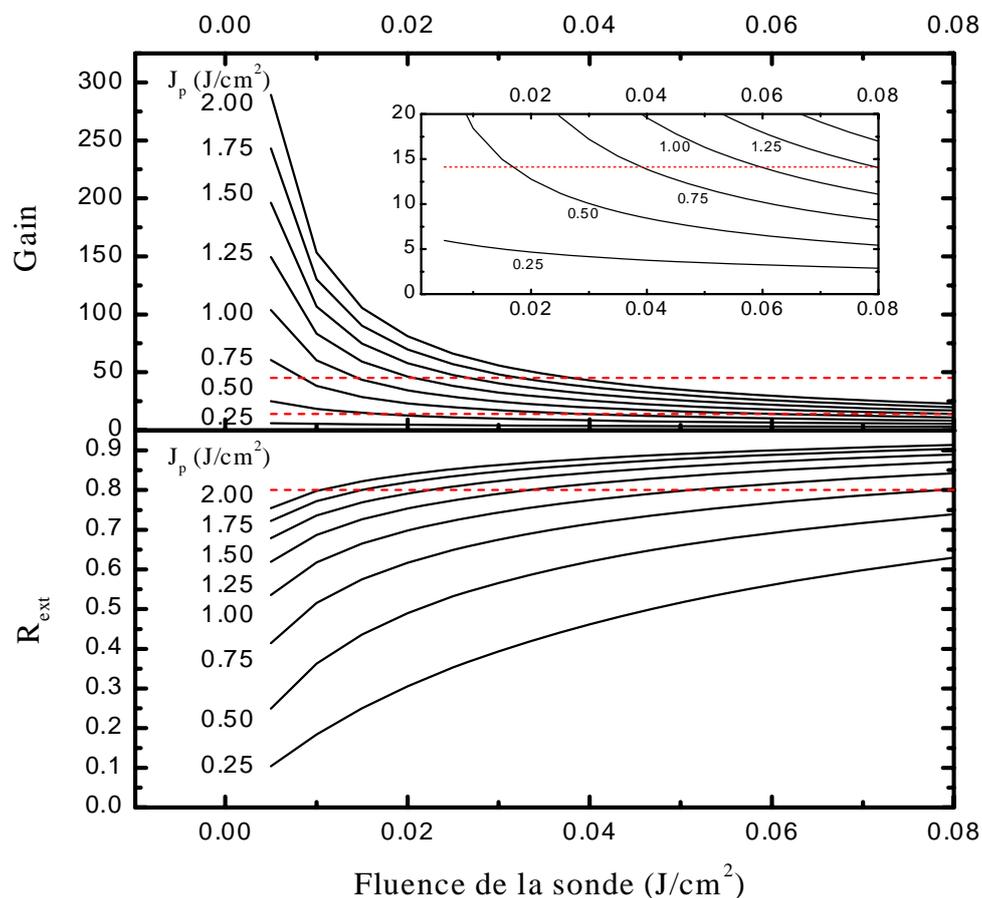


Figure II.E.8 : Gain et rendement d'extraction dans l'amplificateur $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$

Nous constatons alors que, pour des fluences de pompage inférieures à 2 J/cm^2 et avec une énergie de pompage globale proche de 130 mJ, des impulsions de 100 mJ peuvent être

généralisées avec seulement deux amplificateurs LLF:Ce³⁺ successifs (voir schéma de la figure II.E.9). Cependant, ce modèle numérique ne prend pas en considération le problème du recouvrement des faisceaux de pompe et de sonde, ce qui signifie que les énergies de pompage, si l'on veut conserver les facteurs de gain précédents, devront probablement être supérieures à celles que l'on calcule théoriquement.

	Paramètres	1 ^{er} cas	2 ^{ème} cas
1^{er} cristal amplificateur LLF:Ce³⁺	r₁ (cm)	0.0245	0.0515
	J_{s1} (J/cm²)	0.0265	0.060
	J_{p1} (J/cm²)	1.5	1.0
	E_{s1} (mJ)	50 E-6	500 E-6
	E_{p1} (mJ)	2.83 mJ	8.33 mJ
	Gain	45	14.1
	E_{s2} (mJ)	2.25 mJ	7.05 mJ
	J_{s2} (J/cm²)	1.2	0.846
	Rext₁	0.81	0.8
2^{ème} cristal amplificateur LLF:Ce³⁺	r₃	0.164	0.193
	J_{s3}	0.0265	0.060
	J_{p3}	1.5	1.0
	E_{p3}	127 mJ	118 mJ
	Gain	45	14.1
	E_{s4}	100 mJ	100 mJ
	J_{s4}	1.2	0.846
	Rext₂	0.81	0.8

Tableau II.E.4 : Paramètres de fonctionnement du système amplificateur à LLF:Ce³⁺

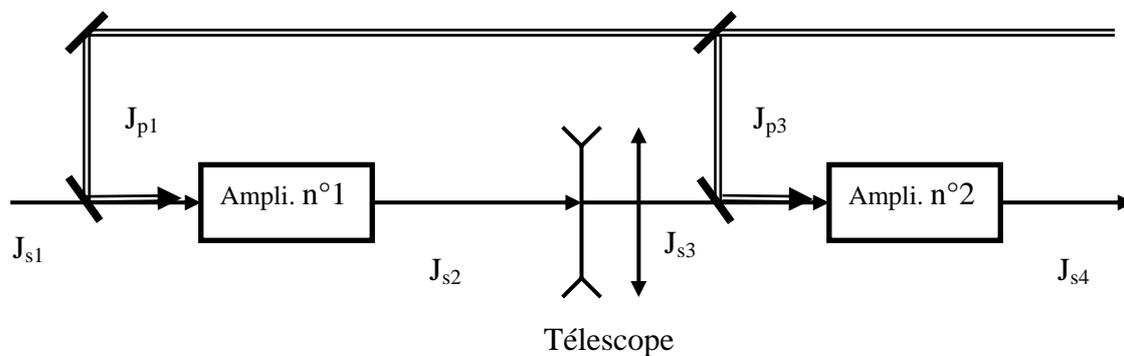


Figure II.E.9 : Schéma de l'amplificateur LLF:Ce³⁺

F. Modélisation de la cavité laser $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$

F.1. Présentation

Il s'agit ici de comprendre à partir d'un modèle théorique simple le fonctionnement de l'oscillateur $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ présenté au paragraphe II.B. Une modélisation de la cavité laser permet en effet d'estimer les pertes intra-cavité ou d'interpréter la forme, la durée ou l'énergie des impulsions émises. La connaissance de ces données peut ensuite permettre des améliorations dans la configuration de la cavité en choisissant par exemple une longueur de cavité ou la transmission du miroir de sortie la plus adaptée.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la dynamique du laser impulsionnel en enregistrant expérimentalement en fonction du temps l'impulsion de pompage, l'impulsion en sortie du laser ainsi que l'évolution du déclin de fluorescence du milieu amplificateur en présence puis en l'absence de l'oscillation laser. Les différentes courbes ont été enregistrées en déclenchant l'oscilloscope sur un signal externe fourni par le laser $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ de pompage de façon à synchroniser ces différents oscillogrammes sur une référence externe. Ces évolutions temporelles ont été enregistrées dans le cas de la cavité $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ pour une énergie de pompage égale à $480 \mu\text{J}$ et un miroir de sortie de transmission $T = 20 \%$ (figure II.F.1). Ces mesures ont été réalisées avec une photodiode Si adaptée à l'UV, polarisée en inverse et avec un temps de réponse inférieur à 1 ns.

Ces enregistrements montrent que l'impulsion du laser commence à se former 1 à 2 ns après le maximum de l'impulsion de pompage et s'arrête lorsque la population dans l'état excité a été divisée par un facteur 2.8 par rapport à la population maximale atteinte sans oscillation laser. De plus, une partie de l'énergie stockée est perdue par émission spontanée durant la formation de l'impulsion laser et nous pouvons mesurer en intégrant les signaux de fluorescence que l'énergie extraite n'est finalement que de 50 %. Une déplétion du signal de fluorescence de 55 % a également été observée par McGonigle et al. [1999 b] avec le même cristal.

La principale difficulté pour modéliser un laser Ce^{3+} basé sur la transition $5d \rightarrow 4f$ est liée au caractère impulsionnel de l'émission obtenue. En effet, dans ce cas, le régime permanent n'est jamais atteint ce qui complique considérablement la modélisation du gain et donc du rendement laser. Les modèles habituellement utilisés, comme l'analyse de Rigrot

[Siegman, 1986] ou ceux développés pour les lasers à base de Cr^{3+} [Payne, 1988] [Sumida, 1992] ne sont pas adaptés aux matériaux dopés Ce^{3+} et ne peuvent pas non plus être adaptés.

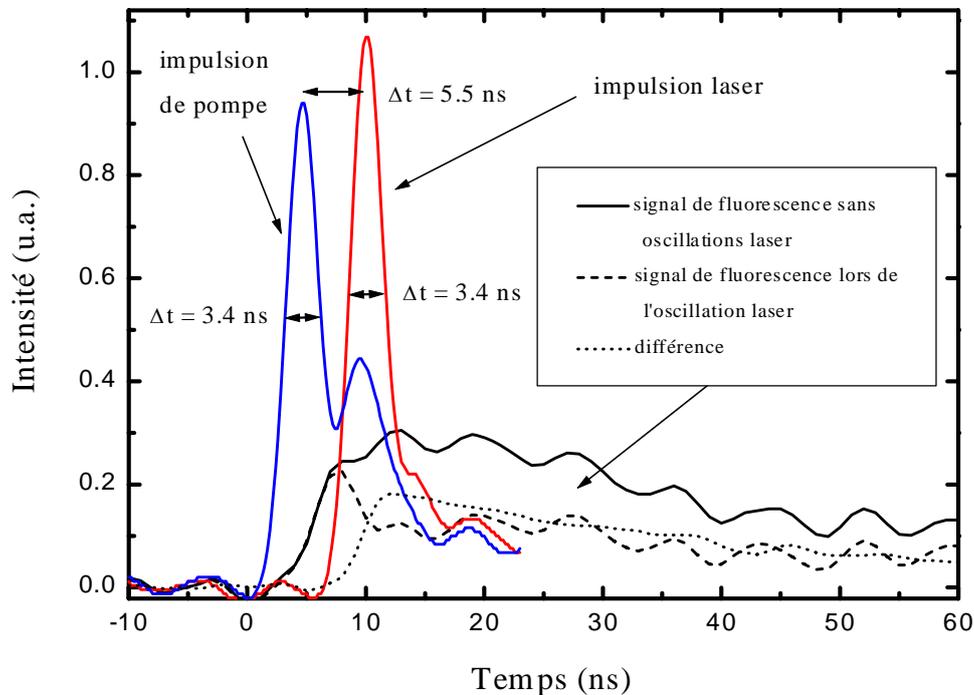


Figure II.F.1 : Evolution temporelle des signaux laser et de fluorescence de la cavité LLF:Ce³⁺

F.2. Pertes et rendements

La méthode numérique choisie consiste à simuler le fonctionnement du laser en le modélisant par deux miroirs M_1 et M_2 formant la cavité du résonateur et par le milieu amplificateur (voir figure II.F.2).

Pour simplifier au maximum le modèle, nous allons supposer que les faisceaux de pompe et d'émission laser sont parallèles à l'axe de la cavité et négliger leurs divergences. De plus, pour réduire les temps de calculs, nous prendrons pour hypothèse que les faisceaux sont cylindriques et homogènes. Compte tenu du gain très élevé dans le milieu amplificateur, nous devons discriminer les flux de photons se propageant dans un sens et dans l'autre sens (I^+ et I^-). La méthode pour modéliser l'interaction des trois flux de photons I_p , I^+ et I^- avec le milieu amplificateur est similaire à la technique déjà utilisée pour les calculs de gain. L'oscillation

laser débute à partir d'une fraction de l'émission spontanée que l'on ajuste de manière à respecter le délai observé expérimentalement entre l'impulsion de pompe et l'impulsion laser.

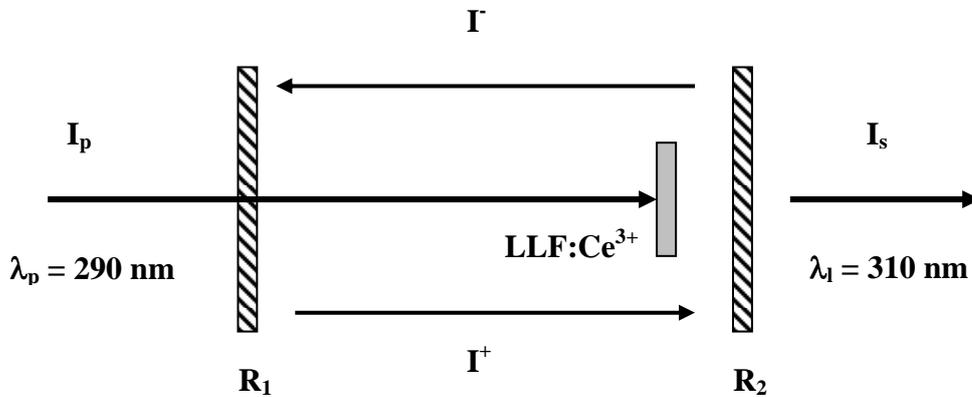


Figure II.F.2 : Schéma de la cavité modélisée

Même en introduisant des pertes intra-cavité, les résultats obtenus ont donné un rendement d'extraction de l'énergie stockée quasiment égal à 1. Le rendement laser est donc vraisemblablement limité par un recouvrement imparfait entre mode de la cavité et mode de pompage. Ce recouvrement imparfait peut s'expliquer par le fait que le pompage dans la cavité ne se fait pas de façon parfaitement colinéaire de sorte que l'on ne peut espérer un rendement d'extraction égal à 1, soit un rendement optique égal à 0.93 si on tient compte du

décalage Stokes. Un facteur $\alpha = \frac{\omega_0^2}{\omega_p^2}$ doit donc être appliqué à l'énergie stockée afin de tenir

compte de cet effet, sa valeur correspondra à la dépopulation expérimentale du niveau émetteur observée expérimentalement pour une cavité laser donnée.

Dans le cas des expériences menées en pompage par laser CVL au Clarendon Laboratory par McGonigle et al. [1999 b], conformément aux observations, nous choisirons un facteur $\alpha = 0.55$. Avec un coefficient de transmission du miroir de sortie $T = 50 \%$ et une cavité en configuration (π) , les calculs donnent un rendement différentiel égal à 50 %, donc très proche du rendement expérimental qui est égal à 51 %. Ce résultat montre donc que, dans une cavité laser sans prisme intracavité et pour un cristal de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ d'excellente qualité optique, les pertes dans le cristal sont négligeables.

Dans le cas de notre cavité laser $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, le coefficient α sera choisi égal à 0.5 car

nous avons observé que la dépopulation du niveau émetteur, théoriquement de 100 %, n'était expérimentalement que de 50 %. Sans pertes, le rendement théorique maximum calculé est égal à seulement 45 %. Afin d'évaluer les pertes engendrées par les centres colorés induits par la pompe, un ajustement des pertes en simple passage dans le cristal par la méthode des moindres carrés a été réalisé pour différentes valeurs de rendements différentiels observés expérimentalement (compte tenu du prisme intra-cavité). Le tableau II.F.1 présente les résultats obtenus.

Conditions expérimentales	Rendement différentiel expérimental	Pertes calculées
configuration (π) T = 50 %	37.0 %	5.9 %
configuration (π) T = 30 %	35.0 %	5.0 %
configuration (π) T = 20 %	29.5 %	5.8 %

Tableau II.F.1 : Résultats du calcul de pertes par modélisation de la cavité laser

On s'aperçoit donc que l'insertion du prisme intra-cavité entraîne des pertes supplémentaires qui sont responsables de la diminution du rendement différentiel. Nous remarquons également que les valeurs de pertes calculées sont très proches, ce qui valide en partie la modélisation.

La figure II.F.3 représente le rendement différentiel calculé en fonction de la réflectivité du miroir de sortie $R = 1 - T$. La valeur optimale calculée du coefficient de réflexion R se situe autour de 40 %. Toutefois, le rendement différentiel reste pratiquement constant pour R compris entre 30 et 60 %, donc T entre 40 et 70 %.

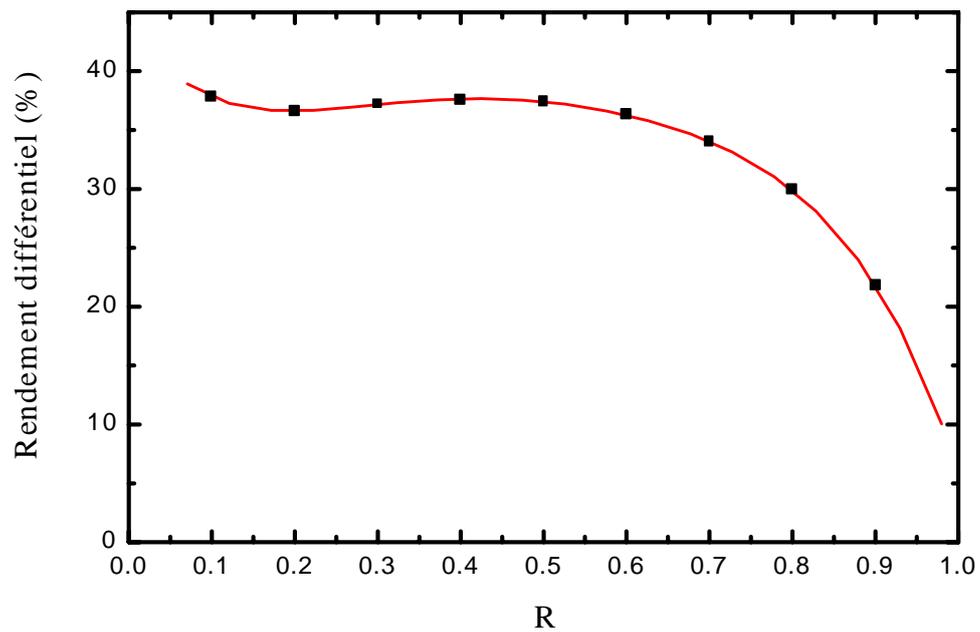


Figure II.F.3 : Rendement différentiel calculé en fonction du coefficient de réflexion du miroir de sortie

G. Résumé du chapitre II

Nous avons montré dans ce chapitre que les performances du laser LLF:Ce³⁺ peuvent être améliorées par rapport aux études précédentes. Avec un prisme intra-cavité, un rendement différentiel de 37 % a été obtenu ainsi qu'une accordabilité en longueur d'onde continue de 304 à 333.5 nm. Le refroidissement du cristal à une température proche de 0 °C permet également d'améliorer le rendement différentiel ainsi que de diminuer l'énergie de seuil mais les effets ne sont réellement importants qu'en configuration (σ).

Des mesures de gain dans les matériaux LLF:Ce³⁺ et YLF:Ce³⁺ ont permis d'expliquer plusieurs effets observés lors des expériences laser. Au vu des résultats, nous pouvons conclure qu'un pompage en polarisation (σ) engendre des pertes beaucoup plus importantes qu'en polarisation (π). Les pertes induites semblent également anisotropes puisque les valeurs de gain en polarisation (σ) restent faibles malgré des sections efficaces d'émission stimulées élevées. Cependant, pour les deux matériaux considérés et quelle que soit la polarisation de la pompe, autour de $\lambda = 310$ nm le gain est toujours plus élevé pour une sonde polarisée (π) et autour de $\lambda = 328$ nm c'est le gain pour une sonde polarisée (σ) qui est le plus important. Ces dernières mesures expliquent donc les renversements de polarisation observés lors des expériences laser. Concernant le cas du YLF:Ce³⁺, quels que soient les états de polarisation de la pompe et de la sonde, le gain mesuré reste très faible par rapport au LLF:Ce³⁺, ce qui explique les performances laser médiocres de ce matériau.

Des mesures de pertes lors du pompage optique ont permis de conclure sur la nature de ces pertes induites. Une durée de vie de l'absorption transitoire supérieure à celle du niveau métastable ainsi que l'effet du codopage avec l'ion Yb³⁺ montre qu'il ne peut s'agir d'AEE vers les bandes de conduction depuis les niveaux 5d mais qu'il s'agit plutôt de centres colorés ayant des durées de vie très courtes. Ces mesures ont également confirmé qu'un pompage en polarisation (π) était favorable et que les pertes induites étaient nettement anisotropes. Dans le domaine d'émission de l'ion Ce³⁺, les centres colorés induits présentent généralement une absorption plus élevée en polarisation (σ) qu'en polarisation (π), ce qui explique les mesures de gain effectuées. D'autre part, la matrice LiYF₄ semble beaucoup plus sensible aux effets de solarisation.

Un programme permettant la modélisation numérique du gain a également été créé afin de permettre le calcul théorique du gain dans le cas où l'ordre de grandeur de la durée des

impulsions de pompe ou de sonde est proche de celui de la durée de vie du niveau émetteur. L'ajustement du gain calculé sur le gain mesuré a permis d'évaluer les pertes induites par le rayonnement de pompage et les résultats confirment parfaitement les mesures de pertes expérimentales. Ce programme a également permis de simuler un amplificateur LLF:Ce³⁺ et les résultats théoriques ont confirmé la possibilité d'obtenir des impulsions d'énergie très élevée ($E = 100$ mJ) à partir d'un oscillateur délivrant des impulsions de quelques dizaines de microjoules et d'une énergie de pompage de seulement 130 mJ à $\lambda \approx 290$ nm.

Enfin, une modélisation numérique de la cavité laser LLF:Ce³⁺ a été réalisée afin d'interpréter les performances laser obtenues et de calculer les pertes intra-cavité. Il en résulte que le rendement laser est limité par un recouvrement imparfait entre le mode de la cavité et le faisceau de pompe. Les pertes intra-cavité ont également été évaluées à 5 ou 6 % et proviennent principalement de l'insertion du prisme dans la cavité.

Chapitre III

*Investigation théorique et
expérimentale des niveaux d'énergie
4f5d et des absorptions
dans les états excités de l'ion Pr³⁺ en
vue d'un pompage optique par étapes
4f² → 4f² → 4f5d*

A. Spectroscopie d'absorption dans l'état excité (AEE)

A.1. Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que certains ions de terres rares (Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ par exemple) possèdent la particularité d'émettre à partir des niveaux d'énergie les plus bas de la configuration 4fⁿ⁻¹5d¹ vers les niveaux 4fⁿ dans le domaine spectral proche UV (200 – 400 nm). Les bandes d'émission sont très larges (1000 cm⁻¹) et les sections efficaces d'émission stimulée très élevées, typiquement de l'ordre de 10⁻¹⁸ cm² pour les transitions permises, soit deux à trois ordres de grandeur supérieures aux sections efficaces des transitions dipolaires électriques forcées observées à l'intérieur de la configuration 4fⁿ (transitions habituellement utilisées dans les lasers solides à base d'ions de terres rares).

Les trois ions de terres rares trivalents qui possèdent dans des cristaux de fluorures transparents dans l'UV des niveaux d'énergie 4fⁿ⁻¹5d¹ suffisamment proches des niveaux 4fⁿ pour émettre dans le domaine proche UV sont les ions Ce³⁺, Pr³⁺ et Nd³⁺. Cependant, alors que la spectroscopie et les propriétés laser de l'ion Ce³⁺ sont maintenant relativement bien connues, peu de travaux ont été consacrés à l'étude des deux autres ions. Il existe différentes raisons à cela. L'ion Ce³⁺ ne possède qu'un seul électron sur sa couche 4f dans l'état fondamental, de sorte que les configurations électroniques fondamentale et excitée sont extrêmement simples (4f¹ et 5d¹ respectivement). Les transitions en absorption 4f¹ → 5d¹ sont situées dans un domaine spectral facilement accessible (180 – 400 nm) et la structure des spectres est relativement simple à interpréter. D'autre part, l'émission laser de l'ion Ce³⁺ a déjà été démontrée ou est même déjà exploitée dans plusieurs monocristaux de fluorures (voir Chapitre II).

La littérature concernant les propriétés spectroscopiques des niveaux d'énergie issus de la configuration 4f¹5d¹ de l'ion Pr³⁺ que nous avons plus particulièrement étudié dans le cadre de cette thèse est par contre plus limitée. En effet, ces niveaux d'énergie sont situés à des énergies supérieures à 45000 cm⁻¹ par rapport au niveau fondamental (³H₄) et correspondent donc, en particulier dans les fluorures monocristallins, à des spectres d'absorption depuis le niveau fondamental dans des domaines de longueurs d'onde $\lambda < 220$ nm. Pour localiser ces niveaux, il convient donc d'enregistrer des spectres d'absorption ou d'excitation à des longueurs d'onde inférieures à 180 nm, c'est à dire en utilisant des montages de spectroscopie VUV (ultraviolet du vide) ou des dispositifs encore plus complexes qui font appel au

rayonnement synchrotron [Krupa, 1997]. Les résultats obtenus avec ces techniques sont limités car on ne peut enregistrer que les transitions en absorption depuis le niveau fondamental 3H_4 . D'autre part, faute de polariseur performant en deçà de 200 nm, les spectres enregistrés ne sont pas polarisés et sont en général plus bruités.

Afin de contourner ces difficultés, nous avons choisi d'utiliser une technique indirecte qui permet d'atteindre les niveaux d'énergie $4f5d$ à étudier dans un processus d'absorption par étapes $4f^2 \rightarrow 4f^2 \rightarrow 4f5d$, c'est à dire en utilisant deux photons de moindre énergie, par exemple un photon visible et un photon situé dans le domaine du proche UV. Cette technique est basée sur l'enregistrement de spectres d'absorption dans l'état excité (AEE) depuis des niveaux métastables de la configuration $4f^2$.

Le choix de l'état métastable intermédiaire $4f^2$ s'effectue suivant trois critères. Premièrement, il faut que ce niveau métastable soit situé à une énergie intermédiaire, si possible à « mi-chemin » (pour n'utiliser éventuellement que des photons de même énergie) entre le niveau fondamental et les niveaux $4f5d$ à sonder. Il faut ensuite que la section efficace d'absorption correspondant à la première étape soit assez élevée pour que l'efficacité du pompage optique donc l'absorption de la pompe soit suffisante pour peupler de façon non négligeable le niveau métastable. Enfin, il est souhaitable que la durée de vie du niveau métastable soit grande pour que le niveau puisse servir de niveau réservoir dans le processus à deux étapes. Ces deux derniers critères peuvent être réunis en un seul critère en introduisant la notion d'intensité à saturation $I_s = \frac{h \nu}{\sigma \tau}$. Plus cette intensité à saturation est faible et plus il est facile de saturer en absorption la transition correspondante lors de la première étape et donc de peupler suffisamment le niveau métastable intermédiaire.

Si on tient compte de ces critères, seuls deux multiplets sont envisageables en tant que niveau métastable intermédiaire : le groupe de multiplets ($^3P_J + ^1I_6$) et le multiplet 1D_2 (Figure III.A.1).

Ces niveaux d'énergie sont à fortiori très intéressants du point de vue spectroscopique car les premiers sont un mélange triplets et singulet tandis que le second est un niveau singulet. De plus, ils ont des nombres quantiques L et J différents. Puisque les transitions dipolaires électriques sont soumises à des règles de sélections précises en ce qui concerne les nombres quantiques des niveaux d'énergie mis en jeu, cela devrait ainsi permettre de sonder un plus grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$. Les spectres d'AEE

polarisés vont ainsi mettre en évidence des niveaux d'énergie qui n'ont jusqu'alors jamais été observés puisque les seuls spectres présents dans la littérature correspondent à des transitions en absorption ou en excitation depuis le seul multiplet fondamental 3H_4 . L'utilisation de photons dans le domaine spectral visible et proche UV devrait donc permettre l'enregistrement de spectres mieux résolus et en lumière polarisée, donc d'aboutir à une meilleure description des niveaux d'énergie de la configuration électronique 4f5d.

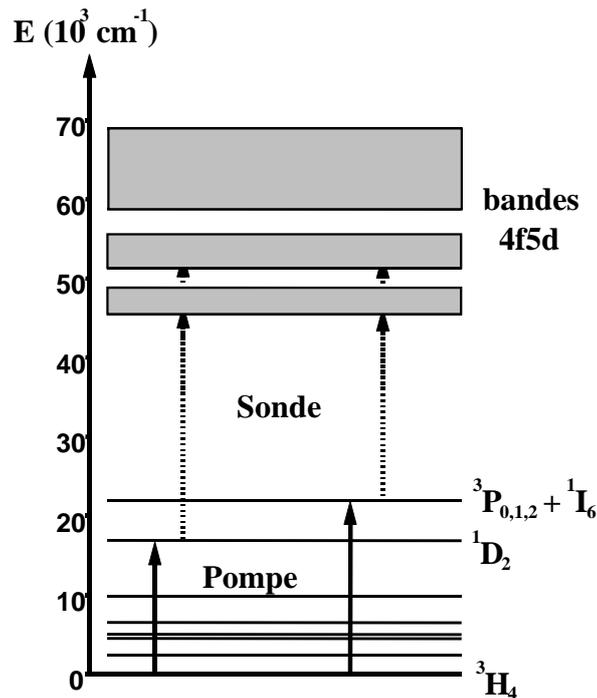


Figure III.A.1 : Schéma de niveaux et transitions mises en jeu dans un pompage par étapes des niveaux 4f5d de l'ion Pr³⁺

D'autre part, dans le cas des fluorures, le pompage direct des niveaux 4f5d de l'ion Pr³⁺ nécessite un rayonnement correspondant à une longueur d'onde λ_p inférieure à 220 nm. Du point de vue technologique, cela pose un problème compte tenu du faible nombre de sources laser pratiques disponibles dans ce domaine de longueur d'onde. D'autre part, plus la longueur d'onde du rayonnement de pompage optique tend à être et plus la probabilité d'atteindre la bande de conduction et donc de générer des défauts induits (formation de centres colorés) devient importante. Un processus de pompage par étapes semble donc être une alternative intéressante au pompage direct et éviterait des effets de solarisation souvent catastrophiques lorsque l'on cherche à pomper optiquement les matériaux émettant dans l'UV.

Ces mesures d'AEE ne seront donc pas seulement utiles pour approfondir la spectroscopie des niveaux d'énergie issus de la configuration 4f5d. Elles nous permettront également de tester la faisabilité d'un pompage par up-conversion de l'ion Pr^{3+} en utilisant un processus à deux étapes à priori moins néfaste pour les matériaux qu'un pompage direct dans l'UV, voire le VUV.

A.2. Montage d'absorption dans l'état excité

A.2.a. Objectifs et contraintes techniques

L'équipe MIL possède maintenant une expérience de plusieurs années [Le Boulanger, 1998] dans l'enregistrement de spectres d'AEE $4f^n \rightarrow 4f^n$ en utilisant des techniques pompe-sonde en régime continu. Le montage d'AEE utilisé au cours de ces études est basé sur un laser (Saphir:Ti, Ar^+ , Kr^+ ou laser à centres colorés) et une lampe quartz-iode à spectre large fonctionnant en continu, l'un servant de source de pompage optique et l'autre de lumière de sonde. Le signal est alors analysé à l'aide d'une technique de double modulation assez complexe permettant d'enregistrer des spectres d'absorption dans l'état excité en s'affranchissant de la fluorescence ou de l'absorption depuis le niveau fondamental.

Or, dans le cas présent, un calcul rapide permet de montrer que, compte tenu de l'intensité à saturation élevée des transitions $4f^2 \rightarrow 4f^2$ envisagées pour la première étape, un pompage en régime impulsionnel est nécessaire. Cela est dû à la durée de vie relativement courte des niveaux ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$) ou à la section efficace d'absorption relativement réduite de la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ pour le niveau $^1\text{D}_2$, cette transition étant interdite de spin.

Pour illustrer numériquement notre propos, supposons le cas du niveau $^3\text{P}_0$. Si on désire un signal d'AEE correspondant à une variation de 10 % du signal de sonde, il faut que la transmission transitoire T_{AEE} induite par l'AEE soit égale à $T_{\text{AEE}} = 0.9$. Cette transmission transitoire peut s'écrire :

$$T_{\text{AEE}} = \exp(-N^* \sigma_{\text{AEE}} e) \quad \text{III - 1}$$

où σ_{AEE} représente la section efficace d'absorption dans l'état excité $^3\text{P}_0 \rightarrow 4f5d$, N^* la population portée dans l'état excité $^3\text{P}_0$ et e l'épaisseur de l'échantillon.

Pour un échantillon d'épaisseur $e = 1$ mm et une section efficace $\sigma_{AEE} \approx 10^{-17}$ cm² (valeur typique que nous mettrons en évidence dans la suite), cela correspond à $N^* = 10^{18}$ cm⁻³ soit typiquement l'équivalent d'1 % d'ions dans l'état excité. En première approximation, cela se traduit par une puissance incidente correspondant à une intensité égale à 1 % de l'intensité à saturation soit :

$$I_p = 10^{-2} I_{sat} = 10^{-2} \frac{h\nu_p}{\sigma_{abs} \tau} \quad \text{III - 2}$$

où σ_{abs} représente la section efficace d'absorption de la transition $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ et τ la durée de vie du niveau métastable. Pour que l'absorption de la pompe soit quasiment complète sur l'épaisseur e choisie (85 % absorbé au minimum), il faut au minimum que $\sigma_{abs} = 10^{-19}$ cm² pour $N_T = 10^{20}$ cm⁻³. Pour une longueur d'onde de pompe égale à $\lambda_p = 450$ nm et $\tau = 30$ μ s, nous obtenons une intensité $I_p = 1.5 \cdot 10^3$ W/cm². Pour une surface sondée $S = \pi r^2$ de rayon $r = 500$ μ m, nous obtenons une puissance $P_p = I_p S = 10$ W, ce qui est très élevé. Un ordre de grandeur supplémentaire est obtenu pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ de sorte que l'on ne peut envisager un tel pompage en régime continu. Par contre, l'énergie à déposer correspondant à $E_p = 10^{-2} E_{sat} = \frac{h\nu_p}{\sigma_{abs}} S = 0.3$ mJ, il est tout à fait possible d'envisager un pompage et fonctionnement en régime impulsionnel.

Pour exciter convenablement soit le niveau 3P_0 soit 1D_2 , il faut donc disposer d'une source susceptible d'émettre autour de $\lambda = 450$ nm ou $\lambda = 570$ nm et de façon accordable pour pouvoir ajuster la longueur d'onde sur les pics d'absorption des deux transitions. En raison de son efficacité élevée et de sa très grande accordabilité en longueur d'onde, nous avons opté pour un oscillateur paramétrique optique large bande émettant dans le domaine visible.

Le choix du régime de fonctionnement de la sonde est moins critique et on peut utiliser indifféremment une source impulsionnelle ou continue. Dans ce dernier cas, il est simplement nécessaire d'utiliser un traitement de signal transitoire pour n'analyser que la période de temps juste après l'excitation et correspondant à la durée de vie du niveau métastable. Par contre, compte tenu de la largeur spectrale attendue très importante des spectres d'AEE, il faut utiliser une source qui émette sur un spectre étendu entre 200 et 400

nm. La surface émissive de la source doit être en outre suffisamment petite pour que l'on puisse former son image au niveau de l'échantillon sur une tache de l'ordre de $S \approx 1 \text{ mm}^2$.

Enfin, compte tenu de l'effondrement du spectre émis par les lampes à incandescence quartz-iode en deçà de 300 nm, nous avons utilisé une lampe à décharge haute pression à arc court xénon ou deutérium qui possède un spectre d'émission bien adapté pour le domaine spectral considéré. D'autre part, pour travailler dans le domaine spectral UV, il est nécessaire de supprimer les effets d'aberrations chromatiques qui sont en général très importants avec des optiques réfractives (lentilles, prismes...). Dans le montage utilisé, nous avons donc exclusivement utilisé comme systèmes optiques ré-imageurs des miroirs à revêtement métallique en aluminium. La couche d'aluminium déposée est caractérisée par un coefficient de réflexion en intensité qui reste constant jusqu'à environ 200 nm.

A.2.b. Description du montage d'AEE

Le montage que nous allons maintenant décrire (figure III.A.2) a été utilisé pour l'ensemble des mesures de spectres d'AEE correspondant aux transitions $4f^2 \rightarrow 4f5d$ de l'ion Pr^{3+} . Dans le montage, la source de pompe est un oscillateur paramétrique optique (OPO) large bande (GWU modèle C355) pompé par le rayonnement de l'harmonique 3 d'un laser YAG:Nd³⁺ pompé par flash et déclenché activement par une cellule de Pockels (Spectron modèle 404G).

L'OPO est accordable entre 400 et 710 nm pour le signal et entre 710 et 2.3 μm pour le complémentaire (cristal β -BBO et accord de phase par rotation angulaire). L'énergie par impulsion peut atteindre jusqu'à 12 mJ pour le signal ($E > 20 \text{ mJ}$ signal + complémentaire) pour une durée d'impulsion $\tau = 5 \text{ ns}$ à une cadence maximum $f_c = 10 \text{ Hz}$. La largeur spectrale du signal varie entre 0.5 et 2 nm suivant le domaine de longueur d'onde considéré. Cette largeur spectrale est compatible avec la largeur spectrale typique des pics d'absorption des ions de terres rares à température ambiante, en particulier avec celle des transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{P}_0)$ ou $(^1\text{D}_2)$ de l'ion Pr^{3+} dans les fluorures. Lors des mesures, la longueur d'onde en émission de l'onde signal émise par l'OPO est ajustée pour optimiser l'absorption de la pompe vers les niveaux $(^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6)$ ou $^1\text{D}_2$. Le faisceau est focalisé sur un diamètre égal à 500 μm grâce à une lentille convergente de distance focale $f = 22 \text{ cm}$. Le diamètre de la tache est ajusté sur le diamètre du support d'échantillon en cuivre sur lequel est fixé le cristal utilisé pour la mesure. L'énergie de l'impulsion de pompe passant au travers de ce trou est ensuite

diminuée à moins de 1 mJ afin d'éviter tout dommage optique. Ainsi, la fluence de pompage reste assez faible, en général inférieure à 0.5 mJ/cm².

Le faisceau de sonde provient d'une lampe Xe haute pression continue à arc court (Osram 50W) caractérisée par une bonne stabilité et une intensité lumineuse assez élevée. Le faisceau est collimaté puis refocalisé sur l'échantillon à l'aide de deux miroirs sphériques concaves, identiques, de rayon de courbure $R = 50$ cm ($f = 25$ cm). L'arc de la lampe est placé au foyer objet du premier miroir tandis que l'échantillon est placé au foyer image du second de sorte que l'on forme l'image de l'arc - avec un grandissement transversal égal à 1 - sur le support d'échantillon. Dans notre dispositif, un prisme en réflexion totale de petite dimension est placé sur le trajet de la sonde pour récupérer le faisceau de pompe en sortie de l'OPO et le focaliser colinéairement au faisceau sonde au niveau de l'échantillon. Après la traversée de l'échantillon, le faisceau sonde est refocalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur à l'aide d'un miroir sphérique concave identique aux deux précédents. La position et le diamètre du miroir sont choisis de façon à ce que le faisceau focalisé possède une ouverture comparable à l'ouverture du monochromateur utilisé.

Le monochromateur à réseau qui sert à l'analyse spectrale du faisceau de sonde est un monochromateur de type Czerny-Turner de focale $f = 50$ cm (Jobin-Yvon, Triax 550) équipé d'un réseau de 1200 traits/mm et blazé à $\lambda_B = 300$ nm. Le signal provenant d'un photomultiplicateur (Hamamatsu, modèle R3896) est envoyé soit sur un préamplificateur, soit sur une résistance de charge $R_c = 50 \Omega$ pour augmenter la bande passante puis est analysé en utilisant un boxcar intégrateur (PAR modèle 162) ou un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 350). Le signal analogique en sortie du boxcar peut être converti en un signal numérique avec une carte de conversion analogique-numérique (CAD) dans un ordinateur PC. De la même façon, une sortie série RS 232 permet le dialogue et l'acquisition entre l'oscilloscope et le PC. L'ordinateur permet également le pilotage simultané du monochromateur également via un port série RS 232.

Les spectres d'AEE peuvent être ainsi enregistrés entre 220 et 450 nm. Ce domaine spectral est en effet limité du côté des grandes longueurs d'onde par la fluorescence issue des niveaux ($^3P_J + ^1I_6$) et du côté des longueurs d'onde les plus courtes par l'absorption directe $^3H_4 \rightarrow 4f5d$ de l'ion Pr³⁺ dans le cas le plus favorable (par exemple LiYF₄:Pr³⁺).

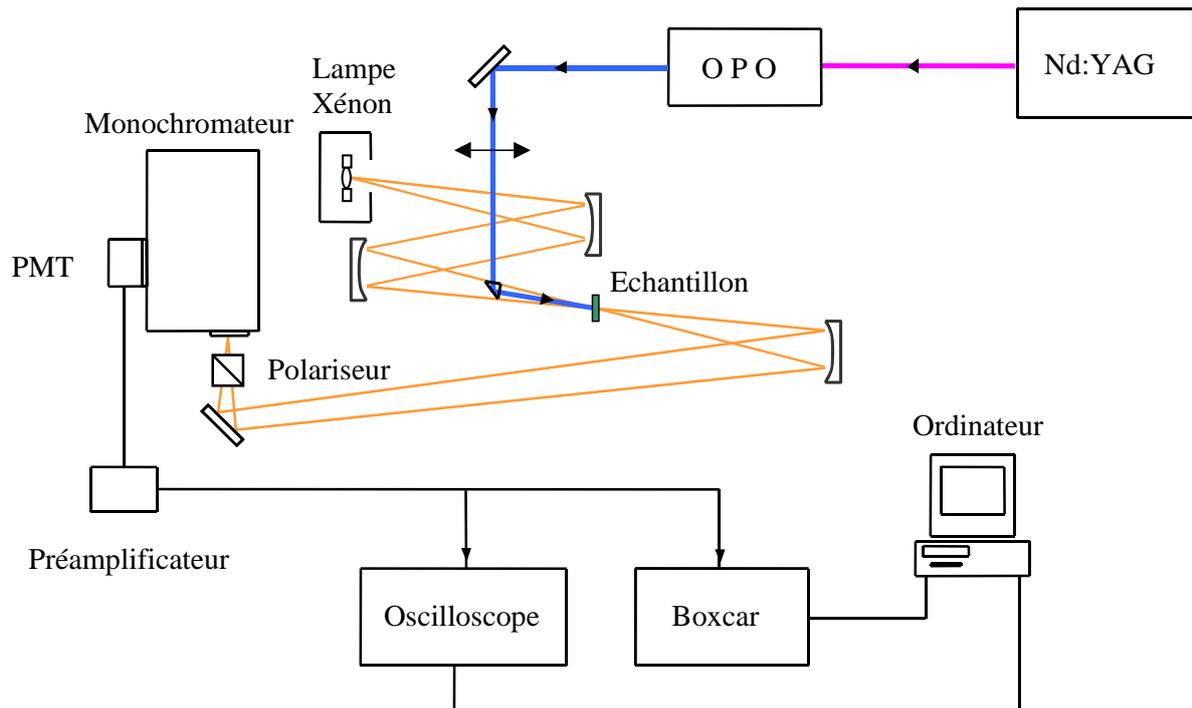


Figure III.A.2 : Représentation schématique du montage d'AEE

Afin d'enregistrer des spectres en lumière polarisée, nous avons utilisé un polariseur biréfringent de type Glan-Taylor en α -BBO, spécialement adapté pour fonctionner dans le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 400 nm. Ce polariseur est placé juste devant la fente d'entrée du monochromateur.

A.2.c. Utilisation d'une sonde impulsionnelle

Compte tenu de la bande passante du préamplificateur, une source de sonde fonctionnant en régime continu n'est utilisable que lorsque la durée de vie du niveau métastable est longue ($\tau > 1\mu\text{s}$). Une alternative possible consiste à utiliser une lampe Xe (Hamamatsu L2436) fonctionnant en régime impulsionnel (lampe flash). Cette lampe, utilisée conjointement en détection avec un oscilloscope numérique, est mieux adaptée pour des transitions de temps de vie plus courts (entre 10 ns et 1 μs) en raison d'une brillance très élevée permettant de compenser le faible facteur de conversion obtenu lorsque l'on veut obtenir une bande passante très élevée. Par contre, la stabilité en amplitude entre deux impulsions successives est plus faible, ce qui entraîne en général une dégradation du rapport signal/bruit. La durée des impulsions est de l'ordre de $\tau_p \approx 400$ ns.

Afin de synchroniser les deux impulsions de pompe et de sonde et d'ajuster l'intervalle de temps entre les deux, un montage utilisant un microcontrôleur (PIC 16F84) reprogrammable a été utilisé pour générer les différents signaux de commande fournis à l'alimentation de la lampe flash et à la cellule de Pockels du laser YAG:Nd³⁺.

Concernant le système d'acquisition, le boxcar n'étant plus utilisable pour des temps d'intégration de l'ordre de 10 ns, nous nous sommes servis de l'oscilloscope numérique interfacé avec le micro-ordinateur permettant de récupérer puis de traiter les données numériques.

A.2.d. Spectres d'AEE à basse température

Pour clarifier et compléter notre interprétation des spectres d'AEE, il a été nécessaire d'enregistrer des spectres à différentes températures. Cela nous a permis, en particulier à basse température, de réduire le nombre de sous-niveaux de départ des transitions d'absorption, et d'autre part, de révéler les raies à zéro phonon dans les transitions vibrationnelles $4f^2 \rightarrow 4f5d$.

Pour cela, nous avons utilisé un cryostat à azote pour les spectres enregistrés à $T = 77$ K. L'échantillon est alors fixé sur un porte-échantillon comportant un trou de diamètre 500 μm et se trouvant en contact avec le doigt froid du cryostat sous vide. Ce cryostat à azote présente pour avantage des vibrations mécaniques très faibles, ce qui n'augmente pas le bruit par rapport aux mesures faites à température ambiante.

Pour réduire davantage la température, nous avons également utilisé un cryogénérateur à hélium (APD DE 202) qui permet de diminuer la température jusqu'à $T = 8$ K. La détente de l'hélium sous pression entraîne par contre des vibrations mécaniques importantes qui augmentent le bruit lors de l'enregistrement des spectres.

A.2.e. Etalonnage des spectres d'AEE

Les spectres bruts obtenus ne permettent d'obtenir que l'absorption relative de la sonde pour une énergie absorbée donnée. Afin de comparer différents matériaux dopés Pr³⁺, de comparer les transitions depuis ($^3P_J + ^1I_6$) ou 1D_2 ou de simuler un pompage par étapes, il est indispensable d'étalonner ces spectres en section efficace d'absorption effective. La méthode utilisée est la suivante. En l'absence de pompage optique, seul le niveau fondamental 3H_4 est peuplé ; sa densité de population étant alors N_T , la concentration totale en ions Pr³⁺ dans la

matrice étudiée. Cette concentration est mesurée soit directement par méthode ICP (Induced Coupled Plasma) au laboratoire d'analyse de Vernaison, soit par comparaison de l'intensité des bandes d'absorption mesurées dans l'échantillon étudié avec des spectres d'absorption de référence. Dans ce cas, l'intensité notée I_N du faisceau de sonde transmis à travers l'échantillon est donnée par la loi de Beer-Lambert qui est valable car l'intensité incidente I_0 est faible :

$$I_N = I_0 \exp(-N_T \cdot \sigma_{AEF}(\lambda) \cdot e) \quad \text{III - 3}$$

où σ_{AEF} est la section efficace d'absorption effective depuis le niveau fondamental et e l'épaisseur de l'échantillon.

Lorsque le cristal est excité optiquement et si l'intensité de sonde est mesurée immédiatement après l'impulsion de pompe, le seul niveau peuplé en dehors du niveau fondamental est, selon la longueur d'onde d'excitation choisie, les niveaux ($^3P_J + ^1I_6$) ou 1D_2 . Lorsque l'on note N^* la densité de population dans l'état excité, l'intensité I_p du faisceau sonde, en présence du pompage optique devient :

$$I_p = I_0 \exp [-(N_T - N^*) \cdot \sigma_{AEF}(\lambda) \cdot e + N^* \cdot \sigma_{ES}(\lambda) \cdot e - N^* \cdot \sigma_{AEE}(\lambda) \cdot e] \quad \text{III - 4}$$

où σ_{ES} est la section efficace d'émission stimulée et σ_{AEE} la section efficace d'AEE à la longueur d'onde considérée.

A partir des équations III - 3 et III - 4, on obtient alors la relation suivante :

$$\sigma_{AEE}(\lambda) - \sigma_{ES}(\lambda) - \sigma_{AEF}(\lambda) = \frac{1}{N^* e} \ln \left(\frac{I_N}{I_p} \right) \quad \text{III - 5}$$

Dans le domaine de longueur d'onde où les spectres ont été enregistrés, l'émission stimulée et l'absorption depuis le niveau fondamental sont nulles. L'absorption de la sonde ne correspond donc qu'à l'AEE depuis le niveau excité et σ_{AEE} s'écrit alors de la manière suivante :

$$\sigma_{AEE}(\lambda) = -\frac{1}{N^* e} \ln \left(1 - \frac{\Delta I}{I_N} \right) \quad \text{III - 6}$$

avec $\Delta I = I_N - I_p$, I_p et I_N étant respectivement les intensités de sonde avec et sans la pompe.

Afin d'étalonner les spectres bruts correspondants aux mesures de $\Delta I(\lambda)$ et $I_N(\lambda)$, il s'agit de déterminer la valeur expérimentale de la densité de population N^* . Un calcul simple basé sur la loi de Beer-Lambert est imprécis en raison de la finesse des pics d'absorption des transitions $4f^2 \rightarrow 4f^2$ en comparaison avec la largeur spectrale d'émission de l'OPO. Il est préférable en fait de mesurer directement l'énergie de pompage transmise à travers le support d'échantillon en l'absence puis en présence de l'échantillon. La différence des deux mesures, après correction pour tenir compte des pertes par réflexion de Fresnel, permet d'obtenir une valeur précise de l'énergie absorbée que l'on note E_{abs} . La valeur de la densité de population N^* peut alors être déduite à partir de l'expression suivante :

$$N^* = \frac{E_{\text{abs}} \lambda_p}{h c S e} \quad \text{III - 7}$$

où S est la section des faisceaux de pompe et de sonde à l'intérieur de l'échantillon.

Pour tester cette méthode de calibrage, nous avons utilisé une autre technique consistant à analyser l'effet de saturation en absorption observé sur la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ après pompage direct dans le niveau ${}^1\text{D}_2$. En effet, la diminution de la population du niveau ${}^3\text{H}_4$ provoque une augmentation de la transmission de la sonde $\Delta I = I_p - I_N$ à la longueur d'onde λ_s de la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$. A partir de l'équation III - 5 et dans un domaine de longueur d'onde où ne subsiste que l'absorption depuis le niveau fondamental, la densité de population peut s'écrire :

$$N^* = \frac{\ln \left(1 + \frac{\Delta I}{I_s} \right)}{\sigma_{\text{AEF}}(\lambda) e} \quad \text{III - 8}$$

Cette méthode permet de mesurer directement la densité de population du niveau excité sans connaître l'énergie absorbée. La comparaison des deux méthodes a permis de mettre en évidence des écarts de densité de population inférieurs à 20 %, ce qui est très acceptable et qui confirme la validité de la première approche.

Pour les spectres enregistrés à basse température, il n'est pas possible de déplacer l'échantillon afin de mesurer l'énergie absorbée. La méthode alors utilisée a consisté à mesurer l'énergie transmise à la résonance puis légèrement hors résonance en désaccordant l'OPO de façon à supprimer l'absorption en conservant les pertes par réflexion de Fresnel et par diffusion dans l'échantillon. Cette méthode s'est avérée donner des résultats très proches de ceux obtenus avec les méthodes précédentes.

A.3. Spectres d'AEE des différents matériaux KY_3F_{10} , LiYF_4 , BaY_2F_8 et YPO_4 dopés Pr^{3+}

Les spectres d'AEE de l'ion Pr^{3+} enregistrés à température ambiante et en lumière polarisée dans KY_3F_{10} , LiYF_4 , BaY_2F_8 sont reportés respectivement sur les figures III.A.3, 4 et 5. Pour les matrices KY_3F_{10} et LiYF_4 , les spectres ont été également enregistrés à basse température ($T = 77 \text{ K}$ et $T = 8 \text{ K}$) mais seuls les spectres enregistrés à $T = 8 \text{ K}$ seront présentés dans ce mémoire et seulement au paragraphe B.3 sur les figures III.B.1, 2 et 9, lors de la comparaison entre spectres d'AEE expérimentaux et théoriques.

Les spectres ont été enregistrés en polarisation π et σ dans le cas du système uniaxe $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ et, dans le cas du matériau biaxe $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Pr}^{3+}$, pour des états de polarisation parallèles aux trois axes principaux de l'ellipsoïde des indices, notés 1, 2 et 3 [McFarlane, 1994].

Les spectres d'AEE de l'ion Pr^{3+} enregistrés à température ambiante dans YPO_4 sont reportés sur la figure III.A.6. YPO_4 est un matériau uniaxe ; les spectres ont donc été enregistrés en lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement à l'axe optique (c). Contrairement au cas des matériaux précédents, les spectres d'AEE à partir des niveaux ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$) ont été enregistrés à l'aide d'une lumière de sonde impulsionnelle (lampe flash). En effet, la durée de vie étant très courte à température ambiante ($\tau_f = 660 \text{ ns}$), il s'est avéré impossible d'utiliser le montage avec la sonde continue. Ceci explique en grande partie la dégradation du rapport signal/bruit obtenu sur cette série d'enregistrement. D'autre part, seul le spectre d'AEE depuis le niveau $^1\text{D}_2$ a pu être enregistré à basse température ($T = 77 \text{ K}$) (figure III.B.6), le bruit rendant l'exploitation de ces spectres impossible depuis les niveaux ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$).

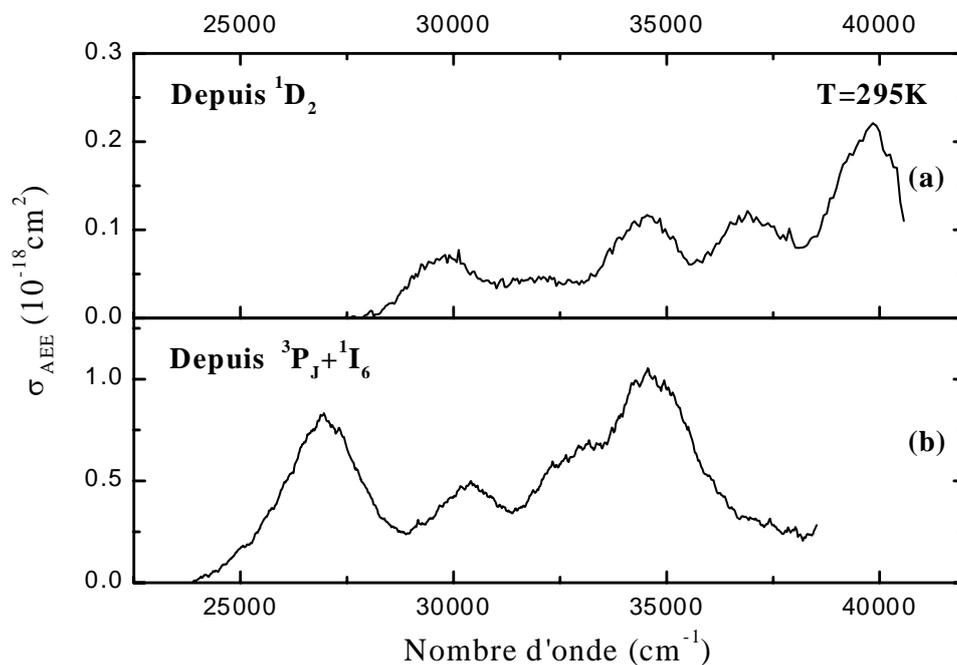


Figure III.A.3 : Spectre d'AEE à température ambiante depuis les niveaux d'énergie $^1\text{D}_2$ (a) et ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$) (b) dans $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$

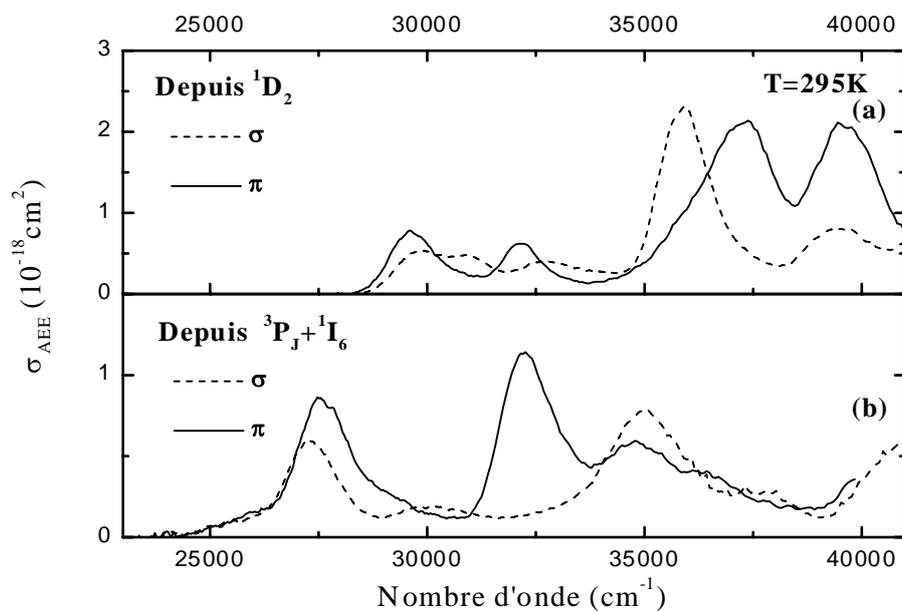


Figure III.A.4 : Spectre d'AEE à température ambiante depuis les niveaux d'énergie $^1\text{D}_2$ (a) et ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$) (b) dans $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$

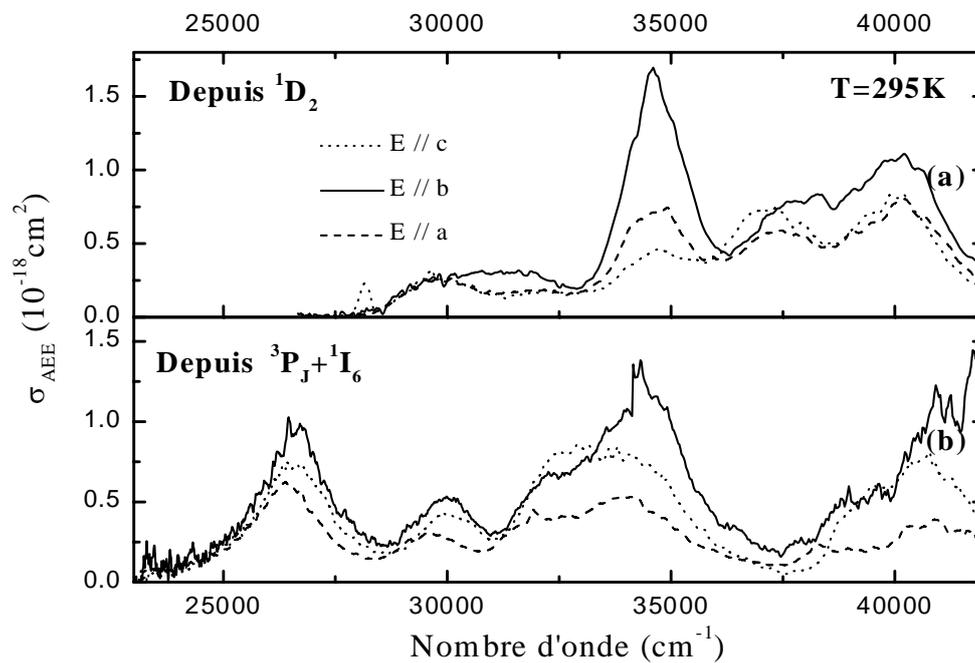


Figure III.A.5 : Spectre d'AEE à température ambiante depuis les niveaux d'énergie 1D_2 (a) et $(^3P_J + ^1I_6)$ (b) dans $BaY_2F_8:Pr^{3+}$

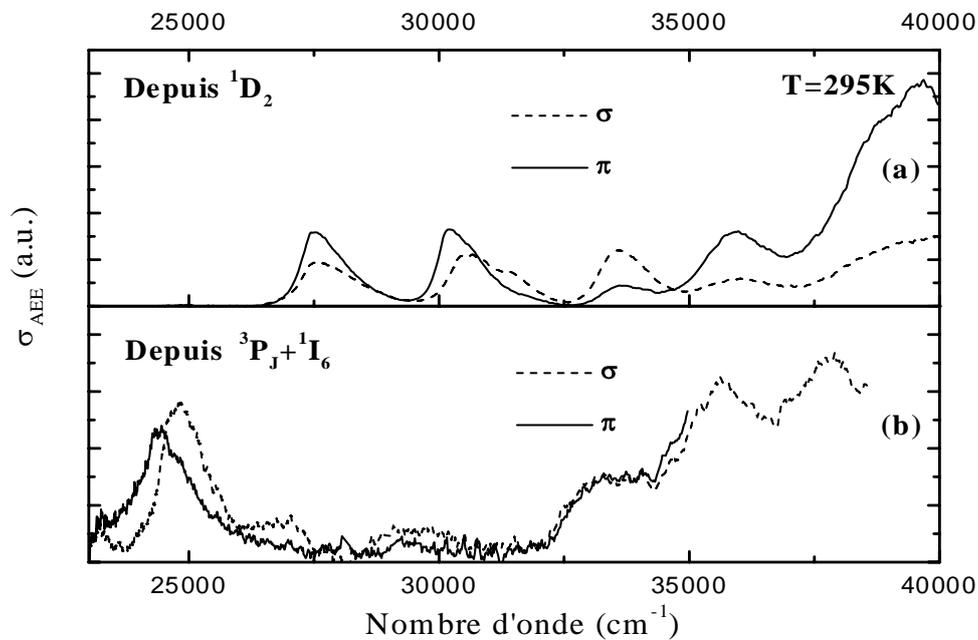


Figure III.A.6 : Spectre d'AEE à température ambiante depuis les niveaux d'énergie 1D_2 (a) et $(^3P_J + ^1I_6)$ (b) dans $YPO_4:Pr^{3+}$

A.3.a. Discussion des résultats obtenus à température ambiante

Les spectres présentent une structure composée de bandes vibroniques larges dont la structure est plus ou moins résolue selon les matériaux et le domaine spectral considéré. Dans les matrices uniaxes ou biaxes, l'anisotropie est très marquée. Alors que les spectres d'absorption depuis le niveau fondamental de l'ion Ce³⁺ vers les niveaux d'énergie de la configuration 5d sont caractérisés par une faible anisotropie - seulement marquée par une différence entre les intensités relatives des bandes d'absorption mesurées -, les spectres d'AEE obtenus avec l'ion Pr³⁺ sont beaucoup plus riches et complexes. Certaines bandes d'absorption n'apparaissent que pour un état de polarisation donné, de sorte que les spectres, suivant les différents états de polarisation, sont largement complémentaires les uns des autres.

D'autre part, l'ordre de grandeur des sections efficaces après calibrage est environ égal à 10^{-17} ou 10^{-18} cm², ce qui est typique des transitions dipolaires électriques permises entre états de parités opposées. Cet ordre de grandeur est d'ailleurs celui obtenu pour l'ion Ce³⁺ pour les transitions en absorption 4f → 5d (voir par exemple figure I.B.4).

Dans le cas de KY₃F₁₀:Pr³⁺, il n'existe aucun spectre en absorption dans la littérature pour les transitions interconfigurationnelles 4f² → 4f5d. Les spectres d'absorption depuis le niveau fondamental que nous avons enregistrés dans l'UV sont caractérisés par un flanc d'absorption situé à environ $E = 43500$ cm⁻¹, correspondant à la première bande d'absorption d'AEE. Le premier pic dans les spectres d'AEE apparaît vers 44000 cm⁻¹, ce qui montre que nous observons des niveaux d'énergie proches de ceux enregistrés à partir des spectres d'absorption depuis le niveau ³H₄. Par contre, il n'apparaît pas de complémentarité entre les spectres obtenus à partir des niveaux ¹D₂ et ³P₀, ce qui semble indiquer que les règles de sélection sur le spin ($\Delta S \neq 0$), partiellement valables pour les transitions intraconfigurationnelles 4f² → 4f², ne sont plus valables pour les transitions interconfigurationnelles 4f² → 4f5d. Ce résultat confirme que l'effet du champ cristallin sur l'électron 5d doit largement surpasser le couplage spin-orbite pour les niveaux d'énergie attribués à la configuration 4f5d, comme cela sera confirmé lors de l'étude théorique.

Dans le cas des cristaux LiYF₄:Pr³⁺ et BaY₂F₈:Pr³⁺, des spectres d'absorption ou d'excitation correspondant aux transitions depuis le niveau fondamental vers les niveaux d'énergie excités de la configuration 4f5d ont été déjà publiés dans la littérature [Yang, 1978],

[Krupa, 1997]. Ces spectres ont été enregistrés jusqu'à 70000 cm^{-1} et sont composés de deux groupes de raies : 2 bandes d'absorption résolues et bien séparées autour de 47000 et 54000 cm^{-1} et 3 bandes avec un recouvrement important dans le domaine $60000 - 67000 \text{ cm}^{-1}$. Ces spectres sont non polarisés, enregistrés à température ambiante et ne présentent pas une structure très détaillée, ce qui démontre l'intérêt des spectres d'AEE. On peut également noter l'absence de transitions optiques autour de 50000 cm^{-1} contrairement au cas des spectres d'AEE. Ceci démontre la présence de niveaux d'énergie $4f5d$ dans cette région que seuls les spectres d'AEE sont susceptibles de mettre en évidence. C'est la première fois, à notre connaissance, que des mesures d'AEE sont ainsi mises en œuvre pour étudier la spectroscopie des niveaux de configurations excitées telles que la configuration excitée $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} .

Nous avons choisi d'étudier $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ pour deux principales raisons. D'une part, cette matrice appartient à la famille des oxydes dont les propriétés (domaine de transparence, énergie de phonons, champ cristallin, etc...) sont en général assez différentes des monocristaux de fluorures. D'autre part, la structure monocristalline de YPO_4 appartient à la famille des zircons avec un site de symétrie D_{2d} pour l'ion de terre rare très proche de la symétrie S_4 dans LiYF_4 . Pour mieux caractériser quantitativement l'effet du champ cristallin sur la configuration $4f5d$, il paraît donc particulièrement intéressant de considérer deux matériaux dans lesquels les symétries locales sont comparables mais les champs cristallins associés peuvent être très différents.

Si nous comparons ainsi les spectres d'AEE obtenus avec $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, il est évident que les structures sont très différentes. Dans le cas du spectre d'AEE depuis 3P_0 dans YPO_4 , la première bande d'absorption est située à une longueur d'onde plus grande, c'est à dire 405 nm (24690 cm^{-1}) contre 365 nm (27400 cm^{-1}) dans le cas de LiYF_4 . Si l'on suppose que c'est l'effet du champ cristallin qui prédomine dans la levée de dégénérescence des niveaux issus de la configuration $4f5d$, l'observation expérimentale suggère un éclatement des niveaux plus grand dans le cas de YPO_4 comparé à LiYF_4 et donc un champ cristallin plus fort. Ceci semble également confirmé par une répartition plus uniforme des bandes d'absorption. On peut aussi remarquer que les deux bandes d'absorption situées à plus basse énergie dans le spectre d'AEE depuis 1D_2 ont une forme asymétrique, la partie latérale des bandes située du côté des grandes énergies étant plus étendue. On verra dans la suite que cette asymétrie correspond à une progression de raies satellites de nature vibronique associées à un mode de vibration de 150 cm^{-1} .

A.3.b. Discussion des résultats obtenus à basse température

Si l'on compare les spectres obtenus à basse température (voir figures III.B.1, 2, 6 et 9) avec ceux obtenus à température ambiante, on s'aperçoit que diminuer la température réduit la largeur des bandes d'absorption et modifie fortement les intensités relatives des différentes transitions. Si l'on s'intéresse à la matrice LiYF₄, on peut remarquer que certaines transitions diminuent fortement à T = 77 K puis disparaissent complètement à T = 8 K. Ces transitions, que l'on peut appeler "transitions chaudes", sont dues à des absorptions depuis des niveaux thermiquement excités (sous-niveaux Stark ou spin-orbite) de chaque multiplet ³P_{0,1,2}, ¹I₆ et ¹D₂ considéré.

On remarque aussi que dans le cas de LiYF₄ et YPO₄, des raies d'absorption étroites et intenses apparaissent du côté des faibles énergies de certaines bandes. Ces raies d'absorption sont des raies dites à "zéro phonon" car elles correspondent à une transition optique directe entre deux états vibrationnels identiques. On parle également de raie purement électronique. A très basse température, cette raie à zéro phonon correspond uniquement à la transition entre le niveau vibrationnel le plus bas du niveau fondamental et le niveau vibrationnel le plus bas du niveau excité. La position des transitions optiques correspondant à des raies à zéro phonon nous permet de connaître exactement l'écart énergétique entre les niveaux électroniques participant aux différentes transitions vibroniques. Il est à noter que dans le cas de YPO₄, chaque raie à zéro phonon est accompagnée par une série de raies fines satellites qui s'étendent sur environ 800 cm⁻¹ vers les hautes énergies. Lorsque l'on augmente la température jusqu'à T = 293 K, ces raies fines disparaissent en se confondant avec la bande large à laquelle elles sont associées, ce qui explique la forme asymétrique de certaines bandes d'absorption dans le spectre d'AEE depuis ¹D₂ à T = 293 K. Cette structure peut être attribuée à une progression d'un mode vibrationnel d'environ 150 cm⁻¹. Ce mode de vibration est à rapprocher de ceux qui figurent entre 130 et 180 cm⁻¹ dans le spectre Raman de PrPO₄ [Begun, 1981], sans que ces modes n'aient d'ailleurs trouvé d'explication.

Les spectres d'AEE à basse température de LiYF₄ et YPO₄ peuvent être séparés en deux parties bien distinctes ; avant et après 35000 cm⁻¹ pour les spectres depuis ¹D₂ et avant et après 32500 cm⁻¹ pour les spectres depuis (³P_J + ¹I₆). Le domaine des faibles énergies est caractérisé par la présence de raies à zéro phonon qui sont au contraire absentes dans la partie du spectre correspondant aux énergies élevées. Cette dissimilitude entre les deux parties du spectre peut s'expliquer dans le modèle de la coordonnée de configuration si on considère des

déplacements différents entre les courbes de configuration représentant les niveaux d'énergie mis en jeu (voir § I.B.4.a), donc des couplages électron-phonon différents suivant les niveaux. La progression sur plus de 800 cm^{-1} des modes vibrationnels de 150 cm^{-1} tend ainsi à prouver que le déplacement entre les courbes de configuration associées aux niveaux d'énergie 4f5d correspondant aux domaines d'AEE de plus basses énergies (inférieures à 32500 cm^{-1}) est relativement faible, et en tout cas plus faible que pour les niveaux les plus hauts. La faible différence d'énergie ($\Delta E < 150\text{ cm}^{-1}$) entre la position de la raie à zéro phonon et le sommet de la bande d'absorption associée à $T = 293\text{ K}$ semble confirmer cette explication.

Enfin, concernant $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$, aucune raie à zéro phonon n'apparaît dans les spectres à basse température, ce qui semble démontrer que, dans le modèle de la coordonnée de configuration, les courbes d'énergie potentielle associées aux niveaux de la configuration électronique 4f5d sont fortement décalées par rapport à celle de la configuration fondamentale 4f². Cela signifie probablement un couplage électron-phonon plus important.

B. Calculs des niveaux d'énergie des configurations 4f² et 4f5d et simulation des spectres 4f² ↔ 4f5d

B.1. Fondements théoriques

L'objectif de ces calculs est de déterminer la position en énergie et les fonctions d'onde électroniques de tous les niveaux d'énergie des configurations électroniques 4f² et 4f5d de l'ion Pr³⁺ dans un environnement cristallin donné. Ces données nous permettront dans un second temps de calculer la position et l'intensité relative de chacune des transitions optiques 4f² → 4f5d ou 4f5d → 4f² et donc de simuler les spectres d'absorption ou d'émission pour l'ensemble des transitions 4f² ↔ 4f5d.

Dans ce calcul, toutes les interactions de configuration sont négligées, que ce soit celle issue de l'interaction électron-électron ou celle résultant du mélange dû au champ cristallin. Les deux configurations 4f² et 4f5d seront donc traitées indépendamment.

Nous avons choisi comme bases de départ celles du couplage LS pur, c'est à dire les fonctions d'onde $|f^2, SLJM\rangle$ ou $|fd, SLJM\rangle$. Afin d'organiser les différentes fonctions d'onde et de faciliter les diagonalisations de matrices représentant l'hamiltonien, nous avons introduit le nombre quantique cristallographique μ , $\mu = M$ modulo 4 (voir § I.B.4.b). Les configurations 4f² et 4f5d comprennent respectivement $C_{14}^2 = 91$ et $14 \times 10 = 140$ multiplets. Cependant, la dégénérescence des niveaux de nombre quantique $\mu = 1$ avec leurs conjugués de Kramers diminue le nombre de niveaux d'énergie non dégénérés à 70 et 105. Pour la configuration 4f², il reste donc 25 niveaux d'énergie de $\mu = 0$, 21 de $\mu = 1$ et 24 de $\mu = 2$ puisqu'on ne tient pas compte des niveaux d'énergie de $\mu = -1$. De même, pour la configuration 4f5d, il reste 36 niveaux d'énergie de $\mu = 0$, 35 de $\mu = 1$ et 34 de $\mu = 2$.

L'hamiltonien d'interaction que nous allons utiliser est :

$$H = H_{ee} + H_{so} + H_{cc}$$

III - 9

où H_{ee} représente l'interaction électrostatique entre les électrons optiques de la configuration considérée, H_{so} le couplage spin-orbite et H_{cc} le couplage des électrons optiques

avec le champ cristallin.

B.1.a. Interaction électrostatique

Pour la configuration $4f^2$, les seuls éléments de matrice non nuls $E(^{2S+1}L) = \langle ^{2S+1}L | H_{ee} | ^{2S+1}L \rangle$ sont les éléments diagonaux suivants [Nielson, 1963] :

$$E(^3P) = E^0 + 33 E^3 + 2 \alpha$$

$$E(^3F) = E^0 + 12 \alpha$$

$$E(^3H) = E^0 - 9 E^3 + 30 \alpha$$

$$E(^1S) = E^0 + 9 E^1$$

$$E(^1D) = E^0 + 2 E^1 - 286 E^2 - 11 E^3 + 6 \alpha$$

$$E(^1G) = E^0 + 2 E^1 - 260 E^2 - 4 E^3 + 20 \alpha$$

$$E(^1I) = E^0 + 2 E^1 + 70 E^2 + 7 E^3 + 42 \alpha$$

Pour la configuration $4f5d$, les seuls éléments de matrice non nuls sont les éléments diagonaux suivants [Condon, 1970] :

$$E(^1P) = F_0 + 24 F_2 + 66 F_4 + G_1 + 24 G_3 + 330 G_5$$

$$E(^3P) = F_0 + 24 F_2 + 66 F_4 - G_1 - 24 G_3 - 330 G_5$$

$$E(^1D) = F_0 + 6 F_2 - 99 F_4 - G_1 - 42 G_3 + 165 G_5$$

$$E(^3D) = F_0 + 6 F_2 - 99 F_4 + G_1 + 42 G_3 - 165 G_5$$

$$E(^1F) = F_0 - 11 F_2 + 66 F_4 + 6 G_1 + 19 G_3 + 55 G_5$$

$$E(^3F) = F_0 - 11 F_2 + 66 F_4 - 6 G_1 - 19 G_3 - 55 G_5$$

$$E(^1G) = F_0 - 15 F_2 - 22 F_4 - 10 G_1 + 35 G_3 + 11 G_5$$

$$E(^3G) = F_0 - 15 F_2 - 22 F_4 + 10 G_1 - 35 G_3 - 11 G_5$$

$$E(^1H) = F_0 + 10 F_2 - 3 F_4 + 15 G_1 + 10 G_3 + G_5$$

$$E(^3H) = F_0 + 10 F_2 - 3 F_4 - 15 G_1 - 10 G_3 - G_5$$

B.1.b. Couplage spin-orbite

L'expression de l'élément de matrice de l'opérateur de couplage spin-orbite peut se calculer à l'aide des méthodes standards de l'algèbre tensoriel [Judd, 1963].

A partir de $H_{so} = \xi_1 \vec{\ell}_1 \cdot \vec{s}_1 + \xi_2 \vec{\ell}_2 \cdot \vec{s}_2$, nous obtenons :

$$\langle \ell_1 \ell_2 SLJM | H_{so} | \ell_1 \ell_2 S' L' J' M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} (-1)^{S'+L+S+\ell_1+\ell_2+1} \sqrt{\frac{3}{2}} (2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1) \cdot$$

$$\left[\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{ccc} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} S & S' & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{array} \right\} \left[\begin{array}{l} (-1)^{S'+L'} \sqrt{\ell_1(\ell_1+1)(2\ell_1+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} L & L' & 1 \\ \ell_1 & \ell_1 & \ell_2 \end{array} \right\} \xi_1 \\ + (-1)^{S'+L} \sqrt{\ell_2(\ell_2+1)(2\ell_2+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} L & L' & 1 \\ \ell_2 & \ell_2 & \ell_1 \end{array} \right\} \xi_2 \end{array} \right] \end{array} \right] \quad \text{III - 10}$$

Ces éléments de matrices ne sont donc fonction que des paramètres de couplage spin-orbite monoélectronique ξ_i . Pour la configuration 4f², on a $\ell_1 = \ell_2 = 3$ et $\xi_1 = \xi_2 = \xi_{4f}$ tandis que pour la configuration 4f5d $\ell_1 = 3$, $\ell_2 = 2$, $\xi_1 = \xi_{4f}$ et $\xi_2 = \xi_{5d}$.

B.1.c. Couplage avec le champ cristallin

L'élément de matrice de l'opérateur décrivant le couplage avec le champ cristallin se calcule de manière similaire à partir de la relation I - 11 :

$$\langle \ell_1 \ell_2 SLJM | H_{cc} | \ell_1 \ell_2 S' L' J' M' \rangle = \delta_{SS'} (-1)^{S'+L'+M+\ell_1+\ell_2} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1)} \cdot$$

$$\sum_{k,q} \left(\begin{array}{ccc} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{ccc} J & k & J' \\ L' & S & L \end{array} \right\} \left[\begin{array}{l} (-1)^{L'+\ell_1} (2\ell_1+1) \left(\begin{array}{ccc} \ell_1 & k & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{ccc} L & k & L' \\ \ell_1 & \ell_2 & \ell_1 \end{array} \right\} B_k^q(\ell_1) \\ + (-1)^{L+\ell_2} (2\ell_2+1) \left(\begin{array}{ccc} \ell_2 & k & \ell_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{ccc} L & k & L' \\ \ell_2 & \ell_1 & \ell_2 \end{array} \right\} B_k^q(\ell_2) \end{array} \right]$$

III - 11

où les paramètres $B_k^q(\ell_1)$ se rapportent au premier électron (ℓ_1) et les paramètres $B_k^q(\ell_2)$ au second électron (ℓ_2). Le nombre de B_k^q non nuls dépend de la configuration considérée et dépend des règles suivantes :

- $0 \leq k \leq \ell_1 + \ell_2$ et k pair,
- $|q| \leq k$

Selon la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion de terre rare, le nombre de B_k^q

non nuls est plus faible. Le nombre de B_k^q non nuls se trouve également diminué par la relation $B_k^q = (-1)^q (B_k^q)^*$.

Les calculs ont été effectués dans trois matrices LiYF_4 , YPO_4 et KY_3F_{10} qui possèdent des sites avec les symétries ponctuelles respectives S_4 , D_{2d} et C_{4v} . Tous ces sites possèdent donc un axe de symétrie d'ordre 4, ce qui implique la nullité des B_k^q pour $q = 1, 3$ ou 5 . D'autre part, le paramètre B_0^0 ne provoque qu'un déplacement global de l'ensemble des niveaux d'énergie de la configuration. Il est donc indissociable des paramètres électrostatiques E^0 (configuration $4f^2$) et F_0 (configuration $4f5d$). Les seuls paramètres de champ cristallin à connaître sont donc $B_2^0(4f)$, $B_4^0(4f)$, $B_4^4(4f)$, $B_6^0(4f)$ et $B_6^4(4f)$ pour la configuration $4f^2$ et $B_2^0(5d)$, $B_4^0(5d)$, $B_4^4(5d)$ pour la configuration $4f5d$.

B.1.d. Calcul des énergies et des fonctions propres

La classification des fonctions d'onde selon le nombre quantique cristallographique μ permet de rendre la matrice de l'hamiltonien quasi-diagonale car l'équation III - 11 implique $\Delta M = q$ et donc $\Delta\mu = 0$. La diagonalisation s'effectue donc seulement dans les sous espaces $\mu = 0, 1$ et 2 . Le résultat de chaque diagonalisation comprend les énergies propres E_{ci} et les fonctions propres normalisées $|\psi_i\rangle$:

$$|\psi_{ci}\rangle = \sum_{S,L,J,M} a_{c,i}^{SLJM} |c, SLJM\rangle \quad \text{III - 12}$$

où c correspond à la configuration, i un numéro permettant de repérer les sous-niveaux calculés par ordre d'énergie croissante. Les coefficients $a_{c,i}^{SLJM}$ sont des nombres complexes correspondants à la décomposition de chaque fonction propre sur la base $|c, SLJM\rangle$.

B.1.e. Calcul des intensités des transitions optiques $4f^2 \rightarrow 4f5d$

Pour calculer l'intensité des transitions optiques $4f^2 \rightarrow 4f5d$, nous n'avons seulement tenu compte que de l'opérateur dipolaire électrique \vec{D} . L'expression de l'élément de matrice de la

composante p de cet opérateur dans la base du couplage LS est donnée par :

$$\langle \ell_1, \ell_2, S, L, J, M | D_p | \ell_1, \ell_2, S', L', J', M' \rangle = \delta_{SS'} (-1)^{M+S+1} \sqrt{35(2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1)} \\ \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & 1 & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & 1 & L' \\ 3 & 3 & 2 \end{Bmatrix} e \cdot \langle r \rangle_{fd} \quad \text{III-13}$$

où p désigne la polarisation de la lumière (0 pour (π), ± 1 pour (σ)), e la charge élémentaire de l'électron et $\langle r \rangle_{fd}$ est l'intégrale radiale monoélectronique $\langle \mathfrak{R}_{5d} | r | \mathfrak{R}_{4f} \rangle$. Le facteur $\sqrt{2}$ a été rajouté afin de rendre compte de l'antisymétrisation des fonctions $|fd, SLJM\rangle$. Les fonctions $|f^2, SLJM\rangle$ sont quant à elles automatiquement antisymétriques, le facteur $\sqrt{2}$ n'intervenant pas lorsque l'on calcule les éléments de matrice des opérateurs H_{so} et H_{cc} à l'intérieur d'une configuration. Physiquement, le sens du facteur $\sqrt{2}$ provient du fait que l'électron qui devient 5d était initialement indifféremment un des deux électrons 4f. Il en résulte des probabilités de transition deux fois plus importantes et donc des éléments de matrices multipliés par $\sqrt{2}$. Pour une polarisation p, la section efficace d'absorption intégrée est :

$$I_{i'i}^p = \int \sigma_{i'i}^p(\nu') d\nu' = \frac{2\pi^2}{hc\epsilon_0} \nu_{i'i} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \left| \langle \psi_{fd,i} | D_p | \psi_{f^2,i'} \rangle \right|^2 \quad \text{III - 14}$$

où ν' est le nombre d'onde courant de la transition $i' \rightarrow i$ de nombre d'onde centrale $\nu_{i'i}$, n l'indice de réfraction du matériau considéré et h, ϵ_0 et c les constantes universelles habituelles. La relation III - 14 peut se retrouver facilement à partir de l'équation (4.86) du livre de Henderson et Imbush [Henderson, 1989].

A T = 293 K, les spectres d'AEE sont essentiellement composés de bandes vibroniques larges et le nombre important de transitions rend inévitable le recouvrement de ces bandes. Afin de comparer les intensités calculées avec les spectres d'AEE expérimentaux, il faut donc simuler complètement les spectres d'AEE et non pas se contenter des sections efficaces d'AEE intégrées. En supposant que la largeur des bandes d'absorption est identique pour n'importe quelle transition $i' \rightarrow i$, nous pouvons alors habiller chaque transition avec une raie de forme

gaussienne dont la largeur à mi-hauteur vaut δ et dont l'amplitude est proportionnelle à $I_{i',i}^p$.

La section efficace d'absorption σ_p exprimée en fonction du nombre d'onde ν est donnée par :

$$\sigma^p(\nu) = \sum_{i,i'} \bar{\omega}_{i'} I_{i',i}^p \frac{\exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_{i'i}}{\delta'}\right)^2\right)}{\sqrt{\pi} \delta'} \quad \text{III - 15}$$

où δ' est la largeur à mi-hauteur δ choisie pour les composantes divisée par $2\sqrt{\ln 2}$.

Alors que les indices i correspondent à l'ensemble des niveaux d'énergie 4f5d, la sommation sur l'indice i' ne s'effectue que sur les niveaux d'énergie 4f² peuplés thermiquement à partir du niveau métastable. Afin de connaître la population relative d'un certain niveau d'énergie i' , nous avons utilisé la distribution statistique de Boltzmann :

$$\omega_{i'} = \frac{g_{i'} \exp\left(-\frac{E_{i'}}{kT}\right)}{\sum_{i'} g_{i'} \exp\left(-\frac{E_{i'}}{kT}\right)} \alpha_{ii'} \quad \text{III - 16}$$

Transition	Polarisation	$\alpha_{ii'}$
$\mu = 0 \rightarrow \mu' = 0$	π	$1 \times 1 = 1$
$\mu = 1 \rightarrow \mu' = 1$	π	$1 \times 1 = 1$
$\mu = 2 \rightarrow \mu' = 2$	π	$1 \times 1 = 1$
$\mu = 1 \rightarrow \mu' = 0$	σ^+	$0.5 \times 2 = 1$
$\mu = 0 \rightarrow \mu' = 1$	σ^-	$0.5 \times 1 = 0.5$
$\mu = 2 \rightarrow \mu' = 1$	σ^+	$0.5 \times 1 = 0.5$
$\mu = 1 \rightarrow \mu' = 2$	σ^-	$0.5 \times 2 = 1$

Tableau III.B.1 : Tableau des coefficients $\alpha_{ii'}$

Le poids statistique $g_{i'}$ est 1 pour les sous-niveaux de nombre quantique $\mu' = 0$ ou 2 et, afin de tenir compte de la dégénérescence de Kramers, $g_{i'} = 2$ pour les sous-niveaux de nombre quantique $\mu' = 1$. $\alpha_{ii'}$ est un coefficient égal à 0.5 ou 1. Sa valeur résulte en fait de deux considérations indépendantes ; d'une part, alors que l'on observe pleinement les

transitions π , les transitions σ ne sont observées qu'avec une intensité divisée par deux et d'autre part, puisque nous omettons de calculer les éléments de matrice pour $\mu = -1$, nous oublions une partie des transitions. Alors que les transitions $\mu' = -1 \rightarrow \mu = 0, 1, 2$ sont prises en compte par l'intermédiaire du coefficient g_i , les transitions $\mu' = 0 \rightarrow \mu = -1, \mu' = 2 \rightarrow \mu = -1$ manquent, ce qui peut être corrigé en appliquant un facteur 2 aux transitions $\mu' = 0 \rightarrow \mu = 1$ et $\mu' = 2 \rightarrow \mu = 1$.

B.2. Ajustement des paramètres de champ cristallin à partir des spectres d'AEE et identification des niveaux 4f5d

B.2.a. Choix des paramètres

Pour les paramètres de l'ion libre, nous avons utilisé les paramètres tabulés par Sugar [1965 a et b]. La table 1 de la première référence montre que pour la configuration 4f² de l'ion Pr³⁺, il apparaît que l'éclatement d'origine électrostatique et celui dû au couplage spin-orbite sont diminués respectivement par un facteur 0.962 et 0.987 lorsque l'on fait passer l'ion de l'état libre à l'état d'ion dopant dans un cristal de LaCl₃. Nous avons donc décidé de multiplier les paramètres de couplage électrostatique et de couplage spin-orbite des configurations 4f² et 4f5d donnés par Sugar par ces mêmes facteurs (voir tableau III.B.2).

Paramètre	Configuration 4f ²	Configuration 4f5d
E ⁰	6141.0	
E ¹	4783.0	
E ²	21.7	
E ³	466.0	
α	18.3	
F ₂		200.0
F ₄		23.0
G ₁		289.0
G ₃		37.5
G ₅		5.6
ξ_{4f}	731.0	906.0
ξ_{5d}		1012.0

Tableau III.B.2 : Paramètres de l'ion libre

Le paramètre F_0 qui décale globalement les niveaux d'énergie d'une même configuration est laissé ajustable afin de permettre une meilleure superposition des spectres calculés et expérimentaux. On peut aussi noter que le paramètre F_0 n'est pas purement de nature électrostatique puisqu'il contient le paramètre de champ cristallin B_0^0 .

Les paramètres B_k^q quant à eux ne sont connus que pour la configuration $4f^2$, au moins, en tout cas, pour les matériaux dont il est question dans cette thèse. Les paramètres B_k^q ($4f$) récupérés dans la littérature seront donc réutilisés tels quels. Par contre, pour la configuration $4f5d$, aucune donnée n'était disponible. Tous les paramètres de champ cristallin de la configuration $4f5d$ sont donc à priori des paramètres ajustables et ils seront ajustés en particulier à partir des positions expérimentales des transitions optiques apparaissant dans spectres d'AEE $4f^2 \rightarrow 4f5d$ enregistrés à basse température.

D'autre part, les paramètres B_k^q peuvent s'écrire de la manière suivante [Morrison, 1982] :

$$B_k^q = A_k^q \langle r \rangle^k (1 - \sigma_k) \quad \text{III - 17}$$

où $\langle r \rangle^k$ est la valeur moyenne de r^k et σ_k un facteur d'écrantage. Les paramètres A_k^q qui sont les seuls facteurs qui dépendent explicitement de q sont obtenus en effectuant une somme discrète sur les ions de ligands et ne doivent donc pas dépendre de l'électron considéré. Il semble donc raisonnable de prendre pour hypothèse que le rapport $\frac{B_k^q(5d)}{B_k^q(4f)}$, pour une valeur de k donnée, ne dépend pas de q . Dans ce cas, le nombre de paramètres $B_k^q(5d)$ à ajuster (voir § B.1.c) n'est plus que de deux : $B_2^0(5d)$ et $B_4^0(5d)$ car $B_4^4(5d)$ est lié à $B_4^0(5d)$ par la relation :

$$B_4^4(5d) = \frac{B_4^4(4f) \cdot B_4^0(5d)}{B_4^0(4f)} \quad \text{III - 18}$$

Dans leur étude théorique des transitions $4f \rightarrow 5d$ de LLF:Ce³⁺, Apaev et al. [1998] ont choisi d'utiliser une hypothèse qui simplifie encore davantage le problème puisqu'ils

supposent que $\frac{B_k^q(5d)}{B_k^q(4f)}$ est identique quelles que soient les valeurs de k et de q.

B.2.b. Procédure d'ajustement et résultats des calculs

Pour chacun des trois matériaux étudiés, KY₃F₁₀, LiYF₄ et YPO₄, la détermination des paramètres F₀, B₂⁰(5d) et B₄⁰(5d) s'effectue en trois étapes :

- les paramètres de champ cristallin B₂⁰(5d) et B₄⁰(5d) sont dans un premier temps ajustés d'une manière approximative jusqu'à ce que les spectres calculés et expérimentaux se ressemblent,
- les transitions expérimentales sont comparées aux transitions théoriques ce qui permet de les identifier et de leur assigner des nombres quantiques L, S, J, M et μ.
- la dernière étape consiste à réaliser un ajustement par la méthode des "moindres carrés" de toutes les transitions retenues afin d'obtenir des paramètres calculés les plus en accord avec les spectres d'AEE mesurés expérimentalement.

A noter que, dans le cas de LiYF₄:Pr³⁺, le sous-niveau Stark le plus bas du multiplet ¹D₂ (4f²) a expérimentalement un nombre quantique cristallographique μ = 2 [Esterowitz, 1979] tandis que les calculs lui assignent un nombre quantique μ = 0. Dans ce cas précis, il faut donc inverser les deux sous-niveaux.

L'ajustement des paramètres s'effectue en minimisant la déviation standard

$$\sqrt{\frac{\sum_i (v_i^{\text{calc}} - v_i^{\text{obs}})^2}{(\text{nombre de transitions} - \text{nombre de paramètres ajustables})}}$$

A noter également que les valeurs des positions des transitions expérimentales relevées peuvent être de deux types. Il s'agit soit de la position de la raie à zéro phonon, soit du maximum associé à une bande large d'absorption. Dans un schéma de coordonnée de configuration (voir figure I.B.7), la position de la raie à zéro phonon est d tandis que le maximum associé à une bande d'absorption est d', la différence d' – d étant la valeur résultant du décalage expérimental entre les deux coordonnées à l'équilibre Q₀ et Q₀' des états fondamental et excité considérés.

Dans le cas de $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$, cette différence $d' - d$ a été mesurée et reste constante ($343 \pm 37 \text{ cm}^{-1}$). Pour la partie du spectre qui ne présente pas de raies à zéro phonon, la différence $d' - d$ sera a priori supérieure à 343 cm^{-1} mais ne pouvant pas la mesurer, nous l'avons estimé égale à cette dernière. Concernant $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, nous avons déjà remarqué que la différence $d' - d$ était probablement faible et que nous ne pouvions pas la mesurer avec une précision suffisante. Nous avons supposé $d = d'$. Pour KY_3F_{10} , le calcul reste très approximatif car nous ne disposons pas de raies à zéro phonon. De plus, la nature isotrope de ce matériau diminue le nombre de données disponibles, donc le nombre de transitions discernables dans les spectres d'AEE expérimentaux. Pour simplifier, nous avons fait l'approximation $d = d'$.

Les transitions retenues par le calcul correspondent donc soit aux raies à zéro phonon lorsqu'elles sont observables auxquelles on ajoute 343 cm^{-1} dans le cas de $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$, soit aux sommets des bandes d'absorption. Dans ce dernier cas, les transitions observées doivent satisfaire à plusieurs conditions :

- la bande d'absorption correspondante doit être intense,
- elle ne doit pas se chevaucher avec une autre bande intense,
- elle ne doit correspondre qu'à une seule transition théorique.

Cette dernière condition est nécessaire afin d'éviter une erreur lors de l'identification des transitions.

Dans le cas de $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$, 12 positions expérimentales associées à des raies à zéro phonon ont été utilisées pour le calcul. Pour $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, nous avons utilisé 10 transitions, 4 correspondant à des raies à zéro phonon et 6 correspondant à des maxima de bandes d'absorption. Enfin, pour KY_3F_{10} , les spectres ne présentant pas de raies à zéro phonon, nous avons utilisé 8 maxima associés à des bandes d'absorption enregistrées à $T = 8 \text{ K}$ afin d'éviter le recouvrement avec des transitions chaudes.

Pour ce qui est des largeurs δ des bandes d'absorption ou d'émission utilisées dans les calculs pour les différents matériaux et aux différentes températures estimées à partir des spectres expérimentaux, aucune mesure rigoureuse n'a pu être effectuée pour YPO_4 , ceci à cause des nombreuses raies à zéro phonon qui déforment la structure des bandes d'absorption. Pour les simulations à basse température, nous avons choisi d'utiliser la largeur mesurée à $T = 295 \text{ K}$.

Enfin, l'indice de réfraction, qui intervient en particulier dans l'expression de la section efficace intégrée donnée par l'expression III - 14, a été supposé constant en fonction de la longueur d'onde de la transition ou de la température. Pour LiYF₄ et KY₃F₁₀, nous avons utilisé l'indice calculé à $\lambda = 300$ nm à l'aide de la relation de Cauchy $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ [Adam, 1985] [Folweiler, 1977]. Concernant YPO₄, n'ayant pas trouvé la valeur des coefficients A et B dans la littérature, nous avons utilisé la valeur de l'indice à 589.3 nm [Sytsma, 1993]. Nous pouvons toutefois remarquer que l'indice de réfraction varie généralement peu entre $\lambda = 590$ nm et $\lambda = 300$ nm (variation proche de 0.03 dans le cas de LiYF₄ ou KY₃F₁₀).

Tous les paramètres ajustables obtenus ainsi pour chacun des matériaux sont reportés dans le tableau III.B.3.

Toutes les positions des transitions retenues ainsi que la nature des niveaux de départ et d'arrivée telle qu'elle résulte de l'ajustement des données sont reportées dans les tableaux III.B.4, 5, 6.

Paramètre	LiYF ₄	YPO ₄	KY ₃ F ₁₀
F ₀	60557.0	59743.0	58966.0
B ₂₀ (4f)	488.9	78.0	-589.0
B ₄₀ (4f)	-1043.0	321.0	-1711.0
B ₄₄ (4f)	1242.0	-849.0	518.9
B ₆₀ (4f)	-42.0	-1376.0	656.9
B ₆₄ (4f)	1213 + 22.5 i	35.0	-195.9
B ₂₀ (5d)	7290.0	624.8	-11191.0
B ₄₀ (5d)	-14900.0	12040.7	-21148.0
B ₄₄ (5d)	17743.0	-31846.0	6413.6
$\langle r \rangle_{fd}$	0.245	0.245	0.245
n	1.49	1.77	1.51
δ T = 295 K	1600.0	1350.0	2000.0
FWHM T = 77 K	1300.0	-	1550.0
(± 100 cm ⁻¹) T = 8 K	1200.0	-	1400.0

Tableau III.B.3 : Paramètres ajustables

Niveau initial	Position (cm ⁻¹)			Section efficace d'absorption maximum à T = 8 K (10 ⁻¹⁸ cm ²)			Transition	
	Calculée	Observée	Différence	Calculée	Observée	Rapport	Niveau initial	Niveau d'arrivée
Depuis ¹ D ₂	29618	29833	-215	2.03	1.07	1.90	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 2
	32553	32296	257	1.57	0.67	2.34	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 2
	34765	34563	202	2.14	1.58	1.35	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 1
	37712	37807	-95	5.58	2.07	2.70	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 2
	40508	40575	-67	5.67	4.57	1.24	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 1
Depuis (³ P _J + ¹ I ₆)	26553	26730	-177	5.30	2.26	2.35	³ P ₀ , μ = 0	μ = 1
	30574	30590	-16	0.16	0.18	0.89	³ P ₀ , μ = 0	μ = 1
	34955	34850	105	3.18	2.65	1.20	³ P ₀ , μ = 0	μ = 1

Tableau III.B.4 : Transitions d'AEE observées et calculées dans KY₃F₁₀:Pr³⁺ depuis les niveaux ¹D₂ et (³P_J + ¹I₆)

Niveau initial	Position (cm ⁻¹)			Transition		
	Calculée	Observée	Différence	Niveau initial	Niveau d'arrivée	
Depuis ¹ D ₂						
	(π)	26983	27450	-467	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 2
		29934	30170	-236	¹ D ₂ , μ = 2	μ = 2
(σ)		34894	33784	1110	¹ D ₂ , μ = ±1	μ = ±1
		27060	27424	-364	¹ D ₂ , μ = 2	μ = ±1
		30342	30437	-95	¹ D ₂ , μ = 2	μ = ±1
Depuis (³ P _J + ¹ I ₆)		34837	33613	1224	¹ D ₂ , μ = 0	μ = ±1
	(π)	23898	24426	-528	³ P ₀ , μ = 0	μ = 0
		33383	33557	-174	³ P ₀ , μ = 0	μ = 0
(σ)		24455	24814	-359	³ P ₀ , μ = 0	μ = ±1
		33141	33557	-416	³ P ₀ , μ = 0	μ = ±1

Tableau III.B.5 : Transitions d'AEE observées et calculées dans YPO₄:Pr³⁺ depuis les niveaux ¹D₂ et (³P_J + ¹I₆)

Niveau initial	Position (cm ⁻¹)			Section efficace d'absorption maximum (10 ⁻¹⁸ cm ²)			Transition
	Calculée	Observée	Différence	Calculée	Observée	Rapport	
Depuis ¹ D ₂ (π) (σ)	30070	30110	-40	0.42	0.78	0.54	¹ D ₂ → 5/2, 2a⟩
	33010	32770	240	0.32	0.63	0.51	¹ D ₂ → 7/2, 2a⟩
	38350	38120	230	2.83	2.13	1.33	¹ D ₂ → 5/2, 0⟩
	41180	40460	720	3.32	2.10	1.58	¹ D ₂ → 7/2, 0⟩
	30420	30460	-40	0.48	0.53	0.91	¹ D ₂ → 5/2, 2a⟩
	31200	31440	-240	0.45	0.48	0.94	¹ D ₂ [*] → 5/2, 2a⟩
	33550	33400	150	0.40	0.40	1.00	¹ D ₂ → 7/2, 2a⟩
	37240	36650	590	2.88	2.31	1.25	¹ D ₂ [*] → i = 23⟩
	40900	40430	470	0.71	0.81	0.88	¹ D ₂ [*] → 7/2, 0⟩
	Depuis (³ P _J + ¹ I ₆) (π) (σ)	27250	27330	-80	0.29	0.61	0.48
30110		30160	-50	0.12	0.19	0.63	³ P ₀ → 7/2, 2a⟩
35360		35020	340	0.73	0.78	0.94	³ P ₀ → 5/2, 0⟩
37930		37630	300	0.16	0.29	0.55	¹ I ₆ → i = 42⟩
27590		27630	-40	0.66	0.86	0.77	³ P ₀ → 5/2, 2a⟩
33050		32260	790	1.20	1.14	1.05	¹ I ₆ → i = 23⟩
34780		34810	-30	0.68	0.59	1.15	³ P ₀ → 5/2, 0⟩
38370		?		0.48			¹ I ₆ → i = 42⟩

Tableau III.B.6 : Transitions d'AEE observées et calculées dans LiYF₄:Pr³⁺ depuis les niveaux ¹D₂ et (³P_J + ¹I₆)

B.3. Comparaison des spectres d'AEE expérimentaux et théoriques

B.3.a. Spectres d'AEE de LiYF₄:Pr³⁺

Les spectres d'AEE depuis les niveaux ¹D₂ et (³P_J + ¹I₆), pour les températures T = 295 et 8 K, sont représentés sur les figures III.B.1, 2, 3 et 4. Les traits verticaux correspondent aux

transitions intégrées théoriques obtenues à basse température. L'accord entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés est très satisfaisant.

A basse température, dans la partie basses énergies de chaque spectre en polarisation (π) et (σ) depuis 1D_2 ou ($^3P_J + ^1I_6$), les intensités relatives des transitions observées sont très bien reproduites et leurs positions calculées sont suffisamment proches des positions observées pour éliminer le doute sur les éventuelles erreurs lors de leur identification. Dans la partie hautes énergies des spectres d'AEE, seules des bandes larges sont observables. Cependant, elles sont simulées correctement, y compris lorsque certaines bandes d'absorption possèdent une forme non symétrique liée au recouvrement entre plusieurs transitions optiques qui sont séparées par un intervalle en énergie inférieur à la largeur à mi-hauteur δ . La seule exception se situe au niveau du spectre à $T = 8$ K depuis 1D_2 en polarisation (σ) puisqu'une transition observée à 38400 cm^{-1} n'est pas prédite par les calculs.

A température ambiante, les spectres expérimentaux et simulés (figure III.B.3 et 4) présentent un très bon accord, l'allure générale étant quasiment la même. La seule exception est un maximum présent à 38390 cm^{-1} dans le spectre d'AEE calculé depuis ($^3P_J + ^1I_6$) en polarisation (σ) qui n'est pas observé expérimentalement. Le tableau III.B.6 contient une liste des positions et des maxima expérimentaux et calculés pour quelques bandes d'absorption. Les sections efficaces pour les maxima ont été calculées après avoir affiné la valeur du paramètre $\langle r \rangle_{fd}$ intervenant dans le calcul des intensités des transitions de manière à obtenir le meilleur accord possible avec les spectres expérimentaux. L'ajustement des spectres d'AEE depuis 1D_2 et ($^3P_J + ^1I_6$) a permis d'obtenir respectivement $\langle r \rangle_{fd} = 0.227 \text{ \AA}$ et $\langle r \rangle_{fd} = 0.264 \text{ \AA}$. Les deux valeurs étant très proches, il paraît raisonnable de conclure que ces calculs permettent de prédire les spectres d'AEE non seulement de manière qualitative mais également de manière semi-quantitative. Nous avons par la suite utilisé cette valeur non seulement pour les calculs dans la matrice LiYF_4 mais aussi pour ceux concernant YPO_4 et KY_3F_{10} . Ce résultat semble en effet très plausible car Judd [1962] qui utilisa les fonctions de Rajnak [1962] calcula une valeur $\langle r \rangle_{fd} = 0.900$ en unités atomiques c'est à dire $\langle r \rangle_{fd} = 0.476 \text{ \AA}$. Notre résultat est seulement environ 2 fois plus faible ; les effets d'écrantage présents dans les terres rares devraient pouvoir expliquer cette différence.

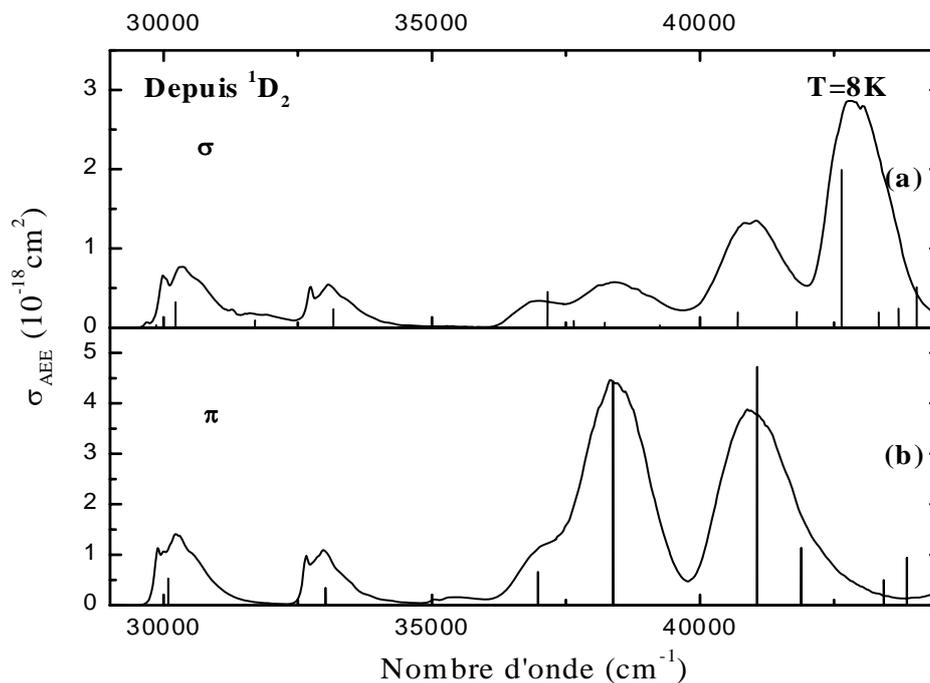


Figure III.B.1 : Spectres d'AEE expérimentaux à $T = 8 \text{ K}$ depuis $^1\text{D}_2$ dans $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$. Les traits verticaux correspondent aux positions des transitions calculées

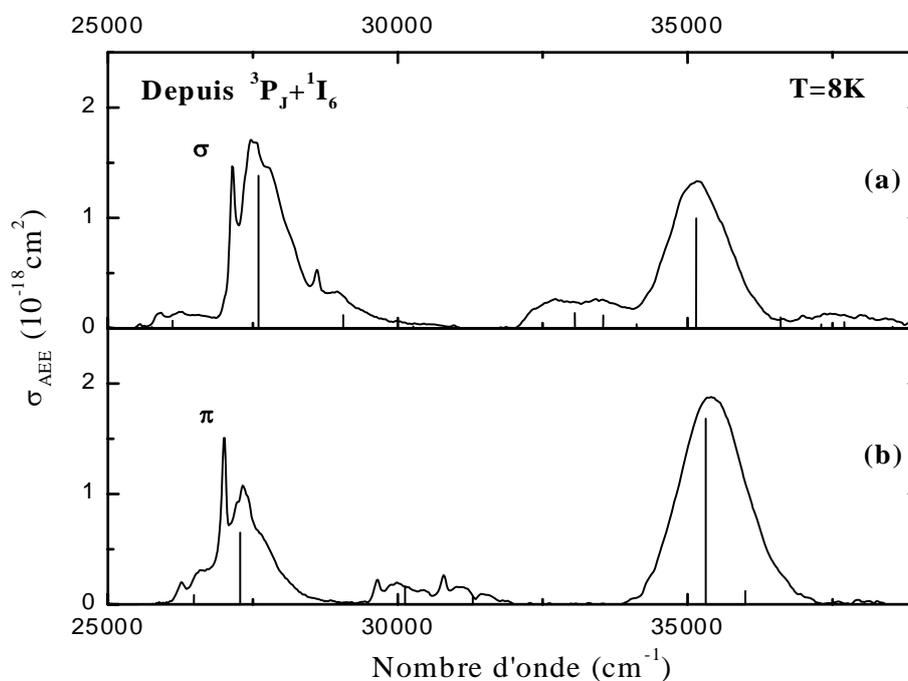


Figure III.B.2 : Spectres d'AEE à $T = 8 \text{ K}$ depuis $(^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6)$ dans $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$. Les traits verticaux correspondent aux positions des transitions calculées

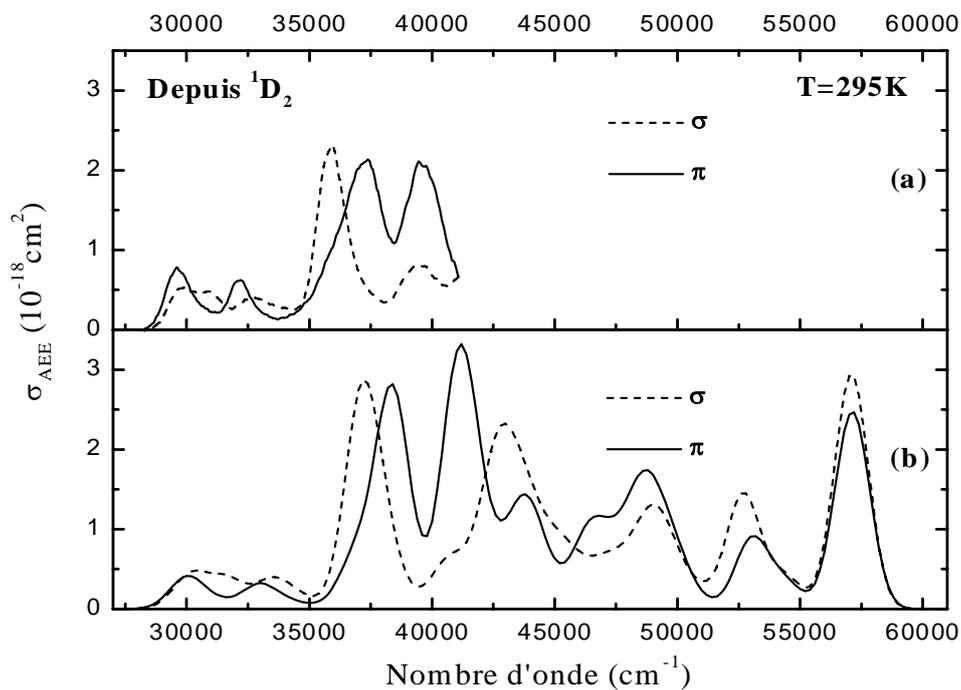


Figure III.B.3 : Spectres d'AEE à $T = 295$ K depuis 1D_2 dans $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$: (a) expérimentaux et (b) calculés

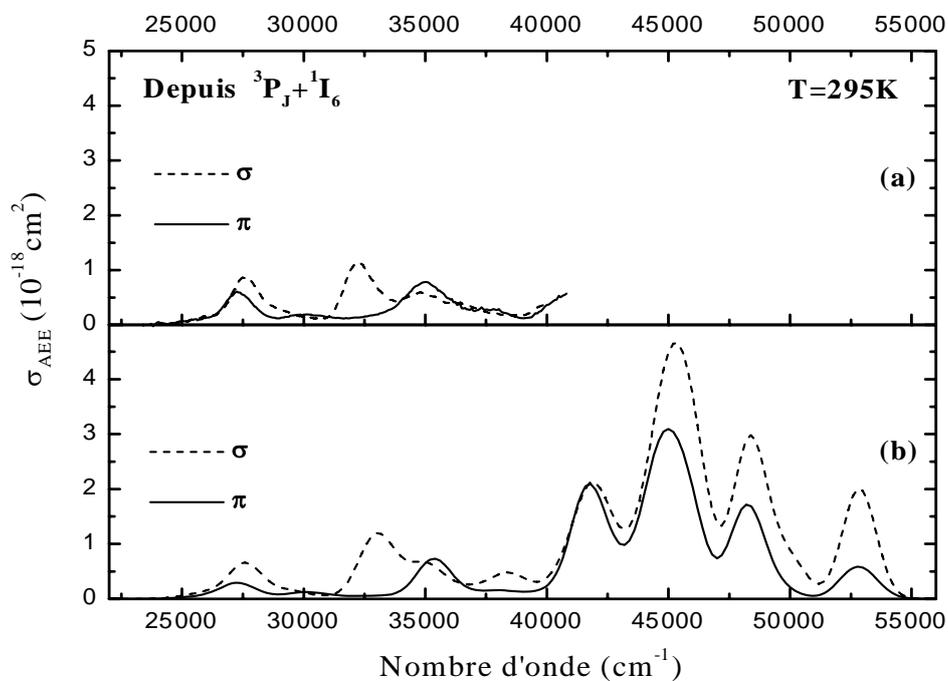


Figure III.B.4 : Spectres d'AEE à $T = 295$ K depuis $(^3P_J + ^1I_6)$ dans $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$: (a) expérimentaux et (b) calculés

B.3.b. Spectres d'AEE de $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Les spectres expérimentaux et simulés (figures III.B.5, 6 et 7) présentent globalement un bon accord au niveau des intensités relatives mais il existe parfois des différences de positions entre les bandes proches de 1000 cm^{-1} .

En fait, il semblerait qu'il soit impossible d'ajuster parfaitement les spectres simulés sur les deux domaines déjà mentionnés lors de la présentation des spectres expérimentaux. Un couplage différent avec les vibrations du réseau cristallin et donc un décalage Stokes plus important pour la partie du spectre située aux énergies élevées pourrait expliquer cet effet. Cette hypothèse serait également en accord avec le fait que les raies à zéro phonon disparaissent dans ce domaine spectral lorsque l'on enregistre les spectres à basse température. Les spectres expérimentaux et simulés ne présentent pas de désaccords majeurs à l'exception d'une brusque montée à partir de 37500 cm^{-1} que l'on observe dans le spectre d'AEE à $T = 293\text{K}$ depuis $^1\text{D}_2$ en polarisation (σ) et qui ne peut s'expliquer par les calculs. L'apparition de la bande intense à 33600 cm^{-1} dans ce même spectre par rapport à celui enregistré à basse température s'explique par contre parfaitement par le calcul.

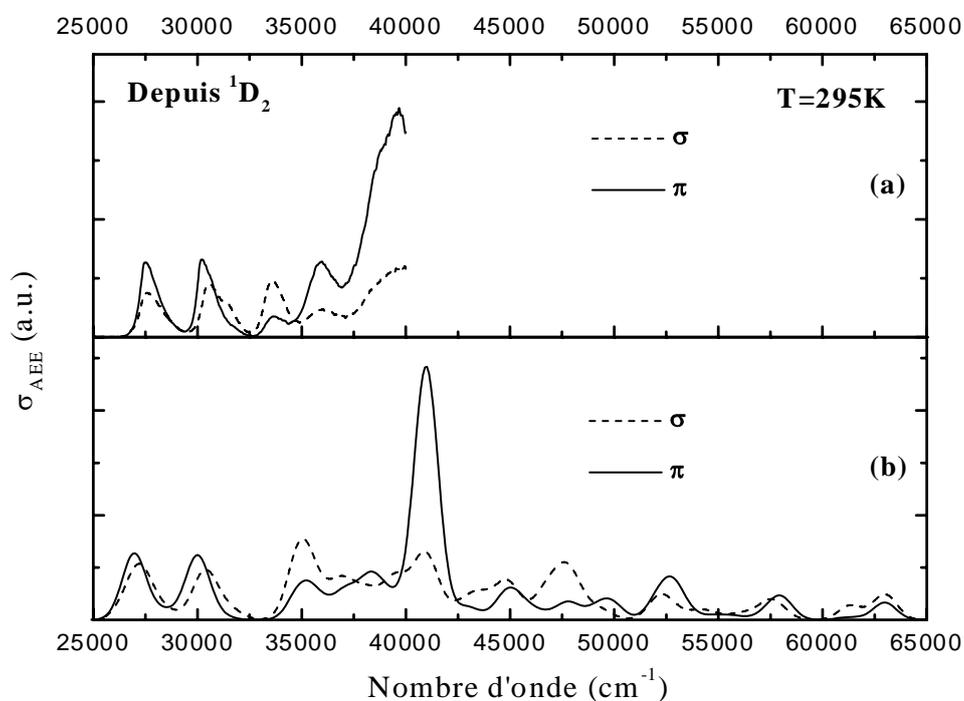


Figure III.B.5 : Spectres d'AEE à $T = 295\text{ K}$ depuis $^1\text{D}_2$ dans $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$: (a) expérimentaux et (b) théoriques

En effet, cette bande d'absorption est attribuée à une transition à partir du troisième sous-niveau Stark du multiplet 1D_2 qui est situé à 214 cm^{-1} au-dessus des plus bas sous-niveaux et voit donc sa probabilité décroître fortement lorsque l'on diminue la température de 295 K à 77 K .

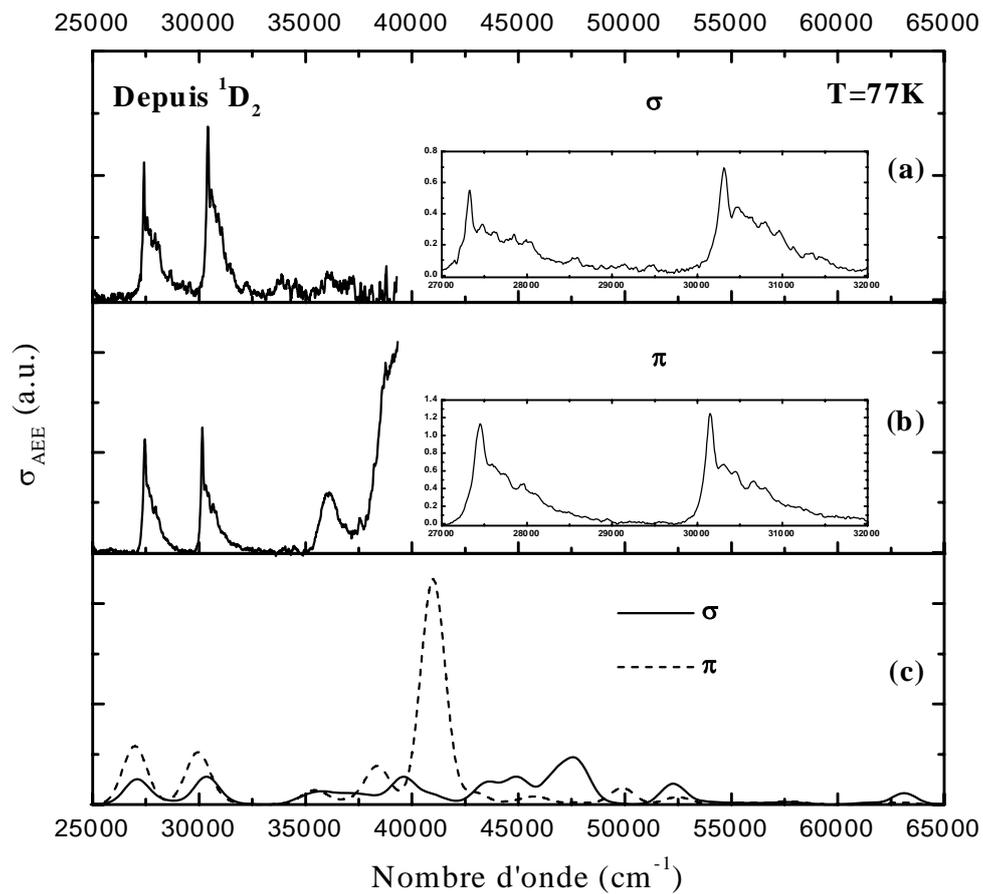


Figure III.B.6 : Spectres d'AEE à $T = 77 \text{ K}$ depuis 1D_2 dans $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$: (a) et (b) expérimentaux et (c) calculés

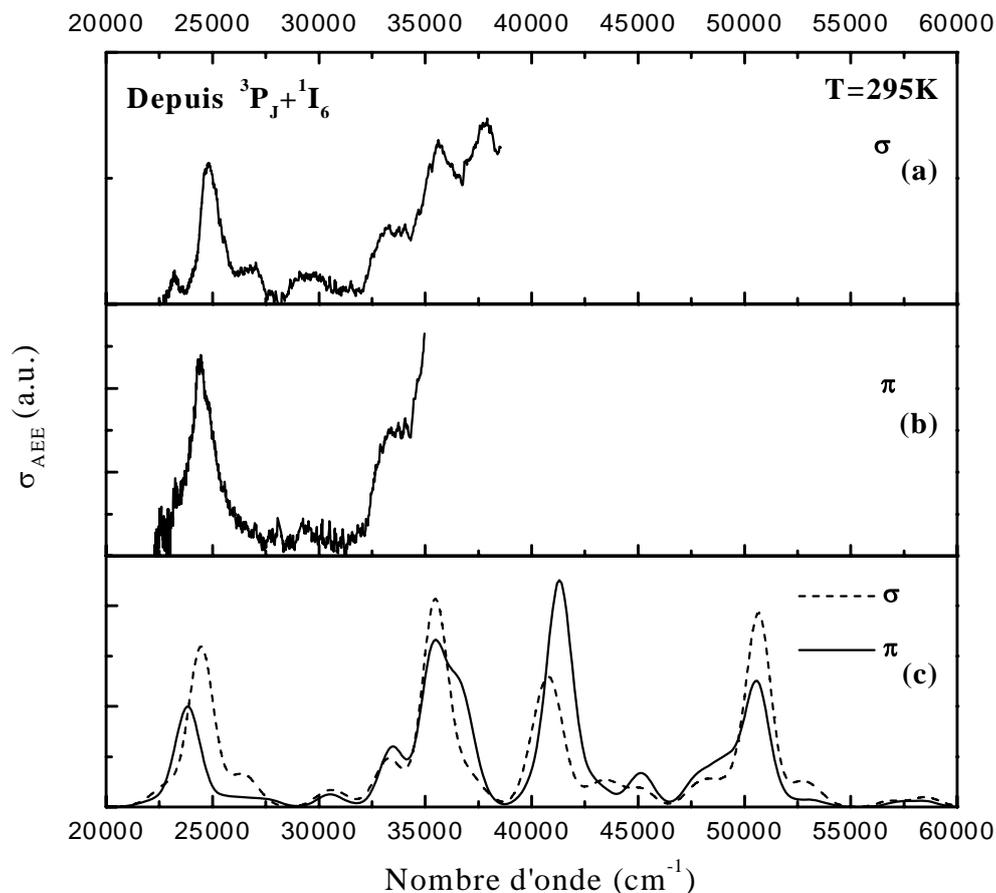


Figure III.B.7 : Spectres d'AEE à $T = 295 \text{ K}$ depuis (${}^3\text{P}_J + {}^1\text{I}_6$) dans $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$: (a) et (b) expérimentaux et (c) calculés

B.3.c. Spectres d'AEE de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$

Les spectres expérimentaux et simulés sont présentés sur les figures III.B.8 et III.B.9. Concernant les spectres d'AEE depuis ${}^1\text{D}_2$, l'accord à $T = 295 \text{ K}$ et à $T = 8 \text{ K}$ est satisfaisant à la fois en ce qui concerne les positions des transitions ou les intensités relatives. Par contre, il existe un désaccord important sur les valeurs des sections efficaces. Si à une température $T = 8 \text{ K}$ les intensités calculées ne sont supérieures à celles mesurées que par un facteur environ égal à 2, ce facteur atteint environ 20 à une température $T = 295 \text{ K}$. Cette différence importante semblerait provenir d'une erreur expérimentale plutôt qu'à un désaccord théorique.

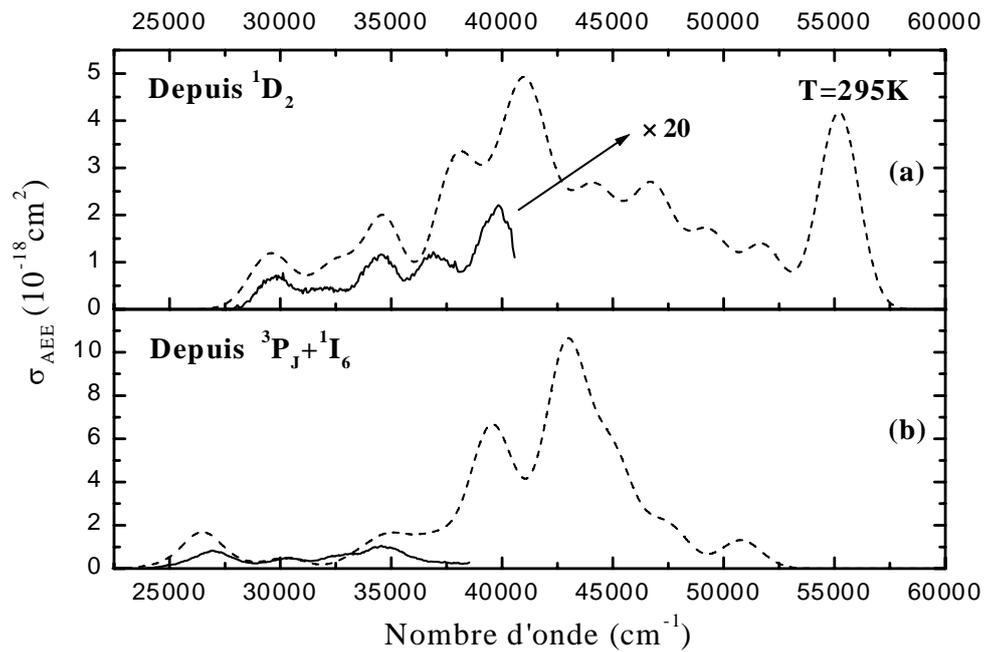


Figure III.B.8 : Spectres d'AEE à $T = 295$ K depuis 1D_2 (a) ou $(^3P_J + ^1I_6)$ (b) dans $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$, expérimentaux en traits continus et calculés en traits pointillés

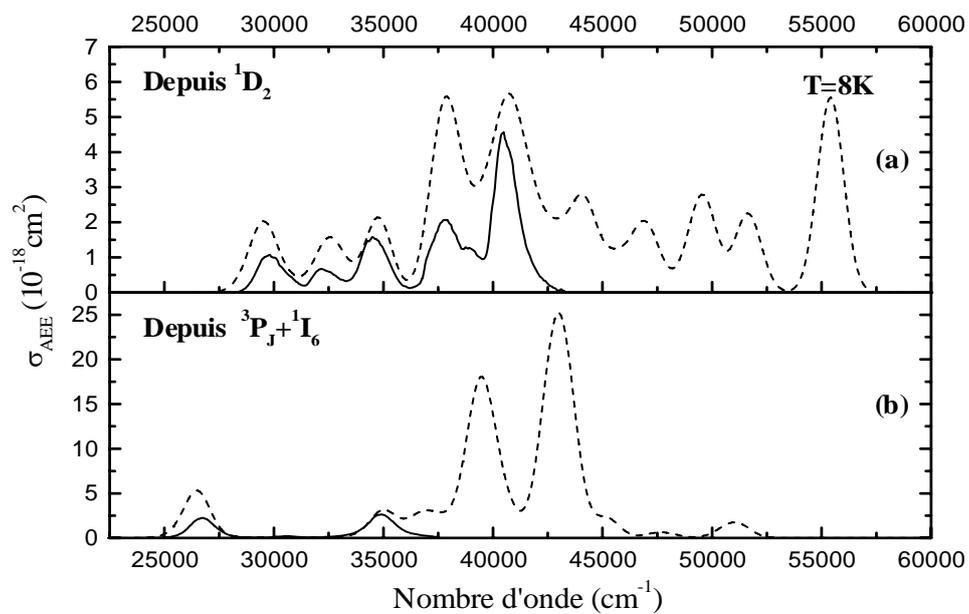


Figure III.B.9 : Spectres d'AEE à $T = 8$ K depuis 1D_2 (a) ou $(^3P_J + ^1I_6)$ (b) dans $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$, expérimentaux en traits continus et calculés en traits pointillés

Si l'on s'intéresse maintenant aux transitions depuis les niveaux (³P_J + ¹I₆), on s'aperçoit que les désaccords sont plus nombreux. A T = 295 K, la bande d'absorption observée à 32800 cm⁻¹ n'est pas présente dans le spectre calculé. Des transitions intenses qui étaient prévues au-delà de 36000 cm⁻¹ dans les spectres à T = 295 K ou 8 K ne sont pas observées dans des spectres expérimentaux. Cependant, à T = 8 K, les trois premières bandes d'absorption sont par contre bien reproduites. On retrouve également une surestimation des sections efficaces des transitions par un facteur proche de celui observé dans le cas des spectres d'AEE depuis ¹D₂.

B.4. Comparaison des spectres d'émission expérimentaux et théoriques

B.4.a. Spectres d'émission de LiYF₄:Pr³⁺

Dans ce matériau, les spectres d'émission ont été enregistrés à température ambiante et à basse température (Figure III.B.10). Cependant le calibrage en section efficace d'émission stimulée n'a pu être effectué qu'en lumière non polarisée. En effet, la diminution de la réponse spectrale du système de détection au-dessus de 35000 cm⁻¹ rend très difficile la correction qui permettrait de connaître les intensités relatives pour les deux polarisations. L'anisotropie étant plus marquée à basse température, nous avons décidé de comparer la forme des spectres d'émission expérimentaux et calculés pour les deux polarisations à T = 8 K. Il faut signaler qu'à cause du décalage de Stokes important, les spectres simulés ont été déplacés vers les faibles énergies afin de faire correspondre les spectres calculés et simulés. A T = 8 K, les spectres ont été décalés de $\Delta E = -800 \text{ cm}^{-1}$ et à T = 295 K de $\Delta E = -1200 \text{ cm}^{-1}$.

On peut remarquer que la forme générale des spectres mesurés à T = 8 K est très bien reproduite par les spectres simulés, sauf pour la bande prévue à 45600 cm⁻¹ en polarisation π et qui n'apparaît pas dans le spectre mesuré correspondant. En lumière non polarisée et à température ambiante, le spectre mesuré est également bien reproduit par le calcul puisque les 4 bandes d'émission apparaissent avec un éclatement correct. Les sections efficaces maximales pour les 4 bandes observées sont également en accord puisque le rapport moyen entre les sections efficaces calculées et expérimentales est égal à 1.35. A noter que les sections efficaces ont été calculées par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg en prenant un

rendement quantique égal à 1 (voir § II.B.2.b).

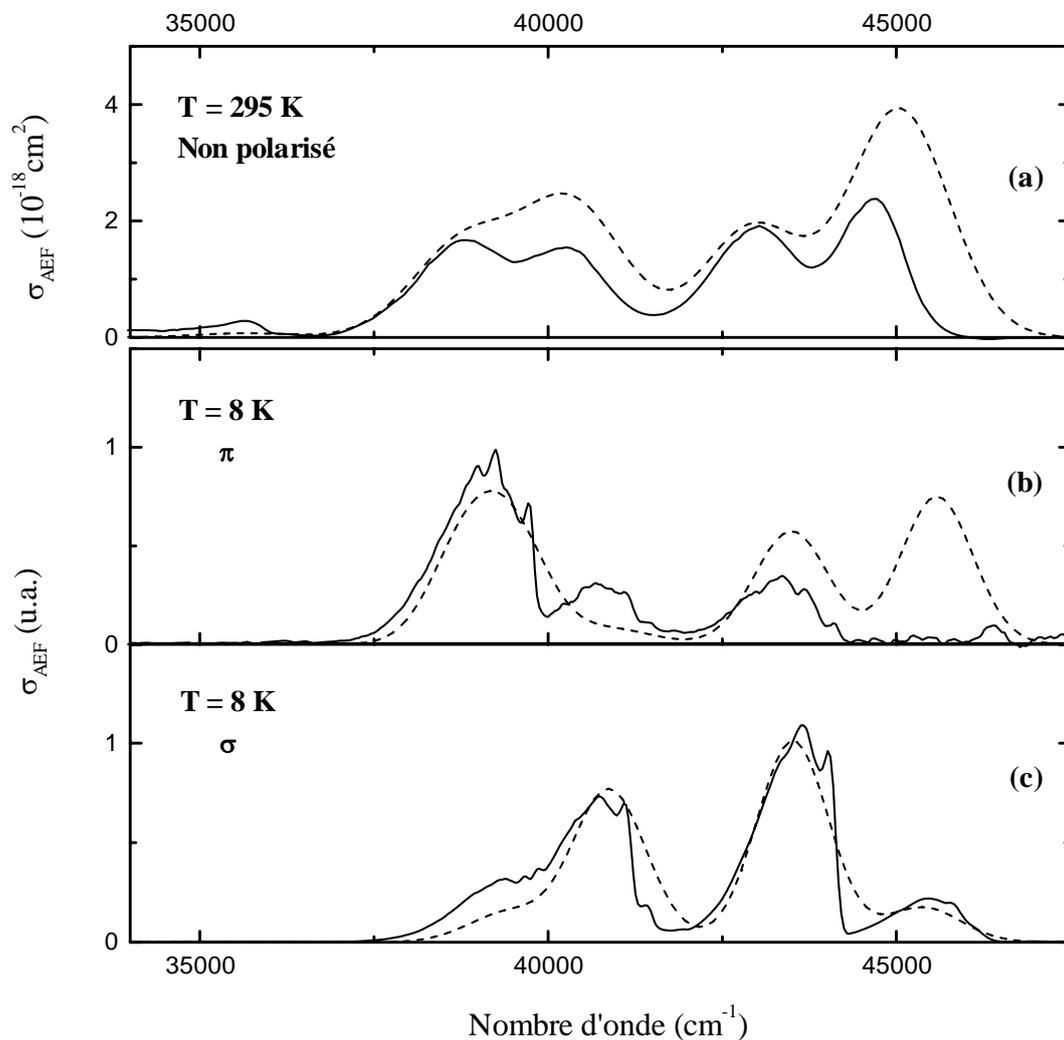


Figure III.B.10 : Spectres d'émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ à $T = 295$ K (a) et à $T = 8$ K (b) dans $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$: spectres expérimentaux en traits continus et calculés en traits pointillés

B.4.b. Spectres d'émission de $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Dans ce matériau, l'émission a seulement été mesurée à température ambiante et de manière non polarisée (Figure III.B.11). Là encore les spectres calculés prédisent correctement les 4 bandes d'émission avec cependant une intensité trop élevée pour la transition autour de 42800 cm^{-1} . Le rapport moyen entre les sections efficaces calculées et expérimentales égal à 1.2 est meilleur que dans le cas de $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$. A noter que le décalage nécessaire du spectre simulé

est seulement de $\Delta E = -300 \text{ cm}^{-1}$. Ce faible décalage de Stokes est parfaitement en accord avec le faible écart observé entre les maxima d'absorption et les raies à zéro phonon correspondantes pour les transitions d'AEE situées dans la première partie des spectres.

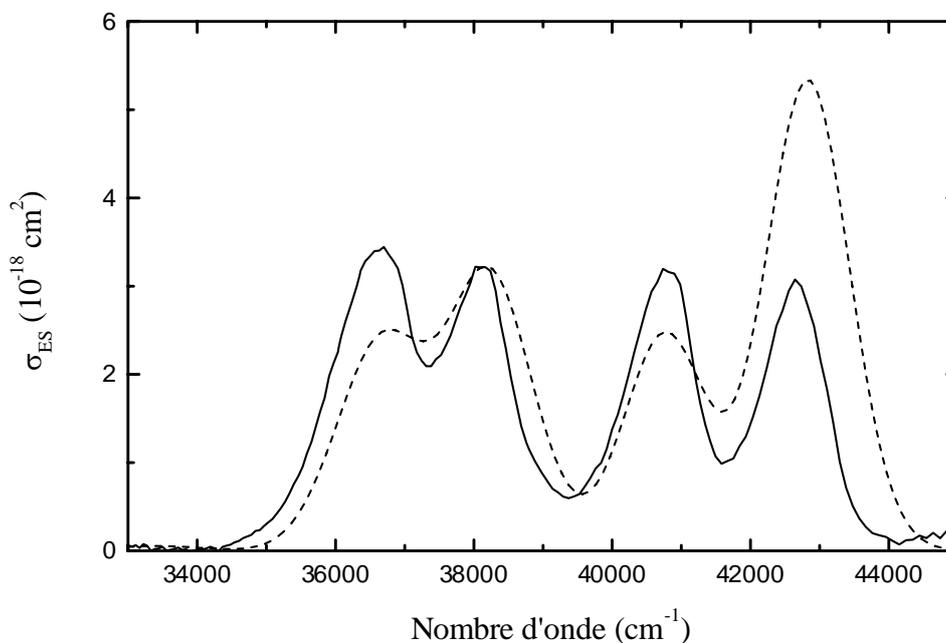


Figure III.B.11 : Spectres d'émission 4f5d → 4f² à T = 295 K dans YPO₄:Pr³⁺, expérimentaux en traits continus et calculés en traits pointillés

B.4.c. Spectres d'émission de KY₃F₁₀:Pr³⁺

Les spectres d'émission de l'ion Pr³⁺ dans la matrice KY₃F₁₀ diffèrent de ceux des deux matrices précédentes par la largeur très importantes des bandes liées aux transitions 4f5d → 4f² (figure III.B.12). En effet, le spectre d'émission est non structuré et s'étend sur environ 15000 cm⁻¹ alors que les calculs qui utilisent la largeur des bandes d'AEE mesurées expérimentalement prévoient une largeur du domaine d'émission proche de 10000 cm⁻¹, comme dans le cas des matrices LiYF₄ et YPO₄. Si l'on se réfère à une étude spectroscopique récente [Wells, 2000], il ne s'agit pas d'un caractère multisite de la matrice. La différence de largeur de bande entre les transitions en absorption et en émission peut cependant s'expliquer si, dans le diagramme de la coordonnée de configuration, la largeur de la courbe parabolique relative à la configuration 4f5d est supérieure à celle relative à la configuration 4f² (couplage électron-phonon dit quadratique).

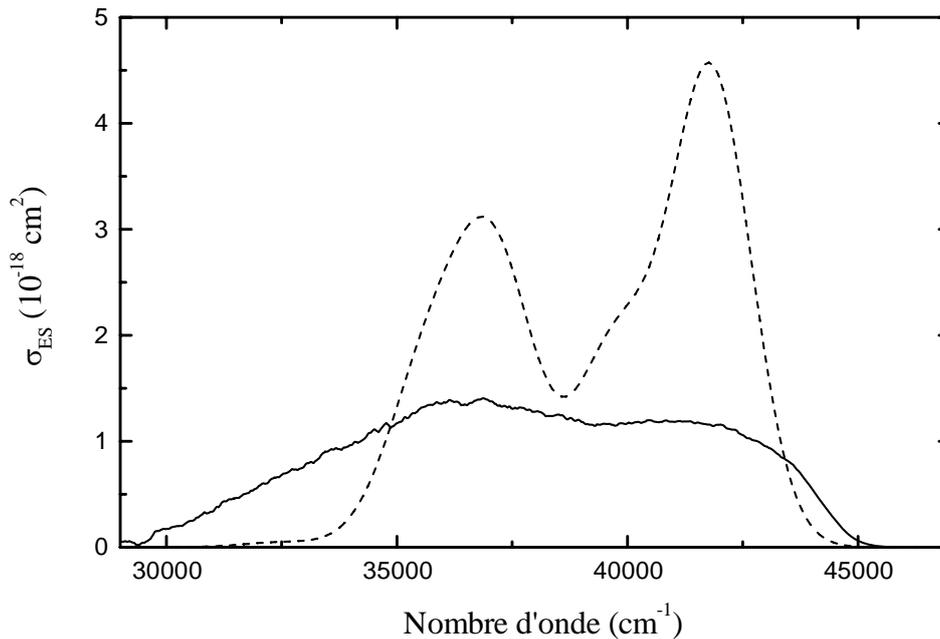


Figure III.B.12 : Spectres d'émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ à $T = 295$ K dans $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$, expérimentaux en traits continus et calculés en traits pointillés

B.5. Discussion des résultats

B.5.a. Intérêt des calculs de champ cristallin

Nous venons de voir que les simulations conduisent généralement à un bon accord avec les spectres expérimentaux, que ce soit pour les positions des bandes d'absorption ou pour les intensités des transitions optiques. La comparaison entre les sections efficaces d'absorption a seulement été réalisée pour $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ et $LiYF_4:Pr^{3+}$ et nous avons constaté que les calculs ont tendance à surestimer les sections efficaces expérimentales d'un facteur proche de 2. La validité des calculs en ce qui concerne les sections efficaces d'absorption nécessiterait l'étude d'autres matériaux car les incertitudes expérimentales pourraient être la cause de ce désaccord.

La connaissance des paramètres de champ cristallin B_k^q pour les configurations $4f^2$ et $4f5d$ permet donc en principe de caractériser n'importe quel matériau dopé Pr^{3+} pour une éventuelle émission laser UV. Ils donnent accès aux profils et aux intensités des spectres d'absorption en lumière polarisée, ceci depuis le niveau fondamental ou depuis n'importe quel

niveau excité de la configuration 4f², ce qui peut s'avérer très utile lorsqu'on souhaite prévoir l'efficacité d'un pompage par étapes. Des spectres d'émission polarisés peuvent aussi être calculés avec une précision très correcte, ce qui présente un intérêt évident lorsqu'on s'intéresse à ces matériaux en tant qu'émetteurs laser accordables ou amplificateurs à large bande.

Concernant la structure de la configuration 4f5d, il apparaît que les 105 niveaux d'énergie sont répartis sur environ 27500 cm⁻¹ et d'une manière qui semble difficilement prévisible à priori. La décomposition des fonctions d'onde sur la base LS montre également un mélange très important des fonctions d'onde du couplage LS. Il paraît donc encore difficile d'expliquer à partir des calculs précédents l'influence des différents termes de l'hamiltonien. Cependant, nous allons montrer qu'il est tout de même possible de se donner une image simple de la structure des niveaux d'énergie, du moins pour le domaine des faibles énergies.

B.5.b. Structure de la configuration 4f5d

L'étude suivante ne va porter que sur LiYF₄:Pr³⁺ car il s'agit du matériau pour lequel nous disposons du maximum d'information en ce qui concerne les transitions 4f² → 4f5d. De plus, l'ajustement des spectres simulés avec les spectres expérimentaux s'est révélé être très satisfaisant.

Le calcul que nous allons maintenant entreprendre consiste à représenter la densité d'état de la configuration 4f5d. Comme pour les transitions 4f² → 4f5d, un niveau d'énergie 4f5d sera associé à une forme gaussienne de largeur à mi-hauteur $\delta = 1600 \text{ cm}^{-1}$. L'aire de la gaussienne vaut 1 si le sous-niveau possède un nombre quantique cristallographique $\mu = 0$ ou 2 et 2 si $\mu = 1$ (dégénérescence avec $\mu = -1$). La somme de ces 105 profils gaussiens représente la densité d'état $\rho(\nu)$ de la configuration 4f5d (Figure III.B.13).

Cette courbe possède plusieurs maxima situés à 46900, 50200, 54400, 58200, 60600, 64200, 69900 et 73900 cm⁻¹ et deux autres, moins bien définis, à environ 66700 et 70500 cm⁻¹. Il s'agit maintenant d'attribuer des nombres quantiques à ces différents maxima. Il est connu que la première interaction à prendre en compte est celle du champ cristallin avec l'électron 5d.

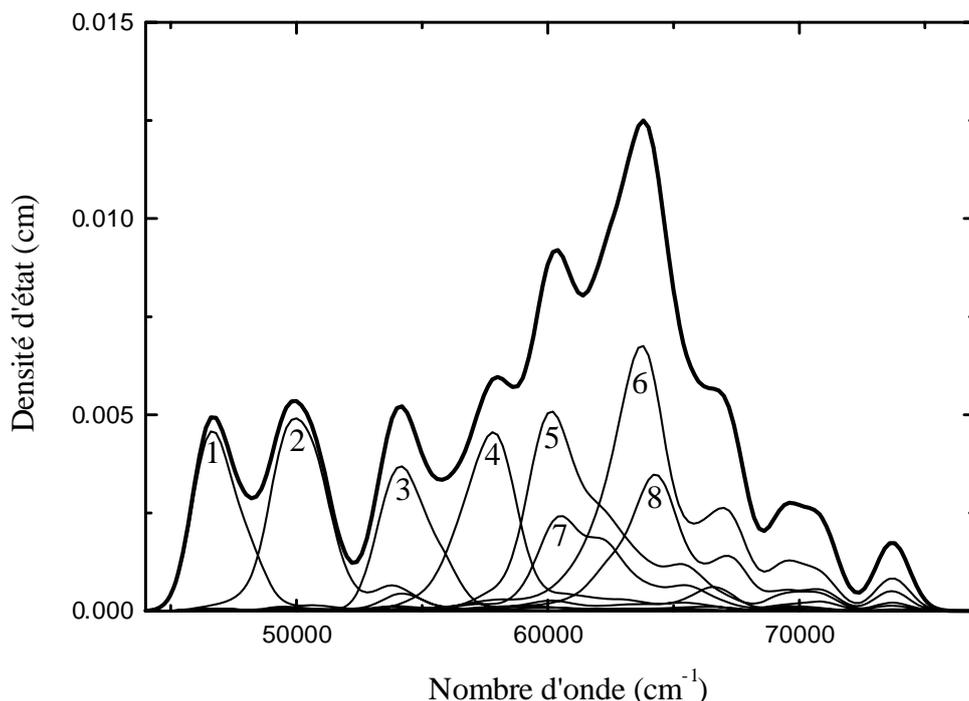


Figure III.B.13 : Densités d'états totales et partielles de la configuration 4f5d.

Cette interaction sépare les niveaux d'énergie en 4 ensembles : $\mu_d = 0$, $\mu_d = \pm 1$ et deux fois $\mu_d = 2$. Parce que $B_4^4(5d)$ est considéré comme réel, tout se passe pour l'électron 5d comme si la symétrie du site était D_{2d} plutôt que son sous-espace S_4 . Par conséquent, les deux niveaux $\mu_d = 2$ ont des fonctions d'onde qui sont complètement déterminées par leur symétrie: un niveau a une fonction d'onde symétrique $\frac{1}{\sqrt{2}}(|m_{\ell_2} = 2\rangle + |m_{\ell_2} = -2\rangle)$ et le second une fonction d'onde antisymétrique $\frac{1}{\sqrt{2}}(|m_{\ell_2} = 2\rangle - |m_{\ell_2} = -2\rangle)$, où m_{ℓ_2} est le nombre quantique orbital magnétique de l'électron 5d. Ces deux niveaux seront par la suite respectivement appelés $|\mu_d = 2s\rangle$ et $|\mu_d = 2a\rangle$. Les différentes énergies propres relatives à l'électron 5d sont :

$$E_{\mu_d=2a} = F_0' - \frac{2}{7} B_2^0 + \frac{1}{21} B_4^0 - \frac{\sqrt{10}}{3\sqrt{7}} |B_4^4| = 49852 \text{ cm}^{-1},$$

$$E_{\mu_d=0} = F_0' + \frac{2}{7} B_2^0 + \frac{2}{7} B_4^0 = 57539 \text{ cm}^{-1},$$

$$E_{\mu_d=\pm 1} = F_0' + \frac{1}{7} B_2^0 + \frac{4}{21} B_4^0 = 63593 \text{ cm}^{-1},$$

$$E_{\mu_d=2s} = F_0' - \frac{2}{7} B_2^0 + \frac{1}{21} B_4^0 + \frac{\sqrt{10}}{3\sqrt{7}} |B_4^4| = 63990 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{où } F_0' = F_0 - \frac{3}{2} G_1 - 6G_3 - 33G_5 = 59714 \text{ cm}^{-1}.$$

F_0' est la valeur moyenne de H_{ee} pour la configuration 4f5d. Puisque les niveaux $|\mu_d = \pm 1\rangle$ et $|\mu_d = 2s\rangle$ ont des énergies très proches et qu'il semble difficile de les séparer, le couplage avec le champ cristallin crée donc seulement 3 groupes de sous niveaux au lieu de 4. Nous pouvons maintenant nous intéresser à l'origine de l'éclatement des niveaux $|\mu_d = 2a\rangle$, $|\mu_d = 0\rangle$ et $|\mu_d = \pm 1, 2s\rangle$. Les paramètres de champ cristallin $B_k^q(4f)$ sont environ 14.5 fois plus petits que les paramètres $B_k^q(5d)$ et leur effet peut être considéré comme étant négligeable. Le couplage spin-orbite devrait lui aussi être négligeable car le moment orbital de l'électron 5d est fortement aligné avec l'axe z, au moins pour les niveaux $|\mu_d = 2a\rangle$ et $|\mu_d = 0\rangle$. Donc en dessous de 60000 cm^{-1} , seulement trois interactions importantes restent : le couplage du champ cristallin avec l'électron 5d, soit $H_{cc}(5d)$, la répulsion coulombienne H_{ee} entre les deux électrons optiques et le couplage spin-orbite $H_{so}(4f)$ de l'électron 4f. Afin de vérifier cette approximation, nous avons remplacé l'hamiltonien H par un nouvel hamiltonien $H_1 = H_{cc}(5d) + H_{ee} + H_{so}(4f)$. Les calculs donnent une densité d'état $\rho_1(\nu)$ semblable à $\rho(\nu)$, non seulement pour le domaine d'énergie inférieur à 60000 cm^{-1} comme attendu mais également pour l'ensemble de la configuration 4f5d.

Si maintenant nous essayons de simplifier encore l'hamiltonien en éliminant des termes supplémentaires dans H_1 et si nous calculons les densités d'états associées aux hamiltoniens $H_2 = H_{cc}(5d) + H_{ee}$ ou $H_3 = H_{cc}(5d) + H_{so}(4f)$, nous obtenons des densités d'états $\rho_2(\nu)$ et $\rho_3(\nu)$ très différentes de $\rho(\nu)$. Les trois interactions $H_{cc}(5d)$, H_{ee} et $H_{so}(4f)$ sont donc nécessaires pour décrire la configuration 4f5d. L'hamiltonien incomplet H_3 permet cependant de décrire assez correctement le domaine des faibles énergies c'est à dire les 6 premiers maxima situés à 46900 , 50200 , 58200 , 60600 et 64200 cm^{-1} . L'éclatement des niveaux

d'énergie $|\mu_d = 2a\rangle$ et $|\mu_d = 0\rangle$ est donc principalement dû au couplage spin-orbite avec l'électron 4f, ce qui n'était à priori pas prévisible. Inversement, H_2 parvient seulement à prédire les maxima à 66700, 69900, 73900 cm^{-1} et peut-être les maxima à 60600 et 64200 cm^{-1} . Il semblerait donc que l'éclatement des niveaux d'énergie $|\mu_d = 2a\rangle$ et $|\mu_d = 0\rangle$ soit majoritairement dû d'une part au couplage spin-orbite de l'électron 4f pour le domaine des énergies inférieures à 60000 cm^{-1} et, d'autre part, à la répulsion coulombienne entre les deux électrons pour les énergies supérieures à 60000 cm^{-1} .

Cette hypothèse peut être vérifiée par des calculs dans lesquels $(H_{ee} - F_0')$ et $H_{so}(4f)$ sont considérés comme des perturbations agissant sur les états $|\mu_d = 2a\rangle$, $|\mu_d = 0\rangle$, $|\mu_d = \pm 1\rangle$ et $|\mu_d = 2s\rangle$ à l'ordre zéro. Pour la partie la plus basse de la configuration 4f5d, les nombres quantiques les plus appropriés seraient donc μ_d et j_1 , le moment angulaire total de l'électron 4f. Afin de compléter la base, m_{j_1} et m_{s_2} , les projections sur l'axe z de \vec{j}_1 et du spin \vec{s}_2 de l'électron 5d, sont inclus. Dans cette nouvelle base, une fonction propre de l'hamiltonien H s'écrit :

$$|\psi_{fdi}\rangle = \sum_{\substack{j_1, m_{j_1} \\ \mu_d, m_{s_2}}} b_{fdi}^{j_1 m_{j_1} \mu_d m_{s_2}} |fd, j_1 m_{j_1} \mu_d m_{s_2}\rangle, \quad \text{III - 19}$$

où les coefficients $b_{fdi}^{j_1 m_{j_1} \mu_d m_{s_2}}$ sont obtenus à partir des coefficients a_{fdi}^{SLJM} de l'équation III - 12 par une transformation unitaire. Afin de vérifier si la nouvelle base est appropriée pour la description des niveaux d'énergie 4f5d, nous pouvons définir le nombre de termes significatifs (NTS) qui correspond au nombre de termes dans la décomposition d'une fonction d'onde qui est nécessaire pour atteindre 75 % de sa norme. Cette opération s'effectue en retenant les coefficients $b_{fdi}^{j_1 m_{j_1} \mu_d m_{s_2}}$ et a_{fdi}^{SLJM} en partant des valeurs les plus importantes. Pour les 40 sous-niveaux les plus bas, c'est à dire inférieurs à 59000 cm^{-1} , le NTS moyen correspondant à l'équation III - 19 est égal à 2.6 alors que celui correspondant à l'équation III - 12 est plus élevé et égal à 6.9. Cependant, pour les 15 sous-niveaux les plus hauts, c'est à dire d'énergie supérieure à 66000 cm^{-1} , les NTS sont respectivement égaux à 7.3 et 2.7. Il semble donc que la nouvelle base définie par la relation III - 19 est adaptée pour les niveaux d'énergie inférieurs à 59000 cm^{-1} alors que l'ancienne base reste valable pour les niveaux d'énergie

supérieurs à 66000 cm^{-1} . Pour les énergies intermédiaires, aucun des deux schémas de quantification ne mène à un faible NTS. Nous avons aussi calculé 8 densités d'états partielles $\rho^{j_1\mu_d}(v)$ correspondant aux états $|j_1, \mu_d\rangle$ ($j_1 = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ et $\mu_d = 0, 1, 2a, 2s$) et en appliquant la même méthode que pour la densité d'état totale de la configuration 4f5d (figure III.B.13). On observe que les densités d'états associées aux états $|\frac{5}{2}, 2a\rangle$, $|\frac{7}{2}, 2a\rangle$, $|\frac{5}{2}, 0\rangle$ et $|\frac{7}{2}, 0\rangle$ possèdent leur maximum respectivement à 46900 , 50200 , 54400 et 58100 cm^{-1} , ce qui confirme notre précédente interprétation. Par contre, les 4 autres densités d'états ($|\frac{5}{2}, \pm 1\rangle$, $|\frac{7}{2}, \pm 1\rangle$, $|\frac{5}{2}, 2s\rangle$ et $|\frac{7}{2}, 2s\rangle$) ont des formes compliquées et qui se superposent fortement. Les maximums à 69900 et 73900 cm^{-1} ne peuvent pas être associés à des nombres quantiques simples. Comme pour les maxima à 60600 et 64200 cm^{-1} , leur statut est intermédiaire, le nombre quantique j_1 est assez bien défini mais pas μ_d .

C. Résumé et conclusion

Dans le chapitre présent, nous avons montré que la technique d'absorption dans l'état excité $4f^2 \rightarrow 4f5d$, mise au point pour enregistrer des spectres polarisés en régime impulsif dans le domaine UV, permet une détermination précise des niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} dans différents matériaux. Les mesures effectuées à température ambiante et surtout à basse température révèlent une structure particulièrement identifiable pour LiYF_4 et YPO_4 en raison de l'apparition de raies à zéro phonon. D'autre part, la mesure de sections efficaces d'AEE importantes depuis les différents niveaux métastables de la configuration $4f^2$ nous permet éventuellement d'envisager un pompage par étapes des niveaux $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} . Dans chacun des matériaux étudiés, les différents spectres d'AEE mesurés en lumière polarisée ont permis de déterminer les longueurs d'onde optimales pour la seconde étape de ce processus de pompage. Ces données seront exploitées au chapitre IV.

Un modèle théorique prenant en compte les principales interactions entre les électrons optiques et les ions ligands (répulsion électrostatique entre les 2 électrons optiques, couplage spin-orbite et avec le champ cristallin pour chaque électron) a permis d'interpréter les spectres de façon très satisfaisante : les spectres d'absorption $4f^2 \rightarrow 4f5d$ depuis les niveaux excités 1D_2 et $(^3P_J + ^1I_6)$ (AEE) ainsi que les spectres d'émission UV $4f5d \rightarrow 4f^2$, ceci pour les trois matériaux KY_3F_{10} , YPO_4 et LiYF_4 pour lesquels l'étude expérimentale était la plus approfondie.

La discussion effectuée ensuite sur la nature des niveaux d'énergie et sur l'importance relative des différents termes de l'hamiltonien a permis d'établir que, pour les niveaux d'énergie les plus bas de la configuration $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} dans LiYF_4 , les principales interactions à considérer sont par ordre décroissant d'importance : le couplage du champ cristallin avec l'électron 5d, le couplage spin-orbite de l'électron 4f, la répulsion coulombienne entre l'électron 4f et l'électron 5d. Pour décrire les niveaux d'énergie les plus bas, les nombres quantiques les plus adaptés semblent être, par voie de conséquence, μ_d le nombre quantique cristallographique pour l'électron 5d et j_1 le moment angulaire total associé à l'électron 4f. Le couplage de l'électron 5d avec le champ cristallin entraîne la création, pour la configuration $4f5d$, de trois groupes de sous-niveaux Stark correspondant aux nombres quantiques

cristallographiques pour l'électron 5d $\mu_d = 2a, 0$ et $(\pm 1, 2s)$ par ordre d'énergie croissante. Chaque groupe est éclaté en deux composantes par le couplage spin-orbite sur l'électron 4f, correspondant aux valeurs $j_1 = \frac{5}{2}$ ou $\frac{7}{2}$.

Chapitre IV

*Nouveaux matériaux dopés Ce^{3+} ou
 Pr^{3+} et potentialité du transfert
d'énergie $Pr^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$*

A. Introduction

A.1. Etat de l'art

Tant du point de vue de la spectroscopie que de la mise en œuvre pratique des matériaux dopés terres rares comme milieux amplificateurs dans des lasers UV accordables, l'une des difficultés majeures réside dans l'absence de source de pompage efficace entre 150 et 200 nm.

De ce point de vue, l'ion Ce^{3+} présente l'avantage de posséder des bandes d'absorption à des longueurs d'onde plus grandes que les autres terres rares et qui sont déjà accessibles à l'aide de sources d'excitation devenues classiques telles que le laser YAG:Nd³⁺ triplé, voire quadruplé en fréquence et les lasers à excimères. Il semblerait aussi, comparé par exemple aux matériaux dopés Pr^{3+} , et ceci grâce à la raison invoquée précédemment mais aussi grâce à un diagramme en énergie plus simple, que les matériaux dopés par l'ion Ce^{3+} sont moins sensibles aux désexcitations non radiatives ainsi qu'aux effets de solarisation.

Dans le cas de l'ion Pr^{3+} , la seule source envisageable en terme de simplicité de mise en œuvre est la cinquième harmonique d'un laser YAG:Nd³⁺ à $\lambda = 213$ nm. Cependant, les photons possèdent alors une énergie proche de 6 eV, ce qui excède largement l'écart entre les niveaux 4f5d et la bande de conduction et rend très probables les risques de formation de centres colorés.

Des mesures de gain ont d'ailleurs déjà été réalisées dans le passé [Lawson, 1993] en utilisant ce type de pompage dans CaF₂, SrF₂, BaF₂, BaY₂F₈ et LiYF₄. Toutes les mesures ont révélé des pertes induites par la pompe à une longueur d'onde de sonde égale à $\lambda = 224$ nm. Les auteurs ont attribué ces pertes à de l'AEE depuis les niveaux d'énergie 4f5d vers les bandes de conduction du matériau car les pertes étaient observées uniquement lorsque la pompe et la sonde étaient synchrones. Cependant, comme dans le cas de l'ion Ce^{3+} , il est plus logique de penser qu'il s'agit en réalité de pertes transitoires dues à des centres colorés. Une autre étude a également montré que le potentiel laser de l'ion Pr^{3+} , à priori très prometteur dans la matrice YAG de par son domaine d'émission, semblait inhibé par de l'AEE 5d \rightarrow BC [Cheung, 1994].

Un pompage en deux étapes successives de l'ion Pr^{3+} utilisant comme niveau intermédiaire un des multiplets de la configuration $4f^2$ peut être par contre mis à profit. Ce mode de pompage présente en effet pour avantage de n'utiliser comme sources que des rayonnements correspondant à des longueurs d'onde supérieures à $\lambda = 300$ nm, ce qui doit en principe limiter les effets de solarisation. Lezama et al. [1986] ont démontré pour la première fois dans la matrice $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ que les niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$ pouvaient être excités en utilisant un processus à deux photons. Le niveau intermédiaire était dans cette série d'expériences le niveau d'énergie 1D_2 de la configuration $4f^2$. La première étape correspond donc à une transition intraconfigurationnelle qui présente pour inconvénient d'être une transition dipolaire électrique forcée par la composante impaire du champ cristallin. Le mélange avec des configurations de parités opposées étant faible, cette transition est beaucoup moins probable que les transitions interconfigurationnelles directes. Il convient donc de choisir convenablement le niveau intermédiaire et la longueur d'onde de la source de pompage afin que la section efficace d'absorption soit suffisamment élevée. D'autre part, même si la seconde étape correspond à une transition interconfigurationnelle permise, il est impératif de connaître la longueur d'onde appropriée du second photon car la section efficace de la seconde transition doit être suffisamment importante pour compenser la population relativement faible du niveau intermédiaire. Pour cela, les techniques d'enregistrement des spectres d'AEE déjà discutées au chapitre III permettent de connaître avec précision les sections efficaces d'absorption associées aux transitions $4f^2 \rightarrow 4f5d$.

Lezama et al. ont également démontré qu'un transfert d'énergie très efficace depuis les niveaux $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} vers les niveaux 6G_J de l'ion Gd^{3+} se produit dans de nombreux matériaux comme par exemple LaF_3 [Lezama, 1986]. Nous avons également montré, pour la première fois à notre connaissance, qu'un transfert d'énergie entre les niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} vers les niveaux $5d$ de l'ion Ce^{3+} est possible et que le rendement de ce transfert peut atteindre 50 %. Il s'agit donc d'un processus d'excitation de l'ion Ce^{3+} utilisant un sensibilisateur Pr^{3+} et un pompage à deux étapes. Bien qu'à priori moins efficace que le pompage direct, ce pompage par étapes avec un sensibilisateur présente là encore pour intérêt de réduire les effets de solarisation.

Il est donc apparu important de rechercher de nouveaux systèmes dopés par l'ion Ce^{3+} - ou de réexaminer de manière plus approfondie certains d'entre eux déjà connus - mais aussi

de poursuivre l'étude de l'ion Pr^{3+} car les processus de pertes induits par le rayonnement de pompage sont encore mal compris et des mesures de gain complémentaires semblent nécessaires. Comme dans le cas de l'ion Ce^{3+} , certains matériaux dopés Pr^{3+} pourraient en effet présenter des domaines ou des portions de domaines d'émission caractérisés par des pertes très faibles et donc par une émission laser possible. Le pompage par étapes de matériaux dopés Pr^{3+} ou codopés (Pr^{3+} , Ce^{3+}) pour éviter un pompage UV trop solarisant mérite également d'être examiné de plus près, et c'est ce que nous avons tenté de faire dans ce chapitre.

A.2. Choix des matériaux étudiés

La première condition pour qu'un matériau dopé avec l'ion Pr^{3+} ou Ce^{3+} puisse potentiellement fonctionner comme matériau laser sur les transitions optiques $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ est que les effets de solarisation induits ne soient pas trop importants. Pour cette raison, des matériaux tels que BaY_2F_8 ou YAG ont été éliminés de notre étude.

Le choix s'est donc d'abord porté, dans le cas de l'ion Pr^{3+} , sur les systèmes $LiYF_4$, KY_3F_{10} et YPO_4 étudiés au chapitre III, la position des bandes d'absorption $4f5d$ ainsi que les sections efficaces d'AEE $4f^2 \rightarrow 4f5d$ étant maintenant bien caractérisées. Dans ces systèmes, il sera possible, en particulier, d'étudier le pompage par étapes de l'ion Pr^{3+} en considérant l'ion soit comme ion laser dans des matériaux monodopés soit comme ion sensibilisateur de l'ion Ce^{3+} dans des matériaux codopés (Pr^{3+} , Ce^{3+}). De plus, YPO_4 possède pour intérêt supplémentaire d'être un matériau appartenant à la famille des oxydes. Ces matériaux n'ont jusqu'à présent jamais permis d'observer une transition laser basée sur une émission $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$, contrairement au cas des matériaux à base de fluor. Ceci est dû, nous l'avons mentionné plus haut, à des transitions non-radiatives et des effets de solarisation plus importants, à la fois en raison de couplages électron-phonon plus forts et de bandes interdites plus étroites. Or, dans le cas de YPO_4 , nous l'avons confirmé au chapitre III, le couplage électron-phonon est réduit et la bande interdite est relativement large, 8.3 eV contre 6.9 eV pour le YAG (voir Tableau I.C.1) : il y a donc quelque espoir d'observer un gain laser, si ce n'est un effet laser. A signaler que pour les mesures de gain, les isomorphes de $LiYF_4$ et

YPO₄ où l'ion Y³⁺ est remplacé par l'ion Lu³⁺ ont également été étudiés afin de vérifier l'effet positif de cet ion sur la réduction des centres colorés.

Les processus d'excitation et de fluorescence ont été également étudiés, de façon plus exploratoire, dans deux autres matériaux fluorés, KYF₄ et KMgF₃, ainsi que dans l'elpasolite chlorée Cs₂NaYCl₆. Les deux premiers matériaux, dopés avec l'ion Ce³⁺, présentent pour avantage de pouvoir être excités directement en utilisant un laser YAG:Nd³⁺ respectivement quadruplé en fréquence à $\lambda = 266$ nm pour KYF₄:Ce³⁺ ou quintuplé en fréquence à $\lambda = 213$ nm pour KMgF₃:Ce³⁺. L'elpasolite présente pour intérêt de posséder une structure cristalline originale ainsi qu'un champ cristallin plus fort que dans les autres matériaux, ce qui a pour conséquence de diminuer l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau de la configuration 4f5d de l'ion Pr³⁺.

Dans le cas de KY₃F₁₀, des codopages (Pr³⁺, Yb³⁺) et (Ce³⁺, Yb³⁺) ont également été étudiés afin de comprendre le rôle de l'ion Yb³⁺ dans la réduction des effets liés aux centres colorés. De plus, cette diminution des absorptions parasites a déjà été observée dans le cas de LLF:Ce³⁺, Yb³⁺ (voir § II.C.4) et peut donc se révéler déterminante dans la mise en œuvre de nouveaux matériaux pour l'UV.

B. Processus d'excitation et d'émission dans les matériaux monodopés

B.1. Excitation directe des matériaux dopés Ce^{3+}

Dans de nombreux matériaux, les niveaux issus de la configuration 5d de l'ion Ce^{3+} présentent pour avantage de pouvoir être excités sur des transitions optiques correspondant à des longueurs d'onde proches ou supérieures à $\lambda = 300$ nm. Cependant, certaines matrices cristallines possèdent un champ cristallin faible, ce qui réduit l'éclatement des niveaux d'énergie 5d et augmente considérablement l'écart en énergie entre le niveau fondamental et les premiers niveaux 5d. C'est le cas, par exemple, des matrices $LiCaAlF_6$, $LiSrAlF_6$ ou $KMgF_3$.

Nous disposons, au laboratoire, de plusieurs sources laser en régime impulsif émettant dans l'UV. A partir du rayonnement d'un minilaser laser YAG:Nd³⁺ quadruplé en fréquence (Diva II de Thomson-CSF Laser), les cavités laser LiSAF:Ce³⁺ et LLF:Ce³⁺ décrites au chapitre II permettent d'obtenir une émission laser continûment accordable entre $\lambda = 285$ et 330 nm avec un rendement de conversion suffisamment élevé pour servir de source d'excitation performante. Une cellule Raman contenant du méthane (CH₄) sous haute pression ($P \approx 9$ bars) associée à laser YAG:Nd³⁺ (4 ω) (Spectron) a également été utilisée pour obtenir des rayonnements Stokes 1 et Stokes 2 à $\lambda = 288.3$ et 314.6 nm plus puissants que ceux délivrés par les lasers LiSAF:Ce³⁺ et LLF:Ce³⁺. Enfin, le laser YAG:Nd³⁺ Diva II pouvant également être équipé d'un quintupleur de fréquence, nous disposons aussi d'un rayonnement à $\lambda = 213$ nm ($E \approx 1.6$ mJ) utilisable, en particulier, pour le pompage du $KMgF_3:Ce^{3+}$.

Les différentes longueurs d'onde d'excitation utilisées, le domaine spectral de l'émission 5d \rightarrow 4f ainsi que les durées de vie de fluorescence mesurées sont reportés dans le tableau IV.B.1.

Afin de comparer les probabilités des transitions 5d \rightarrow 4f, des spectres d'émission stimulée ont été étalonnés en section efficace d'émission stimulée en utilisant la méthode de Führtbauer-Ladenburg (voir § II.B.2.b). Ne connaissant pas l'indice de réfraction de $KMgF_3$, le spectre de section efficace d'émission stimulée de $KMgF_3:Ce^{3+}$ a été calculé en supposant un indice de réfraction sensiblement égal à celui de MgF_2 , c'est à dire $n = 1.46$. D'autre part,

le rendement quantique de fluorescence a été supposé égal à 1, comme dans le cas de $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ ou $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. Certaines valeurs de durée de vie de fluorescence étant relativement faibles, cette hypothèse n'est peut être pas vérifiée pour tous les matériaux d'où une surestimation probable des sections efficaces d'émission stimulée.

Matériau	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Domaines d'émission (nm)	Largeur (cm^{-1}) $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$	Durées de vie (ns)
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$	288 ou 290	315 – 440	9020	39
$(\text{Y/Lu})\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$	315	325 – 380	4450	23
$\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$	213	250 – 305	7210	20
$\text{KYF}_4:\text{Ce}^{3+}$	266	305 – 390	7150	42
	315	305 – 500	12790	49
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$	355	350 – 430	5320	32

Tableau IV.B.1 : Domaines d'émission et durées de vie dans les matériaux dopés Ce^{3+}

Les spectres d'émission stimulée de l'ion Ce^{3+} dans les matériaux étudiés dans ce chapitre sont présentés sur les figures IV.B.1 et IV.B.2.

Nous pouvons remarquer que les différents domaines en émission s'étendent sur une importante plage spectrale correspondant au proche UV et au visible. Nous pouvons noter que le matériau $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ est particulièrement intéressant car son domaine d'émission s'étend jusqu'à 250 nm et est donc complémentaire de celui obtenu avec le $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ ou le $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$. Les autres matériaux sont également très intéressants car leurs spectres d'émissions couvrent le domaine proche UV et même le domaine violet/bleu.

Les matériaux qui possèdent les domaines d'émission les plus larges (en énergie) sont les trois matrices cristallines qui contiennent l'ion K^+ . Cette largeur importante est probablement une conséquence du caractère multisite des transitions optiques dans le cas des matrices KYF_4 et KMgF_3 (voir respectivement [Yamaguchi, 1993] et [Francini, 1997]). Concernant KY_3F_{10} , un seul site a été observé pour l'ion Pr^{3+} [Wells, 2000] et la largeur spectrale importante de l'émission $5d \rightarrow 4f$ n'a pas encore été expliquée clairement. Dans le cas de $\text{KYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, l'aspect multisite du matériau est clairement mis en évidence avec deux spectres différents selon la longueur d'onde d'excitation (figure IV.B.2 (a)).

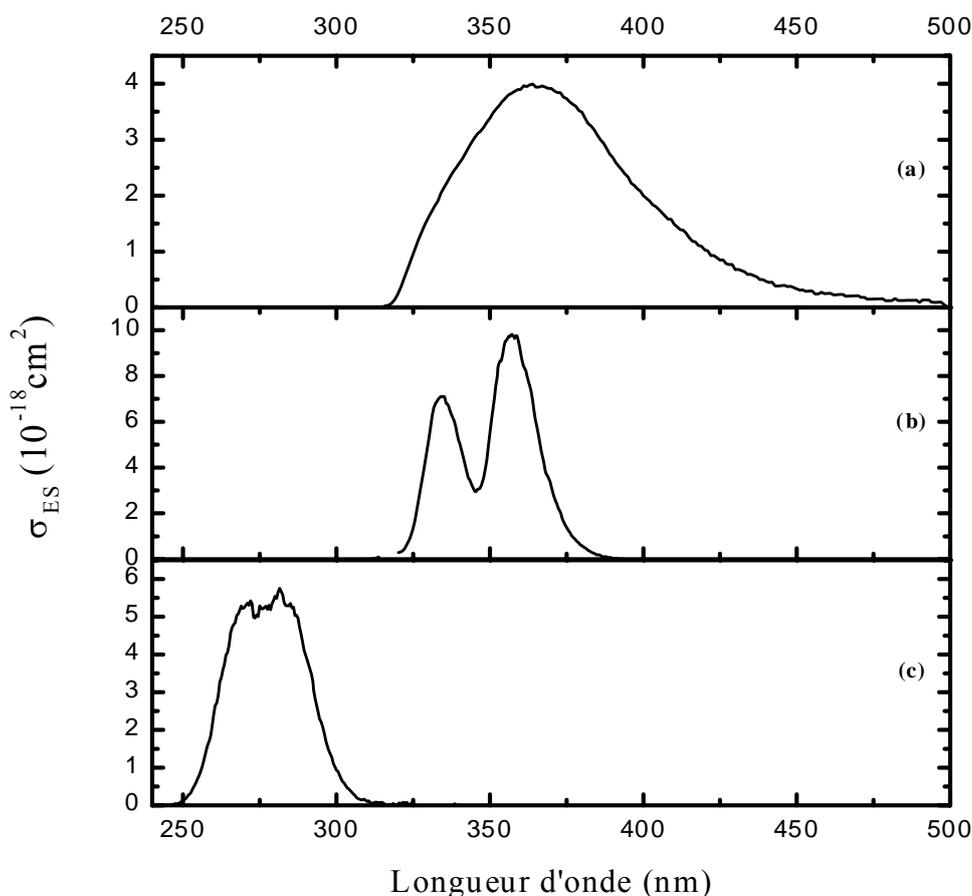


Figure IV.B.1 : Spectres d'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} dans (a) KY_3F_{10} , (b) YPO_4 et (c) $KMgF_3$

Pour chaque matériau, exception faite de $YPO_4:Ce^{3+}$, les sections efficaces d'émission stimulée maximales sont très proches puisque comprises entre $3 \cdot 10^{-18}$ et $5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ à température ambiante. Dans le cas de $YPO_4:Ce^{3+}$, les sections efficaces d'émission stimulée correspondant aux maxima des deux bandes situées à 334 et 357 nm sont respectivement de $7.1 \cdot 10^{-18}$ et $9.8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Ces valeurs sont très élevées (et même supérieures à celles du Ce^{3+} dans LLF) et s'expliquent par la faible durée de vie de fluorescence et la largeur réduite du domaine d'émission. Il est toutefois à noter que, dans ce dernier cas, il est possible que le rendement quantique soit plus faible que $\eta = 1$, de sorte que la section efficace d'émission stimulée calculée peut être surestimée.

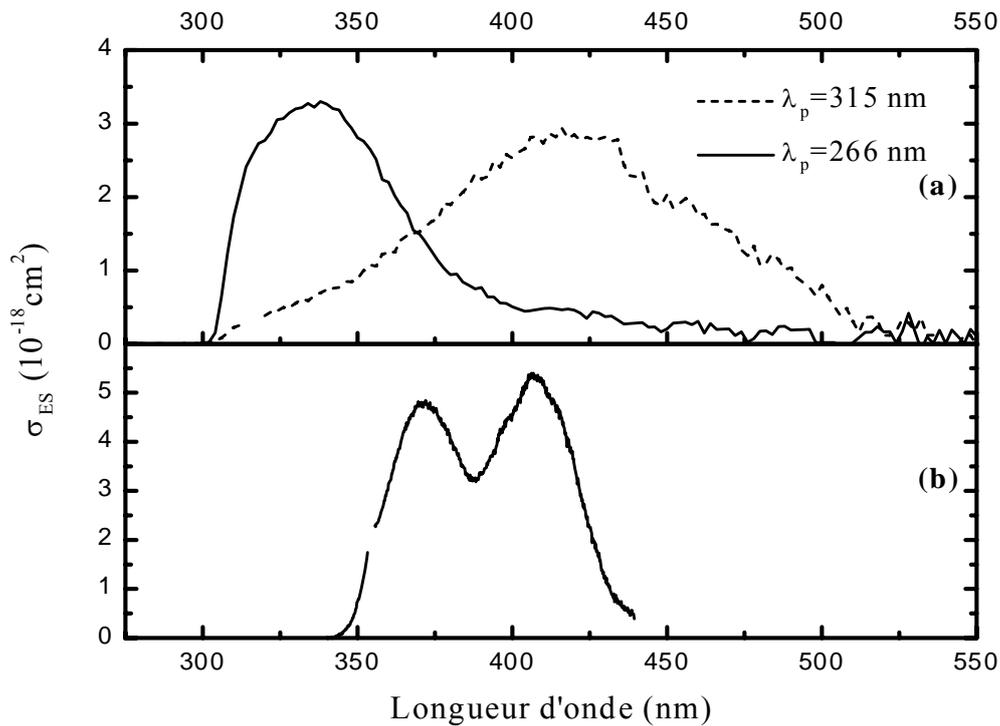


Figure IV.B.2 : Spectres d'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} dans (a) KYF_4 et (b) Cs_2NaYCl_6

B.2. Pompage par étapes des matériaux dopés Pr^{3+}

B.2.a. Choix des longueurs d'onde d'excitation

Bien qu'un pompage direct grâce à un laser $YAG:Nd^{3+}$ quintuplé en fréquence soit possible pour l'ensemble des matériaux étudiés, nous allons nous intéresser à une alternative possible consistant à utiliser un processus de pompage par étapes.

Nous avons sélectionné pour cette étude 5 matériaux dopés Pr^{3+} . Les 3 premiers matériaux correspondent à ceux étudiés au chapitre III ($LiYF_4$, KY_3F_{10} et YPO_4) et dont nous connaissons déjà les spectres d'AEE depuis les niveaux d'énergie ($^3P_1 + ^1I_6$) et 1D_2 . Nous avons également choisi $KYF_4:Pr^{3+}$ pour son caractère multisite. Les spectres d'AEE enregistrés à partir des niveaux d'énergie ($^3P_1 + ^1I_6$) ont été enregistrés par la méthode décrite au chapitre III afin de prévoir les longueurs d'onde les plus adaptées pour optimiser l'efficacité de la seconde étape (figure IV.B.3).

Dans le cas de l'elpasolite Cs_2NaYCl_6 , les premiers niveaux de la configuration $4f5d$ sont suffisamment proches des niveaux métastables ($^3P_J + ^1I_6$) pour que le même type de photon (même longueur d'onde) puisse être utilisé pour effectuer les deux étapes. Ce mécanisme d'up-conversion par absorption à deux photons a également été mis en évidence dans le matériau $YAG:Pr^{3+}$ où le champ cristallin est également très important [Bin Qing Xie, 1993]. L'enregistrement d'un spectre d'excitation à deux photons dans le domaine 420 - 510 nm a permis de montrer que plusieurs longueurs d'onde correspondant à des niveaux d'énergie 3P_J ou 1I_6 permettaient également l'excitation des niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$.

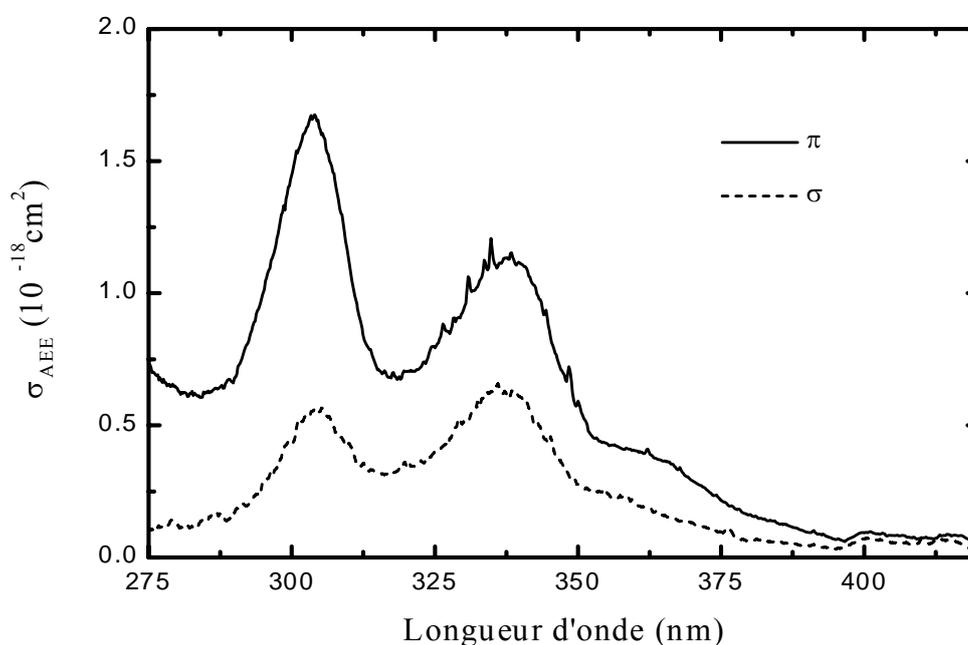


Figure IV.B.3 : Spectre d'AEE à température ambiante depuis les niveaux ($^3P_J + ^1I_6$) dans $KYF_4:Pr^{3+}$

Le tableau IV.B.2 regroupe les longueurs d'onde optimales pour la seconde étape du pompage de l'ion Pr^{3+} . Ces longueurs d'onde ont été déterminées à partir des spectres d'AEE depuis les niveaux ($^3P_J + ^1I_6$) et 1D_2 en recherchant les maxima des bandes d'absorption pour lesquels la section efficace d'AEE est supérieure à $0.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Il faut signaler qu'au moment de cette étude, la seule source émettant dans l'UV dont nous disposions était l'harmonique 3 du laser $YAG:Nd^{3+}$ à $\lambda = 355 \text{ nm}$. Malheureusement,

cette longueur d'onde n'est pas réellement adaptée pour une seconde étape efficace dans aucun des matériaux étudiés. Cependant, pour LiYF_4 , KY_3F_{10} et KYF_4 , cette longueur d'onde correspond à une section efficace d'AEE proche de $0.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ depuis les niveaux d'énergie ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$) si l'on choisit la polarisation la plus adaptée et cette valeur de section efficace était suffisamment élevée pour permettre d'enregistrer les spectres d'émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ après un pompage par étapes. Comme lors de l'enregistrement des spectres d'AEE, la première étape du processus d'excitation utilise l'OPO décrit au chapitre III. A noter que, le rayonnement à $\lambda = 355 \text{ nm}$ utilisé étant le résidu du faisceau de pompe de l'OPO, il a été nécessaire de le retarder de quelques nanosecondes en introduisant un trajet optique supplémentaire.

Matériau	Polarisation	Longueurs d'onde d'excitation optimales pour la seconde étape (nm)	
		depuis $^1\text{D}_2$	depuis ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$)
$\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$	(π)	275	364 312 289
	(σ)	265 249	368 288
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$	-	-	375 334 294
$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$	(π)	363 331 278 ≈ 252	409 ≈ 265
	(σ)	362 327 298 ≈ 251	403 280 265
$\text{KYF}_4:\text{Pr}^{3+}$	(π)	-	338 304
	(σ)	-	336 304

Tableau IV.B.2 : Longueurs d'onde d'excitation optimales pour la seconde étape du processus de pompage étape par étape de l'ion Pr^{3+}

B.2.b. Résultats expérimentaux

Le tableau IV.B.3 donne les longueurs d'onde d'excitation, le niveau métastable intermédiaire utilisé pour le pompage par étapes ainsi que les différents domaines d'émission et les durées de vie de fluorescence mesurées de l'ion Pr^{3+} . Comme dans le cas de l'ion Ce^{3+} , les spectres d'émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ ont été étalonnés en section efficace d'émission stimulée en supposant un rendement quantique égal à 1.

Matériau	Longueurs d'onde d'excitation	Domaines d'émission (nm)	Largeur (cm^{-1}) $\pm 300 cm^{-1}$	Durées de vie (ns)
Li(Y/Lu)F₄:Pr³⁺	480 nm (³ P ₀) + 355 nm	216 – 265	8560	28
KY₃F₁₀:Pr³⁺	480 nm (³ P ₀) + 355 nm	225 – 335	14590	26
YPO₄:Pr³⁺	595 nm (¹ D ₂) + 355 nm	260 – 330	8160	17
KYF₄:Pr³⁺	477 nm (³ P ₀) + 355 nm	230 – 285	8390	25
Cs₂NaYCl₆:Pr³⁺	480 nm (³ P ₀) $\times 2$	260 – 330	8160	20

Tableau IV.B.3 : Domaines d'émission et durées de vie dans les matériaux dopés Pr^{3+}

Les spectres d'émission en lumière non polarisée des 5 matériaux étudiés sont représentés sur les figures IV.B.4 et IV.B.5. Ces différents matériaux sont potentiellement très intéressants car leurs domaines d'émission entre 220 et 280 nm correspondent à un domaine spectral où il n'existe actuellement aucune source UV accordable tout-solide. Pour l'ensemble des matériaux étudiés - exception faite de KY_3F_{10} -, la largeur totale de la bande d'émission est pratiquement constante et correspond à une largeur spectrale $\Delta\nu = 8100$ à $8500 cm^{-1}$ (voir tableau IV.B.3). En particulier, le caractère multisite de la matrice KYF_4 ne transparait pas si on considère le spectre en émission des transitions interconfigurationnelles $4f5d \rightarrow 4f^2$ de l'ion Pr^{3+} . Par contre, le spectre en émission de l'ion Pr^{3+} dans KY_3F_{10} apparaît, d'une part, extrêmement étendu ($\Delta\nu = 14590 cm^{-1}$) et, d'autre part, très peu structuré par rapport aux autres spectres d'émission. A noter que ces caractéristiques avaient déjà été observées dans le cas de $KY_3F_{10}:Ce^{3+}$.

Les quatre bandes d'émission correspondant aux transitions du niveau $4f5d$ émetteur vers les niveaux 3H_4 , 3H_5 , (${}^3H_6 + {}^3F_2$) et ${}^3F_{3,4}$ ne peuvent être distinguées que pour les matrices $LiYF_4$, YPO_4 et Cs_2NaYCl_6 . Les spectres d'émission dans les matrices KYF_4 et KY_3F_{10} ne sont pas assez structurés pour que l'on puisse attribuer aux deux bandes observées des transitions particulières. Cette absence de structure dans le spectre d'émission peut s'expliquer partiellement par un couplage électron-phonon plus élevé qui entraîne un élargissement plus important des bandes vibroniques.

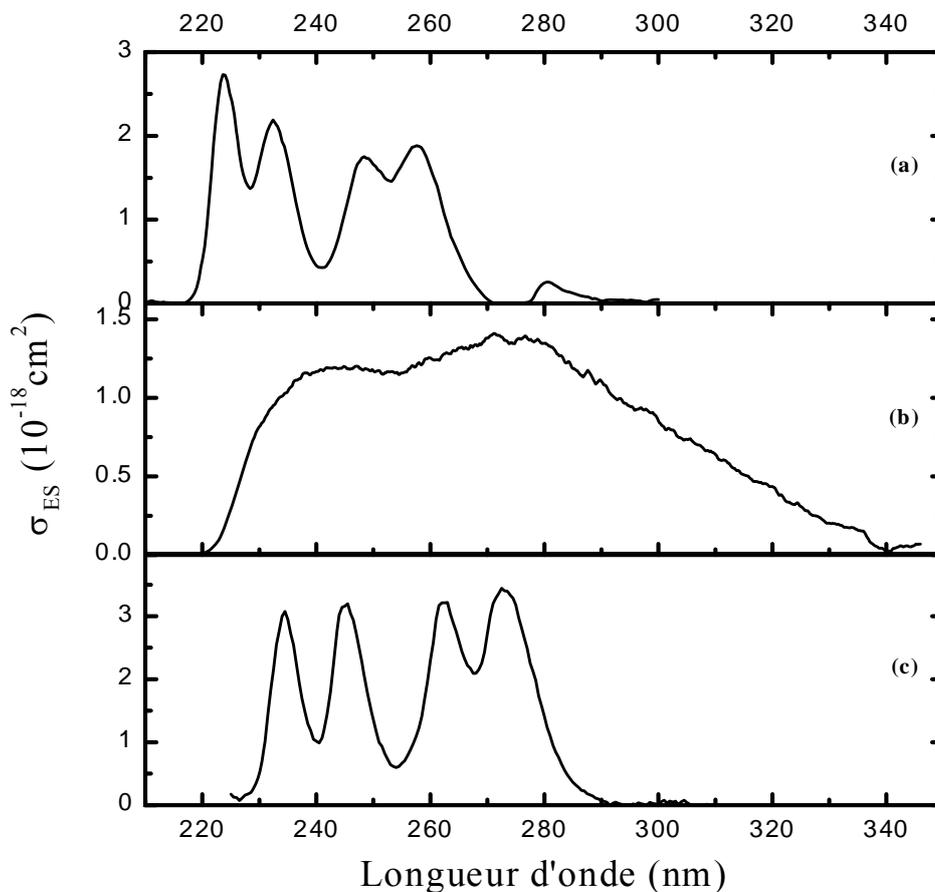


Figure IV.B.4 : Spectres d'émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ de l'ion Pr^{3+} dans (a) $LiYF_4$, (b) KY_3F_{10} et (c) YPO_4

Les sections efficaces d'émission stimulée de l'ion Pr^{3+} correspondant aux pics des bandes d'émission sont comprises entre $2 \cdot 10^{-18}$ et $4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ selon la durée de vie du niveau émetteur. Ces sections efficaces sont néanmoins plus faibles dans le cas de KY_3F_{10} en raison de l'élargissement important du domaine d'émission.

Il est difficile d'estimer quantitativement l'efficacité du processus de pompage par étapes en effectuant des mesures de rendement quantique d'excitation. En effet, ces mesures de rendement quantique sont déjà très difficiles à réaliser dans le cas d'un pompage direct et deviennent très aléatoires pour un pompage à deux étapes. Cependant, nous pouvons signaler que, dans des conditions expérimentales de détection équivalentes, les signaux de fluorescence observés après un pompage par étapes semblaient très faibles par rapport à ceux observés après une excitation directe des niveaux d'énergie 4f5d, même si certains réglages tels que le recouvrement spatial des faisceaux ou le délai entre les impulsions de pompe et de sonde n'ont pas été totalement optimisés.

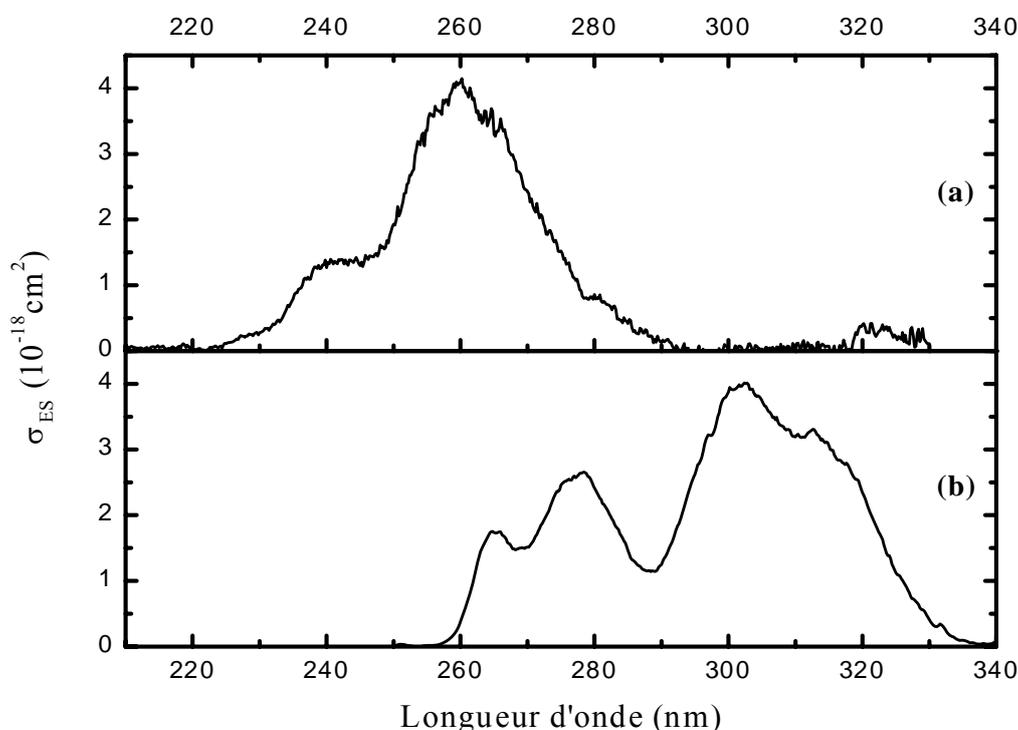


Figure IV.B.5 : Spectres d'émission $4f5d \rightarrow 4f^2$ de l'ion Pr^{3+} dans KYF_4 (a) et Cs_2NaYCl_6 (b)

B.2.c. Evaluation théorique des rendements de pompage

Connaissant les sections efficaces d'absorption des deux étapes du processus de pompage, il est possible d'évaluer numériquement son efficacité en fonction de différents paramètres comme les fluences de pompage et les longueurs d'onde d'excitation. La représentation

schématique de la figure IV.B.6 décrit les différents processus d'absorption et d'émission et les paramètres utilisés dans la modélisation.

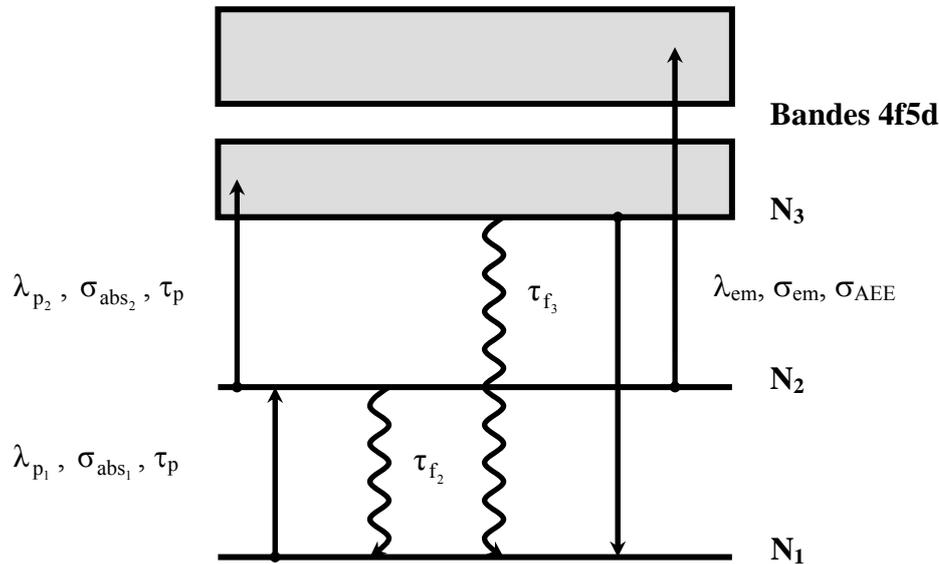


Figure IV.B.6 : Représentation schématique des processus d'absorption et d'émission pris en compte dans la modélisation

Dans ce modèle, nous considérons deux impulsions de pompage successives pour assurer les étapes (1) et (2) du processus de pompage représenté sur la figure IV.B.6. Les énergies respectives des impulsions (1) et (2) sont notées E_1 et E_2 . Les deux impulsions sont décrites par une forme temporelle gaussienne de largeur à mi-hauteur $\tau_p = 5$ ns et sont décalées temporellement par un délai de $\Delta t = 6$ ns. Pour simplifier le modèle, on suppose que les impulsions de pompage sont caractérisées par une distribution spatiale cylindrique, homogène de section S et on néglige les effets de divergence dans le cristal dopé.

Les deux impulsions sont modélisées par des flux de photons $\phi_1(t)$ et $\phi_2(t)$ avec des formes temporelles gaussiennes :

$$\Phi_1(t) = \frac{E_1 \lambda_{p_1}}{h c S} \frac{2}{\tau_p} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2 \cdot t^2}{\tau_p^2}\right) \quad \text{IV - 1}$$

$$\Phi_2(t) = \frac{E_2 \lambda_{p_2}}{h c S} \frac{2}{\tau_p} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2 \cdot (t - \Delta t)^2}{\tau_p^2}\right) \quad \text{IV - 2}$$

Dans cette simulation, le milieu est considéré comme spatialement homogène et les différentes densités de population sont donc également considérées comme étant homogènes. L'évolution des densités de population $N_1(t)$, $N_2(t)$ et $N_3(t)$ au cours du temps se calcule en résolvant numériquement le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_2}{\tau_{f_2}} \beta_{21} + \frac{N_3}{\tau_{f_3}} \beta_{31} - \frac{\Phi_1(t)}{e} [1 - \exp(-\sigma_{abs_1}(\lambda_{p_1}) \cdot N_1 \cdot e)]$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{f_2}} + \frac{\Phi_1(t)}{e} [1 - \exp(-\sigma_{abs_1}(\lambda_{p_1}) \cdot N_1 \cdot e)] - \frac{\Phi_2(t)}{e} [1 - \exp(-\sigma_{abs_2}(\lambda_{p_2}) \cdot N_2 \cdot e)] \quad \text{IV - 3}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -\frac{N_3}{\tau_{f_3}} + \frac{\Phi_2(t)}{e} [1 - \exp(-\sigma_{abs_2}(\lambda_{p_2}) \cdot N_2 \cdot e)]$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Les facteurs de branchement pour l'émission depuis 3P_0 et $4f5d$ vers le niveau fondamental sont supposés égaux à 1 dans la simulation. En fait, ils sont probablement inférieurs à 1 mais la variation de population du niveau fondamental étant très faible, l'influence de cette approximation est très négligeable. Enfin, le gain à faible signal a été calculé à l'instant t , correspondant au maximum de population dans le niveau émetteur $4f5d$, en utilisant la relation habituelle :

$$G = \exp [(\sigma_{em}(\lambda_{em}) \cdot N_3 - \sigma_{AEE}(\lambda_{em}) \cdot N_2) \cdot e] \quad \text{IV - 4}$$

où σ_{AEE} est la section efficace depuis les niveaux d'énergie ($^3P_J + ^1I_6$) vers les bandes $4f5d$ à la longueur d'onde λ_{em} .

Compte tenu du caractère non-linéaire du processus de pompage à deux étapes, le rendement de pompage η_p est calculé comme le rapport entre l'énergie stockée dans le niveau émetteur $4f5d$ divisé par la somme des énergies incidentes E_1 et E_2 :

$$\eta_p = \frac{N_3^{\max} h c S e}{\lambda_{em} (E_1 + E_2)}$$

IV - 5

Le calcul montre que la population N_3 atteint sa valeur maximale 10 ns après la première impulsion de pompage. Effectivement, si on représente les impulsions sur un chronogramme, cette valeur doit correspondre à la fin de la seconde impulsion soit environ $\Delta t + \frac{\tau_p}{2}$, c'est à dire 9 ns.

Les calculs ont été effectués pour une concentration en ions Pr^{3+} égale à $7 \cdot 10^{19}$ ions/cm³, ce qui correspond en fait à la valeur moyenne des concentrations obtenues après analyse des matériaux synthétisés au laboratoire lorsque la concentration nominale était égale à 1 %. Nous avons également supposé un milieu avec une épaisseur $e = 5$ mm, ce qui permet une absorption moyenne de la première impulsion proche de 70 %.

Le tableau IV.B.4 présente les résultats obtenus pour les trois matériaux pour lesquels les sections efficaces d'AEE vers les niveaux d'énergie de la configuration 4f5d sont connues. Nous avons choisi comme niveaux intermédiaires les niveaux ($^3P_J + ^1I_6$) car ils correspondent à des sections efficaces d'absorption depuis le niveau fondamental plus importantes par rapport au niveau 1D_2 . La longueur d'onde d'excitation pour la seconde étape est soit $\lambda = 355$ nm soit une longueur d'onde correspondant à un maximum du spectre d'AEE. Les calculs ont été effectués pour deux valeurs des fluences de pompage ($J_1 = J_2$) : 0.5 et 1 J/cm². En terme d'énergie et de section de faisceau, ces fluences correspondent respectivement à des énergies de 1 et 2 mJ focalisées sur un diamètre de 500 μm .

Contrairement à ce que l'on pourrait penser en considérant les sections efficaces d'absorption des deux transitions du processus de pompage, c'est la seconde étape qui limite le rendement global du pompage. En fait, la section efficace d'absorption élevée de la seconde étape ne compense que partiellement la faible population dans le niveau intermédiaire. L'utilisation d'un rayonnement avec une longueur d'onde plus adaptée pour la seconde étape permet une certaine amélioration mais nous pouvons voir que le rendement global η_p reste toujours inférieur à 40 % pour une fluence de pompage de 1 J/cm².

A noter que la longueur d'onde d'émission a été choisie de manière à éviter une réabsorption trop importante par AEE depuis les niveaux d'énergie excités ($^3P_J + ^1I_6$) qui ne sont pas complètement dépeuplés après le passage de la seconde impulsion.

Si les résultats du calcul numérique montrent que les rendements de pompage sont très proches pour les trois matériaux, les gains à faible signal sont beaucoup plus élevés dans le cas de KYF₄:Pr³⁺, ce qui s'explique par une section efficace d'émission stimulée plus élevée que pour les autres matériaux.

Nous avons donc démontré par simulation qu'un pompage par étapes est théoriquement réalisable et que son efficacité est suffisamment élevée pour permettre des valeurs de gain supérieures à 10 si l'on dispose des sources de pompage aux longueurs d'onde appropriées. Toutefois, le rendement de pompage plus faible que pour un pompage direct et la nécessité d'utiliser deux sources laser, une émettant dans le bleu et l'autre dans l'UV, rendent le processus difficile à mettre en œuvre. Cependant, dans le cas où un matériau posséderait l'avantage de présenter une section efficace d'absorption importante à $\lambda = 355$ nm, il suffirait alors d'utiliser un OPO et le résidu du laser de pompe à $\lambda = 355$ nm.

Des mesures expérimentales de gain après un pompage par étapes n'ont pas pu être réalisées car l'utilisation simultanée de trois sources laser est difficile à mettre en œuvre. Outre le problème de synchronisation des trois impulsions laser, la principale difficulté provient du recouvrement des trois faisceaux, surtout dans un échantillon de plusieurs millimètres. Des mesures de gain dans les matériaux dopés Pr³⁺ seront par contre effectuées après un pompage direct à 213 nm avec l'harmonique 5 d'un laser YAG:Nd³⁺ (voir § IV.E).

Matériau	Fluences de pompage (J/cm ²)	λ_{p1} (nm)	λ_{p2} (nm)	λ_{em} (nm)	σ_{abs1} (10 ⁻²⁰ cm ²)	σ_{abs2} (10 ⁻¹⁸ cm ²)	σ_{em} (10 ⁻¹⁸ cm ²)	η_p	σ_{AEE} (10 ⁻¹⁸ cm ²)	Gain
KY₃F₁₀:Pr³⁺	0.5	446	355	275	3.7	0.3	1.38	10.2 %	0.144	1.11
	1.0		374					17.0 %		1.64
	0.5							23.7 %		1.48
	1.0		33.0 %					3.27		
LiYF₄:Pr³⁺	0.5	480	355	254	4.8	0.47	1.67	17.1 %	0.22	1.27
	1.0		312					26.5 %		2.67
	0.5							26.6 %		1.64
	1.0		35.8 %					4.39		
KYF₄:Pr³⁺	0.5	446	355	260	3.7	0.43	4.1	15.1 %	0.1	2.11
	1.0		304					23.9 %		11.7
	0.5							30.0 %		4.81
	1.0		38.5 %					58.6		

Tableau IV.B.4 : Rendements et valeurs de gain calculés pour un pompage par étapes dans les matériaux dopés Pr³⁺

l'espace, la probabilité de ce transfert dépend de la longueur du parcours au cours duquel le photon émis peut être réabsorbé. Le transfert d'énergie non radiatif intervient lorsque deux ions sont suffisamment proches pour qu'une interaction électrostatique ait lieu. Si les diagrammes en énergie des ions A et D sont caractérisés par un écart en énergie identique entre les niveaux de départ et d'arrivée lors du transfert, ce transfert est dit résonnant. Au contraire, dans le cas d'un transfert d'énergie non résonnant, il existe un écart en énergie qui nécessite que des phonons soient simultanément échangés avec la matrice d'accueil. Expérimentalement, deux critères permettent de distinguer les transferts radiatifs des transferts non-radiatifs. Dans le cas du transfert radiatif, d'une part, le spectre d'émission de l'ion D est modifié par la présence de l'ion A à cause de la réabsorption des photons émis et d'autre part, la durée de vie de fluorescence du donneur est indépendante de la concentration en ions accepteurs.

Enfin, pour chaque transfert d'énergie considéré, deux cas peuvent être distingués selon que l'ion accepteur est dans son état fondamental ou dans un état excité.

C.1.a. Approche microscopique

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons seulement au transfert non-radiatif résonnant qui est à priori le plus simple à modéliser dans le cas du codopage ($\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$).

A l'échelle microscopique, ce type de transfert d'énergie a été étudié de manière théorique pour la première fois par Förster [1948]. Dans le cas d'un transfert non-radiatif, l'hamiltonien d'interaction coulombienne peut être développé en série de Taylor en fonction de la distance R entre les ions D et A. Cependant, Förster a montré que le terme prépondérant correspond à l'interaction dipôle-dipôle, proportionnel à $\frac{1}{R^3}$. On obtient, après calcul, l'expression de la probabilité de transfert non-radiatif microscopique entre deux ions D et A [Henderson, 1989] :

$$P_{DA} = \frac{1}{R^6} \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{\text{em}}(\lambda) \cdot \sigma_A^{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad \text{IV - 6}$$

où $\sigma_D^{\text{em}}(\lambda)$ est la section efficace d'émission stimulée du sensibilisateur,

$\sigma_A^{\text{abs}}(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de l'activateur.

A noter que les sections efficaces se rapportent dans cette expression à des transitions dipolaires électriques. Les transitions dipolaires magnétiques étant interdites dans le cas des transitions interconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f5d$, cette condition est bien vérifiée.

La probabilité P_{DA} peut également être exprimée en fonction d'un microparamètre C_{DA} sous la forme :

$$P_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} \quad \text{IV - 7}$$

avec
$$C_{DA} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \cdot \sigma_A^{abs}(\lambda) d\lambda . \quad \text{IV - 8}$$

On peut également définir un rayon critique R_{DA} qui représente la distance entre le donneur D et l'accepteur A pour laquelle la probabilité P_{DA} est égale à la probabilité d'émission spontanée $\frac{1}{\tau_s}$ de l'ion donneur. On obtient alors :

$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{R_{DA}}{R^6} \right)^6 \quad \text{IV - 9}$$

soit
$$R_{DA}^6 = \tau_s \cdot C_{DA} \quad \text{IV - 10}$$

C.1.b. Approche macroscopique

Jusqu'à présent, la probabilité de transfert a été calculée dans le cas de deux ions séparés par une distance R. On s'intéresse maintenant au phénomène de transfert d'énergie à l'échelle macroscopique, c'est à dire moyenné sur un très grand nombre de paires D-A, ce qui est effectivement le cas lorsque l'on effectue des mesures. Il faut alors considérer une répartition statistique sur l'ensemble des ions donneurs et des ions accepteurs. La probabilité moyenne du transfert W_{DA} peut alors se calculer en effectuant une sommation de la probabilité P_{DA} sur toutes les distances R entre les donneurs et les accepteurs. Ce calcul, qui doit prendre en compte les concentrations des ions D et A ainsi que des paramètres de maille de la matrice cristalline, est seulement réalisable numériquement en modélisant une partie infime de l'échantillon.

Cependant, si l'on suppose que le transfert d'énergie a seulement lieu entre les ions donneurs et accepteurs (en excluant le transfert donneur-donneur), une expression analytique de la probabilité de transfert peut être calculée. Pour cela, Inokuti et Hirayama [1965] ont supposé que la concentration en ions accepteurs situés dans une sphère centrée sur un ion donneur reste constante lorsque le volume de la sphère tend vers l'infini. La sommation discrète peut ainsi être remplacée par une sommation continue. La probabilité moyenne de transfert pour un ion sensibilisateur est donc :

$$W_{DA} = N_A \int_{R_{\min}}^{\infty} P_{DA}(R) \cdot 4\pi R^2 dR \quad \text{IV - 11}$$

où N_A est la densité d'ions A,
 R_{\min} la distance minimum entre deux ions D et A dans le réseau cristallin.

En réalisant un calcul correspondant à une moyenne statistique sur l'ensemble des donneurs, Inokuti et Hirayama [1965] ont également obtenu l'expression décrivant l'évolution de la luminescence des donneurs au cours du temps. Dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, on obtient :

$$I(t) = I(0) \exp \left(-\frac{t}{\tau_f} - \frac{4\pi^{\frac{3}{2}}}{3} \cdot N_A \sqrt{C_{DA} \cdot t} \right) \quad \text{IV - 12}$$

où τ_f correspond au déclin de fluorescence des donneurs en l'absence des ions accepteurs.

A partir de l'expression IV - 12, il est également possible de définir un rendement quantique de fluorescence η_f [Krasutsky, 1973] :

$$\eta_f = \frac{1}{I(0) \cdot \tau_f} \int_0^{\infty} I(t) dt \quad \text{IV - 13}$$

où τ_R est la durée de vie radiative du donneur. Nous pouvons donc définir un

rendement de transfert théorique $\eta_t^{th} = 1 - \eta_f$. En supposant $\tau_R = \tau_f$, le calcul de η_t^{th} donne :

$$\eta_t^{th} = \sqrt{\pi} \cdot x \cdot \exp(x^2) [1 - \text{erf}(x)] \quad \text{IV - 14}$$

$$\text{avec } x = \frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{3} \cdot N_A \cdot R_{DA}^3 \text{ et } \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-q) dq.$$

C.2. Résultats expérimentaux

Un transfert d'énergie efficace a été mis en évidence dans tous les matériaux codopés (Ce^{3+} , Pr^{3+}) étudiés. En effet, pour chacun de ces matériaux, il existe systématiquement un domaine de recouvrement important entre le spectre d'absorption de l'ion Ce^{3+} et le spectre d'émission de l'ion Pr^{3+} , en partie à cause de la largeur importante des transitions vibroniques interconfigurationnelles.

Dans un premier temps, le transfert d'énergie a été observé lors du pompage par étapes de l'ion Pr^{3+} dans les matériaux codopés. Afin d'améliorer la qualité des spectres d'émission, l'ion Pr^{3+} a par la suite été excité directement dans la première bande d'absorption 4f5d en utilisant un rayonnement de pompage à $\lambda = 213$ nm. A noter qu'à cette longueur d'onde, l'ion Ce^{3+} possède également une section efficace d'absorption non nulle mais au moins dix fois inférieure à celle de l'ion Pr^{3+} . Nous pouvons donc conclure que la densité d'ions Ce^{3+} portés dans l'état excité est négligeable par rapport à celle des ions Pr^{3+} . Les spectres d'émission ainsi enregistrés couvrent à la fois les domaines d'émission de l'ion Pr^{3+} et de l'ion Ce^{3+} . Les quatre matériaux codopés (Ce^{3+} , Pr^{3+}) retenus pour cette étude sont $LiYF_4$, KY_3F_{10} , KYF_4 ainsi que YPO_4 .

Le transfert d'énergie le plus efficace a été mis en évidence dans YPO_4 et nous prendrons donc ce matériau comme exemple dans la suite de ce paragraphe. La figure IV.C.2 présente le recouvrement entre le spectre d'émission de l'ion Pr^{3+} et le spectre d'absorption de l'ion Ce^{3+} ainsi que le spectre d'émission de l'ions Pr^{3+} enregistrés dans l'échantillon codopé et renormalisé par rapport à l'émission à $\lambda = 275$ nm dans un échantillon monodopé. Nous pouvons remarquer que l'émission de l'ion Pr^{3+} est sensiblement modifiée par la présence de

l'ion Ce^{3+} . Le domaine spectral où l'émission de l'ion Pr^{3+} est atténuée correspond au domaine d'absorption de l'ion Ce^{3+} , ce qui témoigne de la présence d'un transfert de type radiatif entre les deux ions. Le rapport entre la différence d'intensité intégrée et l'intensité intégrée dans l'échantillon monodopé nous permet d'évaluer le pourcentage de l'émission spontanée qui est réabsorbée par l'ion Ce^{3+} . Dans l'échantillon de YPO_4 , ce rapport est égal à 0.16 tandis qu'il ne vaut que 0.05 dans le cas de KY_3F_{10} . Cependant, ce rapport dépendant fortement de la géométrie de l'échantillon et des conditions expérimentales, il est difficile de conclure sur les différentes valeurs trouvées.

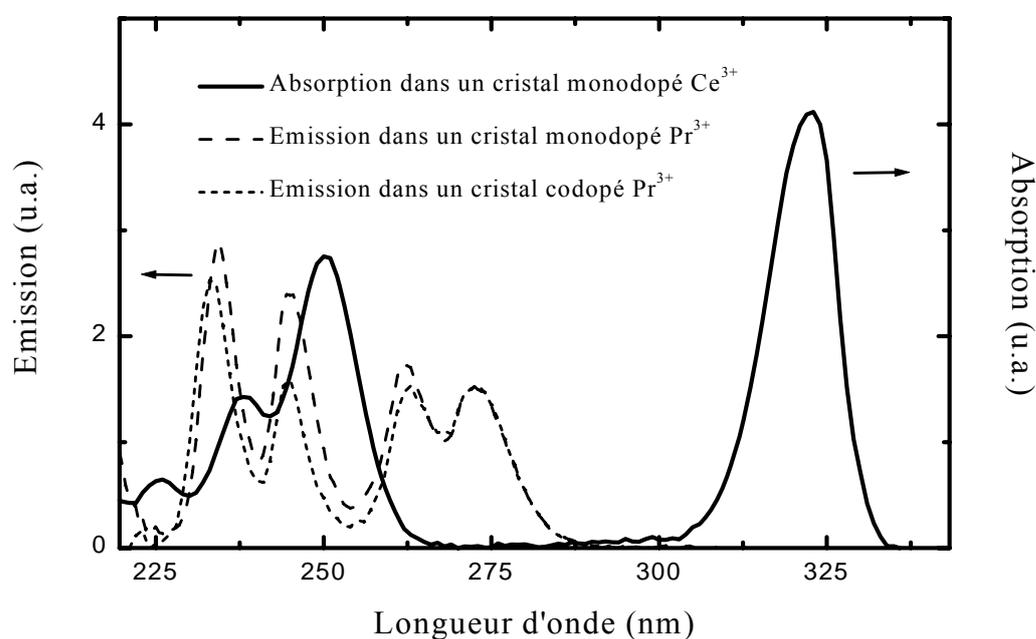


Figure IV.C.2 : Recouvrement entre le spectre d'émission de l'ion Pr^{3+} et le spectre d'absorption de l'ion Ce^{3+} dans YPO_4

La figure IV.C.3 présente l'émission des ions Pr^{3+} et Ce^{3+} lors d'un pompage à $\lambda = 213$ nm dans l'échantillon $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. Le spectre en intensité montre un important transfert que l'on peut estimer en calculant le rapport η_t^{exp} entre l'intensité de l'émission de l'ion Ce^{3+} intégrée et l'intensité intégrée sur tout le domaine d'émission du matériau. Ce rapport est par exemple égal à 0.84 dans le cas de $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$.

Les résultats concernant les autres matériaux sont reportés dans le tableau IV.C.1 du paragraphe suivant.

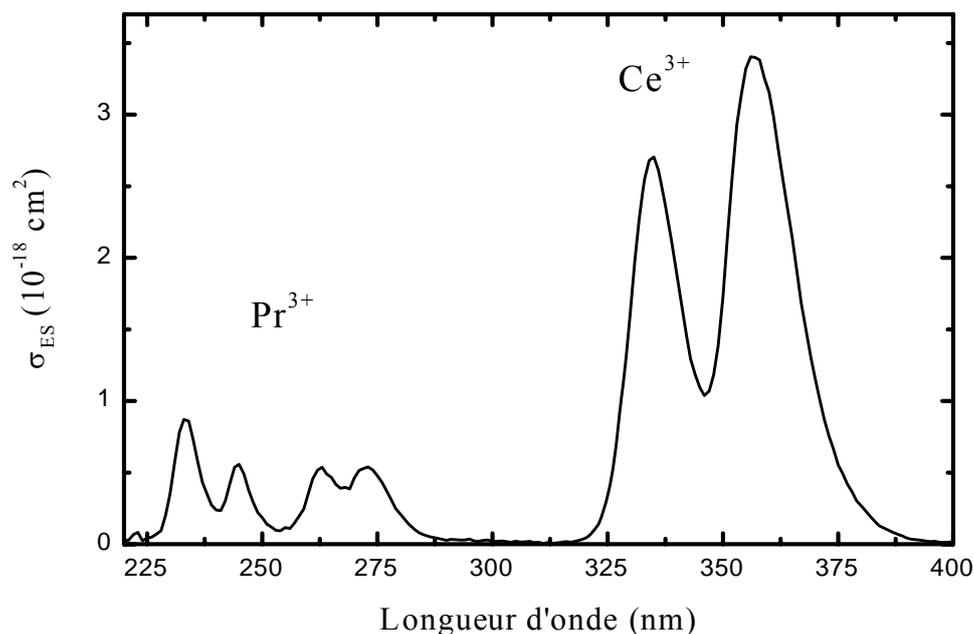


Figure IV.C.3 : Spectres d'émission 4f5d et 5d \rightarrow 4fⁿ des ions Pr^{3+} et Ce^{3+} dans $YPO_4:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ après un pompage direct de l'ion Pr^{3+}

C.3. Comparaison des rendements théoriques et expérimentaux

Alors que les rendements de transfert expérimentaux ont été calculés pour chacun des quatre matériaux étudiés, les rendements théoriques ont été évalués seulement dans $LiYF_4$ et KY_3F_{10} . En effet, le calcul du microparamètre C_{DA} puis du rendement η_t^{th} nécessite une connaissance précise des concentrations en ions donneurs et accepteurs, ce qui n'est pas le cas pour les autres matériaux.

Afin de vérifier la validité de la relation IV - 14 qui suppose une distribution aléatoire continue des ions A, nous avons également simulé le transfert de manière numérique. Le calcul consiste à reproduire virtuellement un ensemble de mailles cristallines en respectant la symétrie et les paramètres de mailles. Les ions A et D sont ensuite placés de manière aléatoire et proportionnellement aux concentrations N_A et N_D . Les probabilités de transfert P_i sont calculées pour chaque ion donneur i par sommation des probabilités P_{DA} en fonction des distances avec l'ensemble des ions accepteurs. On affecte par la suite une population à chaque ion D et l'évolution au cours du temps de chaque population est simulée à l'aide des équations

de populations habituelles auxquelles est ajouté un terme de transfert lié à la probabilité P_i . Le rendement de transfert η_t^{num} est calculé en faisant le rapport entre la population des ions accepteurs dans l'état excité après le transfert et celle des ions donneurs avant le transfert. Cette méthode présente l'avantage d'être un calcul direct qui s'affranchit des hypothèses habituellement prises lors du passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

L'ensemble des rendements de transfert calculés et expérimentaux sont reportés dans le tableau IV.C.1.

Matrice	N_A (10^{-25} cm^{-3})	C_{DA} (10^{-34} cm^6)	η_t^{th}	η_t^{num}	η_t^{exp}
LiYF₄	1.38	1.94	0.19	0.20	0.26
KY₃F₁₀	3.49	3.06	0.45	0.44	0.60
YPO₄	-	-	-	-	0.84
KYF₄	-	-	-	-	0.69

Tableau IV.C.1 : Rendements de transfert d'énergie expérimentaux et calculés dans les matériaux codopés (Pr^{3+} , Ce^{3+})

Nous pouvons remarquer que les deux méthodes pour le calcul du rendement de transfert théorique donnent des résultats quasiment identiques, ce qui prouve la validité de la relation IV-14. Dans les deux matériaux où le calcul a pu être réalisé, les rendements théoriques sont inférieurs aux rendements expérimentaux. Une des explications possibles à cette différence est la présence du transfert radiatif entre les deux ions car les calculs théoriques ne prennent pas en compte ce processus de transfert. Cependant, le rendement de transfert radiatif a été estimé à 5 % dans le cas de KY_3F_{10} et il ne peut donc pas expliquer totalement l'écart observé.

Si l'on compare maintenant les rendements de transfert dans les différents matériaux (tableau IV.C.1), on s'aperçoit qu'ils peuvent se révéler très efficaces dans certains cas (KY_3F_{10} , YPO_4 et KYF_4). Puisque le microparamètre C_{DA} et la concentration N_A sont les deux paramètres qui conditionnent l'efficacité du transfert, il n'est donc pas possible d'affirmer que YPO_4 et KYF_4 sont intrinsèquement des matrices d'accueil adaptées au transfert d'énergie entre les ions Pr^{3+} et Ce^{3+} car aucune des deux valeurs n'est connue. Au vu des résultats expérimentaux obtenus, il semble cependant raisonnable de penser qu'un rendement proche de 100 % peut être atteint après optimisation de la concentration en ions accepteurs.

D. Phénomènes de solarisation

L'effet de solarisation, nous l'avons déjà mentionné, correspond à la création de centres colorés après passage d'un électron du cortège électronique de l'ion de terre rare dans la bande de conduction du matériau suite à une excitation optique de grande énergie (voir § I.D).

D.1. Dynamique des centres colorés

L'étude de la durée de vie des absorptions transitoires dues à la solarisation permet de mettre en évidence et de caractériser les différents centres colorés présents dans les matériaux lors du pompage optique. La valeur de la durée de vie peut être estimée en enregistrant l'évolution au cours du temps de l'absorption parasite à une longueur d'onde correspondant à une bande d'absorption des centres colorés induits. Si les durées de vie diffèrent selon la nature du matériau, elles dépendent également de l'ion dopant dont les niveaux servent d'étapes intermédiaires lors du pompage à deux photons dans les bandes de conduction.

La figure IV.D.1 représente l'évolution temporelle de l'absorption parasite photo-induite à $\lambda = 470$ nm dans $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ lorsque l'on excite optiquement à $\lambda = 213$ nm. Dans cette figure, deux catégories de centres colorés peuvent être distinguées : 1) des centres colorés à durée de vie relativement brève ($\tau \approx 13$ ms) induits après une seule impulsion d'excitation, 2) des centres colorés à durée de vie beaucoup plus longue ($\tau \approx 3$ s) induits après une exposition de 15 s à une cadence de 10 Hz, soit après 150 impulsions de pompage. Cette figure montre clairement, au sein d'un même matériau, l'existence de plusieurs centres colorés de nature et de durée de vie très différentes.

Le tableau IV.D.1 contient les différentes durées de vie des centres colorés observés dans les matériaux étudiés, qu'ils soient monodopés par les ions Ce^{3+} ou Pr^{3+} ou codopés, par exemple par l'ion Yb^{3+} . Nous pouvons constater que la qualité du cristal modifie les durées de vie observées. Par exemple, en comparant un échantillon de $LLF:Ce^{3+}$ provenant de l'Université du Maine à un des échantillons fabriqué au laboratoire, la valeur de la durée de vie est supérieure d'un facteur 7. Les deux isomorphes $YLF:Ce^{3+}$ et $LLF:Ce^{3+}$ possèdent également des dynamiques différentes, ce qui montre une fois encore le rôle important de l'ion Lu^{3+} .

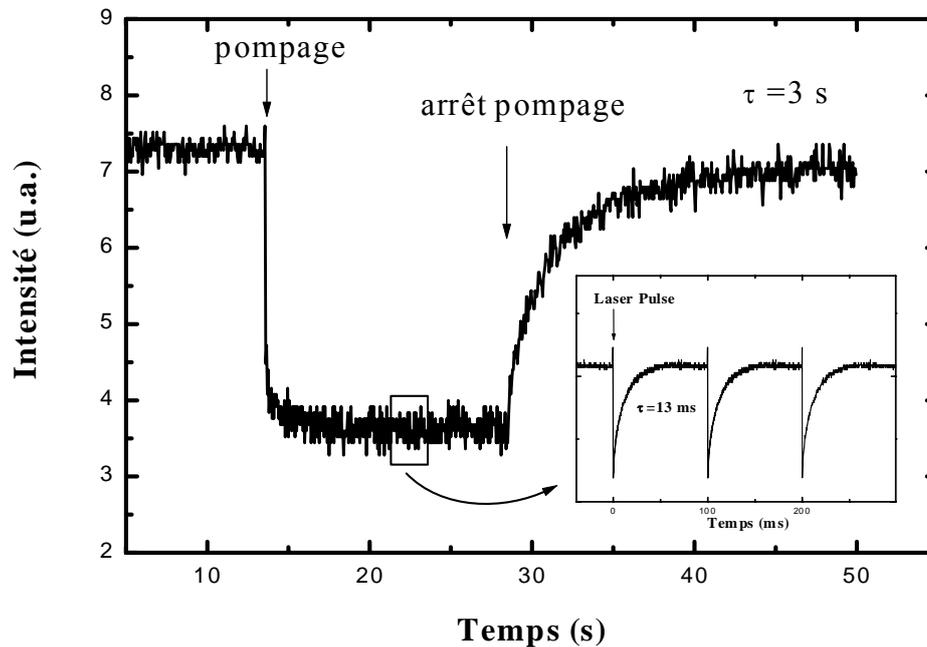


Figure IV.D.1 : Absorptions transitoires par les centres colorés à $\lambda = 470$ nm dans $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$

Dans certains matériaux, les durées de vie évoluent également avec la longueur d'onde. Cet effet est par exemple très marqué dans le cas de KYF_4 puisqu'à $\lambda = 350$ nm on observe des durées de vie $\tau = 47$ s et 14 ms, tandis qu'à $\lambda = 470$ nm, $\tau = 26$ s, 19 ms et 5 μs .

De la même façon, si on considère le cas des matériaux dopés Pr^{3+} , nous pouvons remarquer que les durées de vie des centres colorés transitoires sont toujours supérieures aux durées de vie de fluorescence du niveau émetteur 4f5d. Comme dans le cas de l'ion Ce^{3+} (voir § II.D.2), nous pouvons donc conclure que le phénomène majoritairement responsable des pertes induites par le rayonnement de pompage n'est pas l'AEE depuis les niveaux d'énergie de la configuration 4f5d vers les bandes de conduction mais simplement l'absorption par les centres colorés.

Ces différentes observations illustrent le fait que le nombre de centres colorés photo-induits différents est probablement très grand. Il s'avère donc pratiquement impossible de répertorier et de comptabiliser ces centres colorés pour en faire une étude exhaustive. Le but de ce paragraphe est plus d'illustrer quelques-unes des propriétés observées pour les différents centres colorés apparus dans les matériaux étudiés.

Matériau	λ_p (nm)	Durées de vie des centres colorés			
		ns	μ s	ms	s
LiLuF₄:Ce³⁺ ("Université du Maine")	290	50	rien	rien	> 30
LiLuF₄:Ce³⁺ ("Université de Caen")	290	350	rien	9.4	> 30
LiYF₄:Ce³⁺ ("Université du Maine")	290	230	35	rien	> 30
LiYF₄:Ce³⁺ + 1% Yb³⁺ ("Université de Caen")	290	?	rien	rien	44.4
KY₃F₁₀:Ce³⁺	288	?	rien	13.4	39
KY₃F₁₀:Ce³⁺ + 10 % Yb³⁺	288	?	rien	rien	rien
YPO₄:Ce³⁺	288	?	rien	10.3	4.6
LuPO₄:Ce³⁺	288	?	rien	10.4	4
KMgF₃:Ce³⁺	213	276	rien	5.5	rien
KYF₄:Ce³⁺	266	?	5	14-19	26-47
LiYF₄:Pr³⁺	213	30	rien	rien	rien
KY₃F₁₀:Pr³⁺	213	276	rien	13	3
KY₃F₁₀:Pr³⁺ + 10% Yb³⁺	213	168	rien	rien	> 30

Tableau IV.D.1 : Durées de vie des centres colorés induits par un rayonnement de pompage dans les matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+}

D.2. Spectres d'absorption des centres colorés

Les spectres d'absorption ont été enregistrés dans des conditions de pompage proches de celles utilisées dans une cavité laser pour atteindre le seuil d'oscillation. Nous avons utilisé deux sources de sonde : 1) une source continue - lampe Xe, P = 50 W, Osram - pour enregistrer l'absorption des centres colorés à durée de vie longue, 2) une source impulsionnelle - lampe Xe, Hamamatsu L2436 - dont le déclenchement était synchronisé sur le laser de pompe avec un délai ajustable afin d'enregistrer l'absorption des centres colorés à durée de vie courte (voir § II.D.1).

Afin de vérifier si la qualité cristalline ou la méthode de croissance pour un matériau considéré modifiait les spectres d'absorption, nous avons étudié plusieurs échantillons de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ synthétisés par la méthode Czochralski ou Bridgman et provenant de différents laboratoires. Les différents spectres montrent une structure identique, ce qui nous permet de conclure dans ce cas que les centres colorés ne sont pas dus à des impuretés mais sont bien une caractéristique de la matrice cristalline considérée. Ils sont probablement associés à un type de défaut structural bien particulier qui mériterait d'être étudié de manière plus approfondie.

Dans le cas des matériaux KYF_4 et KY_3F_{10} , nous avons également vérifié qu'un pompage par étapes de l'ion Pr^{3+} et qu'un pompage direct de l'ion Pr^{3+} ou du Ce^{3+} menaient à des spectres d'absorption quasiment identiques (voir figure IV.D.2). Le processus de pompage ne semble donc pas modifier la nature des centres colorés. Cependant, la durée de vie des centres colorés pouvant être modifiée par la nature de l'ion dopant (tableau IV.D.1) ce dernier doit donc intervenir dans la stabilité des centres colorés. Par contre, compte-tenu de la difficulté à estimer l'efficacité du pompage par étapes par rapport au pompage direct, il est difficile de comparer quantitativement la densité de centres colorés induit par les deux méthodes de pompage donc de conclure quant au rôle bénéfique du pompage par étapes pour réduire les effets de solarisation. Il faut cependant noter que l'absorption par les centres colorés reste très importante dans le cas du pompage par étapes de l'ion Pr^{3+} dans les deux matériaux considérés.

La figure IV.D.2 regroupe les spectres d'absorption par les centres colorés des matériaux $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, $(\text{Y}/\text{Lu})\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{KYF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$. Les spectres d'absorption sont tous composés d'une ou de plusieurs bandes de largeur comprise entre 6000 et 7000 cm^{-1} . Dans tous les matériaux, il existe un recouvrement important entre l'émission de l'ion Ce^{3+} et l'absorption par les centres colorés. Avec des fluences de pompage inférieures à 0.5 J/cm^2 , certaines bandes apparaissent avec des absorptions supérieures à 50 %, ce qui diminuera le gain d'une manière trop importante pour espérer un fonctionnement laser efficace. Il existe néanmoins certaines matrices où l'absorption par les centres colorés est inférieure à 5 % dans le domaine d'émission de l'ion Pr^{3+} et pour des fluences inférieures à 0.5 J/cm^2 . Il s'agit notamment du cas de $(\text{Y}/\text{Lu})\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}$ en polarisation (π). Nous pouvons également remarquer que l'état de polarisation de la sonde ne modifie pas la position des bandes d'absorption mais seulement leur intensité. L'effet de la polarisation est néanmoins très

important car un état de polarisation (π) limite fortement l'absorption par les centres colorés dans LuPO₄:Ce³⁺.

Des spectres d'absorption de centres colorés à durée de vie très courte apparaissant après un pompage à $\lambda = 213$ nm ont également été enregistrés dans LiYF₄:Pr³⁺, KY₃F₁₀:Pr³⁺ et KMgF₃:Ce³⁺ en utilisant la technique décrite au paragraphe II.D.1. Ces mesures ont été limitées en longueur d'onde à un domaine spectral situé en dehors du spectre d'émission de l'ion dopant (pour éviter d'être parasité par la fluorescence intense des matériaux). Les spectres obtenus sont reportés sur les figures IV.D.3 et IV.D.4.

On constate que les pourcentages d'absorption mis en évidence sont très importants avec des valeurs parfois supérieures à 30 % pour des fluences relativement faibles de l'ordre de 0.2 J/cm². Dans le cas de LiYF₄:Pr³⁺, les spectres présentent une anisotropie très prononcée avec une absorption inférieure à 10 % en polarisation (π) autour de 300 nm. Des mesures de gain restent néanmoins nécessaires si l'on souhaite estimer les pertes dans le domaine d'émission.

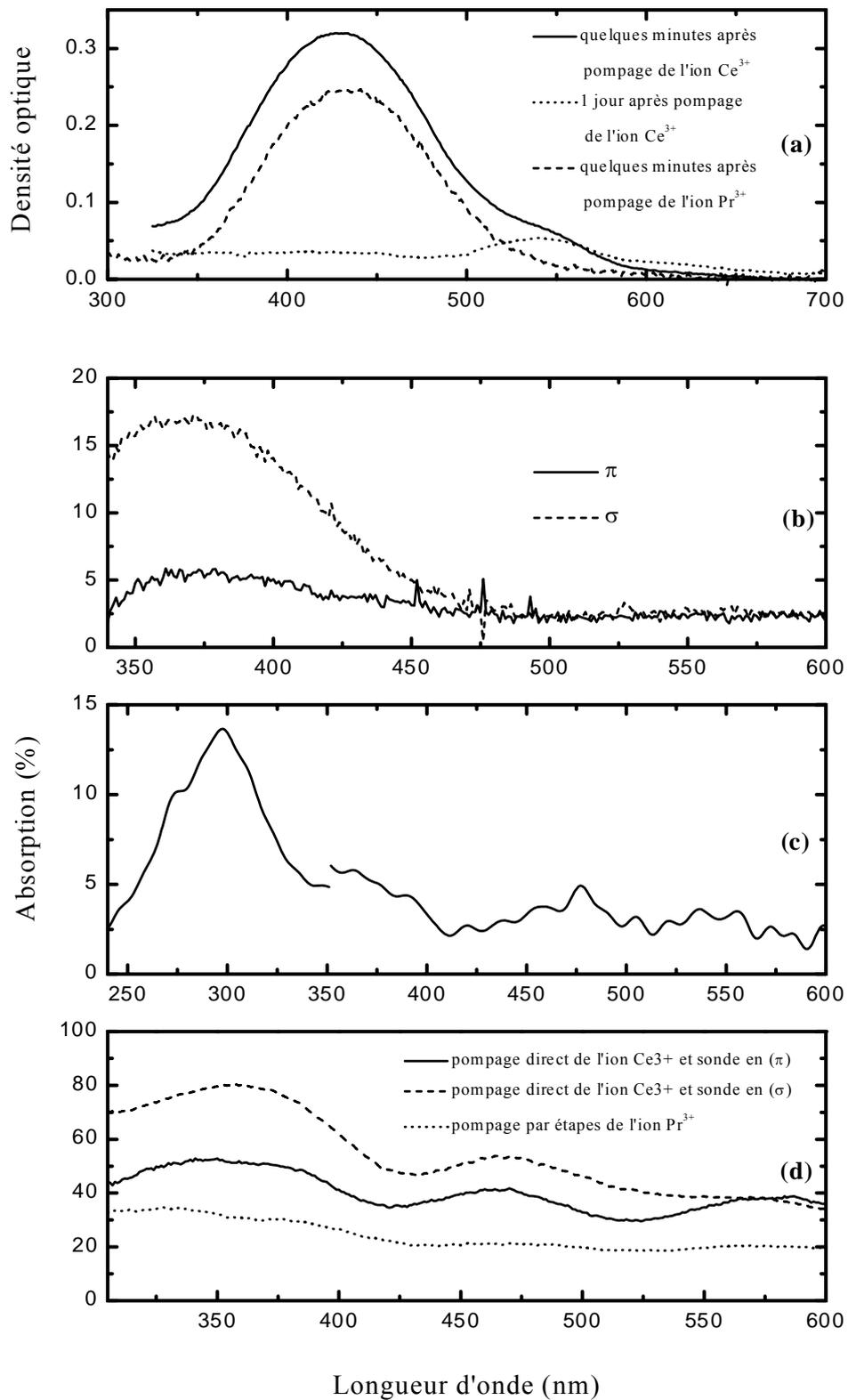


Figure IV.D.2 : Spectres d'absorption par les centres colorés à durée de vie longue dans (a) KY₃F₁₀:Ce³⁺,Pr³⁺, (b) YPO₄:Ce³⁺,Pr³⁺, (c) KMgF₃:Ce³⁺ et (d) KYF₄:Ce³⁺,Pr³⁺

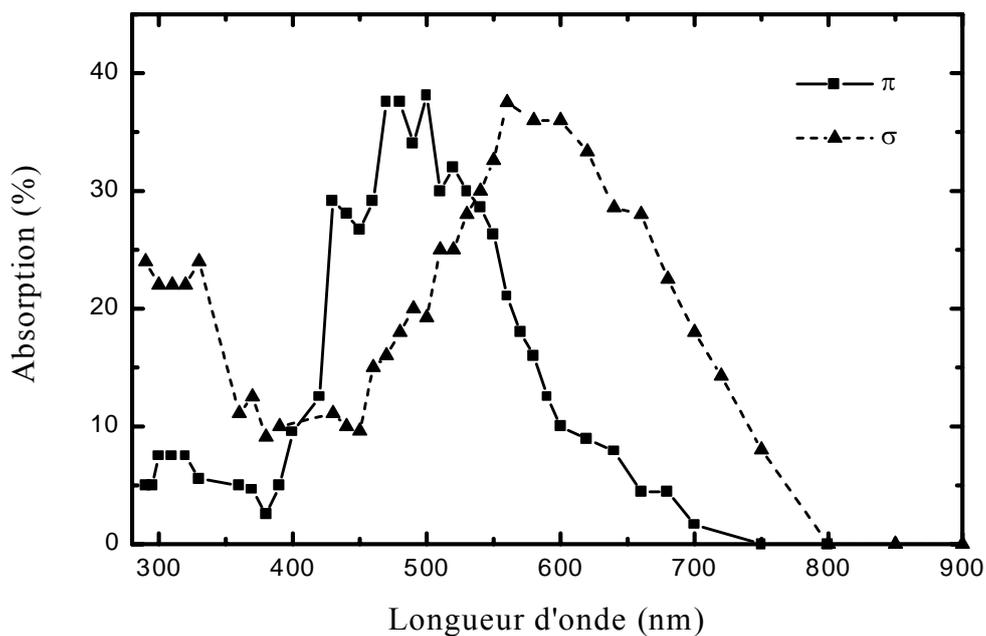


Figure IV.D.3 : Spectre d'absorption par les centres colorés à durée de vie courte dans $LiYF_4:Pr^{3+}$

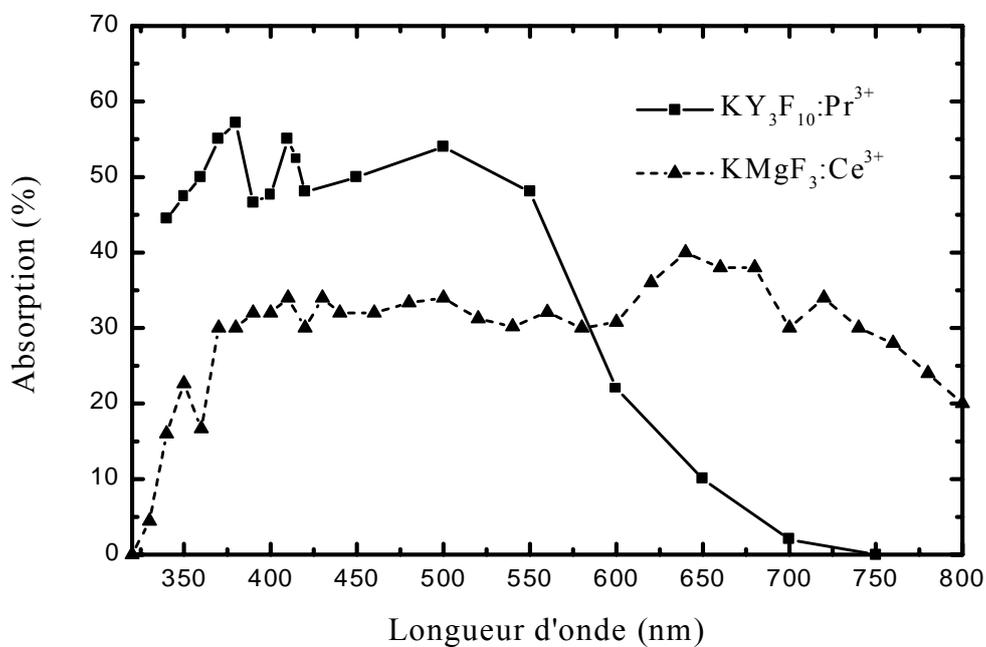


Figure IV.D.4 : Spectres d'absorption par les centres colorés à durée de vie courte dans $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ et $KMgF_3:Ce^{3+}$

D.3. Codopage avec l'ion Yb^{3+}

L'effet de l'ion Yb^{3+} sur la formation des centres colorés dans les fluorures dopés Ce^{3+} a été mis en évidence pour la première fois par Semashko et al. [2000]. Nous avons montré au paragraphe II.C.4 du chapitre II que l'ion Yb^{3+} a pour effet bénéfique de réduire l'absorption par les centres colorés transitoires, ce qui se traduit par une augmentation du gain mesuré. Nous avons choisi d'étudier l'effet de l'ion Yb^{3+} dans KY_3F_{10} car il s'agit d'une matrice d'accueil particulièrement sujette à la formation de centres colorés. Les spectres d'absorption des centres colorés transitoires à durée de vie longue enregistrés dans des échantillons monodopés Ce^{3+} et codopés (Ce^{3+} , Yb^{3+}) sont reportés sur la figure IV.D.5 (a) et ceux enregistrés dans des échantillons monodopés Pr^{3+} et codopés (Pr^{3+} , Yb^{3+}) sont reportés sur la figure IV.D.5 (b).

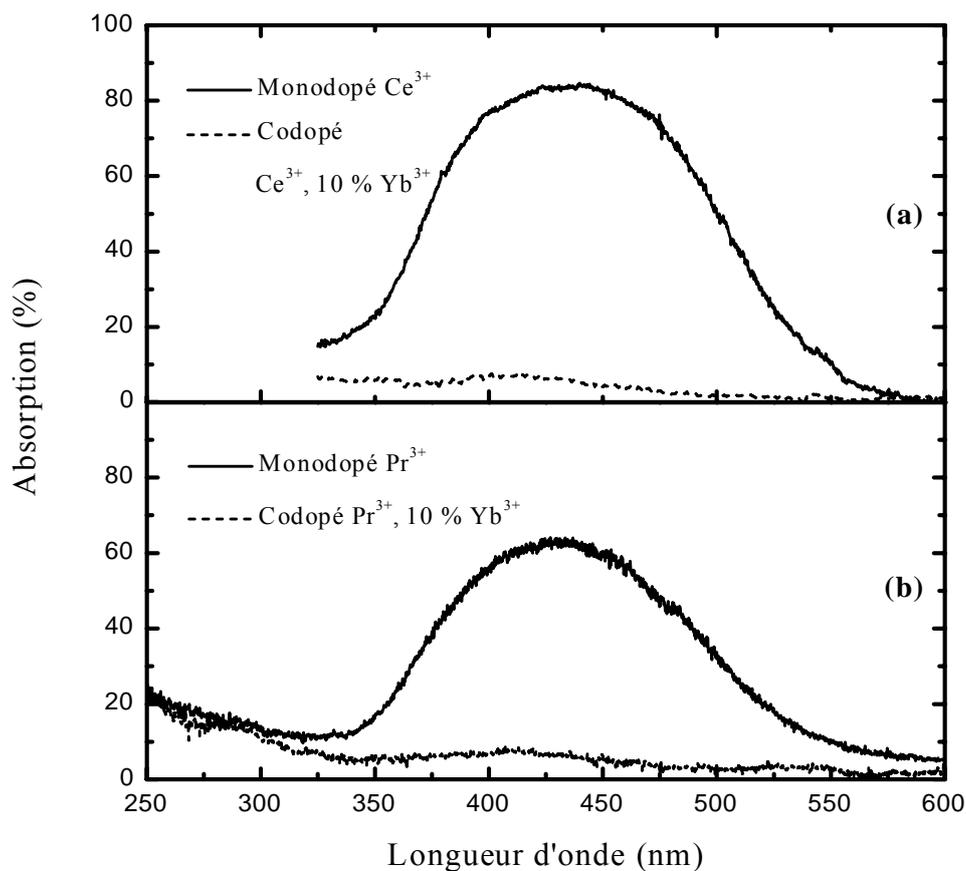


Figure IV.D.5 : Spectres d'absorption par les centres colorés à durée de vie longue dans KY_3F_{10} dopé Ce^{3+} ou (Ce^{3+} , Yb^{3+}) (a) et KY_3F_{10} dopé Pr^{3+} ou (Pr^{3+} , Yb^{3+}) (b)

On s'aperçoit que la bande d'absorption large centrée autour de 430 nm disparaît lorsque l'on codope avec l'ion Yb³⁺ mais qu'un fond d'absorption parasite subsiste pour des longueurs d'onde inférieures à $\lambda = 350$ nm. Si l'on se reporte au tableau IV.D.1, nous voyons que l'ion Yb³⁺ semble éliminer les centres colorés à durée de vie inférieure à la seconde. Cependant, nous avons également observé une augmentation des centres colorés quasi-permanents dans l'échantillon de YLF:Ce³⁺,Yb³⁺. Le rôle de l'ion Yb³⁺ semble donc être de stabiliser les centres colorés, ce qui n'est probablement pas toujours très bénéfique. Par exemple, si les performances laser semblent s'améliorer dans le cas de LLF:Ce³⁺,Yb³⁺, l'émission laser dans le cas de YLF:Ce³⁺,Yb³⁺ décline et disparaît en quelques secondes.

Le codopage avec l'ion Yb³⁺ implique donc des mécanismes qui sont encore très mal compris puisque aucune explication claire n'a été donnée, y compris de la part de nos collègues de l'Université de Kazan [Semashko, 2000]. D'autres études sont donc nécessaires, notamment afin de tester le codopage dans d'autres matériaux comme les oxydes, ce que nous n'avons pas eu le temps de faire dans le cadre de cette thèse.

E. Mesures de gain et conclusion

E.1. Matériaux dopés Ce^{3+}

Afin de déterminer si certains des matériaux étudiés pourraient potentiellement servir comme matériau laser accordable dans le domaine UV, nous avons également réalisé une série de mesures de gain. Ces mesures permettent de vérifier si les pertes induites par le rayonnement de pompage sont supérieures ou inférieures au gain par émission stimulé. Le principe de ces expériences est identique à celui présenté préalablement au paragraphe II.C.1. Seules les longueurs d'onde de pompe et de sonde varient d'un matériau à l'autre. En ce qui concerne l'ion Ce^{3+} , nous avons effectué les mesures dans les 6 matériaux suivants : $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:(\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$. Cependant, dans trois des matériaux, les effets liés aux centres colorés induits étaient tels qu'il ne nous a pas été permis d'effectuer des mesures précises : il s'agit de $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$. Ces effets correspondent soit à une absorption quasi-totale de la sonde par les centres colorés ($\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$) soit à des problèmes de blanchiment de centres colorés par l'impulsion de pompage ($\text{KYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$).

Les principaux paramètres expérimentaux ainsi que les résultats des mesures de gain sont reportés dans le tableau IV.E.1.

Matériau	λ_p (nm)	λ_s (nm)	Fluence de pompage (J/cm^2)	I_p / I_0
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$	288	355	≈ 0.25	0.78
$\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+} (\pi)$	315	355	0.18	1.04
$\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+} (\pi)$	315	355	0.27	1.24

Tableau IV.E.1 : Valeurs de gain mesurées dans les matériaux dopés Ce^{3+}

Nous avons choisi d'exprimer le coefficient de gain G comme étant le rapport entre le signal de sonde traversant l'échantillon pompé et le signal de sonde traversant l'échantillon non pompé, soit $G = \frac{I_p}{I_0}$. Cette mesure permet de s'affranchir des éventuelles imperfections du

matériau testé, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on essaye de faire fonctionner un milieu amplificateur dans une cavité laser. Ce rapport peut être inférieur à 1 si la pompe induit par solarisation des pertes supérieures au gain par émission stimulée. C'est le cas de la matrice KY_3F_{10} , malgré le codopage avec l'ion Yb^{3+} , le fait que G soit inférieur à 1 montre que des pertes encore très importantes interviennent. Puisque les centres colorés transitoires à durée de vie supérieure à la microseconde sont très faibles dans ce matériau, les pertes mises en évidence sont probablement dues aux centres colorés intervenant juste après l'impulsion de pompage.

Un gain supérieur à 1 a cependant été mesuré dans les matrices YPO_4 et $LuPO_4$. Ce résultat a été obtenu pour des faisceaux de pompe et de sonde polarisés (π). Pour des états de polarisation (σ), une formation importante de centres colorés peut être mise en évidence et le

rapport $\frac{I_p}{I_0}$ devient alors inférieur à 1. Le gain est également beaucoup plus faible dans YPO_4

que dans $LuPO_4$, probablement du fait d'une absorption plus importante par les centres colorés comme en témoigne la coloration jaune de l'échantillon après irradiation. Nous retrouvons donc l'effet bénéfique de l'ion Lu^{3+} par rapport à l'ion Y^{3+} , comme dans le cas de $Li(Y/Lu)F_4:Ce^{3+}$. Nous avons donc décidé de poursuivre l'étude du gain dans la matrice $LuPO_4$. La figure IV.E.1 reporte les mesures de gain en fonction de l'énergie de l'impulsion de pompage. Les points semblent alignés ce qui suggère que les pertes induites par le rayonnement de pompage sont faibles. L'intersection de la droite ajustée sur les points avec l'axe des abscisses montre cependant qu'il existe une énergie de seuil.

La figure IV.E.2 présente l'évolution du gain en fonction de l'énergie de la sonde. Comme attendu, un effet de saturation du gain intervient rapidement lorsque l'énergie de la sonde augmente, ce qui confirme que l'on observe effectivement de l'amplification par émission stimulée. Ces mesures préliminaires nécessitent cependant d'être poursuivies, notamment afin d'étudier les effets liés à la polarisation de la pompe et de la sonde. De plus, les échantillons dont nous disposons ne permettent pas d'effectuer des tests laser. Un prolongement de ce travail sur les nouveaux matériaux laser dopés Ce^{3+} consistera à effectuer des tests laser sur des monocristaux $LuPO_4:Ce^{3+}$ de bonne qualité optique.

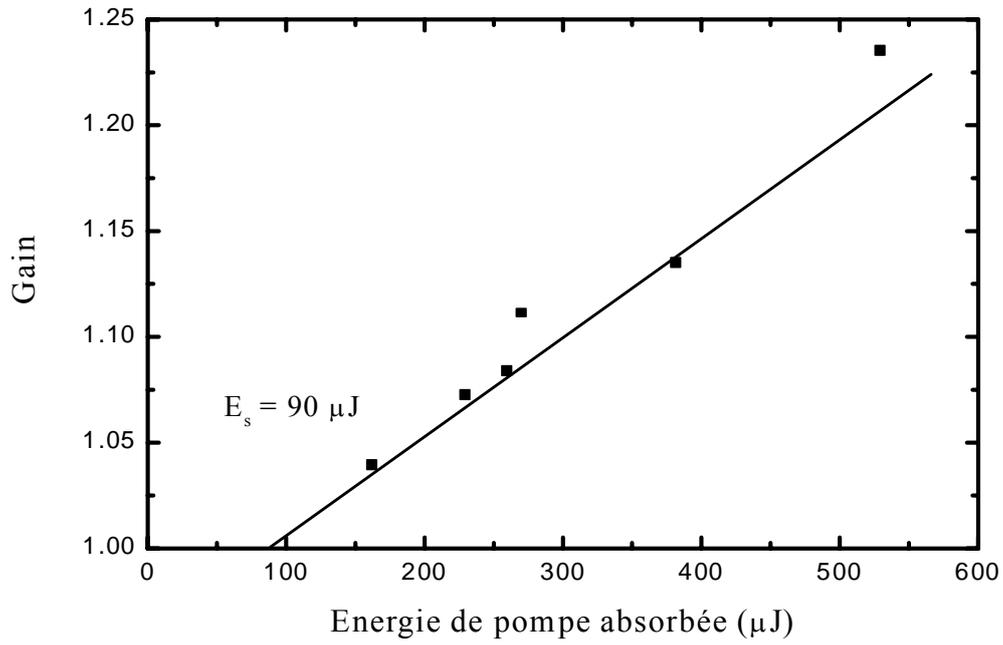


Figure IV.E.1 : Gain en fonction de l'énergie de pompe absorbée dans $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$

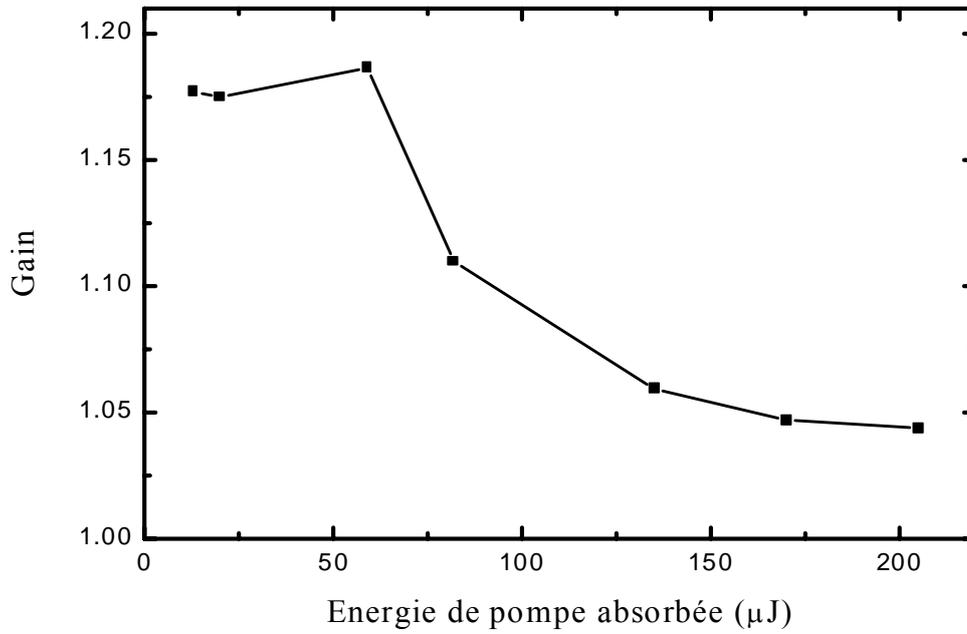


Figure IV.E.2 : Gain en fonction de l'énergie de sonde dans $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$

E.2. Matériaux dopés Pr^{3+}

Les mesures de gain ont été réalisées dans trois matériaux dopés Pr^{3+} en les pompant à 213 nm. Il s'agit de $LiLuF_4:Pr^{3+}$, $KY_3F_{10}:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ et $KYF_4:Pr^{3+}$. Afin de pouvoir mesurer de faibles valeurs de gain, le montage précédent a été modifié. La fréquence de répétition du laser de sonde a été maintenue à 10 Hz tandis que la fréquence de répétition du laser de pompe a été fixée à 5 Hz. L'échantillon est alors sondé alternativement avec et sans la pompe. Puisque l'échantillon est soumis régulièrement à l'excitation de pompage, cette technique à double modulation synchronisée permet de s'affranchir artificiellement de l'effet des centres colorés à durée de vie longue.

Malgré ces précautions, aucun des matériaux dopés Pr^{3+} testés n'a présenté du gain ($G < 1$). Le tableau IV.E.2 regroupe les résultats des mesures effectuées. Malgré le nombre important de longueurs d'onde de sonde utilisées lors de ces mesures, le rapport $\frac{I_p}{I_0}$ est toujours resté inférieur ou égal à 1. Cependant, dans le cas de $LLF:Pr^{3+}$, il semblerait que seuls les centres colorés à durée de vie de l'ordre de la nanoseconde interviennent. Une solution serait donc de codoper ce matériau avec l'ion Yb^{3+} afin d'éliminer ces centres colorés.

Matériau	λ_p (nm)	λ_s (nm)	Fluence de pompage (J/cm^2)	I_p / I_0
$LiLuF_4:Pr^{3+}$ (π)	213	230	≈ 0.23	1.00
		247		1.00
		266		0.83
		288		0.90
		315		0.90
$KY_3F_{10}: Pr^{3+} + Yb^{3+}$	213	230	≈ 0.23	1.00
		247		0.90
		266		0.86
		288		0.87
		315		0.80
$KYF_4:Pr^{3+}$ (π)	213	266	≈ 0.23	0.92

Tableau IV.E.2 : Valeurs de gain mesurées dans les matériaux dopés Pr^{3+}

E.3. Conclusion

Ces mesures pompe-sonde ont permis de mettre en évidence du gain par émission stimulé ($G \geq 1$) dans un seul matériau - (Y/Lu)PO₄ dopé Ce³⁺ - parmi l'ensemble des nouveaux matériaux considérés lors de cette étude. Ce résultat est extrêmement important et encourageant malgré tout puisqu'il s'agit, à notre connaissance, de la première mesure de gain effectuée sur une transition 5d → 4f de l'ion Ce³⁺ dans un oxyde. Cela permet donc d'envisager une nouvelle voie de recherche vers des matériaux laser UV originaux.

Nous avons également montré que, si l'AEE vers les bandes de conduction existe, la section efficace correspondante dans le domaine d'émission est probablement très faible ou du moins négligeable par rapport à l'absorption par les centres colorés. Les pertes dues aux centres colorés peuvent néanmoins être diminuées en améliorant la qualité cristalline des matériaux ou en utilisant un codopage, comme avec l'ion Yb³⁺, bien que les processus entrant en jeu dans le cas de ce type de codopage ne soient pas encore compris.

L'absence totale de gain mesuré dans les matériaux dopés Pr³⁺ est par contre plus problématique. Une matrice telle que LiLuF₄, par exemple, était à priori adaptée en raison des effets de solarisation réduits et du bon fonctionnement laser de LLF:Ce³⁺.

F. Résumé du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons étudié différents matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} . Si dans le cas des matériaux dopés Ce^{3+} le pompage direct des niveaux 5d est le seul processus d'excitation envisageable, nous avons démontré qu'un pompage par étapes est une alternative possible au pompage direct dans le cas des matériaux dopés Pr^{3+} . Le principe consiste à utiliser un niveau métastable de la configuration 4f5d comme niveau intermédiaire, ce qui permet d'utiliser des rayonnements de pompage moins énergétiques et de limiter à priori les effets de solarisation. Des spectres d'AEE $4f^2 \rightarrow 4f5d$ comme ceux que nous avons présentés au chapitre III permettent de connaître les longueurs d'onde optimales pour la seconde étape mais il apparaît, dans les matériaux étudiés, que les sources laser existantes (comme l'harmonique 3 du laser YAG:Nd³⁺) ne sont pas adaptées. Les modélisations numériques de ce processus de pompage montrent également que le rendement de pompage est limité à 40 % dans la plupart des cas. Cependant, l'efficacité de ce pompage est suffisamment élevée pour permettre d'obtenir des valeurs théoriques de gain supérieures à 10 si l'on dispose des sources de pompage aux longueurs d'onde appropriées.

Nous avons également mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, un transfert d'énergie entre l'ion Pr^{3+} et l'ion Ce^{3+} . Ce transfert, supérieur à 80 % dans le cas de YPO₄, semble très efficace et pourrait être une alternative intéressante au pompage direct de l'ion Ce^{3+} bien que le problème du pompage de l'ion Pr^{3+} reste posé.

Le problème de pertes induites par le rayonnement de pompage a également été étudié dans ce chapitre. Nous avons conclu que si le passage d'un électron dans la bande de conduction semble possible à la suite d'une excitation par l'intermédiaire des niveaux $4f^{n-1}5d^1$ lors du pompage optique du matériau, la section efficace d'absorption $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow BC$ est faible et les pertes observées proviennent plutôt de centres colorés. Ces centres colorés sont caractérisés par des durées de vie très variables allant de la dizaine de nanosecondes à plusieurs secondes et par des spectres d'absorption qui recouvrent pratiquement toujours, au moins en partie, les spectres d'émission des ions Pr^{3+} ou Ce^{3+} . De plus, ces centres colorés sont liés à la matrice même et seul une amélioration de la synthèse des matériaux ou un codopage avec l'ion Yb³⁺ peuvent éventuellement diminuer leurs effets.

Plusieurs mesures de gain ont enfin été réalisées dans les matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} . Il est apparu que les seuls matériaux présentant un gain positif sont les oxydes YPO₄ et LuPO₄ dopés avec l'ion Ce^{3+} . Ce résultat est néanmoins encourageant et constitue, à notre

connaissance, la première mise en évidence de gain sur une transition $5d \rightarrow 4f$ d'un ion de terre rare dans un oxyde.

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier les possibilités des matrices cristallines dopées ou codopées avec les ions Ce^{3+} et Pr^{3+} comme milieu amplificateur pour une émission laser accordable dans le domaine UV.

Dans un premier temps (chapitre II), nous avons étudié le fonctionnement laser de $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ pompé par un laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$. Nous avons obtenu avec ce dispositif un rendement différentiel égal à 37 % avec un prisme intra-cavité utilisé comme élément sélectif en longueur d'onde. La source laser $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ a été pour la première fois accordée continûment sur les deux pics d'émission du Ce^{3+} de $\lambda = 304$ à 333 nm.

Cette source a été utilisée pour réaliser des mesures de gain et de pertes dans les échantillons de LiLuF_4 (LLF) et LiYF_4 (YLF). Ces mesures de gain dans les matériaux $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$ ont permis d'expliquer plusieurs effets observés lors des expériences laser comme les effets de renversement de la polarisation. Nous avons conclu, en particulier, qu'un pompage en polarisation (σ) engendre des pertes beaucoup plus importantes qu'en polarisation (π). Les pertes induites semblent également anisotropes puisque les valeurs de gain en polarisation (σ) restent faibles malgré des sections efficaces d'émission stimulée élevées. Dans le cas de $\text{YLF}:\text{Ce}^{3+}$, quels que soient les états de polarisation de la pompe et de la sonde, le gain mesuré reste très faible par rapport à celui de $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$, ce qui explique les performances laser médiocres de ce matériau.

Des mesures de pertes lors du pompage optique ont permis d'interpréter les différentes valeurs de gain mesurées. Ces dernières mesures ont également permis de conclure que les pertes induites sont très majoritairement dues à la formation de centres colorés et non pas à des effets d'AEE depuis les niveaux d'énergie $5d$ vers les bandes de conduction comme suggéré précédemment par certains auteurs.

Par contre, il est pour l'instant difficile d'expliquer la raison pour laquelle certains matériaux - KY_3F_{10} ou BaY_2F_8 par exemple – semblent intrinsèquement plus sensibles que d'autres à la formation de centres colorés. Des efforts importants en cristallogénèse sont nécessaires afin d'améliorer la qualité cristalline des matériaux. D'autre part, il est important de poursuivre les études préliminaires concernant les effets positifs observés lorsque l'on codope des cristaux avec l'ion Yb^{3+} . Il est en particulier nécessaire de mieux comprendre les mécanismes physiques qui interviennent dans la réduction des effets de solarisation et de déterminer les concentrations optimales en ions Yb^{3+} .

Une modélisation numérique de l'amplification a été réalisée pour comparer les valeurs de gain calculées avec les valeurs obtenues expérimentalement. Ces modèles ont ensuite été prolongés dans un régime à saturation pour mettre en évidence les capacités du $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ en tant que matériau amplificateur dans le domaine UV. Enfin, une modélisation d'un oscillateur laser $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ a également été effectuée. Les résultats de ces modélisations montrent qu'en configuration π à une longueur d'onde $\lambda = 310$ nm les pertes induites sont quasiment négligeables et donc que le rendement différentiel limité en fonctionnement laser n'est vraisemblablement pas dû à des pertes induites mais à un mauvais recouvrement des modes des faisceaux au niveau du cristal laser. Les performances du $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ semblent donc pouvoir encore être améliorées, d'une part par codopage avec l'ion Yb^{3+} et d'autre part en optimisant les paramètres de la cavité laser.

Dans la suite de ce travail de thèse (chapitre III), nous nous sommes intéressés au potentiel de l'ion Pr^{3+} en tant que système émetteur UV. Afin de compléter les données spectroscopiques disponibles dans la littérature concernant en particulier les niveaux d'énergie 4f5d de l'ion Pr^{3+} , nous avons mis au point un montage d'absorption dans l'état excité utilisant une technique pompe-sonde et permettant de sonder de manière polarisée des niveaux d'énergie situés jusqu'à 62000 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental $^3\text{H}_4$. Les spectres enregistrés depuis les niveaux métastables ($^3\text{P}_J$, $^1\text{I}_6$) ou $^1\text{D}_2$ ont permis deux caractérisations. D'une part, cela a fourni des informations très précieuses sur la nature des niveaux d'énergie 4f5d et, d'autre part, cette étude a permis d'évaluer l'efficacité d'un pompage étape par étape de l'ion Pr^{3+} grâce à la mesure expérimentale des sections efficaces d'AEE.

Un modèle théorique prenant en compte les principales interactions entre les électrons optiques et les ions ligands a permis d'interpréter de façon très satisfaisante les spectres d'absorption $4f^2 \rightarrow 4f5d$ depuis le niveau fondamental $^3\text{H}_4$ et surtout depuis les niveaux excités $^1\text{D}_2$ et ($^3\text{P}_J + ^1\text{I}_6$), ainsi que les spectres d'émission UV $4f5d \rightarrow 4f^2$, ceci pour les trois matériaux : KY_3F_{10} , YPO_4 et LiYF_4 . Ces calculs ont également permis de conclure quant à la nature des fonctions propres associées aux niveaux d'énergie et à l'importance relative des différents termes de l'hamiltonien.

Enfin, le chapitre IV a été consacré à l'étude de différents matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} afin d'évaluer leurs potentialités laser. Nous avons démontré qu'un pompage par étapes est une alternative possible au pompage direct dans le cas des matériaux dopés Pr^{3+} . Le

principe consiste à utiliser un niveau métastable de la configuration $4f^2$ comme niveau intermédiaire, ce qui permet d'utiliser des rayonnements de pompage moins énergétiques bien que l'effet bénéfique sur la solarisation n'a pas pu être clairement montré. Les modélisations numériques de ce processus de pompage montrent que le rendement de pompage est malheureusement limité à 40 % dans la majorité des cas étudiés.

Nous avons également mis en évidence un transfert d'énergie entre l'ion Pr^{3+} et l'ion Ce^{3+} . Ce transfert semble très efficace ($\eta > 80\%$ dans le cas de YPO_4) et pourrait être une alternative intéressante au pompage direct de l'ion Ce^{3+} .

La suite du chapitre IV a été consacrée à des mesures de pertes et de gain dans les différents matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} . Concernant l'ion Pr^{3+} , nous avons conclu, comme dans le cas de l'ion Ce^{3+} , que la section efficace d'absorption $4f^{m-1}5d^1 \rightarrow BC$ est faible et que les pertes observées proviennent plutôt de centres colorés caractérisés par des durées de vie très variables (de la dizaine de ns à plusieurs secondes). Plusieurs mesures de gain ont ensuite été réalisées dans les matériaux dopés Ce^{3+} ou Pr^{3+} . Il est apparu que les seuls matériaux présentant un gain positif sont les oxydes YPO_4 et LuPO_4 dopés avec l'ion Ce^{3+} . Ce résultat est néanmoins très encourageant.

Il reste donc à effectuer des tests de fonctionnement laser sur des échantillons de $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ de bonne qualité optique et éventuellement de poursuivre les mesures de gain sur d'autres matériaux dopés Ce^{3+} .

Concernant l'ion Pr^{3+} , il serait intéressant d'étendre les calculs effectués pour l'ion Pr^{3+} dans LiYF_4 à d'autres matériaux tels que des oxydes possédant un champ cristallin élevé (par exemple $\text{YAG}:\text{Pr}^{3+}$) afin de vérifier qu'une interprétation similaire sur la nature des niveaux de la configuration $4f5d$ peut être donnée. Il reste également à comprendre si seuls les centres colorés sont responsables de l'absence de gain. En particulier, on peut espérer que des mesures de gain sur des matériaux codopés (Pr^{3+} , Yb^{3+}) puissent à terme aboutir à une émission laser UV de l'ion Pr^{3+} . D'autre part, afin de vérifier si le pompage par étapes est réellement efficace et limite les effets de solarisation, il serait très intéressant d'effectuer des mesures de gain après un pompage par étapes avec une longueur d'onde d'excitation appropriée pour la seconde étape.

Annexe

*Décalage Raman de l'émission du
laser LiSAF:Ce³⁺*

Ces expériences ont été menées afin de vérifier si le rayonnement issu d'un laser UV accordable à base de Ce^{3+} pouvait être décalé spectralement par effet Raman. En effet, le domaine d'accord en longueur d'onde important d'un laser comme le $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ associé à un décalage Stokes approprié permettrait d'étendre considérablement le domaine d'accord de la source initiale.

Le montage initial est présenté sur la figure 1.

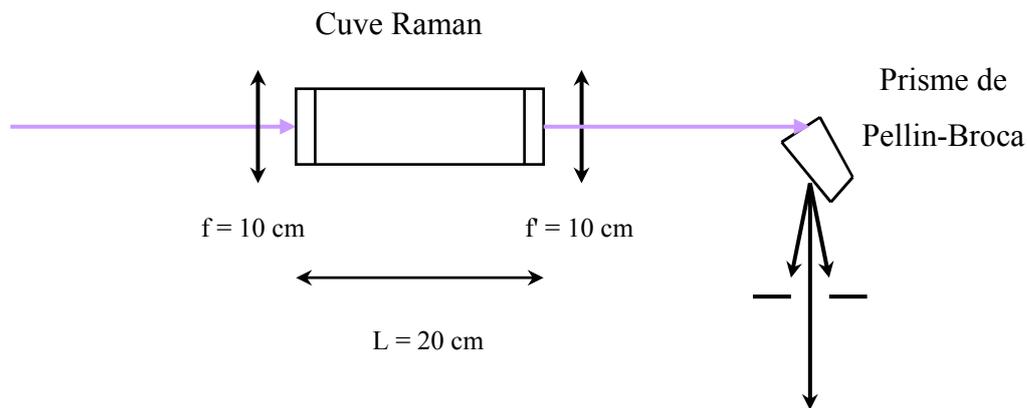


Figure 1 : Schéma du montage utilisé pour le décalage Raman

Dans ces expériences, nous avons utilisé le dihydrogène H_2 qui se caractérise par le quantum vibrationnel (donc une énergie de décalage) $\hbar\omega = 4155 \text{ cm}^{-1}$ [Koechner, 1999]. Ce gaz est en effet très efficace pour obtenir un effet Raman stimulé efficace et les énergies de seuil sont en général plus faibles qu'avec d'autres gaz tels que N_2 .

La cavité plan-concave utilisée pour faire fonctionner le laser $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ lors des expériences laser exposées au chapitre II n'a pas permis d'obtenir un effet Raman stimulé. Plusieurs facteurs sont déterminants pour obtenir un rendement de conversion élevé: (i) la qualité spatiale du faisceau de pompe de façon à focaliser fortement le faisceau dans la cuve pour dépasser les seuils, (ii) la finesse spectrale de la pompe pour augmenter le rendement, (iii) une optimisation de la pression du gaz pour fournir la génération de l'harmonique Stokes ou anti-Stokes désirée. Avec une cavité plan-concave la largeur spectrale à mi-hauteur de l'émission laser du $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ a été mesurée égale à $\Delta\lambda = 6 \text{ \AA}$. Afin d'augmenter la finesse spectrale, nous avons remplacé le miroir concave de fond de cavité par un miroir plan. La largeur spectrale est alors estimée à $\Delta\lambda = 1.5 \text{ \AA}$. La diminution de la largeur spectrale a permis

d'obtenir 4 raies Stokes et 2 raies anti-Stokes en sortie de la cuve Raman (figure 2). L'accordabilité obtenue est représentée sur la figure 3.

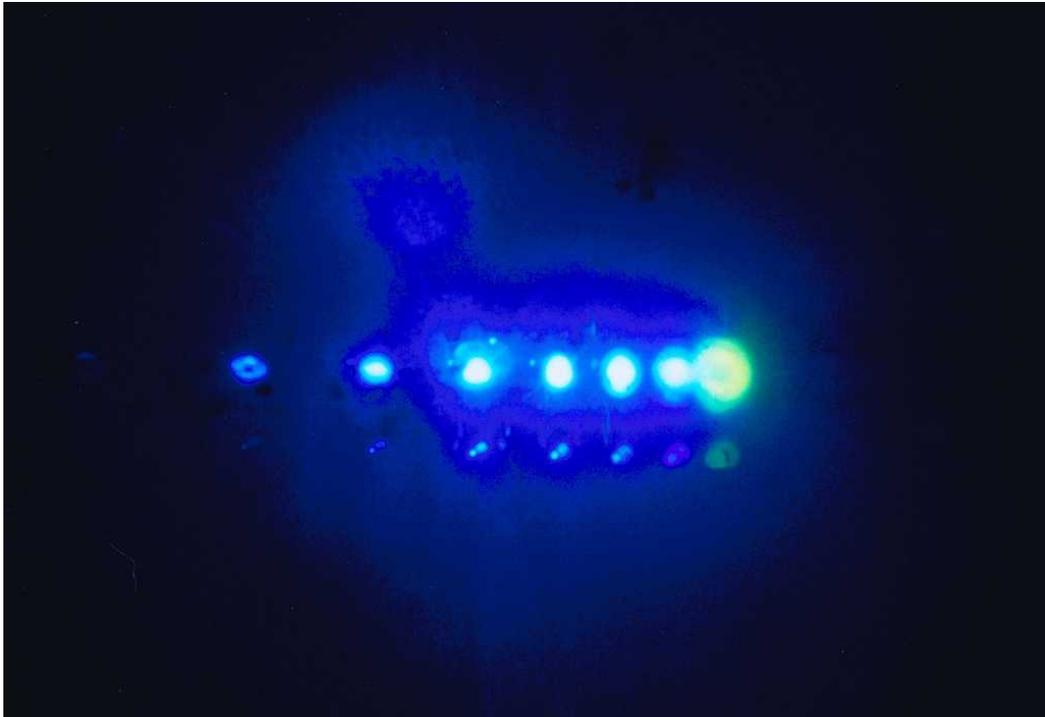


Figure 2 : Cliché photographique représentant les faisceaux obtenus par décalage Raman dans une cuve H₂ du laser LiSAF:Ce³⁺

En raison de l'existence d'un seuil en énergie pour l'émission Raman stimulée, l'accordabilité de chaque raie obtenue par décalage Raman n'est pas aussi importante que celle du laser initial. En effet, à partir d'un domaine d'accord correspondant à une plage d'énergie $\Delta E = 2420 \text{ cm}^{-1}$, les largeurs obtenues pour les différentes raies sont comprises entre 775 et 1175 cm^{-1} .

Cependant, avec une énergie incidente plus élevée et en utilisant le laser LLF:Ce³⁺ comme source de pompe dans le domaine $304\text{-}333 \text{ nm}$, nous pouvons espérer obtenir un système "continûment" accordable entre 243 et 741 nm grâce au recouvrement des différentes plages d'accord associées à chaque harmonique. Pour l'instant, une largeur spectrale trop élevée et une énergie par impulsion insuffisante en sortie du laser LLF:Ce³⁺ n'a pas permis d'observer le décalage Raman par émission stimulée avec cette seconde source.

Dans le cas où l'énergie de seuil resterait trop élevée pour permettre le recouvrement entre tous les domaines d'accord, il serait à priori possible d'utiliser un gaz possédant une énergie de décalage plus faible, telle que N_2 ou CH_4 (respectivement 2330 et 2914 cm^{-1}).

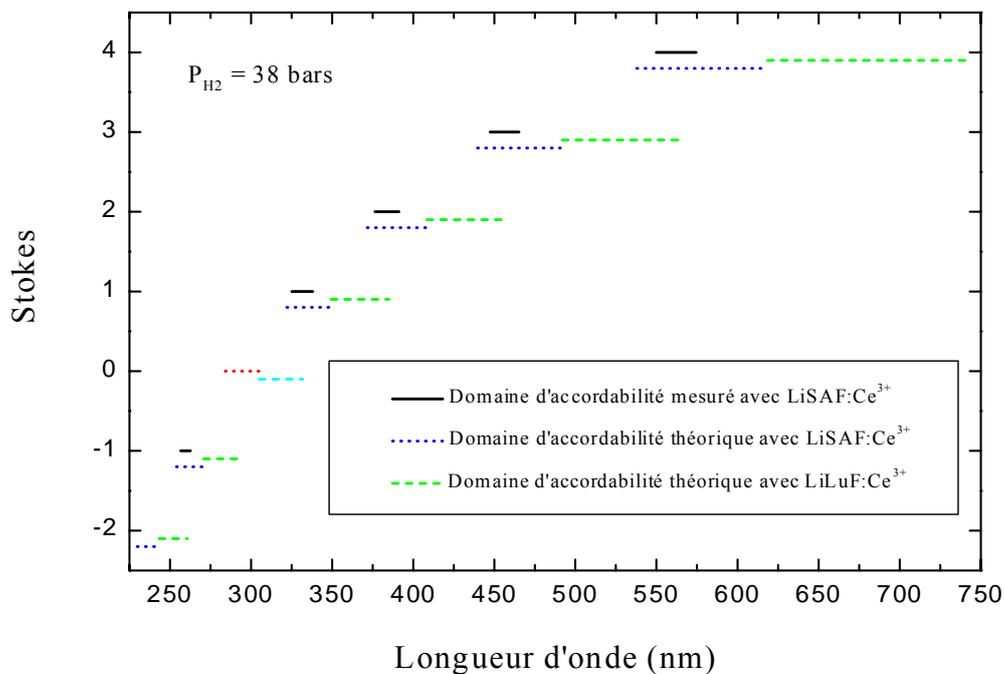


Figure 3 : Domaines d'accordabilité théoriques et expérimentaux des raies obtenues par décalage Raman

Bibliographie

1. Adam J.L., Silbey W.A. et Gabbe D.R. (1985) *J. Lumin.*, **33**, 391.
2. Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A., Kazakov B.N., Silkin N.I. et Yagudin Sh.I. (1987) *Sov. Phys. Crystallogr.*, **34**, 559.
3. Apaev R.A., Eremin M.V., Naumov A.K., Semashko V.V., Abdulsabirov R.Yu. and Korableva S.L. (1998) *Opt. Spektrosk.*, **84**, 816.
4. Aull B.F. et Janssen H.P. (1982) *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **18**, 925.
5. Auzel F. (1980) *Radiationless Processes*, DiBartolo B. and Goldberg V., Editors (Plenum Press, New York) p. 213.
6. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Osiko V.V., Konyushkin V.A., Skvortsov V.N., Papashvili A.G. et Pukhov K.K. (2001) *Advanced Solid State Lasers (Seattle)*, 93/MC4-1.
7. Bayramian A.J., Marshall C.D., Wu J.H., Speth J.A., Payne S.A., Quarles G.J. et Castillo V. (1996) *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers*, Vol. 1, p 60.
8. Begun G.M., Beall G.W., Boatner L.A., et Gregor W.J. (1981) *J. Raman Spectrosc.*, **11**, 273.
9. Bettinelli M. et Flint C.D. (1991) *J. Phys.:Condens. Matter*, **3**, 4433.
10. Bettinelli M. et Moncorge R. (2000) *J. Lum.*, **92**, 287.
11. Bin Qing Xie, Cheung Y.M. et Gayen S.K. (1993) *Phys. Rev. B*, **47**, 5557.
12. Bouttet D., Dujardin C., Pedrini C., Brunat W., Tran Minh Duc D. et Gesland J.Y. (1996) *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT 95*, 11.
13. Bowman S.R., Shaw L.S., Feldman B.J. et Ganem J. (1995) *Addendum and Postdeadline Papers of Advanced Solid State Lasers (Washington)*, PD-1.
14. Braud A. (1999) *Thèse (Univ. de Caen)*.
15. Caird J.A., Payne S.A., Staver P.R., Ramponi A.J., Chase L.L. et Krupke F (1998) *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 1077.
16. Chai B., Lefaucheur J., Pham A., Lutts G. and Nicholls J. (1993) *SPIE* vol. 1863 / 135.
17. Chernov S.P., Devyatkova L.I., Ivanova O.N., Kaminskii A.A., Mikhailin V.V., Rudnev S.N. et Uvarova T.V. (1985) *Phys. Stat. Sol.*, **88**, K169.
18. Cheung Y.M. et Gayen S.K. (1994) *Phys. Rev. B*, **49**, 14827.
19. Combes C.M., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Pedrini C., Den Hartog H.W., Gesland J.Y. et Rodnyi P.A. (1997) *J. Lum.*, **71**, 65.
20. Condon E.U. et Shortley G.H. (1970) (livre), Cambridge University Press, Cambridge, England.

21. Coutts D.W., Cashmore J.S. et Webb C.E. (1996) *IQEC 1996*, Sydney, ThE3.
22. Degnan J.J. (1989) *IEEE J. Quantum Electron.*, **25**, 214.
23. Dieke G.H. et Crosswhite H.M. (1963) *Applied Optics*, **2**, 675.
24. Dorenbos P. (2000 a) *J. Lum.*, **91**, 91.
25. Dorenbos P. (2000 b) *J. Lum.*, **91**, 155.
26. Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. (1992) *IQEC 1992*, FrL2.
27. Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu. et Korableva S.L. (1993) *J. Mod. Opt.*, **40**, 1.
28. Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu. et Korableva S.L. (1994) *Laser Physics*, **4**, 480.
29. Dubinskii M.A., Schepler K.L., Semashko V.V., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. et Naumov A.K. (1998) *J. Mod. Opt.*, **45**, 221.
30. Dujardin C., Pedrini C., Gâcon J.C., Petrosyan A.G., Belsky A.N. et Vasil'ev A.N. (1997) *J. Phys.:Condens. Matter*, **9**, 5229.
31. Elias L.R., Heaps Wm. S. et Yen W.M. (1973) *Phys. Rev. B*, **8**, 4989.
32. Ehrlich D.J., Moulton P.F. et Osgood R.M., Jr (1979) *Opt. Lett.*, **4**, 184.
33. Ehrlich D.J., Moulton P.F. et Osgood R.M., Jr (1980) *Opt. Lett.*, **5**, 339.
34. Esterowitz L., Bartoli F.J., Allen R.E., Wortman D.E., Morrison C.A. et Leavitt R.P. (1979) *Phys. Rev. B*, **19**, 6442.
35. Feigelson R.S. (1964) *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 257.
36. Folweiler R.C. (1977) "Fluoride materials for high peak power lasers" (livre), Sanders Assoc..
37. Förster T. (1948) *Ann. Phys.*, **2**, 55.
38. Francini R., Grassano U.M., Landi L., Scacco A., D'Elena M., Nikl M., Cechova N., Zema N. (1997) *Phys. Rev. B*, **56**, 15109.
39. Frantz L.M., Nodvik J.S. (1963) *J. Appl. Phys.*, **34**, 2346.
40. Gesland J.Y. (1984) *Thèse (Univ. du Maine)*.
41. Govorkov S.V., Wiessner A.O., Schröder Th., Stamm U., Zschocke W. et Basting D. (1998) *OSA TOPS Advanced Solid State Lasers*, vol. 19.
42. Guillot-Noel (1998) *Thèse (Univ. Pierre et Marie Curie - PARIS VI)*.
43. Hamilton D.S., Gayen S.K., Pogatshnik G.J. et Ghen R.D. (1989) *Phys. Rev. B*, **39**, 8807.
44. Harmer A.L., Linz A. et Gabbe D.R. (1969) *J. Phys. Chem.*, **30**, 1493.

45. Hellwege K.H. (1948) *Ann. Physik*, **4**, 95.
46. Henderson B. et Imbusch G.F. (1989) "Optical spectroscopy of inorganic solids" (livre), Oxford Science Publications.
47. Inokuti M. et Hirayama F. (1965) *J. Chem. Phys.*, **1978**, 43.
48. Ishii T., Tohei T., Fujimura K., Ogasawara K., Adachi H. (2001) CLEO Europe 2001 (Münich).
49. Jacobs R.R., Krupke W.F. et Weber M.J. (1978) *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 410.
50. Johnson L.F. et Guggenheim H.J. (1971) *Appl. Phys. Letters*, **19**, 44.
51. Judd B.R. (1962) *Phys. Rev.*, **127**, 750.
52. Judd B.R. (1963) "Operator techniques in atomic spectroscopy" (livre), Princeton University press.
53. Kaminskii A.A. (1986) *Physical Statu Solidi*, **K53(a)**, 97..
54. Kaminskii A.A., Ueda K et Uehara N (1993) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L586.
55. Kaminskii A.A. (1996) (livre) CRC Press, Boca Raton.
56. Khaidukov N.M., Zhang X. et Jouart J.P. (1997) *J. Lumin.*, **72-74**, 213.
57. Knowles K. et Jenssen H.P. (1992) *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **28(4)**, 1197.
58. Koechner W. (1999) (livre) Springer series in Opt. Scie. (2nd edition).
59. Krasutsky N. et Moos H.W. (1973) *Phys. Rev. B*, **8**, 1010.
60. Krupa J.C. et Queffelec (1997) *J. Alloys Comp.*, **250**, 287.
61. Labbé C. (1999) *Thèse* (Univ. de Caen).
62. Le Boulanger (1998) *Thèse* (Univ. de Caen).
63. Lawson J.K. et Payne S.A. (1993) *Phys. Rev. B*, **47**, 14003.
64. Le Fur Y., Khaidukov N.M. et Aléonard S. (1992) *Acta Cryst.*, **C48**, 978.
65. Lezama A. et Araujo C.B. (1986) *Phys. Rev. B*, **34**, 126.
66. Lim Ki-Soo et Hamilton D.S. (1988) *J. Lum.*, **40/41**, 319.
67. Lim Ki-Soo et Hamilton D.S. (1989) *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 1401.
68. Liu Z., Ohtake H., Sarukura N., Dubinskii M., Abdulsabirov R.Y., Korableva S.L. (1998) *OSA TOPS Advanced Solid State Lasers (Washington)*, **19**, 13.
69. Luxbacher T., Fritzer H.P. et Flint C.D. (1995) *Chem. Phys. Let.*, **232**, 571.
70. Manthey W.J. (1973) *Phys. Rev. B*, **8**, 4086.
71. Marshall C.D., Speth J.A., Payne S.A., Krupke W.F., Quarles G.J., Castillo V. and Chai B.H.T. (1994) *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 2054.
72. Marsman M., Andriessen J. et van Eijk C.W.E. (2000) *Phys. Rev. B*, **61**, 16477.

73. McFarlane R.A. (1994) *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**, 871.
74. McGonigle A.J.S., Coutts D.W. et Webb C.E. (1999 a) *IEEE J. Select. Topics. Quantum Electron.*, **5**, 6109.
75. McGonigle A.J.S., Girard S., Coutts D.W. et Moncorgé R. (1999 b) *Electron. Lett.*, **35**, 1640.
76. Milligan W.O., Mullica D.F., Beall G.W. et Boatner L.A. (1982) *Inorg. Chem. Acta*, **60**, 39.
77. Miniscalco W.J., Pellegrino J.M. et Yen W.M. (1978) *J. Appl. Phys.*, **49**, 6109.
78. Moncorgé R. (2001) "Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers" (livre), Part III, chap.4, eds P. Misra and M. Dubinskii, Marcel Dekker Inc, New-York.
79. Morrison C.A. et Leavitt R.P. (1979) *J. Chem. Phys.*, **71**, 2366.
80. Morrison C.A. (1980) *J. Chem. Phys.*, **72**, 1001.
81. Morrison C.A. et Leavitt R.P. (1982) (livre) "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", Gschneidner K.A. Jr. and Eyring L. Editors, North Holland Publishing Company, chap. 46.
82. Morss L.R., Siegal M., Stenger L., Edelstein N. (1970) *Inorg. Chem.*, **9**, 1771.
83. Mortier M., Wang Q., Buzaré J.Y. et Rousseau M. (1997) *Phys. Rev. B*, **56**, 3022.
84. Nakano K., (1999) *Thèse*, (Univ. Tohoku, Japon).
85. Nielson C.W. et Koster G.F. (1963) (Livre), MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
86. Owen J.F., Dorain P.B. et Kobayasi T. (1980) *J. Appl. Phys.*, **52**, 1216.
87. Payne S.A., Chase L.L., Herbert N.W., Larry K.S. et Krupke W.F. (1988) *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 2243.
88. Pedrini C., Bouttet D., Dujardin C., Belsky A. et Vasil'ev (1996) *Proc. Int. Configuration. on Inorganic and Their Applications*, 103.
89. Pinto J.F., Rosenblatt G.H., Esterowitz L. et Quarles G.J. (1994) *Electron. Lett.*, **30**, 240.
90. Pinto J.F., Esterowitz L. et Quarles G.J. (1995) *Electron. Lett.*, **31**, 2009.
91. Piper W.W., DeLuca J.A. et Ham F.S. (1974) *J. Lumin.*, **8**, 344.
92. Rajnak K. (1962) *J. Chem. Phys.*, **37**, 2440.
93. Rambaldi P., Douart M., Wolf J.P. (1995) *Appl. Phys. B*, **61**, 117.
94. Rambaldi P., Moncorgé R., Wolf J.P., Pédrini C., Gesland J.Y., (1998) *Opt. Comm.*, **146**, 163.
95. Reid M.F., van Pieterse L., Wegh R.T. et Meijerink A. (2000) *Phys. Rev. B*, **62**, 14749.
96. Rogin P. et Hullinger J. (1997) *J. of Crystal Growth*, **179**, 551.

97. Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Nicolaidis C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naunov A.K. et Semashko V.V. (1994) *Opt. Lett.*, **19**, 499.
98. Sarukura N., Dubinskii M.A., Liu Z., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Y., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T. et Segawa Y. (1995) *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **1**, 792.
99. Sarukura N., Liu Z., Izumida S., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu. et Korableva S.L. (1998) *Appl. Opt.*, **37**, 6446.
100. Scacco A., Buzanov O., D'Elena M. et Sanipoli C. (1998) *Il Nuovo Cimento*, **20**, 893.
101. Schwartz R.W. et Schatz P.N. (1973) *Phys. Rev. B*, **8**, 3229.
102. Semashko V.V., Galyautdinov B.M., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Naumov A.K., Korableva S.L. (2000) International Conference Lasers 2000, Albuquerque, NM, USA.
103. Siegman A. (1986) "Lasers" (livre), University science books.
104. Sobolev B.P. et Tkachenko N.L. (1982) *J. of the Less-Common Metals*, **85**, 155.
105. Sugar J. (1965 a) *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 731.
106. Sugar J. (1965 b) *JOSA*, **55**, 1058.
107. Sumida D.S. et Rockwell D.A. (1992) SPIE Vol. 1627 Solid State Lasers III, 273.
108. Sytsma J., Piehler D., Edelstein N.M., Boatner L.A. et Abraham M.M. (1993) *Phys. Rev. B*, **47**, 14786.
109. Thoma R.E., Weaver C.F., Friedman H.A., Insley H., Harris L.A. et Yakel H.A. (1961) *J. Phys. Chem.*, **65**, 1096.
110. Thoma R.E., Brunton G.D., Penneman R.A. et Keenan T.K. (1970) *Inorg. Chem.*, **9**, 1096.
111. Vasquez S.O. et Flint C.D. (1995) *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 378.
112. Waynant R.W. et Klein P.H (1985) *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 14.
113. Weber M.J. (1974) *Proceedings of the 11th Rare Earth Research Conference*, **Vol. I**, 361.
114. Wegh R.T., Donker H., Oskam K.D. et Meijerink A. (1999 a) *Science*, **283**, 663.
115. Wegh R.T. et Meijerink A. (1999 b) *Phys. Rev. B*, **60**, 10820.
116. Wells J.P.W., Yamaga M., Han T.P.J. et Gallagher H.G. (2000) *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 5297.
117. Wilke V. et Schmidt W. (1978) *Appl. Phys.*, **16**, 151.

118. Williams G.M., Becker P.C., Conway J.G., Edelstein N., Boatner L.A. et Abraham M.M. (1989) *Phys. Rev. B*, **40**, 4132.
119. Yamaguchi Y., Dinndorf K.M., Jenssen H.P. et Cassanho A. (1993) *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, **15**, 36.
120. Yang K.H. et DeLuca J.A. (1978) *Phys. Rev. B*, **17**, 4246.

Liste des publications

M. Laroche, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé and M. Bettinelli, "Experimental and theoretical investigations of $4f^n-4f^{n-1}5d$ transitions in YPO_4 ", J. Phys.: Cond. Matt., 13 (2001) 765-776.

M. Laroche, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie and R. Moncorgé, "Experimental and theoretical investigations of $4f^2-4f5d$ ground-state and excited-state absorption spectra of Pr^{3+} in $LiYF_4$ ", J. Opt. Soc. Am. B, 17 (2000) 1291-1303.

M. Laroche, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé and M. Thuau, "Spectroscopie sur les niveaux d'énergie $4f5d$ du Pr^{3+} par absorption dans l'état excité", J. Phys. IV, 10, (2000).

M. Laroche, A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, R. Moncorgé, M. Thuau, "Spectroscopic investigations of the $4f5d$ energy levels of Pr^{3+} in fluoride crystals via excited-state absorption and two-step excitation measurements", J. Opt. Soc. Am. B, 16 (1999) 2269-2277.

S. Nicolas, **M. Laroche**, S. Girard, R. Moncorgé, Y. Guyot, M.F. Joubert, E. Descroix and A.G. Petrosyan, " $4f^2$ to $4f5d$ excited state absorption in $Pr^{3+}:YAlO_3$ ", J. Phys.:Condens. Matter, 11 (1999) 7937-7946.

M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard and R. Moncorgé, "f-d luminescence of Pr^{3+} and Ce^{3+} in the chloroelpasolite Cs_2NaYCl_6 ", Chemical Physics Letters, 311 (1999) 167-172.

Matériaux dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} pour laser UV accordable tout-solide : croissance cristalline, spectroscopie dans les états excités des ions, fonctionnement laser

Ce travail est consacré à l'étude des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} dans des monocristaux de fluorures et d'oxydes pour une émission laser accordable dans le domaine UV basée sur la transition vibronique $5d \rightarrow 4f$. Il s'agit d'étudier le fonctionnement laser de l'ion Ce^{3+} dans les cristaux de $LiLuF_4$ et $LiYF_4$ puis d'explorer d'autres systèmes dopés avec les ions Pr^{3+} ou Ce^{3+} .

Après une brève description de la technique Czochralski utilisée pour synthétiser les cristaux de fluorures et un rappel de leurs propriétés optiques et structurales, le premier chapitre présente l'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$ ainsi que les propriétés spectroscopiques liées aux transitions interconfigurationnelles $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$.

Le chapitre II est consacré à l'étude du fonctionnement laser de $LiLuF_4:Ce^{3+}$ ainsi qu'à des mesures de gain et de perte dans les cristaux de $LiYF_4:Ce^{3+}$ et $LiLuF_4:Ce^{3+}$ afin de déterminer les facteurs qui limitent le rendement laser de ces matériaux. Des simulations numériques sont également décrites afin de calculer le gain et le rendement laser de ces systèmes.

Le chapitre III porte sur l'étude expérimentale et théorique des niveaux d'énergie de la configuration $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} en vue d'un pompage par étapes. Un montage d'absorption dans l'état excité (AEE) permettant de sonder les niveaux $4f5d$ depuis des niveaux métastables de la configuration $4f^2$ est présenté. Les spectres enregistrés par cette technique sont par la suite interprétés à l'aide d'un modèle théorique prenant en compte l'effet du champ cristallin.

Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux et théoriques concernant le pompage par étapes de l'ion Pr^{3+} dans différents matériaux. Un transfert d'énergie $Pr^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ efficace est également démontré en vue d'utiliser l'ion Pr^{3+} comme sensibilisateur de l'ion Ce^{3+} . Enfin, ce travail se termine par des mesures de gain, lesquelles se sont révélées positives dans le cas des phosphates $YPO_4:Ce^{3+}$ et $LuPO_4:Ce^{3+}$.

Ce^{3+} and Pr^{3+} doped materials for all-solid-state tunable UV laser : crystal growth, excited state spectroscopy, laser operation

This work is devoted to the study of Ce^{3+} and Pr^{3+} ions in fluoride or oxide single-crystals for a tunable laser emission in the UV spectral domain based on the $5d \rightarrow 4f$ vibronic transition. Laser operation of the Ce^{3+} ion is studied in $LiLuF_4$ and $LiYF_4$ crystals then other systems doped with Pr^{3+} or Ce^{3+} are investigated.

After a brief description of the Czochralski technique used for the synthesis of fluoride crystals and a review of their structural and optical properties, the first chapter presents the crystal field effect on the $4f5d$ energy levels as well as the spectroscopic properties of the interconfigurational $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transitions.

The second chapter is devoted to the study of $LiLuF_4:Ce^{3+}$ laser operation as well as gain and loss measurements in $LiYF_4:Ce^{3+}$ and $LiLuF_4:Ce^{3+}$ crystals in order to determine the limiting factors of the laser efficiency in these materials. Numerical simulations are also described so as to calculate the gain and the laser efficiency of these systems.

The chapter III deals with the experimental and theoretical study of the Pr^{3+} ion $4f5d$ energy levels for a two-step pumping process. An excited state absorption (ESA) set-up allowing to probe the $4f5d$ levels from $4f^2$ metastable levels is presented. The spectra recorded by this technique are then interpreted thanks to a theoretical model taking into account the crystal field effect.

The chapter IV presents the experimental results concerning the two-step pumping process of the Pr^{3+} ion in different materials as well as an efficiency evaluation using the measured ESA cross-sections obtained in the chapter III. An efficient $Pr^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ energy transfer is also demonstrated in view of using the Pr^{3+} ion as a sensitizer for the Ce^{3+} ion. Finally, this work ends with gain measurements, positive results being obtained in the case of the phosphates $YPO_4:Ce^{3+}$ and $LuPO_4:Ce^{3+}$.

Mots-clés : Praséodyme, Cérium, monocristaux, lasers à solide, spectroscopie ultraviolette, absorption dans l'état excité, théorie du champ cristallin, transfert d'énergie.