



HAL
open science

De l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent

Jean Sablayrolles

► **To cite this version:**

Jean Sablayrolles. De l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : . tel-00289293

HAL Id: tel-00289293

<https://theses.hal.science/tel-00289293>

Submitted on 20 Jun 2008

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.

N° D'ORDRE : 3300

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Jean SABLAYROLLES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée

De l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent

Soutenue le : 11 Décembre 2006

Après avis de :

Mme M.-F. JOUBERT	Directeur de Recherche – LPCML, Villeurbanne	Rapporteur
M. G. AKA	Professeur – LCMCP, Paris	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Président
M. L. SARGER	Professeur – CPMOH, Bordeaux	Examineur
M. A. GARCIA	Chargé de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Examineur
Mlle V. JUBERA	Maître de Conférence – ICMCB, Bordeaux	Examineur

Membres invités :

Mme I. MANEK-HÖNNINGER	Maître de Conférence – CELIA, Bordeaux
M. E. MOTTAY	Président Directeur Général – Amplitude Systèmes
M. F. SALIN	Directeur Général Délégué – EOLITE

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de travail au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par M. Claude Delmas. Je tiens tout naturellement à le remercier pour m'avoir accueilli à l'institut et permis de réaliser ce travail. Je remercie à ce même titre M. Jean Etourneau, Directeur de l'institut à mon arrivée en décembre 2003. Que M. Delmas reçoive également ma reconnaissance pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mme Marie-France Joubert, Directrice du LPCML et M. Gérard Aka, Professeur à l'ENSCP, ont été les rapporteurs de ce travail. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté de le juger ainsi que pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir. Je me permets d'adresser un remerciement particulier à M. Aka pour son enseignement et pour m'avoir donné goût aux matériaux pour l'optique. Je témoigne à M. Laurent Sarger, Professeur à l'Université Bordeaux 1, ma reconnaissance pour avoir jugé ce travail.

Je remercie également M. Eric Mottay, PDG de la société Amplitude Systèmes, et M. François Salin, Directeur Général délégué de la société Femlight, d'avoir participé à ce jury.

M. Alain Garcia et Mlle Véronique Jubera, qui ont encadré ce travail, m'ont permis de réaliser l'amalgame entre les deux domaines scientifiques que j'apprécie le plus : la chimie et l'optique. Pour cela, il est évident qu'ils reçoivent l'expression de ma profonde sympathie, mais aussi pour tous leurs conseils, leurs remarques ainsi que les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Je tiens également à les remercier pour ces moments passés tout simplement autour d'un café...

Une grande partie de ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide précieuse et la participation active d'Inka Manek-Hönninger, Maître de conférences à l'Université Bordeaux 1, et qui m'a également fait l'honneur d'être présente dans mon jury de soutenance. J'ai également très apprécié toutes les discussions « bébé » que nous avons pu avoir. Je me

dois également de remercier Martin Delaigue, qui a réalisé une bonne partie des tests lasers qui permettrons, je l'espère, au LYB de ne pas être seulement une « nouvelle star » ou un « star académicien » au succès fugace, mais d'obtenir quelques lettres de noblesses et d'être cité parmi ces sacro-saintes « Figures de Mérite » (et, si possible, pas en contre exemple). Toujours dans le domaine des lasers, je remercie Clemens Hönninger d'avoir gardé un œil sur nos essais et de nous avoir donné un coup de pouce lorsque la cavité était mal alignée.

Je tiens à remercier MM. Jean-Pierre Chaminade et Oudomsack Viraphong pour les nombreux cristaux réalisés par leurs soins, ainsi que pour leur disponibilité et leurs conseils. Une partie des mesures ont été réalisées au LPCM et je remercie les personnes qui y ont participées : M. Michel Couzi pour la spectroscopie Raman et MM. Vincent Rodriguez et Frédéric Adamietz pour les mesures d'indice. Je n'ai rencontré que brièvement M. Jiri Hejzmanek, qui a réalisé les mesures de conductivité thermique, mais je tiens à saluer son travail et l'enthousiasme qu'il a montré pour le mien. J'exprime toute ma reconnaissance à M. Pierre Garvereau, Stanislas et Eric pour les mesures aux rayons X, Jean-Pierre Manaud pour les couches minces, Rodolphe pour le montage de la manipulation et qui fait partie des trop rares personnes polyvalentes et touche-à-tout capables de résoudre beaucoup de problèmes. La diversité des appareillages présents à l'ICMCB m'a permis de réaliser beaucoup de mesures et je tiens à saluer toutes les personnes y ayant contribué : Michel Lahaye et Lydia Raison pour la microscopie électronique et Christine Labrugère pour les mesures XPS. Je remercie également Bertrand Guillaume et Ludovic Pezat pour les nombreuses pièces qu'ils m'ont fournies, et Christophe Cona pour la cryogénie. Je ne saurais oublier Stéphane Toulon dont on se demande si il n'est pas capable de retrouver un article par la simple évocation de celui-ci...

Ces trois années ont été jalonnées de bons moments (« Ca y est, la manip' marche ! »), de mauvais (« oups, j'ai cassé une tige en verre... » ou « mince, la lame de quartz... »), de moments d'angoisse (« 16h, 10K, toujours pas de signal ») suivis de soulagements (« ah, c'était le shutter... »). Ces moments je les ai vécu et j'ai pu les partager avec toutes les personnes du Groupe III (anciennement Groupe V), François, qui m'a beaucoup aidé pour les synthèses, Thierry, d'un enthousiasme et d'un renouvellement d'idées sans fin, Gilles Leflem, pour les discussions scientifiques, Evelyne, Jean-Jacques, Claude et Roger mais aussi tous les doctorants que j'ai pu croiser, Fred (finalement, je crois que la baie vitrée dans le bureau n'est pas une si bonne chose que ça...), Mohamed, Marc, Arthem, Clément et Agnès. Je remercie

aussi les stagiaires Amélie, Florence, Baptiste et Grégory pour leur contribution, ainsi que ceux que j'ai pu croiser lors de cette thèse. Je tiens aussi à faire un petit coucou au Groupe V (anciennement Groupe III), à Myriam et à Florent.

*J*e profite de l'occasion qui m'est donnée pour exprimer mon profond respect à tous mes « pères » scientifiques, ces immortels dont je me demanderais toujours comment ont-ils fait pour découvrir et imaginer tant de choses avec si peu de moyens. Je me dois également de faire mention de quelques uns de mes professeurs, des passionnés qui ont su me transmettre une partie de leur amour des sciences et me donner le vertige face à la signification de tel théorème ou aux implications de telle équation.

*J*e remercie mes parents et mes sœurs pour leur soutien, leur écoute (bien que, j'en suis sûr, vous n'avez parfois rien compris à ce que j'essayais de vous expliquer) et leur disponibilité, mes grands-parents pour leur gentillesse et leur dévouement. Je remercie également ma belle-famille, qui m'a accepté tel que je suis et qui sont toujours prêts à rendre service. Merci aussi aux amis, Sabrina, Thomas et Clément, Géraldine, JB, Gabriel et Danielle. Je tiens aussi à saluer Créfieu et Gollum...

*U*n gros merci à ma Laetitia, qui par sa patience (si,si !), son écoute ainsi que tout ce que nous avons pu vivre ensemble a permis que ce travail soit possible, mais également, pour paraphraser M. Delmas, qui m'a permis de réaliser la plus belle manip' de notre vie... Enfin, merci tout particulièrement à Lys-Ange pour son étonnante capacité à effacer tous les soucis en un sourire ou un coin-coin...

Table des matières

Introduction	5
<u>Chapitre I : Etude spectroscopique dans l'UV – visible</u>	11
1 INTRODUCTION	14
2 GENERALITES	15
2.1 Le transfert de charge	15
2.2 Représentations de l'état de transfert de charge	16
2.2.1 Diagramme d'énergie ionique	16
2.2.2 Diagramme en coordonnée de configuration : représentation de la liaison	17
2.3 Etat de l'art	19
2.3.1 Choix du site de substitution	19
2.3.2 Influence de la composition et de la structure de la matrice sur la position de l'état de transfert de charge de l'ion Yb^{3+}	21
2.4 Détermination de la valeur de la bande interdite par spectroscopie VUV (Ultraviolet du vide)	23
3 METHODES DE SYNTHESE DES POUDRES	23
3.1 Le borate $Li_6Y(BO_3)_3$	23
3.2 L'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3$	24
3.3 L'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38}$ (« Y_3BO_6 »)	24
4 DESCRIPTION STRUCTURALE	25
4.1 Le borate $Li_6Y(BO_3)_3$	25
4.2 L'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3$	26
4.3 L'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38}$	27
5 METHODES EXPERIMENTALES :	28
5.1 Spectroscopie UV :	28
5.2 Spectroscopie VUV :	29
5.3 Durées de vie :	29
6 SPECTROSCOPIE	29
6.1 Mesures VUV, position des bandes interdites	29
6.2 Réflexion diffuse	31
6.3 Emissions et excitations UV : étude à basse température	32
6.3.1 Cas du borate : $Li_6Y(BO_3)_3 : Yb^{3+}$	32
6.3.2 Cas des oxyborates : $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ et $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$	32
6.4 Durées de vie	36
6.5 Evolution en fonction de la température	36

7	MODELISATION DES DEUX SYSTEMES	40
7.1	Théorie	41
7.2	Démarche	43
7.3	Résultats des calculs de modélisation	44
7.4	Tracé des diagrammes en coordonnée de configuration	46
8	CONCLUSION.....	49

Chapitre II : Etude spectroscopique de l'ion Yb^{3+} dans

l'infrarouge 53

1	INTRODUCTION.....	56
2	GENERALITES.....	57
2.1	Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie	57
2.2	Le couplage électron – phonon	59
2.3	Attribution des différents niveaux énergétiques : méthodes de vérification.....	60
3	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	61
3.1	Mesures Raman	61
3.2	Mesures en infrarouge lointain ($400 - 3000\text{cm}^{-1}$).....	61
3.3	En absorption.....	61
3.4	En émission - excitation	62
3.5	Spectroscopie résolue en temps et durées de vie.....	62
4	RESULTATS EXPERIMENTAUX	63
4.1	Etude par spectroscopie Raman et infrarouge lointain ($400 - 3000\text{cm}^{-1}$).....	63
4.1.1	<i>Dénombrement des modes de vibration</i>	<i>64</i>
4.1.2	<i>Résultats des mesures de spectroscopie vibrationnelle.....</i>	<i>67</i>
4.2	Etude de la luminescence	72
4.2.1	<i>Spectres d'émission.....</i>	<i>72</i>
4.2.2	<i>Le phénomène de réabsorption</i>	<i>73</i>
4.2.3	<i>Attribution des niveaux d'énergie</i>	<i>77</i>
4.2.4	<i>Etude des durées de vie</i>	<i>84</i>
4.2.5	<i>Emissions dans le visible.....</i>	<i>91</i>
5	CONCLUSION.....	96

Chapitre III : Emission de transfert de charge et émission

infrarouge : une relation directe 101

1	INTRODUCTION.....	104
2	GENERALITES	105
3	RESULTATS EXPERIMENTAUX	106
3.1	Cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$	107
3.1.1	<i>Spectres d'émission.....</i>	<i>107</i>
3.1.2	<i>Spectre d'excitation.....</i>	<i>108</i>
3.2	Cas des oxyborates	109
3.2.1	<i>Spectres d'émission.....</i>	<i>109</i>
i.	Faible concentration (1%)	109
ii.	Forte concentration (20%).....	112
3.2.2	<i>Spectres d'excitation infrarouge</i>	<i>113</i>
4	CONCLUSION.....	116

Chapitre IV : Etude d'un cristal massif : propriétés laser duborate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$, le Yb-LYB 119

1	INTRODUCTION.....	122
2	BIBLIOGRAPHIE	123
2.1	Critères de comparaison	123
2.1.1	<i>Propriétés spectroscopiques</i>	<i>123</i>
2.1.2	<i>Propriétés physiques</i>	<i>124</i>
2.1.3	<i>Paramètres laser</i>	<i>125</i>
2.2	Généralités sur l'effet laser	131
2.2.1	<i>Régime continu.....</i>	<i>131</i>
2.2.2	<i>Régime déclenché (« Q-switch »).....</i>	<i>132</i>
2.2.3	<i>Régime en blocage de modes</i>	<i>133</i>
3	SYNTHESES CRISTALLINES ET ANALYSES.....	135
3.1	Synthèse cristalline.....	135
3.2	Analyse de la composition	137
3.3	Mise en forme des cristaux pour tests laser.....	139
3.3.1	<i>Axes cristallographiques et axes optiques.</i>	<i>139</i>
3.3.2	<i>Technique d'orientation des cristaux.....</i>	<i>141</i>
3.3.3	<i>Mise en forme de la surface</i>	<i>143</i>
4	SPECTROSCOPIE ET PARAMETRES LASER	146

4.1	Sections efficaces	146
4.2	Propriétés physiques.....	151
4.2.1	<i>Mesures thermiques</i>	151
4.2.2	<i>Indices de réfraction</i>	154
5	TESTS LASER	154
5.1	Obtention d'un régime continu	154
5.1.1	<i>Test en cavité linéaire</i>	154
5.1.2	<i>Tests en cavité repliée</i>	160
5.2	Test en régime déclenché (« Q-switch »).....	163
5.3	Test en régime blocage de modes	165
6	ETUDES COMPLEMENTAIRES	167
6.1	Nouvelles compositions du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$	167
6.2	Traitements de surface	168
7	CONCLUSION.....	171

Conclusion générale 175

Annexes 181

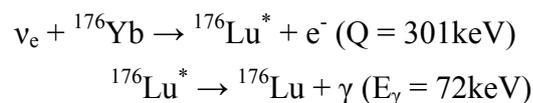
Introduction

La recherche de nouveaux matériaux destinés à des applications particulières peut être réalisée par l'insertion d'un dopant aux propriétés connues, dans notre cas l'ion ytterbium, au sein de nouvelles matrices d'accueil, ici un borate et deux oxyborates. Cette opération peut induire des modifications des propriétés spectroscopiques du dopant, modifications qui sont directement liées à la structure du matériau. Chacun de ces points, dopant et matrices, sont donc détaillés avant de voir l'enchaînement de ce mémoire.

- L'ion ytterbium

Les lanthanides sont connus pour leurs propriétés de luminescence, notamment des transitions radiatives de type $4f \rightarrow 4f^{11}$. Parmi ces ions, l'ion ytterbium trivalent, de la même manière que le cérium, joue un rôle particulier car ils ne possèdent que deux niveaux d'énergie du fait de leurs configurations électroniques. Les deux niveaux d'énergie de l'ion Yb^{3+} donnent lieu à des transitions optiques situées dans l'infrarouge, autour de 980nm. Cet ion peut également donner lieu à une émission située dans l'ultraviolet. Celle-ci est appelée émission de transfert de charge car elle fait suite au passage d'un électron du ligand sur le métal. La nature différente de ces deux types d'émission et notamment de leur durée de vie va conditionner le type d'applications pour lesquelles elles seront utilisées.

La transition dans l'ultraviolet est une transition rapide, de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Cette caractéristique peut être mise à profit pour un comptage d'évènements et donc des applications de type scintillateurs. En effet, une partie de l'énergie apportée à la matrice par un rayonnement ionisant peut être transférée à l'ion activateur et donner lieu à une émission de transfert de charge. Mais l'utilisation de l'ion ytterbium pour des scintillateurs est motivée par une autre raison. En effet, il a été montré qu'il pouvait réagir avec des particules élémentaires, les neutrinos, suivant la réaction^[2-4] :



La sélectivité de cette réaction vis-à-vis de la saveur du neutrino (dans ce cas, électronique) permettrait d'étudier le comportement de ces particules issues du flux solaire^[5] (projet LENS^[6]). Des études sur des matériaux connus tels que le grenat de lutétium et

d'aluminium^[7] ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Yb}^{3+} - \text{LuAG} : \text{Yb}^{3+}$) ont montré la faisabilité de tels détecteurs. Néanmoins, l'émission de transfert de charge est liée à la liaison métal – ligand, et est donc fortement dépendante de la matrice d'accueil. De plus, un retour à l'état fondamental du système par transitions non radiative a lieu, dans la majorité des cas, à température ambiante. L'émission est donc fortement sensible à la température et pour certains matériaux elle n'est pas observable.

La transition infrarouge est interdite par la règle de Laporte ; elle possède donc une durée de vie longue (de l'ordre de la milliseconde). Cette caractéristique associée à la nature des niveaux électroniques va faire de l'ion ytterbium trivalent un candidat pour des applications de type LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) car elle permet d'obtenir l'inversion de population nécessaire à cet effet. Le très fort développement de matériaux laser dopés à l'ytterbium depuis ces quinze dernières années est lié à celui des diodes laser de type InGaAs. En effet, la faible qualité optique du faisceau laser de ces diodes conduit à les utiliser plutôt en tant que source de pompage optique. Elles permettent aujourd'hui d'obtenir de fortes puissances autour de 980nm. L'association d'une diode et d'une cavité comportant un matériau à effet laser conduit à la réalisation de systèmes laser tout-solide, plus compacts et plus stables mécaniquement que les lasers à gaz ou liquides. Le choix de l'ion ytterbium vis-à-vis de dopants plus communs pour des applications laser tel que le néodyme, est dû à la simplicité de son diagramme énergétique. En effet, l'ytterbium ne donne lieu à aucune absorption dans l'état excité, ni à des phénomènes de relaxation croisée ; l'extinction par concentration a donc lieu pour un taux de dopage plus important. Ceci offre la possibilité d'incorporer plus d'ions activateurs dans la matrice et donc d'obtenir un stockage de l'énergie plus conséquent sur un volume plus faible. D'autre part, les longueurs d'ondes de pompe et d'émission laser étant proches, l'énergie cédée à la matrice par échauffement est plus faible que dans le cas du néodyme, ce qui permet d'obtenir de plus fortes puissances laser. L'étude des relations structure de la matière – propriétés optiques est un facteur clé pour la recherche de nouveaux matériaux toujours plus performants^[8-11]. Ces systèmes laser trouvent de nombreuses applications dans notre vie de tous les jours et pour les scientifiques^[12, 13] : dans la médecine (chirurgie de la peau, des dents ou de l'œil), l'usinage et le micro-usinage, les télécommunications, l'étude de réactions chimiques ou encore la spectroscopie par absorption à deux photons.

- Choix des matrices d'accueil

Le choix des matrices d'accueil s'est porté sur des borates pour deux raisons. La première est leur fort seuil de dommage optique^[14]. Néanmoins cette propriété est modérée par une faible conductivité thermique. En effet, une forte conduction de la chaleur est importante pour des applications en tant que matériau laser. La seconde raison est liée aux compétences et au savoir-faire du laboratoire. En effet, le potentiel pour des applications de type scintillateur du composé $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) y a été étudié^[15]. La connaissance de la croissance cristalline du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ est donc ici mise à profit pour un dopage à l'ytterbium.

Afin d'étudier l'influence de la matrice sur le transfert de charge de l'ytterbium et les émissions $4f - 4f$, il nous a paru intéressant d'étudier le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ainsi que deux oxyborates qui offrent la particularité d'avoir une composition chimique proche tout en présentant une différence sur la nature des liaisons métal – ligand. Le choix du premier oxyborate fait suite à une étude systématique du diagramme pseudo-ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} =$ terres rares) qui a permis de mettre en évidence de nouvelles phases dont l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ^[16,17]. Le deuxième composé, de formulation $\text{Y}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ (que nous noterons par la suite $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$) a été mis en évidence en 1997 par Lin *et al.*^[18] comme étant le composé dénommé précédemment « Y_3BO_6 ».

- Structure du mémoire

Afin de déterminer le potentiel des trois composés sélectionnés une caractérisation spectroscopique complète a été menée. Ce travail s'articulera donc autour des deux types d'émission de l'ion ytterbium : dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude du transfert de charge de l'ytterbium. Les données de la littérature sont reprises afin de comprendre quels sont les facteurs structuraux influençant la position dans un diagramme d'énergie de l'état de transfert de charge vis-à-vis des niveaux $4f$ de l'ytterbium. Les résultats de l'étude spectroscopique effectuée sur les trois composés dopés à l'ytterbium y sont également exposés. Enfin, un calcul des courbes en coordonnée de configuration des états fondamental et excité des systèmes sélectionnés y est développé. Ce calcul a été réalisé à l'aide du formalisme introduit en 1975 par Struck et Fonger^[19]. La validité de l'application de cette méthode à notre cas y est discutée ainsi que celle des modèles de simulation du comportement thermique de l'émission.

L'étude des propriétés spectroscopiques de l'émission infrarouge de l'ytterbium dans les trois composés est développée dans la partie suivante. Dans un premier temps, la spectroscopie vibrationnelle permet d'identifier les énergies de vibrations des groupements borates ainsi que celles des modes externes à ces groupements. L'étude de la luminescence de l'ytterbium est ensuite abordée.

La troisième partie, plus prospective est dédiée à l'étude de l'état de transfert de charge au travers de l'émission infrarouge. L'influence de la longueur d'onde d'excitation sur les spectres d'émission et réciproquement de la longueur d'onde d'émission sur les spectres d'excitation y est développée pour chaque composé.

La dernière partie évalue le potentiel laser du cristal $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire du CELIA (Centre Lasers Intenses et Applications, Université Bordeaux 1) mais aussi avec le LPCM (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université Bordeaux 1), l'institut de physique à l'académie des sciences de la République Tchèque et enfin le laboratoire SPECTRO (Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université de Grenoble). Dans un premier temps, les critères de comparaison entre cristaux laser dopés avec l'ion ytterbium ainsi que les régimes de fonctionnement laser sont introduits. La croissance cristalline et la mise en forme des cristaux en vue des tests laser sont ensuite décrites. Le potentiel de ce matériau est enfin évalué en fonction des performances obtenues sur toute une série de tests laser.

Références bibliographiques

- [1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**.
- [2] Raghavan, *Phy. Rev. Lett.* **78** (19) (1997) 3618-3621.
- [3] M. Fujiwara, T. Kawabata and P. Mohr, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **28** (2002) 643-648.
- [4] G. Gratta and Y. F. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **438** (1999) 317-321.
- [5] R. Chipaux, M. Cribier, C. Dujardin, N. Garnier, N. Guerassimova, J. Mallet, J.-P. Meyer, C. Pedrini and A. G. Petrosyan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **486** (2002) 228-233.
- [6] M. Cribier, *Nucl. Phys. B* **87** (2000) 195-197.
- [7] M. Nikl, A. Yoshikawa, A. Vedda and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* **292** (2006) 416-421.
- [8] D. Vivien, In: Proceedings of SPIE (Seventh Conference on Optics, 2003), Published by SPIE-The International Society for Optical Engineering, vol. 5581, 56-64
- [9] F. Druon, F. Balembois and P. Georges, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28** (6) (2003) 47-72.
- [10] G. Boulon, in Frontiers of Optical Spectroscopy, Eds.: B. Di Bartolo and O. Forte, NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry (Springer, Netherlands, 2005) 168, 689-714.
- [11] B. Viana, J. Petit, R. Gaumé, P. Goldner, F. Druon, F. Balembois and P. Georges, in Materials Science Forum, (Trans Tech Publications, Switzerland, 2005) 494, 259-264.
- [12] M. Solignac, *Concours méd.* **107** (1985) 639-643.
- [13] J. M. Eichenholz, M. Li, I. Read, S. Marzenell, P. Féru, R. Boggy and J. Kafka, In: Proceedings of SPIE (Solid State Lasers XV: Technology and Devices), Published by SPIE-The International Society for Optical Engineering, vol. 6100 (2006) 61000H/61001-61000H/61013
- [14] P. Becker, *Adv. Mater.* **10** (13) (1998) 979-992.
- [15] J. P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen, C. Fouassier and B. Czirr, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48** (4) (2001) 1158-1161.
- [16] J. P. Chaminade, P. Gravereau, V. Jubera and C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **146** (1999) 189-196.
- [17] V. Jubera, "Structures cristallines et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{terres rares}$)", Th. doct.: Université Bordeaux I: 2001.
- [18] J. H. Lin, S. Zhou, L. Q. Yang, G. Q. Yao, M. Z. Su and L. P. You, *J. Solid State Chem.* **134** (1997) 158-163.
- [19] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **10** (1975) 1-30.

Chapitre I :

**Etude spectroscopique de l'ion Yb^{3+} dans l'UV –
visible.**

– Matrices type borate et oxyborate

Chapitre I :**Etude spectroscopique dans l'UV – visible.**

1	INTRODUCTION.....	14
2	GENERALITES	15
2.1	Le transfert de charge.....	15
2.2	Représentations de l'état de transfert de charge.....	16
2.2.1	<i>Diagramme d'énergie ionique</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Diagramme en coordonnée de configuration : représentation de la liaison.....</i>	<i>17</i>
2.3	Etat de l'art.....	19
2.3.1	<i>Choix du site de substitution</i>	<i>19</i>
2.3.2	<i>Influence de la composition et de la structure de la matrice sur la position de l'état de transfert de charge de l'ion Yb^{3+}</i>	<i>21</i>
2.4	Détermination de la valeur de la bande interdite par spectroscopie VUV (Ultraviolet du vide).....	23
3	METHODES DE SYNTHESE DES POUDRES.....	23
3.1	Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	23
3.2	L'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	24
3.3	L'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$ (« Y_3BO_6 »).....	24
4	DESCRIPTION STRUCTURALE.....	25
4.1	Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	25
4.2	L'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	26
4.3	L'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$	27
5	METHODES EXPERIMENTALES :.....	28
5.1	Spectroscopie UV :.....	28
5.2	Spectroscopie VUV :.....	29
5.3	Durées de vie :.....	29
6	SPECTROSCOPIE	29
6.1	Mesures VUV, position des bandes interdites	29
6.2	Réflexion diffuse.....	31
6.3	Emissions et excitations UV : étude à basse température	32
6.3.1	<i>Cas du borate : $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Yb^{3+}</i>	<i>32</i>
6.3.2	<i>Cas des oxyborates : $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$: Yb^{3+} et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$: Yb^{3+}</i>	<i>32</i>
6.4	Durées de vie.....	36
6.5	Evolution en fonction de la température	36
7	MODELISATION DES DEUX SYSTEMES	40
7.1	Théorie	41
7.2	Démarche	43
7.3	Résultats des calculs de modélisation	44
7.4	Tracé des diagrammes en coordonnée de configuration	46
8	CONCLUSION.....	49

1 Introduction

La mise en évidence il y a une dizaine d'années des propriétés d'interaction de l'ytterbium avec les neutrinos (ν_e)^[1] associées aux propriétés de l'émission de transfert de charge de l'ytterbium découverte dans les années 1960^[2, 3] ont tout naturellement mené la communauté scientifique à s'intéresser à l'ion ytterbium pour des applications de scintillation. Cependant, bien que l'émission UV – visible du transfert de charge de l'ytterbium satisfasse au critère de rapidité pour la scintillation (une durée de vie de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes), elle est très sensible à la température et est généralement éteinte à température ambiante. La compréhension des phénomènes qui influencent cette extinction est donc un enjeu crucial pour que les matériaux dopés à l'ytterbium deviennent concurrentiels vis-à-vis de matériaux couramment utilisés pour la scintillation tels que le BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) avec la luminescence du bismuth, les matériaux utilisant les propriétés de la transition $5d \rightarrow 4f$ du cérium comme le GSO : Ce (Gd_2SiO_5) ou encore des cristaux ioniques tel que le NaI : Tl. Le regain d'intérêt pour l'émission de transfert de charge de l'ytterbium s'est traduit par l'incorporation de cet ion dans de nombreuses matrices^[4-6] pour voir l'influence de la structure sur les propriétés de cette transition.

Dans un tout autre domaine d'applications, les phénomènes successifs au transfert de charge de l'euporium dans les luminophores rouge utilisés pour les tubes cathodiques ont été étudiés à l'aide du modèle quantique à simple coordonnée de configuration introduit par Struck & Fonger en 1975^[7, 8]. Ce modèle utilise une méthode de calcul basée sur les probabilités de transitions entre états fondamental et excité dans un diagramme en coordonnée de configuration. Il a également été appliquée avec succès à d'autres systèmes tels que le transfert de charge dans l'erbium et le thulium^[9, 10] ou les transitions $d \rightarrow d$ entre les niveaux 2E et 2T_2 du saphir dopé titane ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$)^[11] et plus récemment au transfert de charge de l'ytterbium dans l'oxysulfure $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[12].

Cette étude porte sur trois composés du diagramme pseudo-ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$: le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ et les deux oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$. La démarche que nous avons donc adoptée pour ces composés fut la suivante : étude des propriétés spectroscopiques dans l'UV de ces matériaux dopés avec l'ion ytterbium dans un premier temps puis modélisation des résultats obtenus par la méthode de calcul introduite par Struck & Fonger afin de proposer un diagramme en coordonnée de configuration en accord avec les transitions observées.

2 Généralités

2.1 Le transfert de charge

Les bandes d'absorption dites de transfert de charge (TC) sont généralement associées au transfert d'un électron des orbitales d'un ligand (L) sur un métal (M)^[13]. Ce transfert de charge a d'abord été étudié dans le cas des métaux de transition car ils possèdent pour la plus part plusieurs états d'oxydation et peuvent donc être réduits ou oxydés facilement. L'évolution de l'énergie liée au transfert de charge le long de la série des halogénures a montré que ce processus suivait le même comportement que l'électronégativité définie par Pauling. Une nouvelle échelle, l'électronégativité optique (χ_{opt}), a alors été définie par C. K. Jørgensen à partir de l'énergie (exprimée en nombre d'onde, $\bar{\nu}$) de la première transition de transfert de charge :

$$\text{Eq. I - 1} \quad \bar{\nu}_{TC} (\text{cm}^{-1}) = 30000 [\chi_{opt}(L) - \chi_{opt}(M)]$$

Le facteur 30000 découle d'une normalisation avec l'échelle de Pauling en prenant $\chi_{opt}(\text{F}^-) = 3,9$. Ainsi on retrouve le classement :

$$\chi_{opt}(\text{F}^-) > \chi_{opt}(\text{O}^{2-}) > \chi_{opt}(\text{S}^{2-})$$

Par la suite, nous ne parlerons que du cas des terres rares dont le transfert de charge en absorption a en premier lieu été observé dans des halogénures de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+} ^[2], puis dans des oxydes par G. Blasse dans le cas de l'euporium^[3]. La position de cette bande d'absorption varie, pour un ligand donné, le long de la série des lanthanides de la même manière que l'électronégativité optique des terres rares. Ainsi elle est à plus basse énergie pour les ions ayant tendance à être réduits c'est-à-dire de configuration électronique la plus proche d'une couche remplie ou semi remplie^[14] ce qui est le cas de l'ion euporium ($4f^6$) ou de l'ion ytterbium ($4f^{13}$).

Le retour à l'état fondamental suite à une absorption dans l'état de transfert de charge peut se faire de deux manières : transfert radiatif ou non vers les niveaux 4f de l'ion terre rare qui peut à son tour donner lieu à une émission de raies entre niveaux 4f. C'est ce qui a été étudié dans le cas de l'ion Eu^{3+} dans différentes matrices^[15, 16]. La première observation d'une bande de transfert de charge en émission a été réalisée par Nakazawa en 1978 dans des phosphates dopés ytterbium^[17]. L'ion ytterbium peut ainsi présenter une émission de transfert

de charge mais elle est, dans la plus part des cas, éteinte à température ambiante, et pour certains matériaux elle est totalement éteinte même à basse température. Ce comportement peut être expliqué par l'étude de sa position vis-à-vis des niveaux 4f dans un diagramme de courbes de configuration à une coordonnée. Elle sera influencée par des paramètres tels que l'électronégativité du ligand, la taille et la coordinence du site, etc...

2.2 Représentations de l'état de transfert de charge

Il convient tout d'abord de définir l'état excité. Le transfert de charge est le transfert d'un électron du ligand vers le métal, ainsi dans notre cas l'état excité est représenté par le couple « $\text{Yb}^{2+} - \text{O}^-$ » qui peut être écrit également comme l'association d'un ytterbium et d'un trou : $\text{Yb}^{2+} - h_\nu$. Bien que la présence de cette espèce n'ait pas été prouvée, de nombreux indices semblent indiquer que l'état final corresponde au niveau fondamental de l'ion Yb^{2+} [14]. Quoiqu'il en soit, il est clair qu'il y a un fort réarrangement de la liaison avec une densité de charge électronique élevée sur l'ytterbium. La dénomination qui sera utilisée par la suite pour l'état excité sera celle d'état de transfert de charge (ETC).

Deux représentations différentes peuvent être données pour le transfert de charge selon le système pris en considération : l'un représente l'énergie des ions et l'autre l'énergie de la liaison métal – ligand. Il a été jugé nécessaire de consacrer un paragraphe à ces deux types de représentations car elles sont complémentaires mais ne peuvent être représentées sur un même schéma sans induire une certaine confusion.

2.2.1 Diagramme d'énergie ionique

Ce diagramme représente la position des niveaux d'énergie des ions vis-à-vis de la bande de valence et de la bande de conduction. Il peut être tracé pour chaque lanthanide dans un même matériau (figure I – 1).

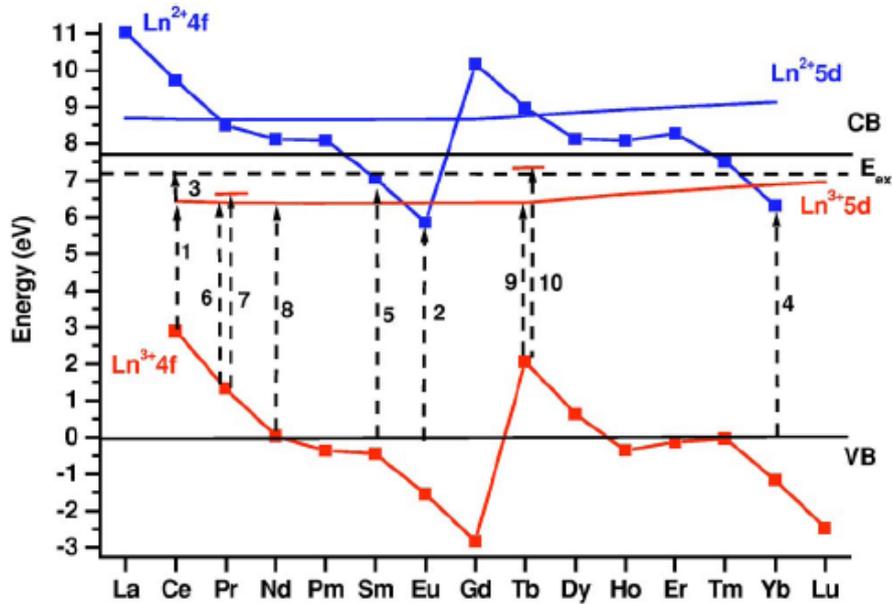


Figure I – 1 : Schéma des niveaux d'énergie des lanthanides divalents (bleu) et trivalents (rouge) dans la bande interdite du composé $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[18].

Il a été montré que la position de chaque ion peut être repérée dans la bande interdite par la connaissance de trois paramètres^[14, 19] :

- l'énergie de transfert de charge de l'ion Eu^{3+} ,
- le décalage vers le rouge de la première transition $4f \rightarrow 5d$ des ions lanthanides,
- l'énergie de la bande interdite du matériau.

Dans notre cas, l'absorption liée au transfert de charge de l'ytterbium (représentée par la flèche 4) fait passer un électron du haut de la bande de valence (principalement composée des orbitales 2p de l'oxygène) sur l'état fondamental de l'ion Yb^{2+} ainsi créé. Ce schéma possède l'avantage de visualiser et d'expliquer aisément le phénomène de photoconduction (par passage de l'électron dans la bande de conduction).

2.2.2 Diagramme en coordonnée de configuration : représentation de la liaison

Dans ce diagramme, on considère l'énergie de la liaison $\text{Yb} - \text{O}$ en fonction de longueur de la liaison par rapport à une distance d'équilibre R_0 (figure I – 2). Les niveaux d'énergie vibrationnels sont situés sur des paraboles représentant l'énergie de chaque niveau électronique sous forme de puits de potentiel. Dans ce diagramme, les transitions électroniques sont représentées par des flèches verticales car elles sont considérées comme instantanées vis-

à-vis du mouvement des noyaux. La relaxation de l'état excité et la modification de la distance d'équilibre (décalage de Franck – Condon, ΔR) varient en fonction du type de la transition électronique : pour un transfert de charge, la liaison est très fortement modifiée conduisant à un grand décalage de Franck – Condon, pour une transition entre niveaux 4f qui sont des orbitales de cœur écrantées par les électrons 5s et 5p, la liaison n'est pratiquement pas modifiée et les minima des paraboles se correspondent. Par abus de langage nous nommerons ces paraboles par le terme spectroscopique lié à l'état d'énergie de l'ytterbium ($^2F_{7/2}$ pour l'état fondamental et $^2F_{5/2}$ pour l'état excité) bien qu'en réalité elles représentent l'énergie du système $\text{Yb}^{3+} - \text{O}^{2-}$ dont les électrons 4f de l'ytterbium sont dans l'état fondamental ou excité.

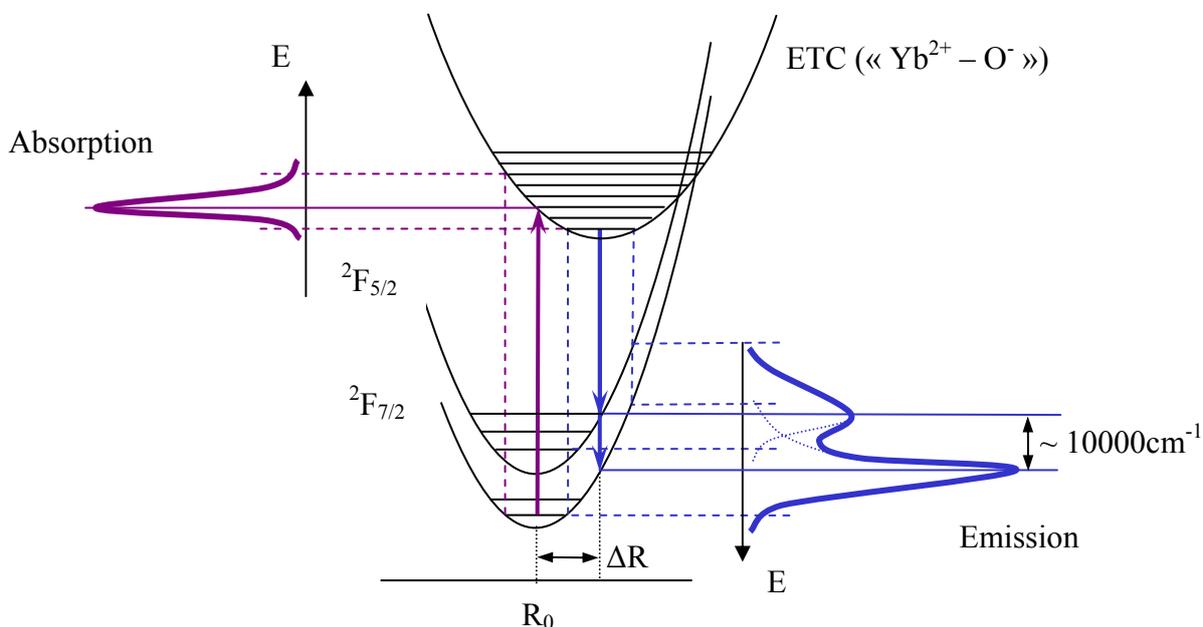


Figure I – 2 : Schéma en coordonnées de configuration du transfert de charge de l'ytterbium

La différence d'énergie observée entre le maximum du spectre d'excitation et celui de l'émission correspondante est appelée décalage de Stokes. Elle est caractéristique de la relaxation de l'état excité. Dans le cas de transitions 4f – 4f le décalage de Stokes est nul.

L'avantage de ce type de diagramme est que les transitions radiatives et non radiatives sont mises en évidence de même que les espèces mises en jeu. Cependant il n'est pas possible de positionner un tel schéma dans un diagramme de bandes sauf dans le cas très particulier où le niveau 4f fondamental de l'ytterbium se situe à la même énergie que les orbitales 2p de

l'oxygène (haut de la bande de valence). Cette énergie diffère suivant la matrice étudiée, c'est pourquoi les deux diagrammes ne peuvent être superposés.

2.3 Etat de l'art

A notre connaissance, une seule étude systématique effectuée par Van Pieterseon^[4] portant sur l'absorption et l'émission de transfert de charge de l'ion ytterbium dans différents matériaux a été menée à ce jour. En revanche des études plus approfondies sur certains matériaux tels que les grenats d'aluminium et d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - YAG)^[20-23] ou des perovskites (YAlO_3 - YAP)^[22-24] ont permis de révéler le potentiel de ces matériaux en tant que scintillateurs. Les caractéristiques liées aux transitions de transfert de charge dans les matériaux testés jusqu'à lors sont résumées dans le tableau I – 1.

2.3.1 Choix du site de substitution

Le choix du site d'accueil pour l'ytterbium se porte sur les terres rares, en conséquence de leurs propriétés chimiques comparables (rayon, sphère de coordination, degré d'oxydation). Afin de ne pas interférer avec la luminescence de l'ytterbium, toutes les terres rares qui présentent une absorption dans le visible ou l'ultraviolet seront éliminées. Ce type de sélection est classique pour des applications de type scintillateurs ou laser et cinq terres rares sont en général retenues : le scandium (Sc), l'yttrium (Y), le lanthane (La), le gadolinium (Gd) et le lutécium (Lu). Cependant le gadolinium possède des niveaux d'énergie proches de l'émission de transfert de charge : la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ à 313nm. Aucune émission de transfert de charge n'a été observée jusqu'à lors dans des matrices comportant du gadolinium, néanmoins les mesures de luminescence n'ont été réalisées qu'à température ambiante. Ainsi on ne peut conclure quant à une extinction thermique due au transfert d'énergie non radiatif sur les niveaux 4f de l'ytterbium ou sur le gadolinium.

Tableau I - 1 : Données spectroscopiques relatives à l'état de transfert de charge de l'ytterbium dans différentes matrices.

Famille	Matrice	Absorption (nm)	Emissions (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1}) ETC \rightarrow $^2\text{F}_{7/2}$	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	Durée de vie τ (ns)		$T_{50\%}$ (K)	[Réf.]
						T=10K	T=300K		
(oxy) Phosphates	ScPO_4	195	270, 370	14200	-	163	-	225	[4]
	LuPO_4	210	290, 440	13100	6000	175	-	250	[4, 17, 25]
	YPO_4	210	304, 445	14700	6000	120	-	290	[4, 17, 25]
	LaPO_4	228	-	-	-	-	-	-	[4, 25]
(oxy) Borates	LnBO_3 ($\text{Ln}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)	-	-	-	-	-	-	<10	[4]
	$\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	230	345, 520	16000	-	80	-	120	[26]
Silicates	$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	194	340, 487	-	-	-	-	-	[18]
Aluminates	YAlO_3 (YAP)	235	360, 533	14000	-	100 ; 0,9	0,85	100	[4, 24, 27, 28]
	LaAlO_3	244	-	-	-	-	-	-	[4]
	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	210	334, 493	17500	6000	28	$\tau_1 : 1,0-1,8$ $\tau_2 : 13-19$	<80	[4, 20]
	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)	220	335, 480	-	-	32 (9K), 24 (80K)	-	~130	[27, 29]
	$\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (LGG)	230	355, 570	-	-	-	-	-	[30, 31]
Oxydes	NaScO_2	208	322, 341	15000	-	130	-	225	[4]
	NaLaO_2	262	-	-	-	-	-	-	[4]
	LiScO_2	206	312, 448	16000	6000	190	-	180	[4]
	LiYO_2	214	355, 495	16500	-	55	-	125	[4]
	LiLaO_2	252	-	-	-	-	-	-	[4]
	Sc_2O_3	225	367, 485	14000	-	13	-	<30	[4]
	Y_2O_3	227	368, 533	15500	7000	72	-	130	[4]
	LaYO_3	-	-	-	-	-	-	-	[4]
Oxysulfures	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	309	390, 612	6000	3500	250	-	140	[4, 32]
	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	317	439, 759	8500	3500	223	-	150	[4, 32]
Oxyfluorures	LnOX ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)	-	-	-	-	-	-	<10	[4]
Fluorures	LiYF_4	159	189, 228	8000	-	13	-	-	[4]

2.3.2 Influence de la composition et de la structure de la matrice sur la position de l'état de transfert de charge de l'ion Yb^{3+}

La structure du matériau, qui définit l'environnement de la terre rare, joue un rôle important sur les propriétés du transfert de charge et notamment sur la température d'extinction de l'émission. Cette température est en partie déterminée par l'énergie d'activation E_M , différence d'énergie entre le bas de la courbe de configuration de l'ETC et le point d'intersection I avec la parabole du niveau $^2F_{5/2}$. La nature du ligand joue également un rôle. Nous allons donc analyser l'influence de la structure et de la nature du ligand au travers de trois modifications du niveau d'énergie de l'ETC (figure I – 3).

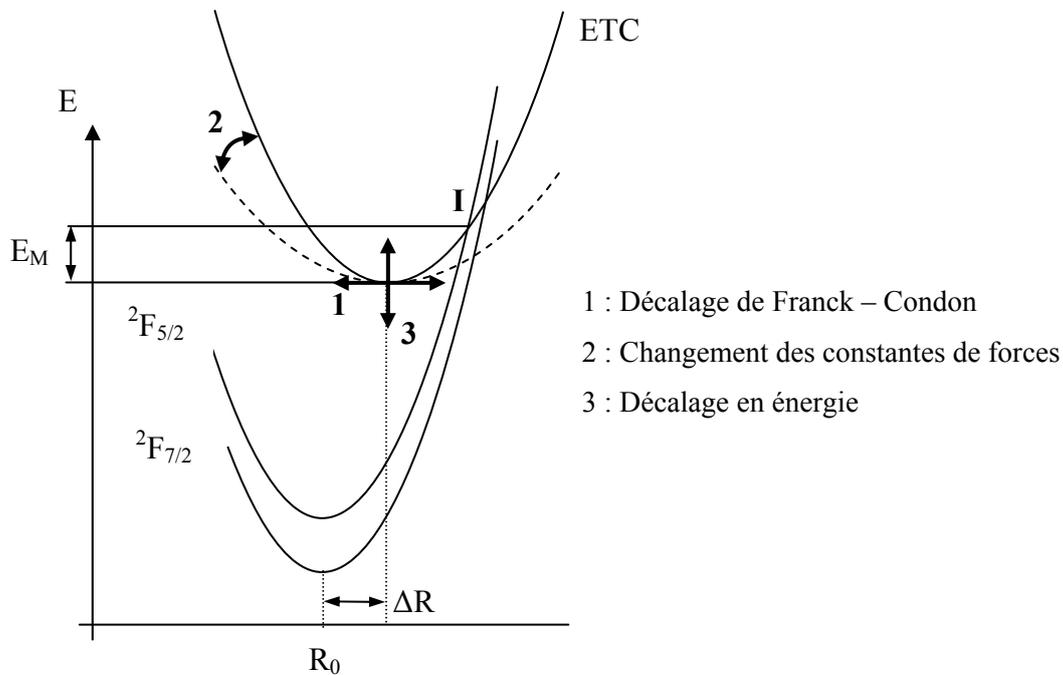


Figure I – 3 : Schéma représentant l'ETC dans un diagramme en coordonnées de configuration.

2.3.2.1 Le décalage de Franck – Condon (modification 1)

C'est la différence de position relative entre le minimum des paraboles représentatives de l'état fondamental et de l'état excité. Cette variation va induire le décalage de Stokes observable entre les spectres d'excitation et d'émission. Il va également influencer sur la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption et d'émission (voir tableau I – 1).

Ce décalage sera fonction en priorité de la taille du site. Lorsque le site de substitution est « grand » (ex : le lanthane par rapport à l'yttrium dans le cas des oxysulfures, tableau I – 1), la relaxation de l'état excité est facilité et conduit à un décalage de Franck – Condon plus important.

2.3.2.2 Le rapport des constantes de force des paraboles (modification 2)

Ce rapport est déterminé par les énergies de phonons dans l'état excité et fondamental. En effet, elles sont définies par l'équation de l'énergie potentielle (E) de l'oscillateur harmonique :

$$\text{Eq. I – 2} \quad E = \frac{1}{2} kR^2$$

avec : - k la constante de force,
- R la coordonnée de configuration.

Le rapport entre les constantes de forces des états fondamental k_u et excité k_v est défini selon la relation :

$$\text{Eq. I – 3} \quad \frac{k_v}{k_u} = \left(\frac{\hbar\omega_v}{\hbar\omega_u} \right)^2$$

avec : $\hbar\omega_u$ et $\hbar\omega_v$ l'énergie des phonons respectivement dans l'état fondamental et excité. Ce paramètre influence également la largeur à mi-hauteur des bandes d'excitation et d'émission.

2.3.2.3 La position énergétique de l'état de transfert de charge (modification 3)

Cette position est dépendante de deux effets. Tout d'abord l'électronégativité du ligand. En effet, un ligand très électronégatif aura tendance à retenir son nuage électronique et l'ETC sera situé à haute énergie (ex : l'émission de transfert de charge est à plus haute énergie pour le composé LiYF_4 que pour le composé $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$). Le second effet est lié à la taille du site qui modifie la force de la liaison : plus il est grand, plus l'énergie pour faire passer un électron dans la bande de transfert de charge va être faible, comme cela a été montré dans le cas de l'ion Eu^{3+} ^[19, 33]. Ainsi, lorsque la différence d'énergie entre l'ETC et le bas de la bande de conduction est faible, le phénomène de photoionisation (transfert de l'énergie vers la bande de conduction du matériau) peut devenir concurrentiel vis-à-vis de l'émission de transfert de charge et éteindre totalement celle-ci, même à basse température.

2.4 Détermination de la valeur de la bande interdite par spectroscopie VUV (Ultraviolet du vide)

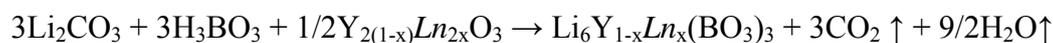
Il est possible par spectroscopie VUV sur des échantillons dopés au gadolinium de déterminer l'énergie de la bande interdite d'un matériau. En effet, sous excitation VUV, une paire électron – trou est formée. L'énergie de recombinaison de cette paire est ensuite partiellement transférée à l'ion activateur. L'ion gadolinium trivalent, grâce à la stabilité induite par une couche 4f à demi-remplie, a la particularité de présenter des bandes d'absorption de transfert de charge et des transitions 4f \rightarrow 5d les plus hautes en énergie parmi les lanthanides. Ces transitions sont donc situées au-dessus de la bande de conduction du matériau^[34]. Cette propriété va être mise à profit pour la détermination de la bande interdite du matériau. La paire électron – trou créée par le rayonnement incident va transférer son énergie au gadolinium qui va donner lieu à une luminescence UV à environ 313nm (transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$). Ainsi l'enregistrement du spectre d'excitation de cette transition indique clairement la transition bande de valence – bande de conduction et donc l'énergie de la bande interdite.

3 Méthodes de synthèse des poudres

Toutes les synthèses de poudres ont été réalisées par réaction à l'état solide. Pour chaque composé une solution solide de l'oxyde d'yttrium dopé gadolinium ou ytterbium a été préparée de la manière suivante : les poudres sont mélangées dans des proportions stœchiométriques et dissoutes dans de l'acide nitrique. La solution de nitrates formée est alors évaporée puis calcinée. Le mélange d'oxydes obtenu est traité thermiquement à 900°C pendant 15 heures sous courant d'oxygène pour obtenir une solution solide des oxydes de terre rare.

3.1 Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

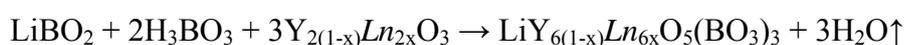
Ce composé est obtenu par mélange dans des proportions stœchiométriques de carbonate de lithium Li_2CO_3 , d'acide borique H_3BO_3 ainsi que d'oxyde d'yttrium dopé Y_2O_3 : Ln ($\text{Ln} = \text{Yb}$ ou Gd) suivant l'équation bilan :



Ce mélange est porté à 450°C durant 12h, broyé puis remplacé au four à 750°C durant 15h sous courant d'oxygène. La pureté du produit est vérifiée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Philips (PW 1820) en géométrie Bragg – Brentano équipé d'une anticathode de cuivre (radiations $K\alpha_1$, $K\alpha_2$). Des composés avec des taux de substitution atomique de l'yttrium par l'ytterbium de 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100% ont été synthétisés. Le composé au gadolinium a été préparé avec un taux de substitution de 10%.

3.2 L'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$

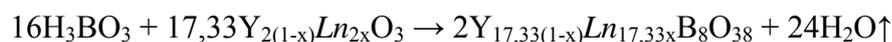
La synthèse de ce produit a été réalisée à partir de borate de lithium LiBO_2 , d'acide borique H_3BO_3 et d'oxyde d'yttrium dopé $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ ou Gd). L'équation bilan de la réaction est la suivante :



Un traitement thermique sous courant d'oxygène en deux étapes a été effectué : 450°C durant 12h, puis la poudre est broyée et enfin remplacée au four à 900°C pendant 15h. Comme pour le borate la pureté de la phase est vérifiée par diffraction des rayons X. Pour les composés à l'ytterbium, seuls des taux de substitution de 1, 2, 5, 10, et 20% ont été synthétisés sans qu'il n'y ait de trace d'oxyde de terre rare détectable aux rayons X. Au-delà, la réaction reste incomplète avec à un mélange de la phase et d'oxyde d'yttrium. Le composé au gadolinium a été réalisé avec un taux de substitution de 10% et ne présentait pas de trace d'oxyde par analyse aux rayons X.

3.3 L'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$ (« Y_3BO_6 »)

Ce composé a été synthétisé à partir d'acide borique H_3BO_3 et d'oxyde d'yttrium dopé $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ ou Gd) mélangés dans des proportions stœchiométriques selon l'équation bilan :



La synthèse est réalisée selon le traitement thermique suivant : le mélange est porté à 450°C pendant 12h puis broyé et enfin remplacé au four à 1100°C pendant 15h. Plusieurs recuits ont été nécessaires afin d'obtenir la phase pure, car la réaction conduit à un mélange de borate d'yttrium YBO_3 et d'oxyde d'yttrium. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les poudres avec des taux de substitution de 1, 2, 5 et 10% pour un dopage à l'ytterbium

et 10% avec du gadolinium correspondaient à la phase voulue. Pour le composé avec un taux de substitution de 20% en ytterbium, la présence d'impuretés d'oxyde n'a pu être évitée.

4 Description structurale

Nous avons vu que les propriétés structurales et la nature du ligand influençaient la position de l'ETC. Dans tous les composés étudiés, le ligand est l'ion oxygène mais il est présent sous deux aspects différents : oxygène pontant lié à la terre rare et au bore des groupements borates dans les trois matériaux étudiés et oxygène non pontant dans les deux oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$. Dans ce dernier cas, l'oxygène est situé au centre de tétraèdres OY_4 . Enfin la terre rare substituée est la même dans tous les matériaux (l'ion yttrium), ce qui permet de s'affranchir des différences observées en fonction de la taille de l'ion du site d'insertion. Les paramètres cristallographiques pertinents pour l'étude qui va suivre seront exposés dans ce paragraphe.

4.1 Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

La structure de ce composé (figure I – 4 a)), déterminée par Abdullaev *et al.*^[35] dans le cas de la phase à l'ytterbium, est de type monoclinique (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$). Les paramètres que nous avons déterminé sur un cristal de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ sont : $a = 7,157\text{\AA}$, $b = 16,378\text{\AA}$, $c = 6,623\text{\AA}$ et $\beta = 105,32^\circ$). Cette structure ne présente qu'un seul type de site pour la terre rare qui se trouve en coordinence 8 (cube fortement distordu, figure I – 4 b)). Ces polyèdres partagent deux arêtes communes et s'alignent selon l'axe c en formant des chaînes. Les oxygènes sont exclusivement pontants et font partie de groupements triangulaires $(\text{BO}_3)^{3-}$. La distance moyenne terre rare – oxygène ainsi que les distances maximales et minimales sont données dans le tableau I – 2.

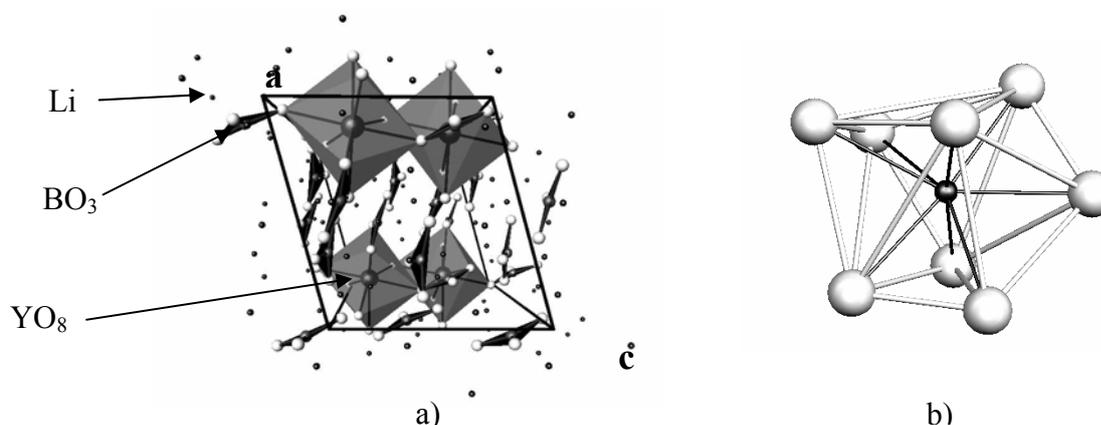


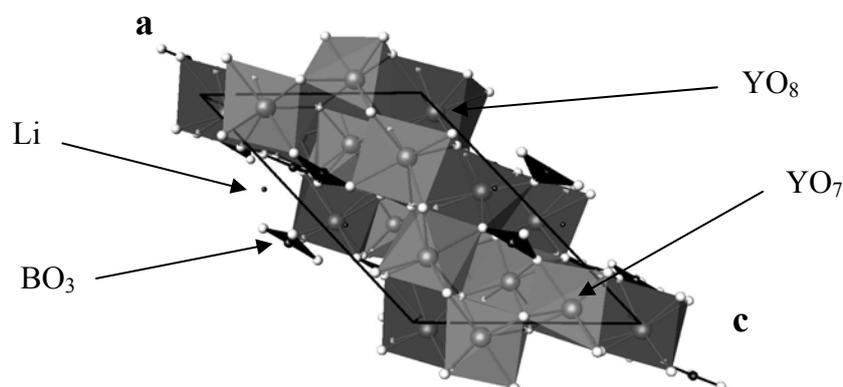
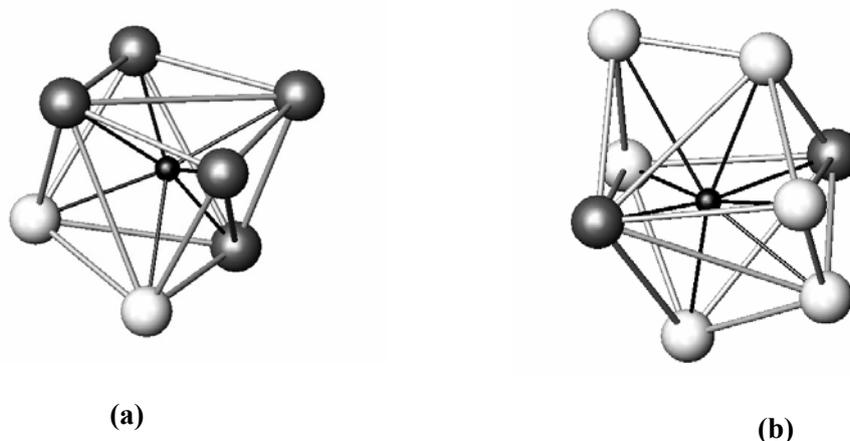
Figure I – 4 : Structure du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (a) et polyèdre de coordination YO_8 (b).

Tableau I – 2 : Distances Y – O (Å) dans le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$.

Distances (Å)	
Moyenne	2,38
Minimale	2,30
Maximale	2,52

4.2 L'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$

La structure de ce composé a été décrite en 1999 par Chaminade *et al.*^[36] (figure I – 5). Comme pour le borate précédent, le groupe d'espace de ce composé est $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$, avec une maille de type monoclinique ($a = 8,334\text{Å}$, $b = 15,472\text{Å}$, $c = 11,924\text{Å}$ et $\beta = 132,469^\circ$). La terre rare possède six environnements différents avec deux coordinences possibles : quatre sites sont en coordinence sept (octaèdre monocapé) et deux en coordinence huit (cubes distordus). La figure I – 6 montre un exemple pour chaque type de polyèdre (attention, le nombre d'oxygènes pontants et non pontants varie entre polyèdres de même coordination).


Figure I – 5 : Structure du composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$, avec les polyèdres YO_7 (gris clair) et YO_8 (gris sombre).

Figure I – 6 : Exemple de polyèdres de coordination YO_7 (a) et YO_8 (b) du composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$, avec des oxygènes pontants (blanc) et non pontants (gris).

Ces polyèdres s'enchaînent suivant des arrêtes ou des sommets pour former un réseau tridimensionnel. Pour plus de clarté dans le calcul des distances, nous avons regroupé les valeurs pour des sites de même coordinence en ne différenciant que le caractère pontant ou non pontant des oxygènes (tableau I – 3).

Tableau I – 3 : Distances Y – O (Å) dans l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ en fonction de la coordinence du site et du caractère des oxygènes.

	Distances Y – O (Å) (Polyèdres YO_7)		Distances Y – O (Å) (Polyèdres YO_8)	
	Oxygène pontant	Oxygène non pontant	Oxygène pontant	Oxygène non pontant
Moyenne	2,38	2,28	2,58	2,28
Minimale	2,23	2,18	2,22	2,24
Maximale	2,52	2,46	3,00	2,35

Les distances pour un site de coordination 7 sont en moyenne plus courtes que celles pour une coordination 8, ce qui était attendu. De plus, le fort caractère covalent de la liaison B – O (caractérisé par une liaison courte, de l'ordre de 1,4Å) des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ rend la liaison antagoniste Y – O plus faible, ce qui explique qu'elle soit plus longue avec un oxygène pontant par rapport à une liaison Y – O avec un oxygène non pontant.

4.3 L'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$

La structure de ce composé a été étudiée sur poudre par Lin *et al.*^[37] qui ont proposé une nouvelle formulation au composé dénommé précédemment Y_3BO_6 (figure I – 7). Cet oxyborate cristallise selon le groupe d'espace monoclinique Cm avec une seule unité formulaire par maille ($a = 18,166\text{Å}$, $b = 3,652\text{Å}$, $c = 13,978\text{Å}$ et $\beta = 119,75^\circ$). Le réseau est formé par l'enchaînement selon les trois directions de l'espace de polyèdres de coordination sept (au nombre de sept) et huit (au nombre de deux) d'yttrium entourés de groupements borates $(\text{BO}_3)^{3-}$ et $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$. Néanmoins il n'a pas été possible de retrouver la totalité de ces polyèdres à partir des positions atomiques publiées. De plus, un désaccord avec cette publication est apparu lors d'une étude effectuée par Boyer *et al.*^[38] sur la spectroscopie de l'ion Eu^{3+} dans ce composé.

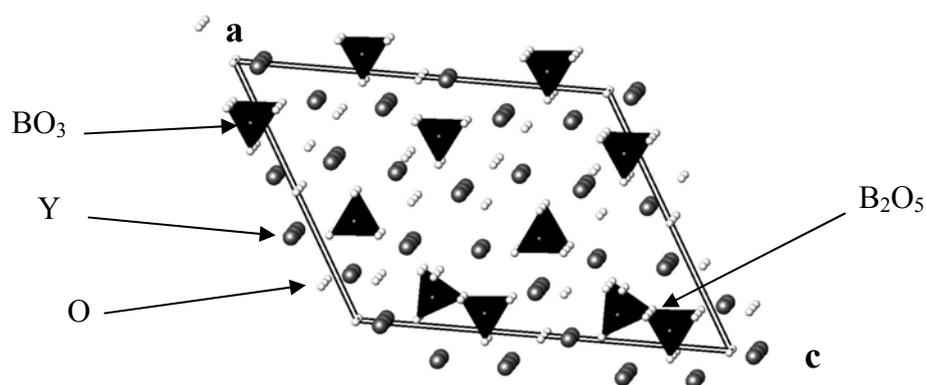


Figure I – 7 : Structure du composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$.

Ainsi, les longueurs de liaisons n'ont pas été calculées. Cependant au moins six sites pour l'yttrium ont été dénombrés^[38] et le caractère pontant – non pontant des différents oxygènes est toujours valable. C'est pourquoi la même étude spectroscopique que pour l'oxyborate précédent a été menée.

Il ressort de cette étude que plusieurs facteurs devraient influencer la position des états de transfert de charge, que ce soit la coordinence et donc la taille du site ou encore le caractère pontant ou non de l'oxygène. Si l'hypothèse est faite qu'un ETC correspond à une liaison donnée, il y aura autant d'états de transfert de charge que de liaisons différentes. Cependant ces liaisons, bien que différentes, peuvent posséder un ou plusieurs caractères communs et auront donc un comportement voisin. Nous parlerons alors de « familles » d'états de transfert de charge.

5 Méthodes expérimentales :

5.1 Spectroscopie UV :

Les mesures ont été réalisées sur un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog FL 212 avec comme source d'excitation une lampe xénon XBO 450 W/4 et un photomultiplicateur Hamamatsu R928P refroidi par effet Peltier pour la détection. Cet appareil a été utilisé en configuration de réflexion diffuse, c'est-à-dire avec un balayage simultané des monochromateurs d'excitation et d'analyse pour réaliser des spectres d'absorption et en configuration de fluorescence pour les spectres d'émission et d'excitation. Les mesures à basse température ont été réalisées sur cet appareil à l'aide de cryostats à hélium et à azote liquide.

5.2 Spectroscopie VUV :

Les spectres sous excitation VUV ont été réalisés avec le dispositif précédent en émission (permettant une détection de 250nm jusqu'à 750nm). La partie excitation, composée d'une lampe au deutérium haute puissance (200W) et d'un monochromateur SPEX Jobin-Yvon VTM 300, ainsi que la chambre comportant les échantillons sont placées sous un vide secondaire obtenu à l'aide d'une pompe turbo moléculaire.

5.3 Durées de vie :

La technique du comptage du photon unique (TCSPC : Time Correlated Single Photon Counting) a été utilisée pour déterminer les durées de vie. Cette mesure a été réalisée sur un spectrofluorimètre de type Edinburgh Instrument équipé d'une lampe à décharge sous atmosphère d'hydrogène délivrant des impulsions d'une durée de l'ordre de la nanoseconde. La sélection des longueurs d'onde est réalisée à l'aide de monochromateurs M30, un en excitation et deux en émission. La détection des photons émis se fait à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu R955 refroidi par effet Peltier. Ces mesures ont été réalisées à basse température à l'aide d'un cryostat à hélium liquide de marque Oxford.

6 Spectroscopie

6.1 Mesures VUV, position des bandes interdites

Les spectres d'excitation VUV ont été enregistrés pour le borate, les deux oxyborates ainsi que l'oxyde d'yttrium dopés gadolinium (figure I – 8). L'excitation par l'intermédiaire du réseau hôte est caractérisée par une bande d'absorption abrupte et de forte intensité. La valeur de la bande interdite est donnée par la longueur d'onde à mi-hauteur. Les raies situées à plus basse énergie correspondent aux transitions 4f-4f des ions gadolinium (transitions $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ et $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{D}_J$). Pour les deux oxyborates, des impuretés d'oxyde d'yttrium qui n'avaient pas été détectées par diffraction des rayons X donnent lieu à un épaulement (repéré par une étoile) vers 5,7eV (219nm). Celui-ci peut être minimisé par la sélection d'une longueur d'onde d'émission propre au gadolinium dans l'oxyborate considéré.

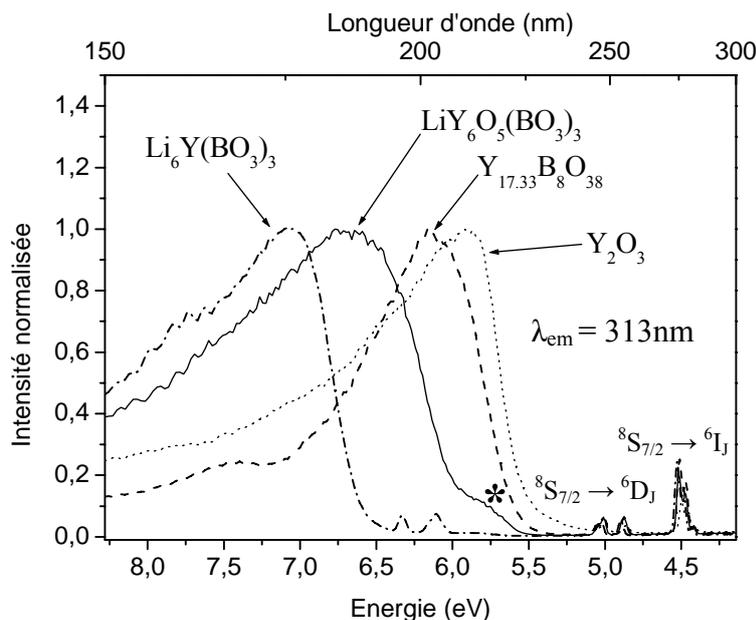


Figure I – 8 : Spectres d'excitation VUV des composés dopés au gadolinium ($\lambda_{em} = 313\text{nm}$).

La bande interdite de plus faible énergie est celle de l'oxyde d'yttrium (environ 5,7eV, 219nm), puis viennent celles des oxyborates : 5,8eV (214nm) pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$ et 6,2eV (201nm) pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$. Enfin le borate est le composé offrant la plus grande transparence dans l'UV avec une bande interdite de 6,8eV (183nm). Cette valeur est plus faible que celle donnée dans la littérature qui est de 7,06eV (176nm)^[39]. Ceci est dû au fait que nous avons choisi de prendre la valeur à mi-hauteur alors que celle de la littérature a été mesurée au maximum du pic d'excitation.

Cette position en énergie de la bande interdite des composés peut être reliée aux électronégativités optiques introduites au début de ce chapitre. En effet, nous avons vu que la liaison B-O était une liaison forte et de ce fait, l'énergie pour faire passer un électron du haut de la bande de valence, composée principalement des orbitales 2p de l'oxygène, vers la bande de conduction est plus élevée que dans le cas d'un oxygène non lié à des groupements borates. Ainsi la bande interdite de l'oxyde d'yttrium est à plus basse énergie et celles des oxyborates sont situées entre ces deux extrêmes.

6.2 Réflexion diffuse

Les mesures de réflexion diffuse ont été réalisées à température ambiante.

L'étude du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ dopé avec 1% d'ytterbium (substitution atomique) a révélé l'existence d'une bande d'absorption de transfert de charge dont le pied est à 240nm (figure I – 9). Le décalage en ordonnées des spectres à 300nm est dû à la granulométrie des échantillons.

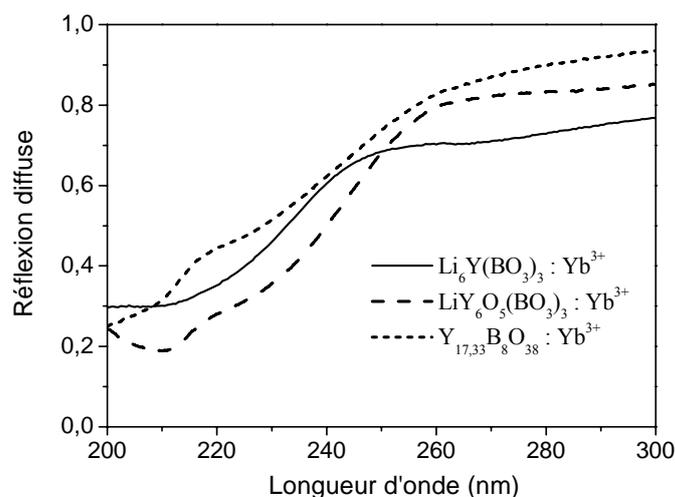


Figure I – 9 : Spectre de réflexion diffuse du borate et des oxyborates dopés à 1% d'ytterbium.

De la même manière que dans le cas du borate, les composés $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$ dopés avec 1% d'ytterbium possèdent une large bande d'absorption située à plus basse énergie car le pied de cette bande est à 255nm.

Le calcul de l'électronégativité optique de l'oxygène selon l'équation I – 1 en prenant comme référence pour l'ytterbium $\chi(\text{Yb}) = 1,6^{[13]}$ donne les valeurs suivantes pour l'oxygène : $\chi(\text{O}) = 3,1$ pour le borate et $\chi(\text{O}) = 2,9$ pour les oxyborates. Ceci démontre bien que les oxygènes non pontant cèdent plus facilement leurs électrons qu'un oxygène pontant entraînant un décalage des bandes de transfert de charge vers les faibles énergies.

6.3 Emissions et excitations UV : étude à basse température

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés spectroscopiques UV-visible de l'ion ytterbium dans les trois matrices étudiées, et plus particulièrement à basse température.

6.3.1 Cas du borate : $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$

De la même manière que pour le borate YBO_3 ^[4], une excitation dans la bande de transfert de charge de ce composé ne donne lieu à aucune émission UV-visible même à basse température. Ceci veut dire que lorsque l'ion ytterbium est excité dans l'ETC, il se désexcite non radiativement sur les niveaux 4f. Seule l'émission infrarouge $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ est alors observée.

6.3.2 Cas des oxyborates : $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$

On ne peut dissocier l'étude des spectres d'émission de celle des spectres d'excitation. En effet chaque spectre est « défini » par la longueur d'onde qui le caractérise : λ_{em} pour un spectre d'excitation et λ_{ex} pour un spectre d'émission. Ceci est particulièrement vrai pour les émissions de raies des terres rares où il est possible d'obtenir des spectres totalement différents suivant la longueur d'onde choisie (que ce soit en émission ou en excitation) s'il existe plusieurs sites ou niveaux émetteurs. Dans le cas de bandes comme pour le transfert de charge, cette affirmation est à modérer car pour une émission (ou une excitation) composée de plusieurs bandes, il peut y avoir recouvrement entre celles-ci et il est dès lors plus difficile d'en sélectionner une en particulier (spectres moins sélectifs que dans le cas de raies fines). Afin de simplifier l'étude de ces spectres, nous présenterons en premier lieu les résultats obtenus en effectuant les mesures à partir des maxima d'émission et d'excitation et dans un deuxième temps, une étude plus détaillée en fonction de la position de la longueur d'onde caractéristique du spectre sera réalisée.

Une excitation dans la bande de transfert de charge à basse température donne lieu à deux larges bandes d'émission dans l'UV et le visible. Cette émission est attribuée à la désexcitation radiative de l'ETC vers les deux niveaux 4f de l'ytterbium. Pour la première fois à notre connaissance, une émission de transfert de charge de l'ytterbium a été observée à basse température dans ce type de composés (figure I – 10).

Les spectres d'émission et d'excitation des composés $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 2% et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ 5% pour une température de 8K sont présentés sur la figure I – 10. Les spectres d'excitation ont été réalisés pour les longueurs d'onde d'émission : $\lambda_{\text{em}} = 345\text{nm}$ pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et $\lambda_{\text{em}} = 350\text{nm}$ pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. En suivant le même raisonnement, l'enregistrement des spectres d'émission a été effectué pour des longueurs d'onde d'excitation présentant le meilleur rapport Intensité d'émission / Flux de la lampe : $\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$ pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ et $\lambda_{\text{ex}} = 225\text{nm}$ pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$.

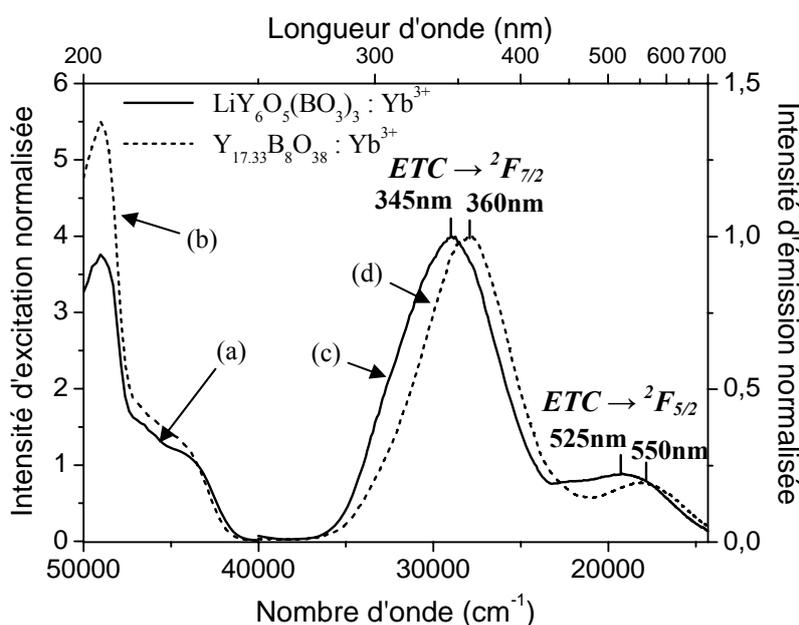


Figure I – 10 : Spectres d'excitation (a et b) et d'émission (c et d) des composés $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}$ 2% ($\lambda_{\text{em}} = 345\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}$ 5% ($\lambda_{\text{em}} = 350\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 225\text{nm}$) respectivement ($T = 8\text{K}$).

Les spectres d'excitation ont été normalisés à 230nm. Ils présentent deux bandes dans le même domaine de longueur d'onde, le maximum de la première bande se situant entre 225nm et 230nm, et celui de la deuxième bande vers 205nm pour les deux composés. La bande de plus basse énergie est clairement une bande (ou une famille de bandes) de transfert de charge de l'ytterbium car une excitation dans cette zone donne lieu à l'émission décrite ci-dessous. La bande de plus forte énergie donne elle aussi lieu à une émission de transfert de charge. Les mesures VUV montrant que l'absorption dans le réseau débute dès 225nm pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ et 215nm pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$, cette absorption

a été attribuée à la transition depuis la bande de valence vers la bande de conduction. Des relaxations vers les ETC sont alors à l'origine de l'émission de transfert de charge.

Les spectres d'émission, normalisés par rapport à la bande de plus forte intensité, présentent deux bandes à 345nm et 525nm pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et 360nm et 550nm pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. La position de ces émissions est proche de celle trouvée dans le cas des oxydes (cf. tableau I – 1). Elles sont attribuées aux transitions depuis l'ETC vers le niveau fondamental ($^2\text{F}_{7/2}$) de l'ytterbium pour l'émission à forte énergie et excité ($^2\text{F}_{5/2}$) pour celle à plus basse énergie. Dans les deux cas, l'émission à forte énergie est la plus intense. Ceci est dû au fait que la probabilité d'une transition dipolaire électrique est proportionnelle à $|\mu|^2 \nu^3$ avec μ l'élément de matrice pour la transition considérée et ν le nombre d'onde de la transition^[40]. La différence d'énergie entre ces deux bandes est de 9900cm^{-1} (1,22 eV) pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et de 9600cm^{-1} (1,19 eV) pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ valeur caractéristique de l'écart d'énergie entre les deux niveaux 4f de l'ytterbium trivalent. Les forts décalages de Stokes mesurés (14500cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et 16700cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$) sont proches des valeurs répertoriées pour les oxydes. Toutes ces valeurs sont résumées dans le tableau I – 4.

Tableau I – 4 : Données spectroscopiques sur l'état de transfert de charge de l'ytterbium dans le borate et les oxyborates étudiés.

Matrice	Absorption (nm)	Emissions (nm), T=8K	Décalage de Stokes (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1}) T=8K	τ (ns), T=8K	$T_{50\%}$ (K)
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	230	-	-	-	-	-
$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	230	345, 525	14500	6900	85	85
$\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$	225	360, 550	16700	6200	81	87

L'évolution des spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation a été mesurée et réciproquement pour les spectres d'excitation. Cette étude sera illustrée sur le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (figure I – 11). Les spectres d'excitation ont été normalisés à 230nm et les spectres d'émission à 345nm.

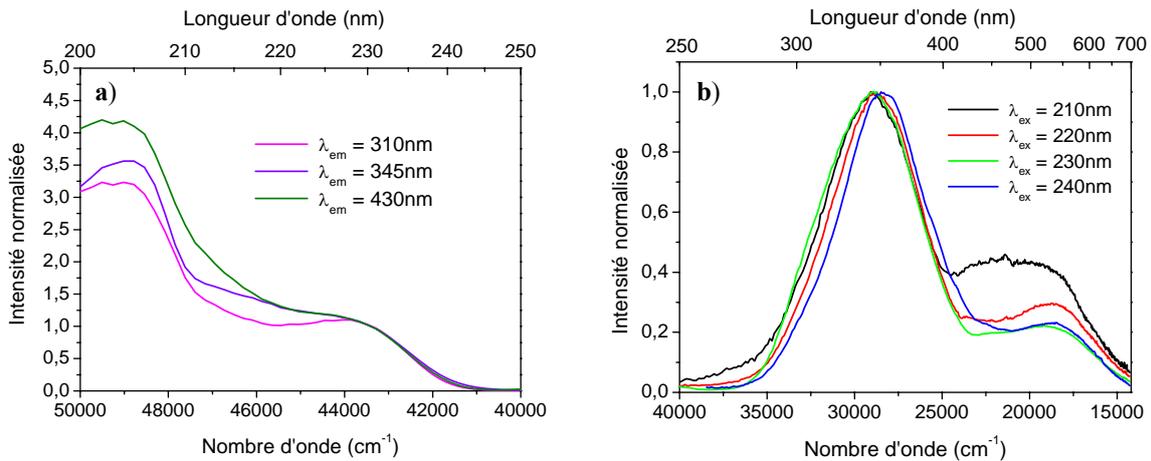


Figure I – 11 : Spectres d’excitation (a) et d’émission (c) du composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+} 2\%$ pour différentes longueurs d’ondes d’émission et d’excitation respectivement ($T = 8\text{K}$).

Il apparaît que les spectres d’émission diffèrent selon l’excitation. La différence observée entre le rapport des intensités des deux transitions $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ et $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ suivant la longueur d’onde d’excitation est attribuée à de la diffusion parasite de la lampe pour les excitations de forte énergie (210nm et 220nm). En effet, la normalisation du faible signal mesuré à ces longueurs d’onde exalte ce phénomène qui est présent à cause d’une importante ouverture des fentes. Une excitation à 230nm conduit à un élargissement des transitions $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ et $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ (doublet de bandes d’émission). Ce spectre d’émission à 230nm est donc composé de plusieurs doublets d’émission dont un de faible intensité situé à haute énergie. Une excitation à 240nm est plus sélective vis-à-vis des familles d’ETC (le doublet des bandes d’émission à plus haute énergie ayant disparu). De la même manière, les spectres d’excitation révèlent qu’une émission à 310nm n’a lieu que pour des excitations plus sélectives par rapport à une émission à 345nm.

Il est donc possible (dans une certaine mesure) d’obtenir le spectre sélectif d’émission ou d’excitation de certaines familles de bandes de transfert de charge. Un autre point important est que le spectre de réflexion diffuse indiquait une absorption allant jusqu’à 260nm alors que les excitations les plus basses donnant lieu à une émission ne sont pas inférieures à 250nm. Il existe donc probablement pour ces faibles énergies des familles d’ETC totalement éteintes par des processus non radiatifs de la même manière que pour les borates $\text{YBO}_3 : \text{Yb}^{3+}$ et $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$.

6.4 Durées de vie

L'émission de transfert de charge comporte un déclin rapide (cf. tableau I – 4). Des durées de vie de 85ns pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 360\text{nm}$) et de 81ns pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 365\text{nm}$) ont été obtenues par ajustement des courbes expérimentales réalisées à 8K avec une seule décroissance exponentielle. Ces valeurs, bien que rapides, restent environ dix fois plus longues que pour une transition totalement permise telle qu'une transition $4f \rightarrow 5d$ des ions Ce^{3+} ou Eu^{2+} . Une explication a été proposée par Van Pieterse^[4] selon laquelle cet allongement de la durée de vie du niveau excité serait dû à un faible recouvrement entre les fonctions d'onde de l'électron sur le métal et du trou car celui-ci pourrait être délocalisé sur les autres ligands.

6.5 Evolution en fonction de la température

L'évolution des spectres d'émission en fonction de la température a été enregistrée pour les deux oxyborates (figure I – 12). Dans les deux cas la décroissance de l'intensité d'émission due à une extinction thermique classique s'accompagne de phénomènes moins évidents. Tout d'abord la position du maximum de la transition $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ se déplace vers les faibles énergies lorsque la température augmente jusqu'à environ 70K, puis reste fixe pour les températures supérieures. On passe ainsi d'un maximum à 345nm à 8K pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ à 355nm à 69K. De la même manière mais de façon moins marquée pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ le maximum se déplace de 355nm à 360nm entre 8K et 69K puis reste à la même position.

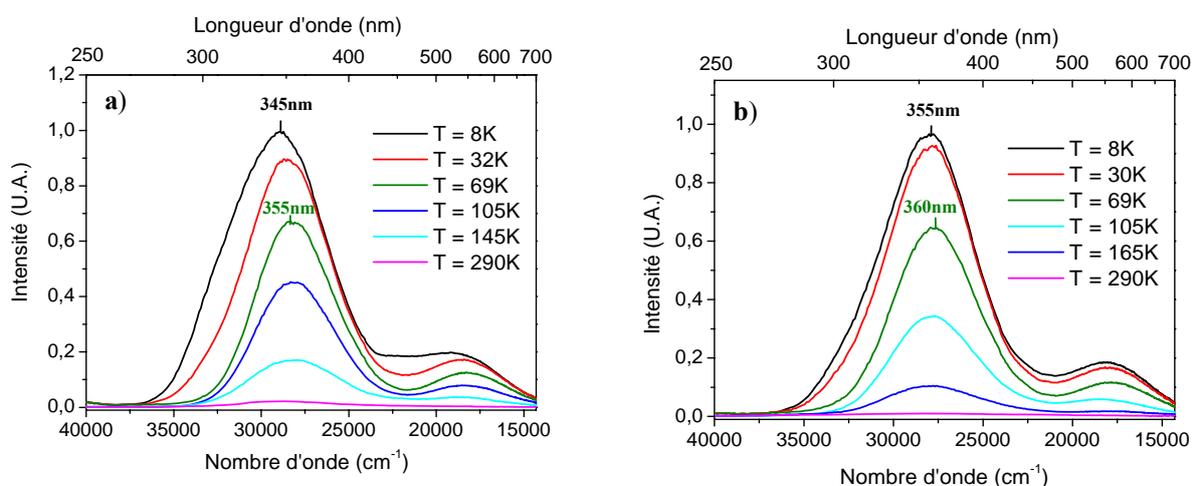


Figure I – 12 : Evolution en température des spectres d'émission des oxyborates

$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (b).

La largeur à mi-hauteur de la transition $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ présente elle aussi un comportement inattendu : lorsque la température augmente, la population des niveaux vibrationnels supérieurs augmente. La décroissance en intensité s'accompagne alors généralement d'un élargissement des bandes d'émission. Dans le cas des oxyborates étudiés, cette largeur à mi-hauteur diminue avec l'augmentation de température pour atteindre un minimum à 69K. Au-delà de cette température on observe un accroissement normal (figure I – 13).

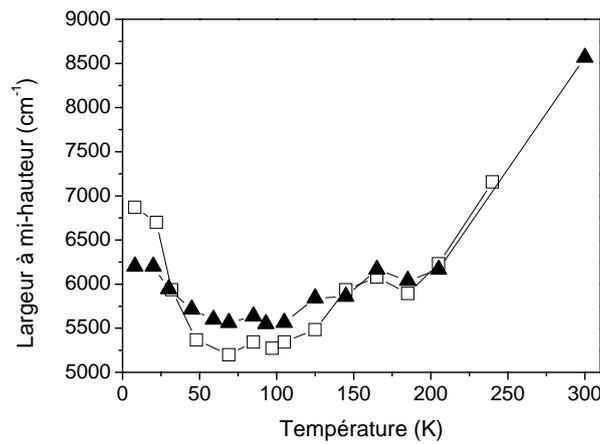


Figure I – 13 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la transition $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ en fonction de la température pour les composés $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (□) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (▲).

Cette observation indique à nouveau que pour une température inférieure à 69K l'émission observée est composée de deux émissions. Ces deux faits particuliers viennent conforter la conclusion précédente sur la présence à basse température (et ce jusqu'à 69K) d'un doublet de bandes d'émission de faible intensité situé à plus forte énergie que le doublet principal.

On définit un rendement d'émission expérimental η_{exp} , comme le rapport de l'intensité émise intégrée sur le domaine spectral (exprimé en nombre d'onde $\bar{\nu}$) à une température donnée sur l'intensité d'émission à basse température.

$$\text{Eq. I – 4} \quad \eta_{\text{exp}}(T) = \frac{\int I(\bar{\nu}, T) d\bar{\nu}}{\int I(\bar{\nu}, 8\text{K}) d\bar{\nu}}$$

La courbe d'extinction thermique représente l'évolution en température de ce rendement (figure I – 14). La température d'extinction thermique ($T_{50\%}$) correspond à la température pour un rendement de 50%. Des valeurs proches sont obtenues pour les deux

oxyborates : 85K et 87K pour $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ respectivement. Une possibilité pour expliquer l'allure accidentée de la courbe est de supposer qu'elle est représentative de plusieurs extinctions thermiques comportant des évolutions différentes.

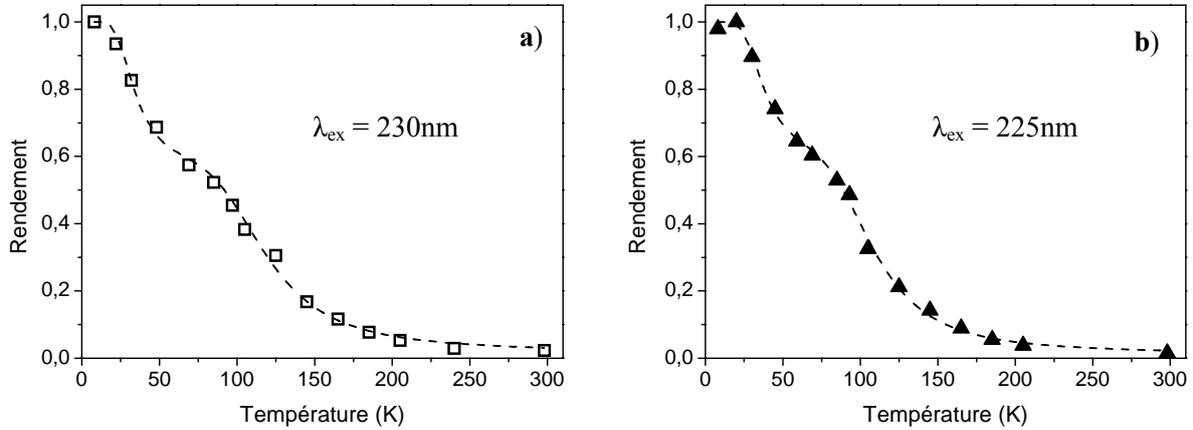


Figure I – 14 : Courbes d’extinction thermique (symboles) et simulation (pointillés) pour les composés $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (b).

Afin de le vérifier, l'évolution de ce rendement en fonction de la température est représentée d'une autre manière. En effet le rendement radiatif théorique η_{th} peut s'exprimer de la manière suivante :

Eq. I – 5
$$\eta_{th} = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}}$$

avec :

- W_R (s^{-1}), exprimé en fréquence, mais que nous nommerons par abus de langage : probabilité des transitions radiatives depuis l'ETC vers les niveaux 4f. Cette probabilité est égale à : $1/\tau_0$, avec τ_0 durée de vie de l'ETC à basse température. Elle est indépendante de la température.

- W_{NR} (s^{-1}) la probabilité des transitions non radiatives. Cette probabilité est exprimée suivant un modèle exponentiel avec une énergie d'activation E_A définie par l'expérience. Ainsi à la différence du modèle de Mott elle ne correspond pas nécessairement à l'énergie E_M (définie sur la figure I – 3).

$$\text{Eq. I - 6} \quad W_{NR} = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

avec :

- A (s^{-1}) la probabilité des transitions non radiatives pour une énergie d'activation nulle,
- k , la constante de Boltzmann,
- T (K) la température,
- E_A (cm^{-1}) une énergie d'activation

Par la suite, nous exprimerons par abus de langage les énergies en cm^{-1} car cette unité est plus commode à manipuler dans notre cas, bien qu'elle corresponde au nombre d'onde. La valeur en joule peut être retrouvée en multipliant par hc ($= 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^{10} \text{ J.cm}$) avec h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

En remplaçant les valeurs de W_R et W_{NR} dans l'équation I – 5 on peut écrire :

$$\text{Eq. I - 7} \quad \ln\left(\frac{\eta_{th}}{1-\eta_{th}}\right) = \frac{E_A}{kT} - \ln(\tau_0 A)$$

Il est donc possible, en traçant $\ln\left(\frac{\eta_{exp}}{1-\eta_{exp}}\right)$ en fonction de $1/kT$ (figure I – 15)

d'obtenir l'énergie d'activation de l'extinction thermique.

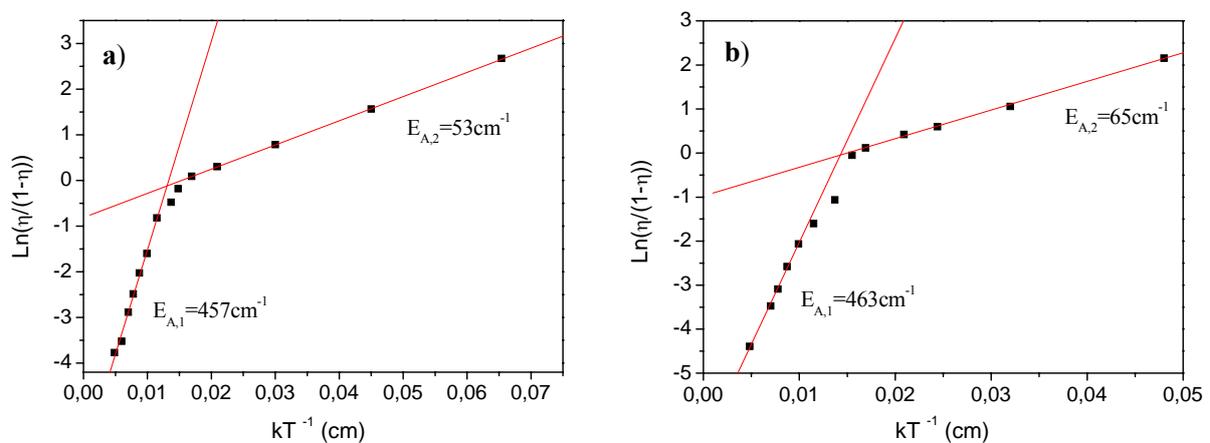


Figure I – 15 : Mise en évidence d'une extinction thermique à deux composantes pour les composés $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (b).

Il apparaît clairement sur ces figures qu'il y a bien deux comportements thermiques successifs présentant des énergies d'activation très différentes. Néanmoins ces valeurs et en particulier celle pour les basses températures ($E_{A,2}$) sont faussées par le fait qu'il y a coexistence des deux processus. Une simulation est donc réalisée directement sur les courbes $\eta_{\text{exp}}=f(T)$ avec l'équation suivante (figure I – 14):

$$\text{Eq. I – 8} \quad \eta = a\eta_1 + b\eta_2 = a \frac{1}{1 + \tau_0 A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}^{\text{exp}}}{kT}\right)} + b \frac{1}{1 + \tau_0 A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}^{\text{exp}}}{kT}\right)} \quad \text{avec } a + b = 1$$

Les paramètres a , b , A_1 , $E_{A,1}^{\text{exp}}$, A_2 et $E_{A,2}^{\text{exp}}$ sont pris comme variables. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau I – 5. La même valeur de la probabilité des transitions radiatives $1/\tau_0$ (fixée pour un même matériau) est prise pour les deux voies de désexcitation. Des valeurs proches de celles obtenues précédemment pour $E_{A,1}^{\text{exp}}$ montrent bien qu'à haute température l'influence de la deuxième bande de transfert de charge est faible, alors que pour les basses températures une valeur double est obtenue.

Tableau I – 5 : Paramètres de simulation pour l'extinction thermique.

		$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	$\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$
	a	0,54	0,57
	b	0,46	0,43
	τ_0 (s)	$85 \cdot 10^{-9}$	$81 \cdot 10^{-9}$
Haute température	A_1 (s^{-1})	$4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$
	$E_{A,1}^{\text{exp}}$ (cm^{-1})	487	466
Basse température	A_2 (s^{-1})	$6 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^8$
	$E_{A,2}^{\text{exp}}$ (cm^{-1})	97	113

7 Modélisation des deux systèmes

Le modèle quantique de simple coordonnée de configuration introduit par Struck et Fonger en 1975^[7] a été appliqué au cas du transfert de charge de l'ytterbium pour tenter d'expliquer les phénomènes observés et de placer l'ETC dans un diagramme de configuration. Cette méthode de calcul matriciel permet de déterminer les probabilités de transition et la

forme des bandes d'excitation et d'émission. Basée sur la différence d'énergie entre états fondamental et excité et leurs énergies de phonons respectives, elle a déjà été appliquée avec succès dans le cas du transfert de charge de l'euporium^[15] ou de l'erbium^[9].

Cependant, la mise en œuvre de cette méthode à notre cas peut être contestée. En effet, le modèle ne prend en compte que deux états (l'état fondamental et l'état excité) propres à une liaison particulière or nous avons montré que dans les oxyborates on ne peut parler au mieux, que de familles d'ETC avec un caractère proche. Il est donc fait l'hypothèse que ce caractère est suffisamment « fédérateur » pour assimiler une famille de liaisons à une seule liaison et pour pouvoir différencier les familles entre elles comme différents ETC discrets.

Des précautions doivent être prises lors de l'interprétation des résultats à cause des simplifications introduites par le modèle, l'utilisation de celui-ci n'étant justifiée que par la volonté de « placer » les états d'énergie de la liaison Yb – O dans un diagramme en coordonnée de configuration.

7.1 Théorie

Nous développerons ici les principaux résultats de la méthode de calcul introduite par Struck et Fonger. Les grandes lignes de cette méthode peuvent être retrouvées en annexe A1 le détail pouvant être trouvé dans la littérature^[7].

Deux niveaux sont pris en compte : le niveau fondamental u et le niveau excité v comportant des niveaux vibrationnels respectivement n et m séparés par des énergies de phonons $\hbar\omega_u$ et $\hbar\omega_v$, et caractérisés par les fonctions d'ondes u_n et v_m . La probabilité d'une transition $v_m \rightarrow u_n$ est donnée par l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes u_n et v_m (facteur de Franck – Condon) :

$$\text{Eq. I – 9} \quad U_{nm}^2 = \langle u_n | v_m \rangle^2$$

Ainsi les probabilités de transitions radiatives R_{nm} et non radiatives N_{nm} depuis un niveau vibrationnel m vers un niveau n sont données par les relations suivantes :

$$\text{Eq. I – 10} \quad R_{nm} = R_{uv} (1 - r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

$$\text{Eq. I – 11} \quad N_{nm} = N_{uv} (1 - r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

avec :

- $R_{uv}=1/\tau_0$ ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour une transition permise) avec τ_0 la durée de vie de l'état excité à basse température et N_{uv} ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$) des constantes déduites de la partie électronique de l'intégrale de transition,
- $r_v = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_v}{kT}\right)$ le facteur de Boltzmann. $(1-r_v)r_v^m$ représente la distribution thermique de la population du niveau vibrationnel m.

La sommation de l'équation I – 10 sur tous les niveaux n et m permet d'exprimer la transition radiative (W_R) totale :

$$\text{Eq. I – 12} \quad W_R = \sum_{n=0, m=0}^{\infty} R_{nm} = \sum_{n=0, m=0}^{\infty} R_{uv} (1-r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2 = R_{uv}$$

Dans le cas d'une transition non radiative, les niveaux n et m doivent être résonnants. Ces deux indices sont donc liés et la sommation n'a lieu que sur l'un des deux. La transition non radiative totale (W_{NR}) est donnée par la relation :

$$\text{Eq. I – 13} \quad W_{NR} = \sum_{m=0}^{\infty} N_{nm} = \sum_{m=0}^{\infty} N_{uv} (1-r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

Il apparaît alors que la transition radiative totale est indépendante de la température alors que la transition non radiative totale l'est.

Les intégrales de recouvrement $\langle u_n | v_m \rangle$ sont calculées par les formules itératives de Manneback^[41]. Ces formules introduisent deux paramètres pris en compte dans la simulation : a_{uv} , qui représente le décalage de Franck – Condon et θ , l'angle de Manneback tel que $\tan^2 \theta = \hbar\omega_v / \hbar\omega_u$.

La réorganisation de la liaison dans l'état excité conduit à des énergies de phonons différentes entre les états fondamental et excité, c'est pourquoi un nouveau nombre quantique est introduit : P_U , qui est une approximation de $n - (\hbar\omega_v / \hbar\omega_u) m$ pour une transition de l'état excité vers l'état fondamental (voir détail en annexe A1). La somme des facteurs de Franck –

Codon pondérés par leur facteur de distribution thermique pour une valeur de P_U donné est notée U_{P_U} . Les valeurs obtenues représentent la probabilité d'émission radiative pour chaque valeur de P_U . La distribution des U_{P_U} en fonction des valeurs de P_U donne la forme de la bande normalisée d'émission. Le positionnement en abscisse des U_{P_U} est donné par l'énergie $h\nu_{zp,vu} - P_U \times \hbar\omega_u$ avec $h\nu_{zp,vu}$ la différence d'énergie entre le minimum des deux courbes représentatives de l'état excité et fondamental.

Le même calcul peut être réalisé en excitation en intervertissant les indices n et m, et u et v. Le calcul est donc réalisé à partir du jeu de paramètres initiaux : $\{h\nu_{zp,vu}, \hbar\omega_u, \hbar\omega_v, \theta, a_{uv}\}$.

7.2 Démarche

La modélisation permet d'obtenir un jeu de paramètres propre à un état fondamental et à un état excité donnés à partir des spectres expérimentaux d'émission et d'excitation. Il a été vu précédemment que les spectres d'excitation sont composés de plusieurs familles d'ETC qu'il sera difficile de différencier. En revanche un comportement plus « pur » (représentatif d'une seule liaison) semble être plus facile à obtenir avec les spectres d'émission. En effet, le comportement plus « classique » des bandes d'émission au-dessus de 70K semble révélateur d'une famille d'ETC pouvant être assimilée à une seule liaison. Ainsi la bande d'émission de la transition $\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ à 69K sera choisie pour la recherche d'un jeu de paramètres car il s'agit de la bande d'émission la plus intense. Le calcul permet d'obtenir les probabilités de transition en fonction du nombre d'onde, probabilités qui sont directement reliées à l'intensité d'émission. La comparaison expérience – simulation est effectuée en normalisant la bande calculée sur le maximum de la transition expérimentale.

Le jeu de paramètres qui simule au mieux cette transition est ensuite validé par une succession de calculs. Tout d'abord par un bon accord avec la deuxième bande d'émission ($\text{ETC} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) pour laquelle l'hypothèse suivante est faite : les courbes de configuration des deux niveaux 4f de l'ytterbium sont considérées comme identiques. En effet, le passage à l'état excité de l'ion ytterbium ne modifie pas la liaison métal – ligand car les électrons 4f sont des électrons de cœur. Ces deux états sont simplement décalés d'une énergie de 10000cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et 10080cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{Y}_{17.33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (déterminée expérimentalement, entre le maximum des deux bandes d'émission à 69K). La modélisation de cette deuxième bande est donc réalisée en soustrayant cette énergie à la première bande, et en normalisant par rapport au maximum de cette

transition. L'obtention du spectre d'émission entier est alors réalisée par la sommation des deux bandes calculées.

La deuxième vérification est effectuée sur le spectre d'excitation. Il a été dit que ce spectre était trop complexe pour être interprété totalement, néanmoins une excitation aux plus basses énergies (240nm) donne lieu à une émission qui permet d'obtenir un spectre d'émission plus « pur » pour des températures inférieures à 69K. Ceci laisse penser que le pied du spectre d'excitation est sélectif de cet ETC et donc que le calcul des probabilités en excitation puisse simuler cette partie du spectre.

Enfin la troisième vérification porte sur le comportement en température. La simulation de tous les spectres mesurés à des températures supérieures à 69K, aussi bien en émission qu'en excitation, doit fournir un bon accord avec l'expérience. Si toutes ces conditions sont remplies, le jeu de paramètres est considéré comme représentatif de cet ETC.

La déconvolution des spectres effectués à plus basses températures n'a pas été réalisée ; En effet on pourrait être tenté de simuler avec le jeu de paramètres obtenu, le comportement de cet ETC à plus basse température et de le soustraire aux spectres d'émission afin d'obtenir l'émission de l'ETC de plus haute énergie. Cependant les approximations du modèle rendraient cette tentative purement spéculatrice et non représentative de phénomènes plus complexes qui n'ont pas été pris en compte (tels que des transfert entre ETC, une modification de la forme des paraboles en fonction de la température)

7.3 Résultats des calculs de modélisation

Un bon accord a été obtenu entre la simulation et les spectres d'émission et d'excitation des deux oxyborates (figure I – 16). La normalisation a été effectuée à 230nm pour les spectres d'excitation et au maximum de l'intensité d'émission pour les spectres d'émission pour une température de 69K. Pour les températures supérieures, la normalisation a été effectuée en conservant le rapport des intensités expérimentales avec les spectres obtenus à 69K. Les paramètres de simulation obtenus, résumés dans le tableau I – 6, sont cohérents. Notamment, les énergies de phonons de l'état fondamental sont de l'ordre de grandeur de celles correspondant à des modes de vibration terre rare – oxygène^[42] (voir chapitre II) avec 303cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et 315cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{Y}_{17.33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. De plus, la forte valeur du paramètre a_{uv} (correspondant au décalage de Franck – Condon) trouvée pour les deux composés indique une variation importante de la

distance Yb – O dans l'état excité due au passage de l'électron sur l'ytterbium. La forte relaxation qui s'en suit permet d'expliquer les valeurs du décalage de Stokes mesurées.

La simulation des spectres d'excitation montre clairement qu'elle ne s'applique qu'à la bande de plus basse énergie des spectres expérimentaux qui sont composés de multiples bandes correspondant aux différentes familles d'ETC.

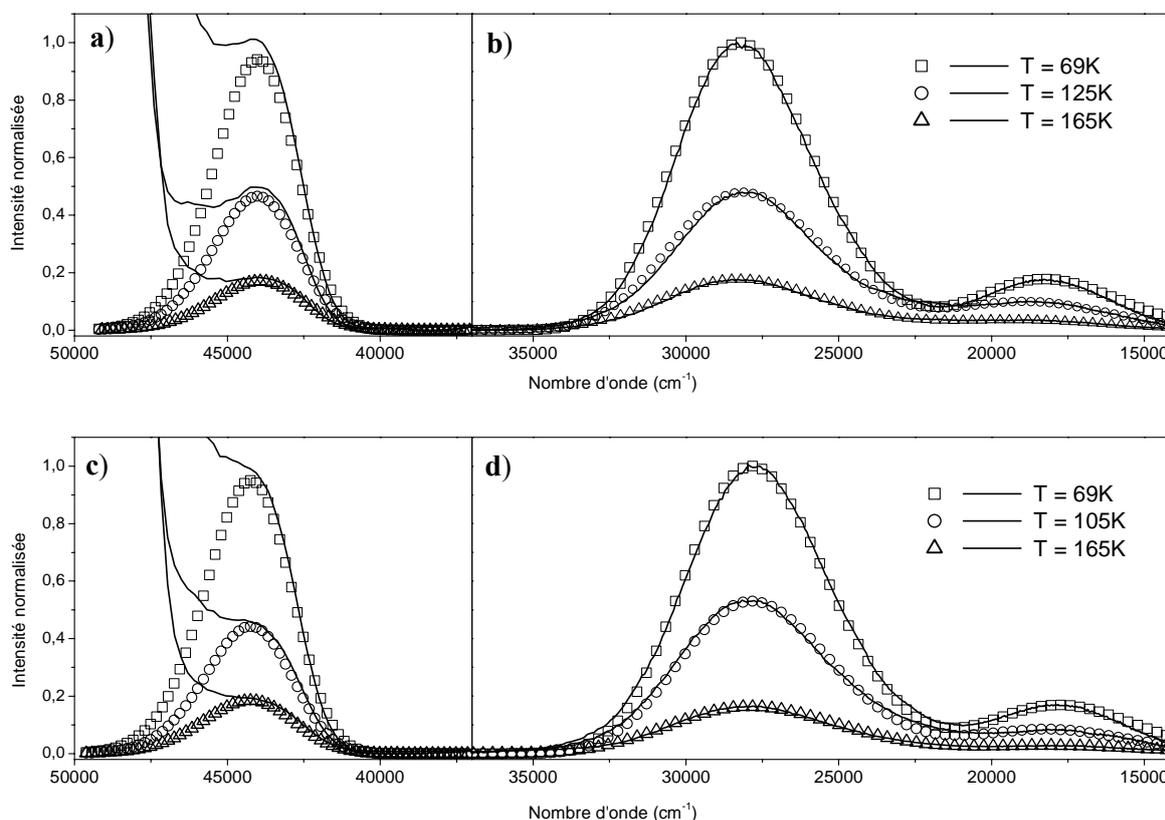


Figure I – 16 : Comparaison entre simulation (symboles) et spectres expérimentaux (traits pleins) d'excitation et d'émission des oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (respectivement a et b) et $\text{Y}_{17.33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (respectivement c et d).

Tableau I – 6 : Paramètres utilisés pour la modélisation des bandes d'excitation et d'émission.

	$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$	$\text{Y}_{17.33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$
$h\nu_{\text{zp,vu}} (\text{cm}^{-1})$	37900	37900
$\hbar\omega_{\text{u}} (\text{cm}^{-1})$	303	315
$\hbar\omega_{\text{v}} (\text{cm}^{-1})$	185	192
$\theta (^\circ)$	38	37,98
a_{uv}	10,3	10,3

7.4 Tracé des diagrammes en coordonnée de configuration

A partir des paramètres trouvés précédemment il est possible de tracer les courbes en coordonnée de configuration des états fondamental et excité (figure I – 17). En effet, en appliquant l'équation I – 2 à notre cas, il vient :

$$\text{Eq. I – 14} \quad E_{2F_{7/2}} = \frac{1}{2}k_u R^2, \quad E_{2F_{5/2}} = \frac{1}{2}k_u R^2 + C \quad \text{et} \quad E_{ETC} = \frac{1}{2}k_v (R - a_{uv})^2 + h\nu_{zp,vu}$$

Avec C , une constante déterminée expérimentalement et qui vaut : 10000cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et 10080cm^{-1} pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. Les constantes de forces k_u et k_v sont déterminées à l'aide de l'équation I – 3.

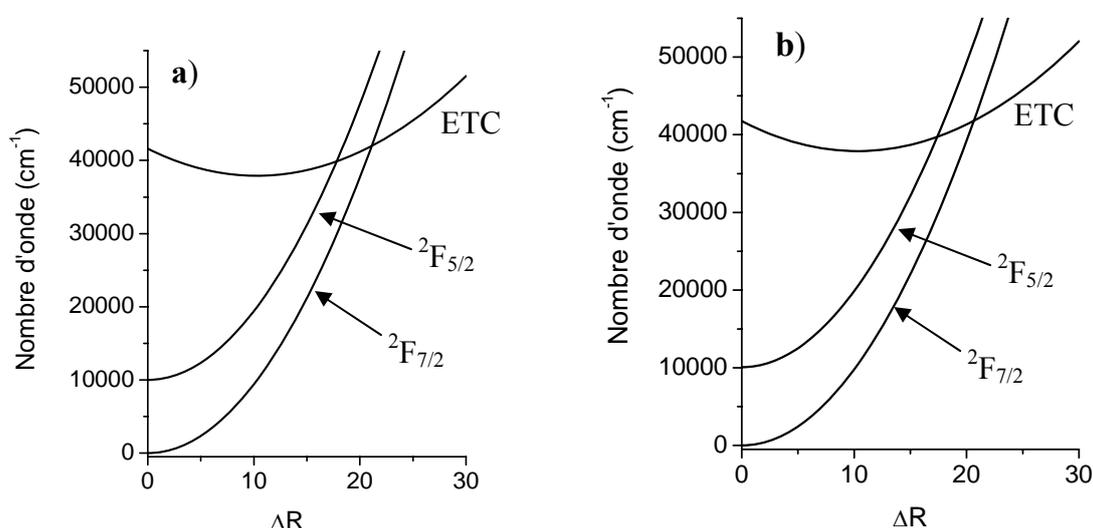


Figure I – 17 : Diagramme à une seule coordonnée de configuration des oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (b).

L'énergie d'activation théorique pour une extinction en température selon le modèle de Mott (E_M), qui correspond à l'écart d'énergie entre le minimum de l'ETC et son intersection avec la parabole de l'état $2F_{5/2}$ peut être obtenue graphiquement à partir de ces courbes. Les valeurs trouvées (tableau I – 7) sont près de quatre fois supérieures aux valeurs expérimentales déterminées précédemment.

Tableau I – 7 : Energies d'activation déduites de l'extinction thermique ($E_{A,1}^{\text{exp}}$) et des courbes de configuration (E_M).

	$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	$\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$
$E_{A,1}^{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	487	466
$E_M (\text{cm}^{-1})$	1980	1850

Une première explication possible à cette différence déjà observée par Struck et Fonger est que l'extinction thermique définie par le modèle de Mott ne prend pas en compte l'énergie des phonons ainsi que les phénomènes de transferts résonnants entre états vibrationnels des niveaux fondamental et excité. L'importance de ce transfert, qui peut être comparé à un effet tunnel, a pu être évaluée dans le cas du transfert d'énergie de l'ETC vers les niveaux 4f de terres rares telles que l'euporium, l'erbium ou le thulium. Nous avons donc utilisé la méthode de calcul du modèle quantique de Struck et Fonger pour simuler le comportement thermique de l'émission de transfert de charge en fonction de la température à partir de 69K (figure I – 18). L'équation I – 5 est reprise en conservant la valeur de $W_R (= R_{uv} = 1/\tau_0)$ et en remplaçant W_{NR} par sa valeur selon le calcul de Struck et Fonger : $W_{NR} = N_{uv} U_{P_U} \cdot U_{P_U}$ est défini pour une seule valeur de P_U correspondant à des états vibrationnels u_n et v_m résonnants. Cette valeur de P_U est donnée par l'équation de conservation de l'énergie (voir annexe A1) :

$$\text{Eq. I – 15} \quad h\nu_{zp,vu} - P_U \hbar \omega_u = 0 \quad \text{soit} \quad P_U = \frac{h\nu_{zp,vu}}{\hbar \omega_u}$$

Dans notre cas, la présence du niveau $^2F_{5/2}$ décale la valeur de $h\nu_{zp,vu}$ dans le calcul d'environ 10000cm^{-1} . A partir des paramètres trouvés lors de la simulation une valeur de $P_U = 92$ pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et $P_U = 89$ pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ est calculée. La valeur de U_{P_U} correspondant est calculée pour chaque température et pour les deux oxyborates. L'expression du rendement d'émission en fonction de la température est donc donnée par la relation :

$$\text{Eq. I – 16} \quad \eta_{S\&F}(T) = \frac{1}{1 + \tau_0 N_{uv} U_{P_U}(T)}$$

Afin d'ajuster le rendement d'émission ainsi calculé aux valeurs expérimentales, le facteur N_{uv} est pris comme variable. A titre de comparaison, le modèle de Mott est également donné et suit la relation :

$$\text{Eq. I – 17} \quad \eta_M(T) = \frac{1}{1 + \tau_0 A \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right)}$$

Afin de pouvoir comparer la différence entre les deux modèles, on pose : $A = N_{uv}$. Enfin, ces simulations n'étant valable qu'à partir d'une température de 69K, seule la partie des extinctions thermique expérimentale depuis cette température jusqu'à l'ambiante est présentée. Nous avons démontré que les deux extinctions thermiques se chevauchaient, les points expérimentaux ont donc été corrigés en soustrayant la valeur calculée de l'extinction thermique à basse température puis en normalisant à 69K. A titre de comparaison, la simulation effectuée à partir de l'expérience (voir § I – 6.5) est également présentée sur la figure I – 18.

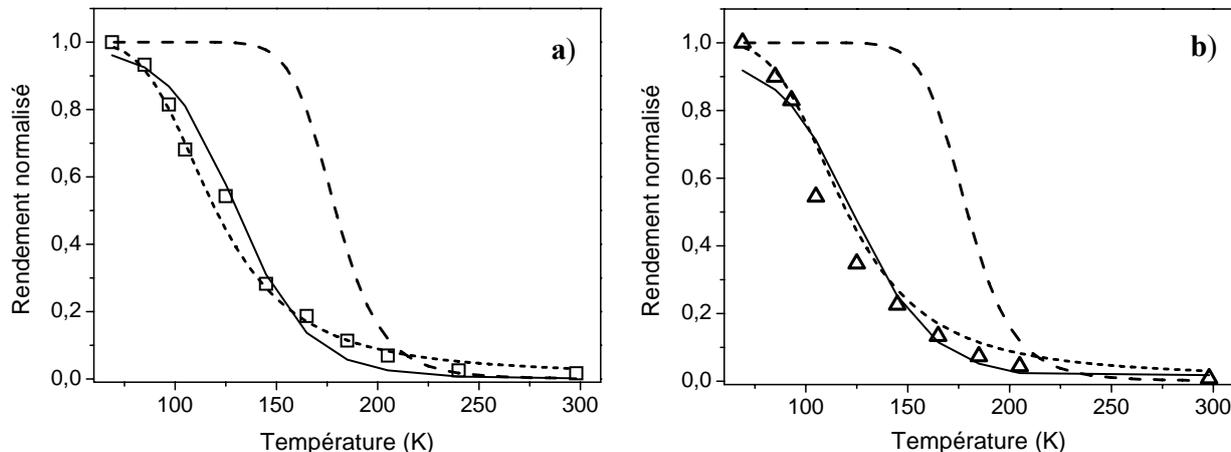


Figure I – 18 : Simulation de l'extinction thermique des oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (b) selon le modèle de Struck et Fonger (trait plein), de Mott (tirets) et celui basé sur l'expérience (pointillés) à partir des points expérimentaux corrigés (symboles).

L'ajustement du paramètre N_{uv} donne des valeurs de $9,4 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$ pour l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et $4,9 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$ pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ qui sont tout à fait représentatives d'une transition non radiative. La différence entre les deux composés (du simple au double) peut paraître importante compte tenu de la similitude entre les valeurs

trouvées lors de la simulation. Ceci montre l'importance de la prise en compte de l'énergie des phonons $\hbar\omega_u$ qui mène à des valeurs de P_U différentes et donc à des probabilités différentes. D'autre part, il apparaît clairement que la prise en compte des transferts résonnants dans le calcul de Struck et Fonger diminue fortement la température d'extinction thermique. Ainsi la forte différence observée dans le tableau I – 7 est expliquée par les simplifications trop importantes introduites dans le modèle de Mott. Enfin, bien que la simulation basée sur le modèle de Struck et Fonger ne soit pas parfaite, elle se rapproche très fortement de l'expérience ce qui nous permet de valider la démarche que nous avons suivie, ainsi que les valeurs obtenues. D'autres phénomènes qui n'ont pas été pris en compte peuvent être envisagés pour expliquer la différence entre simulation et expérience : les transferts entre différents ETC aboutissant à une désexcitation non radiative sur les niveaux 4f de l'ytterbium.

8 Conclusion

Les absorptions et émissions de transfert de charge de l'ytterbium ont été étudiées dans un borate et deux oxyborates. De la même manière que le composé YBO_3 étudié par Van Pieterse^[4], le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ présente une bande d'absorption de transfert de charge qui ne donne lieu à aucune émission de cet état. En revanche des émissions de transfert de charge ont été observées et leurs caractéristiques étudiées (durée de vie, température d'extinction) pour la première fois dans des oxyborates d'yttrium. L'absence d'émission du borate peut être expliquée par la stabilité des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$. En effet, il est évident que le transfert de charge, et donc la perte d'un électron d'un oxygène de ce groupement, entraîne une forte réorganisation de la liaison métal – oxygène dans l'état excité. Ceci peut mener à de tels décalages de Franck – Condon que le retour à l'état fondamental ne se produise que de manière non radiative. La présence dans les oxyborates d'une émission de transfert de charge est donc clairement due aux oxygènes non pontants. En effet, contrairement aux oxygènes liés à un atome de bore, le passage dans l'état excité de ces atomes conduit à une moins forte réorganisation de la liaison et donc à de plus petits décalages de Franck – Condon. Le rôle de la liaison antagoniste est donc primordial. La différence de comportements observée entre le borate et les oxyborates est donc due à la force de la liaison métal – ligand ainsi qu'à la possibilité au système de se réorganiser dans l'état excité. Ainsi la modification de la position d'un ETC issu d'oxygènes pontants sera due à un important décalage de Franck – Condon, plus qu'à une différence en énergie comme on aurait pu le supposer.

Pour la première fois également, a été mise en évidence la présence de plusieurs familles d'ETC et dans une certaine mesure, leur sélectivité en fonction des longueurs d'onde d'émission et d'excitation.

La simulation des spectres d'émission et d'excitation a pu être réalisée avec la méthode de calcul de Struck & Fonger pour des conditions bien particulières. En effet tous les phénomènes observés n'ont pu être expliqués, notamment à basse température car les simplifications induites par le modèle sont trop importantes vis-à-vis de la complexité du système. Un diagramme à une seule coordonnée de configuration a été proposé pour un ETC (températures supérieures à 70K). D'autre part, le bon accord entre simulation de l'extinction thermique et l'expérience valide la démarche suivie ainsi que les valeurs obtenues.

Les caractéristiques de l'émission de transfert de charge des oxyborates satisfont aux critères de sélection pour des applications du type scintillateurs. D'autres mesures, comme la comparaison du rendement lumineux sous excitation par rayons X ou par une source radioactive avec des matériaux de référence tels que le BGO permettraient de compléter cette étude et de confirmer le potentiel de ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Raghavan, *Phys. Rev. Lett.* **78** (19) (1997) 3618-3621.
- [2] C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.* **5** (1962) 271-277.
- [3] G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **45** (7) (1966) 2356-2360.
- [4] L. Van Pieteron, M. Heeroma, E. de Heer and A. Meijerink, *J. Lumin.* **91** (2000) 177-193.
- [5] N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin, A. G. Petrosyan and C. Pedrini, *Chem. Phys. Lett.* **339** (2001) 197-202.
- [6] P. Antonini, G. Bressi and G. Carugno, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **460** (2001) 469-471.
- [7] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **10** (1975) 1-30.
- [8] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **1-2** (1970) 456-469.
- [9] A. Garcia, R. Ibanez, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *J. Lumin.* **29** (1984) 389-398.
- [10] A. Garcia, "Luminescence des terres rares dans des réseaux à faibles énergies de phonons : halogénosilicates et thiogallates alcalino-terreux." Th. Etat: Université Bordeaux I: 1984.
- [11] P. Albers, E. Stark and G. Huber, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1) (1986) 134-139.
- [12] C. W. Struck and W. H. Fonger, in *Optical properties of excited states in solids*, NATO ASI Series, Series B : Physics (Plenum press, New York, 1992), 479-498.
- [13] C. K. Jorgensen, *Prog. Inorg. Chem.* **12** (1970) 101-159.
- [14] P. Dorenbos, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 8417-8434.
- [15] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 1784-1790.
- [16] D. C. Tuan, R. Olazcuaga, F. Guillen, A. Garcia, B. Moine and C. Fouassier, *J. Phys. IV France* **123** (2005) 259-263.
- [17] E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.* **56** (1) (1978) 161-163.
- [18] L. Pidol, B. Viana, A. Galtayries and P. Dorenbos, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **72** (2005) 125110.
- [19] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **111** (2005) 89-104.
- [20] R. Chipaux, M. Cribier, C. Dujardin, N. Garnier, N. Guerassimova, J. Mallet, J.-P. Meyer, C. Pedrini and A. G. Petrosyan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **486** (2002) 228-233.
- [21] P. Antonini, S. Belogurov, G. Bressi, G. Carugno and P. Santilli, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **488** (2002) 591-603.
- [22] M. Nikl, A. Yoshikawa and T. Fukuda, *Opt. Mater.* **26** (2004) 545-549.
- [23] I. A. Kamenskikh, C. Dujardin, N. Garnier, N. Guerassimova, G. Ledoux, V. V. Mikhailin, C. Pedrini, A. G. Petrosyan and A. Vasil'ev, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 5587-5594.

- [24] M. Nikl, N. Solovieva, J. Pejchal, J. B. Shim, A. Yoshikawa, T. Fukuda, A. Vedda, M. Martini and D. H. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **84** (6) (2004) 882-884.
- [25] L. Van Pieteron and A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **300-301** (2000) 426-429.
- [26] V. Jubera, "Structures cristallines et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{terres rares}$)", Th. doct.: Université Bordeaux I: 2001.
- [27] I. A. Kamenskikh, N. Guerassimova, C. Dujardin, N. Garnier, G. Ledoux, C. Pedrini, M. Kirm, A. G. Petrosyan and D. A. Spassky, *Opt. Mater.* **24** (1-2) (2003) 267-274.
- [28] A. Yoshikawa, M. Nikl, H. Ogino, J. B. Shim, V. V. Kochurikin, N. Solovieva and T. Fukuda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **537** (2005) 76-80.
- [29] H. Ogino, A. Yoshikawa, J. H. Lee, M. Nikl, N. Solovieva and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* **253** (1-4) (2003) 314-318.
- [30] H. Ogino, A. Yoshikawa, J. H. Lee, M. Nikl, N. Solovieva and T. Fukuda, *Opt. Mater.* **26** (2004) 535-539.
- [31] G. O. Shirinyan, K. L. Ovanesyan, A. Eganyan, A. G. Petrosyan, C. Pedrini, C. Dujardin, I. A. Kamenskikh and N. Guerassimova, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **537** (2005) 134-138.
- [32] E. Nakazawa, *J. Lumin.* **18/19** (1979) 272-276.
- [33] H. E. Hoefdraad, *J. Solid State Chem.* **15** (2) (1975) 175-177.
- [34] S. Shionoya and W. M. Yen, in *Phosphor handbook*, (CRC Press, New York, 1999), 184.
- [35] G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **22** (2) (1977) 220-222.
- [36] J. P. Chaminade, P. Gravereau, V. Jubera and C. Fouassier, *J. Solid State Chem.* **146** (1999) 189-196.
- [37] J. H. Lin, S. Zhou, L. Q. Yang, G. Q. Yao, M. Z. Su and L. P. You, *J. Solid State Chem.* **134** (1997) 158-163.
- [38] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, A. Brioude and J. Mugnier, *Opt. Mater.* **24** (2003) 35-41.
- [39] M. J. Knitel, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, B. Plasteig, B. Viana, A. Kahn-Harari and D. Vivien, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **443** (2000) 364-374.
- [40] P. Caro, in *Structure électronique des éléments de transitions, l'atome dans le cristal*, (Presses Universitaires de France, Paris, 1976), 177.
- [41] C. Manneback, *Physica* **17** (1951) 1001-1010.
- [42] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, in *Metal Alkoxides*, (Academic Press, London, 1978), 121.

Chapitre II :

Etude spectroscopique de l'ion Yb^{3+} dans l'infrarouge.

– Matrices type borate et oxyborate

Chapitre II :

Etude spectroscopique de l'ion Yb^{3+} dans l'infrarouge.

1	INTRODUCTION	56
2	GENERALITES	57
2.1	Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie.....	57
2.2	Le couplage électron – phonon.....	59
2.3	Attribution des différents niveaux énergétiques : méthodes de vérification.....	60
3	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	61
3.1	Mesures Raman.....	61
3.2	Mesures en infrarouge lointain ($400 - 3000\text{cm}^{-1}$).....	61
3.3	En absorption.....	61
3.4	En émission - excitation.....	62
3.5	Spectroscopie résolue en temps et durées de vie.....	62
4	RESULTATS EXPERIMENTAUX	63
4.1	Etude par spectroscopie Raman et infrarouge lointain ($400 - 3000\text{cm}^{-1}$).....	63
4.1.1	<i>Dénombrement des modes de vibration</i>	64
4.1.2	<i>Résultats des mesures de spectroscopie vibrationnelle</i>	67
4.2	Etude de la luminescence.....	72
4.2.1	<i>Spectres d'émission</i>	72
4.2.2	<i>Le phénomène de réabsorption</i>	73
4.2.3	<i>Attribution des niveaux d'énergie</i>	77
4.2.4	<i>Etude des durées de vie</i>	84
4.2.5	<i>Emissions dans le visible</i>	91
5	CONCLUSION	96

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, les propriétés spectroscopiques de l'état de transfert de charge de l'ytterbium ont été étudiées. Cet ion présente aussi une luminescence dans l'infrarouge. Celle-ci a fait l'objet d'études beaucoup plus nombreuses : l'effet laser qui lui est associé intéresse vivement la communauté scientifique comme nous le verrons au chapitre IV. Les propriétés laser sont directement influencées par les propriétés spectroscopiques de l'ion ytterbium, c'est pourquoi de nombreux matériaux sont testés et leurs caractéristiques étudiées. Parmi les plus connus, citons le grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Yb}^{3+}$ (YAG) qui est devenu aujourd'hui le matériau de référence. D'autres matériaux font également l'objet de recherches tels que le tungstate $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (KYW), des silicates ($\text{SrY}_4\text{O}(\text{SiO}_4)_3$ ou SYS, Lu_2SiO_5 ou LSO), des fluorures (CaF_2 , LiYF_4 ou YLF), des apatites ($\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ou S-FAP) ou encore des borates ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ou GdCOB, $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ou BOYS, $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ou YAB). Enfin, de nouveaux matériaux sont dopés à l'ytterbium et leurs propriétés spectroscopiques étudiées afin d'améliorer les performances laser jusque là obtenues.

L'ion ytterbium, ne possède que deux niveaux d'énergie limitant le nombre de transitions $4f \rightarrow 4f$. L'étude de ces transitions semble donc aisée ainsi que l'attribution des niveaux d'énergie. Cependant, ces apparences se révèlent vite trompeuses pour plusieurs raisons. D'une part, le fort recouvrement entre spectres d'absorption et d'émission entraîne un phénomène de réabsorption de la fluorescence. Ceci conduit à une modification de l'allure des spectres d'émission expérimentaux ainsi que des durées de vie. D'autre part, le faible éclatement des deux multiplets en sous-niveaux Stark sous l'effet du champ cristallin conduit à une population thermique de ces niveaux et donc à une multiplication des raies observées sur les spectres expérimentaux. Enfin, un autre phénomène est le fort couplage électron – phonon de l'ytterbium pouvant conduire à des raies supplémentaires dites vibroniques. Citons l'exemple de la spectroscopie de l'ytterbium dans des grenats d'aluminium ou de galium dont les premières études datent des années 1960^[1, 2] et qui a fait encore récemment l'objet de controverses^[3].

Les techniques expérimentales permettant de discriminer les différents types de transitions ainsi que les méthodes de vérification de la bonne attribution des niveaux d'énergie seront appliquées, dans la mesure du possible, aux trois matrices précédemment étudiées. La détermination des durées de vie ainsi que l'étude de la luminescence sur l'ensemble du domaine visible – infrarouge permettra de compléter cette description.

2 Généralités

2.1 Termes spectroscopiques et niveaux d'énergie

L'ion ytterbium fait partie de la série des lanthanides (La – Lu) dont les propriétés optiques particulières découlent du caractère interne des orbitales 4f. En effet, ces orbitales sont proches du noyau et les électrons qui les occupent sont partiellement écrantés du ligand par ceux des orbitales 5s et 5p, plus étendues. Leurs comportements se rapprochent donc de celui d'électrons de cœur. Ainsi, à l'instar des métaux de transition dont les niveaux d'énergie responsables des transitions optiques sont fortement sensibles au champ cristallin, les niveaux d'énergie des électrons 4f seront avant tout sensibles au couplage spin – orbite.

L'ion ytterbium trivalent, de configuration $4f^{13}$, possède 14 niveaux électroniques. La dégénérescence de ces niveaux est levée sous l'effet successif de plusieurs interactions^[4] (figure II – 1) :

- la répulsion coulombienne entre électrons, qui conduit aux termes de l'ion libre ^{2S+1}L , chacun étant $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré. Pour l'ytterbium trivalent ($L = 3$ et $S = 1/2$), il n'y a qu'un seul terme 2F . C'est le même terme que pour le cérium, le calcul étant identique pour un seul électron ou un seul trou.
- le couplage spin-orbite, qui résulte de l'interaction entre les moments angulaire orbital et de spin. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre en états $^{2S+1}L_J$ soit pour l'ytterbium : $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$, les états fondamental et excité respectivement.
- le champ cristallin, qui peut dans certains cas lever la dégénérescence des états précédents, formant ainsi des niveaux Stark. Si J est entier, il y aura $(2J+1)$ niveaux, et si J est demi-entier, il y aura $(J+1/2)$ niveaux. Dans notre cas, les niveaux fondamental et excité possèdent 4 et 3 niveaux Stark respectivement. Par mesure de commodité, ces niveaux seront numérotés de 1 à 4 pour le niveau fondamental et de 5 à 7 pour le niveau excité par ordre d'énergie croissante.

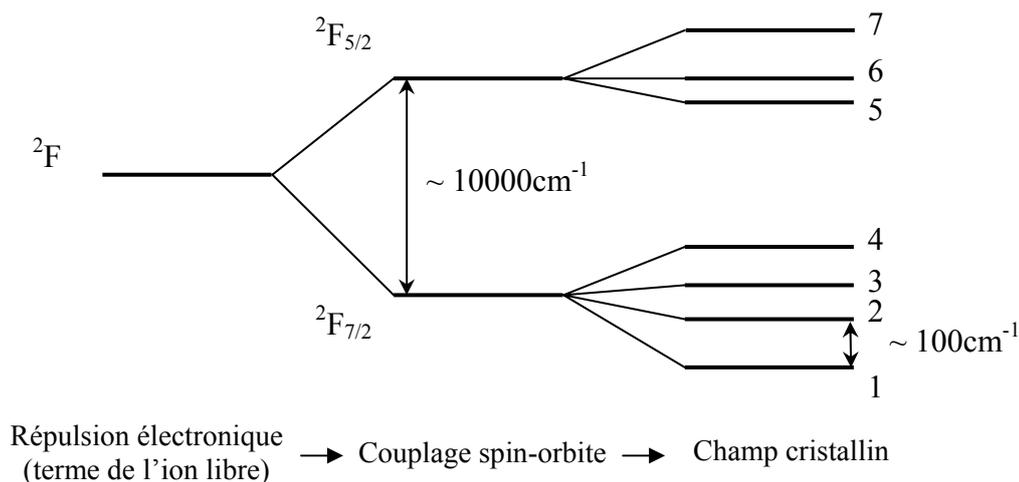


Figure II – 1 : Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium trivalent en sept niveaux Stark.

Les transitions électroniques des électrons 4f ne modifient pas la longueur des liaisons avec les ligands. Les courbes des différents états en coordonnée de configuration sont donc superposées et donnent lieu à des raies d'absorption et d'émission très fines.

L'existence uniquement de deux niveaux d'énergie présente des avantages et des inconvénients. Tout d'abord, cela simplifie l'étude spectroscopique comparativement à des matériaux dopés avec l'erbium ou le néodyme qui présentent de nombreuses raies sur une large gamme spectrale. Cependant, le décalage de Stokes étant nul, il y a recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission : un rayonnement émis peut alors être réabsorbé. Ce phénomène de réabsorption est gênant car il modifie l'allure des spectres ainsi que les durées de vie apparentes. Enfin l'écart d'énergie entre les niveaux Stark ne dépassant pas quelques centaines de cm^{-1} , les niveaux sont peuplés thermiquement à température ambiante. Ainsi les spectres d'absorption et d'émission sont composés théoriquement des douze transitions électroniques possibles.

L'attribution des niveaux d'énergie, utile pour le calcul de certains paramètres laser, va donc se révéler fastidieuse. En plus de la multiplication à température ambiante des transitions électroniques, le couplage électron – phonon peut augmenter la largeur des raies. Il est même possible, dans le cas d'un couplage électron – phonon important de voir apparaître de nouvelles raies appelées alors vibroniques.

2.2 Le couplage électron – phonon

L'étude de l'élargissement des raies des transitions du chrome dans le rubis^[5, 6] en fonction de la température a permis de révéler le mécanisme de couplage entre les modes de vibrations de la matrice et les transitions électroniques. Ce couplage électron – phonon est observé pour les terres rares alors que les électrons 4f sont écrantés et donc en partie isolés de l'influence du ligand et de la matrice. Son intensité, représentée par le paramètre $\bar{\alpha}$, varie le long de la série des lanthanides^[7]. La figure II – 2 montre l'évolution de ce paramètre au sein de la matrice LiYF_4 .

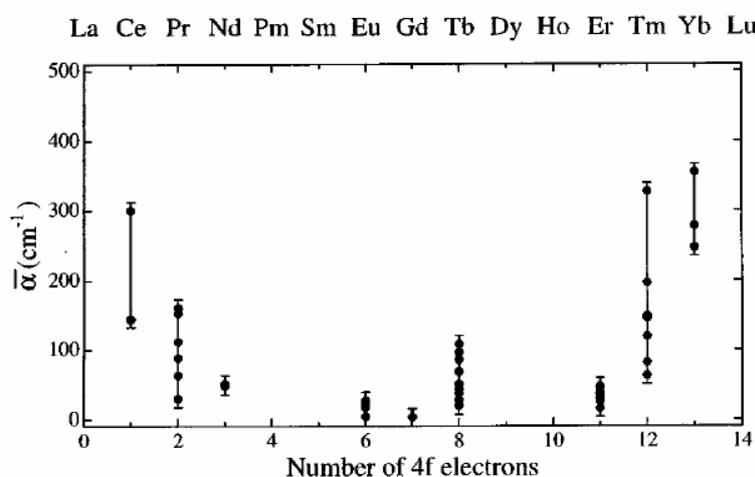


Figure II – 2 : Variation du paramètre de couplage électron – phonon le long de la série des lanthanides dans la matrice LiYF_4 ^[7].

L'évolution de ce paramètre serait la conséquence de deux contributions inverses^[7, 8] :

- la contraction lanthanidique qui a tendance à diminuer la distance entre les électrons 4f et le noyau lorsque Z augmente. Cet effet diminue les interactions entre électrons et phonons.
- l'écrantage des électrons des couches externes (5s et 5p) de moins en moins effectif le long de la série, ce qui implique une interaction plus forte avec l'environnement de la terre rare.

L'ion ytterbium possède donc un fort couplage électron – phonon. Ce couplage est responsable de l'élargissement des raies lorsque la température augmente et peut même donner lieu à des raies satellites appelées transitions vibroniques.

Une possibilité pour s'affranchir de ces raies est d'effectuer les mesures d'absorption et d'émission à basse température, l'intensité des vibrations de la matrice étant alors limitée.

Là encore, il reste parfois une ambiguïté pour l'attribution des niveaux d'énergie. La méthode couramment utilisée^[9-11] afin de différencier les raies électroniques des répliques vibroniques est de superposer le spectre de modes de vibrations Raman avec les spectres d'absorption et d'émission, à basse température, tracés en énergie à partir d'une transition de référence, généralement la transition zéro – phonon.

2.3 Attribution des différents niveaux énergétiques : méthodes de vérification

Deux méthodes sont utilisées pour la vérification de l'attribution des niveaux d'énergie de l'ytterbium : celle de l'éclatement maximum du niveau ${}^2\text{F}_{7/2}$ introduite par F. Auzel^[12, 13] et celle des barycentres introduite par E. Antic – Fidancev^[14, 15].

La première méthode, bien que pertinente, ne sera pas utilisée car la synthèse de composés dopés au néodyme n'a pas été réalisée. Elle est basée sur la comparaison de l'éclatement de niveaux d'énergie entre différents ions lanthanides. En effet, l'auteur a démontré que la contraction lanthanidique modifiait linéairement le paramètre du champ cristallin N_v donné en fonction des paramètres du champ cristallin B_q^k par la relation suivante^[16] :

$$\text{Eq. II - 1} \quad N_v = \left[\sum_{k,q} (B_q^k)^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \right]^{1/2}$$

Cette modification a lieu, pour une même matrice, avec une pente croissant lorsque l'intensité du champ cristallin augmente. Sachant que l'éclatement en sous-niveaux Stark par le champ cristallin est linéairement dépendant de l'intensité de celui-ci, il est alors possible d'établir une relation linéaire de cet éclatement entre différents ions. A cet effet, l'éclatement maximum du niveau ${}^2\text{F}_{7/2}$ de l'ytterbium sera déduit de celui du niveau ${}^4\text{I}_{9/2}$ du néodyme (qui possède un faible couplage électron – phonon et donc une faible incertitude sur les niveaux d'énergie).

La deuxième méthode consiste à comparer le barycentre énergétique des deux niveaux ${}^2\text{F}_{7/2}$ et ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ytterbium. En effet l'éclatement en énergie dû au couplage spin - orbite est considéré comme constant au premier ordre. Les deux paramètres pouvant perturber cet éclatement (une variation de la constante du couplage spin – orbite ζ et le « *J – mixing* »^[4] qui

est un mélange d'états appartenant aux niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ par le champ cristallin) sont alors négligés. Le premier se révèle être de faible intensité pour les lanthanides^[17] et le second, qui tend à agrandir l'écart d'énergie entre les deux niveaux, peut être négligé compte tenu de la forte valeur de cet écart (environ 10200cm^{-1}).

3 Dispositifs expérimentaux

3.1 Mesures Raman

L'excitation est réalisée à l'aide d'un rayonnement à $514,5\text{nm}$ provenant d'un laser à Argon (Spectra Physics Modèle 2030). L'enregistrement a été réalisé sur le rayonnement diffusé à 180° par un spectromètre DILOR micro-Raman Labran confocal équipé d'objectifs x10, x50 et x100 et d'une caméra CCD en détection. La diffusion Rayleigh est éliminée à l'aide d'un filtre de Notch holographique. Les spectres ont été enregistrés pour différentes polarisations du rayonnement incident et diffusé et ce, à température ambiante.

3.2 Mesures en infrarouge lointain ($400 - 3000\text{cm}^{-1}$)

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Equinox 55 (Bruker) avec comme séparatrice une lame multicouche de KBr. L'appareillage a été utilisé en réflexion diffuse sur un mélange de poudre et de KBr.

3.3 Mesures d'absorption

Seul le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ a fait l'objet d'une croissance cristalline, nécessaire pour les mesures d'absorption en transmission (les conditions expérimentales seront données dans le chapitre IV).

Ces mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre à double faisceau CARY 5000 UV-VIS-NIR. Une attention particulière a été portée au choix du pas de la mesure en fonction de la largeur de la bande passante en détection afin de ne pas élargir artificiellement les spectres.

3.4 Mesures d'émission - excitation

Les spectres ont été réalisées sur les poudres dont la synthèse a été présentée précédemment (§ I – 3). Ils ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Edinburgh Instrument FL900CDT équipé d'un monochromateur M30 en émission suivi d'un détecteur au germanium AD 403L. Le rayonnement visible a été enregistré, quant à lui, sur un photomultiplicateur Hamamatsu R955. Deux sources d'excitation ont été utilisées : une lampe xénon pour une excitation dans la bande de transfert de charge ou un jeu de diodes fibrées Profile Laser 2000 permettant des excitations à 932nm et à 980nm.

Pour les mesures à basse température, le spectrofluorimètre a été équipé d'un cryostat Oxford à hélium liquide pompé en dynamique sous vide secondaire.

3.5 Spectroscopie résolue en temps et durées de vie

Un nouveau montage expérimental a été mis en œuvre afin d'avoir la possibilité de réaliser de la spectroscopie résolue en temps dans l'infrarouge. Le principe de la manipulation est le suivant : le déclin de la fluorescence est enregistré à travers un monochromateur pour une longueur d'onde en émission. Le stockage de tous les déclins pour chaque longueur d'onde sur un ordinateur permet par la suite de recréer des spectres d'émission en prenant l'intensité mesurée à un temps donné pour chaque longueur d'onde. L'avantage de ce montage est de fournir deux informations pour une seule série de mesures : l'évolution des spectres d'émission dans le temps ainsi que la durée de vie pour plusieurs longueurs d'onde.

La source excitatrice accordable est un laser YAG : Nd 10Hz (Continuum – Surelite) pompant un OPO (S/H 355, GWU Lasertechnik). La fluorescence est enregistrée à travers un monochromateur HR 640 (Jobin – Yvon) couplé à un détecteur germanium ADC 403 HS. Le signal est alors récupéré par un oscilloscope (Waverunner LT342 – LeCroy) relié à un ordinateur qui permet également de piloter tout le dispositif. Le détail de la mise en œuvre de ce montage est décrit en annexe A2.

4 Résultats expérimentaux

4.1 Etude par spectroscopie Raman et infrarouge lointain ($400 - 3000\text{cm}^{-1}$)

La spectroscopie Raman a été réalisée au LPCM en collaboration avec le Dr. M. Couzi. Cette technique d'analyse est basée sur l'excitation de modes de vibration de la matrice par interaction d'un rayonnement non absorbé avec la matière : il s'agit de la diffusion. Cette diffusion peut résulter de collisions élastiques avec conservation de l'énergie des photons et observation de la diffusion Rayleigh (cas le plus probable) ou de collisions inélastiques dans le cas de la diffusion Raman. Les photons incidents peuvent, dans ce cas, acquérir (processus Raman anti - Stokes) ou perdre (processus Raman Stokes) de l'énergie provenant ou étant cédée à la matrice sous forme de vibrations (figure II - 3).

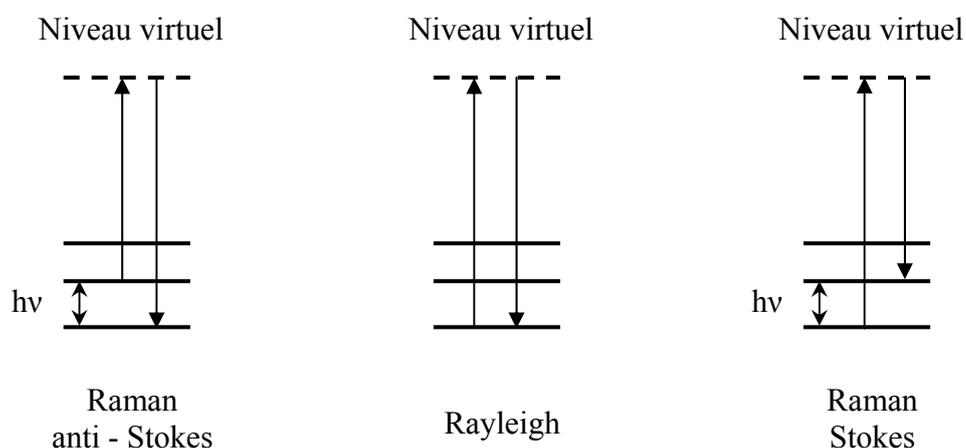


Figure II - 3 : Représentation de la diffusion Rayleigh et de la diffusion Raman.

Les spectres ont été réalisés sur un monocristal pour le $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ orienté selon les axes principaux (X,Y,Z) dont la synthèse et la technique d'orientation seront développées dans le chapitre IV. La possession d'un cristal permet d'effectuer des mesures plus complètes et donc de mener une étude plus détaillée que dans le cas d'une poudre, comme c'est le cas pour les deux oxyborates.

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées en réflexion diffuse à partir de cristal broyé pour le borate et de poudres dopées avec 1% d'ytterbium pour les deux oxyborates.

4.1.1 Dénombrement des modes de vibration

 4.1.1.1 Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ et l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$

La structure cristalline de ces deux composés est constituée de triangles $(\text{BO}_3)^{3-}$ dont les liaisons O – B sont très covalentes. Lors du dénombrement des modes de vibrations, ces triangles sont donc considérés comme des entités à part entière, les ions lithium et yttrium étant considérés en tant que sphères. Le dénombrement est fait par étape : tout d'abord l'étude des modes internes des triangles $(\text{BO}_3)^{3-}$ puis l'étude de leurs modes externes et ceux des ions lithium, yttrium et/ou oxygène. Les deux composés cristallisant selon le même groupe d'espace, les considérations de symétrie pour le dénombrement des modes de vibration des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ sont les mêmes et conduisent au même résultat.

Le groupement $(\text{BO}_3)^{3-}$ possède une symétrie D_{3h} lorsqu'il est isolé dont seules les représentations irréductibles A_1' , A_2'' et E' sont représentées par les modes de vibration ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 comme le montre la figure II – 4^[18].

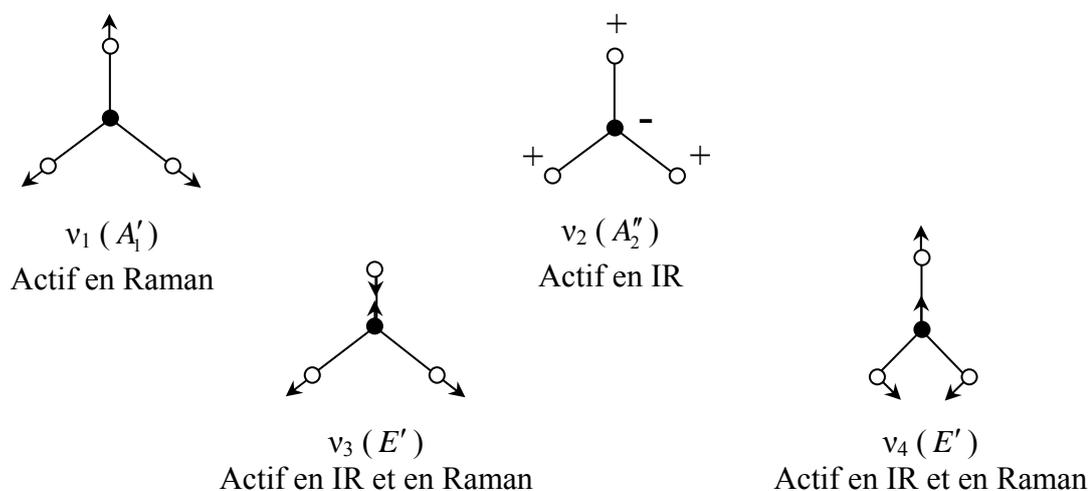


Figure II – 4 : Modes de vibrations du groupement $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé.

Le nombre de vibrations de ce groupement est de $3N - 6 = 6$ ($N = 4$), avec une seule vibration pour les modes ν_1 et ν_2 et deux pour chacun des modes ν_3 et ν_4 qui sont doublement dégénérés. La considération de ce groupement au sein du cristal abaisse la symétrie à C_1 (à cause de légères déformations) avec une seule représentation irréductible A, mais multiplie par 3 le nombre de modes de vibrations ($6 \times 3 = 18$) car il y a trois entités par unité formulaire pour chaque composé. L'abaissement de symétrie rend possible des transitions qui ne l'étaient

pas selon la méthode de mesure. Ainsi en spectroscopie infrarouge et Raman, les quatre modes de vibration ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 sont observés. Cependant, du fait de leur caractère interdit, les modes ν_1 et ν_2 sont de faible intensité respectivement en spectroscopie infrarouge et Raman. Enfin, la symétrie de la maille étant C_{2h} (car elle appartient au groupe d'espace $P2_1/c$), elle possède quatre représentations irréductibles : A_g , B_g , A_u et B_u , dont seules les deux premières sont actives en spectroscopie Raman. Il y aura donc 18 modes de vibration pour chaque représentation irréductible. Ce raisonnement est repris dans le tableau II – 1.

Tableau II – 1 : Dénombrement des modes de vibration du groupement $(\text{BO}_3)^{3-}$ au sein des matrices $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ et $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$.

Symétrie de $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé	Symétrie du site	Symétrie de la maille
D_{3h}	$C_1 \times 3$	C_{2h}
A'_1 ν_1	$A \quad (\nu_1, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4) \times 3$	$A_g \quad 3\nu_1, 3\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
A'_2		$B_g \quad 3\nu_1, 3\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
E' $2\nu_3, 2\nu_4$		$A_u \quad 3\nu_1, 3\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
A''_1		$B_u \quad 3\nu_1, 3\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4$
A''_2 ν_2		
E''		

L'étude des modes externes consiste à considérer les translations et rotations des entités évoquées précédemment.

Dans le cas du borate, il y a donc trois translations et trois rotations possibles pour les triangles $(\text{BO}_3)^{3-}$ et seulement trois translations pour les ions lithium et yttrium car ils sont considérés de symétrie sphérique. Ces translations et rotations doivent être multipliées par le nombre d'entités par unité formulaire, c'est-à-dire 3 pour le groupements borate, 6 pour le lithium et 1 pour l'yttrium. Une fois tous ces modes pris en compte, il faut retrancher 3 modes correspondants aux modes acoustiques. De la même manière que précédemment, la considération de la symétrie de la maille conduit aux quatre représentations irréductibles A_g , B_g , A_u et B_u (tableau II – 2). Au vu du nombre élevé de vibrations de ces modes externes (36) il ne sera pas possible de les attribuer. Néanmoins, les vibrations de liaisons de type métal - oxygène ont été indexées dans le cas de composés organo-métalliques entre 370cm^{-1} et 520cm^{-1} ^[19]. Nous considérerons donc que les modes de vibration présents au-dessous de

500cm^{-1} correspondent aux modes externes de translation et de rotation des triangles $(\text{BO}_3)^{3-}$ et ceux des ions lithium, yttrium et/ou oxygène.

Tableau II – 2 : Dénombrement des modes de vibration externes de la matrice $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (T : translation, R : rotation).

Symétrie du site				Symétrie de la maille			
C_1				C_{2h}			
$(\text{BO}_3)^{3-}$ x 3	Li x 6	Y x 1		$(\text{BO}_3)^{3-}$	Li	Y	
A	(3T, 3R) x 3	3T x 6	3T x 1	A_g	(9T, 9R)	18T	3T
				B_g	(9T, 9R)	18T	3T
				A_u	(9T, 9R)	18T	3T
				B_u	(9T, 9R)	18T	3T

Le même calcul peut être réalisé pour l'oxyborate et aboutit à 51 modes externes. De la même manière, nous ne tenterons pas de les attribuer.

Enfin, pour le borate, les mesures ayant été effectuées sur un cristal orienté selon les axes principaux X,Y et Z, tous les spectres, avec les différentes polarisations du faisceau exciteur et diffusé, ont été enregistrés. Les deux représentations irréductibles A_g et B_g peuvent alors être discriminées suivant la mesure car elles ne sont actives que pour certaines valeurs du tenseur Raman (figure II – 5). En revanche le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ n'ayant pas fait l'objet d'une synthèse cristalline, les mesures ont été effectuées sur poudre et aucune différenciation entre modes de type A_g et B_g ne peut donc être réalisée.

$$\begin{pmatrix} XX & XY & XZ \\ YX & YY & YZ \\ ZX & ZY & ZZ \end{pmatrix}$$

Figure II – 5 : Tenseur Raman et polarisations correspondant aux représentations irréductibles A_g (en noir) et B_g (en rouge).

4.1.1.2 L'oxyborate $\text{Y}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$

Ce matériau présente la particularité d'être composé de deux types de groupements borates : $(\text{BO}_3)^{3-}$ et $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ (ce dernier groupement est représenté par l'association de deux triangles reliés par un oxygène). Les spectres sont donc composés des modes de vibrations propres aux $(\text{BO}_3)^{3-}$ et $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$. Cependant, l'application du calcul précédent à ce composé, à savoir le nombre d'entités formulaires de chaque groupement multiplié par le nombre de modes internes, donne un total de 54 modes de vibration (24 pour le $(\text{BO}_3)^{3-}$ et 30 pour le $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$). Il est donc inutile d'effectuer un dénombrement précis, car l'attribution de ces modes de vibration va se révéler très complexe. D'autre part, il apparaît dans la littérature^[20] que certains modes de vibration des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ et $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ sont situés à la même énergie. Ainsi seule une étude qualitative, proche de celle déjà menée pour ce composé^[21] est appliquée ici.

4.1.2 Résultats des mesures de spectroscopie vibrationnelle

4.1.2.1 Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

Seuls les spectres Raman les plus représentatifs et présentant le meilleur rapport signal sur bruit sont présentés (figure II – 6). La dénomination des spectres se fait en plaçant entre parenthèses la direction de la polarisation du faisceau incident puis diffusé et de chaque côté de ces parenthèses la direction du faisceau incident et diffusé. Ainsi la mesure $\text{Y}(\text{ZX})\text{-Y}$ correspond à un faisceau exciteur se propageant selon l'axe Y et de polarisation selon Z et un faisceau diffusé selon le même axe Y (le moins signifie que la mesure est faite en rétro-diffusion) et polarisé selon l'axe X.

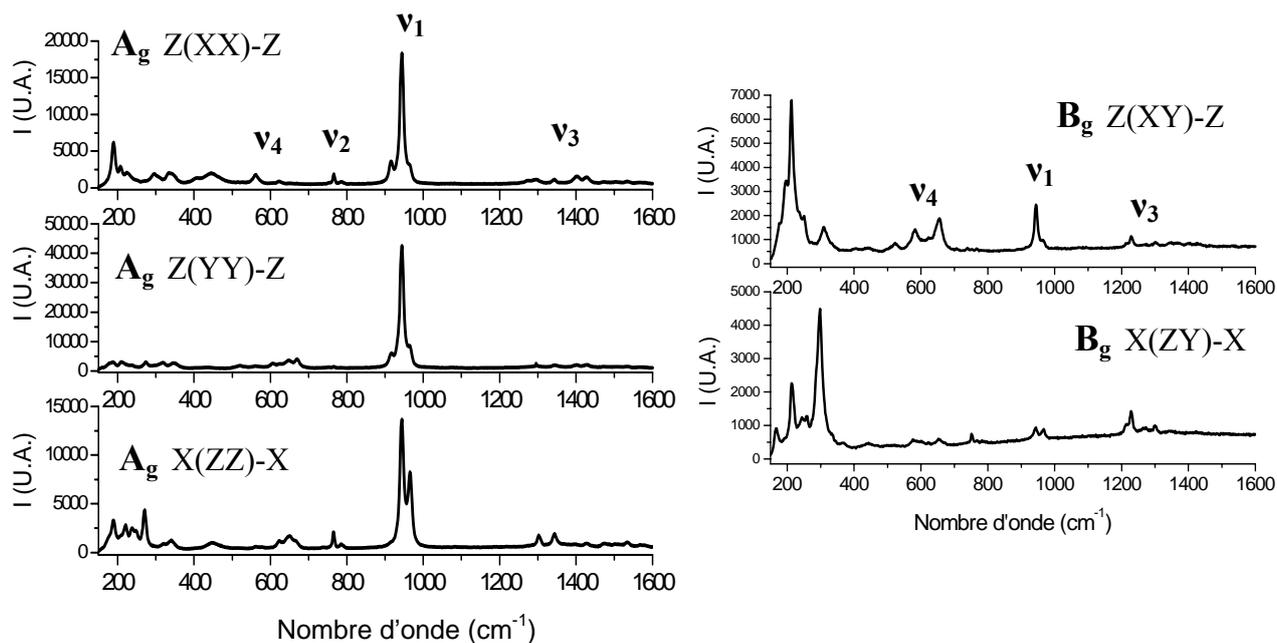


Figure II – 6 : Spectres Raman du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ dopé 26%.

L'attribution des différents modes internes des groupements borates a été réalisée par comparaison avec la position de ceux du composé LaBO_3 ^[20]. Il est apparu lors des mesures que, dans certains cas, toutes les transitions pouvaient être attribuées. Cependant, bien qu'au sein d'une même représentation irréductible tous les spectres ne présentent pas le même nombre de raies, leurs positions restent les mêmes. De fortes différences peuvent être observées entre les représentations A_g et B_g .

L'intensité des modes de type ν_2 est plus faible voire inexistante que celles des modes ν_1 , ν_3 et ν_4 car, comme il a été vu dans le dénombrement des modes de vibration, ceux-ci sont en théorie interdits en spectroscopie Raman.

La spectroscopie infrarouge a été réalisée sur poudre par réflexion diffuse d'un mélange de KBr et de cristal broyé (figure II – 7).

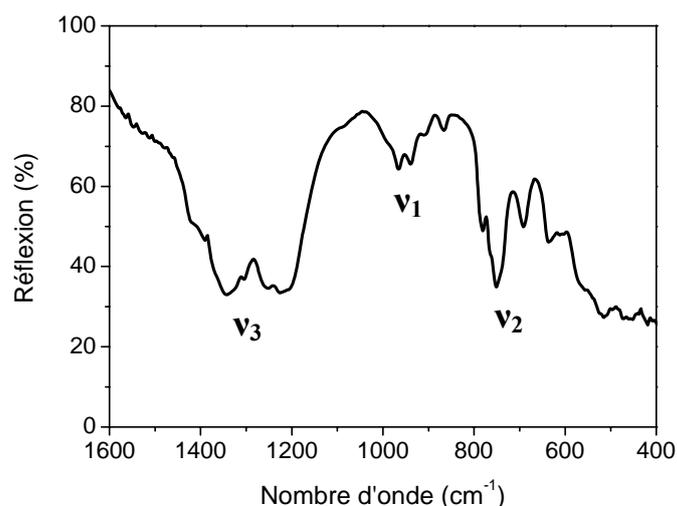


Figure II – 7 : Spectre infrarouge du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Yb^{3+} dopé 26%.

Sur ce spectre, trois modes sont identifiés. L'intensité des modes de type ν_1 est plus faible que celle des modes ν_2 et ν_3 , ce qui était attendu comme dans le cas des modes de type ν_2 en Raman. Les modes de type ν_4 sont difficilement attribuables compte tenu de la présence des modes externes de la matrice.

Les valeurs obtenues par les deux techniques sont résumées dans le tableau II – 3.

Tableau II – 3 : Energie des modes de vibration des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ au sein de la matrice $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$.

Energie des modes de vibration (cm^{-1})									
		ν_1		ν_2		ν_3		ν_4	
		Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
A_g		917				1295		625	
		944		766		1345	1226	650	
		963	939	784	752	1400	1280	670	
			968		781	1425	1303		636
B_g		944				1214	1344	580	
		967		751		1230		655	
						1300			

4.1.2.2 L'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$

Les spectres Raman et infrarouge réalisés sur poudre avec un taux de dopage en ytterbium de 1% sont présentés sur la figure II – 8.

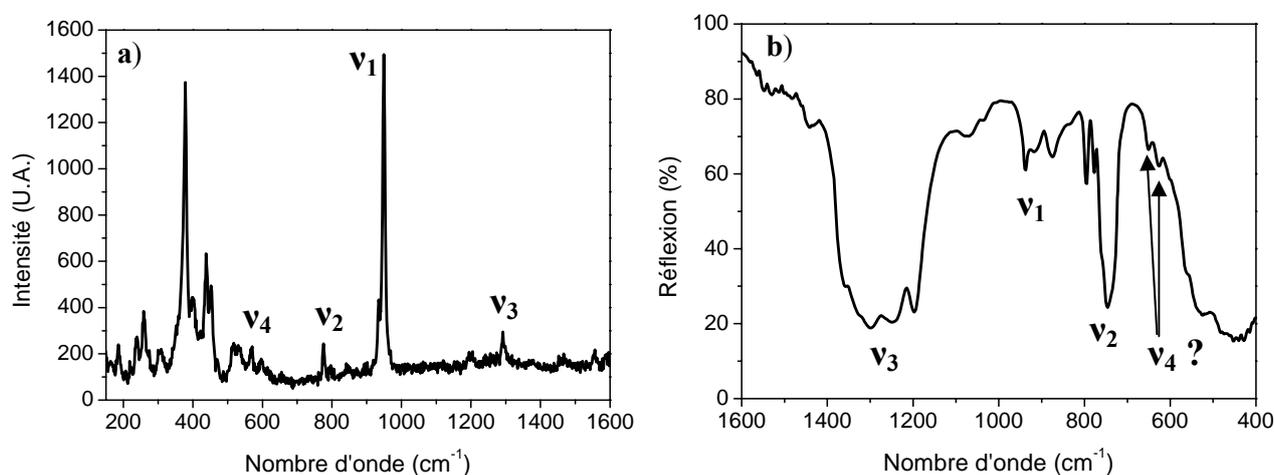


Figure II – 8 : Spectres Raman (a) et infrarouge (b) du composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ dopé 1%.

L'analyse des spectres est similaire au cas du borate. Les vibrations observées au-dessous de 500cm^{-1} sont propres aux modes externes de la matrice. Dans le cas du spectre Raman, les modes de type ν_4 apparaissent clairement tandis que sur le spectre infrarouge, ils sont plus difficilement attribuables. Cependant, deux transitions associées à ce mode de vibration en Raman paraissent faibles en énergie (517cm^{-1} et 530cm^{-1}), c'est pourquoi des réserves sont émises quant à leur attribution. Les modes de vibration de type ν_1 et ν_2 , interdits respectivement en infrarouge et en Raman sont tout de même observés mais avec des intensités faibles de la même manière que pour le borate. Les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau II – 4.

Tableau II – 4 : Energie des modes de vibration des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ au sein de la matrice $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$.

Energie des modes de vibration (cm^{-1})							
ν_1		ν_2		ν_3		ν_4	
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
935			746		1197	517 (?)	
950	937	775	777	1292	1250	530 (?)	629
			795		1300	570	652
					1360	593	

4.1.2.3 L'oxyborate $\text{Y}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$

De la même manière que pour l'autre oxyborate, les spectroscopies Raman et infrarouge ont été réalisées sur poudre avec un taux de dopage en ytterbium de 1% (figure II – 9).

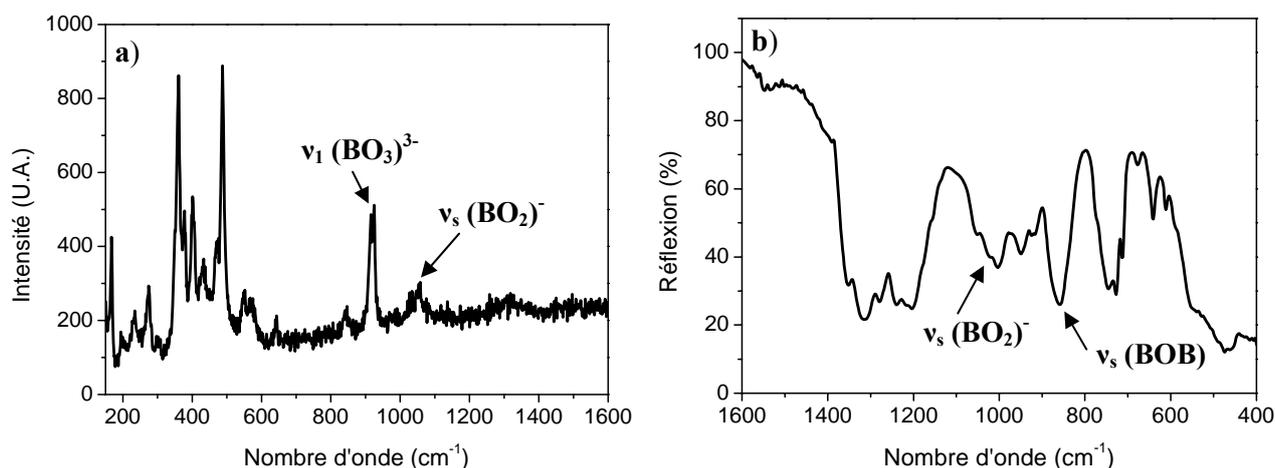


Figure II – 9 : Spectres Raman (a) et infrarouge (b) du composé $\text{Y}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16} : \text{Yb}^{3+}$ dopé 1%.

Les spectres Raman et infrarouge de ce composé présentent une vibration intense caractéristique des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ observée pour les deux autres composés (915cm^{-1} et 925cm^{-1} (ν_1)). Des bandes d'absorption propres au groupement $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ apparaissent, telles que la bande correspondant à l'étirement (B-O-B) à 858cm^{-1} sur le spectre infrarouge ainsi que celle des $(\text{BO}_2)^{2-}$ à 1054cm^{-1} sur les deux spectres. Les transitions associées précédemment aux modes issus de ν_2 (autour de 760cm^{-1}), ν_3 (autour de 1300cm^{-1}) et ν_4 (autour de 600cm^{-1}) sont présentes mais superposées avec des modes liés au groupement $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ et ne peuvent donc plus être attribuées avec précision.

Pour conclure, le dénombrement et l'attribution des modes de vibration des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ ont pu être réalisés pour le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ et l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$. En revanche, le grand nombre de modes liés aux groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ et $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ dans l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{O}_{16}$ et la superposition de ceux-ci en énergie nous a limité à une étude qualitative. Cette étude atteste néanmoins de la présence de ces deux groupements dans ce composé.

4.2 Etude de la luminescence

4.2.1 Spectres d'émission

Les spectres d'émission des trois matrices ont été réalisés pour un taux de substitution de 1% en ytterbium à température ambiante en excitant dans le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ (figure II – 10). La plus faible concentration a été choisie pour tenter de s'affranchir de phénomènes parasites tels que la réabsorption.

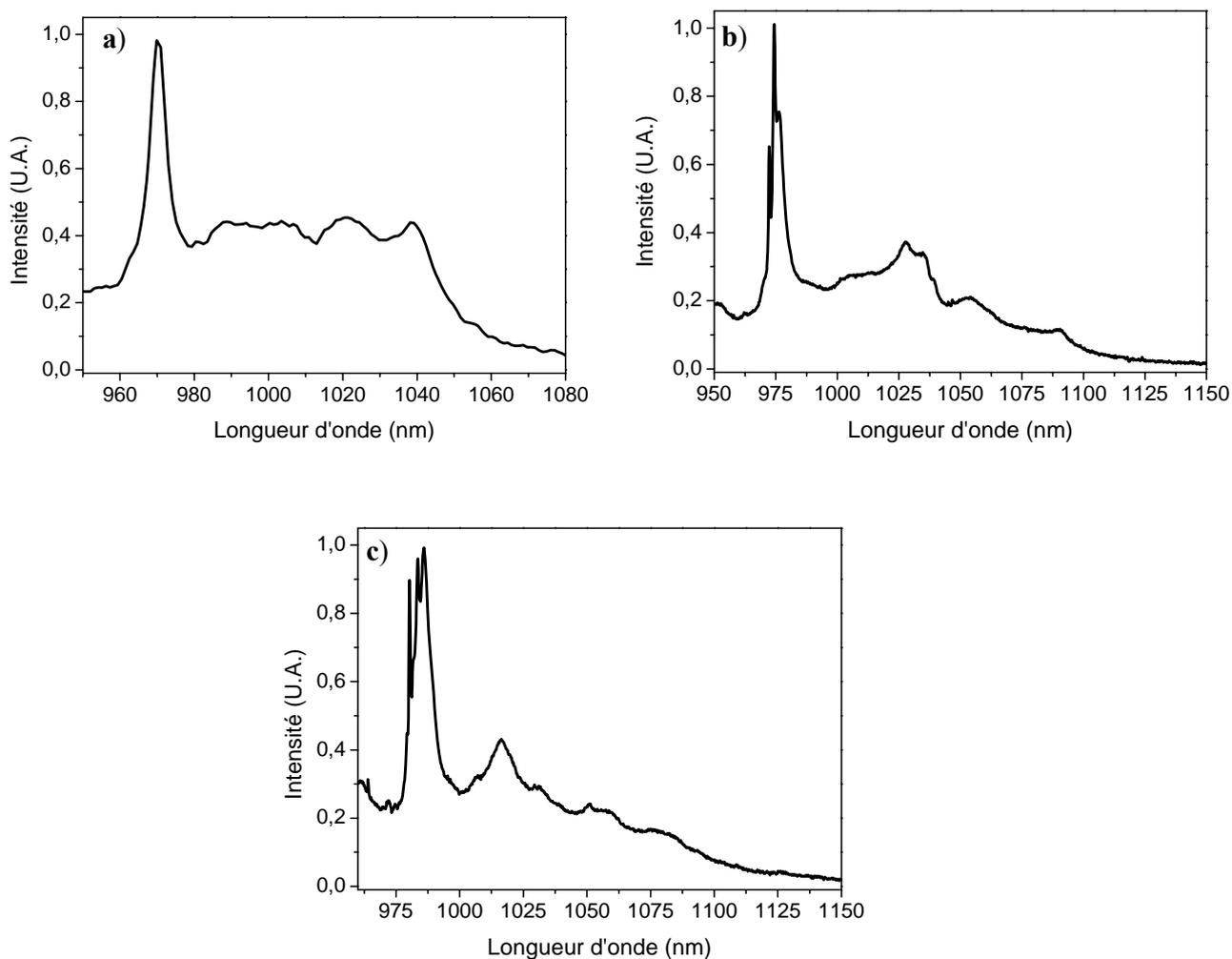


Figure II – 10 : Spectres d'émission des composés $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 1% (a), $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 1% (b), et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ 1% (c) à température ambiante ($\lambda_{\text{ex}}=932\text{nm}$) .

Le borate possède une émission allant de 960nm à 1060nm. Une transition intense à 972nm est suivie par une émission d'intensité relativement constante sur le reste du spectre.

Bien que les transitions électroniques ne soient pas définies, des modulations dans l'intensité du spectre sont toutefois visibles à 1025nm et 1040nm. L'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ présente le même type de spectre mais cette fois-ci, trois raies intenses sont observables à 972,3nm, 974,4nm et 976,5nm. A plus fortes longueurs d'onde, l'intensité d'émission décroît progressivement jusqu'à 1100nm avec toutefois la présence à 1030nm de transitions un peu plus intenses. Enfin, pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$, la transition située autour de 983nm est constituée d'une série de raies à 980nm, 983nm et 986nm. De la même manière que pour l'autre oxyborate, l'intensité au-delà de cette transition décroît jusqu'à 1110nm avec une transition plus intense à 1016nm.

Des quatre transitions principales émanant du niveau 5 du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ attendues, seule la transition la plus énergétique est réellement identifiable. Elle se situe autour de 975nm pour les trois composés. La multiplicité des transitions observées pour les deux oxyborates est le reflet de la présence de plusieurs sites d'accueil pour l'ytterbium dans ces matrices. En effet, les différences entre les champs cristallins locaux conduisent à un éclatement des niveaux Stark différent et donc à des transitions optiques légèrement décalées les unes par rapport aux autres. Le reste du spectre ne peut pour l'instant être interprété dû à l'élargissement des raies (couplage électron – phonon) et à la présence d'autres transitions que celles du niveau 5 à température ambiante.

4.2.2 Le phénomène de réabsorption

Comme il a été dit précédemment, il existe un recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission de l'ytterbium. En raison de la population thermique non négligeable des niveaux Stark (figure II – 11), un rayonnement émis peut alors être réabsorbé. Ce phénomène induit des modifications des spectres d'émission avec une diminution apparente de l'intensité des raies les plus sensibles (niveaux proches de l'énergie d'absorption) et par voie de conséquence une augmentation de celles à plus faible énergie (où l'absorption est minimale).

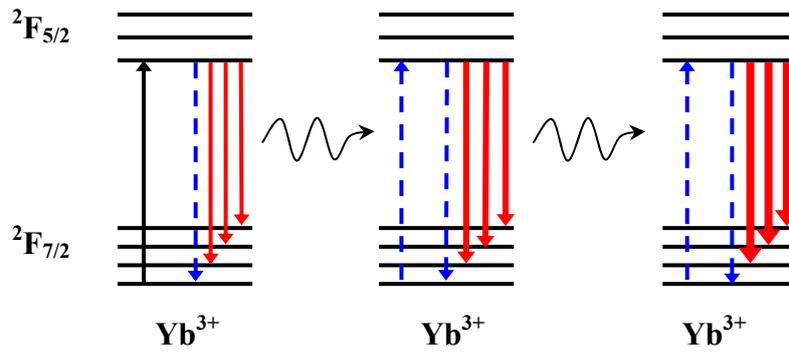


Figure II – 11 : Représentation du phénomène de réabsorption entre ions Yb^{3+} .

Ce phénomène peut être mis en évidence de deux manières : par le choix de la longueur d'onde d'excitation et par la concentration.

4.2.2.1 Influence de la longueur d'onde d'excitation

Il a été dit dans le chapitre précédent qu'une excitation à 230nm donnait lieu à une désexcitation non radiative sur le niveau $2F_{5/2}$ de l'ytterbium dans le cas du borate. Il est donc possible d'obtenir deux spectres d'émission en excitant soit dans la bande de transfert de charge (à 230nm) soit directement dans le niveau $2F_{5/2}$ de l'ytterbium.

Le coefficient d'absorption étant beaucoup plus fort pour la bande de transfert de charge que pour les niveaux 4f, un rayonnement excitateur dans l'ultraviolet pénétrera moins dans le matériau qu'un rayonnement infrarouge. L'émission sera alors issue d'ions proches de la surface dans le cas d'une excitation à 230nm et sera moins sujette à la réabsorption par rapport à une excitation à 932nm.

Pour bien mettre en évidence ce phénomène, une forte concentration en dopant a été choisie. Cependant, pour de fortes concentrations, le rapport signal sur bruit dans le cas des oxyborates sous excitation à 230nm devient faible et la comparaison perd de sa validité, c'est pourquoi seul le cas du borate est présenté (figure II – 12).

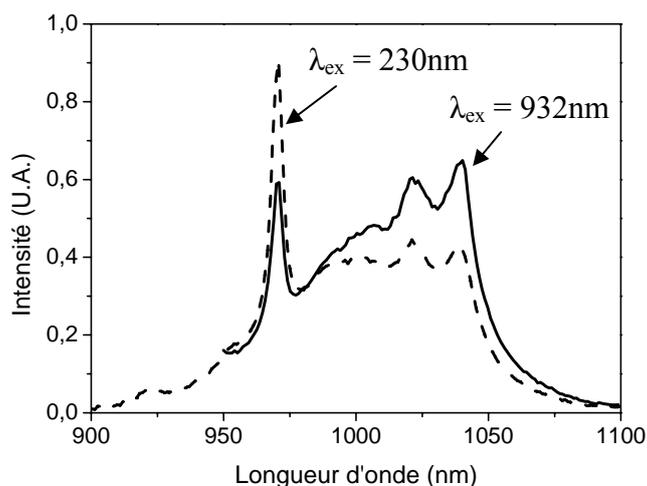


Figure II – 12 : Spectres d'émission du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 20% en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Une forte différence est observée entre ces deux spectres : à 972nm, l'intensité de l'émission infrarouge issue d'une excitation dans l'ETC est nettement plus intense que celle pour une excitation dans le niveau $^2\text{F}_{5/2}$. A plus grande longueur d'onde (1040nm) c'est le phénomène inverse qui est observé. Ceci reflète bien que le rayonnement issu d'une excitation à 230nm (correspondant à une absorption de surface) est moins sujet à la réabsorption qu'un rayonnement issu d'une excitation à 932nm.

Les spectres d'émission sont-ils donc plus proches de la réalité dans le cas d'une excitation dans l'ETC plutôt que dans le cas d'une excitation dans le niveau $^2\text{F}_{5/2}$? La réponse dépend de l'information recherchée : dans le premier cas les spectres seront plus représentatifs d'ions isolés, dans le second cas, le rôle de l'environnement de cet ion est plus pris en compte.

4.2.2.2 Influence de la concentration

Le phénomène de réabsorption est également sensible à la concentration. En effet, la probabilité pour un rayonnement émis au sein du matériau de rencontrer un ion ytterbium est plus grande lorsque leur concentration augmente. Ceci est illustré sur la figure II – 13 qui montre l'exemple du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$, sous excitation à 932nm.

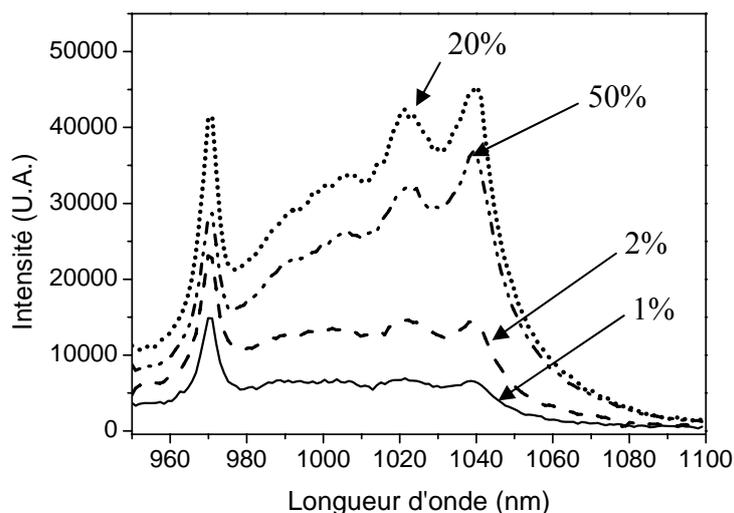


Figure II – 13 : Influence de la réabsorption sur les spectres d'émission du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Yb^{3+} en fonction du taux de substitution ($\lambda_{\text{ex}}=932\text{nm}$).

Pour les oxyborates, une excitation dans l'ETC n'étant pas appropriée pour les fortes concentrations (faible rapport signal sur bruit), la même manipulation a été réalisée mais pour une excitation à 932nm. Cependant les spectres étant complexes (notamment à 980nm) la représentation directe des spectres d'émission n'est pas facilement interprétable. Nous avons donc préféré représenter le rapport de l'intensité de la transition à 980nm sur celle à 1030nm pour $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et celle à 1016nm pour $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (figure II – 14). En effet la transition autour de 980nm est plus sujette à la réabsorption que celles situées à plus fortes longueurs d'onde car il s'agit de la transition vers le niveau Stark fondamental (niveau le plus peuplé).

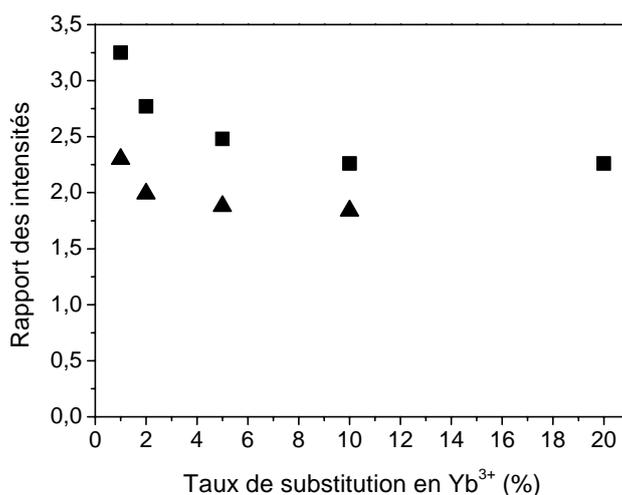


Figure II – 14 : Evolution du rapport des intensités $\left(\frac{I(980\text{nm})}{I(1030\text{nm})}\right)$ pour l'oxyborate

$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (■) et $\left(\frac{I(980\text{nm})}{I(1016\text{nm})}\right)$ pour l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (▲) en fonction du taux de substitution ($\lambda_{\text{ex}}=932\text{nm}$).

L'augmentation de l'intensité des transitions situées aux fortes longueurs d'onde (et notamment à 1040nm) pour le borate lorsque la concentration en ytterbium augmente est très nette. Cette augmentation se fait au détriment de celle de la transition à 972nm, plus sujette à la réabsorption. Le même phénomène est mis en évidence dans le cas des oxyborates par la diminution du rapport des intensités de courtes longueurs d'onde sur celle de grandes longueurs d'onde.

Nous avons donc étudié les deux paramètres (longueur d'onde d'excitation et concentration) jouant sur le phénomène de réabsorption. Celui-ci doit donc être pris en compte par la suite en fonction des conditions expérimentales.

4.2.3 Attribution des niveaux d'énergie

4.2.3.1 Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$

Les spectres d'absorption et d'émission réalisés à basse température sur ce composé présentent des raies fines avec néanmoins quelques zones peu résolues (figure II – 15). Le spectre d'absorption a été réalisé sur un cristal avec un taux de dopage de 26% (voir synthèse

chapitre IV) et le spectre d'émission sur une poudre dopée avec 1% d'ytterbium. Il n'y a qu'un seul site d'accueil pour la terre rare. A maximum trois raies sont donc attendues en absorption et quatre en émission.

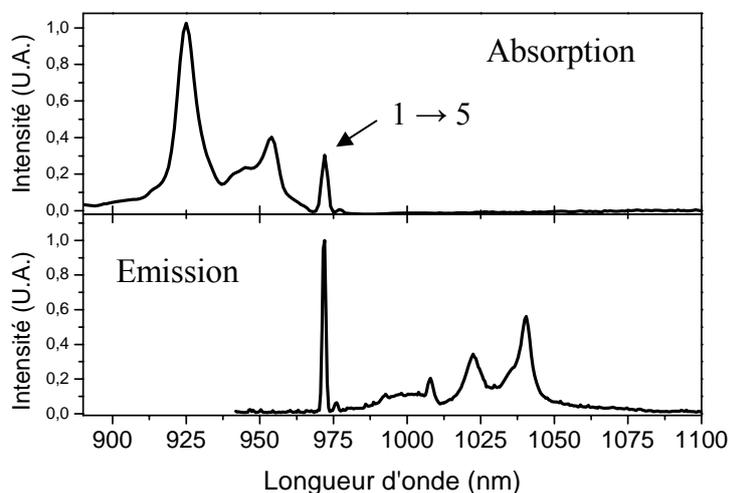


Figure II – 15 : Spectres d’absorption et d’émission du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ à 12K et 10K respectivement.

La transition à 972nm (10288cm^{-1}) est attribuée à la transition $1 \rightarrow 5$ (pour l’absorption). Il s’agit de la raie « zéro – phonon » commune aux deux spectres d’absorption et d’émission à basse température. Elle est située à une valeur comparable à ce qui est reporté dans la littérature. Une fois cette transition identifiée, il est possible de comparer les spectres d’émission et d’absorption aux spectres Raman (figure II – 16). L’origine des énergies est prise à partir de cette transition et les spectres d’absorption et d’émission sont gradués en énergie croissante et décroissante respectivement.

i. Attribution des raies à partir du spectre d’absorption à basse température

La raie de plus forte énergie est attribuée à la transition $1 \rightarrow 7$ car elle ne correspond à aucun mode de vibration et qu’il s’agit de la transition la plus énergétique. L’attribution de la transition $1 \rightarrow 6$ est, quant à elle, moins évidente. En effet, bien qu’il y ait une raie à 194cm^{-1} au-dessus de la transition zéro – phonon, elle correspond à un mode de vibration intense de type A_g . De la même manière, l’épaule situé à 290cm^{-1} correspond à une vibration de type B_g . Enfin, d’une manière plus générale, c’est toute la zone d’absorption entre 175cm^{-1} et 350cm^{-1} qui est sujette à caution car elle correspond à une série de vibrations Raman. Nous

dénommerons les deux positions proposées pour la transition $1 \rightarrow 6$ (194cm^{-1} et 290cm^{-1} respectivement) A et B.

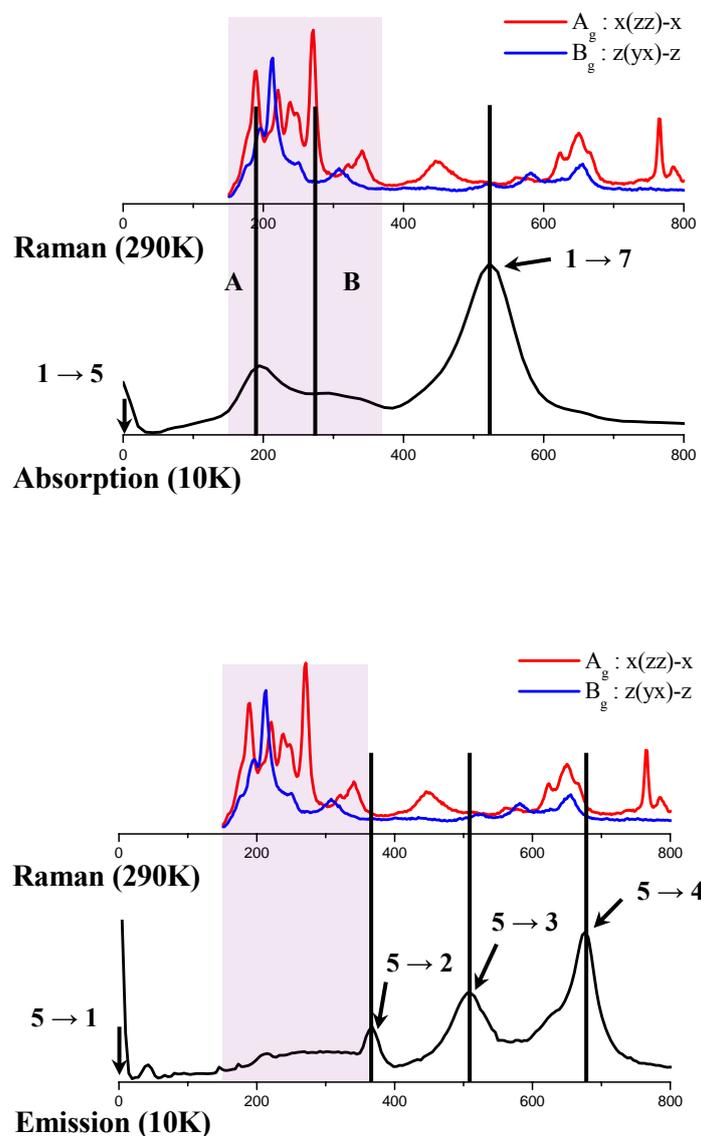


Figure II – 16 : Spectres d'absorption, d'émission et de diffusion Raman du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$.

- ii. Attribution des raies à partir des spectres d'émission à basse température

L'attribution des niveaux d'énergie est, en revanche, beaucoup plus évidente pour le spectre d'émission (figure II – 16) : les trois raies les plus intenses ne correspondent à aucun mode de vibrations Raman. Elles sont donc attribuées aux transitions $5 \rightarrow 2$, $5 \rightarrow 3$ et $5 \rightarrow 4$ à des énergies plus faibles, respectivement de 367cm^{-1} , 507cm^{-1} et 676cm^{-1} , que la transition 5

→ 1. De la même manière que pour le spectre d'absorption, toute la zone entre 175cm^{-1} et 350cm^{-1} présente des émissions vibroniques qui apparaissent même à 10K.

L'étude des spectres d'absorption et d'émission du borate à basse température couplée à celle des modes de vibrations Raman a donc permis d'identifier pratiquement toutes les transitions électroniques de ce matériau. L'influence du couplage électron – phonon avec l'ytterbium apparaît clairement sur l'élargissement des raies des transitions dont l'énergie s'éloigne de celle de la zéro – phonon que ce soit à plus forte ou plus basse énergie. Il induit de plus des transitions vibroniques importantes sur une zone des spectres, rendant l'attribution d'une des transitions électroniques (1 → 6) plus délicate. Le calcul des niveaux d'énergie devrait donc nous permettre de trancher quant à la position A ou B de cette transition.

iii. Simulation des niveaux d'énergie

Une simulation des douze transitions associées aux spectres d'absorption et d'émission a été menée pour les deux positions A et B du niveau 6, l'idée étant que leur comparaison avec l'allure des spectres expérimentaux à température ambiante puisse nous permettre de trancher sur le choix de l'énergie du niveau 6. L'intensité des transitions d'un niveau Stark i a été affectée du facteur de population thermique de Boltzmann selon l'équation :

$$\text{Eq. II - 2} \quad f_i = \frac{\exp\left(\frac{E_0 - E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{E_0 - E_i}{kT}\right)}$$

avec :

- E_0 (cm^{-1}) l'énergie du niveau Stark fondamental du multiplet considéré ($E_0 = 0\text{cm}^{-1}$ pour le niveau ${}^2F_{7/2}$ et 10288cm^{-1} pour ${}^2F_{5/2}$),
- E_i (cm^{-1}) l'énergie du niveau Stark considéré,
- k , la constante de Boltzmann,
- T (K) la température.

La somme est effectuée sur un même multiplet.

La comparaison des positions des raies avec le spectre d'absorption n'étant pas révélatrice, elle ne sera pas présentée.

Le résultat des deux calculs réalisés sur l'émission est représenté sur la figure II – 17. Le calcul associé à la proposition A est en bon accord avec l'observation. Les transitions associées sont reportées dans le tableau II – 5. En revanche, la simulation avec la position B

n'est pas totalement compatible avec le spectre d'émission expérimental. La population thermique du niveau 6 à température ambiante doit nécessairement donner lieu à des raies d'émission or la simulation de la transition $6 \rightarrow 2$ dans le cas B est placée dans une zone de faible intensité, au pied de la transition zéro – phonon. Cette proposition a donc été écartée.

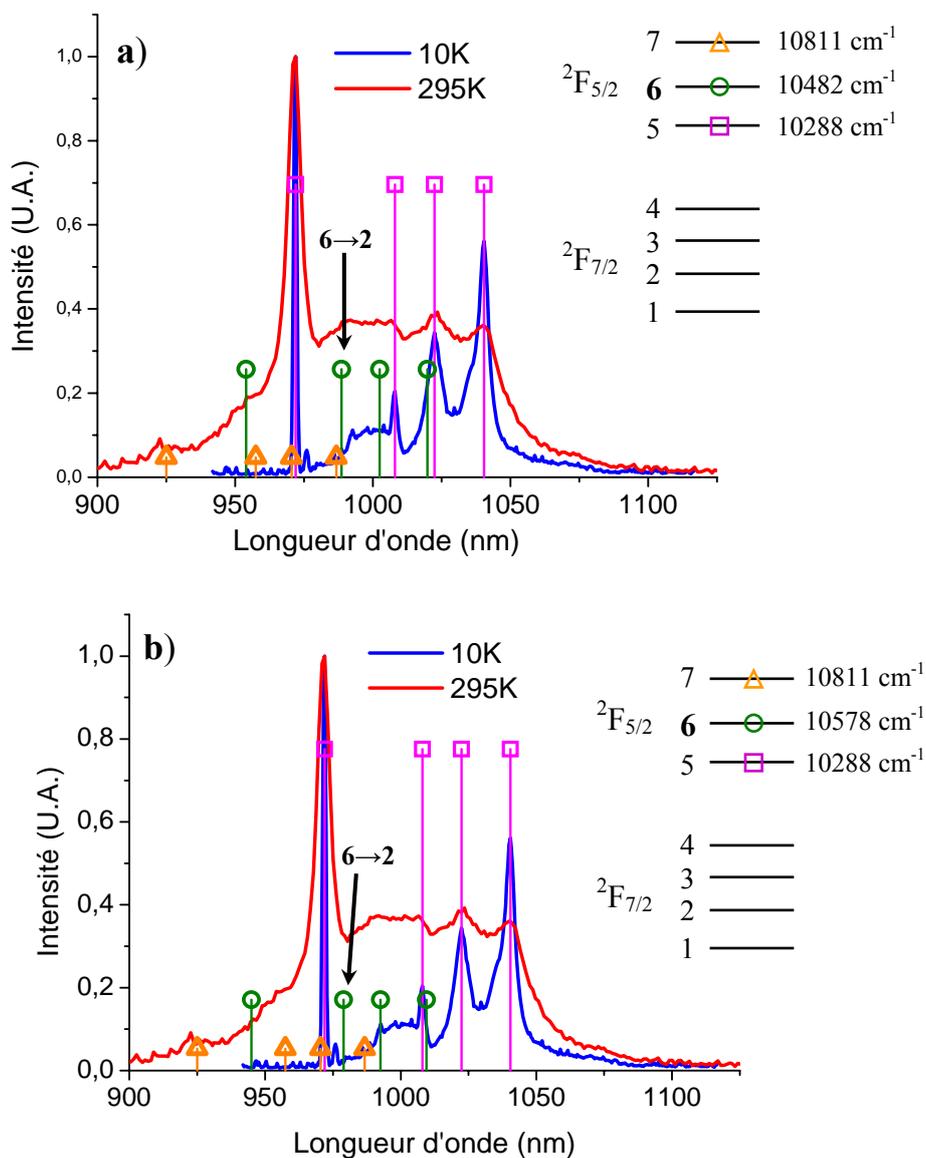


Figure II – 17 : Simulation de la position des transitions à partir du niveau $^2F_{5/2}$, comparées aux spectres d'émission expérimentaux du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ pour les deux propositions A (a) et B (b) du niveau 6.

Un récapitulatif des niveaux d'énergie du borate est donné dans le tableau II – 5.

Tableau II – 5 : Niveaux d'énergie de l'ytterbium dans $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ pour la position A du niveau 6.

		Energie (cm^{-1}) Position A
$^2\text{F}_{5/2}$	7	10811
	6	10482
	5	10288
$^2\text{F}_{7/2}$	4	676
	3	507
	2	367
	1	0

iv. Diagramme des barycentres

A partir des valeurs déterminées précédemment le barycentre des deux multiplets a été calculé. Il est reporté sur la figure II – 18. Cette position est proche de la droite d'équation : $y=10180+0,95x^{[9, 22]}$ et située légèrement au-dessous. Néanmoins il ressort de ce graphique que l'attribution des niveaux d'énergie conduit à un rapport entre les barycentres qui est proche de la valeur théorique prédite par le modèle d'Antic – Fidancev.

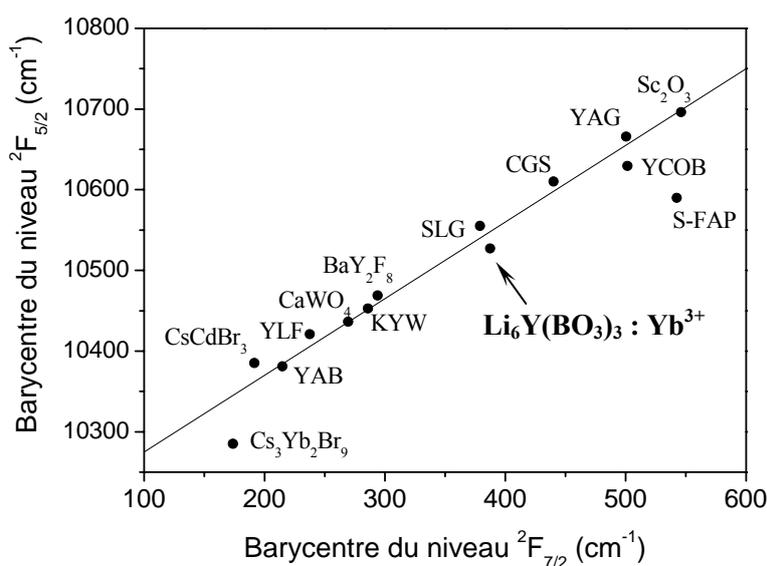


Figure II – 18 : Positionnement dans le diagramme des barycentres du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ ainsi que d'autres matrices^[9, 23].

Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ se situe dans une zone du diagramme associée à l'effet du champ cristallin important comparativement à des halogénures. L'éclatement des composantes 4f est cependant plus faible que ce qui a été observé pour le YAG ou le YCOB.

4.2.3.2 Cas des oxyborates

Les deux oxyborates n'ayant pas fait l'objet de synthèses par croissance cristalline, les spectres d'absorption en transmission sur cristal n'ont pu être réalisés. Les spectres de transmission effectués sur des pastilles de KBr n'ont pas donné d'informations suffisamment précises pour être exploitables. Seuls les spectres d'émission à basse température des deux composés dopés avec 1% d'ytterbium sont donc présentés (figure II – 19). Une étude moins poussée que dans le cas du borate a été menée car les informations disponibles sont moins nombreuses.

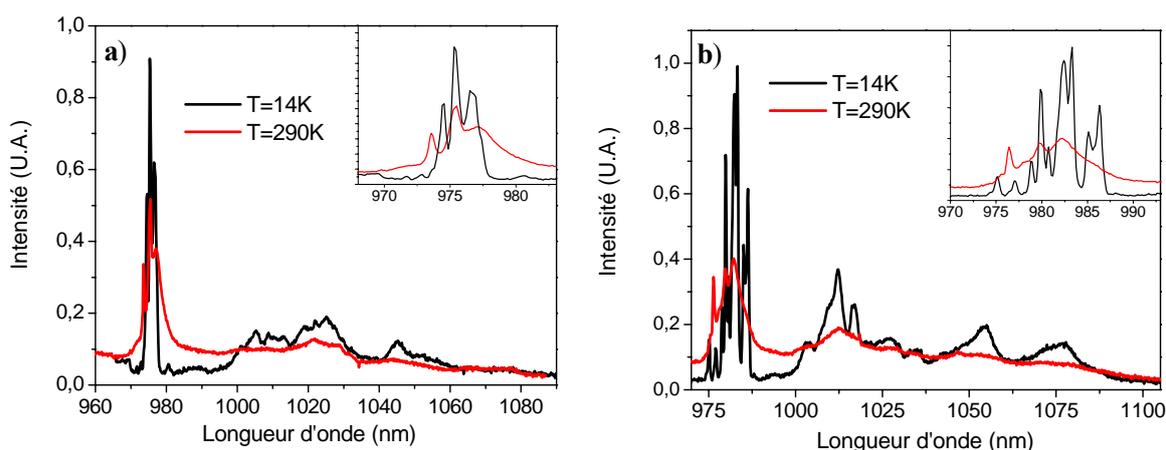


Figure II – 19 : Spectres d'émission des oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 1% (a) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ 1% (b) ($\lambda_{\text{ex}} = 932\text{nm}$).

L'abaissement de la température a pour conséquence d'affiner les transitions mais la multiplicité des sites dans ces deux oxyborates conduit à des spectres non résolus, même à basse température. Seules les transitions zéro – phonon attribuées aux raies autour de 975nm sont différenciées (détails présentés en encart des figures). Il est probable au vu du nombre de composantes observées que des traces d'une impureté non détectée par diffraction des rayons X soient responsables de l'allure du spectre de luminescence (cas du $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$). En raison de la complexité des spectres d'émission observés et du nombre de modes de vibration

Raman enregistrées et pouvant donner lieu à des transitions vibroniques, nous n'avons pas tenté de déterminer la position des niveaux d'énergie de l'ytterbium dans ces différents composés multi-sites. Cependant ils présentent des spectres d'émission qui s'étendent sur un grand domaine de longueur d'onde ce qui est une caractéristique intéressante pour des applications laser.

4.2.4 Etude des durées de vie

Trois paramètres sont à prendre en compte lors de mesures de durée de vie de l'ion ytterbium :

(i) le premier, la géométrie de l'échantillon, est la conséquence du phénomène de réabsorption évoqué précédemment. En effet, la réabsorption du rayonnement va retarder la propagation de ce dernier et ainsi allonger la durée de vie. Une analogie avec des processus de diffusion peut être faite^[24-26] (figure II – 20).

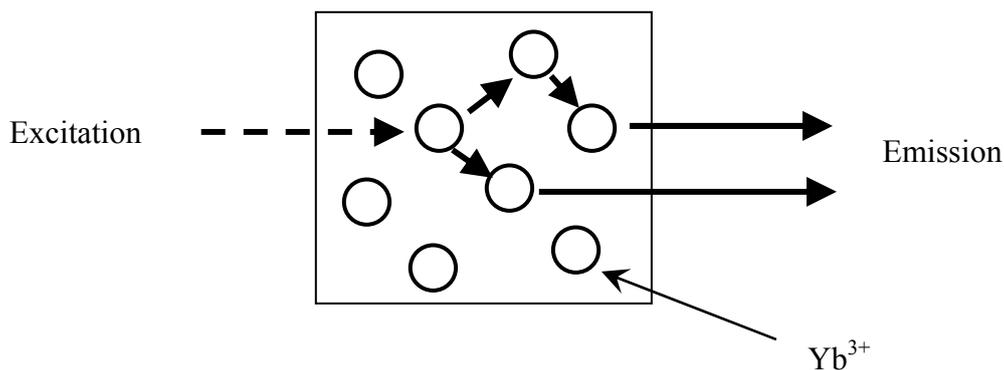


Figure II – 20 : Schéma de propagation d'une émission d'un ion Yb^{3+} réabsorbée (transfert radiatif).

La taille de l'échantillon va donc être un paramètre crucial car plus elle sera importante, plus le rayonnement pourra être réabsorbé et donc retardé avant de parvenir au point de la mesure.

(ii) le deuxième, la température, est également lié à la réabsorption. En effet, la population des niveaux Stark augmente avec la température et de fait, de plus en plus de transitions sont susceptibles d'être réabsorbées.

(iii) le dernier paramètre, que nous allons développer ci-dessous, est la concentration de l'échantillon en ytterbium.

Les deux premiers paramètres ne seront pas étudiés ici et pour plus d'homogénéité toutes les mesures ont été effectuées sur des poudres et à température ambiante.

4.2.4.1 Etude en concentration

i. Généralités

L'évolution de la durée de vie en fonction de la concentration en ytterbium est une mesure intéressante car elle permet de mettre en évidence deux phénomènes compétitifs qui ont lieu après passage dans l'état excité : une augmentation de la durée de vie due à la réabsorption, et une diminution due aux transferts non radiatifs résonnants.

La réabsorption a été mise en cause pour l'allongement de la durée de vie par F. Auzel^[26, 27]. Ce phénomène a été étudié et mis en équation par E. A. Milne en 1926 dans le cas de la diffusion d'un rayonnement réabsorbé au sein d'un gaz le long d'un axe de propagation^[28]. Le même type de calcul a été appliqué au cas de matériaux solides dopés avec l'ytterbium.

Lorsque la concentration augmente, la distance entre deux ions ytterbium (R) diminue et il peut y avoir un transfert d'énergie non radiatif résonnant (figure II – 21).

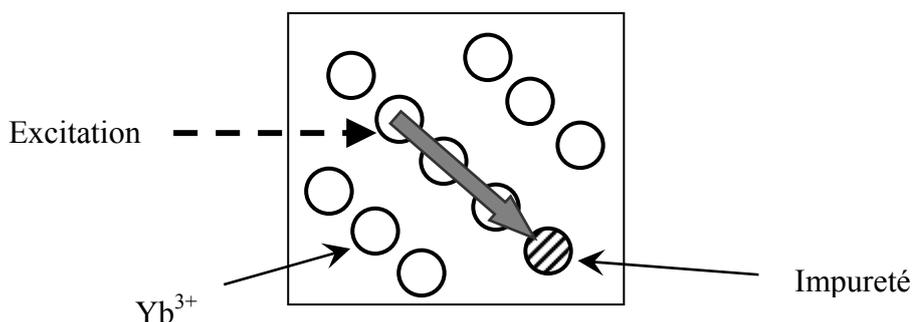


Figure II – 21 : Schéma du transfert non radiatif après absorption par un ion ytterbium vers une impureté.

Ce type de transfert varie en fonction du type de l'interaction de la manière suivante : pour une interaction dipôle – dipôle la probabilité varie en R^{-6} , pour une interaction de type dipôle – quadripôle en R^{-8} et en R^{-10} pour une interaction quadripôle – quadripôle^[29, 30]. Ce phénomène se traduit alors par une migration d'énergie entre les ions ytterbium jusqu'à des centres piègeurs, que ce soit des impuretés (Tm^{3+} , Er^{3+} ...) ou des défauts cristallins. Il en résulte une diminution de la durée de vie qui rentre en compétition avec le phénomène précédent à partir d'une certaine concentration.

La prise en compte de ces deux phénomènes et l'expression de leur influence sur la durée de vie en fonction de la concentration a permis à F. Auzel d'établir l'expression suivante^[31] :

$$\text{Eq. II - 3} \quad \tau(N) = \frac{\tau_0(1 + \sigma \ell N)}{1 + (9/2\pi)(N/N_0)^2}$$

- avec :
- τ_0 (ms) la durée de vie de l'état excité (non affectée par un des phénomènes cités),
 - σ (cm^2) la section efficace d'absorption,
 - ℓ (cm) la dimension de l'échantillon,
 - N_0 (ions.cm^{-3}) la concentration critique à partir de laquelle la probabilité d'un transfert d'énergie non radiatif est égale à celle d'une émission de photons (désexcitation radiative),
 - N (ions.cm^{-3}) la concentration en ions ytterbium dans l'échantillon.

Cette équation est établie dans le cadre d'un processus appelé « diffusion limitée ». Le transfert d'énergie sur des centres piègeurs se fait par des mécanismes résonnants entre niveaux 4f. La forte probabilité de ces mécanismes avoisine alors celle du transfert responsable de la diffusion de l'énergie. Dans le cas de matériaux de grande pureté d'autres voies d'extinction ont été proposées mais possèdent des probabilités inférieures à celle de la diffusion d'énergie. Une autre équation reliant la durée de vie à la concentration peut alors être établie cette fois dans le cadre de processus de « diffusion rapide ». Ainsi, dans notre cas, la présence d'impuretés (Tm^{3+} , Er^{3+} ...) nous conduit à choisir la modélisation correspondant à la diffusion limitée. La même hypothèse a été appliquée et la modélisation réalisée avec succès, à des matrices dopées avec l'ion ytterbium telles que des sesquioxydes^[31], le YAG^[32] ou encore CaF_2 ^[33].

La durée de vie (que nous appellerons dans ce cas τ_{rad}) peut également être calculée à partir de la section efficace d'absorption selon l'équation suivante (détail en annexe A3) :

$$\text{Eq. II - 4} \quad \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{8}{6} \frac{8\pi n^2 c}{\lambda^4} \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda$$

avec : - $\bar{\lambda}$ (nm) la longueur d'onde moyenne d'émission.

Il a été choisi, dans notre cas, la longueur d'onde médiane, c'est-à-dire celle pour laquelle la moitié de l'intégrale, en nombre de photons, du spectre d'émission est obtenue. σ_{abs} représente la section efficace d'absorption (dont la mesure est donnée au chapitre IV). Les spectres d'absorption des deux oxyborates n'ayant pas été réalisés, cette valeur ne peut pas être calculée pour ces matrices.

ii. Résultats et analyse

Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 925nm. Cette longueur d'onde a été choisie pour le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ car elle correspond à la transition $1 \rightarrow 7$ de l'ytterbium. Une émission a été également observée dans les deux oxyborates pour cette excitation, c'est pourquoi la même longueur d'onde sera conservée pour les mesures. Une longueur d'onde d'émission de 1040nm (transition $5 \rightarrow 4$) a été retenue pour le borate, 1025nm pour $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et 1016nm pour $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. Les mesures ont été effectuées pour chaque concentration en ytterbium disponible (figure II – 22).

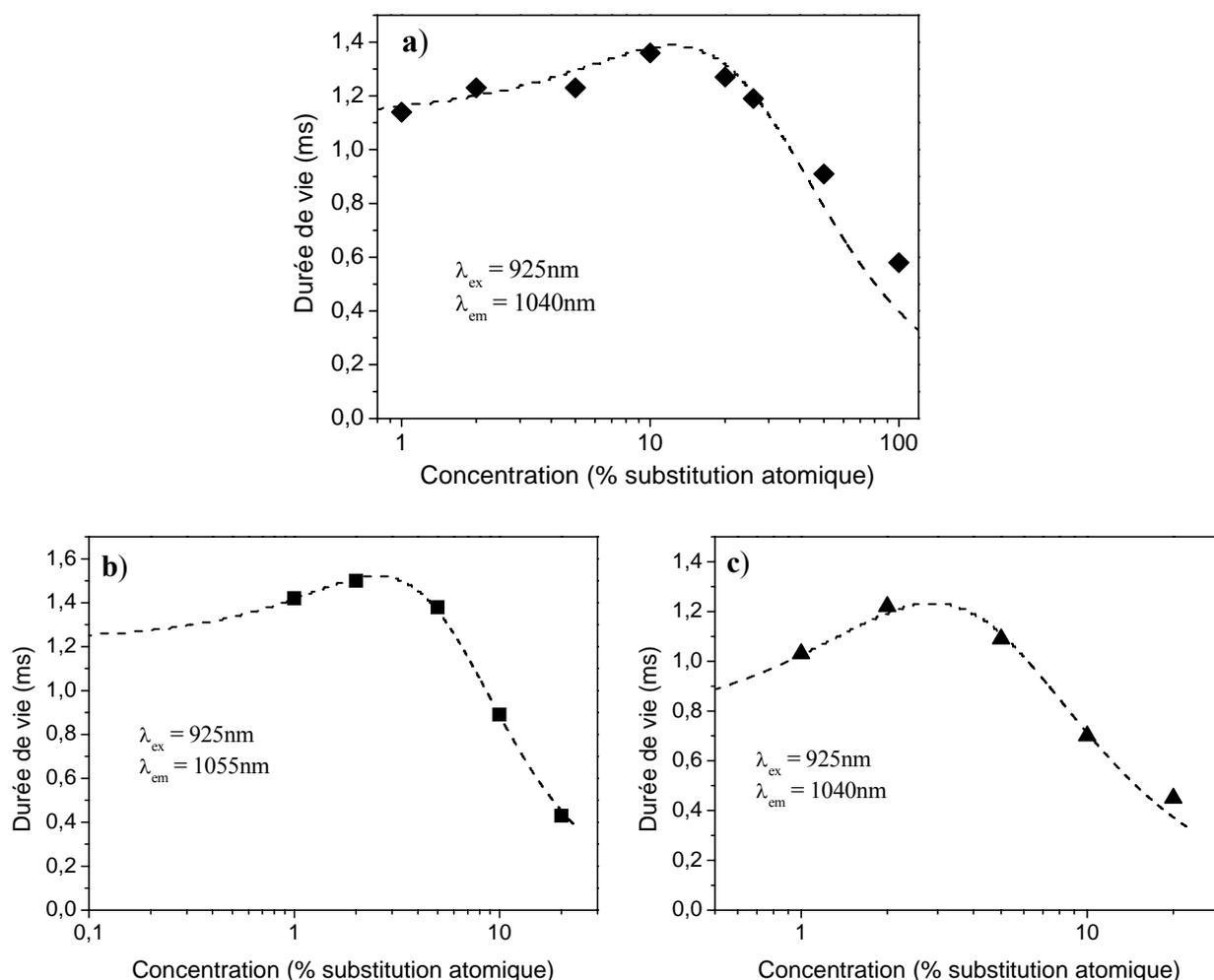


Figure II – 22 : Durées de vie à température ambiante du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a), et des oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (b) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (c) en fonction de la concentration, points expérimentaux (symboles) et simulations (pointillés).

Les points expérimentaux montrent bien l'évolution décrite précédemment à savoir une augmentation puis une diminution de la durée de vie lorsque la concentration augmente. L'équation II – 3 a été utilisée pour simuler ce comportement. Les paramètres τ_0 , $\sigma\ell$ et N_0 sont pris comme variables. Un bon accord entre les points expérimentaux et les simulations a été obtenu pour les trois composés. Les valeurs conduisant au meilleur ajustement sont reportées dans le tableau II – 6.

Tableau II – 6 : Paramètres utilisés pour la simulation de l'évolution des durées de vie en fonction de la concentration pour les trois matériaux étudiés et durée de vie calculée (τ_{rad}).

	$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	$\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$
σl (cm^3)	$7,2 \times 10^{-22}$	$8,8 \times 10^{-22}$	$2,3 \times 10^{-21}$
N_0 (ions. cm^{-3})	$1,8 \times 10^{21}$	$1,47 \times 10^{21}$	$1,15 \times 10^{21}$
τ_0 (ms)	1,12	1,23	0,72
τ_{rad} (ms)	1,03	-	-

La durée de vie radiative du borate a été calculée à partir de l'équation II – 4 en prenant $\bar{\lambda} = 1003\text{nm}$. Une valeur théorique de 1,03ms est obtenue. La valeur calculée τ_0 à partir du modèle est légèrement supérieure mais proche de celle trouvée par le calcul effectué à partir du spectre d'absorption. Aux incertitudes de la modélisation près, ceci confirme que la durée de vie théorique d'un ion ytterbium isolé est proche de 1ms, dans le cas du borate. Pour les oxyborates, des valeurs de durée de vie supérieure et inférieure au borate ont été obtenues.

La valeur calculée de N_0 (le paramètre d'auto – extinction) pour les trois matériaux est cependant faible comparativement à celle trouvée dans d'autres matériaux comme $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ ($N_0 = 7,47 \times 10^{21}$ ions. cm^{-3})^[331], le sesquioxyde $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}$ ($N_0 = 1,9 \times 10^{21}$ ions. cm^{-3})^[311] ou encore le YAG : Yb^{3+} ($N_0 = 2,3 \times 10^{21}$ ions. cm^{-3})^[321]. Ceci signifie que le seuil d'extinction par concentration est atteint plus rapidement dans ces trois matériaux.

4.2.4.2 Etude en fonction de la longueur d'onde d'émission

Cette étude n'a été menée que dans le cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ car seul ce matériau a fait l'objet d'une étude complète et notamment, d'une attribution des niveaux d'énergie nécessaire à la compréhension des mesures.

Un des avantages du montage que nous avons utilisé pour les mesures est la possibilité d'obtenir les durées de vies pour chaque longueur d'onde d'émission. L'idée première de comparer l'évolution des durées de vies en fonction de la concentration à différentes longueurs d'onde fut la suivante : sachant que la probabilité de réabsorption d'un rayonnement est directement liée au spectre d'absorption (celui-ci contient deux informations : les probabilités de transitions entre niveaux Stark mais aussi la population thermique de ces niveaux), il est possible d'imaginer qu'un rayonnement à 1040nm (transition $5 \rightarrow 4$), pour lequel le matériau est relativement transparent, soit moins affecté par l'influence de la

réabsorption qu'un rayonnement à 972nm (transition $5 \rightarrow 1$). Ainsi, pour une longueur d'onde d'émission de 1040nm, l'allongement de la durée de vie, lorsque la concentration augmente, est-il moins marqué que pour un rayonnement susceptible d'être plus réabsorbé tel que celui à 972nm ? Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II – 23.

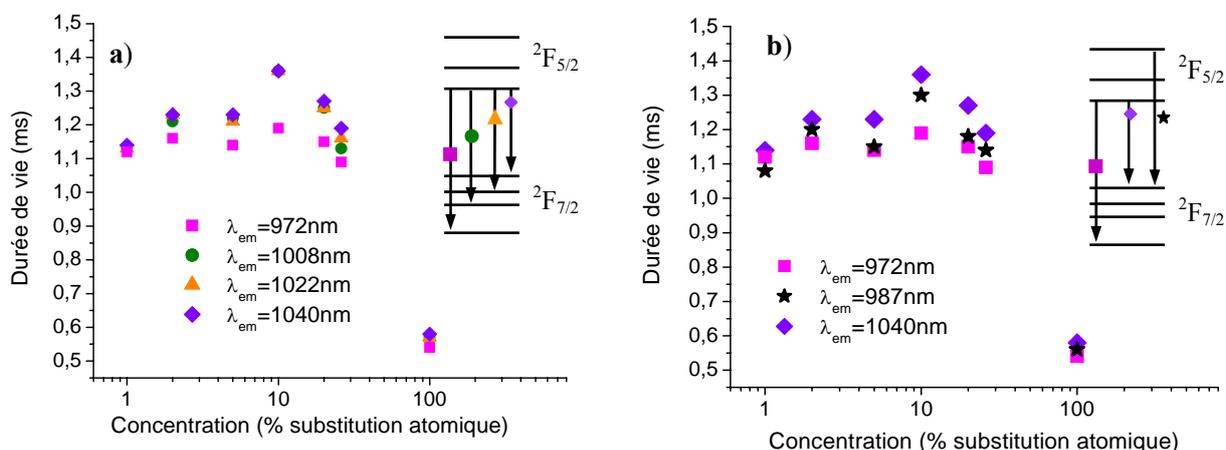


Figure II – 23 : Durées de vie des transitions du niveau 5 (a) et des niveaux 5 et 7 (b) à température ambiante pour le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ en fonction de la concentration.

Pour les faibles concentrations (jusqu'à 20% de substitution atomique) la durée de vie à 972nm (transition $5 \rightarrow 1$) reste pratiquement inchangée ($\sim 1,15\text{ms}$) puis décroît, alors que pour une émission à 1040nm elle augmente entre 1% et 20% de substitution atomique avant de décroître. Ce comportement semble donc, à première vue, à l'opposé de l'hypothèse formulée. Pour tenter de comprendre ce phénomène, les durées de vie des transitions $5 \rightarrow 3$ et $5 \rightarrow 2$ respectivement à 1022nm et 1008nm ont été mesurées et présentent le même comportement que la transition $5 \rightarrow 4$. L'examen précis de la figure II – 17 a) montre qu'à 972nm une autre transition a lieu, la transition $7 \rightarrow 3$. Une nouvelle hypothèse est alors formulée : la durée de vie du niveau émetteur 7 est différente de celle du niveau 5 et perturberait les mesures à 972nm.

Les mesures pour une émission à 987nm (transition $7 \rightarrow 4$) présentées sur la figure II – 23 b) montre qu'effectivement la durée de vie du niveau 7 est systématiquement inférieure, en moyenne de 5%, à celle du niveau 5 (représentée ici par la transition $5 \rightarrow 4$). Néanmoins, il a été vu dans le paragraphe précédent que cette zone du spectre d'émission présentait très sûrement une forte contribution vibronique de la transition zéro – phonon. Donc, bien que les mesures à 987nm soient certainement un mélange des deux durées de vies (des niveaux 5 et 7), l'hypothèse d'une durée plus courte pour le niveau 7 que pour le niveau 5 est validée. Les

mesures à 972nm correspondent donc bien un mélange de deux durées de vies différentes (transitions $5 \rightarrow 1$ et $7 \rightarrow 3$), ce qui explique le comportement observé sur la figure II – 23 a).

Le même type de mesures a été effectué sur les transitions du niveau 6. Des valeurs comparables à celles du niveau 5 ont été obtenues.

4.2.5 Emissions dans le visible

Les cristaux ou les verres dopés à l'ytterbium ont tendance à présenter un faisceau luminescent bleu-vert sur le passage du faisceau de pompe lors des tests laser. Ce phénomène est donc observable dans des matériaux centro-symétriques et n'est pas la conséquence d'un doublage de fréquence, mais de deux processus différents : la présence d'impuretés telles que l'erbium ou le thulium, et/ou le phénomène d'émission coopérative. Cette luminescence bleu-vert a été étudiée et les deux phénomènes observés dans plusieurs matrices telles que des phosphates^[34], des vanadates^[35], des sesquioxydes^[36, 37], CsCdBr_3 ^[38], des grenats d'aluminium ou de gallium ou encore CaF_2 ^[33]. L'origine principale de cette luminescence est généralement due à des phénomènes d'absorption dans l'état excité ou « up – conversion » du rayonnement infrarouge par des impuretés. La présence d'impuretés de terres rares est inévitable. En effet bien que les produits de départ soient purs à 99,99%, l'analyse chimique donnée par les fournisseurs indique 5ppm (partie par million) d'erbium et 0,2ppm de thulium qui sont les principaux ions responsables de cette luminescence visible. Les mécanismes de transfert sont bien connus et il a été démontré qu'il s'agit d'absorption à deux ou trois photons dans l'état excité^[25, 26, 39, 40].

Dans notre cas, les trois matrices présentent les raies d'émission de l'erbium à 550nm (transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), mais pour aucun des composés la raie du thulium à 480nm (transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) n'a été observée (figure II – 24).

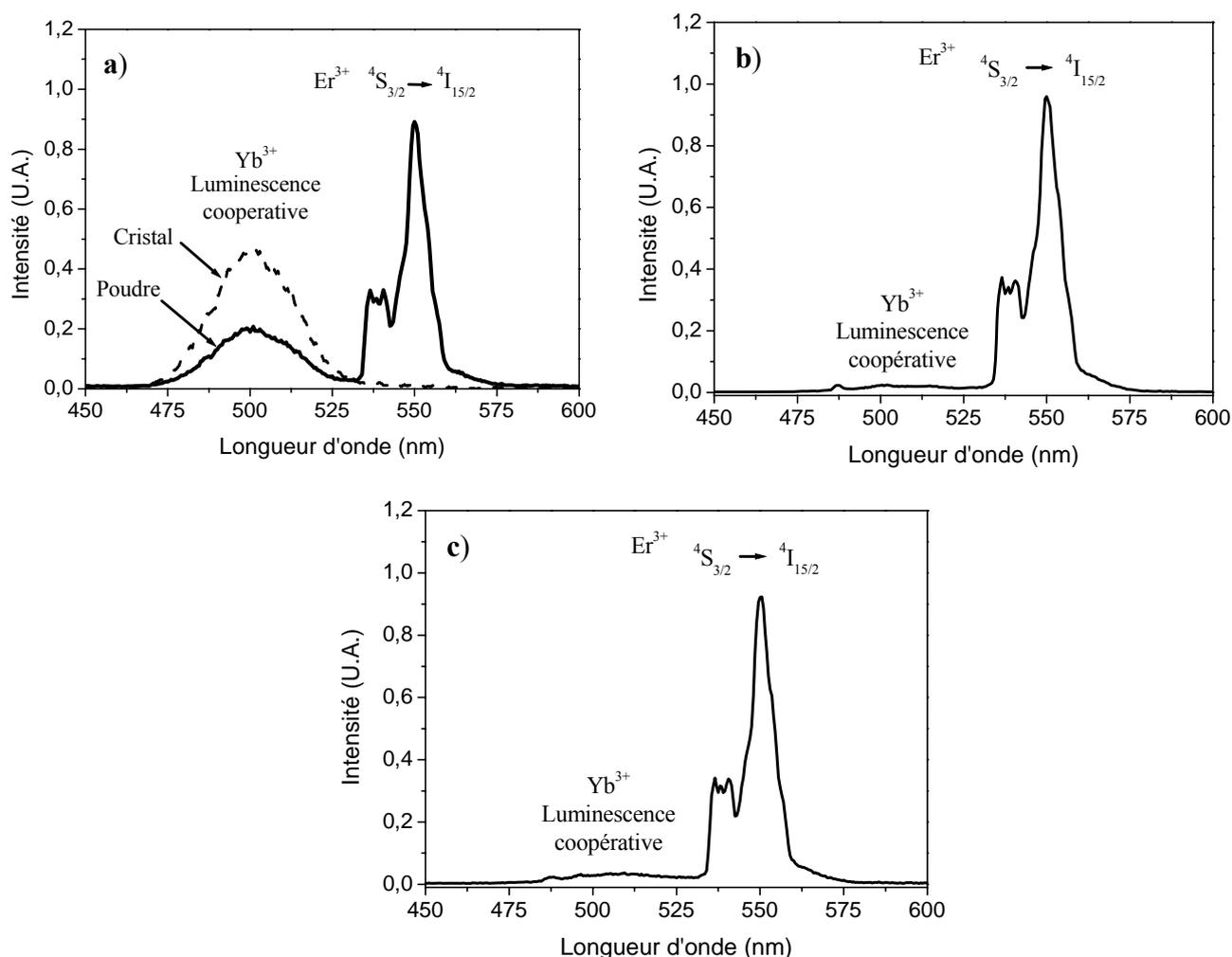


Figure II – 24 : Spectres de luminescence dans le visible sous excitation infrarouge ($\lambda_{\text{ex}} = 980\text{nm}$) pour les composés $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 20% (poudre, en trait plein) et 26% (cristal broyé, en pointillés) (a), $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 5% (b) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ 5% (c).

Remarque :

Un autre fait remarquable est que le cristal broyé de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$, bien que comportant plus d'impuretés (produits de départ purs à 99,9%), n'a présenté aucune émission de ces impuretés mais seulement de l'émission coopérative, phénomène qui est normalement mille fois moins efficace que l'absorption dans l'état excité^[38]. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées :

- la plus forte concentration en impuretés ainsi que la présence de défauts cristallins pourrait conduire à des relaxations croisées entre ces défauts et éteindre leur luminescence,

- la synthèse par croissance cristalline entraîne une purification du cristal obtenu par rapport au flux de départ. Néanmoins nous émettrons des réserves sur cette deuxième hypothèse car les caractéristiques chimiques de l'erbium, du thulium et de l'ytterbium restent très proches, notamment au niveau du rayon ionique.

Le second phénomène, l'émission coopérative de l'ytterbium, a été mise en évidence pour la première fois par Nakazawa dans le phosphate YbPO_4 ^[34] et correspond à la désexcitation simultanée de deux ions ytterbium avec émission d'un seul photon d'énergie égale à la somme de deux photons infrarouge. Cette émission est donc caractérisée par une bande d'émission de faible intensité centrée autour de 500nm. De plus, l'intensité d'émission étant proportionnelle à la population de l'état excité (N_2) au carré, la durée de vie de l'émission coopérative (τ_{coop}) est égale à la moitié de celle de l'émission infrarouge (appelée ici τ_{IR}) comme le montre l'équation II – 5 :

$$\text{Eq. II – 5} \quad I_{coop}(t) \propto \{N_2(t)\}^2 \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{coop}}\right) \quad \text{et} \quad N_2(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_{IR}}\right) \quad \text{donc} \quad \tau_{coop} = \frac{\tau_{IR}}{2}$$

Cette émission est clairement observée dans le borate (figure II – 24 a). La durée de vie de cette émission est de 498 μs , ce qui correspond à environ la moitié de la durée de vie du niveau infrarouge pour ce taux de dopage : 1,19ms.

L'émission coopérative reste visible mais plus faible comparativement à l'émission de l'erbium dans les deux oxyborates.

Le calcul des probabilités de transition de cette émission peut être fait de manière théorique en considérant toutes les interactions dipolaires électriques entre les niveaux Stark des deux ions considérés. Néanmoins Ovsyankin^[40] a montré qu'une bonne approximation du spectre visible (G) était donnée par le produit de convolution du spectre infrarouge (F) sur lui-même ($\bar{\nu}$ représente le nombre d'onde) :

$$\text{Eq. II – 6} \quad G(2\bar{\nu}) = \int F(\bar{\nu})F(\bar{\nu} - \bar{\nu}')d\bar{\nu}'$$

Ce produit de convolution donne directement la forme du spectre d'émission coopérative. Cependant, comme il a été soulevé au début de ce chapitre, la question peut se poser de savoir quel spectre d'émission est le plus représentatif : celui sous excitation UV (représentatif d'une émission moins affectée par la réabsorption) ou celui sous excitation IR (pour laquelle est

obtenue l'émission coopérative). Le calcul a été réalisé à partir des deux spectres d'émission et ce pour chaque composé (figure II – 25). Les courbes obtenues sont normalisées par rapport aux aires des spectres expérimentaux. Le spectre d'émission du cristal broyé est donné de façon complète pour le borate car il possède l'avantage de ne pas donner lieu à une émission de l'erbium. Pour les oxyborates, le spectre d'émission coopérative a été enregistré pour une forte puissance incidente afin d'avoir la meilleure résolution possible, mais ces spectres expérimentaux n'ont pu être enregistrés que jusqu'à des longueurs d'onde inférieures à celle de l'émission attribuée à l'erbium afin de ne pas éblouir le détecteur à 530nm.

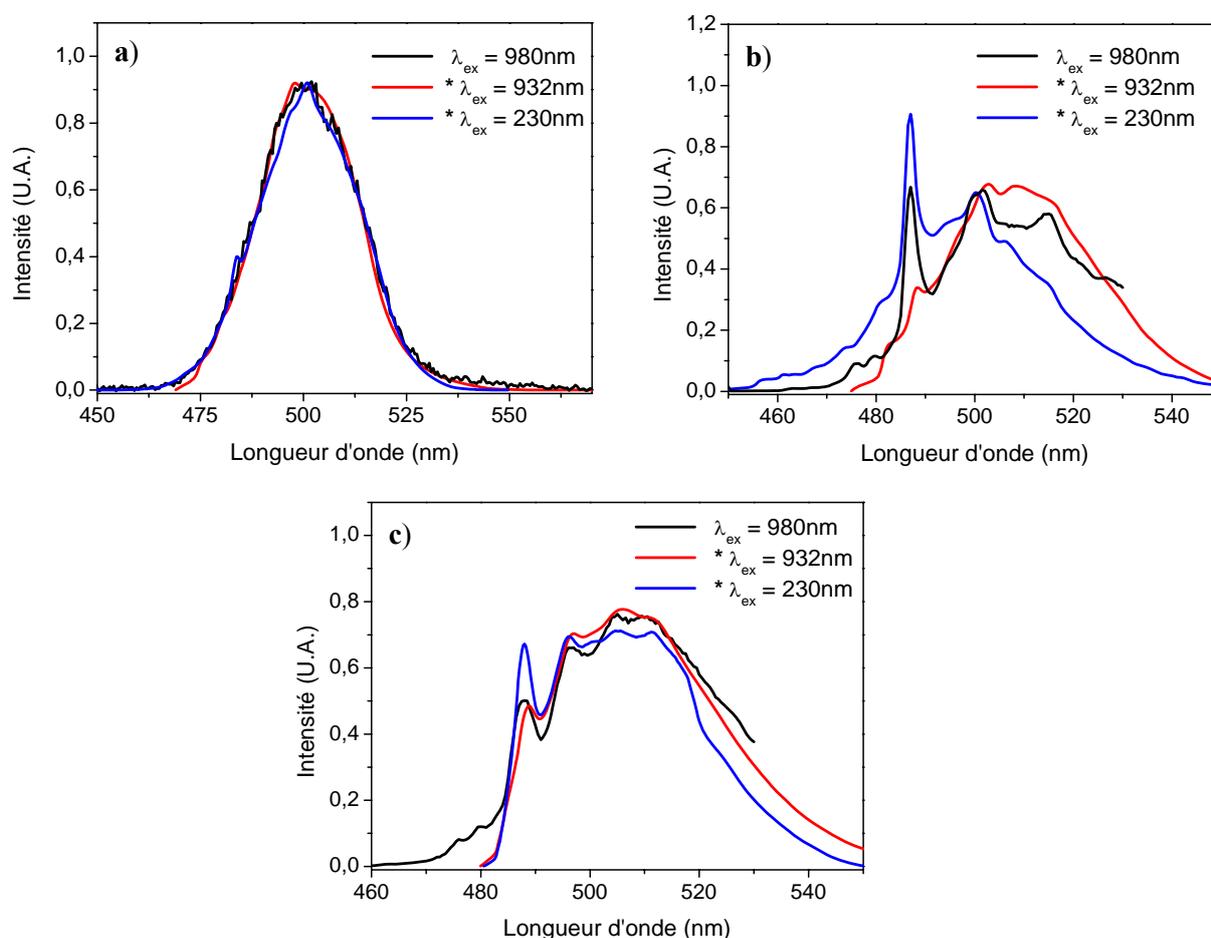


Figure II – 25 : Spectres expérimentaux d'émission coopérative ($\lambda_{\text{ex}} = 980\text{nm}$, en noir) et produits de convolution des spectres infrarouges ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{nm}$, en bleu et $\lambda_{\text{ex}} = 932\text{nm}$, en rouge) pour les composés $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 26% (a), $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 5% (b) et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ 5% (c).

Dans le cas du borate, le produit de convolution des deux spectres d'émission infrarouge donne pratiquement le même résultat et suit parfaitement la courbe expérimentale. En

revanche, pour les oxyborates, la partie aux basses longueurs d'onde est mieux représentée par une émission après excitation dans l'ETC alors que pour les plus fortes longueurs d'onde, elle l'est pour une émission après excitation à 932nm. Dans les deux cas, la raie intense observée à 485nm, qui aurait pu être attribuée à une émission des impuretés de thulium, fait partie en réalité du spectre d'émission coopérative de l'ytterbium, comme le montre le produit de convolution de l'émission sous excitation dans l'ultraviolet. La présence de cette raie intense par rapport au cas du borate est la conséquence de la forme des spectres d'émission des deux oxyborates qui présentent des raies zéro – phonon très intenses par rapport au reste du spectre. L'influence de la réabsorption est nette sur les spectres convolués : le pic à 485nm (= 970nm/2) représentatif des transitions zéro – phonon est plus intense dans le cas d'une excitation à 230nm que pour une excitation à 932nm.

Remarque : les différences observées entre le spectre d'émission coopérative et les produits de convolution de l'émission infrarouge pour les deux oxyborates peut provenir de la sélectivité des sites en fonction des longueurs d'onde d'excitation (230nm et 932nm). Cet effet reste néanmoins de faible ampleur car l'allure générale des produits de convolution reste comparable à l'expérience.

Enfin, l'étude des processus d'interaction entre deux ions ytterbium qui conduisent à cette émission a permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser cette émission comme technique d'analyse sur la formation d'agrégats d'ions ytterbium^[35, 41]. En effet, ce processus nécessite la proximité de deux ions pour qu'ils entrent en interaction. Des calculs théoriques montrent que l'évolution du rapport des intensités d'émission infrarouge (I_{IR}) et d'émission coopérative (I_{Coop}) suit un comportement différent avec la concentration suivant la disposition qu'ils adoptent :

- une dépendance linéaire et passant par zéro du rapport $I_{\text{Coop}}/I_{\text{IR}}$ en fonction de la concentration est observée dans le cas où les ions ytterbium sont répartis de manière homogène,
- dans le cas de la formation de paires d'ions ytterbium, cette dépendance est également linéaire mais avec une ordonnée à l'origine,
- une dépendance quadratique pour la formation d'agrégats.

Cependant dans notre cas, ce modèle n'a pas été appliqué car un certain nombre de simplifications, dont notamment la considération d'une durée de vie de l'état excité constante sur le domaine de concentration, ne s'appliquent pas à nos matériaux, du moins pour les taux de dopage réalisés.

5 Conclusion

Les propriétés spectroscopiques infrarouge de l'ion ytterbium ont été étudiées dans les trois matrices précédentes. L'influence de la réabsorption sur les spectres d'émission ainsi que sur les durées de vie a été mise en évidence et a été prise en compte dans toute l'étude. En effet, ces valeurs nous seront utiles par la suite (voir chapitre IV) et il est nécessaire de préciser leur validité.

L'attribution des niveaux d'énergie de l'ytterbium dans le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ a été réalisée avec succès. La comparaison du diagramme d'énergie avec le modèle des barycentres est proche de la droite semi-empirique donnée dans la littérature, ce qui conforte la bonne attribution des autres niveaux. En revanche, il n'a pas été possible de mener à bout cette analyse dans le cas des oxyborates pour plusieurs raisons : tout d'abord la nécessité d'avoir un cristal pour effectuer des mesures d'absorption. D'autre part, l'allure complexe des spectres d'émission liée à la multiplicité des sites n'a pas permis, même à basse température, d'avoir une idée de la position des transitions autres que la zéro – phonon. Pour compléter cette étude, plusieurs propositions pourraient être faites : spectroscopie résolue en temps à basse température et comparaison des spectres d'excitation pour plusieurs longueurs d'onde d'émission.

L'étude des durées de vie a permis de comparer les propriétés des trois matériaux dopés avec celles d'autres matrices. Il en ressort que la concentration critique en ytterbium (N_0) est plus faible dans les matrices étudiées que dans celles présentées dans la littérature. Les différences de comportement des durées de vie mesurées pour plusieurs longueurs d'ondes dans le cas du borate ont été attribuées à des durées de vies différentes des niveaux émetteurs. En effet, dans le cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ bien qu'il soit difficile de sélectionner une émission propre à un niveau Stark particulier (en raison de la largeur des raies ainsi que de la présence de raies vibroniques), il a été mis en évidence que durée de vie du niveau 7 était en moyenne de 5% plus courte que celle du niveau 5.

Enfin la luminescence bleu-vert observée sous forte irradiation à 980nm a été attribuée à deux types d'émissions d'origine différente : une émission autour de 540nm due à des impuretés d'erbium après absorption dans l'état excité, et une luminescence coopérative autour de 500nm résultant de la désexcitation simultanée de deux ions ytterbium. Dans ce dernier cas, la durée de vie observée est bien égale à la moitié de celle de l'émission infrarouge.

Nous avons vu que l'émission infrarouge pouvait être obtenue de deux manières : après excitation dans le niveau $^2\text{F}_{5/2}$, ou dans les ETC. Est – il donc possible de récupérer des informations sur les ETC par l'étude du comportement de cette émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la température ? C'est ce que nous aborderons dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] R. Pappalardo and D. L. Wood, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1734-1742.
- [2] D. L. Wood, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1671-1673.
- [3] A. Lupei, V. N. Enaki, V. Lupei, C. Presura and A. Petraru, *J. Alloys Compd.* **275-277** (1998) 196-199.
- [4] P. Caro, in *Structure électronique des éléments de transitions, l'atome dans le cristal*, (Presses Universitaires de France, Paris, 1976), 177.
- [5] A. Kiel, *Phys. Rev.* **126** (1962) 1292-1297.
- [6] D. E. McCumber and M. D. Struge, *J. Appl. Phys.* **34** (6) (1963) 1682-1684.
- [7] A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink and G. Blasse, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **55** (1) (1997) 180-186.
- [8] J. Blok and D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **143** (1966) 278-283.
- [9] A. Bensalah, Y. Guyot, M. Ito, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda and G. Boulon, *Opt. Mater.* **26** (2004) 375-383.
- [10] A. Yoshikawa, G. Boulon, L. Laversenne, H. Canibano, K. Lebbou, A. Collombet, Y. Guyot and T. Fukuda, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 5479-5488.
- [11] A. Yoshikawa, C. Fujiwara, H. Sato, T. Nishi, H. Ohta, T. Fukuda, Y. Waseda, G. Boulon, M. Ito, Y. Guyot and K. Lebbou, *Opt. Mater.* **26** (2004) 385-390.
- [12] F. Auzel, *J. Lumin.* **93** (2) (2001) 129-135.
- [13] F. Auzel, *Opt. Mater.* **19** (2002) 89-94.
- [14] E. Antic-Fidancev, In: *Physics of laser crystals : proceedings of the NATO advanced research workshop on physics of laser crystals*, Published by NATO science series. Series II, Mathematics, physics, and chemistry, vol. 126, 75-91
- [15] E. Antic-Fidancev, *J. Alloys Compd.* **300-301** (2000) 2-10.
- [16] F. Auzel and O. Malta, *J. Phys. France* **44** (1983) 201-206.
- [17] E. Rukmini, A. Renuka Devi and C. K. Jayasankar, *Phys. B (Amsterdam, Neth)* **193** (1994) 166-176.
- [18] Nakamoto, in *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, ed. 5th, (Wiley, J., New York, 1997), 182.
- [19] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, in *Metal Alkoxides*, (Academic Press, London, 1978), 121.
- [20] W. Bues, G. Förster and R. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **344** (1966) 148-156.
- [21] J. H. Lin, S. Zhou, L. Q. Yang, G. Q. Yao, M. Z. Su and L. P. You, *J. Solid State Chem.* **134** (1997) 158-163.
- [22] R. Ternane, G. Boulon, Y. Guyot, M. T. Cohen-Adad, M. Trabelsi-Ayedi and N. Kbir-Ariguib, *Opt. Mater.* **22** (2003) 117-128.
- [23] P. H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev and D. Vivien, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (23) (2001) 5427-5447.

- [24] L. G. Van Uitert, E. F. Dearborn and W. H. Grodkiewicz, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 4400-4403.
- [25] F. Auzel and D. Pecile, *C.R. Acad. Sci., Sér. B* **277** (1973) 155-157.
- [26] F. Auzel, *Ann. Télécommun.* **24** (1969) 363-376.
- [27] F. Auzel, S. Bonfigli, S. Gagliardi and G. Baldacchini, *J. Lumin.* **94/95** (2002) 293-297.
- [28] E. A. Milne, *J. London Math. Soc.* **1** (1926) 40-51.
- [29] T. Forster, *Ann. Phys. (Leipz.)* **2** (1948) 55-75.
- [30] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836-850.
- [31] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne and G. Boulon, *Opt. Mater.* **24** (2003) 103-109.
- [32] C. Goutaudier, K. Lebbou, Y. Guyot, M. Ito, H. Canibano, A. El Hassouni, L. Laversenne, M. T. Cohen-Adad and G. Boulon, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28** (6) (2003) 73-88.
- [33] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda and G. Boulon, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 1501-1521.
- [34] E. Nakazawa and S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.* **25** (25) (1970) 1710-1712.
- [35] P. Goldner, B. Schaudel and M. Prassas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **65** (5) (2002) 054103.
- [36] G. Boulon, L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot and M. T. Cohen-Adad, *J. Lumin.* **102-103** (2003) 417-425.
- [37] Y. Guyot, R. Moncorgé, L. D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh and H. Verdun, *Opt. Mater.* **5** (1996) 127-136.
- [38] P. Goldner, F. Pellé, D. Meichenin and F. Auzel, *J. Lumin.* **71** (1997) 137-150.
- [39] F. Auzel, *C.R. Acad. Sci., Sér. B* **263** (1966) 819-821.
- [40] V. V. Ovsyankin, in Spectroscopy of solids containing rare earth ions, Eds.: A. A. Kaplyanskii and R. M. MacFarlane, (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987), ch. 7, 447-455.
- [41] E. Montoya, L. E. Bausa, B. Schaudel and P. Goldner, *Journal of Chemical Physics* **114** (7) (2001) 3200-3207.

Chapitre III :
Emission de transfert de charge et émission
infrarouge : une relation directe.

Chapitre III :

Emission de transfert de charge et émission infrarouge : une relation directe.

1	INTRODUCTION.....	104
2	GENERALITES	105
3	RESULTATS EXPERIMENTAUX	106
3.1	Cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$	107
3.1.1	<i>Spectres d'émission</i>	107
3.1.2	<i>Spectre d'excitation</i>	108
3.2	Cas des oxyborates	109
3.2.1	<i>Spectres d'émission</i>	109
i.	Faible concentration (1%)	109
ii.	Forte concentration (20%).....	112
3.2.2	<i>Spectres d'excitation infrarouge</i>	113
4	CONCLUSION.....	116

1 Introduction

Il a été vu dans le premier chapitre qu'une excitation dans l'ultraviolet donnait lieu, dans le cas des deux oxyborates, à deux bandes d'émission situées vers 350nm et 550nm correspondant à la désexcitation radiative depuis l'ETC vers les deux niveaux 4f de l'ytterbium, $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$. Cette émission est fortement sensible à la température et décroît lorsque celle-ci augmente, l'origine de cette décroissance ayant été attribuée au transfert non radiatif depuis l'ETC vers le niveau $^2F_{5/2}$. Ceci devrait se traduire par une modification des spectres d'émission infrarouge observés pour une excitation dans l'ETC comparativement avec les spectres observés pour une excitation dans les niveaux 4f.

Les mêmes techniques d'étude spectroscopique que celles utilisées au chapitre I seront reprises ici pour l'émission infrarouge : comparaison des spectres d'émission et d'excitation. Ce travail a été réalisé pour les trois matrices citées précédemment avec des composés faiblement et fortement dopés à l'ytterbium.

Cette étude nous permettra de compléter les données recueillies lors du chapitre I notamment sur la détermination de la position et de la nature des ETC.

2 Généralités

L'évolution de l'intensité de la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ lorsque la température augmente est influencée par l'importance relative des différentes voies de population de ce niveau (figure III – 1) : soit radiativement par émission d'un photon depuis un ETC (1) ou non radiativement depuis ce même niveau (2).

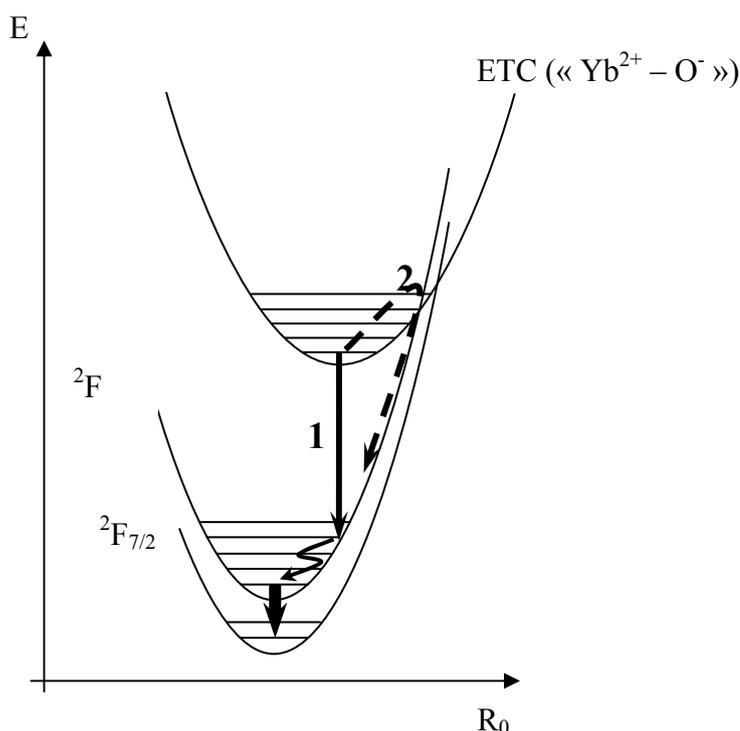


Figure III – 1 : Schéma des différentes voies de population du niveau ${}^2F_{5/2}$ de l'ytterbium.

L'étude des comportements de l'émission infrarouge sous excitation dans l'ETC et dans les niveaux 4f, en fonction de la température pourrait donc apporter des renseignements supplémentaires sur les mécanismes de désexcitation depuis cet état. Les résultats rapportés dans la littérature^[1,2] montrent une augmentation de la luminescence lorsque la température augmente à partir de 100K. Par contre, dans certains cas une diminution de l'intensité d'émission est observée pour des températures comprises entre 10K et 70K. Plusieurs possibilités ont été proposées pour expliquer l'origine de cette diminution :

(i) La première est basée sur une extinction de la luminescence ultraviolette par un phénomène de photoionisation^[3] avec passage du trou créé sur le ligand dans la bande de valence. Ce phénomène aurait pour conséquence de diminuer les deux types d'émission (UV

et IR) jusqu'à ce que la température soit suffisamment élevée pour qu'il y ait désexcitation non radiative vers le niveau $^2F_{5/2}$ et donc augmentation de l'intensité de l'émission infrarouge. Une modélisation des rendements d'émission infrarouge obtenus par Kamenskikh *et al.*^[2] a été effectuée en prenant en compte ces deux types de comportements. Néanmoins les faibles valeurs obtenues pour l'énergie d'activation et la probabilité de transition dans le cas de la photoionisation ainsi que le faible accord entre modélisation et expérience pour le matériau $YAlO_3$ nécessitent la prise en compte d'autres phénomènes. Dans notre cas, la largeur de la bande interdite des matériaux étudiés (cf. chapitre I) est grande c'est pourquoi ce type de phénomène a été écarté.

(ii) Une deuxième possibilité pour expliquer cette décroissance est liée aux transferts résonnants de l'émission infrarouge entre ions ytterbium. Ce phénomène, décrit dans le chapitre II, conduit à une diminution de l'intensité d'émission liée à des transferts d'énergie vers des impuretés après migration. Celle-ci n'est possible que dans le cas où les spectres d'absorption et d'émission se recouvrent, principalement pour la transition zéro – phonon. Il a été démontré dans le cas du grenat d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ qu'à basse température la largeur des raies d'émission de l'ytterbium est suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de recouvrement et donc pas de migration^[4]. Lorsque la température augmente, l'élargissement des raies d'émission permet la migration d'énergie et l'extinction sur une impureté. De plus, ce phénomène est dépendant de la concentration en dopant car la probabilité de transfert est plus importante lorsque celle-ci est élevée. En effet, dans le cas d'un transfert radiatif, la probabilité de réabsorption du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration en dopant, et dans le cas d'un transfert non radiatif, la probabilité est fonction de la distance entre deux ions, et donc de la concentration.

3 Résultats expérimentaux

Pour plus de clarté, les résultats seront exposés selon l'ordre « chronologique de la démonstration », soit dans un premier temps, l'étude détaillée des spectres d'émission infrarouge, puis les spectres d'excitation correspondants. Encore une fois, il faut souligner que cette démarche linéaire ne correspond pas à la réalité chronologique des mesures. Les longueurs d'ondes choisies pour les émissions ou les excitations ne sont pas anodines et ont été sélectionnées après plusieurs essais jusqu'à obtenir les meilleures conditions expérimentales.

3.1 Cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$

3.1.1 Spectres d'émission

Il a été vu dans le chapitre précédent qu'il était possible d'obtenir le spectre d'émission du borate par deux voies d'excitation : via l'ETC ou directement dans le niveau $^2\text{F}_{5/2}$. Une étude détaillée de l'allure des spectres obtenus à basse température en fonction de l'excitation est présentée sur la figure III – 2. Les deux spectres ont été normalisés par rapport à l'aire sous la courbe.

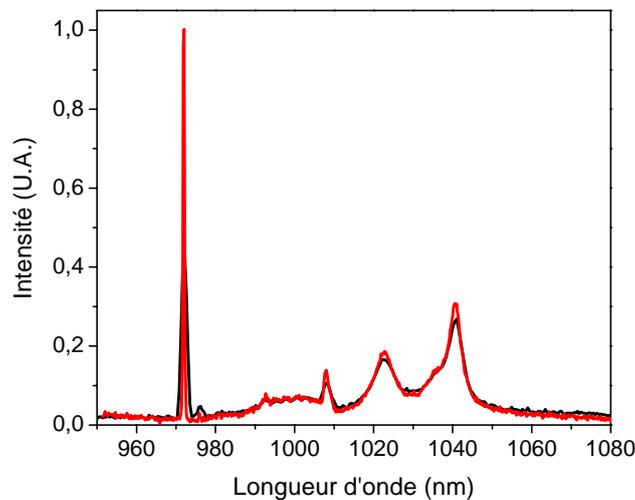


Figure III – 2 : Spectres d'émission du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ dopé 1% à 11K sous excitation à 230nm (en noir) et 932nm (en rouge).

Les deux spectres se superposent quasi-parfaitement, les rapports d'intensité des raies étant les mêmes pour celles possédant les plus grandes largeurs. Seule la transition zéro – phonon présente une intensité différente entre une excitation à 230nm et à 932nm, mais ceci s'explique par la différence de résolution utilisée. En effet, la forte luminosité de la diode nous a permis d'effectuer les mesures en optimisant la résolution de l'appareil (pas de 0,15nm) et d'obtenir une raie plus fine et donc plus intense.

Les deux voies d'excitation mènent donc bien au même état final. Les conclusions tirées avec un type d'excitation s'appliqueront également à l'autre voie d'excitation. Par exemple, le rayonnement infrarouge émis suite à une excitation à 230nm sera également soumis à la réabsorption (mais dans une moins grande mesure puisqu'il s'agit d'une

excitation de surface comme il a été décrit dans le chapitre précédent) et par voie de conséquence à une perte du rendement de luminescence.

3.1.2 Spectre d'excitation

La longueur d'onde d'émission choisie pour enregistrer le spectre d'excitation est celle correspondant à la transition zéro – phonon soit 972nm. Le spectre d'excitation est comparé au spectre de réflexion diffuse (figure III – 3) déjà présenté au paragraphe I 6.2 et exprimé sous la forme (1-R).

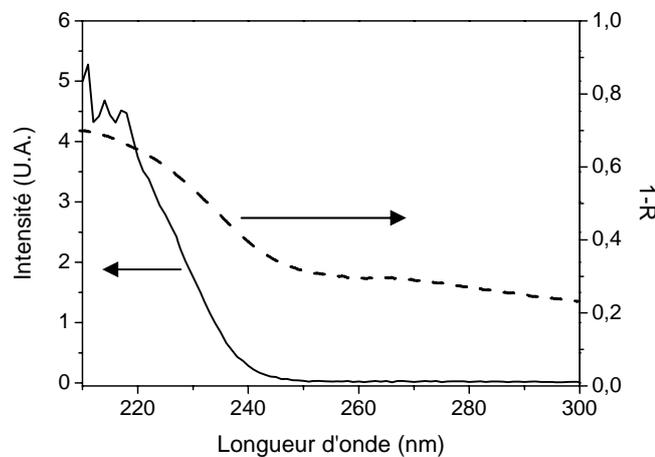


Figure III – 3 : Spectres d'excitation du composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ dopé 1% à 11K (trait plein, $\lambda_{\text{em}} = 972\text{nm}$) et de réflexion diffuse à température ambiante (tirets).

Le décalage en ordonnées du spectre de réflexion diffuse pour les grandes longueurs d'onde est dû à la granulométrie de l'échantillon. La concordance en longueurs d'onde de ces deux spectres signifie que tous les états de transfert de charge présents donnent lieu à l'émission infrarouge. Il y a donc un transfert total depuis l'état de transfert de charge vers le niveau $^2\text{F}_{5/2}$, transfert non radiatif puisque aucune émission de transfert de charge n'a pu être observée.

3.2 Cas des oxyborates

3.2.1 Spectres d'émission

Faible concentration (1%)

Les spectres d'émission sous excitation à 932nm décrits dans le chapitre précédent sont repris ici afin de comparer la répartition spectrale avec celle des spectres d'émissions issus d'excitations dans l'ultraviolet à différentes longueurs d'ondes (figure III – 4). Le rapport des intensités expérimentales pour les spectres obtenus sous excitation dans l'ETC a été conservé alors que l'intensité du spectre obtenu sous excitation infrarouge a été divisée par trois.

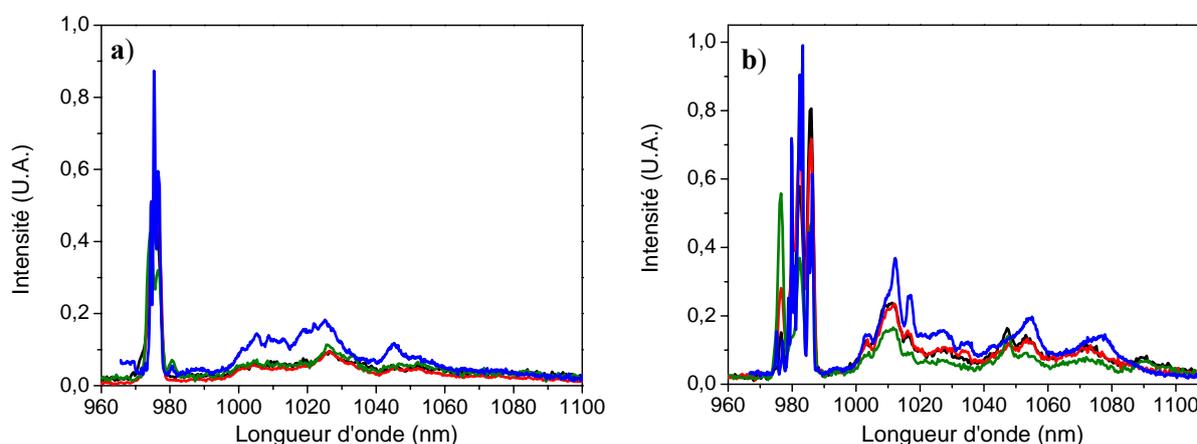


Figure III – 4 : Spectres d'émission du composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a) et du composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (b) dopés 1% à 30K sous excitation à : 215nm (a) et 220nm (b) (noir), 230nm (rouge), 250nm (vert) et 932nm (bleu).

Trois longueurs d'ondes d'excitation ont été utilisées pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (215nm, 230nm et 250nm) et pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (220nm, 230nm et 250nm). Dans le cas de l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ 1% la différenciation entre quatre transitions zéro – phonon donnait, pour une excitation dans le niveau $^2\text{F}_{5/2}$, les valeurs suivantes : 974,5nm, 975,3nm 976,5nm et 976,8nm. Dans le cas d'une excitation dans l'état de transfert de charge, seules trois transitions sont dénombrables à 974,7nm (α), 975,6nm (β) et 976,5nm (γ) (figure III – 5). Dans le cas de l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ neuf raies ont été observées que nous décrivons ici pour des raisons de simplification sous la forme de quatre groupes centrés autour de 976nm (δ), 980nm (ϵ),

982nm (ζ) et 986nm (η) (figure III – 5). De fortes différences apparaissent clairement entre les transitions zéro –phonon. Pour rappel, la présence de ces différentes transitions zéro – phonon est la traduction directe de la multiplicité des sites d'accueil de l'ion ytterbium dans les deux matrices en raison de la différence entre champs cristallins locaux. Ces transitions correspondent donc à des ions ytterbium présents dans différents sites. Néanmoins, comme il a été évoqué dans le chapitre précédent, le grand nombre de transitions et l'étalement sur un large domaine de longueurs d'ondes de celles-ci dans le cas de l'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ peut paraître suspicieux et être en réalité la traduction de la présence d'impuretés non détectées par diffraction des rayons X. Des précautions seront donc à prendre lors de l'interprétation des spectres obtenus pour ce composé. A cause du manque de résolution entre les différentes transitions au-delà de 980nm pour le composé $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$, et 990nm pour le composé $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ aucune différence majeure n'est observée sur cette partie du spectre pour des excitations à 215nm (220nm), 230nm ou 250nm. A basse température, et pour les mêmes raisons techniques que dans le cas du borate, les transitions zéro – phonon issues d'une excitation dans l'ETC apparaissent plus larges et moins intenses que pour une excitation à 932nm. Pour des raisons de clarté, l'intensité de l'émission sous excitation par la diode a été divisée par dix (figure III – 5).

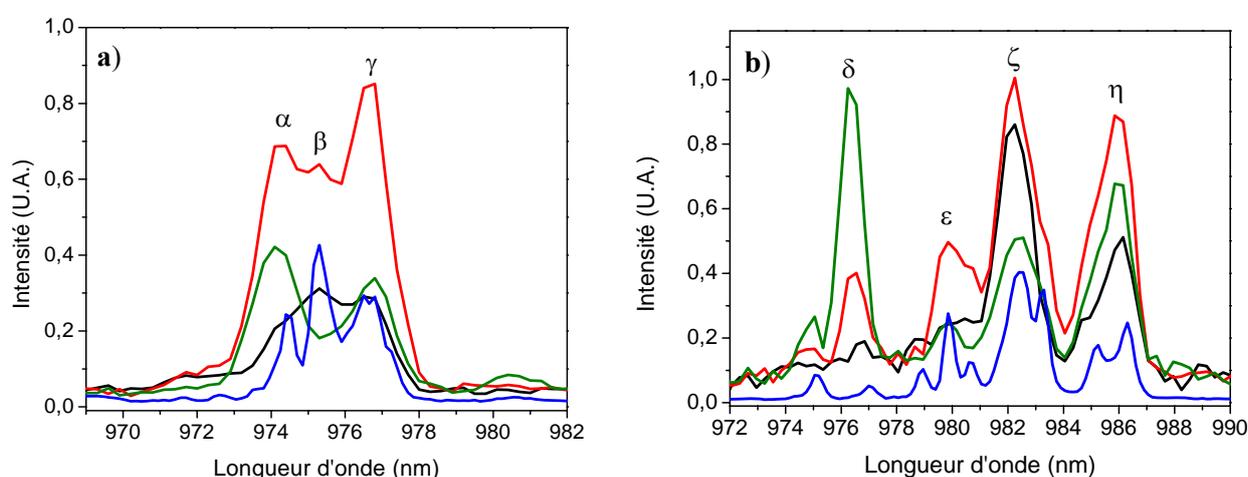


Figure III – 5 : Spectres d'émission de l'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ à 30K (a) et de l'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ à 15K (b) dopés 1% sous excitation à : 215nm (a) et 220nm (b) (noir), 230nm (rouge), 250nm (vert) et 932nm (bleu).

Pour l'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ l'excitation à 230nm est celle qui conduira au maximum d'intensité d'émission avec la transition γ plus intense que les deux autres. De la

même manière qu'une excitation à 230nm, une excitation à 215nm conduit à une émission des trois groupements de raies mais avec un rapport d'intensité différent, car cette fois-ci il s'agit de la transition β qui est la plus intense. Enfin pour une excitation dans les ETC à plus faible énergie à 250nm, seules les transitions α et γ sont présentes sur le spectre d'émission.

Dans le cas de l'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$, quatre groupes de raies sont étudiés (correspondant aux groupements définis précédemment) avec un rapport d'intensité croissant pour les groupes δ , ϵ et ζ , et pratiquement égal pour les deux derniers (ζ et η) pour une excitation à 230nm. Une excitation à 220nm conduit à une émission de seulement deux groupes : ζ et η . En revanche, une excitation à 250nm favorise fortement le groupe δ , et quelque peu le groupe η par rapport à une excitation à 230nm.

Dans les deux cas il est à noter que le rapport des intensités d'émission obtenues pour une excitation à 932nm et dans un ETC (prenons l'exemple d'une excitation la moins sélective soit à 230nm) sont différents. Ceci est probablement dû la différence de section efficace d'absorption dans l'infrarouge des ions ytterbium présents dans différents sites d'insertion. Cette différence n'a pas pu être quantifiée pour la raison évoquée au chapitre II qui fut la difficulté d'obtenir un spectre d'absorption sur poudre pour ces matériaux. Les rapports d'intensités de raies de l'émission infrarouge sous excitation à 932nm sont donc pris tels quels, sans comparaison avec ceux d'une excitation dans l'ETC et l'intérêt de ces spectres se limite à la positions des raies.

Le rapport des intensités de raies entre spectres d'émissions issus d'excitations dans l'ultraviolet fournit, en revanche, de précieuses informations. En effet, pour les deux oxyborates, ce rapport change avec la longueur d'onde d'excitation ce qui signifie qu'il y a une sélectivité entre les différents sites occupés. La première conclusion est donc qu'il y a bien la présence de plusieurs ETC et qu'une différence peut être observée entre ceux-ci suivant la longueur d'onde d'excitation. Ceci avait déjà été évoqué pour les émissions dans l'ultraviolet au chapitre I. La deuxième conclusion tirée de ces mesures est que ces ETC sont différenciés suivant les sites d'accueil. Nous avons vu dans le chapitre I que la liaison antagoniste pouvait conduire à une extinction totale de la luminescence ultraviolette (cas du borate). A partir de l'exemple des oxyborates, il est clair qu'un facteur prépondérant sur la différenciation entre plusieurs familles d'ETC donnant lieu à une émission est lié au site d'accueil.

Forte concentration (20%)

Les mesures à basse température ont été réalisées pour les deux oxyborates sous excitation à 230nm et 250nm. L'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ a fait l'objet d'une d'excitation supplémentaire à 932nm (figure III – 6).

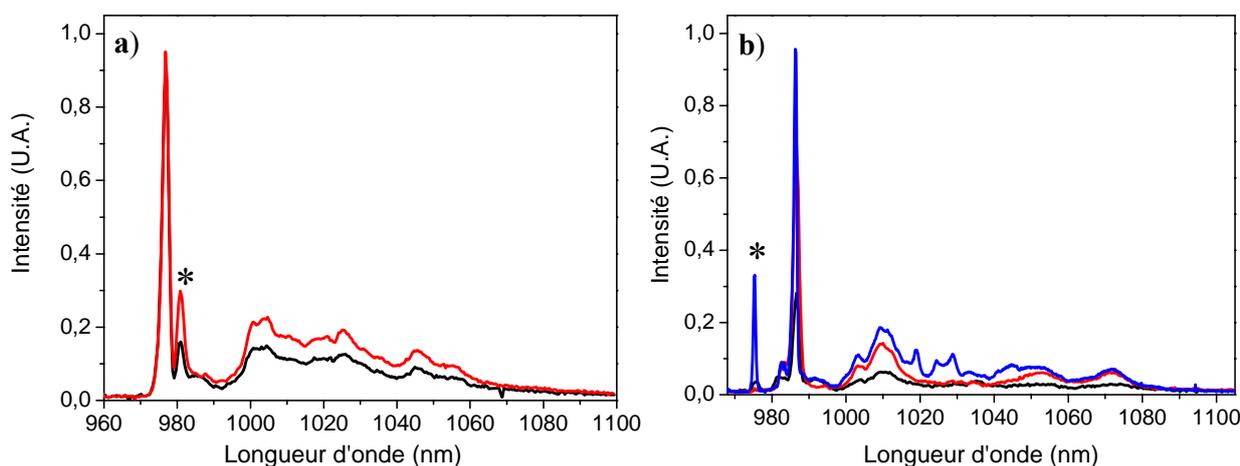


Figure III – 6 : Spectres d'émission du composé $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ (a) et du composé $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ (b) dopés 20% à 15K sous excitation à : 230nm (noir), 250nm (rouge) et 932nm (bleu). La présence d'impuretés est indiquée par une étoile (*).

Contrairement au matériau faiblement dopé, il n'y a plus qu'un seul pic principal d'émission situé à 976,8nm pour l'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ et 986nm pour l'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$. Les pics situés à 981nm pour le composé $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ et 975nm pour le composé $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ sont attribués à des impuretés.

Pour les deux oxyborates, une forte diminution du nombre de transitions zéro – phonon est observée sous excitation dans l'ultraviolet. Le même comportement est observé dans le cas du composé $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$ pour une excitation dans le niveau $^2F_{5/2}$ (à 932nm) pour laquelle plusieurs transitions zéro – phonon étaient obtenues avec un dopage à 1%. Une explication possible est qu'il y ait, même à basse température, des transferts d'énergie résonnants entre ions ytterbium jusqu'au site possédant le niveau $^2F_{5/2}$ le plus bas en énergie (figure III – 7). Ce phénomène a déjà été remarqué dans le cas de CaF_2 avec un décalage de la transition zéro – phonon vers les fortes énergies sur les spectres d'excitation lorsque la concentration augmente^[5].

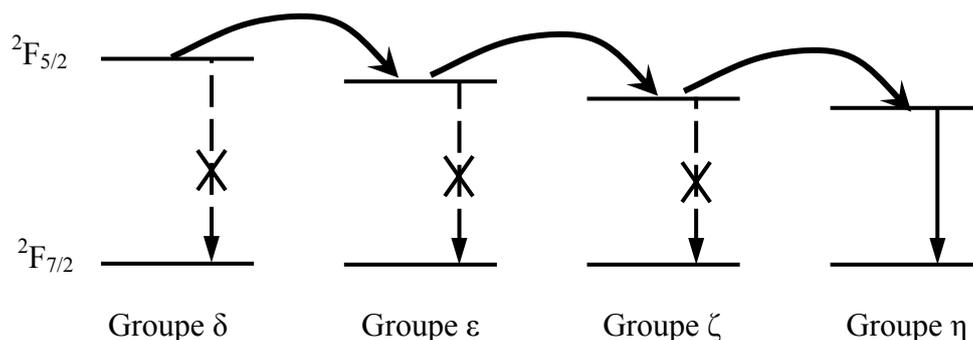


Figure III – 7 : Représentation des transferts d'énergie entre les différentes transitions zéro – phonon dans le cas du composé $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$.

Dans notre cas, il est donc possible d'observer toutes (ou une grande partie) de ces transitions en émission pour un taux de dopage de 1%, alors qu'à une concentration plus élevée, les transferts d'énergie dans l'infrarouge sont responsables de l'extinction des niveaux de plus forte énergie. L'observation du même comportement pour une excitation dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet confirme que les phénomènes de transfert d'énergie entre niveaux 4f s'appliquent pour les deux excitations.

3.2.2 Spectres d'excitation infrarouge

Une remarque importante sur les spectres d'excitation est qu'ils ont été réalisés pour des longueurs d'onde en émission précises (correspondant aux transitions zéro – phonon les mieux définies spectralement et les plus intenses), ceci afin de différencier la position des familles d'ETC entre les ions ytterbium situés dans des sites différents. Les spectres ont été réalisés à basse et forte concentration en ytterbium (1% et 20% de taux de substitution) sur les deux oxyborates à 8K (figure III – 8). La normalisation des spectres a été réalisée sur les transitions γ à 230nm pour l'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3 : Yb^{3+}$ et sur les transitions η à 225nm pour l'oxyborate $Y_{17,33}B_8O_{38} : Yb^{3+}$. Le rapport entre les intensités expérimentales des différentes excitations pour un même composé a été conservé.

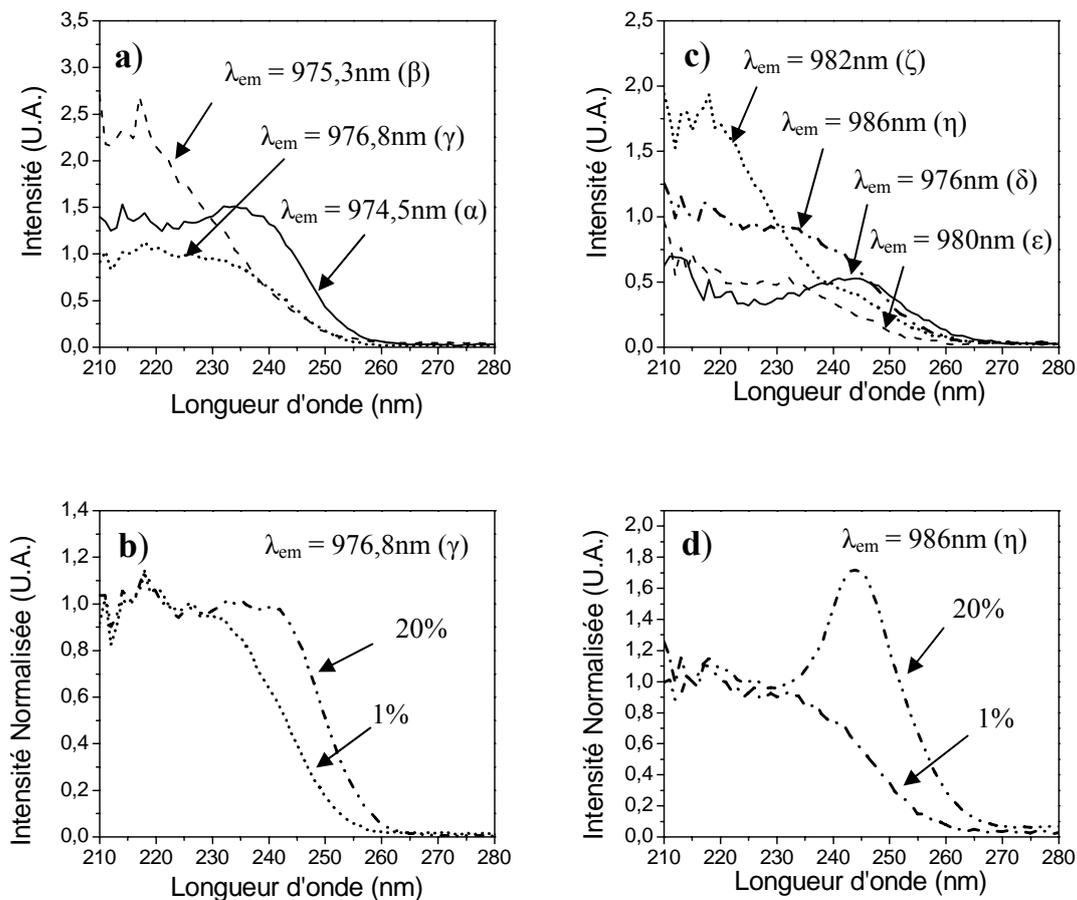


Figure III – 8 : Spectres d’excitation de l’oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ (a,b) et de l’oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ (c,d). Influence de la longueur d’onde d’émission pour un dopage de 1% (a,c) et influence de la concentration (b,d).

Pour les deux composés faiblement dopés, certaines transitions zéro – phonon possèdent une excitation plus efficace aux « grandes » longueurs d’onde (autour de 245nm) par rapport aux autres transitions : les transitions α pour le composé $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ et δ et η pour le composé $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. La relative sélectivité des ETC vis-à-vis des ions ytterbium en fonction du site qu’ils occupent est donc encore une fois mise en évidence.

Pour les composés avec un fort taux de dopage, une augmentation de l’intensité du spectre d’excitation aux basses longueurs d’ondes (autour de 250nm) est visible dans les deux cas avec un effet beaucoup plus marqué dans le cas de l’oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$. Il est difficile de tirer d’autres conclusions concernant les ETC de ces mesures en raison des transferts d’énergie mis en évidence entre les niveaux 4f. En effet, la présence de ces transferts implique que le spectre d’excitation mesuré est en réalité la somme de tous les

spectres d'excitation des différents ions ytterbium. Ainsi l'influence de la concentration sur la position des ETC ne peut être quantifiée.

De la même manière que pour le borate, les spectres de réflexion diffuse des deux oxyborates exprimés sous la forme (1-R) sont superposés aux spectres d'excitation de l'émission infrarouge mais aussi celle de transfert de charge normalisés à 225nm (figure III – 9).

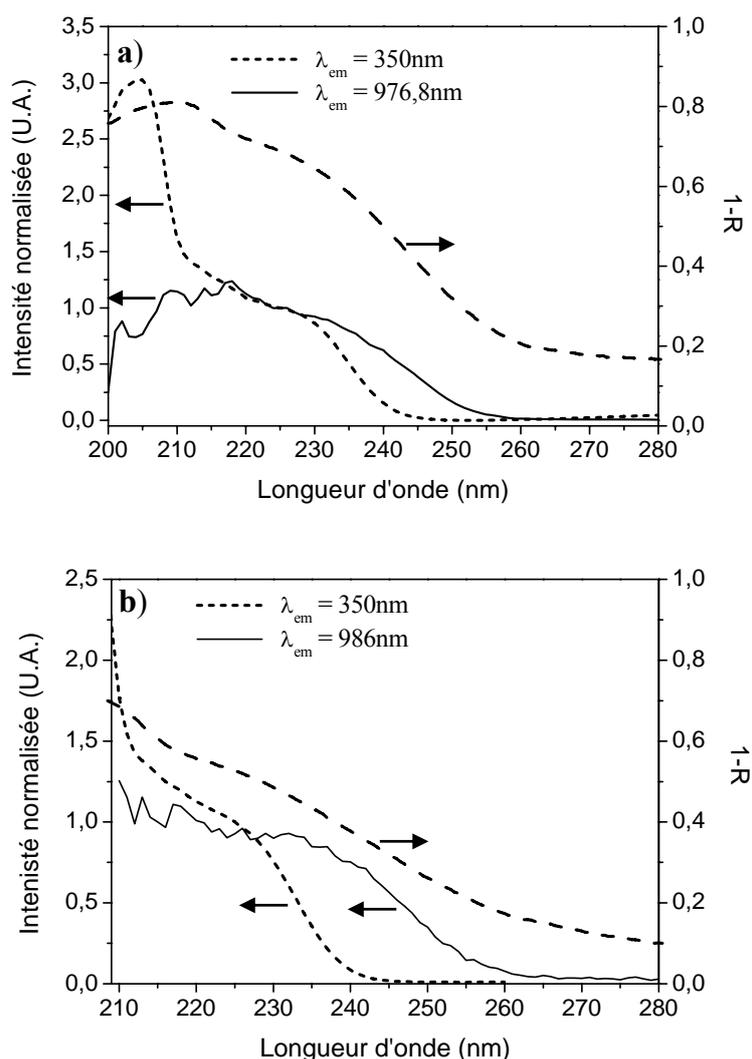


Figure III – 9 : Spectres d'excitation à basse température de l'oxyborate $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ dopé 1% (a) et de l'oxyborate $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38} : \text{Yb}^{3+}$ dopé 1% (b) et spectre de réflexion diffuse à température ambiante (tirets).

Dans les deux cas, les spectres d'excitation de l'émission infrarouge sont décalés vers les basses longueurs d'onde par rapport aux spectres d'excitation de l'émission de transfert de charge. L'absorption à faible énergie donnée par les spectres de réflexion diffuse est ainsi expliquée par la présence d'ETC ne donnant lieu à aucune émission dans l'ultraviolet mais se désexcitant directement sur le niveau $^2F_{5/2}$.

4 Conclusion

L'étude de l'émission infrarouge et des excitations correspondantes dans la bande de transfert de charge a permis de révéler un élément nouveau : la sélectivité des ETC selon les sites occupés par les ions ytterbium ; ceci provient d'un positionnement différent en énergie.

La comparaison des spectres d'excitation pour une émission de transfert de charge et une émission infrarouge nous a permis de mettre en évidence la présence d'ETC à basse énergie (autour de 240nm) ne donnant lieu à aucune émission de transfert de charge.

Enfin, l'étude de l'évolution de l'émission infrarouge en fonction de la température ainsi que des durées de vie des différentes émissions de transfert de charge pourrait apporter de nouvelles informations. La perte d'émission dans l'ultraviolet devrait se traduire par une augmentation de l'intensité d'émission dans l'infrarouge. Peu d'études de ce type sont publiées dans la littérature à ce jour. A notre connaissance, ce phénomène n'a été étudié que dans quelques matrices telles que l'oxysulfure d'yttrium^[1], les grenats d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) et de lutétium $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) et enfin la pérovskite $YAlO_3$ (YAP)^[2]. Notons cependant que ces études ont été menées sur des composés présentant moins de sites de substitution pour l'ytterbium que les oxyborates $LiY_6O_5(BO_3)_3$ et $Y_{17,33}B_8O_{38}$.

Références bibliographiques

- [1] E. Nakazawa, *J. Lumin.* **18/19** (1979) 272-276.
- [2] I. A. Kamenskikh, C. Dujardin, N. Garnier, N. Guerassimova, G. Ledoux, V. V. Mikhailin, C. Pedrini, A. G. Petrosyan and A. Vasil'ev, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 5587-5594.
- [3] L. Van Pieteron, M. Heeroma, E. de Heer and A. Meijerink, *J. Lumin.* **91** (2000) 177-193.
- [4] T. T. Basiev, Y. K. Voron'ko and I. S. Shcherbakov, *Sov. Phys. - JETP* **39** (1974) 1042-1048.
- [5] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda and G. Boulon, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 1501-1521.

Chapitre IV :

Etude d'un cristal massif : propriétés laser du borate

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$,

le Yb-LYB.

Chapitre IV :

Etude d'un cristal massif : propriétés laser du borate



le Yb-LYB.

1	INTRODUCTION	122
2	BIBLIOGRAPHIE	123
2.1	Critères de comparaison.....	123
2.1.1	<i>Propriétés spectroscopiques</i>	123
2.1.2	<i>Propriétés physiques</i>	124
2.1.3	<i>Paramètres laser</i>	125
2.2	Généralités sur l'effet laser.....	131
2.2.1	<i>Régime continu</i>	131
2.2.2	<i>Régime déclenché (« Q-switch »)</i>	132
2.2.3	<i>Régime en blocage de modes</i>	133
3	SYNTHESES CRISTALLINES ET ANALYSES	135
3.1	Synthèse cristalline.....	135
3.2	Analyse de la composition.....	137
3.3	Mise en forme des cristaux pour tests laser.....	139
3.3.1	<i>Axes cristallographiques et axes optiques</i>	139
3.3.2	<i>Technique d'orientation des cristaux</i>	141
3.3.3	<i>Mise en forme de la surface</i>	143
4	SPECTROSCOPIE ET PARAMETRES LASER	146
4.1	Sections efficaces.....	146
4.2	Propriétés physiques.....	151
4.2.1	<i>Mesures thermiques</i>	151
4.2.2	<i>Indices de réfraction</i>	154
5	TESTS LASER	154
5.1	Obtention d'un régime continu.....	154
5.1.1	<i>Test en cavité linéaire</i>	154
5.1.2	<i>Tests en cavité repliée</i>	160
5.2	Test en régime déclenché (« Q-switch »).....	163
5.3	Test en régime blocage de modes.....	165
6	ETUDES COMPLEMENTAIRES	167
6.1	Nouvelles compositions du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$	167
6.2	Traitements de surface.....	168
7	CONCLUSION	171

1 Introduction

Nous allons aborder dans ce chapitre les propriétés laser de cristaux de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$. En effet la réalisation de tests laser nécessite l'utilisation de cristaux de taille millimétrique avec une bonne qualité optique. Le savoir-faire du laboratoire acquis lors de la croissance cristalline du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}^{3+}$ par une méthode de tirage Czochralski en fait un candidat idéal dans le cas d'un dopage avec l'ion ytterbium trivalent pour la réalisation de cristaux à effet laser. Les deux oxyborates présentant une fusion non congruente, leur croissance cristalline nécessite l'emploi d'autres techniques, et l'optimisation des paramètres de croissance peut se révéler longue. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de ne nous orienter, dans le cadre de cette thèse, qu'à l'étude du borate. La facilité à obtenir des cristaux de bonne qualité optique nous a alors permis de consacrer plus de temps à l'étude des propriétés laser.

Un cristal à effet laser a pour but d'amplifier d'une longueur d'onde particulière : λ_L . En réalité, l'émission laser peut, dans certains cas, ne pas être monochromatique et nous verrons les avantages qui peuvent être tirés de cette propriété. Comme tout amplificateur, il nécessite un apport d'énergie, ce qui est réalisé, dans notre cas, sous forme optique avec un pompage par diode (de type InGaAs) de longueur d'onde λ_p . L'avènement de ce type de diodes émettant autour de 980nm et permettant d'atteindre de fortes puissances de pompage a conduit à un développement important des matériaux laser dopés ytterbium. Comme il a été abordé en introduction du chapitre II, l'ion ytterbium est introduit dans de nombreuses matrices dont la plus étudiée est sans conteste le YAG. Néanmoins selon le type d'application recherchée de nouveaux matériaux présentent de meilleures performances. En effet, nous distinguerons trois régimes laser : continu, déclenché et en blocage de mode. Un matériau performant dans un régime ne le sera pas nécessairement dans les autres.

Ainsi, après avoir introduit les concepts utilisés pour les tests lasers et leur fonctionnement, ce chapitre décrira les différentes étapes que nous avons suivies pour la réalisation d'un cristal laser : la croissance cristalline, l'orientation, la découpe, le polissage et enfin le traitement de surface. Les performances lasers des cristaux étudiés seront évaluées lors de tests selon les trois régimes définis ci-dessus. Enfin, la question de l'amélioration des performances obtenues sera abordée.

Un certain nombre de termes spécifiques à la communauté scientifique travaillant sur les matériaux lasers seront employés dans ce chapitre. Ils sont annotés du signe * et leurs définitions sont reprises dans un glossaire (annexe A5).

2 Bibliographie

2.1 Critères de comparaison

Dans la littérature, la caractérisation d'un cristal dopé à l'ytterbium pour des applications de type laser se fait généralement par la mesure ou le calcul de différents paramètres. Ceux-ci peuvent être regroupés de la manière suivante : les propriétés spectroscopiques relatives à l'émission de l'ytterbium, les « propriétés physiques » liées à la matrice (propagation de la lumière, propriétés thermiques) et enfin le calcul à partir des valeurs précédentes de « paramètres laser » définis par la résolution d'équations de population pour un fonctionnement en régime continu. Ces différentes caractéristiques permettent en général de prévoir les potentialités laser du nouveau cristal et de le comparer à des matériaux de référence.

2.1.1 Propriétés spectroscopiques

Ces propriétés varient en fonction du nombre de sites (et de leur symétrie) que la terre rare peut occuper, du champ cristallin local ou encore des énergies de vibration de la matrice. Elles vont directement influencer les performances laser du matériau.

La capacité du matériau à absorber efficacement le rayonnement de pompe (λ_p) pour émettre à la longueur d'onde laser (λ_L) et d'éviter les phénomènes parasites tel que la réabsorption du faisceau laser (λ_L) est donc cruciale. Pour cela, les sections efficaces d'absorption* et d'émission stimulée* ($\sigma_a(\lambda)$ et $\sigma_e(\lambda)$) sont calculées à partir des spectres expérimentaux. Elles représentent la « surface » utile d'un ion ytterbium pour capturer un photon et donner lieu à une émission stimulée. Ces grandeurs, indépendantes de la concentration en ytterbium et de la géométrie du cristal, sont donc directement comparables d'un matériau à l'autre. La notation suivante sera adoptée pour décrire les sections efficaces d'absorption et d'émission aux longueurs d'onde de pompe (λ_p) et laser (λ_L) respectivement : σ_a^P , σ_e^P , σ_a^L et σ_e^L .

La durée de vie de l'état excité (τ) est également importante car plus elle est longue, plus l'inversion de population est facile à réaliser. D'autre part, elle représente la capacité du matériau à stocker l'énergie.

Enfin, la différence d'énergie entre l'énergie associée à la longueur d'onde de pompe (E_p) et celle de la longueur d'onde laser (E_L) va être dissipée sous forme de chaleur dans le matériau. Ce phénomène, négligeable pour les faibles puissances, va devenir un facteur limitant lors du fonctionnement en régime continu à forte puissance ou en régime pulsé. Généralement dénommé « défaut quantique » (puisque concernant la différence d'énergie entre deux photons), ou « efficacité de conversion quantique », il est exprimé sous la forme du rapport suivant :

$$\text{Eq. IV - 1} \quad \eta_Q = \frac{E_p - E_L}{E_p} = 1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_L}$$

De ce fait, la capacité de la matrice à dissiper cette chaleur ainsi que sa résistance* au gradient thermique qui se crée, va induire de nouveaux paramètres de comparaison.

2.1.2 Propriétés physiques

Ces propriétés sont de deux types : optiques et thermiques. Suivant la structure cristalline du matériau, la propagation de la lumière dans celui-ci peut être isotrope ou non. L'orientation des cristaux ainsi que de la polarisation des faisceaux de pompe et laser est cruciale afin d'obtenir les meilleures performances possibles. En effet, les sections efficaces sont sensibles à cette orientation. De plus la mesure de l'indice de réfraction correspondant à la direction choisie est nécessaire car les pertes induites par réflexion à la surface d'un cristal non traité peuvent être importantes. Une des méthodes couramment utilisées pour y remédier est d'effectuer un traitement anti-reflets à la surface du matériau.

Le défaut quantique mentionné ci-dessus conduit à un échauffement local du matériau sur le trajet du faisceau. Il en résulte un gradient thermique qui peut conduire à la fracture du cristal. Sa conductivité thermique (κ), qui représente la quantité de chaleur transférée par unité de longueur et de temps sous un gradient thermique, va donc être un paramètre pertinent de comparaison.

Partant de là, il est possible de calculer un paramètre de résistance à la fracture (R_T') à partir de grandeurs mécaniques^[1]:

$$\text{Eq. IV - 2} \quad R_T' = \frac{K_c \kappa f(\nu)}{E \alpha}$$

- avec :
- K_c ($\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$) la ténacité du matériau,
 - $f(\nu)$ une fonction du coefficient de Poisson (différente suivant la géométrie de l'échantillon),
 - E (Pa) le module d'Young,
 - α (K^{-1}) le coefficient de dilatation thermique.

Cependant, la mesure de tels coefficients restant peu commune pour des cristaux laser, il a été montré^[2] qu'une relation de proportionnalité existait entre K_c et E et que $f(\nu)$ pouvait être considéré dans ce cas comme constant. L'équation IV – 2 devient alors :

Eq. IV – 3
$$R_T' \propto \frac{\kappa}{\alpha}$$

La valeur de la conductivité thermique n'étant pas toujours accessible, une méthode de détermination de celle-ci est donnée à partir de grandeurs macroscopiques^[3]. Le coefficient de dilatation peut être obtenu à partir de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Plus récemment, la prise en compte de la production de chaleur à l'intérieur du matériau due au défaut quantique a conduit à un ajustement de ce facteur de résistance thermique^[4] :

Eq. IV – 4
$$R_T' \propto \frac{\kappa^2}{\alpha\eta_Q}$$

Enfin, il est à noter que le taux de dopage influence fortement la conductivité thermique du matériau. Ainsi dans le cas où la différence de masse entre l'ion substitué et le dopant est importante la conductivité thermique chute avec le taux de dopage^[4, 5].

2.1.3 Paramètres laser

Il est possible de définir des paramètres à partir de la résolution des équations de population du fonctionnement d'un laser en régime continu. Ces paramètres sont calculés à partir des valeurs spectroscopiques définies précédemment.

La modélisation d'un système laser fonctionnant en régime continu avec un matériau massif comme milieu amplificateur (cristal ou verre) et d'une cavité simple (deux miroirs) a fait l'objet de plusieurs publications (liste non exhaustive)^[4, 6-12]. En effet, les simplifications introduites dans la résolution des équations s'appliquent bien souvent à un cas particulier représentatif de l'expérience mise en œuvre. On peut citer tout d'abord la prise en compte d'un fonctionnement laser quasi-trois niveaux ou quasi-quatre niveaux (on ne parle pas de laser purement trois ou quatre niveaux pour l'ytterbium car ceux-ci sont liés thermiquement) comme le montre la figure IV – 1 :

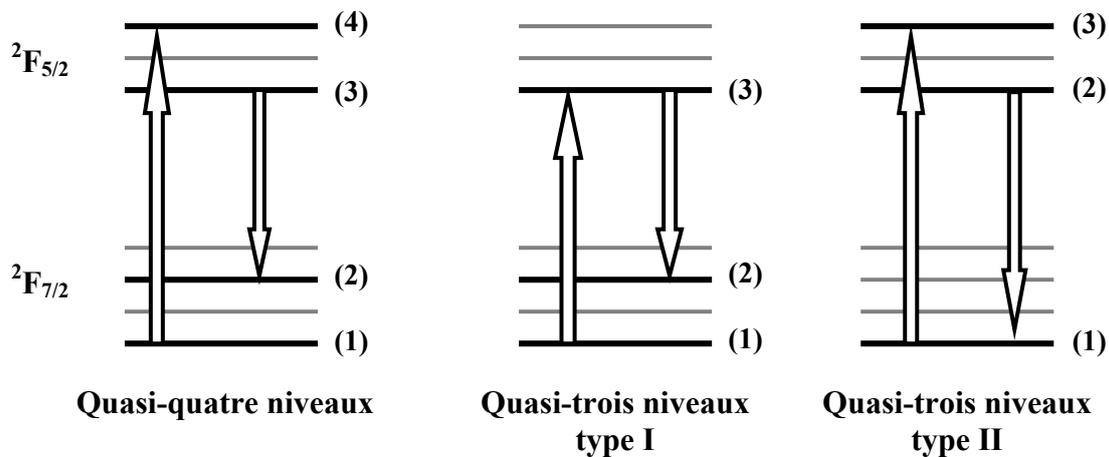


Figure IV – 1 : Différents fonctionnements laser pour l'ytterbium.

Dans le cas du fonctionnement quasi-quatre niveaux et quasi-trois niveaux de type I, l'inversion de population réalisée entre les niveaux (2) et (3) est aisément atteinte, contrairement à celle entre les niveaux (1) et (2) pour un fonctionnement quasi-trois niveaux de type II. Ces deux configurations (quasi-quatre niveaux et quasi-trois niveaux de type I) sont généralement utilisées pour les matériaux dopés avec l'ion ytterbium car le seuil laser est plus faible que dans la configuration quasi-trois niveaux de type II. Le choix de la configuration la plus adaptée dépend de plusieurs paramètres dont l'éclatement des niveaux Stark (et donc la force du champ cristallin), les sections efficaces ainsi que l'intensité du faisceau de pompe.

Lors de la modélisation d'un fonctionnement laser quasi-quatre niveaux, il est possible de négliger l'émission stimulée à la longueur d'onde de pompe^[6], car la population du niveau (4) est négligeable. Le fonctionnement quasi-trois niveaux de type II a été étudié dans le cas de la fluoroapatite de strontium ($\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, S-FAP) dopée ytterbium^[11]. D'autres différences peuvent être faites suivant que le modèle prenne en compte le recyclage de la pompe par le

miroir de sortie, la qualité de recouvrement entre les faisceaux de pompe et laser, l'évolution du gain linéique* (équation IV – 6) le long du cristal ou encore les fractions de population (dépendantes de la température) des niveaux mis en jeu.

Nous reprendrons ici la résolution proposée par J. Petit *et al.*^[4], elle-même basée sur celle de Koechner^[9] en rajoutant la prise en compte des sections des faisceaux de pompe et laser en raison de l'utilisation d'une diode non fibrée comme source de pompage. Les conditions de départ sont les suivantes : fonctionnement laser quasi-trois niveaux de type I, pas de recyclage de la pompe et gain linéique constant. Les notations suivantes seront utilisées :

- N , N_1 et N_2 (ions.cm⁻³) représentent respectivement la population totale, celle dans le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ et dans le niveau excité $^2F_{5/2}$ des ions ytterbium,
- σ_a^P , σ_e^P , σ_a^L et σ_e^L (cm²) les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée aux longueurs d'onde de pompe et d'émission laser,
- τ (s) la durée de vie de l'état excité,
- ℓ (mm) la longueur du cristal
- g (cm⁻¹) le gain linéique,
- η un coefficient correctif, correspondant au pourcentage de photons traversant le cristal qui sont absorbés,
- S_P et S_L (cm²), λ_P et λ_L (nm) respectivement les sections droites* et longueurs d'onde de pompe et d'émission laser,
- I_P et I_L (photons.cm⁻².s⁻¹) les intensités intra-cavité de pompe et laser.
- T les pertes induites par la transmission du miroir de sortie et L , celles non récupérables (dues par exemple aux défauts du cristal).

L'évolution de la population des niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ est régie par l'équation suivante :

$$\text{Eq. IV – 5} \quad \frac{dN_2}{dt} = (\sigma_a^P N_1 - \sigma_e^P N_2) I_P - (\sigma_e^L N_2 - \sigma_a^L N_1) I_L - \frac{N_2}{\tau}$$

Le gain linéique est défini de la manière suivante :

$$\text{Eq. IV – 6} \quad g = \sigma_e^L N_2 - \sigma_a^L N_1$$

La relation qui relie la puissance envoyée sur le cristal (P_{in}) et la puissance de sortie (P_{out}) est donnée par l'équation IV – 7 :

$$\text{Eq. IV – 7} \quad P_{out} = \pi_s (P_{in} - P_{th})$$

avec π_s la pente laser (s pour « slope ») et P_{th} (W) la puissance au seuil laser (th pour « threshold »).

La résolution de l'équation de population IV – 5 permet d'exprimer le gain (équation IV – 6) en fonction des intensités de pompe et intra-cavité. La même démarche est suivie pour les puissances d'entrée et de sortie à partir de la transmission du miroir de sortie, du coefficient d'absorption du cristal et du rendement de conversion de photons de la longueur d'onde de pompe à la longueur d'onde laser. Les grandes lignes de cette résolution permettant d'exprimer π_s et P_{th} sont données en annexe A4. Le résultat peut être présenté sous la forme suivante :

$$\text{Eq. IV – 8} \quad \begin{cases} \pi_s = \frac{S_L}{S_P} \frac{T}{2-T} \frac{\nu_L}{\nu_P} \eta \left(\frac{2}{\delta} - \frac{I_{min}}{N \ell \sigma_a^L I_{Psat}} \right) \\ P_{th} = \frac{S_P h \nu_P I_{Lsat}}{\eta} \left(\frac{2 \ell N \sigma_a^L}{\delta} + 1 \right) \left[\frac{2}{\delta} - \frac{I_{min}}{N \ell \sigma_a^L I_{Psat}} \right]^{-1} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \delta = L - \ln(1-T)$$

où le terme δ représente les pertes totales de la cavité. L'équation IV – 8 fait apparaître de nouveaux paramètres caractéristiques du matériau à effet laser, I_{min} , I_{Psat} et I_{Lsat} dont l'expression est fonction des paramètres spectroscopiques :

$$\text{Eq. IV – 9} \quad I_{min} = \frac{1}{\tau \left(\sigma_a^P \frac{\sigma_e^L}{\sigma_a^L} - \sigma_e^P \right)}, \quad I_{Psat} = \frac{1}{\tau (\sigma_a^P + \sigma_e^P)} \quad \text{et} \quad I_{Lsat} = \frac{1}{\tau (\sigma_a^L + \sigma_e^L)}$$

Ces paramètres sont représentatifs, pour I_{min} de l'intensité lorsque $g=0$ (ou encore appelée intensité de seuil sans perte) et des intensités de saturation de pompe et laser respectivement. Elles sont exprimées ici en nombre de photons par seconde et par unité de

surface ($\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Le terme le plus souvent reporté dans la littérature est I_{psat} qui traduit la facilité à dépeupler le niveau fondamental au profit du niveau excité. Il y a donc intérêt à ce que cette valeur soit faible. I_{Lsat} exprime de la même manière la saturation laser. Ce paramètre est plutôt utilisé lors de calculs en régime impulsionnel^[8]. Plus l'intensité laser intra-cavité sera faible devant cette valeur, plus le gain sera important. Une forte valeur est donc souhaitable.

D'autre part une remarque intéressante a été présentée par A. Courjaud à partir des équations précédentes^[8]. L'expression du rapport de la population de l'état excité N_2 sur la population totale N en fonction de l'intensité de pompe en régime stationnaire ($dN_2/dt=0$) et lorsque $I_L=0$ est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Eq. IV - 10} \quad \frac{N_2}{N} = \frac{\sigma_a^P}{\sigma_a^P + \sigma_e^P} \frac{1}{1 + I_{\text{psat}}/I_P}$$

En calculant ce rapport pour différentes longueurs d'onde de pompe, il est possible de comparer différents systèmes laser (quasi-quatre et quasi-trois niveaux) et de voir lequel se prête le mieux à l'intensité de pompe utilisée.

Le tableau IV – 1 recense (de manière non exhaustive) les valeurs des différents paramètres évoqués précédemment pour un certain nombre de matériaux lasers, parmi les plus courants.

Tableau IV – 1 : Propriétés spectroscopiques, thermique et laser de différents matériaux dopés ytterbium.

Matrice	Nom usuel	Concentration, (10^{20} ions.cm ⁻³)	Sections efficaces (10^{-20} cm ²)				λ_p (nm)	λ_L (nm)	τ (ms)	$I_{\text{psat}} \times h\nu_p$ (kW.cm ⁻²)	κ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	[Réf]
			σ_a^P	σ_a^L	σ_e^P	σ_e^L						
$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	GdCOB	8,97	1,1	0,027	1,12	0,5	975 ^a	1035,3	2,5	5,39	2,1 ND	[13, 14]
$\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	BOYS	9,6	1	0,01	0,8	0,2	975 ^a	1060	1,1	10,3	1,8	[15]
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	YAB	8,97	3,4	0,040	2,99	0,8	975 ^a	1040,3	0,68	4,4		[16]
Y_2O_3	-	8,97	2,4	0,06	2,3	0,85	975 ^a	1031	0,85	-	13,6 ND	[14]
CaGdAlO_4	CALGO	2,27	2,75	0,1	1,5	0,75	980 ^a	1016	0,42	11,3	6,9 (//c) 6,3 (//a)	[17]
YAlO_3	YAP	6,82	-	-	-	1,31	962 ^b	1014	0,72	-	~7 ^c	[4, 18]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	YAG	8,97	0,8	0,149	0,159	2,3	942 ^b	1029	0,951	27	5,7 ^d	[4, 14, 18]
Lu_2SiO_5	LSO	15,6	2	<0,1	0,8	0,55	975 ^a	1060	0,95	7,7	5,6 (//Z) 5,9 (//X)	[4, 19]
$\text{SrY}_4\text{O}(\text{SiO}_4)_3$	SYS	8,4	1,1	0,02	1,5	0,4	980 ^a	1060	1,1	7	2,2 ND	[20, 21]
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	S-FAP	0,36	8,6	0,407	0,076	7,3	899 ^b	1047	1,26	2,2	2	[14, 22]
CaF_2	-	12	0,54	<0,015	0,5	0,2	980 ^a	1040	2,4	8	5,2	[4, 23]
LiYF_4	YLF	6,97	0,18	-	-	1	926 ^b	1020	1,9	62,7	3,86 (//a) 5,2 (//c)	[24]
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$	KYW	8,97	13,3	0,299	16,0	3	981 ^a	1025	0,6	2,54	3 ND	[14, 25]

^a : fonctionnement laser quasi-trois niveaux de type I

^b : fonctionnement laser quasi-quatre niveaux

ND : non dopé

^c : concentration en ytterbium : 20×10^{20} ions.cm⁻³

^d : concentration en ytterbium : $6,9 \times 10^{20}$ ions.cm⁻³

2.2 Généralités sur l'effet laser

Nous différencierons par la suite trois régimes laser, représentés par les trois types de tests effectués dans ce chapitre. Le premier régime concerne le fonctionnement laser en continu, les deux autres étant des régimes pulsés : effet laser déclenché et en blocage de mode. Sans avoir la prétention d'expliquer le fonctionnement détaillé de ces régimes ni leur mise en œuvre, nous nous attacherons dans ce paragraphe à présenter les grandes lignes des principes mis en jeu afin de comprendre ce que le chimiste peut apporter à la recherche de matériaux performants pour chaque type d'application.

2.2.1 Régime continu

Comme il a été vu dans le paragraphe précédent le régime continu est obtenu en introduisant des pertes constantes dans la cavité résonnante. La principale limitation au fonctionnement de ce type de dispositif laser est la production de chaleur au sein du cristal qui peut entraîner la fracture de celui-ci. Il est donc important de connaître la conductivité thermique des cristaux. Néanmoins les sesquioxides (par exemple Y_2O_3 ou Lu_2O_3) qui présentent de fortes conductivités thermiques ont une température de fusion beaucoup trop élevée pour envisager des méthodes de croissance cristalline simples et peu coûteuses^[26]. Depuis une dizaine d'années, la communauté scientifique s'est intéressée à un nouveau type de matériaux : les céramiques transparentes laser^[27, 28].

D'autres voies sont envisageables pour obtenir de meilleures performances :

- l'influence de la géométrie, deux méthodes sont alors utilisées^[29] : l'emploi de disques fins d'une épaisseur de quelques centaines de microns ou celui de fibres de verres ou cristallines. Dans les deux cas l'abaissement de la dimensionnalité du matériau permet une meilleure évacuation de la chaleur.
- l'assemblage de cristaux fait également l'objet de recherches car il permet de conserver la simplicité de mise en œuvre des montages tout en améliorant la dissipation de chaleur^[4]. Le principe consiste à « coller » un cristal conducteur de chaleur et transparent aux longueurs d'onde de pompe et laser à la surface du matériau. De bons résultats ont été obtenus avec ce type de cristaux^[30, 31].

2.2.2 Régime déclenché (« Q-switch »)

Le terme anglais de ce régime laser est Q-switch, provenant de « quality factor switching ». En effet le principe de fonctionnement est basé sur la modification du facteur de qualité de la cavité, c'est-à-dire des pertes de celle-ci.

Ainsi, il est possible « d'ouvrir » la cavité (par un jeu de polarisations pour les mesures effectuées dans ce chapitre) afin d'introduire des pertes. Le pompage du matériau laser pendant cette période permet donc de stocker de l'énergie. La cavité est alors « fermée » le temps d'avoir une intensité laser intra-cavité maximale. Enfin, de la même manière que pour ouvrir la cavité, cette intensité est extraite et des impulsions d'une durée de l'ordre de la nanoseconde sont obtenues. Ces impulsions sont porteuses d'une énergie qui peut devenir très importante. Néanmoins, le taux de répétition* est limité par l'inverse de la durée de vie de l'état excité ($1/\tau$) car au-delà, l'énergie contenue par une impulsion diminue. En effet, en résolvant l'équation de population IV – 5 et pour $I_L=0$ l'expression de la population de l'état excité est obtenue par l'expression :

$$\text{Eq. IV – 11} \quad N_2(t) = C \left(1 - \exp \left(- \left(I_p / I_{psat} + 1 \right) \frac{t}{\tau} \right) \right) \quad \text{avec} \quad C = \frac{N \sigma_a^p \tau I_{psat}}{1 + I_{psat} / I_p}$$

Il apparaît clairement que pour $t < \tau$ la population de l'état excité n'est pas à son maximum et donc que l'énergie qui peut être extraite est d'autant plus faible.

Remarque : lorsque $t \rightarrow \infty$ l'équation IV – 10 est retrouvée.

L'intérêt de ce type de montage réside dans l'énergie qui peut être contenue dans une impulsion. Des matériaux avec une durée de vie courte trouvent ici l'avantage d'atteindre de plus hautes gammes de répétition (comme le KYW^[25]). Encore une fois l'aspect thermique joue un rôle important. Enfin, un matériau qui offre une grande gamme de fréquences laser amplifiables (et donc une section efficace de gain large) peut être utilisé comme amplificateur d'impulsions existantes. Ce type de laser trouve des applications dans la chirurgie dentaire et ophtalmique, le micro-usinage ou encore la métrologie.

Ce régime peut être obtenu de différentes manières que nous ne développerons pas car ne faisant pas l'objet de ce travail. Dans notre cas, un modulateur électro-optique inséré dans la cavité et permettant de changer la polarisation du faisceau laser a permis d'atteindre ce régime.

2.2.3 Régime en blocage de modes

La présence dans une cavité laser de plusieurs modes longitudinaux d'oscillation peut donner lieu, lorsque ceux-ci interfèrent entre eux de manière constructive à la formation d'une impulsion de très faible durée (de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes) (figure IV – 2).

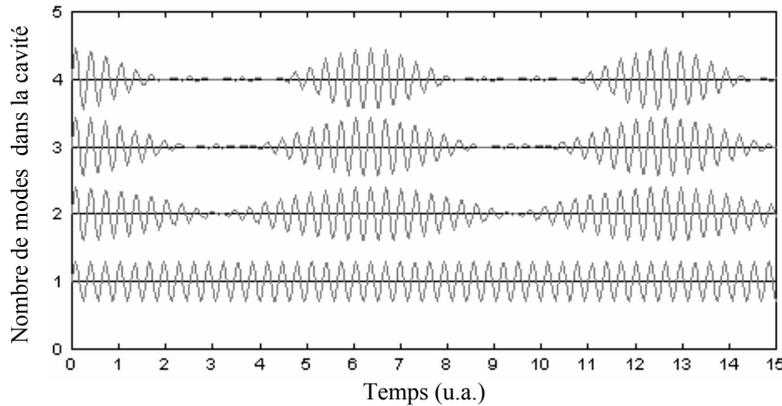


Figure IV – 2 : Superposition de modes laser et formation d'une impulsion.

Ce phénomène, appelé communément « blocage de modes » a connu depuis sa découverte en 1964^[32] un fort développement notamment dans les années 1990 avec sa mise en œuvre dans un cristal de saphir dopé au titane^[33, 34].

Ainsi plus le nombre de modes lasers dans la cavité sera grand, plus la durée d'impulsion sera courte suivant la relation :

$$\text{Eq. IV – 12} \quad \Delta \nu \Delta t \geq \text{constante}$$

avec :

- $\Delta \nu$ (s^{-1}) le domaine de fréquences amplifiées,
- Δt (s) la durée de l'impulsion.

La présence de plusieurs modes laser dans la cavité est le résultat de la combinaison entre modes propres de la cavité (donnés par l'équation IV – 13) et gain laser du cristal (figure IV – 3).

$$\text{Eq. IV – 13} \quad \nu = n \frac{c}{2l}$$

avec :

- ν (s^{-1}) la fréquence du mode laser,
- n , un nombre entier,
- c ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) la célérité de la lumière dans le vide,
- l (m) la longueur de la cavité.

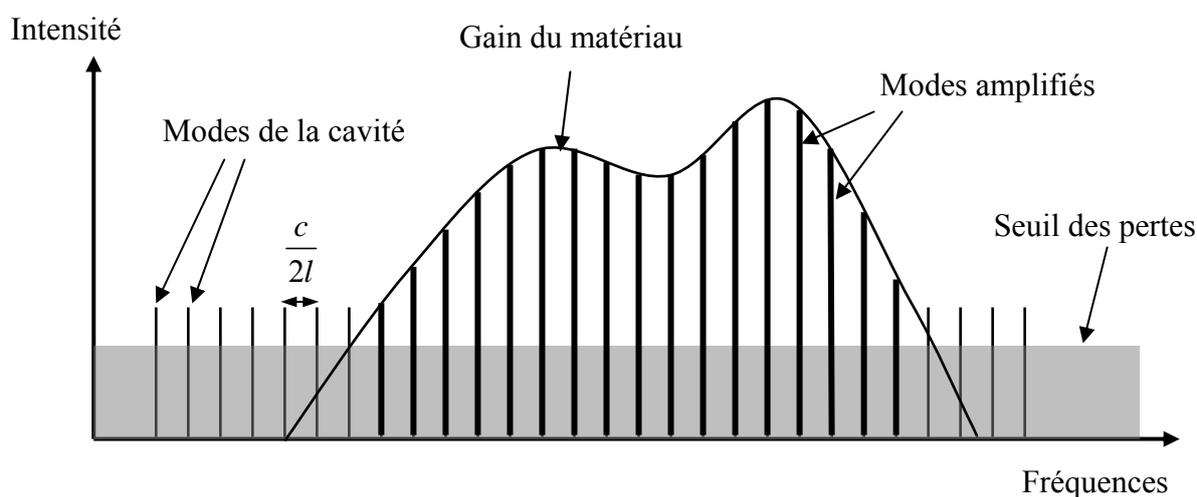


Figure IV – 3 : Schéma de l'amplification d'un spectre contenant plusieurs modes lasers.

Plus le gain est large, plus il y a de modes laser dans la cavité et plus la durée de l'impulsion obtenue en blocage de modes est courte. Cependant un gain modulé n'est pas souhaitable car cela introduit des instabilités. Ceci met en évidence la relation structure – propriétés suivante : un cristal laser dopé à l'ytterbium doit présenter un spectre d'émission constant sur la plus grande gamme de longueurs d'ondes pour donner de bons résultats en blocage de modes, et donc, d'après ce qui a été vu dans le chapitre II, une structure cristalline possédant plusieurs sites d'accueil et une contribution importante des phonons est souhaitable.

De nouveaux composants sont ajoutés à la cavité laser pour obtenir ce régime (dans le cas d'un blocage de modes passif) : un composant qui permettra de sélectionner les impulsions en blocage de modes, caractérisées par une forte puissance crête, et de les amplifier préférentiellement (dans notre cas un absorbant saturable) et un composant qui a pour but de comprimer l'impulsion étirée par la dispersion induite par le cristal (paire de prismes ou miroirs à dispersion négative). Il faut toutefois noter que le premier composant n'est pas toujours présent et qu'il peut être remplacé par l'effet d'auto-focalisation lors du passage de l'impulsion dans le matériau (effet Kerr). En effet, la non linéarité de l'indice de

réfraction soumis à un champ électrique intense crée une lentille qui a pour conséquence de focaliser le faisceau de forte intensité crête.

Ce type de laser trouve des applications dans la chirurgie ophtalmique, le micro-usinage, l'étude de réactions chimiques ou en imagerie (microscopie non linéaire).

Le tableau IV – 2 recense les performances obtenues pour quelques cristaux dopés à l'ytterbium (liste non exhaustive).

Tableau IV – 2 : Performances de différents matériaux laser dopés ytterbium en régime déclenché et blocage de modes.

Nom usuel	Régime déclenché (Q-switch)		Blocage de modes		[Réf]
	Energie (μJ)	Taux de répétition (Hz)	Durée (fs)	Puissance moyenne (mW)	
GdCOB	-	-	89	40	[35]
BOYS	-	-	69	80	[36]
YAB	-	-	198	440	[37]
Y_2O_3	-	-	430	210	[38]
CALGO	-	-	47	38	[4, 35]
YAG	-	-	340	110	[39]
LSO	-	-	257	430	[19]
SYS	100	300	70	156	[21, 35]
S-FAP	120	300	-	-	[40]
CaF_2	-	-	150	880	[35]
KYW	-	-	71	120	[35]

3 Synthèses cristallines et analyses

3.1 Synthèse cristalline

Les synthèses cristallines ont été réalisées à l'ICMCB par le service de cristallogénèse sous la direction du Dr. J.P. Chaminade. Le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ présente l'avantage d'être à fusion congruente c'est pourquoi la méthode de croissance par tirage Czochralski a été

adoptée. De plus, nous bénéficions au laboratoire d'un savoir-faire sur ce cristal car il a fait l'objet d'études pour des applications de type scintillateur avec un dopage au cérium^[41].

Lors de cette thèse, deux cristaux ont été tirés : le composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ avec une composition initiale du bain de 30% en ytterbium et 70% d'yttrium (Cz-2) et le composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{La}^{3+}$ (Cz-3) avec une concentration initiale de 30% en ytterbium, 5% en lanthane et 65% en yttrium. Ces croissances ont fait suite au travail d'un post-doctorant qui avait réalisé la synthèse d'un cristal dopé avec 15% d'ytterbium (Cz-1)^[42].

Dans les deux cas une charge de 100g a été prévue et une pré-synthèse du composé a été réalisée par voie solide. Les produits de départ, le carbonate de lithium (Li_2CO_3), l'acide borique (H_3BO_3) et les oxydes de terre rare (Y_2O_3 de pureté 99,999%, Yb_2O_3 de pureté 99,9% et La_2O_3 de pureté 99,99%) sont mélangés mécaniquement pendant 15h. La poudre est alors portée à 450°C pendant 5h puis à 750°C pendant 15h. Une analyse par diffraction des rayons X a permis de vérifier que la réaction était complète.

Une analyse thermique différentielle (ATD) a montré que la température de fusion de ce composé est d'environ 860°C et qu'il présente une forte surfusion (150°C)^[41]. La poudre est placée dans un creuset de platine de 150cm³ et dans un four chauffé par effet Joule. L'ensemble est porté à une température légèrement supérieure à la fusion jusqu'à ce que le bain soit homogène. Le tirage est amorcé à partir d'un germe de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fixé sur une tige d'alumine et orienté selon l'axe cristallographique c pour le cristal Cz-2 et issu de ce même cristal pour le cristal Cz-3. La vitesse de tirage utilisée varie de 0,5 à 0,7 mm.h⁻¹ avec une rotation de 5 à 7 t.min⁻¹.



Cz-2



Cz-3

Figure IV – 4 : Cristaux de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ dopé ytterbium (Cz-2) et ytterbium – lanthane (Cz-3) obtenus par tirage Czochralski.

Des cristaux de bonne qualité optique avec néanmoins la présence de quelques bulles ont été obtenus. Lors du tirage, des facettes perpendiculaires à l'axe cristallographique b peuvent apparaître.

Enfin, un recuit à 600°C (4h) a été effectué pour tous les cristaux après leur synthèse afin de réduire la quantité de défauts et de dislocations, et ainsi diminuer les contraintes internes.

3.2 Analyse de la composition

Deux techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer la composition des cristaux : l'absorption atomique (ICP : Inductively Coupled Plasma) et la microsonde de Castaing.

L'analyse par absorption atomique a été réalisée par le service central d'analyse du CNRS. Les prélèvements ont été effectués sur les deux cristaux Cz-2 et Cz-3. Le résultat des analyses est donné dans le tableau IV – 3.

Tableau IV – 3 : Résultats du dosage par ICP des cristaux Cz-2 et Cz-3.

	Composition mesurée (composition du bain)	
	Cz-2	Cz-3
Yb^{3+} (% atomique)	26 (30)	27,5 (30)
La^{3+} (% atomique)	-	0,8 (5)

La concentration de l'ion ytterbium est plus faible dans le cristal que la concentration initiale du bain pour les cristaux Cz-2 et Cz-3. Ceci indique qu'il y a ségrégation de l'ion ytterbium lors de la croissance. Cependant ce phénomène est de faible amplitude car les valeurs sont proches de celles du bain. Le faible taux de lanthane dans le cristal Cz-3 indique par contre une forte ségrégation de celui-ci en raison de la différence de rayon ionique ($r(\text{Y}^{3+}) = 1,019\text{\AA}$, $r(\text{La}^{3+}) = 1,16\text{\AA}$ en coordination 8)^[43].

Le phénomène de ségrégation est courant en cristallogénèse. Il a lieu dès que le bain présente des impuretés (ou des dopants). Il s'agit dans notre cas de l'ion ytterbium. Le profil de concentration de cet ion au court du tirage, suit l'équation de Scheil^[44] :

$$\text{Eq. IV - 14} \quad C_S = kC_0(1-g)^{k-1} \quad \text{qui peut s'écrire} \quad \ln\left(\frac{C_S}{C_0}\right) = (k-1)\ln(1-g) + \ln(k)$$

avec : - C_S et C_0 les concentrations en dopant dans la fraction solide (cristal) et initiale,
 - g la fraction solidifiée*
 - $k = C_S/C_L$ le coefficient de ségrégation défini par le rapport des concentrations en dopant dans la partie solidifiée et la partie liquide. Les deux termes C_S et C_L varient mais leur rapport k est constant.

Afin de mettre en évidence ce phénomène, l'évolution de la concentration en ytterbium a été mesurée le long de l'axe de croissance cristalline dans le cristal Cz-2 (figure IV – 5). La concentration a cette fois été mesurée par la technique de la microsonde de Castaing. La fraction solidifiée g a été estimée par la distance entre le début du tirage et le point de mesure.

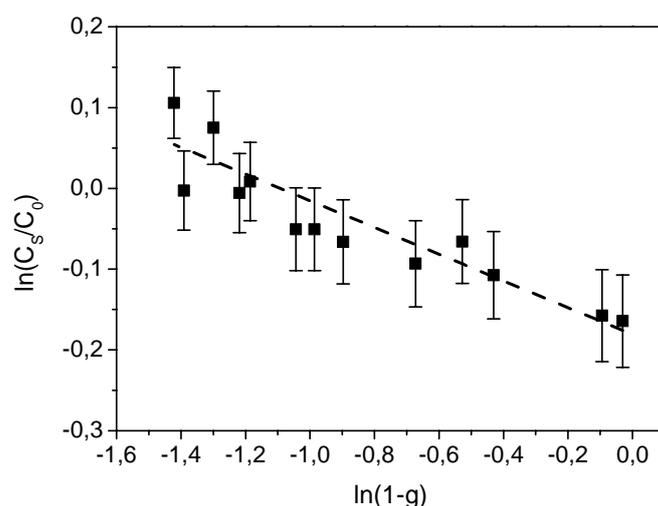


Figure IV – 5 : Evolution de la concentration en ytterbium en fonction de la fraction solidifiée.

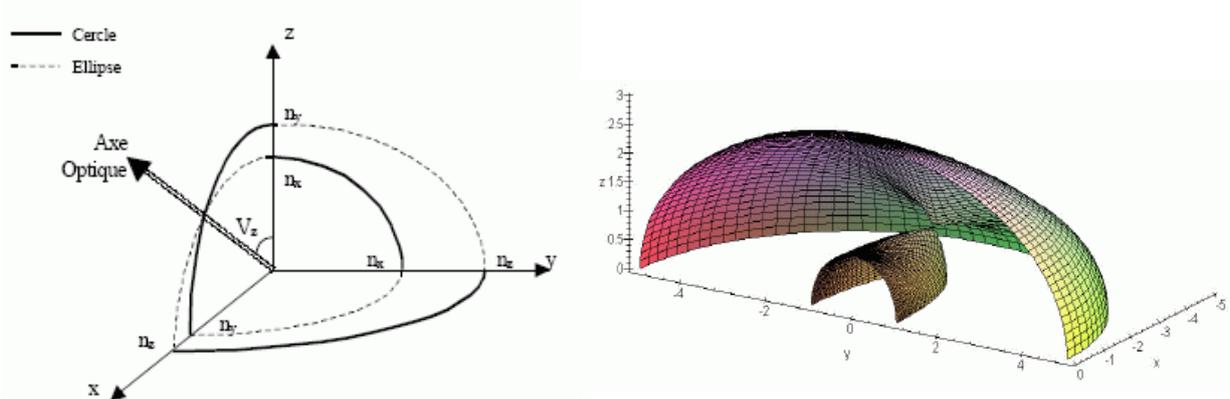
Les barres d'erreur sont dues à la précision de la mesure de la concentration. Elles ont été définies par l'écart maximal à la moyenne sur une coupe transversale (donc supposée de concentration constante). La simulation par l'équation IV – 14 donne un coefficient de ségrégation de 0,83 pour l'ytterbium. Compte tenu des barres d'erreur, ce coefficient peut varier entre 0,8 et 0,9. Le coefficient de ségrégation de l'ytterbium est donc faible dans cette matrice. Ceci est logique car la ségrégation entre ces différents ions est due à leur différence de rayon ionique, qui est faible entre l'yttrium et l'ytterbium ($r(\text{Y}^{3+}) = 1,019\text{Å}$, $r(\text{Yb}^{3+}) = 0,985\text{Å}$ en coordinence 8)^[43].

3.3 Mise en forme des cristaux pour tests laser

3.3.1 Axes cristallographiques et axes optiques.

Le composé $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ cristallise selon le groupe d'espace $P2_1/c$ et est donc de symétrie monoclinique. Il s'agit d'un cristal biaxe, c'est-à-dire qu'il comporte deux axes optiques^[45]. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un tel cristal, il est séparé en deux faisceaux de polarisations perpendiculaires et de vitesses de propagation différentes. Il existe néanmoins deux cas particuliers où il n'y a pas séparation en deux faisceaux : propagation selon un des deux axes optiques (quelque soit l'état de polarisation) et propagation selon un des axes principaux optiques avec une polarisation selon un des autres axes principaux. Il existe deux représentations de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la direction de propagation : soit les deux valeurs des indices principaux sont reportées sur l'axe de propagation (ce qui forme, pour toutes les orientations, la nappe des indices ou indicatrice, figure IV – 6 a), soit ces deux valeurs représentent les deux demi axes d'une ellipse située dans le plan de l'onde, et donc perpendiculaire à la direction de propagation (ellipsoïde des indices) (figure IV – 6 b).

a)



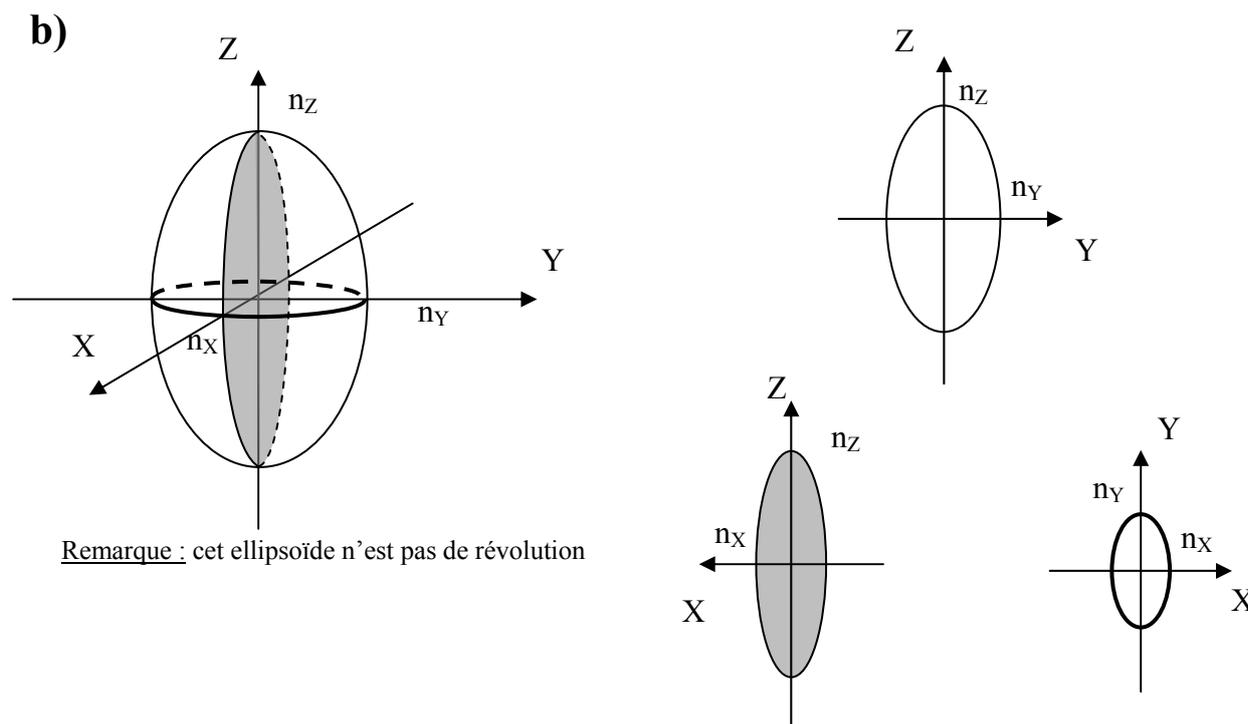


Figure IV – 6 : Représentation de la nappe des indices ou indicatrice (a) et de l'ellipsoïde des indices (b). En gris (b) : ellipse porteuse des deux indices n_x et n_z pour une propagation selon l'axe principal Y.

Les axes principaux, X, Y et Z, sont orthogonaux, et portent les trois valeurs d'indices n_x , n_y et n_z . Dans le cas d'un cristal monoclinique, par convention, la direction de l'axe cristallographique b du cristal (qui comprend l'axe de symétrie) est la même que celle de l'axe principal Y, le sens de ces axes pouvant être choisi comme étant le même ou opposé. Les deux axes optiques sont dans le plan cristallographique (a,c), et forment un angle quelconque entre eux. En revanche, les axes principaux X et Z, compris également dans le plan cristallographique (a,c) sont les bissectrices des angles que forment les deux axes optiques. Les axes principaux X et Z et les deux axes optiques du cristal n'ont aucune relation a priori avec les axes cristallographiques a et c. De plus, l'angle formé entre les repères cristallographique et optique peut varier en fonction de la longueur d'onde.

La littérature fait généralement état de la valeur des indices selon les trois axes principaux ainsi que de l'angle formé entre les axes cristallographiques a et c, et X et Z. La mesure d'indice peut être réalisée par la méthode du minimum de déviation sur un prisme par la détermination de l'angle de Brewster.

3.3.2 Technique d'orientation des cristaux

Lors de la croissance cristalline, des facettes apparaissent perpendiculairement à l'axe cristallographique b. Des plaquettes ont été taillées selon le plan de ces facettes. Un diffractogramme de rayons X en géométrie Bragg – Brentano a été réalisé sur ces plaquettes (figure IV – 7).

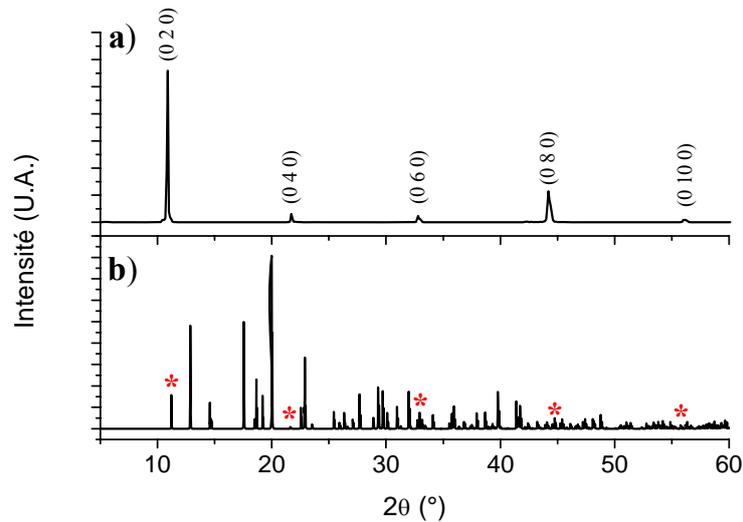


Figure IV – 7 : Diffractogramme d'une plaquette orientée perpendiculairement à l'axe cristallographique b (a) et diffractogramme théorique du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (b). * : positions des raies (0 k 0).

Ce diffractogramme montre que les plaquettes sont orientées perpendiculairement à l'axe cristallographique b, et donc à l'axe principal Y, car seuls les pics de diffraction (0k0) apparaissent. Nous avons donc taillé une série de plaquettes parallèlement à ces facettes.

La détermination des deux autres axes principaux a été réalisée en faisant tourner la plaquette dans son plan entre polariseur et analyseur croisés sur un microscope Olympus (BH-2 UMA). Le faisceau lumineux utilisé, issu d'une lampe à incandescence, est collimaté et éclaire la totalité de l'échantillon. Les plaquettes étant perpendiculaires à l'axe principal Y, il y a extinction de la lumière polarisée lorsque la polarisation de celle-ci est parallèle à un des autres axes principaux (figure IV – 8).

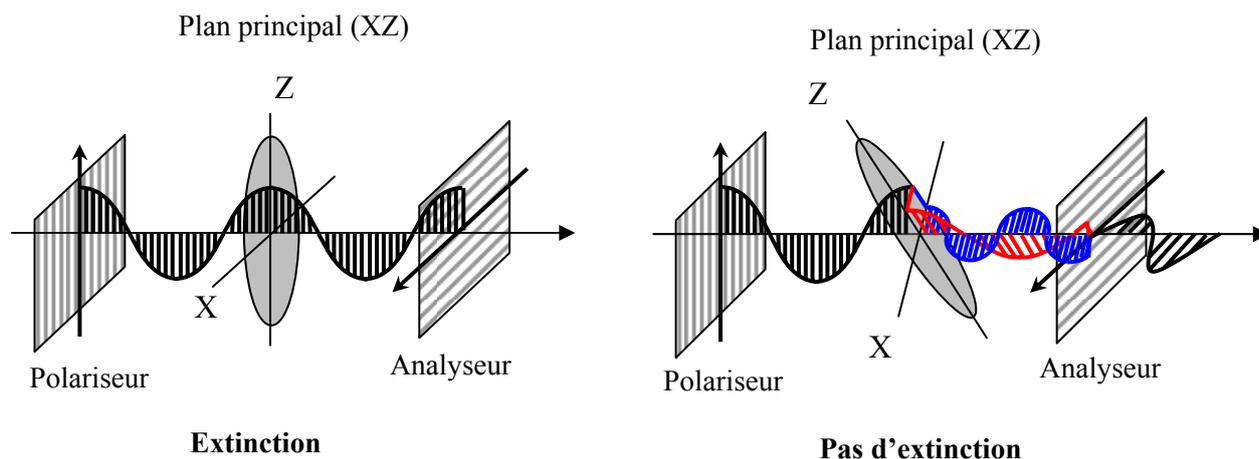


Figure IV – 8 : Principe de détermination des axes principaux X et Z entre polariseur et analyseur croisés.

Il suffit donc de faire tourner le cristal entre polariseur et analyseur croisés et de mesurer les deux positions orthogonales pour lesquelles il y a extinction de la lumière, c'est-à-dire, celles pour lesquelles la polarisation de l'onde est restée intacte car dans la même direction qu'un des axes principaux. L'observation de la lumière dans les autres cas est due au mélange des deux faisceaux de polarisation perpendiculaire (représentés en bleu et en rouge sur la figure IV – 8). Cette technique permet de déterminer la position des deux axes principaux X et Z, connaissant Y. Cependant la mesure a été effectuée en lumière blanche, et il a été vu que les axes X et Z pouvaient bouger par rapport au repère cristallographique selon la longueur d'onde employée. Néanmoins la faible précision de la mesure compense cette approximation. En effet, la direction des axes, c'est-à-dire la position d'extinction maximale de la lumière, a été déterminée à l'œil nu. De plus la mesure a été effectuée sur un plateau tournant avec une précision de 1° . Une précision maximale de $\pm 2^\circ$ sur la position des axes est donc à prendre en compte, ce qui modère l'effet de la longueur d'onde. Cette méthode nous a donc permis d'orienter les cristaux selon les axes principaux avec une précision suffisante pour les applications envisagées, et de repérer leur position vis-à-vis des axes cristallographiques (figure IV – 9).

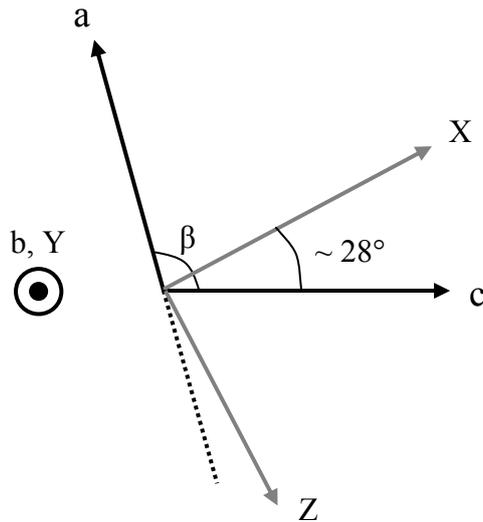


Figure IV – 9 : Positionnement du repère cristallin et du repère optique.

Nous avons choisi par convention de placer l'axe Y dans le même sens que l'axe b. La direction et le sens des deux autres axes ont été déduits de manière à former un repère direct.

D'autres méthodes, telles que la conoscopie, peuvent être utilisées pour la détermination des axes optiques et principaux.

3.3.3 Mise en forme de la surface

3.3.3.1 Polissage

Des plaquettes de différentes épaisseurs (430 μm , 750 μm , 1,3mm, 1,82mm et 2,45mm) sont taillées dans le cristal Cz-2. Cette série de plaquettes est nommée Yb26-LYB. Les plaquettes issues du cristal Cz-1 sont nommées Yb15-LYB et celles du cristal Cz-3, YbLa-LYB. Elles sont toutes taillées perpendiculairement à l'axe Y et la position des deux autres axes est déterminée. De la même manière, un cube orienté selon les axes principaux est découpé. Ces cristaux sont ensuite polis sur une polisseuse Logitech. Ce polissage est réalisé par une suspension de poudre d'alumine dans de l'eau en utilisant successivement les différentes tailles de poudre (9 μm et 3 μm) sur des plateaux de différentes duretés (fonte, PVC, feutre). Cette technique nous permet d'obtenir une qualité optique des surfaces pour les tests de spectroscopie et laser.

3.3.3.2 Hygroscopicité

Il est apparu que la surface des échantillons polis se détériorait au bout de quelques jours. Il se forme à la surface une couche diffusante pénalisante pour les tests lasers. La forte teneur en lithium du composé est à l'origine de la formation de cette couche. Des mesures en infrarouge lointain (de 400cm^{-1} à 2000cm^{-1} , appareillage décrit dans le chapitre II) ont été réalisées sur de la poudre provenant d'un cristal broyé dix jours avant la manipulation et laissé à l'air libre et sur une poudre d'un cristal broyé le jour même (figure IV – 10).

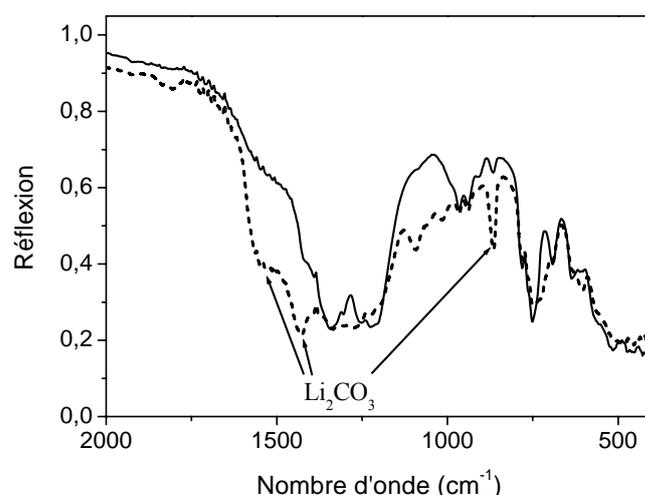


Figure IV – 10 : Absorption dans l'infrarouge du cristal broyé dix jours avant la mesure (pointillés) et broyé juste avant la mesure (trait plein).

De fortes bandes d'absorption apparaissent sur le composé laissé à l'air libre à 1530cm^{-1} , 1429cm^{-1} et 864cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques du carbonate de lithium^[46]. La formation de ce composé est gênante pour les applications recherchées, nous avons donc envisagé de protéger la surface des cristaux par le dépôt d'une couche passivante.

3.3.3.3 Traitement de surface

Nous avons choisi d'utiliser une technique de dépôt par pulvérisation cathodique car le laboratoire dispose d'un centre de ressource possédant le matériel et le savoir-faire nécessaire. Cette manipulation a été réalisée au service Couches Minces de l'ICMCB en collaboration avec Mr. J.P. Manaud. Le choix du matériau déposé s'est porté sur un verre boro-silicaté pour des raisons de compatibilité chimique : un verre commercial B270 d'indice 1,53 à 546nm.

Le dépôt a été réalisé sur un appareillage de pulvérisation cathodique par radiofréquence (Leybold – Heraeus 560). Au préalable un étalonnage a été réalisé afin de définir les conditions opératoires du dépôt. Par ailleurs, afin d'éviter la présence d'eau ou de carbonates en surface, le cristal Yb26-LYB est poli avec une suspension d'alumine (de calibre $3\mu\text{m}$) dans du glycol sur une feutrine et nettoyé à l'éther de pétrole juste avant la manipulation. Le disque de verre (50mm de diamètre) et le cristal sont placés à température ambiante dans l'enceinte à une distance de 60mm l'un de l'autre. Le cristal est maintenu par une plaque métallique trouée définissant une zone de dépôt de 5mm de diamètre. L'enceinte est alors placée sous vide (pression résiduelle de 5.10^{-5} Pa) puis sous pression réduite d'argon (0,5 Pa). Afin de s'assurer de la qualité de la surface, un décapage ionique par inversion des polarités est réalisé pendant trois minutes avec une faible densité de puissance ($0,4\text{W.cm}^{-2}$) sur le cristal. Pour le dépôt, la densité de puissance utilisée est de $2,04\text{W.cm}^{-2}$ donnant une vitesse de déposition de $2,74\text{nm.min}^{-1}$. Un dépôt sur chaque face de l'échantillon a été réalisé. La mesure au profilomètre de l'épaisseur déposée donne une valeur de $140 \pm 20\text{nm}$.

L'évolution du cristal au cours du temps a montré que l'effet principal recherché, à savoir la protection du cristal, a été obtenu. En effet, les zones du cristal non protégées ont été attaquées alors que le dépôt de la couche mince assure la protection de la surface (figure IV – 11). La zone traitée reste transparente après une semaine à l'air libre alors que la zone non traitée s'est opacifiée. Cependant, il est apparu lors des tests lasers que la couche pouvait être dégradée, certainement par la densité de puissance mise en jeu lorsque le faisceau de pompe est focalisé.

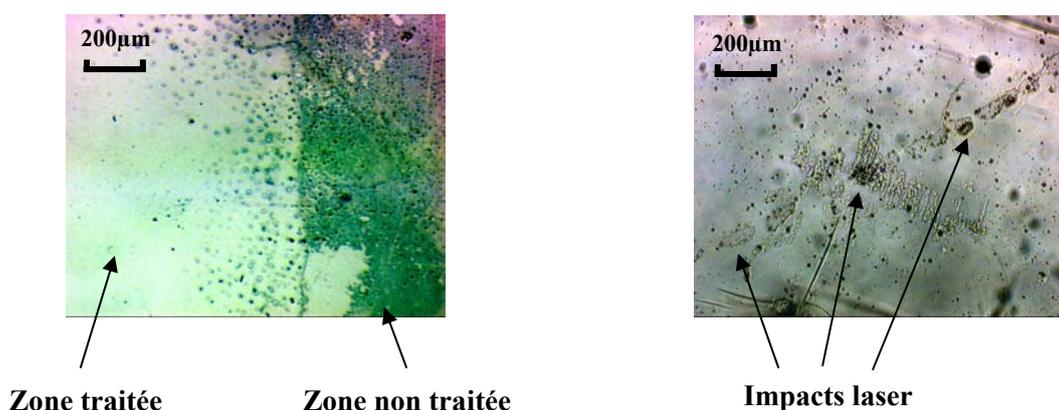


Figure IV – 11 : Protection du cristal par un traitement de surface (microscope optique, grossissement x10).

Ainsi, ces premiers tests révèlent l'efficacité du dépôt en couche mince d'un verre borosilicaté. Ce travail mérite tout de même d'être approfondi pour améliorer les qualités du dépôt et sa tenue au flux laser.

4 Spectroscopie et paramètres laser

4.1 Sections efficaces

Comme il a été vu au début de ce chapitre, la détermination des sections efficaces est importante car il s'agit d'un des critères de comparaison entre les différents cristaux (puisque elles jouent un rôle important pour les performances laser) et que ces valeurs sont utilisées lors de la modélisation de l'effet laser. La section efficace d'absorption est obtenue à partir du spectre d'absorption en transmission. Elle est donnée par la relation suivante (voir annexe A3) :

$$\text{Eq. IV - 15} \quad \sigma_a(\lambda) = \frac{DO \ln(10)}{N\ell} = \frac{\alpha}{N}$$

- avec :
- DO la densité optique, calculée à partir des intensités transmise (I) et incidente (I_0) selon la relation : $DO = -\log_{10}(I/I_0)$
 - N (ions. cm^{-3}) le nombre d'ions ytterbium par centimètre cube,
 - ℓ (cm) la longueur du cristal,
 - α (cm^{-1}) le coefficient d'absorption.

La section efficace d'émission stimulée peut être calculée de deux manières : par la méthode de réciprocité et celle de Füchtbauer – Ladenburg. La première est basée sur la prise en compte de la population thermique des niveaux Stark de chaque multiplet et l'équiprobabilité d'une transition entre deux niveaux Stark qu'elle ait lieu en absorption ou en émission (d'où le terme réciprocité). Il a été montré que la section efficace d'émission stimulée pouvait être déduite de celle en absorption affectée d'un coefficient représentatif de la population thermique des niveaux Stark^[47] (un calcul détaillé est donné en annexe A3) :

$$\text{Eq. IV - 16} \quad \sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(\frac{(E_{ZP} - hc/\lambda)}{kT}\right)$$

où Z_f et Z_e sont les fonctions de partition* telles que :

$$\text{Eq. IV - 17} \quad Z_f = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad \text{et} \quad Z_e = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-(E_j - E_{ZP})}{kT}\right)$$

- avec :
- k, la constante de Boltzmann,
 - T (K) la température,
 - E_{ZP} , E_i et E_j (cm^{-1}) respectivement l'énergie zéro – phonon* et l'énergie correspondant aux niveaux Stark i du niveau $^2F_{7/2}$ et j du niveau $^2F_{5/2}$,
 - g_i et g_j la dégénérescence des niveaux i et j (= 2),

Cette relation est valable pour les transitions issues de niveaux Stark du multiplet $^2F_{7/2}$ peuplés thermiquement et perd donc de sa véracité pour les niveaux d'énergie supérieurs, faiblement peuplés. De plus, elle nécessite la connaissance exacte des niveaux d'énergie.

La méthode de Füchtbauer – Ladenburg est, quant à elle, basée sur le spectre d'émission de l'ytterbium et sur les coefficients d'Einstein pour des transitions radiatives (voir Annexe A3). La section efficace d'émission stimulée est donnée par la relation suivante^[33] :

$$\text{Eq. IV - 18} \quad \sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n^2 c \tau} \frac{I(\lambda)}{\int_0^\infty I(\lambda) d\lambda}$$

- avec :
- $I(\lambda)$ (u.a.) l'intensité d'émission en nombre de photons par seconde et par unité d'intervalle de longueur d'onde à la longueur d'onde λ ,
 - n l'indice de réfraction du milieu,
 - c ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) la célérité de la lumière dans le vide,
 - τ (s) la durée de vie de l'état excité.

Cette méthode de calcul de la section efficace d'émission stimulée est pertinente lorsque le spectre d'émission n'est pas modifié. Or, comme il a été vu dans le chapitre II, la réabsorption joue un rôle important dans les cristaux dopés ytterbium et modifie l'intensité des transitions d'émission aboutissant à des niveaux peuplés thermiquement qui de ce fait peuvent être réabsorbées. Cette méthode est donc complémentaire de la précédente

puisqu'elle n'est valable que pour les niveaux faiblement peuplés, c'est-à-dire la partie des faibles énergies du spectre d'émission.

Enfin, la section efficace de gain est calculée en exprimant l'équation IV – 6 en fonction des sections efficaces d'absorption et d'émission :

$$\text{Eq. IV – 19} \quad \sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_e(\lambda) - (1 - \beta)\sigma_a(\lambda) \quad \text{où} \quad \beta = \frac{N_2}{N}$$

Le coefficient β représente le taux d'inversion*. Les sections efficaces d'absorption, d'émission stimulée et de gain peuvent varier selon la polarisation dans le cas de cristaux anisotropes comme c'est le cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (LYB). Ainsi, ces valeurs seront calculées pour chaque direction de la polarisation. Comme nous l'avons dit, il est préférable d'utiliser la méthode de Füchtbauer – Ladenburg pour représenter la section efficace d'émission stimulée pour les grandes longueurs d'onde. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir des spectres d'émission orientés selon les axes principaux X, Y et Z de qualité satisfaisante. C'est pourquoi nous nous sommes limités au calcul de réciprocity bien que sa validité pour les grandes longueurs d'ondes soit contestable. Pour faciliter la compréhension nous avons choisi de ne représenter que la section efficace de gain pour plusieurs valeurs du taux d'inversion β . De cette manière, la section efficace d'absorption s'obtient pour $\beta = 0$ et celle d'émission stimulée pour $\beta = 1$ (figure IV – 12).

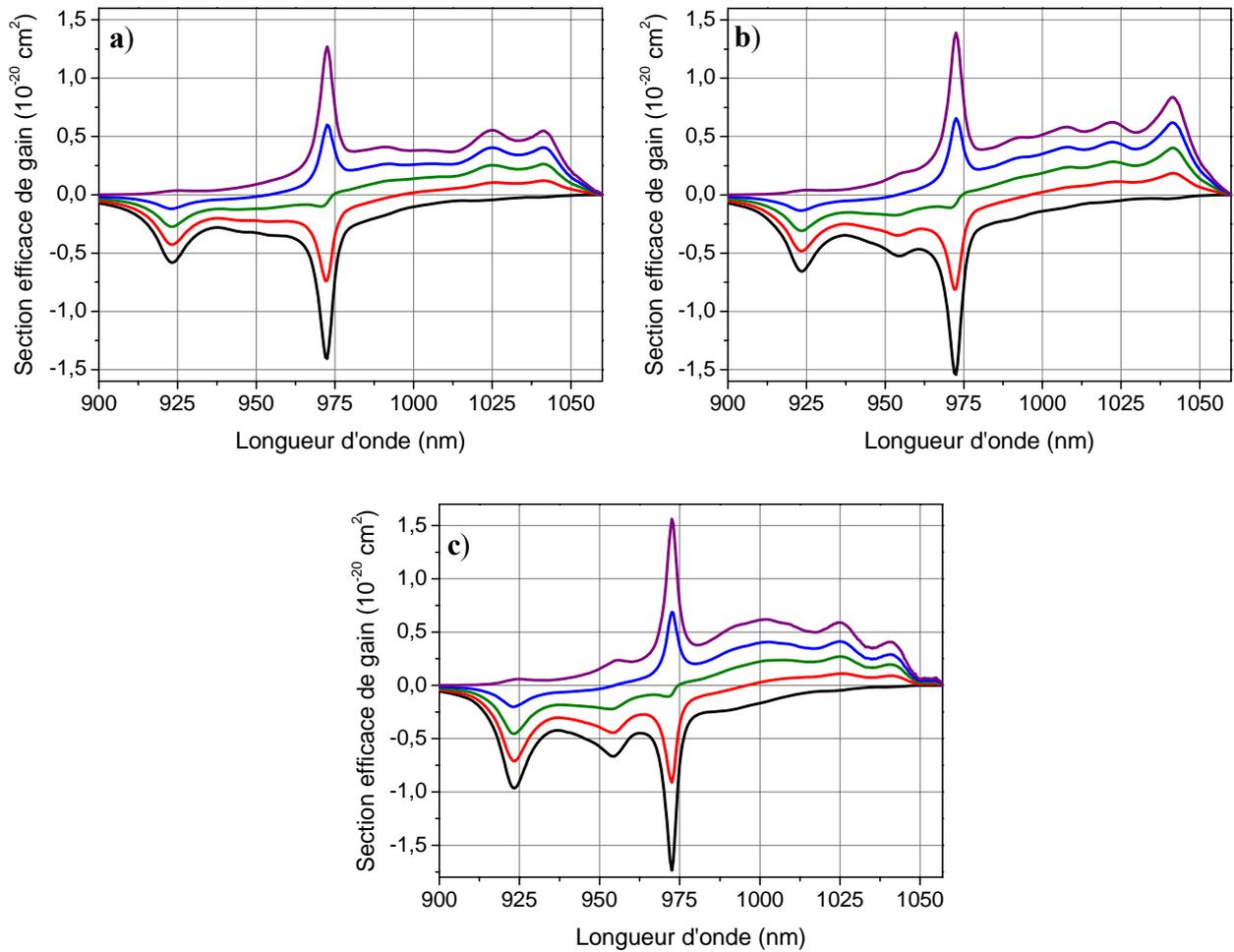


Figure IV – 12 : Sections efficaces de gain selon les axes X (a), Y (b) et Z (c) pour des taux d'inversion β de : 0 (noir), 0,25 (rouge), 0,5 (vert), 0,75 (bleu) et 1 (violet).

De fortes sections efficaces d'absorption sont obtenues selon les trois axes principaux avec un maximum selon Z : $1,74 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ (en valeur négative sur la figure IV – 12 c). A 1040nm de fortes différences sont observées. Bien que le facteur de correction thermique de la méthode de réciprocité soit important à ces longueurs d'ondes (impliquant donc une plus grande incertitude sur la valeur absolue), l'allure est nettement différente avec un maximum marqué selon Y. Les valeurs sont reprises dans le tableau IV – 4.

Tableau IV – 4 : Sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée du LYB selon l'orientation.

Sections efficaces (10^{-20} cm^2) pour $\lambda_p = 972\text{nm}$ et $\lambda_L = 1040\text{nm}$				
	σ_a^P	σ_a^L	σ_e^P	σ_e^L
X	1,41	0,02	1,27	0,55
Y	1,54	0,03	1,39	0,84
Z	1,74	0,02	1,56	0,41

La section efficace d'absorption à 972nm du LYB est supérieure à celle d'autres borates tels que le GdCOB ($1,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) ou le BOYS ($0,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) quelque soit l'orientation, la section efficace d'émission stimulée à 1040nm selon l'axe X étant proche de celle du GdCOB ($0,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$). Une valeur supérieure est obtenue pour une polarisation selon l'axe Y. Cependant les plaquettes utilisées pour les tests laser ont été taillées perpendiculaires à cet axe qui devient donc l'axe de propagation. Nous n'avons donc pas pu tester les performances d'une émission laser polarisée selon l'axe Y.

A partir de ces sections efficaces, il est possible de calculer les paramètres d'effet laser définis au début de ce chapitre. Pour une longueur d'onde de pompe de 972nm et une longueur d'onde laser de 1040nm, le calcul de l'intensité de seuil laser I_{\min} donne une faible valeur ($370\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) ce qui veut dire que le seuil laser est faible. L'intensité de saturation de la pompe est également faible ($I_{\text{Psat}} \times h\nu_p = 5,2\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$), comparée à celle du YAG ($27\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$), mais supérieure à celle du KYW ($2,54\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$). D'autre part, le taux d'inversion en fonction de la puissance incidente peut être calculé à partir de l'équation IV – 10 (figure IV – 13).

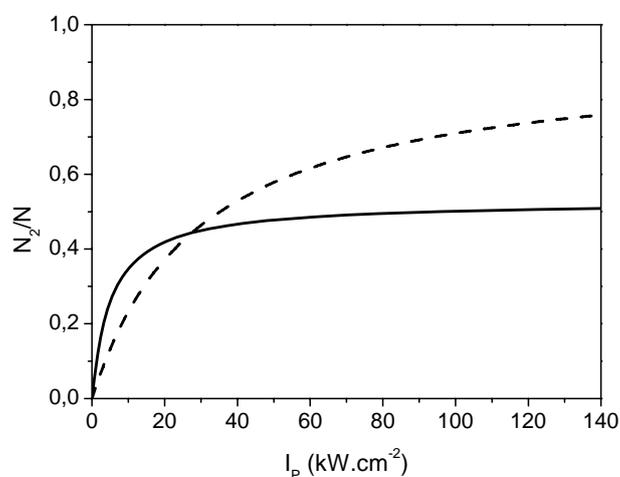


Figure IV – 13 : Rapport de la population de l'état excité sur la population totale en fonction de l'intensité incidente pour un pompage à 972nm (trait plein) et à 930nm (pointillés).

Il apparaît clairement que jusqu'à une certaine intensité seuil de pompe, il est plus intéressant de se placer en configuration laser quasi-trois niveaux de type I plutôt qu'en quasi-quatre niveaux à 930nm. Ce comportement est dû à la forte section efficace d'absorption à 972nm qui compense les pertes par émission stimulée à cette même longueur d'onde. En revanche, pour de fortes intensités de pompe, c'est la configuration quasi-quatre niveaux qui devient plus intéressante car le taux d'inversion maximal pour un pompage à 972nm est limité et tend vers environ 0,5. Compte tenu des intensités de pompe que nous utilisons ($I_p = 11\text{kW.cm}^{-2}$ pour les premiers tests et $I_p = 23\text{kW.cm}^{-2}$ pour la cavité repliée, voir § IV – 5), un pompage à 972nm a été adopté et donc un fonctionnement quasi-trois niveaux de type I.

4.2 Propriétés physiques

4.2.1 Mesures thermiques

La conductivité thermique du cristal dopé avec 26% d'ytterbium a été étudiée en fonction de la température. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. J. Hejtmanek de l'institut de physique à l'académie des sciences de la République Tchèque. Le principe de la manipulation consiste à mesurer la différence de température ΔT (K) entre deux points du cristal séparés par une longueur L (m). Une quantité de chaleur Q (W) est apportée à une des extrémités du cristal de section A par une résistance chauffante, tandis que l'autre est collée à un « bain thermique » de température T (figure IV – 14). La conductivité thermique est alors donnée par la relation suivante :

Eq. IV – 20
$$\kappa(T) = \frac{Q}{A} \frac{L}{\Delta T}$$

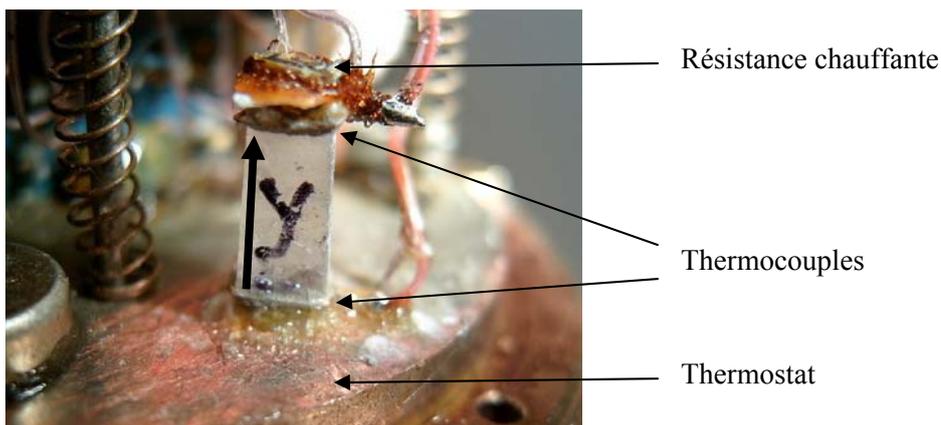


Figure IV – 14 : Montage de la mesure de la conductivité thermique pour un cristal orienté selon l'axe principal Y.

Trois parallélépipèdes de section carrée ont été taillés selon les trois directions principales X, Y et Z. La conductivité thermique a été mesurée de 4K à 298K (figure IV – 15).

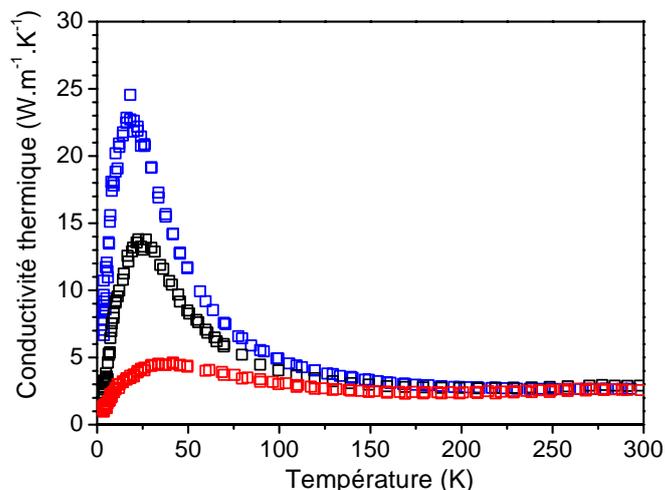


Figure IV – 15 : Mesure de la conductivité thermique en fonction de la température pour une orientation selon X (bleu), Y (noir) et Z (rouge).

A température ambiante, la conductivité thermique varie peu en fonction de l'orientation du cristal (valeurs reprises dans le tableau IV – 5). Le comportement de celle-ci lorsque la température diminue suit une évolution classique^[48]. Deux zones sont distinguées : une augmentation de la conductivité jusqu'à environ 20K suivie d'une diminution très forte lorsque la température descend jusqu'à 4K. L'explication de ce comportement met en jeu

deux phénomènes. Le premier est l'augmentation du libre parcours moyen des phonons lorsque la température diminue. Cette augmentation a lieu jusqu'à une certaine température où elle finit par devenir constante. C'est alors la diminution de la capacité calorifique qui fait chuter la conductivité thermique. Un fait remarquable dans notre cristal est que l'augmentation de la conductivité thermique est très fortement dépendante de l'orientation choisie. Ainsi, à 20K, la conductivité thermique selon l'axe X est cinq fois plus grande que selon l'axe Z.

Il est également possible de calculer la diffusivité thermique D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à partir de la conductivité thermique, de la capacité calorifique massique C_p ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et de la densité ρ du cristal ($2,92 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). En effet ces grandeurs sont reliées selon la relation :

$$\text{Eq. IV - 23} \quad \kappa = \rho \cdot C_p \cdot D$$

La mesure de la capacité calorifique massique a été effectuée au service Mesures de Transport Electronique de l'ICMCB par Mr. R. Decourt. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV – 5.

Tableau IV – 5 : Capacité calorifique, conductivité thermique et diffusivité thermique selon les trois axes X, Y et Z.

	C_p ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
X		2,67	0,98
Y	0,93	2,91	1,07
Z		2,57	0,95

La conductivité thermique du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ dopé 26%, ($13,9 \cdot 10^{20}$ ions. cm^{-3}), le Yb26-LYB, est de l'ordre de $2,6 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette conductivité est faible comparée à celle du YAG : Yb^{3+} qui est d'environ $4,8 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour une concentration en ytterbium équivalente ($13,8 \cdot 10^{20}$ ions. cm^{-3})^[5] ou celle du CaF_2 qui est de $5,2 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (dopage de $12 \cdot 10^{20}$ ions. cm^{-3})^[4]. Cependant elle est supérieure à celle mesurée pour le borate BOYS qui est de $1,8 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (dopage de $9,6 \cdot 10^{20}$ ions. cm^{-3})^[15] et équivalente à celle du GdCOB ($2,1 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour un dopage de $6 \cdot 10^{20}$ ions. cm^{-3})^[49].

4.2.2 Indices de réfraction

La mesure des indices a été effectuée au LPCM (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire) en collaboration avec le Dr. V. Rodriguez et Mr. F. Adamietz. Cette mesure a été réalisée par la mesure de l'angle de Brewster à 532nm et 1064nm sur un cube orienté selon les trois axes principaux X, Y et Z. Cependant, il est apparu que certains résultats n'étaient pas exploitables, certainement à cause de la présence de défauts de surface (défauts de polissage, micro-domaines cristallins) ainsi que de la forte épaisseur de l'échantillon (6mm). Seule la valeur mesurée pour n_Z (propagation selon Y et polarisation selon Z) a été calculée et vaut 1,5 à 1064nm et 1,44 à 532nm. Il a également été possible d'établir qualitativement la relation suivante : $n_Z > n_Y > n_X$. Ceci indique qu'avec la convention choisie pour l'orientation des axes principaux, le cristal est un cristal biaxe négatif. Une étude future devra être réalisée sur des matériaux plus fins pour évaluer les indices n_X , n_Y et n_Z avec plus de précision, ainsi que leur dispersion en fonction de la longueur d'onde.

5 Tests laser

L'ensemble des tests laser a été effectué au CELIA (Centre Lasers Intenses et Applications, Université Bordeaux I) en étroite collaboration avec le Dr. I. Manek-Hönninger et le Dr. M. Delaigue. Ces tests ont été réalisés sur les cristaux Yb15-LYB, Yb26-LYB et YbLa-LYB. Les cristaux (plaquettes) ont été orientés perpendiculairement à l'axe principal Y et la direction des deux autres axes principaux a été repérée afin de comparer l'influence de la polarisation de la pompe. Une première série de tests en régime continu sur une cavité linéaire a été menée pour sélectionner le cristal donnant les meilleures performances. Ce cristal a subi un traitement de surface (voir § IV – 3.3.3.3) avant d'effectuer une seconde série de tests pour mesurer les performances en régime continu, et pulsé (laser déclenché et en blocage de modes).

5.1 Obtention d'un régime continu

5.1.1 Test en cavité linéaire

La cavité utilisée est constituée de deux miroirs : un miroir d'entrée courbe (Rayon, $R=50\text{mm}$) dichroïque à haute réflectivité à 1040nm et anti-réflexion à 980nm (HR@1040nm, AR@980nm), et un miroir plan de sortie. Pour ce dernier, un jeu de miroirs avec plusieurs

transmissions possibles à 1040nm (1%, 3% et 5%) a été utilisé pour trouver la configuration qui permet d'obtenir les meilleures performances. La source d'excitation employée est une diode laser InGaAs (DL), avec un pompage longitudinal (figure IV – 16).

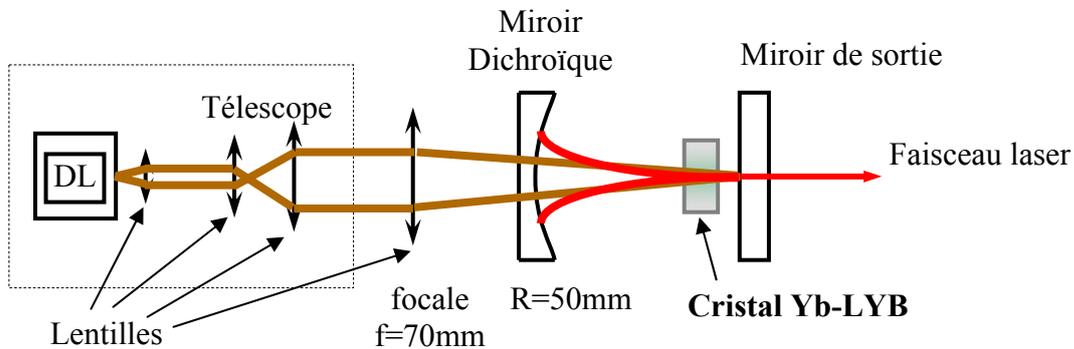


Figure IV – 16 : Schéma de la cavité laser linéaire utilisée.

La pompe est remise en forme avec une lentille asphérique, agrandie avec un télescope et focalisée sur le cristal avec une lentille simple, de telle sorte que la tache au foyer soit de $200\mu\text{m} \times 53\mu\text{m}$. Un logiciel de calcul a permis d'évaluer le rayon du faisceau laser dans le cristal à $25\mu\text{m}$.

5.1.1.1 Influence de la concentration en ions ytterbium

L'influence de la concentration en ions ytterbium sur les performances laser a été mesurée en testant les deux cristaux Yb15-LYB et Yb26-LYB d'épaisseur voisine : $700\mu\text{m}$ pour le Yb15-LYB et $750\mu\text{m}$ pour le Yb26-LYB (figure IV – 17). Le même miroir de sortie a été utilisé dans les deux cas, avec une transmission à 1040nm de 3%.

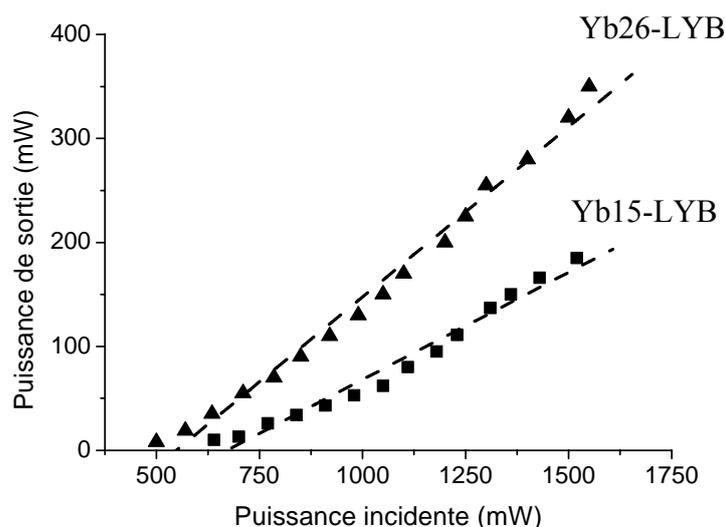


Figure IV – 17 : Puissance de sortie en fonction de la puissance incidente pour le cristal Yb15-LYB (■) et Yb26-LYB (▲).

Une pente laser plus importante a été obtenue dans le cas du cristal Yb26-LYB (0,33) avec une puissance de sortie maximale de 350mW, par rapport au Yb15-LYB (pente : 0,21, puissance de sortie : 180mW). D'autre part, la puissance de seuil laser est inférieure pour le cristal Yb26-LYB. Ainsi, ce cristal sera retenu pour les tests suivants.

5.1.1.2 Influence de l'épaisseur du cristal et de la polarisation de la pompe

Plusieurs plaquettes du cristal Yb26-LYB ont été testées dans cette même cavité, avec des épaisseurs de : 430 μm , 750 μm , 1,3mm, 1,82mm et 2,45mm. L'effet laser a été obtenu pour chacune de ces épaisseurs et le critère de comparaison choisi a été l'efficacité laser, donnée par la pente. De plus, pour chaque cristal, les deux orientations de la polarisation de la pompe suivant les axes principaux X et Z ont été testées (figure IV – 18). Nous avons choisi dans un premier temps de ne pas changer la transmission du miroir de sortie (dans ce cas 3%).

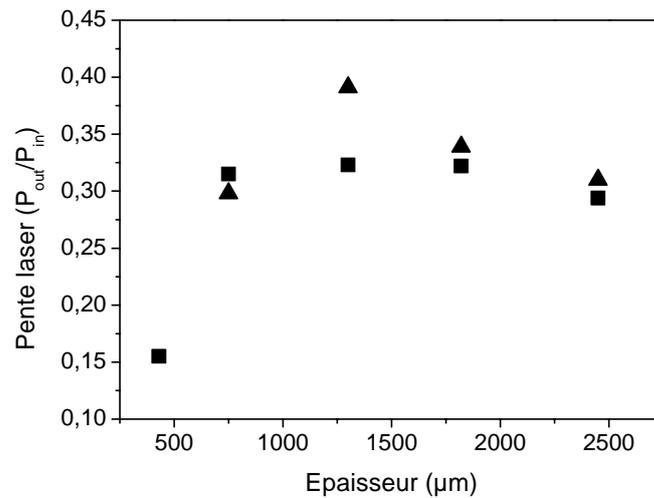


Figure IV – 18 : Pente laser en fonction de l'épaisseur du cristal avec un pompage selon X (■) et Z (▲).

Pour les deux polarisations, l'efficacité laser maximale est obtenue avec le cristal d'épaisseur 1,3mm. Cependant une remarque doit être faite sur la transmission du miroir de sortie. En effet, la comparaison effectuée ci-dessus a été réalisée pour la même transmission du miroir de sortie, néanmoins en augmentant celle-ci de meilleures performances pourraient peut-être être obtenues. La même série de tests a donc été réalisée avec un miroir possédant une transmission de 5% à 1040nm. Effectivement de meilleures performances ont été obtenues mais toujours pour le cristal d'une épaisseur de 1,3mm. Par contre, la direction de la polarisation de la pompe a changé, un pompage selon l'axe principal X donne cette fois-ci une pente laser la plus forte. Ce cristal sera donc choisi pour des tests laser plus poussés.

Une remarque importante sur l'épaisseur du cristal doit être faite. En effet il a été montré lors du calcul de modélisation de fonctionnement laser quasi-trois niveaux que la longueur optimale pour un cristal à effet laser (L_{mat}) correspondait à l'inverse du coefficient d'absorption (modèle (1))^[50]. Récemment, A. Brenier a élaboré un modèle (2) prenant en compte la saturation de l'absorption à la longueur d'onde de pompe, l'émission stimulée à cette même longueur d'onde et la divergence des faisceaux de pompe et laser^[12]. Ce modèle permet d'évaluer numériquement la longueur optimale du cristal (L_{opt}). La comparaison des valeurs calculées selon les deux modèles est présentée dans le tableau IV – 6.

Tableau IV – 6 : Comparaison des longueurs optimales de cristaux laser dopés ytterbium selon le modèle pris en compte.

Matériau	α (cm^{-1}) [‡]	$1/\alpha=L_{\text{mat}}$ (mm) modèle (1) ^[50]	L_{opt} (mm) modèle (2) ^[12]	$L_{\text{opt}}/L_{\text{mat}}$
YAG	7,2	1,39	2,9	2,08
GdCOB	9,9	1,01	3,5	3,45
YAB	30,5	0,33	1,2	3,66
S-FAP	3,1	3,23	9,7	3,00
KYW	119,3	0,08	0,4	4,77
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	19,6	0,51	1,3 (expérimentale)	2,55

[‡] Valeurs calculées à partir du tableau IV – 1

Il apparaît donc que la longueur optimale du cristal laser calculée selon le modèle de A. Brenier est de deux à quatre fois supérieure à celle selon le modèle précédent. Dans notre cas, il y a un rapport de 2,55 entre la longueur du cristal ayant donné les meilleurs résultats et celle calculée à partir du coefficient d'absorption. Ainsi, notre résultat expérimental est en accord avec la littérature.

La configuration qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats sur cette cavité est donc la suivante : un taux de dopage de 26% en ytterbium, une épaisseur de cristal de 1,3mm, une transmission du miroir de sortie de 5% à 1040nm et une polarisation de la pompe suivant la direction de l'axe principal X. Une simulation à partir de l'équation IV – 8 a été réalisée sur ce test afin d'évaluer la validité du modèle dans notre cas (figure IV – 19).

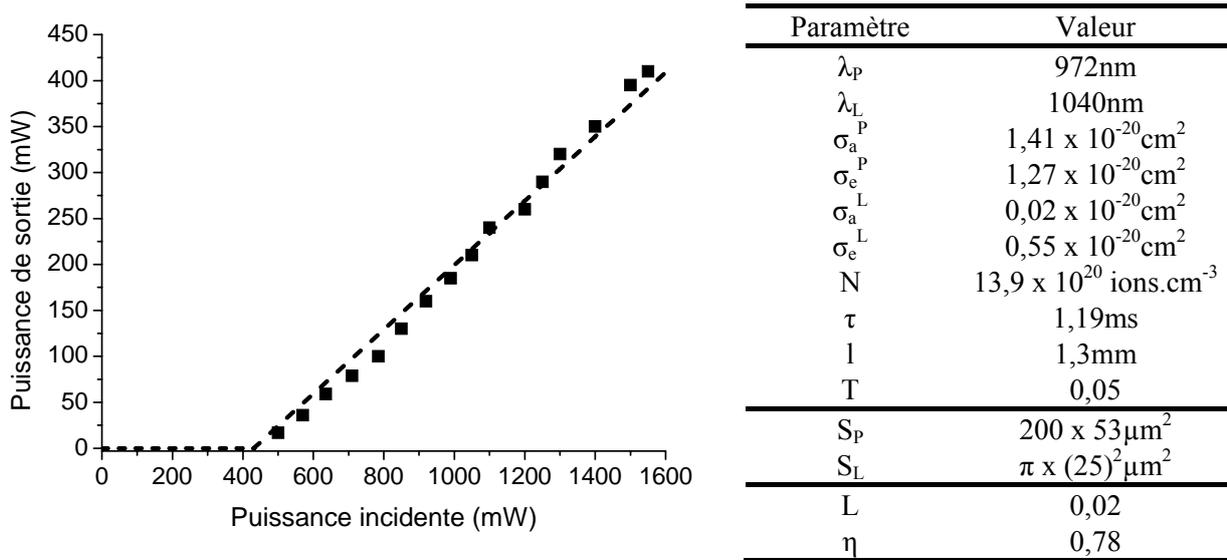


Figure IV – 19 : Test laser sur le cristal Yb26-LYB en pompage selon X (■) et simulation à partir des paramètres donnés dans le tableau (pointillés).

Un bon accord entre simulation et expérience a été obtenu. Le résultat de la simulation donne une pente laser de 0,35 et une puissance de seuil de 431mW. Les paramètres que nous avons ajustés sont les pertes de la cavité L (non récupérables, contrairement à celles introduites par la transmission du miroir de sortie T) et le coefficient η . L'estimation des pertes de la cavité L de 2% est correcte compte tenu des réflexions sur les faces du cristal. De plus, un coefficient correctif proche de 1 a été obtenu : 0,78. Ceci signifie que la majeure partie des photons à la longueur d'onde de pompe sont absorbés. Ce coefficient se situe dans une fourchette de valeurs qui ont été mesurées : l'absorption à la longueur d'onde de pompe en régime saturé (faisceau de pompe focalisé) et en régime non saturé (faisceau non focalisé) hors fonctionnement laser ($I_L = 0$). Ces deux valeurs ont été estimées respectivement à 70% et 91%. La valeur obtenue est donc tout à fait acceptable puisqu'elle se situe dans cette fourchette.

La forte puissance de seuil obtenue ($P_{\text{seuil}} = 431\text{mW}$) est due aux pertes totales de la cavité ($T + L = 0,05 + 0,02 = 0,07$) qui sont relativement élevées ainsi qu'au faible recouvrement entre faisceau de pompe et faisceau laser. En effet, l'utilisation d'une diode laser sous forme de barrette comme source de pompage induit un faisceau avec une section rectangulaire très allongée. Le faisceau laser est supposé, quant à lui, circulaire d'un diamètre proche de la largeur du faisceau de pompe (figure IV – 20).

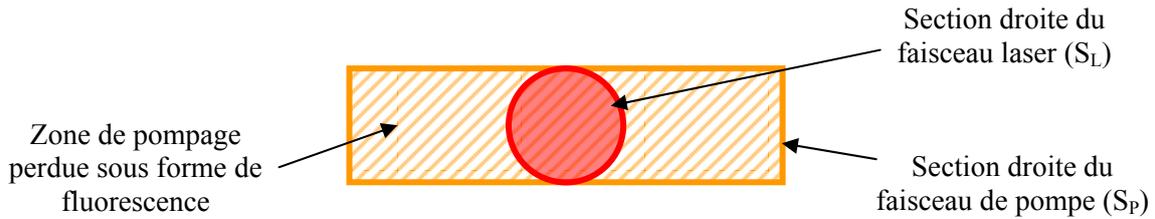


Figure IV – 20 : Recouvrement entre les faisceaux de pompe et laser. Zone hachurée : pompage perdu sous forme de fluorescence.

Beaucoup de la puissance incidente est donc perdue sous forme de fluorescence, ce qui explique le seuil laser élevé.

5.1.2 Tests en cavité repliée

Ce type de cavité a été utilisé afin de permettre l'introduction d'un prisme pour mesurer l'accordabilité laser en régime continu (figure IV – 21). De plus, la disposition des éléments de la cavité (miroirs, cristal, diode de pompe) a été choisie pour faciliter la modification de celle-ci pour un fonctionnement en régime déclenché ou blocage de modes.

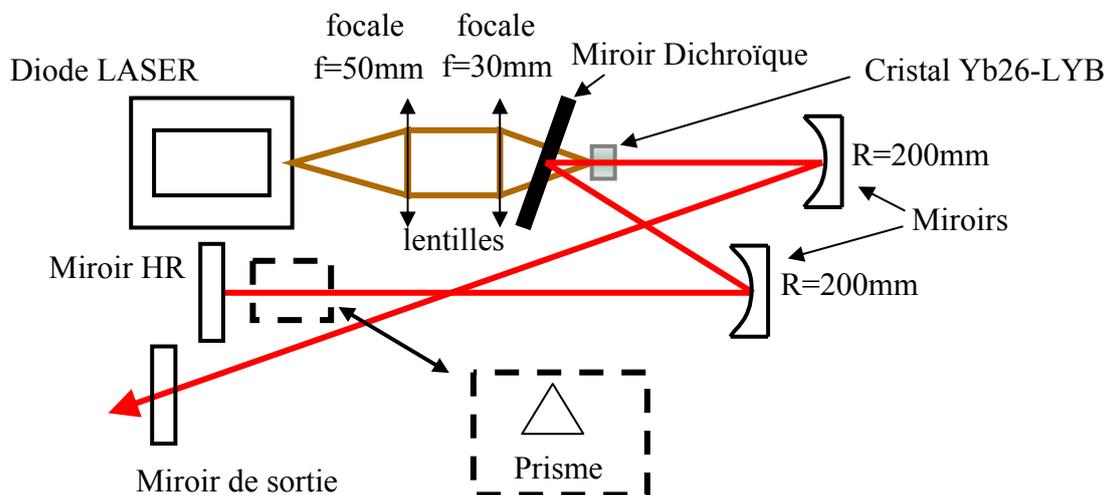


Figure IV – 21 : Schéma de la cavité utilisée pour un fonctionnement en régime continu et pour l'accordabilité laser avec ajout d'un prisme.

L'utilisation d'une diode fibrée de puissance plus importante que la précédente a permis de réaliser des tests en puissance. Le cristal utilisé est donc celui d'une épaisseur de

1,3mm traité sur les deux faces. Il est collé à une monture refroidie par circulation d'eau ($T_{\text{eau}} = 15^\circ\text{C}$) afin de permettre une meilleure évacuation de la chaleur produite lors de l'émission laser. Le miroir de sortie ayant permis d'obtenir les meilleures performances (figure IV – 22) présente une transmission de 10% à 1040nm.

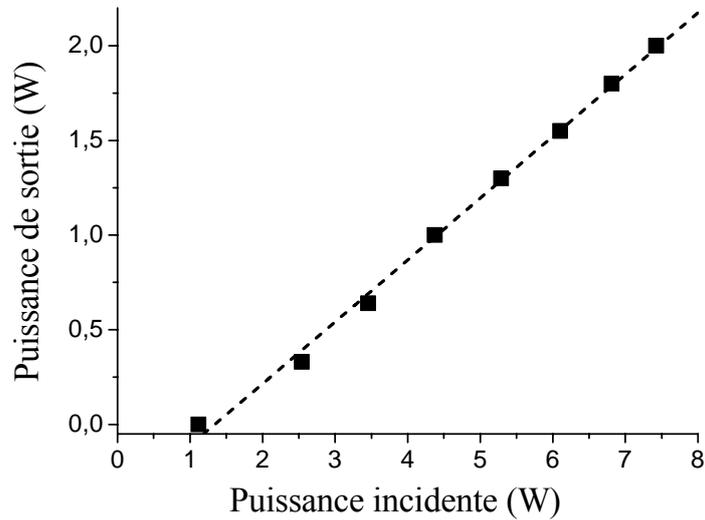


Figure IV – 22 : Puissance de sortie en fonction de la puissance incidente pour le cristal Yb26-LYB d'épaisseur 1,3mm.

Une puissance maximale de 2W a été obtenue pour une puissance de pompe de 7,4W. Une bonne pente laser de 0,435 a été obtenue. Les fortes pertes laser introduites dans la cavité à cause de la transmission du miroir de sortie (10%) mènent à une puissance seuil élevée de 840mW. Ce test révèle que les performances de notre matériau sont tout à fait comparables à celles obtenues pour d'autres borates (tableau IV – 7).

Tableau IV – 7 : Puissances laser maximales en régime continu et quasi-continu de borates.

	Puissance maximale (W)		Référence
	Régime continu	Régime quasi-continu	
$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3 - \text{GdCOB}$	3,2	3,2	[49]
$\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3 - \text{BOYS}$	~ 2,6	4,1	[51]
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	2	-	-

Il apparaît dans la littérature que les performances en régime continu peuvent être améliorées en hachant le faisceau de pompe (régime quasi-continu) par ajout d'un hacheur (en anglais « chopper ») sur le trajet du faisceau. Ceci permet une meilleure évacuation de la chaleur au sein du matériau laser. Cette technique s'est révélée particulièrement efficace dans le cas du BOYS, mais elle ne semble pas apporter d'amélioration dans le cas du GdCOB. Il serait alors intéressant de faire l'essai avec notre matériau afin de voir si les performances obtenues pourraient être améliorées.

L'accordabilité laser a été mesurée en insérant un prisme dans la cavité et en utilisant un miroir de sortie avec une transmission de 5% (figure IV – 24). Le choix du miroir de sortie est justifié par le compromis entre la puissance de sortie, qui diminue en même temps que la transmission, et le domaine d'accordabilité, qui augmente lorsque les pertes de la cavité sont minimisées. Ces performances sont fortement dépendantes des conditions de mesure.

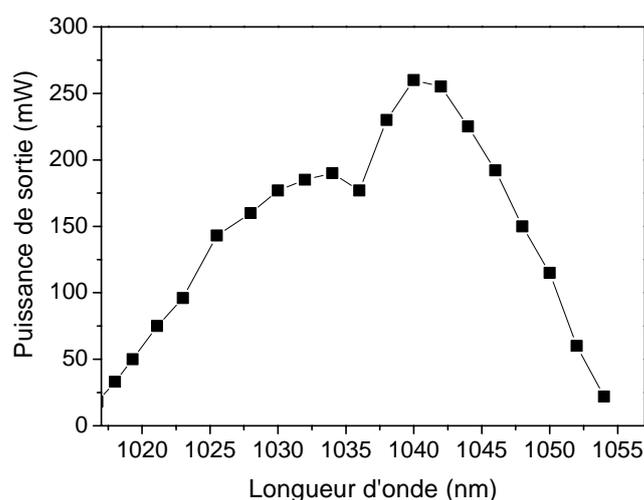


Figure IV – 23 : Courbe d'accordabilité laser du Yb26-LYB : puissance de sortie en fonction de la longueur d'onde ($T_{\text{miroir}}=5\%$).

Un large domaine accordable variant de 1020nm à 1050nm est obtenu. Il faut noter l'allure particulière de cette courbe. En effet, elle suit la forme modulée du spectre de gain avec un maximum à 1040nm et un accident à 1035nm. Ceci va avoir une conséquence directe sur la largeur spectrale du laser en régime déclenché et en blocage de modes.

5.2 Tests en régime déclenché (« Q-switch »)

La cavité en régime déclenché est réalisée par l'ajout d'un polariseur et d'un composant électro-optique, ici une cellule de Pockels en KDP (KH_2PO_4). Ce composant a pour but de modifier la polarisation du faisceau laser et donc de permettre son évacuation ou non de la cavité par le polariseur (figure IV – 24).

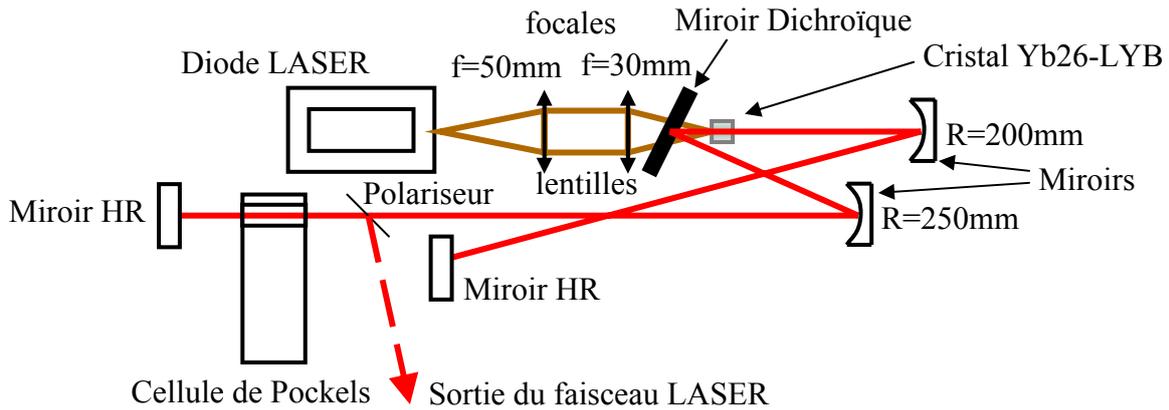


Figure IV – 24 : Schéma de la cavité pour un fonctionnement en régime déclenché.

Des impulsions d'une durée de 7ns ont été obtenues (figure IV – 25). L'énergie contenue dans l'impulsion et la puissance moyenne ont également été mesurées en fonction de la fréquence d'extraction (figure IV – 26).

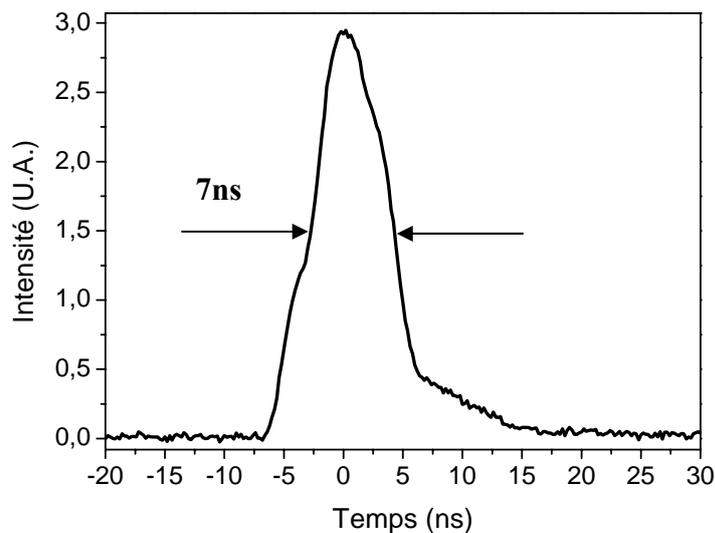


Figure IV – 25 : Durée d'une impulsion en régime déclenché obtenue avec le Yb26-LYB.

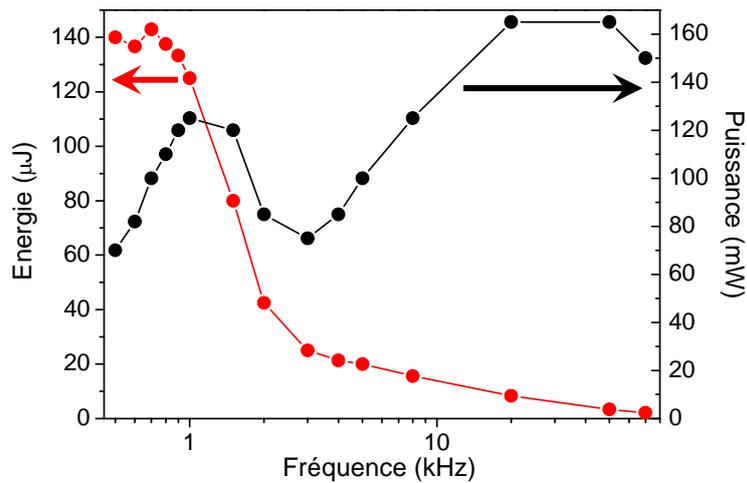


Figure IV – 26 : Evolution de l'énergie contenue dans une impulsion (rouge) et de la puissance moyenne (noir) en fonction de la fréquence (Yb26-LYB).

Une énergie maximum de $140\mu\text{J}$ par impulsion a été obtenue pour des fréquences allant jusqu'à 700Hz . La forte diminution de l'énergie contenue dans une impulsion pour des fréquences supérieures provient du fait que le système n'a pas le temps de stocker le maximum d'énergie (voir équation IV – 11). L'évolution de la puissance moyenne s'explique par la présence de deux régimes. A faible fréquence ($<1\text{kHz}$) l'énergie par impulsion reste constante, l'augmentation de la fréquence s'accompagne donc de celle de la puissance moyenne. Au-delà, la forte diminution de l'énergie des impulsions fait baisser la puissance moyenne. Enfin à partir de 4kHz , bien que l'énergie contenue par un impulsion soit faible, le fort taux de répétition de ceux-ci conduit à une augmentation de la puissance moyenne jusqu'à ce qu'elle se stabilise à 20kHz .

Le cristal Yb26-LYB possède donc de bonnes propriétés en régime déclenché (« Q-switch »). La comparaison avec d'autres cristaux (tableau IV – 2) tels que le SYS ($100\mu\text{J}$ à 300Hz)^[21] et le S-FAP ($120\mu\text{J}$ à 300Hz)^[40] montre qu'il possède de bonnes performances à basse fréquence. En effet, de plus fortes énergies ont été obtenues pour des fréquences plus de deux fois supérieures ($140\mu\text{J}$ à 700Hz).

Enfin, le spectre d'émission laser a été enregistré en sortie de cavité (figure IV – 27).

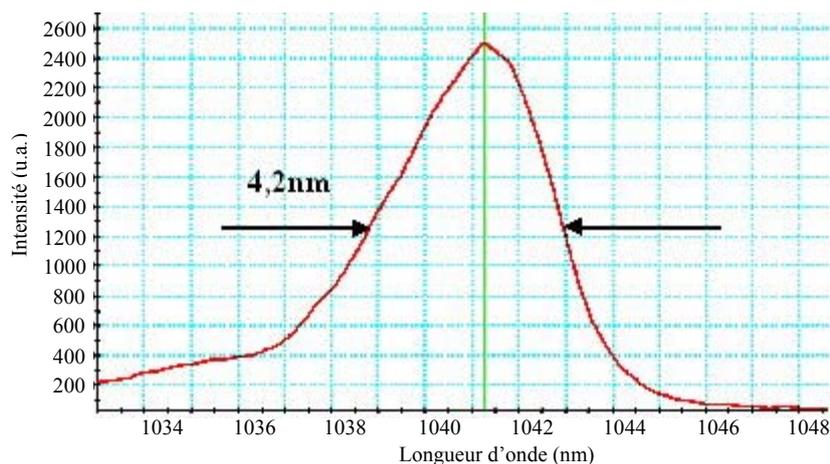


Figure IV – 27 : Spectre d'émission laser du Yb26-LYB en régime déclenché.

Une largeur spectrale à mi-hauteur d'environ 4nm est obtenue. Cette forte différence avec le spectre d'accordabilité (largeur à mi-hauteur proche de 25nm) est due au manque de gain à 1035nm. Ceci met bien en évidence la relation entre propriétés spectroscopiques influencées par la structure du matériau (voir chapitre II) et propriétés lasers, puisque ce manque de gain est dû à la répartition spectrale des différentes transitions électroniques. Néanmoins, les fortes énergies obtenues par impulsions à basse fréquence permettent d'envisager des applications de génération et d'amplification d'impulsions sub-picosecondes.

5.3 Tests en régime blocage de modes

La cavité utilisée est cette fois plus complexe. Elle a été rallongée par l'ajout de deux miroirs courbes ($R=750\text{mm}$), et de deux composants actifs (figure IV – 28) :

- un SESAM, absorbant saturable permettant de favoriser l'amplification des impulsions de plus forte énergie (lorsque les modes sont en phase),
- des miroirs à dispersion négative, permettant de compenser la dispersion induite par les composants de la cavité et notamment le cristal dont l'indice est fonction de la longueur d'onde.

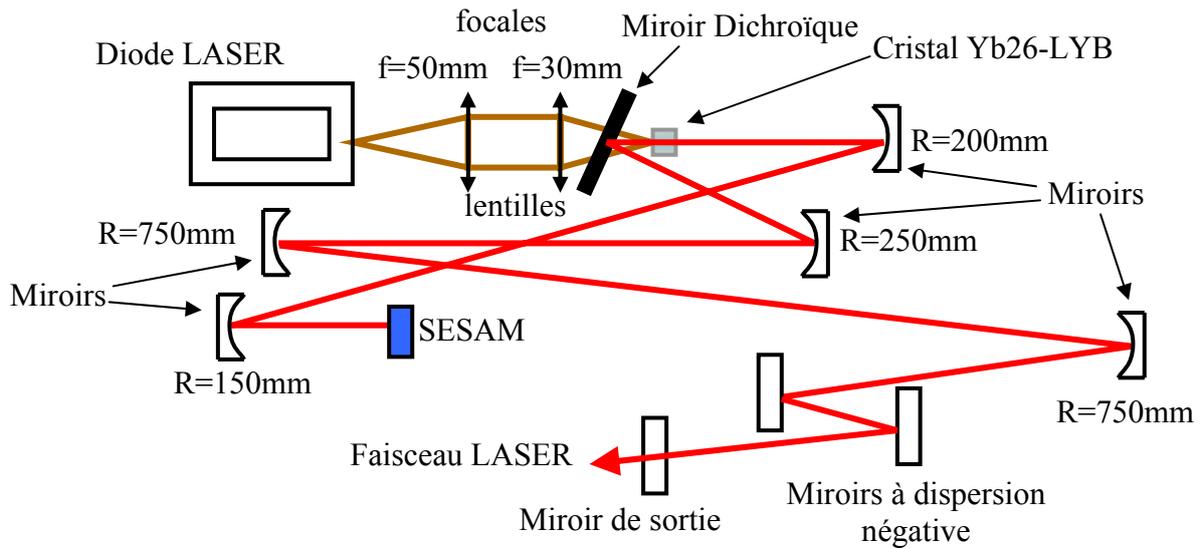


Figure IV – 28 : Schéma de la cavité utilisée pour un régime en blocage de modes.

Des impulsions d'une durée minimale de 355fs ont été obtenues avec un miroir de sortie de transmission 1%. La puissance moyenne délivrée est de 75mW en sortie. Néanmoins il faut prendre en compte la réflexion du faisceau sur le cristal (~4%) qui joue le rôle d'une deuxième sortie. La puissance moyenne totale est 375mW (somme sur les deux sorties). Les performances de ce cristal sont moyennes comparées à celles présentées dans la littérature (tableau IV – 2) et représentées sur la figure IV – 29. Cependant un léger allongement de la durée des impulsions (400fs) et l'utilisation d'un miroir de sortie avec une transmission de 5% a permis d'obtenir une puissance moyenne de 330mW en sortie (soit 600mW de puissance totale). La mesure du spectre d'émission laser a été réalisée et indique, comme dans le cas du régime déclenché, une largeur à mi-hauteur proche de 4nm. Les propriétés spectroscopiques du matériau imposent donc une limite aux performances en régime blocage de modes.

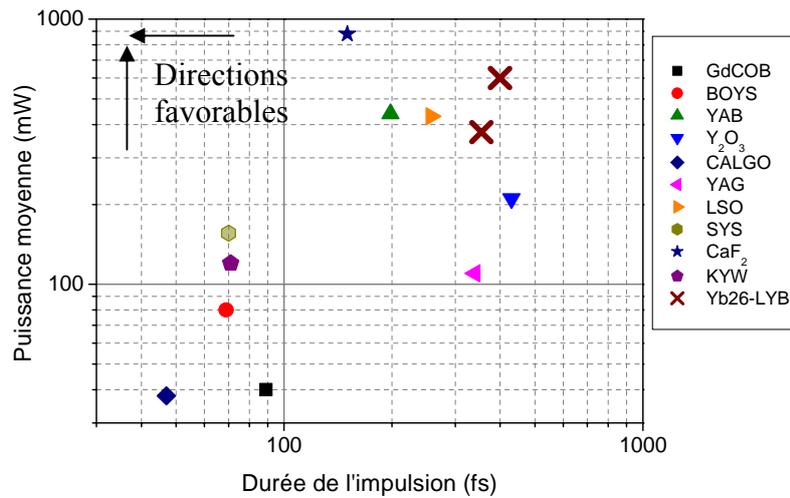


Figure IV – 29 : Puissances moyennes en fonction de la durée de l'impulsion pour différents matériaux dopés ytterbium.

6 Etudes complémentaires

6.1 Nouvelles compositions du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$

Nous avons tenté d'induire une modification du champ cristallin local du site d'insertion de l'ytterbium afin « d'aplatir » le spectre d'émission de ce cristal. En effet, l'introduction d'un « désordre » au niveau de la structure cristalline peut permettre de modifier légèrement l'énergie des niveaux de l'ytterbium en fonction de son environnement et ainsi de modifier la répartition spectrale des transitions. La différence de rayon cationique entre le lanthane et l'yttrium étant importante, la distorsion induite au niveau du site de substitution devrait être notable sur les spectres d'émission. Nous avons donc introduit cet ion trivalent en substitution partielle de l'yttrium (5% La^{3+} , 30% Yb^{3+} , 65% Y^{3+}). Cependant le très fort taux de ségrégation lors de la croissance cristalline n'a permis l'introduction que d'une faible quantité de lanthane dans la matrice (analyse ICP : 0,8% de substitution atomique). La même procédure que celle du cristal Cz-2 a été appliquée au cristal Cz-3 : orientation, découpe, polissage, mesures spectroscopiques et tests lasers. Les propriétés de ce cristal sont identiques au précédent en raison de la faible quantité de lanthane introduite, c'est pourquoi elles ne sont pas présentées ici. Pour poursuivre dans la même voie, une nouvelle

croissance cristalline peut être envisagée avec cette fois ci une concentration initiale en lanthane plus importante afin de forcer son insertion dans la matrice d'yttrium

6.2 Traitements de surface

La réactivité du cristal avec l'atmosphère conduisant à une dégradation de la surface nous a conduit en envisager une voie complémentaire de traitement de surface à celle présentée au paragraphe 3.3.3.3. Les compétences au sein du Groupe Matériaux pour l'optique de l'ICMCB sur des traitements de polarisation thermique (« poling »)^[52, 53] nous ont amené à effectuer des tests sur nos cristaux afin d'en passiver les faces. Ce traitement consiste à appliquer une tension sur le matériau chauffé à quelques centaines de degrés et à figer le système en le refroidissant. Ces traitements sont généralement effectués sur des matériaux vitreux qui présentent alors une polarisation non nulle. Le matériau doit tout de même posséder une certaine conductivité ionique (σ), ce qui est notre cas grâce à la forte teneur en ions lithium : $\sigma \sim 10^{-2} \text{S.m}^{-1}$ ^[54]. Le LYB présentant une sensibilité certaine à la composition de l'aire ambient, le but est de faire migrer les ions lithium de l'anode vers la cathode et ainsi de passiver la face côté anode. Le montage réalisé est schématisé sur la figure IV – 30.

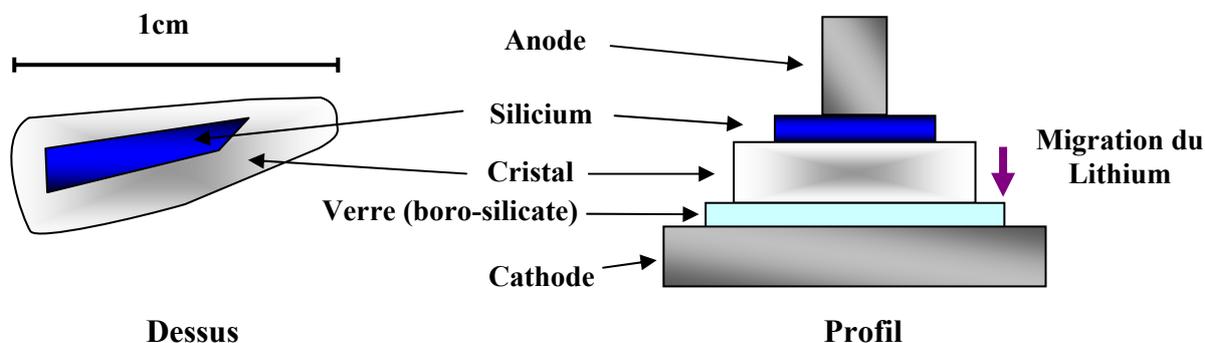


Figure IV – 30 : Schéma du montage pour la polarisation thermique du cristal Yb26-LYB.

Une tension de 500V est appliquée au cristal Yb26-LYB d'une épaisseur de 730 μm porté à une température de 250°C. Un courant proche de 25 μA est mesuré en début de manipulation. Au bout de 5 minutes, l'élément chauffant est arrêté, et la tension est coupée lorsque la température est redescendue à l'ambiante.

Sous l'effet du chauffage et de la tension, le cristal s'est cassé en deux. Au moment de le récupérer, il était partiellement collé à l'anode de silicium et au verre côté cathode. De plus,

une trace était visible à l'œil nu à l'emplacement de l'anode. Afin de vérifier si la face côté anode avait été passivée, le cristal a été plongé une nuit dans l'eau. L'empreinte de l'anode était alors clairement visible et n'a pas été attaquée, contrairement aux zones périphériques qui présentent un aspect craquelé. A l'opposé, côté cathode, il y a eu une attaque préférentielle sur la zone située directement au-dessous de l'anode (figure IV – 31).

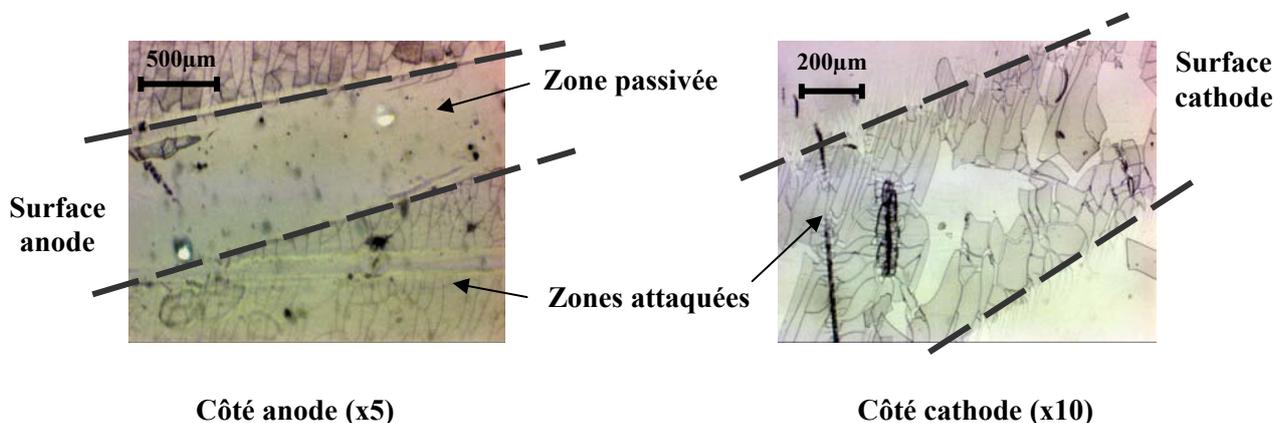


Figure IV – 31 : Passivation à l'anode du cristal (microscope optique). Côté cathode : attaque préférentielle dans la zone en vis-à-vis de l'anode.

Il y a donc bien eu passivation de la surface côté anode. Afin de compléter cette observation, des mesures par XPS (Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) effectuées au Centre Commun de Microanalyse et Analyse de Surfaces de l'ICMCB avec Mme C. Labrugère ont été réalisées. Cette technique permet de déterminer les espèces chimiques présentes à la surface du matériau. Le cas du lithium est un peu particulier car il se situe en limite de détection de l'appareil. Le facteur correctif appliqué pour la quantification est important ce qui induit une incertitude sur la valeur absolue calculée. Les mesures effectuées auront donc un caractère purement qualitatif et seront à comparer en valeurs relatives et non pas absolues. Trois échantillons ont été analysés : un cristal n'ayant subi aucun traitement et les deux faces du cristal traité (côté anode et côté cathode). La surface des cristaux n'a pas subi de nettoyage particulier si ce n'est un dégraissage à l'acétone, afin de conserver l'état de surface. La quantification de certains éléments présents est reportée dans le tableau IV – 8.

Tableau IV – 8 : Pourcentages atomiques de certains éléments dosés en surface par XPS.

Attribution du pic	Pourcentage atomique		
	Anode (zone passivée)	Cathode	Référence
Li (1s)	1,99	10,73	6,12
Na (1s)	-	1,03	0,68
Si (2p)	7,62	1,93	0,51
C (1s)	21,15	40,50	44,40

Il apparaît clairement que la quantité de lithium présent en surface du matériau est bien plus importante côté cathode (10,7% atomique) que côté anode (2% atomique), la référence se situant entre les deux (6,1% atomique). Un autre point intéressant est la présence nettement plus marquée de silicium côté anode par rapport aux deux autres échantillons. En effet, il a été dit que l'anode était légèrement collée au matériau à la fin de la manipulation, ce silicium provient donc d'une réaction entre l'anode et le cristal. La même remarque peut être faite pour le sodium côté cathode, présent en plus grande quantité et provenant du verre utilisé. Enfin, la présence de carbone est due à la pollution atmosphérique de la surface qui se traduit par la formation de carbonate de lithium, comme il avait été analysé précédemment sur les spectres infrarouge (voir § 3.3.3.2). Il est présent en plus grande quantité sur les zones non passivées (face côté cathode et référence), ce qui signifie qu'elles ont été plus sensibles à l'atmosphère. De plus, le carbone a tendance à « écranter » le signal provenant du lithium. La valeur de lithium mesurée est donc d'autant plus sous estimée pour l'échantillon côté cathode et la référence. Ceci confirme le fait que la quantité de lithium présent du côté de l'anode est nettement inférieure à la normale et à la face côté cathode.

Cette migration des ions lithium suscite de nouvelles interrogations, notamment celle de la compensation de charge. En effet, les cations de la matrice ne peuvent s'oxyder ; les degrés d'oxydation de l'yttrium, de l'ytterbium et du bore restent donc très probablement inchangés après traitement. Deux hypothèses sont alors envisageables :

- la première est une réorganisation structurale vers un composé à plus faible teneur en lithium. Effectivement, un composé dans le diagramme ternaire $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ de formulation $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ^[55] pourrait se former. Une analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante (pour analyser uniquement la surface) permettrait de le mettre en évidence. Néanmoins un tel changement structural est difficile à imaginer.

- l'autre hypothèse, est une compensation de charge par des protons provenant de l'atmosphère, par dissociation de vapeur d'eau à la surface du cristal.

7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés laser du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$, le Yb-LYB.

Le savoir-faire du Service Croissance Cristalline a conduit à l'élaboration de cristaux de taille et de qualité optique nécessaire à la réalisation de tests laser.

Une collaboration étroite avec le CELIA a permis de tester nos matériaux préalablement mis en forme en régime continu et pulsé. Ceux-ci ont donné des résultats prometteurs avec une puissance maximale de 2W en continu. En régime déclenché, de fortes énergies par impulsions ont été obtenues jusqu'à des fréquences supérieures à celles d'autres cristaux dopés ytterbium (le SYS et le S-FAP). Les impulsions obtenues possédant une largeur spectrale à mi-hauteur de 4nm, ce cristal peut être envisagé comme amplificateur d'impulsions sub-picosecondes. Enfin, en blocage de mode, des impulsions d'une durée de 350fs avec une puissance moyenne de 75mW ont été obtenues. Un allongement de la durée des impulsions à 400fs mène à une puissance moyenne de 330mW.

Ces différentes performances pourraient être améliorées en jouant sur la composition du matériau mais aussi sur les traitements de surface. D'une part, l'introduction d'un plus fort pourcentage de lanthane en substitution de l'yttrium conduirait à une distorsion de l'environnement de la terre rare. Un spectre d'émission plus « plat » pourrait alors permettre d'accéder à des régimes d'impulsions plus courtes (modification de la courbe de gain). De plus, la substitution ou le remplacement de l'yttrium par le gadolinium permettrait d'augmenter la conductivité thermique, celle-ci étant étroitement liée à la différence de masse entre les cations. D'autre part, deux traitements de surface sont envisageables pour palier au problème d'hygroscopicité du matériau :

- un dépôt de couche mince adéquat et résistant au flux laser ; la nature du dépôt sera déterminée en fonction de ses caractéristiques chimiques et des données relatives aux mesures d'indices,

- une polarisation thermique amenant à la migration des ions lithium vers l'intérieur du cristal. Une étude structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante nous permettrait d'identifier la phase formée en surface. Il est aussi possible d'envisager une étude spectroscopique sur la luminescence de l'ion Eu^{3+} , utilisé comme sonde structurale. Ce dernier étant fortement sensible à son environnement, la nature des transitions observées nous conduirait à la détection d'une nouvelle phase si celle-ci est effectivement formée.

Références bibliographiques

- [1] W. F. Krupke, M. D. Shinn, J. E. Marion, J. A. Caird and S. E. Stokowski, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986) 102-113.
- [2] R. Gaumé and B. Viana, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28** (6) (2003) 89-102.
- [3] R. Gaumé, B. Viana and D. Vivien, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 1355-1357.
- [4] J. Petit, "Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances."Th. doct.: Université Paris VI: 2006.
- [5] X. D. Xu, Z. W. Zhao, J. Xu and P. Deng, *Solid State Commun.* **130** (2004) 529-532.
- [6] R. Moncorgé, in *Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique*, Eds.: B. Boulanger, (EDP Sciences, Les Ulis, 2005) 8, 69.
- [7] C. Hönniger, *Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers, Vol. 9*, Hartung-Gorre, **1999**.
- [8] A. Courjaud, "Sources lasers femtosecondes pompées par diode basées sur l'ion ytterbium",Th. doct.: Université Bordeaux I: 2001.
- [9] W. Koechner, *Solid-state laser engineering*, 5th ed., Springer, Berlin, **1999**.
- [10] F. Augé, "Etude de nouveaux lasers solides pompés par diode à base de cristaux de $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) dopés au néodyme et à l'ytterbium",Th. doct.: Université Paris XI - Orsay: 1999.
- [11] S. Yiou, F. Balembois and P. Georges, *J. Opt. Soc. Am. B* **22** (2005) 572-581.
- [12] A. Brenier, *J. Lumin.* **92** (2001) 199-204.
- [13] F. Augé, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari and D. Vivien, *Appl. Opt.* **38** (6) (1999) 976-979.
- [14] A. Brenier and G. Boulon, *Europhys. Lett.* **55** (5) (2001) 647-652.
- [15] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, P. H. Haumesser, B. Viana, G. Aka and D. Vivien, *J. Opt. Soc. Am. B* **19** (2002) 1083-1091.
- [16] P. Wang, J. Dawes, P. Dekker, D. Knowles and J. Piper, *J. Opt. Soc. Am. B* **16** (1999) 63-69.
- [17] Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner and B. Viana, *Opt. Lett.* **31** (1) (2006) 119-121.
- [18] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron.* **29** (4) (1993) 1179-1191.
- [19] F. Thibault, D. Pelenc, F. Druon, Y. Zaouter, M. Jacquemet and P. Georges, *Opt. Lett.* **31** (2006) 1555-1557.
- [20] F. Druon, F. Balembois and P. Georges, *Opt. Exp.* **12** (2004) 5005-5012.
- [21] P. Raybaut, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana and D. Vivien, *Opt. Lett.* **28** (22) (2003) 2195-2197.
- [22] K. I. Schaffers, *Opt. Mater.* **26** (2004) 391-394.

- [23] V. Petit, J. L. Doualan, P. Camy, V. Ménard and R. Moncorgé, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **78** (2004) 681-684.
- [24] A. Bensalah, "Caractérisation spectroscopique et potentialité laser proche infrarouge de l'ion Yb^{3+} dans les monocristaux massifs de fluorures YLiF_4 , LuLiF_4 , BaY_2F_8 et KY_3F_{10} tirés par la méthode Czochralski." Th. doct.: Université Lyon I: 2004.
- [25] M. Delaigue, "Etude et réalisation de sources femtosecondes haute puissance moyenne", Th. doct.: Université Bordeaux 1: 2006.
- [26] K. Petermann, L. Fornasiero, E. Mix and V. Peters, *Opt. Mater.* **19** (1) (2002) 61-71.
- [27] K. Takaichi, H. Yagi, T. S. Petrov, M. Tokurakawa, A. Shirakawa, K. Ueda, S. Hosokawa, T. Yanagitani, J. Kawanaka and A. A. Kaminskii, In: Trends in Optics and Photonics : Advanced Solid-State Photonics, Published by Optical Society of America, vol. 98, 134-138
- [28] A. Ikesue and Y. L. Aung, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 1936-1944.
- [29] W. F. Krupke, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6** (6) (2000) 1287-1296.
- [30] F. Druon, S. Chénais, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé and B. Viana, *Opt. Lett.* **30** (2005) 857-859.
- [31] G. D. Goodno, S. Palese, J. Harkenrider and H. Injeyan, *Opt. Lett.* **26** (2001) 1672-1674.
- [32] L. E. Hargrove, R. L. Fork and M. A. Pollack, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **5** (1964) 4-5.
- [33] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986) 125-133.
- [34] D. E. Spence, P. N. Kean and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16** (1991) 42-44.
- [35] F. Druon, F. Balembois and P. Georges, *C. R. Physique*, en ligne le 1^{er} Septembre 2006, sous presse.
- [36] F. Druon, S. Chénais, P. Raybaut, F. Balembois, P. Georges, R. Gaumé, G. Aka, B. Viana, S. Mohr and D. Kopf, *Opt. Lett.* **27** (2002) 197-199.
- [37] M. Lederer, M. Hildebrandt, V. Kolev, B. Luther-Davies, B. Taylor, J. Dawes, P. Dekker, J. Piper, H. Tan and C. Jagadish, *Opt. Lett.* **27** (2002) 436-438.
- [38] A. Shirakawa, K. Takaichi, H. Yagi, M. Tanisho, J. F. Bisson, J. Lu, K. Ueda, T. Yanagitani and A. A. Kaminskii, *Laser Phys.* **14** (11) (2004) 1375-1381.
- [39] C. Hönniger, R. Paschotta, M. Graf, F. Morier-Genoud, G. Zhang, M. Moser, S. Biswal, J. Nees, A. Braun, G. A. Mourou, I. Johannsen, A. Giesen, W. Seeber and U. Keller, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **69** (1999) 3-17.
- [40] L. A. W. Gloster, P. Cormont, A. M. Cox, T. A. King and B. H. T. Chai, *Opt. Commun.* **146** (1998) 177-180.
- [41] J. P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen, C. Fouassier and B. Czirr, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48** (4) (2001) 1158-1161.
- [42] J. Sablayrolles, V. Jubera, J. P. Chaminade, I. Manek-Hönniger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia and F. Salin, *Opt. Mater.* **27** (2005) 1681-1685.
- [43] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32** (1976) 751-767.
- [44] D. T. J. Hurle, in Crystal pulling from the melt, (Springer-Verlag, Berlin, 1993), 53.

- [45] B. Boulanger and J. Zyss, in *International Tables for Crystallography*, Eds.: K. A. Press, (Springer, Dordrecht, 2003) D, 178.
- [46] FDM Electronic Handbook, http://www.fdmspectra.com/fdm_ehb.htm (Page consultée le 19/09/2006)
- [47] D. E. McCumber, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys* **136** (4) (1964) 954-957.
- [48] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th ed., Dunod, Paris, **1998**.
- [49] S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, P. Georges, A. Brun, M. Zavelani-Rossi, F. Augé, J. P. Chambaret, G. Aka and D. Vivien, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **72** (2001) 389-393.
- [50] W. P. Risk, *J. Opt. Soc. Am. B* **5** (1988) 1412.
- [51] R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, J. P. Roger, D. Fournier, J. P. Souron, G. Wallez, S. Chénais, F. Balembois and P. Georges, *Opt. Mater.* **24** (2003) 385-392.
- [52] A. Malakho, M. Dussauze, E. Fargin, B. Lazoryak, V. Rodriguez and F. Adamietz, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1888-1897.
- [53] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez and F. Adamietz, *Opt. Exp.* **13** (2005) 4064-4069.
- [54] M. Kbala, A. Levasseur, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **6** (1982) 191-194.
- [55] V. Jubera, "Structures cristallines et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{terres rares}$)", Th. doct.: Université Bordeaux I: 2001.

Conclusion générale

Ce travail recense les propriétés spectroscopiques dans l'ultraviolet et l'infrarouge de l'ion ytterbium dans le borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ et les deux oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$. Les résultats peuvent être regroupés selon le niveau d'énergie de la transition radiative considérée : celle depuis l'état de transfert de charge d'une part et celle entre les niveaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ d'autre part.

- Une étude approfondie des états de transfert de charge de l'ytterbium a été réalisée pour les trois composés :

(i) dans le cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, une absorption de transfert de charge a été mise en évidence par des mesures de réflexion diffuse et d'excitation de l'émission infrarouge. Cependant, aucune émission de transfert de charge n'a pu être observée, même à basse température. Cette absence d'émission a été attribuée un important décalage de Franck – Condon entre état excité et fondamental lié à une forte réorganisation de la liaison métal – ligand. En effet la stabilité des groupements $(\text{BO}_3)^{3-}$ semble indiquer que la perte d'un électron se traduit par une modification importante de la liaison Y – O.

(ii) dans le cas des oxyborates d'yttrium, une émission de transfert de charge a été mise en évidence. Cette émission est fortement dépendante de la température. Ainsi, la moitié de l'intensité de l'émission à basse température est obtenue à environ 85K, et elle est quasiment éteinte à température ambiante pour les deux composés. L'étude des spectres d'émission et d'excitation a permis de révéler la présence de plusieurs bandes de transfert de charge. De plus, nous avons pu mettre en évidence une certaine sélectivité de ces bandes en fonction de la longueur d'onde d'excitation ou d'émission dans l'ultraviolet. Nous avons également calculé la position et la forme des paraboles représentatives de l'énergie de la liaison Yb – O dans les états fondamental et excité et nous les avons tracées dans un diagramme à une seule coordonnée de configuration. Ceci a été possible en appliquant le modèle quantique introduit par Struck et Fonger, à la simulation de la forme des bandes de transfert de charge en émission et en excitation. Nous avons évalué la validité des modèles d'extinction thermique selon le modèle de Mott et la méthode de Struck et Fonger. Il est apparu que le premier reposait sur trop d'approximations pour être représentatif des systèmes

étudiés. La méthode de calcul de Struck et Fonger, qui prend en compte les énergies de phonons ainsi que la possibilité de transferts d'énergie résonnants entre niveaux vibrationnels des états excités et fondamentaux, s'est révélée beaucoup plus proche de l'expérience, tout en conservant des probabilités de transitions radiatives et non radiatives comparables à la littérature.

L'étude de l'émission infrarouge excitée via l'état de transfert de charge nous a permis d'obtenir des renseignements supplémentaires sur celui-ci. En effet, la particularité des oxyborates à posséder différents sites d'accueil pour l'ytterbium et le fait que ceux-ci mènent à des transitions zéro – phonon à différentes longueurs d'onde, conduit à la différenciation en énergie des états de transfert de charge correspondant à ces sites.

Ainsi la nature du réseau hôte conditionne fortement l'observation (ou l'absence) d'émissions de transfert de charge :

- la nature de la liaison métal – ligand (Yb – O) ainsi que sa liaison antagoniste (O – Y : cas des oxygènes non pontants ; O – B : cas des oxygènes pontants) influent sur la réorganisation de la liaison Yb – O après excitation. Ceci se traduit par de fortes variations de décalage de Franck – Condon.
- le type de site d'insertion a un caractère prépondérant sur la position en énergie des états de transfert de charge.

Pour compléter les résultats obtenus sur l'état de transfert de charge, l'étude d'un composé de structure plus simple que les oxyborates $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ et $\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$ peut être envisagée. Ainsi, une émission de transfert de charge dans le composé $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ a été observée^[1]. Ce composé ne présentant qu'un seul type de site (cinq sites de même type LuO_7), son étude pourrait se révéler moins complexe. En outre, le potentiel en tant que matériaux scintillateurs des deux oxyborates pourrait être évalué en comparant le rendement lumineux sous excitation par un rayonnement X ou par une source radioactive avec des matériaux de référence tel que le BGO ou des matériaux dopés ytterbium tel que le YAG ou le YAP.

- Les propriétés spectroscopiques infrarouge ont été étudiées pour les trois composés. Les spectres d'absorption et d'émission de l'ytterbium présentent la particularité de se recouvrir ce qui conduit à des phénomènes de réabsorption. L'influence de la concentration et de la longueur d'onde d'excitation sur l'importance de ce phénomène a été regardée. L'augmentation de la réabsorption en fonction de la concentration en dopant a été mise en évidence pour les trois matériaux. Nous avons également démontré que la réabsorption du rayonnement est plus faible dans le cas d'une excitation dans l'état de transfert de charge. En

effet, la forte absorption à cette longueur d'onde mène à des émissions des ions de surface, contrairement à celles issues d'une excitation infrarouge qui pénètre plus dans le matériau.

Une étude en spectroscopie vibrationnelle Raman et infrarouge conduit à l'identification des énergies de vibrations des groupements borates. Ces techniques sont utiles pour discriminer les transitions électroniques et vibroniques de l'ytterbium. L'attribution des niveaux d'énergie de cet ion a été réalisée dans le cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ par comparaison entre les spectres d'absorption et d'émission réalisés à basse température et les spectres Raman réalisés sur cristal. Cependant, cette attribution n'a pas été possible dans le cas des oxyborates pour deux raisons : la difficulté à obtenir un spectre d'absorption sans posséder de cristal et la complexité des spectres d'émission liée à la multiplicité des sites d'accueil.

L'évolution des durées de vie en fonction de la concentration a été étudiée pour les trois composés. Les deux comportements successifs décrits dans la littérature lorsque la concentration augmente ont été retrouvés dans notre cas : un premier domaine où la durée de vie augmente en raison de la réabsorption du rayonnement et un deuxième où elle diminue fortement à cause des transferts résonnants vers des impuretés. De plus, une étude plus poussée a été menée dans le cas du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ et a permis de mettre en évidence que les durées de vie des niveaux Stark 5 et 7 du multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ étaient différentes.

Enfin, l'origine de la luminescence bleu-vert observée pour une excitation infrarouge de forte intensité a été attribuée pour les trois composés à deux phénomènes : émission d'impuretés d'erbium après absorption dans l'état excité et émission coopérative de l'ytterbium.

- Pour la première fois un effet laser a été obtenu avec un cristal de $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$. Le cristal $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$, Yb-LYB, a fait l'objet d'une étude plus poussée en vue d'applications laser. Nous avons tout d'abord réalisé la croissance de cristaux par la méthode de tirage type Czochralski. Différents cristaux ont été taillés, orientés et polis afin de sélectionner celui conduisant aux meilleures performances sur une cavité linéaire en régime continu. Cependant, il est apparu que la surface de ce matériau se dégrade au cours du temps par réaction avec l'atmosphère pour donner des carbonates de lithium. Pour palier à cela nous avons envisagé un traitement de surface par dépôt d'une couche mince de verre borosilicaté. Le cristal ainsi protégé a été soumis à une seconde série de tests selon trois régimes de fonctionnement laser : continu, déclenché et en blocage de modes. Les performances obtenues en régime continu avec un pompage classique (2W de puissance de sortie pour une puissance incidente de 7,4W) sont comparables à celles obtenues pour d'autres borates tels que le

GdCOB ou le BOYS. Néanmoins, la faible conductivité thermique de ce cristal est une limite à l'accession à de plus fortes puissances. Une accordabilité laser est obtenue sur près de 30nm avec une allure modulée induite par la forme du spectre d'émission. De bonnes performances ont été obtenues en régime déclenché. En effet une comparaison avec la littérature montre que nous avons obtenu de plus fortes énergies par impulsion ($140\mu\text{J}$ jusqu'à 700Hz) à des cadences plus élevées que pour des matériaux tel que le SYS ou le S-FAP. La largeur spectrale de 4nm du spectre laser indique que ce matériau peut servir à la génération et à l'amplification d'impulsions sub-picosecondes. Des impulsions de 355fs avec une puissance moyenne totale de 375mW ont été réalisées en blocage de mode, la forme modulée du spectre de gain limitant l'accession à de plus courtes impulsions. De la même manière que pour le fonctionnement en régime déclenché une largeur spectrale de 4nm a été observée. De bonnes performances laser ont donc été obtenues avec ce composé.

Plusieurs propositions peuvent être faites pour améliorer les performances laser du borate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$. Tout d'abord, la possibilité d'augmenter la section efficace de gain à 1040nm, en bénéficiant de la forte section efficace d'émission observée à cette longueur d'onde pour une polarisation selon l'axe principal Y. La découpe de plaquettes perpendiculairement à l'un des axes principaux X ou Z permettrait de réaliser ce type de tests. Une diminution de la différence de masse entre la terre rare constructrice de la matrice et le dopant peut être proposée pour améliorer la conductivité thermique de ce composé. Deux terres rares sont alors possibles : le gadolinium et le lutétium. Cependant, en raison du coût élevé de ce dernier, la croissance d'un cristal de $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}^{3+}$ semble plus justifiée. Une nouvelle croissance cristalline du borate comportant du lanthane peut être envisagée avec une concentration plus importante de ce dernier dans le bain de départ, afin de forcer son insertion. Le but de cette synthèse est d'introduire une part de désordre sur le site de la terre rare afin de modifier l'allure du spectre d'émission de l'ytterbium. Ceci a pour objectif final d'obtenir un spectre de gain moins modulé pour accéder à des impulsions de plus courte durée. De plus la qualité du traitement de surface par la méthode de la polarisation thermique mérite d'être approfondie, notamment au niveau de sa tenue dans le temps et sous flux laser de la couche passivante. Une étude de l'influence de celle-ci sur les performances laser peut être également envisagée. Enfin, la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du traitement ainsi que la caractérisation chimique et structurale de cette couche restent des champs libres d'investigation.

Références bibliographiques

- [1] V. Jubera, A. Garcia, J. P. Chaminade, F. Guillen, J. Sablayrolles and C. Fouassier, *J. Lumin.* **124** (2007) 10-14.

Annexes

Annexe 1

Calcul des probabilités de transition et des formes de bandes à partir du modèle quantique à simple coordonnée de configuration introduit par Struck et Fonger^[1]

Ce modèle prend en compte deux états : l'état fondamental u et l'état excité v comportant des niveaux vibrationnels respectivement n et m séparés par des énergies de phonons $\hbar\omega_u$ et $\hbar\omega_v$, et caractérisés par les fonctions d'ondes u_n et v_m . Ces états sont représentés par des paraboles décalées en ordonnée de $h\nu_{zp,vu}$, qui est l'énergie zéro-phonon (différence d'énergie entre les niveaux $n = 0$ et $m = 0$) et en abscisse de a_{uv} qui est le décalage de Franck – Condon (figure A1 – 1).

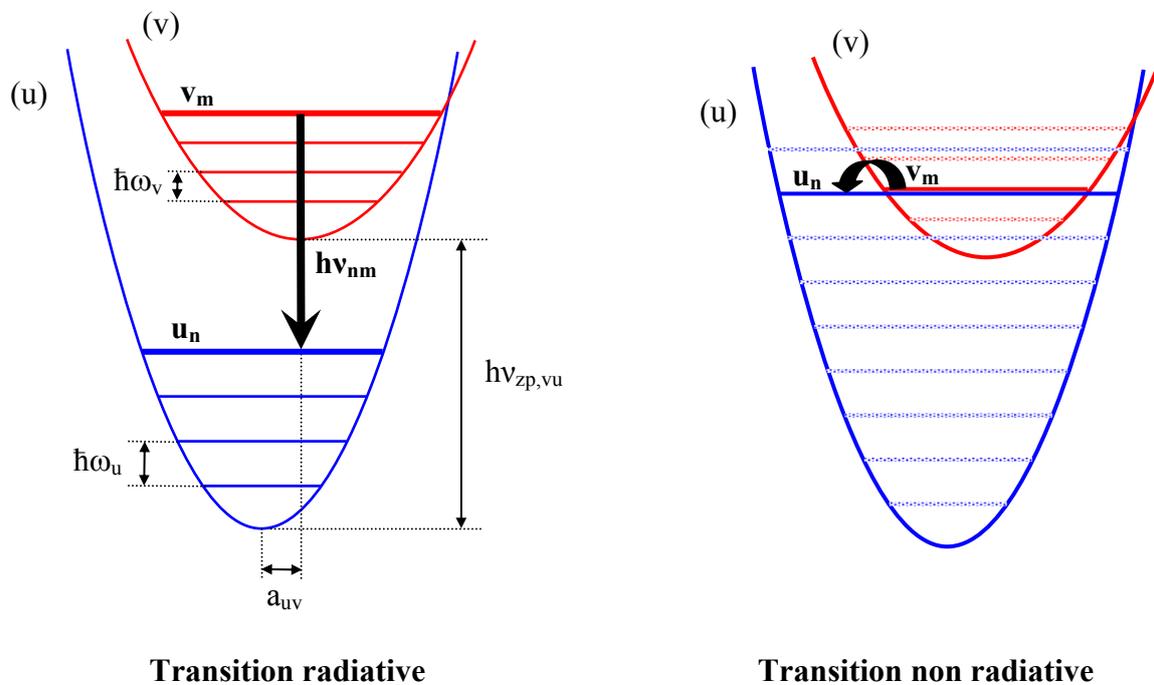


Figure A1 – 1 : Schéma d'une transition radiative et non radiative selon le modèle de Struck et Fonger^[1].

Le modèle fait intervenir l'approximation de Condon^[2] :

- les états vibrationnels initiaux sont en équilibre thermique,
- Les probabilités des transitions $v_m \rightarrow u_n$ sont proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les états u_n et v_m (facteur de Franck – Condon) :

$$\text{Eq. A1 – 1} \quad U_{nm}^2 = \langle u_n | v_m \rangle^2$$

Ainsi les fréquences de transitions radiatives R_{nm} et non radiatives N_{nm} depuis un niveau vibrationnel m vers un niveau n sont données par les relations suivantes :

$$\text{Eq. A1 – 2} \quad R_{nm} = R_{uv}(1-r_v)r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

$$\text{Eq. A1 – 3} \quad N_{nm} = N_{uv}(1-r_v)r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

Avec :

- $R_{uv}=1/\tau_0$ ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour une transition permise) avec τ_0 la durée de vie de l'état excité à basse température et N_{uv} ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$) ; des constantes déduites de la partie électronique de l'intégrale de transition,
- $r_v = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_v}{kT}\right)$ le facteur de Boltzmann. $(1-r_v)r_v^m$ représente la distribution thermique de la population du niveau vibrationnel m .

Les équations de conservation de l'énergie sont :

$$\text{Eq. A1 – 4} \quad h\nu_{zp,vu} + m\hbar\omega_v - n\hbar\omega_u + h\nu_{nm} = 0 \text{ pour une transition radiative}$$

$$\text{Eq. A1 – 5} \quad h\nu_{zp,vu} + m\hbar\omega_v - n\hbar\omega_u = 0 \text{ pour une transition non radiative}$$

L'énergie $h\nu_{nm}$ de la transition radiative est positive pour une absorption et négative pour une émission.

La sommation de l'équation A1 – 2 sur tous les niveaux n et m permet d'exprimer la transition radiative (W_R) totale :

$$\text{Eq. A1 - 6} \quad W_R = \sum_{n=0, m=0}^{\infty} R_{nm} = \sum_{n=0, m=0}^{\infty} R_{uv} (1-r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2 = R_{uv}$$

$$\text{car } \sum_{n=0, m=0}^{\infty} (1-r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2 = 1$$

En effet, la contribution thermique sur l'ensemble des niveaux m de v_m est égale à 1, c'est-à-dire que la transition radiative totale a une probabilité de 100%.

Dans le cas d'une transition non radiative, les niveaux n et m doivent être résonnants (figure A1 – 1). Ces deux indices sont donc liés et la sommation n'a lieu que sur l'un des deux. La transition non radiative totale (W_{NR}) est donnée par la relation :

$$\text{Eq. A1 - 7} \quad W_{NR} = \sum_{m=0}^{\infty} N_{nm} = \sum_{m=0}^{\infty} N_{uv} (1-r_v) r_v^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

Il apparaît alors que la transition radiative totale est indépendante de la température alors que la transition non radiative totale augmente avec celle-ci.

Le rendement de l'émission est défini par la relation :

$$\text{Eq. A1 - 8} \quad \eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}}$$

Lorsque la température augmente, la probabilité des transitions non radiatives augmente provoquant une diminution du rendement. Ceci est observé expérimentalement par une extinction de la luminescence et une diminution de la durée de vie du niveau excité.

Les intégrales de recouvrement $\langle u_n | v_m \rangle$ sont calculées par les formules itératives de Manneback^[3]. Ces formules font intervenir deux paramètres : a_{uv} (le décalage de Franck – Condon) et θ , l'angle de Manneback tel que $\tan^2 \theta = \hbar\omega_v / \hbar\omega_u$.

Pour faciliter le calcul, un nouveau nombre quantique est introduit : P_U , exprimé par la différence $n - (\hbar\omega_v / \hbar\omega_u) m$ pour une transition de l'état excité vers l'état fondamental. Cependant, la réorganisation de la liaison dans l'état excité conduit à des énergies de phonons différentes entre les états fondamental et excité, donc la valeur $\hbar\omega_v / \hbar\omega_u$ n'est pas

nécessairement un nombre entier. Ainsi P_U est une approximation de la différence $n - (\hbar\omega_v/\hbar\omega_u)m$, et est donné par la relation :

$$\text{Eq. A1 - 9} \quad P_U = n - i_m \quad \text{et} \quad i_m = (\hbar\omega_v/\hbar\omega_u)m + f_m \quad \text{avec} \quad 0 \leq f_m < 1$$

i_m est donc le plus petit entier supérieur ou égal à $(\hbar\omega_v/\hbar\omega_u)m$. L'équation A1 - 1 devient alors :

$$\text{Eq. A1 - 10} \quad U_{P_U, m}^2 = (1 - f_m) \langle u_{P_U + i_m} | v_m \rangle^2 + f_m \langle u_{P_U + i_m - 1} | v_m \rangle^2$$

Ainsi lorsque les énergies de phonons entre l'état fondamental et excité sont différentes, le facteur de Franck - Condon pour une transition en émission entre deux états v_m et u_n est donnée par le barycentre des facteurs de Franck - Condon des transitions $(v_m \rightarrow u_n)$ et $(v_m \rightarrow u_{n+1})$. La probabilité de transition pour un P_U donné suit la relation :

$$\text{Eq. A1 - 11} \quad U_{P_U} = \sum_{m=m_0}^{\infty} (1 - r_v) r_v^m U_{P_U, m}^2$$

avec $m_0 = 0$ si $P_U \geq 0$

et $m_0 =$ le plus petit m tel que $P_U + i_m = 0$ si $P_U < 0$

L'introduction de l'équation A1 - 11 dans l'équation représentative de la transition radiative totale (équation A1 - 6) donne :

$$\text{Eq. A1 - 12} \quad W_R = \sum_{P_U, m} R_{uv} (1 - r_v) r_v^m U_{P_U}^2 = \sum_{P_U=-\infty}^{+\infty} R_{uv} U_{P_U} = R_{uv}$$

$$\text{car} \quad \sum_{P_U=-\infty}^{+\infty} U_{P_U} = 1$$

L'équation de conservation de l'énergie devient :

$$\text{Eq. A1 - 13} \quad h\nu_{zp, vu} - P_U \hbar\omega_u + h\nu_{P_U} = 0$$

Comme précédemment, l'énergie $h\nu_{P_U}$ de la transition radiative est positive pour une absorption et négative pour une émission. La probabilité d'une transition radiative d'énergie $h\nu_{P_U}$ est donnée par la valeur de U_{P_U} correspondante. La distribution de U_{P_U} en fonction des valeurs de P_U donne donc la forme de la bande normalisée à une température donnée.

Dans le cas d'une transition non radiative, l'équation A1 – 7 devient :

$$\text{Eq. A1 – 13} \quad W_{NR} = \sum_{m=m_0}^{\infty} N_{uv} (1-r_v) r_v^m U_{P_U}^2 = N_{uv} U_{P_U}$$

Cette équation est définie pour une seule valeur de P_U correspondant aux états u_n et v_m résonnants. Cette valeur est obtenue en résolvant la nouvelle équation de conservation de l'énergie :

$$\text{Eq. A1 – 14} \quad h\nu_{z_p, v_u} - P_U \hbar \omega_u = 0 \quad \text{soit} \quad P_U = \frac{h\nu_{z_p, v_u}}{\hbar \omega_u}$$

Le même développement peut être effectué pour le calcul des bandes d'excitation en inversant les indexes u, v et n, m . Un nouveau nombre quantique est alors défini, P_V qui est une approximation de $m - (\hbar \omega_u / \hbar \omega_v) n$.

Les calculs ont été réalisés sur ordinateur à partir de programmes rédigés lors de la thèse d'état du Dr. A. Garcia^[4].

Annexe 2

Réalisation d'un montage expérimental de spectroscopie résolue dans le temps

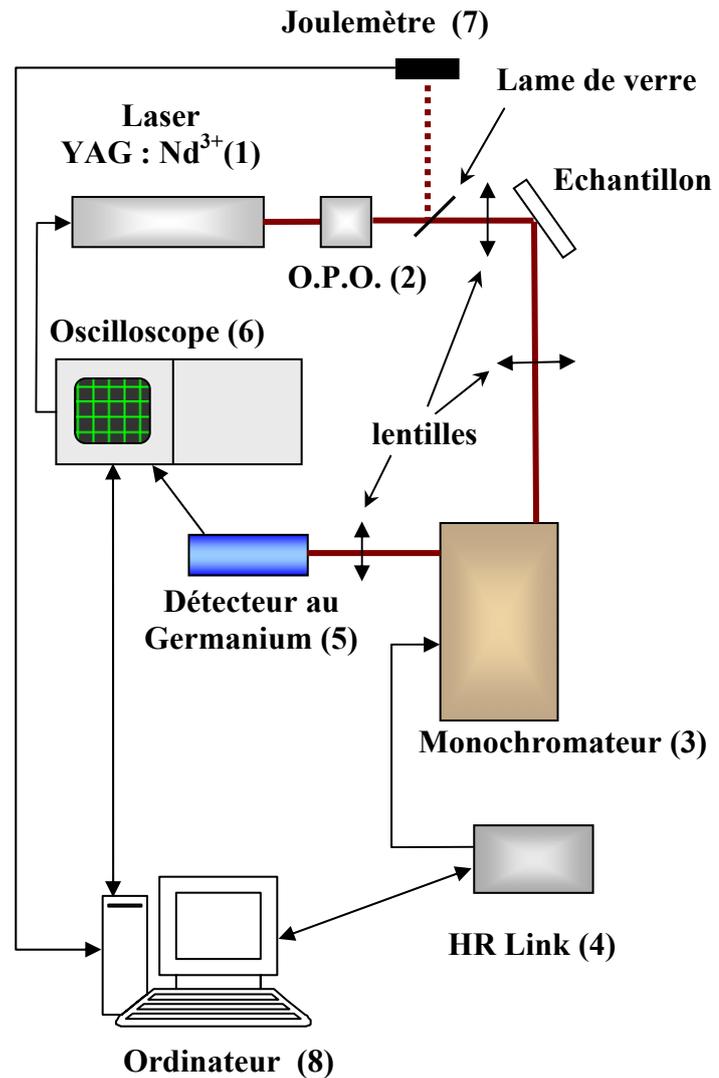
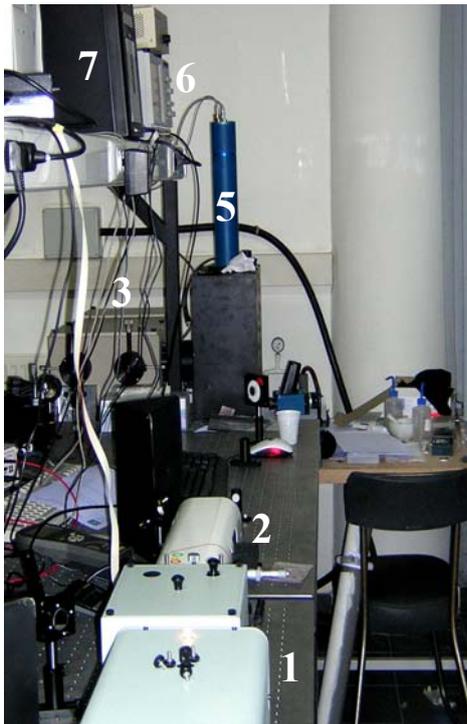
- Objectif :

L'objectif de la manipulation est de mesurer l'évolution des spectres d'émission dans l'infrarouge au cours du temps, dans le but de voir si, dans le cas de composés comportant plusieurs sites d'insertion de la terre rare, les transitions propres à un type d'ytterbium peuvent être identifiées. L'idée de la réalisation d'un tel montage est venue par la possibilité de récupérer des appareillages issus d'anciennes manipulations, et notamment un monochromateur HR640 (Jobin Yvon) possédant une grande focale (64cm) qui permet d'obtenir une bonne résolution spectrale.

- Principe de la manipulation :

La mesure est réalisée par l'enregistrement successif des déclins de fluorescence pour chaque longueur d'onde. Une grande partie du montage est automatisée (déclenchement de l'excitation, enregistrement de la mesure et déplacement du monochromateur) et est pilotée par un ordinateur à l'aide d'un programme écrit sous LabView. L'écriture de ce programme a été réalisée à l'ICMCB par Mr. R. Decourt. Le programme récupère les données et les stocke dans un fichier. L'utilisateur peut ensuite, à la fin de la mesure, enregistrer au format ASCII le spectre d'émission à un temps t après l'impulsion d'excitation ou le déclin de la fluorescence à la longueur d'onde choisie.

• Montage :



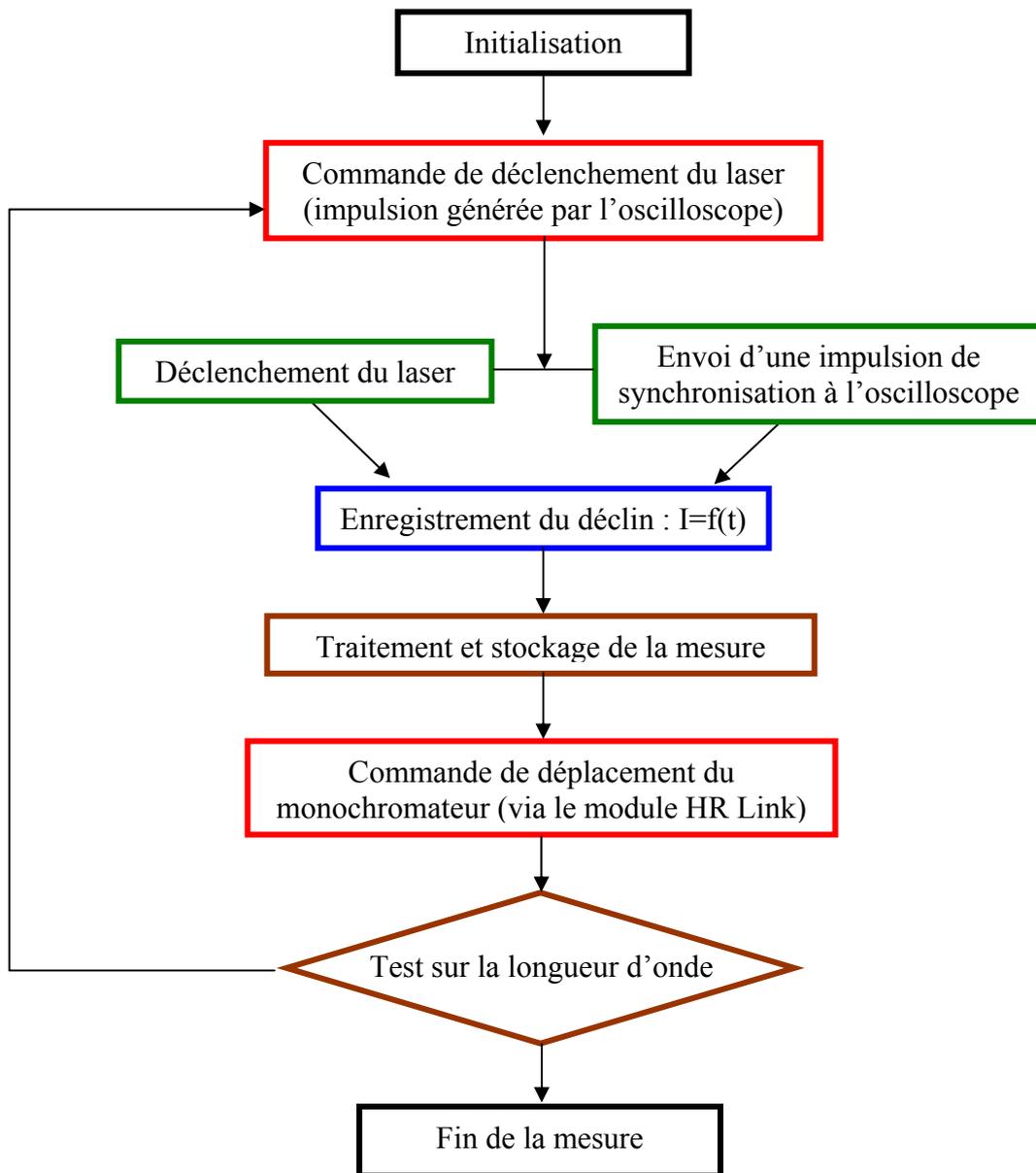
Appareillage :

- (1) Laser YAG : Nd³⁺ 10Hz, Contium – Surlite. Le faisceau laser est triplé en longueur d'onde et délivre des impulsions de 15ns à 355nm,
- (2) O.P.O. (Oscillateur paramétrique optique) S/H 355, GWU Lasertechnik. Permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon,
- (3) Monochromateur HR 640, Horiba Jobin Yvon. Trois réseaux sont disponibles : ultraviolet, visible et infrarouge,
- (4) HR Link, Horiba Jobin Yvon. Boîtier d'interface entre l'ordinateur et le monochromateur,
- (5) Détecteur à cellule de germanium (temps de réponse 1µs), 403 HS Applied Detector Company,
- (6) Oscilloscope Waverunner LT342 LeCroy,
- (7) Joulemètre Solo PE, Gentec EO,

(8) Ordinateur équipé d'une carte d'acquisition IEEE.

L'ajout d'un polariseur après l'échantillon permet d'effectuer des spectres suivant les directions principales optiques sur un cristal. Le polariseur est alors orienté dans le même sens que la polarisation du faisceau exciteur (horizontalement).

- Organigramme des actions :



— et — actions réalisées par l'ordinateur. En rouge : attente d'une réponse

— actions réalisées par le laser d'excitation

— actions réalisées par l'oscilloscope

- Traitement du signal :

Le laser fonctionnant au coup par coup, les cristaux non linéaires du laser et de l'O.P.O. ne sont pas en équilibre thermique. Ceci a pour conséquence d'induire une fluctuation de l'énergie contenue dans les impulsions. Une correction en fonction de l'énergie de celles-ci a donc été envisagée. Une partie (5%) du faisceau excitateur est prélevée à l'aide d'une lame de verre et son énergie mesurée par un joulemètre. Les valeurs correspondant à la fin du déclin doivent être à zéro avant de diviser la mesure par l'énergie de l'impulsion. Ainsi la valeur du dernier point de la mesure est retranchée à tout le déclin. L'enregistrement est ensuite divisé par la valeur mesurée par le joulemètre.

- Caractéristiques générales :

- (i) Source d'excitation :

L'excitation est réalisée par une impulsion laser d'une durée de 15ns. La longueur d'onde est accordable sur un domaine allant de 420nm à 680nm pour l'onde signal et de 730nm à 2300nm pour l'onde complémentaire (ou « idler »), l'ajout d'un miroir dichroïque permettant de sélectionner l'une ou l'autre en tant que source d'excitation.

- (ii) Monochromateur :

Trois réseaux peuvent être adaptés sur le monochromateur suivant le domaine spectral mesuré : l'ultraviolet ($2400 \text{ traits.mm}^{-1}$), le visible ($1200 \text{ traits.mm}^{-1}$) ou l'infrarouge ($600 \text{ traits.mm}^{-1}$). Les fentes d'entrée et de sortie peuvent être réglées en hauteur (par pas : 1, 2, 5, 10 ou 20mm) et en largeur (continûment de 0 à 3mm et graduée par pas de $5\mu\text{m}$). La bande passante à mi-hauteur sur la raie du mercure à basse pression à 546nm est de 0,016nm avec un réseau de $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$ (fentes : 2mm x $10\mu\text{m}$).

- (iii) Corrections

Les déclins mesurés sont corrigés par la fonction de réponse de l'appareillage. Celle-ci varie suivant la longueur d'onde mesurée et la polarisation du rayonnement. La correction étant automatique, l'utilisateur sélectionne en début de manipulation le fichier de correction correspondant à ses mesures. Ces fichiers ont été calculés après calibration avec une lampe « blanche » étalon de tungstène halogène.

- Amélioration du rapport signal sur bruit

Il est apparu lors des premières mesures qu'un faible rapport signal sur bruit était obtenu. Ceci était dû aux fluctuations de l'intensité de la source d'excitation. Une nette amélioration a été apportée par l'ajout du joulemètre et la correction de la mesure par l'intensité du faisceau. Cependant les spectres obtenus restant bruités, une série de test a été menée pour déterminer la cause de ces fluctuations. Ainsi plusieurs paramètres ont été testés :

- l'influence de l'ouverture des fentes,
- le niveau de déclenchement du joulemètre,
- la lumière ambiante,
- le faisceau de mesure de la puissance.

La mesure a été réalisée sur 280 points à longueur d'onde fixée. Le résultat est le même quelque soit le paramètre testé et donne un rapport écart type des valeurs sur la moyenne de celles-ci de 3%. Ainsi, quelque soit l'intensité du signal détecté, le niveau de bruit est proportionnel à celle-ci et n'est donc pas constant. Ceci reste un problème car les spectres apparaissent avec peu de bruit apparent là où l'intensité est faible, mais beaucoup (à raison de 3%) lorsque l'intensité est forte. L'origine de ce bruit est probablement des fluctuations spatiales de l'intensité à cause de la non thermalisation des cristaux non linéaires. Cependant, le fait que ce bruit reste un bruit « blanc », c'est-à-dire continu dans le temps, nous permet d'envisager une amélioration en modifiant le programme pour permettre d'effectuer une moyenne sur plusieurs mesures. Le nombre de passages pourra être sélectionné par l'utilisateur. L'amélioration du rapport signal sur bruit suit une loi en \sqrt{n} , n étant le nombre de mesures ; 10 mesures permettraient donc de passer en dessous de 1% de bruit.

- Perspectives :

(i) Dérive en longueur d'onde du réseau :

Une dérive en longueurs d'onde peut parfois être observée, c'est-à-dire que la dispersion par le réseau n'est pas parfaitement linéaire. Il peut donc y avoir un décalage en longueurs d'onde entre la position du monochromateur et la valeur réelle. L'évaluation de cette dérive peut être réalisée par calibration sur les raies d'émission d'une lampe à mercure.

(ii) Ajout d'un photomultiplicateur :

Le monochromateur peut être équipé de réseaux dans l'UV et le visible, de plus, il comporte deux possibilités de sortie pour la détection. L'une d'elle étant prise pour la détection dans l'infrarouge, il est envisageable de fixer un photomultiplicateur sur l'autre pour détecter une émission dans l'ultraviolet ou le visible.

(iii) Réglage de l'intensité d'excitation

Le réglage de l'intensité d'excitation peut être réalisé en ajoutant sur le trajet du faisceau un polariseur. En effet, le faisceau laser étant polarisé, la rotation du polariseur permet un réglage continu de l'intensité avec une atténuation nulle pour une orientation selon la polarisation du laser et une extinction pour une polarisation à 90° .

(iv) Mesure en température

La configuration utilisée permet de placer l'échantillon dans un cryostat à azote ou hélium liquide pour effectuer des mesures à basse température.

Annexe 3

Calcul des sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée

1 Section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption est calculée à partir du spectre d'absorption expérimental. Celui-ci est enregistré sur un spectrophotomètre à double faisceau qui renvoie la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde. Cette valeur est reliée aux intensités de référence (I_0) et transmise par l'échantillon (I) selon la relation suivante :

$$\text{Eq. A3 - 1} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-DO} = \exp(-\alpha \ell)$$

avec : - α (cm^{-1}) le coefficient d'absorption
 - ℓ (cm) la longueur de l'échantillon.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés selon les trois axes optiques principaux en plaçant un polariseur avant le cristal tel que la polarisation de la lumière incidente corresponde à une des directions principales. La section efficace d'absorption, pour une polarisation P, est donnée par le rapport du coefficient d'absorption sur la concentration en ions ytterbium (N), qui peut être exprimé en fonction de la densité optique selon la relation :

$$\text{Eq. A3 - 2} \quad \boxed{\sigma_{a,P}(\lambda) = \frac{\alpha}{N} = \frac{2,3DO}{N\ell}}$$

2 Section efficace d'émission stimulée : méthode de réciprocité

Ce calcul est basé sur les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein, pour des transitions entre un niveau fondamental i (de dégénérescence g_i) et un niveau excité j (de dégénérescence g_j)^[5] :

$$\text{Eq. A3 - 3} \quad g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \quad \text{et} \quad A_{ji} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} n_p^3 B_{ji}$$

avec :

- B_{ij} , B_{ji} et A_{ji} , les coefficients d'Einstein pour l'absorption, l'émission stimulée et l'émission spontanée^[6],
- h (J.s) la constante de Planck,
- ν (s^{-1}) la fréquence de la radiation,
- c ($m.s^{-1}$) la célérité de la lumière dans le vide,
- n_p , l'indice de réfraction du milieu selon un axe optique principal P.

La section efficace d'absorption entre les deux niveaux i et j et pour une polarisation P ($\sigma_{ij,P}$) est exprimée en fonction du profil normalisé de la transition $g(\nu)$ par la relation suivante^[7] :

$$\text{Eq. A3 - 4} \quad \sigma_{ij,P}(\nu) = B_{ij} \frac{n_p}{c} h\nu g(\nu)$$

De la même manière, la section efficace d'émission stimulée est donnée par la relation suivante :

$$\text{Eq. A3 - 5} \quad \sigma_{ji,P}(\nu) = B_{ji} \frac{n_p}{c} h\nu g(\nu)$$

A partir de l'équation A3 - 3 et des équations A3 - 4 et A3 - 5 la relation suivante entre les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée est la suivante :

$$\text{Eq. A3 - 6} \quad g_i \sigma_{ij,P}(\nu) = g_j \sigma_{ji,P}(\nu)$$

Les fractions de population des niveaux i et j , respectivement f_i et f_j , suivent une distribution de Boltzmann :

$$\text{Eq. A3 - 7} \quad \left\{ \begin{array}{l} f_i = g_i \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z_f} \\ f_j = g_j \frac{\exp\left(-\frac{E_j - E_{ZP}}{kT}\right)}{Z_e} \end{array} \right.$$

avec E_{ZP} l'énergie de la transition zéro – phonon et Z_f et Z_e les fonctions de partition des niveaux fondamental et excité définies par les relations suivantes :

$$\text{Eq. A3 - 8} \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_f = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \\ Z_e = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j - E_{ZP}}{kT}\right) \end{array} \right.$$

Les sections efficaces d'absorption (σ_a) et d'émission (σ_e) des deux niveaux sont données par les relations suivantes :

$$\text{Eq. A3 - 9} \quad \sigma_{a,P}(\nu) = \sum_{i,j} f_i \sigma_{ij,P}(\nu) \approx f_i \sigma_{ij,P}(\nu) \quad \text{et} \quad \sigma_{e,P}(\nu) = \sum_{i,j} f_j \sigma_{ji,P}(\nu) \approx f_j \sigma_{ji,P}(\nu)$$

Les approximations sont justifiées par le fait qu'il s'agit de raies fines d'absorption et d'émission et donc que seuls les niveaux i et j tels que $E_j - E_i = h\nu$ participent à la transition de fréquence ν . Ainsi en exprimant le rapport entre les deux expressions de l'équation A2 – 7 et en tenant compte de l'équation A2 – 4, il vient :

$$\text{Eq. A3 - 10} \quad \frac{\sigma_{e,P}(\nu)}{\sigma_{a,P}(\nu)} = \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(-\frac{E_j - E_i - E_{ZP}}{kT}\right) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{\sigma_{e,P}(\nu)}{\sigma_{a,P}(\nu)} = \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left(-\frac{h\nu - E_{ZP}}{kT}\right)}$$

3 Durée de vie

Cette méthode est également dérivée des calculs effectués par D.E. McCumber^[5] qui introduit la fonction $f_{ji,P}(\nu)$ telle que $f_{ji,P}(\nu)d\Omega$ représente l'intensité d'émission moyenne en nombre de photons par seconde et par unité d'intervalle de fréquence, de la transition de l'état j vers l'état i sur l'angle solide $d\Omega$ et pour une polarisation P . La durée de vie est exprimée par la somme pour chaque polarisation P de l'onde de l'intégrale de $f_{ji}(\nu)d\Omega$, soit :

$$\text{Eq. A3 - 11} \quad A_{ji} = \frac{1}{\tau_{ji}} = \sum_P \int_{4\pi} d\Omega \int_0^{+\infty} f_{ji,P}(\nu) d\nu$$

On opère alors à un changement de variable se rapprochant de celui introduit par P.F.Moulton^[8] avec une fonction plus proche de la mesure $h_{ji,P}(\lambda)$ qui est l'intensité d'émission en nombre de photons par seconde et par unité d'intervalle de longueur d'onde telle que :

$$\text{Eq. A3 - 12} \quad h_{ji,P}(\lambda)d\lambda = f_{ji,P}(\nu)d\nu \quad \text{et} \quad \frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}$$

Par commodité, nous prendrons la valeur absolue du rapport $d\nu/d\lambda$ car par la suite les intégrations sont réalisées sur les longueurs d'onde croissantes. Le rapport entre les deux fonctions devient :

$$\text{Eq. A3 - 13} \quad f_{ji,P}(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} h_{ji,P}(\lambda)$$

Ce qui donne pour la durée de vie :

$$\text{Eq. A3 - 14} \quad A_{ji} = \frac{1}{\tau_{ji}} = \sum_P \int_{4\pi} d\Omega \int_0^{+\infty} h_{ji,P}(\lambda) d\lambda$$

La sommation est effectuée pour les deux polarisations principales de l'onde situées dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. D'autre part, la valeur moyenne de

l'intensité de $h_{ji,p}(\lambda)$ selon toutes les polarisations est notée : $h_{ji}(\lambda)$. Cette fonction correspond à la mesure de l'intensité sur poudre. Pour une mesure effectuée selon les axes principaux, la moyenne des trois intensités mesurées selon les trois axes principaux doit être prise. L'équation A3 – 14 devient :

$$\text{Eq. A3 – 15} \quad A_{ji} = \frac{1}{\tau_{ji}} = 2 \times 4\pi \int_0^{+\infty} h_{ji}(\lambda) d\lambda$$

L'expression du bilan des populations de l'état excité et fondamental à partir des équations de population a permis à D.E. McCumber^[5] d'établir la relation suivante pour la section efficace d'émission :

$$\text{Eq. A3 – 16} \quad \sigma_e(\nu) = \frac{c^2}{\nu^2 n^2} f(\nu) \quad \text{soit} \quad \sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{cn^2} h(\lambda)$$

avec $f(\nu)$ et $h(\lambda)$ la somme des intensités $f_{ji}(\nu)$ et $h_{ji}(\lambda)$ sur toutes les transitions $j \rightarrow i$. Ainsi l'équation A3 – 15 devient :

$$\text{Eq. A3 – 17} \quad \frac{1}{\tau} = 8\pi cn^2 \int_0^{+\infty} \frac{\sigma_e(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \approx \frac{8\pi cn^2}{\bar{\lambda}^4} \int_0^{+\infty} \sigma_e(\lambda) d\lambda$$

L'approximation est réalisée en considérant que $\sigma_e(\lambda)$ varie plus vite que λ^4 . La valeur $\bar{\lambda}^4$ représente la longueur d'onde moyenne du spectre d'émission. De plus, l'évolution des termes de la relation de réciprocité à « haute température » est la suivante :

$$\text{Eq. A3 – 18} \quad Z_f \rightarrow G_f, \quad Z_e \rightarrow G_e \quad \text{et} \quad \exp\left(-\frac{h\nu - E_{ZL}}{kT}\right) \rightarrow 1$$

avec G_f et G_e la dégénérescence des niveaux ${}^2F_{7/2}$ (=8) et ${}^2F_{5/2}$ (=6) respectivement. L'expression de la durée de vie devient donc en remplaçant la valeur de $\sigma_e(\lambda)$ par l'équation A3 – 10 et en appliquant les relations de l'équation A3 – 18 :

$$\text{Eq. A3 – 19} \quad \boxed{\frac{1}{\tau} = \frac{G_f}{G_e} \frac{8\pi cn^2}{\bar{\lambda}^4} \int_0^{+\infty} \sigma_a(\lambda) d\lambda}$$

4 Section efficace d'émission stimulée : méthode de Füchtbauer – Ladenburg

La section efficace d'émission stimulée peut être calculée à partir du spectre d'émission. Cependant la collecte d'une partie de l'angle solide de la fluorescence par l'appareillage nous conduit à introduire une nouvelle fonction $H(\lambda) = h(\lambda)/K$ avec K une constante. Afin d'éliminer ce terme, on divise l'équation A3 – 16 par l'équation A3 – 15 membre à membre, ce qui donne :

$$\text{Eq. A3 – 20} \quad \sigma_e(\lambda)\tau = \frac{\lambda^4}{8\pi cn^2} \frac{H(\lambda)}{\int_0^{+\infty} H(\lambda)d\lambda} \quad \text{soit} \quad \boxed{\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi cn^2\tau} \frac{H(\lambda)}{\int_0^{+\infty} H(\lambda)d\lambda}}$$

Annexe 4

Modélisation de l'effet laser continu

Considérons une cavité laser comportant un milieu amplificateur compris entre deux miroirs, pompé optiquement à la longueur d'onde λ_p et émettant à la longueur d'onde laser λ_L (figure A4 – 1).

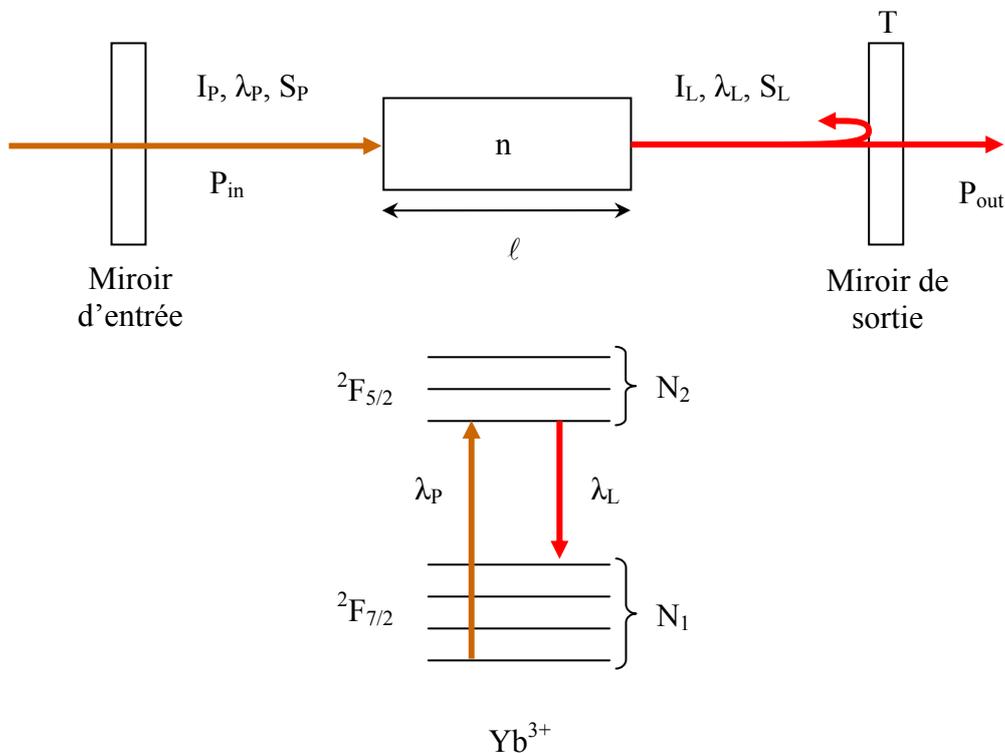


Figure A4 – 1 : Schéma du fonctionnement laser pris en compte dans la modélisation.

avec :

- $N = N_1 + N_2$, N_1 et N_2 (ions.cm⁻³) représentent respectivement la population totale, celle dans le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ et dans le niveau excité $^2F_{5/2}$ des ions ytterbium,
- σ_a^p , σ_e^p , σ_a^L et σ_e^L (cm²) les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée aux longueurs d'onde de pompe et d'émission laser,

- τ (s) la durée de vie de l'état excité,
- ℓ (mm) la longueur du cristal
- g (cm^{-1}) le gain linéique,
- η un coefficient correctif, correspondant au pourcentage de photons traversant le cristal qui sont absorbés,
- S_P et S_L (cm^2), λ_P et λ_L (nm) respectivement les sections droites et longueurs d'onde de pompe et d'émission laser,
- I_P et I_L ($\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) les intensités intra-cavité de pompe et laser.
- T les pertes induites par la transmission du miroir de sortie, L , celles non récupérables (dues par exemple aux défauts du cristal) et δ les pertes totales.

Le calcul est basé sur le développement de deux expressions : la conservation de l'énergie (exprimée sous la forme du gain) traduite par l'équation A4 – 1 et la relation entre puissance incidente (P_{in} , avant le cristal) et puissance de sortie (P_{out}) donnée par l'équation A4 – 2.

$$\text{Eq. A4 – 1} \quad 2g\ell = \delta \quad \text{avec} \quad \delta = L - \ln(1-T)$$

$$\text{Eq. A4 – 2} \quad P_{out} = \pi_s (P_{in} - P_{th})$$

avec π_s la pente laser (s pour « slope ») et P_{th} (W) la puissance au seuil laser (th pour « threshold »).

Ces deux expressions sont développées en les exprimant en fonction de I_L et I_P . Intéressons nous en premier lieu à l'équation A4 – 1. L'expression du gain en fonction de paramètres spectroscopiques est réalisée en reprenant l'équation de population du niveau $^2F_{5/2}$. Celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\text{Eq. A3 – 3} \quad \frac{dN_2}{dt} = (\sigma_a^P N_1 - \sigma_e^P N_2) I_P - (\sigma_e^L N_2 - \sigma_a^L N_1) I_L - \frac{N_2}{\tau}$$

Le taux d'inversion $\beta = N_2/N$, peut être exprimé en fonction de I_P et I_L à partir de l'équation A4 – 3 écrite en régime stationnaire, c'est-à-dire $dN_2/dt = 0$.

$$\text{Eq. A4 - 4} \quad \beta = \frac{\tau(\sigma_a^P I_P + \sigma_a^L I_L)}{I_P/I_{Psat} + I_L/I_{Lsat} + 1}$$

avec

$$\text{Eq. A4 - 5} \quad I_{Psat} = \frac{1}{\tau(\sigma_a^P + \sigma_e^P)} \quad \text{et} \quad I_{Lsat} = \frac{1}{\tau(\sigma_a^L + \sigma_e^L)}$$

Ces paramètres sont représentatifs des intensités de saturation de pompe et laser respectivement. Elles sont exprimées ici en nombre de photons par seconde et par unité de surface ($\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). I_{Psat} traduit la facilité à dépeupler le niveau fondamental au profit du niveau excité. I_{Lsat} exprime de la même manière la saturation laser.

Le gain linéique suit la relation suivante :

$$\text{Eq. A4 - 6} \quad g = \sigma_e^L N_2 - \sigma_a^L N_1 \quad \text{soit} \quad g = N(\beta\sigma_e^L - (1-\beta)\sigma_a^L)$$

En combinant les équations A4 - 4 et A4 - 6 on obtient :

$$\text{Eq. A4 - 7} \quad g = \sigma_a^L N \frac{I_P/I_{min} - 1}{I_P/I_{Psat} + I_L/I_{Lsat} + 1} \quad \text{avec} \quad I_{min} = \frac{1}{\tau\left(\sigma_a^P \frac{\sigma_e^L}{\sigma_a^L} - \sigma_e^P\right)}$$

Remarque : $I_P = I_{min}$ lorsque $g = 0$. C'est l'intensité de seuil sans perte. En combinant les équations A4 - 1 et A4 - 7, la relation suivante est obtenue :

$$\text{Eq. A4 - 8} \quad \frac{I_P/I_{min} - 1}{I_P/I_{Psat} + I_L/I_{Lsat} + 1} = \frac{\delta}{2\sigma_a^L N \ell} = L_N$$

L'équation A4 - 8 peut être remise en forme pour exprimer I_L en fonction de I_P , notre but de départ.

$$\text{Eq. A4 - 9} \quad \frac{L_N}{I_{Lsat}} I_L = \left(\frac{1}{I_{min}} - \frac{L_N}{I_{Psat}} \right) I_P - (1 + L_N)$$

Intéressons nous maintenant à l'équation A4 – 2. La puissance de sortie est donnée par la relation suivante :

$$\text{Eq. A4 – 10} \quad P_{out} = S_L h \nu_L \frac{T}{2-T} I_L \quad \text{avec} \quad \nu_L = \frac{c}{\lambda_L}$$

La puissance incidente est donnée par l'équation suivante^[9] :

$$\text{Eq. A4 – 11} \quad P_{in} = S_P h \nu_P \frac{\sigma_a^L N \ell}{\eta} \frac{I_{Lsat}}{I_{min}} I_P$$

L'expression des relations A4 – 10 et A4 – 11 dans l'équation A4 – 2 donne :

$$\text{Eq. A4 – 12} \quad S_L h \nu_L \frac{T}{2-T} I_L = \pi_s \left(S_P h \nu_P \frac{\sigma_a^L N \ell}{\eta} \frac{I_{Lsat}}{I_{min}} I_P - P_{th} \right)$$

L'équation A4 – 12 peut être remise en forme pour exprimer I_L en fonction de I_P de la manière suivante :

$$\text{Eq. A4 – 13} \quad \frac{L_N}{I_{Lsat}} I_L = \frac{1}{S_L h \nu_L} \frac{2-T}{T} \pi_s L_N \left(S_P h \nu_P \frac{\sigma_a^L N \ell}{\eta} \frac{1}{I_{min}} I_P - \frac{P_{th}}{I_{Lsat}} \right)$$

En identifiant membre à membre les équations A4 – 9 et A4 – 13 un système de deux équations à deux inconnues (π_s et P_{th}) est obtenu. La résolution de ce système mène enfin à la relation suivante :

$$\text{Eq. A4 – 14} \quad \begin{cases} \pi_s = \frac{S_L}{S_P} \frac{T}{2-T} \frac{\nu_L}{\nu_P} \eta \left(\frac{2}{\delta} - \frac{I_{min}}{N \ell \sigma_a^L I_{Psat}} \right) \\ P_{th} = \frac{S_P h \nu_P I_{Lsat}}{\eta} \left(\frac{2 \ell N \sigma_a^L}{\delta} + 1 \right) \left[\frac{2}{\delta} - \frac{I_{min}}{N \ell \sigma_a^L I_{Psat}} \right]^{-1} \end{cases}$$

Annexe 5

Glossaire

Absorbant saturable :

Un absorbant saturable est un composé comportant une absorption non linéaire en fonction de l'intensité du faisceau incident. Lorsque l'intensité est faible, le composant absorbe le faisceau laser, lorsqu'elle est importante, ce composant devient transparent. Ainsi seules les impulsions de forte intensité pourront être amplifiées par le matériau laser. L'absorbant saturable utilisé dans notre cas est un « SESAM » (pour Semiconductor Saturable Absorber Mirror).

Accordabilité laser :

Ce terme désigne la possibilité de choisir et de modifier la longueur d'onde du laser. L'accordabilité laser est généralement représentée par la puissance laser (obtenue en régime continu) en fonction de la longueur d'onde (sélectionnée par exemple par un prisme présent dans la cavité). La courbe d'accordabilité obtenue suit l'allure de la courbe de gain laser du matériau en fonction de la longueur d'onde. Il faut noter que cette mesure est fortement dépendante des pertes de la cavité et donc de la transmission du miroir de sortie.

Cellule de Pockels :

L'effet Pockels est l'apparition d'une biréfringence dans un milieu créée par un champ électrique statique ou variable. Cet effet est utilisé dans les cellules de Pockels. Dans notre cas, l'introduction d'une différence de marche d'un quart de longueur d'onde ou d'une demie longueur d'onde, permet de contrôler la polarisation du faisceau laser.

Blocage de mode passif/actif :

Le blocage de mode passif peut être obtenu de deux manières :

- en ajoutant un absorbant saturable,
- en bénéficiant de la non linéarité de l'indice de réfraction induite par l'intensité du champ électrique (lors du passage d'une impulsion en blocage de modes) qui crée un effet de lentille (effet Kerr).

Le blocage de modes actif, est obtenu par l'ajout d'un composant actif introduisant des pertes dans la cavité avec une période correspondant au temps mis par la lumière pour faire un aller-retour dans la cavité. Ce composant peut être un obturateur (« shutter »), un modulateur acousto-optique.

Energie zéro-phonon :

Il s'agit de l'énergie correspondant à la transition zéro – phonon entre les niveaux excité ${}^2F_{5/2}$ et fondamental ${}^2F_{7/2}$.

Fonctions de partition de l'état fondamental (Z_f) et excité (Z_e):

Ces fonctions sont utilisées lors de la normalisation du facteur de population thermique. Elles sont données par la somme discrète des populations thermiques de tous les niveaux d'énergie composant respectivement l'état fondamental (${}^2F_{7/2}$) et excité (${}^2F_{5/2}$).

Fraction solidifiée :

Il s'agit du rapport entre la masse du cristal déjà synthétisé sur la masse totale initiale.

Gain linéique :

Il s'agit du gain à la longueur d'onde laser apporté par le matériau amplificateur divisé par sa longueur.

Miroirs à dispersion négative :

Le principe de tels miroirs est de rallonger le trajet optique de certaines longueurs d'ondes pour compenser l'effet de la dispersion induite par le cristal. En effet, la dépendance de l'indice en fonction de la longueur d'onde dans celui-ci signifie que la lumière rouge aura une vitesse supérieure à la lumière bleue, ce qui a pour conséquence d'allonger temporellement l'impulsion. Pour compenser cet effet, le miroir à dispersion négative réfléchit le bleu en surface alors que le rouge est réfléchi plus profondément, impliquant un trajet optique plus long.

Régime quasi-continu :

Cette appellation fait référence au pompage discontinu du matériau laser, le faisceau de sortie restant un laser continu. Le pompage discontinu est obtenu en hachant le faisceau de pompe. Cette technique permet de diminuer la charge thermique du matériau et ainsi d'atteindre des gammes de puissances plus élevée du faisceau de pompe et du faisceau laser en sortie.

Résistance à la fracture (R_T') :

Ce paramètre représente la capacité d'un matériau à résister au gradient thermique qui se crée entre la zone où a lieu l'effet laser et le reste du cristal. Une définition récente prend en compte la production de chaleur due au défaut quantique η_Q (équation IV – 1).

Section droite de faisceau :

Il s'agit de l'aire du faisceau selon un plan perpendiculaire à la direction de propagation.

Section efficace d'absorption ($\sigma_a(\lambda)$) :

Cette notion peut être comparée à celle de la section de capture de particules ou de rayonnements ionisants, appliquée aux photons infrarouges. Exprimée en unité de surface (cm^2), elle représente la capacité d'un ion ytterbium à absorber un photon à la longueur d'onde λ . Cette grandeur est indépendante de la géométrie ainsi que de la concentration en dopant.

Section efficace d'émission stimulée ($\sigma_e(\lambda)$) :

Il s'agit de la même notion que la section efficace d'absorption mais appliquée à l'émission stimulée d'un photon. Elle représente donc la capacité d'un ion ytterbium à donner lieu à une émission stimulée.

Taux d'inversion (β) :

Le taux d'inversion représente la fraction d'ions dans l'état $^2F_{5/2}$. Il est calculé en effectuant le rapport N_2/N , avec N_2 la population dans l'état excité $^2F_{5/2}$ et N le nombre total d'ions ytterbium.

Remarque : ce taux d'inversion est différent de l'inversion de population nécessaire à l'effet laser, qui est, elle, calculée par le rapport des populations entre niveaux laser de départ et final, soit dans notre cas les niveaux Stark 5 et 4.

Taux de répétition (laser déclenché ou « Q-switch ») :

Il s'agit de la fréquence des impulsions en sortie d'un laser fonctionnant en régime déclenché.

Références bibliographiques

- [1] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **10** (1975) 1-30.
- [2] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **32** (1928) 858-872.
- [3] C. Manneback, *Physica* **17** (1951) 1001-1010.
- [4] A. Garcia, "Luminescence des terres rares dans des réseaux à faibles énergies de phonons : halogénosilicates et thiogallates alcalino-terreux."Th. Etat: Université Bordeaux I: 1984.
- [5] D. E. McCumber, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys* **136** (4) (1964) 954-957.
- [6] P. Caro, in Structure électronique des éléments de transitions, l'atome dans le cristal, (Presses Universitaires de France, Paris, 1976), 177.
- [7] W. Koechner, *Solid-state laser engineering*, 5th ed., Springer, Berlin, **1999**.
- [8] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986) 125-133.
- [9] J. Petit, "Monocristaux dopés ytterbium et matériaux assemblés pour lasers de fortes puissances."Th. doct.: Université Paris VI: 2006.

