

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique

Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : Physique des matériaux

Présenté par :

MAKHLOUF Nawel

THEME :

Les pertes d'énergie dans les matériaux lasers.

Soutenu le : 30 Juin 2021

Devant le jury composé de :

Aissa Belhouari	MCA	Université de Mostaganem	Président
Belkacem Benchehida	MCB	Université de Mostaganem	Examineur
Bezine Bouattou	MAB	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

Dédicace :

Je dédie cet humble travail....

À mon père, Pour son soutien et encouragement.

À ma très chère mère qui a été chaleureusement présente avec

Beaucoup de tendresse dans les moments les plus difficiles et qui m'a entouré

de chaleur pleine de sacrifice pour ma réussite.

À mes adorables frères Zakaria et Mohamed, à ma chère sœur Ahlem, à mon cher Ziyad

À tous ceux que j'aime et à tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail.

MAKHLOUF Nawel

Remerciements :

Monsieur Bezine Bouattou qui a dirigé et soutenu ce travail, a fait preuve d'amitié et d'humanisme pour m'avoir pris en charge. Il a mis à ma disposition une documentation de recherche et ses cours de lasers et des processus de transfert d'énergie dans les matériaux lasers. Je ne saurais trop lui exprimer dans ces quelques lignes toute ma reconnaissance et mes remerciements.

Une grande partie de mon travail a reposé sur les résultats expérimentaux obtenus dans les laboratoires du Centre National de Recherche Scientifique France. Je remercie tous les chercheurs et les ingénieurs du CNRS qui ont participé au travail expérimental.

Je suis très heureuse et très honorée de la présence dans le jury de ce mémoire, des enseignants chercheurs de l'Université de Mostaganem Messieurs Aissa Belhouari et Belkacem Benchehida et je les remercie vivement pour la qualité de l'enseignement qu'ils sont su nous prodiguer au cours des deux années de master.

Un mémoire donne parfois, de par sa forme, l'impression d'un travail personnel alors qu'il représente le fruit d'un travail d'une équipe et qu'il fait appel à de nombreuses collaborations. C'est le cas de ce travail d'initiation à la recherche et je tiens à remercier très vivement tous les enseignants-chercheurs et le personnel du département de physique de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Résumé.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches sur les pertes d'énergie dans les matériaux lasers. Il concerne particulièrement la mise en évidence de la fluorescence anti stokes issues des niveaux 5D_1 , 5D_2 . L'analyse des déclins de fluorescence montre l'intervention de deux mécanismes distincts la réabsorption dans l'état excité 5D_0 et le transfert d'énergie dans le matériau BaClF :Sm⁺² sous différentes concentrations ainsi que la compétition entre eux.

Mots Clés :

Fluorescence anti stokes-réabsorption-transfert d'énergie-Up conversion-Laser

Abstract.

This work is part of research on energy losses in laser materials. It particularly concerns the demonstration of the anti-stokes fluorescence resulting from the 5D_1 , 5D_2 levels. The analysis of the fluorescence decays shows that two mechanisms are involved: an excited state of absorption from the 5D_0 level and the energy transfer between ions in the BaClF: Sm⁺² with different concentrations. The competition between the two mechanisms appears clearly.

Keys words:

Anti-stokes emissions-excited state of absorption-energy transfer-Up conversion-Laser.

Liste des figures :

Figure 1.	Fluorescence Stokes et Anti stokes.	5
Figure 2.	processus d'up conversion à deux ions.	8
Figure 3.	processus d'up conversion à deux photons.	9
Figure 4.	Structure cristallographique de MCIF (M=Ba ,Sr) (d'après GOLDSMITH et PINCH).	15
Figure 5.	Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{+2} dans MCIF (M= Ba, Sr).	16
Figure 6.	Montage optique du laser pompe	22
Figure 7.	Schéma de fonctionnement du laser YAG 481 état « off »	24
Figure 8.	Schéma de fonctionnement état « on »	25
Figure 9.	Montage optique du laser à colorants	26
Figure 10.	Montage d'enregistrement : -des spectres d'émission et d'excitation, en continu (\rightarrow) ou résolus dans le temps ($-->--$) -des déclins de fluorescence ($-.->.-$)	28
Figure 11.	BaCIF : 5‰ Sm^{+2} échantillon n°2) : déclins des fluorescences des niveaux $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$ sous excitation dans $^5\text{D}_0$ à 4,4 K.	34
Figure 12.	BaCIF : 0,1 ‰ Sm^{+2} (échantillon n°1) : déclins des fluorescences des niveaux $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$ sous excitation dans $^5\text{D}_0$ à 4,4 K	35
Figure 13.	BaCIF : 5‰ Sm^{+2} (échantillon n°3) : déclins des fluorescences des niveaux $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$ sous excitation dans $^5\text{D}_0$ à 4,4 K	36
Figure 14.	BaCIF : 5‰ Sm^{+2} : (échantillon n°2) : influence de la densité d'excitation sur le déclin de la fluorescence anti stokes du niveau	37

	5D_2 sous excitation dans 5D_0 à 4,4 K	
Figure 15.	BaClF : 5‰ Sm^{+2} (échantillon n°2) : influence de la densité d'excitation sur le déclin de la fluorescence Stokes du niveau 5D_0 sous excitation dans 5D_0 à 4,4 K	38
Figure 16.	BaClF : 5‰ Sm^{+2} (échantillon N°3) : déclins de la fluorescence anti Stokes à 4,4 K du niveau 5D_2 sous excitation au maximum de la raie $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ A) et à $1,7 \text{ cm}^{-1}$ de ce maximum b)	39
Figure 17.	BaClF : 5‰ Sm^{+2} (échantillon n°3) : évolution du déclin de la fluorescence anti Stokes à 4,4 K du niveau 5D_2 en fonction de la fréquence d'excitation dans l'intervalle spectral de la raie $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	40
Figure 18.	Schéma synoptique de l'expérience de double excitation pour la mise en évidence de la réabsorption	41
Figure 19.	Déclins de la fluorescence à 4,4 K du niveau 5D_2 dans BaClF : 5‰ Sm^{+2} A) et SrClF : 1‰ Sm^{+2} B) sous excitation à deux faisceaux visible (I) et infrarouge (II). L'enregistrement c) correspond au signal détecté en présence d'un seul des 2 faisceaux (I ou II).	42
Figure 20.	Représentation schématique de la relaxation d'un système à trois niveaux a, p, f, préalablement excité dans le niveau p, dans le cas d'une réabsorption A.	49
Figure 21.	Représentations schématique de la relaxation d'un système à trois niveaux a, p, f, préalablement excité dans le niveau p, dans le cas d'un processus A.P.T.E. impliquant un transfert non radiatif B	50
Figure 22.	Représentation schématique de la relaxation d'un système à trois niveaux a, p, f, préalablement excité dans le niveau p, dans le cas radiatif C.	51

Liste des tableaux :

Tableau 1	Tableau périodique des éléments chimiques	4
Tableau 2	Energies en cm^{-1} des transitions permises dans le $\text{BaClF}:\text{Sm}^{+2}$	14
Tableau 3	Concentrations des trois échantillons	17
Tableau 4	Caractéristiques des excitations	19
Tableau 5	Les constantes des durées de vie	30

Table des matières

Introduction.....	1
I. Généralités.....	3
I.1 Les terres rares.....	3
I.2 Les lasers solides.....	4
I.3 Fluorescences Stokes et fluorescence anti-Stokes.....	5
I.4 Dynamique de fluorescence : Théorie d'un système optique à 3 niveaux.....	6
I.5 Processus Up-Conversion par transfert d'énergie ou addition de photon.....	8
II. SPECTROSCOPIE DE L'ION SAMARIUM Sm^{+2}	10
II.1 Niveau d'énergie de l'ion libre Sm^{+2} :.....	10
II.2 Influence du réseau cristallin :.....	11
II.3 L'ion Sm^{+2} dans la symétrie C_{4v} de la phase MClF (M=Ba, Sr) :.....	12
II.3.1 Propriétés cristallographiques :.....	12
II.3.2 Niveaux d'énergie :.....	12
II.3.3 Transition électroniques radiatives :.....	13
III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	17
III.1 Matériaux utilisés :.....	17
III.2 Sources excitatrices :.....	17
III.2.1 Laser pompe (figure 6) :.....	17
III.2.2 Laser à colorant (figure 9) :.....	18
III.2.3 Techniques d'excitation :.....	19
III.3 Equipement cryogénique :.....	19
III.4 Analyse de la fluorescence et détection :.....	20
III.5 Enregistrement des déclins de fluorescence :.....	20
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	28
IV.1 Mise en évidence des fluorescences anti stokes des niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$ à très basse températures.....	28
IV.2 Analyse des déclins de fluorescence du composé BaClF : Sm^{+2}	28
IV.2.1 Excitation dans le niveau $^5\text{D}_0$:.....	28
IV.3 Influence de la densité d'excitation :.....	29
IV.3.1 Excitation au centre de la raie $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$:.....	29
IV.3.2 Influence de la fréquence d'excitation :.....	30
IV.4 Mise en évidence directe de l'absorption dans l'état $^5\text{D}_0$:.....	31

V.	INTERPRETATION.....	42
V.1	Introduction :.....	42
V.2	Modèles :.....	43
V.2.1	Cas de la réabsorption (Figure 20) :	43
V.2.2	Addition de photons par transfert d'énergie. Up conversion :.....	43
	Conclusion	51

Introduction

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la continuité de l'enseignement optoélectronique donné aux étudiants de master 2 de l'université Ibn Badis de Mostaganem-Algérie. La mise en évidence des fluorescences Stokes et Anti-Stokes constitue la base de la photonique tels que les compteurs quantiques, les lasers solides de haute puissance, la conversion du photon infrarouge en photon visible appelée communément lunettes infrarouges.

On connaît l'importance des pertes d'énergie pour l'optimisation du rendement quantique des émissions de photo luminescence de matériaux dopés par des ions de transition ou de terres rares qui jouent un rôle de premier plan, en particulier dans le développement des lasers à solide accordables dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Aux fortes densités d'excitation, l'efficacité du pompage optique ne suit plus l'augmentation de puissance de la source excitation. L'énergie absorbée par le système se trouve redistribuée par le biais d'un certain nombre de mécanismes encore mal connu, qui font actuellement l'objet d'une recherche intensive. Outre la désexcitation de l'ion absorbant vers des centres pièges qui restituent l'énergie sous forme radiative ou non radiative (Up-conversion), un processus souvent invoqué fait intervenir le couplage entre deux ions excités dans le même état qui provoque l'excitation de l'un d'eux dans un état à deux fois l'énergie du niveau absorbant (Absorption dans l'état excité). Si les deux mécanismes Up-conversion être absorption ont fait séparément l'objet d'études nombreuses, peu de travaux, à notre connaissance, ont été consacrés à ces systèmes où ils rentrent en compétition, ce qui doit être naturellement considéré dans une analyse globale du problème des pertes d'énergie évoqués plus haut.

Les composés à grand gap dopés par des ions de terres rares sont particulièrement bien adaptés à l'étude sur le plan fondamental des mécanismes en question car ils possèdent pour bon nombre d'entre eux plusieurs niveaux fluorescents appartenant à la configuration fondamentale $4f^n$, émettant dans un large domaine allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Le composé BaClF activé à l'ion samarium divalent Sm^{+2} présente l'avantage de posséder trois niveaux susceptibles d'émettre une fluorescence à basse température, permettant d'étudier les processus responsables des pertes d'énergie à travers les fluorescences anti Stokes qu'il peut éventuellement induire. Grâce aux travaux antérieurs effectués dans différents laboratoires, nous disposons d'un nombre important de données relatives aux niveaux d'énergie de l'ion Sm^{+2} dans cette matrice, ainsi qu'aux mécanismes radiatifs intervenant lors de sa relaxation.

Le plan de notre mémoire s'articule de la façon suivante : Le chapitre 2 traite de la spectroscopie de l'ion Sm^{+2} incorporé dans une matrice de type MCIF et a pour objet de rassembler toutes les données utiles pour la suite de travail ; les techniques expérimentales sont décrites dans le chapitre 3 ; le chapitre 4 est consacré à l'exposé des résultats

INTRODUCTION

expérimentaux dont l'interprétation fait l'objet du chapitre 5. Une conclusion souligne les points marquants de notre contribution.

I. Généralités.

I.1 Les terres rares.

Dans le tableau de classification des éléments périodiques de Mendeleïev tableau 1, on distingue Plusieurs familles d'éléments parmi lesquelles celle des Lanthanides à laquelle sera consacrée cette étude.

Les lanthanides correspondent aux 15 éléments de la première période du bloc f qui s'étend du lanthane de masse atomique $Z = 57$ au lutécium ($Z = 71$). La configuration électronique de cette famille est donnée par la relation:



La série des lanthanides peut être étendue et inclure le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$), de propriétés chimiques similaires aux lanthanides. Les éléments de cette série élargie sont appelées terres rares.

Les terres rares (TR) ne sont pas vraiment rares dans la nature. Le cérium est signalé comme étant plus abondant dans la croûte terrestre que le plomb et l'étain, et même des éléments plus rares, l'euporium et le lutétium sont plus abondants que les éléments du groupe platine. Leur nom provient de leur découverte au début du XIX^e siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français, langue des échanges internationaux, pour les oxydes) peu courants à cette époque : terres rares signifiait donc «minerais rares ».



Image

Tableau 1.

Tableau périodique des éléments chimiques

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les groupes (I A à VIII, I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII, IX, X, XI, XII) et les périodes (1 à 7). Les éléments sont classés en Métaux (Alcalins, Alcalino-terreux, Lanthanides, Actinides, Métaux de transition, Métaux pauvres) et Non métaux (Métalloïdes, Autres non-métaux, Halogènes, Gaz nobles). Les éléments sont également classés en primordiaux, intégrés à d'autres éléments, ou synthétiques.

I.2 Les lasers solides.

Il existe plusieurs types de lasers : les lasers à solide, à gaz, à liquide et les semi-conducteurs notamment.

Ces différents types de laser utilisent tous le même principe général de fonctionnement, seul le milieu amplificateur varie à chaque fois.

Le milieu amplificateur est un solide. Cela peut être une pierre précieuse telle que le rubis ou le saphir, ou encore du verre. Ce n'est pas le solide qui est à l'origine du faisceau. Il permet uniquement de contenir des ions métalliques (atome ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons) insérés à l'intérieur, comme le néodyme ou, pour le laser de Maiman, les ions chrome. Selon la nature du cristal (couleur, densité...), on peut modifier les longueurs d'onde émises.

De tous les lasers, ce sont ceux qui fournissent la plus grande puissance. Ils fonctionnent généralement en mode discontinu, c'est à dire que les impulsions lumineuses sont extrêmement brèves.

Ces lasers sont les plus utilisés dans les laboratoires de recherche, dans les usines, en médecine pour la chirurgie et la dermatologie.

I.3 Fluorescences Stokes et fluorescence anti-Stokes.

Lors de l'interaction entre un ion et un photon deux cas de fluorescence se présentent suivant la loi de Stokes:

- Fluorescence Stokes :

L'énergie des quanta d'excitation de fluorescence doit être supérieure à celle des quanta d'émission.

Le déplacement de Stokes est la différence d'énergie entre le photon exciteur et celle du photon émis.

- Fluorescence anti-stokes :

Le photon émis a plus d'énergie que le photon absorbé. Le déplacement se fait vers des longueurs d'onde plus petites (donc d'énergie supérieure). Ce déplacement est dit anti-Stokes.

En présence d'une densité de phonons suffisante, on observe des raies anti-Stokes, mais la différence d'énergie est de l'ordre de $k T$, donc à la température ambiante de quelques centaines de cm^{-1} environ. Cette fluorescence anti-stokes (A.S.), avec des différences d'énergie plus grandes est à la base des compteurs quantiques proposés par BLOEMBERGEN. Ces deux fluorescences sont très observées dans l'effet Raman figure 1.

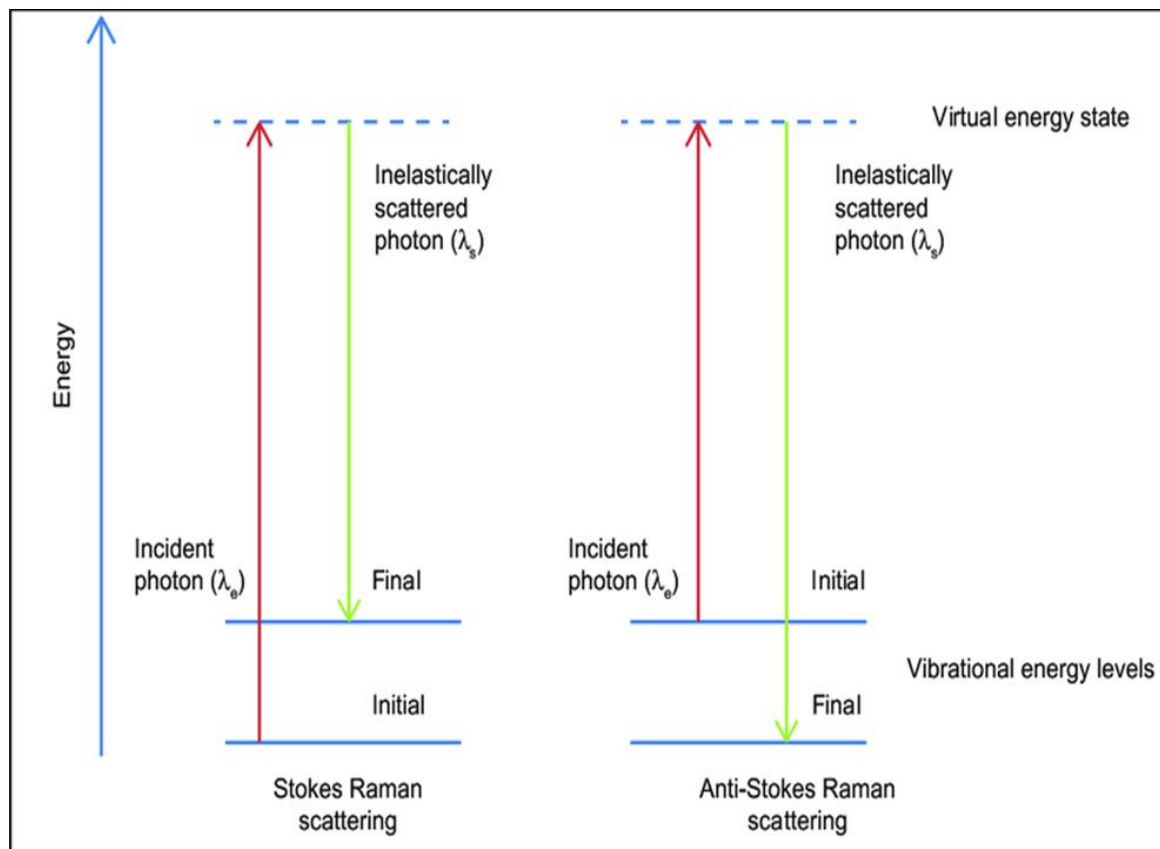


Figure 1 : Stokes et Anti Stokes.

I.4 Dynamique de fluorescence : Théorie d'un système optique à 3 niveaux.

On doit savoir qu'avec un système à deux niveaux seulement, il est impossible de trouver une inversion de population qui est indispensable pour l'effet laser, il suffit d'appliquer la distribution de Boltzmann des atomes dans le cas d'équilibre thermique.

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(E_1-E_2)}{kT}}$$

$$(E_2-E_1) > 0 \text{ et } kT > 0 \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} < 1 \Rightarrow n_2 < n_1$$

Par conséquent, on doit chercher des systèmes à plus de 2 niveaux actifs, soient 3 niveaux actifs ou 4 niveaux actifs ; on remarque que le samarium présente ces niveaux actifs.

Présentation de l'excitation optique d'un système à trois niveaux :

$$W_{ij} = B_{ij} \rho(\nu)$$

W_{ij} est la probabilité de l'émission induite (ou absorption)

B_{ij} sont les Coefficients d'Einstein.

$\rho(\nu)$ est la densité d'énergie d'excitation

A_{ij} est la probabilité de l'émission spontanée incluant les transitions radiatives que non radiatives.

n_i est la population par unité de volume du niveau i.

$$\frac{dn_3}{dt} = W_{13}n_1 - (W_{31} + A_{32} + A_{31})n_3 \quad \text{Équation 1.}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{12}n_1 + A_{32}n_3 - (W_{21} + A_{21})n_2 \quad \text{Équation 2.}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = \text{constante}$$

Dans les conditions stationnaires :

$$\frac{dn_2}{dt} = 0 \quad \text{Et} \quad \frac{dn_3}{dt} = 0$$

$$W_{13}n_1 = (W_{31} + A_{32} + A_{31})n_3$$

$$A_{32}n_3 = -W_{12}n_1 + (W_{21} + A_{21})n_2$$

On élimine n_3 , on obtient :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{A_{32}W_{13} + (W_{31} + A_{32} + A_{31})W_{12}}{(W_{31} + A_{32} + A_{31})(W_{32} + A_{21})}$$

Si la radiation (3) vers (2) est non radiative $A_{32} \gg$ que toutes les autres probabilités

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{(W_{13} + W_{12})}{(W_{21} + A_{21})} \quad \text{Équation 3.}$$

$$n_3 = \frac{W_{13}}{W_{31} + A_{32} + A_{31}} n_1 = \frac{W_{13}}{A_{32}} n_1 \quad \text{Équation 4.}$$

Comme $A_{32} \gg W_{13}$ (ou W_{31}) ou A_{31}

Donc $n_3 \ll n_1$

D'après l'équation 2 :

$$n_3 = \frac{(W_{21} + A_{21})n_2}{A_{32}} - \frac{W_{12}}{A_{32}} n_1$$

Et d'après l'équation 3 :

$$n_1 = \frac{W_{21} + A_{21}}{W_{13} + W_{12}} n_2$$

On trouve :

$$n_3 = \frac{(W_{21} + A_{21})W_{13}}{(W_{13} + W_{12})A_{32}} n_2$$

Donc

$n_3 \ll n_2$

La population n_3 peut être considérée comme très faible devant n_1 et n_2 donc :

$$n \cong n_1 + n_2$$

D'après l'équation 3 :

$$n_2 = \frac{(W_{13} + W_{12})}{(W_{21} + A_{21})} n_1$$

$$n_2 - n_1 = \frac{(W_{13} + W_{12})}{(W_{21} + A_{21})} n_1 - n_1$$

$$\frac{n_2 - n_1}{n_1} = \frac{W_{13} - A_{21}}{W_{21} + A_{21}}$$

On voit que l'inversion de la population entre (2) et (1) est réalisée si $W_{13} \gg A_{21}$ c'est-à-dire le niveau (2) doit être métastable, durée de vie du niveau (2) $\tau_2 = \frac{1}{A_{21}}$ doit être grande car A_{21} est faible.

Remarque : La relation $W_{13} = A_{21}$ correspond à la condition de seuil.

I.5 Processus Up-Conversion par transfert d'énergie ou addition de photon.

C'est un processus au cours duquel le transfert d'énergie s'effectue entre un ion donneur A et un ion accepteur B se trouvant déjà dans un état métastable A^* et non dans son état fondamental. Deux photons interviennent dans ce mécanisme : un premier photon sert à atteindre le premier état excité A^* (par transfert d'énergie résonant, par transfert d'énergie assisté de phonons ou encore par excitation laser), puis de la même façon, un second photon fait passer l'ion de terre rare de l'état A^* vers l'état A^{**} , relaxation croisée entre deux ions excités figure 2.

Il existe différents mécanismes de conversion de la lumière dans les lanthanides. Tous ont pour effet de créer des photons de plus courte longueur d'onde principalement dans le visible. Le processus d'up-conversion peut se produire soit lors d'une absorption de deux photons par un seul ion, on parle alors « d'absorption dans l'état excité » comme l'illustre la figure 3.

Il est important Dans les deux cas, elle doit se produire pendant la durée de vie du niveau métastable excité.

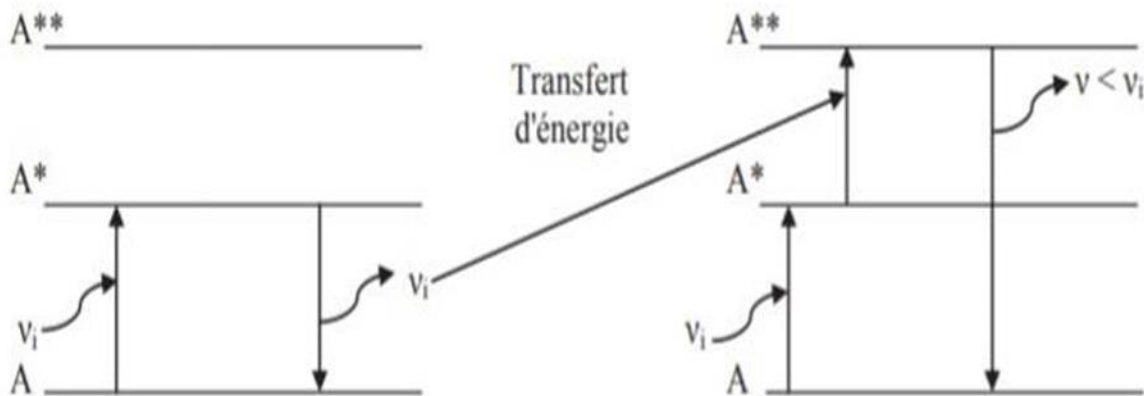


Figure 2 : processus d'up conversion à deux ions.

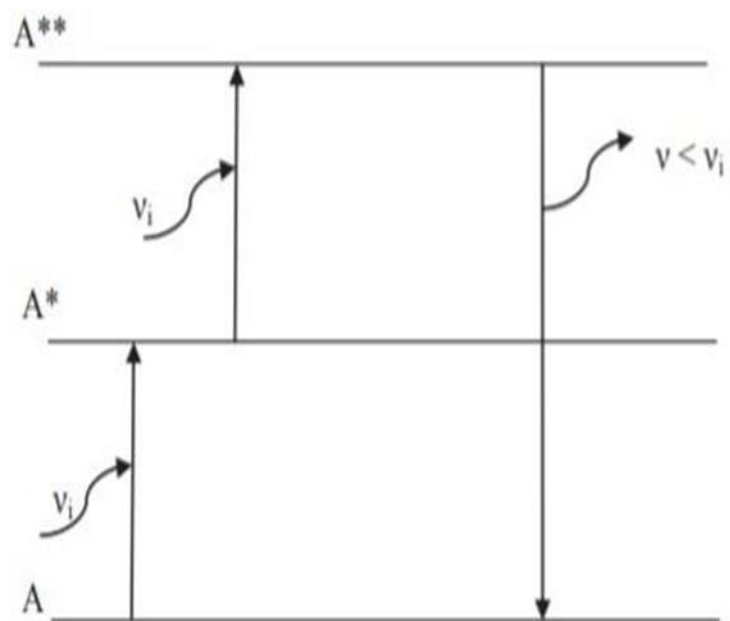


Figure 3 : processus d'up conversion à deux photons.

II. SPECTROSCOPIE DE L'ION SAMARIUM Sm+2

II.1 Niveau d'énergie de l'ion libre Sm⁺² :

La configuration électronique fondamentale de l'ion Sm⁺², notée 4f⁶ en abrégé, s'écrit :

$$1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p, 4d^{10}, 4f^6, 5s^2, 5p^6.$$

La configuration excitée la plus proche, notée 4f⁵-5d, correspond au passage d'un électron 4f sur la couche 5d. Son barycentre est situé à 20 000 cm⁻¹ environ au-dessus de celui de la configuration 4f⁶. [1]

Pour l'ion libre, les niveaux d'énergie sont déterminés par les hamiltoniens suivants :

-L'hamiltonien de configuration est la somme des énergies cinétique et potentielle de chaque électron dans l'approximation du champ central. La solution de l'équation de SCHRODINGER qui lui est associée, en tenant compte du principe d'exclusion de PAULI, conduit à séparer du point de vue énergétique des configurations dans lesquelles les électrons sont répartis sur différentes orbites caractérisées par des nombres quantiques n et l.

La configuration de plus basse énergie correspond à 6 électrons placés sur la couche 4f impliquant une dégénérescence totale de 3003 états.

-L'hamiltonien de répulsion inter-électronique traduit l'interaction entre les électrons. Il introduit une classification des états en 199 termes spectraux ^{2J+1}L qui ont été donnés par GRUBER et al. [2]

-L'hamiltonien de couplage spin-orbite représente l'interaction magnétique la plus importante, il décompose les 199 termes en 295 multiplets ^{2J+1}L_J.

D'après la règle de HUND, le terme fondamental possède la multiplicité de spin la plus élevée et, parmi des termes de même multiplicité, le moment orbital le plus grand, soit ⁷F pour la configuration 4f⁶, le premier terme excité étant ⁵D. Pour un terme donné, le multiplet de plus petit J sera le plus bas en énergie pour la configuration 4f⁶ de l'ion Sm⁺² dont la couche 4f est moins qu'à demi remplie. OFELT [3] a donné pour la configuration 4f⁶ le schéma des niveaux d'énergie inférieure à 30 000 cm⁻¹. Il a montré en outre que le terme ⁷F est bien isolé des autres termes de la même configuration. DUPONT [4], d'autres part, a déterminé à partir du spectre d'émission de l'ion sm⁺² à l'état gazeux, les énergies de 35 multiplets de la configuration 4f⁵-5d entre 26 000 et 54 000 cm⁻¹ au-dessus du niveau fondamental ⁷F₀. Il a été montré, en outre, que le niveau 4f⁵-5d de plus faible énergie, ⁷K₄, se situe environ à 24 000 cm⁻¹ de ⁷F₀. Les raies issues de ce dernier multiplet n'apparaissent pas sur le spectre d'émission puisque les transitions (4f⁵-5d) ⁷k₄ → (4f⁶) ⁷f_J ne satisfont pas à la règle ΔL=0, ±1. Il est à noter que dans le cas de l'ion libre, les transitions intra-configurationnelles ⁵D_J → ⁷f_J ne peuvent être observées puisqu'interdites à l'ordre dipolaire électrique par la règle de LAPORTE et celle sur le spin (Δs=0) et à l'ordre dipolaire magnétique par les règles

$\Delta L=0$ et $\Delta s=0$.

II.2 Influence du réseau cristallin :

L'ion Sm⁺², lorsqu'il est introduit dans le cristal est soumis de la part de ses voisins (ligandes) à un champ électrostatique interne appelé champ cristallin qui a pour effet de modifier la fonction d'onde et par conséquent l'énergie de ses états. Si l'on considère les états de la configuration 4f⁶ seuls, la perturbation due à l'hamiltonien de champ cristallin est faible puisque la couche 4f est bien protégée de l'environnement cristallin par l'effet d'écran produit par les couches externes complètes 5s et 5p. Les multiplets ^{2s+1}L_J sont décomposés en sous-niveaux STARK, suivant la symétrie du site occupé par la terre rare, dont l'énergie varie peu lorsque l'on passe d'une matrice à l'autre. A titre d'exemple, le barycentre du multiplet ⁷F₂ observé à 813 cm⁻¹ dans l'ion libre reste situé dans le domaine 790-820 cm⁻¹ pour un ensemble de composés comprenant les halogénures alcalins, les halogénures et halofluorures alcalino-terreux et les halogénures de terres rares.[4-5] Par contre, les états de la configuration 4f⁵-5d sont beaucoup plus fortement soumis à l'influence du champ cristallin du fait que l'électron 5d entre directement en interaction avec le réseau. Ainsi, dans CaF₂, le niveau 4f⁵-5d de plus faible énergie se situe aux environs de 14100 cm⁻¹ alors que dans BaClF, la première composante observable se trouve à plus de 19 900 cm⁻¹ au-dessus du niveau fondamental ⁷F₀. [6-7] Du point de vue dynamique, l'hamiltonien de champ cristallin peut, par le biais de mélanges entre états, rendre permises des transitions radiatives intraconfigurationnelles interdites dans l'ion libre. C'est ce qui explique l'observation de raies fines attribuées aux transitions ⁵D_J → ⁷F_J dans le spectre de fluorescence d'un grand nombre de composés activés au samarium divalent.

Ces transitions sont en compétition avec les transitions radiatives 4f⁵-5d → ⁷f_J, les états 4f⁵-5d étant couplés aux multiplets ⁵D_J par des processus non radiatifs. C'est ainsi que dans CaF₂, aucune fluorescence issue des niveaux ⁵D_J n'est visible, alors que pour d'autres matrices des émissions sont observées à partir d'un seul niveau (⁵D₀), de deux (⁵D₀ et ⁵D₁) et même de trois niveaux (⁵D₀, ⁵D₁ et ⁵D₂). [7] Il nous parait important de signaler que BaClF et SrClF sont à notre connaissance les deux seuls composés présentant trois niveaux ⁵D_J fluorescents, ceci étant dû au fait que les états 4f⁵-5d de plus faible énergie se situent bien au-dessus du niveau ⁵D₂ dans ces cristaux.

II.3 L'ion Sm⁺² dans la symétrie C_{4v} de la phase MCIF (M=Ba, Sr) :

II.3.1 Propriétés cristallographiques :

Les fluorochlorures alcalino-terreux MCIF possèdent la structure cristalline tétragonale PbFCI dont le groupe d'espace est D_{4h}⁷ (P₄/ nmm) [8]. Ils sont caractérisés par une structure en feuillets (Figure 4). Chaque catégorie d'ions est disposée dans des plans perpendiculaires à l'axe cristallographique d'ordre 4 parallèle à la direction [001] dans la séquence suivante : F - M - Cl - Cl - M - F, etc.... Le matériau se clive très facilement suivant des plans perpendiculaires à l'axe d'ordre 4 en raison de l'existence de liaisons faibles entre les ions chlore appartenant à deux plans adjacents.[9] L'ion sm⁺² introduit dans la matrice MCIF se substitue à l'ion M⁺², sans création de défauts compensateurs de charge, en un site de symétrie C_{4v} (4mm). Le groupe ponctuel C_{4v} ne possédant pas l'inversion parmi ses éléments, le développement du potentiel cristallin comporte à la fois des termes pairs et impairs. Ces derniers peuvent mélanger des états de configuration de parités opposées comme 4f⁶ et 4f⁵-5d, de sorte que les états de l'ion Sm⁺² dans le cristal n'ont pas une parité déterminée. Dans les composés que nous avons étudiés, le samarium se substitue soit au baryum, soit au strontium. La taille de l'ion Sm⁺², dont le rayon ionique n'est pas connu avec précision, est sans doute mieux adaptée au site de l'ion Sr⁺² qu'à celui de l'ion Ba⁺². En effet, il est permis de penser que les ions Sm⁺² et Eu⁺² ont des rayons ioniques voisins [5] et il ressort de la table des rayons d'ions donnée par SHANNON et PREWITT [10] que les rayons des ions Eu⁺² et Sr⁺² ont, quelle que soit la coordinence, des valeurs très proches ($r^{\text{VIII}}(\text{Sr}^{+2})=r^{\text{VIII}}(\text{Eu}^{+2})=1,25\text{Å}$) beaucoup plus faibles que celles du rayon de l'ion Ba⁺² ($r^{\text{VIII}}(\text{Ba}^{+2})=1,42\text{Å}$).

II.3.2 Niveaux d'énergie :

L'énergie des composantes STARK issues de l'éclatement des multiplets ⁷F_J (J=0 à 6) et ⁵D_J (J=0 à 2) a été déterminée récemment pour les deux composés BaCIF [11] et SrCIF [12] à partir des spectres de fluorescence. Une analyse de champ cristallin a été également effectuée, qui a permis de dégager des valeurs de paramètres de champ cristallin phénoménologiques reproduisant avec fidélité l'ensemble du spectre des niveaux expérimentaux. Tout dernièrement, cette étude a été complétée par des mesures sous champ magnétique qui ont confirmé en outre les attributions proposées pour les spectres en champ nul. [13,14] De façon générale, les différences entre les résultats obtenus dans le cas de BaCIF d'une part et de SrCIF d'autre part, ne sont pas très importantes. Il est à noter toutefois certaines inversions de composantes STARK, comme dans le cas du multiplet ⁷F₁ où la composante de plus basse énergie a la symétrie A₂ dans BaCIF et E dans SrCIF, alors que dans les deux matériaux la décomposition du multiplet ⁵D₁ est en tout point semblable.

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 5, pour les deux matrices, le diagramme des niveaux d'énergie concernés dans notre travail. Il est important de noter, pour ce qui suit, l'écart énergétique important séparant les trois premiers multiplets ⁵D_J : les barycentres de ⁵D₁ et de ⁵D₂ se situent respectivement à 1339 et 3280 cm⁻¹ au-dessus de ⁵D₀ dans BaCIF (à 1329 et 3262 cm⁻¹ dans SrCIF).

II.3.3 Transition électroniques radiatives :

Divers auteurs ont contribué, il y a une vingtaine d'années, à la première attribution des spectres de fluorescence de l'ion Sm⁺² dans BaClF et SrClF obtenus sous excitation ultraviolette au moyen d'une lampe à vapeur de mercure haute pression.[9,15-16] Elle fut complétée beaucoup plus récemment, les quelques cent raies composant chacun des deux spectres étant attribuées, sur la base de mesures de polarisation et de variations d'intensité en fonction de la température, à des transitions entre les composantes STARK des multiplets ⁵D_J (J=0 à 2) d'une part et ⁷F_J (J=0 à 6) d'autre part.[11,12] Les spectres d'absorption et d'excitation présentent, à basse température, des bandes larges intenses dues à des transitions permises à l'ordre dipolaire électrique entre l'état fondamental ⁷F₀ et les états 4f⁵-5d de même multiplicité, et également, les raies fines correspondant aux transitions ⁷F₀ → ⁵D_J. [17,7] L'observation des transitions ⁵D_J → ⁷F_J s'explique par le fait, signalé plus haut, que les états de l'ion Sm⁺² dans BaClF et SrClF n'ont pas une parité déterminée, et également par le mélange dû à l'hamiltonien d'interaction spin-orbite des états de même nombre quantique J et de nombres L et S différents. Ces transitions peuvent avoir alors un caractère dipolaire électrique si elles obéissent à la règle ΔJ ≤ 6 avec J=0 ↔ J=2, 4, 6 ou dipolaire magnétique si ΔJ=0, ±1 avec J=0 J=1 [7]. Ces règles ne sont cependant pas strictes dans la mesure où les termes pairs du développement du potentiel cristallin introduisent un mélange des états de multiplets issus d'un même terme (mélange en J).

Les transitions entre états 4f⁶ et 4f⁵-5d ne donnent lieu à aucune fluorescence quelle que soit la température entre 1,6 et 300 K, en raison de la relaxation très rapide des états 4f⁵-5d vers les multiplets ⁵D_J. [7] Ce dernier mécanisme rend possible l'excitation de l'ion Sm⁺² dans les niveaux fluorescents ⁵D_J par l'intermédiaire des transitions ⁷F₀ → 4f⁵-5d beaucoup plus intenses que les transitions ⁷F₀ → ⁵D_J permettant l'excitation directe.

Les expériences que nous présentons dans ce travail ont été réalisées à très basse température. Dans ces conditions, les trois niveaux ⁵D₀, ⁵D₁ et ⁵D₂ peuvent être impliqués dans la fluorescence observée, selon le mode d'excitation. Parmi l'ensemble des transitions ⁵D_J → ⁷F_J du spectre de fluorescence, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement les composantes ⁵D₀(A₁) → ⁷F₁(E), ⁵D₀(A₁) → ⁷F₂(E), ⁵D₁(A₂) → ⁷F₁(E) et ⁵D₂(A₁) → ⁷F₂(E), dont nous avons reporté les énergies en cm⁻¹ dans le tableau 2. Ces transitions sont toutes polarisées circulairement dans un plan perpendiculaire à l'axe cristallographique, elles présentent l'avantage d'être très intenses, de se situer dans des domaines spectraux suffisamment éloignés de ceux des transitions d'absorption ⁷F₀ → ⁵D₀, ⁷F₀ → ⁵D₁ et ⁷F₀ → ⁵D₂ et d'être faciles à isoler des autres transitions du spectre d'émission.

Dans notre travail, on s'intéresse seulement au composé BaClF :Sm⁺²

Tableau 2.

Transitions	Energies en cm ⁻¹ pour BaClF : Sm ⁺²
⁵ D ₂ → ⁷ F ₂	17008 cm ⁻¹
⁵ D ₁ → ⁷ F ₁	15574 cm ⁻¹
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	14241 cm ⁻¹
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	13 738 cm ⁻¹

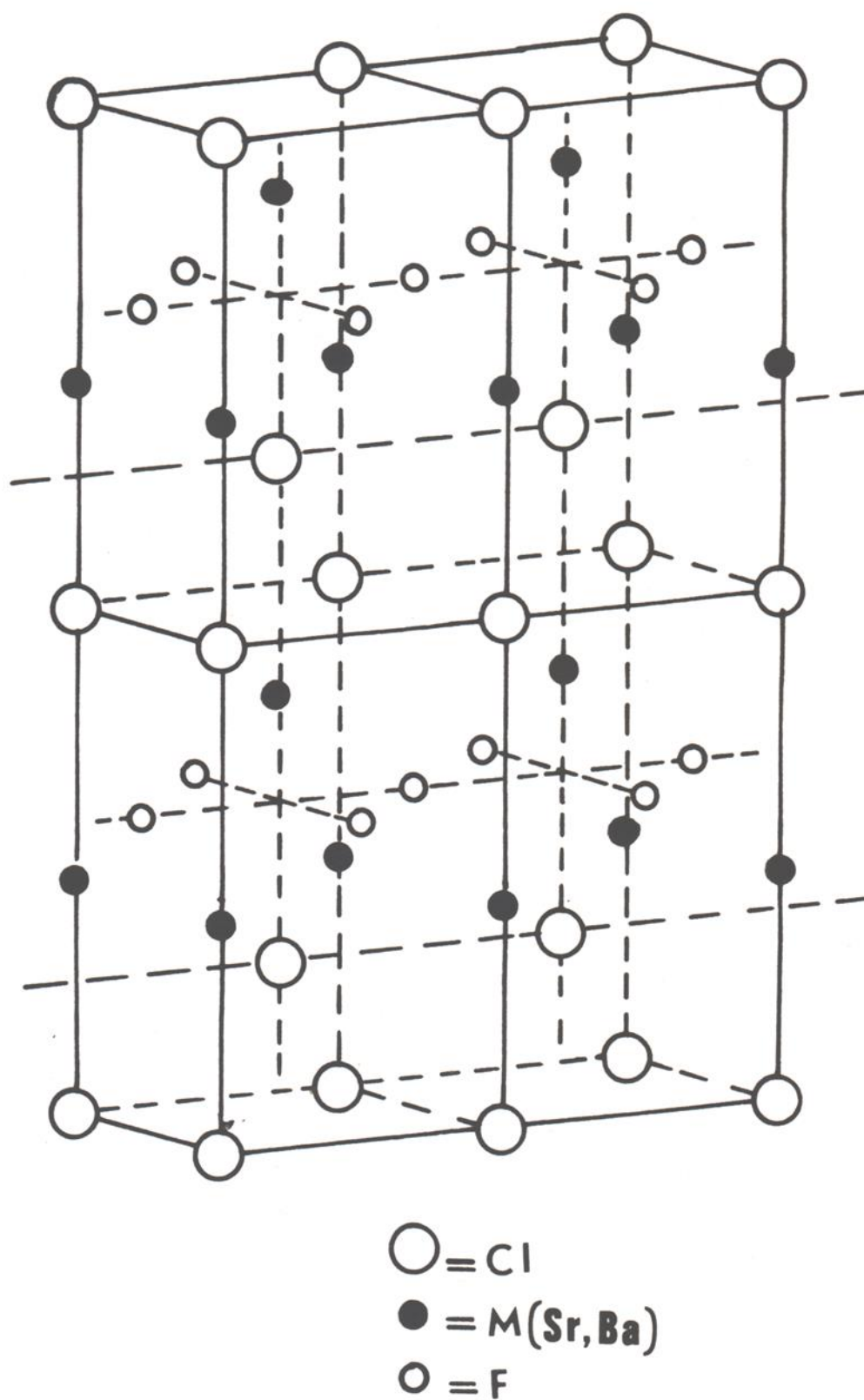


Figure 4 : Structure cristallographique de MCIF (M=Ba, Sr) (d'après GOLDSMITH et PINCH)

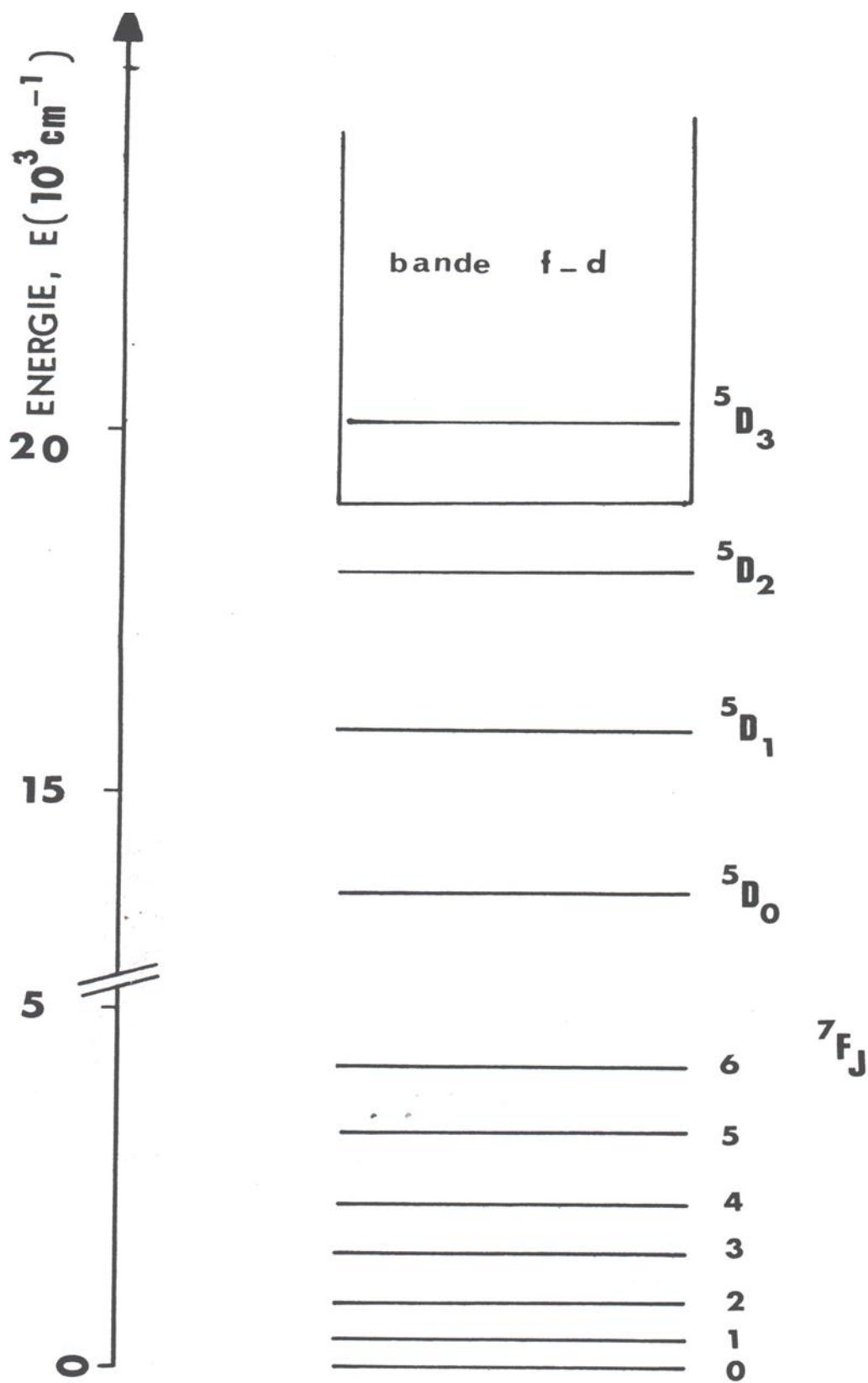


Figure 5 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Sm⁺² dans MCIF (M= Ba,Sr).

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 Matériaux utilisés :

Dans cette étude, nous avons utilisé le monocristal fluorochlorure de baryum BaClF, dopés au samarium divalent Sm⁺² et élaborée par la technique de CZOCHRALSKI.

Les échantillons de BaClF tableau 3 ont des concentrations nominales en ions Sm⁺² de 0.1‰ et 5‰ et proviennent des laboratoires de la R.C.A.à Princeton, Les concentrations en samarium ont été vérifiées par analyse chimique dans le cas du composé au baryum. Il est à noter que les échantillons les plus concentrés présentent une couleur jaune-orangé alors que celui ayant la concentration la plus faible est parfaitement transparent.

Tableau 3.

Composés	Concentration nominale	Concentration mesurée	Dimensions (mm ³)
Echantillon 1	0.1‰	0.2 ‰	5x1x0.44
Echantillon 2	5‰	4.1 ‰	6x5x4.5
Echantillon 3	5‰	4.1 ‰	4.3x2.45x0.35

III.2 Sources excitatrices :

L'apport des lasers accordables et leur rapide progrès technologique au cours de ces dernières années a renouvelé un grand nombre de techniques expérimentales dans l'étude spectroscopique des matériaux luminescents. Toutes nos expériences ont été réalisées avec un ensemble laser à colorant accordable dans le visible et le proche ultra-violet pompé par un laser pulsé YAG : Nd⁺³ de la société Quantel. Sa grande finesse spectral (0.1 cm⁻¹) permet une excitation sélective y compris à l'intérieur d'une raie inhomogène, la faible largeur temporelle de ses pulses (15 ns) est indispensable pour une analyse précise de la cinétique de fluorescence et leur fréquence de répétition (10 Hz) est bien adaptée à la mesure des durées de vie des niveaux concernés dans notre étude. Nous en donnons ci-après une description sommaire.

III.2.1 Laser pompe (figure 6) :

Deux lampes flashes au krypton entourant un barreau (9.1) de YAG (Yttrium Aluminium Garnett Y₃Al₅O₁₂) refroidi par une circulation d'eau excitent avec une énergie d'environ 50 joules par pulse les ions Nd⁺³ substitués aux ions Y⁺³ à 1%. Le faisceau de lumière naturelle dû à la désexcitation de ces ions est polarisé horizontalement par le polariseur de GLANTHOMSON (7). Il traverse ensuite une lame quart d'onde (5) qui le polarise circulairement puis une cellule de POCKELS (4). Lorsqu'aucune tension n'est appliquée à ses bornes, cette dernière se comporte comme un milieu isotrope. Le faisceau la traverse alors sans que sa polarisation soit modifiée, puis est réfléchi par le miroir (3) qui introduit un déphasage de π sans changer la nature circulaire de la vibration. Il passe à nouveau dans la cellule de

POCKELS sans modification et dans la lame quart d'onde (5) qui a pour effet de le polariser verticalement. Il se trouve alors dévié par le polariseur (7) vers un matériau absorbant (8). C'est l'état bloqué du laser (figure 7) Si une tension de 4000 V environ (réglée au montage) est appliquée pendant quelques nanosecondes aux bornes de la cellule de POCKELS, celle-ci joue le rôle d'une lame quart d'onde pour la longueur d'onde $\lambda=10640 \text{ \AA}$.La vibration circulaire sortant de la lame quart d'onde (5) est alors polarisée verticalement par la cellule de POCKELS. Après réflexion sur le miroir (3) et un nouveau passage dans la cellule de POCKELS et la lame quart d'onde, elle devient polarisée horizontalement. L'onde peut alors être réinjectée dans le barreau de YAG : Nd⁺³ et déclenche une émission stimulée. La lame quart d'onde (10) jouant le rôle de miroir de sortie (réflexion 4%) constitue alors avec le miroir (3) une cavité résonnante de type Fabry-Pérot où l'oscillation laser est créée, sa durée ne dépasse pas 15 ns (figure 8).

Le faisceau transmis à 96% par la lame quart d'onde (10) et polarisé circulairement est réfléchi par un miroir (12), retransverse la lame quart d'onde qui le polarise verticalement, il est alors amplifié dans le barreau de YAG :Nd⁺³ par émission induite due au pompage du milieu par la lampe au Krypton. Polarisée verticalement, l'émission laser sortant du barreau est alors déviée par le polariseur (7) en direction de la partie amplificatrice formée d'un autre barreau de YAG :Nd⁺³ (9-2), d'un prisme de renvoi (13), d'une lentille sphérique de correction (15) et de deux lames quart d'onde (14) qui servent à compenser la biréfringence induite par effet thermique dans les barreaux de YAG en raison de l'échauffement dû au pompage intense par les lampes flashes. Ces lames sont orientées expérimentalement de telle façon qu'à la sortie de l'amplificateur l'émission reste polarisée verticalement. A l'aide de cristaux non linéaires (16,17) la fréquence de l'émission laser (10640 Å) peut être doublée (5320 Å) ou triplée (3550 Å). Le réglage de l'orientation des cristaux doit être précis pour obtenir le maximum d'énergie soit 350 mJ/pulse à la sortie du doubleur (polarisation horizontale) et 120 mJ/pulse à la sortie du tripleur (polarisation verticale) pour taux de répétition de 10 Hz.

III.2.2 Laser à colorant (figure 9) :

Une partie du faisceau laser issu de la pompe est réfléchi (2%) par la lame (2) et vient exciter transversalement le colorant qui circule dans une cuve (8). Pour éviter un effet laser parasite, les faces de cette cuve sont sous incidence de BREWSTER par rapport à l'axe de la cavité résonnante. Celle-ci est délimitée d'une part par un miroir à réflexion totale (10 a) et par une lame à 4% (9), elle contient un réseau (10 b) éclairé sous incidence rasante qui permet de sélectionner la longueur d'onde et un extenseur de faisceau à 4 prismes qui permet d'obtenir une résolution de 0.1 cm⁻¹. Le faisceau laser pompe transmis par la lame (2) assure le pompage dans les trois autres cuves (12,13 et 14) dans lesquelles la raie laser issue de la partie oscillatrice est amplifiée par émission stimulée. A la sortie, on obtient un faisceau laser dont la polarisation est la même que celle du faisceau pompe. Sa largeur spectrale est fixée par le montage à 0.1 cm⁻¹ (0.03 Å), son intensité dépend du gain du colorant et de la puissance du laser pompe (de l'ordre de 100 mJ au maximum de la rhodamine 6G).

III.2.3 Techniques d'excitation :

Dans notre étude, l'échantillon est soumis à une excitation sélective pulsée dans le niveau 5D_0 ou dans la bande $4f^5-5d$.

Pour réaliser l'excitation dans 5D_0 par l'intermédiaire de la transition $^7F_0(A_1) \rightarrow ^5D_0(A_1)$, transitions dipolaires électriques polarisée parallèlement à l'axe cristallographique c, l'échantillon doit être orienté de telle façon que l'axe c soit parallèle à la direction de polarisation du laser. Il est à noter que dans nos échantillons, l'axe cristallographique est perpendiculaire aux plus grandes faces.

L'excitation dans la bande $4f^5-5d$, à deux fois l'énergie du niveau 5D_0 , elle est obtenue en doublant la fréquence de l'émission laser rouge par un cristal de KDP. Un prisme de PELLIN-BROCA est alors utilisé pour séparer les faisceaux rouge et ultraviolet.

Le faisceau excitateur provenant du laser à colorant est diaphragmé puis focalisé par une lentille L1 sur l'échantillon (figure 10).

Nous avons résumé dans le tableau 4 les caractéristiques de ces excitations.

Tableau 4.

Niveau de pompage	5D_0	Niveau $4f^5-5d$
Transition	$^7F_0(A_1) \rightarrow ^5D_0(A_1)$	$^7F_0(A_1) \rightarrow 4f^5-5d$
Energie	14533 cm^{-1}	29066 cm^{-1}
Polarisation	// axe c	Non déterminée

III.3 Equipement cryogénique :

Le cristal à étudier est placé dans un cryostat Air Liquide à bain d'hélium liquide. Ce dernier comporte un réservoir d'hélium liquide à 4,2 K de deux litres et une garde d'azote liquide à 77 K qui permet d'éliminer les rayonnements thermiques des parois et de réduire la consommation d'hélium. Cet ensemble est isolé de l'extérieur par un vide secondaire de 10⁻⁷ mbar.

L'hélium passe à travers une pastille en fritté et arrive gazeux sur l'échantillon qu'il refroidit. La résistance électrique du four cryogénique est commandée par une régulation thermique "BT 301" dont le rôle est à la fois de mesurer la température au voisinage du cristal dans le domaine 1,6 – 300 K et de stabiliser à la valeur programmée avec une incertitude voisine de 0,1 K, grâce à trois capteurs : une sonde au platine pour les températures supérieures à 20 K et deux sondes au carbone pour les températures inférieures à 20 K. Les températures inférieures à 4,2 K peuvent être obtenues en abaissant la pression au-dessus du bain à l'aide d'une pompe Alcatel de débit 60 m³/h. Ce système cryogénique a l'avantage de permettre une autonomie de plusieurs heures de refroidissement.

III.4 Analyse de la fluorescence et détection :

L'observation de la fluorescence émise par l'échantillon se fait dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau monochromatique excitateur (figure 10). Suivant cette direction d'observation parallèle à l'axe cristallographique c , seules les transitions (A1, A2) $\leftrightarrow E$ sont observées. Cette fluorescence est collectée par un système constitué de deux lentilles L2 (100 mm) et L3 (160 mm) qui réalise sur la fente d'entrée du monochromateur l'image de la trace lumineuse de faisceau laser dans le cristal. Les fentes du monochromateur sont généralement ouvertes à 50 ou 100 micromètres suivant l'intensité de la fluorescence. Nous avons utilisé un double monochromateur de type U 1000 de chez Jobin-Yvon équipé de deux réseaux holographiques plans de 1800 traits/mm, de dimensions 110 x 110 mm², dont la dispersion est de 2.43 Å/mm à 5145 Å. Les miroirs de collimation ont des focales de 1 m assurant une ouverture de $f / 8$. Un miroir concave de 0,5 m de focale effectue le couplage optique des deux monochromateurs qu'il est indispensable de contrôler fréquemment en cours d'expérience. Les avantages principaux de cet appareil résident dans son excellent taux de rejet de lumière parasite (10-14 à 20 cm⁻¹ de la raie RAYLEIGH) et sa très bonne résolution (0,1 cm⁻¹ pour des fentes ouvertes à 5 micromètres). Le signal de fluorescence est détecté par un tube photomultiplicateur de type RCA 8852 à photocathode sensible dans le rouge, refroidi par des éléments à effet PELTIER. Les impulsions de courant sont amplifiées, mises en forme, puis comptées par une chaîne de comptage de photons de chez Ortec couplée à un microordinateur Tektronix 4051. Ce dernier permet de piloter l'expérience, c'est-à-dire principalement de commander les moteurs pas à pas assurant d'une part le défilement du monochromateur pour l'enregistrement des spectres d'émission et d'autre part le balayage en longueur d'onde du laser à colorant lors de l'enregistrement des spectres d'excitation. Dans les deux cas, les spectres peuvent être soit visualisées sur un écran soit reproduits grâce à une table traçante et les données correspondantes sont stockées sur des cassettes pour un traitement ultérieur. Il est à noter que la résolution obtenue dans les spectres d'excitation n'est limitée que par la largeur de la raie laser (0,1 cm⁻¹) dans la mesure où la valeur du pas du moteur ($\sim 0,02$ cm⁻¹) lui est très inférieure.

III.5 Enregistrement des déclins de fluorescence :

Le monochromateur étant positionné sur la raie de fluorescence à étudier, le signal électrique délivré par la chaîne de comptage est traité par un analyseur multicanaux IN90 de Intertechnique qui reproduit une évolution temporelle. Le signal de synchronisation est fourni par une photodiode rapide couplée à une fibre optique dont l'extrémité libre capte une partie du rayonnement laser. Chacun des 256 canaux de l'analyseur traite les impulsions délivrées par le photomultiplicateur pendant une durée Θ à partir de l'instant $n \Theta$ après le pulse laser, où n est le numéro du canal considéré. La largeur par canal Θ peut varier de 2 à 16 μ s dans la configuration dite multi échelle rapide et peut être fixée à n'importe quelle valeur supérieure à 30 μ s dans la configuration multi échelle lent. Après une accumulation correspondant à plusieurs milliers de pulses laser, la courbe de déclin de fluorescence est obtenue avec une statistique satisfaisante. En augmentant le temps d'accumulation, il est possible d'analyser des fluorescences très peu intenses, même si le rapport signal sur bruit est faible, voisin de 1, à condition toutefois d'effectuer une soustraction du bruit de fond.

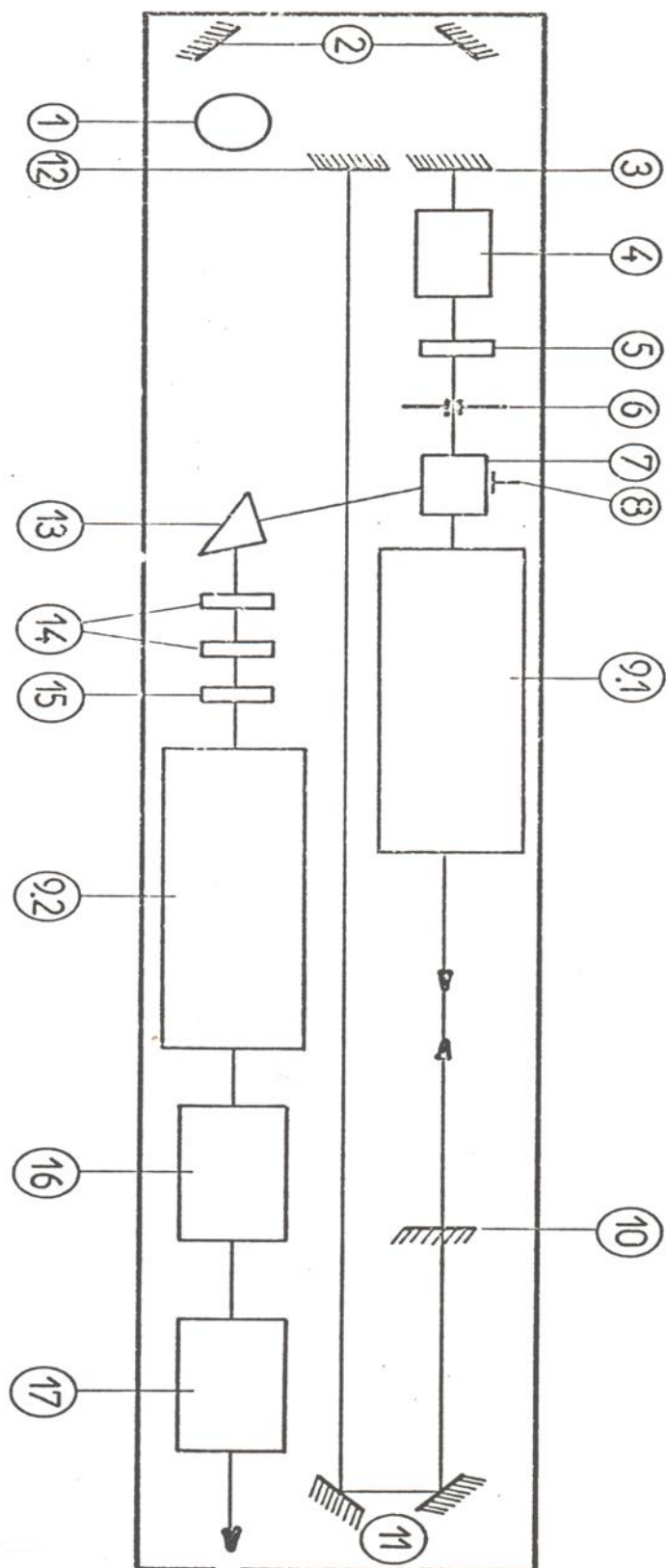


Figure 6 : Montage optique du laser pompe

Légende de la figure 6 :

- 1 Périscope d'injection du laser He-Ne
- 2 Miroirs d'alignement du laser He-Ne
- 3 Miroir R_{\max} de la cavité
- 4 Cellule de POCKELS
- 5 Lame quart d'onde
- 6 Diaphragme
- 7 Polariseur de GLAN-THOMSON
- 8 Absorbant
- 9 Tête amplificatrice (dans laquelle sont le barreau de YAG : Nd^{3+} et les lampes flashes)
- 10 Lame quart d'onde AR 1 face
- 11 Miroirs R_{\max} $1,06 \mu\text{m}$ sous $i = 45^\circ$
- 12 Miroir R_{\max} d'injection
- 13 Prisme d'injection
- 14 Lames quart d'onde AR 2 faces
- 15 Lentille ou afocal AR
- 16 Doubleur de fréquence
- 17 Tripleur de fréquence

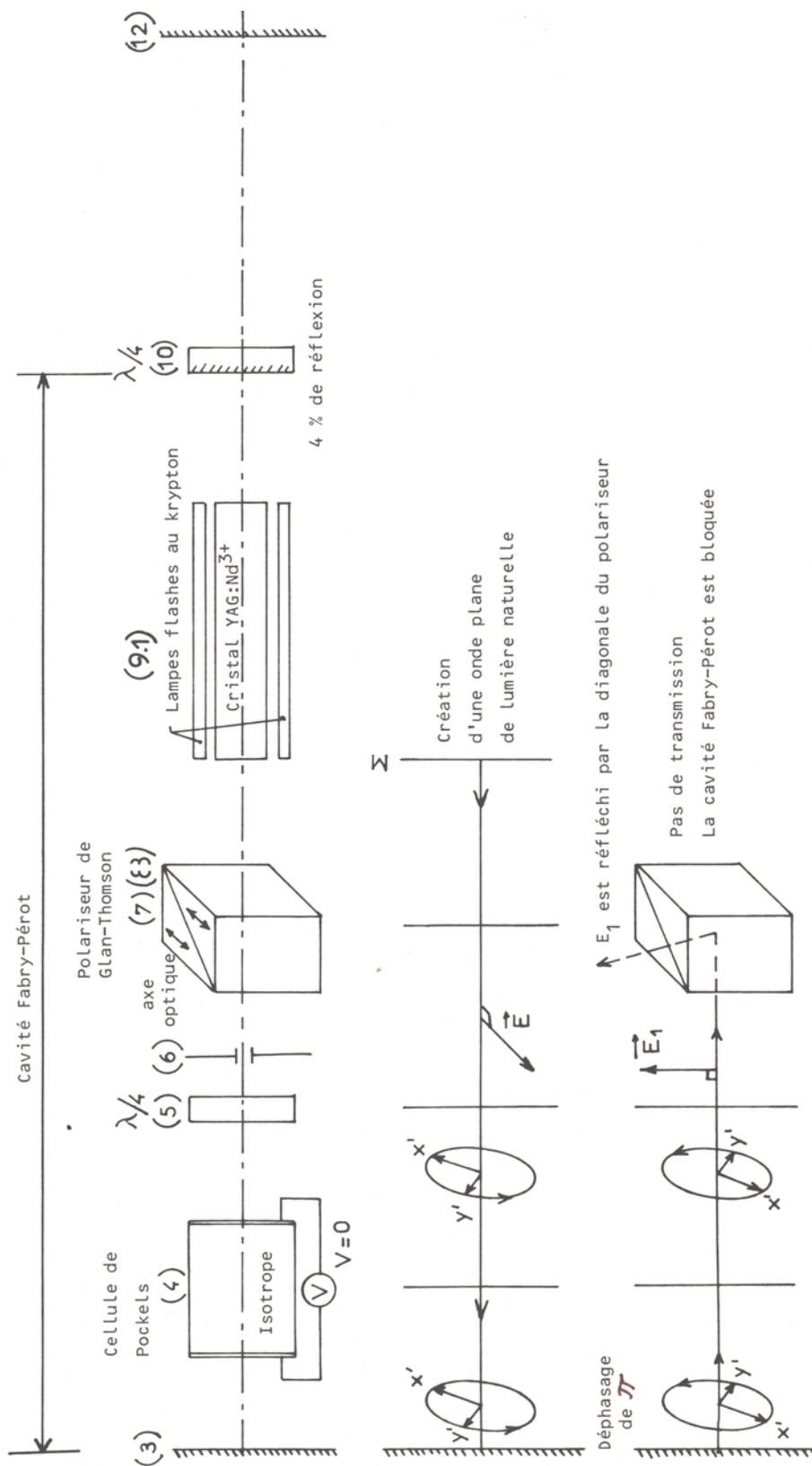


Figure 7 : Schéma de fonctionnement du laser YAG 481 état « off »

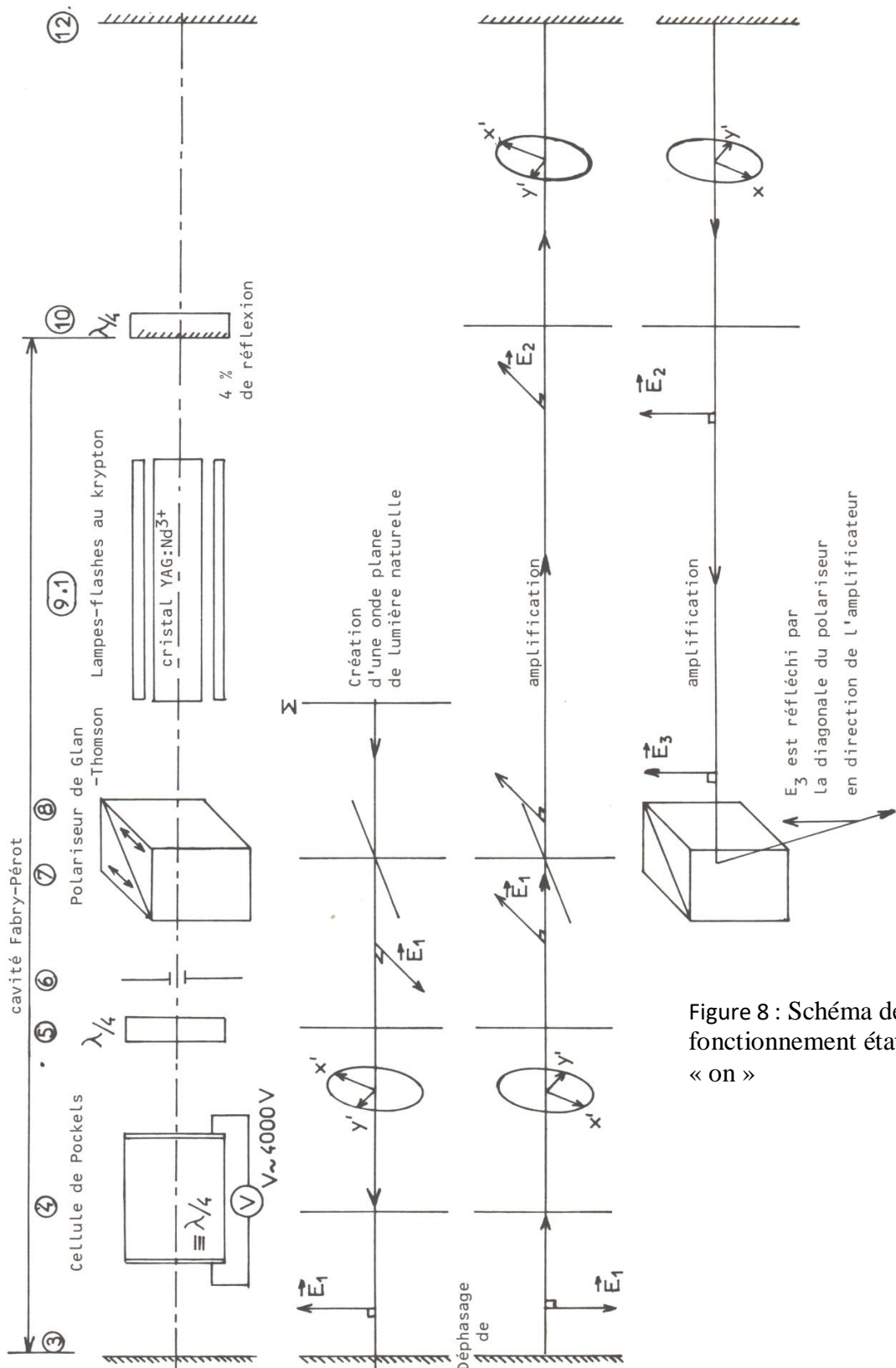


Figure 8 : Schéma de fonctionnement état « on »

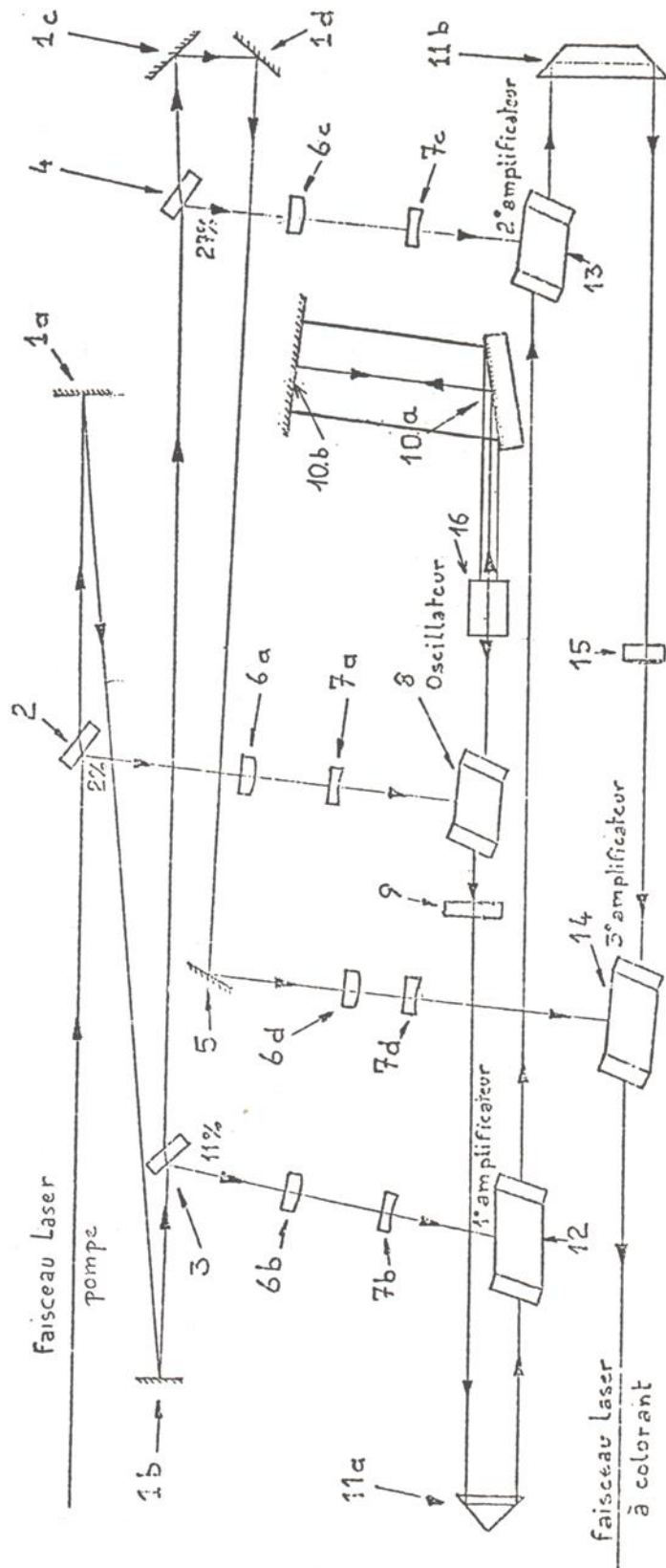


Figure 9 : Montage optique du laser à colorants

Légende de la figure 9 :

- 1 a-b-c-d Miroir de renvoi pour la lumière pompe
- 2 Miroir $R = 2\%$ à 5320 ou 3550 \AA
- 3 Miroir $R = 11\%$ à 5320 \AA ou miroir $R = 12\%$ à 3550 \AA
- 4 Miroir $R = 27\%$ à 5320 \AA ou miroir $R = 30\%$ à 3550 \AA
- 5 Miroir $R = 99,5 \%$ à 5320 ou 3550 \AA
- 6 a-b-c-d Lentille convergente cylindrique ($f = 40 \text{ mm}$)
- 7 a-b-c-d Lentille divergente sphérique ($f = 50 \text{ mm}$)
- 8 Cuve à colorant de l'oscillateur
- 9 Miroir de sortie
- 10 Système de sélection de fréquence
 - a – réseau holographique
 - b – miroir tournant
- 11 a-b Prisme de renvoi
- 12 Cuve du premier amplificateur
- 13 Cuve de deuxième amplificateur
- 14 Cuve de troisième amplificateur
- 15 Lentille de correction (convergente, $f = 2\text{m}$)
- 16 Elargisseur de faisceau (anamorphoseur constitué par un groupe de prismes)

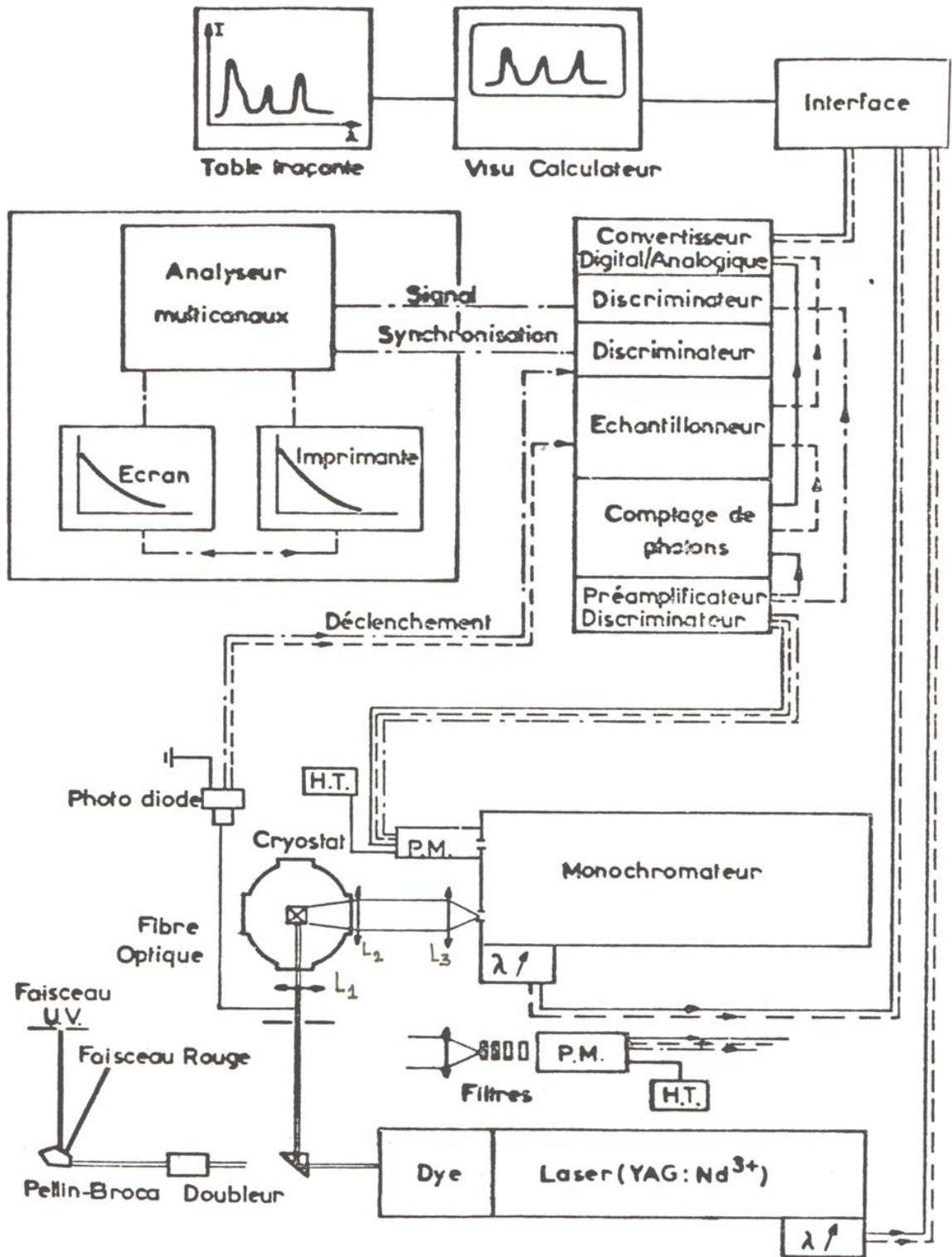


Figure 10 : Montage d'enregistrement :

-des spectres d'émission et d'excitation, en continu (→) ou résolus dans le temps (-->--)

-des déclins de fluorescence (-.->-.-)

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1 Mise en évidence des fluorescences anti stokes des niveaux 5D_1 et 5D_2 à très basse températures.

L'évolution temporelle des fluorescences des trois niveaux $^5D_2(A_1)$, $^5D_1(A_2)$ et $^5D_0(A_1)$ est illustrée sur la figure 10, l'intensité du faisceau laser excitateur étant voisine de 60 μJ lors de ces enregistrements. Les fluorescences anti stokes se caractérisent par une montée initiale suivie d'une décroissance exponentielle avec une constante de temps légèrement inférieure à 1 ms (0,93 ms et 0,95 ms pour les émissions respectives des niveaux 5D_2 et 5D_1). Par contre, le déclin de la fluorescence stokes du niveau 5D_0 apparaît être purement exponentiel avec une constante de temps de 1,84 ms.

IV.2 Analyse des déclins de fluorescence du composé BaClF : Sm^{+2}

IV.2.1 Excitation dans le niveau 5D_0 :

Sous excitation au centre de la raie d'absorption de la transition $^7F_0(A_1) \rightarrow ^5D_0(A_1)$ à faible énergie d'excitation, nous avons enregistré les déclins des fluorescences stokes et anti stokes attribuées respectivement aux transitions $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(E)$, $^5D_1(A_2) \rightarrow ^7F_1(E)$ et $^5D_2(A_1) \rightarrow ^7F_2(E)$. Les figures 12 et 13 représentent les évolutions temporelles de ces fluorescences pour les échantillons 1 (BaClF : 0.1‰ Sm^{+2}) et 3 (BaClF : 5‰ Sm^{+2}), respectivement.

L'influence de la concentration sur le profil des déclins des fluorescences anti stokes ressort très clairement de la comparaison des figures 12 et 13. En effet, dans le matériau le plus concentré (5‰), les déclins des fluorescences anti stokes présentent des montées initiales alors que ces dernières sont pratiquement inexistantes dans celui plus faiblement concentré (0.1‰). Notons que l'intensité des fluorescences anti stokes sitôt après le pulse laser n'est pas nulle. Nous verrons d'ailleurs que cette intensité est très sensible à la densité d'excitation. Nous avons reporté dans le tableau 5 les valeurs des constantes de temps des parties exponentielles des déclins aux temps longs. Nous remarquons que les valeurs de τ_1 et τ_2 correspondant respectivement aux transition $^5D_1(A_1) \rightarrow ^7F_1(E)$ et $^5D_2(A_1) \rightarrow ^7F_2(E)$ représentent sensiblement la moitié de la durée de vie de l'émission $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(E)$ pour le composé BaClF alors qu'elles en diffèrent assez nettement pour SrClF. Nous constatons d'autre part que la durée de vie du niveau 5D_0 augmente avec la concentration en ions actifs puisqu'elle varie de 1,46 à 1,93 ms quand on passe de l'échantillon 1 dopé à 0,1‰ à l'échantillon 2 dopé à 5‰. De même, le résultat de la mesure de cette durée de vie est très sensible à la géométrie de l'échantillon étudié : 1,93 ms pour l'échantillon 2 et 1,74 ms seulement pour l'échantillon 3 de dimensions plus réduites taillé dans le précédent. Ces deux observations, et la seconde en particulier, suggèrent l'intervention d'un transfert radiatif. L'étude de ce mécanisme bien qu'intéressante en soi ne sera pas développée davantage dans ce travail.

Tableau 5.

Composé transitions	BaClF : 0,1 ‰ Sm ⁺² échantillon 1	BaClF : 5‰ Sm ⁺² échantillon 2	BaClF : 5‰ Sm ⁺² échantillon 3
⁵ D ₂ → ⁷ F ₂	τ ₂ =0,72 ms	τ ₂ =0,92 ms	τ ₂ =0,78 ms
⁵ D ₁ → ⁷ F ₁	τ ₁ =0,79 ms	τ ₁ =0,95 ms	τ ₁ =0,83 ms
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	τ ₀ =1,46 ms	τ ₀ =1,93 ms	τ ₀ = 1,74 ms

L'effet de concentration observé nous suggère qu'un processus d'addition de photons par transfert d'énergie peut être également à l'origine des fluorescences anti stokes considérées. En effet, deux ions Sm⁺² voisins, excités tous deux dans l'état ⁵D₀ peuvent échanger de l'énergie selon un processus qui conduit l'un des ions dans un état du terme fondamental ⁷F et l'autre dans un état excité supérieur, à une énergie au plus égale à deux fois celle de ⁵D₀. Ce type de mécanisme proposé par F. AUZEL[19] a sous certaines conditions pour résultat de conduire pour les fluorescences anti stokes à des durées de vie moitié de celle de l'émission stokes du niveau absorbant ⁵D₀. A ce point, il apparaît nécessaire, pour aller plus avant, de déterminer les durées de vie propres des niveaux ⁵D₁ et ⁵D₂ en excitant sélectivement dans chacun de ces niveaux afin de les comparer avec les résultats du tableau 5.

IV.3 Influence de la densité d'excitation :

Dans les matériaux dopés que nous étudions les raies d'absorption et de fluorescence sont élargies de façon inhomogène. Cet élargissement caractérise des centres luminogènes situés dans des environnements légèrement différents. Il en résulte que la variation de la densité d'excitation peut être produite de deux manières :

i) en faisant varier l'énergie du faisceau exciteur dont la longueur d'onde est centrée sur le maximum de la raie d'absorption, toute chose restant égale par ailleurs, le volume irradié dans le cristal en particulier.

ii) à énergie de faisceau constante, en déplaçant la longueur d'onde d'excitation de part et d'autre du maximum d'absorption, ce qui équivaut à faire varier le nombre d'ions excités.

Nous décrivons dans les deux paragraphes suivants les résultats obtenus dans le cas de l'excitation dans le niveau ⁵D₀.

IV.3.1 Excitation au centre de la raie ⁷F₀→⁵D₀ :

Le fait marquant illustré par la figure 14 est la disparition progressive de la montée initiale précédant le déclin des fluorescences anti stokes lorsque l'énergie du faisceau laser augmente. Pour BaClF (échantillon n°2), τ₂ augmente de 0,92 à 0,96 ms pour une énergie variant de 0,06 à 1 mJ par pulse.

L'influence de la densité d'excitation sur le profil du déclin de l'émission stokes du niveau ⁵D₀ ne se traduit pas de façon aussi nette que dans le cas des émissions anti stokes. Nous notons cependant l'apparition d'une non exponentialité aux temps courts pour une énergie d'excitation dépassant 0,5 mJ par pulse pour le composé au baryum de plus forte concentration (Figure 15).

Nous avons d'autre part examiné la dépendance des intensités des fluorescences stokes et anti stokes en fonction de l'énergie du faisceau laser. Dans la mesure où celle-ci ne dépasse pas 0,1 mJ par pulse, la variation de l'intensité de l'émission du niveau 5D_0 est linéaire. Une variation linéaire est également observée dans ce domaine d'énergie lorsque l'on rapporte l'intensité de l'émission du niveau 5D_2 ou du niveau 5D_1 à celle du niveau 5D_0 ; ce qui témoigne de la dépendance quadratique de l'intensité des fluorescences anti stokes. Aux énergies supérieures à 0,1 mJ par pulse, des écarts par rapport à ce comportement se manifestent, indiquant une approche de la saturation du niveau 5D_0 .

IV.3.2 Influence de la fréquence d'excitation :

La faible largeur spectrale du laser à colorant utilisé, voisine de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, nous permet d'examiner la dépendance de l'évolution temporelle des fluorescences observées en fonction de la fréquence d'excitation, dans le domaine spectral de la raie d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de largeur inhomogène supérieure à $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons vu au paragraphe précédent que la montée initiale dans les courbes de déclin des fluorescences anti stokes apparaît d'autant plus nettement que la densité d'excitation est plus faible. Nous nous sommes donc placés dans des conditions de densité d'excitation minimum compatibles avec l'observation d'un signal détectable. Pour une énergie de faisceau de $10 \mu\text{J}$ par pulse et en l'absence de tout dispositif de focalisation de manière à augmenter le volume irradié dans le cristal, ici l'échantillon n°3 de BaClF, nous avons obtenu les déclins de l'émission du niveau 5D_2 représentés sur la figure 16. L'enregistrement A correspond à l'excitation au maximum d'absorption, l'enregistrement B à une fréquence d'excitation décalée de $1,7 \text{ cm}^{-1}$. La montée initiale très visible dans le premier a complètement disparu dans le second qui représente un déclin purement exponentiel.

De plus, les constantes τ_2 des parties exponentielles des déclins A et B sont différentes : 1,01 et 0,78 ms, respectivement. L'effet est donc très marqué. La première valeur de τ_2 est la plus forte que nous ayons obtenue pour l'échantillon n°3, elle se rapproche de celles relatives à l'échantillon n°2 reportées dans le tableau 5 tout en leur restant supérieure. Ce résultat peut s'expliquer en invoquant l'intervention du transfert radiatif dont il a été question au paragraphe IV.2. En agrandissant la zone excitée dans le cristal, nous avons favorisé l'efficacité de ce processus qui a pour résultat d'augmenter la durée de vie τ_0 du niveau 5D_0 et par suite la constante τ_2 supposée égale à $\frac{\tau_2}{2}$ dans l'hypothèse du mécanisme d'addition de photons par transfert d'énergie.

Nous avons repris l'expérience en focalisant cette fois le faisceau sur l'échantillon. Le résultat de l'exploration de la raie ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ concernant la fluorescence du niveau 5D_2 est illustré sur la figure 17. Nous retrouvons les évolutions caractéristiques décrites ci-dessus lorsque la fréquence d'excitation varie du centre aux ailes de la raie d'absorption, mais la variation de la constante τ_2 est moins nette. Egale à 0,83 ms pour une excitation se fait dans l'aile, à $1,5 \text{ cm}^{-1}$ du centre de la raie.

Signalons, enfin, qu'une expérience analogue a été effectuée sur l'échantillon n°1 sans que des variations significatives aient pu être mises en évidence.

Nous devons noter cependant qu'aucune amorce de montée n'a été observée précédant le déclin de la fluorescence anti stokes dans des enregistrements effectués sous excitation au maximum de la raie d'absorption à faible énergie de faisceau.

IV.4 Mise en évidence directe de l'absorption dans l'état 5D_0 :

Les résultats expérimentaux que nous venons de décrire nous obligent de revoir l'idée première d'expliquer l'origine des fluorescences anti stokes par l'intervention du seul processus de réabsorption dans l'état 5D_0 . Ils ont même surtout mis l'accent sur le rôle joué par des mécanismes impliquant des transferts d'énergie, si bien que la question se pose de savoir si une absorption dans l'état excité 5D_0 intervient vraiment dans les systèmes que nous avons étudiés.

Dans le but d'apporter une réponse claire à cette question, nous avons réalisé une expérience de double excitation utilisant deux faisceaux lasers de fréquences différentes. Le premier faisceau permet d'obtenir une population minimum de l'état 5D_0 sans provoquer l'apparition de fluorescence anti stokes détectable, tandis que le second assure la promotion des ions Sm^{+2} de l'état 5D_0 vers un état de la configuration excitée $4f^5-5d$ par l'intermédiaire d'une transition $4f^6 \rightarrow 4f^5-5d$ permise à l'ordre dipolaire électrique.

Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure 18. Le faisceau I destiné à peupler le niveau 5D_0 est issu du laser à colorant utilisé dans les expériences précédentes, son énergie a dû être réduite à une valeur inférieure à $1\mu J$ par pulse pour qu'aucune émission anti stokes des niveaux 5D_2 ou 5D_1 ne soit observée. Le faisceau II provient de la partie du faisceau infra-rouge du laser pompe non convertie en vert à la sortie du doubleur de fréquence. Il permet d'atteindre un état situé à 9400 cm^{-1} au-dessus de 5D_0 , soit à 24933 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental 7F_0 dans BaClF. Afin d'augmenter la sensibilité de notre dispositif de mesure, nous avons remplacé le monochromateur d'analyse par un ensemble de filtres interférentiels comportant un filtre MTO centré à 588 nm et ayant une bande passante de 20 nm et un filtre BALZERS K 55 centré à 560 nm et de bande passante plus large (45 nm) de façon à sélectionner le domaine spectral où se situe la transition $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$ dans les cristaux étudiés ($585-595\text{ nm}$). Le taux de lumière parasite est alors réduit à une valeur voisine de 10^{-7} , performance comparable à celle d'un monochromateur simple que l'on pourra apprécier lors de l'enregistrement des spectres d'excitation.

La figure 19 illustre clairement les résultats de cette expérience. L'enregistrement A représente le déclin de l'émission $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$ dans BaClF, obtenu en présence des deux faisceaux I et II. Ceux-ci sont purement exponentiels et a une constante τ_2 égale à 0.77 ms . Quant à l'enregistrement C, il représente le signal recueilli lorsqu'un seul des deux faisceaux (I ou II) excite le cristal. Il est important de souligner que l'intensité du signal de fluorescence est très sensible à la coïncidence géométrique des deux faisceaux à l'intérieur de l'échantillon ainsi qu'à leur déphasage. L'utilisation d'un système de lentilles et de diaphragmes successifs a permis de réaliser un bon alignement des faisceaux I et II, et les meilleurs résultats ont été obtenus en imposant au faisceau II un trajet optique équivalent, voire même supérieure à celui du faisceau I. Egalement, il faut noter l'énergie relativement élevée (0.3 mJ) du faisceau II

nécessaire à l'obtention des fluorescences de la figure 19 alors que des signaux comparables sont détectés en utilisant le seul faisceau I avec une énergie dix fois moins grande.

Le spectre d'excitation de l'émission ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$ pour le composé BaClF : 5‰ Sm^{+2} (échantillon n°3) a été enregistré dans le domaine spectral de la raie d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ en présence du faisceau II infrarouge, l'énergie du faisceau I étant toujours maintenue au même niveau que précédemment. Ils sont tout à fait comparables aux spectres de l'émission stokes ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dans les deux composés comme on peut le voir sur les figures III.20.

En conclusion de ce qui précède, nous pouvons assurer qu'une absorption dans l'état excité 5D_0 peut intervenir dans les cristaux que nous avons étudiés. Ce mécanisme a pour résultat d'alimenter le niveau 5D_2 pendant la durée de l'impulsion laser sans affecter la cinétique régissant la désexcitation de l'ion Sm^{+2} entre deux impulsions consécutives, puisque dans cet intervalle, la fluorescence du niveau 5D_2 décroît exponentiellement avec une constante de temps égale, aux incertitudes expérimentales près, à la durée de vie propre du niveau 5D_2 .

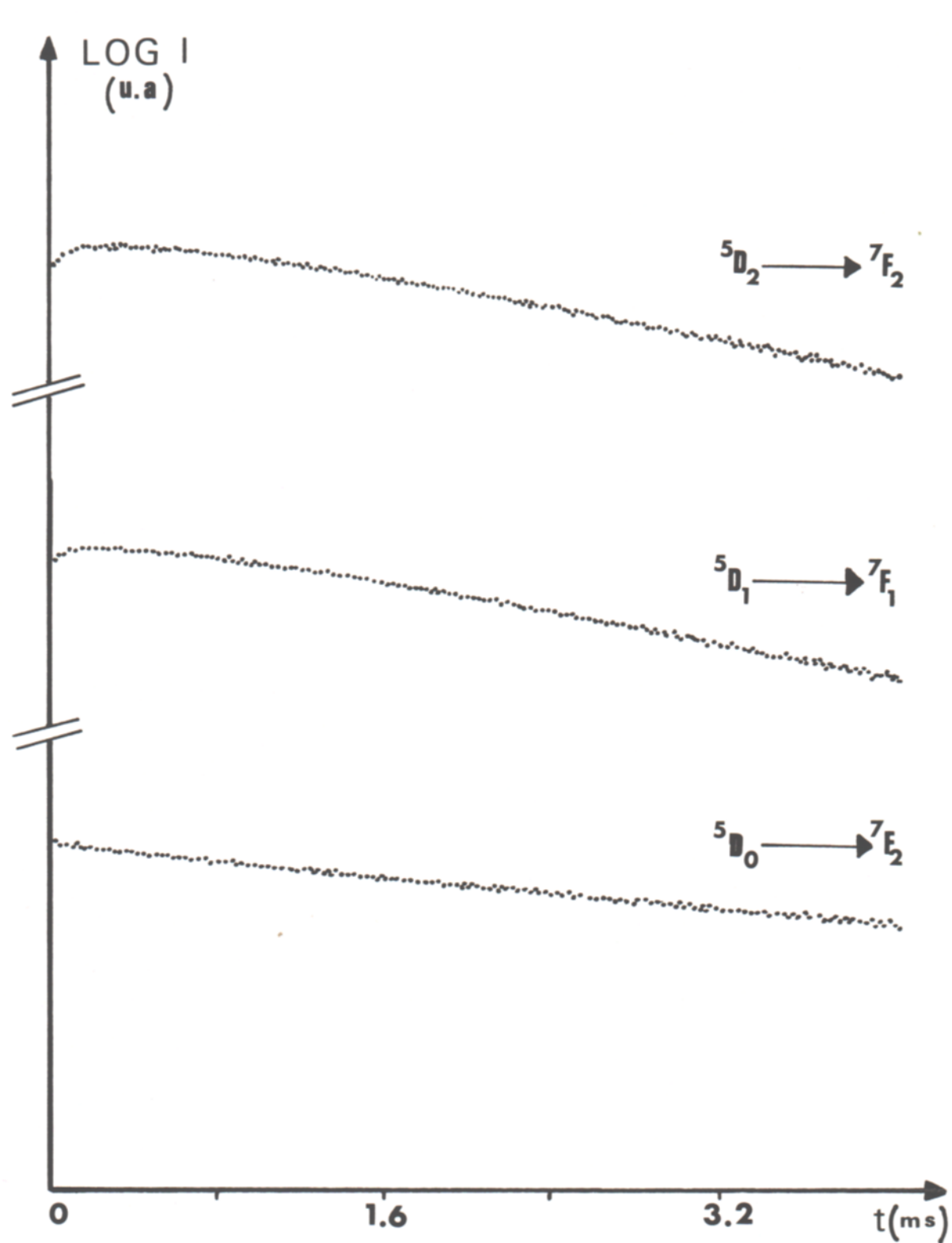


Figure 11 :BaClF : 5% Sm⁺² échantillon n°2) : déclin des fluorescences
des niveaux 5D_2 , 5D_1 et 1D_0 sous excitation dans 5D_0 à 4,4 K.

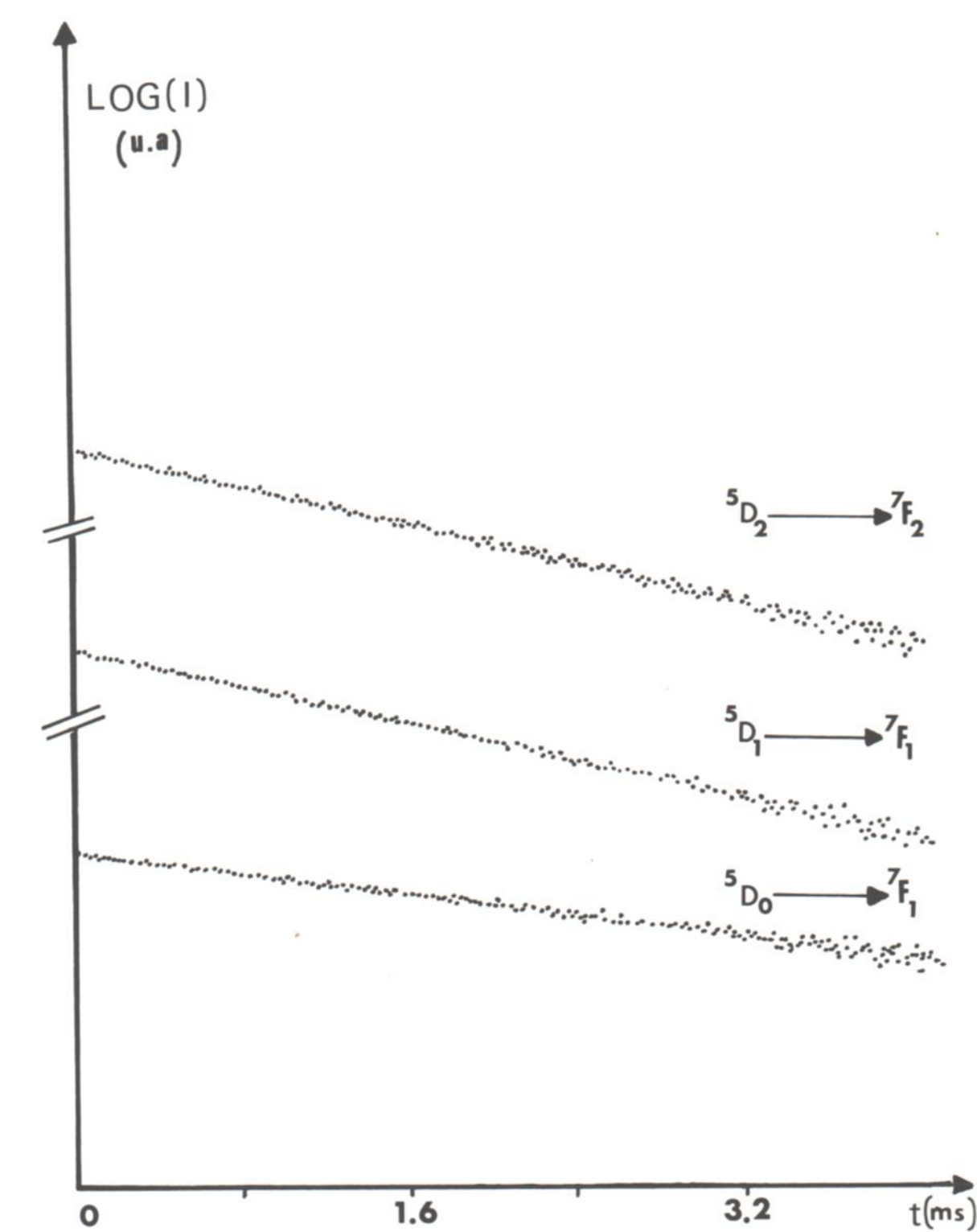


Figure 12 :BaClF : 0,1 % Sm^{+2} (échantillon n°1) : déclin des fluorescences des niveaux 5D_2 , 5D_1 et 5D_0 sous excitation dans 5D_0 à 4,4 K.

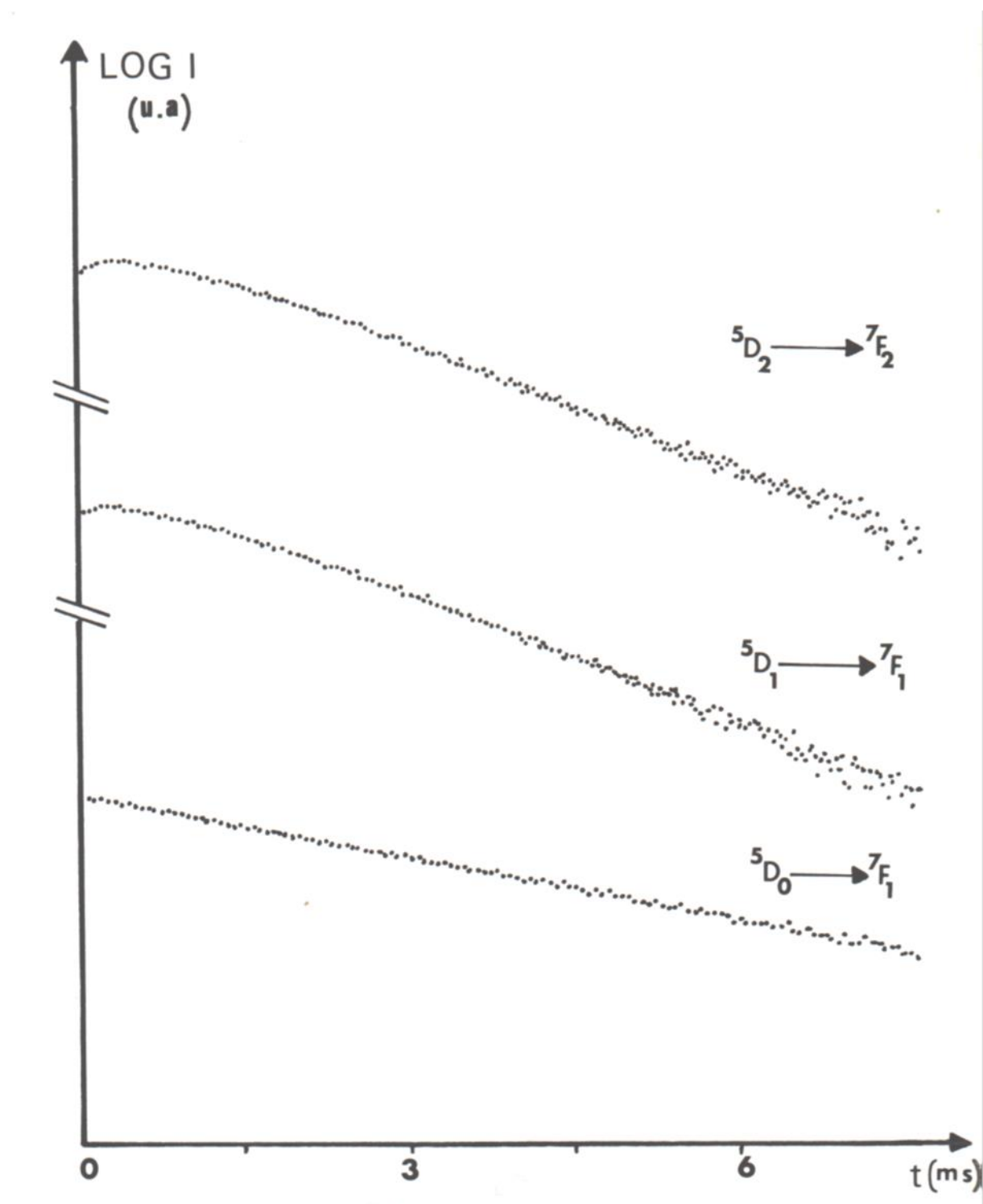


Figure 13 :BaClF :5% Sm²⁺(échantillon n°3) : déclin des fluorescences des niveaux 5D_2 , 5D_1 et 5D_0 sous excitation dans 5D_0 à 4,4 K.

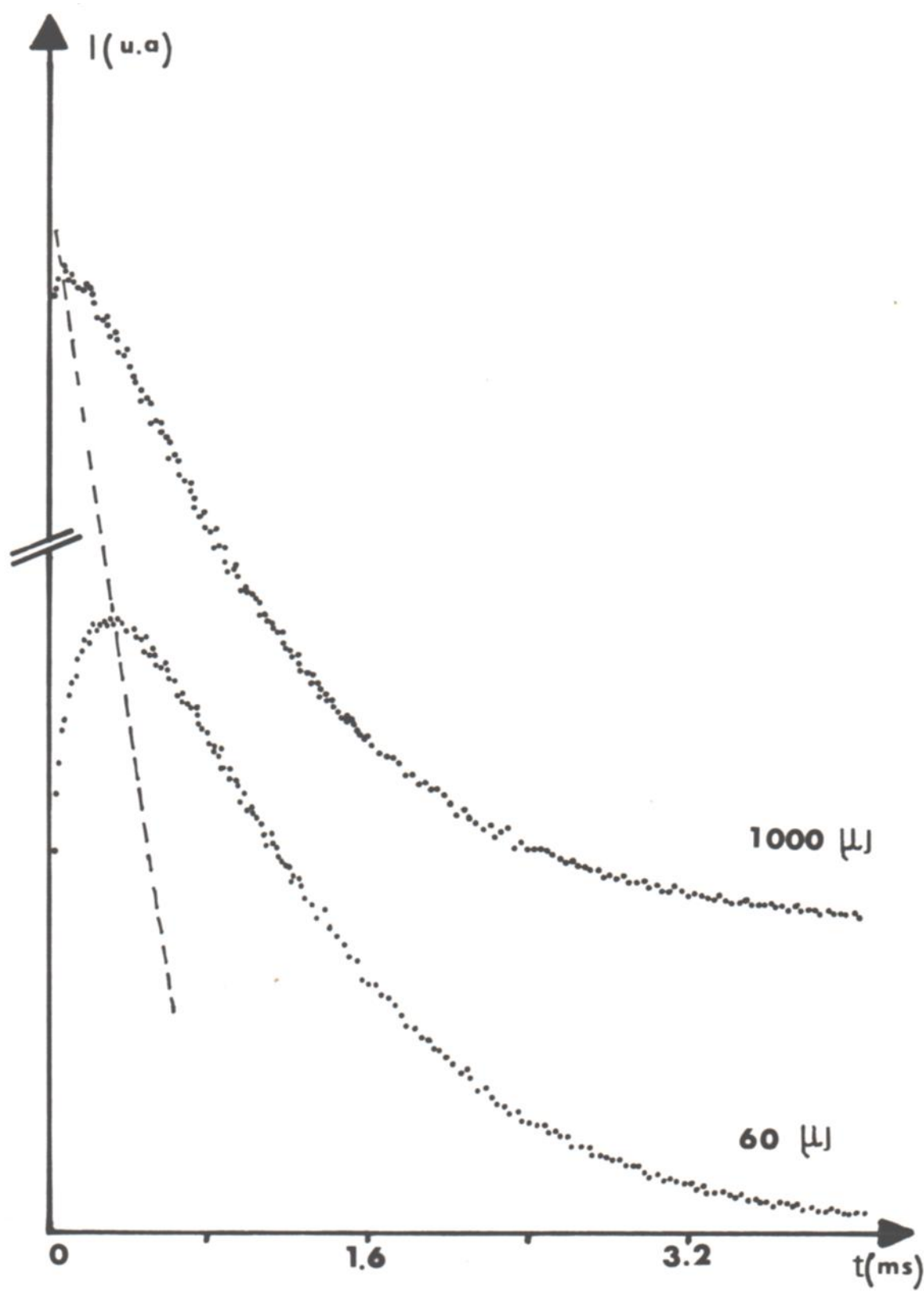


Figure 14 :BaClF : 5% Sm²⁺ : (échantillon n°2) : influence de la densité d'excitation sur le déclin de la fluorescence anti stokes du niveau ⁵D₂ sous excitation dans ⁵D₀ à 4,4 K

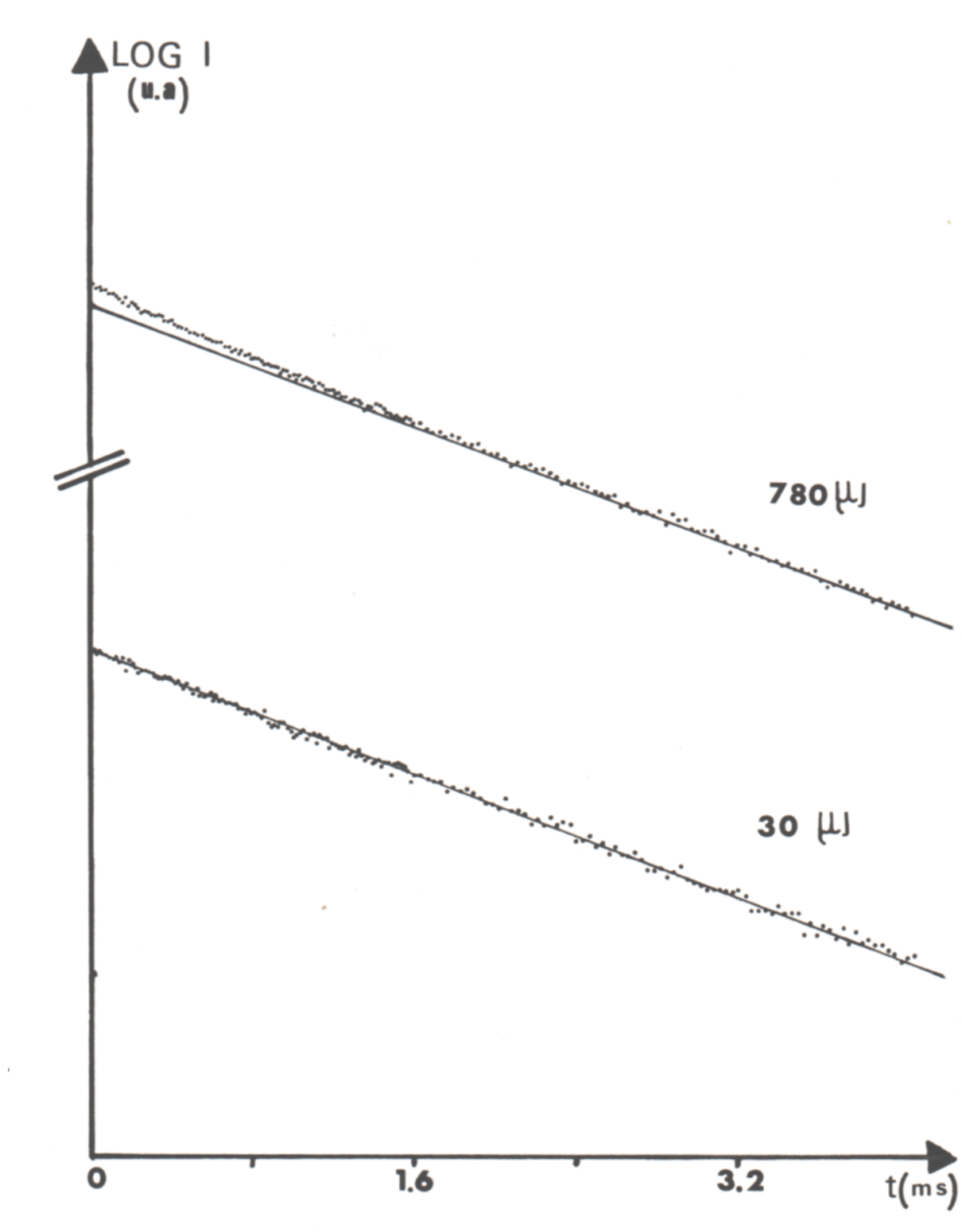


Figure 15 :BaClF :5% Sm³⁺(échantillon n°2) :influence de la densité d'excitation sur le déclin de la fluorescence stokes du niveau ⁵D₀ sous excitation dans ⁵D₀ à 4,4 K.

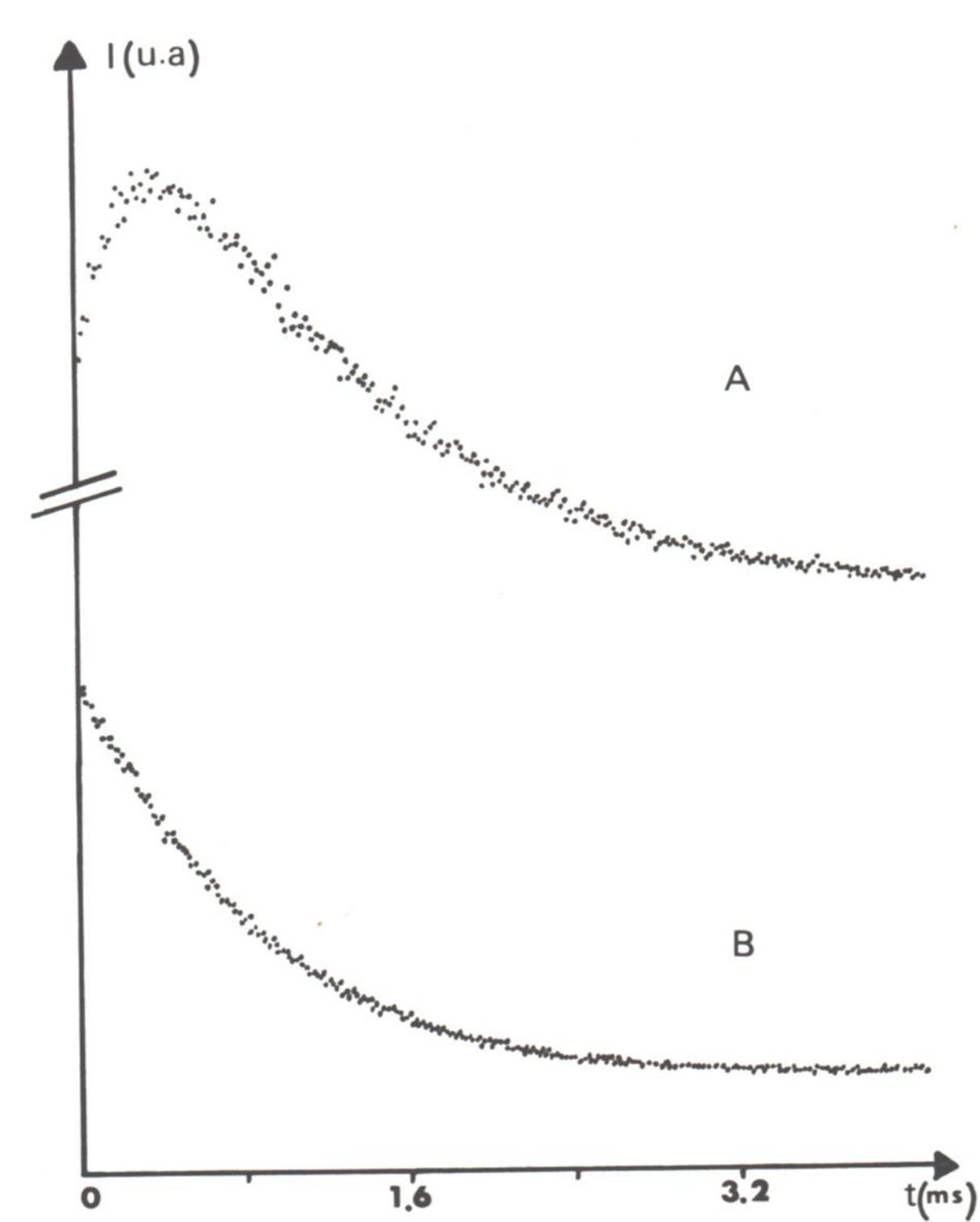


Figure 16 :BaClF :5% Sm⁺² (échantillon N°3) : déclin de la fluorescence anti stokes à 4,4 K du niveau ⁵D₂ sous excitation au maximum de la raie ⁷F₀→⁵D₀ A) et à 1,7 cm⁻¹ de ce maximum B)

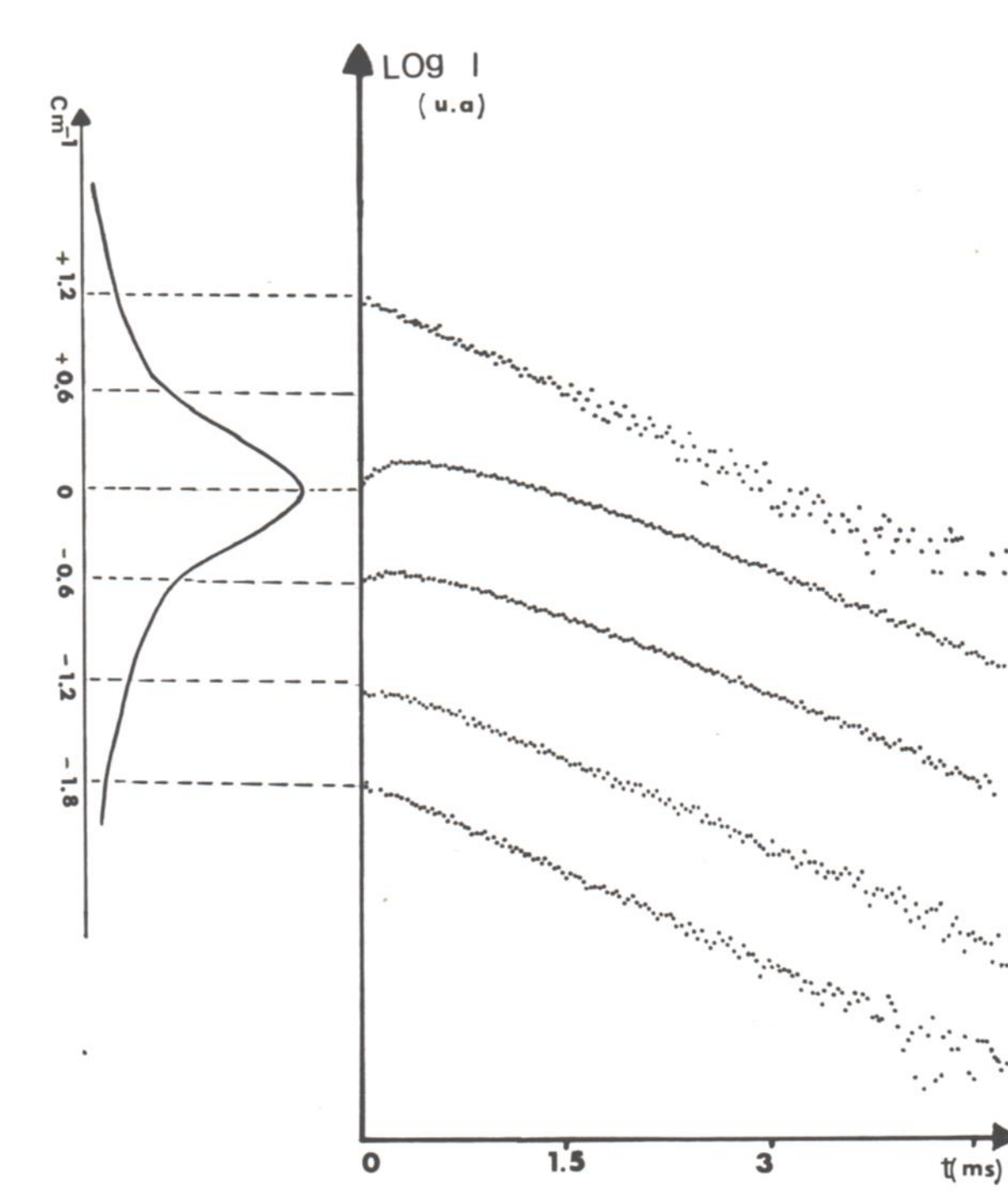


Figure 17 :BaClF :5‰ Sm⁺²(échantillon n°3) :évolution du déclin de la fluorescences anti stokes à 4,4 K du niveau ⁵D₂ en fonction de la fréquence d'excitation dans l'intervalle spectral de la raie ⁷F₀→⁵D₀.

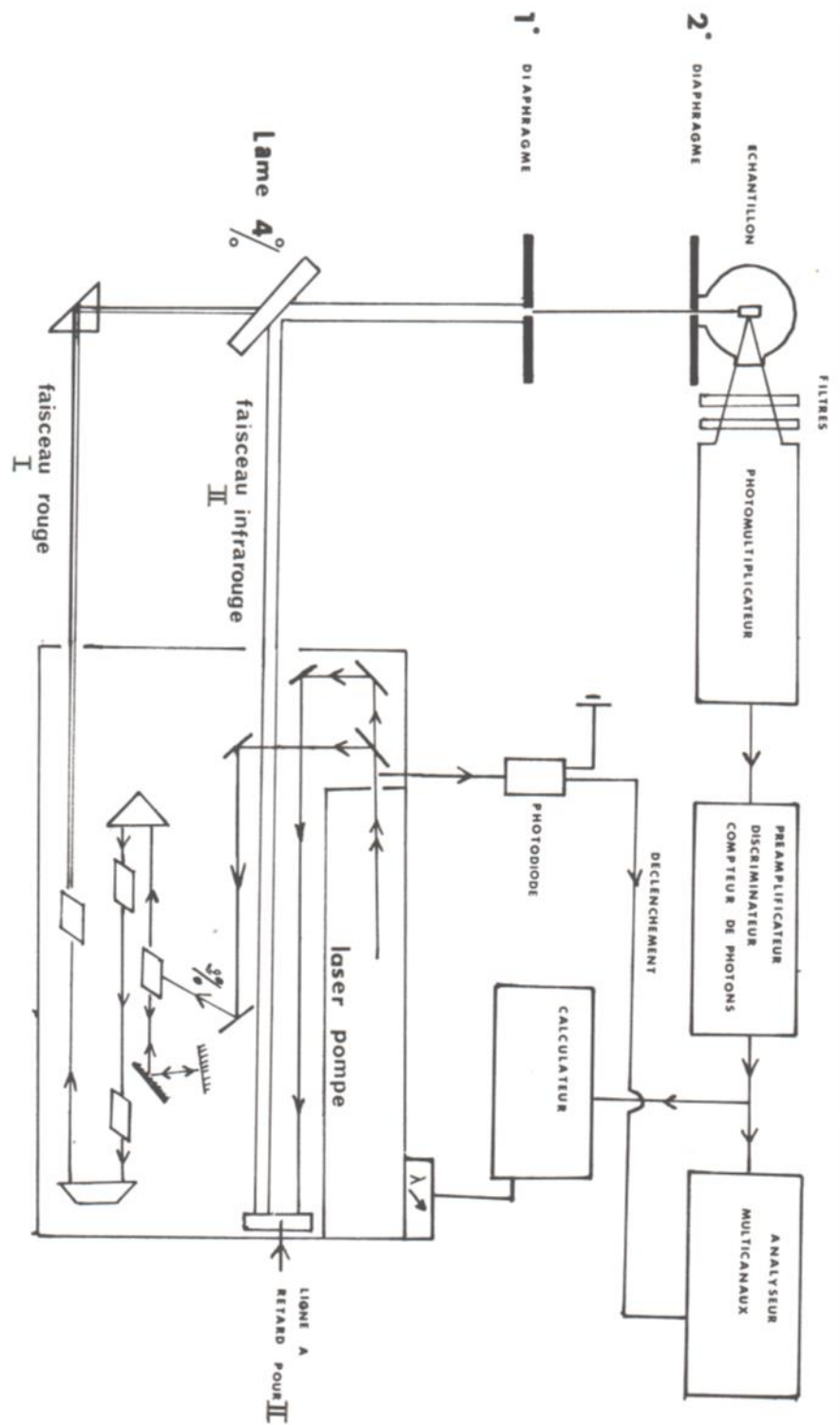


Figure III.18 : Schéma synoptique de l'expérience de double excitation pour la mise en évidence de la réabsorption.

Figure 18 : Schéma synoptique de l'expérience de double excitation pour la mise en évidence de la réabsorption.

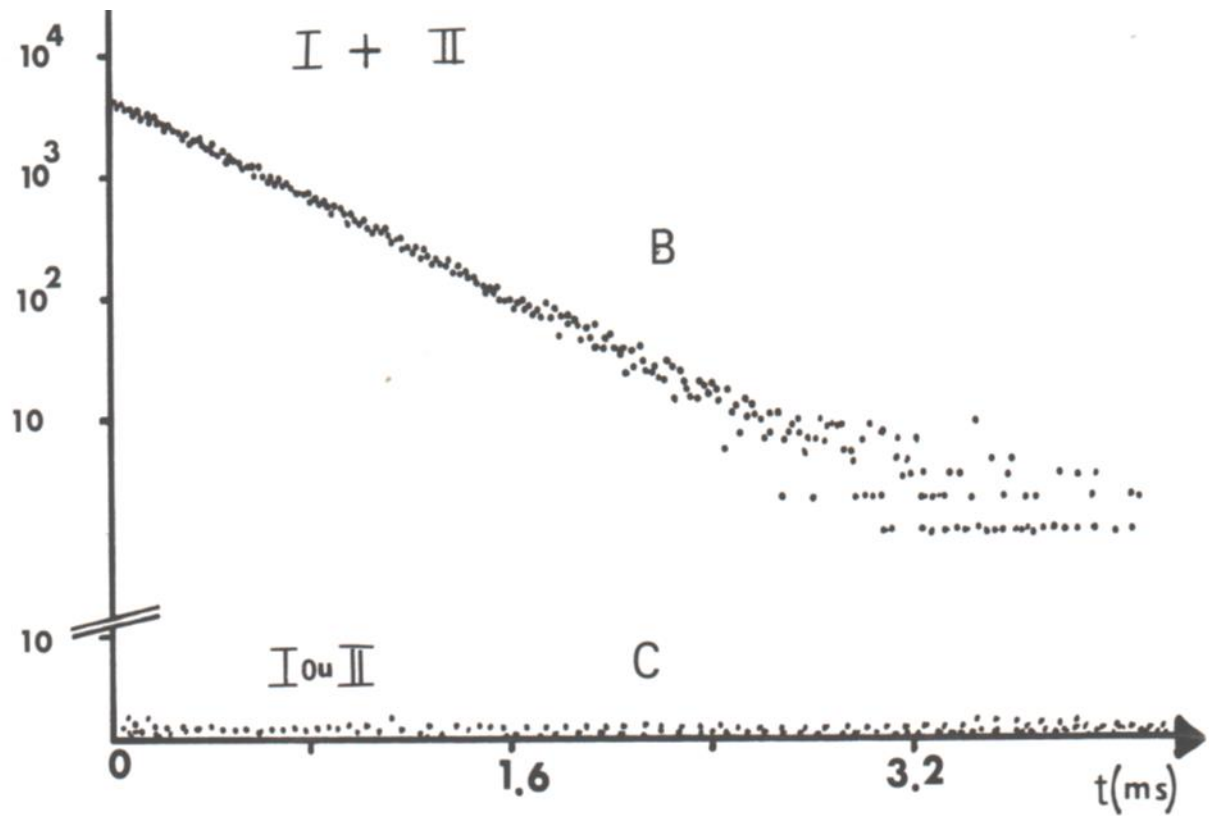


Figure 19 : Déclins de la fluorescence à 4,4 k du niveau 5D_2 dans BaClF :5% Sm⁺²

et sous excitation à deux faisceaux visible (I) et infrarouge (II).B

L'enregistrement c) correspond au signal détecté en présence d'un seul

des 2 faisceaux (I ou II). C

V. INTERPRETATION

V.1 Introduction :

Les résultats expérimentaux exposés dans le chapitre précédent nous suggèrent d'expliquer l'origine des fluorescences anti stokes observées par les interventions conjuguées d'une absorption dans un état excité 5D_0 et d'un mécanisme d'addition de photons par transfert d'énergie entre deux ions Sm^{+2} excités dans le même état. Chacun de ces deux processus a pour effet de porter un ion Sm^{+2} dans un état $4f^5-5d$ d'où il subit une relaxation vers les niveaux 5D_2 et 5D_1 . Cette dernière est très rapide (probabilité très grande) et ne se manifeste pas pendant la désexcitation des niveaux métastables 5D_2 et 5D_1 (elle se manifeste pendant la durée du pulse laser), ainsi qu'il ressort de la description des résultats relatifs à l'excitation dans la bande $4f^5-5d$. Ce qui précède nous incite à utiliser un schéma essentiellement constitué de trois niveaux pour une description simplifiée des centres Sm^{+2} concertés : le niveau fondamental, le niveau dans lequel le pompage est effectué et un niveau à partir duquel une fluorescence anti stokes est observée, notés respectivement f, p et a. La réduction à un seul niveau émetteur pour la fluorescence anti stokes peut se justifier dans le cas de l'excitation dans le niveau 5D_0 de la façon suivante : sous excitation directe de l'ion Sm^{+2} dans un état $4f^5-5d$, à deux fois l'énergie de 5D_0 , aucune évidence de l'intervention de la transition non radiative ${}^5D_2 \rightarrow {}^5D_1$ ne se manifeste, de sorte que les émissions des niveaux 5D_2 et 5D_1 peuvent être considérées indépendamment l'une de l'autre. D'autre part, la probabilité de la transition non radiative entre les niveaux a et p sera toujours considérée comme négligeable, dans la mesure où la fluorescence stokes du niveau p présente toujours un déclin exponentiel (si l'on excepte le cas des fortes densités d'excitation).

Nous développons ci-après la résolution des équations permettant de décrire l'évolution temporelle des fluorescences stokes et anti stokes dans l'intervalle séparant deux impulsions excitatrices, l'origine des temps étant prise à la fin d'un pulse laser. Il est important de souligner ici que la durée des pulses (15 ns) est très faible comparée aux durées de vie mesurées à partir des déclins présentés au chapitre précédent, de sorte qu'aucune désexcitation radiative ou non radiative d'un niveau émetteur ne peut se produire pendant le pulse laser (la réabsorption n'étant pas considérée ici comme une voie de désexcitation radiative). En revanche, la période des impulsions (100 ms) est suffisamment grande pour que les ions puissent retourner dans leur état fondamental avant d'être à nouveau excités.

Nous adopterons les notations suivantes :

n_f , n_p et n_a : populations respectives des niveaux f, p et a.

W_p et W_a : probabilités par unité de temps de désexcitation radiative des niveaux p et a.

W_r et W_{nr} : coefficients de transfert radiatif et non radiatif entre deux ions excités

dans l'état p conduisant à l'addition de photons.

V.2 Modèles :

V.2.1 Cas de la réabsorption (Figure 20) :

Ce processus a pour résultat d'assurer une population non nulle dans le niveau a à la fin du pulse ($t=0$). Les équations régissant les populations des niveaux a et p s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \frac{dn_a}{dt} = -W_a n_a(t) \\ \frac{dn_p}{dt} = -W_p n_p(t) \end{cases} \quad \text{Équation 1.}$$

Avec les conditions initiales suivantes :

$$n_a(0) = N_a \quad ; \quad n_p(0) = N_p \quad \text{Équation 2.}$$

D'où les populations instantanées $n_a(t)$ et $n_p(t)$:

$$n_a(t) = N_a \exp(-W_a t) \quad \text{Équation 3.}$$

$$n_p(t) = N_p \exp(-W_p t)$$

Il résulte de ce qui précède que les fluorescences émises à partir des niveaux a et p ont des déclins purement exponentiels avec des constantes de temps égales aux durées de vie propres des niveaux impliqués. C'est bien ce que nous avons observé pour tous les composés étudiés soumis à une excitation à deux faisceaux, visible et infrarouge, ainsi que nous l'avons reporté au § 4.5. C'est également le cas pour le composé BaClF : 0.1 % pour lequel les déclins des fluorescences stokes et anti stokes, apparaissent exponentiels, que l'excitation se fasse dans 5D_0 ou 5D_1 , avec des constantes de temps égales aux durées de vie des niveaux émetteurs mesurées par excitation directe dans ces derniers.. En revanche, il ne permet pas d'expliquer l'évolution temporelle des fluorescences anti stokes pour BaClF : 5% Sm^{+2} sous excitation dans 5D_0 ou 5D_1 .

V.2.2 Addition de photons par transfert d'énergie. Up conversion :

Deux ions I et II excités simultanément dans l'état p peuvent échanger de l'énergie ; l'ion I se retrouvant par exemple dans l'état fondamental, l'ion II sera porté dans un état à deux fois l'énergie de p d'où il subira une relaxation très rapide vers le niveau a responsable de la fluorescence anti stokes. Un tel mécanisme où l'interaction entre deux ions conduit à la génération d'une émission de longueur d'onde inférieure à celle utilisée pour l'excitation porte le nom d'addition de photons par transfert d'énergie (A.P.T.E.) et a été proposé pour la première fois par F.AUZEL [20-21]. Un résultat identique peut être obtenu dans le cas où l'ion II excité dans l'état p absorbe un photon émis lors de la désexcitation radiative de l'ion I. Dans le premier cas, nous parlerons de transfert non radiatif, de transfert radiatif dans le second. Dans ce qui suit, nous considérerons que ces transferts d'énergie n'interviennent que dans l'intervalle séparant deux impulsions laser, puisque nous avons supposé qu'aucun processus de désexcitation radiative ou non radiative ne pouvait se produire pendant la durée

du pulse exciteur .Les équations décrivant les populations des niveaux des ions 1 et 2 s'écrivent alors :

a) Cas du transfert non radiatif (Figure 21)

Ion 1 :

$$\begin{cases} \frac{dn_{a1}}{dt} = -W_a n_{a1} \\ \frac{dn_{p1}}{dt} = -W_p n_{p1} - \frac{1}{2} W_{nr} n_{p1} n_{p2} \\ \frac{dn_{f1}}{dt} = W_a n_{a1} + W_p n_{p1} + \frac{1}{2} W_{nr} n_{p1} n_{p2} \end{cases} \quad \text{Équation 4.1}$$

Ion 2 :

$$\begin{cases} \frac{dn_{a2}}{dt} = -W_a n_{a2} + \frac{1}{2} W_{nr} n_{p1} n_{p2} \\ \frac{dn_{p2}}{dt} = -W_p n_{p2} - \frac{1}{2} W_{nr} n_{p1} n_{p2} \\ \frac{dn_{f2}}{dt} = W_a n_{a2} + W_p n_{p2} \end{cases} \quad \text{Équation 4.2}$$

Avec les conditions initiales pour les niveaux a et p :

$$n_{a1}(0) = n_{a2}(0) = 0 \text{ et } n_{p1}(0) = \frac{N_p}{2} \quad \text{Équation 5.}$$

Les mesures que nous avons effectuées ne nous permettent pas de différencier les deux, de sorte qu'il nous faut considérer l'évolution des populations globales de chaque niveau. En posant $n_a = n_{a1} + n_{a2}$; $n_p = n_{p1} + n_{p2}$; $n_f = n_{f1} + n_{f2}$ et en remarquant que n_{p1} et n_{p2} vérifient les mêmes équations avec les mêmes conditions initiales et sont par conséquent égaux, il vient :

$$\begin{cases} \frac{dn_a}{dt} = -W_a n_a + \frac{1}{2} W_{nr} n_p^2 \\ \frac{dn_p}{dt} = -W_p n_p - W_{nr} n_p^2 \\ \frac{dn_f}{dt} = W_a n_a + W_p n_p + \frac{1}{2} W_{nr} n_p^2 \end{cases} \quad \text{Équations 6.}$$

b) Cas du transfert radiatif (Figure 22)

Ion 1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_{a1}}{dt} = -W_a n_{a1} \\ \frac{dn_{p1}}{dt} = -W_p n_{p1} \\ \frac{dn_{f1}}{dt} = W_p n_{p1} + W_a n_{a1} \end{array} \right. \quad \text{Équations 7.1.}$$

Ion 2:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_{a2}}{dt} = -W_a n_{a2} + W_r n_{p1} n_{p2} \\ \frac{dn_{p2}}{dt} = -W_p n_{p2} - W_r n_{p1} n_{p2} \\ \frac{dn_{f2}}{dt} = W_p n_{p2} + W_a n_{a2} \end{array} \right. \quad \text{Équations 7.2.}$$

Avec les mêmes conditions initiales que précédemment.

n_{p1} Et n_{p2} ne vérifient pas cette fois les mêmes équations. L'ion 1 se désexcite sans interaction avec l'ion 2 et les populations des niveaux a et p de cet ion s'écrivent à l'instant t :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{a1}(t) = 0 \\ n_{p1}(t) = \frac{N_p}{2} \exp(-W_p t) \end{array} \right. \quad \text{Équations 8.}$$

D'où, en reportant dans (7.2) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_{a2}}{dt} = -W_a n_{a2} + \frac{1}{2} W_r N_p n_{p2} \exp(-W_p t) \\ \frac{dn_{p2}}{dt} = -W_p n_{p2} - \frac{1}{2} W_r N_p n_{p2} \exp(-W_p t) \\ \frac{dn_{f2}}{dt} = W_p n_{p2} + W_a n_{a2} \end{array} \right. \quad \text{Équations 9.}$$

Considérons le cas d'une densité d'excitation suffisamment faible pour que le terme de transfert puisse être négligé dans les équations (6) et (9) relatives au niveau p. La population globale du niveau p décroît alors exponentiellement suivant la loi :

$$n_p(t) = N_p \exp(-W_p t) \quad \text{Équation 10.}$$

Et celle du niveau a vérifié les équations :

$$\frac{dn_a}{dt} = -W_a n_a + \frac{1}{2} W_r N_p^2 \exp(-2W_p t) \quad \text{Équation 11.}$$

$$\frac{dn_a}{dt} = -W_a n_a + \frac{1}{4} W_r N_p^2 \exp(-2W_p t) \quad \text{Équation 12.}$$

Suivant que l'on considère un transfert de type non radiatif ou radiatif.

Les équations (11) et (12) sont formellement identiques et admettent pour solution :

$$n_a(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{W_t}{W_a - 2W_p} \right) N_p^2 [\exp(-2W_p t) - \exp(-W_a t)] \quad \text{Équation 13.}$$

Où W_t Représente soit W_{nr} , soit $\frac{1}{2} W_r$.

La population du niveau a et par conséquent l'intensité de la fluorescence anti stokes présente une croissance initiale avant de décroître.

Deux situations sont à considérer, suivant le signe de $W_a - 2W_p$:

Si $W_a > 2W_p$, la décroissance exponentielle aux temps longs s'effectue avec une constante de temps $\tau_L = \frac{1}{2W_p} = \frac{\tau_p}{2}$, où τ_p désigne la durée de vie du niveau p, alors que l'augmentation de la population $n_a(t)$ est caractérisée par une constante de temps

$$\tau_c = \frac{1}{W_a} \quad \text{égale à la durée de vie } \tau_a \text{ du niveau a.}$$

Si $W_a < 2W_p$, les rôles des deux termes exponentiels s'inversent, et les constantes de temps τ_L et τ_c représentent respectivement la durée de vie du niveau a et la demi-durée de vie du niveau p.

Remarquons qu'en définitive, les deux mécanismes de transfert conduisent pour les fluorescences stokes et anti stokes à des évolutions temporelles identiques dans la mesure où l'hypothèse faite précédemment concernant la densité d'excitation est vérifiée.

Dans la mesure où nous ne pouvons plus négliger le terme relatif au transfert dans l'équation régissant la population du niveau p, la résolution de celle-ci conduit soit à :

$$n_p = N_p \left(1 + \frac{W_{nr}}{W_p} N_p [1 - \exp(-W_p(t))] \right)^{-1} \exp(-W_p t) \quad \text{Équation 14.}$$

Soit à:

$$n_p = \frac{N_p}{2} \left(1 + \exp\left(-\frac{N_p}{2} \frac{W_r}{W_p} [1 - \exp(-W_p t)]\right) \right) \exp(-W_p t) \quad \text{Équation 15.}$$

Suivant la nature du transfert.

Dans les deux cas, nous retrouvons aux temps longs, tels que $\exp(W_p t) \gg 1$, une décroissance exponentielle avec une constante de temps égale à la durée de vie τ_p du niveau p. Par contre, une non exponentialité apparaît aux temps courts où la décroissance est plus rapide, la pente à l'origine étant égale à :

$$-(W_p N_p + \gamma N_p^2) \quad \text{avec } \gamma = W_r \text{ ou } \frac{1}{4} W_r$$

Il n'est malheureusement pas possible de résoudre analytiquement les équations vérifiées par la population du niveau a, une fois introduites les expressions (14) et (15) pour la population du niveau p. Dans la suite, nous utiliserons une méthode numérique pour déterminer la variation au cours du temps de l'intensité de la fluorescence anti stokes.

En conclusion de ce qui précède, nous pouvons dire qu'un mécanisme de transfert d'énergie radiatif ou non radiatif peut permettre d'expliquer certaines caractéristiques des déclins des fluorescences stokes et anti stokes observées pour les composés les plus dopés. En revanche, il ne rend pas compte du fait que l'intensité des émissions anti stokes n'est pas nulle sitôt après le pulse excitateur. Il convient maintenant d'étudier le résultat d'une compétition entre les processus de réabsorption et d'addition de photons par transfert d'énergie.

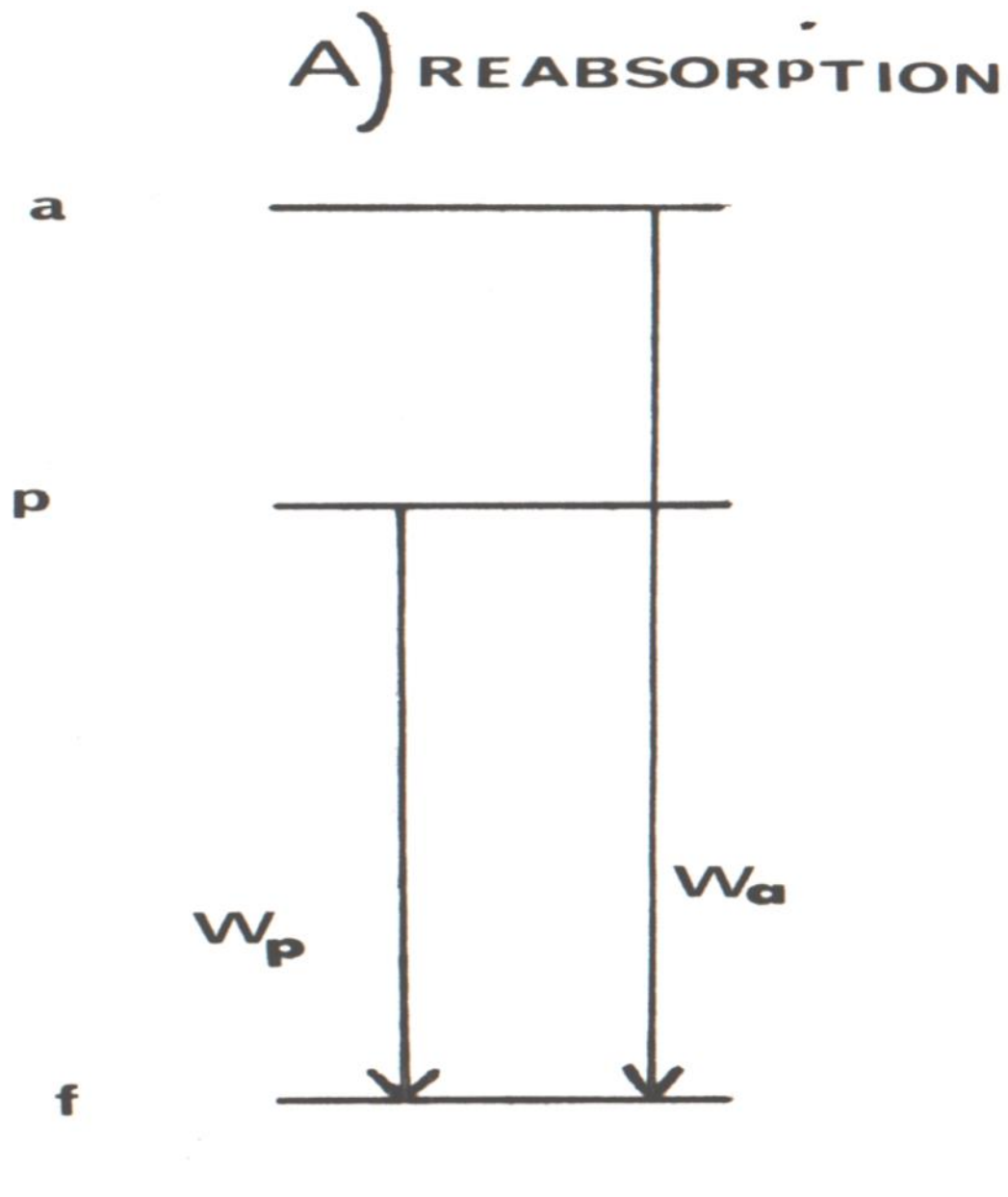


Figure 20 : Représentation schématique de la relaxation d'un système à trois niveaux a, p, f, préalablement excité dans le niveau p, dans le cas d'une réabsorption A.

B) TRANSFERT NON RADIATIF

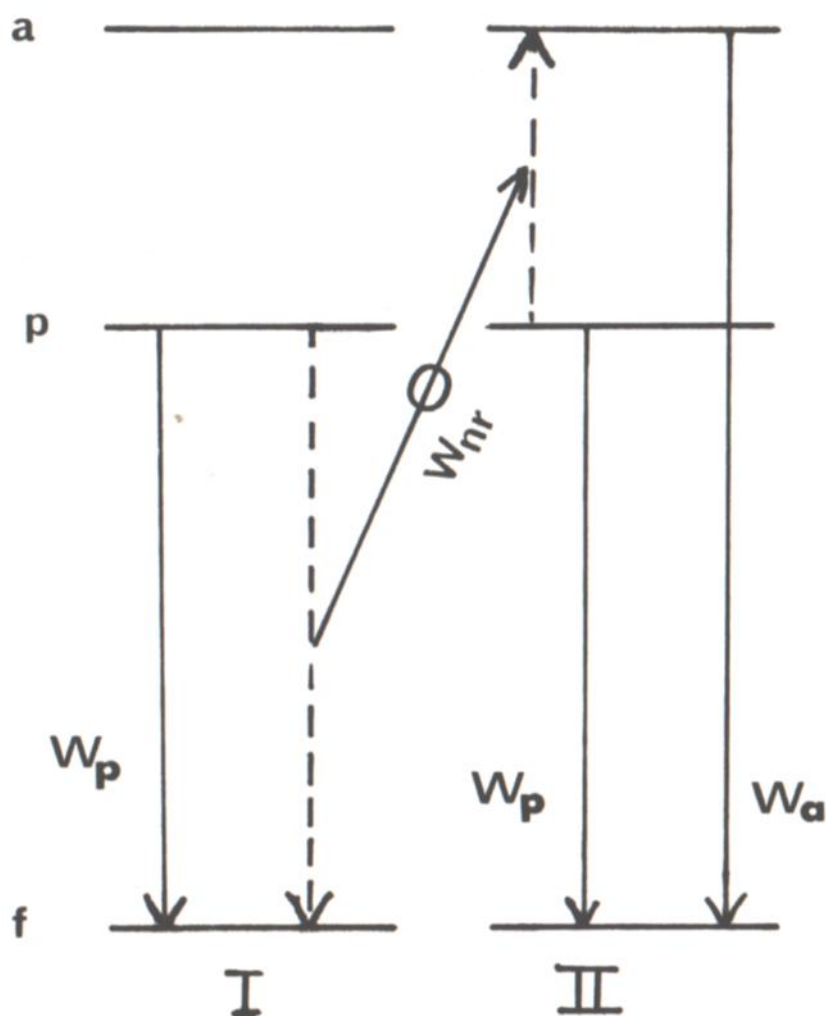


Figure 21 : Représentation schématique de la relaxation d'un système à trois niveaux a, p, f, préalablement excité dans le niveau p, dans le cas d'un processus A.P.T.E. impliquant un transfert non radiatif B.

C) TRANSFERT RADIATIF

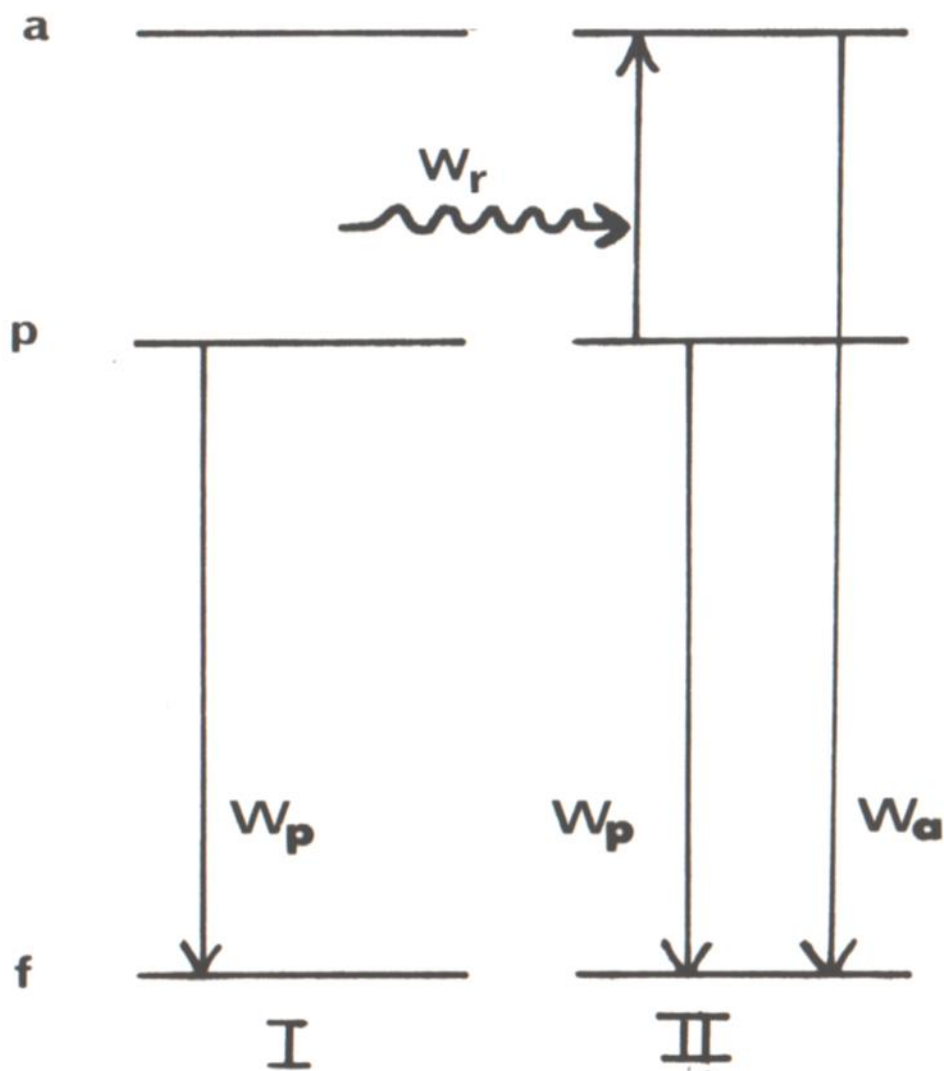


Figure 22 : Représentation schématique de la relaxation d'un système à trois niveaux a, p, f, préalablement excité dans le niveau p, dans le cas radiatif C.

Conclusion

Dans notre travail, nous avons principalement examiné les propriétés des émissions de fluorescence anti stokes induites à la température de l'hélium liquide par excitation laser pulsée du matériau BaClF : Sm⁺².

Une analyse de l'évolution temporelle de ces fluorescences observées dans des échantillons diversement concentrés a permis d'établir, par comparaison des résultats obtenus, que deux processus distincts sont à l'origine des émissions étudiées. Un examen de l'influence de la densité d'excitation sur le profil des déclin de fluorescence a mis clairement en évidence la compétition existant entre ces deux mécanismes, dont l'un a pu être identifié sans ambiguïté à une réabsorption par un ion Sm⁺² porté par l'excitation laser dans un état des multiplets 5D₀, grâce à une expérience originale à deux faisceaux lasers excitateurs. L'ensemble des données expérimentales concernant à la fois les fluorescences stokes et anti stokes observées dans les différents échantillons disponibles sous excitation dans le niveau 5D₀, de la configuration 4f⁶ aussi bien que dans des niveaux de la configuration 4f⁵-5d a permis de suspecter le second mécanisme d'être le UP-Conversion.

Une formulation en termes d'équations de populations a conduit à une confrontation entre les résultats expérimentaux et le modèle basé sur l'intervention du processus Up-Conversion et de réabsorption par l'analyse des déclin de fluorescence.

En outre, les expériences effectuées sous différentes conditions de densité d'excitation ont montré l'importance de ce paramètre sur le rapport de branchement des deux mécanismes puisqu'à forte puissance excitatrice, la réabsorption domine au point que le rôle de l'Up-Conversion s'en trouve effacé.

Nous pensons avoir montré tout le profil qui peut être retiré de l'analyse des fluorescences anti stokes et stokes en régime d'excitation pulsée pour la compréhension des phénomènes à l'origine des pertes d'énergie dans les matériaux soumis à des fortes densités d'excitation.

Dans le cas spécifique de la réabsorption, Un autre travail complémentaire est nécessaire pour accéder à la force d'oscillateur de la transition induite par l'absorption du deuxième photon et déterminer la nature de l'état dans lequel l'ion est alors promu. Le travail doit être achevé par l'excitation dans les niveaux ⁵D₁ et ⁵D₂, par la mesure de contribution d'un mécanisme sur l'autre et suggérer une méthode de résolution numérique par l'ajustement des déclin pour résoudre les équations différentielles très compliquées.

Nous devons signaler que plusieurs essais de recherche sont en cours pour tenter de mesurer l'absorption de l'ion Sm⁺² dans l'état excité D₀ dans nos échantillons.

Bibliographie

[1] G.H.DIEKE

Spectra and energy levels of rare earth ions crystals

Interscience, New York (1968).

[2] J.B.GRUBER and J.G.CONWAY

J.Chem.Phys., 34, 632 (1961).

[3] G.S.OFELT

J.Chem.Phys., 38, 2171 (1963).

[4] A.DUPONT

J.O.S.A., 57, 867 (1967)

[5] J.C.GACON, A.GROS, H.BILL and J.P.WICKY

J.Phys.Chem.Solids, 42, 587 (1981).

[6] D.L.WOOD and W.KAISER

Phys.Rev., 126, 2079 (1962).

[7] J.C.GACON

Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon (1978).

[8] M.SAUVAGE

Acta Cryst., B30, 2786 (1974).

[9] G.J.GOLDSMITH and H.L.PINCH

RCA Tech.Rept.AFML-TR-65-115, RCA Labs., Princeton (N.J.) (1965) (non publié).

[10] R.D. SHANNON and C.T. PREWITT

Acta Cryst. B25, 925 (1969).

[11] J.C. GACON, G. GRENET, J.C. SOUILLAT and M. KIBLER

J.Chem. Phys. 69, 868 (1978).

[12] G. GRENET, M. KIBLER, A GROS, J.C. SOUILLAT and J.C. GACON

Phys. Rev. B 22, 5052 (1980).

- [13] M.KIBLER, G. GRENET, J.C. GACON and B. JACQUIER
Phys. Stat . Sol.(b) 124, 325 (1984).
- [14] M.KIBLER, J.C. GACON, G. GRENET, B. JACQUIER and L.C.BRUNEL
Phys .Stat .Sol. (b) 124, 731 (1984).
- [15] Z.J.KISS, R.J. PRESSLEY, F. STERZER, T. WALSH and J.P. WITTKE RCA Interim
Engng. Rept. , N°1, AF33 615 1096, RCA Labs., Princeton (N.J.) (1964) (non publié).
- [16] A.S.M.M.ALAM and B. DI BARTOLO
J.Chem .Phys .47, 3790 (1967).
- [17] G.J.GOLDSMITH,M.KESTIGIAN and P.N. YOCOM
RCA Tech.Rept.ASD-TDR-63-659,RCALabs.,Princeton (N.J.)(1963)
(non publié).
- [18] B.G. WYBOUBNE
Spectroscopic properties of rare earths. Interscience, New York (1965).
- [19] F.AUZEL
C.R Acad. Sci (Paris), 262 (1966) 1016 and C.R. Acad. Sci. (Paris), 263 (1966) 819.
- [20] F.AUZEL
C.R.Acad.Sci. (Paris), 262 (1966) 1016.
- [21] F.AUZEL
Proc. I.E.E.E. 61 (1973) 758.