



**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA**

**Faculté des Sciences
Département de Physique**



**UNIVERSITÉ
DE REIMS
CHAMPAGNE-ARDENNE**

**UFR SCIENCES LEO-UTAP
École doctorale
Sciences Technologies Santé**

THESE

**Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT**

**Etude expérimentale et théorique de l'échauffement
induit par une excitation optique des ions erbium trivalent
dilués dans des matériaux cristallins transparents de la
famille des fluorures.**

BOUCHMELLA- CHOUAHDA ZOHRA

SOUTENUE LE : 11/12/2007

Devant le jury :

| | | |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Mr. Kamel Chaoui | Professeur | Université de Annaba |
| Mr. Madjid Diaf | Professeur | Université de Annaba |
| Mr. Thierry Duvaut | Maître de conférences HDR | Université de Reims |
| Mr. Jean Pierre Jouart | Professeur | Université de Reims |
| Mr. Abdelhamid Kellou | Professeur | U.S.T.H.B Alger |
| Mr. Anouar Soufiani | Directeur de Recherche CNRS | École Centrale Paris |

Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique des Rayonnements LPR (Annaba) sous la direction de Monsieur le Professeur Madjid Diaf et le Laboratoire d'Energétique et d'Optique LEO (Reims) sous la direction du Professeur Jean Pierre Jouart en co-direction avec Monsieur Thierry Duvaut. Le LEO fait partie de l' Unité de Thermique et d'Analyse Physique UTAP (EA 3802). Une des activités développées par le LEO est l'étude des matériaux dopés terres rares dans le but de déterminer de nouveaux matériaux luminescents susceptibles de créer l'effet laser à température ambiante. Cette activité est dirigée par le Professeur Jean Pierre Jouart. La co-direction de Mr Thierry Duvaut consiste à développer une approche thermique qui permet d'évaluer l'échauffement dû à une excitation photonique au sein des cristaux en résolvant l'équation de la chaleur en utilisant la méthode des éléments finis.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur Philippe Grossel directeur du LEO qui, en m'accueillant dans son laboratoire, m'a fait bénéficier d'un environnement scientifique stimulant.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur Madjid Diaf de m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir donné l'occasion d'entrer dans le domaine de la spectroscopie des terres rares. Durant ces années, j'ai pu profiter de sa grande compétence dans ce domaine.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean Pierre Jouart. Ses conseils avisés, sa rigueur scientifique et son soutien permanent m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Thierry Duvaut, maître de conférence HDR, qui a dirigé la partie thermique avec beaucoup d'intérêt et de rigueur. Malgré ses nombreuses responsabilités, il a su trouver le temps pour soutenir ce travail.

Mes remerciements à Monsieur Michel Bouffard, maître de conférence, pour sa contribution à ce travail sur la partie dynamique de la fluorescence. Je le remercie également de m'avoir initiée à l'utilisation de l'oscilloscope à mémoire numérique.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Mihai Chirtoc de m'avoir fait bénéficier de son expérience dans le domaine des méthodes photopyroélectriques. Les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont permis de mieux appréhender ces méthodes.

Monsieur Jean-François Henry a enrichi ce travail en introduisant la caméra infrarouge pour la mesure de l'échauffement. Je le remercie vivement.

Je suis honorée par la présence de Monsieur le Professeur Abdelhamid Kellou et Monsieur le Docteur Anouar Soufiani dans le jury de ma thèse. Je les en remercie.

J'adresse également mes remerciements au Professeur Kamel Chaoui, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et d'avoir accordé beaucoup d'attention à ce travail.

J'ai très fréquemment sollicité l'aide des techniciens, Messieurs Benoît Jarlot, technicien mécanicien, Didier Caron, technicien électricien, sans lesquels certaines expériences présentées dans ce mémoire n'auraient pu être menés à bien. Je leur en suis particulièrement reconnaissante.

Mes remerciements vont également à Monsieur Bruno Lannoy, technicien informaticien pour son aide précieuse dans le domaine de l'informatique.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire LEO qui d'une façon ou d'une autre m'ont aidé au cours de cette thèse. Les doctorants Martin, Olivier et Salim m'ont apporté beaucoup de soutien durant mon séjour au LEO, je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.

J'adresse également mes remerciements à tous mes collègues du département de physique de l'université de Annaba. Je citerai en particulier C. Bensalem, E. Boulma, B. Hedef, S. Khiari, K. Labbaci, R. Lahrèche, H. Merradji, A. Oussif, sans oublier A. Zouyed du département d'électronique et D. Daas du département de mécanique.

J'en profite ici pour remercier tous les membres de ma famille pour leur aide, leur patience et leur soutien pendant cette thèse.

Résumé

L'étude de la photoluminescence verte des ions erbium incorporés dans des fluorures mixtes de strontium et de cadmium en fonction de la puissance excitatrice a été entreprise dans le but de déterminer l'échauffement au sein du cristal en vue de son utilisation comme sonde de température. Cette détermination repose sur le calcul du rapport des intensités de la fluorescence (RIF) verte provenant des deux niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$. Comme ces deux niveaux sont très proches, leurs populations électroniques peuvent être considérées en équilibre thermodynamique et par conséquent elles vérifient la loi de Boltzmann que nous appliquons pour déterminer l'échauffement.

L'émission verte est obtenue en excitant les ions erbium autour de 652 nm sur la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ avec un laser à colorant. Une partie de l'énergie incidente absorbée est convertie en chaleur, l'autre partie génère deux émissions Stokes infrarouges correspondant aux transitions : $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, une émission rouge Stokes correspondant à la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et une émission verte anti-Stokes correspondant à $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Pour avoir simultanément deux mesures de la température, nous choisissons de travailler avec deux couples de raies provenant des niveaux [$^4S_{3/2}(1)$, $^2H_{11/2}$] et [$^4S_{3/2}(2)$, $^2H_{11/2}$].

L'étude de la variation du rapport des intensités en fonction de la puissance excitatrice montre une élévation non négligeable de la température pour des puissances supérieures à 20 mW ; elle atteint une valeur de 130°C pour une puissance de 350 mW. L'évolution de la température en fonction du temps, présente une augmentation brusque puis atteint une valeur constante qui est de l'ordre de 130°C durant une minute environ. Les deux couples de raies donnent des comportements presque identiques, ce qui valide nos résultats.

Une méthode directe, sans contact, par thermographie infrarouge a été entreprise en utilisant une caméra AGEMA 880 LW 8-12 μ m. Les résultats obtenus confirment le comportement en température étudié à partir de la photoluminescence.

La modélisation de l'échauffement induit par l'excitation photonique a été réalisée en utilisant le code de calcul SYSTUS qui résout l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis. Les paramètres thermophysiques et optiques des matériaux, l'énergie déposée par le faisceau laser ainsi que les conditions aux limites, ont été introduits dans ce code. Les résultats des simulations ont confirmé les mesures de l'échauffement effectuées via la photoluminescence et ont permis d'évaluer la valeur du pourcentage de la puissance absorbée par les ions Er^{3+} transformée en chaleur.

Abstract

The study of the green photoluminescence from Er^{3+} ions incorporated in strontium and cadmium mixed fluorides was undertaken as a function of the exciting power, in order to know the heating within the crystal and consequently its use as temperature sensor. The determination of the heat induced by the laser beam is based on the calculation of the green fluorescence intensities ratio (FIR) coming from the two thermalized levels $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$. As these two levels are very close, their electronic populations can be considered in thermodynamic equilibrium and then they verify the Boltzmann's law which we apply to determine the temperature.

The erbium green emission is obtained by exciting the erbium ions around 652 nm on the transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ by means of a red tunable dye laser. One part of absorbed energy is converted into heat, the other part generates two Stokes infrared emissions corresponding to the transitions : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, a Stokes red emission corresponding to the transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and a anti-Stokes green emission corresponding to $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition. We choose to work with two couples of lines [$^4\text{S}_{3/2}(1)$, $^2\text{H}_{11/2}$] and [$^4\text{S}_{3/2}(2)$, $^2\text{H}_{11/2}$] to have two measurements simultaneously.

The FIR variation according to the exiting power shows that the rise in temperature is not negligible for power higher than 20 mW; it reaches 130 °C when the power is 350 mW. The time-dependence of the temperature offers a fast increase and attains a constant value of 130°C during one minute approximately. The two couples of lines lead nearly to the same dependence, this confirms our results

A direct method, without contact, by infra-red thermography was undertaken, using a AGEMA 880 LW 8-12 μm camera. The obtained results confirm the temperature behaviour inferred from the photoluminescence.

The modelling of the heating induced by the photonic excitation in the crystal was carried out using the calculation code SYSTUS which resolves the heat equation using the finite element method. The thermal and optical parameters, the thermal energy deposited by the beam laser as well as the boundaries conditions, were introduced into this code. The results of simulations confirmed the measurements of the temperature carried out via the photoluminescence and allow us to evaluate the percentage of the absorbed power by the Er^{3+} ion which is transformed into heat.

ملخص

إن الدراسة الإشعاعية الضوئية الخضراء الخاصة بالفليورات المختلطة لكل من عنصري Cd, Sr بدلالة الاستطاعة المحرصة أنجزت من أجل تعيين أو تحديد التسخين داخل البلورة و بالتالي استعمالها كمسعر حراري إن التعيين التجريبي للتسخين داخل البلورة يتركز على حساب نسب شدات الفلورة الخضراء للمستويين $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ و بما إن هذين المستويين متقاربين جدا فإن إسكانهما كهربائيا يمكن اعتباره متوازنا ترموديناميكيا و منه يحققان قانون بولتزمان و الذي نطبقه من أجل تعيين التسخين أو الحرارة

الانبعاث الأخضر لايون الأربيوم يتحصل عليه بتحريض ايونات الأربيوم حول 652nm بواسطة ليزر ملون² من أجل الانتقال $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$.

جزء من الطاقة الواردة يمتص و يحول إلى حرارة أما الجزء الثاني يولد انبعاثين (Stokes) تحت الأحمر والذي يخص الانتقالات $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, انبعاث آخر أحمر يخص الانتقال $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ و انبعاث أخضر ضد Stokes يخص الانتقال $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$. نختار للعمل الزوجين من الخطوط ($^4S_{3/2}(1)$, $^2H_{11/2}$) و ($^4S_{3/2}(2)$, $^2H_{11/2}$) للحصول على قياسين للحرارة.

دراسة تغيير نسبة الشدات , باستعمال الزوجين من الخطوط بدلالة الاستطاعة المحرصة يبين ارتفاعات غير مهمة من الحرارة و ذلك من أجل استطاعات أكبر من 20 فولط , تصل إلى قيمة 130 درجة مئوية من أجل استطاعة تقدر ب 350 ميلي واط.

إن تغيير الحرارة بدلالة الزمن, يبين ارتفاع مفاجئ ثم يصل إلى قيمة ثابتة و التي هي من رتبة 130 درجة مئوية خلال حوالي دقيقة

يعطي هذان الزوجان من الخطوط نفس السلوك أو التصرف و هذا ما يدعم نتائجنا

طريقة مباشرة, بدون تلامس استخدمت باستعمال مصورة AGEMA 880 LW 8-12 μ m النتائج المتحصل عليها

تؤكد سلوك الحرارة المدروسة انطلاقا من الإشعاعات الضوئية

إن تحاكي التسخين المحصل عليه بالتحريض الضوئي في البلورات حقق باستعمال البرنامج الحسابي SYSTUS و الذي يحل معادلة الحرارة باستخدام طريقة العناصر المنتهية.

أدخلت كل من الوسائط الحرارية الفيزيائية الضوئية للمواد , الطاقة المعطاة بواسطة الحزمة الليزرية و كذلك الشروط الحديثة داخل هذا البرنامج الحسابي . نشير إلى أن نتائج التحاكي حققت التسخين بواسطة الإشعاعية الضوئية و سمحت بتعيين نسبة الاستطاعة الممتصة من طرف أيونات الأربيوم و المتحولة إلى حرارة و التي هي بمقدار 55 بالمئة.

Liste des figures

Chapitre I

| | Titre | Pages |
|-----------|--|-------|
| Figure 1 | Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} dans LaF_3 | 7 |
| Figure 2 | Eclatement des niveaux énergétiques des ions terre rares sous l'effet des différentes interactions | 10 |
| Figure 3 | Schéma des niveaux d'énergie des ions libres erbium et ytterbium | 12 |
| Figure 4 | Dépendance théorique en température des relaxations multi-phonons avec $\Delta E=1500\text{ cm}^{-1}$ et 4, 5 ou 6 phonons | 16 |
| Figure 5 | Loi du gap pour les ions de terres rares dans différentes matrices cristallines | 17 |
| Figure 6 | Probabilité d'émission multi-phonons pour les ions terres rares dans $YAlO_3$ | 18 |
| Figure 7 | Probabilité d'émission multi-phonons pour les ions erbium dans Y_2O_3 | 19 |
| Figure 8 | Diagramme simplifié des niveaux d'énergie montrant les niveaux d'énergie et les transitions utilisées dans la technique du rapport des intensités de la fluorescence | 25 |
| Figure 9 | Niveaux d'énergie des ions erbium utilisant la technique du rapport des intensités et les paires associées aux transitions optiques vers un niveau terminal commun | 26 |
| Figure 10 | Mécanisme de l'absorption en deux étapes | 28 |
| Figure 11 | Les différents processus de base de transfert d'énergie entre deux ions | 34 |
| Figure 12 | Mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion | 37 |
| Figure 13 | mécanisme par avalanche de photons | 39 |
| Figure 14 | Domaines de transparence et d'émission laser par les ions de terre rare dans les matrices à base d'oxyde | 41 |
| Figure 15 | Domaines de transparence et d'émission laser par les ions de terre rare dans les matrices à base de fluor | 41 |
| Figure 16 | Diagramme d'équilibre liquide-solide du le système CdF_2 - SrF_2 | 42 |
| Figure 17 | Loi de Vegard : variation du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la concentration x | 43 |
| Figure 18 | Réseau du fluorure mixte de Strontium et de Cadmium | 44 |
| Figure 19 | Les deux centres O_h et C_{4V} rencontrés dans CaF_2 | 46 |

Chapitre II

| | Titre | Pages |
|----------|---|-------|
| Figure 1 | Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'absorption | 52 |
| Figure 2 | Schéma du montage de la fluorescence | 54 |
| Figure 3 | Etalonnage du laser à colorant | 55 |
| Figure 4 | Schéma du dispositif expérimental utilisé pour exciter les ions Yb^{3+} | 56 |
| Figure 5 | Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude dynamique de la température | 58 |
| Figure 6 | Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures par thermographie infrarouge | 59 |

Chapitre III

| | Titre | Pages |
|--------------|---|-------|
| Figure A-1-a | Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{at.})$ dans le domaine infrarouge | 62 |
| Figure A-1-b | Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{at.})$ dans le domaine visible | 62 |
| Figure A-1-c | Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{at.})$ dans le rouge | 63 |
| Figure A-2 | Spectre d'émission infrarouge de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{at.})$ | 64 |
| Figure A-3 | Spectre de l'émission verte, excitatrice 15340 cm^{-1} (652 nm), puissance 300 mW, focale 5 cm | 66 |
| Figure A-4 | Spectre de l'émission verte, excitatrice 15340 cm^{-1} (652 nm), puissance 300 mW, focale 20 cm | 67 |
| Figure A-5 | Comparaison de l'émission verte en fonction de la focale pour une puissance 300 mW | 67 |
| Figure A-6 | Variation de l'émission verte en fonction de la puissance pour une focale de 5 cm | 68 |
| Figure A-7 | Variation de l'émission verte en fonction de la position du faisceau sur le cristal pour une focale de 20 cm. | 68 |
| Figure A-8 | Les transitions vertes utilisées pour la mesure de la température | 69 |
| Figure A-9 | Mécanisme de la conversion rouge-vert dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : (\text{Er} 4\% \text{at.})$ | 70 |
| Figure A-10 | Variation de l'intensité de la raie 18200 cm^{-1} en fonction de la puissance excitatrice | 71 |
| Figure B-1 | Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{at.}), \text{Yb}(6\% \text{at.})$ | 76 |
| Figure B-2 | Mécanisme du transfert d'énergie entre $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ | 77 |
| Figure B-3 | Processus de transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ | 77 |

| | | |
|----------------|---|----|
| Figure B-4 | Spectre d'émission infrarouge de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4 % at.), Yb (6% at.) (épaisseur 2 mm) | 78 |
| Figure B-5 | Spectre de l'émission verte de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4 % at.), Yb (6% at.) ; Excitatrice : 974 nm, Courant= 0.8 ampères (P=20 mW). | 79 |
| Figure C-1 | Calcul du coefficient d'absorption dans CaF_2 : Er(0,3% at) | 81 |
| Figure C-2 | Spectre d'excitation de la raie verte 18522 cm^{-1} à 77 K dans CaF_2 : (Er 0.01% at.) | 83 |
| Figure C-3 | Spectre d'excitation de la raie verte 18594 cm^{-1} à température ambiante dans CaF_2 : (Er 0,01% at.) | 83 |
| Figure C-4 | Spectre d'excitation de la raie bleue 21346 cm^{-1} à 77 K dans CaF_2 : Er (0,01% at.), P=200 mW | 85 |
| Figure C-5 | Spectre d'excitation de la raie bleue 21346 cm^{-1} à 77K dans CaF_2 : 0,01% Er et CaF_2 : 0,3 % Er | 85 |
| Figure C-6 | Spectre d'émission verte de CaF_2 : Er (0,01% at.) à 77 K ; excitatrice 15776 cm^{-1} ; P=200 mW | 87 |
| Figure C-7 | Spectre d'émission verte de CaF_2 : Er (0,01% at.) à température ambiante excitatrice 15776 cm^{-1} P=200 mW | 88 |
| Figure C-8 | Levée de l'ambiguïté | 89 |
| Figure C-9 | Spectre d'émission verte de CaF_2 : Er (0,01% at.) pour deux températures : 100 et 300 K | 90 |
| Figure C-9 bis | Zoom de la figure C-9 | 90 |
| Figure C-10 | Mécanisme de la conversion rouge-vert dans CaF_2 : (Er 0,01%) | 92 |
| Figure C-11 | Etude de l'évolution de l'intensité de la raie verte 18140 cm^{-1} en fonction de la puissance incidente (excitatrice 15776 cm^{-1}) | 93 |
| Figure C-12 | Spectre d'émission bleue de CaF_2 : Er (0,01% at.) à 77 K excitatrice 15696 cm^{-1} , P=200 mW | 94 |
| Figure C13 | Mécanisme de la conversion rouge-bleu | 95 |

Chapitre IV

| | Titres | Pages |
|----------------|--|--------------|
| Figure A-1 | Variation de la température en fonction de la puissance incidente (Focale 20 cm) | 107 |
| Figure A-2 | Variation de la température en fonction de la puissance incidente (Focale 5 cm) | 107 |
| Figure A-3-a | Variation de la température ΔT en fonction de la focale | 108 |
| Figure A-3-b | Variation de la température $\Delta T'$ en fonction de la focale. | 109 |
| Figure A-4 | Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps | 110 |
| Figure A-5 | Variation de la température en fonction du temps | 111 |
| Figure A-6 | Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps | 113 |
| Figure A-7 | Variation de la température en fonction de la puissance (Face d'entrée) | 114 |
| Figure A-8 | Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps | 115 |
| Figure A-9 | Variation de la température en fonction de la puissance (Face de sortie) | 116 |
| Figure A-10 | Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps | 117 |
| Figure A-11 | Variation de la température en fonction de la puissance (milieu) | 118 |
| Figure A-12(a) | Variation de la température ΔT en fonction de la position de l'émission du cristal | 118 |
| Figure A-12(b) | Variation de la température $\Delta T'$ en fonction de la position de l'émission du cristal | 119 |
| Figure A-13 | Variation de la température en fonction du temps (face entrée) | 120 |
| Figure A-14 | Variation de la température en fonction du temps (Face de sortie) | 121 |
| Figure A-15 | Variation de la température en fonction du temps (Milieu) | 121 |
| Figure A-16 | comparaison de la température ΔT en fonction de la position de l'émission du cristal | 122 |
| Figure A-17 | Comparaison de la température ΔT obtenue avec les deux monochromateurs: Coderg et Jobin-Yvon | 123 |
| Figure A-18 | Comparaison de la température $\Delta T'$ obtenue avec les deux monochromateurs: Coderg et Jobin-Yvon | 123 |
| Figure B-1 | Comparaison de la température pour le couple de raies [19128,18200] cm^{-1} dans les deux fluorures | 125 |
| Figure B-2 | Comparaison de la température pour le couple de raies [19128, 18500] cm^{-1} dans les deux fluorures | 125 |
| Figure B-3 | Variation de la température en fonction de l'épaisseur pour le couple de raies [19128, 18200] cm^{-1} dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4%) Yb (6%) | 126 |
| Figure B-4 | Variation de la température en fonction de l'épaisseur pour le couple de raies [19128, 18500] cm^{-1} dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4%) Yb (6%) | 126 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Figure B-5 | Variation de l'échauffement en fonction de l'intensité du courant dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4% at.), (Yb 6% at.) (Excitatrice 974,4 nm) | 127 |
| Figure C-1 | Effet thermique dans CaF_2 : Er(9% at.) | 129 |
| Figure C-2 | Evolution du spectre global de la luminescence verte dans CaF_2 : Er (0,01% at.) avec la température (transitions à partir de $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$) | 131 |
| Figure C-3 | Evolution de la luminescence verte à 18140 cm^{-1} ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) dans CaF_2 : Er (0.01% at.) avec la température | 132 |
| Figure C-4 | Evolution de la luminescence verte à 19242 cm^{-1} ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) dans CaF_2 : Er (0.01% at.) avec la température | 132 |
| Figure I | Variation de la température de surface en fonction de la puissance excitatrice dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.) | 134 |
| Figure II | Variation de la température de surface en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.) (P 300 mW, Focale 20 cm) | 134 |
| Figure III | Echauffement relatif du cristal observé par thermographie infrarouge. | 137 |
| Figure VI | Echauffement relatif dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) observé par thermographie infrarouge. | 138 |

Chapitre V

| | Titres | Pages |
|-----------|---|--------------|
| Figure 1 | Maillage de la zone 1 (plan yoz) | 148 |
| Figure 2 | Maillage de la zone 2 (plan yoz) | 149 |
| Figure 3 | Maillage de la zone 3 (plan yoz) | 150 |
| Figures 4 | Les deux configurations utilisées pour mesurer les paramètres thermiques des cristaux. | 153 |
| Figure 5 | Dispositif expérimental pour la mesure des propriétés thermophysiques | 154 |
| Figure 6 | Allure théorique du courant pyroélectrique | 155 |
| Figure 7 | L'amplitude du signal en fonction de la fréquence | 157 |
| Figure 8 | Le déphasage du signal en fonction de la fréquence | 157 |
| Figure 9 | Loi de Planck: distribution spectrale de la luminance du corps noir en fonction de la température absolue | 161 |
| Figure 10 | Modélisation du contact cristal-support | 163 |
| Figure11 | Dispositif expérimental pour la mesure du diamètre du faisceau laser | 167 |
| Figure 12 | Dispositif expérimental de mesure du diamètre du faisceau laser | 167 |

| | | |
|-------------|--|---------|
| Figure 13 | Diamètre du faisceau laser | 168-169 |
| Figure 14 | Situation du nœud le plus chaud | 173 |
| Figure 15 | Courbe de sensibilité à la conductivité thermique | 174 |
| Figure 16 | Courbe de sensibilité au produit ρc | 175 |
| Figure 17 | Courbe de sensibilité au coefficient β | 176 |
| Figure 18 | Courbe de sensibilité au coefficient d'absorption μ | 177 |
| Figure 19 | Courbe de sensibilité au coefficient h (+10%) | 177 |
| Figure 20 | Courbe de sensibilité au coefficient H (+10%) | 178 |
| Figure 21 | Courbes de sensibilité au coefficient h ($H_s = H \pm 50\%h$) | 178 |
| Figure 22 | Courbes de sensibilité au coefficient h ($h_s = h + 300\%h$) | 179 |
| Figure 23-a | Ecarts absolus en température entre la modélisation étalon et celle où l'on a modifié de 10% les différents paramètres | 180 |
| Figure 23-b | Zoom de la figure 22-a | 180 |
| Figure 24 | Erreurs relatives en température entre la modélisation étalon et celle où l'on a modifié de 10% les différents paramètres | 181 |
| Figures 25 | Isovaleurs en température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ $P=350mW$ (côté impact laser) | 183-185 |
| Figure 26 | Carte de température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ à 1,1 s (a) et à 50 s (b) ($P=350 \text{ mW}$) | 186 |
| Figures 27 | Evolution temporelle de l'échauffement dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ ($P=350 \text{ mW}$) dans les trois zones | 187-189 |
| Figures 28 | Cartes de température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ pour différentes puissances incidentes | 190-191 |
| Figure 29 | Evolution de l'échauffement en fonction de la puissance incidente | 192 |
| Figure 30 | Variation de l'échauffement en fonction de la puissance, confrontation expérimental-modélisation | 192 |
| Figure 31 | Variation de l'échauffement en fonction de β | 193 |
| Figure 32 | Comparaison de l'échauffement en fonction de l'épaisseur du cristal et de la puissance incidente dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ | 194 |
| Figure 33 | Comparaison expérimental-modélisation (épaisseur 1 mm) | 195 |
| Figure 34 | Comparaison expérimental-modélisation (épaisseur 2 mm) | 195 |
| Figure 35 | Isovaleurs en température dans $CaF_2 : Er(0.3\% \text{ at.})$ ($P=350mW$) | 196 |
| Figure 36 | Evolution de l'échauffement avec le temps dans $CaF_2 : Er(0.3\% \text{ at.})$ | 197 |
| Figure 37-a | Température imposée sur une base ($T=50^\circ C$) | 199 |
| Figure 37-b | Température imposée sur une base ($T=100^\circ C$) | 200 |
| Figure 37-c | Température imposée sur une base ($T=200^\circ C$) | 201 |
| Figure 38-a | Température imposée sur une base et une face ($T=50^\circ C$) | 202 |
| Figure 38-b | Température imposée sur une base et une face ($T=100^\circ C$) | 203 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 38-c | Température imposée sur une base et une face (T=200°C) | 204 |
| Figure 39-a | Température imposée sur une base et deux faces (T=50°C) | 205 |
| Figure 39-b | Température imposée sur une base et deux faces (T=1000°C) | 206 |
| Figure 39-c | Température imposée sur une base et deux faces (T=200°C) | 207 |
| Figure 40-a | Température imposée sur une base et trois faces (T=50°C) | 208 |
| Figure 40-b | Température imposée sur une base et trois faces (T=100°C) | 209 |
| Figure 40-c | Température imposée sur une base et trois faces (T=200°C) | 210 |
| Figure 41 | Photographie de la chaufferette | 211 |
| Figure 42 | Dispositif expérimental | 213 |
| Figure 43 | Spectre de luminescence en fonction de la température dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) | 214 |
| Figure 44 | Spectre de luminescence en fonction de la température dans CaF_2 :Er (0,01% at.) | 215 |
| Figure 45 | Spectre de luminescence en fonction de la température dans CaF_2 :Er (0,3% at.) | 215 |
| Figure 46-a | Variation du rapport $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) (avec graisse thermique) | 216 |
| Figure 46-b | Variation du rapport $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) (sans graisse thermique) | 217 |
| Figure 47-a | Evolution du rapport de $\ln(I_1/I_2)$ en fonction de T^{-1} dans CaF_2 : Er (0,01% at.) | 217 |
| Figure 47-b | Variation du rapport $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ dans CaF_2 : Er (0,3% at.) | 218 |
| Figure 48 | Comparaison de l'émission verte dans le cas des deux supports dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) | 221 |
| Figure 49 | Comparaison de l'échauffement en utilisant deux supports :Isolant & Cuivre dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) | 221 |
| Figure 50 | Comparaison entre le contact parfait et non parfait dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) (P=150 mW) | 222 |
| Figure 51 | Comparaison de l'échauffement en fonction de la puissance en utilisant deux contacts différents dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) | 223 |
| Figure 52-a | Contact non parfait (air) P=350 mW | 224 |
| Figure 52-b | Contact non parfait (air) P=200 mW | 225 |
| Figure 52-c | Contact non parfait (air) P=150 mW | 225 |
| Figure 52-d | Contact non parfait (air) P=100 mW | 226 |
| Figure 52-e | Contact non parfait (air) P=50 mW | 226 |
| Figure 53-a | Contact parfait (graisse thermique) P=350 mW | 227 |
| Figure 53-b | Contact parfait (graisse thermique) P=200 mW | 227 |
| Figure 53-c | Contact parfait (graisse thermique) P=150 mW | 228 |
| Figure 53-d | Contact parfait (graisse thermique) P=100 mW | 228 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 53-e | Contact parfait (graisse thermique) P=50 mW | 229 |
| Figure 54-a | Support en plastique (P=350mW) | 230 |
| Figure 54-b | Support en plastique (P=200mW) | 230 |
| Figure 54-c | Support en plastique (P=150mW) | 231 |
| Figure 54-d | Support en plastique (P=100mW) | 231 |
| Figure 54-e | Support en plastique (P=50 mW) | 232 |

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

| | Titres | Pages |
|------------|--|-------|
| Tableau I | Nombre de sous niveaux Stark attendus pour les différentes symétries | 11 |
| Tableau II | Matériaux dopés terres rares utilisés pour la technique du RIF | 22 |

CHAPITRE III

| | Titres | Pages |
|---------------|---|-------|
| Tableau A-I | Position des principales transitions observées dans le spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4 % at.) | 63 |
| Tableau A-II | Energies des sous niveaux Stark des multiplets $^{2S+1}L_J$ de l'ion Er^{3+} dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4% at.). | 74 |
| Tableau C-I | Transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ à 100 K | 91 |
| Tableau C-II | Transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^2H_{11/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(3)$ à température ambiante. | 91 |
| Tableau C-III | Transition $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ | 94 |
| Tableau C-IV | Energies des multiplets du site C_{4V} dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ | 97 |

Chapitre IV

| | Titres | Pages |
|-------------|--|-------|
| Tableau C-I | Vérification de l'absence de l'échauffement dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ (0,3% at.) | 130 |

Chapitre V

| | Titres | Pages |
|-------------|---|-------|
| Tableau I | Diamètre du faisceau laser en fonction de la puissance incidente | 166 |
| Tableau II | Valeur de β en fonction de la puissance incidente | 192 |
| Tableau III | Etude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur | 194 |
| Tableau IV | Valeurs de ΔE déduites des spectres de luminescence des droites | 218 |
| Tableau V | Comparaison de l'échauffement en fonction de la nature du contact. | 233 |

Liste des Symboles

Première partie :

H : Hamiltonien

E : Energie

e : Charge de l'électron

m : Masse de l'électron

r_i : Distance entre le noyau et le $i^{\text{ème}}$ électron.

r_{ij} : Distance entre les deux électrons i et j.

l_i : Moment cinétique orbital de l'électron i

s_i : Spin de l'électron i.

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

J : Moment cinétique total

h : Constante de Planck

λ : Longueur d'onde

ν_{if} : Fréquence de la transition.

N_i : Population du niveau i

W_{if} : Probabilité d'émission par unité de temps entre les deux états initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$.

W_{NR} : Probabilité de transitions non radiatives

A_{ij} : Probabilité de transitions radiatives

C : Coefficient de relaxation croisé

τ_r : Durée de vie radiative

σ : Section efficace d'absorption

N_i : Nombre d'ions

I_i : Intensité de la fluorescence.

g_i : Dégénérescence

σ_i : Section efficace d'émission

P : Puissance excitatrice

ω_i : Fréquence angulaire des transitions de fluorescence

ΔE : Ecart énergétique entre les deux niveaux thermiquement liés.

k : Constante de Boltzmann

Deuxième partie :

T : Température absolue

W_{SA} : Probabilité de transfert entre deux ions

$g_S(\nu)$: Profils des raies (ou bandes) d'émission et d'absorption du sensibilisateur

$g_A(\nu)$: Profils des raies (ou bandes) d'émission et d'absorption de l'activateur

ρ : Masse volumique

c : Chaleur spécifique

λ : Conductivité thermique

Q : Source de chaleur interne

α : Diffusivité

ϕ_r : Flux radiatif

h_r : Coefficient d'échange radiatif

h_c : Coefficient d'échange convectif

h_{r+c} : Coefficient d'échange convectif et radiatif global du système

H : Coefficient d'échange

σ : Constante de Stefan.

ε : Emissivité du cristal

n_c : Indice de réfraction complexe pour un diélectrique

n : Indice de réfraction réel

k : Indice d'extinction

R : Coefficient de réflexion

Q : Densité de puissance absorbée

μ : Coefficient d'absorption

β : Fraction de l'énergie transformée en chaleur

L° : Luminance de corps noir à la température T

L_{mes} : Luminance mesurée par la caméra,

τ : Transmittivité du cristal

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Généralités et considérations théoriques | 6 |
| I-1 Généralités sur les terres rares..... | 6 |
| I-1-1 Propriétés optiques des ions lanthanides | 6 |
| I-1-2 Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} | 6 |
| I-1-2-1 L'ion libre | 8 |
| I-1-2-2 L'ion dans la matrice cristalline..... | 9 |
| I-1-2-3 Règles de sélection..... | 11 |
| I-1-2-4 Intensités | 13 |
| I-2 Interaction des ions TR^{3+} avec les phonons | 14 |
| I-3 Théorie de la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF) | 19 |
| I-3-1 Introduction | 19 |
| I-3-2 Historique | 20 |
| I-3-3 Technique du rapport des intensités de fluorescence..... | 23 |
| I-4 Mécanismes d'excitation de la luminescence anti-Stokes des ions de terres rares dans les matrices solides..... | 27 |
| I-4-1 Introduction | 27 |
| I-4-2 Mécanisme par absorptions successives | 27 |
| I-4-3 Mécanisme par transfert d'énergie | 31 |
| I-4-3-1 Types de transfert d'énergie..... | 31 |
| I-4-3-2 Mécanismes par transfert d'énergie du type up-conversion..... | 37 |
| I-4-4 Mécanismes par avalanche de photon..... | 39 |
| I-5 Préparation des cristaux de fluorures mixtes $Sr_xCd_{1-x}F_2$ dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium..... | 40 |
| I-5-1 Choix de la matrice..... | 40 |
| I-5-2 Synthèse des fluorures mixtes dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium..... | 42 |
| I-5-2-1 Diagramme de phase | 42 |
| I-5-2-2 Préparation des cristaux par la méthode de Bridgman-Stockbarger | 43 |
| Conclusion du chapitre I..... | 46 |

| | |
|---|-----------|
| Références..... | 47 |
| Chapitre II : Dispositifs expérimentaux | 51 |
| II-1 Dispositif employé pour la mesure de l'absorption | 51 |
| II-2 Montages de fluorescence | 52 |
| II-2-1 Dispositif utilisant le monochromateur Coderg | 53 |
| II-2-2 Dispositif utilisant le monochromateur Jobin-Yvon | 53 |
| II-2-2 -1 Enregistrement des spectres de l'émission infrarouge | 53 |
| II-2-2-2 Enregistrement des spectres d'émission anti-Stokes..... | 55 |
| II-2-2-3 Excitation des ions Yb^{3+} en utilisant la diode laser..... | 56 |
| II-3 Montage expérimental pour la mesure de la température..... | 57 |
| II-3-1 Dispositif utilisé pour l'étude statique..... | 57 |
| II-3-1 Dispositif utilisé pour l'étude statique..... | 57 |
| II-3-2 Dispositif utilisé pour l'étude dynamique | 57 |
| II-3-3 Mesure directe de la température à l'aide d'un thermocouple..... | 59 |
| II-3-4 Mesure de l'échauffement à l'aide d'une caméra infrarouge..... | 59 |
| Chapitre III : Etude spectroscopique des ions Er^{3+} et Yb^{3+} dans les monocristaux de fluorures..... | 60 |
| III-A Cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4% at.)..... | 61 |
| III-A-1 Spectres d'absorption..... | 61 |
| III-A-1-1 Calcul du coefficient d'absorption du cristal | 61 |
| III-A-2 Spectres d'émission | 64 |
| III-A-2-1 Spectres d'émission infrarouge..... | 64 |
| III-A-2-2 Emission verte | 65 |
| III-A-2-3 Diagramme des sous niveaux Stark des ions Er^{3+} | 73 |
| III-B Cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4% at.), Yb(6% at.)..... | 75 |
| III-B-1 Spectres d'absorption | 75 |
| III-B-2 Etude de l'émission réalisée à l'aide de la diode laser..... | 75 |
| III-B-2-1 Introduction..... | 75 |
| III-B-2-2 Spectres d'émission infrarouge..... | 78 |
| III-B-2-3 Spectre d'émission verte..... | 78 |

| | |
|---|----|
| III-C Cristal CaF_2 : Er (0,01% at.)..... | 80 |
| III-C-1 Introduction..... | 80 |
| III-C-2 Etude spectroscopique | 81 |
| III-C-2-1 Calcul du coefficient d'absorption..... | 81 |
| III-C-2 -2 Spectres d'excitation..... | 82 |
| III-C-2 -3 Spectres d'émission..... | 86 |
| III-C-2-4 Analyse des spectres de fluorescence et d'excitation..... | 96 |
| Conclusion du chapitre III..... | 98 |
| Références..... | 99 |

Chapitre IV : Application de la technique du RIF dans les monocristaux..... 102

| | |
|---|-----|
| IV-1 Introduction..... | 102 |
| IV-2 Application de la technique du RIF pour le calcul de la température | 103 |
| IV-3 Mesure de la température..... | 105 |
| IV-3-1 Cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4% at.)..... | 105 |
| IV-3-1-1 Eude réalisée à l'aide du monochromateur Coderg..... | 105 |
| IV-3-1-2 Eude réalisée à l'aide du monochromateur Jobin-Yvon..... | 111 |
| A- Eude statique..... | 112 |
| 1- Face d'entrée du cristal..... | 112 |
| 2- Face de sortie du cristal..... | 114 |
| 3- Milieu du cristal..... | 115 |
| 4- Comparaison de l'élévation de la température en fonction de la position de l'émission du cristal..... | 116 |
| B- Eude dynamique | 119 |
| 1- Face d'entrée du cristal..... | 119 |
| 2- Face de sortie du cristal..... | 119 |
| 3- Milieu du cristal | 120 |
| 4- Comparaison de l'échauffement en fonction de la position de l'émission du cristal..... | 120 |
| IV-3-1-3 Comparaison des températures mesurées par le mochromateur Coderg et le monochromateur Jobin- Yvon..... | 122 |
| IV-3-2 $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4% at.), Yb (6% at.)..... | 124 |
| IV-3-2-1 Etude réalisée à l'aide du laser à colorant | 124 |
| IV-3-2-2 Etude réalisée à l'aide de la diode laser..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| IV-3-3 Cristal CaF ₂ : Er (0,01% at.)..... | 128 |
| IV-3-3-1 Introduction..... | 128 |
| IV-3-3-2 Evaluation de la température dans CaF ₂ :Er (0,3% at.)..... | 139 |
| IV-3-3-3 Thermalisation des niveaux ² H _{11/2} et ⁴ S _{3/2} de l'ion erbium..... | 130 |
| IV-4 Mesure de l'échauffement à l'aide d'un thermocouple..... | 131 |
| IV-5 Comparaison entre la technique de mesure de la température par thermocouple et celle utilisant les raies vertes..... | 135 |
| IV-6 Mesure de l'échauffement à l'aide de la caméra infrarouge..... | 135 |
| Conclusion du chapitre IV..... | 138 |
| Références..... | 140 |
| Chapitre V : Modélisation des effets thermiques induit par l'excitation laser | 141 |
| V-1 Résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis..... | 144 |
| V-1-1 Généralités..... | 145 |
| V-1-2 Discrétisation temporelle..... | 146 |
| V-1-3 Option de calcul et discrétisation spatiale..... | 146 |
| V-2 Détermination des propriétés thermiques des cristaux..... | 151 |
| V-2-1 Introduction..... | 151 |
| V-2-2 Méthode Photopyroélectrique (PPE) | 151 |
| V-2-2-1 Présentation..... | 151 |
| V-2-2-2 Dispositif expérimental..... | 153 |
| V-2-2-3 Mesures et résultats..... | 154 |
| V-3 Détermination des conditions aux limites..... | 159 |
| V-3-1 Les échanges convectifs..... | 160 |
| V-3-2 Les échanges radiatifs..... | 160 |
| V-3-3 Etude du contact cristal-support, étude de la résistance thermique de contact..... | 162 |
| V-4 Etude de la densité d'énergie absorbée dans le cristal..... | 165 |
| V-4-1 Mesure des paramètres du faisceau laser..... | 166 |
| V-4-2 Calcul de la densité puissance absorbée | 170 |
| V-5 Etude de sensibilité des paramètres thermophysiques..... | 172 |
| V-5-1 Présentation | 172 |
| V-5-2 Modélisation étalon | 172 |
| V-5-3 Etude de sensibilité à la conductivité thermique | 174 |
| V-5-4 Etude de sensibilité au produit pC | 174 |

| | |
|--|------------|
| V-5-5 Etude de sensibilité au coefficient de conversion β | 175 |
| V-5-6 Etude de sensibilité au coefficient d'absorption μ | 176 |
| V-5-7 Etude de sensibilité aux coefficients d'échange h et H | 176 |
| V-5-8 Bilan et conclusions | 179 |
| V-6 Modélisation de l'échauffement thermique induit par le faisceau laser | 182 |
| V-6-1 Cristal $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}) Yb(6\% \text{ at.})$ | 182 |
| V-6-2-1 Régime permanent..... | 182 |
| V-6-2-2 Régime transitoire..... | 185 |
| V-7 Etude de la variation de l'échauffement..... | 187 |
| V-7-1 Etude de l'échauffement en fonction de la puissance excitatrice | 187 |
| V-7-2 Variation de l'échauffement en fonction du coefficient de conversion β | 192 |
| V-7-3 Etude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur | 193 |
| V-7-4 Cristal $CaF_2:Er(0.3\% \text{ at.})$ | 196 |
| V-7-5 Conclusion..... | 197 |
| V-8 Modélisation numérique thermique de l'échauffement induit par l'excitation laser dans la cellule d'étalonnage (chaufferette)..... | 198 |
| V-8-1 Dimensionnement de la chaufferette | 198 |
| V-8-2 Modélisation du dispositif d'étalonnage | 211 |
| V-8-2-1 Dispositif expérimental | 211 |
| V-8-2-2 Spectre d'émission en fonction de la température, courbes d'étalonnage..... | 213 |
| V-8-2-3 Influence du support sur les spectres d'émission..... | 220 |
| V-8-3 Etude numérique du contact échantillon-porte échantillon | 223 |
| V-8-3-1 Support en cuivre avec contact non parfait (air) et parfait (graisse thermique)..... | 223 |
| V-8-3-2 Support en plastique..... | 229 |
| V-8-4 Conclusion..... | 232 |
| Conclusion du chapitre V..... | 233 |
| Références..... | 235 |
| Conclusion générale | 237 |

INTRODUCTION

Introduction

La montée en puissance des lasers solides est fondamentalement limitée par des problèmes thermiques inhérents à la transformation d'une partie de l'énergie de pompe en chaleur pouvant générer des contraintes thermomécaniques. Des améliorations substantielles pourraient être accomplies dans l'efficacité des lasers solides grâce à une meilleure connaissance de l'effet de la température sur le mécanisme de l'émission laser d'où l'intérêt de mesurer la température de surface ou/et interne du cristal. La détermination des températures par mesure de la luminescence provenant des niveaux d'énergie des ions de terre rare incorporés dans des matériaux appropriés présente un certain nombre d'avantages qui sont liés essentiellement à l'absence du contact entre le capteur et la surface. En effet l'application d'un capteur sur la surface d'un cristal modifie les transferts de chaleur qui se produiraient par convection et rayonnement avec le milieu ambiant. D'autres effets, dont on peut citer à titre d'exemple, la génération de chaleur au niveau du capteur, provoquent aussi une perturbation locale du champ de température. Dans ces conditions, la mesure est erronée et ne reflète pas la vraie valeur de la température.

Une méthode simple, sans contact, basée sur la photoluminescence des ions terres rares peut résoudre ce problème. Cependant les ions de terres rares utilisés dans cette méthode doivent remplir certaines conditions. Ils doivent posséder une paire de niveaux d'énergie thermalisés c'est à dire espacés d'une valeur de l'ordre de l'énergie thermique (quelques kT avec $kT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$). Sept terres rares remplissent cette condition, mais les deux terres rares le plus souvent utilisées sont l'erbium seul ou en présence de l'ytterbium. L'utilisation de cette méthode est actuellement en plein développement. Les premiers travaux sur des matériaux dopés erbium ou co-dopés erbium ytterbium tels que les fibres et les verres datent de 1990. Récemment, des études menées sur les verres fluorés co-dopés erbium et ytterbium, utilisant le microscope à force atomique, ont montré qu'il est possible de déterminer la température du milieu environnant à partir de la luminescence verte des ions erbium.

Dans le présent travail nous appliquons cette méthode pour évaluer l'échauffement à l'intérieur d'une matrice cristalline qui est un fluorure de strontium et de cadmium dopé erbium et codopé erbium-ytterbium. De telles mesures n'ont, à notre connaissance, jamais été rapportées dans des matrices cristallines. Les cristaux présentent des spectres d'émission assez fins comparés aux verres : l'utilisation d'un cristal plutôt que d'un verre ou d'une fibre offre l'avantage de donner des mesures plus précises des intensités des raies spectrales d'émission de luminescence verte apportant une meilleure précision dans la mesure de la température. Bien que les fluorures aient une énergie de phonons inférieure à celle des oxydes, une élévation significative de la

température a été détectée dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4% at.) et $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4% at.), Yb(6% at.) lors de l'excitation des ions erbium. Les ions Er^{3+} excités autour de 652 nm sur la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ se comportent comme des sources de chaleur puisqu'un certain pourcentage de la puissance absorbée se transforme en chaleur. Si nous voulons utiliser la photoluminescence d'échantillons luminescents comme sonde locale de température, il sera indispensable de choisir entre deux solutions : la première consiste à exciter les ions Er^{3+} sur une autre transition (par exemple ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$), alors que la deuxième suggère de travailler à des puissances ne générant pas d'échauffement au sein du cristal tout en gardant un signal suffisamment important pour permettre cette mesure.

Compte tenu du thème bi-disciplinaire de la thèse, nous avons choisi de la présenter séparément suivant deux axes : 1- partie spectroscopique, 2- partie thermique.

La première partie concerne l'étude spectroscopique des deux ions Er et Yb incorporés dans les fluorures ainsi que l'application de la méthode du rapport des intensités de la fluorescence RIF (en anglais FIR pour Fluorescence Intensity Ratio) pour déterminer l'échauffement au sein des matrices hôtes. Quant à la partie thermique, elle consiste à la résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis en utilisant le logiciel SYSTUS.

Nous avons commencé la partie spectroscopique par un chapitre général englobant les différentes bases sur lesquelles se fonde toute cette partie.

Le début du chapitre I porte sur un rappel des propriétés de luminescence des ions terres rares libres et introduits dans des matrices cristallines. Un rappel sur l'interaction des ions TR^{3+} avec les phonons, responsable de la génération de la chaleur dans les matériaux, est aussi donné afin d'expliquer les effets thermiques induits par l'excitation photonique. A la suite de cette partie, nous exposons la théorie concernant la technique du rapport des intensités de fluorescence (RIF). L'application de cette technique consiste à mesurer l'intensité de la fluorescence provenant de deux niveaux thermalisés. La valeur du gap entre ces deux niveaux doit être faible pour que leurs populations électroniques puissent être considérées en équilibre thermodynamique et par conséquent puissent vérifier la loi de Boltzmann.

Nous décrivons ensuite les deux principaux mécanismes de la fluorescence anti-Stokes : l'absorption successive et le transfert d'énergie non radiatif. Nous terminons ce chapitre par la description de la méthode de Bridgman qui a été utilisée pour la synthèse des fluorures dopés Er et co-dopés Er, Yb.

Le chapitre II, décrit tous les dispositifs expérimentaux utilisés lors de l'étude spectroscopique, en insistant sur l'intérêt particulier de chacun des éléments qui les composent.

Les chapitres III et IV présentent les résultats expérimentaux et leur interprétation. Le chapitre III est consacré à l'étude spectroscopique à température ambiante des ions Er afin de déterminer de façon précise les niveaux d'énergie responsables de l'émission verte. Cette étude a été effectuée en utilisant deux monochromateurs différents : le premier à fentes horizontales est de marque CODERG, le second à fentes verticales est de marque JOBIN-YVON. L'utilisation de ce dernier offre l'avantage de pouvoir détecter l'émission infrarouge et d'étudier la luminescence, et par conséquent l'échauffement, sur la face d'entrée, la face de sortie et le milieu du cristal. L'excitation du niveau $^4F_{9/2}$ autour de 652 nm, génère deux émissions infrarouges (Stokes) qui correspondent aux transitions : $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, une émission rouge Stokes correspondant à la transition : $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et une émission verte anti-Stokes correspondant à : $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$. Les résultats concernant l'application de la méthode du RIF sont exposés au chapitre IV. La détermination expérimentale de l'augmentation de la température repose sur le calcul du rapport des intensités de la fluorescence verte provenant des deux niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$. Comme ces deux niveaux sont très proches, leurs populations électroniques vérifient la loi de Boltzmann que nous appliquons pour déterminer la température dans le cristal étudié. Nous détectons une élévation de la température d'environ 130 °C pour une puissance incidente de 350 mW. L'étude de l'évolution de la température au cours du temps montre que l'échauffement du cristal est quasi instantané et atteint le régime permanent au bout de 50 secondes. Nous effectuons ensuite des mesures directes de la température en utilisant un thermocouple. La comparaison entre les résultats obtenus par photoluminescence et le thermocouple révèle une différence notable entre les deux mesures. Pour comparer l'échauffement dans les deux cristaux mono-dopé $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 :Er$ 4% et co-dopé $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 :Er$ (4% at.), Yb (6% at.), nous excitons les ions Yb, à l'aide de la diode laser émettant autour de 974 nm. Etant donné que l'absorption des ions erbium à 974 nm est moins importante qu'à 652 nm, nous constatons que l'échauffement est plus faible dans ce cas.

Nous terminons ce chapitre par l'étude de l'échauffement en utilisant une caméra de thermographie infrarouge, cette étude donne des résultats qui concordent avec ceux de la photoluminescence.

Le chapitre V est réservé à l'étude numérique des effets thermiques. La première partie de ce chapitre, à caractère théorique, est consacrée aux différents aspects thermiques qui interviennent dans cette étude. Nous évoquerons d'abord le choix de la résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis. Ensuite, nous y abordons succinctement la description de la méthode photopyroélectrique (PPE). La seconde partie, traite la modélisation numérique de l'échauffement dans $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 :Er$ (4% at.), Yb (6% at.), basée sur un calcul

thermique par éléments finis SYSTUS. La principale difficulté pour réaliser cette étude est la connaissance de certaines grandeurs telles que, les paramètres thermophysiques, la nature du contact entre le cristal et le support, le coefficient d'absorption μ et l'énergie absorbée par le cristal. Ceci nous a amené à bifurquer vers des domaines non prévus auparavant notamment celui de la PPE. Les paramètres thermophysiques sont déterminés à partir de la méthode PPE ; la nature du contact est évaluée à partir de l'approximation de l'ailette ; les spectres d'absorption permettent de calculer μ . Par des considérations théoriques nous avons évalué l'énergie absorbée. La modélisation numérique de l'échauffement nous permet d'abord d'évaluer les effets thermiques induits par le faisceau laser dans les cristaux. Elle nous permet également d'évaluer la valeur du pourcentage de la puissance absorbée transformée en chaleur.

Pour terminer ce chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental permettant de calibrer la méthode de mesure de la température. Les résultats expérimentaux sont également présentés et confrontés à l'expérience.

CHAPITRE I : GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES

| | |
|--|----|
| I-1 Généralités sur les terres rares | 6 |
| I-1-1 Propriétés optiques des ions lanthanides..... | 6 |
| I-1-2 Niveaux d'énergie des ions TR ³⁺ | 6 |
| I-1-2-1 L'ion libre..... | 8 |
| I-1-2-2 L'ion dans la matrice cristalline..... | 9 |
| I-1-2-3 Règles de sélection..... | 11 |
| I-1-2-4 Intensités..... | 13 |
| I-2 Interaction des ions TR ³⁺ avec les phonons | 14 |
| I-3 Théorie de la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF)..... | 19 |
| I-3-1 Introduction | 19 |
| I-3-2 Historique..... | 21 |
| I-3-3 Technique du rapport des intensités de fluorescence | 23 |
| I-4 Mécanismes d'excitation de la luminescence anti-Stokes des ions de terres rares dans les matrices solides..... | 27 |
| I-4-1 Introduction..... | 27 |
| I-4-2 Mécanismes par absorption successive..... | 27 |
| I-4-3 Mécanismes par transfert d'énergie..... | 31 |
| I-4-3-1 Types de transfert d'énergie..... | 31 |
| I-4-3-2 Mécanismes par transfert d'énergie du type up-conversion..... | 37 |
| I-4-4 Mécanismes par avalanche de photons..... | 39 |
| I-5 Préparation des cristaux de fluorures mixtes Sr _x Cd _{1-x} F ₂ dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium..... | 40 |
| I-5-1 Choix de la matrice..... | 40 |
| I-5-2 Synthèse des fluorures mixtes dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium | |
| I-5-2-1 Diagramme de phase..... | 42 |
| I-5-2-2 Préparation des cristaux par la méthode de Bridgman Stockbarger.... | 43 |
| Conclusion du chapitre I..... | 46 |
| Références..... | 47 |

I-1 Généralités sur les terres rares

I-1-1 Propriétés optiques des ions lanthanides :

La famille des terres rares ou lanthanides regroupe les atomes de la classification périodique allant du lanthane ($Z=57$) au lutécium ($Z=71$). Les ions de terres rares se présentent sous forme divalente ou trivalente. Ils possèdent des propriétés optiques plus importantes que celles des atomes neutres lorsqu'ils sont utilisés comme ions actifs dans des matrices cristallines pour les études de luminescence. Ces ions se présentent principalement sous forme trivalente et possèdent la structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4f^n 4d^{10} 5s^2 5p^6$ où n varie de 0 à 14 en parcourant les terres rares du lanthane au lutécium. Les électrons de la couche 6s et un électron de la couche 4f de l'atome neutre ont disparu. Les électrons de la couche $4f^n$ sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Leurs spectres optiques sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration $4f^n$. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l'environnement cristallin par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$, les spectres optiques des ions trivalents TR^{3+} présentent des raies fines alors que la plupart des éléments produisent des spectres de bandes lorsqu'ils sont introduits dans une matrice cristalline. Pour cette même raison, la position des raies d'absorption et d'émission varie peu d'une matrice à une autre. Les électrons de la couche 4f, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de lumière lors du passage de l'ion d'un état initial ψ_i à un état final ψ_j pour lequel $|E_i - E_j| = h\nu$. Dans la série des lanthanides, l'erbium de numéro atomique $Z=68$, se situe en douzième position (figure 1). L'ion erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique 4f. Les transitions des électrons dans cette sous couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge. Quant à l'ytterbium, son numéro atomique est $Z=70$ et a pour configuration $4f^{13}$.

I-1-2 Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} :

Pour une configuration $4f^n$, la dégénérescence des niveaux d'énergie est: $C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$

Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet des perturbations à l'énergie de configuration.

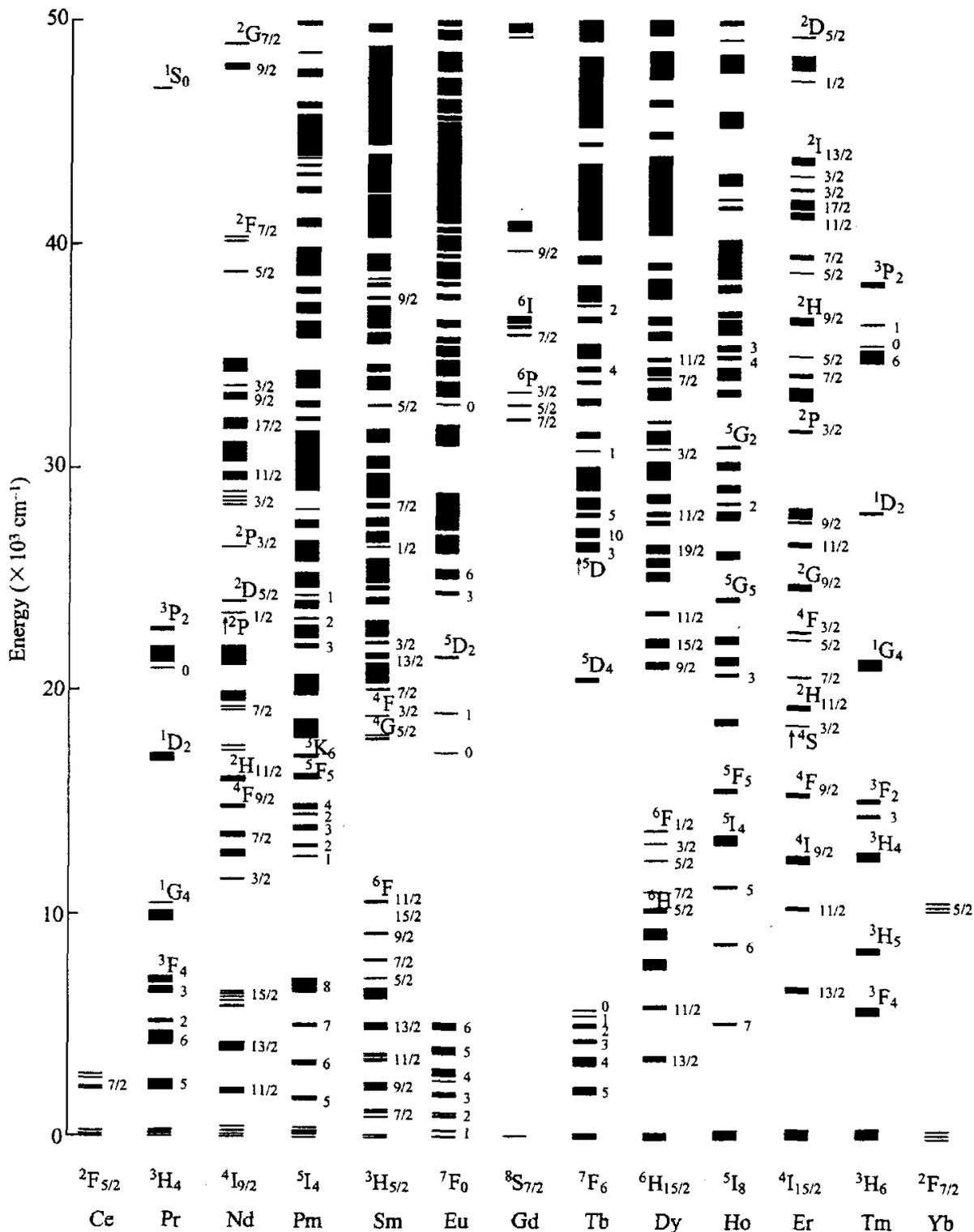


Figure 1 : Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} dans LaF_3 [1]

I-1-2-1 L'ion libre :

Les états propres ψ d'un système sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$ (I)

où H est l'opérateur hamiltonien du système et E l'énergie du système dans l'état ψ

La résolution de l'équation (I) permet la détermination théorique des valeurs propres (les énergies E) et des fonctions propres (les états ψ).

Pour l'ion libre de charge nucléaire Ze possédant N électrons sur la couche $4f$, l'hamiltonien de l'équation (I) s'écrit :

$$H = H_0 + H_c + H_{so} \quad (\text{II})$$

où

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$$

$\frac{P_i^2}{2m}$ est l'énergie cinétique de l'électron et $\frac{Ze^2}{r_i}$ représente l'interaction de l'électron i avec le

noyau de charge Ze

H_0 représente l'hamiltonien d'interaction électrostatique dans l'approximation du champ central dû au noyau, Ze est la charge effective du noyau "vue" par les électrons de la sous couche $4f$; elle tient compte de l'effet d'écran des sous couches complètes. Les configurations de l'ion lanthanide obtenues sont les états propres de H_0 , elles sont caractérisées par les nombres quantiques n_i et l_i des N électrons. La configuration fondamentale correspond à $n_i=4$ et $l_i=3$.

$H_c = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$, représente l'hamiltonien d'interaction entre les électrons (r_{ij} est la distance entre l'électron i et l'électron j).

$H_{so} = \sum \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$, représente l'hamiltonien de l'interaction spin-orbite, $\zeta(r_i)$ est la constante du couplage spin-orbite qui dépend uniquement de la position r_i .

L'hamiltonien tenant compte des différentes interactions n'est pas simple à résoudre, c'est pourquoi nous nous plaçons dans l'approximation de Russell-Saunders (ou couplage LS) dans laquelle on peut prendre $H_c \gg H_{so}$. En négligeant H_{so} , l'hamiltonien s'écrit :

$H = H_0 + H_c$, ainsi les configurations se décomposent en termes caractérisés par deux nouveaux nombres quantiques :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i : \text{moment orbital total}$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad : \text{moment de spin total}$$

Ces termes notés ^{2S+1}L sont espacés d'une énergie d'environ 10^4 cm^{-1} (figure 2).

On considère ensuite H_{so} comme une perturbation de la structure en terme. L'hamiltonien H_{so} lève partiellement la dégénérescence des termes, qui se décomposent en niveaux de structure fine. Les états propres sont caractérisés par un nouveau nombre quantique J, appelé moment cinétique total, associé au moment angulaire total et au moment de spin total par la relation : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ où J varie de $|L-S|$ à $|L+S|$. Les termes décomposés, dans ce cas, sont appelés multiplets, notés $^{2S+1}L_J$, l'éclatement énergétique est de 10^3 cm^{-1} (figure 2).

I-1-2-2 L'ion dans la matrice cristalline: champ cristallin et éclatement Stark :

Quand un ion erbium est placé dans un cristal, il est soumis de la part des ions qui l'entourent à un champ électrique interne appelé champ cristallin. L'interaction de ce dernier avec les électrons de la couche $4f^n$ est faible, ce qui conduit à traiter ce terme comme une perturbation dans l'expression de l'hamiltonien de l'équation (II). Dans ce cas l'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_0 + H_c + H_{so} + H_{cc}$$

$$H = H_1 + H_{cc}$$

Il a pour effet la destruction de la symétrie sphérique de l'ion libre (effet Stark) et par conséquent la levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ (figure 2). Si J est entier, la levée de dégénérescence est totale ($2J+1$ sous niveaux) ; si J est demi-entier (ions de Kramers), la levée de dégénérescence est partielle ($J+1/2$ sous niveaux). Ces sous niveaux sont faiblement espacés (10^2 cm^{-1}) comparés à l'écart entre les niveaux $^{2S+1}L_J$. Mais le nombre de sous niveaux dépend aussi de la symétrie du site occupé par l'ion terre rare et peut être différent des valeurs citées ci-dessus. Le tableau I donne le nombre de composantes Stark pour les différentes symétries. Les niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$ pour les ions libres Er^{3+} et Yb^{3+} sont représentés sur la figure 3.

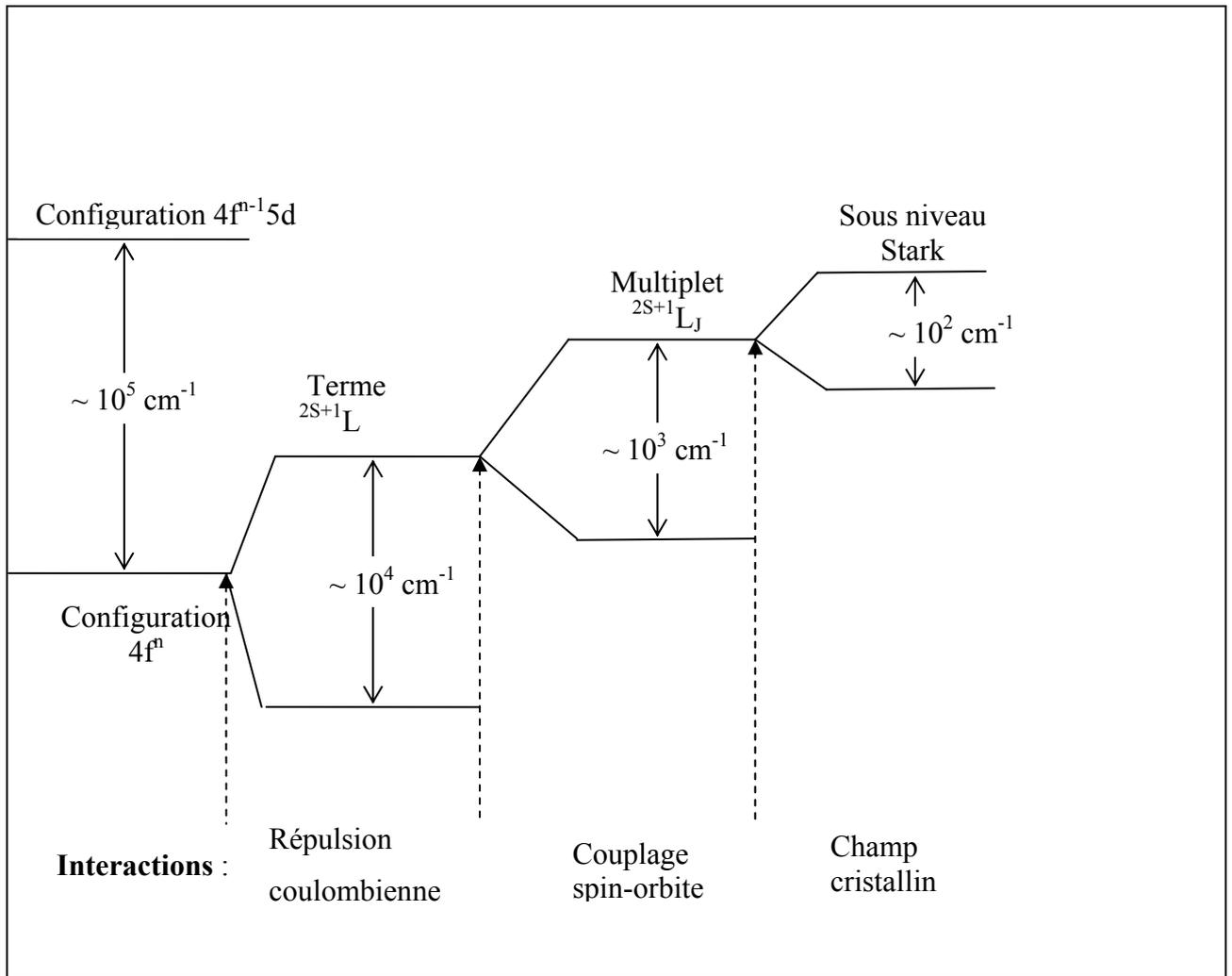


Figure 2 : Eclatement des niveaux énergétiques des ions terre rares sous l'effet des différentes interactions

| | Nombre de sous niveaux Stark attendus | | | | | | | | |
|----------------------|--|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| J entier | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Cubique | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 | 6 | 7 |
| Hexagonale | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| Tetragonale | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 |
| Plus basse symétrie | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| J demi-entier | 1/2 | 3/2 | 5/2 | 7/2 | 9/2 | 11/2 | 13/2 | 15/2 | 17/2 |
| Cubique | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| Autres symétries | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

Tableau I : Nombre de sous niveaux Stark attendus pour les différentes symétries [2]

I-1-2-3 Règles de sélection:

Les transitions radiatives entre états électroniques dépendent de la nature de l'interaction entre le rayonnement et la matière et par conséquent elles doivent obéir à certaines règles appelées règles de sélection. Les transitions entre états sont de trois types : dipolaires électriques, dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques. Les transitions dipolaires électriques sont permises entre états issus de configurations de parités opposées ($4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$) (règle de Laporte). Les transitions dipolaires magnétiques sont permises entre configurations de mêmes parités dans les transitions intraconfigurationnelles ($4f^n \rightarrow 4f^n$). Pour l'ion libre de terre rare, les

transitions dipolaires électriques entre niveaux de la configuration $4f^n$ sont interdites par la règle de Laporte

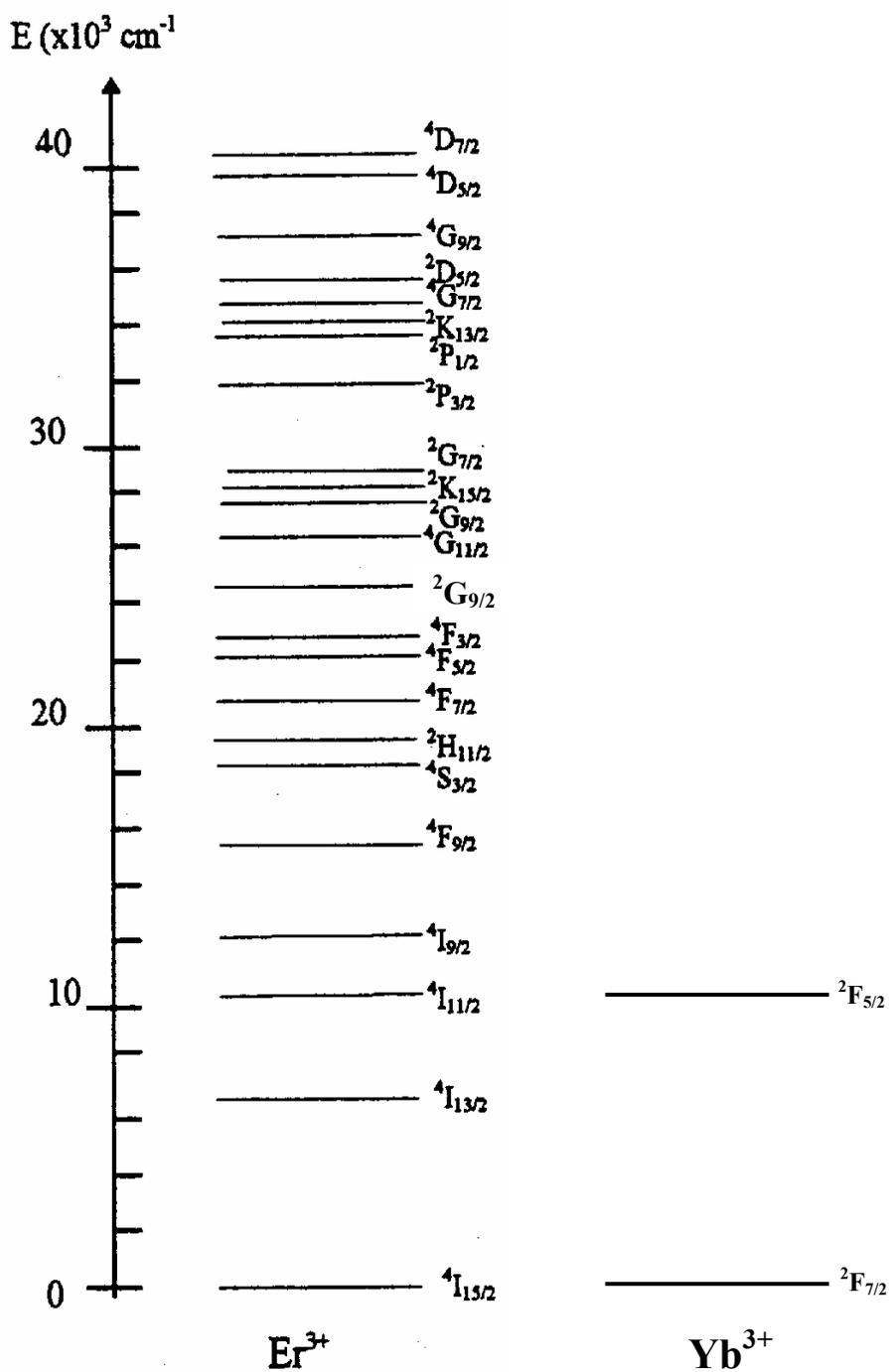


Figure 3 : Schéma des niveaux d'énergie des ions libres erbium et ytterbium

Lorsque l'ion de terre rare est soumis à l'action du champ cristallin et si le site occupé par la terre rare ne possède pas de centre de symétrie, il y a un mélange entre la configuration $4f^n$ et les autres configurations de parités opposées (5d par exemple). Dans ce cas, les transitions ne sont plus strictement interdites et on parle de transitions dipolaires électriques "forcées". Les transitions dipolaires électriques sont permises si : $\Delta S=0$; $\Delta J \leq 6$; $\Delta L \leq 6$. Par contre pour les sites ayant un centre de symétrie (par exemple O_h), les transitions dipolaires électriques restent strictement interdites.

Les transitions dipolaires magnétiques, sont en général moins intenses que les transitions dipolaires électriques d'un facteur 100 environ. Toutefois, elles peuvent avoir des intensités comparables aux transitions dipolaires électriques forcées. Quelle que soit la nature du site, elles sont permises si : $\Delta S=0$; $\Delta J=0$ ou ± 1 (les transitions $0 \leftrightarrow 0$ sont interdites).

I-1-2-4 Intensités :

L'intensité de la luminescence entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$ est proportionnelle au carré du moment de transition $\langle i|H_{ij}|f\rangle$ où H_{ij} représente l'opérateur de transition qui décrit l'interaction matière-rayonnement sous la forme des interactions multipolaires [3, 4]. Cette intensité s'écrit :

$$I_{if} = W_{if} N_i h \nu_{if}$$

Avec :

$W_{if} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h} |\langle i|H_{ij}|f\rangle|^2$ représente la probabilité d'émission par unité de temps entre les deux états initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$.

ν_{if} : Fréquence de la transition.

N_i : Population du niveau i supposé à l'équilibre thermodynamique.

σ : Nombre d'onde

Il est à signaler que ces transitions s'effectuent à l'intérieur de la couche $4f^n$.

L'objectif de ce travail est d'utiliser le rapport des intensités de la luminescence verte pour estimer l'échauffement dû à l'excitation photonique. L'émission verte de l'ion erbium est due aux transitions partant des deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ et aboutissant au niveau fondamental $^4I_{15/2}$. L'écart énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 750 cm^{-1} (cf chapitre III). Ces deux

niveaux peuvent être considérés en équilibre thermodynamique (thermalisés). D'après la loi de Boltzmann, la relation entre les populations d'un système constitué de deux niveaux s'écrit :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

où :

N_1 et N_2 représentent les populations des niveaux $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$; g_1 et g_2 leur dégénérescence

$\Delta E = E_2 - E_1$ représente l'écart énergétique entre $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$

T représente la température

k est la constante de Boltzmann

Néanmoins on peut rompre cet équilibre à l'intérieur de la couche 4f et porter les niveaux hors de l'équilibre thermodynamique sous l'action d'une excitation externe : c'est l'inversion de population nécessaire à l'émission laser. Dans ce cas la population du niveau émetteur de la transition laser devient supérieure à celle du niveau récepteur bien que ce dernier corresponde à un état d'énergie moindre.

I-2 Interaction des ions TR^{3+} avec les phonons :

Les processus multi-phonons se produisent lors de l'interaction des ions de terre rare avec les fluctuations cristallines du champ électrique. Les vibrations du réseau cristallin sont donc responsables des phénomènes de relaxations non radiatives au sein du matériau et la valeur de leur énergie conditionne donc les phénomènes d'émission et de transfert d'énergie dans les matériaux dopés par les ions actifs. Ces processus non radiatifs sont généralement séparés en deux groupes : les relaxations multi-phonons et les interactions entre ions. Le phénomène le plus important rencontré dans les fluorures alcalino-terreux contenant des ions lanthanides est l'interaction électrons-phonons. Des études [5, 6] ont précisé que, dans les terres rares, les transitions non radiatives, à partir des états excités, se font principalement par émissions de phonons ; le transfert d'énergie non radiatif entre deux ions voisins est également important.

La probabilité de transition d'un ion se trouvant dans un état excité i est la somme des probabilités de transitions radiatives A_{ij} et non radiatives W_{NRij} :

$$W_T = \sum_j (A_{ij} + W_{NRij})$$

La sommation se fait sur tous les états finaux possibles. Ainsi la durée de vie d'un niveau excité s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

La variation de la probabilité de relaxation multi-phonons avec la température, pour une matrice hôte et un niveau donné à partir duquel s'effectue une transition impliquant p phonons d'énergie $h\nu$, est donnée par l'expression [5, 6]

$$W_{NR} = W_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^{-p}$$

W_0 étant le taux de relaxation multi-phonons à basse température, $\Delta E = p h \nu$ l'écart énergétique, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et T la température.

La probabilité de transition non radiative augmente avec la température mais contrairement à ce qui était prévu (figure 4), la sensibilité de celle-ci aux variations de la température devient moins importante quand le nombre de phonons requis augmente. En effet, il a été montré [7] que la durée de vie d'un niveau excité est pratiquement indépendante de la température lorsque au moins dix phonons sont nécessaires pour assurer la transition d'un niveau excité vers le niveau inférieur le plus proche ; l'émission multiphonons n'a pas lieu dans ce cas. En revanche, la luminescence est éteinte si moins de quatre phonons assurent la transition. Le facteur déterminant pour le processus d'émission multiphonons est l'énergie des phonons mis en jeu. Chaque matériau possède une valeur maximale d'énergie de phonons. Plus cette énergie maximale est faible, et plus les transitions radiatives sont importantes.

Pour une matrice hôte, en supposant que ce sont les phonons de même énergie, définis par l'approche précédente, qui interviennent dans le processus de relaxation multi-phonons de tous les niveaux émetteurs, lorsque la température est fixée, la probabilité de relaxation multi-phonons W_i d'un niveau vers le niveau inférieur le plus proche varie avec l'écart d'énergie ΔE qui les sépare selon une loi exponentielle appelée loi du gap [8] :

$$W_i(\Delta E) = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (5)$$

Où C et α sont des constantes qui caractérisent la matrice hôte.

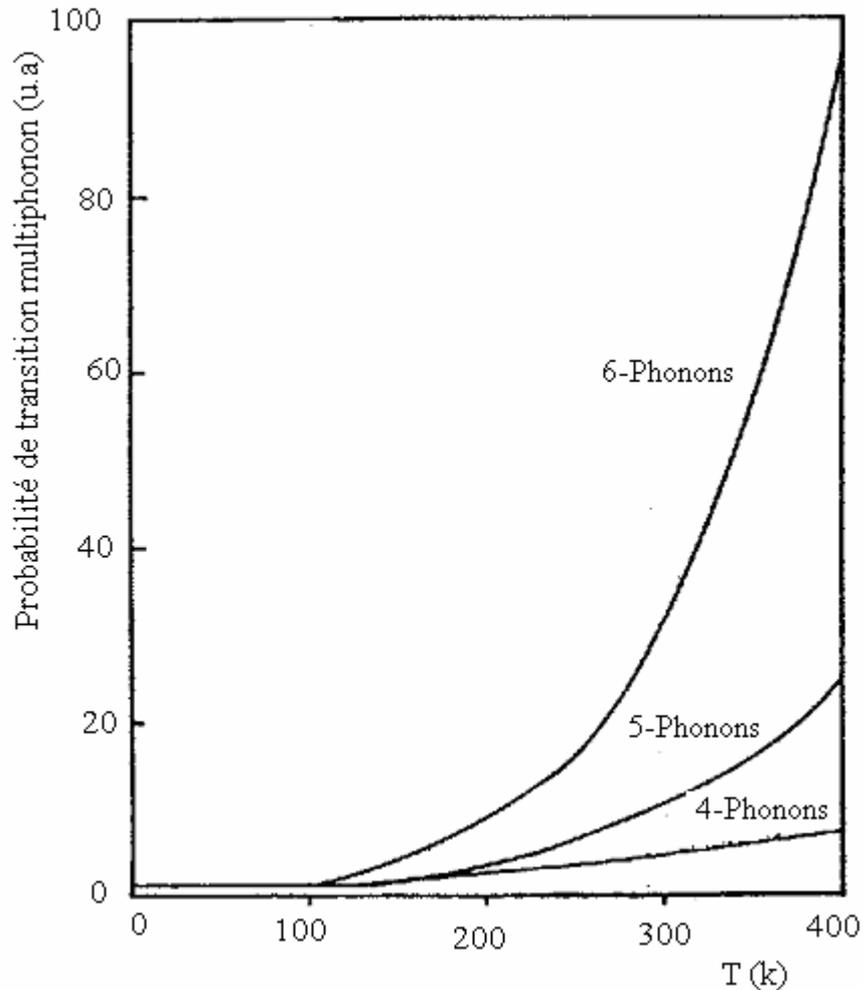


Figure 4 : Dépendance théorique en température des relaxations multi-phonons avec $\Delta E=1500 \text{ cm}^{-1}$ et 4, 5 ou 6 phonons [5]

La figure 5 illustre la loi du gap pour des ions de terres rares dans une variété de matériaux hôtes sous forme cristalline. On remarque que :

- Le taux d'émission multi-phonons décroît quand ΔE augmente.
- l'énergie maximale des phonons a une valeur minimale pour le bromure de lanthane et une valeur maximale pour l'oxyde YAlO_3 . Les fluorures LiYF_4 et LaF_3 ont des énergies situées entre ces deux valeurs.

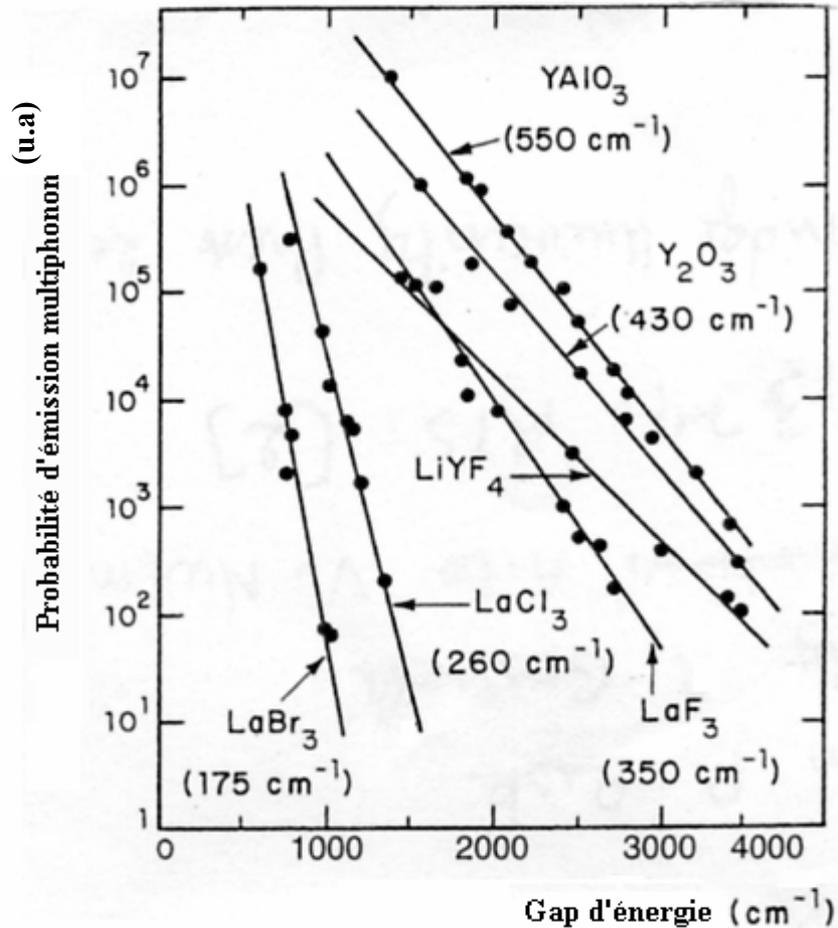


Figure 5 : Loi du gap pour les ions de terres rares dans différentes matrices cristallines [7]

La figure 6 représente la probabilité d'émission multi-phonons à partir des différents niveaux excités des ions terres rares en fonction de l'écart énergétique entre le niveau excité et le niveau directement inférieur: cette probabilité diminue fortement quand le gap devient supérieur à 3000 cm^{-1} [9] ; valeur au dessus de laquelle les transitions non radiatives n'ont pas lieu. La figure 7 montre ces mêmes variations pour l'ion Er^{3+} .

Pour plusieurs solides, en supposant que l'énergie des phonons actifs est égale à la fréquence de coupure ($\hbar\omega_{\text{max}}$), il est également possible de présenter les probabilités de relaxations multi-phonons en fonction du nombre de phonons p mis en jeu à partir de la relation : $W_{NR}(p) = C \exp(-\alpha p \hbar \omega)$ et des valeurs de C et de α déterminées expérimentalement

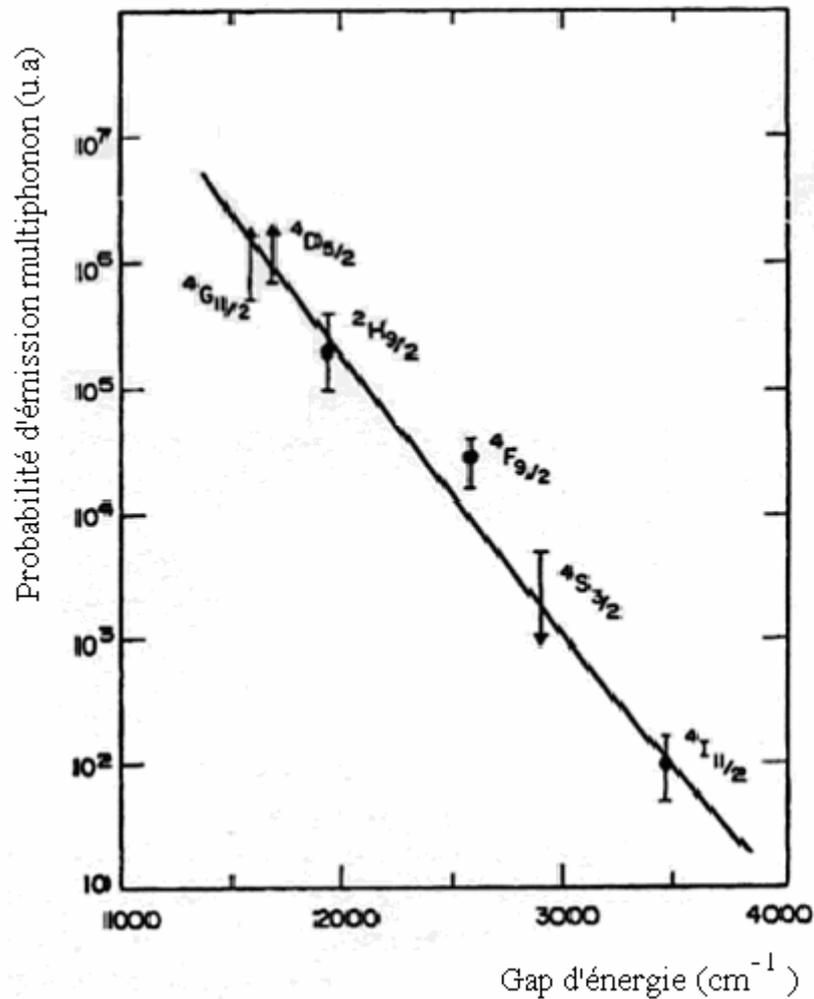


Figure 7 : Probabilité d'émission multi-phonons pour les ions erbium dans Y₂O₃ [10]

I-3 Théorie de la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF)

I-3-1 Introduction :

La mesure de la température superficielle est une opération difficile à réaliser. Les méthodes par contact ou sans contact matériel, sont sujettes à de nombreuses erreurs liées à l'interaction du capteur avec son environnement. Nous proposons dans ce travail, une méthode

simple de mesure de la température. Cette méthode consiste à mesurer le rapport des intensités de l'émission verte des ions erbium. L'émission verte est due aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; et $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Il s'agit de transitions dipolaires électriques forcées. Ces transitions interdites par les règles de sélection au sein d'une même couche, sont rendues permises par l'action du champ cristallin et par les règles de sélection de Judd-Ofelt. La dégénérescence ($J+1/2$) de $^4I_{15/2}$ est 8, celle de $^4S_{3/2}$ est 2; et pour $^2H_{11/2}$ elle est 6. Le couplage thermique qui lie ces deux derniers niveaux a été confirmé expérimentalement par E. Maurice et al en 1994 dans les fibres de silice dopés erbium [11]. Cette mise en évidence consiste en une étude du spectre d'émission verte sous excitation sélective de chacun des deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$, ainsi qu'en la mesure de leurs durées de vie. Comme la valeur du gap entre ces deux niveaux est faible, la population des deux niveaux peut être supposée en équilibre thermodynamique et par conséquent obéit à la loi de Boltzmann. Nous utilisons la méthode de la technique du rapport des intensités pour évaluer la température moyenne à l'intérieur du matériau et plus précisément dans la partie du matériau irradié par le faisceau laser.

Comme nous l'avons déjà signalé, notre étude consiste à évaluer la température à partir du rapport des intensités de la fluorescence verte; pour cela nous choisissons de travailler avec deux couples de raies :

- Le premier est constitué d'une raie provenant de $^2H_{11/2}$ et d'une autre raie provenant du premier sous niveau stark de $^4S_{3/2}$. Le gap entre ces deux niveaux émetteurs est de 750 cm^{-1} .
- Le deuxième couple est formé d'une raie issue de $^2H_{11/2}$ et d'une autre raie issue du second sous niveau stark de $^4S_{3/2}$. Le gap entre ces deux niveaux émetteurs est de 630 cm^{-1} .

Ce choix doit nous fournir la même valeur de la température, pour une puissance donnée, et nous permettre d'avoir plus de précision sur la mesure.

La technique de mesure du rapport des intensités de fluorescence (FIR pour fluorescence intensity ratio en anglais ou RIF en français) est largement utilisée dans les fibres optiques [12, 13] ainsi que dans les verres [14, 15] pour évaluer la température maximale que peuvent supporter ce type de matériaux d'une part et pour utiliser ces matériaux comme capteur de température d'autre part.

I-3-2 Historique :

La dépendance de l'émission verte en fonction de la température a été effectuée pour la première fois dans les années 60 par Pollack [16] en étudiant l'émission verte dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}$. Mais l'utilisation de la technique du RIF ne fut exploitée pour la première fois qu'en 1990 par les

deux chercheurs Berthou et Jörgensen [17] dans des verres fibrés de fluorozirconates codopés erbium-ytterbium. Ils utilisèrent les deux niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ pour mesurer la température moyennant la technique du RIF. Dans leurs travaux, ils ont testé plusieurs échantillons de verre fluoré dopés Erbium, en les excitant avec la longueur d'onde 488 ou 970 nm. La fluorescence verte est obtenue par le mécanisme d'up conversion. La plage de température mesurée varie de 20°C à la valeur maximale limitée par l'utilisation des verres fluorés qui est de 250°C. La comparaison des résultats expérimentaux obtenus et les ajustements théoriques montrent des déviations inférieures à 2°C.

En 1994, Maurice confirme expérimentalement le couplage thermique entre $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ dans des fibres de silice dopés erbium [18] en excitant sélectivement chacun des deux niveaux thermalisés. Il obtient dans les deux cas la même émission verte.

En 1996, Baxter et al [19], développèrent le travail entamé par Berthou et al en fabriquant un prototype de capteur avec un système de pompe adéquat. Les matrices hôtes utilisées sont la silice et le ZBLAN dopés praséodyme, dysprosium, holmium, erbium et thulium (tableau II). Ils reprennent les travaux commencés par Berthou et al en utilisant comme matrice hôte une fibre de silice et en gardant les deux terres rares en l'occurrence l'erbium et l'ytterbium. Ils obtiennent une large plage de température supérieure à 600 °C.

En 2003, M.C. Vergara, dans sa thèse [20], utilise un capteur sous forme de fibre optique dopé néodyme et en employant la méthode du RIF, elle mesure la température d'une fenêtre en verre quand un feu se déclenche.

Dans la même année 2003, Wade et al ont rédigé un article de synthèse [11] sur l'application de la technique du RIF dans les fibres optiques. Pour plus d'information sur ce sujet nous invitons le lecteur à consulter cette référence.

En 2005, des études menées sur les verres fluorés codopés erbium et ytterbium [21], utilisant le microscope à force atomique, montrent qu'il est possible de déterminer la température du milieu environnant à partir de la luminescence verte des ions erbium avec la technique du RIF. Dans la même année, cette technique a été utilisée pour fabriquer un thermomètre en verre tellurite $Li : TeO_2$ dopé erbium [22]. La plage de température mesurée est de 300-530 K.

| Terre rare | Niveaux d'énergie utilisés | Ecart énergétique (cm ⁻¹) | Matrices hôte |
|------------|---|---------------------------------------|---------------|
| Praséodyme | ³ P ₀ et ³ P ₁ | ≈ 580 | ZBLAN, silice |
| Dysprosium | ⁴ F _{9/2} et ⁴ I _{15/2} | ≈1000 | Silice |
| Holmium | ⁵ F ₃ et ⁵ F ₂ | ≈760 | ZBLAN |
| Erbium | ⁴ S _{3/2} et ² H _{11/2} | ≈780 | Silice |
| Thulium | ³ F ₂ et ³ F ₃ | ≈550 | ZBLAN |

Tableau II : Matériaux dopés terres rares utilisés pour la technique du RIF [19]

Les travaux utilisant la méthode du RIF pour l'ion Er³⁺, ont été principalement entrepris par deux groupes de chercheurs : l'un se trouve à l'université de Nice (France) et l'autre est constitué de plusieurs universitaires au Brésil. Les chercheurs de l'université de Nice, en collaboration avec plusieurs auteurs, axent leurs recherches sur les silicates fibrés dopés Er³⁺ [18, 11, 23, 24]. L'utilisation des silicates comme matériau hôte permet d'obtenir des températures mesurées dépassant 640°C. Le principal inconvénient de ces matériaux est que le rendement de la fluorescence est relativement bas. C'est pourquoi des diodes lasers hautes puissances sont recommandées. Quant aux groupes de recherches au Brésil, ils ont concentré leurs efforts pour trouver de nouvelles matrices hôtes pour éviter le coût élevé des diodes lasers et pour améliorer le rendement de la fluorescence [25, 26]. Les premières matrices qu'ils ont utilisées sont les fluorindates chalcogénures et récemment ils étudient les guides d'ondes à base de silice sur silicium dopés erbium. L'excitation de la fluorescence se fait à l'aide des longueurs d'onde 1,06 ; 1,48 ; 1,54 μm pour des puissances de l'ordre de quelques dizaines de milliwatts. L'inconvénient de ces matériaux hôtes est la limitation de la plage de température obtenue qui varie de 200 à 300°C.

En 2006, le chercheur Brésilien de Camargo, améliore les résultats de température et propose un capteur de température en céramique transparent (PLZT) dopé erbium qui peut mesurer des températures dépassant 610 °C [27]

I-3-3 Technique du rapport des intensités de fluorescence (dans les fibres optiques) :

De nombreux matériaux peuvent être considérés comme ayant des niveaux d'énergie thermiquement couplés et par conséquent peuvent être potentiellement utilisés pour la méthode du RIF. Cependant, en pratique, cette condition n'est pas suffisante. Développer une sonde avec des propriétés optimales nécessite en plus de la présence des niveaux thermiquement couplés d'autres facteurs importants qui déterminent l'aptitude d'un matériau [28, 29] :

- la paire des niveaux d'énergie doit être thermiquement couplée, et seuls les niveaux séparés par une énergie inférieure à 2000 cm^{-1} doivent être considérés, car pour des différences d'énergie plus grandes, les populations des niveaux supérieurs seront extrêmement faibles à température ambiante.

- Les niveaux doivent être espacés d'une énergie supérieure à 200 cm^{-1} pour éviter le chevauchement substantiel des deux longueurs d'onde de fluorescence. Ce chevauchement se produit surtout dans les verres et non pas dans les cristaux, car les raies sont plus fines.

Ces deux conditions sont remplies pour nos matrices. En effet l'écart énergétique entre ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ est 750 cm^{-1} ou 630 cm^{-1} .

- Les transitions radiatives doivent dominer les transitions non radiatives. Comme le taux de transition non radiatif diminue quand l'écart énergétique entre les deux niveaux thermalisés et le niveau inférieur le plus proche augmente, il est préférable que les deux niveaux thermalisés soient situés au moins à 3000 cm^{-1} au dessus de ce niveau. Les deux niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ sont espacés du niveau inférieur ${}^4\text{F}_{9/2}$ de plus de 3000 cm^{-1} .

- Les transitions à partir des niveaux couplés doivent être situés entre 6000 et 25000 cm^{-1} . Dans ce domaine la fluorescence peut être détectée par les détecteurs usuels (photomultiplicateur). L'émission verte se situe dans cet intervalle.

- La fluorescence doit être excitée facilement par des sources de lumière disponibles (diode laser, laser accordable). Nous utilisons pour exciter les ions erbium un laser accordable, et pour les ions ytterbium une diode laser.

- Le rapport des intensités doit être une fonction intrinsèque de la température.

La population relative de tels niveaux thermiquement couplés, suit la distribution de population de Boltzmann. Comme les intensités émises sont proportionnelles à la population de chaque niveau d'énergie, le rapport d'intensité de la fluorescence à partir de deux niveaux thermiquement couplés est donné par [30, 31] :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 \sigma_2 \omega_2}{g_1 \sigma_1 \omega_1} \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] = C \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] \quad (1)$$

Avec :

$C = \frac{g_2 \sigma_2 \omega_2}{g_1 \sigma_1 \omega_1}$ est une constante déterminée expérimentalement dans ce travail.

N_i : nombre d'ions

I_i : intensité de la fluorescence.

g_i : la dégénérescence

σ_i : la section efficace d'émission

ω_i : la fréquence angulaire des transitions de fluorescence à partir du niveau supérieur (i=2) et inférieur (i=1).

ΔE : l'écart énergétique entre les deux niveaux thermiquement liés.

k : constante de Boltzmann

T : la température absolue qui s'écrit compte tenu de la relation (1) :

$$T = \frac{\Delta E / k}{\ln C + \ln \frac{I_1}{I_2}}$$

La figure 8 montre un exemple des niveaux d'énergie utilisés dans la technique du rapport des intensités de la fluorescence. Les flèches discontinues représentent les transitions non radiatives et les flèches continues nommées I_2 et I_1 représentent les transitions radiatives utilisées pour mesurer le rapport des intensités de la fluorescence.

Une catégorie de matériaux vérifiant les conditions citées ci-dessus est la catégorie des ions de terres rares en général et les ions trivalents en particulier. Historiquement ces matériaux ont été utilisés pour obtenir l'effet laser dans une variété de matériaux hôtes. Les matériaux dopés terres rares ont un prix raisonnable et leurs propriétés optiques sont bien connues. C'est pourquoi, ce n'est pas un hasard si la majorité des travaux utilisant la technique du RIF ont employé des niveaux couplés des ions de terre rare pour fournir le rapport des intensités. Les niveaux d'énergie des ions terres rares peuvent être trouvés facilement dans la littérature pour une grande variété de matériaux hôtes [30]. Ces ions possèdent plusieurs paires de niveaux qui peuvent être considérés comme thermiquement couplés et par conséquent peuvent être utilisés dans la technique du RIF. Dans la littérature, on trouve sept ions de terre rare remplissant les recommandations citées ci-

dessus. Ces ions sont : le Praséodyme, le Néodyme, le Samarium, l'Europium, le Dysprosium, l'Erbium et l'Ytterbium.

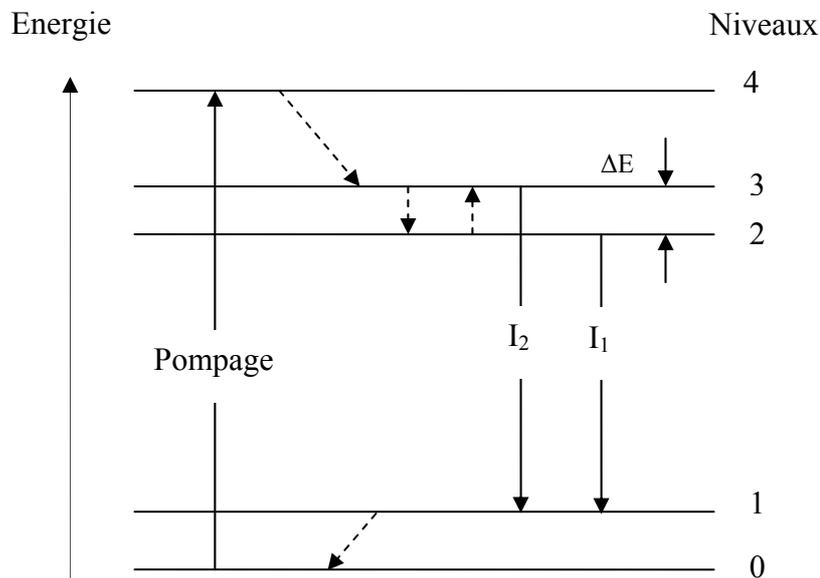


Figure 8 : Diagramme simplifié des niveaux d'énergie montrant les niveaux d'énergie et les transitions utilisées dans la technique du rapport des intensités de la fluorescence [13]

Nos matrices hôtes sont des fluorures dopés par l'ion Er^{3+} . Cet ion a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs vu sa grande utilisation dans les amplificateurs optiques dans le domaine des télécommunications. La figure 9 montre que l'ion Er^{3+} possède deux couples de niveaux utilisés pour la technique du RIF. Le premier couple, bien connu par les spécialistes, est (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$), il est employé dans la majorité des travaux. Le second, moins connu que le premier, est constitué par les sous niveaux stark du multiplet ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Concernant le premier couple (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$), deux transitions à partir des deux niveaux liés peuvent être exploitées par cette technique :

- La première transition part des deux niveaux liés thermiquement et arrive au niveau fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$.

- La deuxième part des deux niveaux liés thermiquement et aboutit au niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$.

Quant au second couple formé des sous niveaux stark du multiplet ${}^4\text{I}_{13/2}$, la transition s'effectue entre les deux multiplets ${}^4\text{I}_{13/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2}$.

L'étude bibliographique a montré que jusqu'à présent, la technique du RIF n'a été appliquée qu'aux matrices vitreuses ainsi qu'aux fibres. Dans ces cas, les raies d'émission sont "larges" et par conséquent la mesure des intensités n'est pas très précise. Notre contribution à ce thème est d'appliquer cette technique à des matrices cristallines pour lesquelles les raies d'émission sont suffisamment fines et par conséquent les mesures des intensités sont plus précises. Les fibres vitreuses dopées terre rare ont prouvé leur utilisation comme capteur de température avec une bonne précision. Notre étude confirme que l'on peut mesurer la température dans le cristal à partir de l'émission verte. Ceci constitue donc un outil intéressant de mesure non destructif de la température et peut être la possibilité d'emploi d'un cristal luminescent comme thermomètre dans un proche avenir.

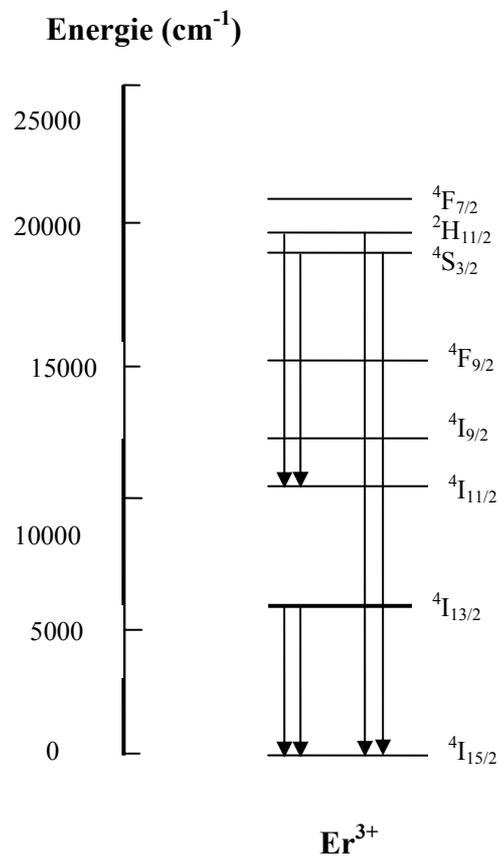


Figure 9 : Niveaux d'énergie des ions erbium utilisant la technique du rapport des intensités et les paires associées aux transitions optiques vers un niveau terminal commun [21].

I-4 – Mécanismes d'excitation de la luminescence anti-Stokes des ions de terres rares dans les matrices solides :

I-4-1 Introduction :

L'énergie absorbée par un matériau peut générer des rayonnements selon deux types de mécanismes. Dans le premier, l'énergie absorbée est convertie en chaleur, et diffuse à travers le matériau qui émet alors un rayonnement thermique. Dans le second, l'énergie absorbée provoque l'excitation des atomes qui en revenant à leur état initial émettent un signal luminescent. Selon le type d'excitation des atomes on distingue :

- La photoluminescence : le faisceau excitateur est constitué de photons.
- La cathodoluminescence : le faisceau excitateur est constitué d'électrons.
- La radioluminescence : le faisceau excitateur est constitué de particules radioactives.

Le rayonnement luminescent peut être produit aussi dans des corps par des réactions chimiques.

Lors de la luminescence, les photons émis peuvent avoir une énergie inférieure à celle des photons incidents (émissions Stokes) ou supérieure (émission anti-Stokes).

Les mécanismes d'excitation de la luminescence anti-Stokes peuvent être classés en deux grandes catégories : la première met en jeu un seul ion, et l'émission est obtenue par le mécanisme de l'absorption par étapes successives. La deuxième fait intervenir deux ions et l'émission est produite par le mécanisme de transfert d'énergie (transfert d'énergie et avalanche de photons). Il faut signaler qu'aucun de ces mécanismes n'intervient jamais seul mais peut être prédominant par rapport aux deux autres selon les caractéristiques expérimentales.

I-4-2 Mécanisme par absorptions successives :

Dans ce mécanisme, le niveau le plus haut, appelé niveau fluorescent, est peuplé par l'absorption de deux photons successifs. Le premier photon (noté a) peuple un niveau intermédiaire de longue durée de vie, appelé niveau réservoir, situé entre le niveau fondamental et le niveau fluorescent. Le second photon (noté b) fait passer l'ion de cet état intermédiaire au niveau émetteur. Sur la figure 10, l'absorption d'un premier photon résonnant avec la transition $1 \rightarrow 2'$ permet le passage des ions du niveau fondamental vers le niveau $2'$. La relaxation de $2'$ vers 2 est rapide et le plus souvent se produit par transition non radiative. Pour les ions trivalents la durée de vie du niveau métastable est relativement longue, elle varie de 1 à 10 ms [31]. Le niveau 2 peut à son tour, se désexciter radiativement vers le niveau fondamental. Si un second photon arrive avant que le niveau métastable se désexcite, il peut induire la transition $2 \rightarrow 3'$

(deuxième absorption). Cette étape est généralement suivie d'une relaxation sur le niveau fluorescent 3. Ce dernier est caractérisé par une durée de vie de l'ordre de 100 μs [31], ce qui favorise un bon stockage de l'énergie et une grande section efficace d'émission pour la transition vers le niveau fondamental. La transition $3 \rightarrow 1$ produit l'émission dans le visible avec une longueur d'onde plus courte que celles des deux photons excitateurs. L'intensité du faisceau de pompe doit être suffisamment grande pour pouvoir produire une up-conversion efficace. Le principe du compteur quantique infrarouge est basé sur ce mécanisme [32]. Dans notre étude les deux photons "a" et "b" sont identiques car on utilise une seule source d'excitation.

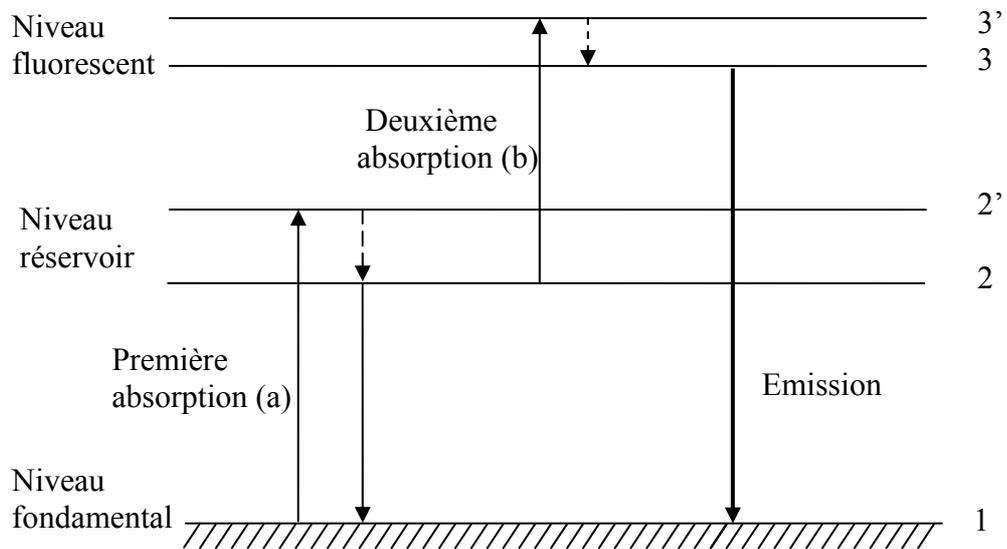


Figure 10 : mécanisme de l'absorption en deux étapes.

La probabilité pour qu'un photon effectue la transition $2 \rightarrow 3$ est donnée par :

$$W_{23} = \left[\frac{\sigma_{23} I_b}{h \nu_b} \right] \quad (1)$$

où :

σ_{23} : est la section efficace d'absorption pour la transition $2 \rightarrow 3$

I_b : est l'intensité du faisceau des photons de la deuxième étape d'absorption "b".

$h \nu_b$: est l'énergie du photon "b" (la relaxation $3' \rightarrow 3$ est supposée rapide)

La variation de la population du niveau 3, n_3 , au cours du temps est donnée par l'équation :

$$\frac{dn_3}{dt} = W_{23}n_2 - W_{31}n_3 \quad (2)$$

où :

$$W_{31} = \frac{1}{\tau_3} \quad (3) \text{ est la probabilité d'émission par up-conversion.}$$

τ_3 : est la durée de vie du niveau fluorescent 3.

n_2 : est la population du niveau métastable 2.

A l'équilibre $\frac{dn_3}{dt} = 0$ et on obtient :

$$W_{31}n_3 = W_{23}n_2 = \left[\frac{\sigma_{23}I_b}{h\nu_b} \right] n_2 \quad (4)$$

L'équation (4) montre la relation directe qui existe à l'équilibre entre l'intensité de la fluorescence $3 \rightarrow 1$, l'intensité du faisceau de pompe "b" et la population du niveau métastable.

Pour le niveau métastable 2, l'équation de population s'écrit :

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{12}n_1 - W_{23}n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (5)$$

Où :

n_1 : est la population du niveau fondamental

$$W_{12} = \frac{\sigma_{12}I_a}{h\nu_2} \quad (6): \text{ est la probabilité d'absorption correspondant à la transition } 1 \rightarrow 2$$

W_{23} : est la probabilité d'absorption correspondant à la transition $2 \rightarrow 3$

σ_{12} : est la section efficace d'absorption pour la transition $1 \rightarrow 2$ '

I_a : est l'intensité du faisceau des photons "a"

$h\nu_a$: est l'énergie du photon "a" (on suppose que la transition $2' \rightarrow 2$ est très rapide)

A partir de l'équation (5) on peut trouver la relation qui existe entre l'intensité de la fluorescence ($W_{31}n_3$) et la durée de vie du niveau métastable 2.

A l'équilibre $\frac{dn_2}{dt} = 0$ et on obtient :

$$W_{12}n_1 = W_{23}n_2 + \frac{n_2}{\tau_2} \quad (7)$$

Si $W_{23} \ll \frac{1}{\tau_2}$, l'équation 7 devient :

$$W_{12}n_1 = \frac{n_2}{\tau_2} \quad (8)$$

La population du niveau métastable n_2 est dans ce cas proportionnelle à sa durée de vie τ_2 . A partir des équations (4) et (8) on remarque que l'intensité de la fluorescence augmente avec τ_2 ; donc l'efficacité de la up-conversion augmente lorsque la durée de vie du niveau métastable augmente.

Compte tenu de l'équation (4) on peut écrire :

$$\begin{aligned} W_{31}n_3 &= W_{23}n_2 \\ &= \frac{\sigma_{23}I_b}{h\nu_b} \cdot W_{12}n_1\tau_2 = \frac{\sigma_{23}I_b}{h\nu_b} \cdot \frac{\sigma_{12}I_a}{h\nu_a} n_1\tau_2 \quad (9) \end{aligned}$$

La relation (9) montre que l'intensité de la fluorescence est proportionnelle au carré de l'intensité du faisceau de pompe.

Dans le cas où $W_{23} \gg \frac{1}{\tau_2}$ on peut négliger $\frac{n_2}{\tau_2}$ devant W_{23} et l'équation (7) devient : $W_{12}n_1 = W_{23}n_2$

D'après l'équation (4) on peut écrire :

$$W_{12}n_1 = W_{23}n_2 = W_{31}n_3$$

Cette équation montre que la fluorescence varie linéairement avec les intensités I_a et I_b mais elle est indépendante de la durée de vie du niveau réservoir.

La luminescence verte dans le cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ (0.01% at.) est produite par ce mécanisme ; les deux photons "a" et "b" étant identiques. La première absorption non résonnante fait passer l'ion Er^{3+} du niveau $^4I_{15/2}$ au dessus de $^4F_{9/2}$. Par relaxation non radiative, l'ion redescend sur $^4I_{13/2}$. La seconde absorption, à partir de $^4I_{13/2}$ conduit l'ion sur $^4F_{5/2}$, puis vers $^2H_{11/2}$ (ou $^4S_{3/2}$) par transition non radiative, d'où provient l'émission verte (voir chapitre III).

Nous avons limité notre étude théorique au cas simple du modèle à trois niveaux pour lequel la fluorescence anti-Stockes est obtenue par l'absorption successive de deux photons. Ce mécanisme peut se produire par l'absorption successive de trois photons. Cette absorption en trois étapes a été observée dans plusieurs cristaux [33] et dans le cristal étudié $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ 0.01% pour lequel nous avons obtenu l'émission bleue provenant du niveau $^2P_{3/2}$ [34]

I-4-3 Mécanisme par transfert d'énergie :

I-4-3-1 Types de transfert d'énergie:

Les processus de transfert d'énergie dans les systèmes dopés erbium sont connus depuis longtemps [35, 36], mais l'étude de l'importance de ces processus reste malgré tout nécessaire chaque fois qu'on aborde un nouveau matériau et surtout lorsqu'on prévoit une application laser. Le transfert d'énergie se produit quand l'absorption et l'émission ne s'effectuent pas dans le même site. On peut distinguer entre un transfert radiatif et non radiatif, un transfert résonnant et un transfert assisté par des phonons.

La probabilité de transfert d'énergie est la somme de plusieurs contributions :

$$W_{TE} = W_{RC} + W_{diffusion} - W_{réabsorption}$$

Avec :

W_{RC} : correspond à la relaxation croisée (d)

$W_{Diffusion}$: caractérise la diffusion ou la migration d'énergie (b)

$W_{réabsorption}$: représente la réabsorption de la fluorescence au sein du matériau (c). Ces mécanismes sont schématisés sur la figure 11.

Cas (a) : dans le cas du transfert d'énergie radiatif, les ions sensibilisateurs S, se trouvant dans un état excité retournent vers leur état fondamental en émettant de réels photons qui sont ensuite réabsorbés par les ions activateurs A voisins. Ce processus varie très fortement avec la concentration et la géométrie des échantillons [37]. La probabilité de transfert entre deux ions situés à une distance R l'un de l'autre s'écrit :

$$W_{SA} = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_S} \int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu$$

Où :

σ_A : est la section efficace d'absorption des ions activateurs A

τ_S : est la durée de vie du sensibilisateur

$g_S(\nu)$ et $g_A(\nu)$: profils des raies (ou bandes) d'émission et d'absorption du sensibilisateur S et de l'activateur A respectivement.

L'intégrale $\int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu$ représente le recouvrement spectral existant entre le spectre d'absorption $g_A(\nu)$ des ions A et celui d'émission $g_S(\nu)$ des ions S. C'est un transfert à longue

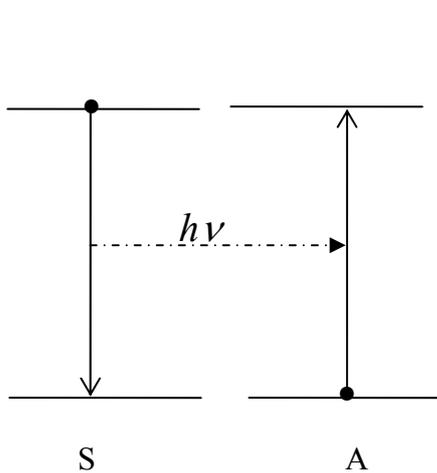
distance, sa probabilité est proportionnelle à $\frac{1}{R^2}$. Expérimentalement, le spectre d'émission de S est modifié en présence de A [37].

Cas (b) : c'est un transfert résonnant non radiatif. Au cours de la migration de l'énergie d'excitation, un ion excité S retourne à l'état fondamental en cédant son énergie de manière non radiative à un ion A se trouvant dans l'état fondamental. Ce transfert s'effectue d'ion en ion jusqu'à ce que l'énergie soit piégée au voisinage d'une impureté. Dans ce cas la probabilité W_{SA} est donnée par la relation [38]:

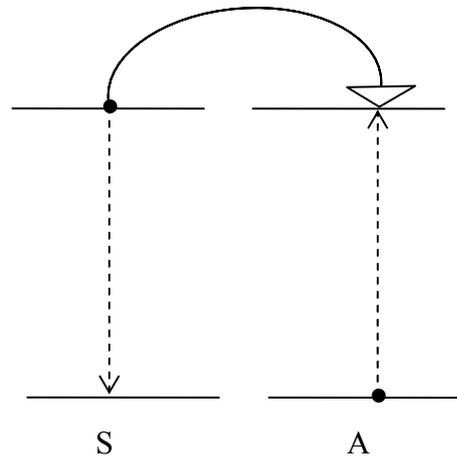
$$W_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left\{ \frac{R_0}{R} \right\}^s$$

Où R_0 est la distance pour laquelle la probabilité de transfert est égale à la probabilité d'émission de S, elle est proportionnelle au recouvrement spectral $\int g_S(\nu)g_A(\nu)d\nu$. Selon la valeur de s on distingue :

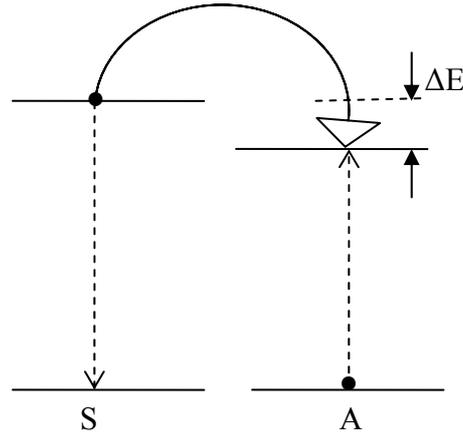
- s=6 : il y a interaction multipolaire dipôle-dipôle.
- s=8 : il y a interaction dipôle-quadripôle.
- s=10 : il y a interaction quadripôle-quadripôle.



(a) : transfert radiatif résonnant



(b) : Transfert non radiatif résonnant



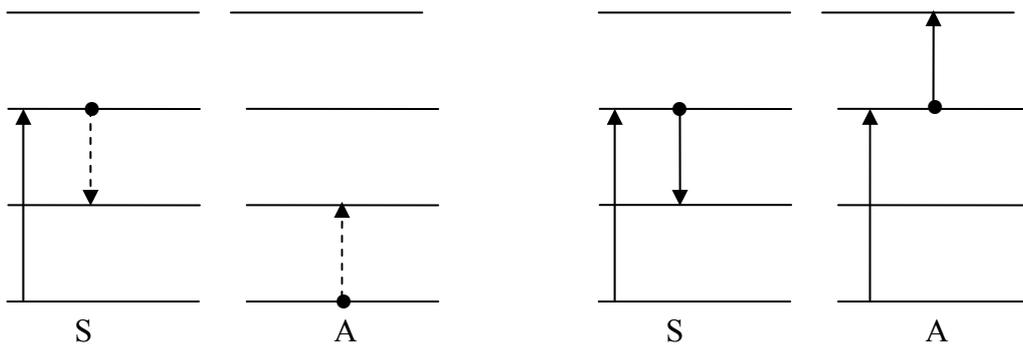
(c) : transfert non radiatif assisté par des phonons, ΔE est la différence d'énergie

Cas (c) : dans ce cas de transfert non radiatif assisté par des phonons, il existe un désaccord entre les énergies des deux transitions. C'est pourquoi le transfert doit être assisté par la création ou l'absorption d'un ou plusieurs phonons. La dépendance du taux du transfert en fonction de la différence d'énergie ΔE est donnée par la formule [37]:

$$W(\Delta E) = W(0)\exp(-\alpha\Delta E)$$

$W(0)$: est le taux de transfert à la résonance

α : dépend de l'énergie des phonons de la matrice, du nombre de phonons impliqués dans le processus, des constantes de couplage électron-réseau, du donneur et de l'accepteur et de la température dans le cas d'un transfert assisté par l'absorption de phonons.



(d) : transfert d'énergie du type relaxation croisée (non radiatif).

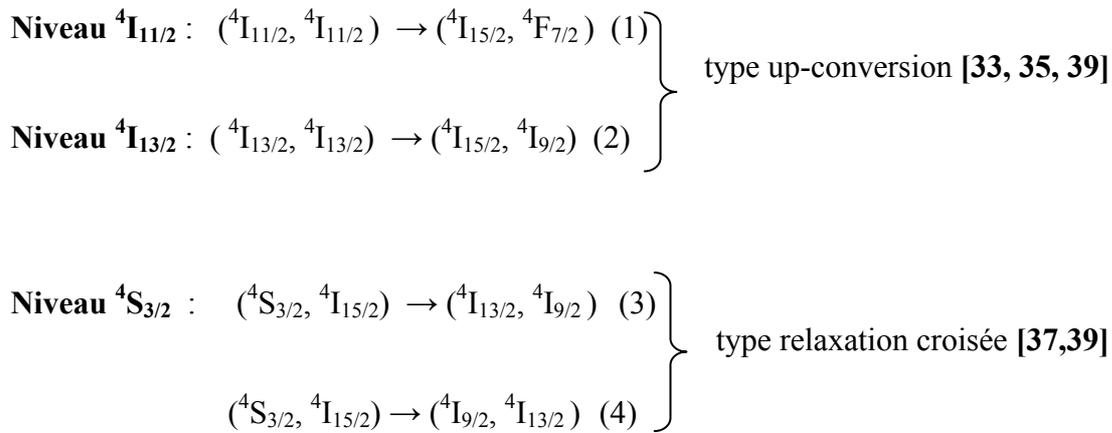
(e) : transfert d'énergie du type up-conversion (non radiatif).

Figure 11 : les différents processus de base de transfert d'énergie entre deux ions [37]

Cas (d) : Le cas (d) représente le processus de relaxation croisée qui fait intervenir un ion dans son état fondamental qui se retrouve dans un état excité. La désexcitation a alors lieu de manière non radiative, ce qui se traduit par une extinction de la fluorescence et un échauffement du matériau.

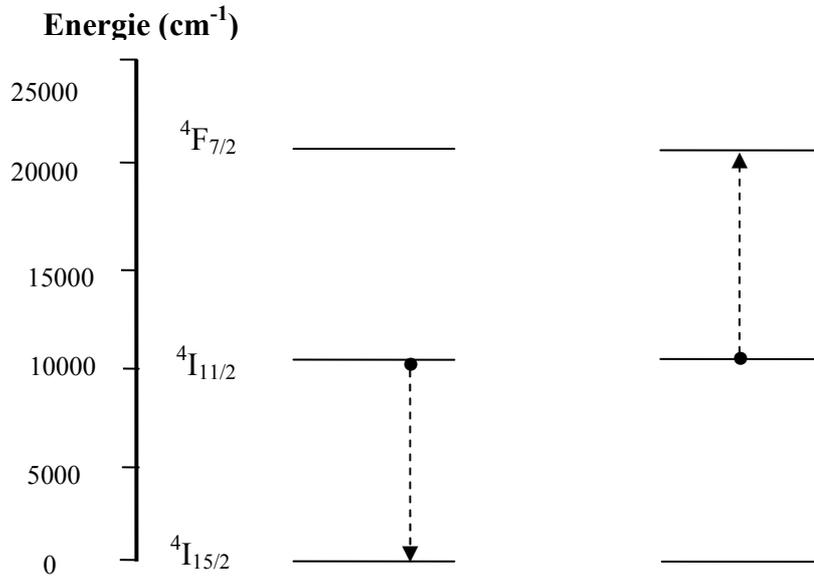
Le processus (e), analogue mais qui fait intervenir deux états excités, est appelé “ Addition de Photons par Transfert d’Energie ” (APTE) ou up-conversion. Il conduit à une émission d’énergie plus élevée que l’énergie d’excitation et sa probabilité augmente avec la puissance de pompe. La probabilité des mécanismes de relaxations croisées est liée au recouvrement énergétique des transitions mises en jeu ainsi qu’à la distance moyenne entre les ions dopants et par conséquent à leur concentration. Lorsque ces mécanismes sont assistés par les phonons, leur probabilité augmente avec la température.

Pour l’ion Er^{3+} , les schémas de transfert d’énergie possibles sont les suivants :

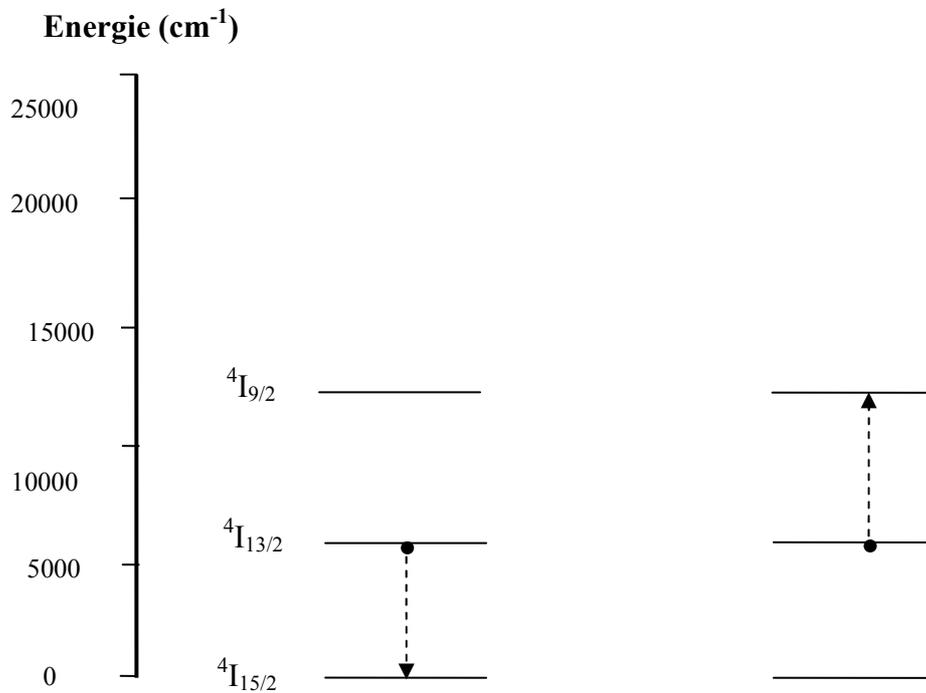


L’ion erbium possède de nombreux niveaux et les différents mécanismes peuvent coexister simultanément.

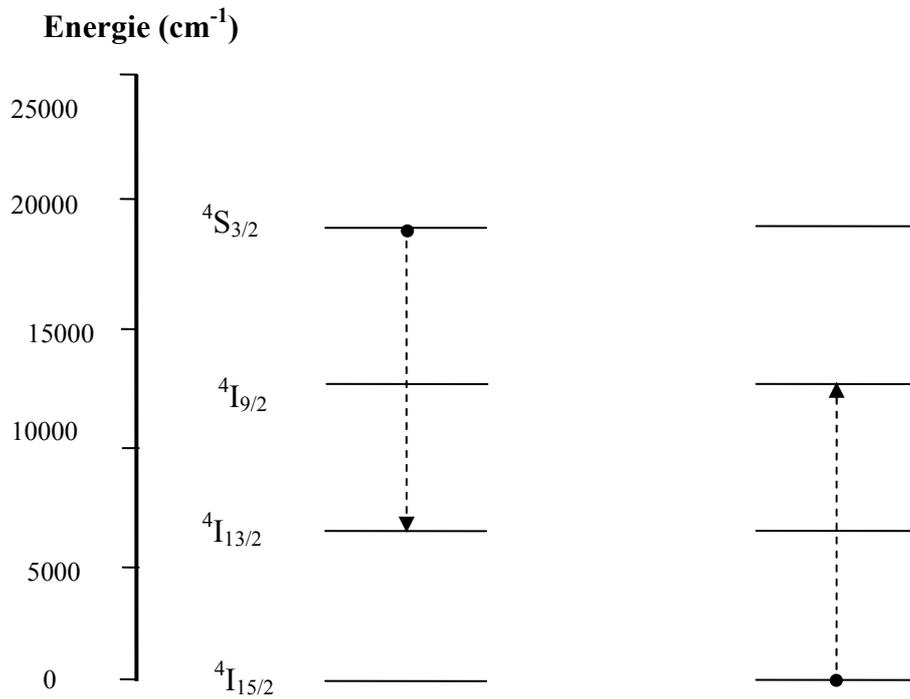
1- Niveau ${}^4I_{11/2}$: (${}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2}$) \rightarrow (${}^4I_{15/2}, {}^4F_{7/2}$)



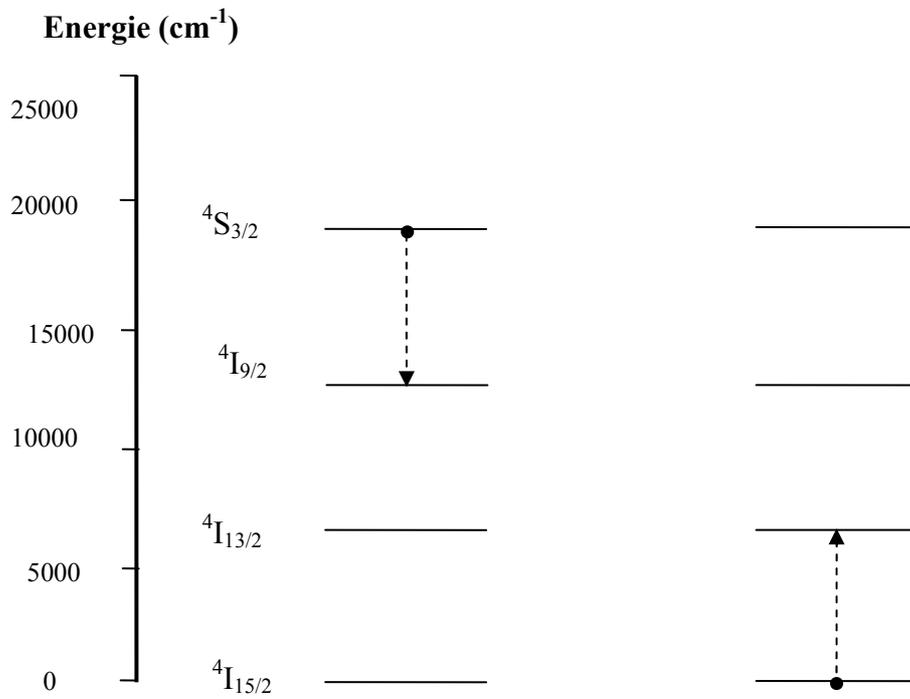
2- Niveau ${}^4I_{13/2}$: (${}^4I_{13/2}, {}^4I_{13/2}$) \rightarrow (${}^4I_{15/2}, {}^4I_{9/2}$)



3- Niveau ${}^4S_{3/2}$: (${}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2}$) \rightarrow (${}^4I_{13/2}, {}^4I_{9/2}$)



4- Niveau ${}^4S_{3/2}$: (${}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2}$) \rightarrow (${}^4I_{9/2}, {}^4I_{13/2}$)



I-4-3-2 Mécanismes par transfert d'énergie du type up-conversion:

Pour l'étude du mécanisme de transfert d'énergie du type up-conversion, nous prenons le modèle simple à trois niveaux, en supposant des relaxations rapides à partir des niveaux 2' et 3' vers les niveaux 2 et 3 respectivement.

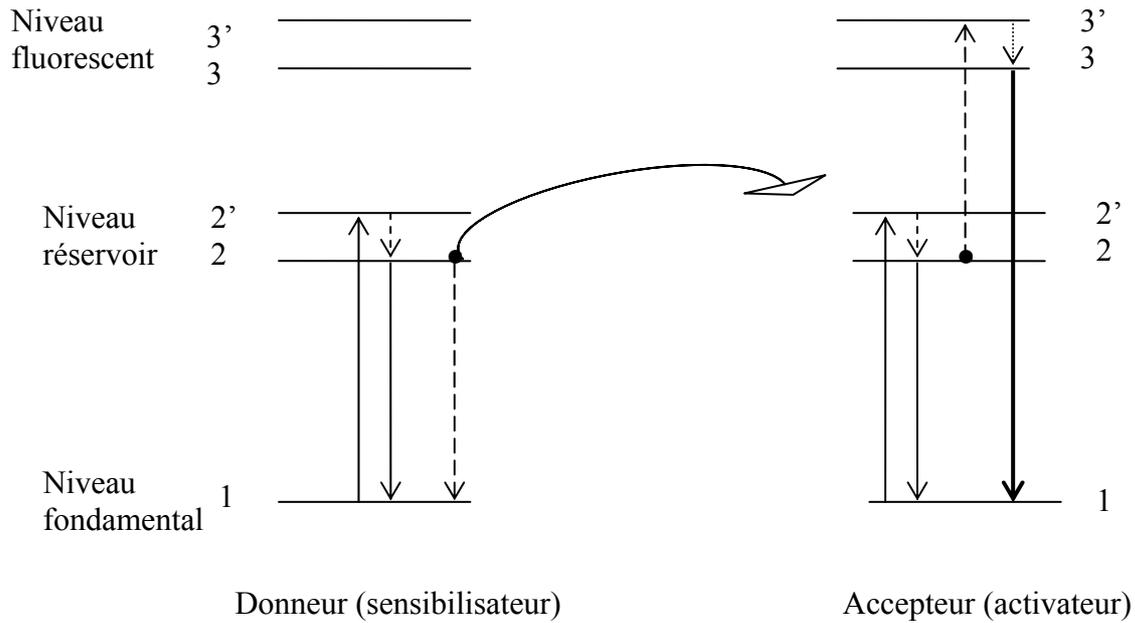


Figure 12 : mécanisme du transfert d'énergie du type up conversion.

La variation de la population du niveau métastable s'écrit :

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{12}n_1 - \frac{n_2}{\tau_2} - 2Cn_2^2 \quad (10)$$

Où C est le coefficient de transfert et Cn_2 est la probabilité de transfert

Alors que la variation de la population du niveau fluorescent s'écrit :

$$\frac{dn_3}{dt} = Cn_2^2 - W_{31}n_3 \quad (11)$$

Le facteur 2 dans l'équation (10) explique le fait qu'il faut deux quanta d'énergie provenant du niveau 2 pour ramener un ion au niveau émetteur 3. A l'équilibre le taux de fluorescence est égal au taux d'énergie de transfert coopérative.

$$W_{31}n_3 = Cn_2^2 \quad (12)$$

Et l'équation (10) s'écrit :

$$2Cn_2^2 + \frac{n_2}{\tau_2} = W_{12}n_1 \quad (13)$$

On peut distinguer deux cas :

- $Cn_2 \gg \frac{1}{\tau_2}$ l'équation (13) devient : $2Cn_2^2 = W_{12}n_1$

$$\text{d'où : } n_2^2 = \frac{W_{12}n_1}{2C}$$

Comme W_{12} est proportionnelle à l'intensité du faisceau des photons excitateurs et compte tenu de la relation (12) la population du niveau émetteur n_3 s'écrit :

$$n_3W_{31} = Cn_2^2$$

L'intensité de la fluorescence est proportionnelle à l'intensité du faisceau excitateur.

- $Cn_2 \ll \frac{1}{\tau_2}$ l'équation (13) devient : $\frac{n_2}{\tau_2} = W_{12}n_1$

$$\text{d'où : } \frac{n_2}{\tau_2} = W_{12}n_1 \quad \text{et l'équation (12) devient : } n_3W_{31} = C(W_{12}n_1\tau_2)^2$$

Dans ce cas l'intensité de la fluorescence est proportionnelle au carré de l'intensité du faisceau excitateur.

Ce processus est rencontré dans deux des cristaux étudiés. Dans le premier $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er 4%, le transfert d'énergie est produit entre deux ions erbium de même type. Les ions Er^{3+} se trouvant dans l'état fondamental absorbent les photons excitateurs de nombre d'onde 15340 cm^{-1} , ce qui conduit au peuplement du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ et des niveaux inférieurs $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$. Lors du retour de l'ion du niveau métastable $^4\text{I}_{11/2}$, de longue durée de vie [36], vers le niveau fondamental, l'énergie libérée est transférée au voisin qui atteint le niveau excité supérieur $^4\text{F}_{7/2}$, puis par relaxation non radiative arrive sur $^2\text{H}_{11/2}$ ou ($^4\text{S}_{3/2}$). L'émission verte se produit alors à partir de ces deux niveaux. Dans le second $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er 4%, Yb 6%, le transfert d'énergie se produit entre deux ions de nature différente l'erbium et l'ytterbium. L'ion Yb^{3+} joue le rôle du sensibilisateur (donneur) alors que l'ion Er^{3+} celui de l'accepteur. En absorbant des photons infrarouges, l'ion Yb^{3+} passe de l'état fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ vers l'unique état excité $^2\text{F}_{5/2}$ dont la durée de vie est de 1 ms [31], puis il transfère son énergie à un ion Er^{3+} se trouvant dans l'état métastable $^4\text{I}_{11/2}$. Les ions ainsi excités passent vers le niveau $^4\text{F}_{7/2}$ puis par relaxation non radiative descendent vers les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$.

I-4-4 Mécanismes par avalanche de photon :

Ce mécanisme peut être considéré comme un transfert d'énergie. La différence entre le T.E décrit ci-dessus et l'avalanche de photon est que les deux ions se trouvent sur des niveaux d'énergie différents (figure 11 (d) et (e)).

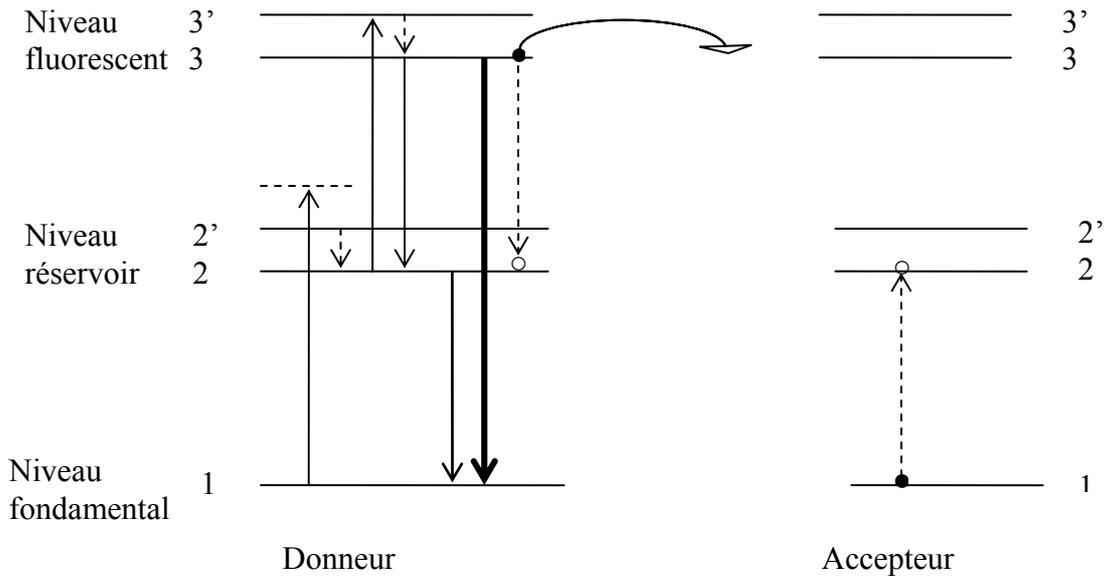


Figure 13 : mécanisme par avalanche de photons

D'après la figure 13, le premier ion se trouve sur le niveau fluorescent 3 et le second sur le niveau fondamental 1 : l'absorption non résonnante d'un premier photon conduit l'ion vers un état instable. Par relaxation non radiative, il redescend sur un état métastable. Puis il s'ensuit une seconde absorption résonnante vers un niveau supérieur. L'ion ainsi excité transfère une partie de son énergie à l'ion se trouvant dans l'état fondamental. Ce mécanisme provoque le peuplement du niveau métastable. En effet, à partir d'un ion dans un état excité, deux ions sur un état métastable sont créés, ces deux ions, à leur tour, peuvent créer deux ions sur un état excité, etc.....L'avalanche de photon est caractérisée par un seuil au dessous duquel on n'obtient pas d'émission, et au dessus duquel le niveau métastable se peuple rapidement [40]. Une absorption trop forte à partir du niveau fondamental peut bloquer le mécanisme. Il faut que le bilan sur le niveau métastable (réservoir) soit positif c-a-d que le taux de remplissage du niveau métastable soit supérieur à sa durée de vie. Ce mécanisme n'a pas été observé dans les cristaux étudiés.

Signalons que d'autres mécanismes impliquant les vibrations du réseau cristallin sont également possibles.

I-5 Préparation des cristaux de fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium

Les matrices diélectriques inorganiques pouvant accueillir des ions lanthanides se présentent sous forme cristalline ou vitreuse. Ils se présentent, généralement, en deux grandes familles : les oxydes et les fluorures.

I-5-1 Choix de la matrice :

Notre étude porte sur les matériaux fluorures pour évaluer l'échauffement induit par l'excitation laser au sein de nos cristaux. Les fluorures sont de bons candidats pour recevoir les ions de terres rares. Comparés aux oxydes, les fluorures ont des énergies maximales de phonons plus faibles : entre 300 et 600 cm^{-1} contre 600 et 1100 cm^{-1} pour les oxydes. Cette propriété permet de limiter la part non radiative de la probabilité de désexcitation d'un niveau d'énergie. Les fluorures offrent donc plus de transitions radiatives que les matrices oxydes et beaucoup plus de niveaux sont donc susceptibles de donner une émission laser (figures 14 & 15). Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'échauffement au sein des fluorures mixtes de cadmium et de strontium $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$.

Les deux principales méthodes de synthèse utilisées sont [41] :

- la méthode de Bridgman
- la méthode de Czochralski

C'est la première méthode qui a été utilisée pour synthétiser les fluorures mixtes $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ dopés Er^{3+} et codopés Er^{3+} et Yb^{3+} . Ces cristaux mixtes ont été préparés au Laboratoire de Recherches Optiques par le Professeur Jean Pierre Jouart dans les années 1983-1984 [42]. Une recherche bibliographique a montré qu'aucun fluorure mixte de Cadmium et de Strontium dopé terres rares n'a été synthétisé depuis cette date.

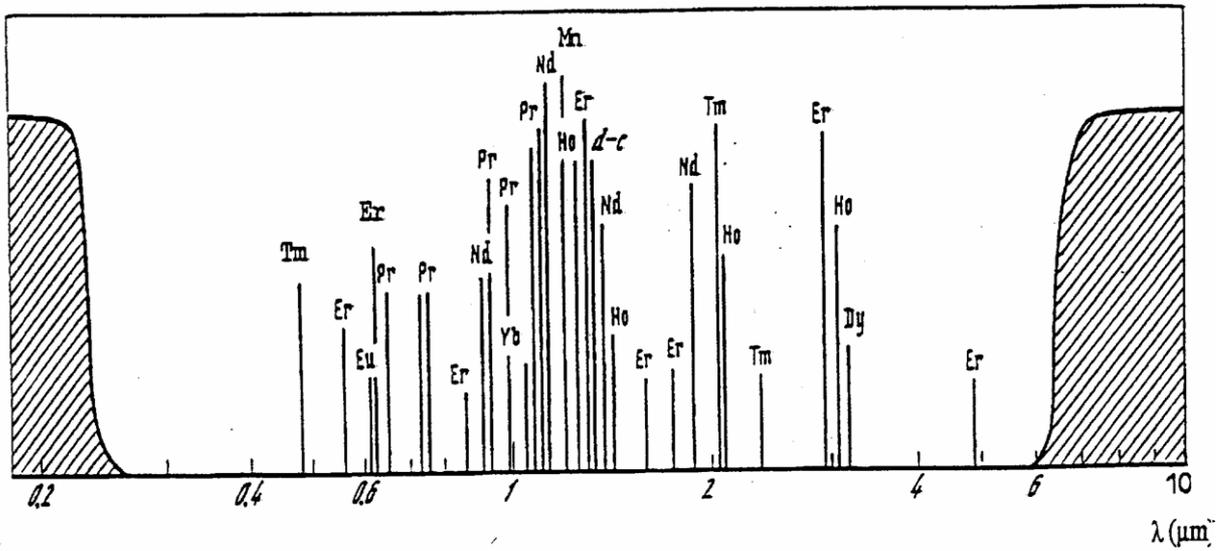


Figure 14 : Domaines de transparence et d'émission laser par les ions de terre rare dans les matrices à base d'oxyde

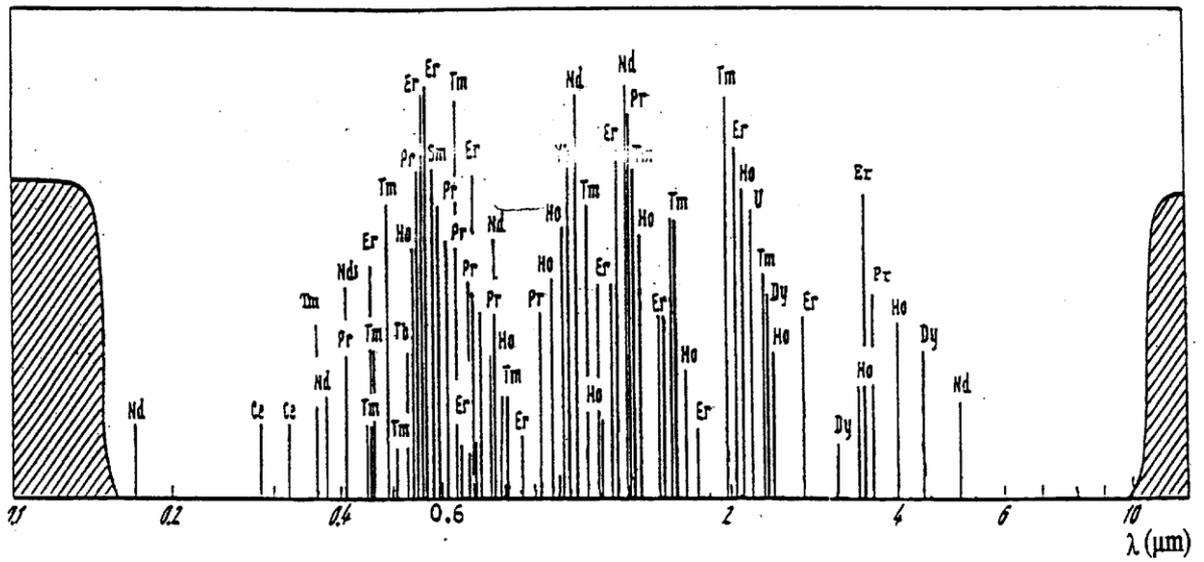


Figure 15 : Domaines de transparence et d'émission laser par les ions de terre rare dans les matrices à base de fluor

I-5-2 Synthèse des fluorures mixtes dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium:

I-5-2-1 Diagramme de phase :

Le diagramme d'équilibre liquide-solide (figure 16) présente deux fuseaux avec un minimum à 1025° de la courbe de solidus pour 75 moles % CdF_2 [43]. CdF_2 et SrF_2 cristallisent dans le système cubique à faces centrées du type fluorine ; ils sont miscibles en toutes proportions. La variation du paramètre de maille de la solution solide $[\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}] \text{F}_2$, en fonction de la concentration x , suit rigoureusement la loi de Végard qui dit que le paramètre de maille est une fonction linéaire de la concentration x [43] (figure 17).

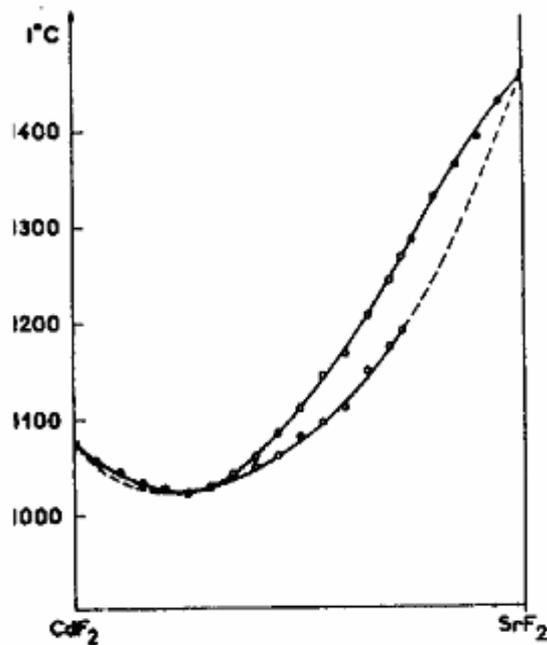


Figure 16 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du le système CdF_2 - SrF_2 [43]

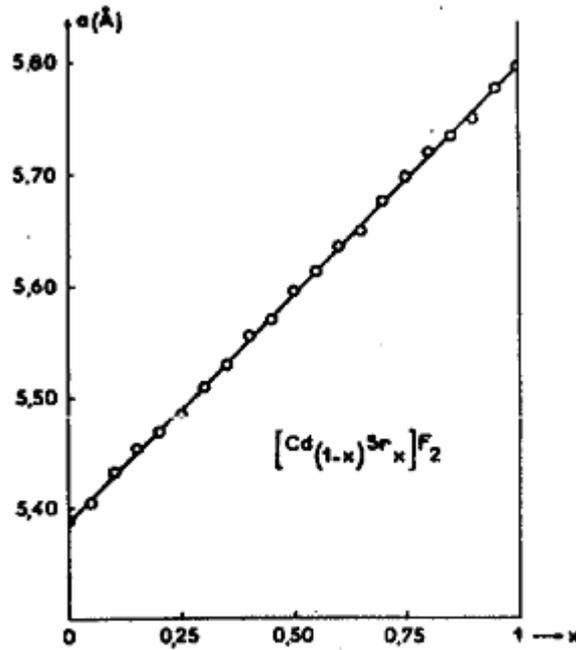


Figure 17 : Loi de Végard : variation du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la concentration x [43]

I-5-2-2 Préparation des cristaux par la méthode de Bridgman-Stockbarger :

La poudre de fluorure de Cadmium (de Koch Light, pureté 99,9%) a été purifiée en réalisant plusieurs cristallisations préalables du CdF_2 pur en utilisant un four pouvant atteindre $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Pour élaborer un cristal mixte, le cristal de CdF_2 pur est broyé finement auquel on ajoute la quantité nécessaire de SrF_2 (poudre Merck suprapur) pour obtenir la concentration x désirée. Le dopage de ces fluorures par des ions de terres rares est effectué en chargeant les matériaux de base CdF_2 , SrF_2 et le fluorure d'erbium ErF_3 ou l'oxyde d'erbium Er_2O_3 sous forme de poudre, dans un creuset en graphite de forme cylindrique et dont la partie inférieure est terminée par une pointe. C'est l'endroit où le monocristal commence à se former, cette configuration favorise une direction de cristallisation. Ce creuset est placé en position verticale dans le four où règne un gradient de température. Il est porté à une température légèrement supérieure au point de fusion du mélange ($1072\text{ }^\circ\text{C}$ pour CdF_2 et $1450\text{ }^\circ\text{C}$ pour SrF_2). La neutralité de l'atmosphère à l'intérieur du four est assurée par un courant constant d'azote gazeux desséché. Pour effectuer la phase de cristallisation on met en fonction le programme de refroidissement lent (commande du régulateur

du four) qui abaisse la température d'environ 15 °C/h pendant 12 heures. Lorsque la température atteint environ 1000 °C, l'alimentation du four est coupée et la température décroît naturellement. Le démoulage du cristal se fait environ 24 heures après la mise en route. Les monocristaux ainsi obtenus sont de forme cylindrique.

Pour obtenir les cristaux codopés (Er^{3+} , Yb^{3+}), on rajoute aux matériaux de base CdF_2 et SrF_2 , le fluorure d'Erbium ErF_3 et le fluorure d'Ytterbium YbF_3 ou les deux oxydes Er_2O_3 et Yb_2O_3 .

Les cristaux $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ dopés Erbium et codopés Erbium et Ytterbium possèdent la structure de la fluorine CaF_2 (figures 18) c'est-à-dire une structure cubique à faces centrées. Dans cette structure, les huit sites tétraédriques sont occupés par des ions fluor. Les ions Cd^{2+} ou Sr^{2+} constituent un réseau cubique à faces centrées, par contre les ions F^- constituent un réseau cubique simple avec un cube sur deux occupé par un cation Cd^{2+} ou Sr^{2+} . Le paramètre du réseau a varie linéairement avec x de 5,38 à 5,79 Å [43]. Le groupe d'espace est O_h^5 . La maille élémentaire de côté a contient quatre ions M^{2+} ($\text{M} = \text{Cd}$ ou Sr) et huit ions fluor F^- . Elle comporte donc quatre motifs MF_2 . L'ion trivalent Er^{3+} se substitue à l'ion divalent Cadmium ou Strontium.

Chaque ion Er^{3+} est entouré par huit plus proches voisins F^- situés à $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ et par douze ions Cd^{2+} ou Sr^{2+} situés à $\frac{\sqrt{2}}{2}a$. Les ions interstitiels F_i^- assurent localement ou globalement la compensation de charges.

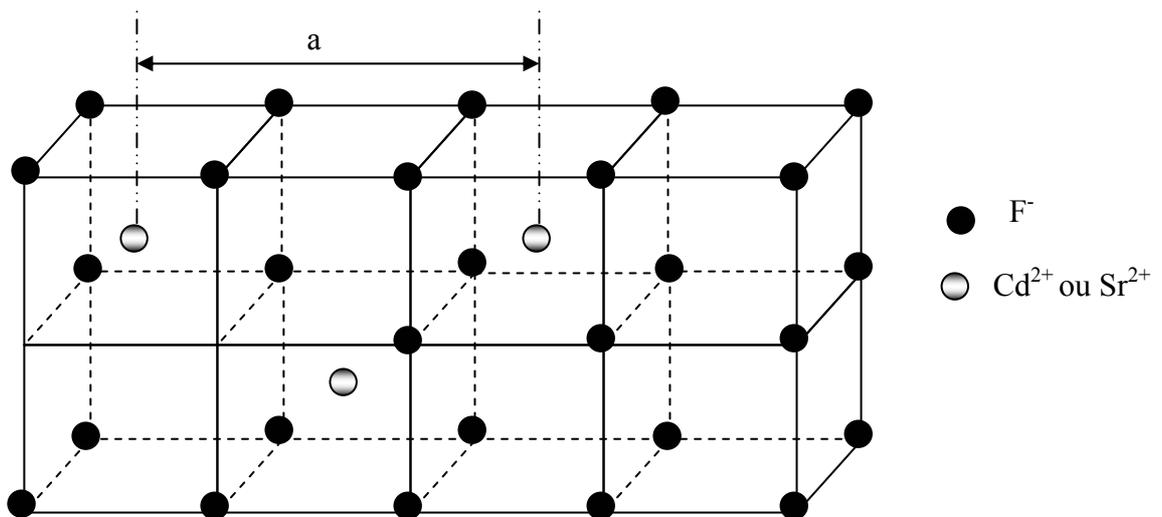


Figure 18 : Réseau du fluorure mixte de Strontium et de Cadmium

La substitution d'un ion divalent du réseau par un ion TR trivalent pose le délicat problème de la compensation de charge. Pour assurer la neutralité globale du cristal, il faut compenser la terre rare trivalente, c'est à dire une charge positive en excès dans le réseau, par une charge négative également excédentaire. La compensation de charge peut être assurée par : un anion interstitiel, une lacune cationique, un cation monovalent substitutionnel du cadmium (ou strontium), un anion divalent en substitution d'un ion F_i^- , un électron. La compensation de charge dans les cristaux étudiés est assurée par les anions interstitiels. L'ion lanthanide trivalent est le plus souvent compensé par un ion F_i^- interstitiel. La symétrie du site occupé est déterminée par la localisation de l'ion F_i^- par rapport à l'ion trivalent :

Le premier plus proche voisin est en $(a/2, 0, 0)$, la symétrie du site lanthanide est C_{4v} (figure 19), il y a 6 positions équivalentes autour de l'ion lanthanide, soit trois directions pour les dipôles $TR^{3+} - F_i^-$. C'est ce type de sites qui est souvent majoritaires dans CaF_2 [44]. Le deuxième plus proche voisin est en $(a/2, a/2, a/2)$, la symétrie est C_{3v} ; il y a 8 positions équivalentes et quatre orientations de dipôles, cette symétrie est favorisée par un grand rayon du cation.

Le troisième plus proche voisin est en $(a, a/2, 0)$, la symétrie est C_s et il existe 24 positions équivalentes autour de l'ion TR^{3+} et donc 12 orientations dipolaires.

Quand la distance entre les ions F_i^- et les ions TR^{3+} devient assez grande, la perturbation de l'ion lanthanide par les ions F_i^- devient négligeable et la symétrie du site est cubique O_h (figure 19). Dans ce cas la compensation de charge s'opère globalement sur l'ensemble du cristal et non pas sur chaque site.

Des centres plus complexes associant plusieurs ions lanthanides peuvent apparaître en augmentant la concentration. En effet, lorsque la concentration augmente, des centres de plus en plus divers sont formés. Lorsque la concentration devient très élevée, le cristal devient un composé multisites désordonné dont les propriétés spectroscopiques diffèrent de celle d'un cristal ordonné. Ils prennent de l'importance dès la concentration de 0.05 % et prédominent au dessus de 0.2 %.

La méthode de Bridgman permet le tirage de monocristaux d'assez grandes dimensions. Pour l'étude spectroscopique et thermique les cristaux sont découpés sous forme de parallélépipède dont les dimensions sont $(4 \times 5 \times 1)$ mm³ ou $(4 \times 5 \times 2)$ mm³ environ. Des lamelles d'épaisseur 150 et 330 μ m ont été découpées pour être utilisées pour la mesure de la conductivité thermique, grandeur introduite dans le code de calcul thermique Systus pour modéliser l'échauffement.

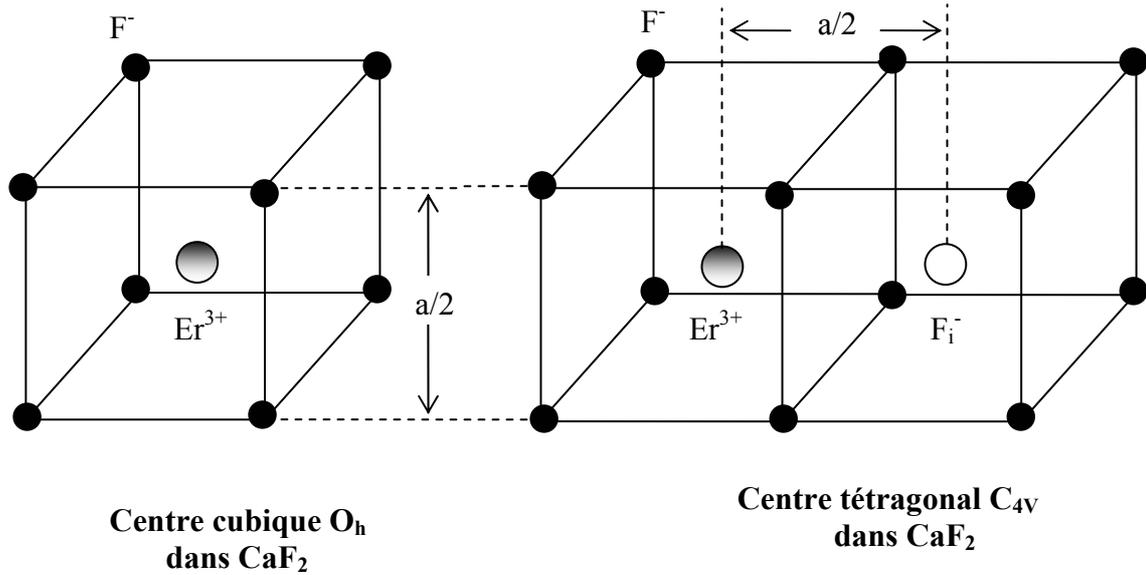


Figure 19 : Les deux centres O_h et C_{4v} rencontrés dans CaF_2

Conclusion

Après un rappel sur les propriétés des ions de terres rares, nous avons décrit succinctement leurs interactions avec les phonons. Ensuite une présentation détaillée de la technique du rapport des intensités de la fluorescence (RIF) dans les verres ainsi que les fibres a été exposée. Cette technique utilise le rapport des intensités des fluorescences issues de deux niveaux d'énergie très proches couplés thermiquement qui peuvent être considérés en équilibre thermodynamique et dont les populations obéissent à la loi de Boltzmann. Nous avons également présenté les trois principaux mécanismes d'excitation de la fluorescence anti-Stokes dans le cas d'une excitation monochromatique: l'absorption successive, le transfert d'énergie et l'avalanche de photons. Nous avons montré que l'émission verte de $CaF_2 : Er(0,01\% \text{ at.})$ est excitée par le mécanisme d'absorptions successives alors que celle de $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.})$ et de $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ est excitée par transfert non-radiatif. C'est pourquoi nous avons porté un intérêt particulier aux deux premiers mécanismes. Nous avons terminé ce chapitre, par une description de la méthode de synthèse des cristaux $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.})$ et $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$.

REFERENCES

- [1] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana., *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃*, J. Chem. Phys., **90**, (1989) 3443
- [2] R. Moncorgé, Collection de la Société Française d'optique, “*Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique, élaboration et caractérisation*”, Editeur Scientifique Benoît Boulanger EDP Sciences, (2005) 69
- [3] B.R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, Phys. Rev., **127**, (1962) 750
- [4] G.S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, J. Chem. Phys., **37**, (1962) 511
- [5] L. A. Riseberg and M. J. Weber, *Progress in optics*, Edité par E. Wolf Vol. **14**, (Elsevier, N-Y 1976) 89
- [6] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk et M. J. Weber, *Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Oxide*, Phys. Rev., **B16** (1977), 10
- [7] William P. Risk, Timothy R. Gosnell and Arto V. Nurmilko, *Compact Blue-Green lasers*. Cambridge University Press (2003)
- [8] L.A. Riseberg, H.W. Woos, “*Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals*”, Phys. Rev., **174**, (1968) 429
- [9] M.J. Weber, *Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate*, Phys. Rev., **B8**, (1973) 54
- [10] M.J. Weber, *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y₂O₃*, Phys. Rev., **171**, (1968) 283
- [11] E. Maurice, G. Monnom, A. Saïssy, D.B. Ostrowsky, and G.W. Baxter, *Thermalisation effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fiber*, Optics Letters., **19**, (1994) 990
- [12] D. Jaque, Z.D.Luo, J.Garcia Solé, *Quantum efficiency of Nd-doped lasers measured by pump-induced crystal heating*, Appl.Phys., **B72**, (2001) 811
- [13] S.A. Wade, S.F.Collins and G.W.Baxter, *Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing*, Journal of Appl. Phys., **94**, (2003) 4743
- [14] M.P. Hehlen, N.J. Cockroft and T.R. Gosnell, *Spectroscopic properties of Er³⁺-and Yb³⁺-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses*, Phys. Rev., **B56**, n°15 (1997) 9302
- [15] J.F.Philipps, T.Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D.Ehrt, R.Sauerbrey, *Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺, Yb³⁺ doped fluoride phosphate glasses*, Appl.Phys., **B72**, (2001) 399
- [16] S.A. Pollack, *Spectrum of trivalent erbium ion in the matrix of calcium fluoride*, J. Chem. Phys., **40**, 10, (1964) 2751

- [17] H. Berthou and C. K. Jørgensen, *Optical fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence*, *Opt. Lett.*, **15**, (1990) 1100
- [18] E. Maurice, Thèse de Doctorat, université de Nice, France (1994)
- [19] G.W. Baxter, S.A. Wade, S.F. Collins, G. Monnom, and E. Maurice, *Rare Earth Doped Optical Fibers for Point Temperature sensing*, Conference on Doped Fibers Devices, Denver, Proc. SPIE 2841, (1996) 249
- [20] M.C. Vergera, Thèse “ Master of Science ”, *Measurement of windows glass temperature with a fluorescence intensity ratio optical fibre sensor*, Victoria University Melbourne (Australia) (2003)
- [21] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier and B. Charlot, *Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe*, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, (2005) 184
- [22] A.K. Singh, S.B. Rai, D.K. Rai, V.B. Singh, *Upconversion and thermometric applications of Er^{3+} -doped $Li : TeO_2$ glass*, *Appl. Phys.*, **B82**, (2005) 289
- [23] E. Maurice, G. Monnom, B. Dussardier, A. Saïssy, D.B. Ostrowsky, and G.W. Baxter, *Erbium-doped silica fibers for intrinsic fiber-optic temperature sensors*, *Appl. Opt.*, **34**, (1995) 8019
- [24] E. Maurice, G. Monnom, D.B. Ostrowsky, and G.W. Baxter, *1.2 μm transitions in erbium-doped fibers: the possibility of quasi-distributed temperature sensors*, *Appl. Opt.*, **34**, (1995) 4196
- [25] G.S. Maciel, L. de S. Menezes, A.S.L. Gomes, C.B. de Araùjo, Y. Messaddeq, A. Florez, and M.A. Aegerter, *Temperature sensor based on frequency upconversion in Er^{3+} doped fluoroindate glasses*, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **7**, (1995) 1474
- [26] P.V. dos Santos, M.T. de Araùjo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, and A.S.B. Sombra, *Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in Er^{3+} and Er^{3+} - Yb^{3+} doped chalcogenide glasses*, *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, (1999) 395
- [27] A. S.S. de Camargo, J.F. Possatto, L.A. de O. Nunes, Ê.R. Botero, Ê.R.M. Andreetta, D. Garcia, J.A. Eiras, *Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics*, *Solid State Communications.*, **137** (2006) 1
- [28] S.A. Wade, Thèse de Doctorat, Victoria University, Melbourne, Australia, (1999)
- [29] S.F. Collins, G. W. Baxter, S.A. Wade, T. Sun, K. T. V. Grattan, Z. Y. Zhang, and A. W. Palmer, *Comparaison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation*, *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998) 4649
- [30] A.A. Kaminskii, *Laser Crystal: Their Physics and Applications* (Springer, Berlin, 1981) 121
- [31] R. Scheps, *Upconversion laser processes*, *Prog. Quant. Electr.*, **20** (1996) 271

- [32] N. Bloembergen, *Solid State Infrared Quantum Counters*, Phys. Rev. Lett., **2** (1959) 84
- [33] E. Boulma, M. Diaf, J.P. Jouart, M. Bouffard, J.L. Doualan and R. Moncorgé, *Anti-Stokes emissions and determination of Stark sub-level diagram of Er^{3+} ions in KY_3F_{10}* , J. Phys. Condens. Matter., **18** (2006) 6721
- [34] J.P. Jouart, M. Bouffard, X. Zhang et G. Mary, *Mécanismes de la conversion rouge-bleu dans $CaF_2 : Er^{3+}$ et $CdF_2 : Er^{3+}, Na^+$* , Annales de Physique, Colloque C1, supplément au n°2., **20**, (1995), 119
- [35] J.P. Jouart, C. Bissieux and G. Mary, *Energy transfer up-conversion in $CdF_2 : Er^{3+}$ and $Sr_xCd_{1-x}F_2 : Er^{3+}$* , Journal of Luminescence., **29**, (1984) 261
- [36] J.P. Jouart, E.W.J. Oomen, *Upconversion in Er^{3+} -doped fluorite-type crystals excited at 800 nm*, Physical Status Solidi (b)., **172**, (1992), 461
- [37] G. Liu, B. Jacquier, (Eds), *Spectroscopic properties of rare earth in optical materials*, (Springer Berlin Heidelberg New York (2005))
- [38] G. Boulon, *Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications*, Revue Phys. Appl., **21**, (1986) 689
- [39] M. Pollnau, *Analysis of heat generation and thermal lensing in erbium 3- μ m lasers*, IEEE Journal of quantum electronics., **39**, n°2 (2003) 350
- [40] M. Bouffard, Thèse de Doctorat, université de Reims, France (1994).
- [41] C. Labbé, Thèse de Doctorat, université de Caen, France (1999)
- [42] J.P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary, *Energy transfer up-conversion in $CdF_2 : Er^{3+}$ and $Sr_xCd_{1-x}F_2 : Er^{3+}$* , J. luminescence., **29** (1984) 261
- [43] A. de Kozak, M. Samouël et A. Chrétien, *Miscibilité cristalline des fluorures de calcium, de strontium et de plomb dans le fluorure de cadmium. Fluorure double Cd_2BaF_6* , Revue de chimie minérale., **8** (1971) 805.
- [44] D.R. Tallant, J.C Wright, *Selective laser excitation of charge compensated sites in $CaF_2 : Er^{3+}$* , The Journal of Chemical Physics., **63**, N°5, (1975) 2074.

CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

| | |
|--|----|
| II-1 Dispositifs utilisés pour la mesure de l'absorption..... | 51 |
| II-2 Montage de la fluorescence..... | 52 |
| II-2-1 Dispositif utilisant le monochromateur Coderg..... | 53 |
| II-2-2 Dispositif utilisant le monochromateur Jobin-Yvon..... | 53 |
| II-2-2 -1 Enregistrement des spectres de l'émission infrarouge..... | 53 |
| II-2-2-2 Enregistrement des spectres de l'émission anti-Stokes..... | 55 |
| II-2-2-3 Excitation des ions Yb^{3+} en utilisant la diode laser..... | 56 |
| II-3 Montage expérimental pour la mesure de la température..... | 57 |
| II-3-1 Dispositif utilisé pour l'étude statique..... | 57 |
| II-3-2 Dispositif utilisé pour l'étude dynamique..... | 57 |
| II-3-3 Mesure directe de la température à l'aide d'un thermocouple..... | 59 |
| II-3-4 Mesure de l'échauffement du cristal à l'aide d'une caméra infrarouge..... | 59 |

Dans la suite de ce travail, nous portons notre attention sur la fluorescence verte émise par les ions Er^{3+} lors d'une excitation dans le rouge ainsi qu'à l'analyse de l'échauffement induit par cette excitation dans les cristaux étudiés (les fluorures mixtes de Strontium et de Cadmium). Cette émission est à la base de l'application de la technique du rapport des intensités de fluorescence (FIR pour fluorescence intensity ratio). Cette technique, basée sur la thermalisation des deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ et par conséquent, sur la statistique de Boltzmann, permet d'évaluer l'échauffement induit par le faisceau laser dans les cristaux qui peuvent être utilisés pour réaliser des capteurs de température. Les paragraphes qui suivent sont consacrés aux différents dispositifs expérimentaux que nous avons employés pour mesurer l'absorption, la fluorescence et l'échauffement induit par l'excitation laser. Pour la mesure de l'émission verte nous employons deux montages, le premier utilise un monochromateur Coderg et le second un monochromateur Jobin-Yvon, afin de pouvoir comparer et confirmer les résultats obtenus.

II-1 Dispositif employé pour la mesure de l'absorption :

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption à double faisceau Perkin-Elmer Lambda 9 en mode de transmission. Le domaine spectral couvert par cet appareil s'étend de 185 à 3200 nm. Son schéma de principe est représenté sur la figure 1.

Les sources lumineuses utilisées (LA) sont une lampe halogène pour le visible et le proche infrarouge et une lampe au deutérium pour le domaine ultraviolet. La lumière issue de la source est sélectionnée en longueur d'onde par un monochromateur à deux réseaux (MDR). Le faisceau délivré par le monochromateur est partagé en deux à l'aide d'un hacheur ou chopper mécanique : un faisceau de référence (FR) qui n'est pas envoyé sur l'échantillon et un faisceau de mesure (FE) qui traverse l'échantillon. Le principe de l'appareil est basé sur la comparaison de ces deux faisceaux. Les deux faisceaux sont reçus sur le détecteur (Dét) : un photomultiplicateur pour le domaine spectral ultraviolet-visible et une cellule PbS pour l'infrarouge. Une chaîne électronique (CE) associée au détecteur permet d'analyser dans le temps le signal reçu pour obtenir les spectres de transmission de l'échantillon étudié en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ces spectres sont enregistrés sur papier.

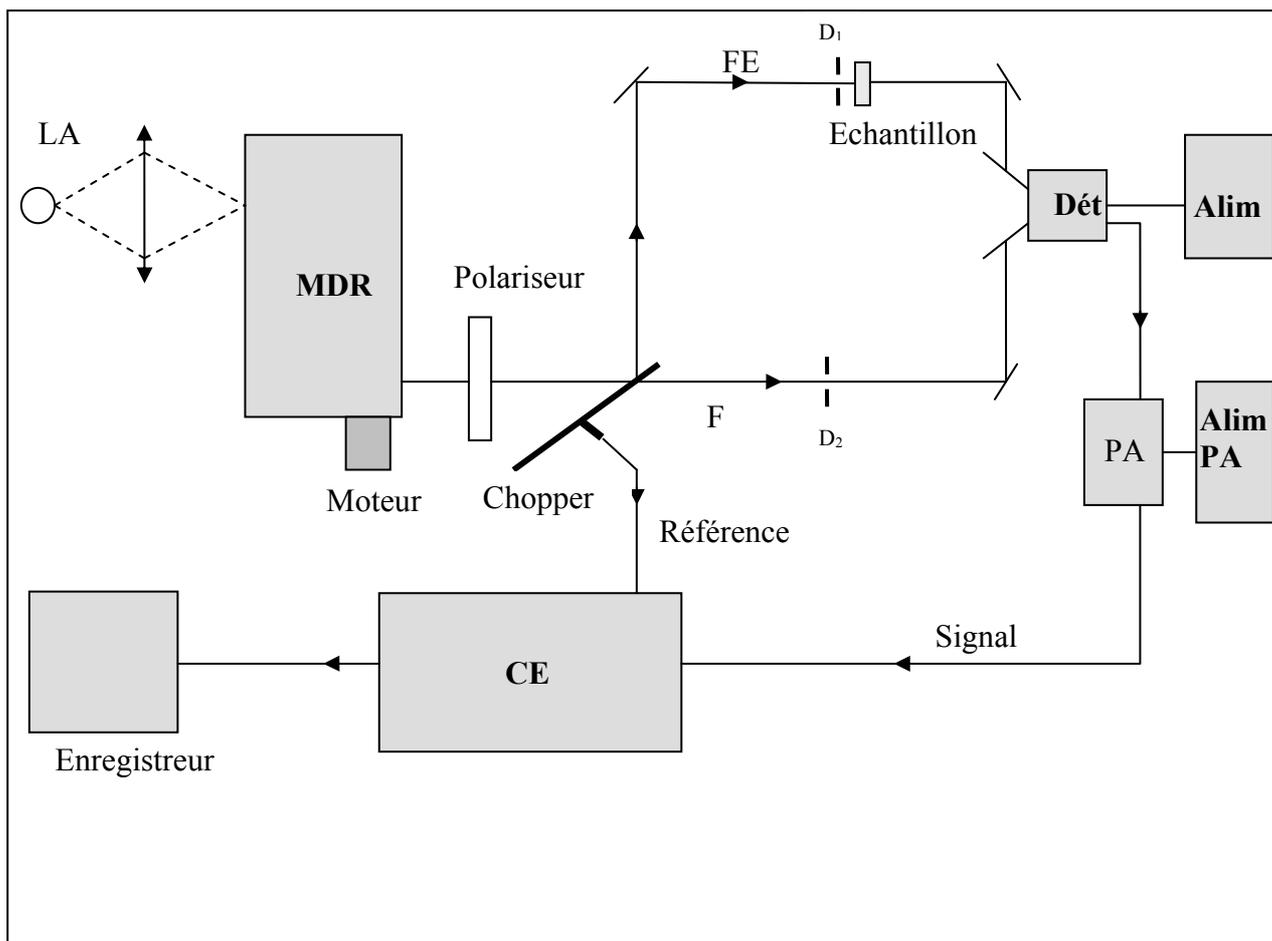


Figure 1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'absorption

II-2 Montages de fluorescence :

Pour enregistrer les spectres de fluorescence nous avons utilisé deux montages afin de comparer les résultats obtenus. Le premier montage utilise un monochromateur de marque Coderg T 800 à fentes horizontales et un photomultiplicateur. Il permet essentiellement, d'enregistrer les spectres d'émission visible. Nous utilisons le deuxième montage employant un monochromateur Jobin-Yvon à fentes verticales. Les détecteurs placés au niveau de la fente de sortie de ce monochromateur sont, pour le domaine visible, un photomultiplicateur et pour l'infrarouge une cellule au sulfure de plomb (PbS).

II-2-1 Dispositif utilisant le monochromateur Coderg :

Les spectres d'émission anti-Stokes sont obtenus en excitant le cristal, à l'air libre, avec un laser à colorant (kiton-red) (Spectra Physics 2000) accordable dans le domaine 630- 660 nm et pompé par un laser à argon ionisé fonctionnant en mode multiraies. Le laser à colorant est équipé d'un moteur actionnant le vernier qui commande le filtre interférentiel de Lyot. La focalisation sur l'échantillon est réalisée à l'aide de lentilles de focale 5 et 20 cm. Le faisceau ainsi focalisé traverse le cristal parallèlement à la fente d'entrée d'un monochromateur à trois réseaux positionné à 90° par rapport au faisceau excitateur. Afin de limiter au maximum les effets de la réabsorption par les ions dopants Er^{3+} , nous excitons le cristal le plus près possible du bord. Les quatre fentes du monochromateur sont réglables. Le dispositif d'entraînement est linéaire en nombre d'onde, celui-ci fonctionne de 11000 à 23000 cm^{-1} environ. La détection du signal fluorescent s'effectue à l'aide d'un photomultiplicateur EMI 9558 QB, refroidi à l'eau froide. Pour diminuer le bruit de fond, un dispositif de striction magnétique est utilisé. Le traitement et l'acquisition du signal ont été effectués de deux manières. Le premier amplifie le signal puis l'envoie vers un enregistreur sur papier, couplé au monochromateur. Le deuxième dispositif amplifie et numérise le signal dont l'acquisition est, ensuite, effectuée par un ordinateur qui pilote également le défilement du monochromateur. Dans ce cas, pour améliorer le rapport signal sur bruit, le signal est intégré sur un intervalle de temps réglable. Il est également possible d'enregistrer plusieurs fois le même spectre et d'accumuler ces enregistrements afin d'accroître l'intensité des émissions les plus faibles. La résolution de ce dispositif est de 1 cm^{-1} . La figure 2 (partie (a)) montre le schéma du dispositif expérimental utilisé. Il est à noter que le laser à colorant est étalonné en longueur d'onde (figure 3).

II-2-2 Dispositif utilisant le monochromateur Jobin-Yvon :

II-2-2 -1 Enregistrement des spectres de l'émission infrarouge :

La fluorescence infrarouge des ions Er^{3+} est constituée de deux groupes de raies de longueur d'onde autour de 1 et 1,5 μm . Un filtre optique (RG 780) éliminant la lumière visible a été utilisé. Le signal infrarouge est ensuite focalisé et introduit dans un monochromateur Jobin-Yvon M 25 dont les fentes sont verticales et de largeur de 1 mm. Il est linéaire en longueur d'onde, équipé d'un réseau à 305 traits/mm et permettant d'analyser le

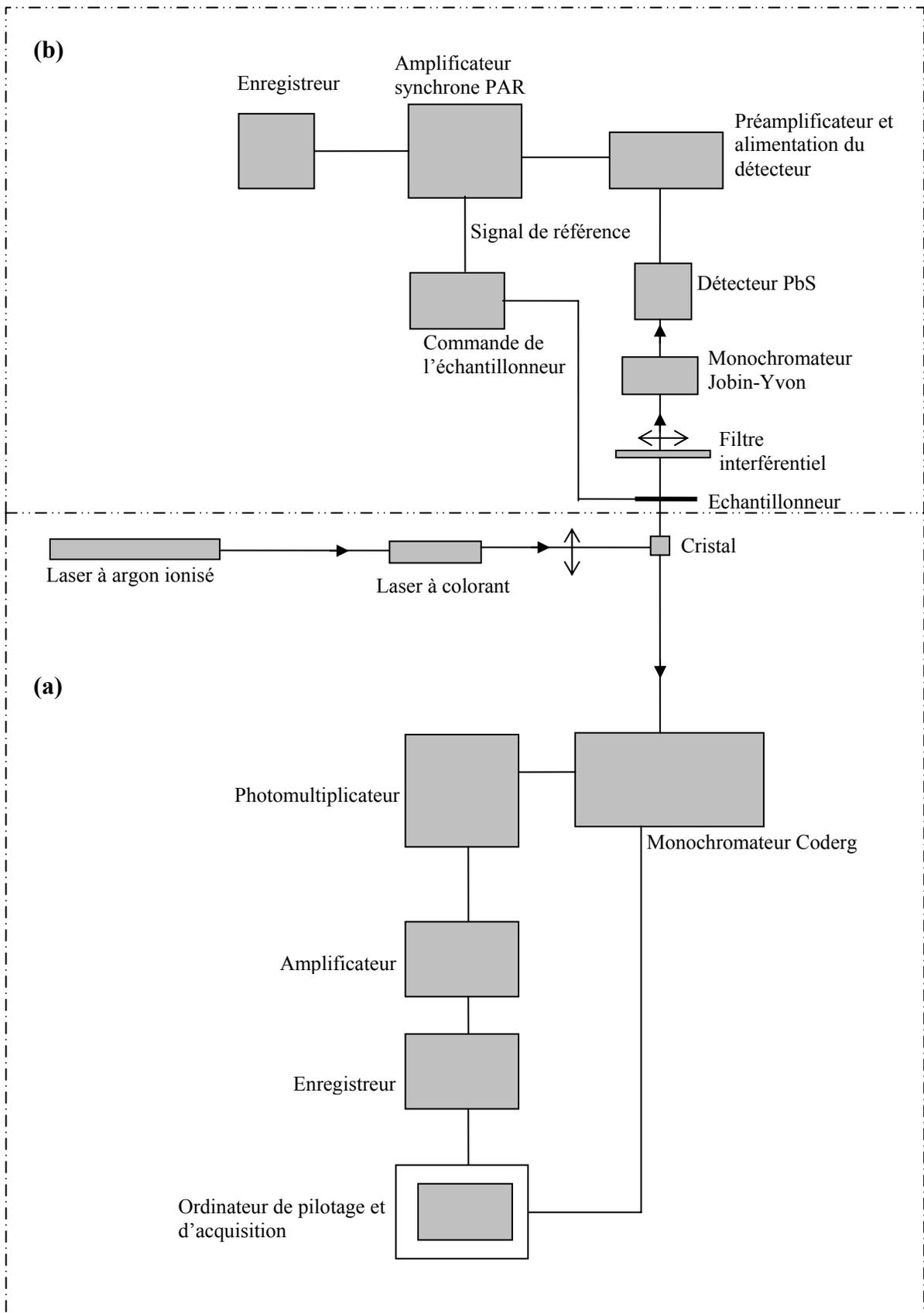


Figure 2 : Schéma du montage de la fluorescence :
 (a) : Montage utilisant le monochromateur Coderg
 (b) : Montage utilisant le monochromateur Jobin-Yvon

domaine spectral 0,67 - 1,7 μm . La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur au sulfure de plomb PbS alimenté sous 80 Volts, qui fonctionne entre 1 et 3 μm avec un temps de réponse de 0,5 ms. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, nous avons utilisé un amplificateur à détection synchrone (P.A.R modèle 121) en sortie du préamplificateur relié au détecteur. L'amplificateur à détection synchrone est 'calé' sur la fréquence de référence (typiquement quelques dizaines de Hz) choisie pour moduler l'intensité de la fluorescence. Cette technique présente l'avantage d'éliminer tous les signaux de bruit, à l'exception de ceux dont la fréquence est voisine de la fréquence de la modulation. La modulation en intensité est assurée par un hacheur mécanique (fréquence de modulation 7 Hz). Le spectre est enregistré sur papier (figure 2 (b)).

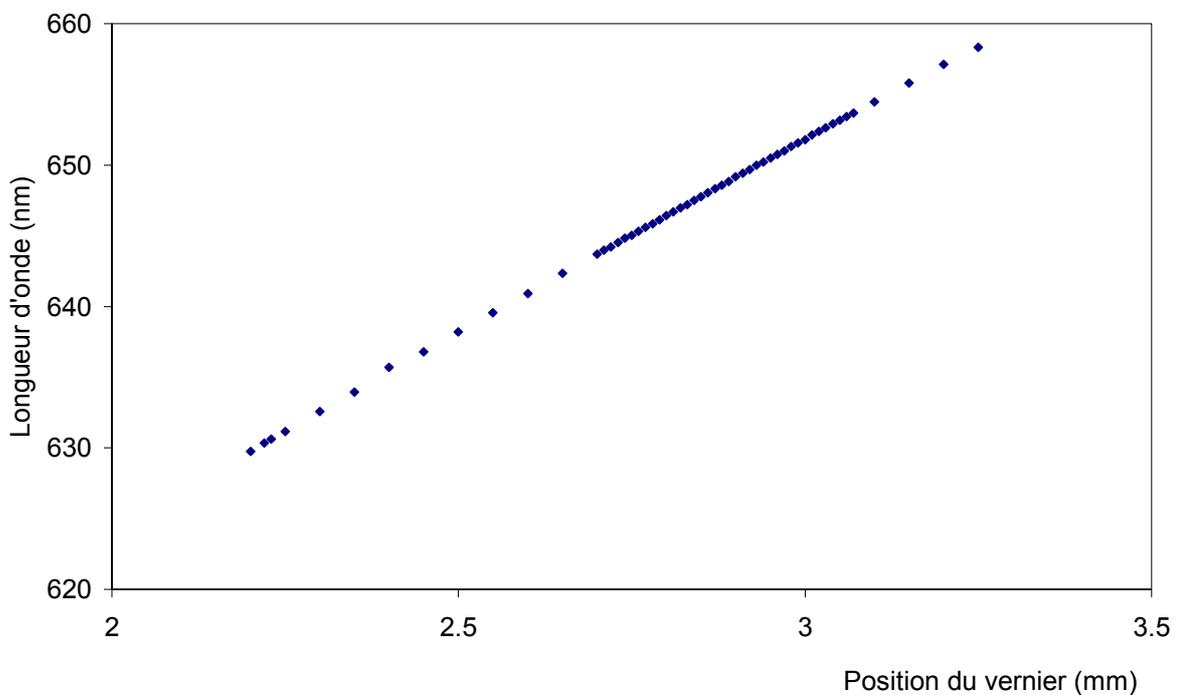


Figure 3 : Etalonnage du laser à colorant

II-2-2-2 Enregistrement des spectres d'émission anti-Stokes:

Pour enregistrer les spectres d'émission anti-Stokes, nous utilisons le même montage que celui de l'émission infrarouge sauf qu'on remplace la cellule PbS par un photomultiplicateur et on ôte le filtre optique.

II-2-2-3 Excitation des ions Yb^{3+} en utilisant la diode laser :

La présence de l'ytterbium dans un de nos cristaux nous a incité à exciter cet ion en utilisant une diode laser résonnante sur la transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. L'examen du spectre d'absorption des ions ytterbium nous a aidé à choisir une diode émettant autour de 974 nm. Cette diode est de marque OSYRIS dont la longueur d'onde maximale est située à 975,2 nm. Le dispositif expérimental (figure 4) est identique à celui utilisé pour l'enregistrement des spectres d'émission anti-Stokes sauf qu'on utilise cette fois-ci un photomultiplicateur de marque Hamamatsu R928.

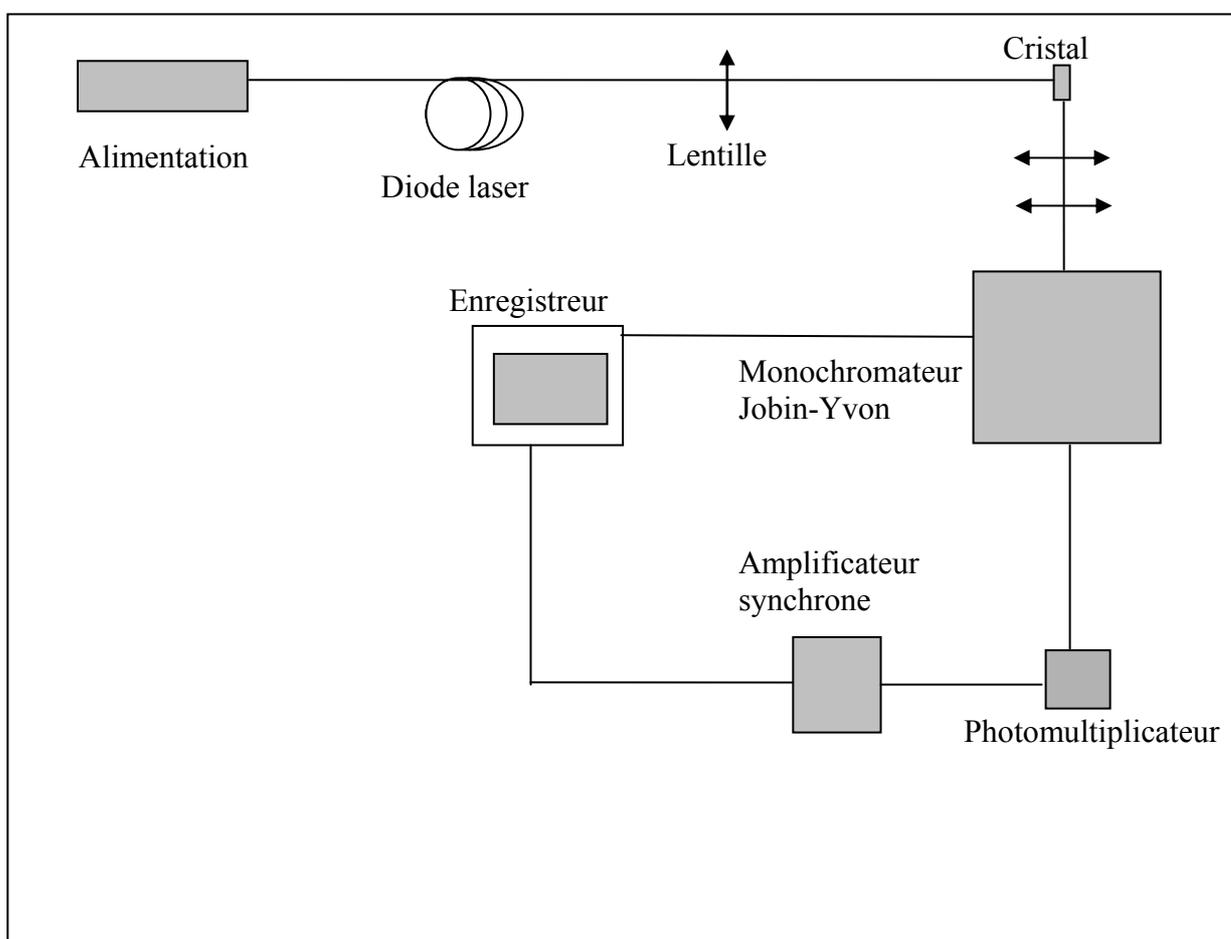


Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour exciter les ions Yb^{3+}

II-3 Montage expérimental pour la mesure de la température :

II-3-1 Dispositif utilisé pour l'étude statique :

L'étude statique expérimentale consiste à calculer l'échauffement induit par le rayonnement laser au sein des cristaux étudiés en mesurant les intensités des trois émissions vertes : ${}^2H_{11/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}(1)$; ${}^4S_{3/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}(4)$ et ${}^4S_{3/2}(2) \rightarrow {}^4I_{15/2}(1)$.

Etant donné que la mesure de la température est basée sur la mesure du rapport des intensités des raies de l'émission verte, nous utilisons les montages relatifs à l'émission aussi bien celui qui emploie le monochromateur Coderg (figure 2-a) que celui qui emploie le monochromateur Jobin-Yvon (figure 2-b).

II-3-2 Dispositif utilisé pour l'étude dynamique :

L'étude dynamique de la température est liée à l'étude de la variation de l'intensité de l'émission verte au cours du temps. Le dispositif employé alors pour effectuer cette étude est identique à celui de l'émission utilisant le monochromateur Coderg. Le signal excitateur est modulé dans le temps par l'introduction d'une cellule de Pockels et un générateur basse fréquence et faire l'analyse avec un oscillographe à mémoire numérique. La cellule de Pockels, placée juste avant l'échantillon, donne des temps de commutations très courts (de l'ordre de la nanoseconde) et de très basses fréquences. Après collecte du faisceau fluorescent par le photomultiplicateur, le signal électrique est analysé par un oscillographe (Metrix modèle OX 750-2B) synchronisé par le générateur basse fréquence commandant la cellule de Pockels (figure 5). Le programme d'acquisition permet l'accumulation des données numériques afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le signal accumulé donne la variation de l'intensité émise en fonction du temps que nous utilisons pour évaluer la température dans nos cristaux.

L'inconvénient de l'utilisation de la cellule de Pockels est qu'elle n'éteint pas totalement le faisceau. Or, la mesure de la température au sein du cristal nécessite une coupure complète du faisceau pour assurer un refroidissement total.

Les mêmes mesures sont aussi effectuées sur le montage utilisant le monochromateur Jobin-Yvon. Ce dispositif présente des avantages par rapport au précédent :

- Premièrement : entre deux mesures successives il est impératif de refroidir le cristal pour revenir à la température initiale qui est la température ambiante. Dans ce cas, le refroidissement se fait

manuellement en coupant le faisceau à l'aide d'une plaque métallique et on attend le temps nécessaire (1 minute environ) pour envoyer de nouveau le faisceau excitateur.

- Deuxièmement : les spectres enregistrés sur papier permettent de réaliser deux études simultanément : d'une part, mesurer l'intensité de l'émission verte utilisée pour le calcul de la température (étude statique), et d'autre part, évaluer la variation de l'intensité de l'émission verte en fonction du temps (étude dynamique).

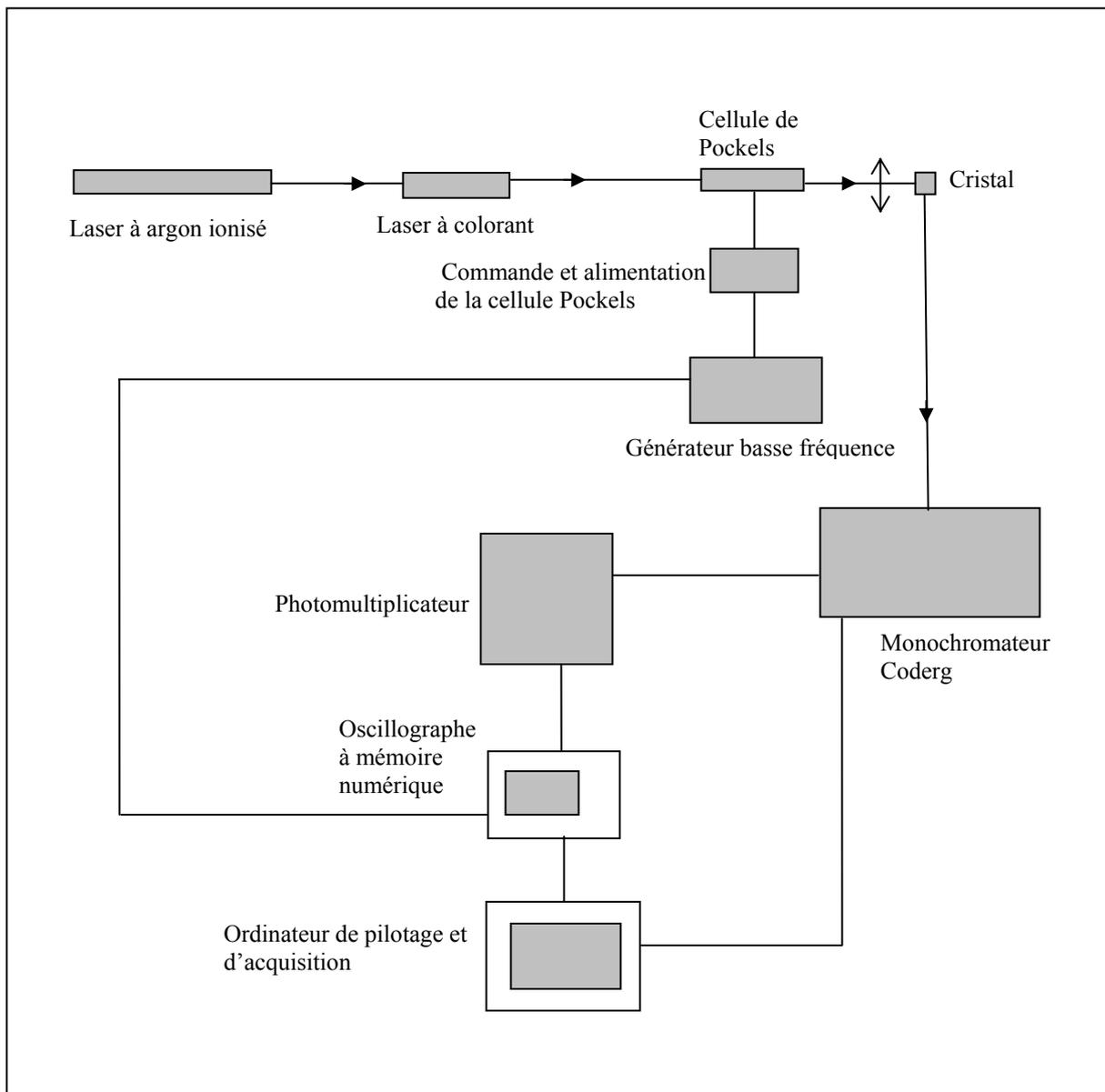


Figure 5 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude dynamique de la température

II-3-3 Mesure directe de la température à l'aide d'un thermocouple :

La mesure de la température à la surface du cristal, excité par le laser, à l'air libre, est réalisée à l'aide d'un thermocouple (Standard ST-9612, K Ni Cr ; K Ni Al) placé en contact avec l'échantillon.

II-3-4 Mesure de l'échauffement du cristal à l'aide d'une caméra infrarouge :

Le dispositif expérimental pour les mesures par thermographie infrarouge est identique à celui utilisé pour l'étude de la fluorescence auquel nous rajoutons une caméra infrarouge de marque CEDIP: IRC 320-4 LW. L'observation se fait sous incidence quasi normale. Les dimensions de l'image infrarouge du cristal sont : 35x35 pixels. La sensibilité spectrale est de 7.7 à 9.5 μm . La fréquence d'acquisition est de 2 Hz.

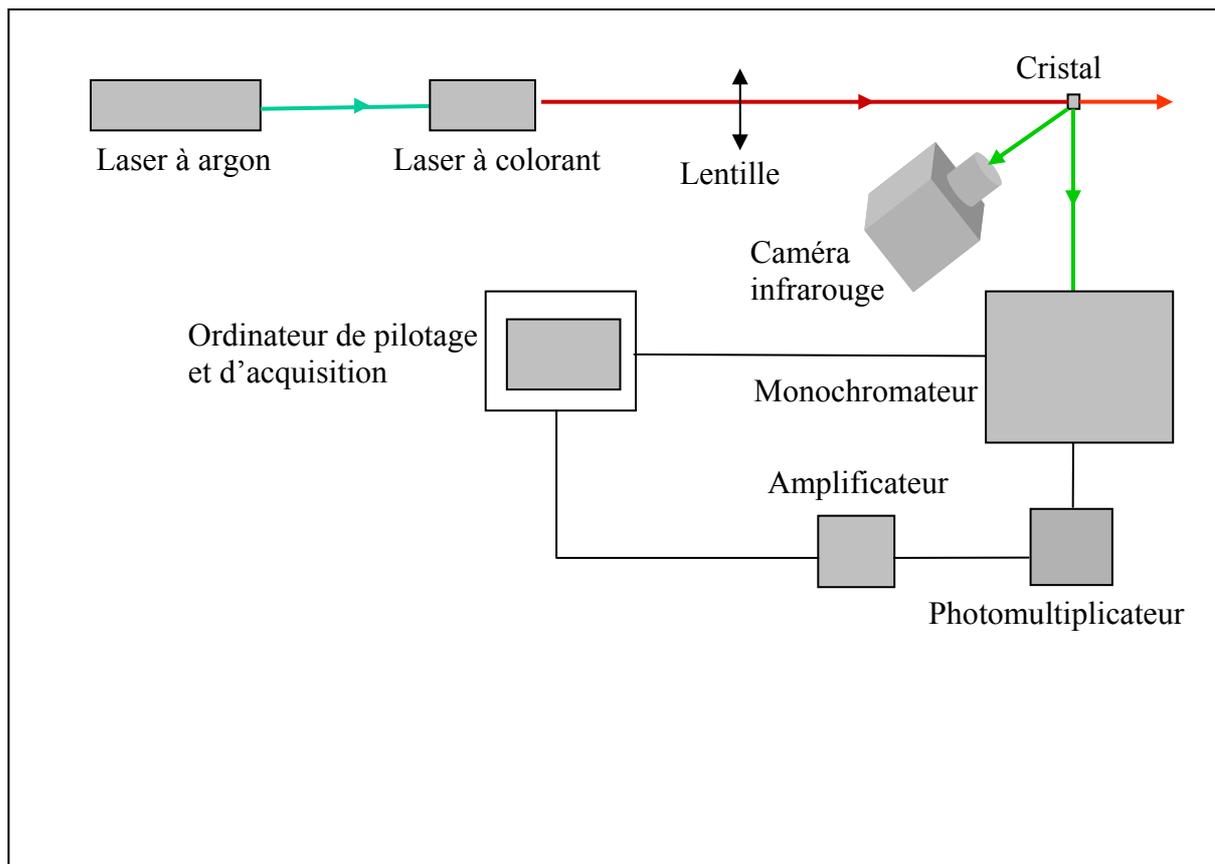


Figure 6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures par thermographie infrarouge

**CHAPITRE III : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES IONS Er³⁺ et Yb³⁺
DANS LES MONOCRISTAUX DE FLUORURES**

| | |
|--|----|
| III-A Cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er} (4\% \text{ at.})$ | 61 |
| III-A-1 Spectre d'absorption à température ambiante..... | 61 |
| III-A-1-1 Spectre d'absorption | 61 |
| III-A-1-2 Calcul du coefficient d'absorption | 61 |
| III-A-2 Spectre d'émission..... | 64 |
| III-A-2-1 Spectre de l'émission infrarouge..... | 64 |
| III-A-2-2 Emission verte..... | 65 |
| III-A-2-3 Diagramme des sous niveaux stark des ions Er^{3+} | 73 |
| III-B Cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er} (4 \% \text{ at.}), \text{Yb} (6\% \text{ at.})$ | 75 |
| III-B-1 Spectres d'absorption | 75 |
| III-B-2 Etude réalisée à l'aide de la diode laser | 75 |
| III-B-2-1 Introduction | 75 |
| III-B-2-2 Spectres d'émission infrarouge | 78 |
| III-B-2-3 Spectre d'émission verte..... | 78 |
| III-C cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er} (0,01\% \text{ at.})$ | 80 |
| III-C-1 Introduction..... | 80 |
| III-C-2 Etude spectroscopique..... | 81 |
| III-C-2-1 Calcul du coefficient d'absorption | 81 |
| III-C-2 -2 Spectres d'excitation | 82 |
| III-C-2 -3 Spectres d'émission..... | 86 |
| III-C-2-4 Analyse des spectres de fluorescence et d'excitation..... | 96 |
| Conclusion du chapitre III..... | 98 |
| Références..... | 99 |

III-A Cristal Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.)

III-A-1 Spectres d'absorption:

Les spectres d'absorption de l'ion erbium, effectués en transmission, ont été enregistrés sur le monocristal Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : dopé Er³⁺ (4% at.) à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer λ 9.

Nous avons enregistré un spectre d'absorption à température ambiante dans le domaine 400-1900 nm. Dans le domaine proche infrarouge 800-1800 nm, le spectre fait apparaître 3 bandes d'absorption autour des longueurs d'onde 1500, 970 et 800 nm attribuées aux transitions du multiplet fondamental ⁴I_{15/2} vers ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2} et ⁴I_{9/2} (figure A-1-a). Les bandes observées dans le domaine visible 400-600 nm correspondent aux transitions vers les multiplets ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2} et ²G_{9/2} (figure A-1-b). Le spectre d'absorption dans le vert met en évidence les deux transitions ⁴I_{15/2} → ⁴S_{3/2} et ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2} correspondant respectivement aux longueurs d'onde 540 et 521 nm. La région visible présente une forte absorption centrée à 521 nm. Il est indispensable, lors de l'étude spectroscopique, d'exciter le cristal le plus près possible de son bord pour que les spectres d'émission ne soient pas déformés par la réabsorption. Dans le tableau A-I, nous avons reporté les longueurs d'onde des raies les plus intenses des principales transitions dans le domaine visible et proche infrarouge.

III-A-1-1 Calcul du coefficient d'absorption du cristal :

Pour déterminer le coefficient d'absorption μ(λ), nous utilisons la loi de Beer-Lambert selon laquelle on peut écrire :

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x)$$

Le coefficient d'absorption μ(λ) est donné par la relation :

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$$

où I_t est l'intensité transmise, I₀ l'intensité incidente et x l'épaisseur du cristal.

Pour cela, nous avons enregistré un spectre d'absorption dans le domaine 600-700 nm (figure A-1-c), domaine dans lequel se situe la longueur d'onde d'excitation. La valeur calculée du coefficient d'absorption μ à la longueur d'onde d'excitation 651 nm est égale 8,20 cm⁻¹.

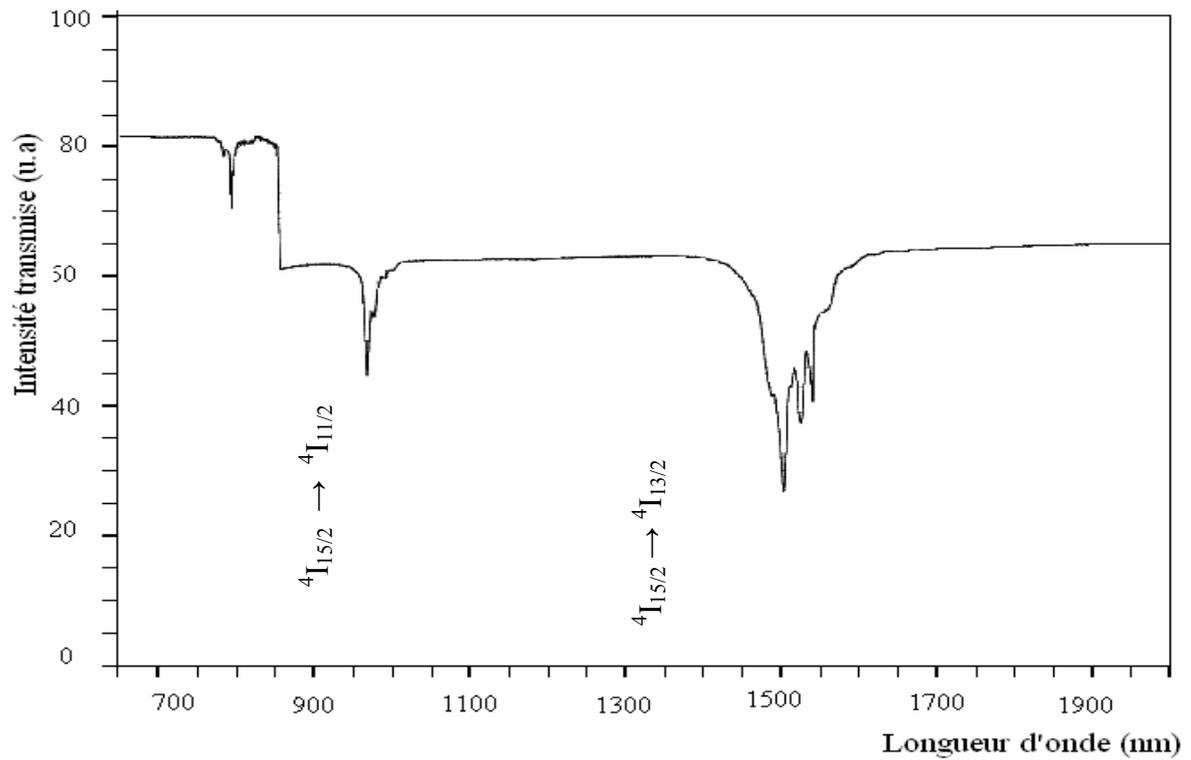


Figure A-1-a : Spectre d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.})$ dans le domaine infrarouge

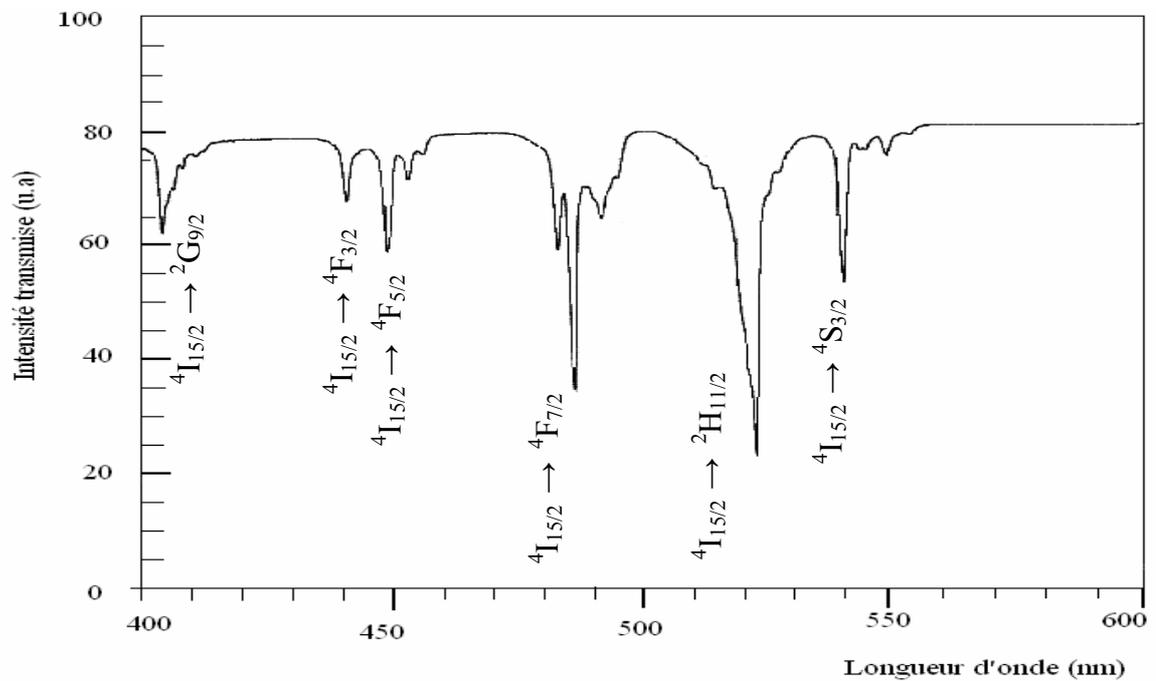


Figure A-1-b : Spectre d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.})$ dans le domaine visible

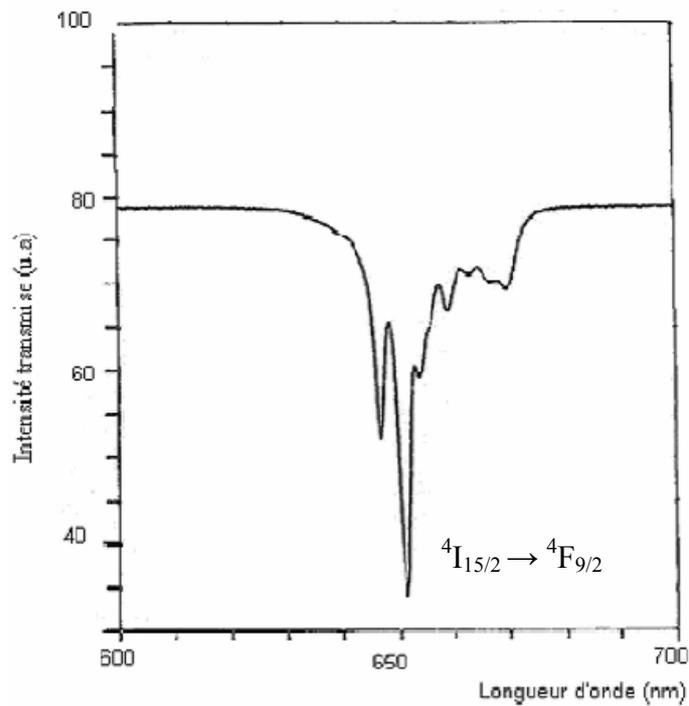


Figure A-1-c : Spectre d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.})$ dans le rouge

| Transitions | Position du pic le plus intense (nm) |
|---|--------------------------------------|
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ | 1505 |
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | 970 |
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 800 |
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ | 650 |
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ | 540 |
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ | 521 |

Tableau A-I : Position des principales transitions observées dans le spectre d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.})$

III-A-2 Spectres d'émission :

III-A-2-1 Spectres d'émission infrarouge :

L'émission infrarouge est obtenue en excitant les ions Er^{3+} sur la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ à l'aide d'un laser à colorant. L'ion ainsi excité peut, soit par relaxation non radiative, retomber sur les niveaux ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$; soit par le mécanisme de transfert d'énergie entre les ions Er^{3+} , atteindre un niveau supérieur ${}^4F_{7/2}$. Dans le premier cas, l'émission infrarouge se fait à partir des deux niveaux ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ et arrive au niveau fondamental ${}^4I_{15/2}$; elle est constituée de deux groupes de raies : l'un est centré sur la longueur d'onde $1\mu m$ qui correspond à la transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; l'autre est positionné autour de $1,5\mu m$ qui correspond à la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Cette dernière transition, se situant dans le domaine de sécurité oculaire, est utilisée dans divers domaines : la télécommunication, la médecine et la métrologie. Pour le deuxième cas, le spectre d'émission est constitué de deux groupes de raies, moins intenses que le groupe précédent, centrés autour des longueurs d'onde 840 nm et 1150 nm qui correspondent respectivement aux transitions ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Le spectre de l'émission infrarouge est montré sur la figure A-2.

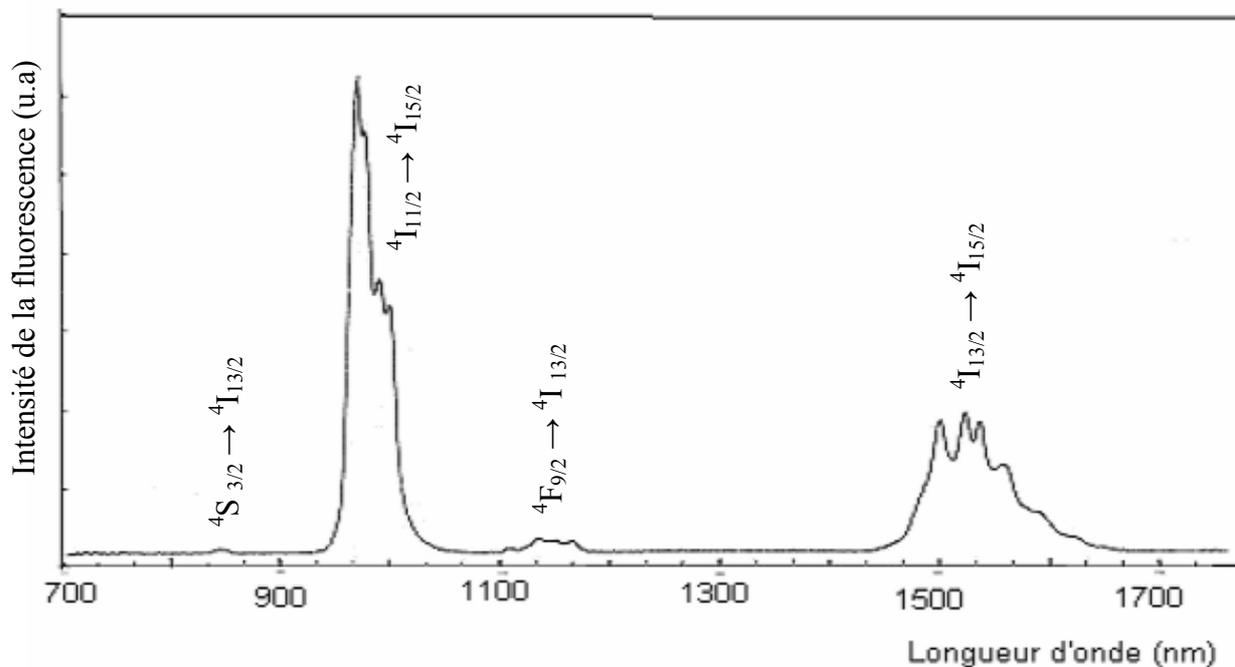


Figure A-2 : Spectre d'émission infrarouge de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 :Er$ (4% at.)

III-A-2-2 Emission verte :

Notre travail consiste à mesurer l'échauffement induit par l'excitation laser au sein des fluorures en utilisant l'émission verte, c'est pourquoi nous nous intéressons particulièrement aux deux transitions ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

L'émission verte est obtenue en excitant les ions erbium autour de 652 nm sur la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ avec un laser à colorant. Le spectre de l'émission verte se compose de trois bandes d'émission: une bande caractérisée par un pic intense situé à 18500 cm^{-1} correspondant à la transition ${}^4S_{3/2} (2) \rightarrow {}^4I_{15/2} (1)$, une deuxième bande, plus faible, centrée autour du pic à 18200 cm^{-1} qui correspond à la transition ${}^4S_{3/2} (1) \rightarrow {}^4I_{15/2} (4)$ et une troisième bande, plus faible que les deux premières, positionnée autour du pic à 19128 cm^{-1} attribué à la transition ${}^2H_{11/2} (1) \rightarrow {}^4I_{15/2} (1)$. Sous l'effet du champ cristallin, comme le prévoit la théorie, le niveau ${}^4S_{3/2}$ est divisé en deux sous niveaux Stark, que nous avons situés à 18380 cm^{-1} et 18500 cm^{-1} . Concernant le multiplet ${}^2H_{11/2}$, malgré que la théorie prévoit six sous niveaux Stark, un seul sous niveau Stark a été déterminé [1]. La différence d'énergie entre le premier sous niveau de ${}^2H_{11/2}$ et les deux sous niveaux (1) et (2) de ${}^4S_{3/2}$ est de l'ordre de 750 cm^{-1} et 630 cm^{-1} respectivement. Comme cette différence est faible, les deux niveaux ${}^4S_{3/2}$ et ${}^2H_{11/2}$ peuvent être considérés en équilibre thermodynamique (ou thermalisés) et par conséquent la statistique de Boltzmann peut être appliquée à la population de ces deux niveaux [2]. Nous utilisons cette statistique ainsi que le rapport des deux intensités provenant de ${}^4S_{3/2}$ et ${}^2H_{11/2}$ pour évaluer l'échauffement induit au sein des cristaux étudiés. Nous calculerons la température pour deux couples de raies [${}^4S_{3/2} (1), {}^2H_{11/2}$] et [${}^4S_{3/2} (2), {}^2H_{11/2}$] pour confirmer les mesures de température.

Les figures A-3 et A-4 montrent les spectres de l'émission verte pour une puissance de 300 mW et pour deux focales 5 et 20 cm respectivement. La comparaison des spectres de fluorescence obtenus avec les deux lentilles montre que l'intensité de l'émission verte est multipliée par un facteur 2 quand on passe de la focale de 20 cm à la focale de 5 cm (figure A-5).

La figure A-6 représente les variations de l'intensité de l'émission verte en fonction de la puissance du faisceau excitateur pour les valeurs de 50, 150 et 300 mW. On constate que les intensités des deux raies provenant du niveau ${}^4S_{3/2}$ sont multipliées par un facteur trois environ, lorsqu'on passe d'une puissance de 50 à 300 mW. Par contre, pour l'émission partant du niveau ${}^2H_{11/2}$, l'intensité est multipliée par six. Cette valeur élevée peut être expliquée par le fait que le niveau ${}^2H_{11/2}$ se peuple thermiquement à partir du niveau ${}^4S_{3/2}$ quand la puissance augmente.

Sur la figure A-7 est représentée l'intensité de l'émission verte pour une puissance de 300 mW pour deux positions du faisceau excitateur sur le cristal. La première correspond à la position

du faisceau au bord, la deuxième correspond à la position du faisceau à l'intérieur du cristal. Dans ce dernier cas, on remarque que l'intensité de la raie située à 18500 cm⁻¹ est divisée par trois, celle située à 18200 cm⁻¹ diminue d'un facteur deux ; quant à la raie positionnée à 19128 cm⁻¹, elle est fortement réabsorbée. En effet les deux émissions situées à 18500 cm⁻¹ et 19128 cm⁻¹ aboutissent au niveau fondamental du multiplet ⁴I_{15/2} et par conséquent la probabilité de réabsorption est plus grande que pour celle de l'émission à 18200 cm⁻¹ qui arrive au quatrième sous niveau Stark de ⁴I_{15/2}. C'est pourquoi lors de l'établissement des spectres de luminescence, le faisceau incident doit être placé le plus près possible du bord du cristal pour éviter le phénomène de la réabsorption des ondes lumineuses émises par le cristal.

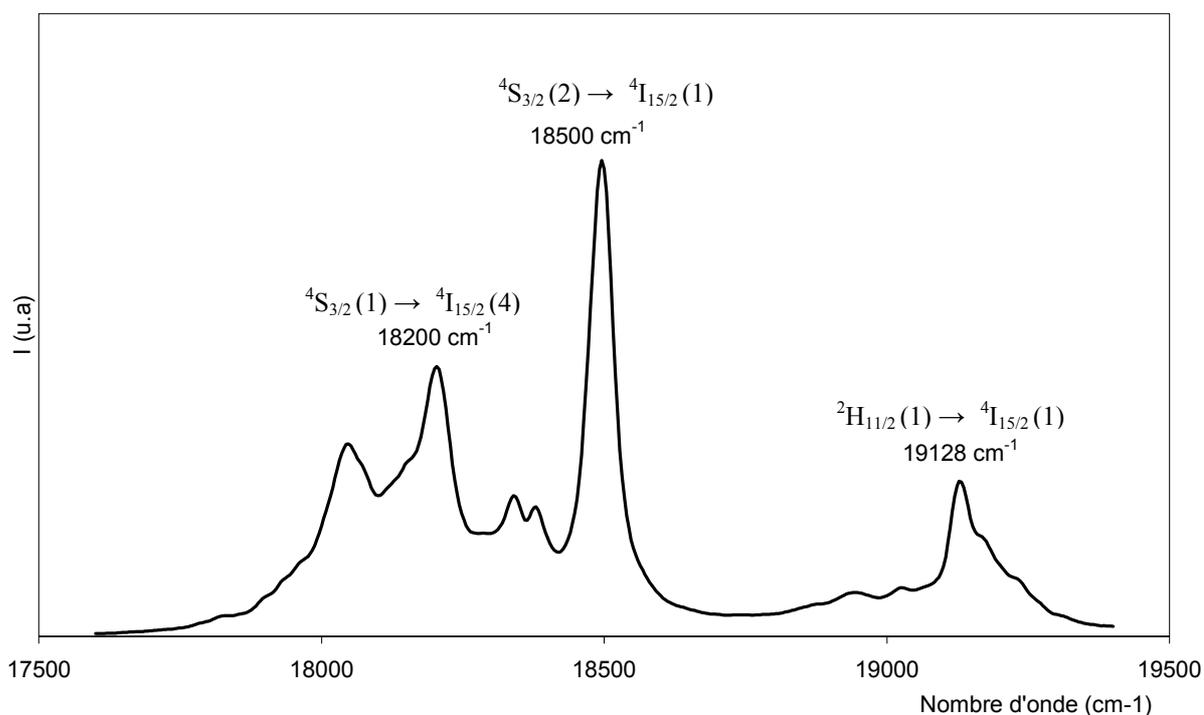


Figure A-3: Spectre de l'émission verte, excitatrice 15340 cm⁻¹ (652 nm), puissance 300 mW, focale 5 cm

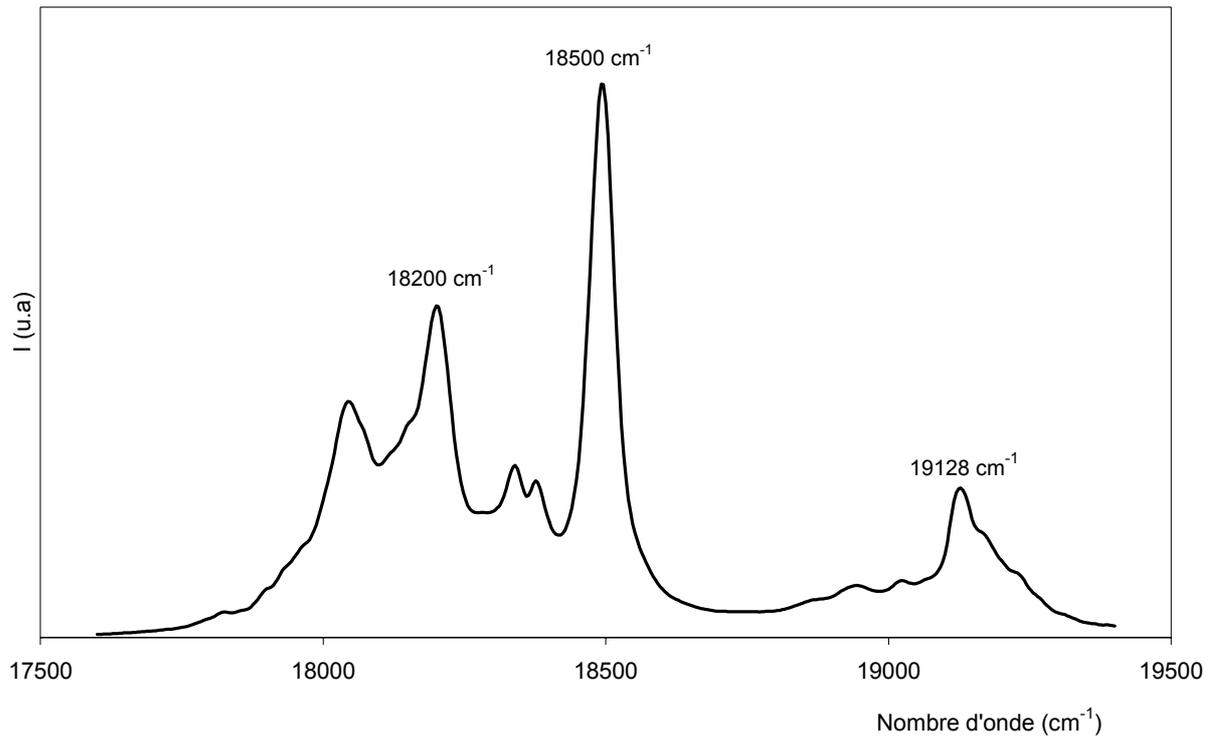


Figure A-4 : Spectre de l'émission verte, excitatrice 15340 cm^{-1} (652 nm), puissance 300 mW , focale 20 cm

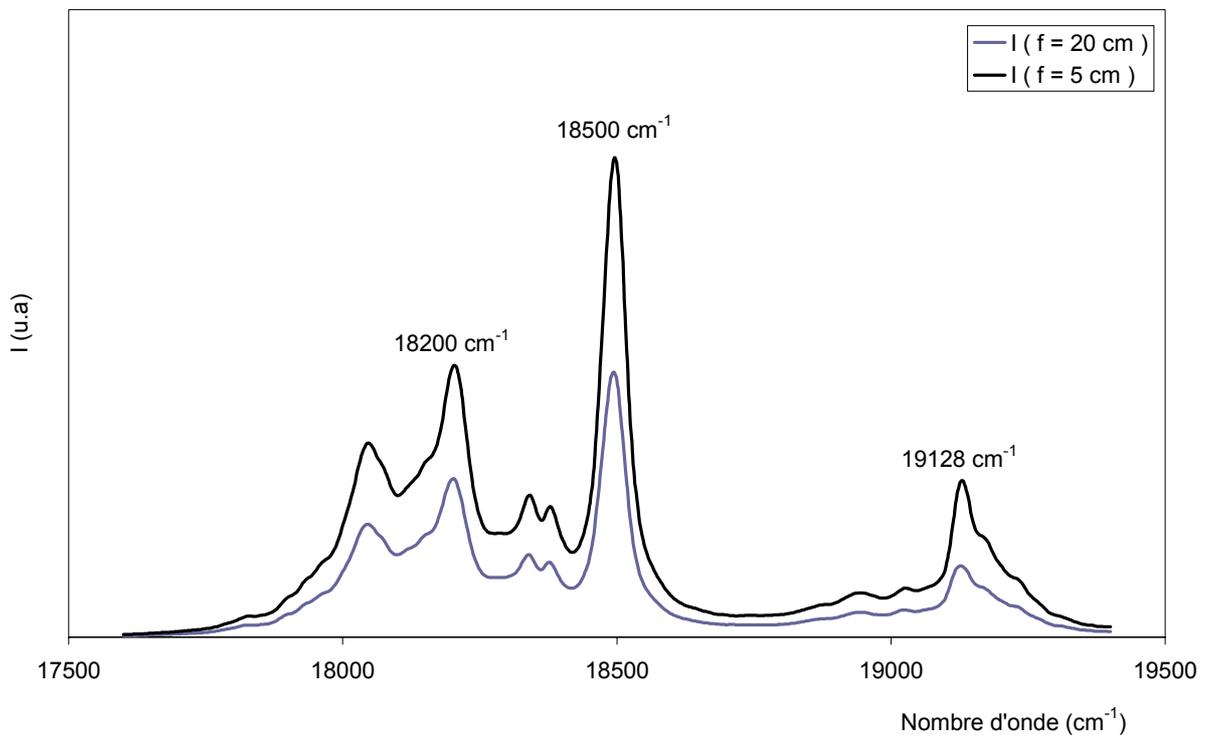


Figure A-5 : Comparaison de l'émission verte en fonction de la focale pour une puissance 300 mW

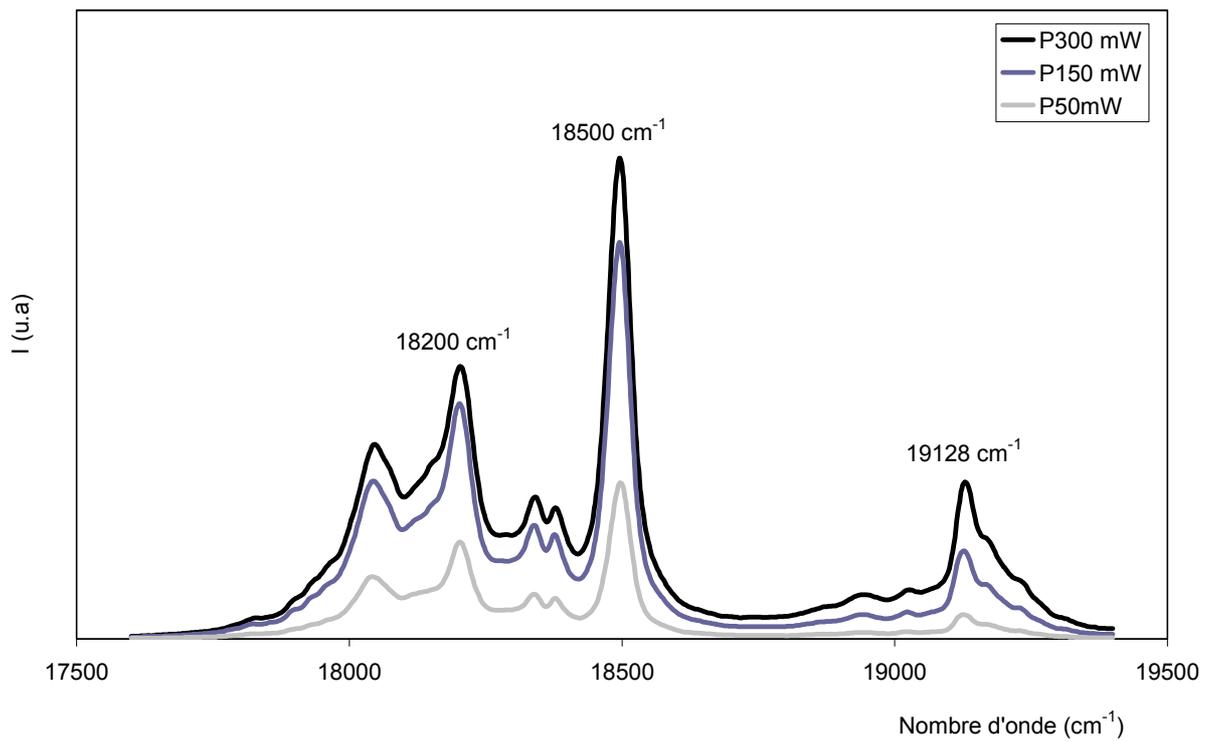


Figure A-6 : Variation de l'émission verte en fonction de la puissance pour une focale de 5 cm

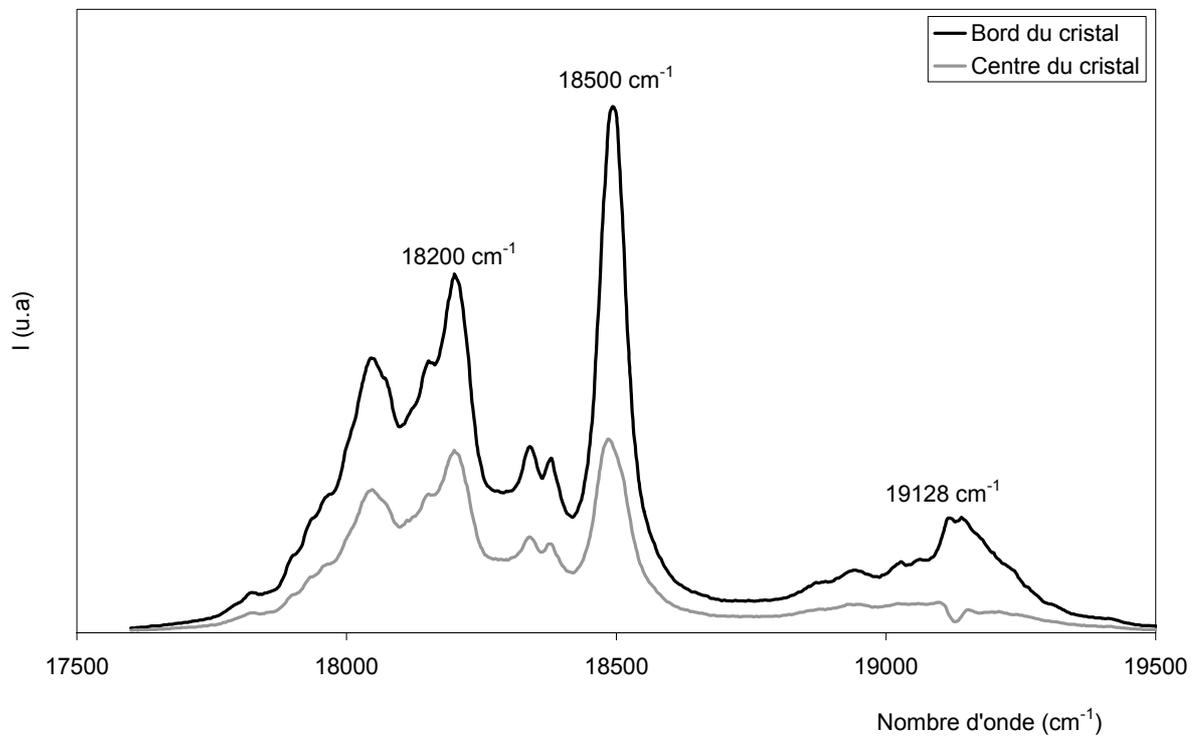


Figure A-7 : Variation de l'émission verte en fonction de la position du faisceau sur le cristal pour une focale de 20 cm.

a- Mécanisme de la conversion rouge-vert :

Les raies thermalisées employées pour évaluer l'échauffement dans le cristal sont :

$$19128 \text{ cm}^{-1} : {}^2\text{H}_{11/2}(1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(1)$$

$$18200 \text{ cm}^{-1} : {}^4\text{S}_{3/2}(1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(4)$$

$$18500 \text{ cm}^{-1} : {}^4\text{S}_{3/2}(2) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(1)$$

Nous avons choisis de travailler avec deux raies provenant du niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$ pour nous permettre d'avoir simultanément deux mesures de la température. Un schéma montrant ces transitions est représenté sur la figure A-8. Le mécanisme de conversion rouge-vert dans $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4% at.) est représenté sur la figure A-9.

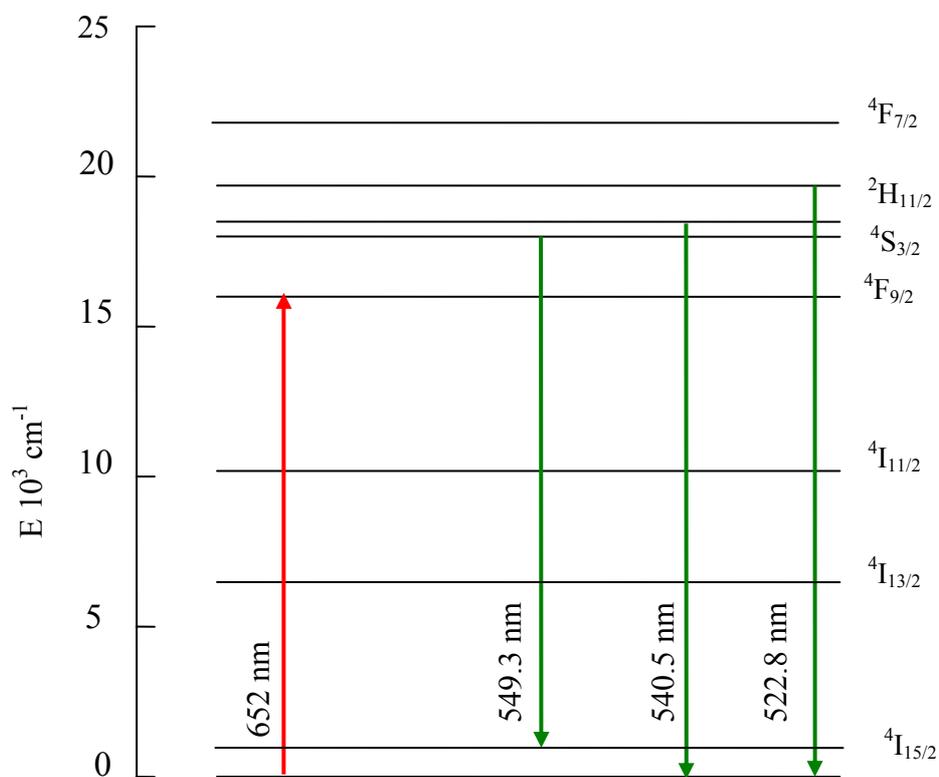


Figure A-8 : Les transitions vertes utilisées pour la mesure de la température

Une première absorption résonnante fait passer l'ion Er³⁺ du premier sous niveau Stark de ⁴I_{15/2} vers le premier sous niveau Stark de ⁴F_{9/2}. Par relaxation non radiative, l'ion descend sur le niveau ⁴I_{11/2}. Une transition de ce niveau vers le niveau fondamental ⁴I_{15/2} libère de l'énergie. Cette énergie libérée est transférée au deuxième ion se trouvant sur ⁴I_{11/2} permettant l'excitation de ce dernier sur le niveau ⁴F_{7/2}. Par relaxation non radiative, l'ion retombe sur ²H_{11/2} (ou ⁴S_{3/2}). L'émission verte se fait alors à partir de ⁴S_{3/2} et de ²H_{11/2} (peuplé thermiquement par ⁴S_{3/2}) vers ⁴I_{15/2} (figure A-9).

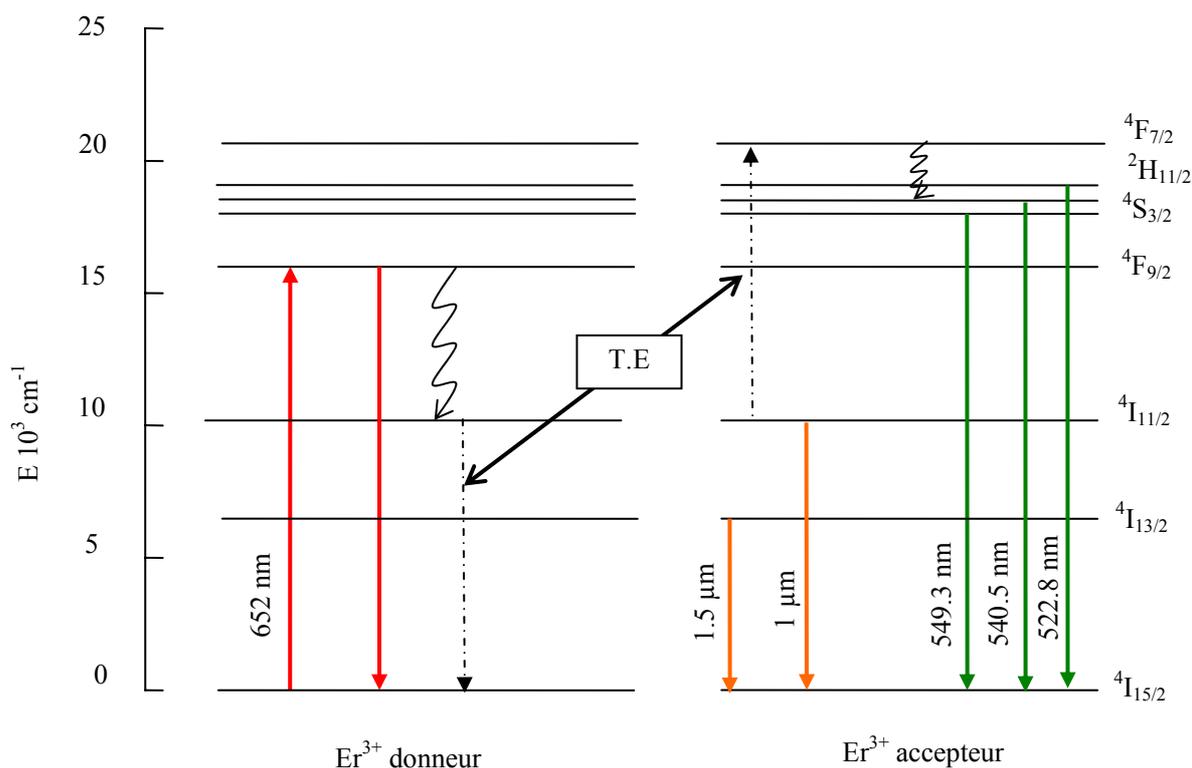


Figure A-9 : Mécanisme de la conversion rouge-vert dans Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : (Er 4 % at.)

---- transfert d'énergie, — transitions radiatives, ∟∟∟ transition multiphonons

b- Variation de l'intensité de la luminescence verte en fonction de la puissance excitatrice :

L'étude des variations d'intensité de la fluorescence en fonction de la puissance du faisceau excitateur est un test classique en photoluminescence pour déterminer le mécanisme de l'émission anti-Stokes. La figure A-10 montre les variations de l'intensité de l'émission verte de

la raie 18200 cm⁻¹ en fonction de la puissance excitatrice en coordonnées logarithmiques ; elle a une variation sensiblement linéaire. Dans ce système de coordonnées, cela se traduit par une droite de pente un (chapitre I § I-4-3-2). Ce résultat est confirmé par le calcul utilisant les équations de population.

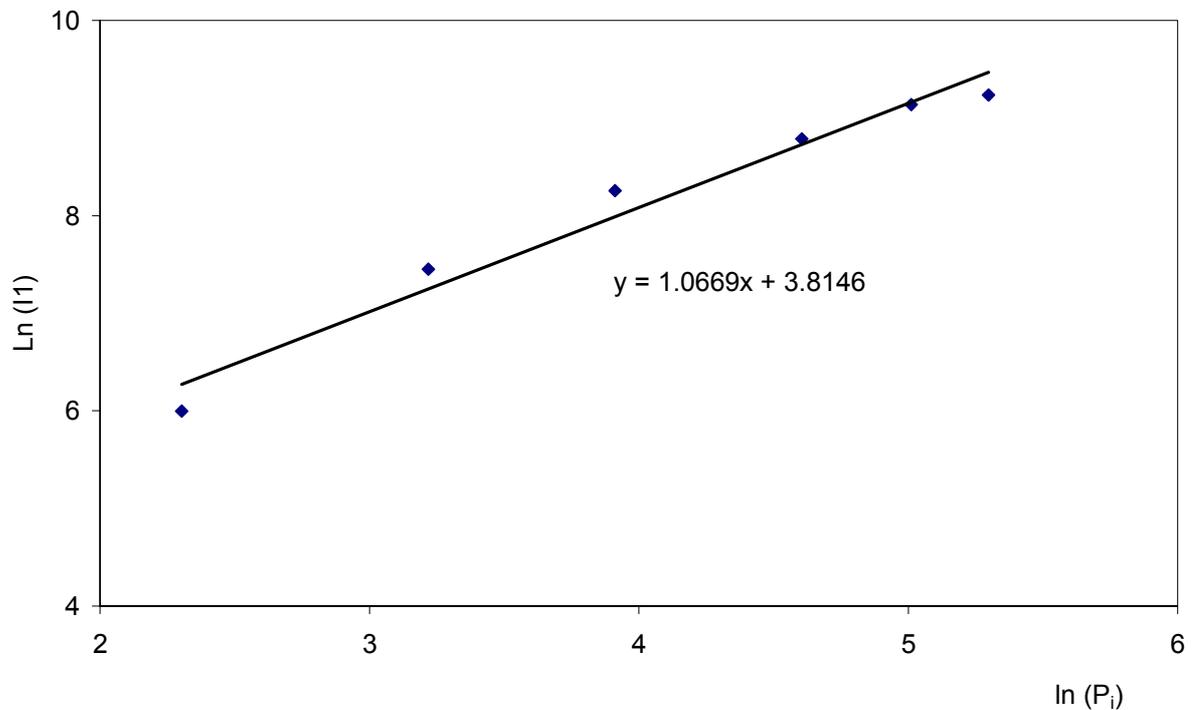


Figure A-10 : Variation de l'intensité de la raie 18200 cm⁻¹ en fonction de la puissance excitatrice

Equation de la population :

Pour le calcul de la population du niveau émetteur n₃ le modèle à trois niveaux a été utilisé :

Les paramètres nécessaires au calcul sont les suivants :

n₁ : est la population du niveau 1 (⁴I_{15/2})

n₂ : est la population du niveau 2 (⁴I_{11/2})

n₃ : est la population du niveau 3 (⁴S_{3/2}) ou (²H_{11/2})

Pour le niveau 2 :

- une transition (⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2} → ⁴I_{11/2}) contribue à accroître la population de ce niveau.

- le transfert impliquant les deux transitions (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) tendent à diminuer sa population.

Il en résulte l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= w_1 n_1 - \frac{n_2}{\tau_2} - 2cn_2^2 \\ &= w_1 n_1 - \left(\frac{1}{\tau_2} + 2cn_2 \right) n_2 \quad (1) \end{aligned}$$

Avec :

w_1 : est la probabilité d'absorption dans l'état fondamental par unité de temps

τ_2 : est la durée de vie du niveau 2

$w_2 = \frac{1}{\tau_2}$: est la probabilité de désexcitation du niveau ${}^4I_{11/2}$ par unité de temps.

c : est le coefficient de transfert.

Pour le niveau 3 (${}^4S_{3/2}$ ou ${}^2H_{11/2}$) :

La transition non radiative (${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ou ${}^4S_{3/2}$) accroît la population du niveau fluorescent.

Par contre l'émission spontanée contribue à diminuer la population de ce niveau. Cela se traduit par l'équation :

$$\frac{dn_3}{dt} = cn_2^2 - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (2)$$

τ_3 : est la durée de vie du niveau fluorescent

$w_3 = \frac{1}{\tau_3}$: est la probabilité de désexcitation du niveau 3 par unité de temps.

a/ En considérant que la probabilité de transfert est très grande devant la probabilité de désexcitation du niveau ${}^4I_{11/2}$ (désexcitation radiative et non radiative) $cn_2 \gg \frac{1}{\tau_2}$ l'équation (1)

devient :

$$\frac{dn_2}{dt} = w_1 n_1 - 2cn_2^2$$

En régime stationnaire : $\frac{dn_2}{dt} = 0$

Donc : $w_1 n_1 - 2cn_2^2 = 0$

On trouve : $n_2 = \sqrt{\frac{w_1 n_1}{2c}}$

Comme w_1 est proportionnelle à la puissance excitatrice P , n_2 est proportionnelle à \sqrt{P}

L'équation (2) donne alors : $n_3 = c\tau_3 n_2^2$

On conclut que n_3 est proportionnelle à la puissance excitatrice P .

b/ Par contre si $cn_2 \ll \frac{1}{\tau_2}$ l'équation (1) devient :

$$\frac{dn_2}{dt} = w_1 n_1 - \frac{n_2}{\tau_2}$$

En régime stationnaire : $\frac{dn_2}{dt} = 0$ on trouve :

$$\frac{dn_2}{dt} = 0 = w_1 n_1 - \frac{n_2}{\tau_2}$$

$$n_2 = w_1 \tau_2 n_1$$

n_2 est proportionnelle à P. **Et d'après l'équation (2) on trouve que n_3 est proportionnelle à P^2 .**

Comme la concentration en ions dopants est assez importante (4%), la probabilité de transfert est très grande devant la probabilité de désexcitation du niveau $^4I_{11/2}$, nous sommes dans le premier cas. La courbe expérimentale, donnant les variations des intensités de l'émission verte en fonction de la puissance excitatrice, est quasiment une droite de pente très proche de un, valeur en bon accord avec ce que nous venons d'exposer (figure A-10).

III-A-2-3 Diagramme des sous niveaux Stark des ions Er³⁺ :

L'étude spectroscopique de l'ion Er³⁺ à basse température (77 K) dans Sr_{0,3} Cd_{0,7}F₂ : (Er 4% at.) a permis de déterminer les sous niveaux Stark d'un bon nombre de multiplets [1]. Comme les niveaux des ions de terre rare sont peu perturbés par le champ cristallin, la levée de la dégénérescence n'est que partielle et le nombre de sous niveaux déterminés est limité. La comparaison des niveaux de l'ion libre Er³⁺ et les longueurs d'onde des différents groupes de fluorescence anti-Stokes permet de déterminer les niveaux d'énergie de neuf multiplets de l'ion Er³⁺ dans Sr_{0,3} Cd_{0,7}F₂ : Er(4% at.) (Tableau A- II).

| Multiplets de l'Erbium | Energie des sous niveaux Stark (cm ⁻¹) |
|--------------------------------|--|
| ⁴ I _{15/2} | 0 41 107 176 262 342 |
| ⁴ I _{13/2} | 6476 6494 6573 6681 |
| ⁴ I _{11/2} | 10170 10240 10280 |
| ⁴ I _{9/2} | 12462 |
| ⁴ F _{9/2} | 15330 |
| ⁴ S _{3/2} | 18380 18500 |
| ² H _{11/2} | 19130 |
| ² H _{9/2} | 24510 24537 24600 |
| ² P _{3/2} | 31500 |

Tableau A-II : Energies des sous niveaux Stark des multiplets ^{2S+1}L_J de l'ion Er³⁺ dans Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er(4% at.).

III-B Cristal Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.), Yb(6% at.)

L'étude réalisée sur ce cristal a été effectuée en utilisant deux excitatrices. La première provenant d'un laser à colorant, consiste à exciter les ions erbium, la deuxième provenant de la diode laser consiste à exciter les ions ytterbium. Dans cette partie nous n'exposons que l'étude réalisée à l'aide de la diode laser. L'étude spectroscopique effectuée sur ce cristal avec le laser à colorant a montré que les spectres de l'émission verte sont identiques aux spectres réalisés sur le cristal monodopé Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.). C'est pourquoi l'étude effectuée avec le laser à colorant sera évoquée dans la partie IV quand on fera le calcul de l'échauffement.

III-B-1 Spectres d'absorption :

Nous avons enregistré un spectre d'absorption à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer entre 900 et 1000 nm (figure B-1). Le spectre est constitué d'un pic intense positionné à 974 nm et correspondant à l'absorption du niveau ²F_{5/2} de l'ion Yb³⁺. Cependant, il pourrait y avoir une absorption du niveau ⁴I_{11/2} de l'ion Er³⁺ dans le même domaine de longueur d'onde.

III-B-2 Etude de l'émission réalisée à l'aide de la diode laser :

III-B-2-1 Introduction :

L'utilisation de l'ytterbium comme sensibilisateur pour l'erbium, est un mécanisme connu depuis longtemps [3]. Nous analysons la fluorescence caractéristique de l'erbium en excitant dans la bande d'absorption de l'ytterbium : les ions Yb³⁺ jouent le rôle d'absorbeur à 974 nm et les ions Er³⁺ agissent comme des émetteurs de la luminescence.

De nombreuses études ont été réalisées sur des matériaux [4-6] codopés Yb³⁺, Er³⁺ expliquant le transfert d'énergie entre ces deux ions. L'excitation des ions Yb³⁺ dans le niveau excité ²F_{5/2} permet de peupler par transfert d'énergie le niveau ⁴I_{11/2} des ions Er³⁺. Le transfert (⁴I_{15/2}, ²F_{5/2}) → (⁴I_{11/2}, ²F_{7/2}) donne lieu à la luminescence Stokes (figure B-2). Il est bien établi que ce premier transfert peut être suivi par une seconde étape de transfert d'énergie de l'ytterbium à l'intérieur de la durée de vie de l'erbium ⁴I_{11/2}, conduisant au peuplement du niveau ⁴F_{7/2} à travers le processus (⁴I_{11/2}, ²F_{5/2}) → (⁴F_{7/2}, ²F_{7/2}) et donnant lieu à la luminescence anti-stokes [3] (fig B-3).

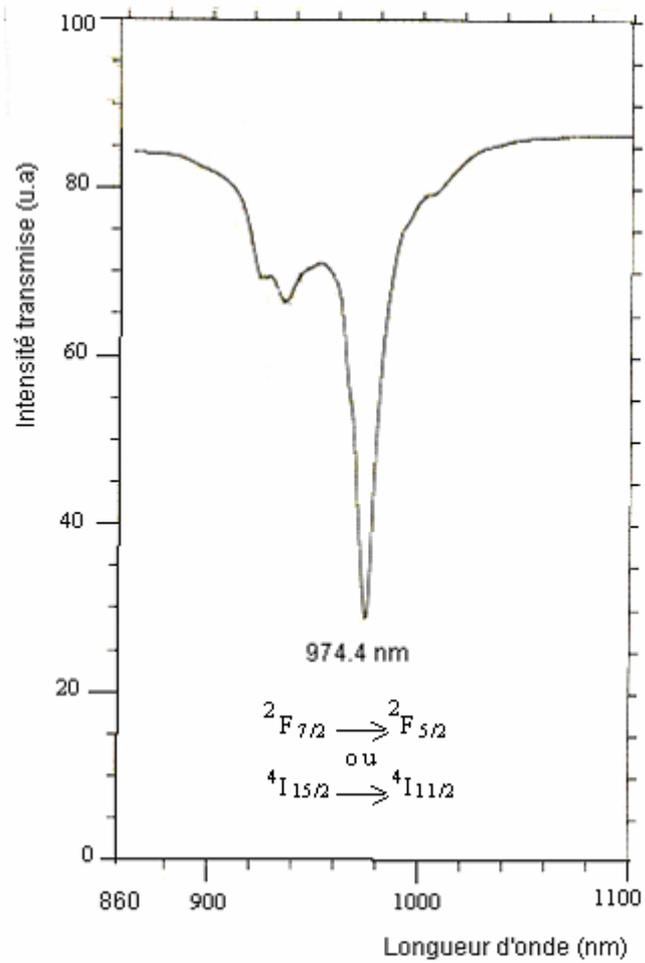


Figure B-1 : Spectre d'absorption de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2:Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$

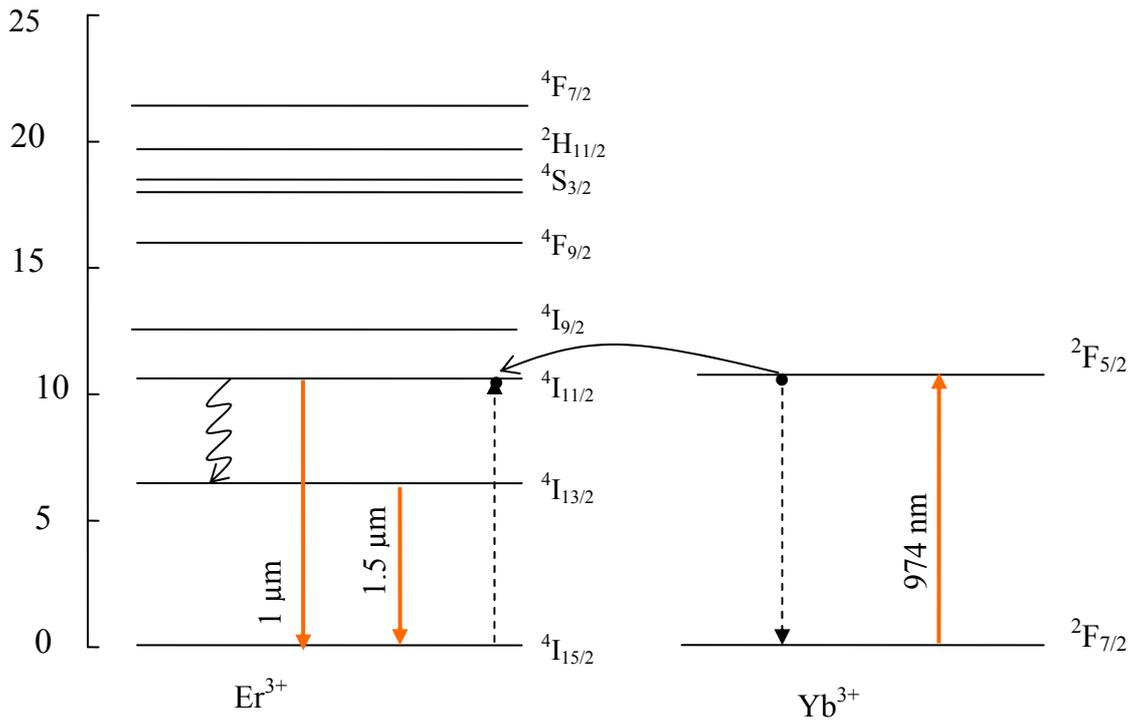


Figure B-2 : Mécanisme du transfert d'énergie entre $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ [4]:

----- transfert d'énergie, — transitions radiatives, \N\N transitions multiphonons

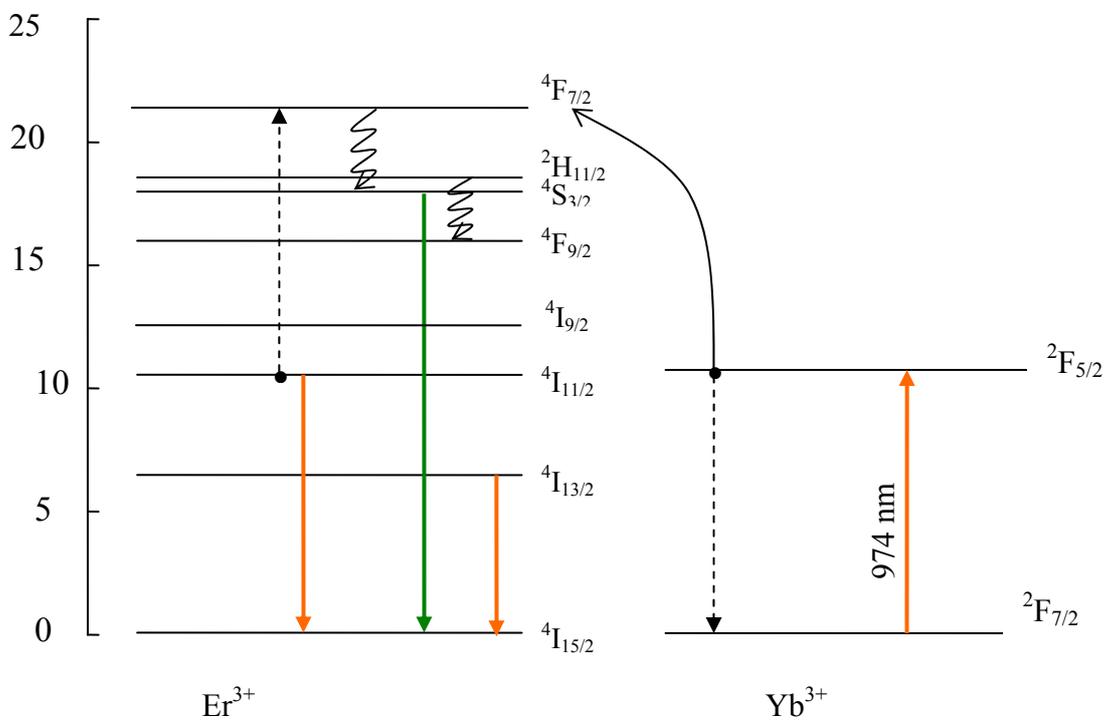
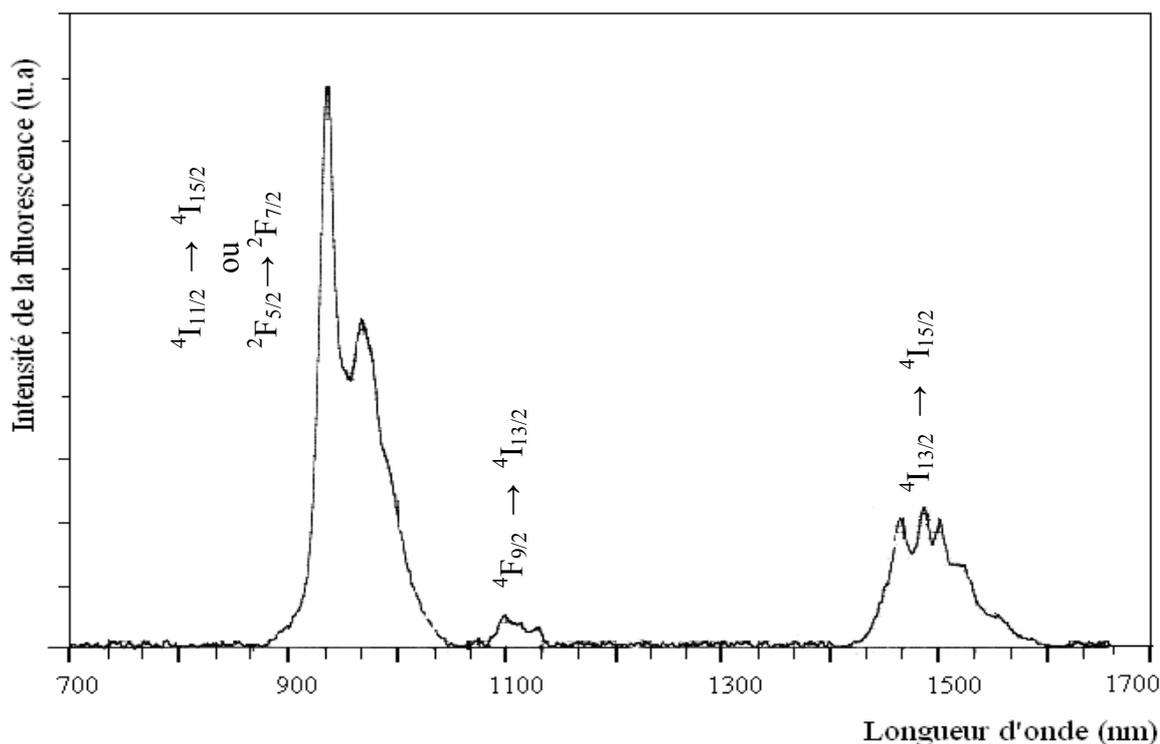


Figure B-3: Processus de transfert d'énergie $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ [4]

----- transfert d'énergie, — transitions radiatives, \N\N transitions multiphonons

III-B-2-2 Spectres d'émission infrarouge :

L'examen du spectre d'émission infrarouge montre qu'on retrouve « toutes les raies » du cristal mono-dopé $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2:Er$ 4%. Néanmoins on signale l'absence de la transition située autour de 850 nm qui correspond à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. En outre la transition positionnée autour de 1 μm correspondant à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} peut correspondre, dans ce cas, à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ des ions Yb^{3+} (figure B-4).



B-4 : Spectre d'émission infrarouge de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2:Er$ (4 % at.), Yb (6% at.) (épaisseur 2 mm)

III-B-2-3 Spectre d'émission verte:

Le principe du codopage en ions Er^{3+} et Yb^{3+} est de pomper optiquement le matériau dans le niveau excité $^2F_{5/2}$ de l'ion ytterbium autour de 974 nm et de tirer profit d'un transfert d'énergie non radiatif de l'ion ytterbium vers l'ion erbium pour amener les ions Er^{3+} dans l'état excité $^4F_{7/2}$

et obtenir une émission verte de l'erbium utilisable pour évaluer l'échauffement dans nos cristaux.

Le spectre de l'émission verte (figure B-5) est obtenu suite à une excitation du niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion ytterbium. Il est à noter que l'émission à 974 nm, caractéristique de l'ion Yb³⁺ n'est pas détectable dans le domaine étudié. Les émissions anti-Stokes à 550.5 nm, 542 nm et 523 nm sont détectées. Elles correspondent respectivement aux transitions $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$.

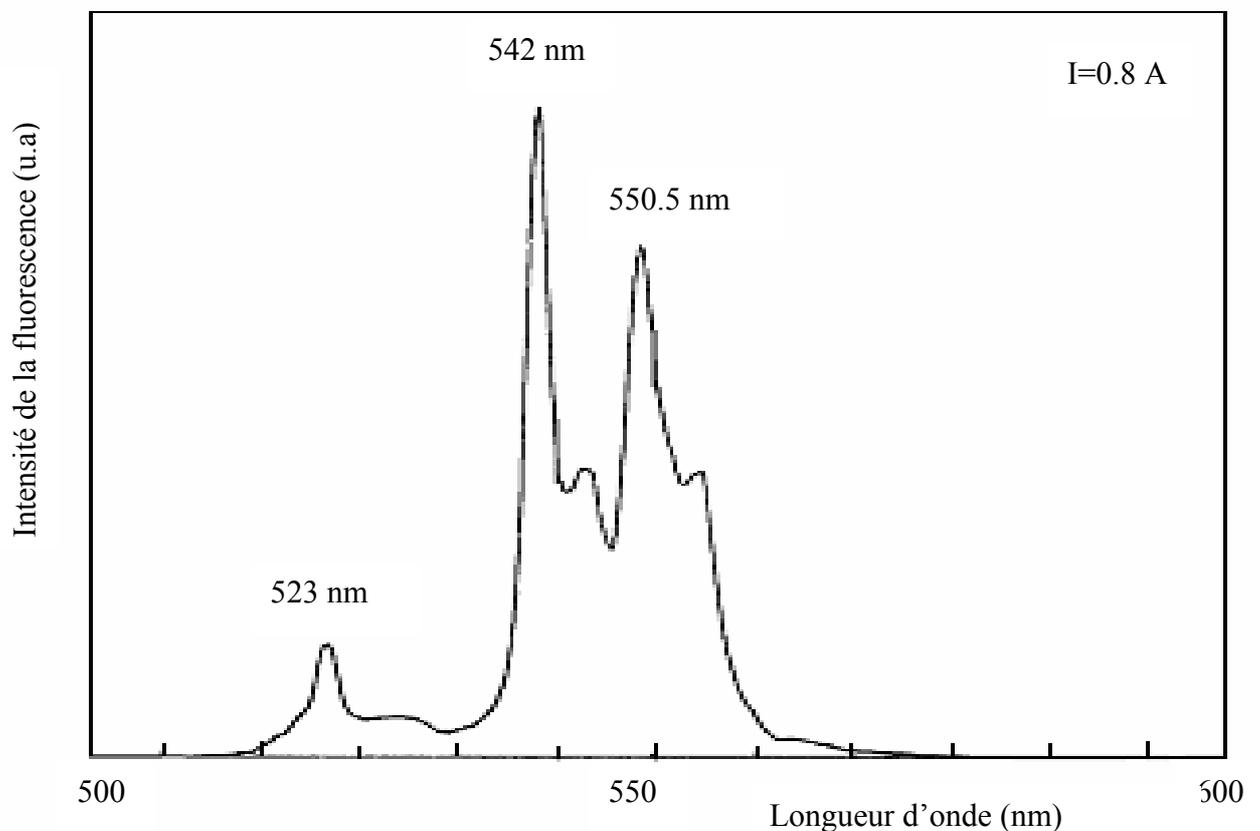


Figure B-5 : Spectre de l'émission verte de Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4 % at.), Yb (6% at.) ; Excitatrice : 974 nm, Courant= 0.8 ampères (P=20 mW).

III-C Cristal CaF₂ : Er (0,01% at.)

III-C-1 Introduction :

La fluorine ou CaF₂, matrice facilement synthétisable, cristallise dans le système cubique à faces centrées dont le groupe d'espace est O_h^5 (Fm3m) [7]. Le paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X est $a=5,462 \text{ \AA}$ [8]. Les caractéristiques physiques de ce cristal sont :

- Indice de réfraction ($\lambda=0,589 \text{ \mu m}$) $n=1,4338$ [8]
- Conductivité thermique (W/cm.K) =0.097 [9]
- Symétrie du site cationique occupé par l'ion erbium (pour les faibles concentrations): C_{4v} [10]
- Température de fusion (°C) =1360 [9]
- Masse volumique (g/cm³) =3.18 [8]
- Energie maximale des phonons : 496 cm^{-1} [11]

Lors de la synthèse de la fluorine, l'ion Er³⁺ se substitue à l'ion Ca²⁺. La neutralité électrique de la matrice est assurée par des ions F⁻ qui se placent en positions interstitielles. Ceci implique que l'environnement de l'ion Er³⁺ soit différent d'un site à l'autre. Le caractère multisites (pour des concentrations élevées en erbium) se traduit par un élargissement inhomogène des raies attribuées aux transitions entre sous niveaux Stark. Cette émission en bande large peut se révéler être un atout pour réaliser un laser accordable.

Le cristal étudié a été fabriqué par la société OPTOVAC. L'étude spectroscopique de l'ion erbium dans CaF₂ a été entreprise pour plusieurs concentrations en ions Er³⁺ : (0,01% at.), (0,3% at.), (6% at.) et (9% at.)

Mais, seul le cristal dopé à faible concentration de 0,01% at. Er a été étudié en raison de la complexité des spectres pour les autres concentrations. Le taux de dopage en ions Er³⁺ va engendrer différents types de sites. A basse concentration, on a des ions isolés qui émettent. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en ions dopants, ces derniers se regroupent en agrégats (deux à n ions) réduisant ainsi la distance inter-ionique entre eux ce qui favorise les transferts d'énergie. Le caractère multisites du cristal CaF₂ a rendu l'étude spectroscopique assez difficile. C'est pourquoi nous ne présentons dans cette étude que le cristal faiblement dopé pour lequel la concentration est de 0,01% at. Er. Dans ce cas, il existe deux sites différents O_h^5 et C_{4v} . L'objectif de cette étude spectroscopique est de déterminer les niveaux d'énergie responsables de l'émission verte afin de les utiliser dans le calcul de l'échauffement du cristal produit par

l'excitation laser. L'émission verte de CaF₂: Er (0,01% at.) correspond aux transitions partant des deux niveaux thermalisés ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} et aboutissant au niveau fondamental ⁴I_{15/2}.

III-C-2 Etude spectroscopique :

III-C-2-1 Calcul du coefficient d'absorption :

Pour évaluer le coefficient d'absorption μ nous avons enregistré un spectre de transmission sur le cristal CaF₂: Er (0,3 % at.) dans le domaine 620-680 nm, domaine dans lequel se situe la longueur d'onde d'excitation (figure C-1). Nous suivons le même protocole expérimental exposé au paragraphe III-A-1-1. La valeur de μ trouvée à 651 nm est égale à 0,21 cm⁻¹.

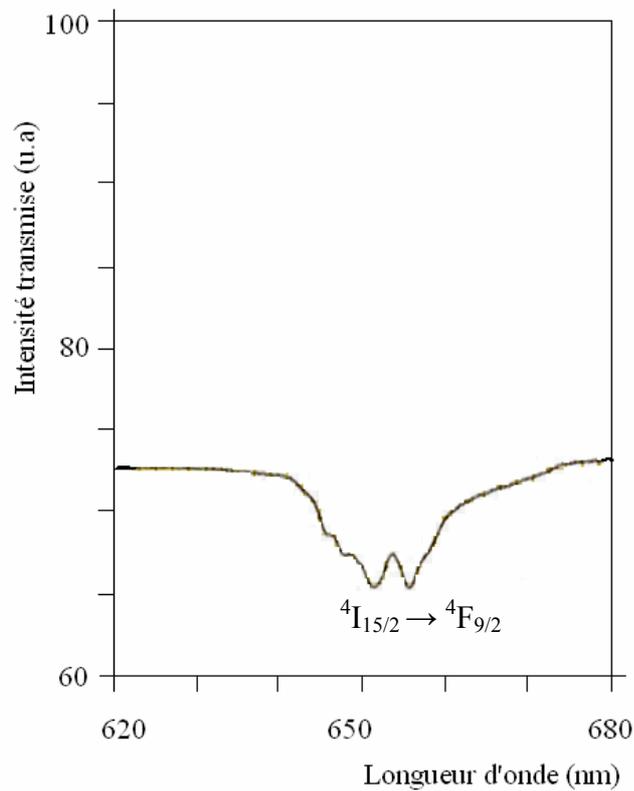


Figure C-1 : calcul du coefficient d'absorption dans CaF₂ : Er(0,3% at.)

III-C-2 -2 Spectres d'excitation :

Dans un premier temps, une vue globale de la diversité spectrale est obtenue en enregistrant les spectres de fluorescence sous excitation provenant d'un laser à colorant (Kiton-Red). Une fois que la plus forte luminescence est localisée, un spectre d'excitation de cette raie est effectué afin de déterminer l'excitatrice qui fournit la valeur maximale de la fluorescence. L'examen des spectres d'excitation de l'émission verte montre que celle-ci est maximale avec l'excitatrice de nombre d'onde 15776 cm⁻¹ (figures C-2 & C-3), quant à l'émission bleue, elle est intense avec l'excitatrice de nombre d'onde 15696 cm⁻¹ (figures C-4 & C-5).

a- Raie verte à 77K :

La figure C-2 montre que pour le site C_{4v}, le spectre d'excitation de la raie d'émission verte 18522 cm⁻¹ est composé de deux groupes de raies. Les raies du premier groupe se situent à 15403 cm⁻¹, 15425 cm⁻¹, 15474 cm⁻¹, 15392 cm⁻¹, qui caractérisent la transition ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2}. Quant aux raies du deuxième groupe, elles se situent à 15682 cm⁻¹, 15776 cm⁻¹ (la plus intense), 15789 cm⁻¹, 15805 cm⁻¹, 15838 cm⁻¹ et 15866 cm⁻¹. Ces raies correspondent aux transitions ⁴I_{13/2} → ⁴F_{5/2}. Ceci prouve que le mécanisme d'excitation de l'émission verte est bien le mécanisme d'absorption à deux photons. Dans ce spectre apparaît, mais en faible intensité, l'excitatrice de l'émission bleue (15696 cm⁻¹) qui correspond à la transition ⁴I_{13/2} (3) → ⁴F_{5/2} (2) (figure C-2).

b- Raie verte à température ambiante :

Dans le spectre d'excitation de la raie 18594 cm⁻¹, on retrouve presque toutes les raies du spectre précédent sauf que dans ce cas les raies sont plus larges (figure C-3).

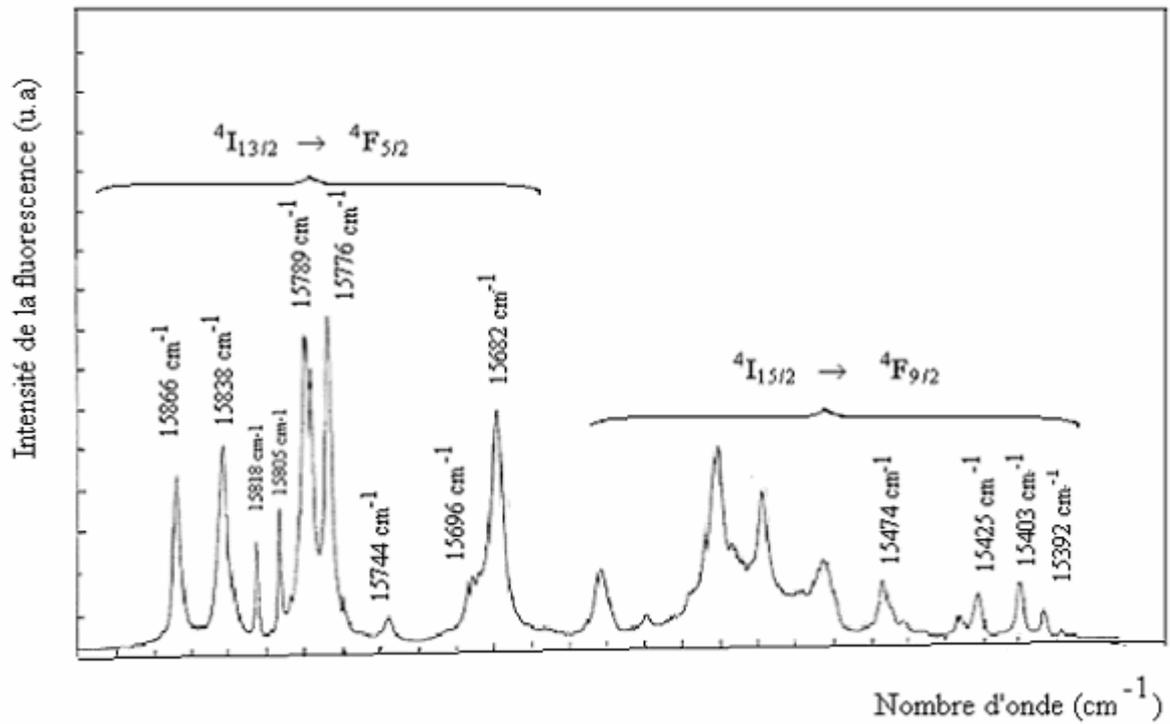


Figure C-2 : Spectre d'excitation de la raie verte 18522 cm^{-1} à 77 K dans CaF_2 : (Er 0.01% at.)

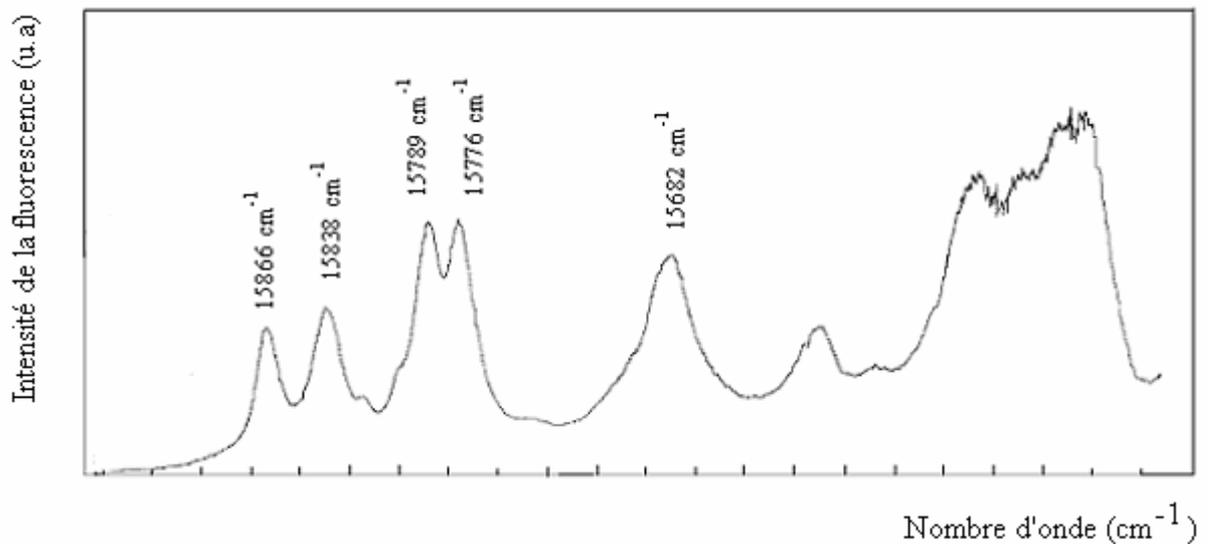


Figure C-3 : Spectre d'excitation de la raie verte 18594 cm^{-1} à température ambiante dans CaF_2 : (Er 0,01% at.)

Quand on compare les deux spectres d'excitation à température ambiante (18594 cm⁻¹) et à 77K (18522 cm⁻¹), on remarque que les deux raies, provenant du premier sous niveau Stark, 15805 cm⁻¹ [⁴I_{13/2}(1) → ⁴F_{5/2}(1)] et 15818 cm⁻¹ [⁴I_{13/2}(1) → ⁴F_{5/2}(2)] disparaissent à température ambiante alors que la raie 15866 cm⁻¹ [⁴I_{13/2}(1) → ⁴F_{5/2}(3)] existe toujours.

c- Raie bleue à 77K :

Pour le site C_{4v}, la raie d'excitation principale pour la raie d'émission bleue de nombre d'onde 21346 cm⁻¹ se situe à 15696 cm⁻¹ ce qui correspond à une transition partant du troisième sous niveau Stark de ⁴I_{13/2} qui est moins peuplé que les deux premiers. Sachant que l'émission bleue est produite par le mécanisme d'absorption à trois photons, (avec les deux dernières absorptions résonnantes), nous pensons que la condition de résonance sur la troisième absorption force la deuxième à partir d'un sous niveau élevé de ⁴I_{13/2} (figure C-4).

L'étude des spectres d'excitation de la raie bleue nous a permis de confirmer le mécanisme de l'émission verte précédemment étudié qui est le mécanisme de l'absorption de deux photons. Pour cela nous enregistrons un spectre d'excitation sur un cristal avec une concentration en ions dopant erbium de 0,3 % Er, ce qui favoriserait le mécanisme de transfert d'énergie. Dans ce spectre apparaissent de nouvelles raies d'excitation : 15474, 15425, 15403, 15392, 15377 cm⁻¹. Ces raies correspondent à la transition ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2} et elles sont caractéristiques du mécanisme de transfert d'énergie. Ceci prouve que le mécanisme d'absorption de deux photons est prépondérant sur le transfert d'énergie dans le cristal dopé à 0,01% erbium (figure C-5).

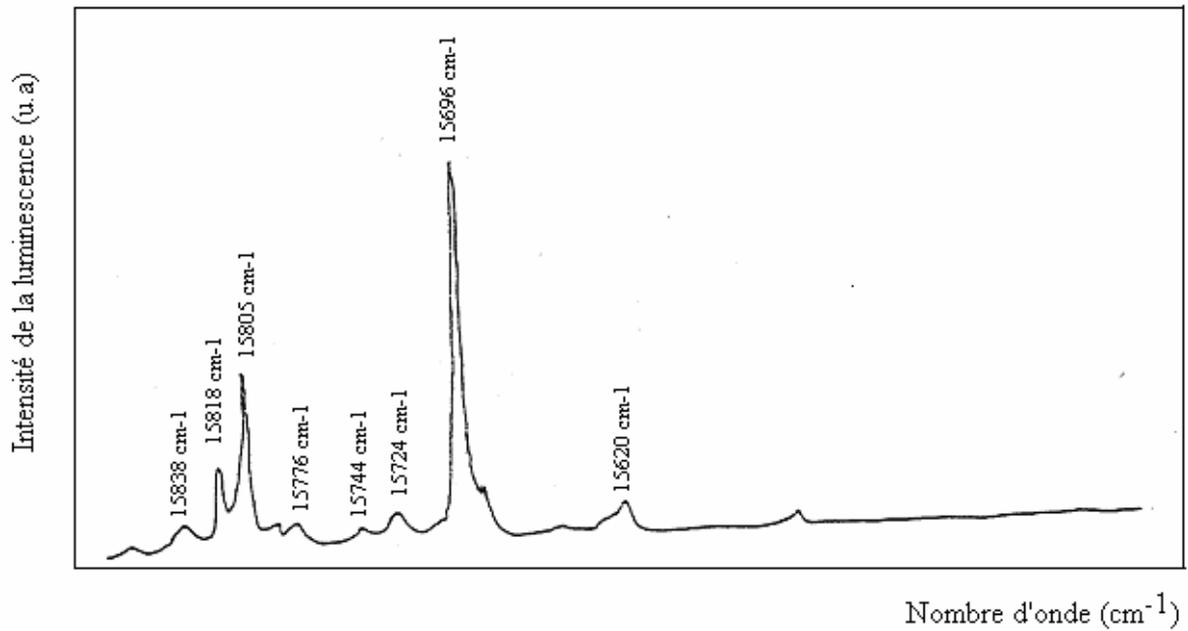


Figure C-4 : Spectre d'excitation de la raie bleue 21346 cm^{-1} à 77 K
dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ (0,01% at.), $P=200\text{ mW}$

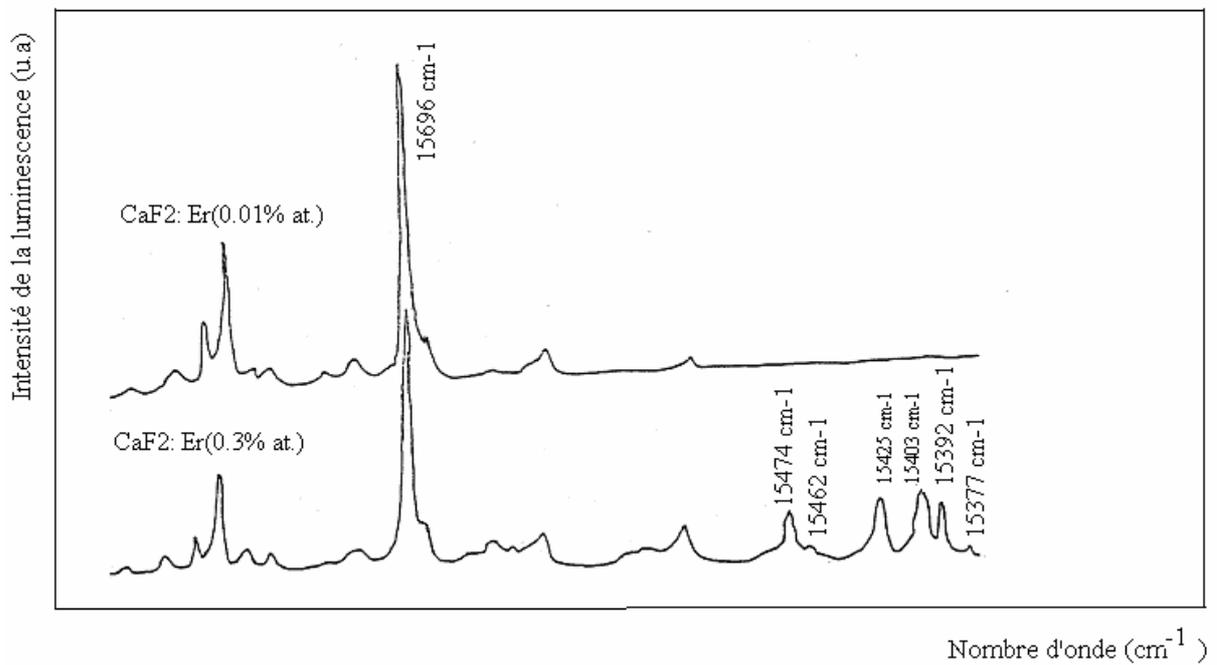


Figure C-5 : Spectre d'excitation de la raie bleue 21346 cm^{-1} à 77K
dans $\text{CaF}_2 : 0,01\% \text{ Er}$ et $\text{CaF}_2 : 0,3\% \text{ Er}$

III-C-2 -3 Spectres d'émission:

La fluorescence anti-Stokes de l'ion Er³⁺ dans CaF₂: Er (0,01% at.) a été observée dans le vert entre 17900 et 19500 cm⁻¹ due à la transition ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}; et dans le bleu entre 21200 et 21600 cm⁻¹ correspondant à la transition ²P_{3/2} → ⁴I_{11/2}. L'émission verte est obtenue sous excitation laser sur les transitions ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2} et ⁴I_{13/2} → ⁴F_{5/2} (absorption à deux photons) et la fluorescence bleue sur les transitions ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2}, ⁴I_{13/2} → ⁴F_{5/2} et ⁴S_{3/2} → ⁴G_{7/2} (absorption à trois photons)

Les spectres d'émission de l'ion Er³⁺ dans CaF₂ ont été enregistrés à 77 K et à température ambiante. Comme la concentration en erbium est faible, les sites majoritaires sont O_h et C_{4v}. Mais le site cubique O_h n'émet pas car les transitions électriques dipolaires sont interdites. Par conséquent, seul en théorie le site C_{4v} est actif. Les niveaux de ce site ont été étudiés par plusieurs chercheurs [12-16]. Dans le présent travail nous les présentons pour deux températures : à 77K et à température ambiante.

a- Emission verte à 77K :

La fluorescence verte est composée de deux groupes de raies (figure C-6). On peut distinguer deux raies intenses, appartenant au premier groupe, situées à 18522 cm⁻¹ et 18605 cm⁻¹. Le deuxième groupe est, quant à lui, constitué d'une raie principale, moins intense que les précédentes, située à 18140 cm⁻¹. On attribue le pic positionné à 18605 cm⁻¹ à la transition ⁴S_{3/2}(2) → ⁴I_{15/2}(2) et le pic situé à 18522 cm⁻¹ à la transition ⁴S_{3/2}(1) → ⁴I_{15/2}(2). Le pic situé à 18140 cm⁻¹ correspond à la transition ⁴S_{3/2}(1) → ⁴I_{15/2}(5). Notre objectif est de déterminer un couple de raies thermalisées pour le calcul de l'échauffement provoqué par l'excitation photonique. La première raie choisie pour constituer ce couple est la raie située à 18140 cm⁻¹ pour laquelle l'effet de réabsorption est très faible puisqu'elle aboutit au cinquième sous niveau Stark du multiplet ⁴I_{15/2}.

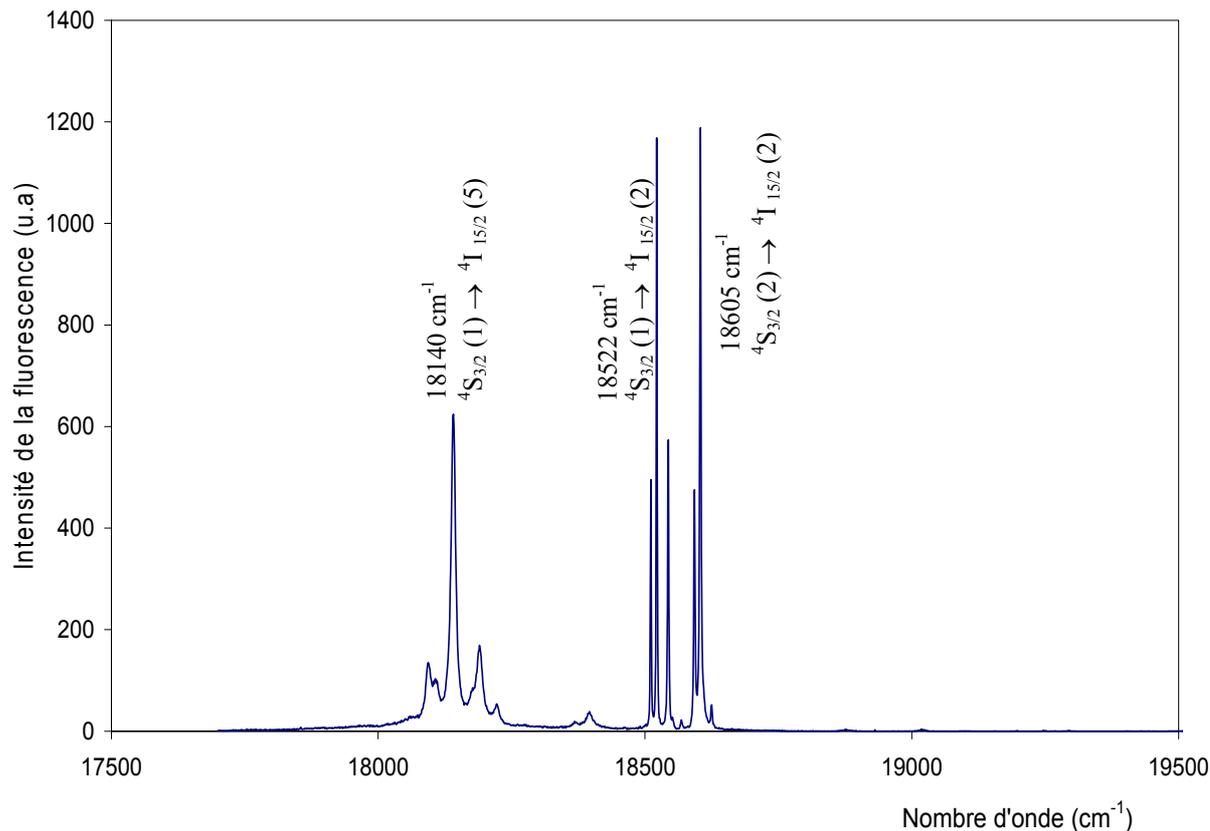


Figure C-6 : Spectre d'émission verte de $CaF_2:Er$ (0,01% at.) à 77 K
excitatrice 15776 cm^{-1} ; $P=200\text{ mW}$

Nous excluons le groupe de raies situées autour de 18500 cm^{-1} , d'une part, parce que ces raies ne sont pas suffisamment espacées (et par conséquent l'erreur liée à la mesure ne serait pas négligeable) et d'autre part, parce qu'elles aboutissent au deuxième sous niveau Stark du multiplet $4I_{15/2}$. Ceci a pour conséquence une réabsorption plus importante des ondes lumineuses.

Ce spectre d'émission a permis de déterminer les niveaux d'énergie des multiplets $4S_{3/2}$ et $4I_{15/2}$.

b- Emission verte à température ambiante :

La fluorescence verte se compose de trois groupes de raies. Le premier groupe d'intensité plus importante, comporte une raie principale dont le nombre d'onde est 18594 cm^{-1} . Le deuxième groupe, moins intense, est centré autour de 18140 cm^{-1} . Le troisième, de faible intensité est situé autour de 19300 cm^{-1} (figure C-7). Les pics les plus intenses à 18594 cm^{-1} [$4S_{3/2}(2) \rightarrow$

⁴I_{15/2} (3)] et à 18140 cm⁻¹ [⁴S_{3/2} (1) → ⁴I_{15/2} (5)] correspondent à des transitions entre ⁴S_{3/2} et ⁴I_{15/2}. Par contre les faibles pics situés au-delà de 18800 cm⁻¹ sont dûs à des transitions soit entre ²H_{11/2} et ⁴I_{15/2} soit entre ²P_{3/2} et ⁴I_{9/2}.

Pour lever cette ambiguïté, nous avons effectué un spectre d'émission à la température de l'azote liquide dans l'intervalle 18792 – 19702 cm⁻¹ (figure C-8). L'examen du spectre montre que les deux pics positionnés à 18874 cm⁻¹ et 19019 cm⁻¹ proviennent du niveau ²P_{3/2} (1). Par contre, la raie située à 19242 cm⁻¹ n'apparaît plus sur ce spectre. En effet à très basse température, seul le premier niveau de ²P_{3/2} est peuplé et par conséquent l'émission provenant des niveaux supérieurs n'a pas lieu d'exister. Ainsi, nous confirmons que la raie positionnée à 19242 cm⁻¹ correspond bien à la transition entre ²H_{11/2} (1) et ⁴I_{15/2} (3) et non pas à la transition entre ²P_{3/2} et ⁴I_{9/2}.

La raie ²H_{11/2} (1) → ⁴I_{15/2} (3) sera choisie comme deuxième raie pour constituer le couple de raies thermalisées pour l'évaluation de l'échauffement induit par l'excitation photonique dans le cristal.

Les positions énergétiques du multiplet ²H_{11/2} sont obtenues d'après les spectres d'émission à température ambiante.

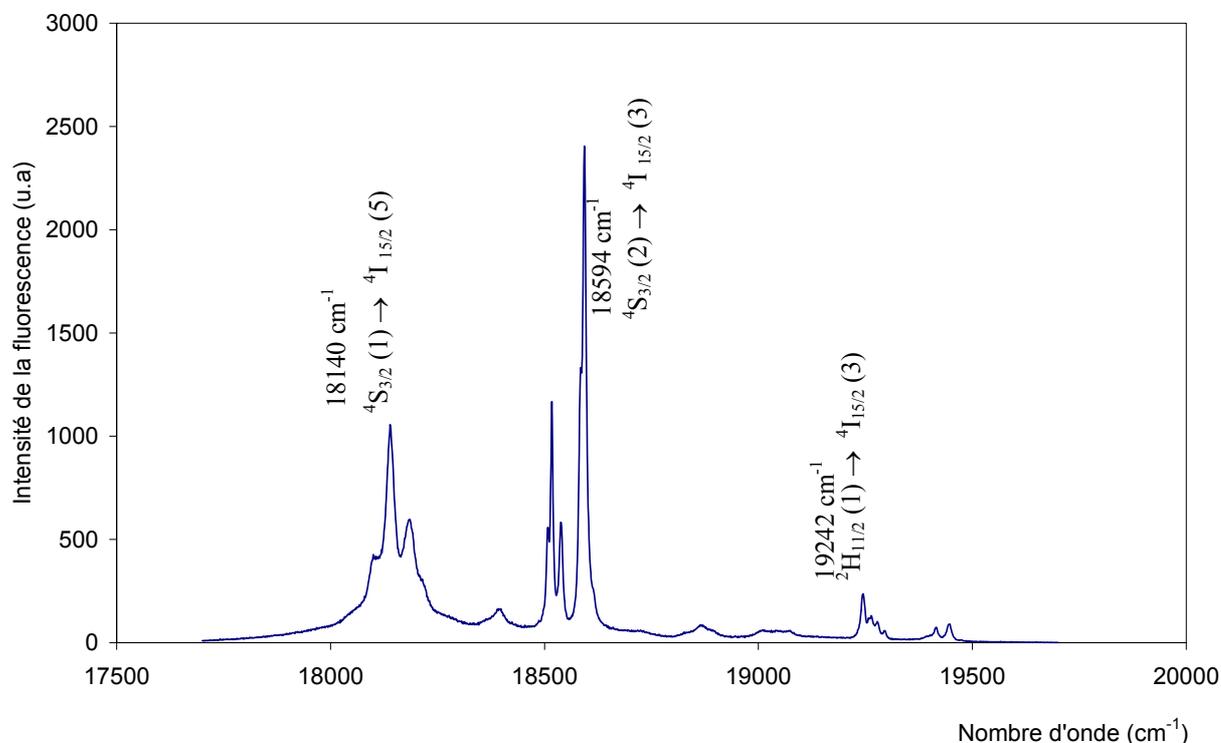


Figure C-7 : Spectre d'émission verte de CaF₂ : Er (0,01% at.) à température ambiante excitatrice 15776 cm⁻¹ P=200 mW

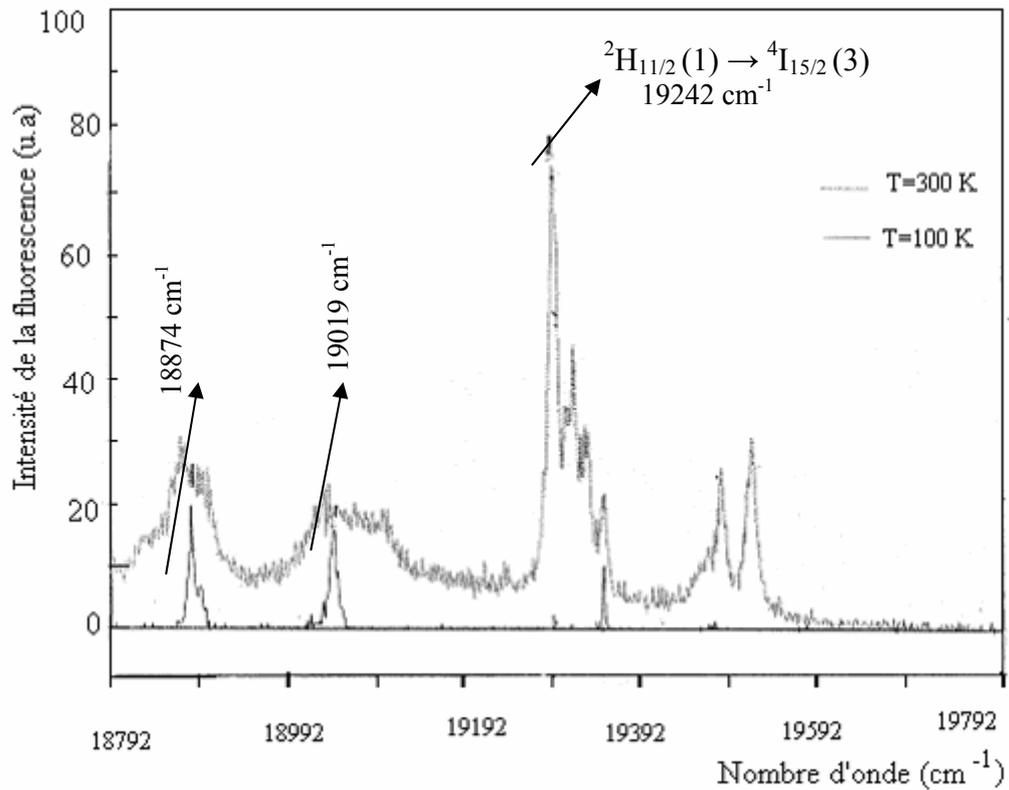


Figure C-8 : Levée de l'ambiguïté

La figure C-9 représente la variation de l'intensité de l'émission verte en fonction du nombre d'onde et pour deux températures différentes. On remarque, à température ambiante, que le pic provenant de ${}^2H_{11/2}$ est plus important (figure C-9 bis): le niveau ${}^2H_{11/2}$ se peuple thermiquement à partir de ${}^4S_{3/2}$ et une élévation de la température a donc pour effet d'accélérer ce peuplement, ce qui explique l'augmentation de l'émission fluorescente issue de ce niveau. Les tableaux C-I et C-II regroupent les nombres d'onde des transitions observées à 100 K et à température ambiante respectivement.

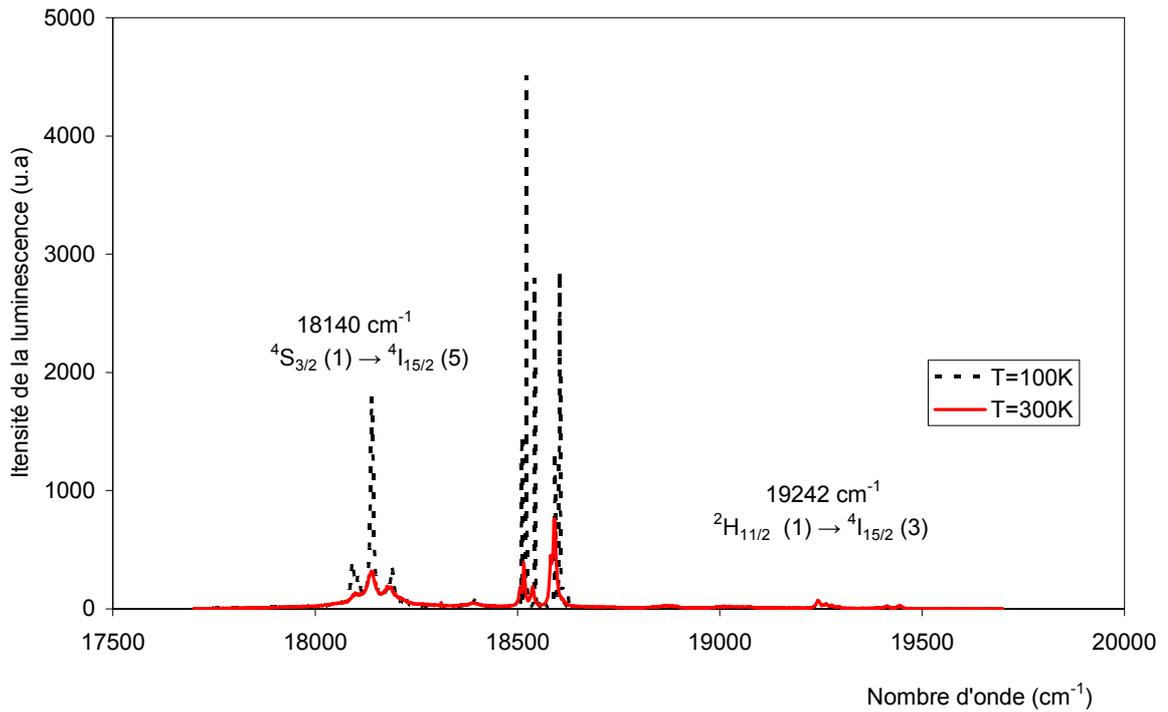


Figure C-9 : spectre d'émission verte de $CaF_2:Er$ (0,01% at.)
pour deux températures : 100 et 300 K

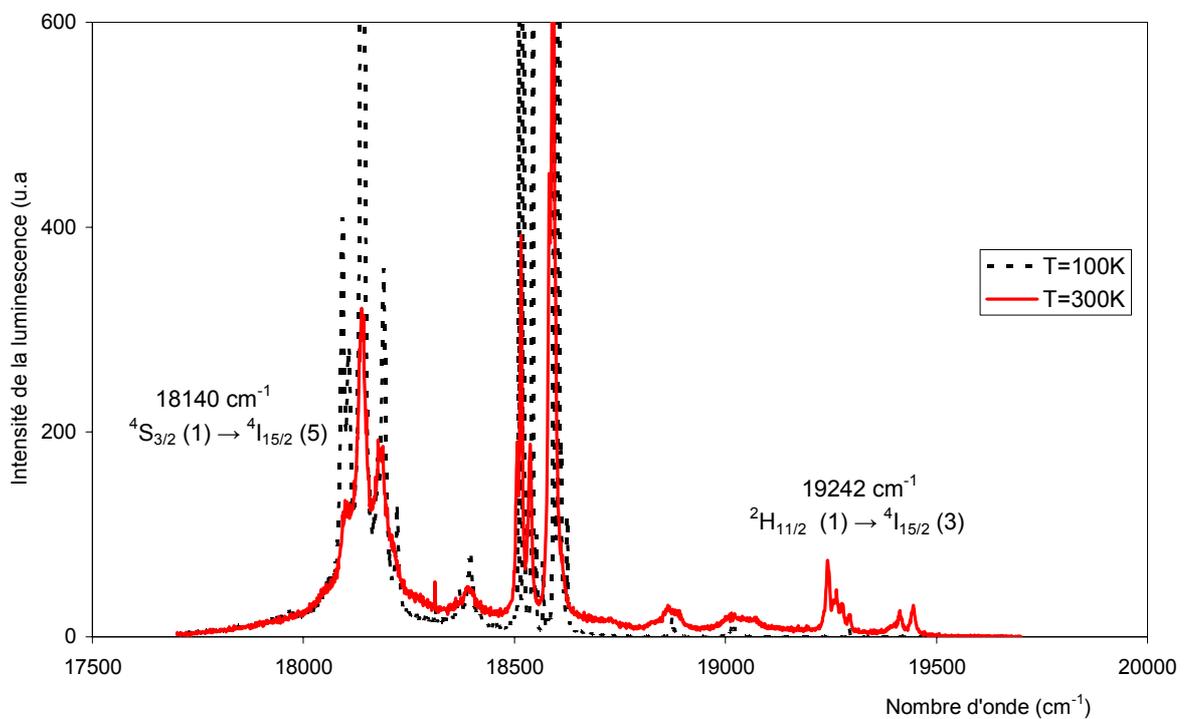


Figure C-9 bis : Zoom de la figure C-9

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Transitions entre sous niveaux Stark |
|--------------------------------------|---|
| 18093 | (1) → (7) |
| 18108 | (1) → (6) |
| 18140 | (1) → (5) |
| 18190 | (2) → (6) |
| 18223 | (2) → (5) |
| 18397 | (2) → (4) |
| 18511 | (1) → (3) |
| 18522 | (1) → (2) |
| 18544 | (1) → (1) |
| 18593 | (2) → (3) |
| 18605 | (2) → (2) |
| 18626 | (2) → (1) |

Tableau C-I : transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ à 100 K

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Transitions entre sous niveaux stark |
|--------------------------------------|---|
| 18110 | (1) → (6) |
| 18140 | (1) → (5) |
| 18188 | (2) → (6) |
| 18521 | (1) → (2) |
| 18540 | (1) → (1) |
| 18594 | (2) → (3) |
| 18874 | $^2P_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}$ |
| 19242 | $^2H_{11/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(3)$ |

Tableau C-II : transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(3)$ et $^2P_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{9/2}$
à température ambiante.

c- Schéma du mécanisme de la conversion rouge-vert:

Le mécanisme de conversion rouge-vert dans le cristal $CaF_2 : Er$ (0,01% at.) est représenté sur la figure C-11. La première absorption fait passer l'ion du niveau $^4I_{15/2}$ vers une bande vibronique située à environ 200 cm^{-1} au dessus du dernier sous niveau Stark de $^4F_{9/2}$. Par relaxation non radiative, l'ion retombe sur $^4I_{13/2}$. Une seconde absorption, à partir de cet état excité, conduit l'ion sur le premier sous niveau Stark de $^4F_{5/2}$ (transition résonante) d'où il redescend vers $^4S_{3/2}$ (ou $^2H_{11/2}$) par l'intermédiaire d'une transition non radiative. L'émission verte se fait alors à partir de $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$, vers $^4I_{15/2}$.

Ce mécanisme de l'absorption de deux photons est "confirmé" par l'étude de la variation de l'intensité de l'émission verte de la raie 18140 cm^{-1} en fonction de la puissance excitatrice en coordonnées logarithmiques. Théoriquement, cette variation donne une droite de pente égale à deux. Expérimentalement, nous trouvons une variation linéaire dont la pente est égale à 1.70, valeur inférieure à la valeur théorique, mais qui reste acceptable vu les erreurs dues à la mesure (figure C-12).

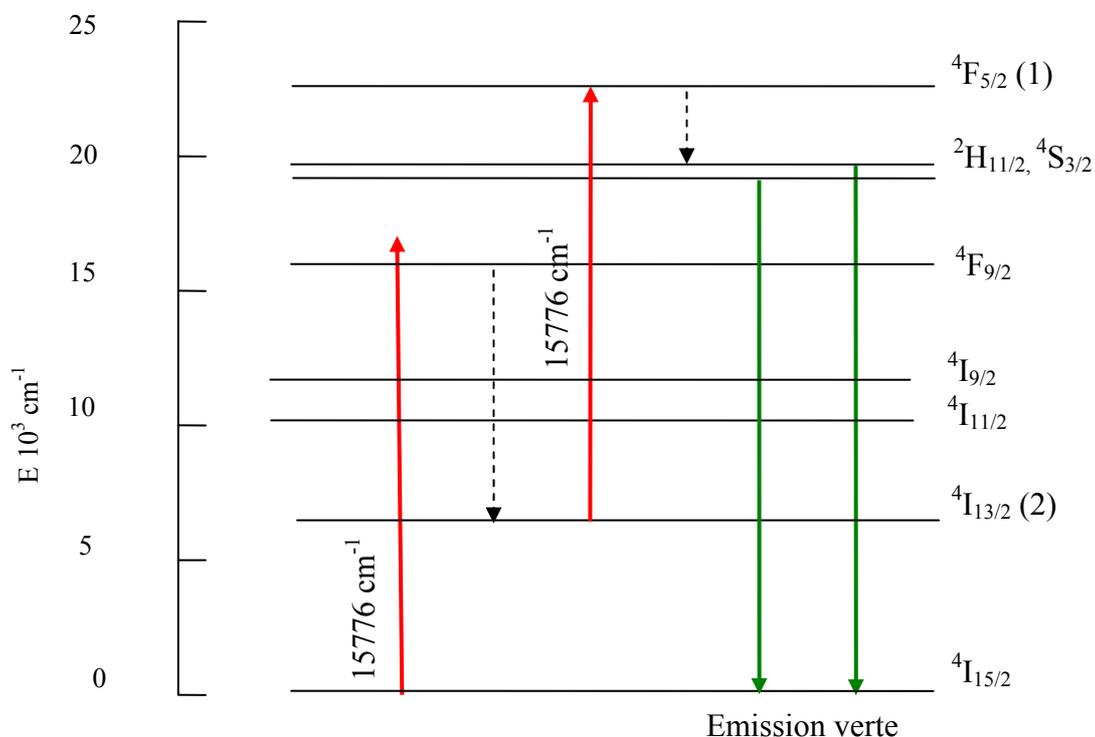


Figure C-10 : Mécanisme de la conversion rouge-vert dans $CaF_2 : (Er\ 0,01\% \text{ at.})$

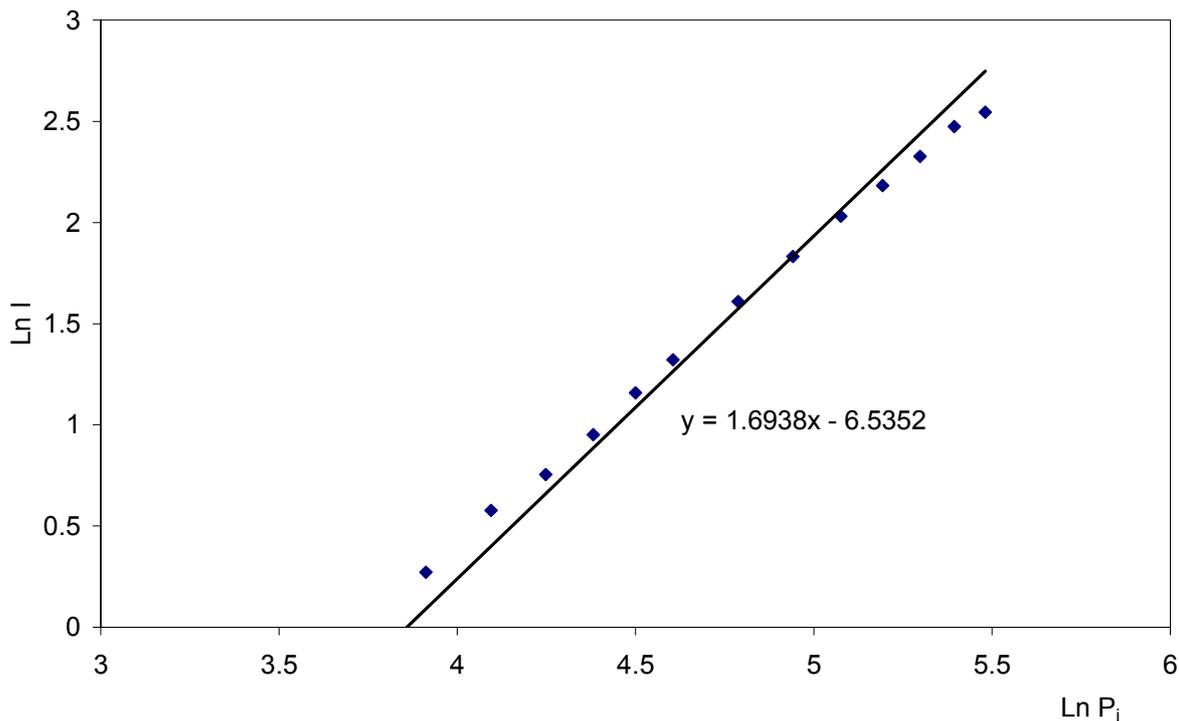


Figure C-11 : Etude de l'évolution de l'intensité de la raie verte 18140 cm^{-1} en fonction de la puissance incidente (excitatrice 15776 cm^{-1})

d- L'émission bleue (77K) :

L'émission bleue est obtenue par le mécanisme de l'absorption successive de trois photons, avec la troisième étape qui part du niveau émetteur de l'émission verte $^4S_{3/2}$. C'est pourquoi, nous nous intéressons à l'étude de cette émission. Le spectre d'excitation montre que la fluorescence bleue est la plus intense quand on utilise l'excitatrice de nombre d'onde 15696 cm^{-1} (figures C-4 & C-5).

Sur le spectre d'émission (figure C-12), on trouve plusieurs raies fines dont la plus intense se situe à 21345 cm^{-1} qui correspond à la transition $^2P_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(2)$. Les pics situés à 21496 cm^{-1} , 21269 cm^{-1} , 21231 cm^{-1} correspondent respectivement aux transitions : $^2P_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{11/2}(1)$; $^2P_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(3)$; $^2P_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{11/2}(6)$. Le tableau C-III donne les positions des pics observés ainsi que les transitions entre sous niveaux Stark pour la transition bleue $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.

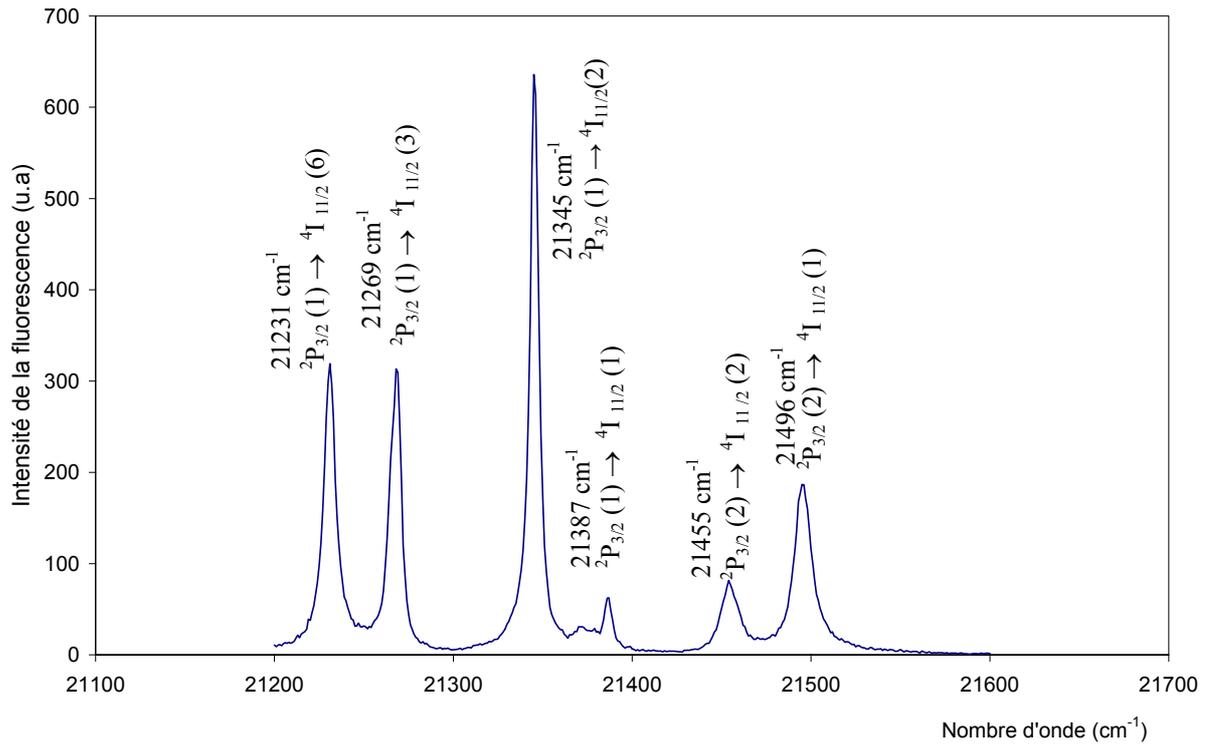


Figure C-12 : spectre d'émission bleu de $CaF_2 : Er$ (0,01% at.) à 77 K
excitatrice 15696 cm^{-1} , $P=200\text{ mW}$

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | Transitions entre sous niveaux Stark |
|--------------------------------|---|
| 21231 | (1) \rightarrow (6) |
| 21269 | (1) \rightarrow (3) |
| 21345 | (1) \rightarrow (2) |
| 21387 | (1) \rightarrow (1) |
| 21455 | (2) \rightarrow (2) |
| 21496 | (2) \rightarrow (1) |

Tableau C-III : Transition ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$

f- Schéma du mécanisme de la conversion rouge-bleu :

La figure C-13 montre le mécanisme de conversion rouge-bleu dans CaF_2 : (Er 0,01% at.). L'émission bleue est obtenue suite à l'absorption de trois photons : la première absorption fait passer l'ion de $^4I_{15/2}$ à $^4F_{9/2}$ (absorption non résonante). L'ion retombe sur $^4I_{13/2}$ par relaxation non radiative ; une seconde absorption le fait passer au niveau $^4F_{5/2}$ d'où il redescend vers $^4S_{3/2}$. Une troisième absorption à partir de ce niveau le fait passer vers $^4G_{7/2}$. Par émission non radiative, l'ion tombe sur le niveau $^2P_{3/2}$. L'émission bleue se fait à partir de ce niveau vers le niveau $^4I_{11/2}$.

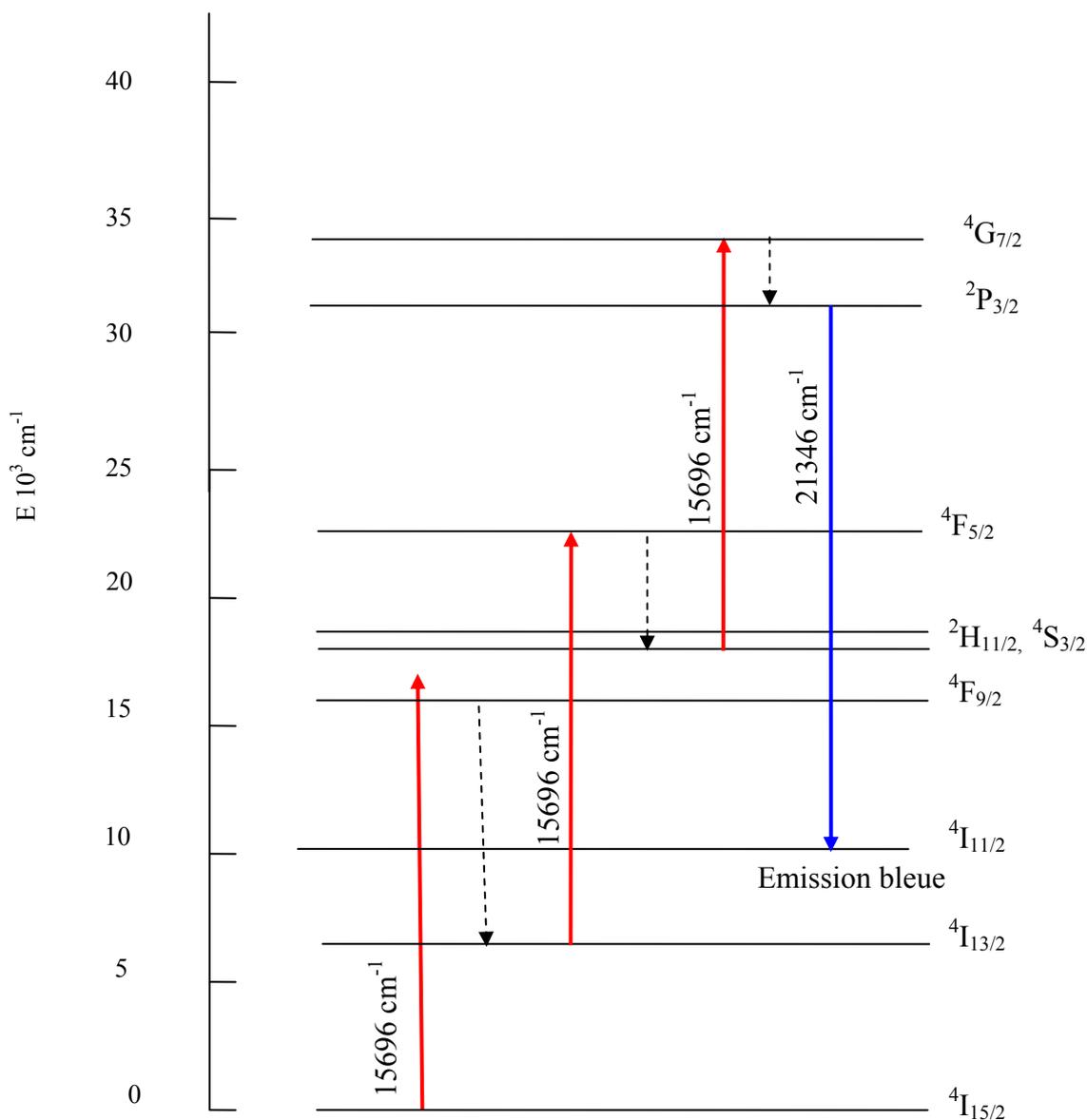


Figure C-13 : Mécanisme de la conversion rouge-bleu

III-C-2-4 Analyse des spectres de fluorescence et d'excitation : détermination des sous niveaux Stark de l'ion Er³⁺ dans CaF₂ : Er (0,01% at.) :

Les positions des niveaux Stark pour la matrice CaF₂ ont été répertoriées depuis longtemps [7]. Mais l'évaluation de la température au sein de ce matériau nous oblige à effectuer une étude spectroscopique afin de déterminer surtout les niveaux responsables de l'émission verte ⁴S_{3/2} et ²H_{11/2}. Le positionnement de ces deux multiplets nécessite la connaissance des sous niveaux d'autres multiplets ; c'est pourquoi nous donnons dans ce qui suit la structure énergétique de certains sous niveaux Stark des différents multiplets, déduite de nos mesures ainsi que la procédure entreprise pour les déterminer.

Nous savons que les niveaux des ions de terres rares sont peu perturbés par le champ cristallin : la levée de la dégénérescence n'est que partielle et le nombre des sous niveaux Stark reste limité. Le nombre quantique J et la symétrie ponctuelle du site sont les deux paramètres qui déterminent le nombre des sous niveaux Stark. La comparaison entre les écarts énergétiques des niveaux de l'ion libre et les longueurs d'onde des différents groupes de fluorescence anti-Stokes permet d'attribuer :

- la fluorescence verte à la transition ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}
- la fluorescence bleue à la transition ²P_{3/2} → ⁴I_{11/2}.

Les autres sous niveaux Stark peuvent être déterminés pour une grande partie d'entre eux, par recoupement à partir des spectres de fluorescence ainsi que des spectres d'excitation.

- Le spectre de l'émission verte à 100 K a permis de déterminer :
 - les deux sous niveaux Stark du multiplet ⁴S_{3/2} (E₁=18544, E₂=18628 cm⁻¹)
 - sept sur huit sous niveaux Stark de ⁴I_{15/2} (Z₁=0 ; Z₂=22 ; Z₃=33.5 ; Z₄=231 ; Z₅=404 ; Z₆=437 ; Z₇=451 cm⁻¹).
- Quant au spectre de l'émission verte à température ambiante, il a permis de déterminer deux sous niveaux Stark de ²H_{11/2} (F₁=19274 ; F₂=19285 cm⁻¹).
- A partir du spectre d'excitation de l'émission verte à 100 K, nous avons déterminé les sous niveaux Stark de ⁴I_{13/2} et de ⁴F_{5/2}. Pour positionner les niveaux du multiplet ⁴I_{13/2}, nous supposons que le premier sous niveaux Stark se situe à 6574 cm⁻¹ [14], ensuite nous déduisons les autres niveaux (Y₁=6574 ; Y₂=6603 ; Y₃=6696 cm⁻¹). Nous déduisons aussi la structure énergétique de ⁴F_{5/2} (H₁=22379 ; H₂=22392 ; H₃=22440 cm⁻¹).

| Multiplets | Label | Freeth et al | Ce travail |
|--------------------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Energie observée (cm ⁻¹) | Energie observée (cm ⁻¹) |
| ⁴ I _{15/2} | Z ₁ | 0 | 0 |
| | Z ₂ | 21.1 | 22 |
| | Z ₃ | 33.1 | 33.5 |
| | Z ₄ | 231.5 | 231 |
| | Z ₅ | 404.6 | 404 |
| | Z ₆ | 436.0 | 437 |
| | Z ₇ | 452.2 | 451 |
| | Z ₈ | 563.0 | |
| ⁴ I _{13/2} | Y ₁ | 6574.1 | 6574 |
| | Y ₂ | 6603.5 | 6603 |
| | Y ₃ | 6699.0 | 6696 |
| | Y ₄ | 6816.9 | |
| | Y ₅ | | |
| | Y ₆ | 6842.7 | |
| | Y ₇ | 6878.7 | |
| ⁴ I _{11/2} | A ₁ | 10291.5 | 10291 |
| | A ₂ | 10333.1 | 10333 |
| | A ₃ | 10409.7 | 10410 |
| | A ₄ | 10415.9 | |
| | A ₅ | | |
| | A ₆ | | 10448 |
| ⁴ I _{9/2} | B ₁ | | |
| | B ₂ | | |
| | B ₃ | | |
| | B ₄ | | |
| | B ₄ | | |
| ⁴ F _{9/2} | D ₁ | 15396.2 | 15397 |
| | D ₂ | 15424.5 | 15423 |
| | D ₃ | 15494.7 | 15493 |
| | | | |
| | D ₄ | 15563.2 | |
| | D ₅ | 15585.4 | |
| ⁴ S _{3/2} | E ₁ | 18544.3 | 18544 |
| | E ₂ | 18628.6 | 18628 |
| ² H _{11/2} | F ₁ | 19272.0 | 19274 |
| | F ₂ | 19287.2 | 19285 |
| | F ₃ | 19302.3 | |
| | F ₄ | | |
| | F ₅ | 19457.2 | |
| | F ₆ | 19486.0 | |
| ⁴ F _{5/2} | H ₁ | 22380.7 | 22379 |
| | H ₂ | 22394.6 | 22392 |
| | H ₃ | 22442.9 | 22440 |
| ² P _{3/2} | G ₁ | | 31678 |
| | G ₂ | | 31788 |

Tableau C-IV : Energies des multiplets du site C_{4v}
dans CaF₂ : Er

- Les sous niveaux Stark de $^4F_{9/2}$ ont été déterminés par Olivier Piètrement [17] : ($D_1=15397$; $D_2=15423$; $D_3=15493$ cm⁻¹).
- Le spectre de l'émission bleue a permis de déterminer trois sous niveaux de $^4I_{11/2}$ et les deux sous niveaux de $^2P_{3/2}$ en supposant que le premier sous niveau de $^4I_{11/2}$ est situé à 10291 cm⁻¹ [14] : ($A_2=10333$; $A_3=10410$; $A_6=10448$ cm⁻¹) et ($G_1=31678$ cm⁻¹ ; $G_2=31788$ cm⁻¹).

Les résultats de ces mesures ainsi que la comparaison avec les travaux de Freeth et al [14] sont regroupés dans le tableau C-IV. Nous remarquons que nos mesures sont en accord avec ceux trouvés par ces auteurs.

Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude spectroscopique des ions erbium dans les fluorures Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er(4% at.) ; Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er(4% at.), Yb(6% at.) et CaF₂ : Er(x% at.) avec x=0.01 ; 0.3 ; 6 et 9. Cette étude a été entreprise dans le but de déterminer les niveaux d'énergie responsables de l'émission verte $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ pour les utiliser dans la technique du RIF au chapitre suivant.

Pour le premier cristal, l'analyse des spectres d'absorption nous a permis de déterminer le coefficient d'absorption d'après la loi de Beer-Lambert ; cette grandeur sera utilisée dans le chapitre V lors de la modélisation de l'échauffement à l'aide du logiciel Systus. Les spectres d'émission ont été obtenus en excitant les ions erbium sur la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ autour de 652 nm en utilisant un laser accordable. L'émission verte est obtenue grâce au mécanisme de transfert d'énergie entre les ions erbium. A partir de ces spectres ainsi que des spectres d'excitation, nous avons déterminé les composantes Stark de plusieurs niveaux. L'étude du second cristal a été réalisée en excitant les ions ytterbium sur la transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ autour de 974 nm à l'aide d'une diode laser. L'émission verte est dans ce cas produite par le mécanisme de transfert d'énergie entre les ions Yb³⁺ et Er³⁺. Quant à CaF₂, notre objectif était de l'étudier pour toutes les concentrations citées ci-dessus. En raison de la complexité des spectres pour les concentrations élevées, seul le cristal faiblement dopé a été étudié. L'émission verte a été obtenue en excitant les ions erbium autour de 634 nm en utilisant un laser à colorant ; elle est obtenue grâce au mécanisme d'absorptions successives. L'analyse des spectres d'excitation et d'émission nous a permis de déterminer les composantes Stark de plusieurs niveaux.

La technique du RIF utilise le rapport des intensités provenant des deux niveaux $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$, c'est pourquoi il est impératif de les connaître avec précision.

REFERENCES

- [1] J.P. Jouart and G. Mary, *Upconversion in Er³⁺-Doped Fluorite Type crystals pumped by 1,5 μ m tunable diode laser*, Journal of luminescence., **46** (1990) 39
- [2] H. Berthou and C. K. Jörgensen, *Optical fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence*, Opt. Lett., **15** (1990) 1100.
- [3] F.E. Auzel, *Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer*, Proc. IEEE., **61**, (1973) 758
- [4] M.P. Hehlen, N.J. Cockroft, and T.R. Gosnell, *Spectroscopic properties of Er³⁺-and Yb³⁺-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses*, Phys. Rev., **B56**, (1997) 9302
- [5] J.F. Philips, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heiderpriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, *Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺:Yb³⁺-doped fluoride phosphate glasses*, Appl. Phys., **B72**, (2001) 399
- [6] C. Li, *Spectroscopie, Dynamique de fluorescence et potentialité laser des cristaux: Y₂SiO₅: Er³⁺, Y₂SiO₅, Er³⁺ et Y₂SiO₅: Tm³⁺*, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard- Lyon I (France) (1992)
- [7] A.A. Kaminskii, *Crystalline lasers: Physical processes and operating schemes*. Livre: (CRC Press, Boca Raton), 1996
- [8] E.A. Krivandina, A.A. Bystrova, B.P. Sobolev, A.F. Konstantinova, I.T. Ulukhanov, T.M. Glushkova, D.F. Kiselev, M.M. Firsova, A.P. Shtyrkova, *Growth and certain properties of Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} (R=Y, Dy-Lu ; x=0.1 and 0.15) single crystals with the fluorite structure*, Sov. Phys. Crystallogr., **37** (1992) 825
- [9] M.J. Weber, *Laser and maser*. Handbook of laser science and technology, (1982)
- [10] J.P. Jouart, and E.W.J. Oomen, *Upconversion in Er³⁺-doped fluorite-type crystals excited at 800 nm*, Physica Status Solidi (b)., **172** (1992) 461
- [11] W. Hayes, *Crystal's with fluorite structure*, Clarendon Press Oxford (1974)
- [12] A. Kaminskii, *Laser crystals*. Springer series in optical sciences (ed. D.L. Mac Adam), (1981)
- [13] D.R. Tallant, and J.C. Wright, *Selective laser excitation of charge compensated sites in CaF₂: Er³⁺*, The Journal of Chemical Physics., **63**, (1975) 2074
- [14] C.A. Freeth, G.D. Jones, and R.W.G. Syme, *The transverse Zeeman effect in calcium fluoride crystals containing erbium*, J. Phys. C Solid State Physic., **15** (1982) 5667
- [15] C.W. Rector, B.C. Pandey, and H.W. Moos, *Electron paramagnetic resonance and optical Zeeman spectra of type II CaF₂: Er³⁺*, J. Chem. Phys., **45** (1966) 171

[16] A.I. Smirnov, *Crystal-field parameters of tetragonal Er^{3+} in CaF_2* , Soviet Physics Solid State., Vol 12, n°3 (1970) 590-593.

[17] O. Piètrement, Rapport D.E.A, Université de Reims, Reims (France) 1996

**CHAPITRE IV : APPLICATION DE LA TECHNIQUE DU RIF
DANS LES MONOCRISTAUX**

| | |
|--|-----|
| IV-1 Introduction..... | 102 |
| IV -2 Application de la technique du RIF pour le calcul de la température..... | 103 |
| IV-3 Mesure de la température..... | 105 |
| IV-3-1 Cristal $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er (4\% \text{ at.})$ | 105 |
| IV-3-1-1 Etude réalisée à l'aide du monochromateur Coderg..... | 105 |
| IV-3-1-2 Etude réalisée à l'aide du monochromateur Jobin-Yvon..... | 111 |
| A- Etude statique..... | 112 |
| 1- Face d'entrée du cristal..... | 112 |
| 2- Face de sortie du cristal..... | 114 |
| 3- Milieu du cristal..... | 115 |
| 4- Comparaison de l'échauffement en fonction de la position de l'émission du cristal..... | 116 |
| B- Etude dynamique..... | 119 |
| 1- Face d'entrée..... | 119 |
| 2- Face de sortie..... | 119 |
| 3- Milieu du cristal..... | 120 |
| 4- Comparaison de l'échauffement en fonction de la position de l'émission du cristal..... | 120 |
| IV-3-1-3 Comparaison des températures mesurées par le monochromateur Coderg et le monochromateur Jobin-Yvon..... | 122 |
| IV-3-2 Cristal $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er (4\% \text{ at.}), Yb (6\% \text{ at.})$ | 124 |
| IV-3-2-1 Etude réalisée à l'aide du laser à colorant | 124 |
| IV-3-2-2 Etude réalisée à l'aide de la diode laser | 127 |
| IV-3-3 Cristal $CaF_2 : Er (0,01\% \text{ at.})$ | 128 |
| IV-3-3-1 Introduction..... | 128 |
| IV-3-3-2 Evaluation de la température dans $CaF_2 : Er (0,3\% \text{ at.})$ | 129 |
| IV-3-3-3 Thermalisation des niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'ion erbium | 130 |
| IV-4 Mesure de la température à l'aide d'un thermocouple..... | 131 |
| IV-5 Comparaison entre la technique de mesure de la température par thermocouple et celle utilisant les raies vertes | 135 |
| IV-6 Mesure de l'échauffement à l'aide de la caméra infrarouge..... | 135 |
| Conclusion du chapitre IV..... | 138 |
| Références..... | 140 |

IV-1 Introduction :

Les ions Er^{3+} excités autour de 652 nm sur la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ se comportent comme sources de chaleur puisqu'un certain pourcentage de la puissance absorbée se transforme en chaleur dans les cristaux étudiés d'un mm d'épaisseur. Ces mêmes ions excités sur une autre transition (par exemple ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$) peuvent être utilisés comme capteur de température. L'idée proposée dans la suite de ce travail consiste à utiliser la technique du RIF et la luminescence verte provenant des deux niveaux thermalisés ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ pour évaluer l'échauffement dû à l'excitation laser dans le cristal. L'application de la technique du RIF est soumise à dix conditions énumérées dans la référence [1]. Nous rappelons en résumé l'essentiel de ces conditions :

- 1- Disponibilité du matériau avec un coût raisonnable.
- 2- Facilité d'excitation de la fluorescence.
- 3- Plage de la température obtenue.
- 4- Couplage thermique des niveaux utilisés ($\Delta E < 2000 \text{ cm}^{-1}$).
- 5- Les niveaux couplés doivent être espacés avec une énergie ΔE supérieure à 200 cm^{-1} .
- 6- L'énergie entre les niveaux thermalisés et le niveau situé juste en dessous doit être supérieur ou égale 3000 cm^{-1} .
- 7- Les transitions partant des deux niveaux couplés doivent être situées entre 6000 et 25000 cm^{-1} .
- 8- Disponibilité des sources d'excitation.
- 9- Le rapport des intensités doit être une fonction intrinsèque de la température.

Les cristaux utilisés dans cette étude remplissent les recommandations citées ci-dessus, nous donnons quelques explications :

- Condition 1 : les fluorures mixtes de Cadmium et de Strontium dopés Erbium et codopés Erbium, Ytterbium ont été facilement synthétisés dans notre laboratoire ; les produits de base ne sont pas trop onéreux. Il en est de même pour la fluorine CaF_2 .
- Condition 2 : pour obtenir facilement la fluorescence verte de l'ion Er^{3+} , nous excitons le cristal sur la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ autour de la longueur d'onde 651 nm provenant d'un laser accordable à colorant.
- Condition 3 : nous obtenons une élévation de température de l'ordre de 200°C pour une puissance de 500 mW. Cette plage de température est suffisante pour fabriquer un capteur utilisé dans des applications qui ne nécessitent pas une augmentation importante de la température.

- Condition 4 et 5 : le gap entre les deux niveaux thermalisés doit vérifier la double inégalité : $200 \text{ cm}^{-1} < \Delta E < 2000 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cas de notre cristal, il est égal à 750 cm^{-1} lorsqu'on considère le couple de raies $(19128, 18200) \text{ cm}^{-1}$ et égal à 630 cm^{-1} pour le couple $(19128, 18500) \text{ cm}^{-1}$.
- Condition 6 : cette condition est aussi vérifiée. En effet, l'écart énergétique entre les niveaux couplés ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$) et le niveau situé juste en dessous ($^4\text{F}_{9/2}$) est de l'ordre de 3000 cm^{-1} .
- Condition 7 : la fluorescence verte se situe dans l'intervalle $17500 - 19500 \text{ cm}^{-1}$: cette plage est facilement détectable avec un photomultiplicateur.
- Condition 8 : grâce aux mécanismes d'up-conversion [2], il n'est pas nécessaire d'exciter un niveau élevé pour obtenir sa fluorescence. En effet la luminescence verte, provenant des deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, est obtenue par le mécanisme de transfert d'énergie (cf. chapitre III) en excitant les ions Er^{3+} sur la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$. La source d'excitation est un laser accordable à colorant dont le domaine spectral s'étend de 630 à 660 nm environ. Cette source est disponible mais ce qui renchérit son prix c'est le pompage qui s'effectue à l'aide d'un laser continu à argon.
- Condition 9 : cette condition est vérifiée par les deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ qui fluorescent autour de 520 et 550 nm respectivement. Comme ces deux niveaux sont thermalisés, le niveau $^2\text{H}_{11/2}$ peut être peuplé par agitation thermique à partir du niveau $^4\text{S}_{3/2}$. La température (en degrés kelvin) peut être exprimée à partir du rapport R des deux intensités de fluorescence des deux multiplets $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ (équations 1).

IV-2 Application de la technique du RIF pour le calcul de la température :

L'étude spectroscopique de l'ion Er^{3+} dans les fluorures examinés (cf. chapitre III) a montré que l'émission verte s'effectue entre les deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ et le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$:

$$19128 \text{ cm}^{-1} (522.8 \text{ nm}) : ^2\text{H}_{11/2} (1) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} (1)$$

$$18500 \text{ cm}^{-1} (540.9 \text{ nm}) : ^4\text{S}_{3/2} (2) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} (1)$$

$$18200 \text{ cm}^{-1} (549.3 \text{ nm}) : ^4\text{S}_{3/2} (1) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} (4)$$

L'évaluation de l'échauffement au sein des cristaux étudiés est effectuée en utilisant cette technique RIF selon laquelle le rapport des intensités s'écrit:

$$\frac{I(^2\text{H}_{11/2})}{I(^4\text{S}_{3/2})} = \frac{I_2}{I_1} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

ΔE : est l'énergie qui sépare les deux niveaux Stark $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$

k : est la constante de Boltzmann, elle est égale à $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ($8,6178 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ou $0,6951 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : est la température exprimée en Kelvin.

C : est une constante qui dépend théoriquement du rapport entre les fréquences, sections efficaces d'émission et dégénérescences respectives des deux niveaux d'énergie. Expérimentalement, nous l'avons déterminé à partir des conditions initiales en supposant qu'une puissance de 10 mW ne provoque pas d'élévation de la température dans le cristal.

Nous choisissons d'évaluer la température du cristal à partir de deux couples de raies liées thermiquement, simultanément:

- le premier couple est constitué du premier sous niveau Stark $^2H_{11/2}(1)$ et du premier sous niveau Stark $^4S_{3/2}(1)$.

- le second est formé toujours du premier sous niveau Stark $^2H_{11/2}(1)$ et du deuxième sous niveau Stark $^4S_{3/2}(2)$.

Ce choix permet d'avoir une confirmation sur la mesure de la température.

L'équation (1) s'écrit pour le couple [$^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(1)$] :

$$\frac{I(^2H_{11/2}(1))}{I(^4S_{3/2}(1))} = \frac{I_2}{I_1} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1-a) \quad \text{où } \Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$$

Pour le couple [$^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(2)$], elle s'écrit :

$$\frac{I(^2H_{11/2}(1))}{I(^4S_{3/2}(2))} = \frac{I_2}{I'_1} = C' \exp\left(-\frac{\Delta E'}{kT}\right) \quad (1-b) \quad \text{où } \Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$$

La température (T et T') au sein du cristal peut être calculée à partir des formules suivantes déduites des équations (1-a et 1-b):

$$T = \frac{\Delta E/k}{\ln C + \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)} \quad (2)$$

$$T' = \frac{\Delta E' / k}{\ln C' + \ln\left(\frac{I_1'}{I_2}\right)} \quad (3)$$

T : est la température calculée à partir du couple [$^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(1)$].

T' : est la température calculée à partir du couple [$^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(2)$].

Le calcul de la température repose sur la mesure de l'émission verte. Pour le cristal monodopé $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er$ (4% at.), nous avons détecté cette émission en utilisant deux monochromateurs : le premier, à fentes horizontales, est un monochromateur à trois réseaux de marque Coderg. Le second, à fentes verticales, est de marque Jobin-Yvon (chapitre II). Quant aux deux autres cristaux $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er$ (4% at.), Yb (6% at.) et $CaF_2 : Er$ (x% at.), nous avons utilisé uniquement le monochromateur Jobin-Yvon.

IV-3 Mesure de la température :

IV-3-1 Cristal $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er$ (4% at.):

IV-3-1-1 Etude réalisée à l'aide du monochromateur Coderg:

Le monochromateur Coderg possède des fentes parallèles au faisceau laser qui traverse le cristal. Une lentille forme l'image de ce faisceau luminescent sur la fente d'entrée du monochromateur. C'est pourquoi la température mesurée est la température moyenne à l'intérieur du faisceau laser dans le cristal.

a- Etude statique :

Cette étude consiste à calculer la température en utilisant le spectre de l'émission verte. En faisant varier la puissance du faisceau excitateur, nous mesurons les intensités des trois raies : 18200 cm^{-1} (I_1), 18500 cm^{-1} (I_1') 19128 cm^{-1} (I_2). Quand on passe d'une puissance à la suivante, le cristal doit être ramené à la température ambiante. C'est pourquoi nous coupons le faisceau excitateur à l'aide d'une plaque métallique pendant environ une minute (des études effectuées sur les cristaux ont montré que le temps de refroidissement correspond à cette durée (cf § IV-3-1-2)).

La température a été calculée en prenant le rapport des intensités de deux couples de raies [$^2\text{H}_{11/2}$ (1), $^4\text{S}_{3/2}$ (1)] et [$^2\text{H}_{11/2}$ (1), $^4\text{S}_{3/2}$ (2)]. Le choix de deux couples nous permet d’avoir deux mesures simultanément d’où une confirmation sur la mesure de la température.

Les deux figures A-1 et A-2 montrent l’élévation de la température pour les deux couples de raies en fonction de la puissance incidente, le faisceau excitateur étant focalisé sur le cristal successivement avec deux lentilles de distance focale 5 et 20 cm. $\Delta T = T - T_{\text{ambiante}}$, $\Delta T' = T' - T_{\text{ambiante}}$. Les variations de ΔT et $\Delta T'$ en fonction de la puissance incidente sont linéaires. On remarque que l’échauffement est presque inexistant pour les valeurs de la puissance excitatrice inférieure à 20 mW, puis il augmente avec la puissance jusqu’à atteindre une valeur de 160°C pour ΔT et 170°C pour $\Delta T'$ pour une puissance de 450 mW. La comparaison de ΔT et $\Delta T'$ montre que pour des puissances comprises entre 0 et 300 mW, les deux couples de raies [$^2\text{H}_{11/2}$ (1), $^4\text{S}_{3/2}$ (1)] et [$^2\text{H}_{11/2}$ (1), $^4\text{S}_{3/2}$ (2)] donnent lieu à des températures très proches. Lorsque la puissance dépasse la valeur de 300 mW, on note l’établissement d’un écart entre ΔT et $\Delta T'$ (avec $\Delta T' > \Delta T$) qui augmente avec la puissance et atteint généralement une dizaine de degrés à 450 mW. Cet écart pourrait être dû, compte tenu des sous-niveaux d’arrivée, à des effets de réabsorption de l’émission verte plus prononcés à 18500 cm^{-1} qu’à 18200 cm^{-1} , d’où des risques d’erreurs de plus en plus importants pour $\Delta T'$ à mesure que la puissance augmente.

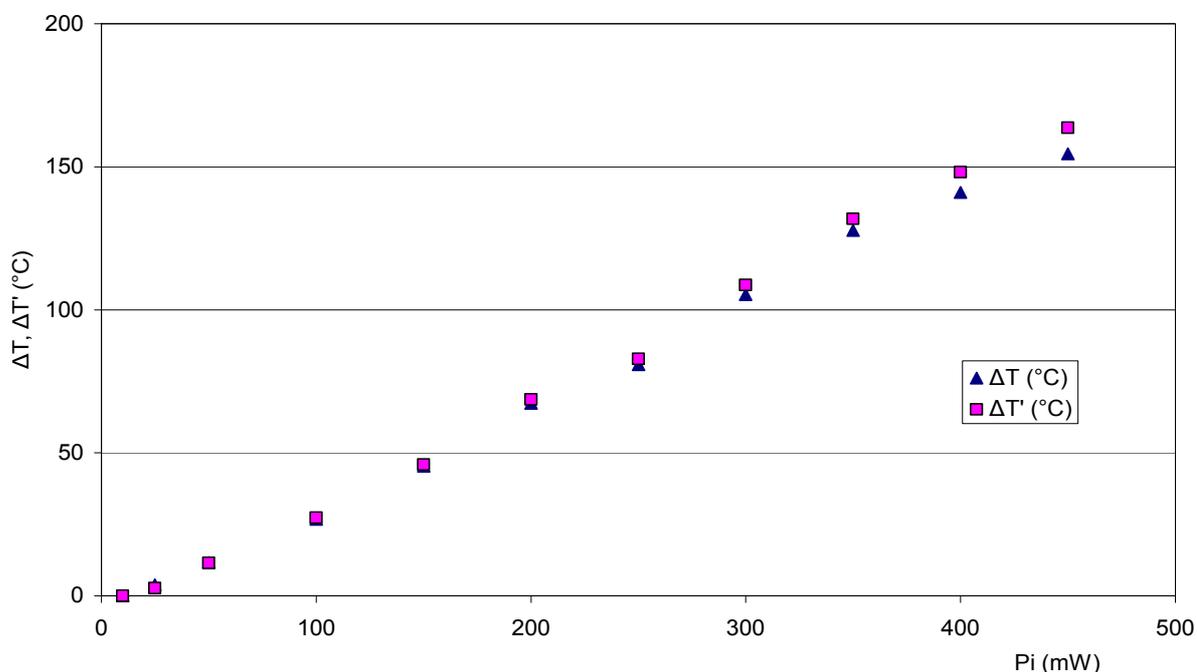


Figure A-1 : Variation de la température en fonction de la puissance incidente (Focale 20 cm)

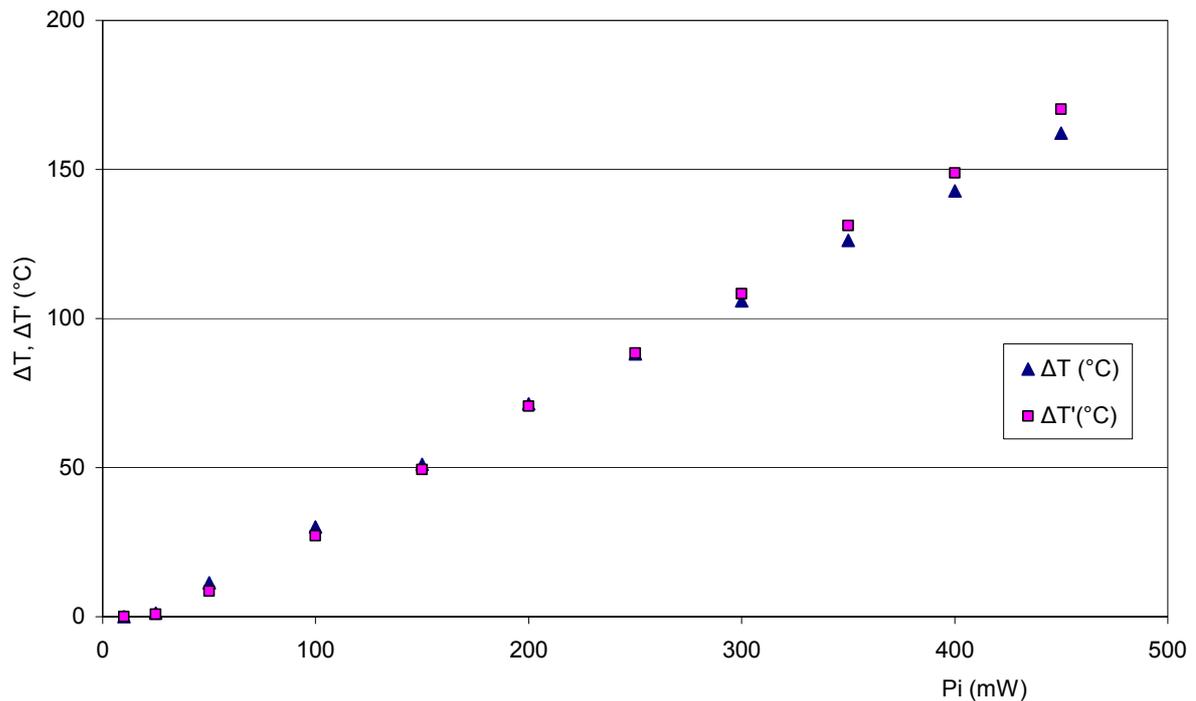


Figure A-2 : Variation de la température en fonction de la puissance incidente (Focale 5 cm)

Comparaison de l'échauffement obtenu avec deux lentilles de focalisation 5 et 20 cm:

Il est nécessaire de focaliser le faisceau incident sur le cristal pour effectuer des spectres d'émission à partir desquels nous calculons la température. C'est pourquoi nous utilisons deux lentilles de focale 5 et 20 cm pour réaliser cette focalisation. Sur les figures 3-a et 3-b nous avons représenté la variation de la température ΔT et $\Delta T'$ respectivement en fonction de la distance focale. Pour des puissances inférieures ou égales à 50 mW on obtient des températures similaires et au-delà de cette puissance nous remarquons qu'avec la lentille de focale 5 cm, qui focalise mieux le faisceau, les températures obtenues sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la lentille de focale 20 cm. En comparant les deux figures de variation de ΔT (A-3-a) et $\Delta T'$ (A-3-b), nous constatons qu'il y a la même évolution en fonction de la distance focale de la lentille utilisée. Dans la suite de notre travail nous avons choisi de mener les études avec la lentille de 20 cm de focale.

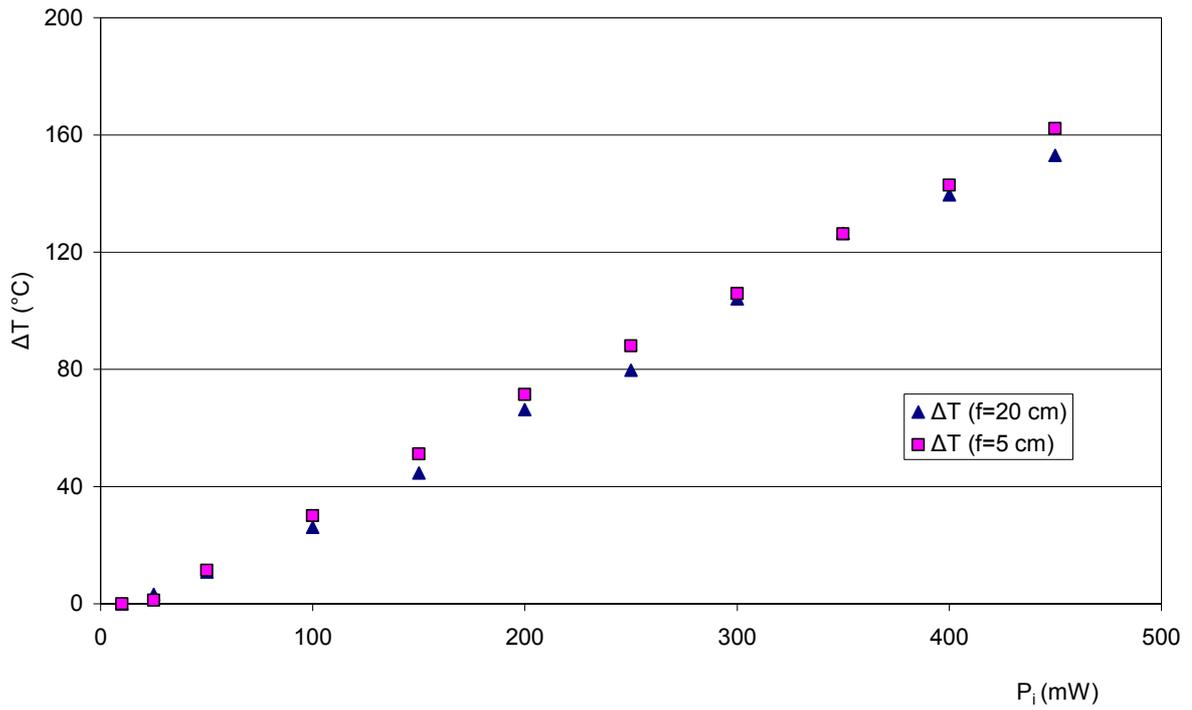


Figure A-3-a : Variation de la température ΔT en fonction de la focale

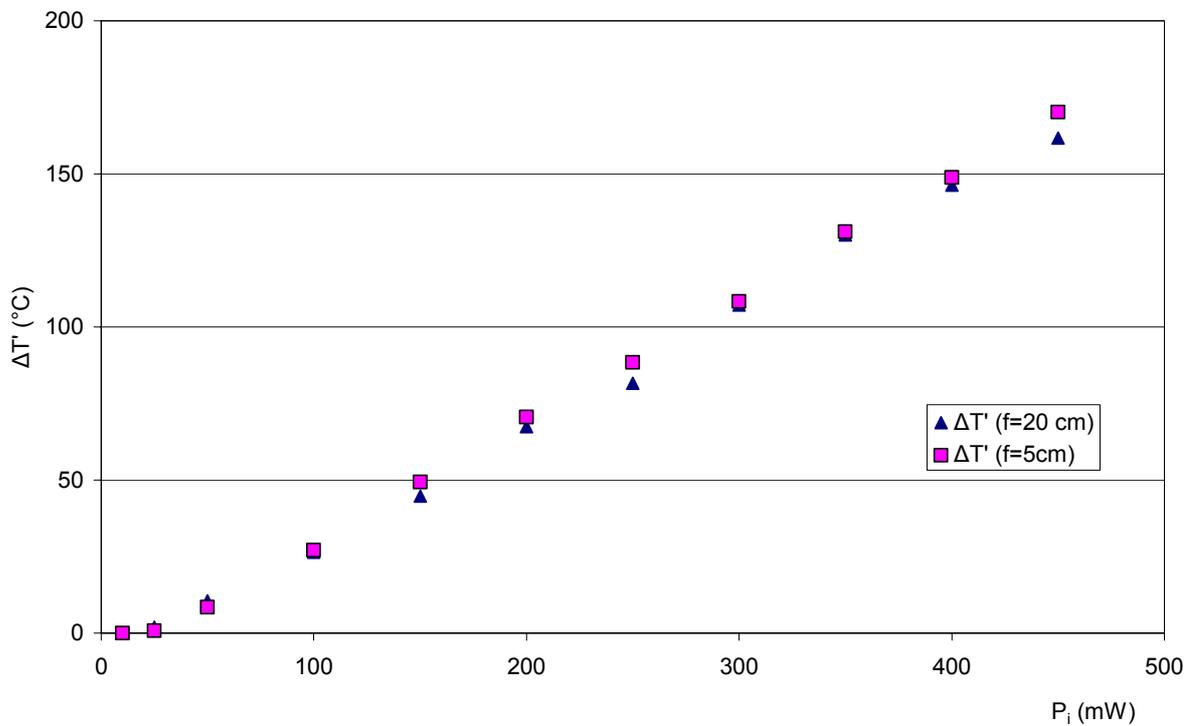


Figure A-3-b : Variation de la température $\Delta T'$ en fonction de la focale.

b- Etude dynamique :

L'étude dynamique consiste à étudier la variation de l'intensité de l'émission verte en fonction du temps. Pour chaque raie et pour une puissance donnée, le faisceau laser incident est modulé à l'aide d'une cellule de Pockels. La fréquence de modulation est fixée à 0,01 Hz. Cette fréquence permet au cristal de se refroidir entre deux mesures consécutives. L'analyse du signal fournit par le photomultiplicateur (EMI 9558 QB) est effectuée à l'aide d'un oscilloscope à mémoire numérique (Metrix modèle OX 750-2B). Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, le programme d'acquisition permet l'accumulation des données numériques ; une moyenne est effectuée à la fin de la mesure.

Cette étude a été menée sur le cristal codopé $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er (4% at.), Yb (6% at.) d'épaisseur 2mm. Les figures A-4(a), A-4(b) et A-4(c) montrent la variation de l'intensité des trois raies vertes : 18500 cm^{-1} (540.9 nm), 18200 cm^{-1} (549.3 nm) et raie 19128 cm^{-1} (522.8 nm) en fonction du temps, pour une puissance de 350 mW. La figure A-4(b) montre que l'intensité de la raie 18200 cm^{-1} (549.3 nm) à l'instant initial ($t=0$) est maximale puis subit une diminution assez rapide pour atteindre une valeur constante au bout de 50 secondes environ. En effet, quand on excite le cristal le niveau $^4\text{S}_{3/2}$ se dépeuple au profit des niveaux supérieurs, et en particulier au profit de $^2\text{H}_{11/2}$ et par conséquent l'intensité provenant de ce niveau diminue. Il en est de même pour la deuxième raie qui provient toujours du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ c-à-d la raie 18500 cm^{-1} (540.9 nm) (figure A-4(a)). La comparaison de l'intensité des deux raies montre que la raie 18500 cm^{-1} est plus intense que la raie 18200 cm^{-1} ; ceci s'explique par le fait que la raie 18500 cm^{-1} provient du niveau supérieur du multiplet $^4\text{S}_{3/2}$ et par conséquent celui-ci est plus peuplé à 350 mW. Nous constatons sur la figure A-4(c) que la raie 19128 cm^{-1} (522.8 nm) subit une faible augmentation au cours d'une courte durée, puis le régime permanent est atteint rapidement. Ceci est dû au fait que le niveau $^2\text{H}_{11/2}$ se peuple thermiquement par l'intermédiaire du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ et probablement se dépeuple au profit des niveaux situés au dessus. On s'attendait à ce que l'intensité de cette raie soit plus importante, mais on pense que les ions ont tendance à occuper des niveaux d'énergie plus élevés, c'est pourquoi cette augmentation reste relativement faible (figure A-4(c)).

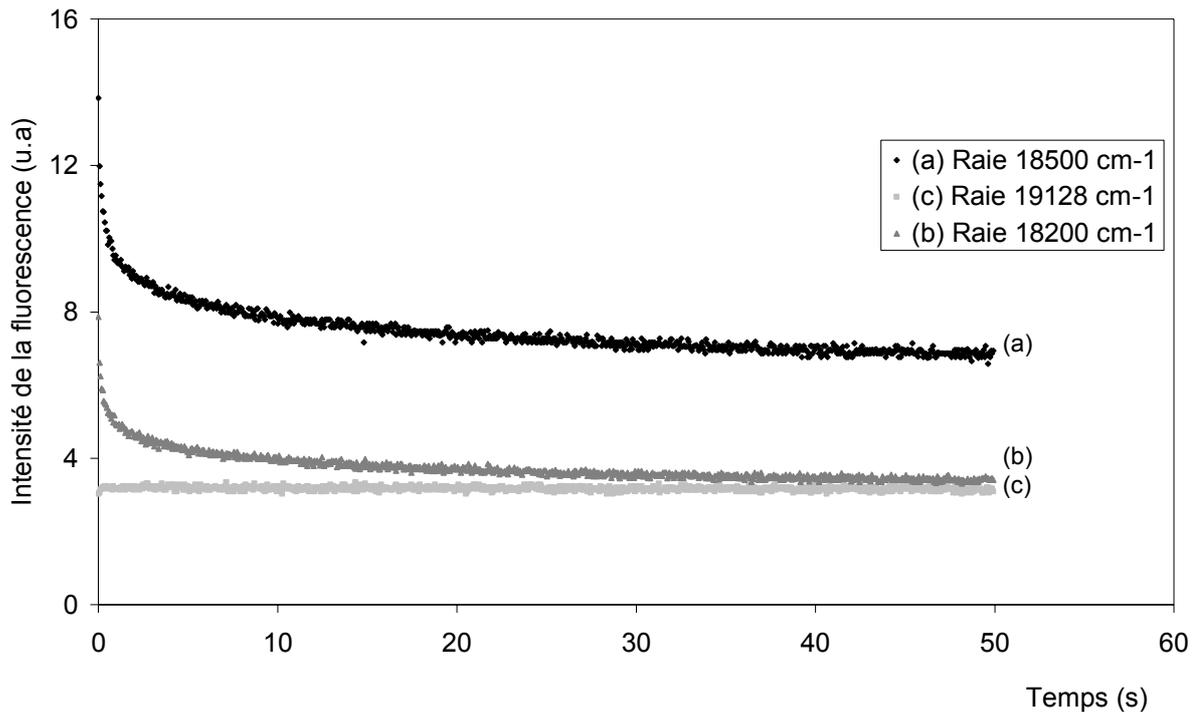


Figure A-4: Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps (P=350 mW) :
(a) raie 18500 cm⁻¹, (b) 18200 cm⁻¹, (c) 19128 cm⁻¹

La variation de la température au cours du temps peut être évaluée à partir de la variation des intensités des trois raies en fonction du temps et en utilisant la technique du RIF. La figure A-5 représente l'évolution de l'échauffement du cristal au cours du temps. A l'instant initial, le cristal est à la température ambiante puis sa température augmente pour atteindre une valeur constante qui est de l'ordre de 130 °C au bout de 50 secondes environ pour une puissance de 350 mW. Cette valeur est en accord avec le résultat obtenu par l'étude statique (Figure A-1).

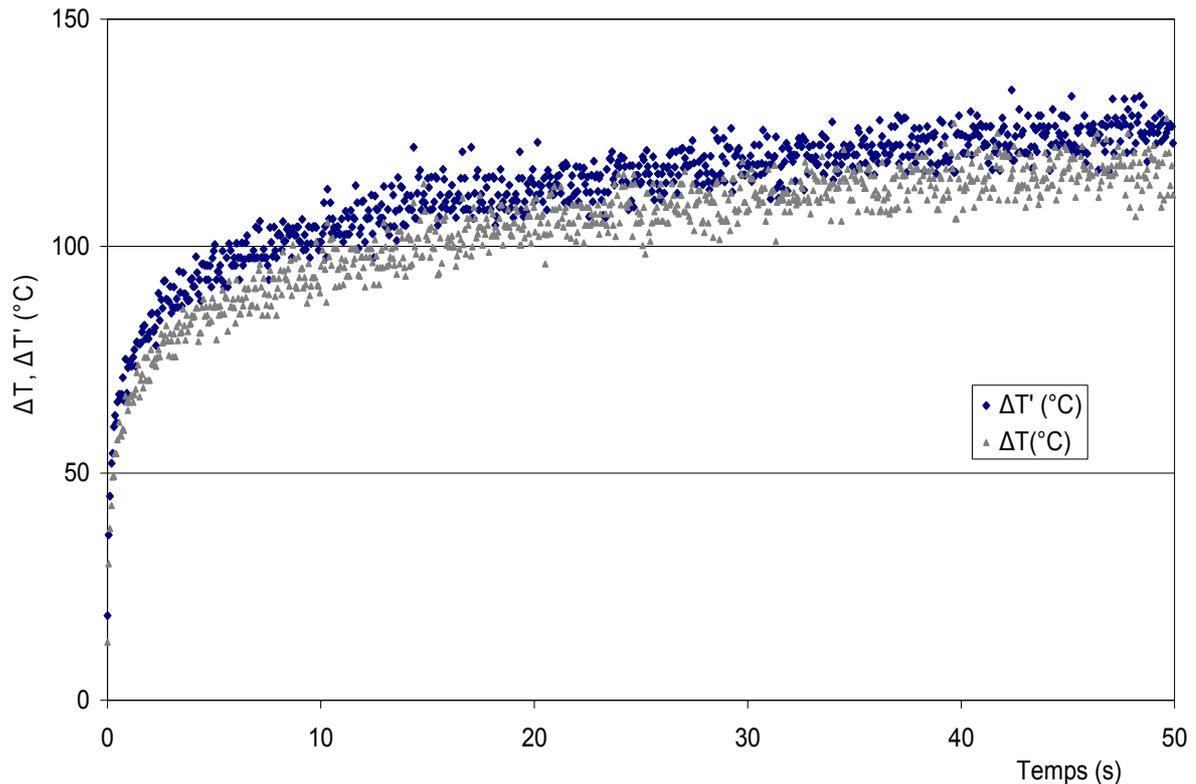


Figure A-5 : Variation de la température en fonction du temps (Excitatrice 15340 cm^{-1} ; Focale 20 cm ; Puissance 350 mW, Fréquence 0,01 Hz ; Fentes $0,4 \text{ cm}^{-1}$)

IV-3-1-2 Eude réalisée à l'aide du monochromateur Jobin-Yvon :

Ce monochromateur possède des fentes verticales qui sont perpendiculaires au faisceau laser traversant le cristal. C'est pourquoi nous pouvons réaliser des études sur plusieurs endroits dans le cristal. Trois positions ont été choisies :

- 1 - la face d'entrée du cristal
- 2 - la face de sortie du cristal
- 3 - le milieu du cristal.

A- Eude statique :

Cette étude repose sur l'enregistrement sur papier des variations de l'intensité des trois raies vertes en fonction du temps pour chaque valeur de la puissance excitatrice. La fluorescence verte est modulée à l'aide d'un échantillonneur mécanique. La fluorescence est recueillie par un

photomultiplicateur. Le signal de sortie est amplifié par un amplificateur à détection synchrone (P.A.R modèle 121) recevant le signal de référence à partir du modulateur. Pour une puissance donnée, nous enregistrons les variations de l'intensité des trois raies séparément en fonction du temps. Entre deux mesures successives, le faisceau incident est coupé manuellement à l'aide d'une plaque métallique afin de refroidir le cristal. Cette expérience permet de réaliser deux études :

Au cours de la première étude nous mesurons l'intensité de l'émission quand le régime permanent s'établit pour chaque puissance et nous utilisons ces valeurs pour le calcul de la température en se servant de la technique du RIF.

La deuxième consiste à étudier les variations des intensités des trois raies vertes en fonction du temps pour chaque valeur de la puissance incidente et par conséquent à obtenir la variation de la température en fonction du temps pour une puissance donnée (cf. § IV-3-1-2).

1- Face d'entrée du cristal:

Les figures A-6(a) et A-6(b) montrent l'évolution de l'intensité de la raie 18500 cm^{-1} (540.9 nm) et 18200 cm^{-1} (549.3 nm) respectivement pour une puissance de 300 mW. L'intensité de ces deux raies qui proviennent du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ subit une diminution rapide au cours du temps puis le régime permanent est atteint au bout d'une minute environ. La figure A-6(c) représente les variations de l'intensité de la raie 19128 cm^{-1} (522.8 nm) provenant du niveau $^2\text{H}_{11/2}$. Notons que l'intensité de cette raie subit une faible augmentation puis tend vers une valeur constante. Pour la mesure de la température, nous mesurons les intensités des trois raies pendant le régime permanent, pour chaque valeur de la puissance. L'évolution de l'échauffement en fonction de la puissance incidente en utilisant les deux couples de raies est représentée sur la figure A-7.

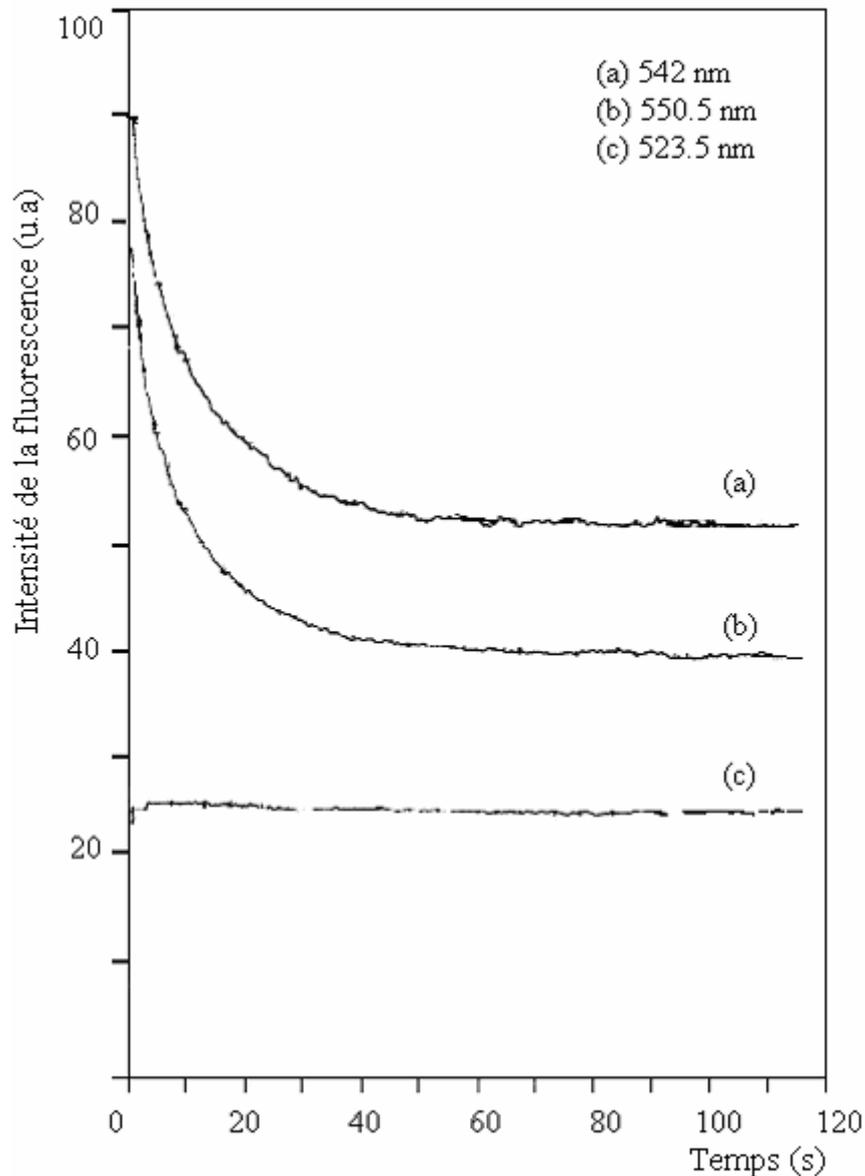


Figure A-6 : Variation de l'intensité des raies vertes
au cours du temps (P=300 mW) (Face d'entrée)
(a) raie 542 nm ; (b) raie 550.9 nm ; (c) raie 523.5 nm

Il ressort de cette étude que pour les faibles valeurs de la puissance (jusqu'à 150 mW), les deux couples de raies donnent la même valeur de la température. Au-delà de cette puissance, nous enregistrons un léger écart au départ qui augmente avec la puissance. Cet écart est de l'ordre de 27 °C à la puissance 300 mW. Il y a lieu de constater qu'on obtient le même comportement de variation de la température précédemment observé avec le monochromateur Coderg.

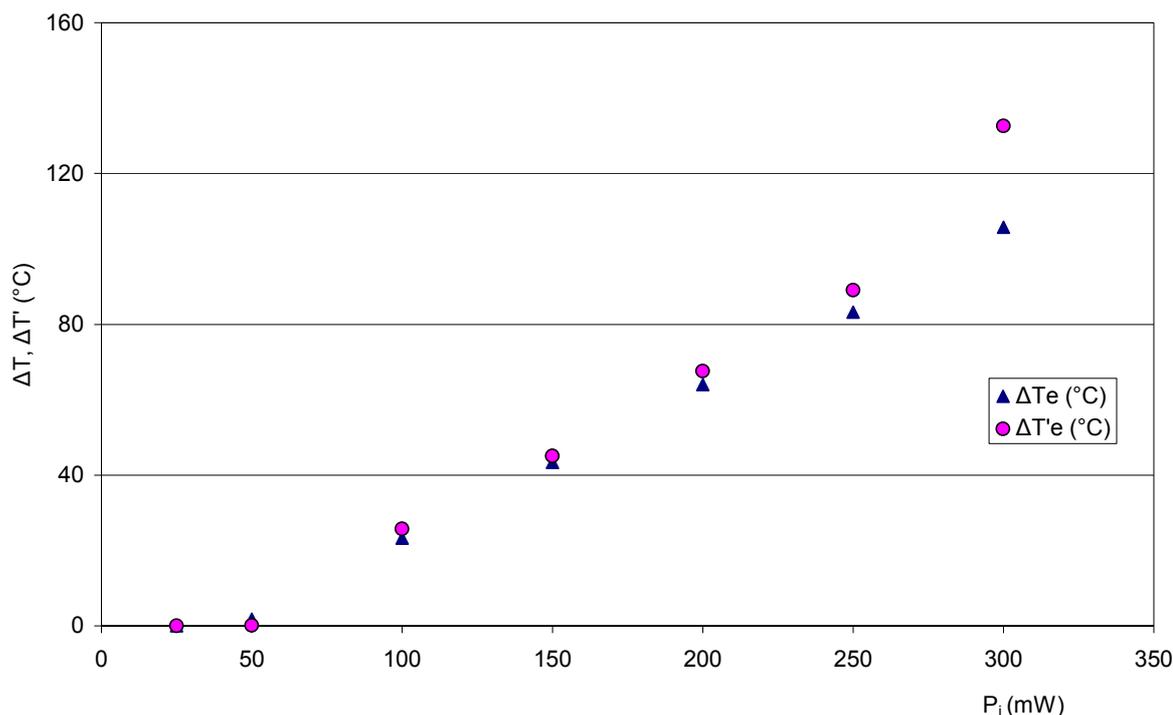


Figure A-7 : Variation de la température en fonction de la puissance (Face d'entrée)

2- Face de sortie du cristal:

Les figures A-8 (a), A-8(b) et A-8(c) représentent la variation des intensités des trois raies 18200 cm^{-1} (550.5 nm), 18500 cm^{-1} (542 nm) et 19128 cm^{-1} (523.5 nm) pour une puissance de 300 mW. Lorsqu'on recueille la fluorescence du cristal à la face de sortie, l'évolution de l'intensité des trois raies suit la même variation observée pour la face d'entrée sauf que l'intensité est plus faible. Cette diminution est due à l'effet de l'absorption qui augmente lorsque le faisceau laser incident traverse le cristal. La variation de ΔT et $\Delta T'$ est représentée sur la figure A-9. Les deux couples de raies donnent des températures similaires pour les faibles puissances (inférieures ou égales à 200 mW) mais pour les puissances élevées on signale un écart entre les deux valeurs d'environ $9 \text{ }^\circ\text{C}$.

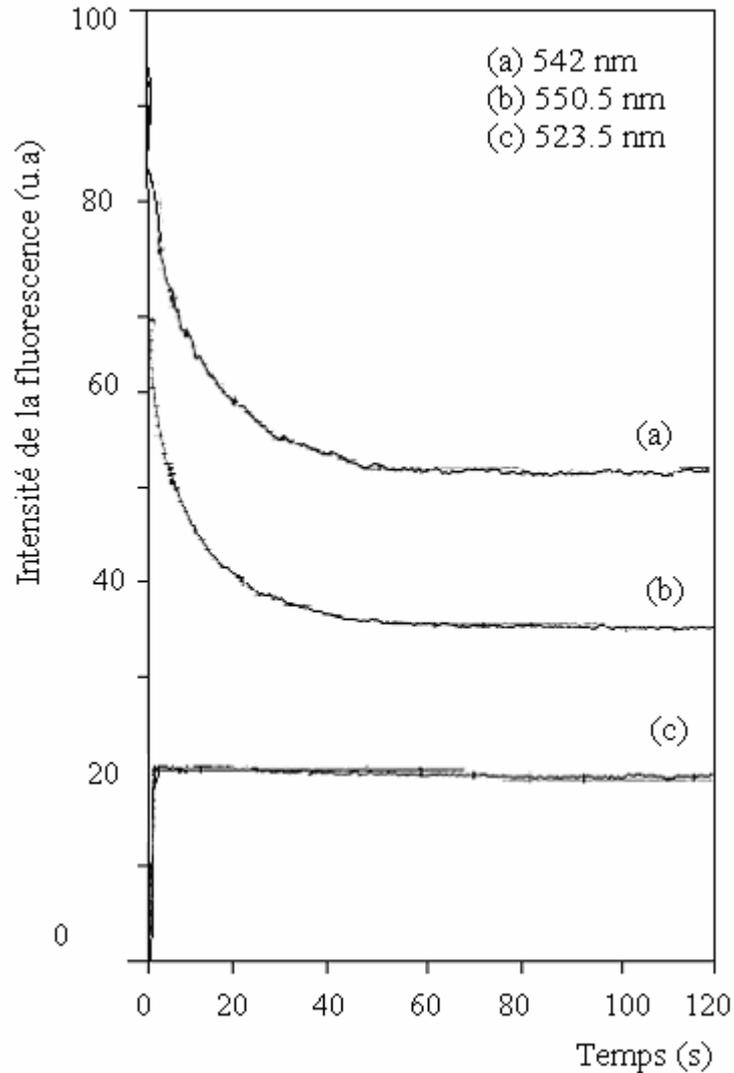


Figure A-8 : Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps ($P=300$ mW) (Face de sortie)
(a) raie 542 nm ; (b) raie 550.3 nm ; (c) raie 523.5 nm

3- Milieu du cristal:

Dans le cas où l'intensité émise est recueillie au niveau du milieu du cristal, l'évolution de l'intensité des trois raies reste presque inchangée par rapport aux deux situations précédentes (figures A-10(a), A-10(b), A-10(c)). L'intensité émise à chaque puissance est comprise entre celle émise à la face d'entrée et celle émise à la face de sortie pour le domaine de puissance étudiée. Notons que dans cette situation, les valeurs mesurées de ΔT et $\Delta T'$ (figure A-11) sont assez proches.

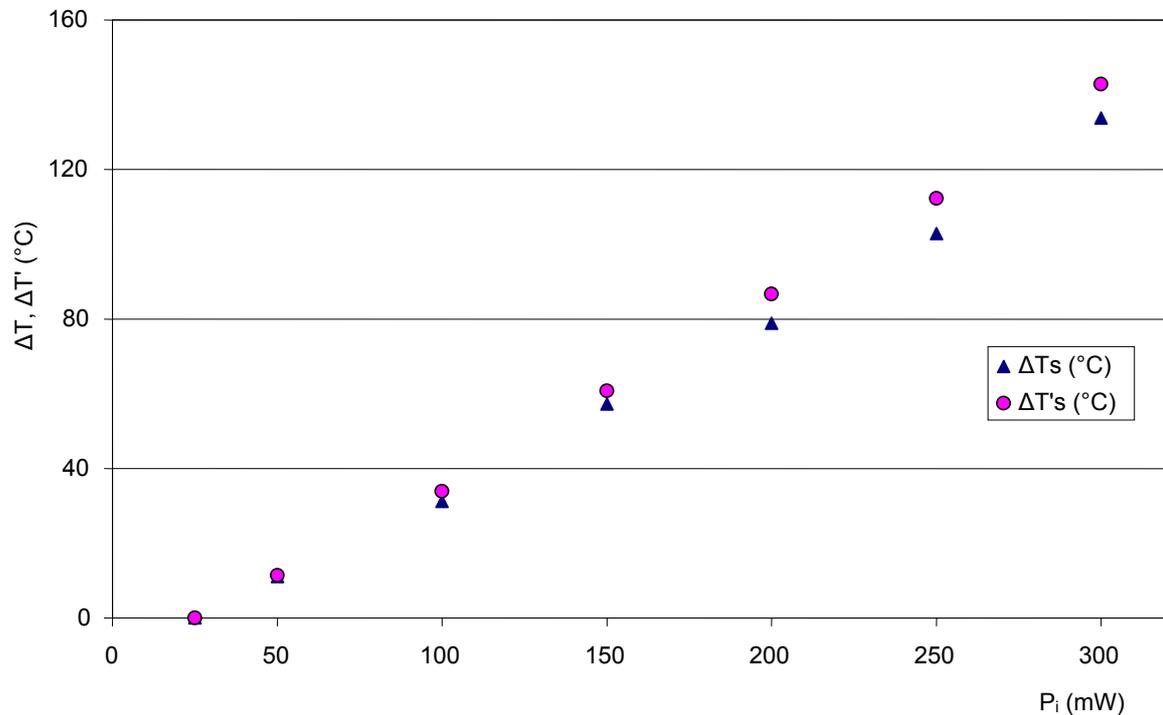


Figure A-9 : Variation de la température en fonction de la puissance (Face de sortie)

4- Comparaison de l'élévation de la température en fonction de la position de l'émission du cristal:

Nous avons porté sur les figures A-12(a) et A-12(b) la variation de la température ΔT et $\Delta T'$ avec la puissance incidente lorsque la fluorescence est recueillie aux trois endroits précédemment cités. Il est à relever que pour les faibles valeurs de la puissance, les températures enregistrées sont quasi identiques. Dans le domaine de puissance 100-300 mW, les valeurs de températures deviennent de plus en plus différentes tout en suivant une même gradation $\Delta T_s > \Delta T_m > \Delta T_e$. Un tel résultat montre que plus on avance dans le cristal plus le faisceau laser y est absorbé ce qui produit l'échauffement graduel de l'échantillon et rend compte de la fiabilité de notre mesure.

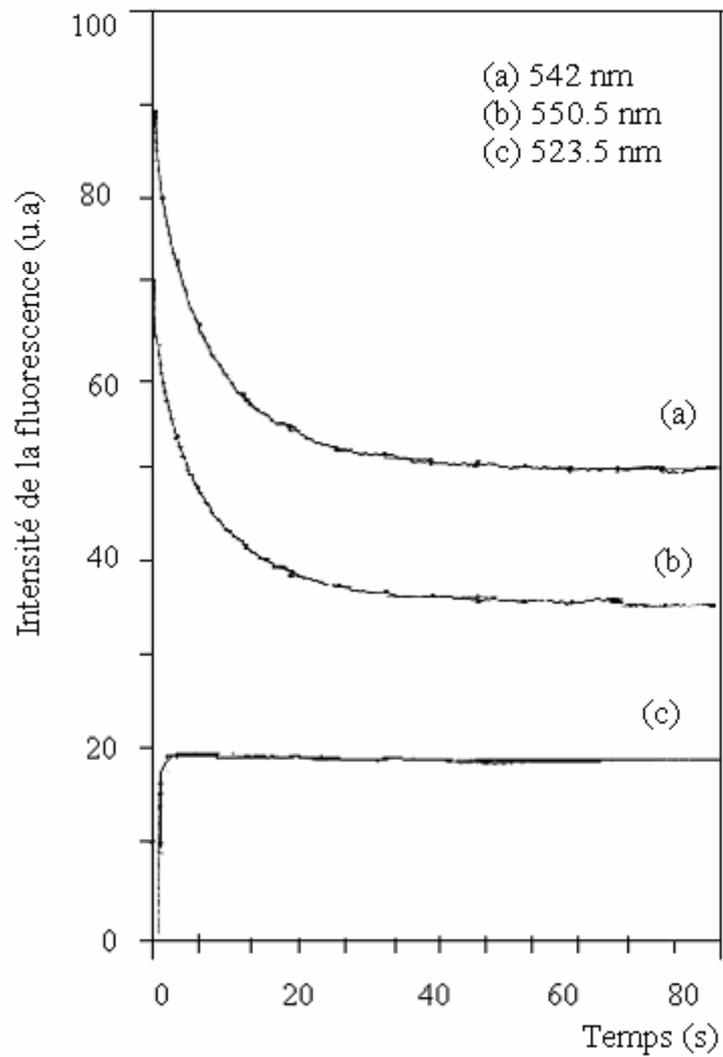


Figure A-10 : Variation de l'intensité des raies vertes au cours du temps (P=300 mW) (Milieu du cristal)
(a) raie 542 nm ; (b) raie 550.3 nm ; (c) raie 523.5 nm

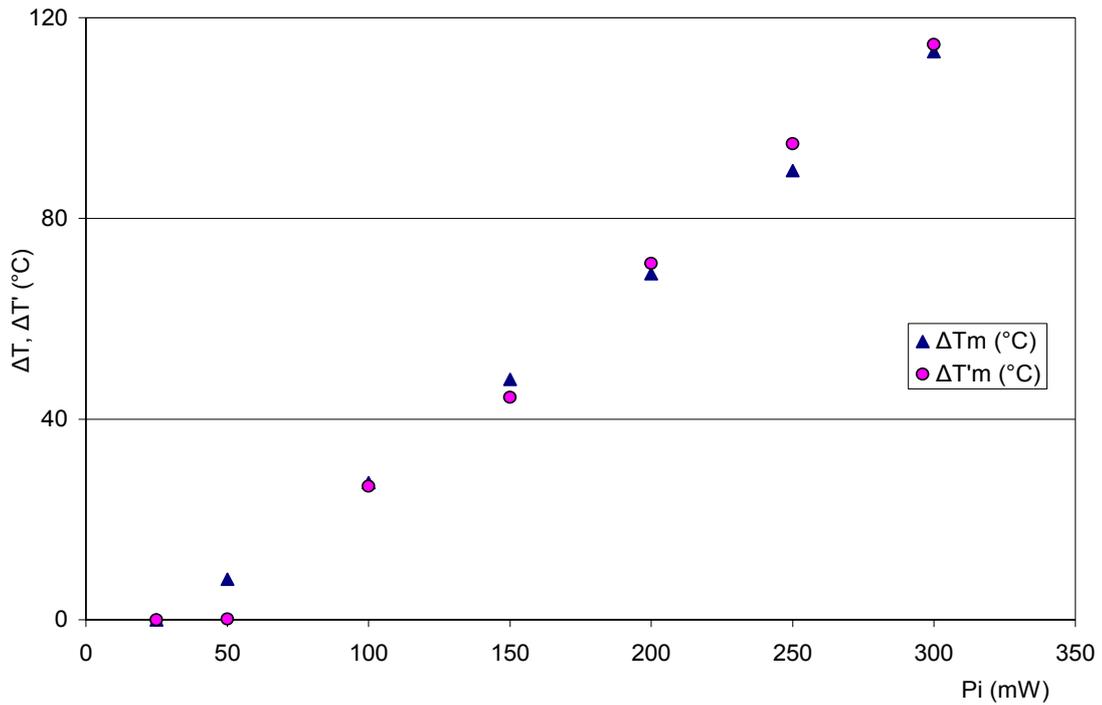


Figure A-11 : Variation de la température en fonction de la puissance (milieu)

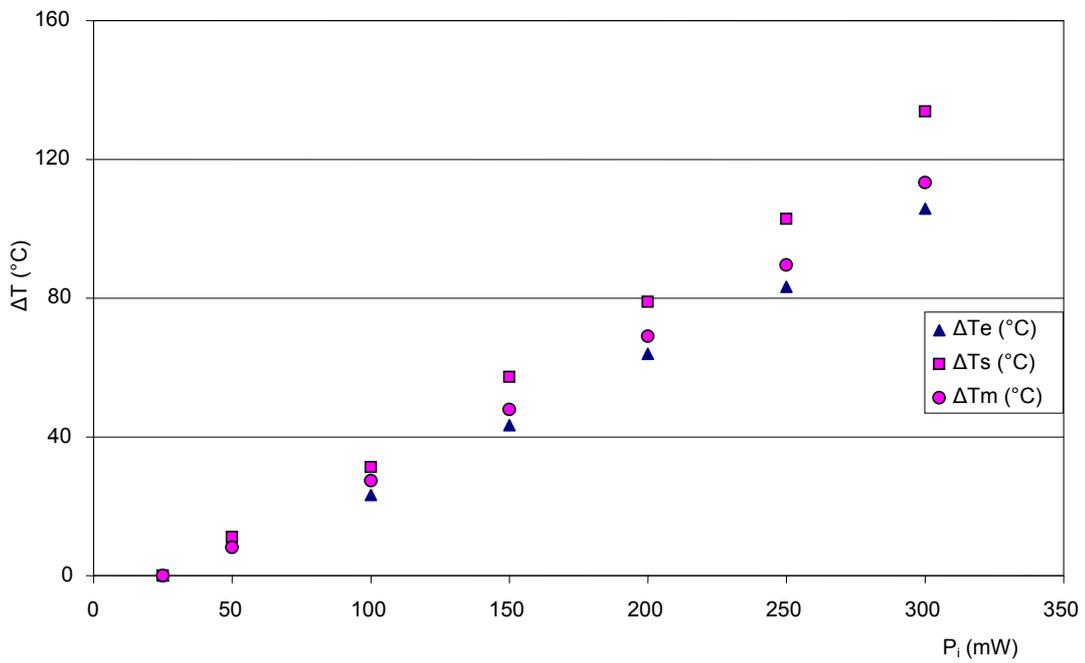


Figure A-12(a) : Variation de la température ΔT en fonction de la position de l'émission du cristal

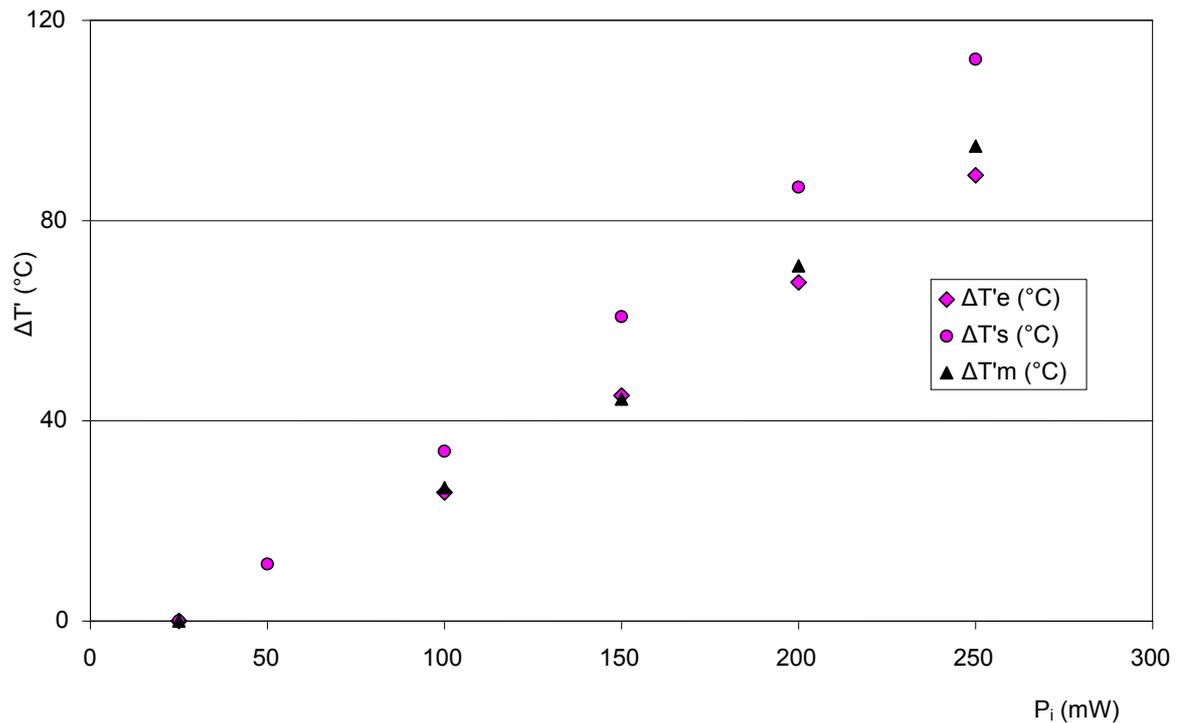


Figure A-12(b) : Variation de la température $\Delta T'$ en fonction de la position de l'émission du cristal

B- Etude dynamique :

Cette étude repose sur l'étude des variations des intensités des trois raies vertes en fonction du temps pour une puissance incidente donnée.

1- Face d'entrée du cristal:

La figure A-13 représente l'évolution de l'échauffement du cristal au cours du temps en utilisant les deux couples de raies. Elle montre que le cristal s'échauffe d'une façon rapide et atteint le régime permanent au bout d'une minute environ qui correspond à une élévation de la température de l'ordre de 105 °C pour ΔT et 132 °C pour $\Delta T'$.

2- Face de sortie du cristal :

La variation de la température du cristal en fonction du temps est illustrée sur la figure A-14. On remarque qu'après une minute environ la température atteint une valeur constante qui est de l'ordre de 130 °C. Dans ce cas l'écart entre ΔT et $\Delta T'$ est de l'ordre d'une dizaine de degrés.

3- Milieu du cristal :

Pour cette position, l'évolution de la température en fonction du temps est représentée sur la figure A-15. Le cristal excité par le faisceau laser s'échauffe rapidement au bout d'une minute, puis atteint une valeur constante de l'ordre de 110 °C. L'écart entre ΔT et $\Delta T'$ est de l'ordre de 5 °C.

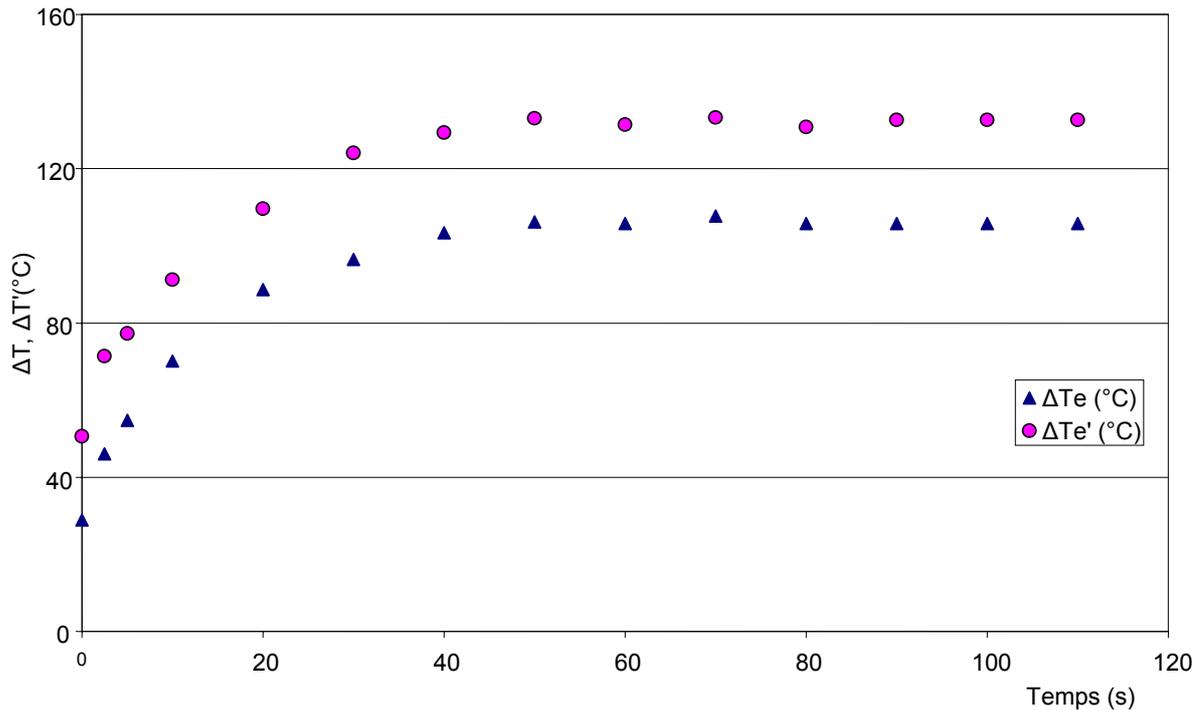


Figure A-13 : Variation de la température en fonction du temps
(Focale 20 cm, P 300 mW) (face entrée)

4- Comparaison de l'échauffement en fonction de la position de l'émission du cristal:

La comparaison des courbes représentant l'évolution de la température au cours du temps pour les trois positions de la fluorescence montre que le régime permanent est atteint rapidement au bout de la même durée de 60 secondes avec un échauffement graduel à partir de la face d'entrée. (Figure A-16)

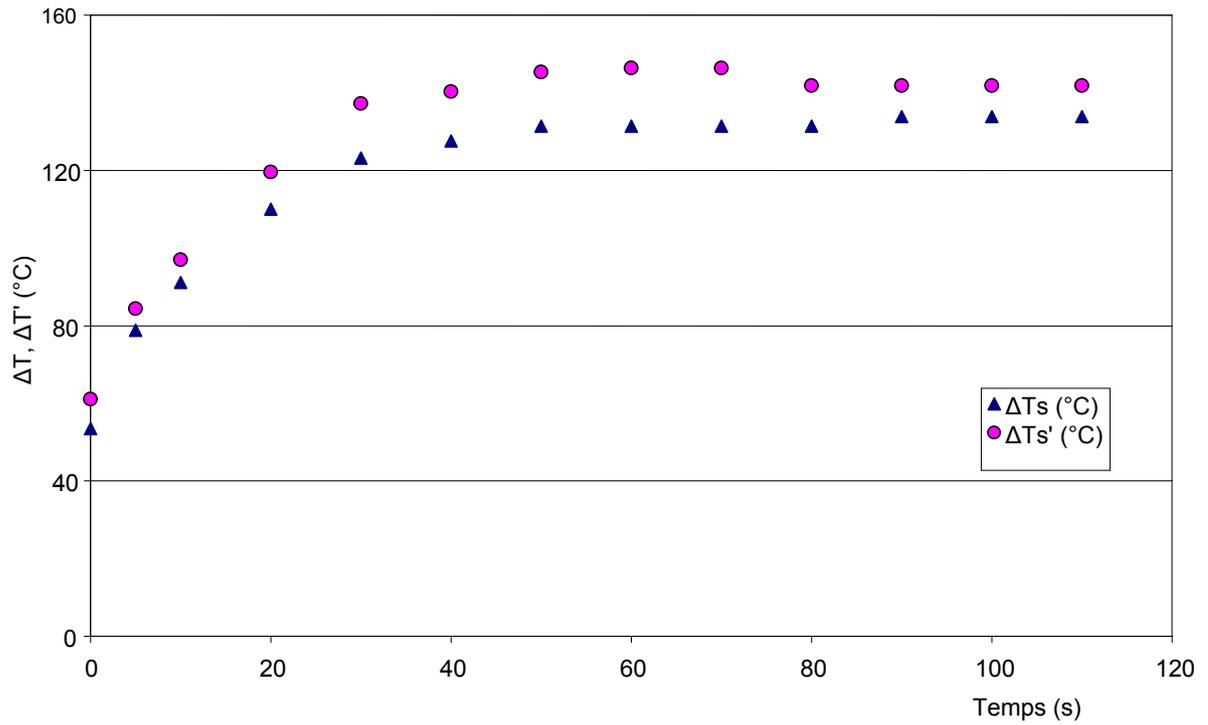


Figure A-14: Variation de la température en fonction du temps
(Focale 20 cm, Puissance 300 mW) (Face de sortie)

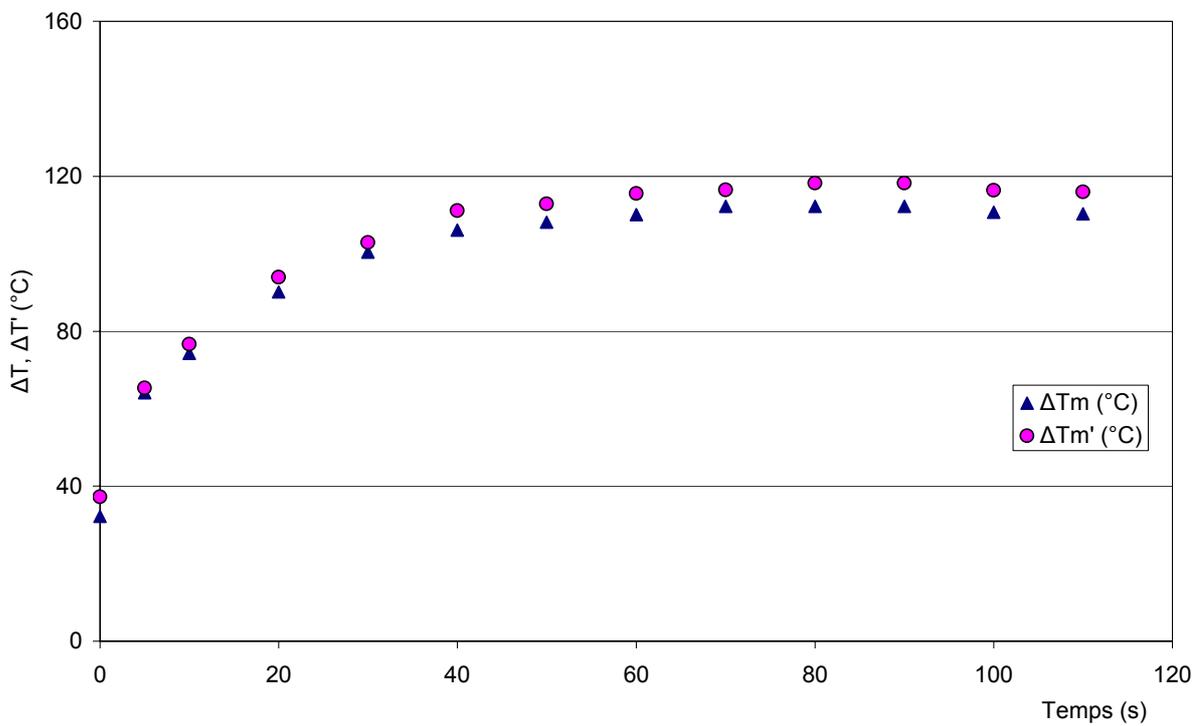


Figure A-15 : Variation de la température en fonction du temps
(Focale 20 cm, Puissance 300 mW) (Milieu)

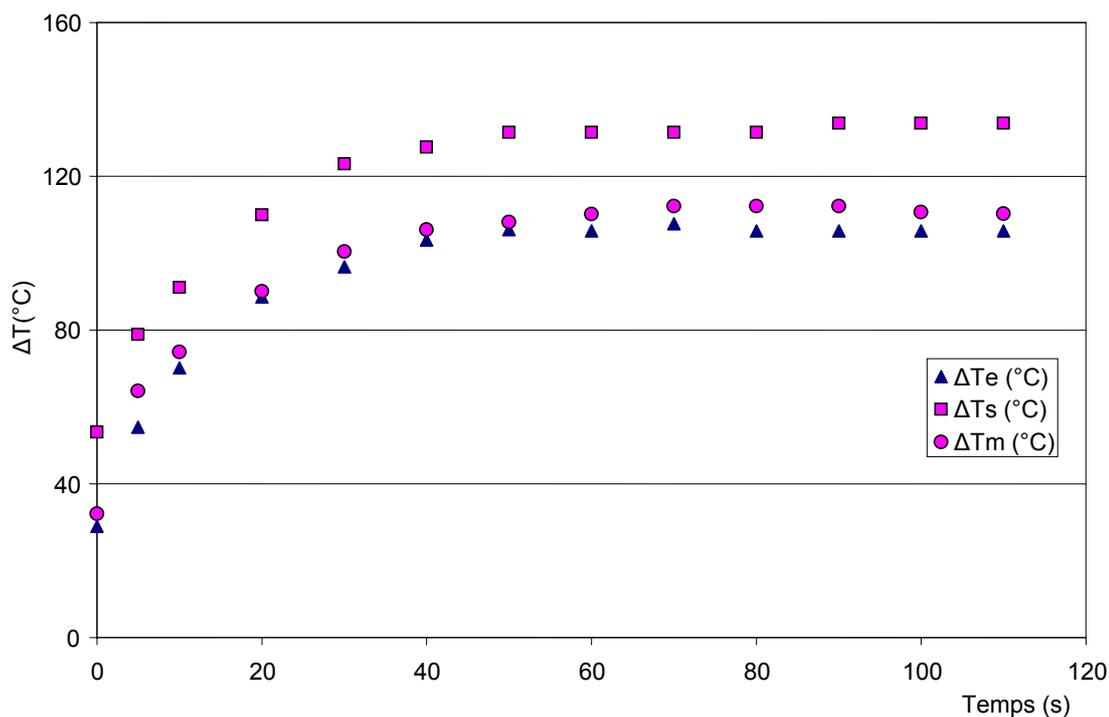


Figure A-16: comparaison de la température ΔT en fonction de la position de l'émission du cristal (Focale 20 cm, P 300 mW)

IV-3-1-3 Comparaison des températures mesurées par le monochromateur Coderg et le monochromateur Jobin-Yvon :

Quel que soit le monochromateur utilisé, nous avons excité le cristal le plus près possible de la face utilisée pour recueillir la fluorescence. Les figures A-17 et A-18 permettent de comparer les températures obtenues avec chacun des deux monochromateurs utilisés. Cette comparaison montre que pour les valeurs de la puissance comprises entre 0 et 200 mW, les températures mesurées sont quasiment identiques. Au-delà de ce domaine de puissance, nous enregistrons un écart inférieur à une dizaine de degrés.

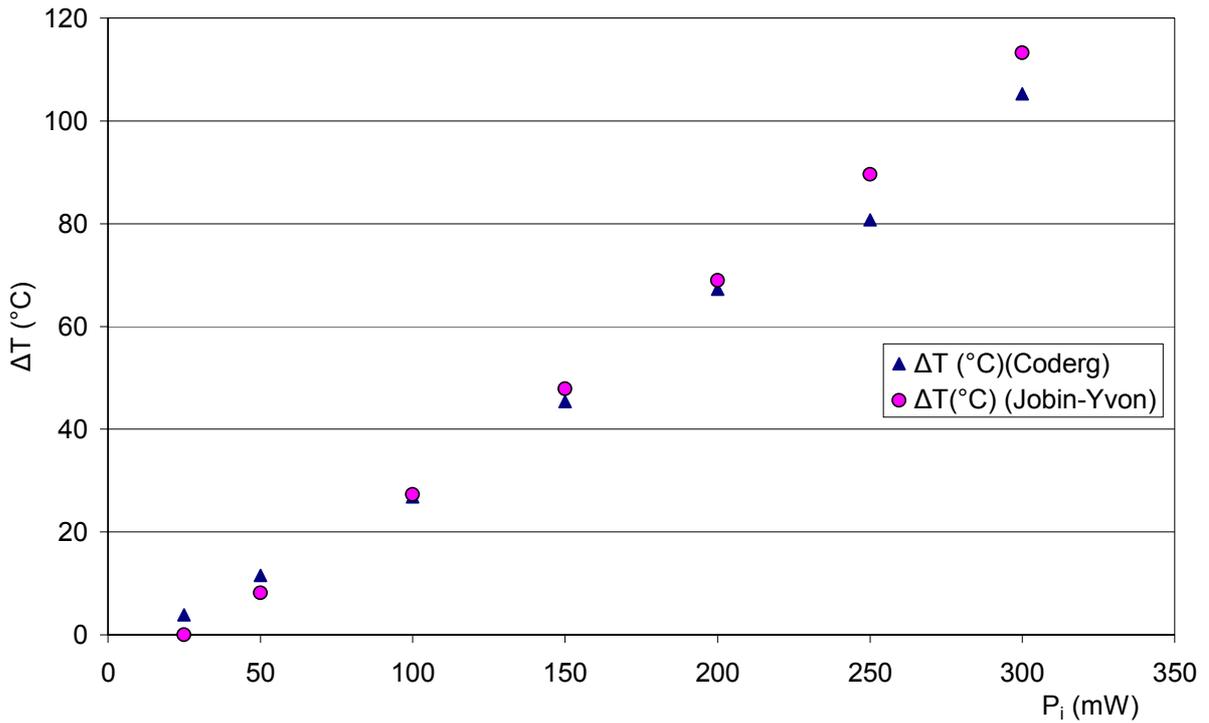


Figure A-17 : Comparaison de la température ΔT obtenue avec les deux monochromateurs: Coderg et Jobin-Yvon

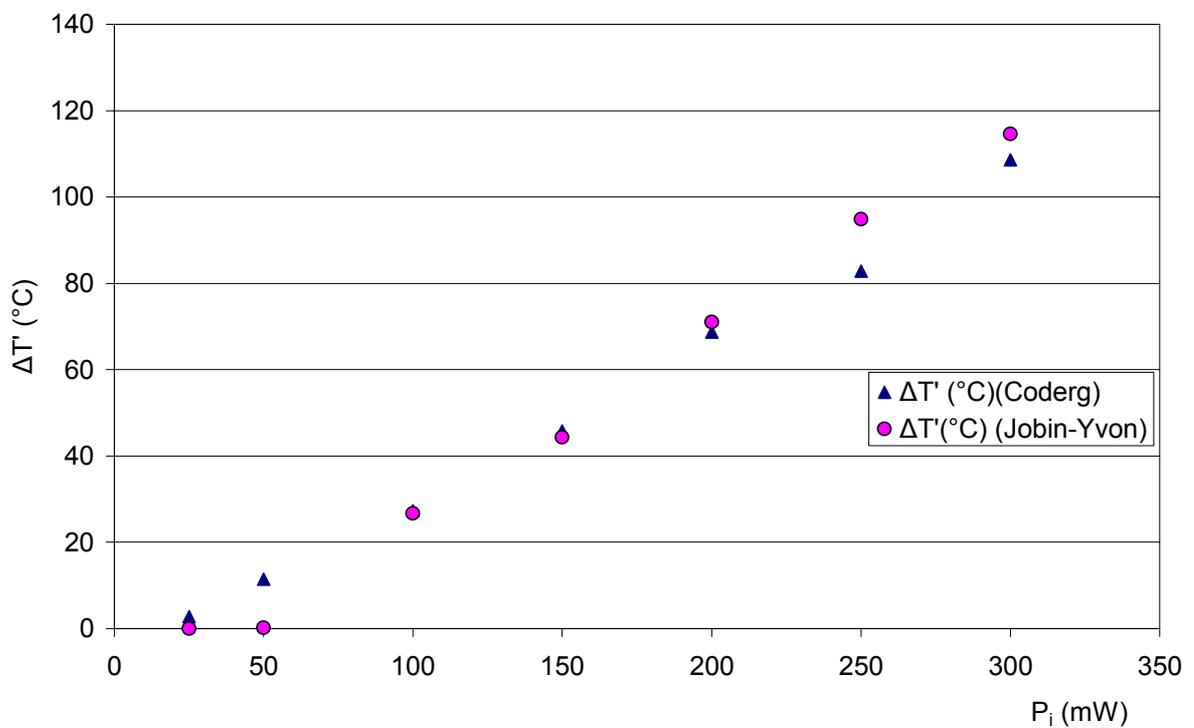


Figure A-18 : Comparaison de la température $\Delta T'$ obtenue avec les deux monochromateurs: Coderg et Jobin-Yvon

IV-3-2 Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.), Yb (6% at.)

L'étude sur ce cristal a été réalisée en utilisant deux excitatrices. La première provient d'un laser à colorant, la deuxième provient d'une diode laser (Cf chapitre III, § III-B). L'étude spectroscopique effectuée sur les cristaux, monodopé Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.), et codopé Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.), Yb (6% at.) a montré que, lorsqu'on excite les ions Er³⁺ en utilisant le laser à colorant, les spectres de l'émission verte sont identiques. Ceci a pour conséquence que l'échauffement induit par l'excitation photonique est aussi identique. L'étude sur Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.), Yb (6% at.) a été entreprise spécialement dans le but d'évaluer l'influence de l'épaisseur sur la température car on ne dispose que d'une seule épaisseur pour le cristal monodopé Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4% at.). Nous donnons dans la suite du travail une étude comparative de l'échauffement en fonction de l'épaisseur en utilisant le laser à colorant suivi du calcul de l'échauffement quand on utilise la diode laser.

IV-3-2-1 Etude réalisée à l'aide du laser à colorant :

Avant d'entamer l'étude en fonction de l'épaisseur, nous montrons sur les figures B-1 et B-2, la comparaison de l'échauffement entre les deux cristaux. Sur la figure B-1, nous montrons l'échauffement quand on utilise le couple de raies [19128, 18200] cm⁻¹, quant à la figure B-2, elle montre celui du couple [19128, 18500] cm⁻¹. Comme les ions Yb³⁺ absorbent autour de 974 nm, et comme on utilise toujours la raie d'excitation 651 nm, les seules ions excités sont les ions Er³⁺, c'est pourquoi l'échauffement est quasi identique dans les deux cristaux.

a- Etude en fonction de l'épaisseur :

Nous disposons que de deux épaisseurs pour effectuer cette étude : 1 et 2 mm. Les figures B-3 et B-4 montrent la comparaison de l'échauffement pour les deux épaisseurs quand on utilise les deux couples de raies [19128, 18200] cm⁻¹ et [19128, 18500] cm⁻¹. Nous constatons que pour les puissances comprises entre 0 et 150 mW, les deux cristaux donnent presque la même valeur de l'échauffement. Au-delà de 200 mW, on signale un échauffement plus important quand l'épaisseur est plus faible. Ceci est dû à une compétitivité entre les ions erbium qui absorbent l'énergie et l'évacuation de l'énergie absorbée qui augmente avec les dimensions du cristal. Des mesures avec une troisième épaisseur sont nécessaires pour pouvoir tirer des conclusions. Dans le chapitre V, nous montrons la validité de cette conclusion en prenant quatre épaisseurs.

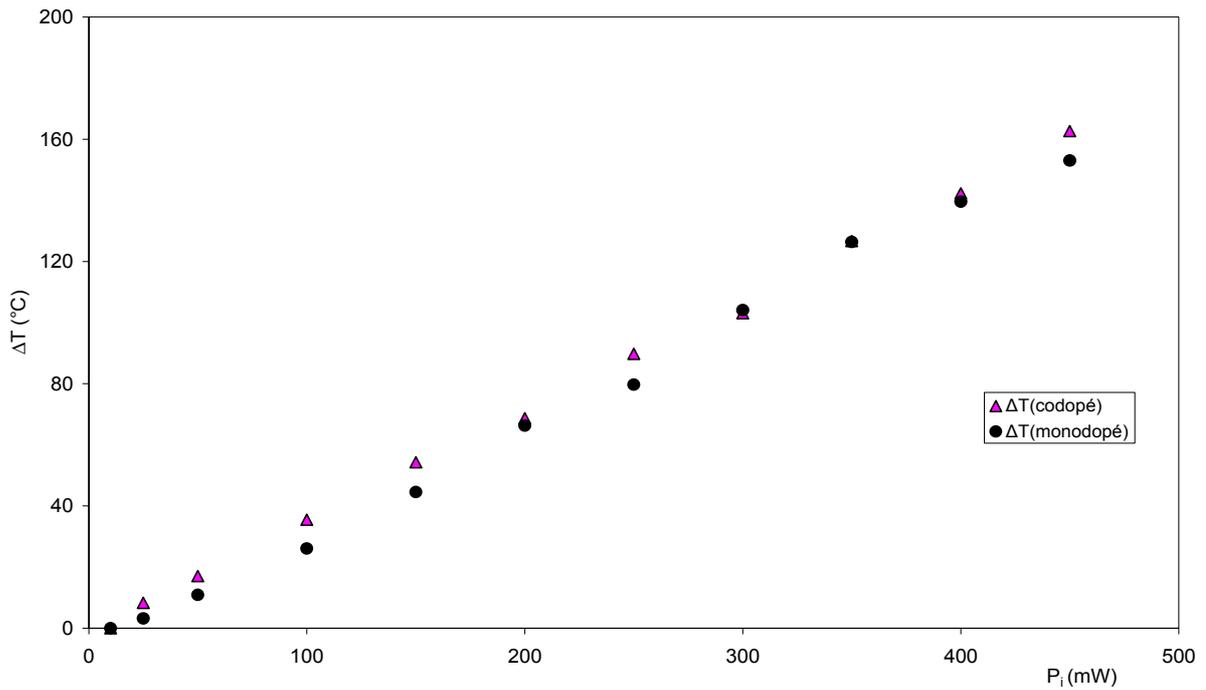


Figure B-1 : Comparaison de la température pour le couple de raies [19128, 18200] cm^{-1} dans les deux fluorures

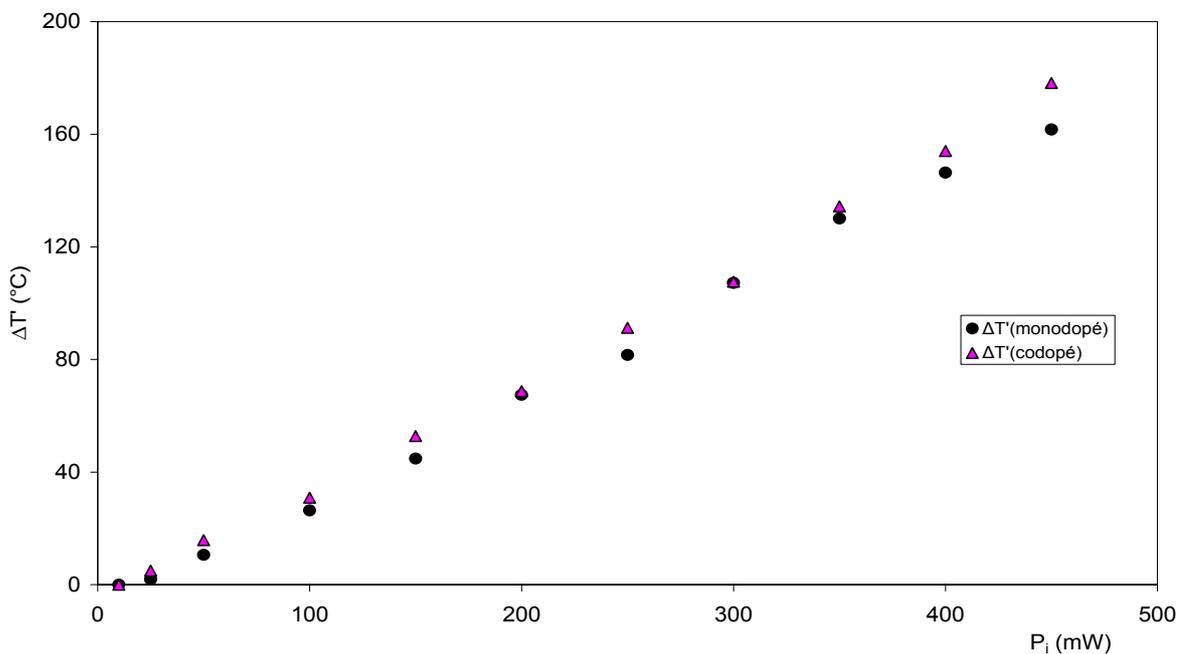


Figure B-2 : Comparaison de la température pour le couple de raies [19128, 18500] cm^{-1} dans les deux fluorures

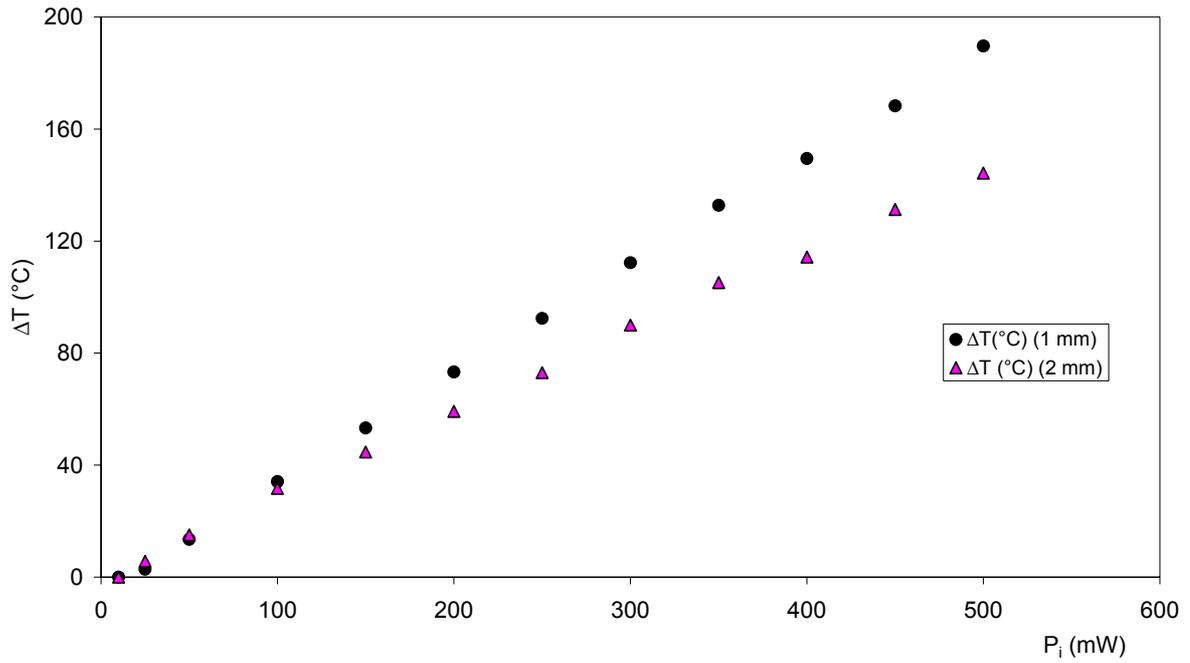


Figure B-3 : Variation de la température en fonction de l'épaisseur pour le couple de raies [19128, 18200] cm⁻¹ dans Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4%) Yb (6%)

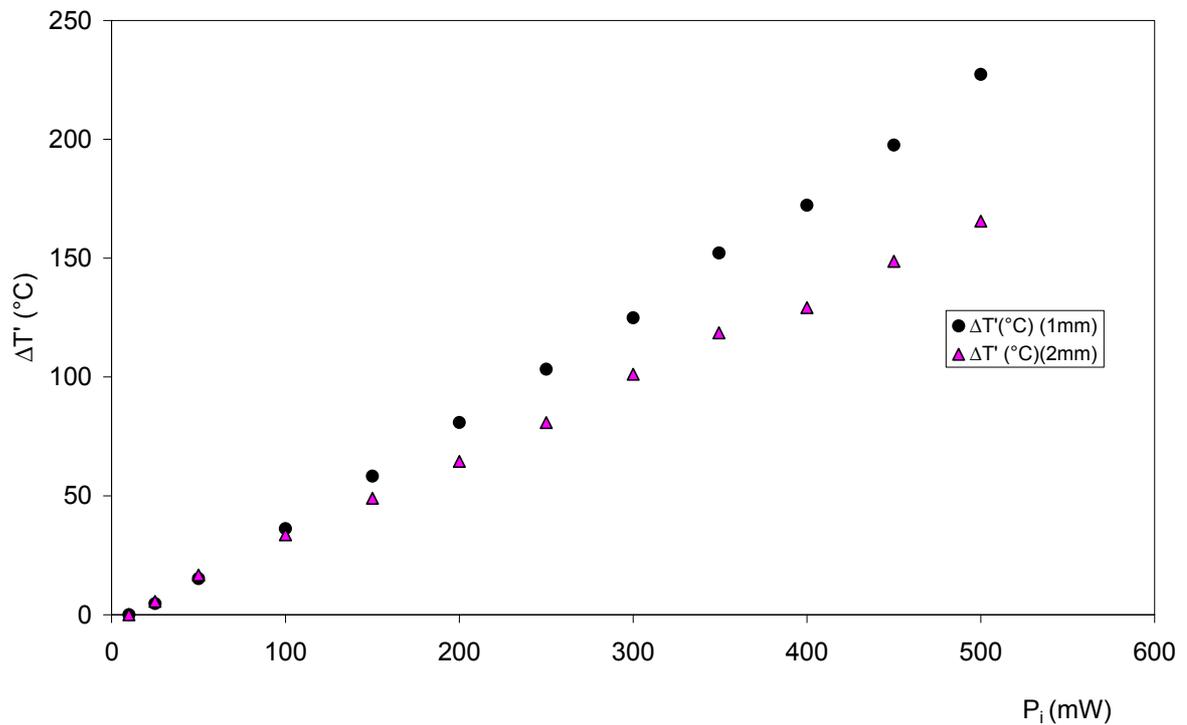


Figure B-4 : Variation de la température en fonction de l'épaisseur pour le couple de raies [19128, 18500] cm⁻¹ dans Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er (4%) Yb (6%)

IV-3-2-2 Etude réalisée à l'aide de la diode laser :

Les spectres de l'émission verte à différentes puissances ont été obtenus en excitant les ions Yb^{3+} autour de 974 nm en utilisant la diode laser (Cf Chapitre III). A partir de ces spectres, et en se servant du rapport des intensités de fluorescence, nous calculons l'échauffement dû au rayonnement laser (figure B-5). On remarque que l'échauffement croît "linéairement" avec le courant. Il atteint une valeur maximale d'environ 40°C pour $\Delta T'$ et 55°C pour ΔT quand le courant est de 2 ampères. Etant donné que l'absorption des ions erbium à 974 nm est moins importante qu'à 652 nm, nous constatons que l'échauffement dans ce cas est plus faible. En effet les ions erbium absorbent fortement autour de la longueur d'onde 652 nm. Nous montrons au chapitre V que 55% de l'énergie absorbée par ces ions est convertie en chaleur. Donc ces derniers agissent comme une source de chaleur. En excitant le cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4% at.), Yb (6% at.) à 974 nm, l'absorption des ions erbium et ytterbium est moins importante et par conséquent l'échauffement est moins important aussi.

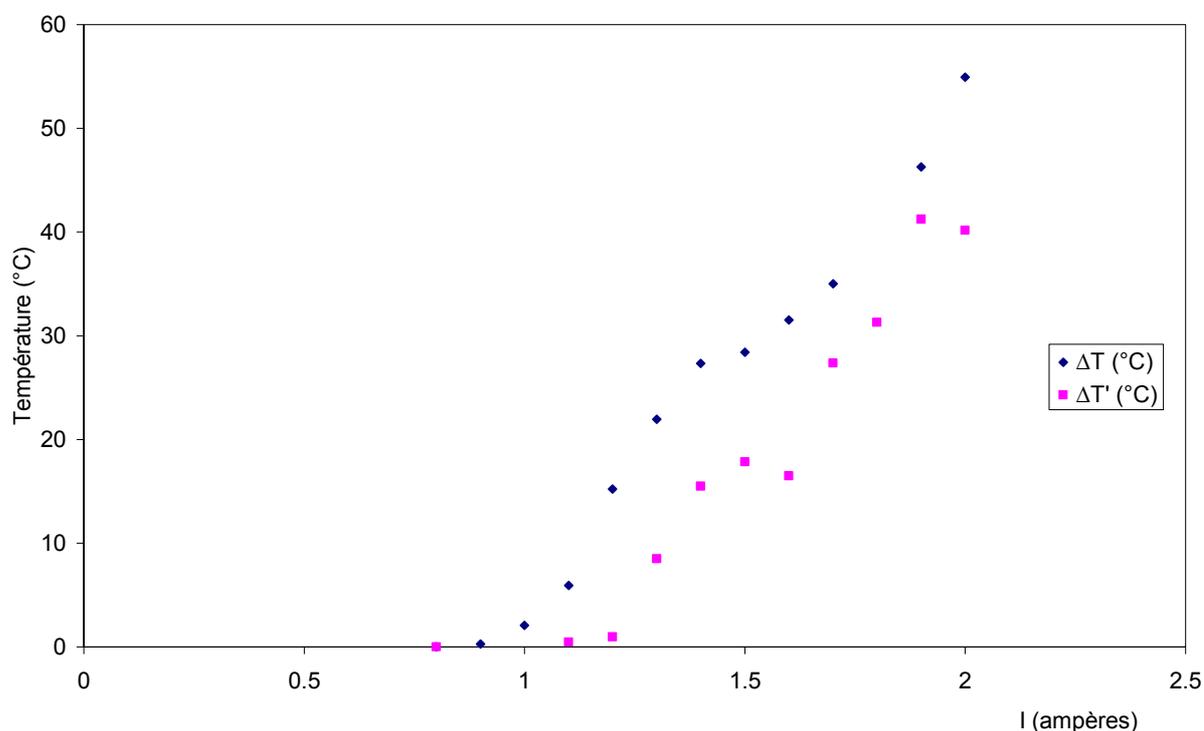


Figure B-5 : Variation de l'échauffement en fonction de l'intensité du courant dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}$ (4% at.), (Yb 6% at.) (Excitatrice 974,4 nm)

IV-3-3 Cristal CaF₂ : Er (0,01% at.)

IV-3-3-1 Introduction:

Le couple de raies choisi pour évaluer l'échauffement induit par l'excitation laser au sein du cristal est constitué des deux raies :

$$18140 \text{ cm}^{-1} : {}^4\text{S}_{3/2} (1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (5)$$

$$19242 \text{ cm}^{-1} : {}^2\text{H}_{11/2} (1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (3)$$

Des tests ont été effectués sur les cristaux de CaF₂ : Er (x % at.) avec x=0,3 ; 6 ; 8 ; 9 pour déterminer les effets thermiques induits par l'excitation laser. Pour le cristal étudié (c-à-d pour x = 0,01), comme la concentration des ions erbium est faible, l'absorption sera faible. C'est pourquoi nous n'avons observé aucun effet thermique. Par contre pour les cristaux où la concentration en ions erbium est plus importante les tests ont montré un faible effet thermique (figure C-1). Le test prouvant l'effet thermique consiste à étudier l'intensité de l'émission verte provenant des deux niveaux thermalisés ⁴S_{3/2} et ²H_{11/2} au cours du temps après excitation du cristal : la population du niveau ⁴S_{3/2} diminue en fonction du temps et par conséquent l'émission provenant de ce niveau diminue aussi. Par contre la population du niveau ²H_{11/2} augmente avec le temps et par conséquent l'émission provenant de ce niveau augmente aussi.

La conductivité thermique relativement grande (0,097 Wcm⁻¹K⁻¹), le faible coefficient d'absorption (0,21 cm⁻¹ à la longueur d'onde d'excitation 652 nm) ainsi que la faible énergie des phonons (496 cm⁻¹) que possèdent CaF₂ : Er (0,3% at.) font de ce cristal un bon conducteur de la chaleur. La complexité des spectres pour les concentrations supérieures à 0,01% ne nous a pas permis de déterminer les niveaux d'énergie des multiplets utiles à l'étude thermique c'est pourquoi nous n'avons pas pu évaluer l'échauffement induit par l'excitation laser dans ces cristaux. Cependant nous avons pu visualiser les deux raies vertes à 18140 cm⁻¹ et 19242 cm⁻¹ correspondant respectivement aux transitions: ⁴S_{3/2} (1) → ⁴I_{15/2} (5) et ²H_{11/2} (1) → ⁴I_{15/2} (3) du centre C_{4v} de CaF₂:Er (0,3% at.) et nous avons effectué des mesures des intensités de ces deux raies en fonction de la puissance incidente afin d'évaluer l'échauffement dans ce cristal. Le paragraphe suivant traite cette étude.

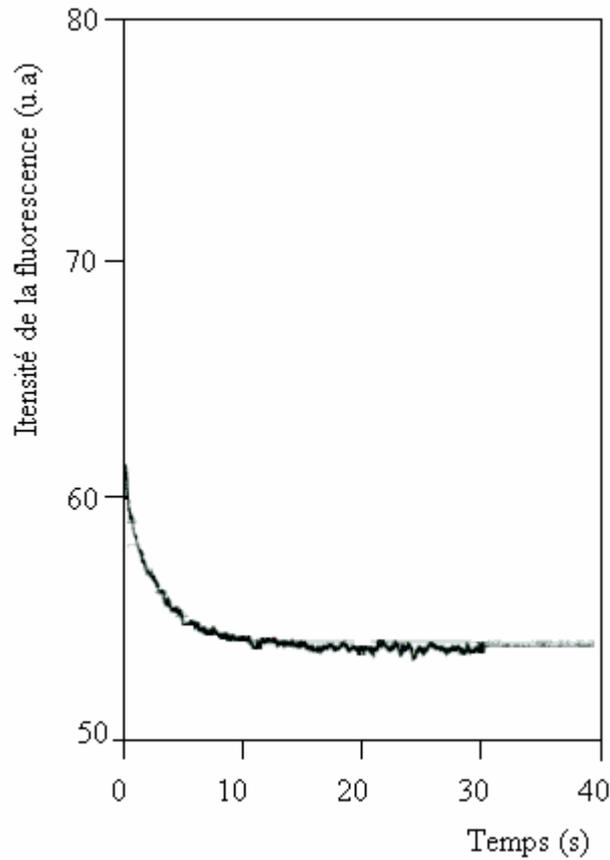


Figure C-1 : Effet thermique dans CaF₂ : Er(9% at.)

IV-3-3-2 Evaluation de la température dans CaF₂:Er (0,3% at.) :

La température induite par l'excitation photonique dans le cristal est donnée par la relation :

$$T = \frac{\Delta E/k}{\ln C + \ln(I_1/I_2)}$$

La température T dépend donc du terme $\ln(I_1/I_2)$, I_1 étant l'intensité de la raie située à 18140 cm^{-1} et I_2 correspond à l'intensité de la raie positionnée à 19242 cm^{-1} . Elle augmente quand $\ln(I_1/I_2)$ diminue. Or d'après le tableau C-1, nous constatons que le terme $\ln(I_1/I_2)$ ne subit pas de variation importante avec la puissance incidente. C'est pourquoi on ne détecte aucun échauffement dû à l'excitation photonique dans le cristal CaF₂: Er (0,3% at.) malgré que la concentration en ions absorbant est plus importante.

| P (mW) | I ₁ (u.a) | I ₂ (u.a) | I ₁ / I ₂ | ln I ₁ / I ₂ |
|--------|----------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 20 | 28 | 6 | 4,666 | 1,540 |
| 30 | 73 | 13,5 | 5,407 | 1,688 |
| 40 | 109 | 22,5 | 4,844 | 1,578 |
| 50 | 168 | 30 | 5,600 | 1,722 |
| 60 | 230 | 36 | 6,389 | 1,854 |
| 70 | 276 | 46 | 6,000 | 1,792 |
| 80 | 328 | 57,5 | 5,704 | 1,741 |
| 90 | 412 | 67,5 | 6,104 | 1,809 |
| 100 | 484 | 83 | 5,831 | 1,763 |
| 120 | 640 | 110 | 5,8181 | 1,761 |
| 140 | 800 | 146 | 5,479 | 1,701 |
| 160 | 976 | 180 | 5,422 | 1,690 |
| 180 | 1144 | 224 | 5,107 | 1,630 |
| 200 | 1320 | 262 | 5,038 | 1,617 |
| 240 | 1512 | 302 | 5,006 | 1,611 |
| 280 | 1632 | 340 | 4,800 | 1,568 |

Tableau C-I : Vérification de l'absence de l'échauffement dans CaF₂: Er (0,3% at.)
(Excitatrice 15776 cm⁻¹, température ambiante)

IV-3-3-3 Thermalisation des niveaux ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} de l'ion erbium :

L'émission verte de CaF₂: Er (0,01% at.) correspond aux transitions partant des niveaux ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} et aboutissant au niveau fondamental ⁴I_{15/2}. Selon la loi de Boltzmann ces deux niveaux sont thermiquement couplés c-à-d qu'une élévation de la température a pour effet de peupler le niveau supérieur ²H_{11/2} à partir du niveau inférieur ⁴S_{3/2}. C'est dans les années 60 que Pollack a réussi à obtenir une émission laser sur ce matériau dopé erbium, il étudia ensuite pour la

première fois la dépendance en température de la luminescence verte due à cet ion [3]. Il trouva que l'émission verte provenant du niveau $^4S_{3/2}$ subit une forte variation avec la température.

Mais le phénomène de thermalisation des deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'ion erbium ne fut exploité qu'en 1990 par Berthou et al [4] dans les verres fibrés de fluorozirconates co-dopés erbium-ytterbium. En 1994, Maurice et al [5, 6, 7] ont confirmé expérimentalement le couplage thermique entre ces deux niveaux dans des fibres de silice dopés erbium.

Nous montrons et confirmons les effets de thermalisation des niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ dans $CaF_2 : Er$ (0,01% at.) sur les spectres de luminescence pour différentes températures (figures C-2, C-3, C-4). Nous remarquons que l'intensité de la fluorescence diminue quand la température augmente pour le niveau $^4S_{3/2}$ alors qu'elle augmente pour le niveau $^2H_{11/2}$.

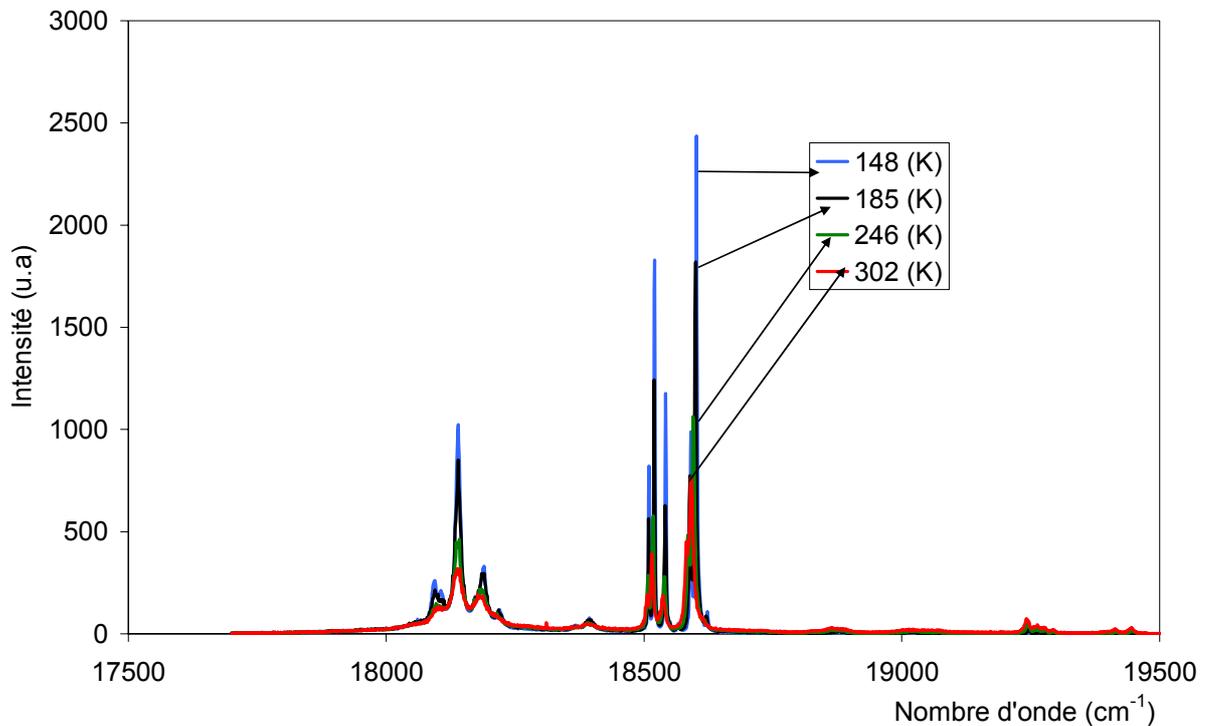


Figure C-2 : Evolution du spectre global de la luminescence verte dans $CaF_2 : Er$ (0,01% at.) avec la température (transitions à partir de $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$)

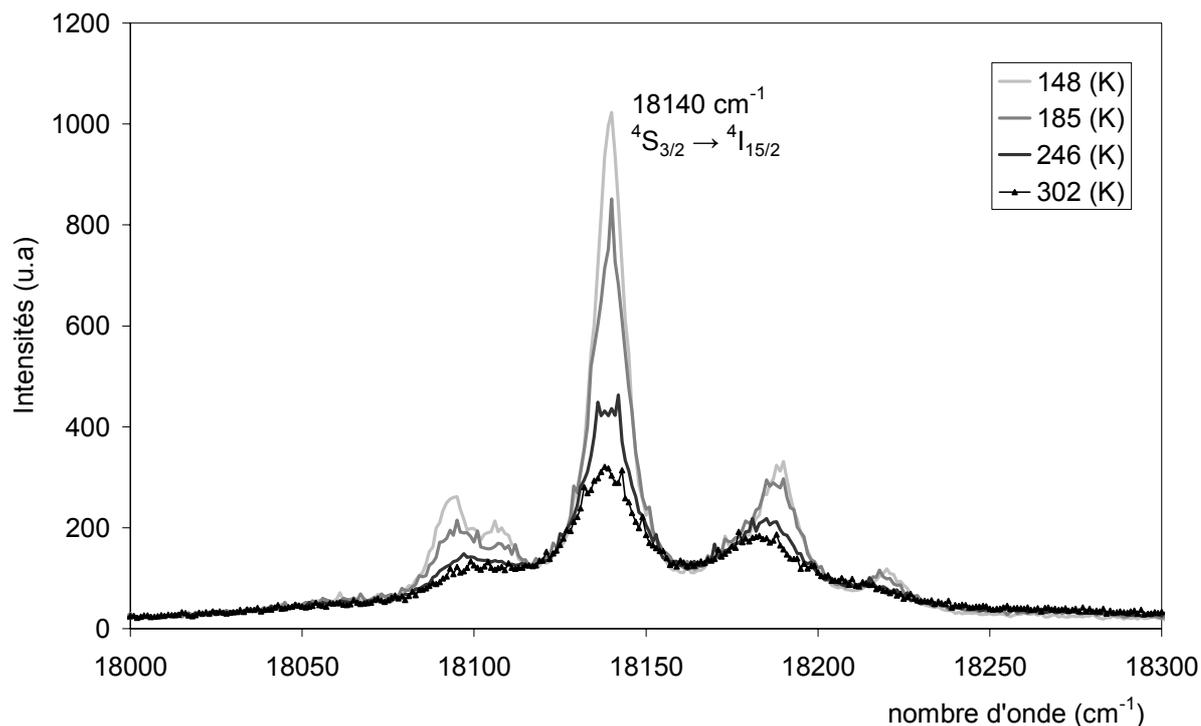


Figure C-3 : Evolution de la luminescence verte à 18140 cm⁻¹ (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) dans CaF₂ : Er (0.01% at.) avec la température

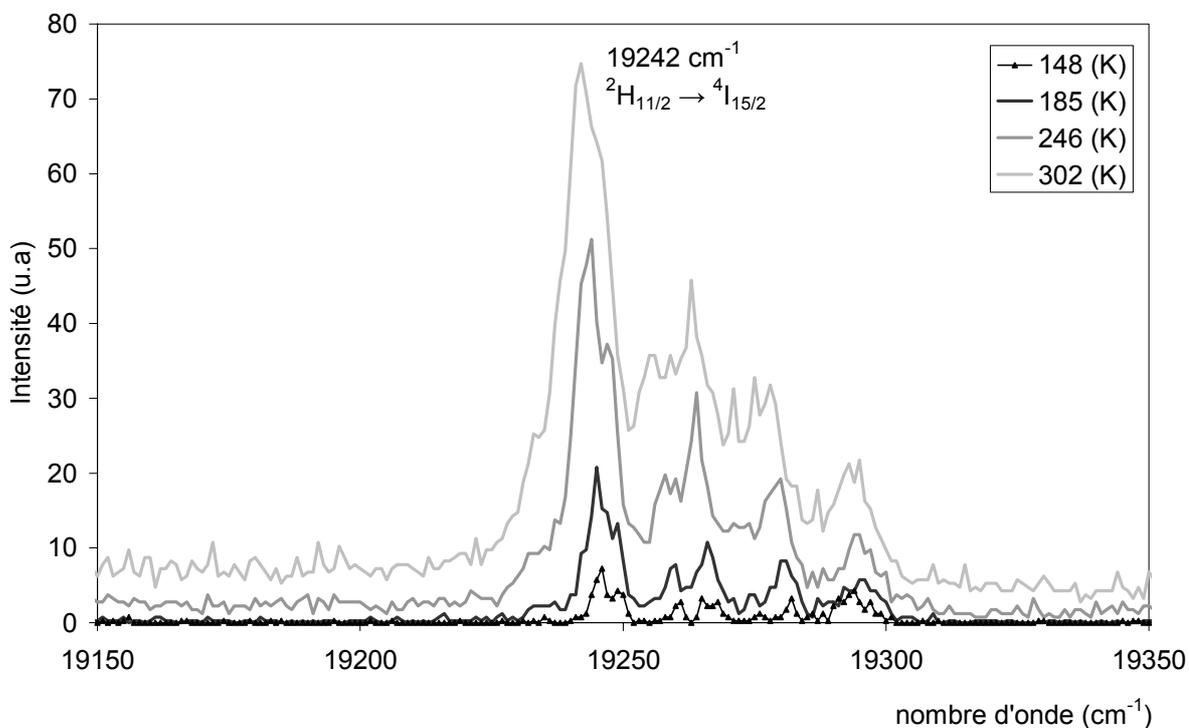


Figure C-4 : Evolution de la luminescence verte à 19242 cm⁻¹ (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}) dans CaF₂ : Er (0.01% at.) avec la température

IV-4 Mesure de l'échauffement à l'aide d'un thermocouple :

Nous avons voulu effectuer une mesure directe de la température du cristal à l'aide d'un thermocouple afin de faire une comparaison entre les deux types de mesure.

Pour effectuer cette mesure directe, les cristaux sont posés sur un porte échantillon en cuivre. Ils sont chauffés à l'aide d'une excitation laser provenant du laser à colorant. La puissance du laser est choisie de telle sorte que les cristaux ne subissent pas de dommage lors de l'expérience ($P \leq 300$ mW). Les mesures sont effectuées à température ambiante. Le thermocouple est placé le plus près possible de l'impact laser sur le cristal afin que la mesure soit faite dans la même situation que celle de la mesure indirecte précédemment détaillée. Nous enregistrons la température donnée par le thermocouple après une minute d'excitation avec le laser pour une puissance donnée. Cette durée d'une minute est choisie en rapport avec la durée d'échauffement du cristal constatée lors de l'étude dynamique. Nous coupons le faisceau laser afin que le cristal se refroidisse pour noter la nouvelle température pour une autre puissance. Les résultats obtenus sur le cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.})$ sont représentés sur la figure I. Les températures enregistrées montrent qu'à basse puissance ($P \leq 50$ mW) l'échauffement du cristal est assez faible et croît linéairement avec la puissance excitatrice jusqu'à atteindre 50 °C à 300 mW. Les températures données par le thermocouple montrent qu'il y a un échauffement progressif du cristal lorsque la puissance du laser augmente. Ces températures ne correspondent pas aux températures réelles à l'intérieur du cristal.

Par ailleurs, l'étude de la variation de la température enregistrée par le thermocouple pour une puissance de 300 mW à différentes longueurs d'onde du rayonnement laser exciteur montre que l'échauffement du cristal est assez prononcé lorsque la longueur d'onde excitatrice correspond à une longueur d'onde d'absorption. En effet, sur la courbe $T = F(\lambda)$ on distingue deux pics intenses situés autour de 647 nm et 652 nm (figure II). Ces deux pics apparaissent aussi sur le spectre d'absorption d'une façon intense et ils correspondent à la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$. C'est pourquoi lors de la réalisation des spectres d'émission, à partir desquels nous calculons la température, nous excitons les ions erbium sur cette transition qui correspond à une absorption maximale de ces mêmes ions. L'excitation sur une autre transition donnerait une température inférieure. L'examen de la variation de la température en fonction de la longueur d'onde d'excitation montre qu'entre 631 et 641 nm la température subit une légère élévation (3°C). Cette légère élévation est due à l'absorption du cristal ou à l'absorption du thermocouple qui est placé très près du spot laser.

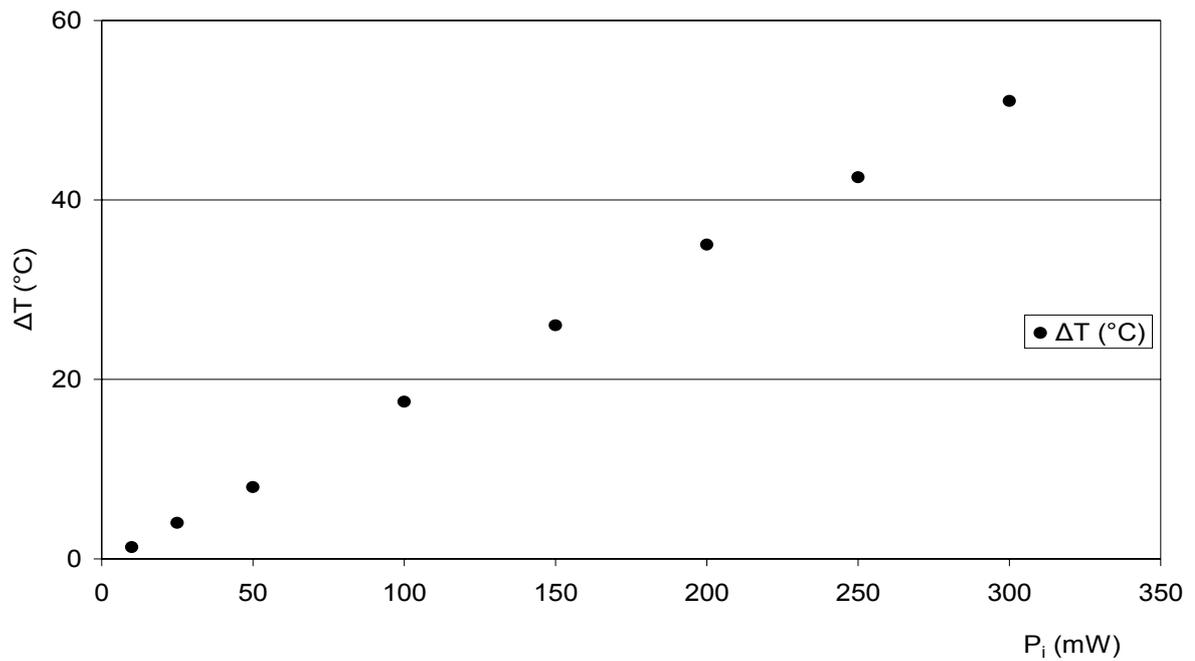


Figure I : Variation de la température de surface en fonction de la puissance excitatrice dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.})$

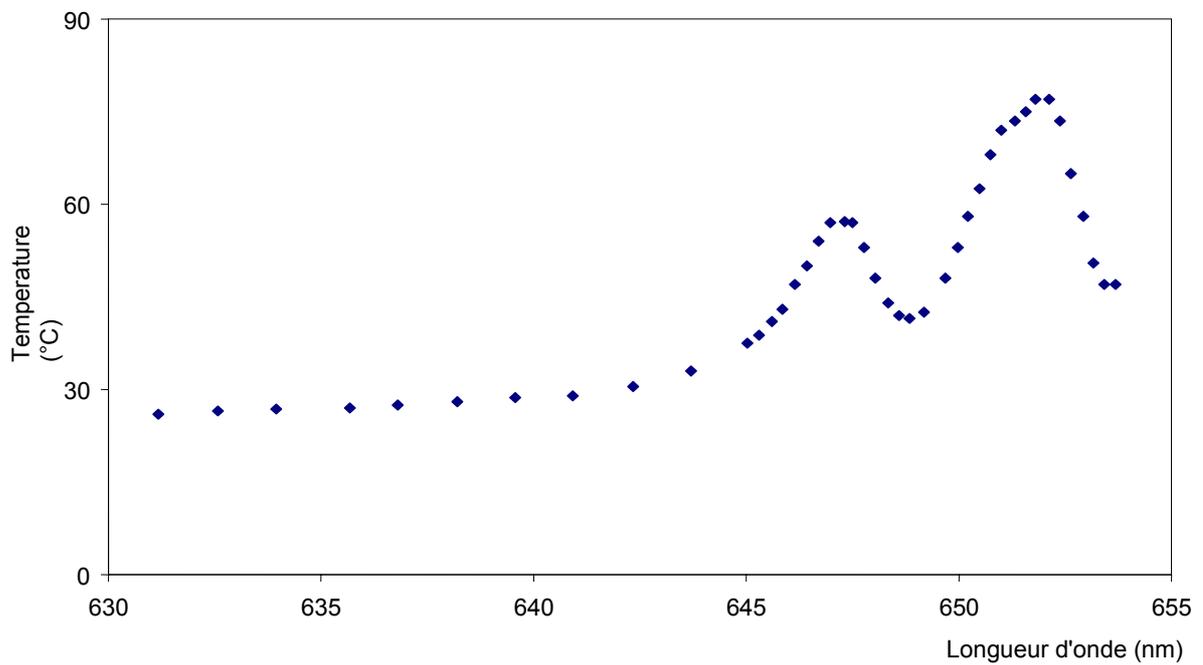


Figure II : Variation de la température de surface en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.})$ (P 300 mW, Focale 20 cm)

IV-5 Comparaison entre la technique de mesure de la température par thermocouple et celle utilisant les raies vertes:

La mesure de la température en utilisant les deux niveaux thermalisés de l'erbium et la technique du RIF a été employée par beaucoup de chercheurs depuis le début des années 90 [4]. Les résultats obtenus expérimentalement, avec cette technique, sont en bon accord avec la théorie. Par contre la méthode de mesure de la température à l'aide d'un capteur est sujette à de nombreuses erreurs. En effet l'application d'un capteur sur la surface d'un cristal modifie les transferts de chaleur qui se produiraient par convection et rayonnement avec le milieu ambiant. Ces effets ainsi que d'autres (par exemple génération de chaleur au niveau du capteur) provoquent à l'endroit même de la mesure une perturbation locale du champ de température. La température de surface n'est plus la température vraie, mais une température perturbée T_p . L'utilisation du thermocouple, dans notre cas, nous a permis de confirmer une élévation de la température dans le cristal excité par un faisceau laser et non la mesure proprement dite de la température. C'est pourquoi les températures mesurées à l'aide du thermocouple sont très différentes de celles mesurées en utilisant la technique du RIF.

IV-6 Mesure de l'échauffement à l'aide de la caméra infrarouge :

Parallèlement à l'étude expérimentale en spectroscopie, nous avons effectué des mesures par thermographie infrarouge. Ces mesures nécessitent un étalonnage spécifique prenant en compte la semi-transparence du cristal. Cette technique a été utilisée par S. Forget [8, 9] pour déterminer l'élévation de la température dans un barreau YAG dopé ytterbium pompé par une diode fibrée délivrant 13,5 W à 968 nm.

Nos mesures ainsi que le dépouillement des courbes ont été effectuées avec l'aide de Jean-François Henry (laboratoire de thermophysique (LTP), Unité de Thermique et d'Analyses Physiques (UTAP)).

Sous certaines hypothèses, il est possible d'obtenir un échauffement relatif du cristal sans avoir à étalonner la caméra. Si l'on suppose que le cristal est isotherme dans sa profondeur, les notions d'émissivité ε et de transmittivité τ sont toujours applicables. Le signal mesuré par la caméra est alors la somme d'une luminance endogène ($\varepsilon.L^\circ(T_{\text{cristal}})$) correspondant à l'émission thermique du cristal et d'une luminance exogène, provenant du rayonnement de l'environnement réfléchi ($\rho.L^\circ(T_{\text{env}})$) et transmis ($\tau.L^\circ(T_{\text{env}})$) :

$$L_{\text{mes}} = \varepsilon L^{\circ}(T_{\text{cristal}}) + \tau L^{\circ}(T_{\text{env}}) + \rho L^{\circ}(T_{\text{env}})$$

Les contributions exogènes peuvent être considérées constantes pendant tout l'échauffement du cristal de sorte qu'en soustrayant systématiquement l'image « au repos » du cristal (obtenue en faisant une moyenne de 20 images afin de moyennner le bruit de mesure), nous obtenons un signal indépendant de l'environnement radiatif.

$$L_{\text{mes}}(t) - L_{\text{mes}}(t = 0) = \varepsilon (L^{\circ}(T(t)) - L^{\circ}(T(t = 0)))$$

Le rapport entre l'évolution thermique et le régime permanent donne une évolution de luminance relative indépendante des propriétés radiatives du cristal.

$$\frac{L_{\text{mes}}(t) - L_{\text{mes}}(t = 0)}{L_{\text{mes}}(t = \infty) - L_{\text{mes}}(t = 0)} = \frac{L^{\circ}(T(t)) - L^{\circ}(T(t = 0))}{L^{\circ}(T(t = \infty)) - L^{\circ}(T(t = 0))}$$

Pour un échauffement d'une centaine de degrés, les courbes d'étalonnage montrent que la réponse de la caméra est pratiquement linéaire avec la température (figure III).

La relation précédente donne donc un échauffement relatif du cristal.

$$\frac{L_{\text{mes}}(t) - L_{\text{mes}}(t = 0)}{L_{\text{mes}}(t = \infty) - L_{\text{mes}}(t = 0)} = \frac{T(t) - T(t = 0)}{T(t = \infty) - T(t = 0)}$$

La courbe d'évolution thermique du cristal obtenue par cette méthode (figure IV), confirme le comportement en température étudié précédemment à partir des spectres de photoluminescence.

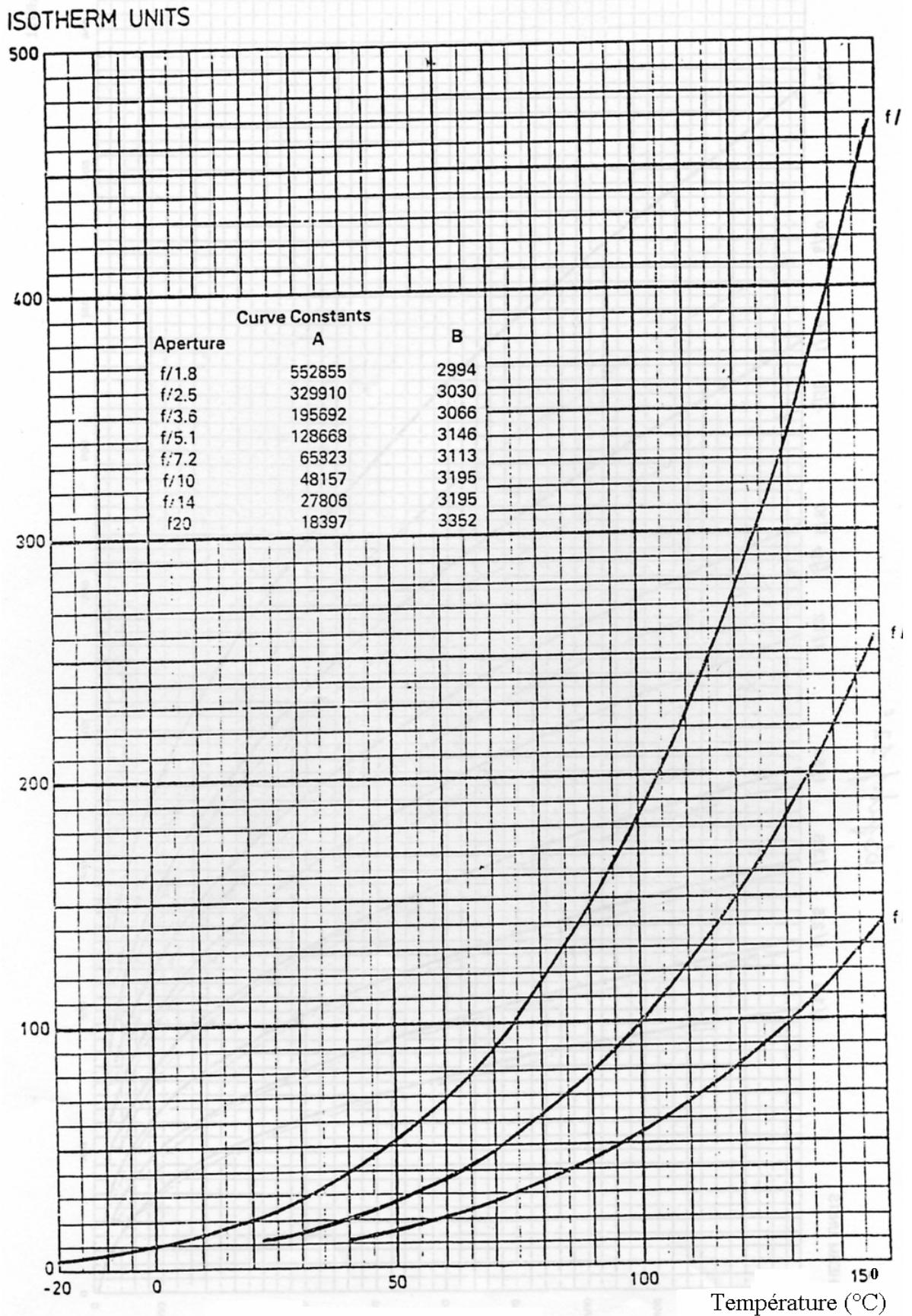


Figure III: Exemple de courbes d'étalonnage (caméra SW AGEMA)

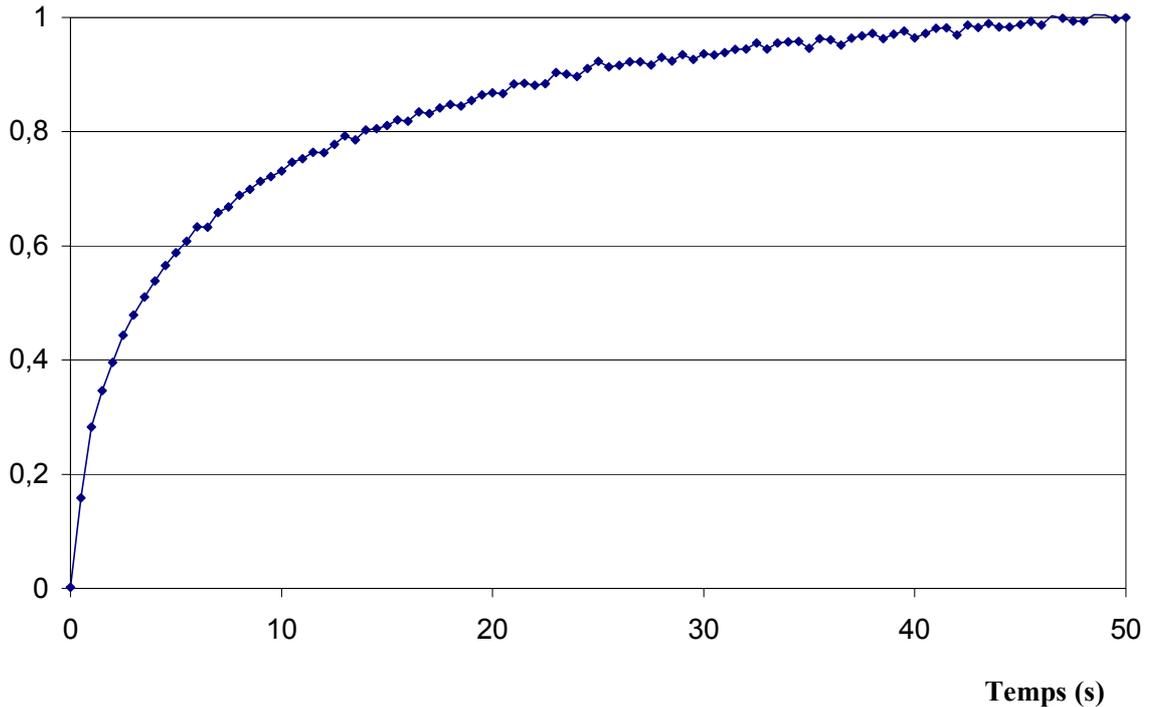


Figure VI: Echauffement relatif dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ observé par thermographie infrarouge.

Conclusion:

L'étude des effets thermiques induits par l'excitation photonique, en utilisant la technique du rapport des intensités de la fluorescence (RIF), a permis, d'une part de déterminer l'échauffement au sein des cristaux et d'autre part d'examiner la possibilité d'utiliser la photoluminescence de l'erbium comme sonde de température.

Pour évaluer la température, nous avons utilisé deux monochromateurs : le premier est de marque Coderg, il possède des fentes horizontales ; le second de marque Jobin-Yvon, possède des fentes verticales. Pour chaque monochromateur, nous avons réalisé deux études : la première est statique, la seconde est dynamique. Pour chaque étude, nous avons choisi de travailler avec deux couples de raies provenant des deux niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ pour avoir simultanément deux mesures. Nous avons montré que la technique du RIF est applicable dans le cas des cristaux $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.})$ et $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ et même dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}(0,3\% \text{ at.})$ dans lequel nous avons constaté une élévation très faible de la température.

En régime stationnaire, nous avons trouvé que l'échauffement est important, il atteint une valeur de 130 °C pour une puissance incidente de 350 mW.

L'étude dynamique a montré que le cristal s'échauffe rapidement et que le régime permanent est établi au bout de 50 secondes environ.

Dans tous les cas, nous avons constaté que les résultats fournis par les deux monochromateurs sont quasi identiques.

Parallèlement à cette étude de photoluminescence, nous avons effectué des mesures par thermographie infrarouge ; cette dernière méthode a confirmé les résultats obtenus via la photoluminescence.

A la fin de ce chapitre, nous avons réalisé des mesures directes à l'aide d'un thermocouple. Les mesures obtenues sont différentes de celles fournies par photoluminescence. Nous avons montré que les résultats obtenus à partir de la technique du RIF sont plus précis.

L'étude bibliographique a montré que la technique du RIF a été utilisée uniquement sur les fibres et les matrices vitreuses. Nous sommes la première équipe à tester cette technique dans des cristaux. Ces derniers offrent l'avantage d'avoir des raies beaucoup plus fines apportant ainsi une meilleure précision sur le rapport des intensités et donc sur la mesure de la température.

REFERENCES

- [1] S.A. Wade, S.F. Collins and G.W. Baxter, *Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing*, J. Appl. Phys., **94**, (2003) 4743
- [2] J.P. Jouart and G. Mary, *Upconversion in Er³⁺-Doped Fluorite Type crystals pumped by 1,5 μ m tunable diod laser*, Journal of luminescence., **46** (1990) 39.
- [3] S.A. Pollack, *Spectrum of trivalent erbium ion in the matrix of calcium fluoride*, J. Chem. Phys., **40**, 10 (1964) 2751
- [4] H. Berthou and C. K. Jørgensen, *Optical fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence*, Opt. Lett., **15**, (1990) 1100
- [5] E. Maurice, G. Monnom, B. Dussardier, A. Saissy, D.B. Ostrowsky, and G. Baxter, *Thermalisation effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fiber*, Opt. Lett., **19**, 13 (1994) 990
- [6] E. Maurice, G. Monnom, D.B. Ostrowsky, and G. Baxter *High dynamic range temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber*, J. Lightwave Technology., **13**, n°7 (1995) 1349
- [7] E. Maurice, G. Monnom, B. Dussardier, and G. Baxter, *High temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber*, 10th Optical Fiber Sensors Conference., (1994) 219
- [8] S. Forget, S. Chénais, F. Druon, F. Balembois et P. Georges, *Mesure directe de la distribution de température dans un cristal laser par thermographie infrarouge*, J. Phys. IV., **119**, (2004) 183.
- [9] S. Chénais, S. Forget, F. Druon, F. Balembois et P. Georges, *Direct and absolute temperature mapping and heat transfer measurement in diode-end-pumped Yb: YAG*, Appl. Phys., **B79**, (2004) 221

CHAPITRE V : MODELISATION DES EFFETS THERMIQUES

INDUITS PAR L'EXCITATION LASER

| | |
|--|-----|
| V-1- Résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis..... | 144 |
| V-1-1- Généralités..... | 144 |
| V-1-2 Discrétisation temporelle..... | 146 |
| V-1-3 Option de calcul et discrétisation spatiale..... | 147 |
| V-2 Détermination des propriétés thermiques des cristaux | 151 |
| V-2-1 Introduction..... | 151 |
| V-2-2 Méthode Photopyroélectrique (PPE)..... | 151 |
| V-2-2-1 Présentation..... | 151 |
| V-2-2-2 Dispositif expérimental | 153 |
| V-2-2-3 Mesures et résultats..... | 154 |
| V-3 Détermination des conditions aux limites..... | 159 |
| V-3-1 Les échanges convectifs..... | 160 |
| V-3-2 Les échanges radiatifs | 160 |
| V-3-3 Etude du contact cristal-support, étude de la résistance thermique..... | 162 |
| V-4 Etude de la densité d'énergie absorbée dans le cristal..... | 165 |
| V-4-1 Mesure des paramètres du faisceau laser..... | 166 |
| V-4-2 Calcul de la densité de puissance absorbée..... | 170 |
| V-5 Etude de sensibilité des paramètres thermophysiques..... | 172 |
| V-5-1 Présentation..... | 172 |
| V-5-2 Modélisation étalon | 172 |
| V-5-3 Etude de sensibilité à la conductivité thermique | 174 |
| V-5-4 Etude de sensibilité au produit ρC | 174 |
| V-5-5 Etude de sensibilité au coefficient de conversion β | 175 |
| V-5-6 Etude de sensibilité au coefficient d'absorption μ | 176 |
| V-5-7 Etude de sensibilité aux coefficients d'échange h et H | 176 |
| V-5-8 Bilan et conclusions | 179 |
| V-6- Modélisation de l'échauffement thermique induit par le faisceau laser..... | 182 |
| V-6-1 Cristal $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}) Yb(6\% \text{ at.})$ | 182 |
| V-6-2-1 Régime permanent..... | 182 |
| V-6-2-2 Régime transitoire..... | 185 |
| V-7 Etude de la variation de l'échauffement | 187 |
| V-7-1 Etude de l'échauffement en fonction de la puissance excitatrice..... | 187 |
| V-7-2 Variation de l'échauffement en fonction du coefficient de conversion β | 192 |
| V-7-3 Etude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur | 193 |

| | |
|---|-----|
| V-7-4 Cristal CaF ₂ (0.3% at.)..... | 196 |
| V-7-5 Conclusion du chapitre V..... | 197 |
| V-8 Modélisation numérique thermique de l'échauffement induit par l'excitation laser dans la cellule d'étalonnage (chaufferette)..... | 198 |
| V-8-1 Dimensionnement de la chaufferette | 198 |
| V-8-2 Modélisation du dispositif d'étalonnage | 211 |
| V-8-2-1 Dispositif expérimental | 211 |
| V-8-2-2 Spectre d'émission en fonction de la température, courbes d'étalonnage..... | 213 |
| V-8-2-3 Influence du support sur les spectres d'émission..... | 220 |
| V-8-3 Etude numérique du contact échantillon-porte échantillon..... | 223 |
| V-8-3-1 Support en cuivre avec contact non parfait (air) et parfait (graisse thermique)..... | 223 |
| V-8-3-2 Support en plastique..... | 229 |
| V-8-4 Conclusion..... | 232 |
| Conclusion du chapitre V..... | 233 |
| Références..... | 235 |

Le but principal de cette étude est de modéliser l'échauffement induit par l'excitation photonique dans les cristaux de fluorures dopés Er^{3+} .

Les mécanismes de conversion de la lumière cohérente vers les hautes fréquences (up-conversion) peuvent être utilisés pour réaliser des lasers émettant à des longueurs d'onde plus courtes que l'excitation. Cependant, le rendement de cette conversion diminue sensiblement à température ambiante. Une meilleure connaissance de l'effet de la température sur ces processus permettra d'améliorer l'efficacité de ces lasers. Comme la plupart des propriétés optiques et électroniques de la matière, la luminescence est fortement influencée par la température. Nous avons pour objectif d'apporter des informations nouvelles sur les processus responsables de la baisse d'intensité des émissions anti-Stokes (les photons émis ont une énergie supérieure aux photons incidents) lorsque la température augmente.

Dans la plupart des lasers pompés longitudinalement par diode, le faisceau de pompe est focalisé sur une petite surface et il apparaît alors un fort gradient de température induisant des modifications de phase sur le faisceau laser (effets de lentilles thermiques étudiés par exemple dans la thèse de Sébastien Chénais sur les nouveaux lasers pompés par diode à base de cristaux dopés à l'ytterbium [1]) aboutissant parfois à des contraintes thermo-mécaniques fortement rédhibitoires. Il faut donc quantifier cet échauffement pour ensuite pouvoir le réduire efficacement. Cet échauffement produit localement dans le matériau cible par l'excitation photonique, peut devenir assez important dans le cas de matériaux peu conducteurs de la chaleur.

Nous avons donc développé une modélisation thermique numérique de l'échauffement induit par la source d'excitation laser. Dans ce cadre, nous avons aussi été amenés à étudier les propriétés thermiques de ces cristaux de fluorites dopés aux terres rares, et l'influence du pourcentage de dopant sur la conductivité et la diffusivité thermiques de ces cristaux [2].

Nous avons choisi de résoudre l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis car cette méthode ne comporte aucune restriction de géométrie, ni de conditions aux limites, et permet de prendre en compte une source mobile. Nous utilisons un progiciel de calculs (SYSTUS commercialisé par Framasoft-CSI) qui permet une résolution de l'équation de conduction de la chaleur par la méthode des éléments finis de type Galerkin.

Les calculs ont été effectués pour différents types d'échantillons : $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er 4%, Yb 6% et CaF_2 : Er (8% at.). Nous travaillons à l'air ambiant et nous prenons en compte les échanges conductifs, convectifs et radiatifs. Les propriétés thermiques sont supposées isotropes dans le matériau. Nous travaillons avec des cristaux semi-transparents peu diffusants. Nous suivrons un modèle simple de type Loi de Bouguer (Loi de Beer) pour décrire l'absorption du rayonnement dans ceux-ci.

Dans ce travail, nous effectuons des calculs en régime permanent pour évaluer la température du cristal, et en régime transitoire pour étudier la cinétique de l'échauffement. Pour les deux cas, nous travaillons en régime non linéaire pour tenir compte de la dépendance des différents paramètres thermophysiques introduits dans l'équation de la chaleur avec la température et/ou des échanges par rayonnement.

V-1 Résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis:

V-1-1 Généralités :

Nous n'avons pas envisagé de résoudre l'équation de la chaleur par une méthode analytique, souvent trop restrictive vis à vis de la géométrie et des conditions aux limites. Ces méthodes sont d'autant plus difficiles à mettre en œuvre quand le problème à traiter est du type transitoire non linéaire. L'utilisation d'un modèle numérique paraît être plus appropriée. Les méthodes de type différences finies n'offrent pas une grande liberté quant à la description géométrique de la pièce à modéliser. Nous avons donc choisi de résoudre l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis en utilisant le logiciel Systus. Nous pouvons ainsi nous appuyer de plus sur l'expérience acquise par le laboratoire UTAP-LEO dans ce type de calcul.

Pour un cristal de dimensions finies, le problème thermique a pour objectif de calculer le champ de température en tout point de ce cristal. Mathématiquement, il faut résoudre l'équation de la chaleur qui peut se mettre sous la forme:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\lambda \vec{\operatorname{grad}} T \right) + Q \quad (1)$$

Avec ρ : est la masse volumique (kg.m^{-3})
 c : est la chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 λ : est la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 Q : source de chaleur interne (W.m^{-3})

Le premier membre de l'équation (1) représente un terme d'accumulation d'énergie. Le second membre est interprété comme la source des dissipations par conduction et de la génération de chaleur par le terme source. Le problème thermique consiste à trouver le champ de température satisfaisant à cet ensemble d'équations aux dérivées partielles en tout point M d'un domaine Ω , à tout instant t, et respectant les conditions aux limites sur la frontière du domaine.

La résolution de l'équation (1) nécessite la connaissance de conditions initiales relatives à la température et à la densité d'énergie déposée par le faisceau excitateur. D'autre part, il faut spécifier les conditions aux limites sur les frontières du domaine (températures imposées (Dirichlet), échanges radiatifs (Fourier), densité volumique de flux imposé (Newmann), conditions d'adiabacité.

L'équation de conduction de la chaleur ainsi que celles décrivant les conditions aux limites sont résolues pas à pas dans le temps par une méthode d'éléments finis classique en partant d'un état initial connu. La méthode des éléments finis consiste à décomposer le domaine étudié en sous domaines (éléments ou mailles). Cette discrétisation est obtenue en découpant le domaine par un maillage de formes et de dimensions adaptées à chaque problème. La variation de la température dans chaque élément (maille) est alors déterminée à partir des valeurs de la température aux nœuds de cette maille.

Le problème de conduction thermique linéaire en régime transitoire se traduit par la résolution d'un système d'équations différentielles du premier ordre:

$$K.\theta + C.\frac{\partial\theta}{\partial t} = Q(t) \quad (2)$$

où θ : est le vecteur des températures aux nœuds

K: est la matrice de conductivité thermique

C: est la matrice d'inertie thermique

Q(t): est le vecteur des quantités de chaleur induites aux nœuds (peut dépendre du temps)

Pour résoudre l'équation (2), nous procédons par itérations dans le temps (discrétisation temporelle) en utilisant un algorithme récurrent (méthode des trapèzes) qui conduit à la résolution pour chaque pas de temps d'un système linéaire dont le premier membre dépend du pas de temps choisi.

La méthode des éléments finis, appliquée à la résolution des problèmes thermiques transitoires non linéaires, conduit à annuler à chaque instant le vecteur des résidus nodaux Ψ de composantes Ψ_n , qui traduit le déséquilibre des bilans thermiques en chaque nœud, tel que:

$$\Psi = Q(t) - K\theta - C\frac{\partial\theta}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

Ceci amène à rechercher les valeurs de la température qui minimisent ce vecteur (appelé parfois fonctionnelle du système). La minimisation des forces résiduelles se traduit par une suite d'itérations à un instant donné, permettant de converger vers la solution. La résolution est

effectuée sous forme matricielle, et les méthodes employées sont de types Newton-Raphson ou de type quasi-Newton (méthodes implicites).

V-1-2 Discrétisation temporelle:

L'équation de la conduction de la chaleur est discrétisée dans le temps en utilisant l'algorithme des trapèzes. Connaissant à l'instant t , $\theta(t)$ et $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ on cherche les valeurs de θ et $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ à l'instant $(t + \Delta t)$ en faisant l'hypothèse suivante sur le pas du temps Δt :

$$\theta(t + \Delta t) - \theta(t) = \frac{\Delta t}{2} \left[\frac{\partial\theta(t + \Delta t)}{\partial t} + \frac{\partial\theta(t)}{\partial t} \right] \quad (4)$$

Le schéma d'intégration appartient à la famille des schémas implicites qui offrent des propriétés intéressantes de stabilité et de précision. Toutefois un mauvais choix du pas de temps risque d'entraîner des perturbations et des oscillations spatiales de la température aux instants critiques. Nous avons choisi d'utiliser un critère de détermination du pas du temps fondé sur le paramètre adimensionné η (nombre de Fourier), qui est le rapport du pas du temps de calcul au temps caractéristique du transfert conductif:

$$\eta = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (5)$$

Pour un schéma numérique implicite, en général, il faut que $\eta > 1$. En prenant Δx comme la plus petite dimension d'une des mailles, cette formule peut servir d'indication sur l'ordre de grandeur du pas de temps de calcul à adopter.

V-1-3 Option de calcul et discrétisation spatiale:

Nous avons modélisé le comportement thermique des différents cristaux que nous avons étudiés dans la partie expérimentale. Ces cristaux ayant des dimensions particulières, nous avons été amenés à établir une géométrie et un maillage différent pour chacun d'entre eux pour construire une modélisation la plus réaliste possible. Nous avons donc été contraints de travailler en géométrie tridimensionnelle et de plus, nous n'avons pas de symétrie à la fois géométrique et énergétique. En effet, nous avons bien une symétrie axisymétrique au niveau du faisceau laser excitateur, mais la prise en compte de la géométrie réelle des cristaux (plutôt de formes

parallélépipédiques) et leurs faibles dimensions ne nous permettent pas de simplifier le problème en utilisant une modélisation bidimensionnelle axisymétrique.

Le maillage décrit le plus fidèlement possible la géométrie du cristal étudié, permet la prise en compte des caractéristiques thermophysiques ainsi que des conditions aux limites de la structure mais surtout il doit anticiper les gradients et les flux thermiques rencontrés lors du calcul. Ainsi les zones susceptibles de recevoir une densité volumique d'énergie plus fortes sont maillées plus finement et un maillage progressif plus grossier est appliquée aux autres zones tout en évitant des effets " Laurel et Hardy" au niveau du dimensionnement des mailles (par exemple en n'autorisant pas à une dimension d'être plus grande que les autres de plus d'un facteur 3 pour une même maille ou deux mailles adjacentes). Le maillage effectué sur notre cristal est présenté sur les figures 1, 2, 3 et représente des plans de coupe selon un plan représentatif. Nous avons divisé le maillage en trois zones:

- La première zone représente l'impact laser (en surface et en profondeur dans l'échantillon), elle est modélisée par un cercle de diamètre égal à $130\mu\text{m}$ ou $150\mu\text{m}$ (rayon du faisceau laser supposé de forme gaussienne, différent selon les puissances). Le maillage est très fin (figure 1).

- La deuxième zone, modélisée par un carré de coté 1 mm, représente la partie du cristal qui entoure l'impact laser (zone affectée thermiquement). Le maillage de cette zone est presque aussi fin que le premier cas (figure 2).

- Dans la troisième zone, nous avons utilisé un maillage grossier progressif pour ne pas alourdir inutilement les temps de calcul (mailles de forme triangulaire, figure 3). Nous sommes dans une zone que nous pensons être moins affectée thermiquement.

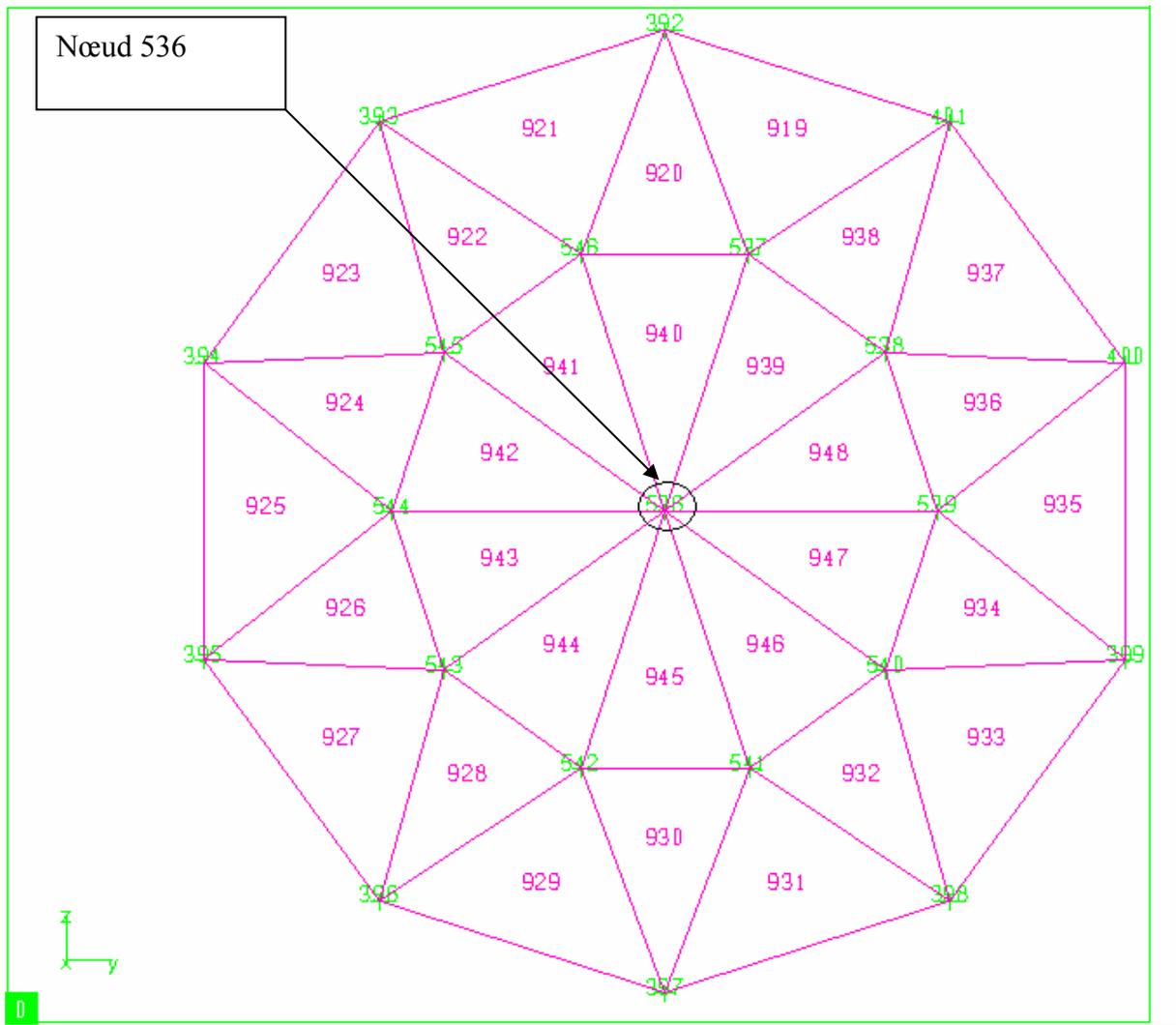


Figure 1 : maillage de la zone 1 (plan yoz)

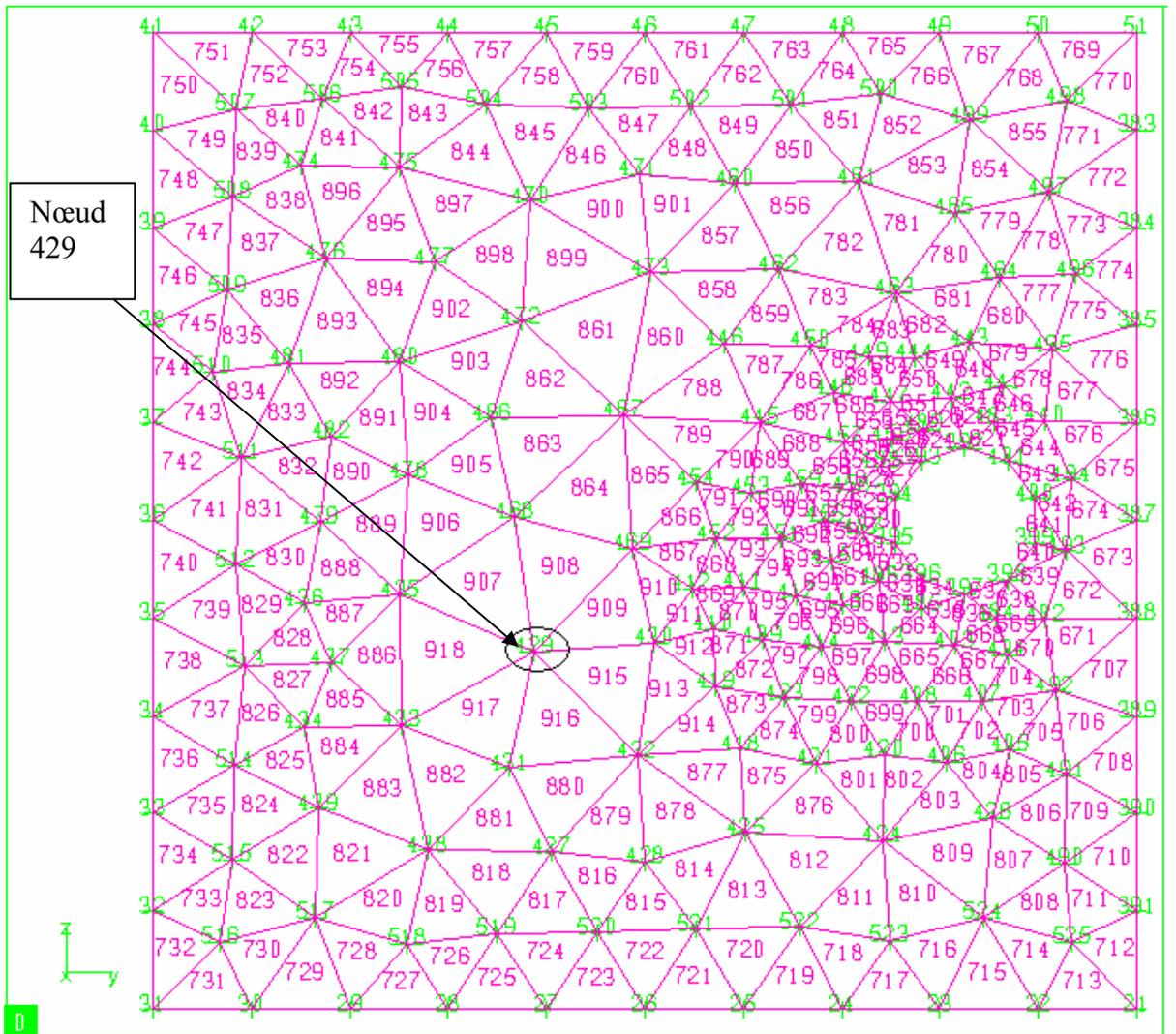


Figure 2 : maillage de la zone 2 (plan yoz)

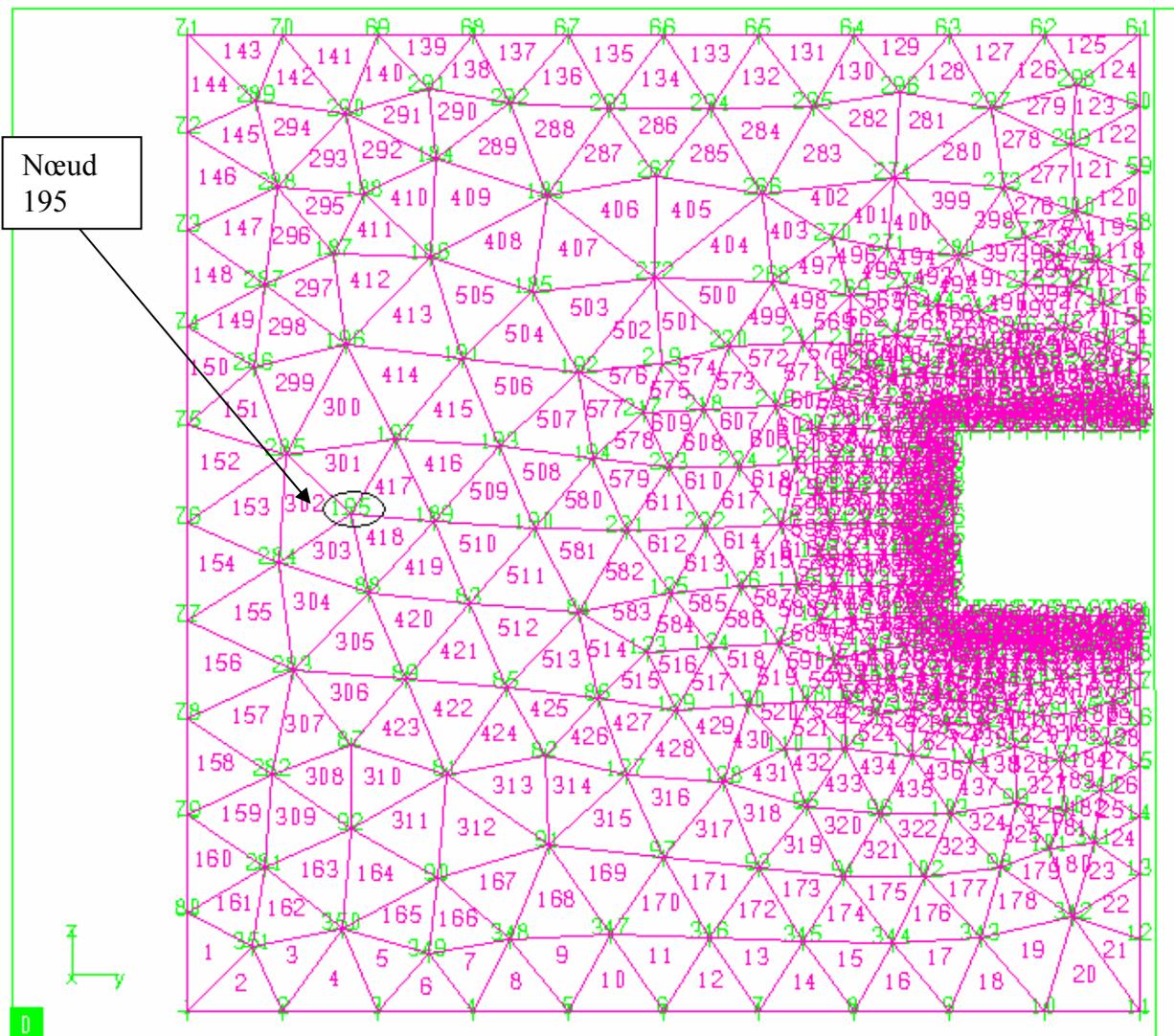


Figure 3 : maillage de la zone 3 (plan yoz)

La résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis permet de connaître la température en tout point du cristal étudié. Pour y parvenir, il faut connaître les propriétés thermophysiques et optiques, la dépendance temporelle et spatiale de la source d'excitation, la nature du contact entre le cristal et le support ainsi que les échanges convectifs et radiatifs avec le milieu environnant. Nous pouvons également tenir compte des variations des différents paramètres avec la température, ce qui nous amène à résoudre un problème de type transitoire non linéaire. Il est donc indispensable de mesurer et d'étudier spécifiquement toutes ces grandeurs. C'est l'objet des paragraphes suivants.

V-2 Détermination des propriétés thermiques des cristaux :

V-2-1 Introduction :

La conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) peut se définir comme le flux de chaleur qui traverse une surface unitaire quand le gradient de température est égal à l'unité. Elle dépend de la nature chimique du matériau, de la phase considérée (solide, liquide, gazeuse), de la température, mais aussi de l'orientation des cristaux dans les corps anisotropes (nous supposons ici des conditions d'isotropie). La diffusivité thermique α ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) exprime l'aptitude d'un corps à transmettre la chaleur plutôt qu'à l'absorber. Plus la chaleur met de temps à traverser un corps et plus sa diffusivité est faible.

La conductivité thermique peut être mesurée directement avec un conductivimètre, soit par des mesures de type "radiométrie photothermique" (mesures de la diffusivité α et de la conductivité thermique λ). Notre laboratoire a développé et nous avons utilisé une méthode photopyroélectrique (PPE) pour mesurer les conductivités et diffusivités thermiques de nos cristaux [2, 3, 4].

V-2-2 Méthode Photopyroélectrique (PPE) :

V-2-2-1 Présentation :

Nous ne ferons ici qu'une description succincte des méthodes photothermiques, une présentation générale plus détaillée est proposée par Almond et Patel [5] et par Mandelis [6- 10]. Le principe des méthodes photothermiques consiste à produire au sein de l'échantillon un champ de température non-stationnaire, sous l'effet d'une excitation optique modulée. Souvent décrite en termes "d'ondes thermiques", cette perturbation est fortement atténuée lorsqu'elle diffuse dans l'échantillon et peut être détectée par une grande variété de techniques (radiométrie infrarouge, effet mirage, réflectivité....). Dans ce cas, la longueur de diffusion thermique apparaît comme un paramètre décisif qui dépend de la fréquence de modulation et des propriétés thermophysiques du matériau, ce qui permet des observations selon la profondeur, à la fois des propriétés optiques et thermiques, et d'obtenir des informations sur d'éventuelles inhomogénéités.

L'utilisation de détecteur pyroélectrique pour la détection infrarouge fut suggérée par Yeou [11] et Chynoweth [12]. Cependant, le développement des détecteurs pyroélectriques ne

devint important qu'à partir des années 60 [13]. Le principe consiste à mesurer la variation de température induite par l'absorption optique à l'aide d'un capteur pyroélectrique mis en contact, ou couplé par une fine couche d'air avec l'échantillon. La sensibilité élevée des capteurs pyroélectriques permet l'utilisation des faibles puissances laser ce qui évite la perturbation de l'échantillon pendant la mesure. Nous nous sommes appuyés sur l'expérience du laboratoire [14, 15] et sur celle du Professeur Mihai Chirtoc [16-20] de l'université de Cluj en Roumanie pour développer cette technique photopyroélectrique (le P^f Chirtoc est maintenant un membre titulaire de l'Unité de Thermique et d'Analyses Physiques de l'Université de Reims Champagne Ardenne).

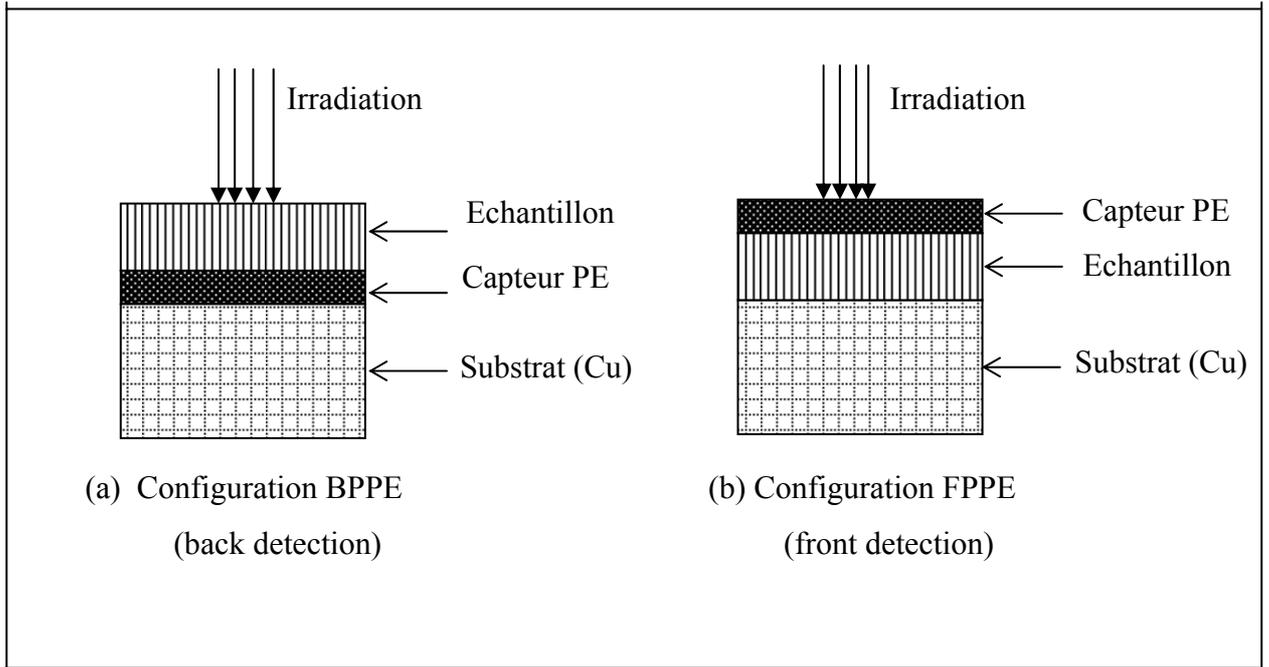
L'effet pyroélectrique consiste dans le changement de la polarisation électrique spontanée d'un matériau ferroélectrique produit par une variation de température. Les matériaux pyroélectriques sont également piezoélectriques, mais à basse fréquence, l'effet pyroélectrique est dominant.

Nous avons utilisé deux configurations expérimentales (figures 4): le capteur peut être placé devant la face avant du cristal (FPPE) ou après la face arrière du cristal (BPPE). Selon les besoins, on peut utiliser l'une ou l'autre des deux configurations:

- En face arrière, le faisceau incident produit deux sources de chaleur: la première est générée par l'absorption dans l'échantillon et la deuxième par l'absorption de l'onde transmise directement à travers l'échantillon sur l'électrode du capteur. Uniquement la première source contient des informations sur les propriétés thermiques de l'échantillon. Ce dispositif permet d'obtenir un signal dépendant de la diffusivité et de l'effusivité du matériau irradié.

- En face avant, le faisceau incident est directement absorbé par le capteur pyroélectrique et il n'y a pas d'absorption directe dans le cristal. Les échanges s'opèrent uniquement par conduction. Cette configuration permet d'obtenir un signal caractéristique de l'effusivité et dans certaines conditions de la conductivité thermique λ et de la chaleur spécifique C .

Une cellule PPE est constituée de plusieurs couches successives: le capteur pyroélectrique, l'échantillon à analyser et enfin un substrat très bon conducteur thermique. Ainsi le substrat agira comme un puit thermique. Nous utilisons pour notre expérience un substrat en cuivre.



Figures 4: Les deux configurations utilisées pour mesurer les paramètres thermiques des cristaux.

V-2-2-2 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 5. La source optique est un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda=632.8$ nm et de puissance de 50 mW, modulé par un modulateur acousto-optique (AOM) ISOMET type 1205 C-2. Avant de commencer les mesures, l'AOM doit être ajusté soigneusement suivant deux directions perpendiculaires au faisceau laser (horizontale et verticale), mais aussi par rapport à l'angle d'incidence du faisceau laser sur le cristal. Un diaphragme est placé juste après le modulateur pour sélectionner le premier ordre de diffraction. Un miroir dirige le faisceau sur la cellule PPE. Grâce au détecteur synchrone (Standford type SR850), on mesure directement l'amplitude en courant du signal pyroélectrique et le déphasage entre ce signal et le signal de référence. Nous faisons varier la fréquence de modulation de 1 mHz à 1000 Hz.

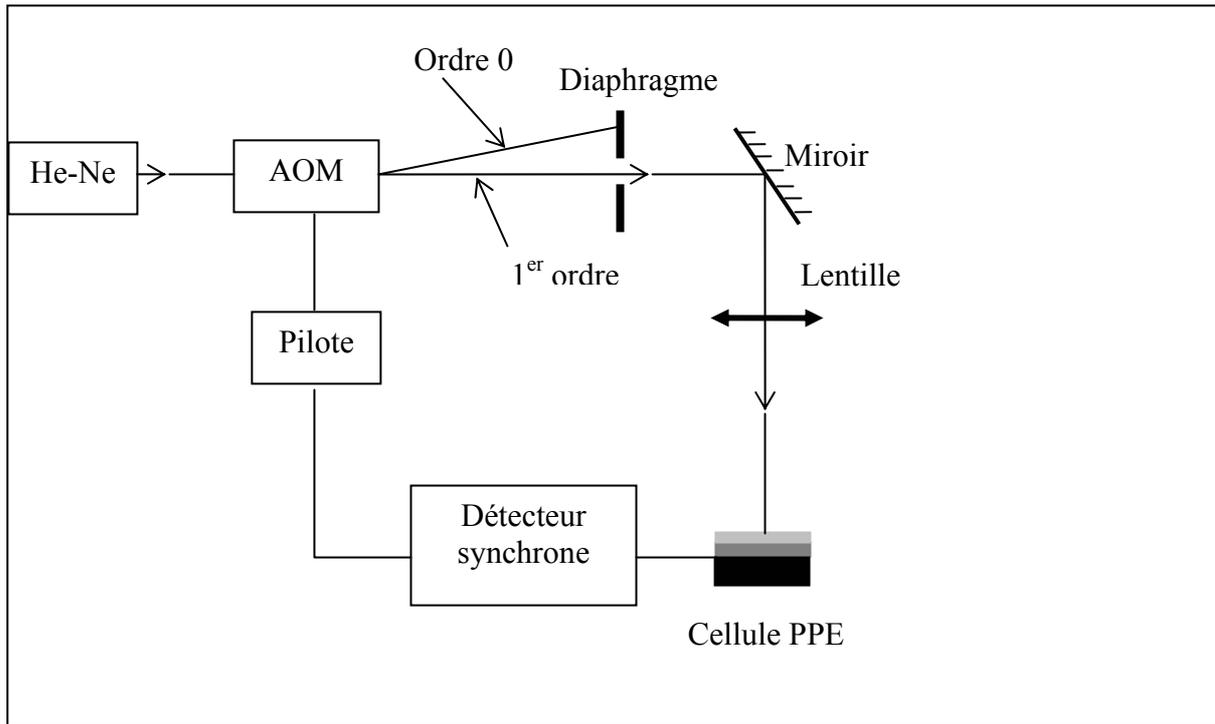


Figure 5 : Dispositif expérimental pour la mesure des propriétés thermophysiques

V-2-2-3 Mesures et résultats :

Nous ne présenterons pas ici la théorie permettant d'effectuer la mesure des paramètres thermiques à partir du signal pyroélectrique I_p . Elle a été développée par d'autres auteurs [16-20] et en tant qu'utilisateurs de cette méthode, nous renvoyons le lecteur à ces publications pour de plus amples informations.

Nous devons toutefois signaler que les mesures s'opèrent à partir des courbes d'amplitude et de phase issues de mesures du signal pyroélectrique effectuées à plusieurs fréquences.

Théoriquement, l'amplitude du courant pyroélectrique a le comportement décrit par la figure 6.

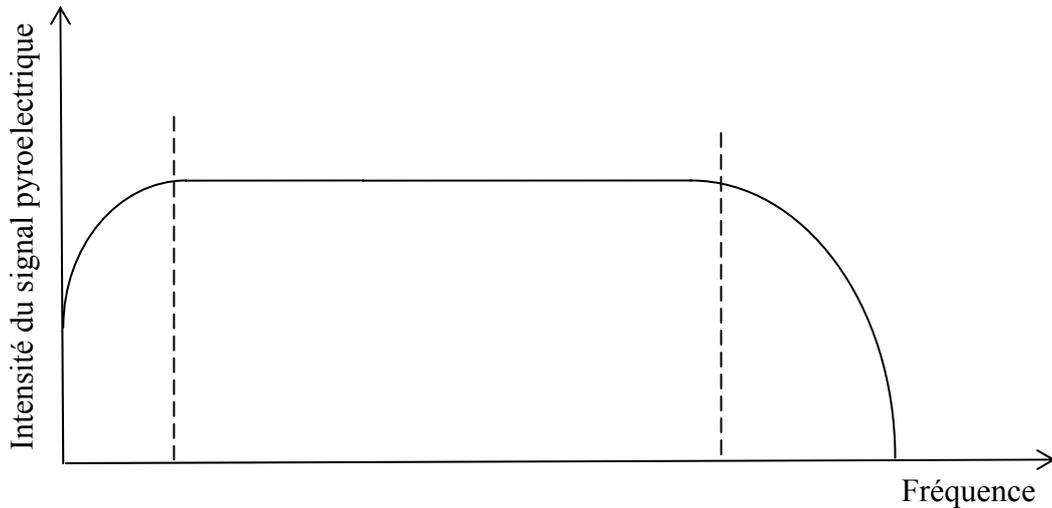


Figure 6 : Allure théorique du courant pyroélectrique

Nous avons mesuré les amplitudes I et les phases φ en variant les fréquences de 1 mHz jusqu'à 1000 Hz pour les cristaux étudiés dans les deux configurations FPPE et BPPE. Le dépouillement des courbes (figures 7 & 8) a été réalisé en conformité avec les références **3**, **16-20**; et nous donnons ci-après un bref aperçu de la méthode qui permet d'aboutir aux valeurs de la conductivité et de la diffusivité.

Les figures 7 & 8 représentent l'amplitude normalisée et le déphasage en fonction de la fréquence dans la configuration FPPE. On distingue trois domaines de fréquence liés à la profondeur de diffusion des ondes thermiques μ qui est inversement proportionnelle à la racine de la fréquence ($\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi \cdot f}}$, α étant la diffusivité thermique et f la fréquence).

1/ Pour les hautes fréquences (100-1000 Hz), la chaleur apportée par le laser est confinée dans le capteur pyroélectrique, l'amplitude du signal est saturée (ce niveau est utilisé pour la normalisation), quant à la phase, elle vaut zéro (ou 180° à la sortie du pre-amplificateur inverseur courant-tension du lock-in).

2/ Pour les fréquences intermédiaires comprises entre 1 et 100 Hz, la profondeur de diffusion thermique μ augmente et par conséquent l'onde thermique atteint le cristal situé sous le capteur. Un fit de la pente de l'amplitude et de la phase peut fournir la valeur de l'effusivité thermique du cristal, reliant la masse volumique ρ_s , la chaleur spécifique C_s et la conductivité thermique λ_s du cristal : $e_s = (\rho_s C_s \lambda_s)^{1/2}$ [3]

3/ Pour les basses fréquences inférieures à 0,1 Hz, μ devient importante et l'onde thermique atteint le support en cuivre. Dans cette région, la variation de l'amplitude en fonction

de la fréquence (en représentation log-log comme dans Fig. 7), est une droite avec une pente constante ($I \propto f$), et dont la position verticale dépend de la conductivité thermique λ_s :

$$(I = 2\pi f L_p C_p \frac{L_s}{\lambda_s}), \quad \text{ou} \quad \log(I) = \log(f) - \log(\lambda_s) + Const.$$

Avec

f : fréquence d'excitation

L_p : épaisseur du capteur (m)

L_s : épaisseur de l'échantillon (m)

C_p : chaleur spécifique du capteur (J/kg.K)

λ_s : conductivité thermique de l'échantillon (W/(m.K))

En configuration (BPPE), le signal complexe du capteur pyroélectrique est donné par [16]:

$$I \propto \exp[(1+i)L_s / \mu_s]$$

ce qui donne pour l'amplitude et la phase:

$$\ln |I| = L_s / \mu_s + const. \quad \text{et} \quad \varphi = L_s / \mu_s$$

ou encore:

$$\ln |I| = L_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} + const. \quad \text{et} \quad \varphi = L_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}$$

La diffusivité α est déduite à partir de la pente des courbes $\ln(I)=F(\sqrt{f})$ et $\varphi=G(\sqrt{f})$

La chaleur spécifique C peut être déterminée à partir des mesures de la conductivité et de la diffusivité thermiques en tenant compte que :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C}$$

où ρ est la masse volumique (kg/m³)

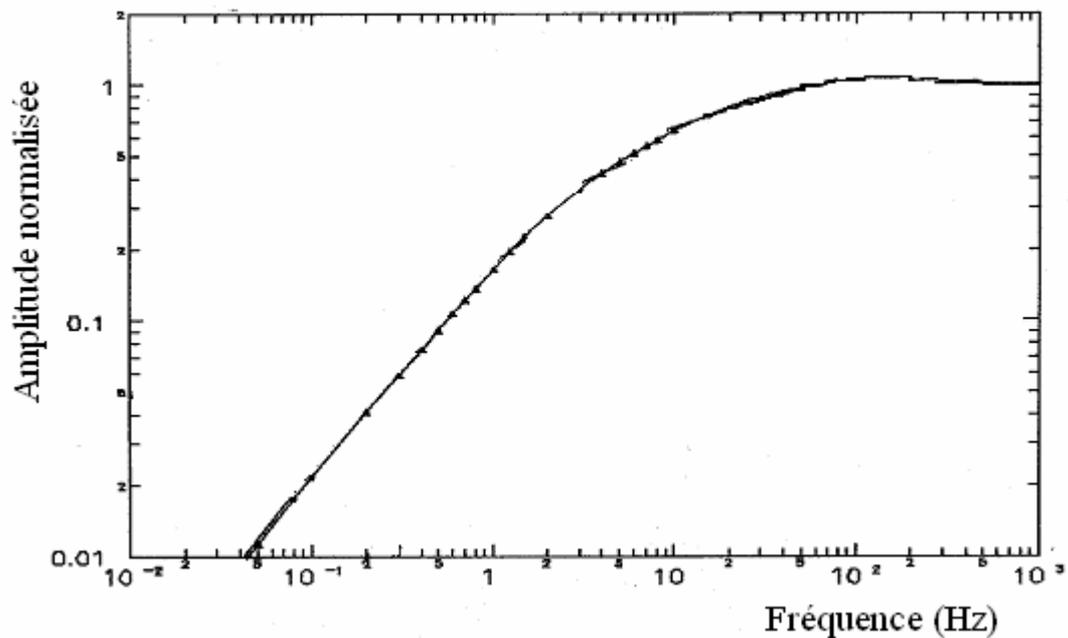


Figure 7 : L'amplitude du signal en fonction de la fréquence

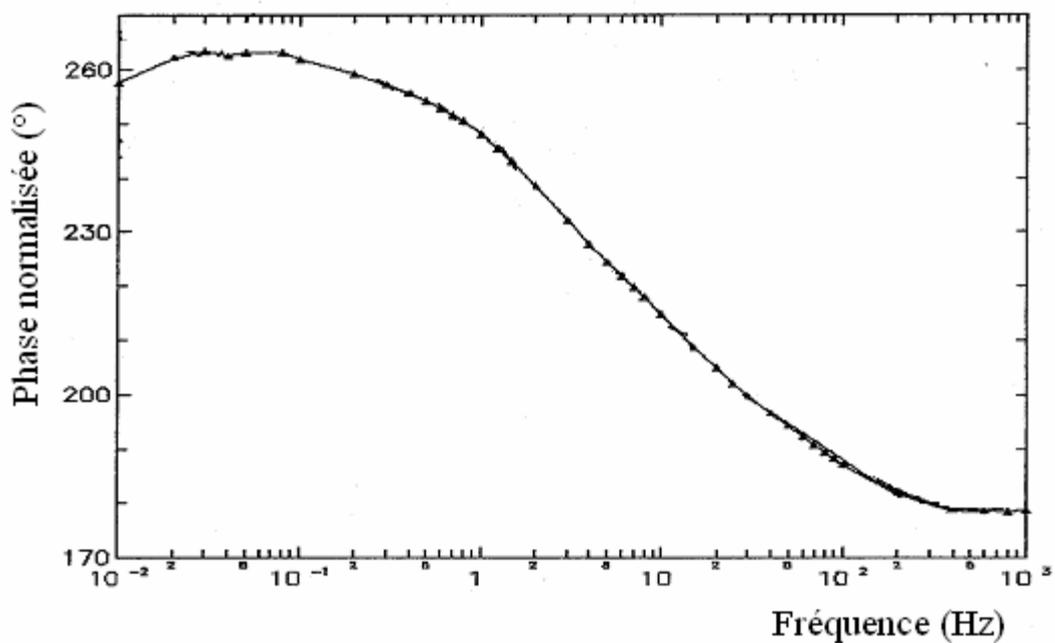


Figure 8 : Le déphasage du signal en fonction de la fréquence

Nous faisons ici le bilan des mesures effectuées aussi bien en configuration BPPE que FPPE:

1-Pour le cristal codopé $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er 4%, Yb 6% :

$$\lambda = (0,58 \pm 0,06) \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\alpha = (0,47 \pm 0,10)10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Par pesée, nous avons mesuré la masse volumique du cristal et nous avons trouvé 1225 kg.m^{-3} et c'est cette valeur que nous avons utilisée dans nos modélisations.

$C = (440 \pm 45) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est une mesure obtenue par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle ATD). C'est une méthode d'analyse thermique dans laquelle la différence de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon par rapport à celle d'une référence est mesurée en fonction de la température.

Nous pouvons observer que la valeur de la diffusivité thermique ($1,07.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) calculée à partir des mesures individuelles des autres paramètres thermiques est assez différente de celle obtenue expérimentalement ($0,47.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Compte tenu de nos dispositifs expérimentaux (incertitudes de mesures de 10 à 20%), nous avons privilégié les mesures des paramètres thermophysiques effectuées avec les dispositifs adaptés à chaque mesure (DSC pour la chaleur spécifique, pesée pour la masse volumique, et dispositif PPE pour la conductivité thermique).

2-Pour le cristal de CaF_2 : Er (8% at.)

Des chercheurs du laboratoire avaient, il y a quelques années, étudié [2] l'influence de la concentration d'ion erbium dans un cristal de fluorite sur les paramètres thermiques. Ces travaux avaient été effectués à la température ambiante en utilisant une technique de radiométrie photopyroélectrique modulée. Il avait été montré que la conductivité thermique diminuait avec l'augmentation du pourcentage du dopant. Ils avaient en effet trouvé une valeur de conductivité égale à $8.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un cristal de fluorite faiblement dopé erbium (0.01%mol.), cette valeur diminuant d'un facteur 10 à plus forte concentration (8% mol.). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'introduction d'impuretés ou l'augmentation de la concentration de dopant réduit le libre parcours moyen des phonons dans le cristal diminuant ainsi la conductivité thermique. Une baisse de la conductivité thermique avec le pourcentage de dopant a été également observée pour un cristal de CaF_2 dopé avec des ions ytterbium trivalents par W. Hayes et al [21]. S. Chénais et al [22] ainsi que Gaumé et al [23] ont également constaté cette diminution de la conductivité thermique entre un cristal YAG dopé ytterbium 8 mole% ($\lambda = 7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et un cristal YAG non dopé ($\lambda = 11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Nous avons refait des mesures en configuration BPPE et FPPE, et compte tenu de l'incertitude de mesure de 10 à 20%, nous retrouvons sensiblement les ordres de grandeurs des valeurs des paramètres obtenues précédemment:

| | λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | C (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | α (m ² .s ⁻¹) |
|----------------------------|---|--|---|
| Mesures précédentes | (0,95 ±0,05) | (335±35) | (0,79 ±0,03) .10 ⁻⁶ |
| Mesures actuelles | (0,21 ±0,04) (0,46±0,10) (DSC) | (620±60) (DSC) | (0,18 ±0,10) .10 ⁻⁶ |

La valeur mesurée de ρ est de (3180 ±320) kg/m³

V-3 Détermination des conditions aux limites :

Dans ce travail, nous considérons des conditions de flux imposés sur les frontières de la structure. Nous prenons en compte les échanges radiatifs et convectifs à certaines frontières du volume ce qui nous amène à obtenir une condition du type Fourier, ainsi le flux de chaleur peut s'écrire:

$$\phi = \phi_{convectif} + \phi_{radiatif} = (h_{r+c})(T_p - T_\infty)S$$

Où:

h_{r+c} : est le coefficient d'échange convectif et radiatif global du système (W.m⁻².K⁻¹)

T_p : est la température de surface du cristal

T_∞ : est la température moyenne du fluide extérieur

Les mesures spectroscopiques ont été effectuées à l'air libre en plaçant le cristal à étudier sur un support en cuivre. Nous avons donc modélisé les transferts de chaleur par convection et par rayonnement, et nous avons étudié l'influence des supports de positionnement des cristaux.

V-3-1 Les échanges convectifs :

Ils tiennent compte des transferts de chaleur par convection entre le cristal et le milieu environnant et peuvent être modélisés par la loi de Newton :

$$\Phi_c = h_c(T_{ext} - T)S \quad (6)$$

h_c : est le coefficient d'échange convectif ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

T_{ext} : est la température du fluide (air) (K)

T : est la température de la surface du cristal (K)

S : est la surface d'échange (m^2).

Les échanges convectifs avec l'extérieur interviennent simplement comme conditions aux limites de l'équation de la chaleur, donc du problème de conduction. Nous sommes en environnement relativement confiné et nous prenons une valeur du coefficient de convection communément admise en convection naturelle soit $h=5 W.m^{-2}.K^{-1}$.

V-3-2 Les échanges radiatifs :

Il est bien évident que nous travaillons avec des milieux semi-transparents pour lesquels les échanges radiatifs de type "corps opaque" n'ont a priori pas de sens. Toutefois si on regarde les courbes de transmittivité et d'absorptivité optique de ces matériaux, on peut observer qu'ils sont transparents dans l'infrarouge (hormis quelques bandes d'absorption) jusqu'à environ $9\mu m$ (CaF_2) et $7\mu m$ ($Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2$). Nous ne considérons ici que des matériaux à des températures allant de 293K à 450K au maximum. Selon la loi de Wien, 95% du rayonnement thermique émis par le matériau sera situé dans une plage spectrale comprise entre $4,9\mu m$ et $49\mu m$ à 293K, et entre $3,22\mu m$ et $32\mu m$ à 450K (figure 9). Nous ferons l'approximation que nos cristaux peuvent être considérés comme opaque sur ces plages d'émission et ne prendrons pas en compte le caractère semi-transparent de ceux-ci dans notre résolution conducto-radiative. Nous prenons pour l'émissivité une valeur moyenne ($\epsilon=0.9$) fixée à partir des spectres d'absorption et de transmission optiques.

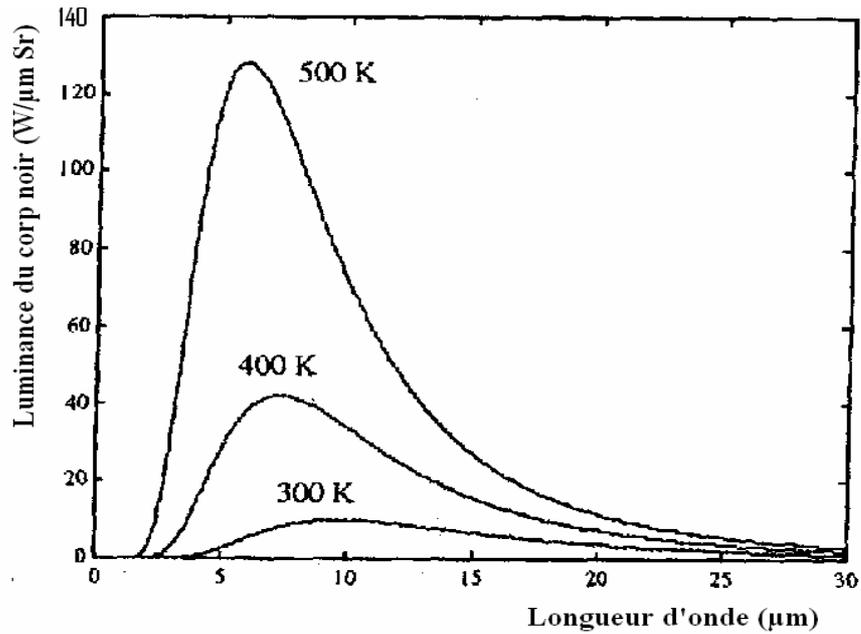


Figure 9 : Loi de Planck: distribution spectrale de la luminance du corps noir en fonction de la température absolue

Les pertes de chaleur par rayonnement vers le milieu environnant ne sont pas négligeables si on regarde la différence de température entre le cristal et le milieu extérieur qui peut atteindre plus de 100°C. Dans ce cas, le coefficient d'échange radiatif atteint une valeur sensiblement identique à celle prise pour le coefficient de convection. Nous supposons que la température du milieu extérieur n'est pas affectée par les échanges radiatifs (cas d'un rayonnement vers un milieu infini). Les échanges radiatifs sont alors modélisés par un coefficient radiatif équivalent, fonction de la température de surface à partir de la linéarisation de la loi de Stefan-Boltzmann :

$$\Phi_r = \varepsilon \sigma (T_{ext}^4 - T^4) S = \varepsilon \sigma (T_{ext}^2 + T^2) (T_{ext} + T) (T_{ext} - T) \quad (7)$$

Où :

$$h_r = \varepsilon \sigma (T_{ext}^2 + T^2) (T_{ext} + T) \quad (8) \text{ Coefficient radiatif issu de la linéarisation (W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}\text{)}$$

ε : l'émissivité du milieu

$\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-4}$: constante de Stefan.

Nous prendrons donc en compte le rayonnement thermique par l'intermédiaire d'un coefficient d'échange radiatif calculé à partir de la relation 8.

V-3-3 Etude du contact cristal-support, étude de la résistance thermique de contact :

Expérimentalement, nous plaçons l'échantillon sur un support en cuivre (bon conducteur de la chaleur), on s'est posé la question de savoir quelle était l'influence d'une part de la nature du support, et d'autre part de la résistance thermique de contact éventuelle support-échantillon. L'influence de la nature du support sera discutée dans le paragraphe V-8 concernant de façon plus générale l'étude de la cellule d'étalonnage (chaufferette).

En considérant un contact parfait entre le support de cuivre et l'échantillon, nous avons modélisé les pertes thermiques générées par le support de cuivre en utilisant l'approximation de l'ailette (modélisation des pertes sous la forme d'un coefficient d'échange). Cette approximation qui consiste à dire que le gradient de température est essentiellement dans une direction ox , c'est-à-dire que dans une section $x=cste$, le champs de température est en première approximation, uniforme. On tient compte des échanges de chaleurs dans les directions transversales par l'intermédiaire d'un coefficient h traduisant les échanges thermiques [24].

La figure 10 représente la configuration du dispositif expérimental. Le support est considéré comme étant un parallélépipède. Soit un élément de longueur dx à la distance x de la plaque de cuivre. Le bilan thermique pour cet élément s'écrit sous la forme :

$$\Phi_x = \Phi_{x+dx} + d\Phi_l = \Phi_x + \frac{d\Phi_x}{dx} dx + \dots + d\Phi_l \quad (9)$$

Où :

Φ_x : est le flux de chaleur entrant dans l'élément situé à une distance x dans la direction ox

Φ_{x+dx} : est le flux de chaleur sortant de l'élément situé à une distance x dans la direction ox

$d\Phi_l$: est le flux de chaleur latéral de l'élément situé à une distance x

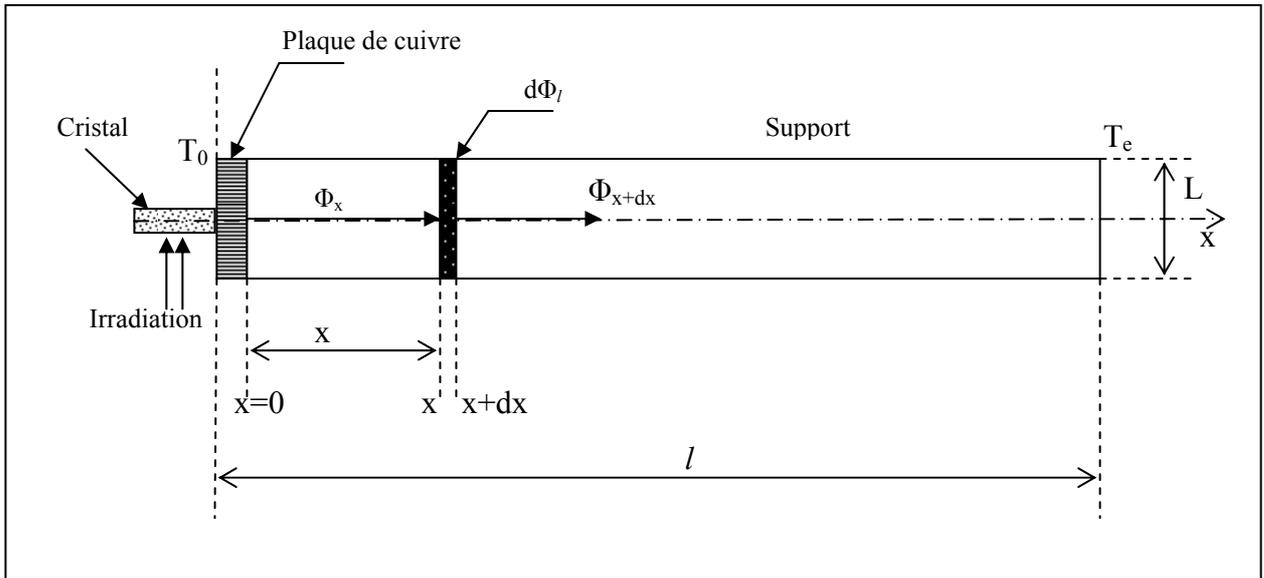


Figure 10: Modélisation du contact cristal-support

Si on ne retient que le premier facteur du développement en série de Taylor de Φ_{x+dx} , on

obtient :

$$\frac{d\Phi_x}{dx} dx + d\Phi_l = 0$$

Compte tenu des notations de la figure x, on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\phi_x}{dx} dx = \frac{d}{dx} \left(-\lambda S \frac{dT}{dx} \right) dx = -\lambda S \frac{d^2 T}{dx^2} dx \quad (10) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\Phi_l = h dS_l (T - T_e) = h(T - T_e) P dx \quad (11) \end{array} \right.$$

Où :

λ : est la conductivité thermique

S : section transversale

S_l : est la surface latérale

T : est la température en un point x

T_e : est la température du milieu environnant

h : est le coefficient d'échange

P : est le périmètre, il est égal à : $2(L + l)$

L'équation de la chaleur en régime permanent devient:

$$-\lambda S \frac{d^2 T}{dx^2} dx + h(T - T_e) P dx = 0 \quad (12)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} - \beta^2 \theta = 0 \quad (13)$$

Avec : $\beta = \sqrt{\frac{hP}{\lambda S}}$ [m⁻¹] et $\theta = T - T_e$

L'équation (13) est une équation différentielle linéaire par rapport à θ et ses dérivées, homogène, avec des coefficients constants, du type Euler. Sa solution générale est de la forme :

$$\theta = C_1 \exp(\beta x) + C_2 \exp(-\beta x) \quad (14)$$

Où les coefficients C_1 et C_2 sont déterminées pour différentes situations particulières, en imposant des conditions aux limites correspondantes. Dans notre cas, nous considérons que la longueur du support est suffisamment importante par rapport aux dimensions de sa section pour que l'on puisse considérer la température à son extrémité comme égale à la température environnante, et les conditions aux limites sont les suivantes :

En $x=0$, $T=T_1$ (température sur la face inférieure de la plaque de cuivre) $\Rightarrow \theta = T_1 - T_e$

En $x=l$, $T=T_e \Rightarrow \theta = 0$

En remplaçant ces conditions dans l'équation (14), on détermine les constantes C_1 et C_2 qui sont égales à : $C_1=0$ et $C_2 = \theta_1 = T_1 - T_e$

La température en un point x s'écrit alors :

$$\theta = \theta_1 \exp(-\beta x) \quad (19) \quad \text{ou} \quad T = T_e + (T_1 - T_e) \exp(-\beta x) \quad (15)$$

On constate que la température suit une variation exponentielle le long du support (en cuivre). On observe que le refroidissement de celui-ci est d'autant plus accentué que le coefficient β est plus grand (λ petite ou h grand).

Le flux thermique transféré à travers la section S située à la distance x de la base de la plaque de cuivre est déterminé par l'application de la loi de Fourier :

$$\Phi_x = S \left(-\lambda \frac{d\theta}{dx} \right) = +\lambda S \beta \theta_1 \exp(-\beta x) = \lambda S \beta (T_1 - T_e) \exp(-\beta x) \quad (16)$$

La valeur maximale de ce flux est à la base du support (x=0) :

$$\Phi_{\max} = \Phi_x(x=0) = \lambda S \beta \theta_1 = \lambda S \beta (T_1 - T_e) \quad (17)$$

Ce flux peut se mettre sous la forme : $\Phi_{\max} = HS(T_1 - T_e) \Rightarrow H = \lambda\beta$

$$\text{donc } H = \sqrt{\frac{\lambda h P}{S}} \quad (18)$$

Application numérique (ailette en cuivre) :

Dans notre cas l'approximation de l'ailette est valide puisque le nombre de Biot ($Bi=h.L/\lambda$) est très inférieur à 1, ainsi l'erreur commise sur le flux devrait être inférieure à 10%.

$$\lambda = 398 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$P = (28,55 + 9,71) * 2 * 10^{-3} = 76,52 * 10^{-3} \text{ m}$$

$$S = (28,55 * 9,71) * 10^{-6} \text{ m}^2 = 277,22 * 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$h = 5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$$

$$H \approx 740 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$$

Afin de ne pas modéliser physiquement le support de l'échantillon, nous introduisons donc dans la modélisation un coefficient d'échange $H=740 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ simulant les pertes thermiques entre le cristal et le support.

V-4 Etude de la densité d'énergie absorbée dans le cristal :

Un des points essentiels de toute simulation numérique concerne la détermination de la densité d'énergie déposée en surface et absorbée dans le matériau. Elle passe par la détermination des paramètres optiques (réflexion, transmission, absorption) du cristal ainsi que des paramètres liés au faisceau exciteur (diamètre, forme et densité énergétique en particulier). Dans notre cas (cristaux semi-transparents), nous avons utilisé une décroissance exponentielle de type loi de Beer pour décrire l'absorption volumique du rayonnement électromagnétique issu du faisceau laser.

V-4-1 Mesure des paramètres du faisceau laser :

Le dispositif utilisé pour la mesure du diamètre du faisceau laser est représenté sur les figures 11 & 12. Le mesureur de faisceau est de marque PHOTONETICS Model 2180. Le faisceau laser est issu d'un laser à colorant présenté dans le chapitre II. Nous plaçons la cellule du mesureur de faisceau sur le porte-échantillon à la place du cristal pour pouvoir mesurer le diamètre dans les conditions de l'étude expérimentale. Les résultats des mesures sont affichés sur un écran puis imprimés sur papier (figures 13). Nous avons accès à différents diamètres mesurés donnés pour plusieurs hauteurs de la gaussienne : à 13,5% ; 36,8 % ; 50,0 % ; et 60,7 %. Nous avons retenu comme valeurs du diamètre du faisceau, les valeurs correspondant à $1/e^2$ de la hauteur de la gaussienne (13,5%) (figures 13-a, 13-b, 13-c & 13-d). L'étude a été effectuée en faisant varier la puissance du laser à colorant suivant les plages énergétiques de travail. Les mesures montrent que le diamètre augmente avec la puissance incidente du laser. Par exemple nous avons relevé un diamètre d'environ 150 μm pour des puissances supérieures ou égales à 200 mW, et 130 μm pour des puissances inférieures à 200 mW (tableau I). Ce sont ces valeurs de diamètres qui sont entrées dans nos modélisations.

| | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| P (mW) | 50 | 100 | 150 | 200 |
| d (μm) | 130 | 130 | 130 | 150 |

Tableau I : Diamètre du faisceau laser en fonction de la puissance incidente

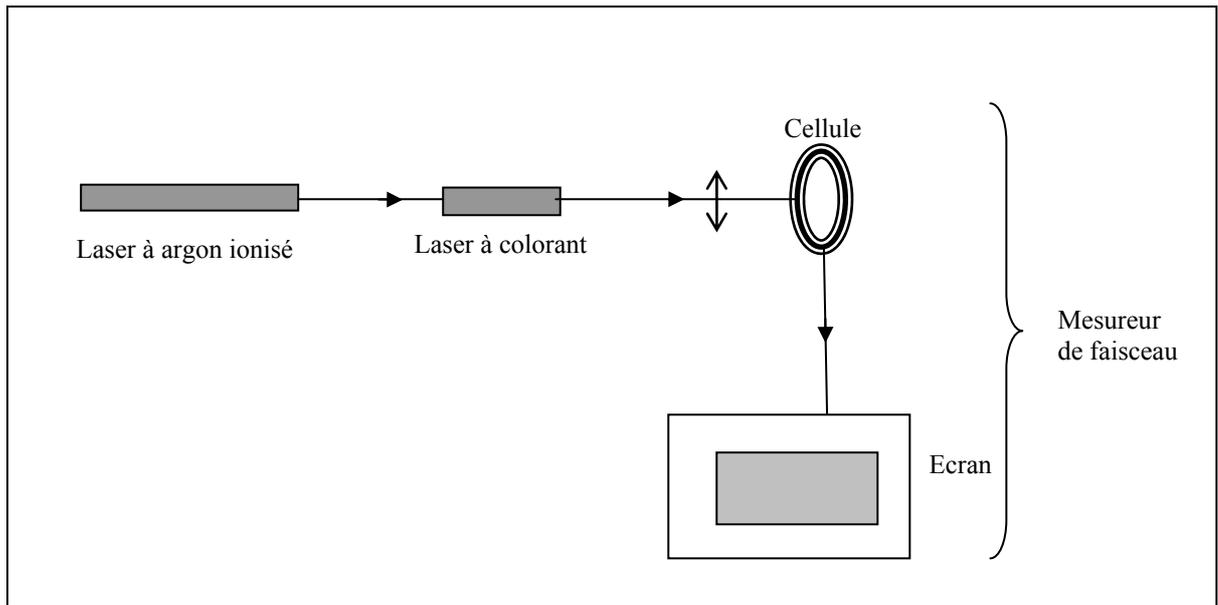


Figure11 : Dispositif expérimental pour la mesure du diamètre du faisceau laser

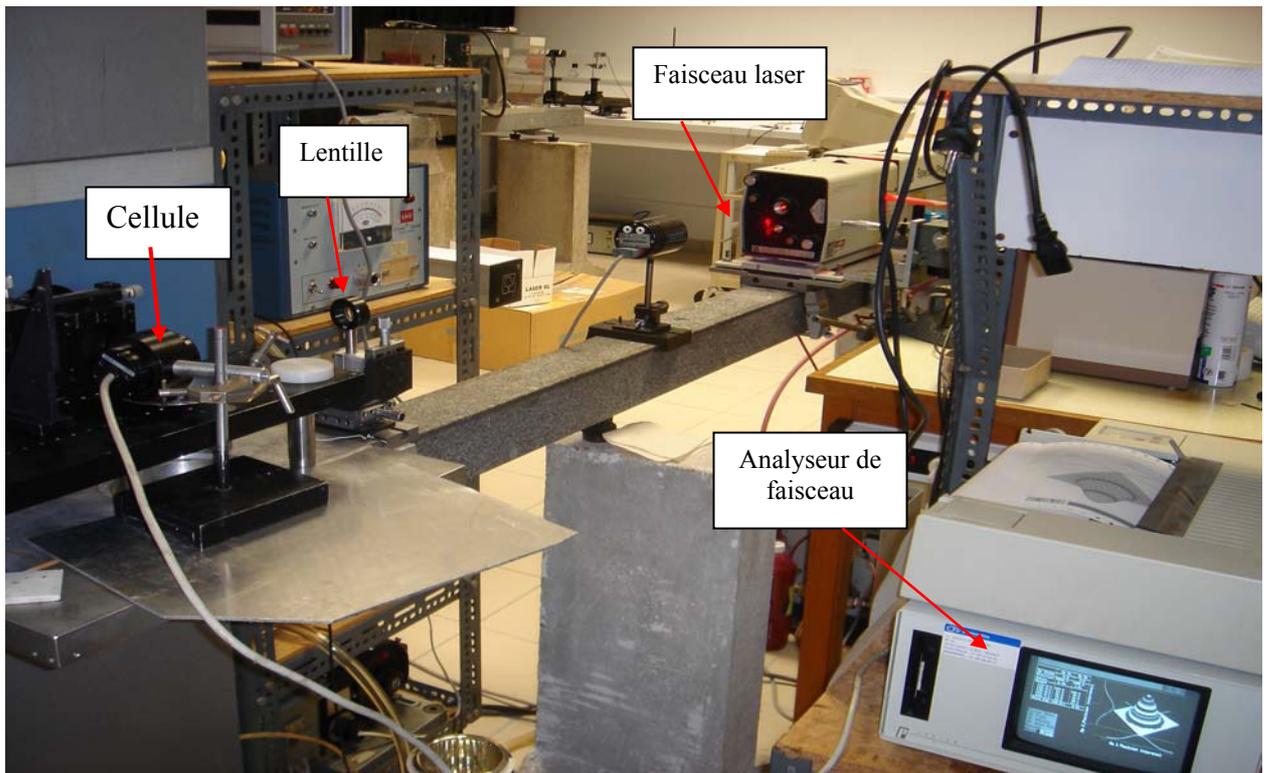


Figure 12 : Dispositif expérimental de mesure du diamètre du faisceau laser

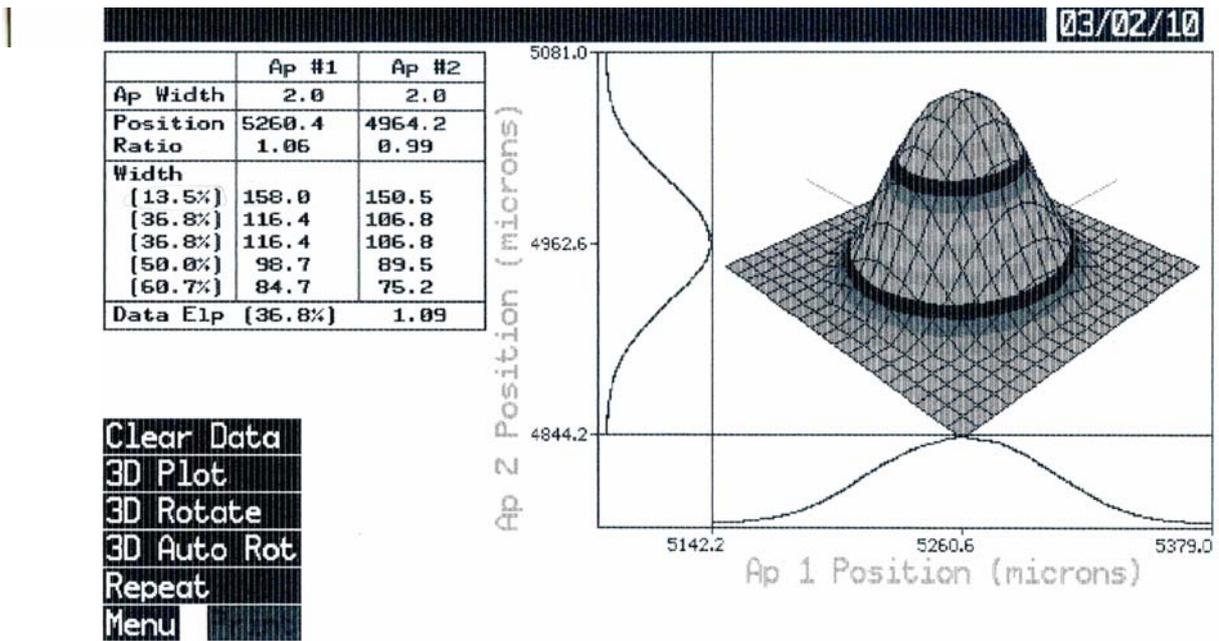


Figure 13-a : Diamètre du faisceau laser (P=200 mW)

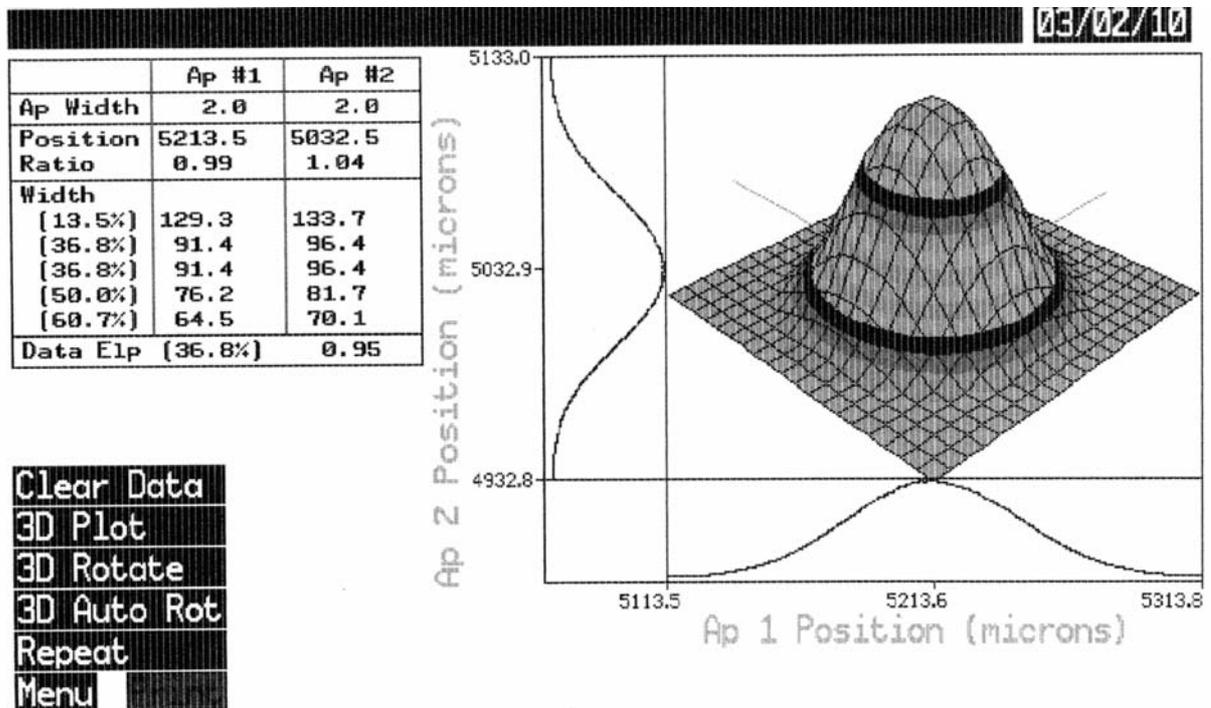


Figure 13-b Diamètre du faisceau laser (P=150 mW)

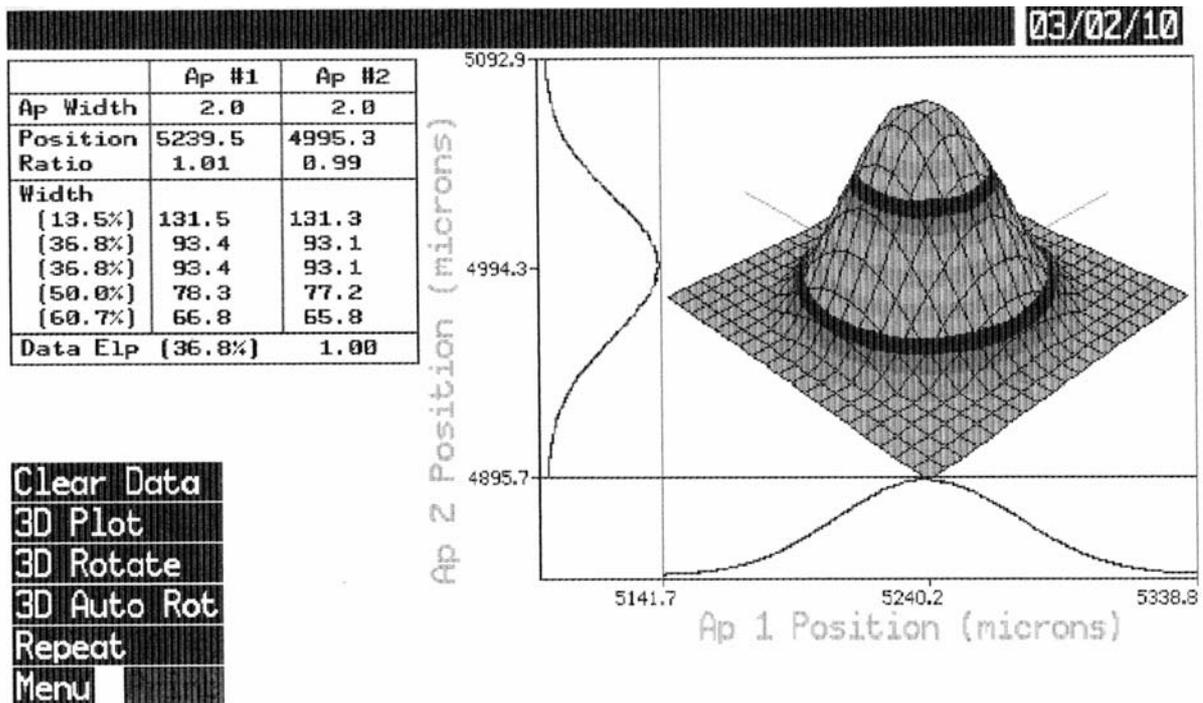


Figure 13-c : Diamètre du faisceau laser (P=100 mW)

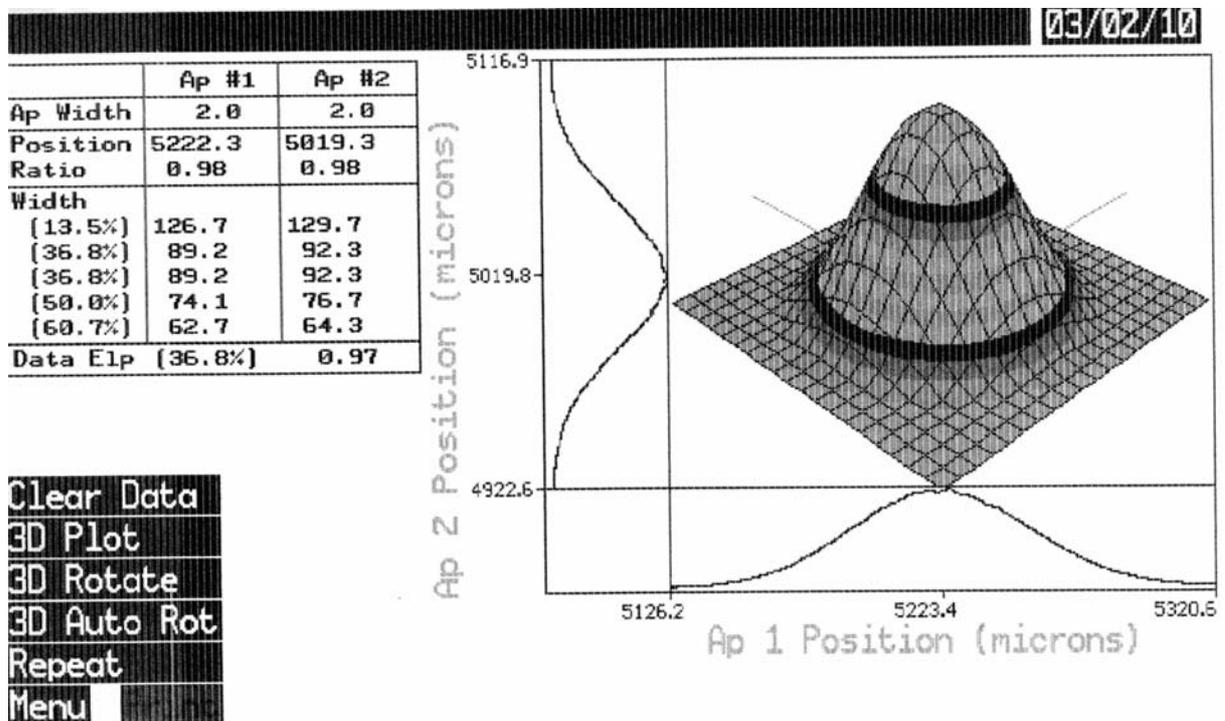


Figure 13-d : Diamètre du faisceau laser (P= 50 mW)

V-4-2 Calcul de la densité puissance absorbée :

Lorsqu'un faisceau laser arrive sur le cristal semi-transparent, une partie est réfléchiée, une autre est absorbée (éventuellement diffusée) et le reste est transmis. Il faut donc calculer ou/et étudier les propriétés optiques du matériau afin de déterminer les densités de puissance absorbées, réfléchies et transmises par le cristal.

L'indice de réfraction complexe pour un diélectrique s'écrit sous la forme suivante :

$$n_c = n - ik \quad (19)$$

n : est l'indice de réfraction réel

k : est l'indice d'extinction

Les lois de Fresnel permettent de lier le coefficient de réflexion normal d'un matériau à ces propriétés optiques:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (20)$$

Lorsque le matériau est transparent à la longueur d'onde considéré (ce qui est le cas ici), $k=0$, ainsi:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (21)$$

L'indice de réfraction du cristal étudié a été supposé égal à la moyenne de celui de CdF_2 ($n=1,53$ pour la longueur d'onde 652 nm) et de SrF_2 ($n=1,442$ pour la longueur d'onde 652 nm) [25, 26]. Sous ces hypothèses, nous avons évalué le coefficient de réflexion à environ 4%. La fraction de la puissance réfléchiée est donc de la forme RP_0 (P_0 étant la puissance incidente).

L'énergie absorbée par unité de volume et par unité de temps (densité de puissance absorbée) s'écrit :

$$Q = \frac{\sigma.P}{h\nu}.N.h\nu = \sigma.P.N \quad (\text{W.m}^{-3}) \quad (22)$$

où $\frac{\sigma.P}{h\nu}$: est la probabilité d'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par unité de temps (s^{-1})

σ : est la section efficace d'absorption (m^2)

P : est le flux lumineux (W.m^{-2})

N : est le nombre d'ions par unité de volume (m^{-3})

Compte tenu de la relation $\sigma.N = \mu$ (23)

où μ est le coefficient d'absorption (m^{-1})

La densité de puissance absorbée s'écrit alors :

$$Q = \mu.P(z) \quad (\text{W.m}^{-3}) \quad (24)$$

où $P(z)$: est la densité de puissance au niveau z

$$P(z) = P(0)\exp(-\mu.z) \quad (\text{W.m}^{-2}) \quad (25)$$

où $P(0)$: est le flux incident

$$P(0) = (1 - R) \frac{P_i}{\pi.r_0^2} \quad (\text{W.m}^{-2}) \quad (26)$$

où

P_i : est la puissance incidente du laser.

r_0 : est la largeur à $1/e^2$ de la gaussienne qui représente le faisceau laser.

Pour tenir compte de la forme gaussienne du laser, l'équation (24) devient:

$$Q(r, z) = (1 - R) \cdot \mu \frac{P_i}{\pi.r_0^2} \exp(-\mu z) \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{W.m}^{-3}) \quad (26)$$

Le coefficient d'absorption est déterminé expérimentalement à partir des spectres de transmission (cf chapitre III): $\mu = 6,24 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er (4% at.), Yb(6% at.)

Cette densité de puissance absorbée participe à deux phénomènes distincts :

- la première partie est responsable de l'émission verte provenant des ions erbium
- la deuxième est transformée en chaleur.

Pour tenir compte uniquement de la partie de la densité de puissance qui participe à l'élévation de température dans le cristal, nous introduisons un coefficient β qui est la fraction de l'énergie transformée en chaleur. La densité de puissance absorbée dans le cristal et qui participe à l'élévation de température peut alors s'écrire de la façon suivante:

$$Q'(r, z) = \beta.(1 - R) \cdot \mu \frac{P_i}{\pi.r_0^2} \exp(-\mu z) \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{W.m}^{-3}) \quad (27)$$

V-5 Etude de sensibilité des paramètres thermophysiques :

V-5-1 Présentation :

Nous cherchons à définir l'influence, sur la répartition spatiotemporelle de la température, des paramètres thermophysiques et énergétiques utilisés dans la modélisation (conductivité thermique, densité de puissance absorbée, coefficient d'échange...).

Nous réalisons tout d'abord un calcul étalon avec des paramètres thermophysiques et énergétiques de référence. Les températures obtenues représentent les températures de référence T_{ref} pour les modélisations. Nous faisons ensuite varier chaque paramètre de +10% par rapport à sa valeur de référence (les autres paramètres restant fixés aux valeurs de référence), et nous effectuons les modélisations correspondantes (T_s). L'erreur relative E_r commise sur la température est ensuite donnée par la relation:

$$E_r = \frac{|T_{ref} - T_s|}{T_{ref}} \quad (28)$$

V-5-2 Modélisation étalon :

Nous avons choisi d'effectuer l'étude de sensibilité sur le cristal subissant l'échauffement le plus important. Le cristal étudié est donc le $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) de dimensions $(5*5*1) \text{ mm}^3$. Nous prenons comme valeurs étalons des paramètres thermophysiques, les valeurs mesurées précédemment:

La conductivité thermique $\lambda=0,58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

La chaleur spécifique $C= 440 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

La masse volumique $\rho=1225 \text{ Kg m}^{-3}$

Le coefficient d'absorption $\mu= 6,24 \text{ cm}^{-1}$

Le coefficient d'échange $h=5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$

Le coefficient d'échange $H=740 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$

Le coefficient de conversion $\beta= 55\%$

Nous avons effectué l'étude de sensibilité sur les paramètres suivants: la conductivité thermique λ , la chaleur spécifique C , la masse volumique ρ , le coefficient d'absorption μ , les coefficients d'échange h et H , et le coefficient de conversion β . La situation spatiale du point pris

comme référence de coordonnées (0, 4.925, 2.64) et correspondant à une région où l'échauffement est le plus important est présentée sur la figure 14.

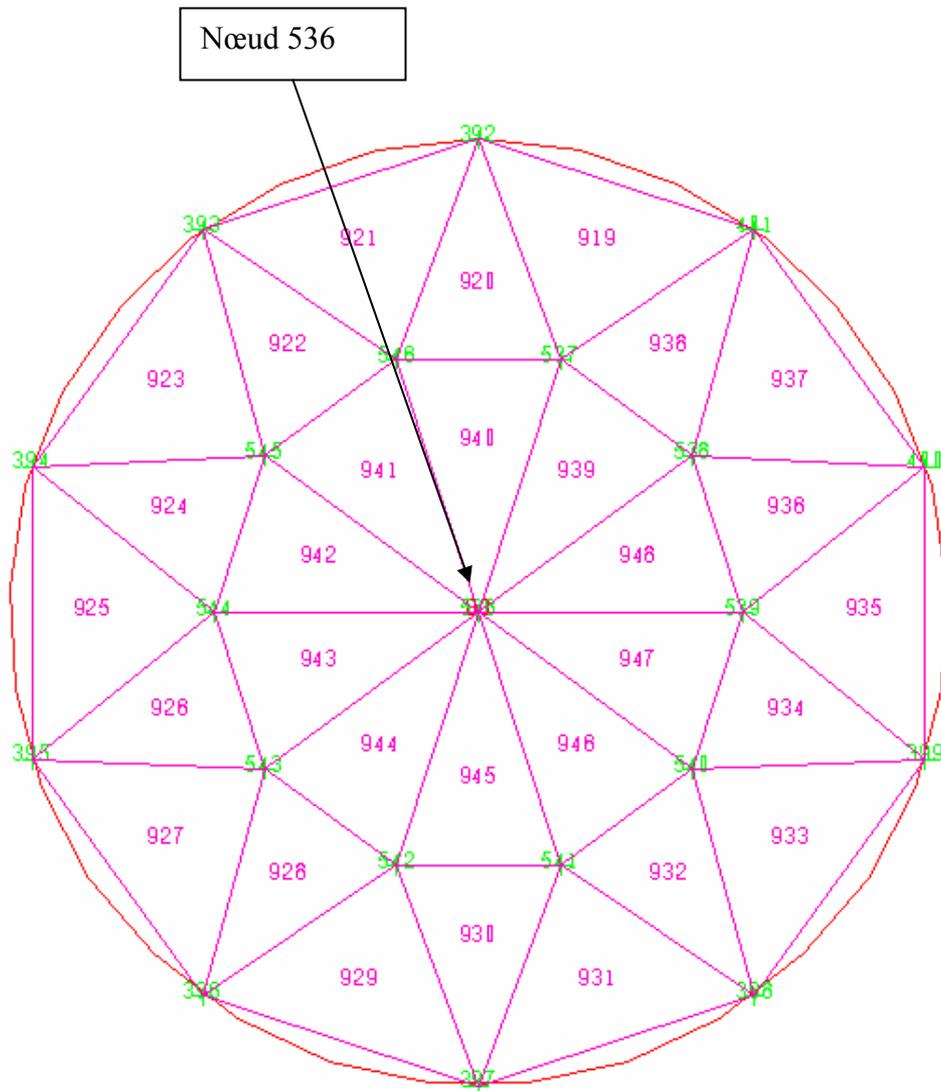


Figure 14 : Situation du nœud le plus chaud

V-5-3 Etude de sensibilité à la conductivité thermique :

La valeur de la conductivité thermique introduite dans le code de calcul dans ce cas sera : $\lambda + \Delta\lambda$ (soit $0,638 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). En augmentant la valeur de la conductivité thermique, le cristal devient plus conducteur de la chaleur et par conséquent l'échauffement sera moins important (figure 15). Quand le régime permanent est atteint, nous relevons une température maximale de 138°C pour une puissance de 350 mW . La cinétique de chauffe semble identique même si le régime permanent est atteint plus rapidement.

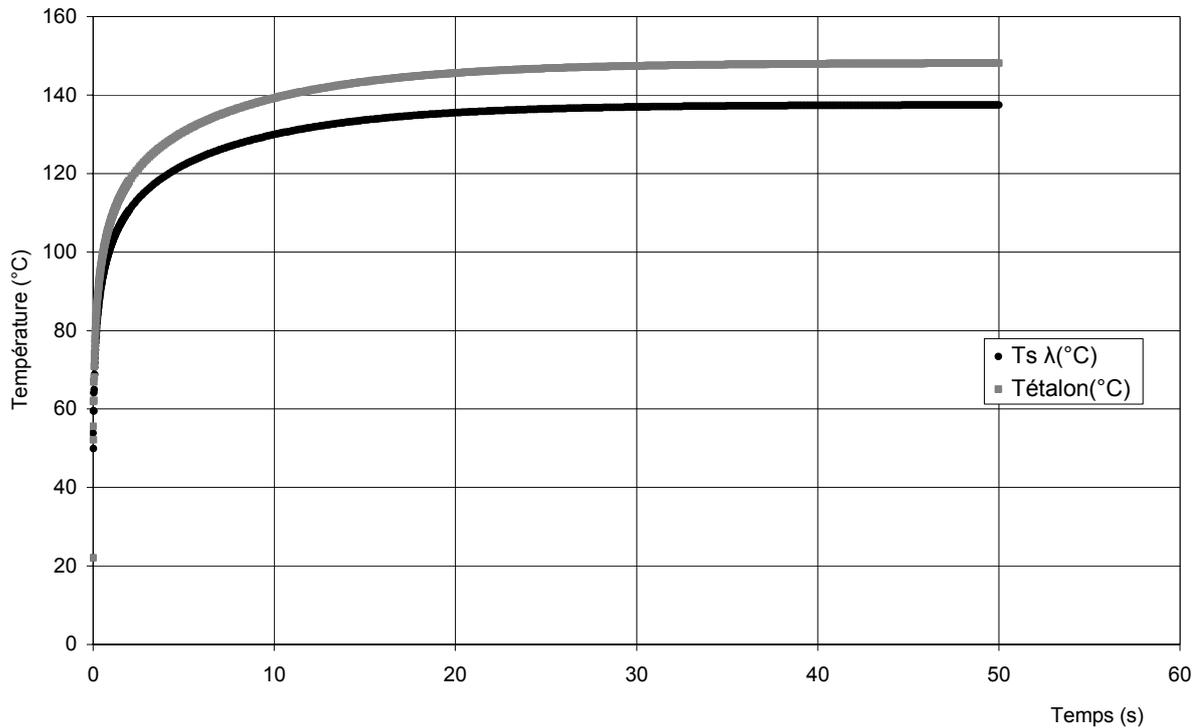


Figure 15 : Courbe de sensibilité à la conductivité thermique

V-5-4 Etude de sensibilité au produit ρC :

Dans l'équation de la chaleur, les deux paramètres ρ (masse volumique) et C (chaleur spécifique) apparaissent sous forme d'un produit, c'est pourquoi nous les étudions simultanément ($\rho C + 10\%$ soit $\rho C = 1180960 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$). La figure 16 montre que la courbe de sensibilité est presque confondue avec la courbe étalon tout en ayant des valeurs inférieures.

V-5-5 Etude de sensibilité au coefficient de conversion β :

En augmentant le pourcentage de la puissance absorbée transformée en chaleur de 10% par rapport à sa valeur initiale ($\beta+10\%$ soit $\beta=0,605$), la température augmente de 10°C . Par contre la cinétique de chauffe ne subit aucune variation (figure 17).

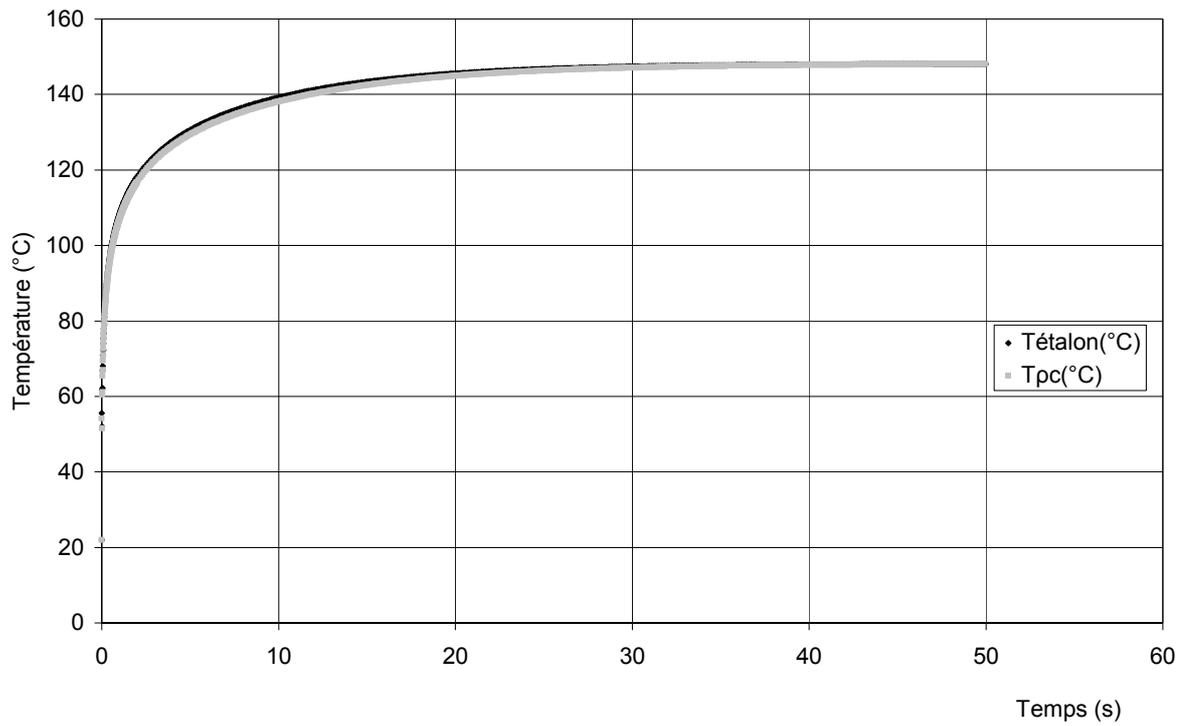


Figure 16 : Courbe de sensibilité au produit ρC

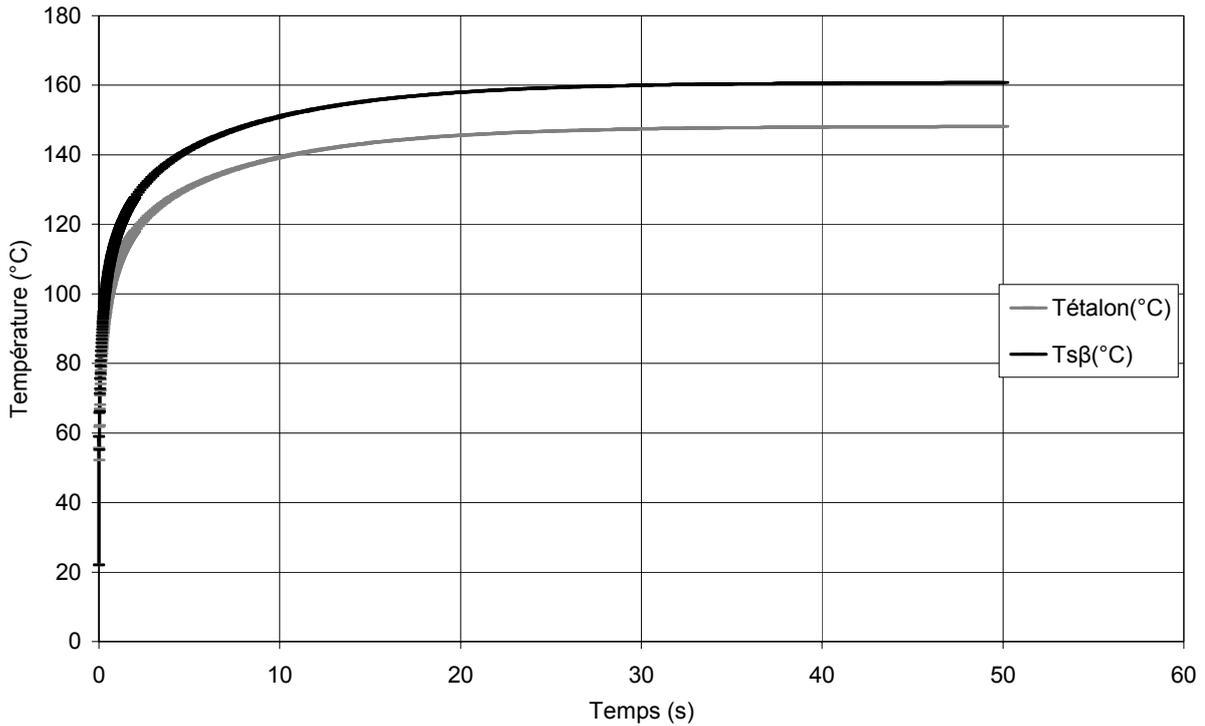


Figure 17 : Courbe de sensibilité au coefficient β

V-5-6 Etude de sensibilité au coefficient d'absorption μ :

La variation du coefficient d'absorption μ de 10% ($\mu + 10\% \mu = 6,86 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à sa valeur initiale n'entraîne pas une différence significative sur la valeur et l'évolution de la courbe (Figure 18).

V-5-7 Etude de sensibilité aux coefficients d'échange h et H :

On ne signale pas de différences significatives entre la courbe étalon et les courbes de sensibilité des deux paramètres h et H (Figures 19, 20). Il faudrait apporter une variation plus importante de ces coefficients pour qu'il y ait une évolution significative de la température. En prenant : $H_s = H \pm 50\%H$, nous n'enregistrons aucune variations de la température, c'est pourquoi nous présentons uniquement l'étude en régime statique (figure 21). En revanche, si $h_s = h + 300\%h$, la température diminue d'une dizaine de degrés par rapport à la valeur étalon (figure 22).

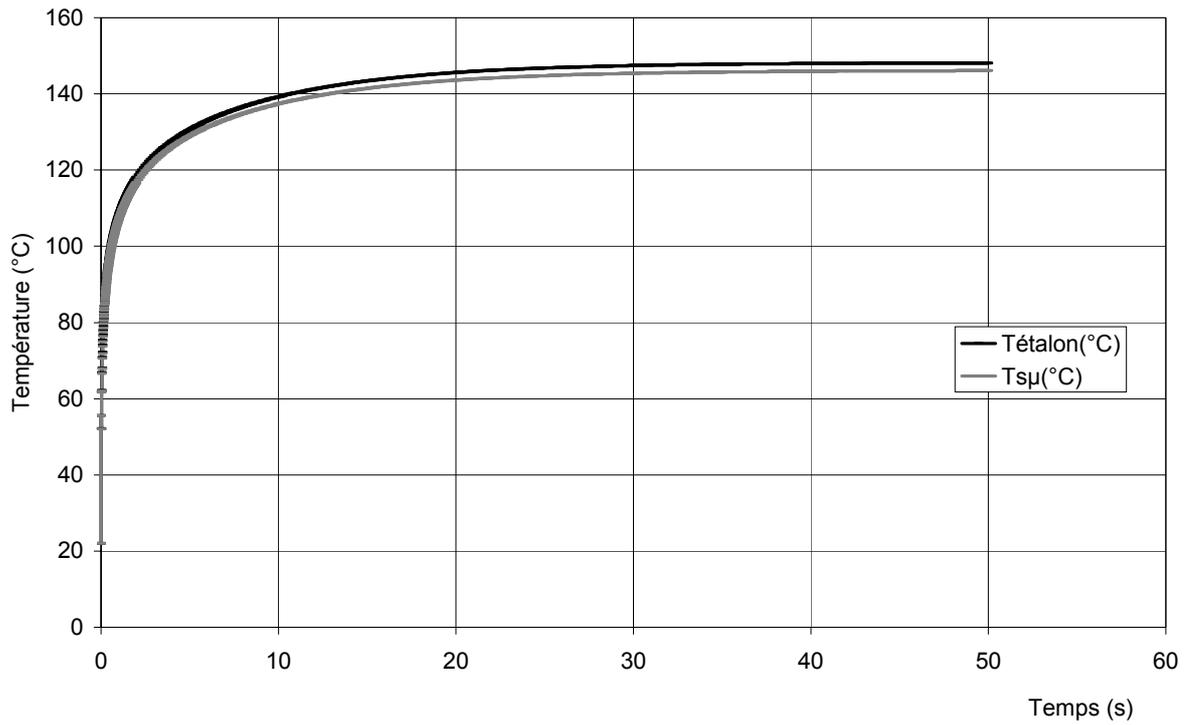


Figure 18 : Courbes de sensibilité au coefficient d'absorption μ

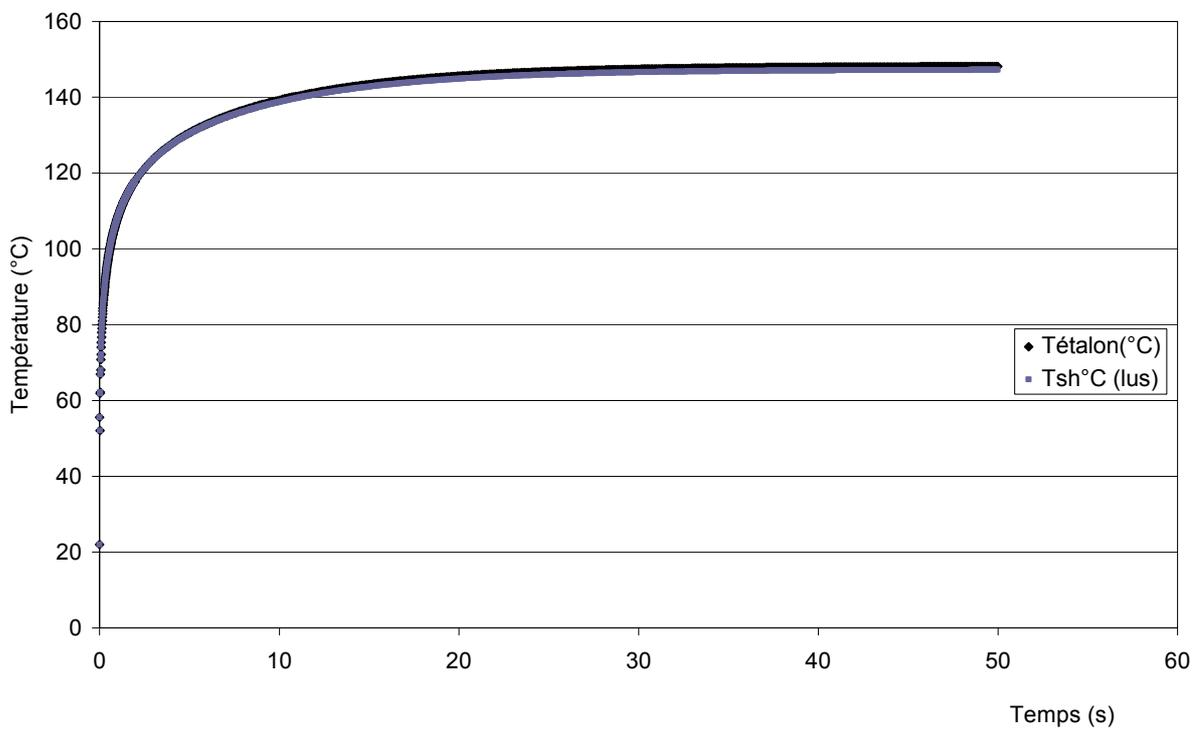


Figure 19 : Courbe de sensibilité au coefficient h (+10%)

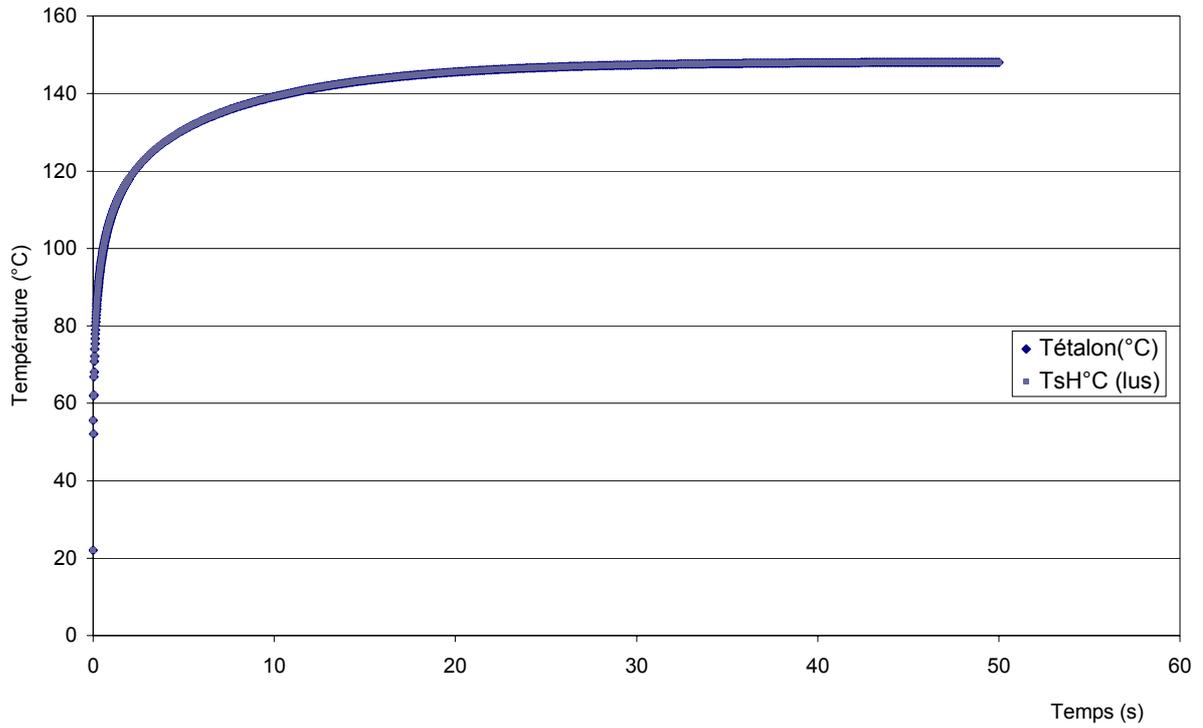


Figure 20: Courbes de sensibilité au coefficient H (+10%)

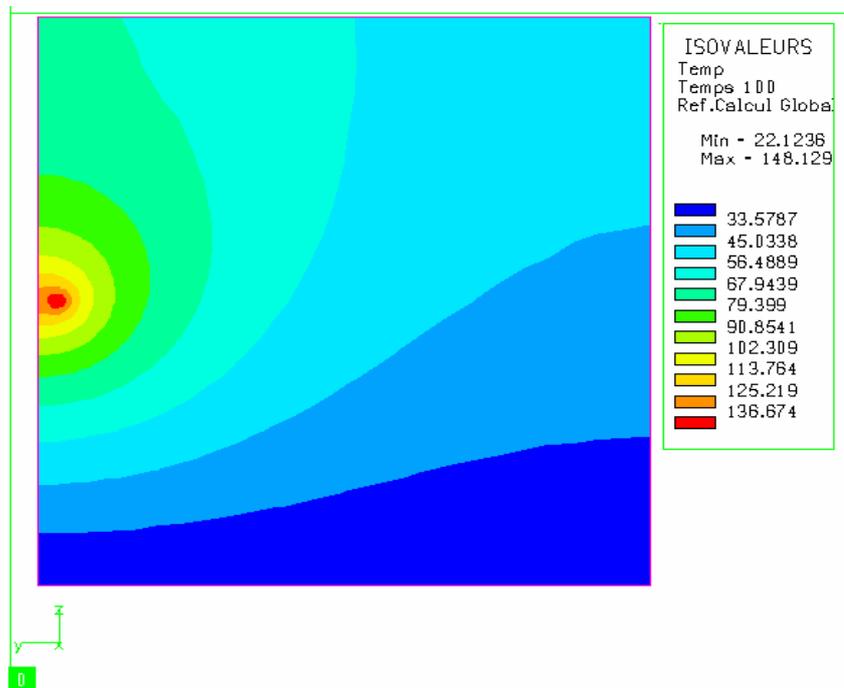


Figure 21: Courbes de sensibilité au coefficient H ($H_s = H \pm 50\%h$)

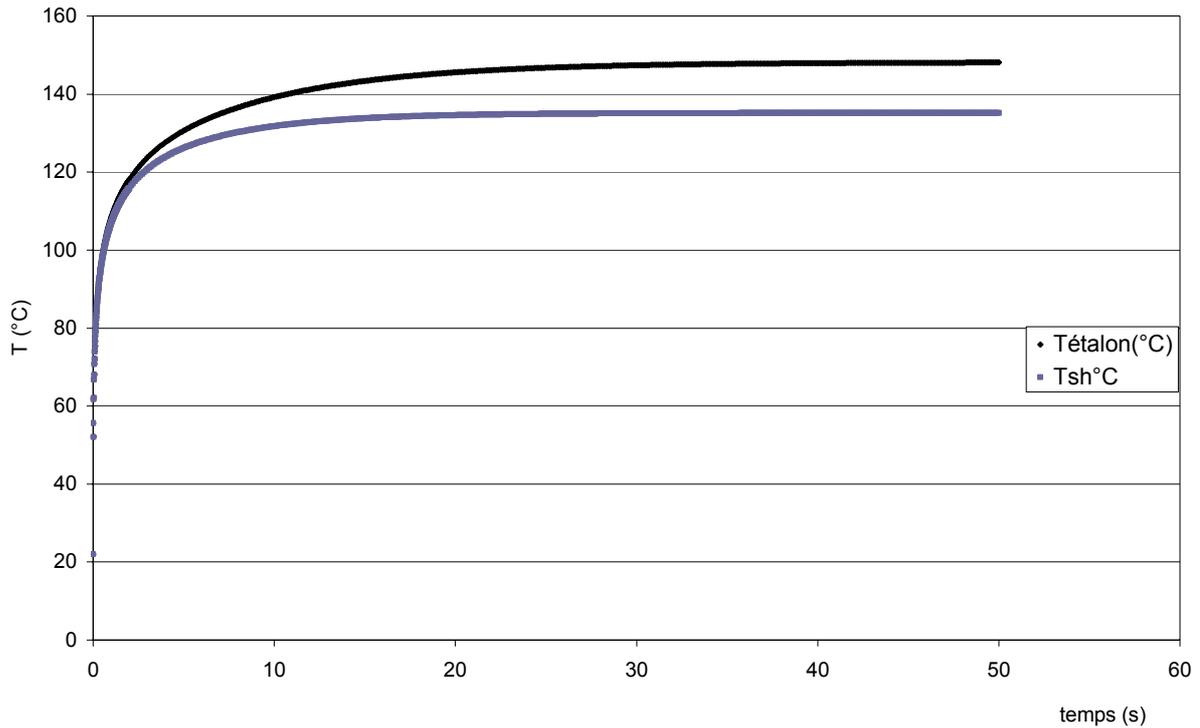


Figure 22: Courbes de sensibilité au coefficient h ($h_s=h+300\%h$)

V-5-8 Bilan et conclusions :

La figure 23-a représente l'étude de l'influence des différents paramètres utilisés sur le calcul de la température quand on les fait varier de 10% par rapport à leurs valeurs initiales. On constate que les deux paramètres les plus influents sur la valeur de la température en régime permanent sont le coefficient de conversion β et la conductivité thermique λ : une augmentation de 10% de λ entraîne une diminution de la température d'environ 10°C ; par contre la température s'élève d'une dizaine de degrés quand β augmente de 10%. En revanche nous constatons que la cinétique de chauffe est identique pour tous les paramètres (figure 23-b).

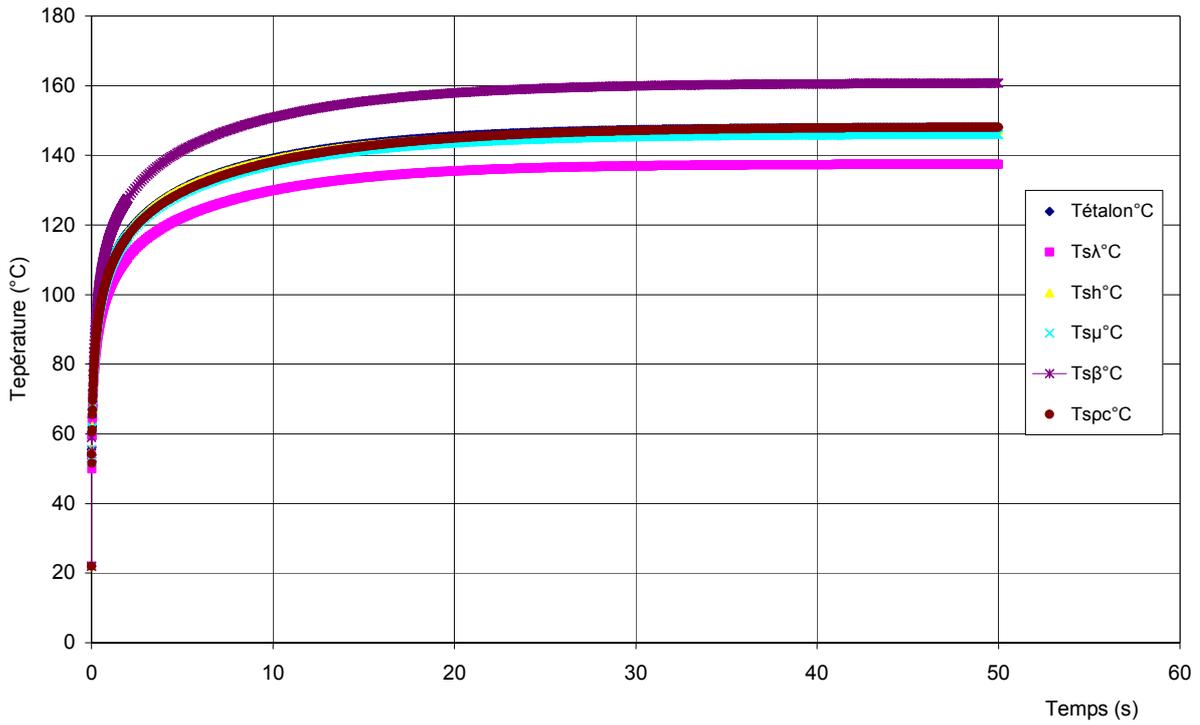


Figure 23-a : Ecart absolu en température entre la modélisation étalon et celle où l'on a modifié de 10% les différents paramètres

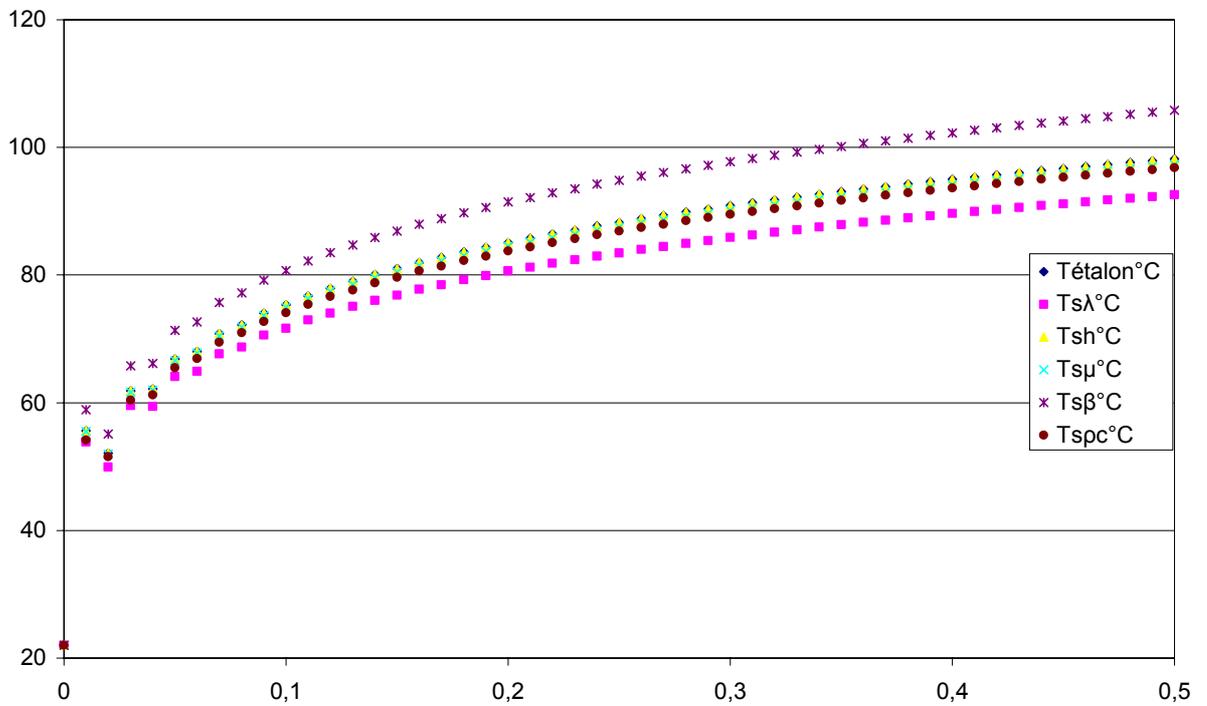


Figure 23-b : Zoom sur les premiers instants de la figure 22-a

La figure 24, montre l'erreur relative commise sur la mesure de la température du nœud le plus chaud (Cf figure 14) lorsqu'on fait varier chaque paramètre de 10% par rapport à sa valeur initiale. On observe que:

- l'erreur relative (inhérente à la variation de la conductivité thermique λ) est environ de 3% à l'instant initial puis évolue en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur dépassant 7%.

- à l'instant $t=0$, l'erreur (inhérente à la variation du coefficient de conversion β) est de 6% pour atteindre 8.5% en régime permanent.

- l'erreur sur le coefficient d'absorption μ est de 0,2% à l'instant initial et on obtient une erreur de 1,4% quand le régime permanent s'établit.

- l'erreur (inhérente à la variation du produit ρC) a une valeur initiale de 2,5% puis elle subit une diminution jusqu'à atteindre une valeur nulle qui correspond au régime permanent (ce qui est normal puisque le produit ρC intervient dans l'équation de la chaleur pour traduire le régime transitoire).

- l'évolution temporelle de l'erreur liée à la variation du coefficient d'échange h diffère de celle des autres paramètres : entre 0 et 20s on a une variation linéaire qui est moins rapide. En régime permanent l'erreur atteint une valeur de 1,4% quant à la valeur initiale elle est presque nulle. Cela est normal puisque les échanges convectifs sont surtout visibles avec une constante de temps importante.

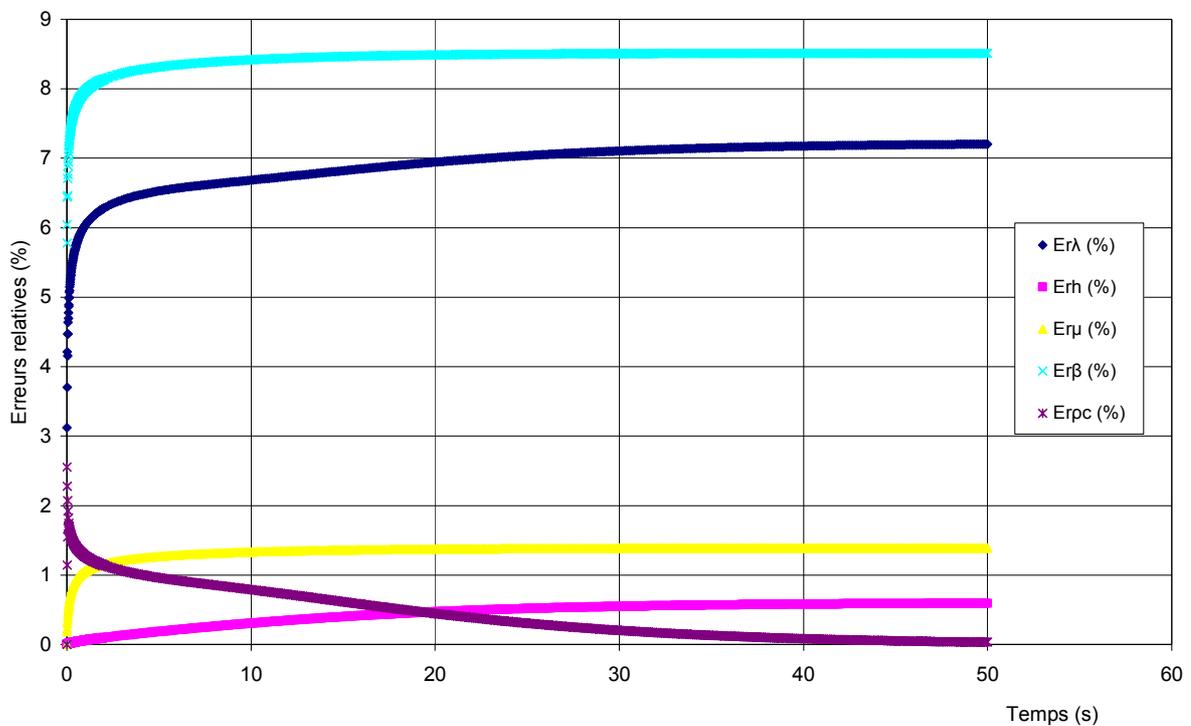


Figure 24 : Erreurs relatives en température entre la modélisation étalon et celle où l'on a modifié de 10% les différents paramètres

Les résultats ci-dessus font apparaître qu'une erreur de 10% sur la valeur des paramètres thermiques ρC , h et H et optique μ n'entraînent pas une erreur significative sur la valeur de la température.

Par contre une augmentation de 10% de la conductivité thermique baisse la température du cristal d'une dizaine de degrés. C'est pourquoi la valeur de la conductivité est un des paramètres importants de notre étude qui doit être connue avec la précision la plus importante possible. Concernant le coefficient de conversion, il doit aussi être connu avec précision, car une augmentation de 10% sur sa valeur initiale entraîne une augmentation de la température de 10°C.

V-6- Modélisation de l'échauffement thermique induit par le faisceau laser :

Nous avons considéré deux cas différents, avec des paramètres d'excitation laser identiques, seuls les paramètres intrinsèques au cristal changent:

-un cristal de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) de dimensions (5*5*1) mm³ (modélisation étalon précédente) pour lequel nous avons un échauffement assez important.

-un cristal de CaF_2 : Er(0.3% at.) de dimensions (5*5*5) mm³ pour lequel le coefficient de conversion β est très faible, ce qui engendre une élévation de température beaucoup moindre.

Au niveau de la visualisation, le logiciel Systus nous permet de visualiser la distribution de la température dans le cristal étudié, en régime permanent ou bien en régime transitoire (cartes d'isovaleurs en température sur une coupe (surface) ou dans le volume). En régime transitoire, nous pourrions également visualiser l'évolution temporelle de la température d'un et/ ou de plusieurs nœuds du volume modélisé.

V-6-1 Cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.) Yb(6% at.) :

V-6-2-1 Régime permanent :

Nous voulons tout d'abord évaluer quelle valeur d'échauffement est atteinte et quelle est la zone thermiquement affectée pour la puissance d'excitation maximale de 350mW. En partant d'une température initiale connue (la température du milieu ambiant égale à 22°C), nous calculons la température dans les différents éléments du cristal. La figure 25-a, montre la température de la face du cristal recevant le faisceau laser. Au centre de la zone irradiée (figure 25-b), la température atteint sa valeur maximale (148°C), autour de cette région la température

varie de 69 à 139°C (figure 25-c) et en s'éloignant de cette zone (figure 25-d), la température décroît et atteint progressivement sa valeur minimale (22°C) près du bord du cristal. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs trouvées expérimentalement. Sur les figures 25-e, 25-f et 25-g, nous avons représenté la distribution volumique de température: la figure 24-e représente le volume cylindrique irradié par le faisceau laser, la figure 25-f, représente le volume parallélépipédique entourant le faisceau laser et enfin la figure 24-g représente la partie loin de l'impact laser. Notons que l'échelle de température correspondant aux différentes couleurs n'est pas identique pour chaque carte ainsi que l'échelle dimensionnelle.

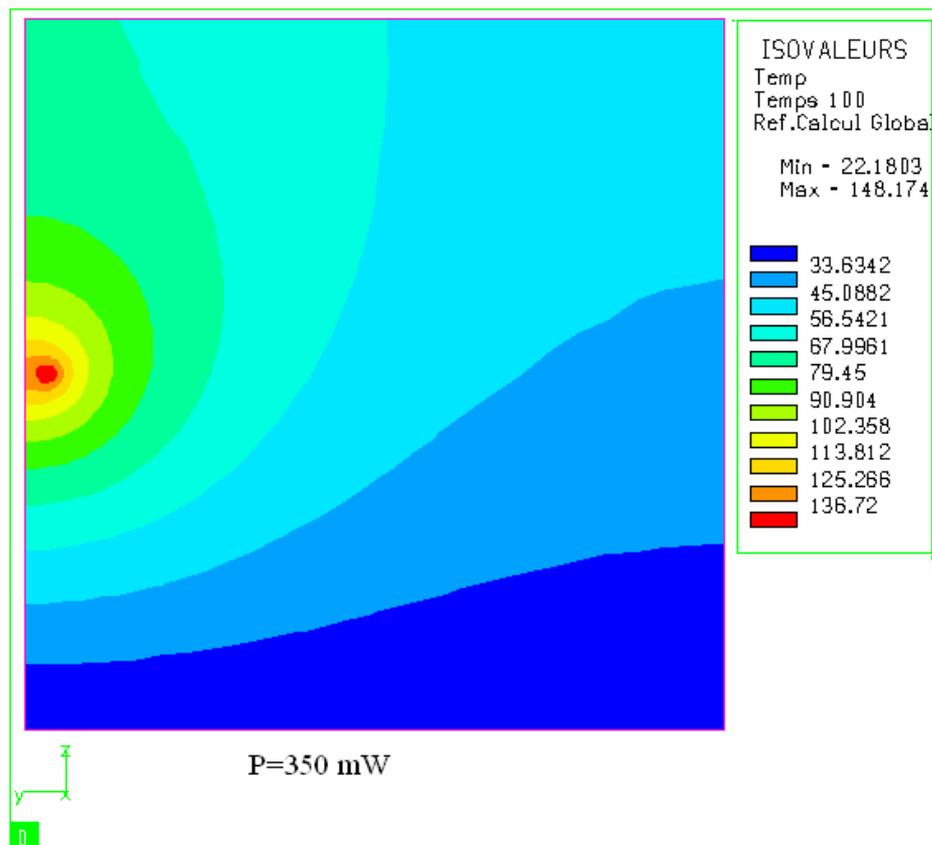
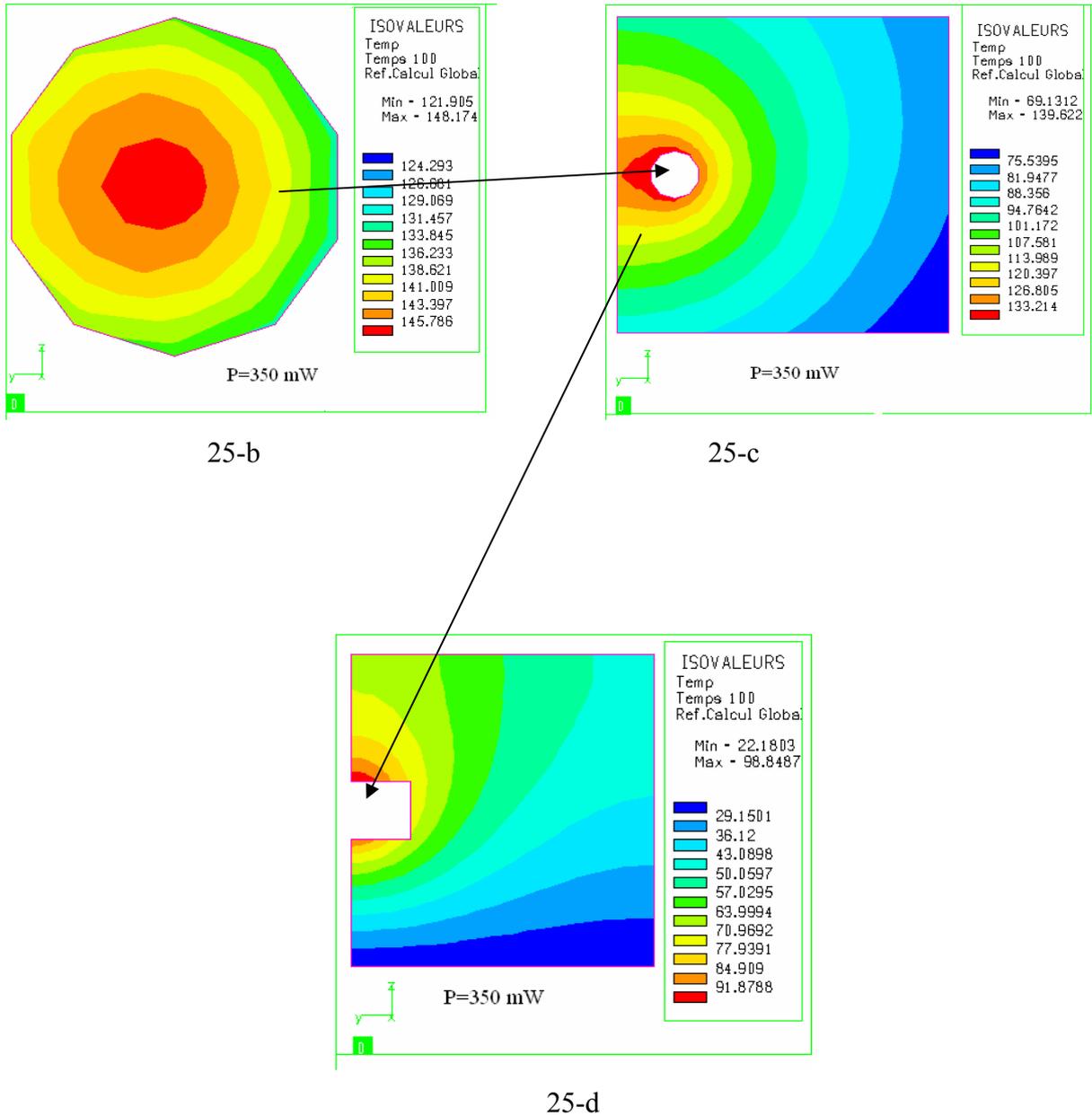


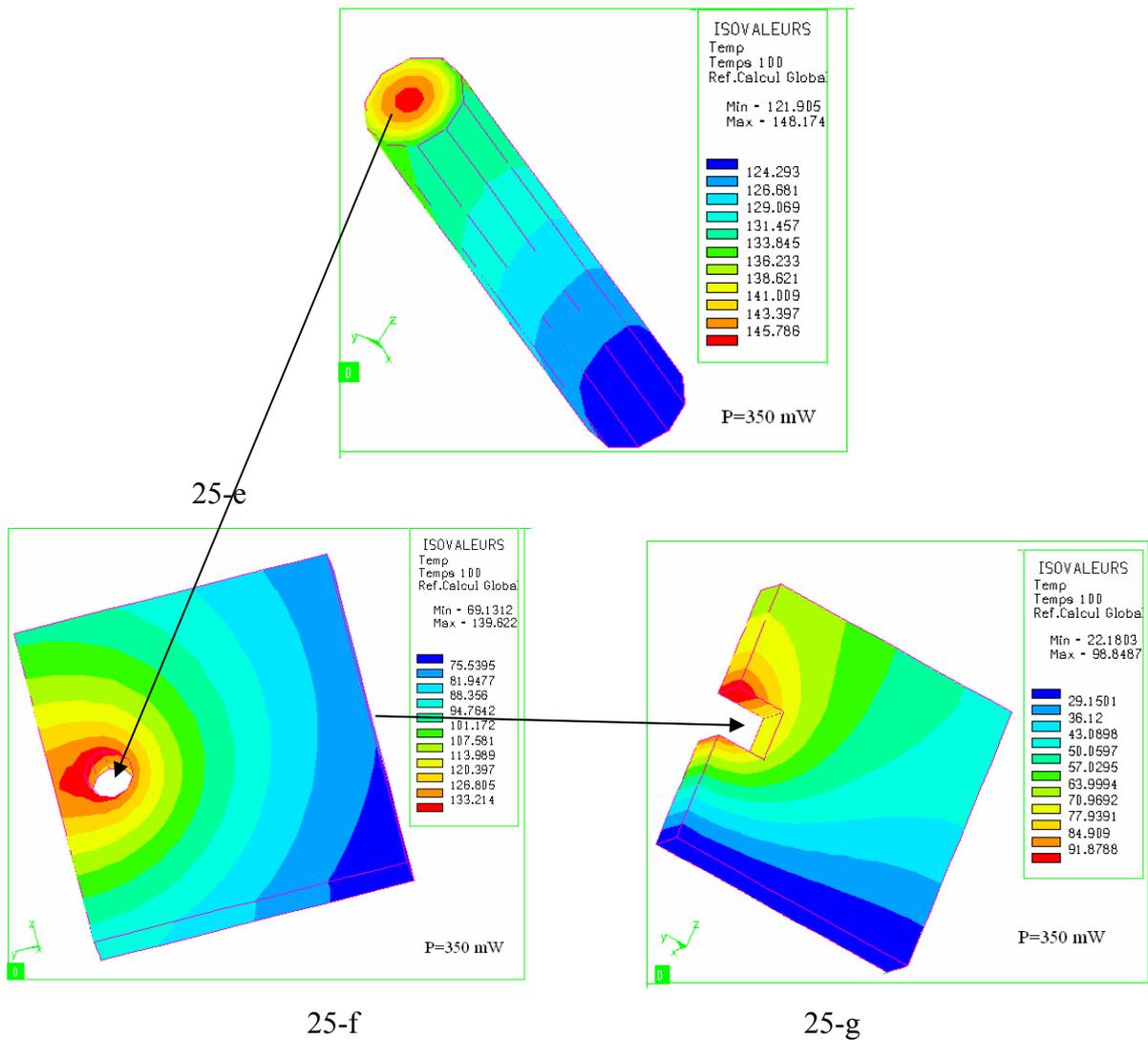
Figure 25-a : Isovaleurs en température P=350mW (côté impact laser)

On peut souligner que l'ensemble du cristal est affecté thermiquement par l'impact laser hormis la base de celui-ci situé sur le porte-échantillon en cuivre. Les dimensions faibles de nos cristaux ne permettent pas aux surfaces d'échanges d'être suffisamment larges pour que les pertes thermiques s'effectuent de manière importantes sauf à travers le cuivre (rôle de « puit

thermique »). Moins le contact échantillon-support pourra être considéré comme parfait ou/et moins le support sera conducteur, plus l'échauffement sera important dans le cristal.



Figures 25 : Isovaleurs en température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$
 P=350mW (côté impact laser)



Figures 25 (suite) : Distribution volumique de la température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ ($P=350\text{mW}$)

V-6-2-2 Régime transitoire :

Nous nous sommes maintenant attachés à décrire l'évolution temporelle de la température dans le cristal en effectuant un calcul en régime transitoire. Cela nous permet notamment de calculer en combien de temps le régime permanent est atteint, indication importante pour que nos mesures expérimentales s'opèrent toujours dans les mêmes conditions (état permanent atteint).

Nous utilisons deux types de visualisations : des cartes d'isovaleurs en températures à un instant donné, et l'évolution temporelle de la température pour un ou plusieurs nœuds.

Les figures 26-a et 26-b montrent la distribution de la température dans le plan YOZ (plan d'impact laser) pour une puissance de 350 mW, à l'instant $t=1.1$ secondes et à l'instant final $t=50$ secondes. On remarque sur la figure 26-a que la température atteint une valeur maximale de 108 °C dans une durée assez courte de l'ordre d'une seconde après avoir envoyé le faisceau laser sur le cristal : l'échauffement est presque instantané. Après 50 secondes, un régime stationnaire s'établit pour retrouver la valeur de température de 148 °C.

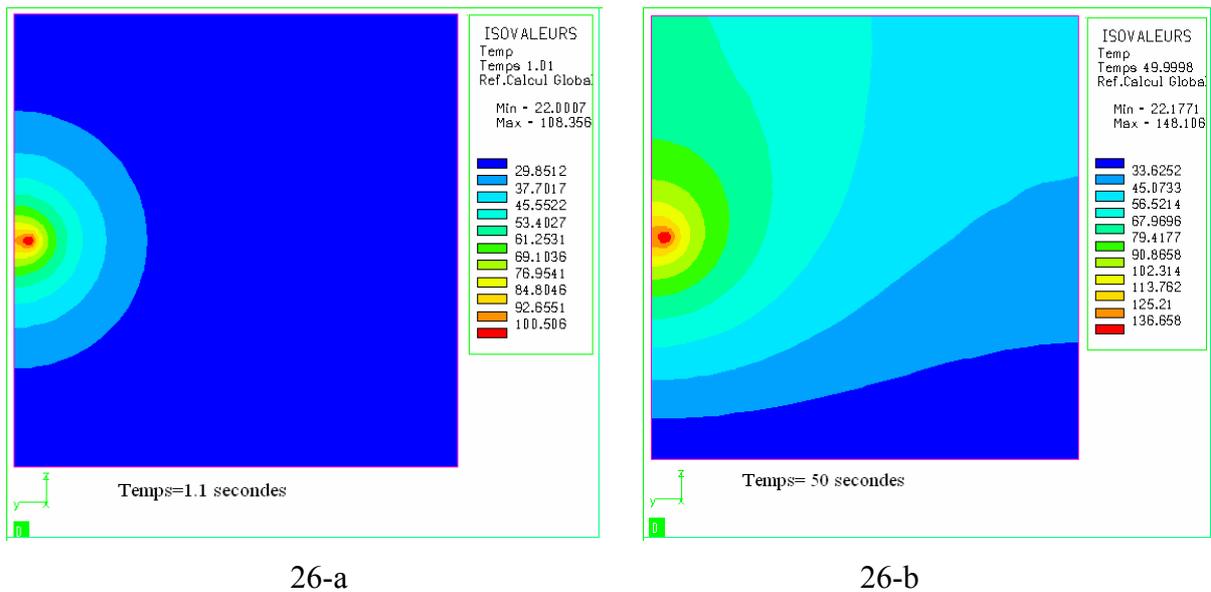


Figure 26 : Carte de température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ à 1,1 s (a) et à 50 s (b) ($P=350$ mW)

Sur les figures 27, nous représentons l'évolution de la température pour une puissance de 350 mW des nœuds se trouvant dans les zones 1, 2 et 3 (cf § V-1-3). On remarque que l'échauffement est presque instantané, il atteint une valeur supérieure à 140°C en 10 secondes dans la zone 1 pour atteindre le régime permanent en 50 secondes. Nous pouvons observer sur ces premières secondes des vitesses de chauffe supérieures à 200°C/s (figure 27-a-a). Cette évolution est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Dans la zone 2, non loin de l'impact laser, la température maximale vaut 90°C ; dans la zone 3, loin de cet impact, la température ne dépasse pas 45 °C.

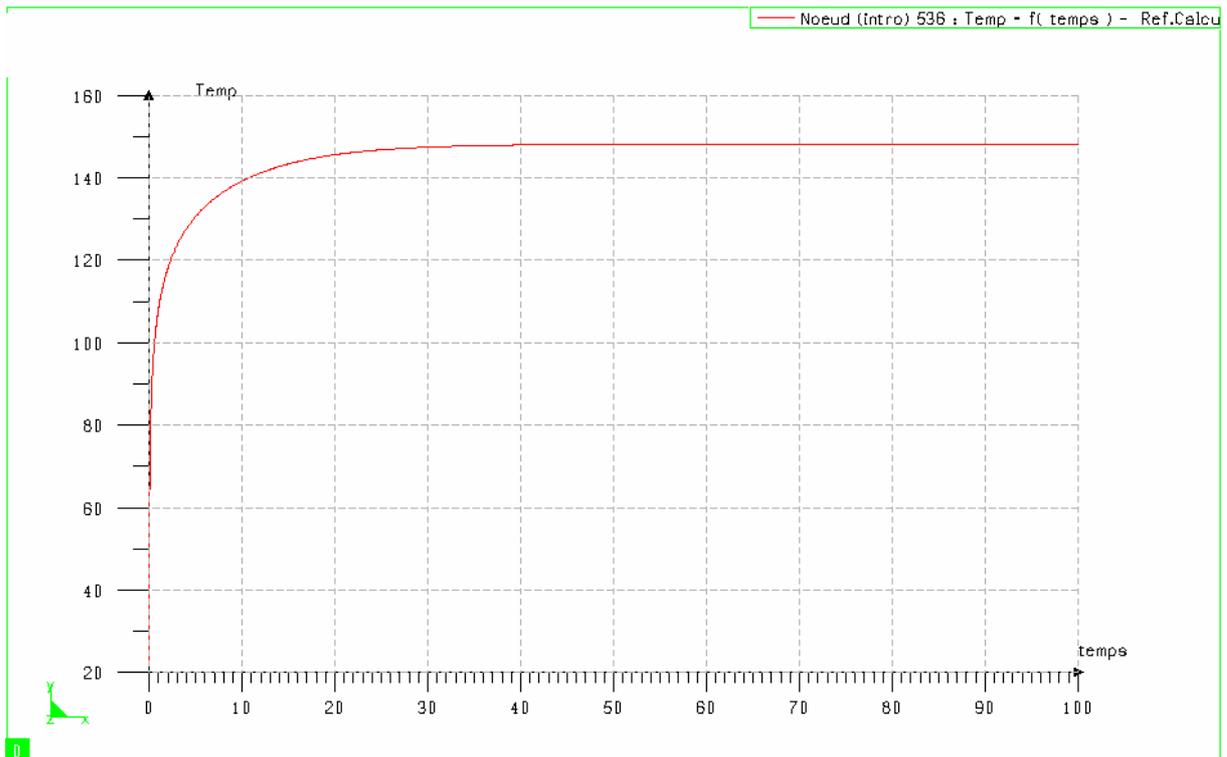


Figure 27-a : zone 1, nœud 536

V-7 Etude de la variation de l'échauffement :

V-7-1 Etude de l'échauffement en fonction de la puissance excitatrice :

Nous avons effectué les modélisations thermiques pour différentes valeurs de la puissance incidente pour étudier l'évolution de l'échauffement avec celle-ci, et aussi dans le but d'évaluer à partir de quelle puissance incidente nous n'avons plus d'échauffement à l'intérieur du cristal.

La figure 28-a montre tout d'abord que pour une puissance incidente de 0,1 mW, l'échauffement est quasiment absent (il faut noter qu'avec notre dispositif expérimental nous ne pouvons pas accéder à des puissances aussi faibles). Pour une puissance de 10mW parmi les puissances minimales accessibles avec notre dispositif expérimental, on peut observer un échauffement maximum de l'ordre de 4°C. Au fur et à mesure que la puissance augmente, la température du cristal augmente aussi (figures 28-b, c, d et e), pour atteindre une valeur de 148°C

pour une puissance 350 mW. On peut remarquer que si les échelles de températures ne sont pas les mêmes la forme des isovaleurs restent identiques.

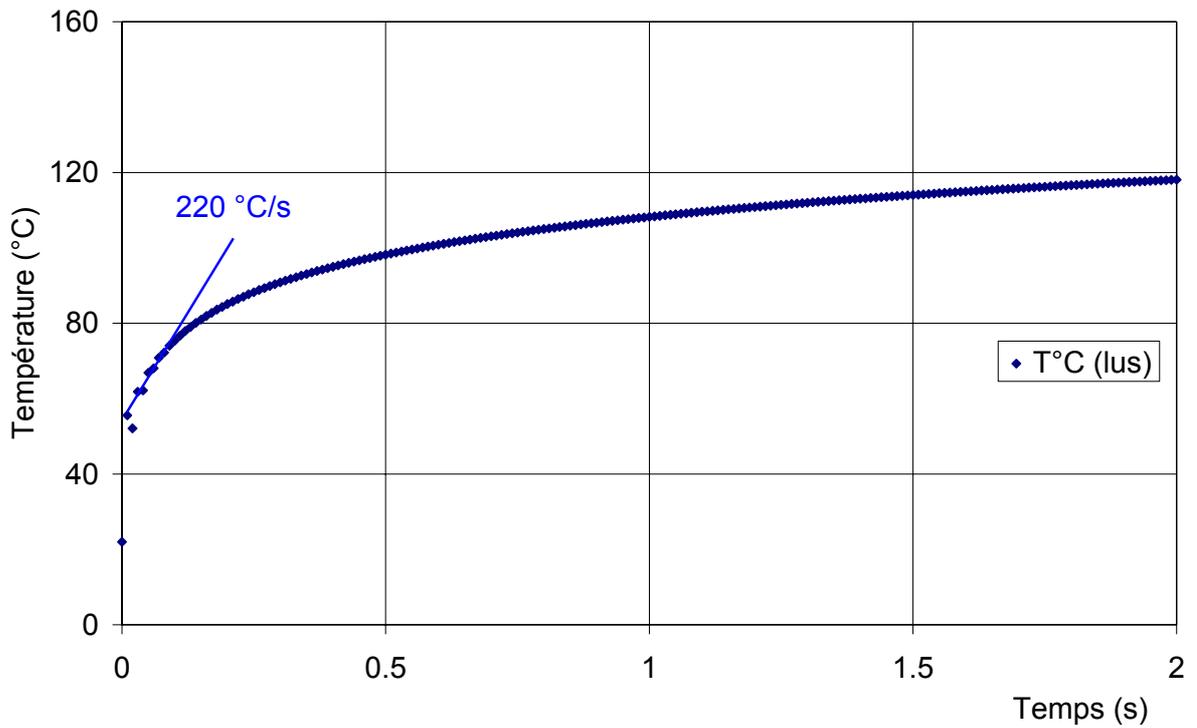
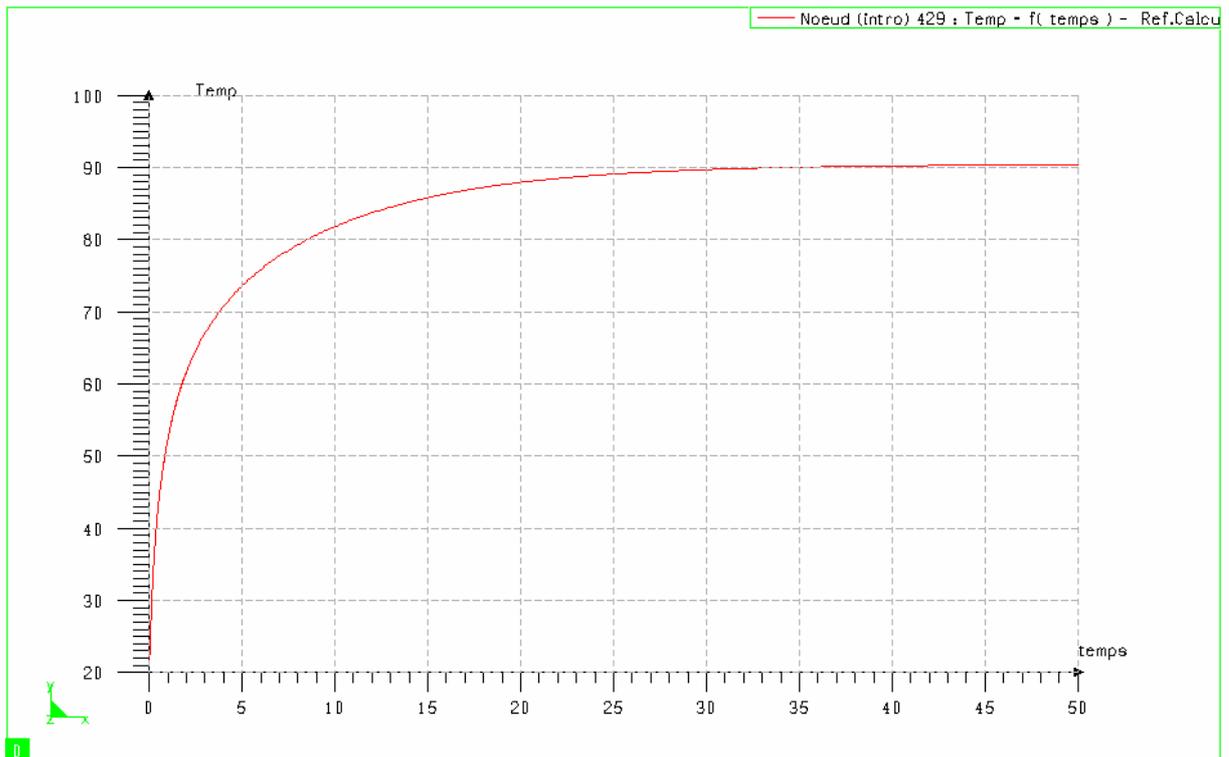
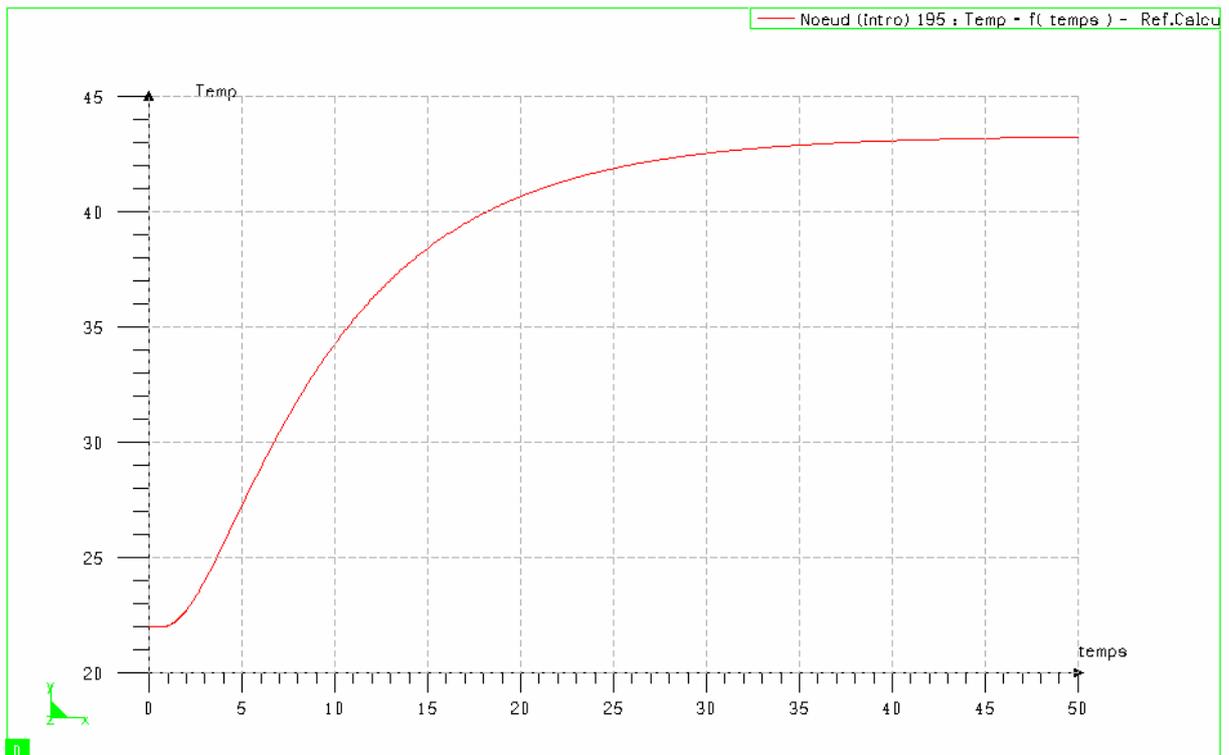


Figure 27-a-a Calcul de la vitesse de chauffe en plusieurs points

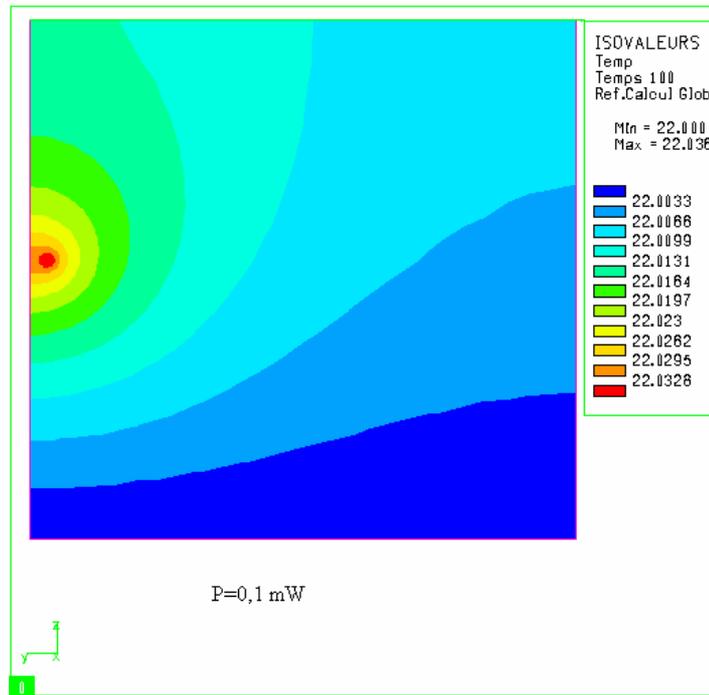


27-b : la zone 2, nœud 429

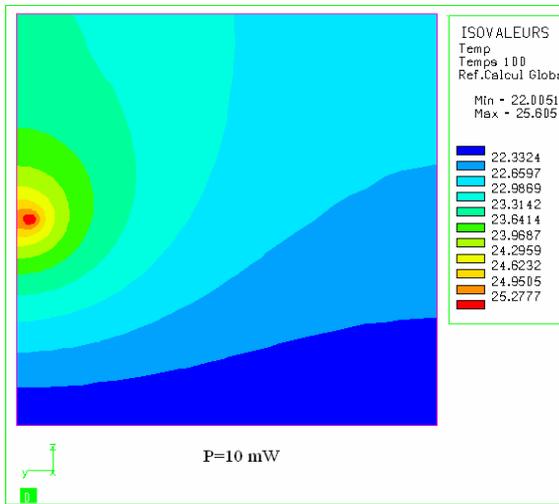


27-c : zone 3, nœud 195

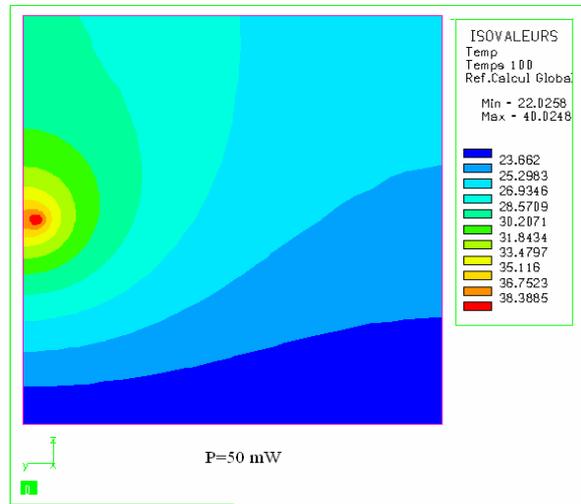
Figures 27 : Evolution temporelle de l'échauffement dans $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) (P=350 mW) dans les trois zones



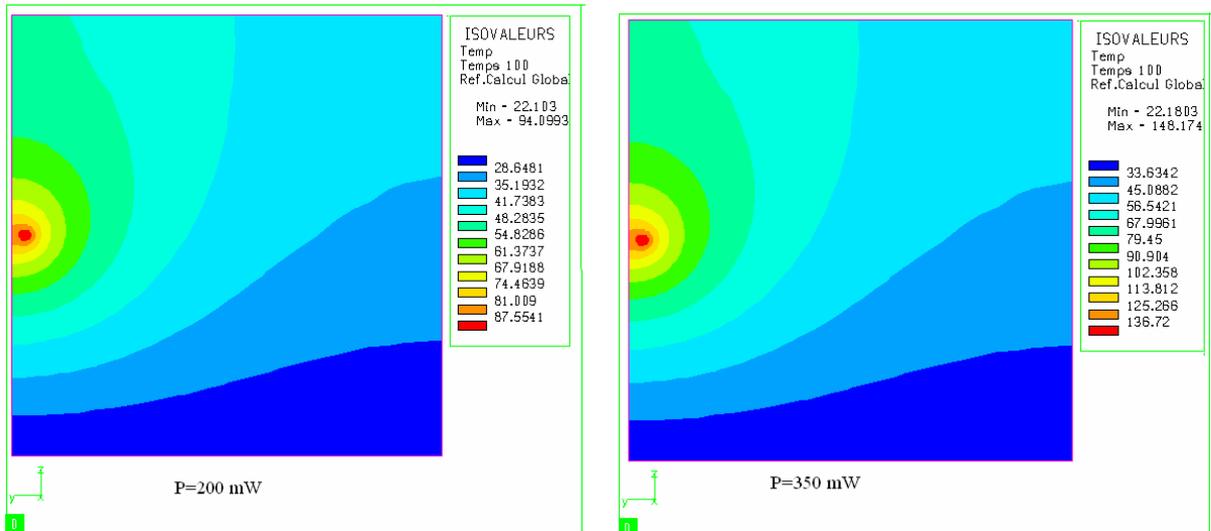
28-a



28-b



28-c



28-d

28-e

Figures 28 : Cartes de température dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ pour différentes puissances incidentes

La figure 29 représente l'évolution de l'échauffement du cristal avec la puissance du faisceau laser incident. Cette évolution est linéaire. Les mesures de l'échauffement obtenues par thermométrie de luminescence ont le même comportement (figure 30).

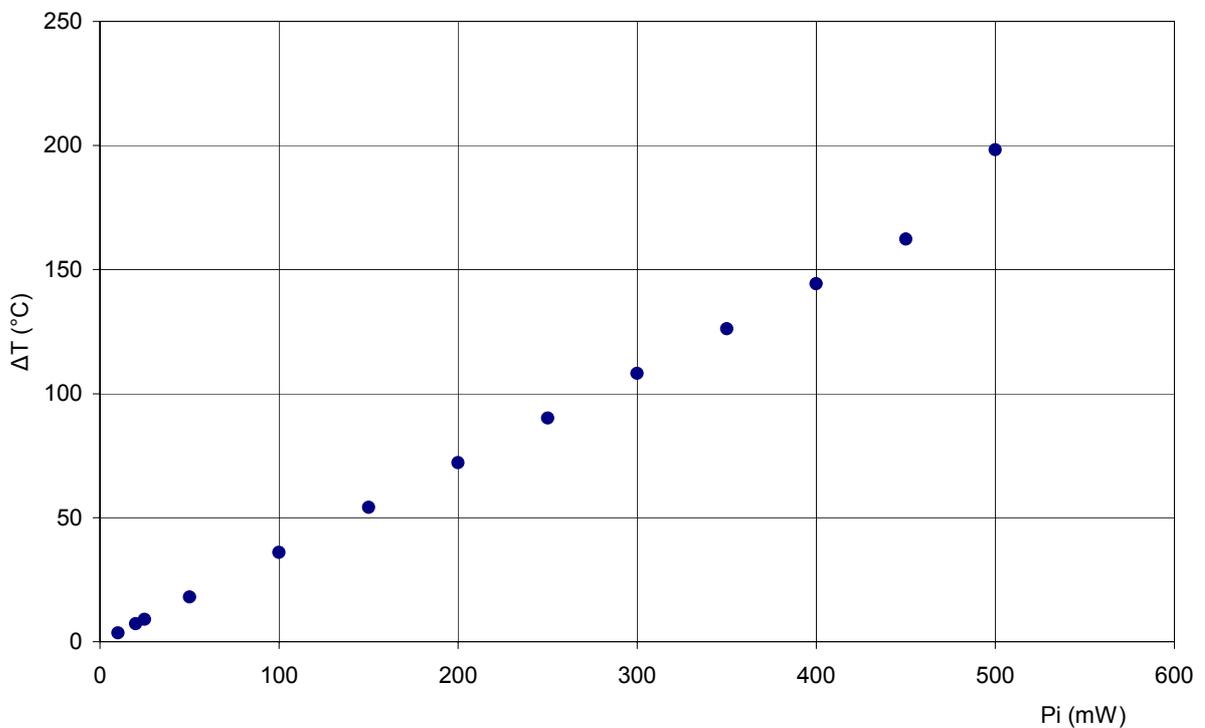


Figure 29 : Evolution de l'échauffement en fonction de la puissance incidente

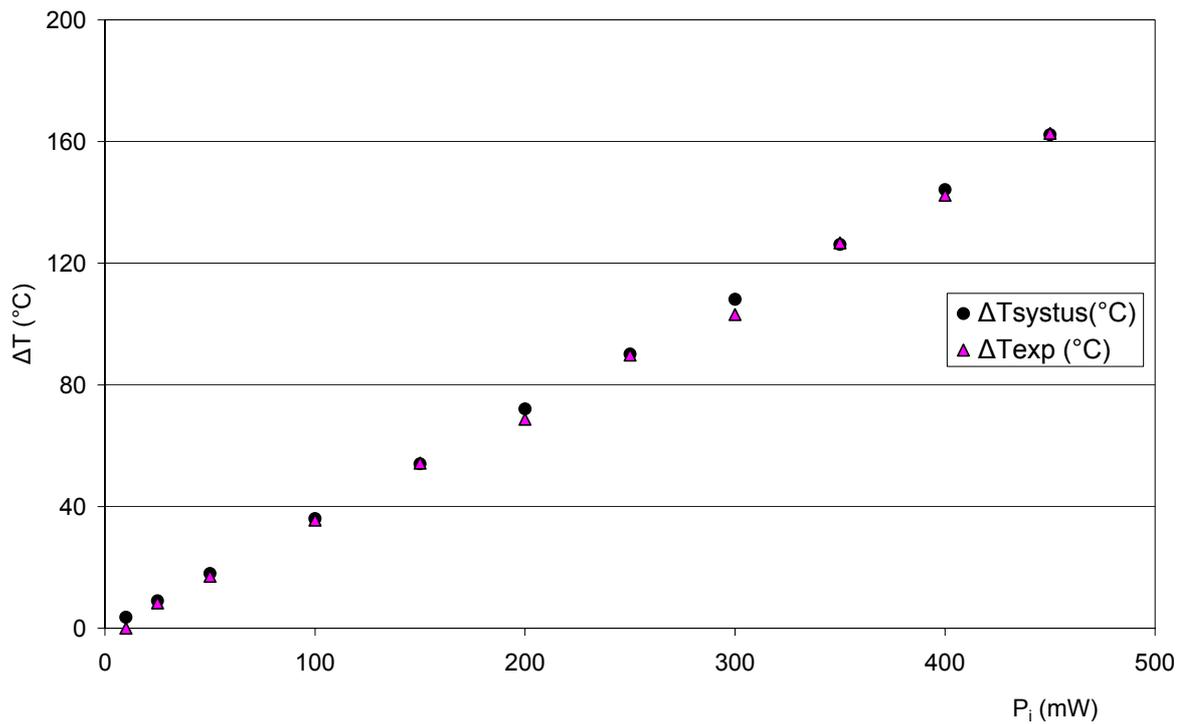


Figure 30 : Variation de l'échauffement en fonction de la puissance, confrontation expérimental-modélisation

V-7-2 Variation de l'échauffement en fonction du coefficient de conversion β :

Comme on pouvait le prévoir, l'échauffement augmente lorsque le pourcentage de la puissance absorbée transformée en chaleur augmente. Notons que la température atteint une valeur supérieure à 200°C quand toute la puissance absorbée est transformée en chaleur (Nous avons pris comme puissance test $P=300$ mW) (Figure 31). L'évolution est linéaire.

Préalablement, nous nous sommes servis de cette modélisation pour calculer ce coefficient de conversion à partir de mesures expérimentales effectuées à l'aide de notre méthode de thermométrie de luminescence. Nous ajustons donc cette valeur du coefficient de conversion jusqu'à ce que les valeurs trouvées en température correspondent à celles mesurées expérimentalement. Nous avons effectué cette étude avec plusieurs puissances incidentes pour confirmer la valeur obtenue du coefficient de conversion de la puissance incidente dissipée en chaleur. Le tableau suivant récapitule les valeurs obtenues ainsi que la valeur prise ensuite pour nos modélisations.

| | | | | | | |
|-----------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| P (mW) | 50 | 100 | 200 | 300 | 350 | 400 |
| $\beta\%$ | 55 | 55 | 53 | 53 | 55 | 55 |

Tableau II : Valeur de β en fonction de la puissance incidente

Nous avons choisi de travailler avec la valeur du coefficient de conversion que nous avons obtenue pour le plus grand nombre de puissance incidente soit 55% (valeur proche de la valeur moyenne 54,33%).

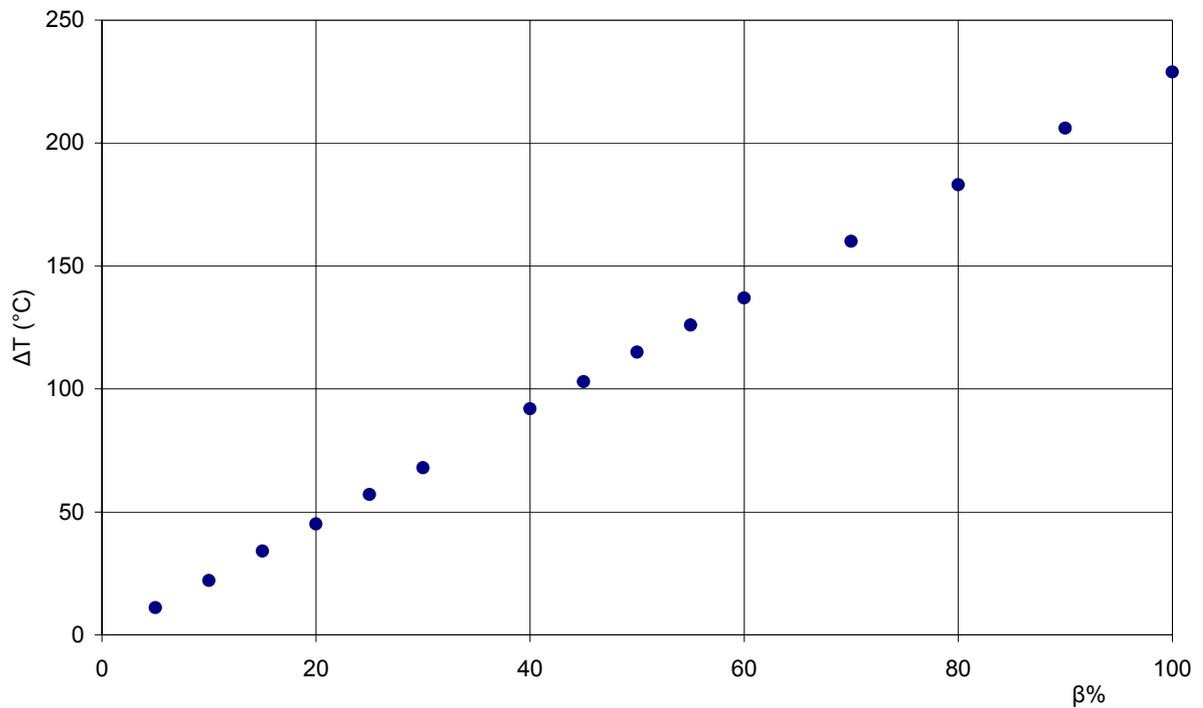


Figure 31 : Variation de l'échauffement en fonction de β

V-7-3 Etude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur :

Dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.), l'étude expérimentale a été effectuée avec les deux cristaux à notre disposition d'épaisseurs $e_1=1$ mm et $e_2=2$ mm. Expérimentalement, nous avons déduit de cette étude que l'échauffement diminue quand l'épaisseur augmente (cf chapitre IV § IV-3-2-1). Pour confirmer ce résultat, nous effectuons des modélisations thermiques pour plusieurs épaisseurs : 0,5 ; 1 ; 1,5 ; et 2 mm.

Les calculs en régime permanent confirment les résultats expérimentaux : un échauffement moins important pour une épaisseur plus grande est probablement lié à la compétition qui existe entre la concentration des ions Er^{3+} responsables de l'échauffement et les surfaces d'échange avec le milieu ambiant responsables de l'évacuation de la chaleur. Le tableau III montre que lorsque la différence entre les deux épaisseurs est 1 mm, on note un écart de température d'une dizaine de degrés. Nous avons un changement de comportement des cristaux lorsque l'on passe à une épaisseur supérieure à 1,5mm (figure 32).

Les figures 33 et 34 montrent respectivement la comparaison entre les résultats obtenus par l'expérience et la modélisation pour les deux cristaux d'épaisseurs 1 et 2 mm. On remarque que les courbes sont presque confondues.

| Epaisseur (mm) | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|
| Tmax (°C) | 149 | 148 | 139 | 137 |

Tableau III : Etude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur

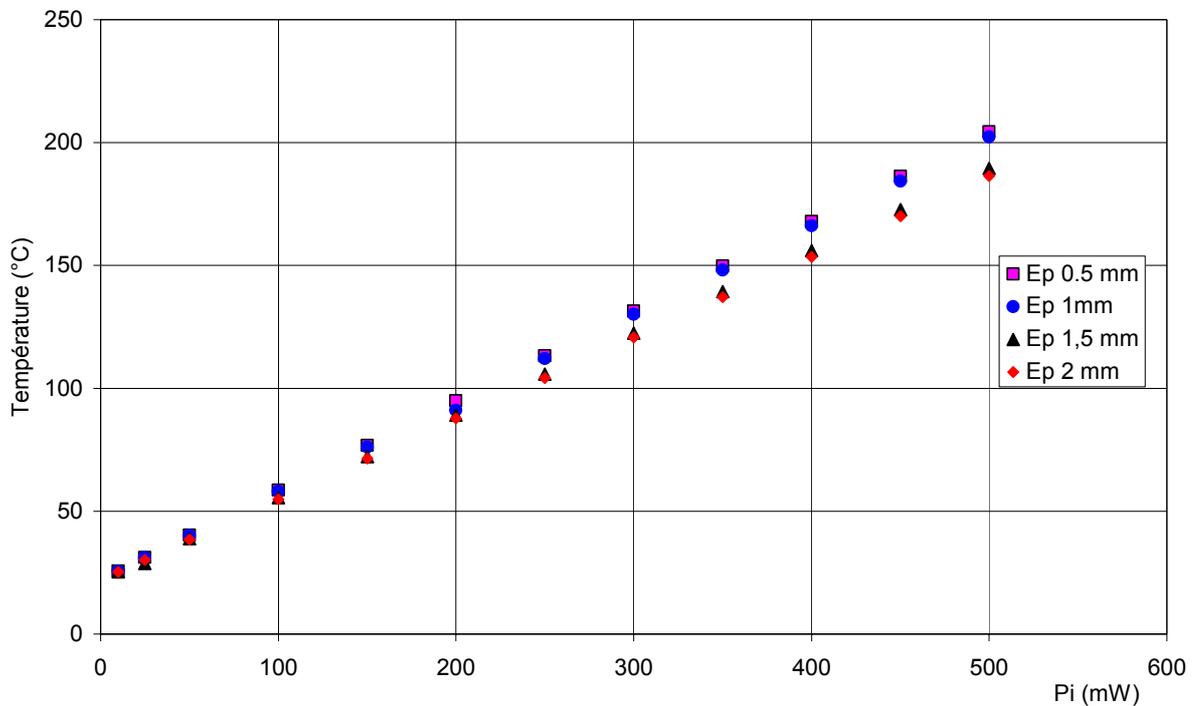


Figure 32 : Comparaison de l'échauffement en fonction de l'épaisseur du cristal et de la puissance incidente dans $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$

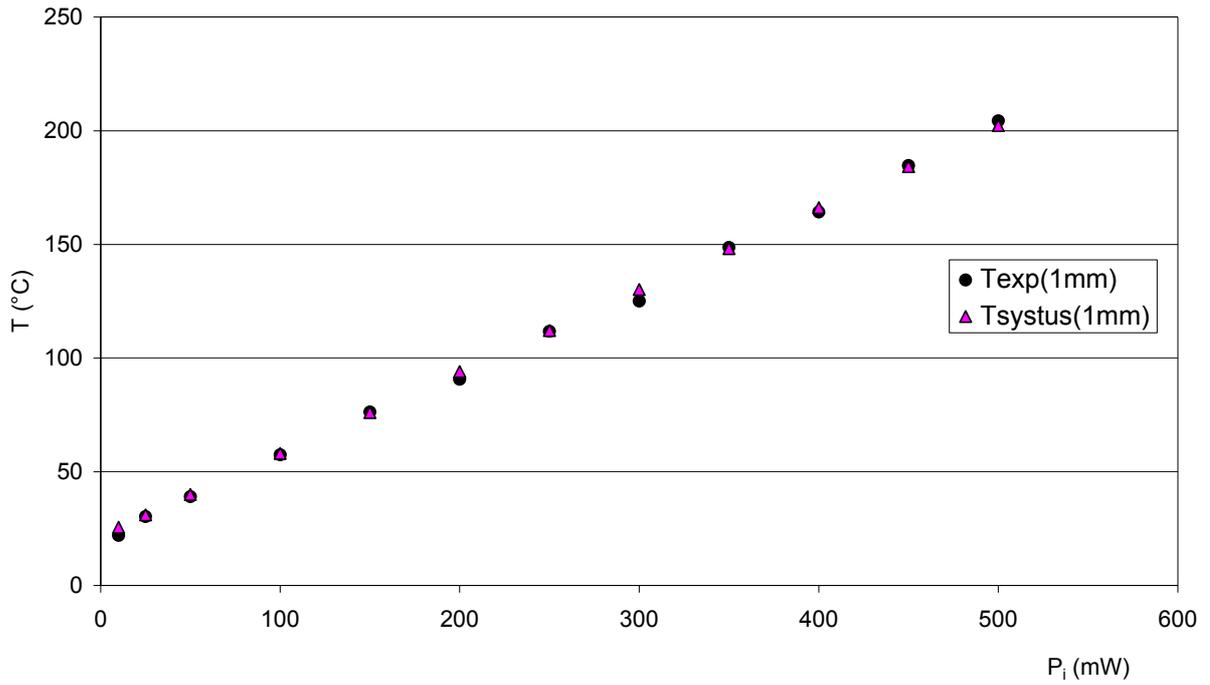


Figure 33: Comparaison expérimental-modélisation (épaisseur 1 mm)

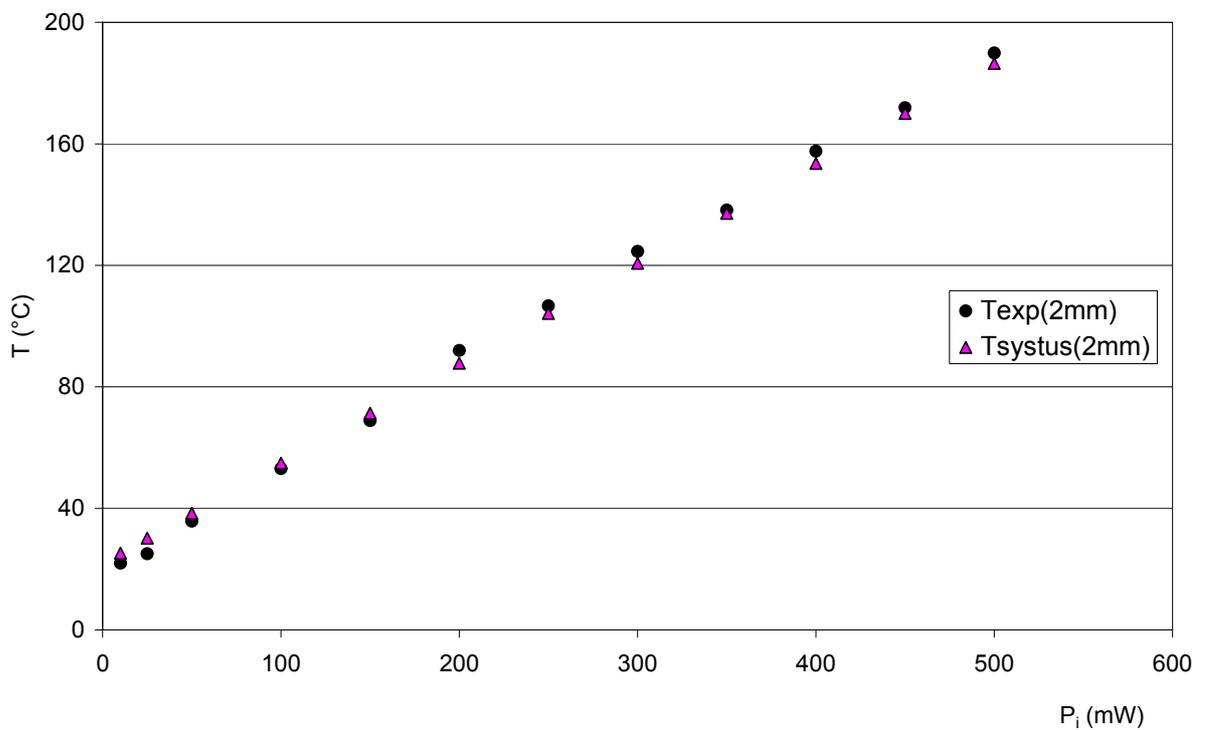


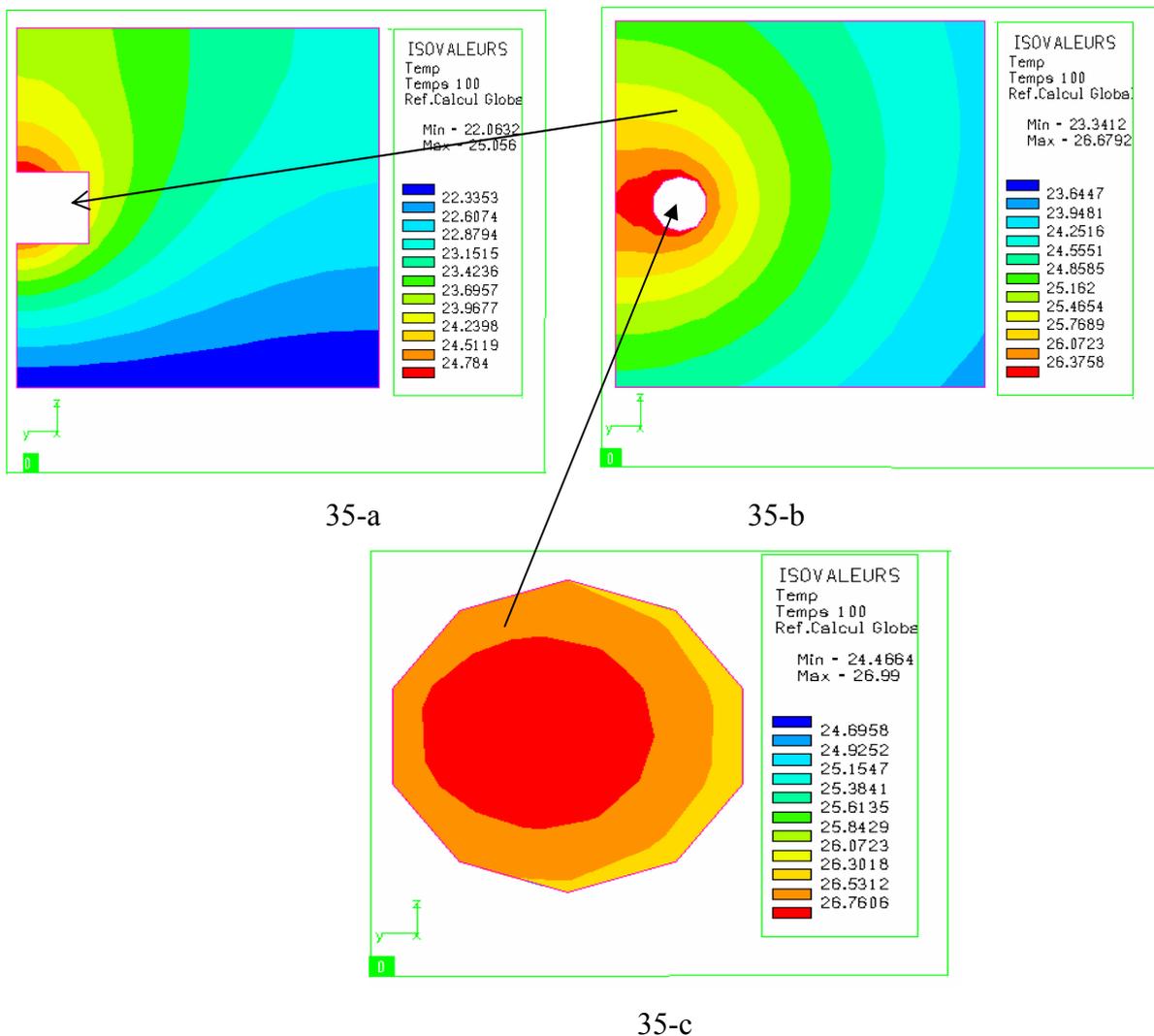
Figure 34 : Comparaison expérimental-modélisation (épaisseur 2 mm)

V-7-4 Cristal CaF₂:Er(0.3% at.):

Les tests thermiques effectués expérimentalement sur ce cristal ont montré une faible élévation de la température. Ceci est dû à sa conductivité thermique relativement élevée. Les modélisations ont confirmé ces résultats.

Les figures 35-a, 35-b et 35-c représentent les isothermes à l'instant t=100 secondes dans les trois parties du cristal (cf § V-6-1). On remarque que la température ne dépasse pas 27 °C au point le plus chaud quand la puissance incidente est de 350 mW.

En régime transitoire, la cinétique de chauffe ne diffère pas de celle de Sr_{0.3}Cd_{0.7}F₂ : Er(4% at.), Yb(6% at.) (figure 36).



Figures 35 : Isovaleurs en température dans CaF₂ : Er(0.3% at.)
(P=350mW)

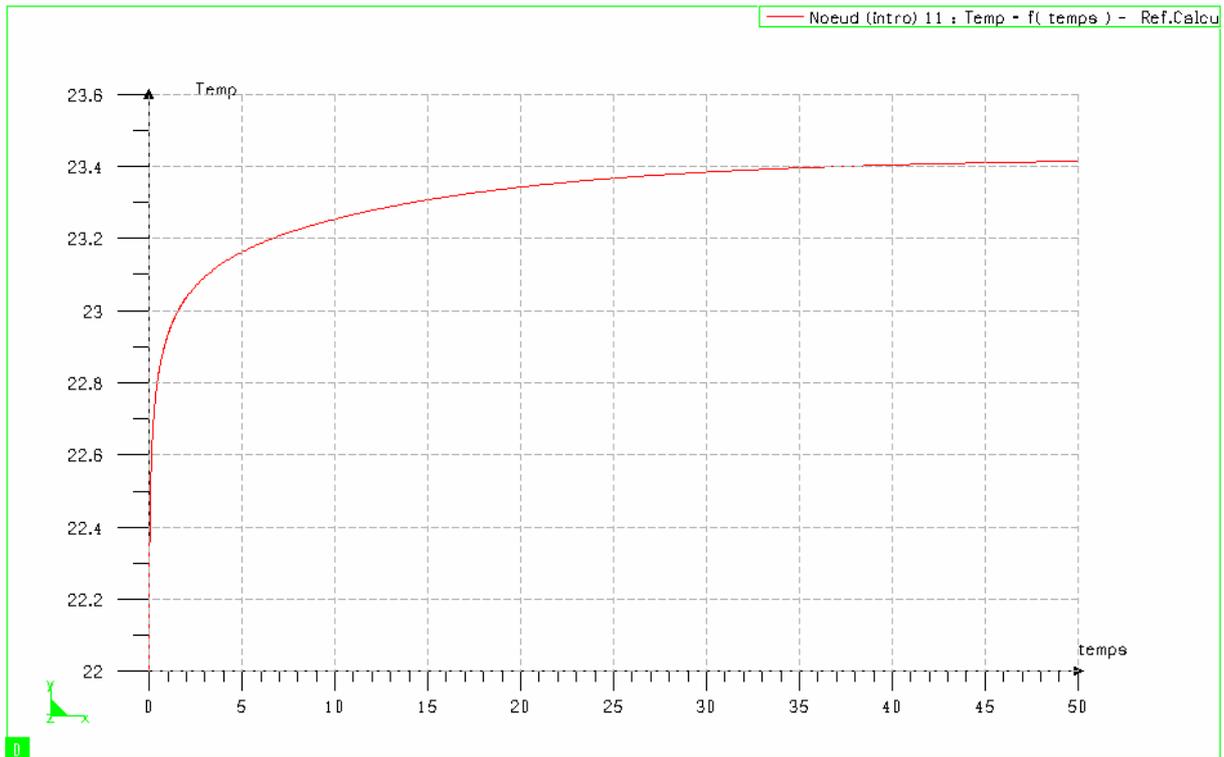


Figure 36 : Evolution de l'échauffement avec le temps dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}(0.3\% \text{ at.})$
($P=350 \text{ mW}$)

V-7-5 Conclusion :

Le but principal de cette partie est de modéliser l'échauffement induit par l'excitation photonique dans le fluorure de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ en utilisant le logiciel de calcul thermique SYSTUS. L'utilisation de ce logiciel nécessite la connaissance de plusieurs paramètres. Certains sont liés directement au cristal. Les autres concernent la nature du contact entre le cristal et le support, les coefficients d'échange et la nature de l'énergie absorbée. Les paramètres intrinsèques au cristal sont la conductivité thermique, la chaleur spécifique ; ces deux grandeurs ont été mesurées par la méthode photopyroélectrique (PPE). Nous avons trouvé une valeur de $0,58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la conductivité (valeur relativement faible, ce qui explique l'échauffement important dans nos matériaux) et $440 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la chaleur spécifique. Les autres paramètres sont :

- la nature du contact thermique modélisé à partir de l'approximation de l'ailette ($H=740 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$).

- le coefficient d'échange h estimé à $5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$
- la quantité d'énergie absorbée et transformée en chaleur calculée en tenant compte du diamètre du faisceau laser et de sa forme gaussienne, du pourcentage de l'énergie absorbée transformée en chaleur β (55%), du pourcentage de l'énergie réfléchie (4%) et du coefficient d'absorption ($\mu=6,24 \text{ cm}^{-1}$)

En régime permanent, le calcul étalon qui utilise les valeurs précédemment citées, donne des valeurs de la température comparables aux mesures expérimentales. En régime transitoire, la cinétique de chauffe est aussi en accord avec l'étude expérimentale. La comparaison de ces résultats nous a permis de déduire la valeur de β . Nous avons ensuite effectué une étude de sensibilité aux différents paramètres afin de cerner l'influence de chaque paramètre sur les résultats obtenus. Nous avons trouvé que l'augmentation de 10% de la conductivité λ , entraîne une diminution de la température d'environ 10°C . Cette même augmentation sur le coefficient de conversion β , conduit à une élévation de la température de 10°C . En faisant varier de +10% les autres paramètres (μ , ρC , h et H), nous constatons que leurs influences ne sont pas significatives. L'étude de l'évolution de l'échauffement en fonction du temps a montré que la cinétique de chauffe n'est pas très affectée par l'augmentation des différents paramètres. L'étude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur a montré que la température augmente quand l'épaisseur du cristal diminue. Ce résultat est en accord avec l'expérience.

V-8 Modélisation numérique thermique de l'échauffement induit par l'excitation laser dans la cellule d'étalonnage (chaufferette) :

V-8-1 Dimensionnement de la chaufferette :

Pour nous aider à dimensionner la cellule d'étalonnage, nous avons réalisé une modélisation numérique thermique pour déterminer la forme géométrique du support chauffant (chaufferette) la plus adaptée permettant d'obtenir une température la plus uniforme possible au sein du cristal. Les simulations ont été effectuées sur le cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}) \text{ Yb}(6\% \text{ at.})$ d'épaisseur 2 mm. Nous avons pris les caractéristiques thermophysiques suivantes pour le cristal et pour le support en cuivre:

$$\lambda_{\text{cristal}} = 0,58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\rho_{\text{cristal}} = 1225 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$C_{\text{cristal}} = 440 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{support}} = 398 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\rho_{\text{support}} = 8930 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$C_{\text{support}} = 386 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Pour permettre au faisceau laser de traverser l'échantillon sans avoir de faisceau réfléchi sur la chaufferette, celle-ci est munie d'une fente rectangulaire de dimensions (2*5*10) mm³ qui sont légèrement supérieures à celles du faisceau laser.

Les conditions aux limites sont alors de deux types:

- nous modélisons un contact parfait (ce qui expérimentalement n'est pas tout à fait le cas même si nous positionnons le cristal sur la chaufferette avec de la graisse thermique), et nous imposons la température de régulation comme température fixe de contact.
- nous modélisons des échanges convectifs avec l'air ambiant à T=28°C au moyen d'un coefficient d'échange $h= 5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$

Nous effectuons les calculs en régime permanent en prenant le deuxième type de conditions aux limites.

Nous avons tout d'abord testé le cas où le cristal n'est chauffé que par sa base inférieure (figure 37-a).

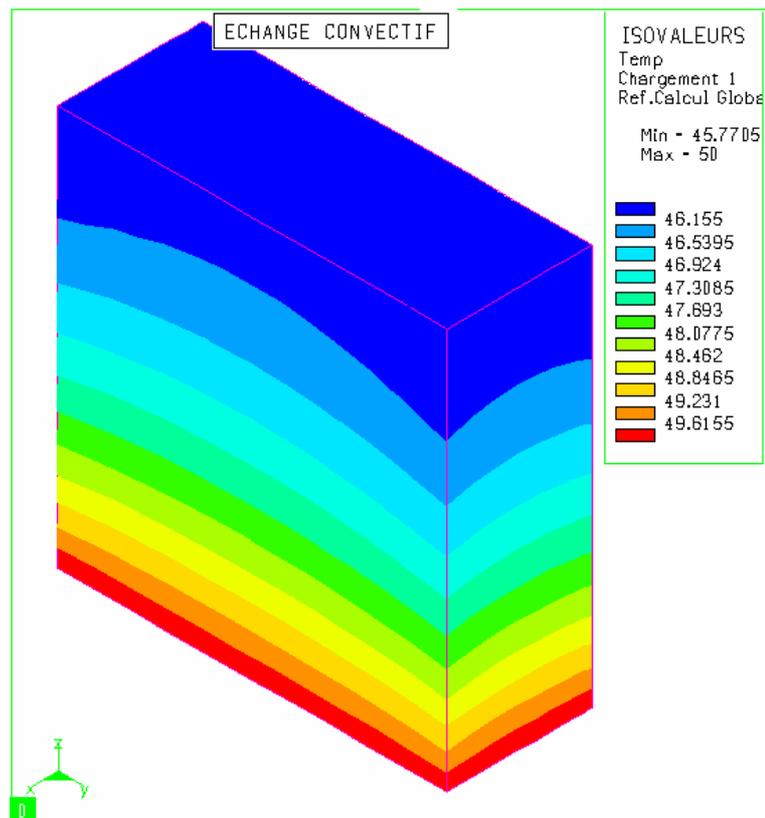


Figure 37-a : température imposée sur une base (T=50°C)

Ce premier calcul consiste donc à imposer une température fixe (température de régulation) sur la base inférieure du cristal de forme parallélépipédique. On remarque dans ce cas que la température n'est pas homogène (figures 37-a, b & c). Nous observons un gradient de température sur la hauteur de l'échantillon de l'ordre de 4°C pour une température de régulation de 50°C, pour atteindre 23°C pour une température de régulation de 200°C. Cette configuration n'est donc pas adaptée.

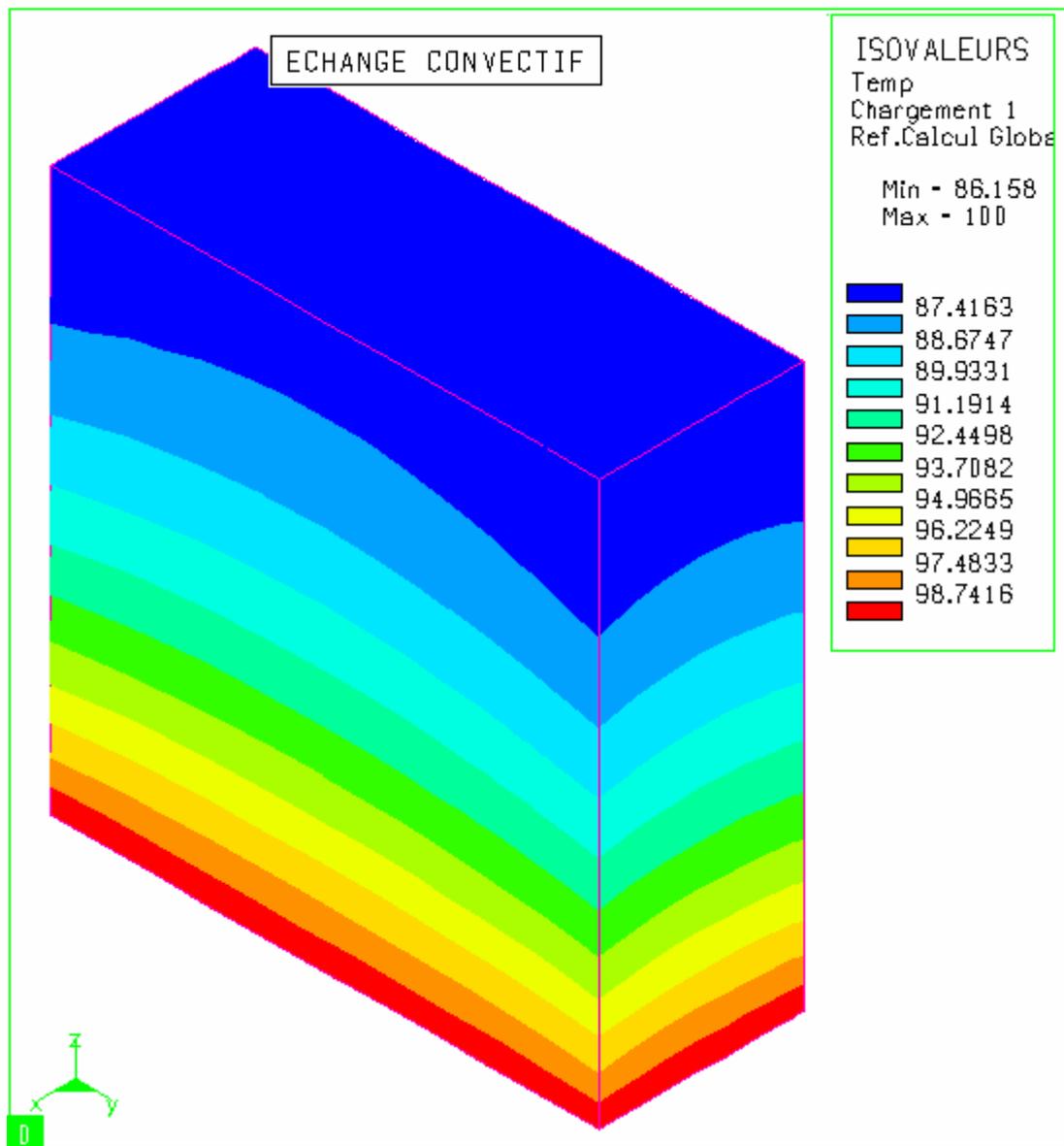


Figure 37-b : température imposée sur une base (T=100°C)

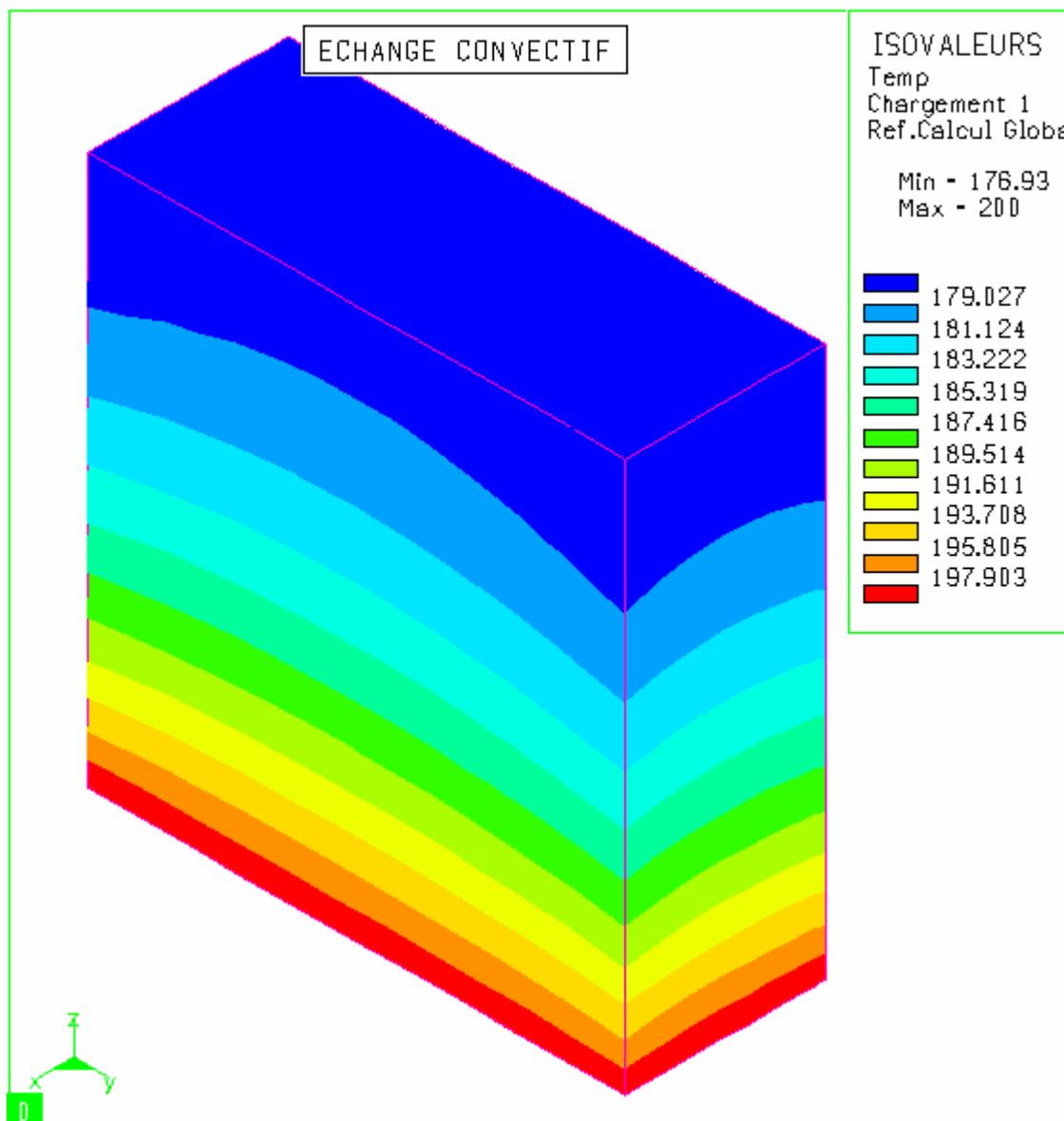


Figure 37-c : température imposée sur une base ($T=200^{\circ}\text{C}$)

Dans la deuxième configuration testée, le cristal est chauffé sur sa base et sur une des faces (figure 38-a). Dans ce cas, le gradient de température est moindre, il varie d'environ 1°C pour une température de régulation de 50°C , à 4°C pour une température de régulation de 200°C (Figure 38-b & c).

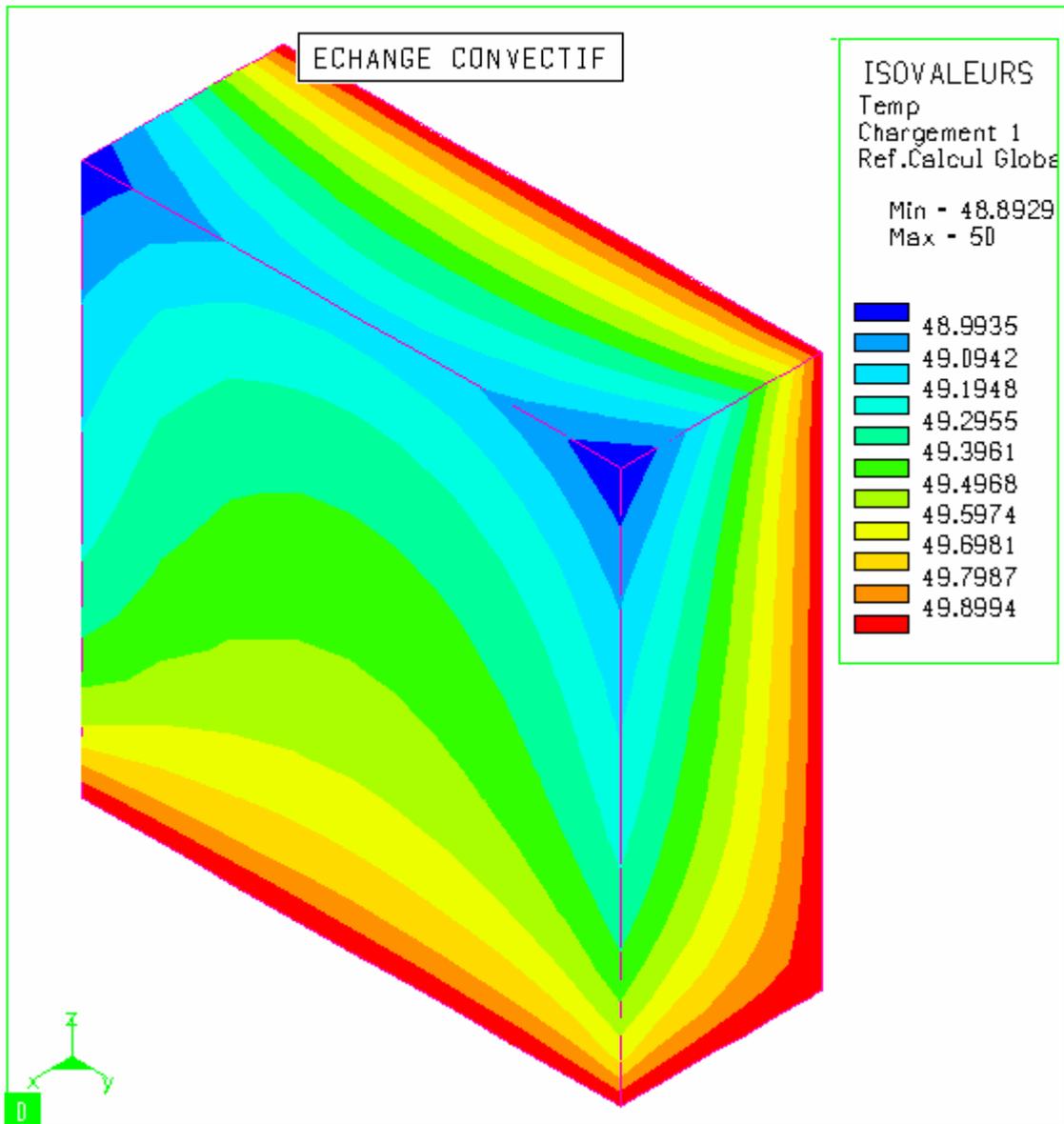


Figure 38-a : température imposée sur une base et une face (T=50°C)

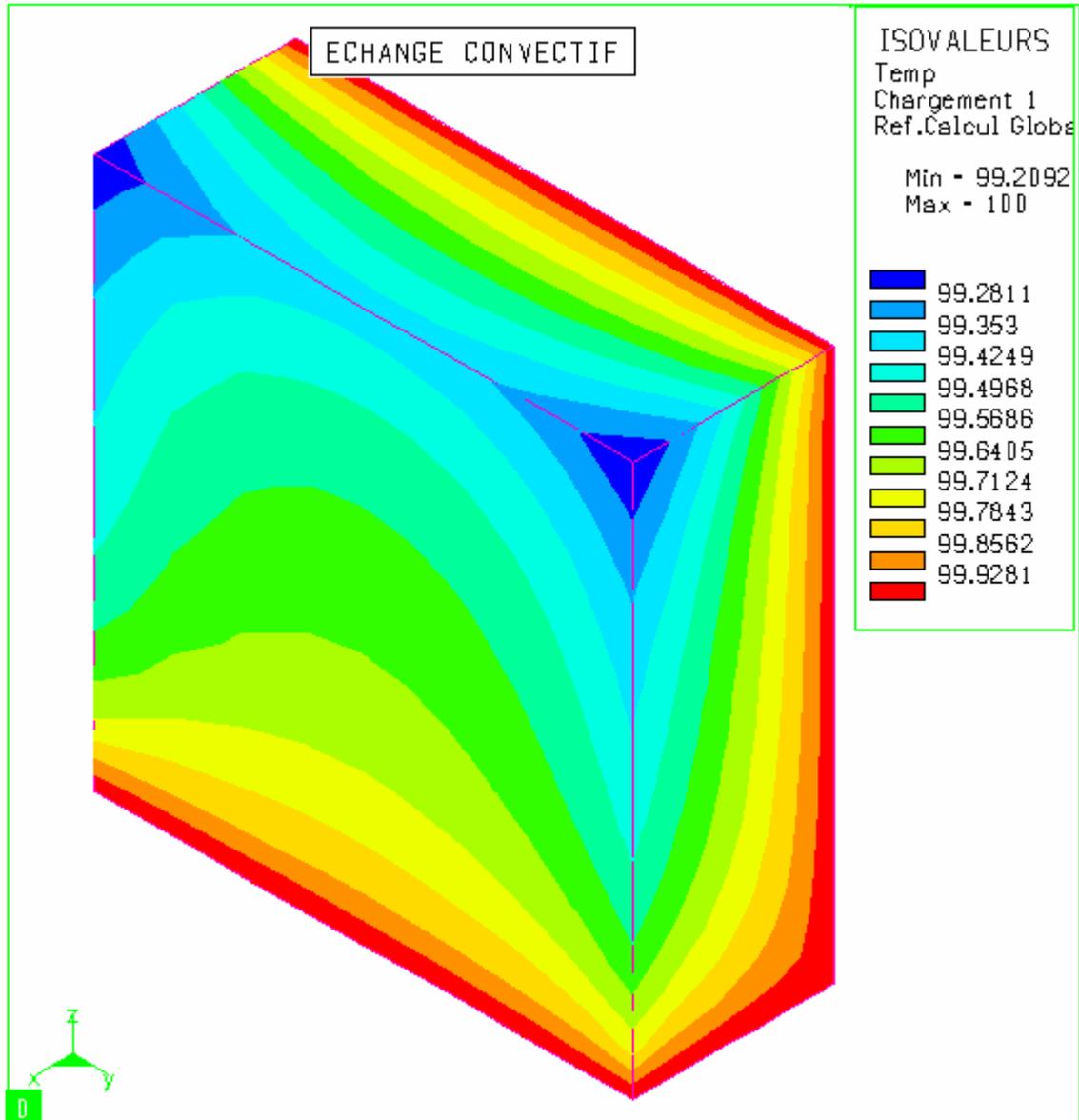


Figure 38-b : température imposée sur une base et une face ($T=100^{\circ}\text{C}$)

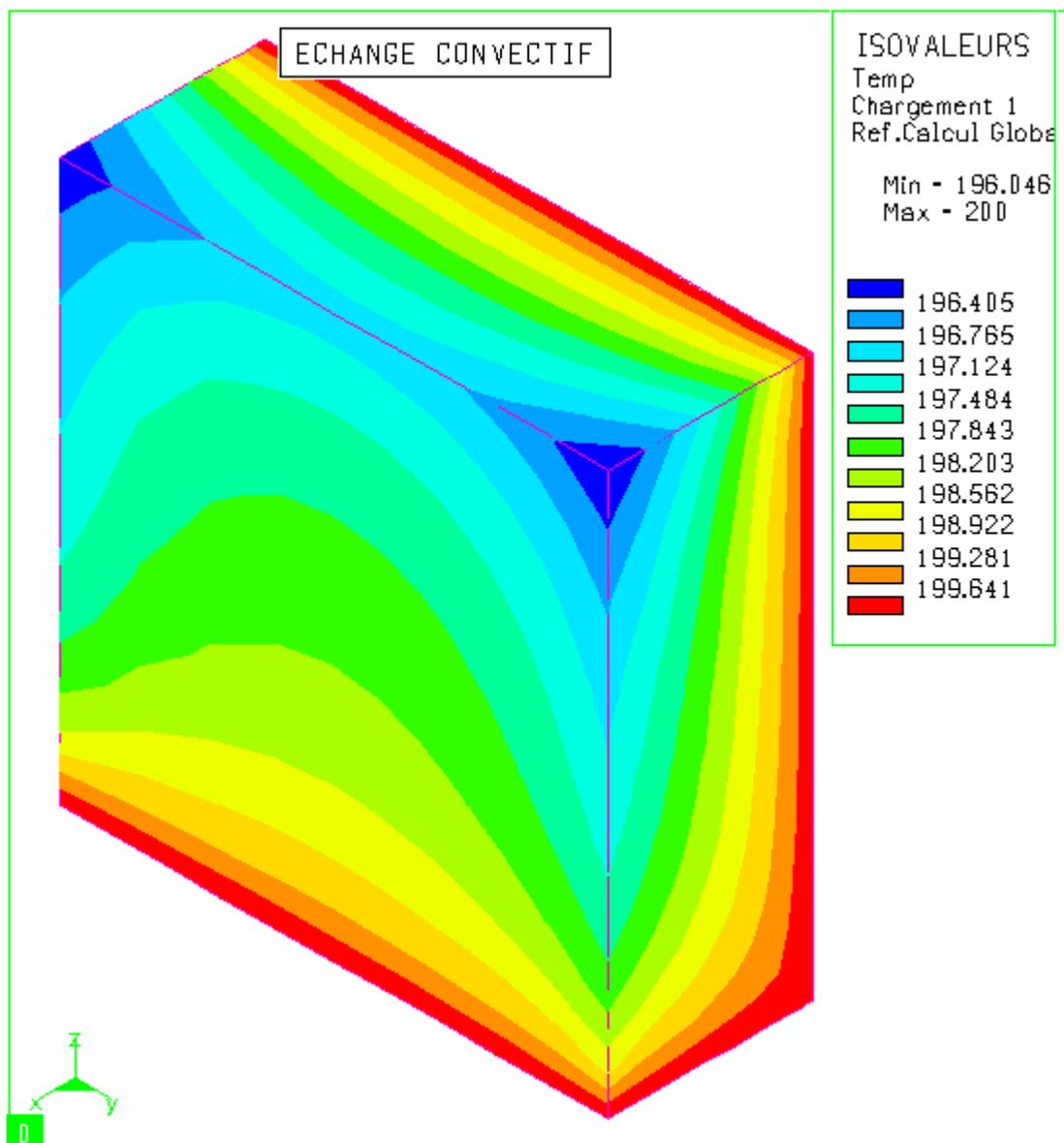


Figure 38-c : température imposée sur une base et une face ($T=200^{\circ}\text{C}$)

Pour améliorer le résultat précédent, nous imposons maintenant les températures sur la base inférieure, sur la face arrière ainsi que sur un des côtés du cristal (figure 39-a). Ce calcul nous donne cette fois-ci une température quasi homogène (figures 39-b & c) : On relève une différence de deux degrés à 200 mW.

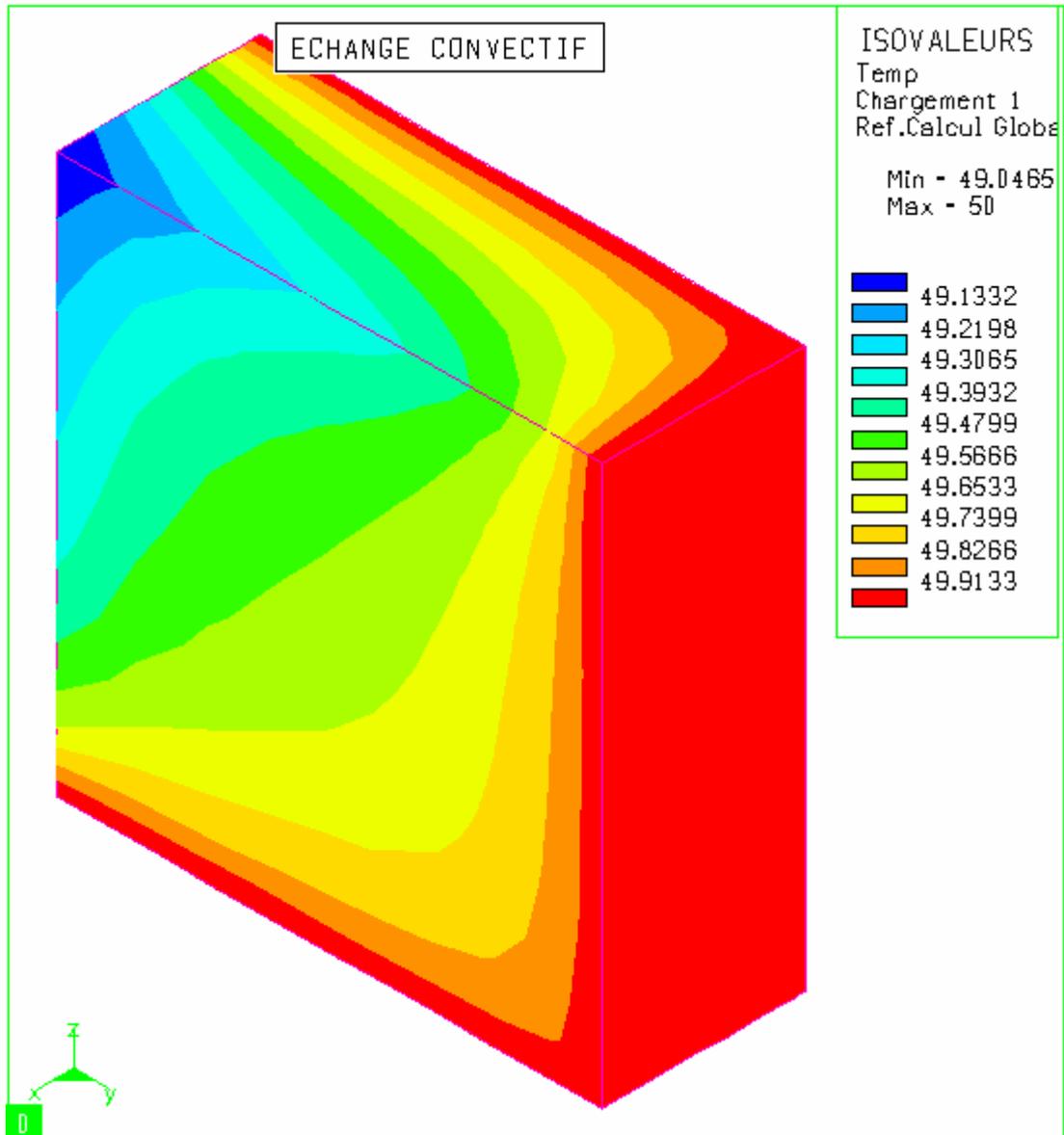


Figure 39-a : température imposée sur une base et deux faces (T=50°C)

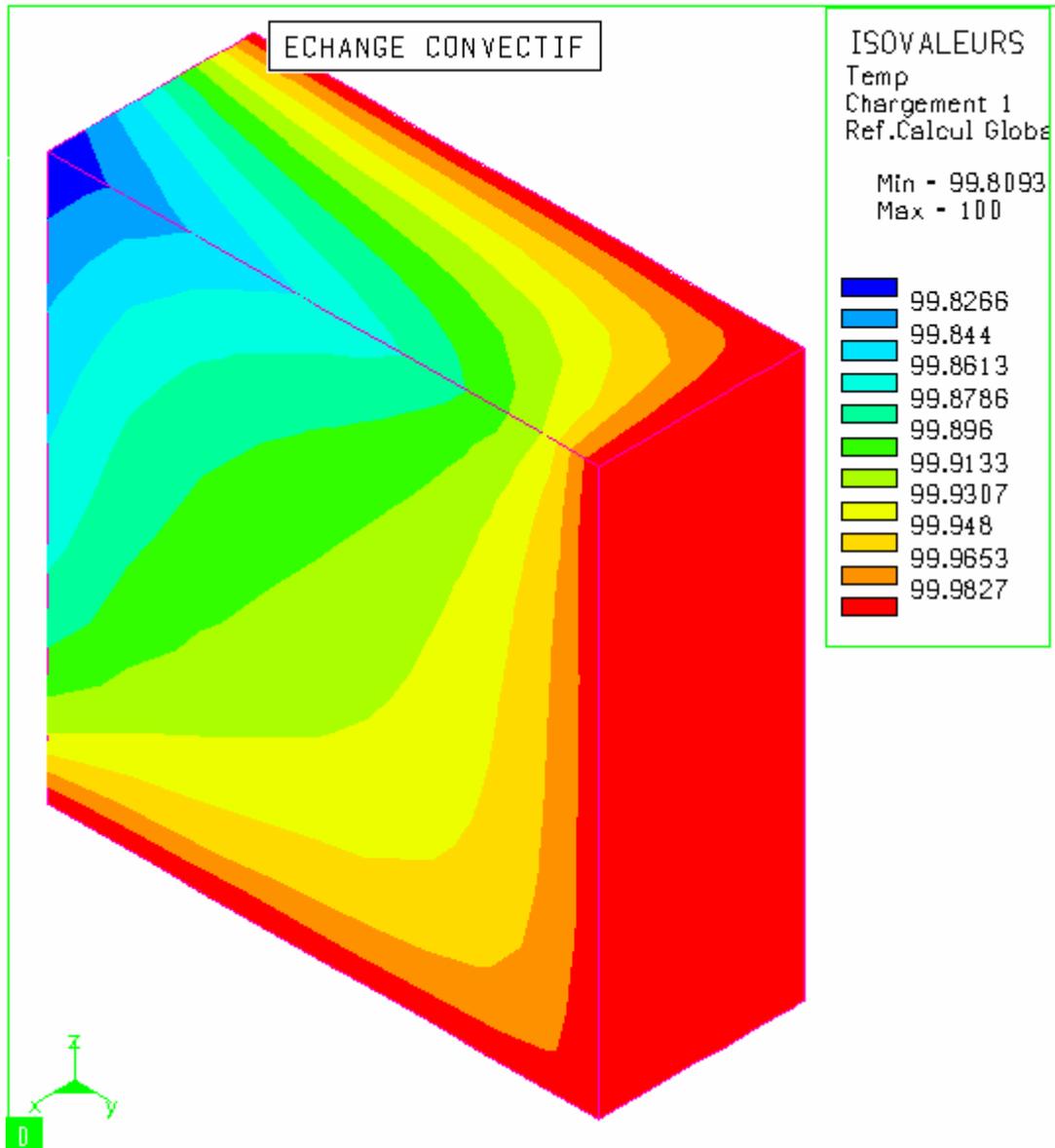


Figure 39-b : température imposée sur une base et deux faces (T=100°C)

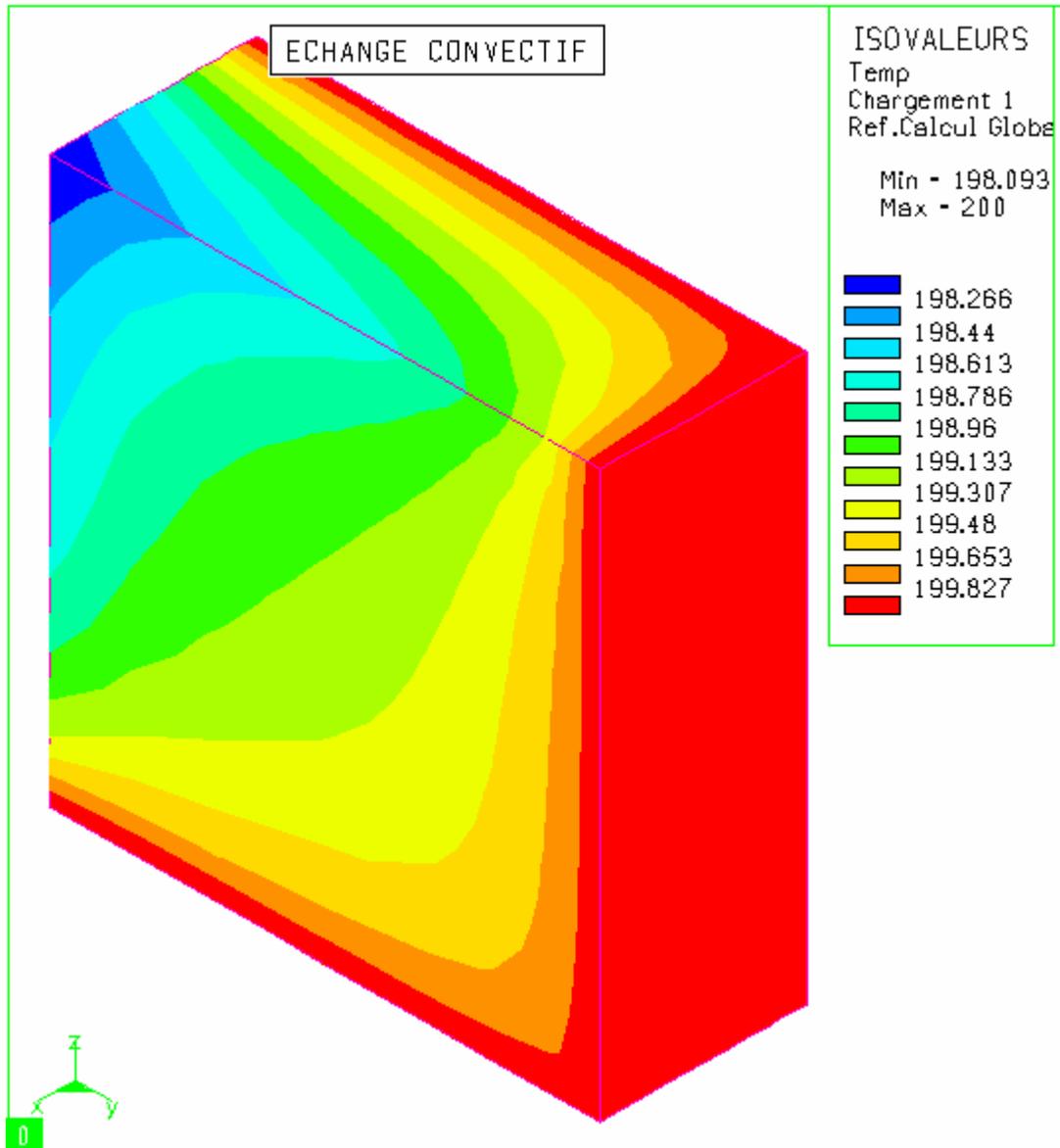


Figure 39-c : température imposée sur une base et deux faces (T=200°C)

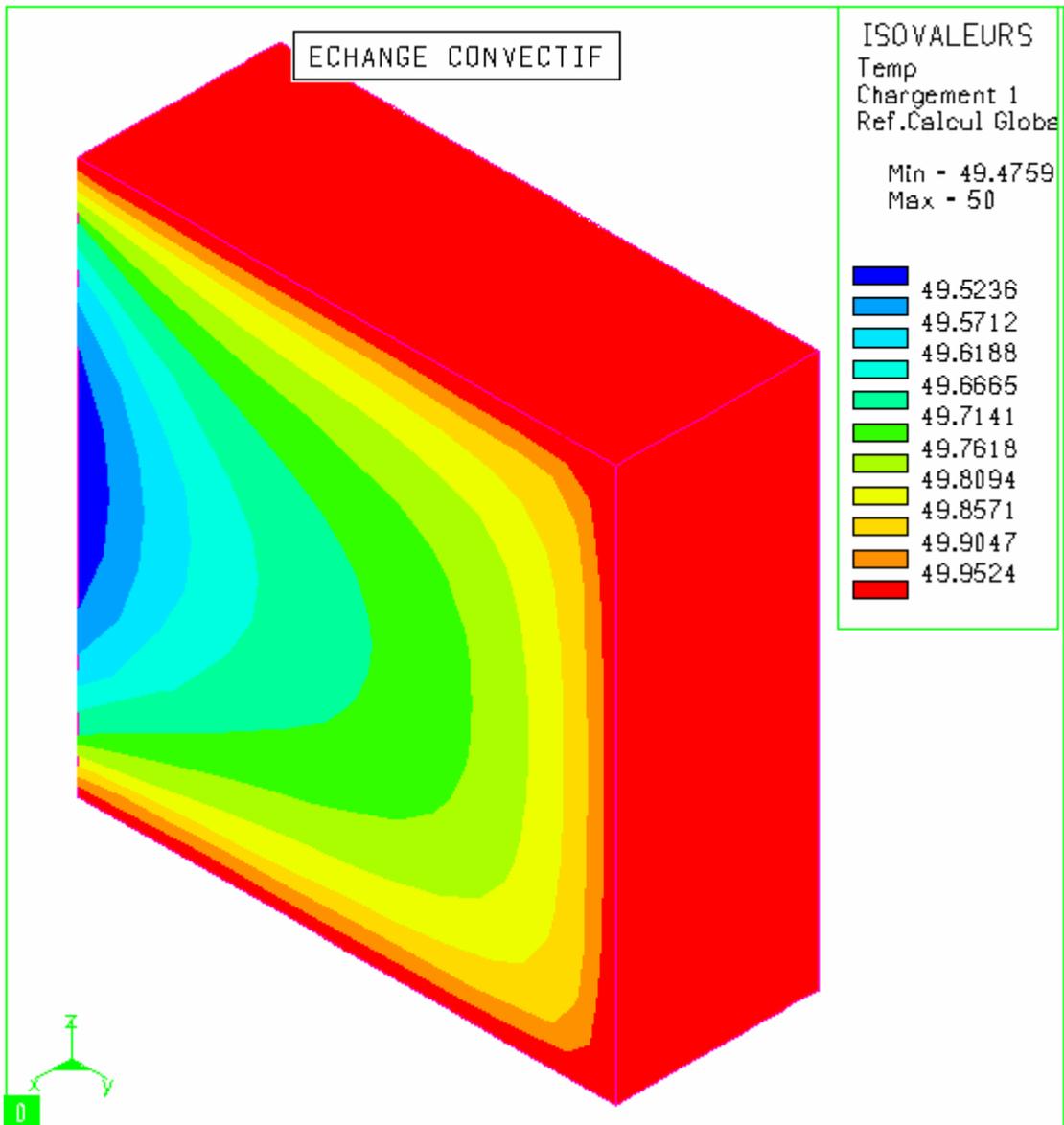


Figure 40-a : température imposée sur une base et trois faces ($T=50^{\circ}\text{C}$)

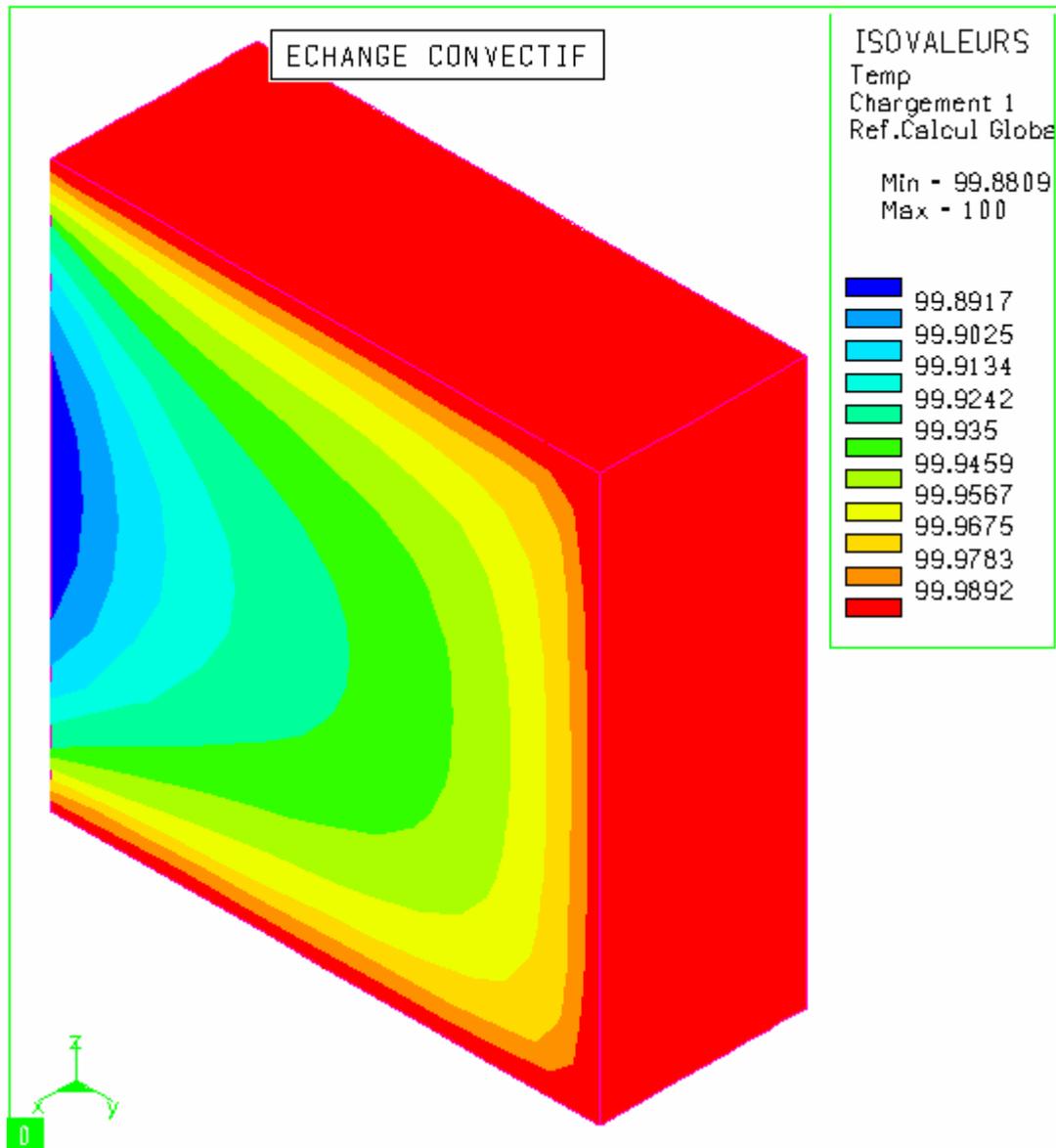


Figure 40-b : température imposée sur une base et trois faces (T=100°C)

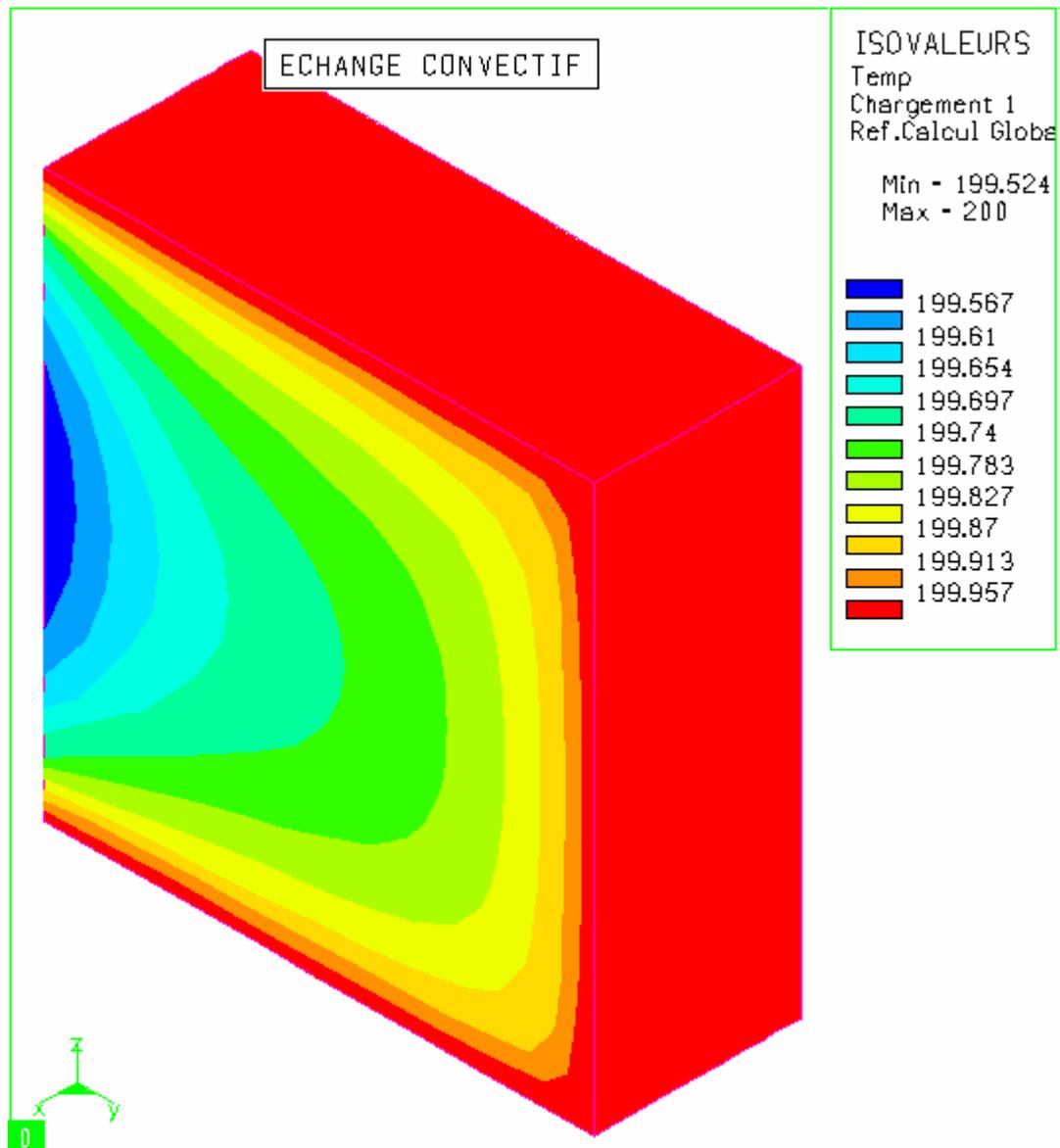


Figure 40-c : température imposée sur une base et trois faces ($T=200^{\circ}\text{C}$)

Dans le cas où la face supérieure est en contact avec la chaufferette (une base et trois faces), nous obtenons des températures homogènes (Figures 40). Mais comme les dimensions du cristal ne nous permettent pas cette configuration, nous avons choisi de travailler avec la troisième. La chaufferette a été réalisée entièrement dans notre laboratoire (LE0/UTAP) à partir de notre cahier des charges par le technicien mécanicien de notre laboratoire, M^r Benoît Jarlot (figure 41)

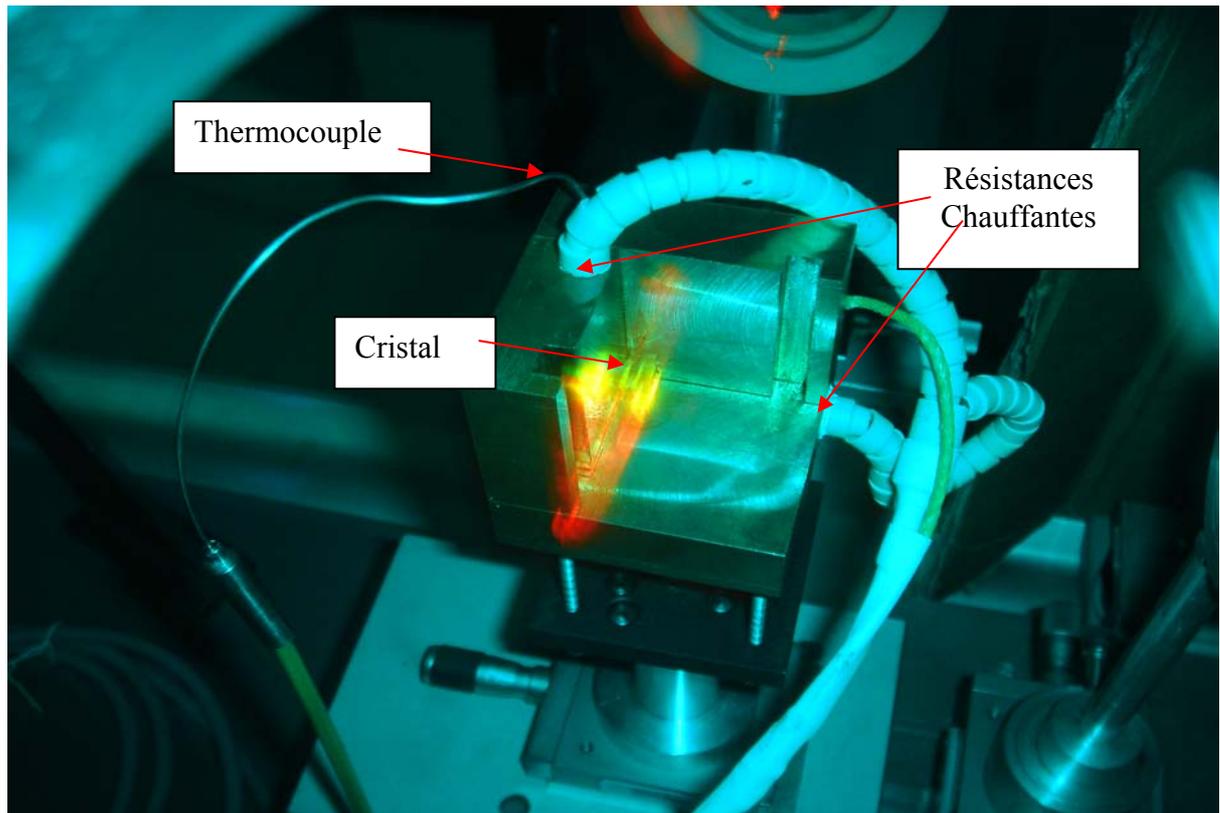


Figure 41 : Photographie de la chaufferette

V-8-2 Modélisation du dispositif d'étalonnage :

V-8-2-1 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 42. Le faisceau excitateur (au niveau de la luminescence) est la source laser à colorant pompé par le laser à argon. Notre objectif étant de chauffer le cristal par l'intermédiaire de la chaufferette et établir ainsi un étalonnage en température de notre méthode, mais nous devons éliminer l'échauffement dans le cristal dû au faisceau laser. Pour cela, nous pouvons choisir entre deux solutions : la première consiste à prendre une puissance incidente faible qui ne provoque pas d'échauffement du cristal. Cette solution paraît logique, mais de telles puissances donnent des intensités assez faibles et par conséquent la mesure de la température sera moins précise. Quant à la deuxième solution, elle consiste à prendre une puissance assez importante associée à une excitatrice qui ne provoque pas d'échauffement dans le cristal. La longueur d'onde de cette excitatrice est choisie de telle sorte que le taux des transitions non radiatives soit le plus faible possible. En prenant une longueur d'onde de 634 nm, nous excitons au dessus du dernier sous niveau Stark ${}^4F_{9/2}$ et dans ce cas les

transitions non radiatives ne provoquent pas d'échauffement (cf chapitre IV). Ceci a été prouvé par des tests effectués sur les cristaux étudiés, ils ont montré que l'échauffement est quasi absent. Notre choix s'est donc porté sur la deuxième solution.

La chaufferette est munie d'une petite fente par laquelle passe le rayon laser et atteint le cristal positionné contre les trois parois de la chaufferette (voir figures 41 & 42).

Le système de régulation thermique permet de faire varier la température de l'échantillon, et nous enregistrons les spectres de luminescence pour chaque valeur de la température régulée. Un capteur type K chemisé miniature de diamètre 0,5 mm avec sortie sur câble donne la température de référence pour la régulation de la chaufferette. L'incertitude de mesure sur cette température est de 1,5°C (donnée constructeur). Ce thermocouple a été instrumenté sur une profondeur de 5 millimètre à l'intérieur de la chaufferette dans une cavité cylindrique d'un diamètre très légèrement supérieur à celui du capteur pour optimiser cette prise en température.

Comme l'ont montré nos modélisations numériques, on peut supposer que la température de l'ensemble du système cristal-support est homogène, et est égale à la température mesurée par ce capteur.

L'émission verte des ions erbium est collectée par un monochromateur à réseau de marque Jobin-Yvon M 25 dont les fentes sont verticales et de largeur de 1 mm. Il est équipé d'un réseau à 610 traits/mm. Le photomultiplicateur utilisé est de marque Hamamatsu type R928. Il est sensible dans une plage spectrale située entre 200 et 1000 nm, avec un maximum situé à 400 nm pour la réponse spectrale. Un modulateur à pâles permet de moduler l'émission du cristal afin d'optimiser le rapport signal sur bruit. Un amplificateur synchrone (Standford type SR850), effectue ensuite la démodulation du signal à la fréquence d'échantillonnage (14 Hz). Les spectres d'émission sont alors enregistrés sur formats papier et informatique.

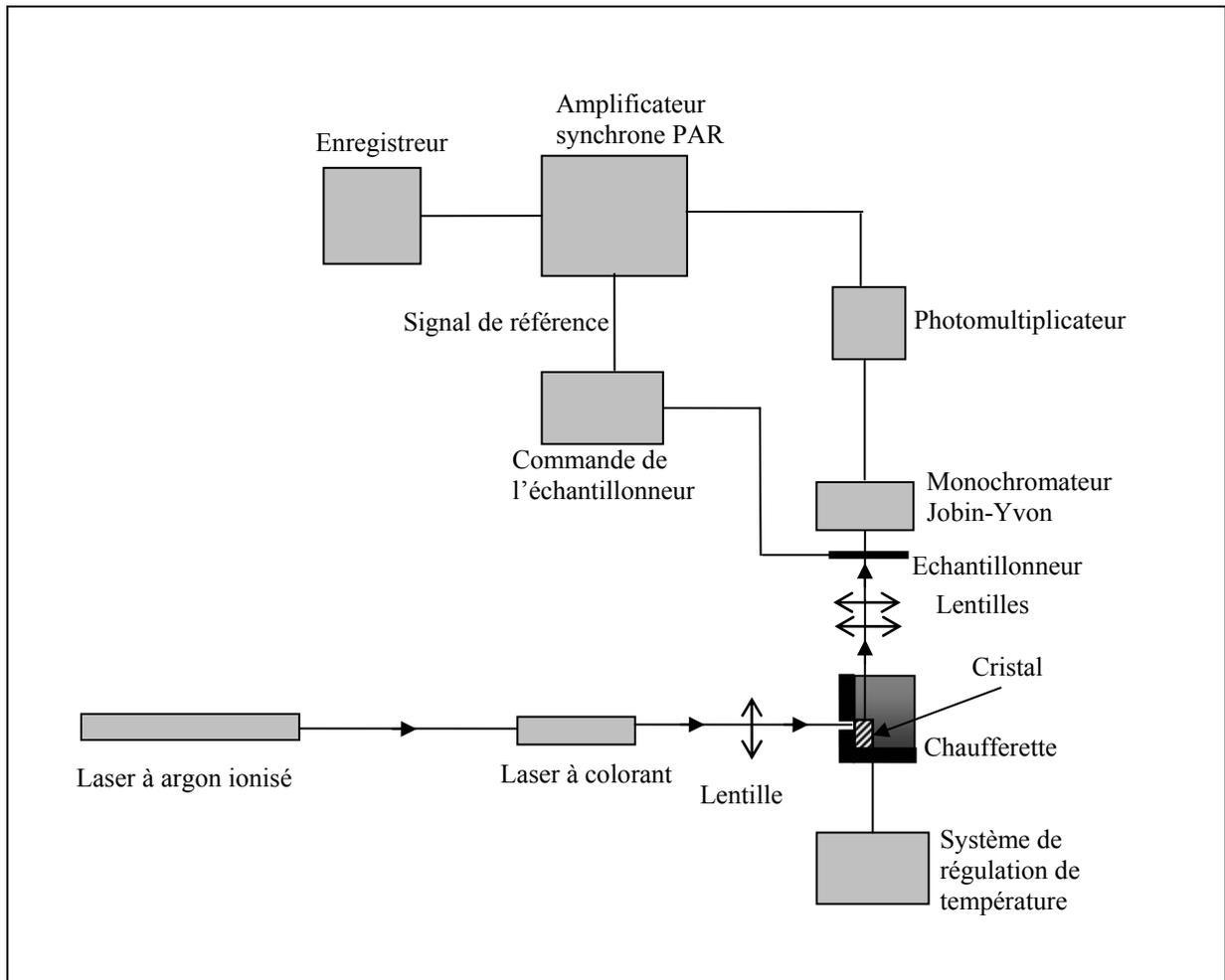


Figure 42 : Dispositif expérimental

V-8-2-2 Spectre d'émission en fonction de la température, courbes d'étalonnage :

Pour réaliser cette étude, nous enregistrons des spectres de l'émission verte pour les différents cristaux en faisant varier la température (figures 43, 44& 45). A partir de ces spectres nous étudions les variations, en fonction de la température, du rapport d'intensité des niveaux responsables de l'émission verte. Nous désignons par I_1 , I'_1 et I_2 respectivement l'intensité des émissions ${}^4S_{3/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}(4)$, ${}^4S_{3/2}(2) \rightarrow {}^4I_{15/2}(1)$ et ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}(1)$. Pour l'ensemble des cristaux, les intensités ont été mesurées pour une puissance d'environ 300 mW (pour avoir un bon rapport signal à bruit), et en faisant varier la température de 28°C (qui est la température ambiante) à la température maximale de 130 °C pour $Sr_{0,3}Cd_{0,7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$ et de

200°C pour CaF₂. Au-delà de ces valeurs les cristaux s'abîment, c'est pourquoi nous limitons notre étude à cette plage de températures.

Comme nous l'avons déjà signalé, les deux niveaux ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} sont thermiquement couplés selon la loi de Boltzmann. Une élévation de la température a pour effet de peupler le niveau ²H_{11/2} à partir du niveau ⁴S_{3/2}. Les émissions provenant de ce dernier évoluent donc en sens inverse en fonction de la température. C'est ce que nous observons pour les deux cristaux sur les figures présentées: quand la température augmente le pic situé autour de 550 nm correspondant à la transition ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} diminue pour CaF₂, il en est de même pour les deux raies positionnées autour de 540 nm et 549 nm dans Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂ : Er(4% at.), Yb(6% at.); à l'inverse, l'intensité du pic situé autour de 520 nm correspondant à la transition ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} augmente avec la température dans les deux cristaux.

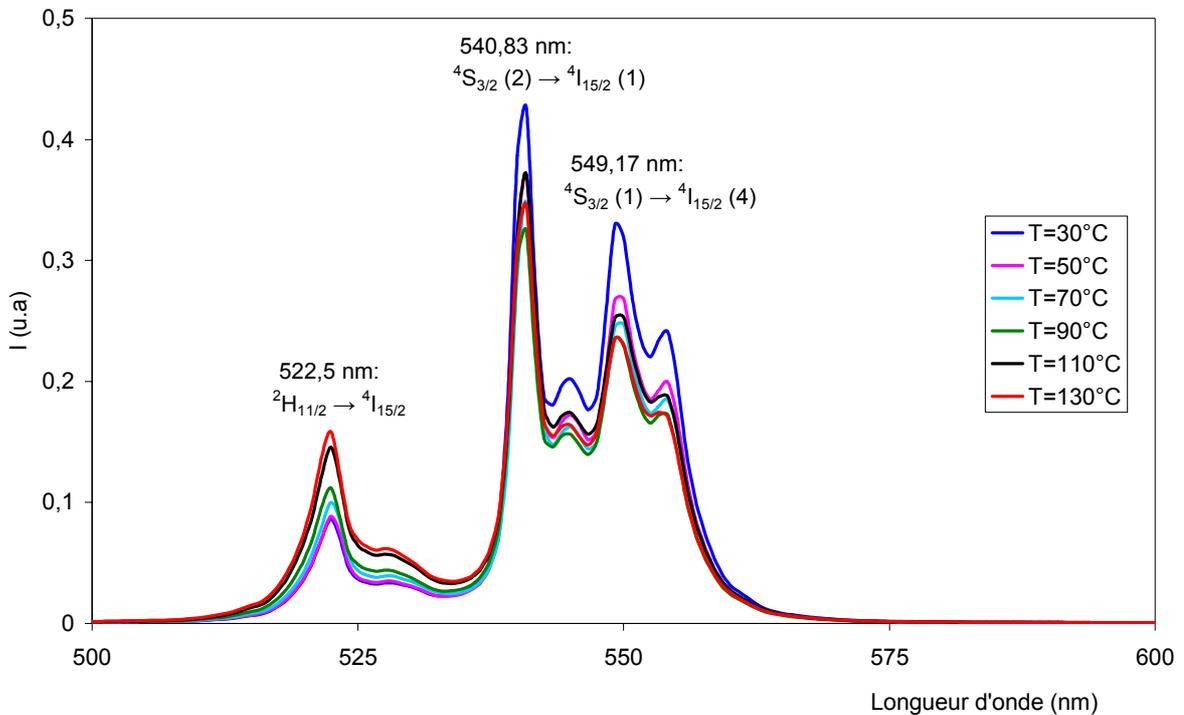


Figure 43 : Spectre de luminescence en fonction de la température dans Sr_{0,3}Cd_{0,7}F₂: Er(4% at.), Yb(6% at.)

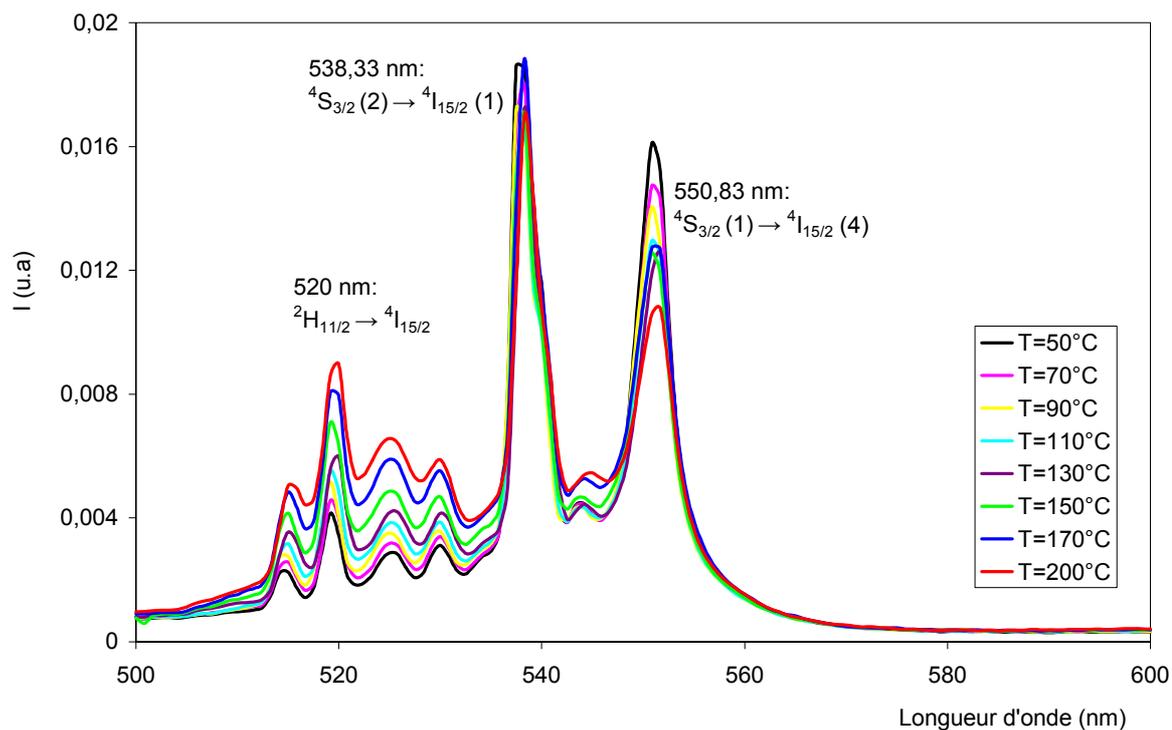


Figure 44 : Spectre de luminescence en fonction de la température dans $\text{CaF}_2:\text{Er}$ (0,01% at.)

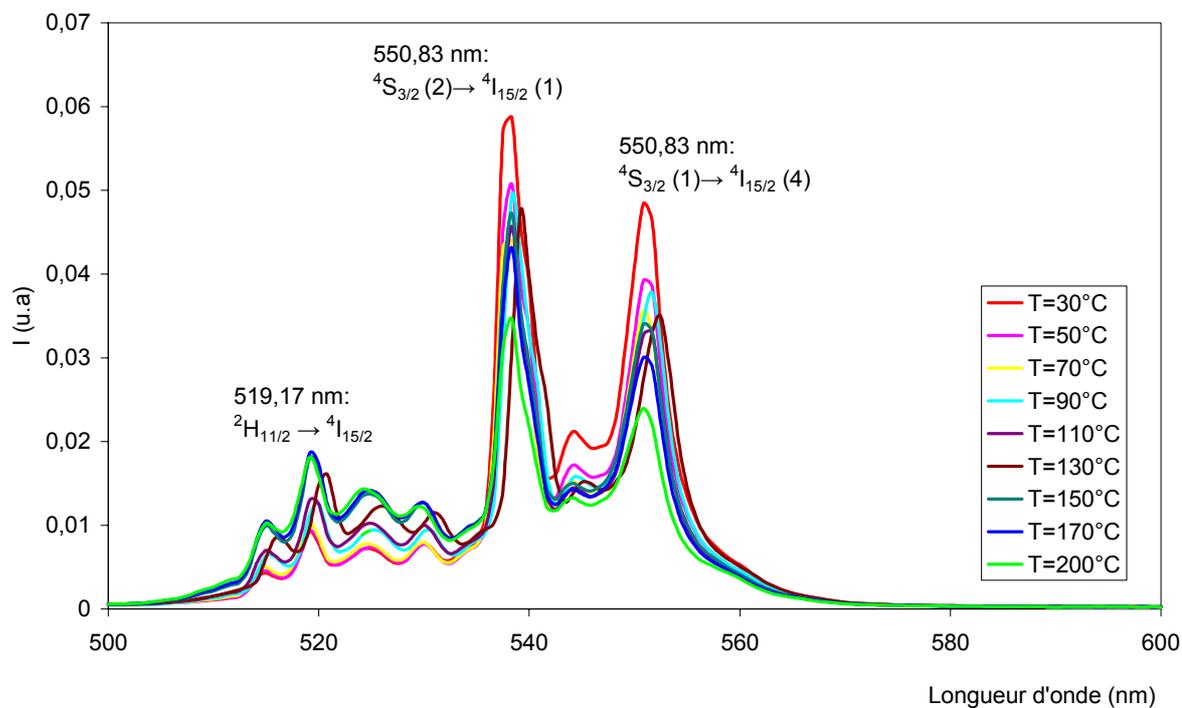


Figure 45 : Spectre de luminescence en fonction de la température dans $\text{CaF}_2:\text{Er}$ (0,3% at.)

Nous représentons sur les figures 46 et 47, l'évolution de $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ en fonction de T^{-1} . On remarque que, dans tous les cas, l'évolution de $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ en fonction de T^{-1} peut être représentée par des droites dont les pentes doivent être proportionnelles à la différence d'énergie ΔE entre les niveaux responsables de l'émission verte selon la loi de Boltzmann :

$$\frac{I_2}{I_1} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = \ln C - \frac{\Delta E}{kT}$$

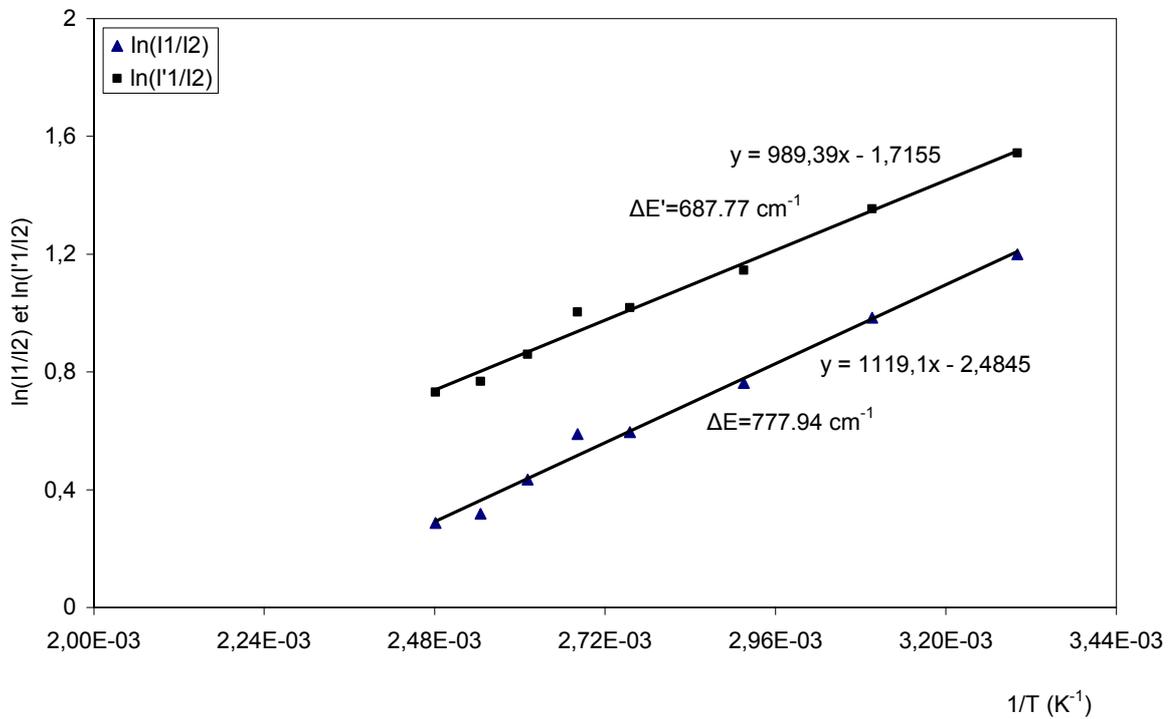


Figure 46-a : Variation du rapport $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ dans $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) (avec graisse thermique)

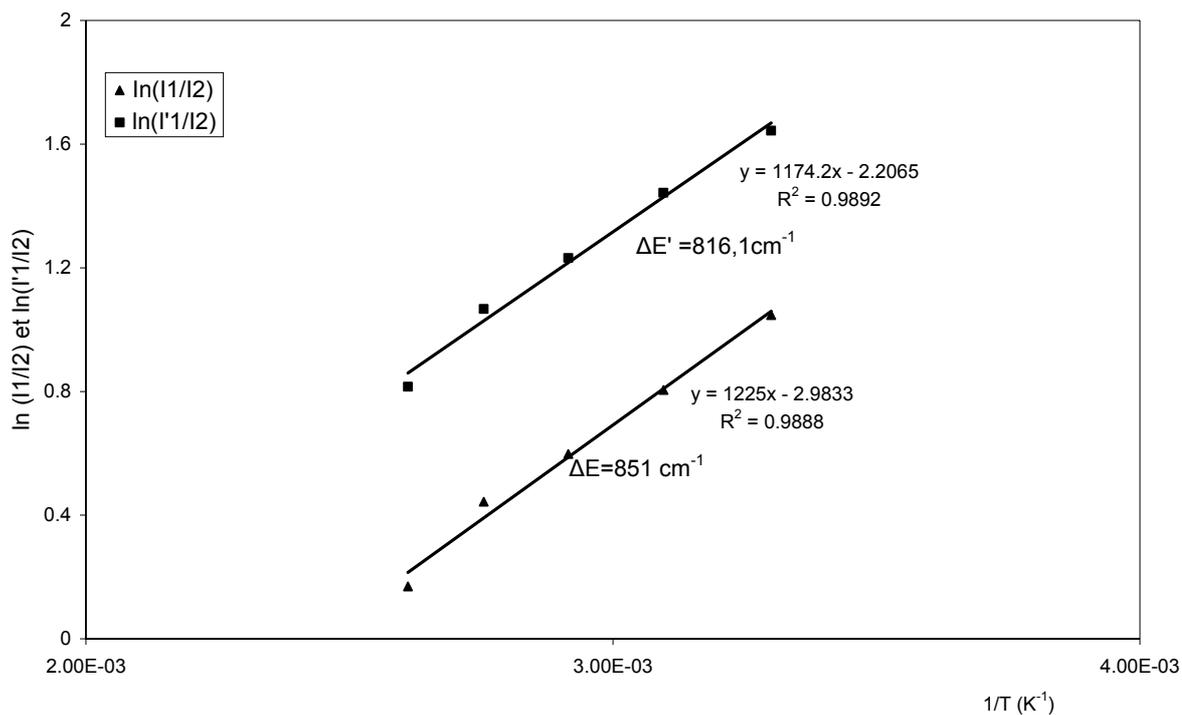


Figure 46-b : Variation du rapport $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ dans $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er(4% at.), Yb(6% at.) (sans graisse thermique)

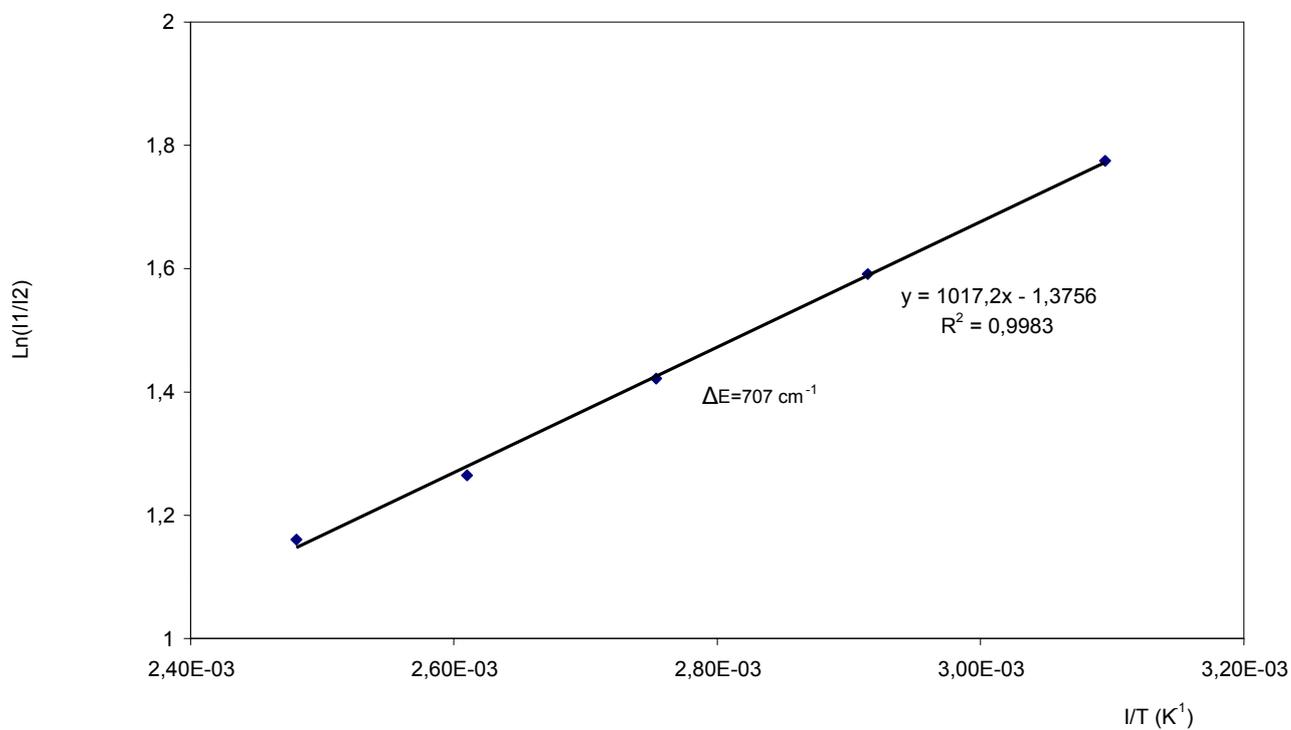


Figure 47-a : Evolution du rapport de $\ln(I_1/I_2)$ en fonction de T^{-1} dans CaF_2 : Er (0,01% at.)

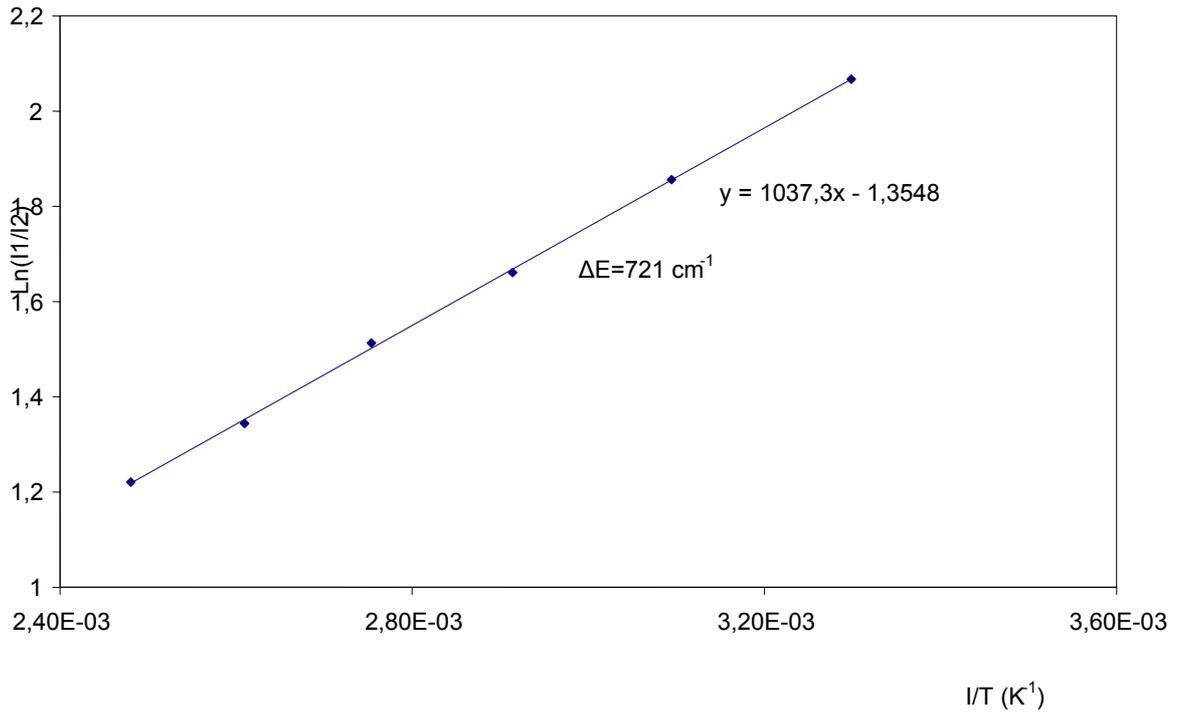


Figure 47-b : Variation du rapport $\ln(I_1/I_2)$ et $\ln(I'_1/I_2)$ dans $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ (0,3% at.)

Nous reportons dans le tableau IV les valeurs de ΔE à partir de spectres de luminescence. Ces valeurs sont comparées à celles fournies par les pentes des droites d'approximation.

| | $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ | $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ (0,01% at.) | $\text{CaF}_2 : \text{Er}$ (0,3% at.) |
|--|---|--|---------------------------------------|
| ΔE (cm ⁻¹) déduite des spectres de luminescence | 750 | 730 | / |
| ΔE (cm ⁻¹) déduite de la pente des droites | 778 | 721 | 707 |
| $\Delta E'$ (cm ⁻¹) déduite des spectres de luminescence | 630 | 657 | / |
| $\Delta E'$ (cm ⁻¹) déduite de la pente des droites | 687 | / | / |

Tableau IV : valeurs de ΔE déduites des spectres de luminescence et de la pente des droites $\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = f(T^{-1})$

Le tableau IV montre la comparaison des valeurs des gaps trouvées par le calcul des pentes des droites $\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = f(T^{-1})$ et par photoluminescence pour les cristaux étudiés :

Pour $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2:\text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$, la valeur de ΔE déduite de la pente des droites vaut $778 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$, celle fournie par l'étude spectroscopique vaut (750 cm^{-1}) . L'écart entre les deux valeurs est d'une trentaine de cm^{-1} . Nous pensons que la valeur 750 cm^{-1} est la plus plausible car elle interprète correctement le spectre d'émission ainsi que le calcul de la température. La valeur élevée de ΔE (778 cm^{-1}) déduite des pentes pourrait provenir de l'échauffement du cristal. En effet quand la température augmente les ions ont tendance à peupler des niveaux supérieurs du multiplet $^2\text{H}_{11/2}$ et par conséquent la valeur du gap devient plus grande. Par contre pour les valeurs de $\Delta E'$ obtenues par les deux méthodes, nous obtenons un écart plus important ($\approx 60 \text{ cm}^{-1}$). L'explication de cette différence pourrait porter sur le fait que les deux transitions mises en jeu pour le calcul de $\Delta E'$ retombent sur le premier niveau du multiplet $^4\text{I}_{15/2}$ à partir duquel les réabsorptions sont plus importantes. L'intensité lumineuse peut être alors sensiblement affectée. L'incertitude sur ΔE , évaluée à partir de l'incertitude de mesures sur I_1 et sur I_2 , vaut environ 3 cm^{-1} .

$$\Delta(\Delta E) = k \left(\ln C - \ln \frac{I_2}{I_1} \right) \Delta T + kT \left(\frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2} \right) \approx 3 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons voulu également montrer l'influence du contact thermique entre l'échantillon et le support. On observe en comparant les figures 46-a et 46-b, que le contact thermique plus ou moins parfait (avec ou sans graisse thermique) influe de manière importante (écarts respectifs de 75 cm^{-1} et 130 cm^{-1} pour les valeurs du gap énergétique ΔE résultant).

Pour $\text{CaF}_2:\text{Er } 0,01\%$, la valeur de ΔE trouvée par luminescence est de 730 cm^{-1} , celle déduite des pentes des droites est 721 cm^{-1} . Contrairement à $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2:\text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$, ces valeurs sont très proches, ceci est dû au fait que CaF_2 possède une conductivité thermique assez importante et par conséquent la température n'a pas beaucoup d'influence sur la valeur du gap.

Ces valeurs sont en parfait accord avec celle trouvée par Freeth et al ($727,7 \text{ cm}^{-1}$) [27]. Cette convergence valide parallèlement notre méthode de thermométrie par luminescence et le schéma des niveaux calculés dans le chapitre IV.

Pour $\text{CaF}_2:\text{Er } 0,3\%$, la valeur trouvée est égale à $\Delta E=707 \text{ cm}^{-1}$. Nous ne pouvons pas faire une comparaison car nous ne disposons pas de la valeur de ΔE déduite des spectres de luminescence. Par contre on remarque que les valeurs de ΔE déduites des pentes, pour les deux

concentrations sont très proches. Ceci est dû probablement au fait que l'émission provient du même site C_{4V} .

V-8-2-3 Influence du support sur les spectres d'émission:

A l'issue de l'étude précédente où nous avons observé l'importance du contact échantillon-support, nous avons voulu étudier l'influence du contact thermique et du support sur les spectres de luminescence et sur le gradient de température dans nos cristaux. Nous avons enregistré des spectres de l'émission verte en fonction de la puissance en considérant deux contacts différents entre le cristal et le support en cuivre.

a/ Contact parfait : ce contact est réalisé en mettant de la graisse thermique entre le cristal et le support.

b/ Contact non parfait : entre le cristal et le support existe une fine couche d'air interstitielle.

Nous avons également testé deux supports différents : le premier est un bon conducteur de la chaleur (cuivre), et le second un bon isolant (plastique).

La figure 48 représente la comparaison des spectres d'émission entre les deux supports (cuivre et plastique). Nous constatons que l'intensité de la luminescence verte dans le cas du support en plastique est plus grande que celle obtenue avec le cuivre. Sur la figure 49, nous montrons la comparaison de l'échauffement selon la nature du support utilisé. Nous remarquons que pour les puissances comprises entre 20 et 100 mW, on obtient à peu près le même échauffement pour les deux supports. Ceci est dû au fait que la température du cristal est proche de la température ambiante car la densité de puissance absorbée dans le cristal n'est pas assez importante pour induire une élévation importante de la température dans le cristal. Au-delà de 100 mW on observe une nette différence entre les températures. En effet, le plastique étant un mauvais conducteur de chaleur, l'évacuation de celle-ci est atténuée, d'où un échauffement plus important de l'ordre d'une dizaine de degrés pour une puissance de 200 mW.

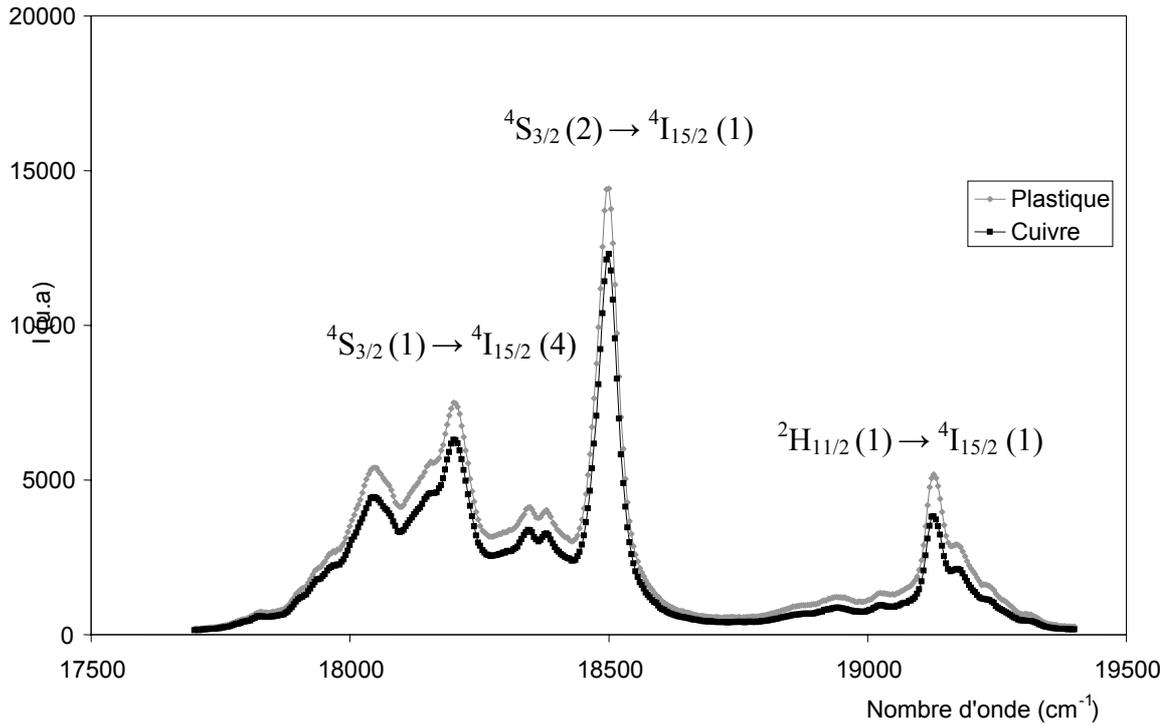


Figure 48 : Comparaison de l'émission verte dans le cas des deux supports dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$

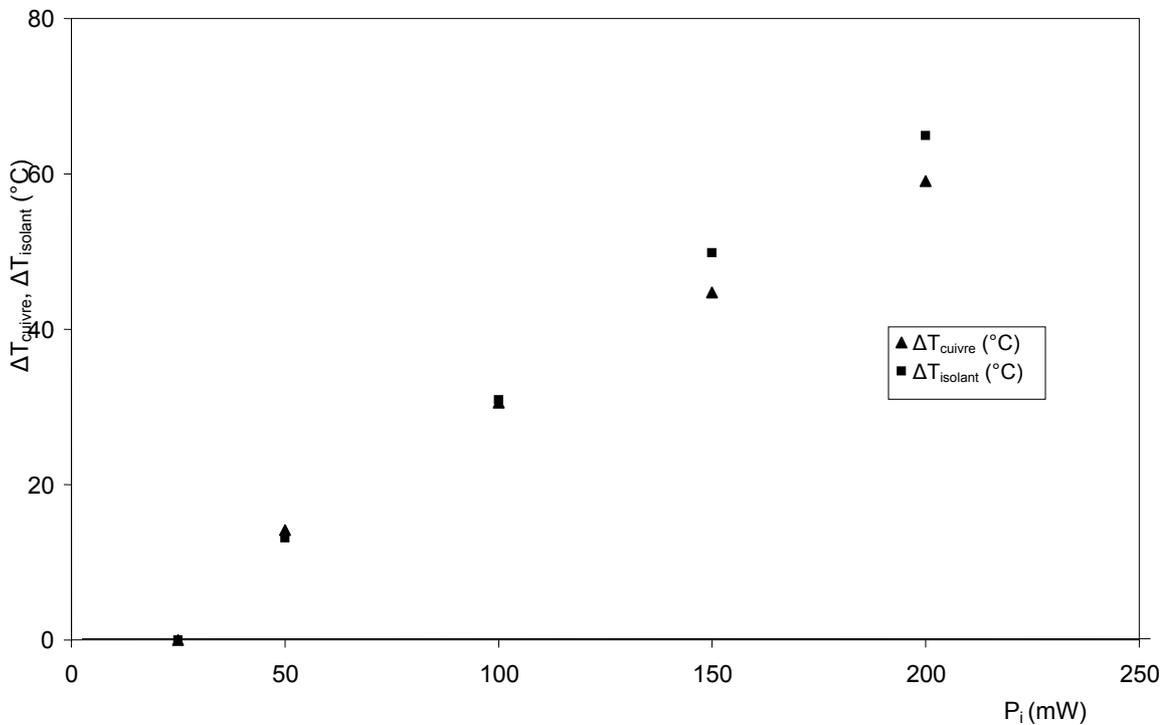


Figure 49: Comparaison de l'échauffement en utilisant deux supports : Isolant & Cuivre dans $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er(4\% \text{ at.}), Yb(6\% \text{ at.})$

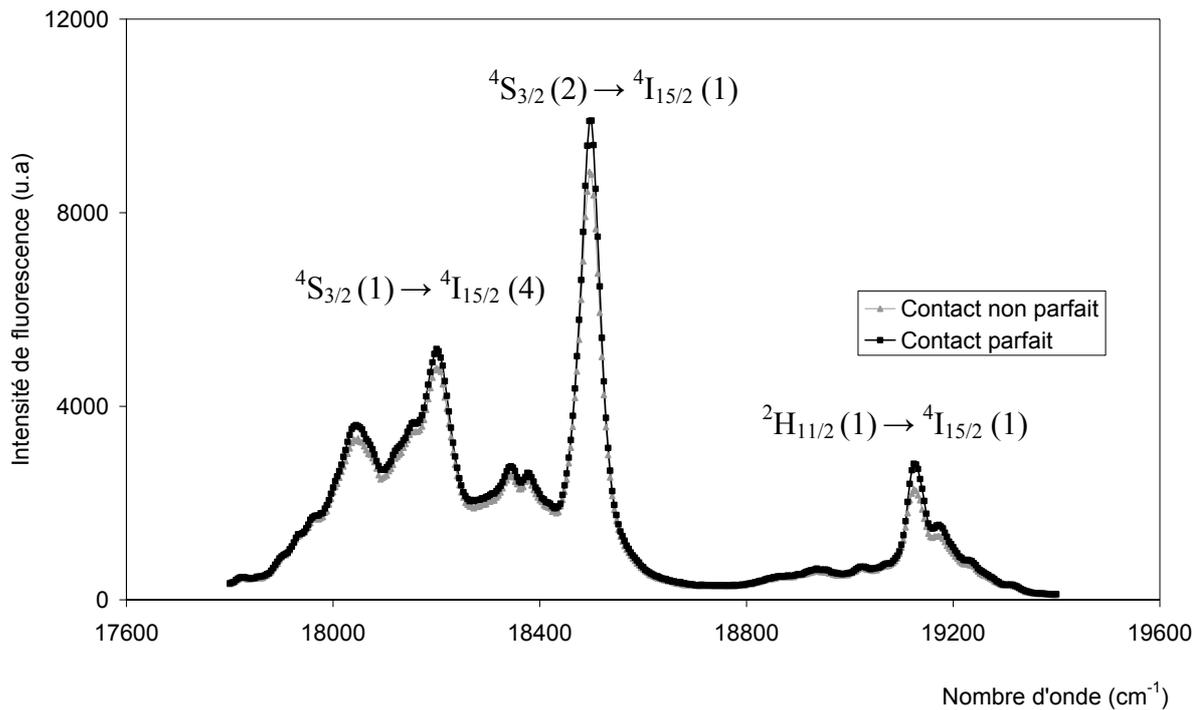


Figure 50 : Comparaison entre le contact parfait et non parfait dans $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ ($P=150 \text{ mW}$)

Concernant l'étude avec ou sans graisse thermique, le support utilisé est en cuivre. La figure 50 représente la comparaison des spectres de l'émission verte pour les deux contacts. Il ressort de cette comparaison que l'intensité de la luminescence dans le cas du contact parfait est plus importante que celle du contact non parfait pour les trois transitions. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés en photoluminescence. En effet nous avons évalué l'échauffement dans le cristal en utilisant la formule :

$$T = \frac{\Delta E/k}{\ln C + \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)}$$

où

I_1 : Intensité de la transition ${}^4\text{S}_{3/2}(1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(4)$

I_2 : Intensité de la transition ${}^2\text{H}_{11/2}(1) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(1)$

Dans cette expression nous remarquons que la température est inversement proportionnelle à $\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$, d'où un échauffement moins important quand les intensités augmentent (figure 51).

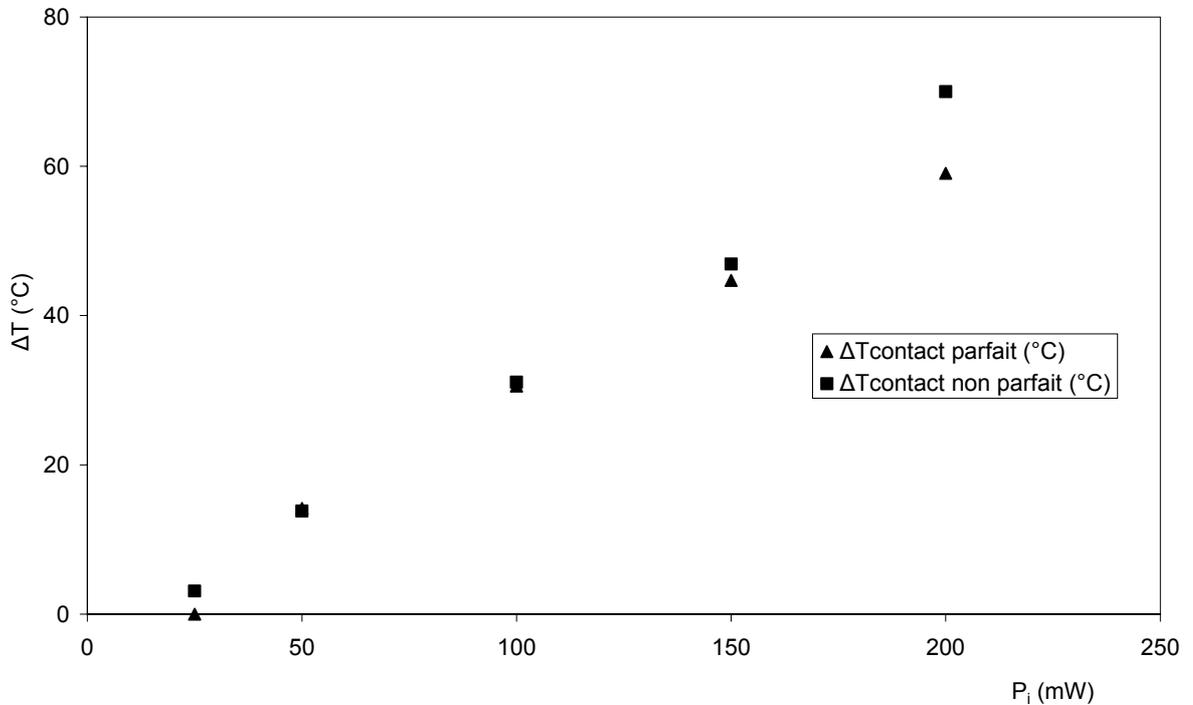


Figure 51: Comparaison de l'échauffement en fonction de la puissance en utilisant deux contacts différents dans $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$

V-8-3 Etude numérique du contact échantillon-porte échantillon :

Expérimentalement, nous avons vu que le contact entre le cristal et le support est un paramètre très important, lorsqu'on étudie l'échauffement produit par l'excitation photonique. Pour confirmer ce résultat, nous allons effectuer des modélisations en fonction de la nature du support.

V-8-3-1 Support en cuivre avec contact non parfait (air) et parfait (graisse thermique) :

Le contact non parfait est réalisé en considérant une couche d'air de 0.1 mm d'épaisseur entre le cristal et le support en cuivre. Les données thermophysiques de la modélisation sont identiques à celles prises V-8-1. Seule change la géométrie du problème dans laquelle nous

introduisons la lame d'air et ses paramètres thermophysiques ($\lambda= 0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho=1.205 \cdot 10^{-6} \text{ Kg/m}^3$, $C=1005 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$). Les résultats en régime statique sont donnés sur les figures 52 pour des valeurs de la puissance de 350, 200, 150 et 50 mW.

Dans le cas du contact parfait, l'étude est réalisée en induisant la surface du cristal en contact avec le support avec de la graisse thermique reproduisant ainsi des conditions de contact quasi-parfait. Dans le code de calcul, nous introduisons les paramètres thermophysiques λ , ρ et C de la graisse thermique d'épaisseur 0.1 mm ($\lambda= 1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho=2200 \text{ Kg/m}^3$, $C=710 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$). Les figures 53, montrent la carte de température quand le régime stationnaire est établi ($t=100 \text{ s}$) pour des valeurs de la puissance de 350, 200, 150 et 50 mW.

On observe des gradients de température de formes identiques mais on atteint des températures plus élevées quand le contact est perturbé par l'air. Ce résultat est cohérent puisqu'il fait apparaître que l'échauffement est moins important dans le cas où l'on met une barrière thermique (contact non parfait avec de l'air) entre le cristal et le support en cuivre.

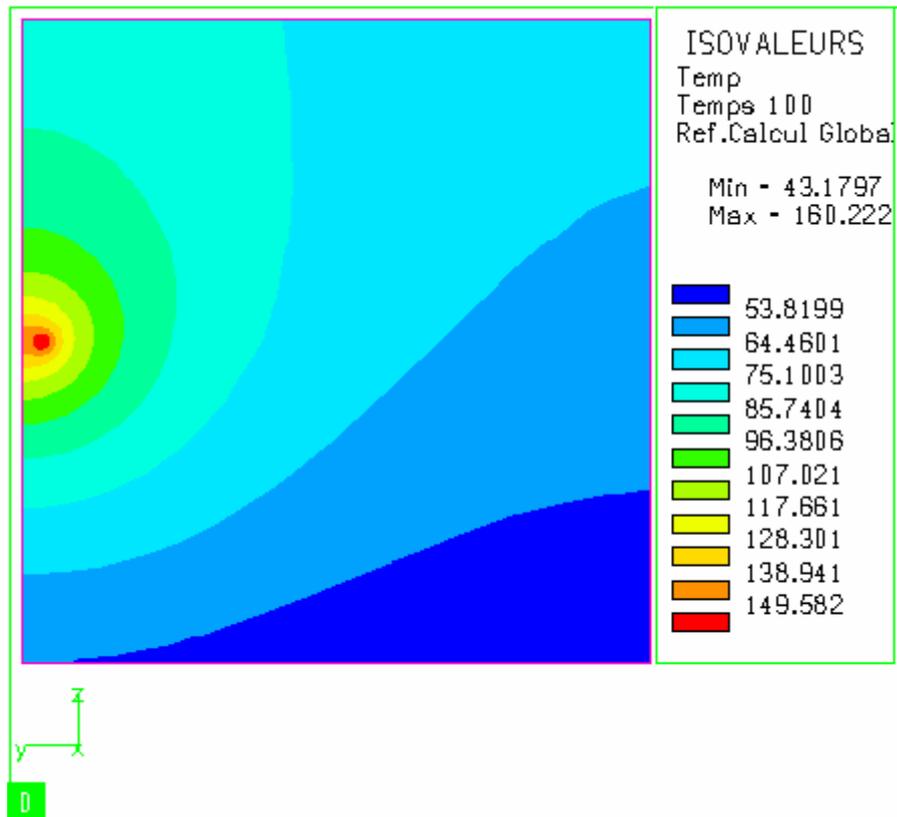


Figure 52-a : Contact non parfait (air) P=350 mW

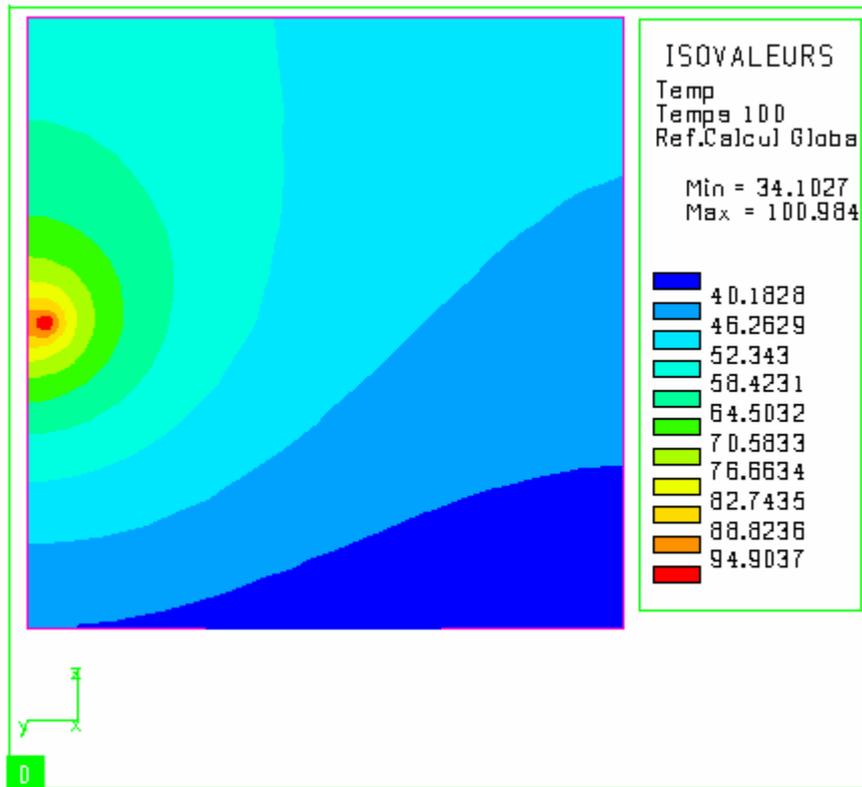


Figure 52-b : Contact non parfait (air) P=200 mW

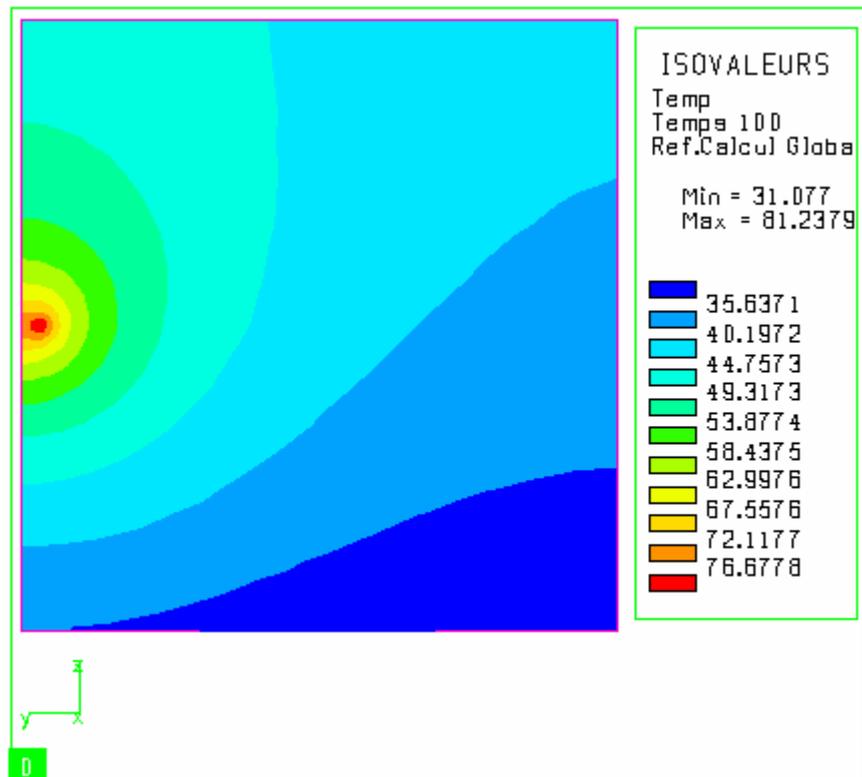


Figure 52-c : Contact non parfait (air) P=150 mW

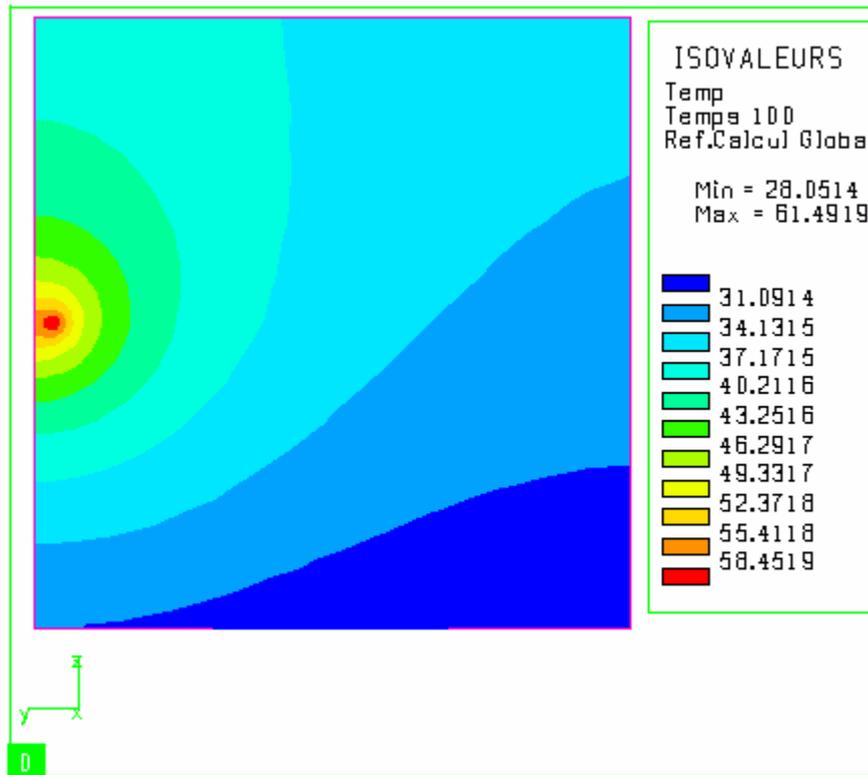


Figure 52-d : Contact non parfait (air) P=100 mW

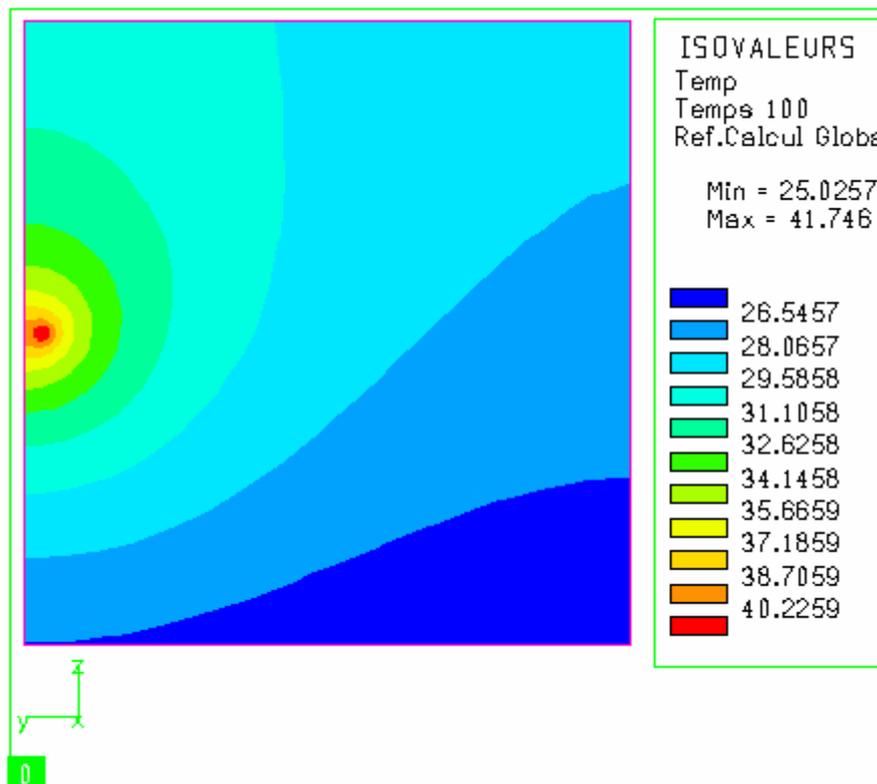


Figure 52-e : Contact non parfait (air) P=50 mW

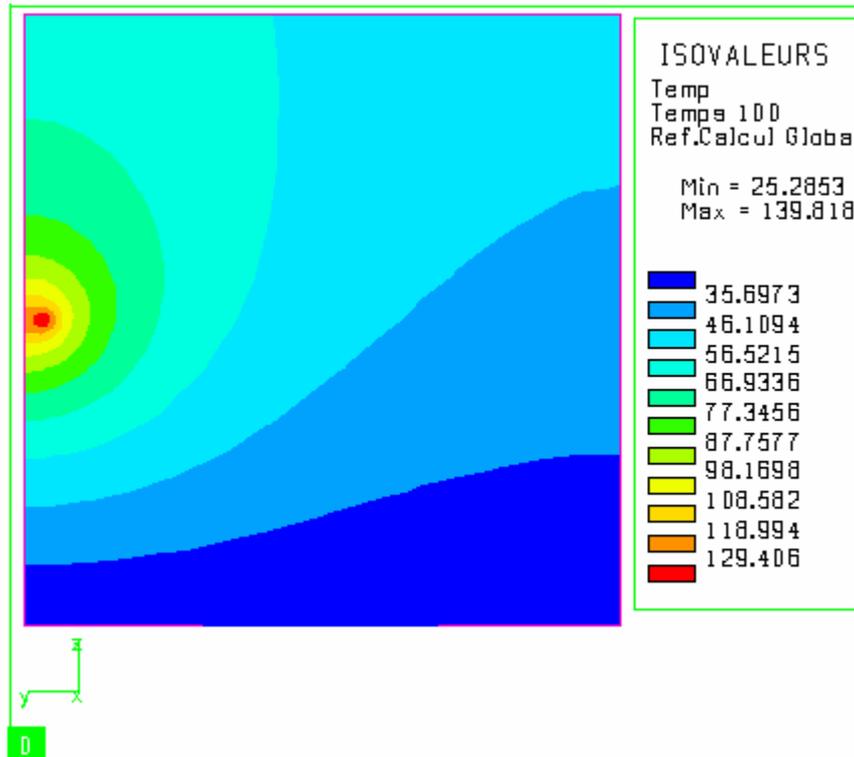


Figure 53-a : Contact parfait (graisse thermique) P=350 mW

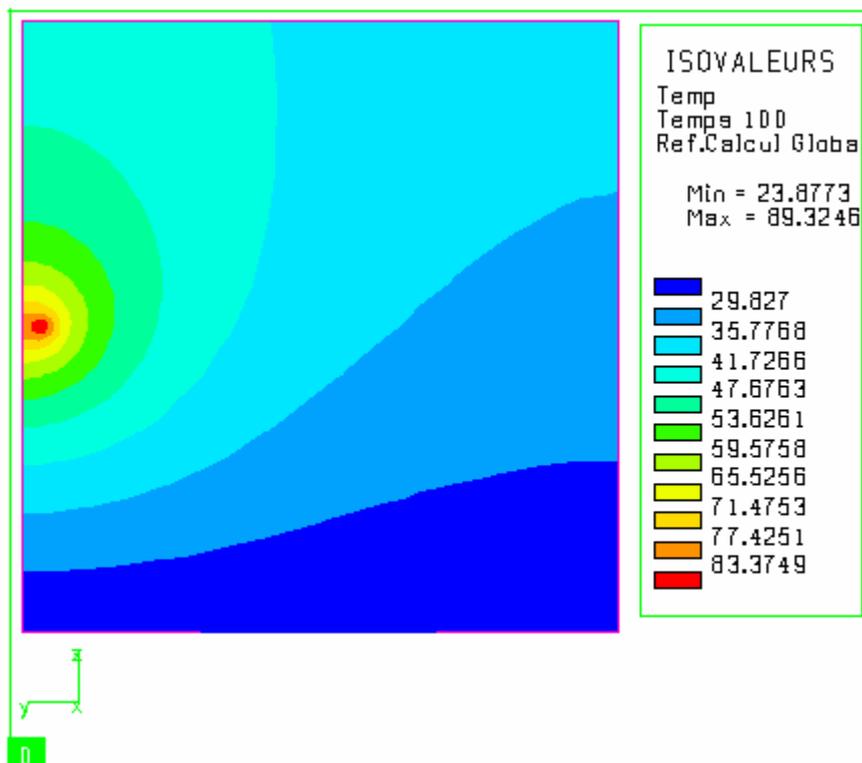


Figure 53-b : Contact parfait (graisse thermique) P=200 mW

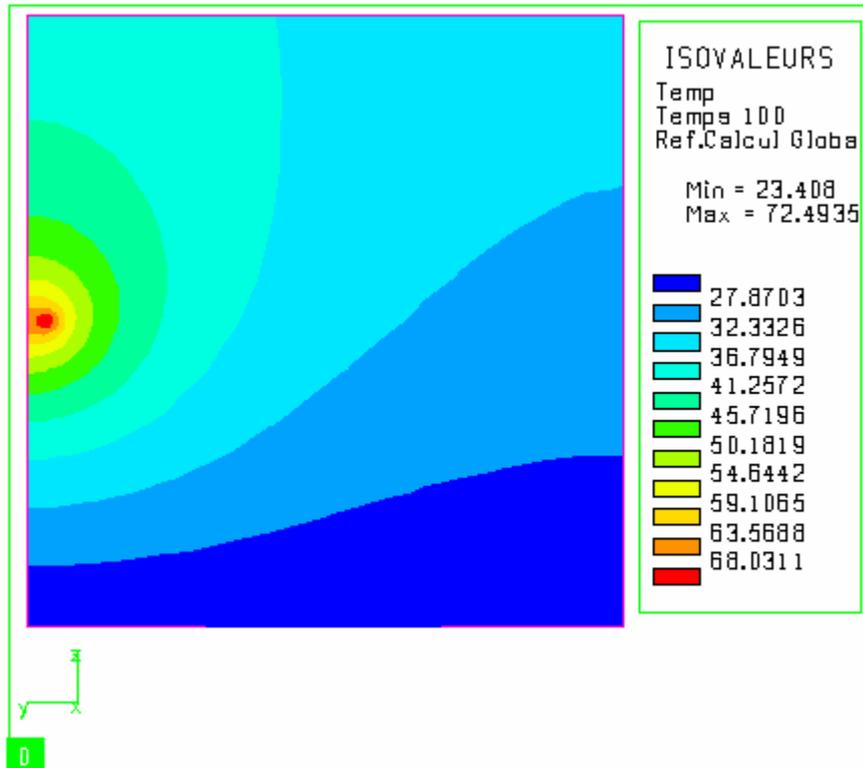


Figure 53-c : Contact parfait (graisse thermique) P=150 mW

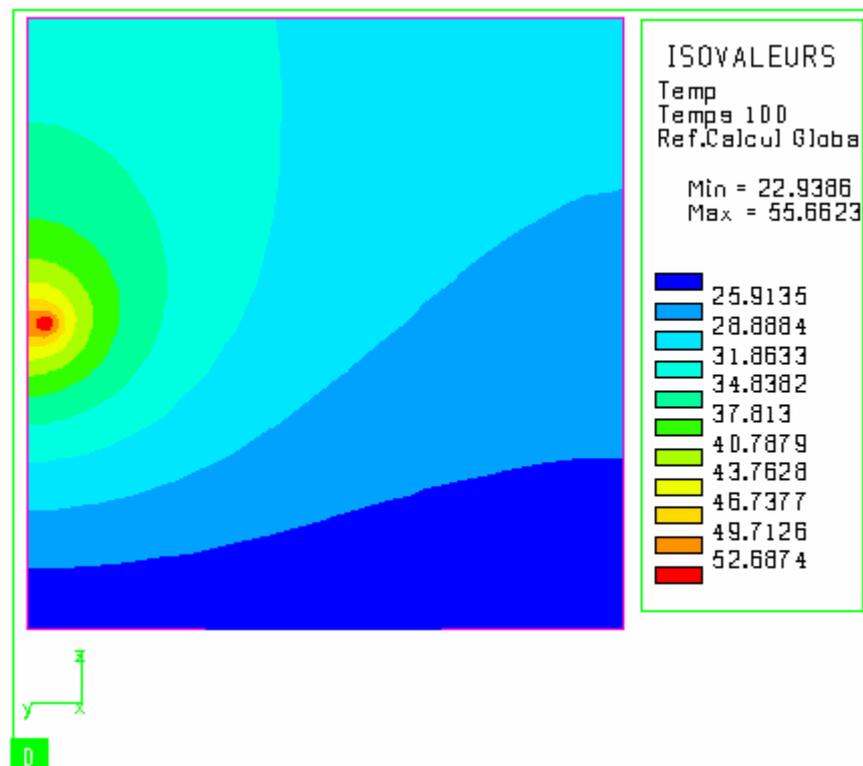


Figure 53-d : Contact parfait (graisse thermique) P=100 mW

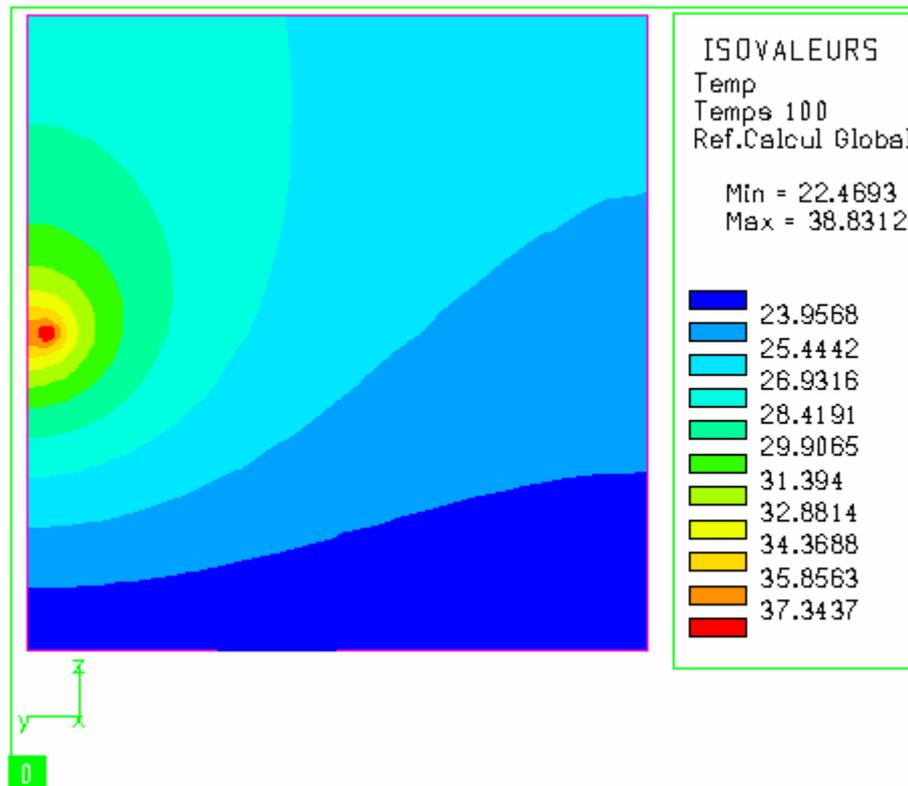


Figure 53-e : Contact parfait (graisse thermique) P=50 mW

V-8-3-2 Support en plastique:

Nous introduisons dans le code de calcul les paramètres thermophysiques du plastique ($\lambda=0.18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho=1180\text{Kg/m}^3$, $C=1440 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$). Les figures 54, montrent la carte de température quand le régime stationnaire est établi ($t=100 \text{ s}$) pour des valeurs de la puissance de 350, 200, 150 et 50 mW.

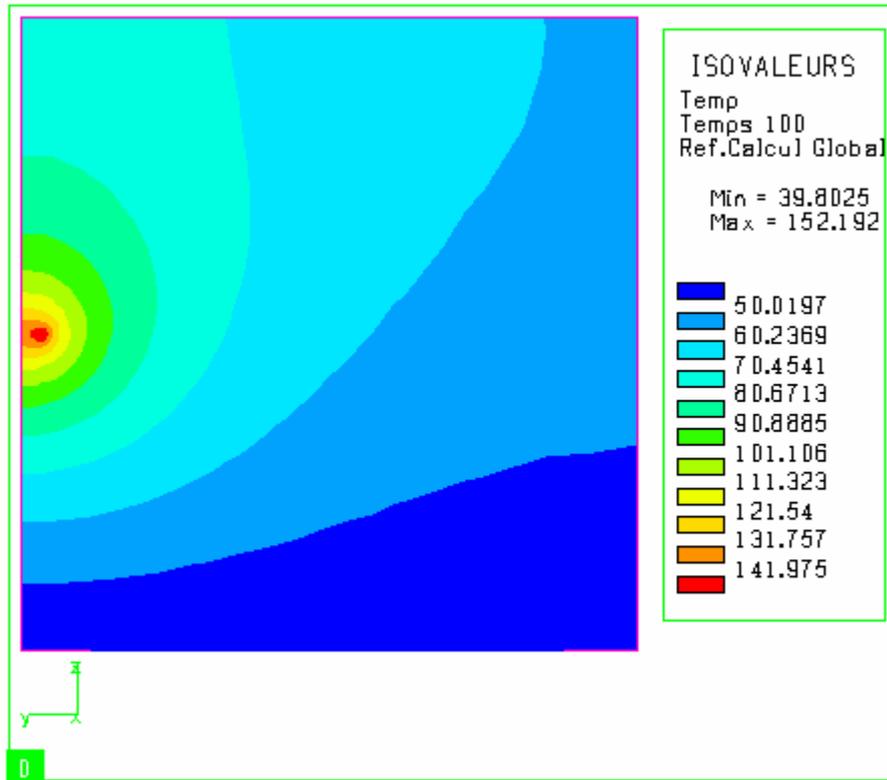


Figure 54-a : Support en plastique (P=350mW)

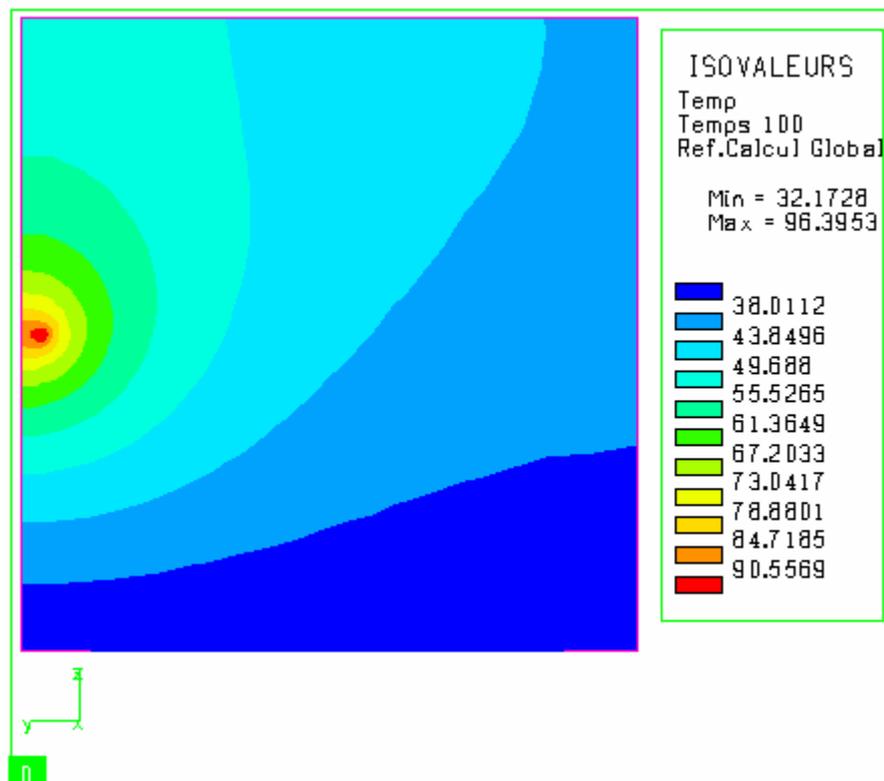


Figure 54-b : Support en plastique (P=200mW)

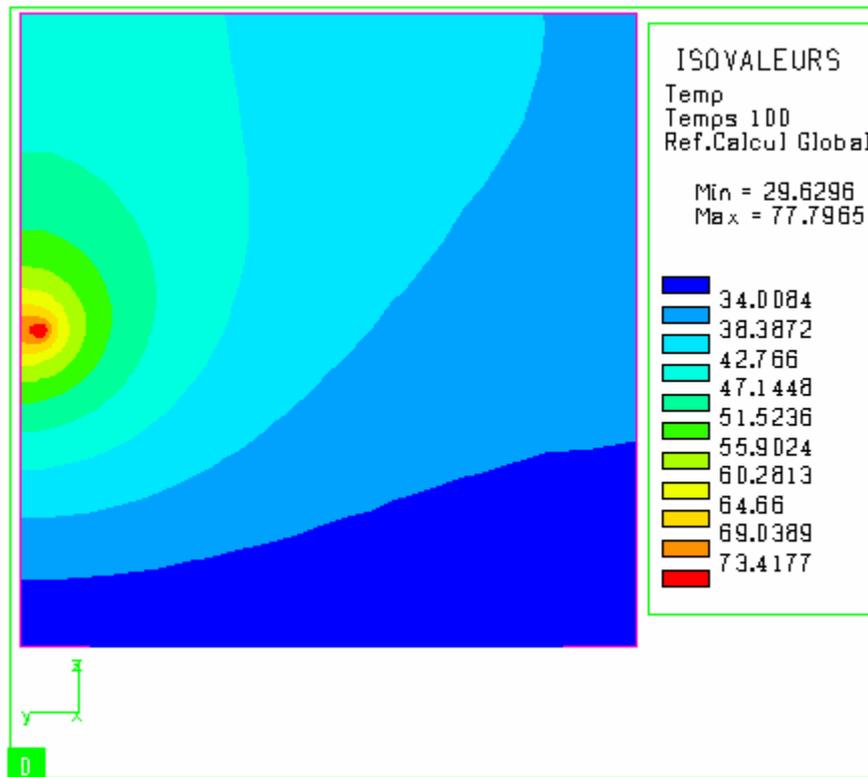


Figure 54-c : Support en plastique (P=150mW)

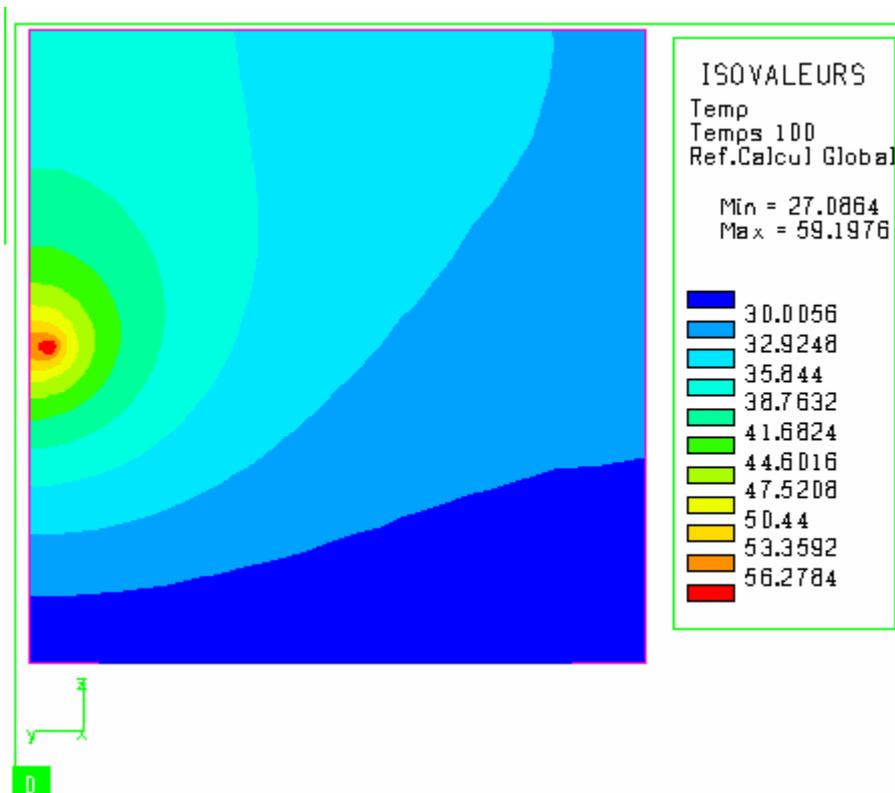


Figure 54-d : Support en plastique (P=100mW)

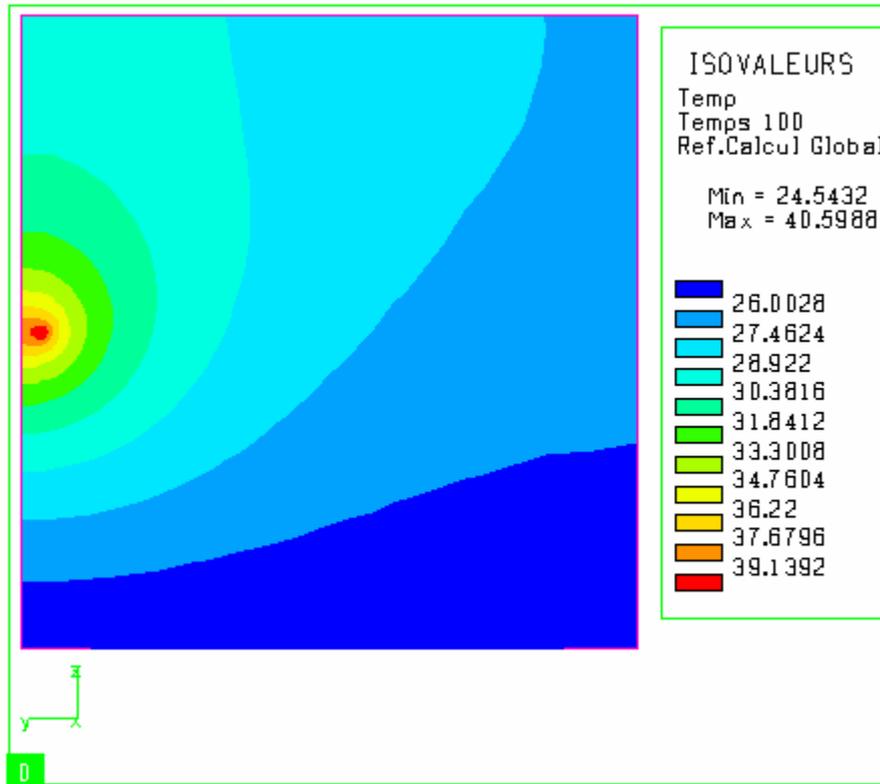


Figure 54-e : Support en plastique (P=50 mW)

Le plastique étant un mauvais conducteur de la chaleur et comme on pouvait le prévoir, l'échauffement est plus important que lorsque nous utilisons un support en cuivre avec un contact parfait. Par contre, la température maximale est inférieure à celle obtenue en utilisant un contact non parfait. Ceci est cohérent puisque l'air est l'isolant thermique le plus performant (Tableau V).

V-8-4 Conclusion :

Les études effectuées sur la chaufferette, nous ont apporté diverses informations qui nous ont été utiles pour l'étude de l'étalonnage de la méthode de thermométrie par photoluminescence. Nous avons trouvé que les variations du terme $\ln(I_1/I_2)$ avec l'inverse de la température sont des droites dont les pentes donnent le gap d'énergie entre les deux niveaux thermalisés $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$. Ces mesures présentent un bon accord avec les valeurs calculées par photoluminescence.

Concernant la nature du contact, les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, nous avons trouvé que l'échauffement est moins important quand on utilise un contact parfait puis augmente au fur et à mesure que le contact cristal-support devient de plus en plus isolant jusqu'à atteindre une valeur maximale pour un interstice d'air. On note ici l'importance du support sur les mesures de luminescence la variation de température inhérente au mauvais contact thermique ou à

une nature isolante du support pouvant aller jusqu'à 20°C pour une puissance excitatrice de 350 mW.

| P (mW) | T Plastique (°C) | T Contact parfait (graisse thermique) (°C) | T Contact non parfait (Air) (°C) |
|---------------|-------------------------|---|---|
| 5 | 40.6 | 38.8 | 41.7 |
| 100 | 59.2 | 55.6 | 61.5 |
| 150 | 77.8 | 72.5 | 81.2 |
| 200 | 96.4 | 89.3 | 101.0 |
| 350 | 152.2 | 139.8 | 160.2 |

Tableau V : Comparaison de l'échauffement en fonction de la nature du contact.

Conclusion générale :

Ce chapitre est consacré à la modélisation des effets thermiques induit par l'excitation photonique au sein des fluorures dopés erbium. Pour réaliser cette étude, nous résolvons l'équation de la chaleur par la méthode des éléments finis en utilisant le code de calcul SYSTUS développé par Framasoft. Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres thermiques des cristaux en particulier en utilisant des méthodes photopyroélectriques (PPE). Nous avons trouvé comme valeurs mesurées de la conductivité thermique λ , la chaleur spécifique C et la diffusivité thermique α de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$: $\lambda=0.58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C= 440 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\alpha= 0.47 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Pour $\text{CaF}_2 : \text{Er}(0.3\% \text{ at.})$ elles valent : $\lambda=0.95 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C= 335 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\alpha= 0.79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Nous avons estimé le coefficient d'échange h à $5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. En utilisant l'approximation de l'ailette, nous avons modélisé les pertes thermiques entre le cristal et le support par un coefficient d'échange $H=740 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

Nous avons pu déterminer la densité d'énergie déposée en surface et absorbée dans le matériau. Nous la modélisons par une gaussienne, elle est fonction du coefficient d'absorption μ , du rayon du faisceau laser et de la fraction de la puissance excitatrice transformée en chaleur β . Le coefficient μ a été déterminé à partir des mesures optiques expérimentales. Il vaut $6,24 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ et $2,31 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{CaF}_2 : \text{Er}(0.3\% \text{ at.})$ pour une

longueur d'onde de 652 nm. Le diamètre du faisceau a été déterminé expérimentalement en utilisant le mesureur de faisceau. Il vaut 130 μm quand la puissance varie de 50 à 150 mW et 150 μm quand la puissance dépasse 200 mW. Dans le cas de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$, le coefficient β a été déterminé par une identification sur une modélisation en régime permanent, il vaut 55%. Pour $\text{CaF}_2 : \text{Er}(0.3\% \text{ at.})$, il a été estimé à 10%.

Nous introduisons tous ces paramètres dans le code de calcul et nous réalisons un calcul étalon en régime permanent et transitoire pour $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$. Les résultats en régime permanent montrent un échauffement de l'ordre de 130 °C pour une puissance incidente de 350 mW. En régime transitoire, la cinétique de chauffe montre que l'échauffement est presque instantané et il atteint une valeur constante au bout de 50 secondes environ. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement.

Ensuite nous avons effectué une étude de sensibilité aux différents paramètres pour définir leur influence sur la répartition spatiotemporelle de la température en faisant varier chaque paramètre de +10% par rapport à sa valeur de référence (les autres paramètres restant fixes). Cette étude a montré que quand λ augmente de 10%, la température diminue de 10 °C. Par contre une variation de +10% du coefficient β , entraîne une augmentation de la température d'une dizaine de degrés. Quand on fait varier les paramètres μ , h , H et ρC , toujours de 10% on ne signale pas de différences significatives.

Ensuite, nous sommes passés à l'étude de l'échauffement en fonction de l'épaisseur du matériau. Nous avons trouvé que l'échauffement est plus important pour une épaisseur plus faible. La confrontation de ces résultats avec l'expérience s'est montrée satisfaisante.

Pour compléter cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du dispositif d'étalonnage de la méthode de thermométrie par photoluminescence. Pour cela, en se servant de la modélisation, nous avons réalisé un dispositif expérimental destiné à chauffer d'une manière uniforme le cristal en se servant de la modélisation. Cette étude nous a permis de déterminer le gap d'énergie entre les deux niveaux thermalisés $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ pour les deux cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}(4\% \text{ at.}), \text{Yb}(6\% \text{ at.})$ et $\text{CaF}_2 : \text{Er}(0.3\% \text{ at.})$. Ils valent 778 ou 687 cm^{-1} pour le premier et 707 cm^{-1} pour le second. Dans ce cas aussi, ces résultats sont très proches des valeurs trouvées par photoluminescence.

Nous avons terminé ce chapitre par une étude concernant la nature du contact cristal-support. Nous avons montré l'influence de la nature du contact sur l'échauffement.

REFERENCES

- [1] S.Chenais, doctorat de l'université de Paris Sud XI, *Nouveaux matériaux laser dopés à l'ytterbium : performances en pompage par diode et étude des effets thermiques* (2002)
- [2] B. Bonno, T. Duvaut, J.L. Laporte and R. Tascon d'Leon, *Determination of thermal parameters of doped Fluoride crystals by photopyroelectrical techniques*, Physica Status Solidi (a), **171**, (1999) 445
- [3] S. Pittois, M. Chirtoc, C. Glorieux, W. Van den Brill, J. Thoen, *Direct determination of thermal conductivity of solids and liquids at very low frequencies using the photopyroelectric method*, Analytical Sciences (Japan), **17** (2001) 110
- [4] A Mandelis, M. Zver, *Theory of photopyroelectric method*, Journal of appl. Phys., **57** (1985) 4421
- [5] D. Almond, P. Patel, *Photothermal Science and Technique* – Chapman & Hall, (1996)
- [6] A. Mandelis, R.E. Wagner, K. Ghandi, R. Baltman, *Photopyroelectric spectroscopy of a-Si:H thin semiconducting films on quartz*, Phys. Rev., **B 39** (1989) 5254
- [7] A. Mandelis, *Frequency modulated (FM) time delay photoacoustic and photothermal wave spectroscopies. Technique, instrumentation, and detection Part I: Theoretical*, Rev. Sci. Instrum., **57**, (1986) 617
- [8] A. Mandelis, L. Borm, J. Tiessinga, *Frequency modulated (FM) time delay photoacoustic and photothermal wave spectroscopies. Technique, instrumentation, and detection Part II: Mirage effect spectrometer design and performance*, **57**, (1986) 622
- [9] A. Mandelis, L. Borm, J. Tiessinga, *Frequency modulated (FM) time delay photoacoustic and photothermal wave spectroscopies. Technique, instrumentation, and detection Part III: Mirage effect spectrometer, dynamic range, and comparison to pseudo-random-binary-sequence (PRBS) method*, **57**, (1986) 630
- [10] A. Mandelis, M. Zver, *Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids*, J. Applied. Phys., **57**, (1985) 4421
- [11] T. Yeou, C.R. Acad. Sci., **207** (1938) 1042
- [12] A.G. Chynoweth, *Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate*, J. Applied. Phys., **27**, (1956) 78
- [13] J. Cooper, *A Fast Response Total-Radiation Detector*, Nature **194**, (1962) 269
- [14] A. Frandas, M. Chirtoc, D. Paris, M. Egée, *Influence of humidity on thermophysical properties of starch sheets*, AIP Conference Proceedings 463, Eds. F. Scudieri and M. Bertolotti, Woodbury, New York, (1999)

- [15] D. Paris, A. Frandas, C. Bissieux, J.S. Antoniow, M. Egée, *PPE study of water migration in starch sheets under moist atmosphere*, AIP Conference Proceedings 463, Eds. F. Scudieri and M. Bertolotti, Woodbury, New York, (1999)
- [16] S. Delenclos, M. Chirtoc, A.H. Sahraoui, C. Kolinsky and J.M. Buisine, *Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method*, Rev. Sci. Instrum., **73**, (2002) 2773
- [17] M. Chirtoc, H. Bentefour, J.S. Antoniow, C. Glorieux, J. Thoen, S. Delenclos, A.H. Sahraoui, S. Longuemart, C. Kolinsky, J.M. Buisine, *Current mode versus voltage mode measurement of signals from pyroelectric senso.*, Review of scientific instruments., **74** (2003) 1
- [18] M. Chirtoc, G. Mihilescu, *Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties*, Phys. Rev., **B 40** (1989) 9606
- [19] M. Chirtoc, D. Bicanic, V. Tosa, *A versatile inverse photopyroelectric (IPPE) technique and instrument for real time observation of the condensation of water vapor in the atmosphere*, Rev Sci. Instrum., **62** (1991) 2257
- [20] M. Chirtoc, I. Chirtoc, S. Pittois, C. Glorieux, J. Thoen, *Thermal resistance of adhesive tapes measured by the photopyroelectric method*, Review of scientific instruments., **74** (2003) 632
- [21] S. Chenais, S. Forget, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, *Direct and absolute temperature mapping and heat transfer measurements in diode-end-pumped Yb :YAG*, Appl. Phys., **B 79** (2004) 221
- [22] W. Hayes, *Crystals with the fluorite structure*, Clarendon Press Oxford (1974)
- [23] R. Gaume, B. Viana, D. Vivien, J.P. Roger, D. Fournier, *A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystal*, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 1355
- [24] A.M. Bianchi, Y. Fautrelle, J. Etay, *Transfert thermique*, Agence universitaire de la francophonie, Presses Polytechniques et universitaires Romandes (2004) première édition
- [25] Technical Physics, **49, 3** (2004) 338
- [26] B. Welber, *The measurement of infrared dispersion in solids by a method based on small particle scattering*, Appl. Opti. **6, n°5** (1967) 925
- [27] C.A Freeth, G.D.Jones, and R.W.G. Syme, *The transverse Zeeman effect in calcium fluoride crystals containing erbium*, J. Phys. C Solid State Physic, **15** (1982) 5667

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser la photoluminescence des fluorures dopés erbium en vue de leur utilisation comme sonde de température, sachant que la mesure de température de manière non intrusive, sans contact est une méthode qui offre plus de précisions.

Les cristaux utilisés $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ dopés erbium et co-dopés (erbium, ytterbium) ont été élaborés il y a une vingtaine d'année par le professeur Jean Pierre Jouart. Des études spectroscopiques antérieures ont été menées et certains niveaux d'énergie de l'erbium ont été déterminés.

Au départ, nous avons effectué des mesures spectroscopiques d'absorption et d'émission. L'interprétation de l'ensemble de ces spectres nous a permis de confirmer les niveaux d'énergie des différents multiplets déjà connus et d'en déterminer de nouveaux. La connaissance précise des sous niveaux Stark impliqués dans le mécanisme d'excitation de l'émission verte est primordiale pour l'application de la technique du rapport des intensités de fluorescence (RIF) qui repose sur la mesure du rapport des intensités de fluorescence provenant des deux niveaux couplés $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ et sur l'application de la loi de Boltzmann. Cette méthode nous a permis d'évaluer l'échauffement au sein des cristaux. Nous avons montré que cette technique peut s'appliquer à nos cristaux, que l'échauffement dû au faisceau laser est loin d'être négligeable et qu'il peut atteindre une valeur de 130 °C pour une puissance incidente de 350 mW. Cet échauffement est dû à des relaxations non radiatives internes aux ions erbium. L'étude dynamique de l'échauffement a alors été entreprise en suivant l'évolution du rapport des intensités de fluorescence en fonction du temps au moyen d'un enregistreur ou d'un oscillographe à mémoire numérique. Cette étude a montré que le comportement de l'échauffement est le même dans les deux cas : l'élévation de la température est presque instantanée et le régime thermique stationnaire est atteint au bout de 50 secondes environ. Cette même étude a été réalisée en utilisant une caméra de thermographie infrarouge. Nous avons profité de l'expérience acquise par Mr Jean-François Henry du Laboratoire de Thermo Physique (LTP) dans le domaine de la thermographie infrarouge pour valider nos résultats.

La comparaison des températures à partir de la photoluminescence et mesurées à l'aide d'un thermocouple montre qu'il existe une différence importante entre les deux résultats. Nous avons montré que les mesures basées sur la technique du RIF sont plus précises.

La seconde partie de cette thèse concerne la modélisation de l'échauffement à l'aide du logiciel de calcul thermique par éléments finis SYSTUS. L'utilisation de ce logiciel nécessite la connaissance de plusieurs paramètres tels que la conductivité thermique λ , la chaleur spécifique

C, les coefficients d'échange radiatifs et convectifs, la nature du contact entre le cristal et le support, la masse volumique ρ , le coefficient d'absorption μ et l'énergie absorbée. Les deux paramètres λ et C ont été mesurés par une technique photopyroélectrique (PPE). La faible valeur de la conductivité thermique ($0,58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) explique l'importante élévation de température détectée. Le coefficient d'échange avec le milieu environnant h a été estimé à $5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Le contact entre le cristal et le support en cuivre a été modélisé en considérant l'approximation de l'ailette, la valeur calculée vaut $740 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Le coefficient d'absorption μ a été mesuré à partir des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante : il vaut $6,24 \text{ cm}^{-1}$. L'introduction de ces paramètres dans le code de calcul SYSTUS nous a permis d'estimer la valeur du pourcentage de la puissance absorbée transformée en chaleur β : il vaut 55%. L'analyse des résultats numériques obtenus par la simulation en régime permanent, nous a aussi permis de trouver une élévation de température en accord avec les résultats expérimentaux. En régime transitoire, les courbes montrant l'évolution de l'échauffement sont marquées par une montée brusque et atteignent le régime permanent en une cinquantaine de secondes. Dans ce cas aussi, l'accord entre les résultats numériques et l'expérience s'est montré très satisfaisant, ce qui confère une certaine validité à la démarche poursuivie. L'étude de sensibilité aux paramètres thermiques et optiques a permis de cerner l'importance des paramètres et leurs corrélations.

Nous avons réalisé un montage pour l'étalonnage de notre procédé. A partir des spectres de la luminescence verte enregistrés en fonction de la température, nous avons étudié l'évolution du rapport des intensités spectrales correspondantes aux transitions ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. L'évolution du rapport $\text{Ln}\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$ en fonction de T^{-1} peut être représenté par une droite dont la pente est égale à $\frac{\Delta E}{K}$. A partir de ces courbes pour le cristal $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}4\%, \text{Yb} 6\%$, nous avons trouvé $\Delta E \approx 778 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E' \approx 687 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux gaps d'énergie entre les multiplets ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}(1)$; ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}(2)$ respectivement. Les valeurs déduites des spectres de luminescence donnent $\Delta E \approx 750 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E' \approx 630 \text{ cm}^{-1}$. Pour le cristal $\text{CaF}_2 : \text{Er} 0,01\%$, les courbes d'étalonnage donnent $\Delta E \approx 730 \text{ cm}^{-1}$, la spectroscopie donne $\Delta E \approx 721 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats confirment le couplage thermique entre les niveaux ${}^4\text{S}_{3/2}$ et ${}^2\text{H}_{11/2}$ selon la loi de Boltzmann. Nous avons ainsi pu calibrer notre méthode ce qui permettra ensuite des mesures absolues de la température.

La technique du RIF appliquée à des matrices vitreuses ainsi qu'à des fibres a fait l'objet de nombreux travaux. Pour des questions techniques la fibre optique dopée terre rare est largement utilisée comme capteur de température. A notre connaissance nous sommes la première

équipe à tester cette technique de thermométrie par photoluminescence sur des matrices cristallines. Les cristaux offrent une plus grande précision sur le rapport des intensités et donc sur la mesure de la température, en raison de la finesse des raies d'émission de la luminescence verte. Les différentes méthodes utilisées pour évaluer l'échauffement au sein de nos cristaux, convergent "vers une même valeur", ce qui confirme nos résultats.