

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.

565

phy 14/12

THESE

PHYSIQUE

de

DOCTEUR INGENIEUR

présentée

à l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

par

Dario PECILE

pour obtenir

le titre de Docteur Ingénieur

sujetdelathèse: **De l'influence de la matrice
sur l'addition de photons par transferts
d'énergie (A. P. T. E.) dans les couples
 Yb^{3+} - Er^{3+} et Yb^{3+} - Tm^{3+} .**

soutenue le 2 Mars 1976 devant la commission d'examen composée de:

M. D. CURIE

Président

Mme L. COUTURE

M. F. AUZEL

M. F. WILLIAMS

M. B. DI BARTOLO

M. P. CARO

Examineurs

THESE

PHYSIQUE

de

DOCTEUR INGENIEUR

présentée

à l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

par

Dario PECILE

pour obtenir

le titre de Docteur Ingénieur

ST4/3706

sujet de la thèse: **De l'influence de la matrice sur l'addition de photons par transferts d'énergie (A. P. T. E.) dans les couples Yb^{3+} - Er^{3+} et Yb^{3+} - Tm^{3+} .**

soutenue le 2 Mars 1976 devant la commission d'examen composée de :

M. D. CURIE

Président

Mme L. COUTURE

M. F. AUZEL

M. F. WILLIAMS

M. B. DI BARTOLO

M. P. CARO

Examineurs

Je tiens à remercier M. le Professeur D. CURIE qui a accepté de patronner cette thèse et m'a prodigué ses encouragements depuis son début. Ma reconnaissance va à Mme le Professeur COUTURE, qui a distrait bien des heures à ses lourdes tâches d'enseignement et de recherche, et qui a formulé de nombreuses et enrichissantes remarques. Je remercie M. F. WILLIAMS, professeur à l'Université de Delaware, U.S.A., et M. DI BARTOLO, professeur au Boston College, Mass., U.S.A., qui au cours de quelques mois passés en France, ont bien voulu accepter de prendre intérêt à cette étude. Ma reconnaissance va à M. P. CARO, directeur de recherche au C.N.R.S., pour ses fructueuses suggestions. Toute ma gratitude va à M. F. AUZEL qui m'a proposé le sujet de cette étude, et en a dirigé les développements ; il m'a convié à partager les fruits d'un domaine qu'il a découvert, et qu'il met en valeur au milieu de la considération de la communauté scientifique internationale. Je suis reconnaissant à M. le Professeur O. Deutschbein, initiateur des études sur les terres rares au CNET, et qui lit toujours avec indulgence les travaux qui se font dans ce domaine.

Je remercie MM. J. DONDOUX et E. JULIER, successivement directeurs du Centre National d'Etudes des Télécommunications, M. P. LAPOSTOLLE, Directeur Scientifique du CNET, M. F. DU CASTEL, Chef du secteur Composants et Recherches Physiques, MM. H. BERNARD et M. REYSSAT, successivement chefs du groupement Physique Electronique et Composants, M. C. PAUTRAT qui a été adjoint de M. O. DEUTSCHBEIN, alors Chef du département Physique Electronique et Solides, M. J. JERPHAGNON, Chef du département Recherches Physiques et Matériaux, de m'avoir accordé toutes facilités pour la réalisation de ce travail. M. J. JERPHAGNON, en particulier, a toujours manifesté un intérêt soutenu pour toutes les études de spectroscopie des terres rares.

Je prie tous ceux qui m'ont aidé, tant par leur collaboration que par les échanges de vues fructueux de trouver ici mes remerciements. Que MM. M. MARAIS, G. PETIT-LE DU, G. MERMANT, B. JOUKOFF, Melle MORIN, MM. L. DUGRAND, J. BADAN, G. GRIMOUILLE, soient remerciés pour les nombreuses préparations d'échantillons. Je remercie MM. J. Henoc et P. Henoc et leurs équipes pour les études au microscope électronique. Que Mme C. Gautier soit remerciée pour son aide

dans les mesures d'efficacité de conversion. Je remercie MM. J.P. MAUMUS, J.C. MICHEL, J.F. POURADIER, pour les intéressantes discussions sur la spectroscopie des terres rares. Je remercie tout le personnel de l'atelier de mécanique, du laboratoire de mise en forme des matériaux, de la Reprographie, de la Documentation-Bibliothèque, pour le sérieux et la qualité des services rendus. Merci enfin à Mme BONNOUVRIER pour ses travaux d'informatique et de dactylographie :

Merci encore à toi, France,
Car ton infinie patience
N'égale que ta compétence...

Je me permettrai enfin de formuler le vœu que ce travail puisse être une pièce, dans un dossier complet, où seraient rangés tous les éléments nécessaires, pour que l'APTE affronte avec succès les choix industriels et commerciaux relatifs aux composants pour visualisation.

Les résultats rapportés dans cette étude ont été acquis grâce à l'appui partiel de la D.G.R.S.T., contrat n° 72.705.16 .

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I GENERALITES

- I.1. Addition de photons par transferts d'énergie A.P.T.E.
- I.2. La place de l'APTE dans le domaine de la luminescence
- I.3. Buts de l'étude
- I.4. Généralités sur la spectroscopie des terres rares
 - I.4.1. Niveaux d'énergie
 - I.4.2. Transitions entre niveaux d'énergie
- I.5. Description phénoménologique du phénomène APTE à travers quelques exemples
 - I.5.1. Cas du couple Yb^{3+} - Er^{3+}
 - I.5.2. Cas du couple Yb^{3+} - Tm^{3+}
 - I.5.3. Intérêts pratiques de l'APTE
 - I.5.3.1. Diode électroluminescente
 - I.5.3.2. Autres applications

CHAPITRE II EQUATIONS AUX POPULATIONS

- II.1. Introduction, validité du modèle des équations aux populations
- II.2. Définition des processus élémentaires et des paramètres utilisés
 - II.2.1. Interaction ion-photon
 - II.2.1.1. Phénomène d'excitation
 - II.2.1.2. Désexcitation radiative
 - II.2.1.3. Force d'oscillateur
 - II.2.2. Interaction ion-ion
 - II.2.2.1. Ions de même type A
 - II.2.2.2. Ions de type différent S et A
 - II.2.3. Interaction ion-matrice
 - II.2.4. Interprétation des coefficients α , β , γ

- II.3. Forme générale des équations aux populations, grandeurs introduites
 - II.3.1. Introduction, premières hypothèses
 - II.3.2. Forme générale de l'équation aux populations du niveau (A_i)
 - II.3.3. Forme générale de l'équation aux populations du niveau (S_2)
 - II.3.4. Notion de population réduite
 - II.3.5. Efficacité de conversion et populations réduites x_i
- II.4. Résultats escomptés du modèle des équations aux populations

CHAPITRE III METHODES EXPERIMENTALES ET OPTIMISATION DES MATERIAUX

- III.1. Préparation des matériaux
 - III.1.1. Introduction, difficultés de reproductibilité
 - III.1.2. Préparation des matériaux fluorés
 - 1. Fluorures de lanthanides LnF_3
 - 2. Fluorures de type NaLnF_4
 - III.1.3. Préparation des vitrocéramiques
- III.2. Mesures optiques
 - III.2.1. Introduction, caractéristiques des échantillons
 - III.2.2. Mesures de l'efficacité de conversion, excitation continue
 - 1. Mesures relatives
 - 2. Mesures en valeur absolue
 - III.2.3. Mesures en excitation pulsée
 - 1. Constante de temps de la conversion infrarouge-visible
 - 2. Taux de décroissance de la fluorescence
 - 3. Difficultés rencontrées dans l'étude de la décroissance de la fluorescence
 - III.2.4. Définition d'un facteur de mérite
 - III.2.5. Mesures spectroscopiques

III.3. Influence des paramètres physico-chimiques. Optimisation

III.3.1. Etude des matériaux fluorés (Y,Yb,Er ou Tm)F₃ et Na(Y,Yb,Er ou Tm)F₄

1. Echantillon de référence
2. Coprécipitation et mélange des fluorures dans la préparation. Test de reproductibilité
3. Influence réciproque des traitements sous vide et en atmosphère de gaz fluorhydrique HF
4. Influence de l'oxygène
5. Influence des impuretés chimiques
6. Influence de la substitution de Gd³⁺, La³⁺ à Y³⁺

III.3.2. Etude des matériaux vitrocéramiques

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Mesure des paramètres de l'APTE

- IV.1.1. Influence des concentrations en ions actifs sur l'efficacité de conversion
- IV.1.2. Constantes d'excitation et constantes d'extinction
- IV.1.3. Rendement en valeur absolue
Conversion infrarouge-lumière verte, Yb³⁺-Er³⁺
Conversion infrarouge-lumière bleue, Yb³⁺-Tm³⁺
- IV.1.4. Etude comparative des matrices dans la conversion infrarouge-vert (Yb³⁺-Er³⁺) et la conversion infrarouge-bleu (Yb³⁺-Tm³⁺)

IV.2. Confrontation des résultats expérimentaux avec les calculs

- IV.2.1. Introduction : objectifs de la confrontation, données numériques introduites
- IV.2.2. Equations aux populations réduites du 1er degré en ($\sigma_S \phi_N$)
 - IV.2.2.1. Equations aux populations en S₂, A₂, A₃ et réduction au 1er degré en ($\sigma_S \phi_N$)
 - IV.2.2.2. Equations du 1er degré en ($\sigma_S \phi_N$) : système stationnaire
 - IV.2.2.3. Limitations du modèle au 1er degré
 - IV.2.2.4. Traitement du système d'équations au 1er degré

- IV.2.2.5. Résultats de l'étude du système stationnaire du 1er degré
- IV.2.2.6. Etude de la cinétique infrarouge
- IV.2.2.7. Résultats de la cinétique infrarouge
- IV.2.3. Equations aux populations réduites du 2ème degré en $(\sigma_S \phi_N)$. Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$
 - IV.2.3.1. Etablissement du système d'équations
 - IV.2.3.2. Traitement des équations au ordinateur
 - IV.2.3.3. Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux, $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$
 - IV.2.3.4. Prédiction de l'efficacité de conversion maximale IR-visible, $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, pour différentes classes de matériaux
- IV.2.4. Equations aux populations réduites du 2ème degré et du 3ème degré en $(\sigma_S \phi_N)$. Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$
 - IV.2.4.1. Etablissement du système d'équations
 - IV.2.4.2. Traitement des équations au ordinateur
 - IV.2.4.3. Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux, $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$
 - IV.2.4.4. Prédiction de l'efficacité de conversion maximale IR-bleu, $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, pour différentes classes de matériaux

CONCLUSION

- ANNEXE I. Données relatives à l'ion Er^{3+} et au couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$
 - I.A. Probabilités de désexcitation de l'ion Er^{3+} dans YF_3
 - I.B. Ecarts d'énergie $(i,j) = (E(A_i)-E(A_j)) - E(S_2)$ pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$
- ANNEXE II. Données relatives à l'ion Tm^{3+} et au couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$
 - II.A. Probabilités de désexcitation de l'ion Tm^{3+} dans YF_3
 - II.B. Ecarts d'énergie $(i,j) = (E(A_i)-E(A_j)) - E(S_2)$ pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$

ANNEXE III. Données relatives à l'ion Ho^{3+} et au couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$

ANNEXE IV.A. Equations aux populations en S_2, A_2, A_3 et réduction au premier degré en $(\sigma_S \phi_N)$.

IV.B. Etablissement du système d'équations aux populations réduites du deuxième degré en $(\sigma_S \phi_N)$, en régime stationnaire. Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITES

I.1. L'ADDITION DE PHOTONS PAR TRANSFERTS D'ENERGIE - APTE

Un nouveau type de phénomène physique a retenu ces dernières années et retient encore l'attention dans le domaine pourtant si étudié, de la luminescence. La nouveauté et l'évolution rapide du sujet font que la terminologie est à peine fixée, et que la notion d'addition de photons recouvre la notion de conversion infrarouge-visible, la notion de luminescence coopérative, la notion de fluorescence antistokes par transferts d'énergie, la notion de compteur quantique par transfert d'énergie. On désignera, dans la suite, par le sigle APTE le phénomène d'Addition de Photons par Transferts d'Energie.

L'APTE prit racine dans les travaux d'Auzel ^(1,2) en 1966. Auzel travaillait alors sur les lasers à erbium dans les matières vitreuses ; il se préoccupa donc des possibilités de transfert d'énergie de diverses terres rares, Nd^{3+} , Yb^{3+} , vers l'erbium, et il démontra que les transferts d'énergie devaient se produire non seulement lorsque le niveau inférieur des transitions concernées est le niveau fondamental, mais aussi entre niveaux excités (Fig. 1). Or le fonctionnement du laser exigeant un pompage important, sur un spectre étendu de longueurs d'ondes, les niveaux d'excitation étaient largement peuplés. Le niveau supérieur de la transition laser, par exemple, était peuplé par un transfert d'énergie classique, mais ce peuplement pouvait être inopérant si l'énergie était également transférée entre niveaux excités. C'était là une conséquence fâcheuse pour le

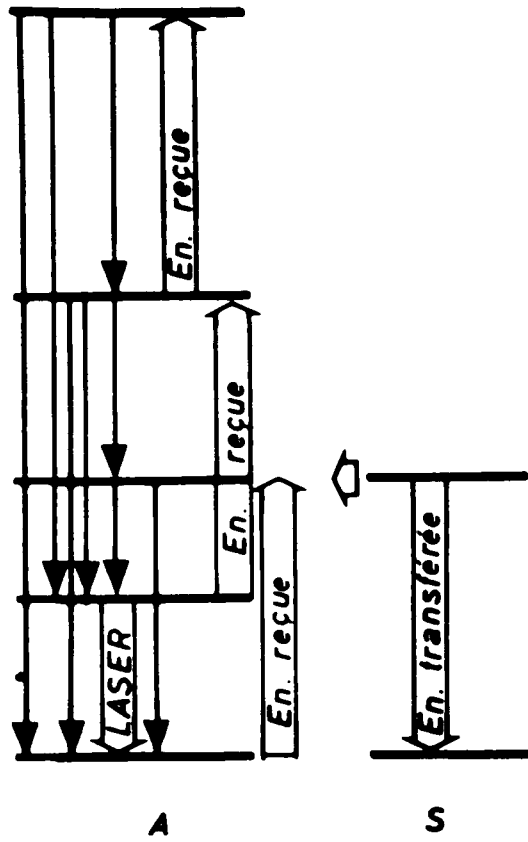


Fig. 1

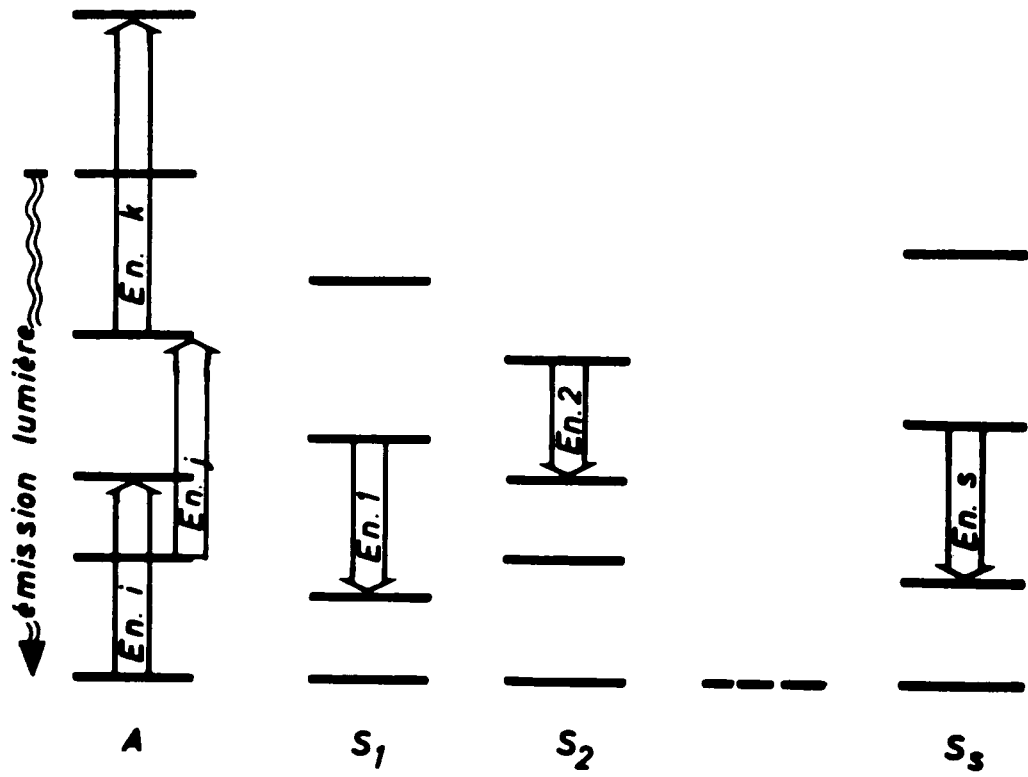


Fig. 2

fonctionnement du laser. Mais un aspect positif fut que le matériau, soumis à un rayonnement infrarouge excitant essentiellement Yb^{3+} , émettait un rayonnement visible par l'intermédiaire de Er^{3+} . C'était la conversion de l'infrarouge en lumière verte et rouge. La conversion, d'abord essayée dans une matrice vitreuse, se révéla très efficace, dans une matrice cristalline. Le phénomène fut interprété comme un processus séquentiel d'addition de deux photons, par transferts d'énergie. Peu après, la généralisation à un processus d'addition de trois photons, dans le couple $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, conduisit à la conversion infrarouge-lumière bleue. On rapportera plus loin l'interprétation qui avait été donnée à cette époque et qui a été confirmée par la suite.

La "General Electric Co." donnait en 1969, une perspective industrielle à ces études, en lançant sur le marché des émetteurs de lumière verte, constitués par des poudres luminophores contenant le couple d'ions $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, soumises au rayonnement infrarouge de diodes AsGa:Si . La technologie des composants à l'arséniure de gallium était en effet largement développée. Bien des matériaux semi-conducteurs sont susceptibles de donner lieu à la réalisation de diodes émettant directement de la lumière visible, cependant la technologie de ces matériaux devient extrêmement difficile lorsque le spectre des longueurs d'ondes d'émission se situe dans le vert et au-delà ⁽³⁾. La technologie des diodes APTE apparaissait donc particulièrement avantageuse.

La retombée des travaux d'Auzel rejoignait aussi, incidemment, une suggestion de Bloembergen ⁽⁴⁾ sur les détecteurs à compteur quantique, en germe elle-même dans les travaux de Bitter ⁽⁵⁾, et Kastler ⁽⁵⁾.

Plus récemment, Auzel ^(7,8) a donné quelques vues d'ensemble sur ces phénomènes d'addition de photons, signalant que des additions de cinq photons avaient même été observées.

I.2. LA PLACE DE L'APTE DANS LE DOMAINE DE LA LUMINESCENCE

D'un point de vue général, les types de fluorescence connus jusqu'en 1960 pouvaient être décrits schématiquement de la manière suivante : des atomes, des ions ou des électrons peuvent occuper différents niveaux d'énergie ; cependant ils occupent préférentiellement les niveaux d'énergie les moins élevés ; ils sont portés aux niveaux d'excitation

soit par absorption de photons ayant à peu près l'énergie de la transition effectuée par le système, soit par collisions avec des particules accélérées. Le système porté à un niveau d'excitation peut revenir à l'état fondamental en émettant un photon d'énergie égale ou inférieure à l'énergie reçue pour effectuer la transition. L'excitation par rayonnement donne lieu à la photoluminescence. L'excitation par particules accélérées, particules α ou β , correspond à la cathodoluminescence et la radioluminescence. Les tubes fluorescents, les écrans radioscopiques, les écrans de télévision, les montres lumineuses, constituent les applications les plus connues de ces phénomènes.

Dans le nouveau type de phénomène qu'est l'APTE, les ions, par exemple peuvent aussi être excités et émettre de la lumière, mais à la différence de la fluorescence simple, l'énergie des photons émis est bien supérieure à l'énergie des photons incidents ; en effet, il faut deux ou plusieurs photons de basse énergie pour créer un photon d'énergie élevée. Des phénomènes de luminescence antistokes étaient déjà connus, mais leur efficacité avec des sources classiques était faible.

Dans la diffusion Brillouin ou Raman, le nombre d'ondes de l'émission antistokes se trouve entre quelques cm^{-1} et quelques centaines de cm^{-1} du nombre d'ondes de l'excitation. Un autre type de fluorescence antistokes peut se produire si un ion est porté à un état d'excitation par absorption directe de deux photons ; Bloembergen ⁽⁴⁾ a ainsi proposé la réalisation d'un détecteur d'infrarouge à faible bruit. L'énergie de l'émission antistokes était à peu près égale à la somme des énergies des photons incidents. Cependant, l'émission obtenue était généralement faible ^(1,6). Auzel proposa alors d'utiliser les transferts d'énergie pour accroître l'efficacité de telles fluorescences antistokes ^(1,2) ; il sépara donc les fonctions d'absorption de la lumière, assurées par les ions sensibilisateurs, des fonctions d'addition assurées par les ions activateurs qui reçoivent leur énergie des ions sensibilisateurs.

Les exemples concrets illustrant cette proposition comportaient une seule fréquence d'excitation ; mais il est bien évident que ce n'était là qu'un cas particulier d'un système plus général comportant s sensibilisateurs S_1, S_2, \dots, S_s , excités par des radiations de longueurs d'ondes $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s$, et un activateur A effectuant les additions des énergies $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_n$, transférées par les sensibilisateurs (Fig. 2) ; $n \geq s$ car une énergie E_i peut éventuellement intervenir plusieurs fois.

(R)

Auzel a discuté les ordres de grandeur des rendements de différents processus multiphotons de conversion : conversion par APTE ; conversion par absorption et addition dans le même ion, par exemple l'ion Er^{3+} ; conversion par transferts coopératifs, où par exemple deux ions Yb^{3+} excités "coopèrent", c'est-à-dire "additionnent" leurs énergies pour exciter un niveau élevé de Tb^{3+} ; conversion par luminescence coopérative où par exemple deux ions Yb^{3+} excités "coopèrent" pour fournir un photon d'énergie égale à la somme des énergies d'excitation ; conversion par coopération d'un ion excité et d'un photon, pour atteindre un niveau élevé d'excitation ; conversion par excitation par coopération de deux photons, où deux photons coopèrent pour exciter un niveau élevé dans l'ion Eu^{3+} par exemple ; conversion par génération de deuxième harmonique dans les cristaux non linéaires.

Cette discussion montre l'intérêt de la conversion infrarouge-visible au moyen de l'APTE et justifie la motivation de cette étude.

I.3. BUTS DE L'ETUDE

L'intérêt suscité dans les milieux industriels par la conversion infrarouge-visible au moyen de l'APTE nous a conduit à étudier plus particulièrement la conversion infrarouge-lumière verte par le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ et la conversion infrarouge-lumière bleue par le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$. Des appareillages expérimentaux décrits au chapitre III, permettent de mesurer les performances de la conversion et d'étudier les propriétés spectroscopiques générales des matériaux pour APTE. L'APTE se manifeste à des degrés divers lorsque les couples d'ions sont plongés dans différentes matrices ⁽⁸⁾. Cependant dans l'optique industrielle qui a motivé ce travail, l'étude a été confinée à trois matrices particulièrement efficaces : deux d'entre elles, les fluorures de lanthanides LnF_3 et les fluorures de type NaLnF_4 , sont également signalées dans la littérature ⁽⁸⁾ comme très prometteuses ; enfin, reprenant une idée mise en évidence à propos de lasers à erbium ⁽³⁾, un nouveau type de matrice pour l'APTE, une matrice vitrocéramique a été spécialement étudiée. Les résultats donnés au chapitre III montrent que les qualités d'une matrice ne sont pas seulement liées à la formule chimique, mais aussi à un certain nombre de paramètres physico-chimiques de préparation comme par exemple la pureté des produits composants ou les traitements de déshydratation. Les résultats expérimentaux précisent l'influence des concentrations en ions actifs sur les performances de la conversion, et les résultats des mesures de rendement en valeur absolue, peuvent être donnés au chapitre IV ; ce chapitre se poursuit par une étude comparative des matrices. Comme on l'a signalé en I.2, l'émission résulte, dans cette étude, de la retombée d'un ion excité, soit directement, soit indirectement, par un rayonnement de pompe, dans un état d'énergie inférieur. Une théorie visant à préciser la densité des ions sur chacun des niveaux d'excitation, c'est-à-dire la population des niveaux d'excitation, permet d'interpréter l'influence des concentrations en ions actifs sur l'efficacité de conversion, les ordres de grandeur des rendements en valeur absolue, les mécanismes limitant la conversion. La mise en équation et le traitement des équations sont complexes car d'une part le nombre des processus élémentaires est élevé. D'autre part, la particularité de l'APTE étant de faire intervenir des transferts entre niveaux excités, les taux de transferts sont, dans le modèle adopté, proportionnels aux produits des populations des niveaux excités et conduisent donc à des équations non linéaires.

On donne donc au chapitre II, les processus jugés essentiels et retenus pour la mise en équations ; on précise ensuite les grandeurs effectivement introduites dans les calculs et leurs relations avec les grandeurs expérimentales ; on indique enfin les hypothèses générales des calculs et en particulier on indique sous quelles conditions le système d'équations peut être scindé en sous-systèmes afin de tourner la difficulté due aux termes croisés. Le chapitre IV dans lequel figurent les résultats expérimentaux plus spécialement confrontés aux résultats du calcul, comprend une analyse expérimentale et théorique de la cinétique du premier transfert intervenant dans l'APTE ; cette étude de la cinétique infrarouge permet de déterminer un paramètre du transfert, caractéristique de la matrice, le paramètre U_0 . Les calculs peuvent alors aboutir à des valeurs numériques qui sont comparées aux valeurs expérimentales ; on analyse les mécanismes qui font que les concentrations en ions actifs, optimales pour la conversion, sont inférieures aux concentrations admissibles par les matrices. Et, toujours dans le chapitre IV, on utilise enfin des résultats récents sur l'excitation multiphonon pour prévoir les possibilités de diverses classes de matériaux dans la conversion infrarouge-visible.

I.4. GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE DES TERRES RARES

I.4.1. Niveaux d'énergie.

La présence d'une couche interne non remplie d'électrons 4f et protégée par une couche externe complète ⁽⁹⁾ explique les caractères généraux des niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ des ions trivalents de terres rares. Ces niveaux sont dus à différents arrangements des électrons de la couche intérieure 4f ; ils ont une énergie pouvant atteindre 50.000 cm^{-1} au-dessus du niveau de base, soit 2000 \AA .

L'ion possède aussi des niveaux d'énergie supérieurs, dus au passage d'un électron de la couche 4f à la couche 5d ; ils correspondent à la configuration $5f^{N-1}5d$: cette configuration ne sera pas considérée ici.

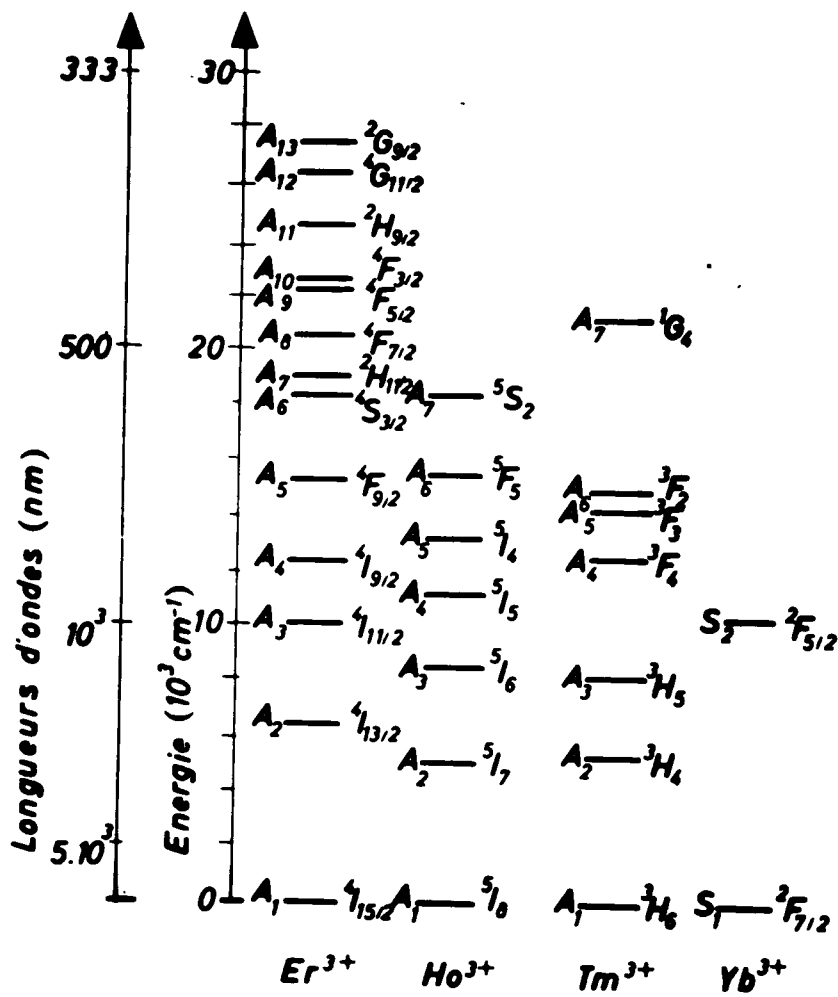


Fig. 3

La distance entre niveaux de la configuration $4f^N$ est de l'ordre de quelques milliers de cm^{-1} ; la position des niveaux est peu modifiée, (100 à 500 cm^{-1}), lorsque l'ion est inclus dans une autre matrice. En effet la présence de la couche interne non remplie d'électrons $4f$, fait que l'action du champ cristallin est plus faible que le couplage spin-orbite. L'effet du champ cristallin est de lever la dégénérescence des niveaux de l'ion libre, les différents sous-niveaux sont alors séparés par des énergies de l'ordre de 100 cm^{-1} ; la thermalisation entre ces sous-niveaux s'effectue dans des temps bien inférieurs à ceux qui caractérisent les phénomènes étudiés, de sorte qu'il est légitime de ne pas distinguer ces sous-niveaux dans notre étude.

La théorie des niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ de l'ion libre, fait intervenir un niveau unique, scindé par l'interaction électrostatique entre électrons $4f$, en termes caractérisés par les nombres quantiques L et S ; L se rapportant au moment orbital, S se rapportant au spin total. Ces termes sont scindés en multiplets par l'interaction spin-orbite, multiplets caractérisés par les nombres L , S , J ; cette division s'accompagne d'un mélange de termes de sorte que seul J reste un bon nombre quantique. La dénomination des multiplets, $^{2S+1}L_J$, reste cependant en vigueur. On utilisera les notations et les niveaux qui figurent dans le tableau des niveaux des ions de terres rares, inclus dans LaCl_3 , tableau établi par Dieke et Crosswhite ⁽¹⁰⁾. Sur la Figure 3 ont été reportées les indications relatives à Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} .

I.4.2. Transitions entre niveaux d'énergie.

Les caractères généraux des lanthanides ⁽⁹⁾ expliquent aussi les propriétés générales des transitions entre niveaux d'énergie : transitions radiatives, c'est-à-dire transitions avec participation de photons et éventuellement intervention de phonons, transitions non radiatives avec participation de phonons , processus coopératifs, c'est-à-dire processus dans lesquels interviennent simultanément plusieurs centres, plusieurs photons. En luminescence, les transitions

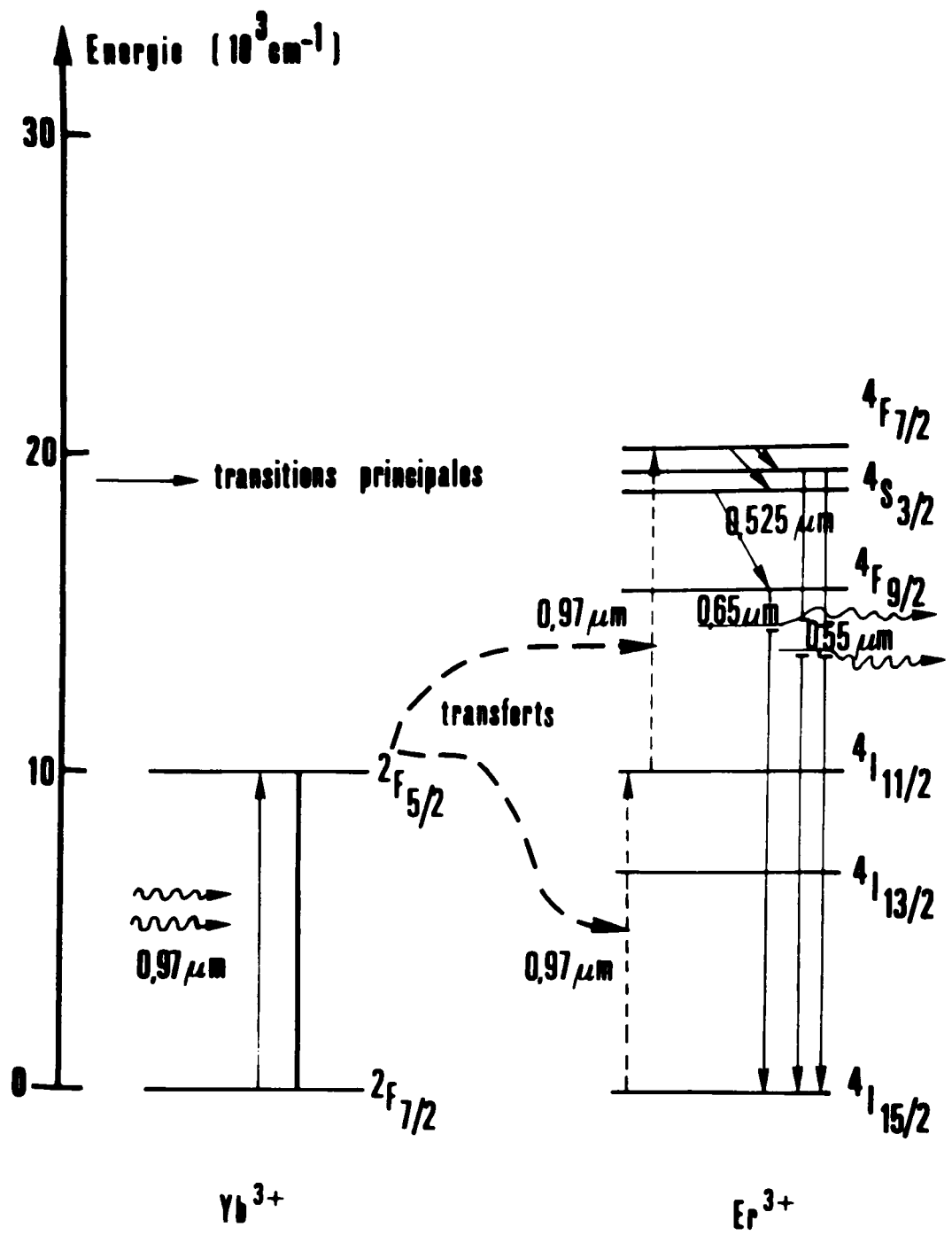


Fig.4

Mécanisme d'excitation de Er³⁺ par 2 transferts d'énergie successifs

radiatives dipolaires électriques sont le plus souvent intenses. Or, pour l'ion libre de terres rares, ces transitions sont interdites par la règle de Laporte; en effet, suivant cette règle, seules sont permises les transitions entre configurations de parité opposée, telles que $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$. Au contraire, les transitions dipolaires magnétiques sont permises dans $4f^N$ et interdites entre configurations de parité différente. Quand l'ion est dans un milieu vitreux ou cristallin, les règles de sélection sont généralement levées par le mélange de configurations de parité opposée produit par les termes impairs du champ cristallin lorsque sa symétrie ne possède pas de centre d'inversion. Des règles de sélection affectent les transitions dipolaires magnétiques à l'intérieur de $4f^N$. Les transitions rencontrées dans l'étude des ions de terres rares sont le plus souvent de nature essentiellement dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. Les transitions quadri-polaires sont généralement négligeables.

I.5. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DU PHENOMENE APTE

Dès 1966, Auzel ⁽²⁾ accompagnait ses premières observations de l'APTE, d'une explication par des transferts séquentiels ; ce modèle a été confirmé par un faisceau de preuves ⁽⁸⁾ et ne sera pas remis en cause ici. Dans le but d'alléger la description de l'APTE dans le cas des couples $Yb^{3+}-Er^{3+}$ et $Yb^{3+}-Tm^{3+}$, nous ne mentionnons ci-dessous que les niveaux essentiels engagés dans chacune des étapes du phénomène. Mais les calculs menés au chapitre IV prendront en considération tous les niveaux qui pourraient intervenir dans le cadre des hypothèses générales données au chapitre II.

I.5.1. Cas du couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$.

La figure 4 indique les niveaux d'énergie de Yb^{3+} et Er^{3+} . La pompe, c'est-à-dire le rayonnement incident centré à $0,97 \mu$ excite le niveau ${}^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . L'énergie correspondante est d'abord transférée à un ion Er^{3+} porté ainsi au niveau ${}^4I_{11/2}$. La population d'ions Er^{3+} excités au niveau ${}^4I_{11/2}$ devient appréciable, car ce niveau, isolé par rapport aux niveaux inférieurs, est peu sensible aux désexcitations multiphonons. Les ions Er^{3+} , ${}^4I_{11/2}$ peuvent donc servir de relais pour l'addition de photons, et ils

vont capter une seconde fois l'énergie des ions $\text{Yb}^{3+}, {}^2\text{F}_{5/2}$, et être portés au niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$, car $E({}^4\text{F}_{7/2}) - E({}^4\text{I}_{11/2}) = E(\text{Yb}^{3+}, {}^2\text{F}_{5/2}) - E(\text{Yb}^{3+}, {}^2\text{F}_{7/2})$. Le niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$ est essentiellement désexcité par transitions non radiatives sur les niveaux immédiatement inférieurs ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$. Le niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$ peut donner lieu à une désexcitation radiative appréciable sur le niveau de base : cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'une lumière verte à $0,55 \mu$ environ. D'une manière analogue le niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$ donnerait lieu à une émission rouge à $0,65 \mu$. Etant donné "l'accord" des énergies mises en cause, l'ion Er^{3+} est aussi directement excité par un photon à $0,97 \mu$ au niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ dans une première étape ; puis, dans une deuxième étape, l'ion ainsi excité absorbe directement un autre photon et se trouve donc porté au niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$: l'ion Er^{3+} assure les fonctions d'absorption des photons et les fonctions de sommateur de photons. Mais dans ce dernier cas, en l'absence d'ions Yb^{3+} , la conversion est beaucoup moins efficace, tout au moins la conversion mesurée sur des échantillons macroscopiques. En effet, Auzel (1,2) signalait dès la mise en évidence du phénomène, deux raisons expliquant que le rôle d'intermédiaire joué par Yb^{3+} était profitable à la conversion infrarouge visible :

- 1) La force d'oscillateur de la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ de Er^{3+} est 10 fois plus faible que celle de la transition ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+} .
- 2) L'efficacité de la conversion infrarouge-visible d'un échantillon Er^{3+} reste faible car la concentration optimale est très inférieure à la concentration d' Er^{3+} que pourrait accepter la matrice, à cause du phénomène assez général de l'extinction de la fluorescence par concentration. L'interaction des ions Er^{3+} entre eux conduit à d'autres transitions radiatives, ou à des transitions non radiatives. Il n'est pas exclu de penser que même des échanges résonnants entre ions conduisent à des pertes d'énergie en faveur de la matrice. Or il se trouve que l'extinction par concentration est relativement peu importante dans le cas de Yb^{3+} ; et par ses premières observations Auzel (1) montrait déjà que la concentration optimale en Yb^{3+} était très supérieure à la concentration en activateur dans les matériaux APTE. Les matériaux APTE peuvent donc absorber beaucoup d'énergie par les ions Yb^{3+} en concentration

élevée, et cette énergie n'est pas dissipée directement dans la matrice : elle est soit réémise radiativement par les ions Yb^{3+} , soit transférée aux ions Er^{3+} . Bien que l'APTE comporte des opérations supplémentaires de transfert par rapport à l'"absorption-addition" dans Er^{3+} , elle donne une efficacité de conversion plus élevée.

Ces premières observations ^(1,2) avaient été faites dans des tungstates mixtes polycristallins de formule :

- 1) $\text{NaEr}_{0,02}\text{Yb}_{0,98}(\text{WO}_4)_2$
- 2) $\text{NaEr}_{0,02}\text{La}_{0,98}(\text{WO}_4)_2$
ainsi que des verres germanates de formule :
- 3) $(\text{GeO}_2 \text{ 70\% ; PbO 24\% ; PbF}_2 \text{ 6\%})$ dopé Yb^{3+} à 2 at.gr/litre et Er^{3+} à 0,065 at.gr/litre
- 4) le même verre, dopé Er^{3+} à 0,065 at.gr/litre .

Auzel signala que, dans les mêmes conditions d'irradiation infrarouge, la fluorescence dans le visible de l'échantillon (1) était 70 fois supérieure à celle de l'échantillon (2). La fluorescence de l'échantillon (3) était 10 fois supérieure à celle de l'échantillon (4). Cette première étude soulignait également l'efficacité et l'intérêt des matrices cristallines par rapport aux matrices vitreuses, et posait par là même le problème des matrices donnant lieu à des efficacités de conversion élevées.

I.5.2. Cas du couple $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ (Fig. 5)

Le cas de la conversion infrarouge- visible du couple $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ est plus complexe ; en effet elle fait intervenir trois photons ; les transferts ne sont pas résonnants, et les niveaux Tm^{3+} qui reçoivent l'énergie ne sont pas les niveaux qui servent de relais dans l'addition.

L'ion Yb^{3+} , $^2\text{F}_{5/2}$ communique son énergie à l'ion Tm^{3+} , $^3\text{H}_5$; celui-ci se désexcite sur $^3\text{H}_4$, niveau proche de $^3\text{H}_5$. $^3\text{H}_4$, peu sensible aux désexcitations multiphonons, sert de relais pour un nouvel apport d'énergie, Yb^{3+} , $^2\text{F}_{5/2}$ amenant Tm^{3+} en $^3\text{F}_3$. Le niveau $^3\text{F}_4$ est peuplé par désexcitation à

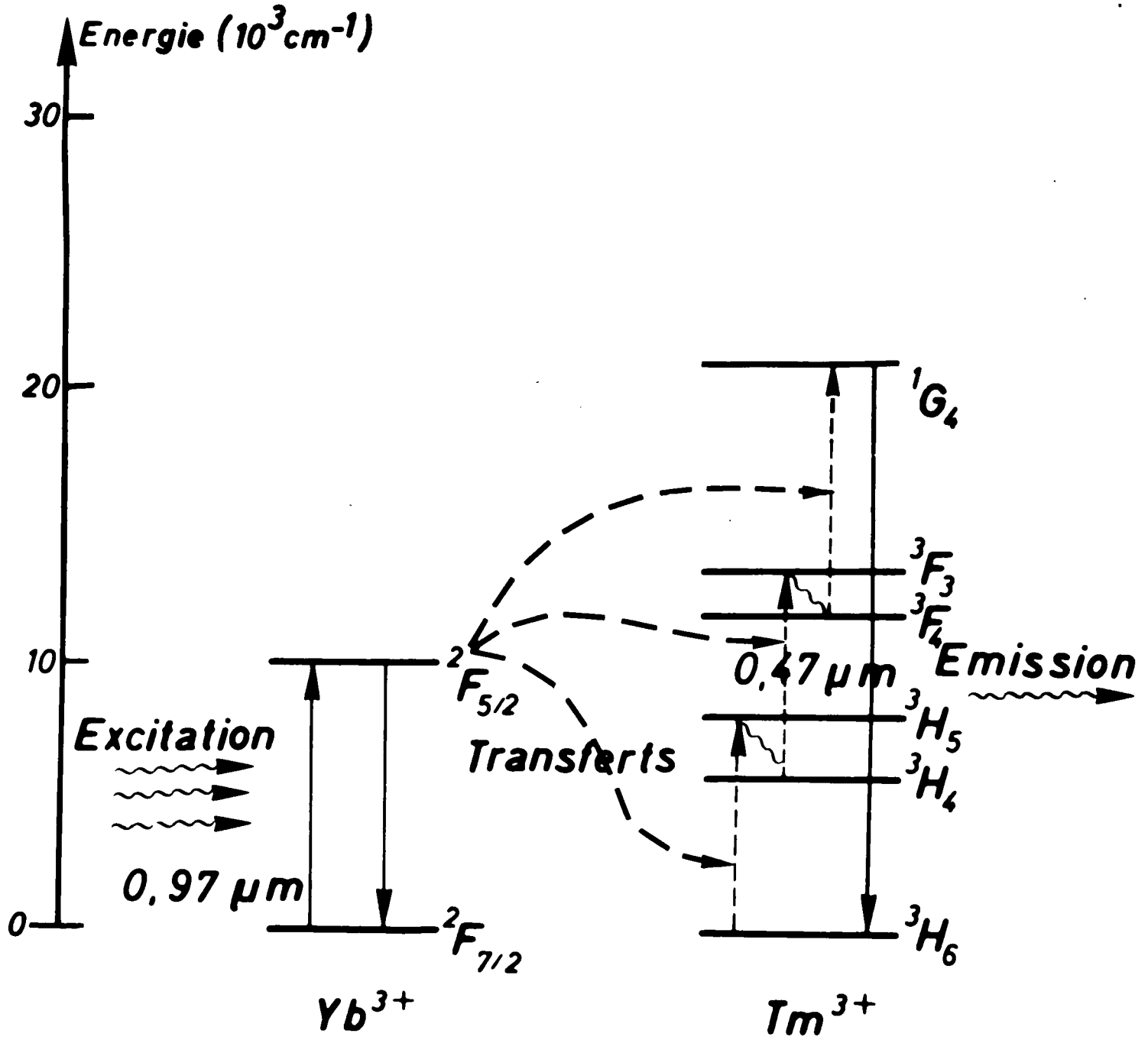


Fig. 5

Mécanisme d'excitation de Tm^{3+} par 3 transferts d'énergie successifs

partir de 3F_3 et la deuxième addition porte enfin Tm^{3+} en 1G_4 . L'ion Tm^{3+} , 1G_4 revient au niveau de base en émettant une lumière bleue à $0,47 \mu$. Dans le cas du Tm^{3+} , les transitions non radiatives peuplent préférentiellement les niveaux relais 3H_4 et 3F_4 .

I.5.3. Intérêts pratiques du phénomène APTE.

I.5.3.1. Source électroluminescente dans le visible, à APTE (11).

Le schéma, Fig. 6, représente une diode émettrice d'infrarouge recouverte par une couche de matériau pour APTE. L'efficacité d'un tel dispositif est liée à la concentration du rayonnement infrarouge dans l'espace, le temps et l'étendue spectrale. En effet, la lumière visible émise est proportionnelle à une puissance entière n de l'intensité d'excitation pour n donné ; la puissance n est égale au nombre de photons additionnés (1). Il sera donc intéressant, du point de vue brillance de la lumière émise, de disposer d'une puissance infrarouge donnée, sur une surface réduite. Pour cette même raison, le dispositif APTE est particulièrement avantageux à haut niveau d'excitation : il sera donc intéressant, à puissance infrarouge moyenne donnée, de délivrer cette puissance par impulsions pour éviter l'échauffement de l'émetteur et les effets souvent néfastes (8) de l'élévation de température sur l'efficacité de conversion. Enfin, le spectre d'excitation de la fluorescence visible est à peu près défini par le spectre d'absorption de l'ion Yb^{3+} : ce spectre se présente sous la forme d'une ou plusieurs courbes en cloche : l'excitation sera efficace pour les radiations centrées sur les maxima de ces courbes. Ces impératifs seront discutés en fonction des mesures qui sont décrites plus loin.

I.5.3.2. Autres applications. Le procédé de conversion infrarouge-visible ne requiert pas, pour opérer la conversion, d'autres sources d'énergie, comme c'est le cas pour les dispositifs à métascope. La détection de rayonnement laser dans le proche infrarouge est donc aisée, en particulier la détection du rayonnement à $1,06 \mu$ des lasers à Nd. La longueur d'onde $1,06 \mu$ n'est pas la longueur d'onde optimale pour l'excitation du matériau APTE, néanmoins certaines matrices peuvent présenter un spectre d'excitation qui favorise cette détection.

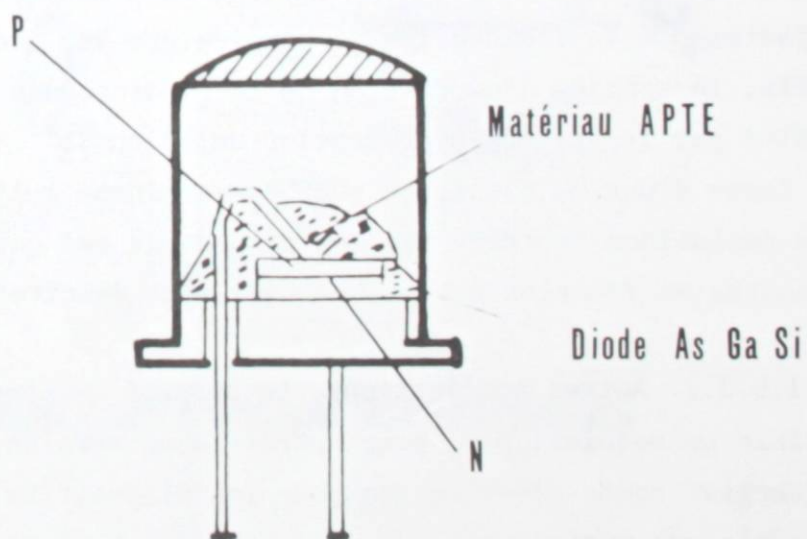
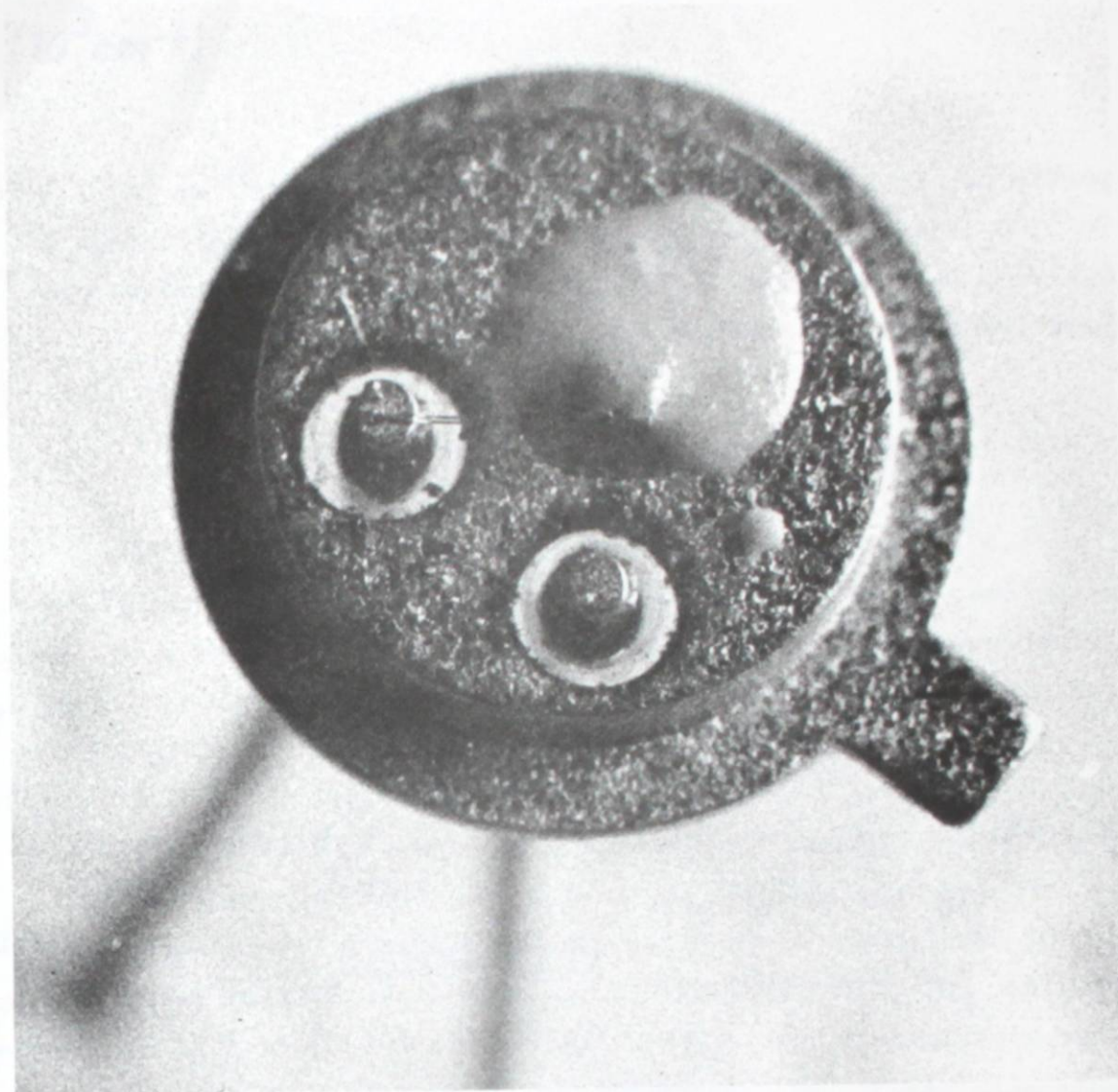


Fig. 6 - Photo en vue de dessus d'une diode infrarouge recouverte de luminophore APTE et schéma d'une diode APTE .

La variété et la pureté des couleurs obtenues permettent d'envisager la réalisation d'écrans plats pour la visualisation en couleur : l'excitation serait obtenue par un pinceau laser infrarouge. Une application particulièrement originale est la visualisation d'une image formée par des rayons X ⁽¹²⁾. La durée de vie de l'ion Yb^{3+} est réduite par l'irradiation aux rayons X, et, par suite l'efficacité de la conversion ; la plaque de matériau pour APTE, soumise alors à un rayonnement infrarouge, émet de la lumière visible dans les zones protégées des rayons X, les zones qui ont reçu des rayons X restant sombres.

Une perspective intéressante des monocristaux dopés avec des ions présentant le phénomène APTE, est la réalisation de lasers pompés par le rayonnement infrarouge, et émettant un rayonnement visible. Des résultats ⁽¹³⁾ ont été obtenus avec $\text{BaYF}_8 : \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$: le laser refroidi à 77°K, présentait un seuil de 170 J, et était pompé par une lampe à xénon, à travers un filtre infrarouge ; l'émission se situe à 0,67 μ . Des résultats analogues ont été obtenus avec des cristaux de $\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ⁽¹³⁾.

CHAPITRE II

EQUATIONS AUX POPULATIONS

II.1 INTRODUCTION

Les transferts d'énergie interviennent en luminescence toutes les fois que l'absorption de la radiation excitatrice et, la cession d'énergie sous forme radiative ou non ne restent pas confinées à l'intérieur du même centre (14,15). Un exemple classique est le phénomène de sensibilisation de la luminescence dans les solides. Le transfert d'énergie entre deux ions peut se faire avec ou sans transport de charge. Dans les conditions de notre étude, le transfert se fera, s'il existe, principalement sans transport de charges. On distingue alors les transferts radiatifs et non radiatifs. Lorsque le transfert est radiatif, l'énergie émise par le centre dit "sensibilisateur" est absorbée par le centre dit "activateur" ou "activé" et en provoque la luminescence. Lorsque le transfert n'est pas radiatif, l'énergie peut se propager soit par interactions multipolaires (15), soit par échange électronique entre atomes voisins ; on ne détecte pas alors de photon intermédiaire, mais il doit y avoir une condition de résonance plus ou moins approchée entre les deux ions.

Dans les expériences que nous allons décrire, nous verrons que les transferts d'énergie se font essentiellement d'une manière non radiative.

Des théories ont été développées donnant des formules pour la probabilité de transfert d'énergie par interaction dipolaire électrique-dipolaire électrique, dipolaire électrique-quadrupolaire électrique, et par échange électronique (15). Quant au transfert par interaction

dipolaire électrique-dipolaire magnétique, Dexter ⁽¹⁵⁾ trouve qu'il est négligeable devant le transfert par échange, lorsque l'échange est permis par les règles de sélection sur les spins ($\Delta S = 0$).

Des statistiques reliant le taux de transfert à l'échelle atomique aux grandeurs observables, opèrent des moyennes sur des volumes macroscopiques et délimitent les champs d'application des traitements phénoménologiques.

W.J.C. Grant ⁽¹⁶⁾ s'appuyant sur la mécanique statistique quantique introduit le formalisme de la matrice densité, pour décrire la cinétique du transfert en luminescence. Ce formalisme, très général, permet d'établir la validité de l'approximation des équations aux populations pour les ions de terres rares inclus, au moins dans les matrices inorganiques. K. Watts ⁽¹⁷⁾, dans une analyse théorique étayée par une étude expérimentale couvrant en particulier les systèmes Yb^{3+} -(Er^{3+} ou Ho^{3+} ou Tm^{3+}) considère un phénomène de migration de l'énergie parmi les ions sensibilisateurs S. Une migration rapide de l'énergie aurait pour effet d'uniformiser l'excitation, et, par suite, le modèle des équations aux populations serait justifié au voisinage des concentrations optimales pour la conversion. K. Watts estime d'ailleurs que dans les circonstances où ce modèle serait discutable, cette méthode serait néanmoins une voie pratique pour traiter les systèmes dans lesquels interviennent un grand nombre de niveaux et d'interactions.

Dans la méthode des équations aux populations utilisée ici, les probabilités de transferts d'énergie entre ions, et aussi les probabilités d'excitation et de désexcitation non radiatives d'un ion sont décrites d'une manière simple : les lois de probabilité adoptées sont des lois exponentielles du type $\exp - a |\Delta E|$, $|\Delta E|$ étant généralement l'écart d'énergie entre l'état final et l'état initial, a étant un coefficient dépendant du processus envisagé et du signe de l'écart d'énergie. Dans le cas d'un ion, l'énergie de l'état initial est l'énergie du niveau occupé avant la transition, l'énergie de l'état final est l'énergie du niveau occupé après la transition. Dans le cas du transfert entre deux ions, l'énergie de l'état initial est la somme des énergies des niveaux occupés avant la transition, l'état final est la somme des énergies des niveaux occupés après la transition. La matrice cède ou accepte l'écart d'énergie ΔE , suivant son signe. Si ΔE est faible, les échanges d'énergie entre ions et matrice, seront très probables, mais ils se feront dans les deux sens.

Si ΔE prend une valeur notable, les échanges seront moins fréquents, mais les échanges à bilan excédentaire en énergie seront prédominants devant les échanges à bilan déficitaire. Il faudra donc établir pour chaque niveau d'excitation un bilan des processus de peuplement et des processus de dépeuplement. Ces lois de type exponentiel ont été justifiées théoriquement par Miyakawa-Dexter⁽¹⁸⁾ et Riseberg-Moos⁽¹⁹⁾ en ont donné une confirmation expérimentale.

II.2. DEFINITION DES PROCESSUS ELEMENTAIRES ET DES PARAMETRES UTILISES

Le nombre des processus élémentaires est élevé et par conséquent les systèmes d'équations sont complexes. Des informations concrètes ne pourront être extraites de ces systèmes, si des processus jugés secondaires ne sont pas négligés. On se contentera, donc, de prendre en compte l'interaction ion-photon sous les deux aspects complémentaires, excitation et désexcitation radiative; puis l'interaction ion-ion, soit d'ions identiques, soit d'ions de type différent; et enfin, l'interaction ion-matrice par l'intermédiaire des phonons du réseau.

Le plus souvent dans la suite, les ions de terres rares seront assimilés à des systèmes à niveaux discrets d'énergie, sans faire référence explicitement aux nombres quantiques S , L , J . Ils seront classés, d'une manière qui sera précisée, en deux catégories: les ions sensibilisateurs S et les ions activés A , bien que l'analyse détaillée des phénomènes indique certains transferts d'énergie de A vers S . Les niveaux seront notés (S_i) , (A_j) , l'indice $i = 1$ se rapportant au niveau de base (Fig. 3). Les densités numériques des ions sur les niveaux seront notées S_i et A_j et exprimées en cm^{-3} . Dans le traitement des équations, l'énergie de chacun des niveaux sera prise égale à celle du centre de gravité $E(A_j)$ des sous-niveaux. La forme du spectre d'absorption interviendra cependant pour préciser les paramètres de l'excitation d'un ion par un flux de photons.

II.2.1. Interaction ion-photon.

II.2.1.1. Phénomène d'excitation. Une densité de flux $\phi(\lambda)$, de photons monochromatiques, de longueur d'onde λ , exprimée en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, incidente sur l'échantillon comportant l'ion à la concentration chimique A_0 , modifie les populations A_j par des termes du type :

$$\frac{dA_j}{dt} = \sigma_A(\lambda; i, j) \phi(\lambda) A_i \quad i < j$$

$\sigma_A(\lambda; i, j)$ est la section efficace exprimée en cm^2 . La largeur spectrale des niveaux étant nettement inférieure à leur écartement, $\phi(\lambda)$ ne peut induire un peuplement que sur un seul niveau.

Si $i = 1$ et $A_1 \neq A_0$, $\sigma_A(\lambda; 1, j)$ est lié au coefficient d'absorption $K_A(\lambda; 1, j)$ fourni, par exemple, par un spectrophotomètre :

$$K_A(\lambda; 1, j) = A_0 \sigma_A(\lambda; 1, j)$$

Si $i \neq 1$, $\sigma_A(\lambda; i, j)$ est difficilement accessible : les mesures relèveraient de la spectroscopie en milieu excité.

Si l'excitation, à partir du niveau de base, est produite par un flux de photons ϕ , de répartition spectrale $r(\lambda)$ telle que $\int r(\lambda) d\lambda = 1$, le peuplement du niveau j dû à ces photons

$$\frac{dA_j}{dt} = A_1 \int \phi r(\lambda) \sigma_A(\lambda; 1, j) d\lambda = A_1 \sigma_{A \max}(1, j) \phi \int \frac{\sigma_A(\lambda; 1, j)}{\sigma_{A \max}(1, j)} r(\lambda) d\lambda$$

$$\frac{dA_j}{dt} = A_1 \sigma_{A \max}(1, j) \phi_N$$

où $\sigma_{A \max}$ est la valeur maximale de $\sigma_A(\lambda)$; la courbe fournie par un spectrophotomètre donne $K_{A \max} = (A_1 \sigma_{A \max}) \cdot \sigma_{A \max}$ correspond à l'absorbance maximale des photons incidents ; donc $\sigma_A(\lambda; 1, j) / \sigma_{A \max}$ donne l'efficacité relative des photons dont la longueur d'onde n'est

pas celle de $\sigma_{A \text{ max}}$. Par conséquent ϕ_N est une densité normalisée de flux de photons; c'est-à-dire qu'une source émettant une densité ϕ , de répartition r_λ , est considérée comme une source de densité ϕ_N monochromatique à la longueur d'onde du maximum de la courbe d'excitation. Il importe donc, tant au niveau des mesures physiques de rendement, qu'au niveau de la conception d'une source d'excitation, de ramener le flux de photons incidents ϕ au nombre de photons à efficacité maximale ϕ_N . On aurait pu définir une section efficace par la relation $\sigma_{A \text{ norm}}(j) = \int \sigma_A(\lambda; j) \phi_s(\lambda) d\lambda$.

Ce point de vue n'a pas été retenu, car dans cette étude il est préférable de laisser à la section efficace une signification indépendante du mode d'excitation.

Remarquons que dans l'étude des forces d'oscillateur, on considère parfois le coefficient d'absorption intégré $K_{A, \text{int}}(1, j) = \int \alpha_A(\lambda; 1, j) d\lambda$ auquel est associée la section efficace intégrée :

$$\sigma_{A \text{ int}}(j) = \int \sigma_A(\lambda; 1, j) d\lambda \quad \text{exprimée en cm}^3$$

car
$$K_A(\lambda; j, 1) = \sigma_A(\lambda; 1, j) A_0$$

Si le flux ϕ avait une répartition spectrale uniforme dans une fenêtre de largeur $\Delta\lambda$ où $\sigma_A(\lambda; j) \neq 0$, et nulle ailleurs, alors

$$\phi_s(\lambda) = \frac{1}{\Delta\lambda} \quad \text{et} \quad \frac{dA_j}{dt} = A_1 \sigma_{A \text{ int}}(j) \frac{\phi}{\Delta\lambda}$$

Ce type d'excitation est rarement réalisé en pratique, cependant cette formule peut être utilisée dans le cas où $i \neq 1$; en effet, on verra au paragraphe suivant comment les $\sigma_{A \text{ int}}(i, j)$ peuvent être déterminés à partir du spectre d'absorption sur quelques raies (2,20).

II.2.1.2. Désexcitation radiative. L'ion A excité au niveau j perd partiellement son énergie en émettant un photon d'énergie voisine de $E(A_j) - E(A_i)$ suivant une loi du type :

$$\frac{dA_j}{dt} = - \sum_{i < j} W_{r, j, i} A_j$$

$W_{j,i}$ est la probabilité de transition radiative du niveau j au niveau i . La probabilité de désexcitation radiative du niveau j est : $W_j = \sum_{i < j} W_{j,i}$. La probabilité de transition radiative $W_{j,i}$ correspond au coefficient A de la théorie de l'émission spontanée et de l'émission induite d'Einstein. Suivant cette théorie, dans le cas où $A_j \ll A_1$, la relation entre le coefficient d'absorption et la probabilité $W_{j,1}$ est, sous la forme donnée dans (2) :

$$K_A(\lambda; 1, j) = A_1 g(\nu) \frac{g_i}{g_1} W_{j,1} \frac{\lambda_{1,j}^2}{8\pi n^2}$$

où $g(\nu)$ est une fonction traduisant le profil de la raie $1, j$, et telle que $\int g(\nu) d\nu = 1$; ν est la fréquence, λ la longueur d'onde; g_1 et g_j sont la multiplicité des niveaux 1 et j ; n est l'indice moyen du matériau à la longueur d'onde λ .

Dans les calculs ultérieurs, certaines des valeurs numériques des probabilités de transition radiative $W_{j,i}$ seront utilisées à partir de données de la littérature. On précise donc ci-dessous comment ces probabilités $W_{j,i}$ sont reliées aux paramètres équivalents parfois considérés dans la littérature : sections efficaces intégrées entre niveaux d'excitation, forces d'oscillateur entre niveaux excités, et on évoque les méthodes de calcul donnant ces paramètres à l'aide des spectres d'absorption.

L'intégration du coefficient sur l'étendue spectrale de la raie d'absorption, permet de définir le coefficient d'absorption intégré :

$$K_{A \text{ int}}(1, j) = \int K_A(\lambda; 1, j) d\lambda$$

La longueur d'onde $\lambda_{1,j}$ varie peu sur l'étendue spectrale de la raie, où $g(\nu) \neq 0$. Le coefficient d'absorption intégré est :

$$K_{A \text{ int}}(1, j) = A_1 \frac{g_j}{g_1} W_{j,1} \frac{\lambda_0^4(1, j)}{8\pi c n^2}$$

où $\lambda_0(1, j)$ est la longueur d'onde centrale de la transition $(1, j)$, et c est la vitesse de la lumière dans le vide. B. Di Bartolo ⁽¹⁴⁾ intègre le coefficient d'absorption sur la fréquence; il donne une formule de ce type, et il la considère comme la formule fondamentale de la spectroscopie d'absorption.

Au coefficient d'absorption intégré est associée la section efficace intégrée :

$$\sigma_{A \text{ int}}^{(1,j)} = \frac{1}{A_1} K_{A \text{ int}}$$

et la relation liant la probabilité de transition radiative $W_{j,1}$ à la section efficace $\sigma_{A \text{ int}}^{(1,j)}$ est :

$$W_{j,1} = \frac{g_1}{g_j} \frac{8\pi c n^2}{\lambda_0^4} \sigma_{A \text{ int}}^{(1,j)}$$

Sous cette forme la relation est généralisée au cas $i \neq 1$:

$$W_{j,i} = 8\pi c \frac{g_i}{g_j} \frac{n^2}{\lambda_0^4} \sigma_{A \text{ int}}^{(i,j)}$$

$i < j$

Pour l'utilisation pratique, cette relation s'écrit sous la forme :

$$W_{j,i}(\text{sec}^{-1}) = 0,75 \frac{g_i}{g_j} \frac{n^2}{(\lambda_0^4(i,j)(\text{microns}))} (\sigma_{A \text{ int}}^{(i,j)}(\text{cm}^3))$$

où $g_i = (2J + 1)_i$ et $g_j = (2J + 1)_j$

Judd et Ofelt ⁽²¹⁾ ont donné une théorie qui exprime les sections efficaces intégrées, ou plus exactement les forces d'oscillateur $f(1,j)$ sous forme d'une expression linéaire en T_2, T_4, T_6 . Les paramètres d'intensité T_2, T_4, T_6 sont caractéristiques de la matrice; les coefficients de ces paramètres sont indépendants de la matrice et sont liés uniquement au couple de niveaux considérés. Les forces d'oscillateur sont des quantités sans dimension, définies par :

$$f(1,j) = \frac{\lambda}{\chi} \frac{m c}{\pi e^2 A_1} \int K_A(\nu; 1,j) d\nu$$

m et e charge de l'électron dans le système CGS ; le facteur χ , fonction de l'indice n du milieu, résulte d'une discussion sur le champ effectif E_f au centre d'absorption et sur le champ moyen E_0 dans le milieu. Avec une bonne approximation $\chi = (1/n)((n^2+2)/3)^2$.

Auzel ⁽²⁾ a généralisé cette théorie et sa méthode permet, à partir du spectre d'absorption, de calculer les forces d'oscillateur entre niveaux excités $f(i,j)$, liées aux probabilités de transitions radiatives $W_{j,i}$ par la relation dans le système CGS :

$$W_{j,i} = \frac{g_i}{g_j} \frac{8\pi^2 e^2}{m c} \chi \frac{n^2}{\lambda_{0i,j}^2} f(i,j)$$

$i < j$

et sous une forme pratique :

$$W_{j,i} (s^{-1}) = 0,666 \cdot 10^8 \frac{\chi n^2}{(\lambda_{0i,j}(\text{microns}))^2} \frac{g_i}{g_j} f(i,j)$$

$i < j$

II.2.2. Interaction ion-ion.

II.2.2.1. Ions de même type : A ou S . L'autoextinction par concentration est un phénomène bien connu dans la luminescence des terres rares et représente un aspect de l'interaction ion-ion. Expérimentalement, cette interaction se manifeste, en particulier, par la variation de la durée de vie du niveau (A_j) avec la concentration chimique A_0 . L'influence de la concentration est précisée en portant ($W_j - W_j(A_1 \rightarrow 0)$) en fonction de A_1 ; W_j est l'inverse de la durée de vie.

Comme il a été indiqué, le transfert A-A peut être soit du type radiatif, soit du type non radiatif.

Dans un transfert radiatif, l'ion A au niveau j émet un photon qui peut être réabsorbé. Ce mécanisme n'est pratiquement effectif que pour les transitions $j,1$. Le transfert radiatif a été assez peu étudié, bien qu'Auzel ait signalé son importance d'abord dans les problèmes de laser à rubis ⁽²²⁾, puis dans ses études sur le laser à Er^{3+} ⁽²⁾. Il semble bien que ces phénomènes soient importants pour les ions Yb^{3+} ^(2,23), ce qui explique les résultats divergents des mesures de durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ données dans la littérature ⁽²³⁾.

Dans un transfert non radiatif, un ion se désexcite en passant du niveau j au niveau i , tandis qu'un voisin est excité du niveau k au niveau f ; et le nombre de transferts par seconde, pour l'ion $A(i,j)$ par exemple, est : $(U_{ij,kf}$ ou $V_{ij,kf})A_jA_f$, avec $i < j$, $k < f$ et position quelconque de l'ensemble (k,f) par rapport à (i,j) .

- Si $E(A_j)-E(A_i) > E(A_f)-E(A_k)$: le transfert se produit avec émission de phonons.
- Si $E(A_j)-E(A_i) < E(A_f)-E(A_k)$: le transfert se produit avec absorption de phonons.
- Si $E(A_j)-E(A_i) = E(A_f)-E(A_k)$: par exemple dans le cas $i \equiv k$ et $j \equiv f$, le transfert est résonant.

Dans la suite on notera $U_{ij,kf}$ le transfert avec émission de phonons, sous-entendant $(E(A_j)-E(A_i)) > (E(A_f)-E(A_k))$ et on notera $V_{ij,kf}$ le transfert avec absorption de phonons, sous-entendant $E(A_j)-E(A_i) < E(A_f)-E(A_k)$. Les échanges par transferts non radiatifs seront représentés, dans le modèle étudié ici, par les lois suivantes :

$$U_{ij,kf} = U_0 \exp(-\beta\Delta E)$$

$$V_{ij,kf} = U_0 \exp(-\gamma\Delta E)$$

où
$$\Delta E = |(E(A_j)-E(A_i)) - (E(A_f)-E(A_k))|$$

Les paramètres β , γ sont caractéristiques de la matrice et indépendants de l'ion et, par conséquent, des couples de niveaux d'énergie considérés. Le paramètre U_0 est indépendant des couples de niveaux d'énergie considérés. La signification de ces paramètres sera examinée en II.2.5. Si $\Delta E = 0$, $U_{ij,kf} = V_{ij,kf} = U_0$.

Un processus de ce type conduit pour l'équation aux populations de chacun des niveaux i,j,k,f à un terme de peuplement et à un terme de dépeuplement :

$$\frac{dA_i}{dt} = U_{ij,kf} A_j A_k - V_{ij,kf} A_i A_f$$

$$\frac{dA_j}{dt} = -U_{ij,kf} A_j A_k + V_{ij,kf} A_i A_f$$

$$\frac{dA_f}{dt} = -U_{ij,kf} A_j A_k + V_{ij,kf} A_i A_f$$

$$\frac{dA_k}{dt} = U_{ij,kf} A_j A_k - V_{ij,kf} A_i A_f$$

II.2.2.2. Ions de type différent : S et A : L'analyse donnée pour les ions de même type se généralise au cas des ions de type différent : en première approximation on admettra que les coefficients U_0 , β , γ , ne dépendent que de la matrice, les ions n'intervenant que par leur distribution des niveaux d'énergie.

II.2.3. Interaction ion-matrice.

D'une manière générale, les taux de dépeuplement et les taux de peuplement du niveau A_j par des interactions ion-matrice, s'écrivent ⁽²³⁾ :

$$\begin{aligned} \frac{dA_j}{dt} = & - A_j W_{n_0} \sum_i \exp \left\{ - \alpha (E(A_j) - E(A_i)) \right\} \\ & + W_{n_0} \sum_k \exp \left\{ - \alpha (E(A_k) - E(A_j)) \right\} \end{aligned} \quad i < j < k$$

W_{n_0} et α étant des paramètres caractéristiques de la matrice. L'interprétation théorique de α sera donnée en II.2.5.

La probabilité de transition non radiative entre les niveaux i et j , par interactions ion-matrice est donc définie par :

$$W_{nr_{j,i}} = W_{n_0} \exp - \alpha (E(A_j) - E(A_i)) \quad i < j$$

Si un seul type d'ion est présent dans la matrice, l'expérience ^(24,25) montre en effet que l'inverse de la durée de vie d'un niveau, W_j , devient indépendant de la concentration de l'ion, au-dessous d'une concentration critique. W_j prend alors la valeur W_{oj} .

Cette concentration critique indique la limite à partir de laquelle l'interaction entre ions devient notable. Au-dessous de cette concentration, l'expérience montre que $(W_{oj} - W_r(j))$ est d'autant plus important que l'énergie $E(A_{j-1})$ est proche de $E(A_j)$ ⁽¹⁹⁾, la loi étant du type :

$$W_{jo} - W_r(j) = W_{n_o} \exp(-\alpha \Delta E)$$

plus précisément, à $\Delta E = E(A_j) - E(A_{j-1})$, la composante non radiative $W_{nr}(j)$, de la durée de vie W_j est donc définie par la relation :

$$W_{nr_j} = W_{n_o} \sum_{i < j} \exp(-\alpha \Delta E(j,i))$$

et, compte tenu des ordres de grandeur, estimés par l'écart entre niveaux d'énergie, le terme $i = j-1$ apporte le plus souvent la contribution essentielle.

Il serait logique d'envisager un processus de peuplement du niveau $j+1$, avec absorption de phonons à partir du niveau j

$$W_{nr(j+1,j)} = W_{n_o} \exp(-\delta \Delta E(j+1,j))$$

$$\frac{dA_{j+1}}{dt} = W_{nr(j+1,j)} A_j$$

On verra en II.2.5 les raisons qui conduisent à négliger ce type de phénomène.

D'une manière générale les probabilités de transition ne faisant intervenir que l'ion A sont notées par la lettre W, accompagnée d'indications complémentaires : lettres et indices inférieurs. Les lettres r ou nr accolées à la lettre W, rappellent la nature de la transition pour un ion A sans interaction avec ses voisins : la lettre r se rapporte aux transitions radiatives, les lettres nr se rapportent aux transitions non radiatives par phonons. Le symbole W_{n_o} est un des paramètres caractéristiques de ces transitions par phonons et de la matrice, indépendants du couple de niveaux concernés.

L'absence de lettre accolée à W signifie que la probabilité considérée est la somme des probabilités relatives aux types de transition. Des indices inférieurs rappellent éventuellement le couple de niveaux concernés par la transition. La sommation des probabilités à deux indices par rapport à un indice couvrant l'ensemble des niveaux inférieurs à l'autre indice donne la probabilité de désexcitation d'un niveau ; et cette probabilité ne porte bien sûr que l'indice de ce niveau ; par exemple :

$$W_{r_j} = \sum_{i < j} W_{r_{j,i}}$$

La probabilité de désexcitation d'un niveau, W_j , dépend de la concentration chimique A_0 . La littérature signale souvent la valeur de W_j pour de faibles concentrations, où W_j ne dépend plus de A_0 et où l'ion A peut-être considéré comme n'ayant pas d'interaction avec ses voisins ; cette valeur de W_j est notée W_{j_0} .

L'ion sensibilisateur considéré ici étant l'ion Yb^{3+} , qui n'a qu'un seul niveau d'excitation, on notera la probabilité de désexcitation de ce niveau $W(S_2)$ ou W_S , aucune confusion n'étant à craindre ; à concentration faible en Yb^{3+} : $W_S = W_{S_0}$.

II.2.4. Traitement pratique des interactions A-A, S-S, A-(matrice), S-(matrice).

Il semble que Mita ⁽²⁶⁾ ait introduit explicitement dans le système d'équations traduisant l'APTE, les lois d'interaction A-A, S-S, A-(matrice), S-(matrice), telles qu'elles ont été données en II.2.2 et II.2.3. Il a négligé ainsi les autres phénomènes contribuant à l'autoextinction, comme par exemple la migration d'énergie sur des pièges non radiatifs ; or,

l'autoextinction a fait l'objet de quelques études expérimentales. Nous avons donc jugé préférable de tenir compte de l'influence de la concentration sur les paramètres spectroscopiques dans une matrice contenant, soit uniquement le sensibilisateur, soit uniquement l'activateur, en reportant des lois expérimentales dans les équations. Ces résultats expérimentaux ont été précisés pour la plupart dans la littérature, et ils ont été complétés par des mesures faites au cours de cette étude : ils se rapportent essentiellement à la matrice YF_3 .

En ce qui concerne le sensibilisateur, la loi expérimentale $W(S_2)$ est écrite sous la forme :

$$W(S_2) = W_{S_0} \left(1 + (S_1/S_{1c})^m \right)$$

(S_2) étant le niveau $Yb^{3+}, ^2F_{5/2}$, S_1 la concentration en ions Yb^{3+} , S_{1c} la concentration correspondant à une durée de vie réduite de moitié par rapport à la durée de vie à faible concentration, m : exposant déterminé pour représenter au mieux les résultats expérimentaux.

D'une manière analogue pour les niveaux (A_j) se prêtant à cette étude expérimentale, on a mesuré ou on a relevé dans la littérature les durées de vie en fonction de la concentration. Les résultats sont exprimés sous une forme donnant les probabilités de désexcitation :

$$W_j = W_{j_0} \left(1 + (A_1/A_{1c})^n \right)$$

où A_1 est la concentration en activateur, A_{1c} est la concentration correspondant à une durée de vie réduite de moitié par rapport à la durée de vie à faible concentration, $1/W_{j_0}$, n est un exposant déterminé pour représenter au mieux les résultats expérimentaux. En reprenant les notions introduites en II.2.3, la probabilité W_{j_0} est :

$$W_{j_0} = W_{r_j} + W_{nr_j}$$

La forme ainsi donnée à W_j met en évidence l'additivité des probabilités des différents processus de désexcitation. La probabilité des processus d'interaction A-A et S-S est mise sous la forme d'une loi en puissance

des concentrations A_1 et S_1 ; cette loi en puissance est simple et c'est à ce type de loi que conduirait le traitement séparé des systèmes A et S par les équations aux populations. On verra en III.2 comment les coefficients numériques $W_{j0}/(A_{1c})^n$ et n , propres à la matrice YF_3 , sont utilisés pour écrire la loi de probabilité régissant les interactions A-A et S-S dans une matrice quelconque.

Si des niveaux A_j sont peu fluorescents, quelle que soit la concentration, l'étude expérimentale de W_j devient difficile car le signal est faible; en outre la durée de vie à mesurer est bien souvent très brève. Généralement l'écart d'énergie entre ces niveaux et les niveaux immédiatement inférieurs est faible : la probabilité de transition non radiative vers ces niveaux inférieurs est donc prépondérante. La probabilité W_j est alors estimée de la manière suivante :

$$W_j \approx W_{j0} = W_{nrj} + W_{rj}$$

où
$$W_{nrj} = \sum_{i < j} W_{n0} \exp \{-\alpha(E(A_j) - E(A_i))\}$$

$$W_{rj} = \sum_{i < j} W_{rj,i}$$
 résulte d'une étude de forces d'oscillateur.

On a vu en II.2.3 l'approximation fréquemment justifiée :

$$W_{nrj} \approx W_{n0} \exp \{-\alpha(E(A_j) - E(A_{j-1}))\}$$

II.2.5. Interprétation théorique des coefficients α , β , γ (18,27)

Les coefficients α , β , γ ne sont pas indépendants. Miyakawa et Dexter (18) en ont donné une interprétation théorique. Auzel (27) fait jouer un rôle essentiel à l'énergie maximale des phonons de la matrice $\hbar\omega_m$; cette énergie est caractéristique de la matrice. Dans les processus évoqués plus haut, l'écart d'énergie entre l'état final et l'état initial de l'ion ou du système d'ions, est comblé par la participation des phonons ;

et les probabilités de passage de l'état initial à l'état final seront d'autant plus élevées que le nombre de phonons nécessaire pour combler l'écart d'énergie sera faible. Par conséquent les phonons d'énergie maximale jouent un rôle privilégié.

Auzel ⁽²⁷⁾, dans une étude d'excitation multiphonons, montre que le coefficient α_A , dans l'ion A, a l'expression :

$$\alpha_A = \frac{1}{\hbar\omega_m} \left\{ \text{Log} \left(\frac{\Delta\bar{E}}{\hbar\omega_m} \frac{1}{g_A} \right) \left(1 - \frac{2}{\Delta\bar{E}/\hbar\omega_m} \right) - \text{Log} (n+1) - 1 \right\}$$

où $\Delta\bar{E}$ est un écart moyen d'énergie entre l'état initial et l'état final ; $\Delta\bar{E}/\hbar\omega_m$ est donc un nombre moyen de phonons participant au processus. g_A est le nombre moyen de phonons couplés à l'ion A ; il dépend peu de la nature de l'ion trivalent de terre rare ; n est donné par la statistique de répartition des phonons : $n = 1/(\exp(\hbar\omega_m/kT) - 1)$; le terme en $\text{Log} (n+1)$ signifie qu'il y a émission, et non absorption de phonons ; l'absorption de phonons ferait, en effet, intervenir un terme en $\text{Log} (n)$.

Un coefficient δ_A , symétrique du coefficient α_A , pourrait interpréter les processus à absorption de phonons, au sein d'un ion. L'expression de δ_A se déduirait simplement de celle de α_A , car :

$$\text{Log} (n+1) = \frac{\hbar\omega_m}{kT} + \text{Log} (n)$$

et par suite
$$\delta_A = \alpha_A + \frac{1}{kT}$$

On verra ci-dessous les raisons qui conduisent à négliger ces phénomènes.

Dans les processus à deux ions, soit deux ions de même nature, soit un couple sensibilisateur-activé, les phonons couplés à chacun des ions pouvant participer aux transferts. Par conséquent, l'expression de $\beta_{S,A}$ se déduit de celle de α_S ou A en remplaçant $\text{Log} \left((\Delta\bar{E}/\hbar\omega_m)(1/g_S \text{ ou } A) \right)$, par :

$$\text{Log} \left(\frac{\Delta\bar{E}}{\hbar\omega_m} \frac{1}{(g_S + g_A)} \right) = \text{Log} \left(\left(\frac{\Delta\bar{E}}{\hbar\omega_m} \frac{1}{g_S} \right) \left(\frac{1}{1 + g_A/g_S} \right) \right)$$

Par suite :

$$\beta_{S,A} = \alpha_S - \frac{1}{\hbar\omega_m} \text{Log} \left(1 + \frac{g_A}{g_S} \right)$$

Pratiquement on prendra $g_A = g_S = g$; les coefficients α , β , γ ne dépendront donc plus de la nature de l'ion et seront caractéristiques de la matrice - l'indice rappelant la nature de l'ion sera abandonné. Suivant l'argument développé plus haut, pour δ , l'expression de γ se déduit de celle de β par la relation :

$$\gamma = \beta + \frac{1}{kT}$$

Les processus en $\exp(-\delta\Delta E)$ sont négligés car δ , à température ambiante, est nettement plus élevé que les autres coefficients, et les écarts ΔE au sein d'un ion sont souvent plus élevés que les écarts relatifs aux couples.

L'expression de α fait intervenir un écart moyen $\Delta\bar{E}$ par l'intermédiaire du nombre moyen de phonons participants $\Delta\bar{E}/\hbar\omega_m$. Auzel ⁽²⁷⁾ donne les couples de valeurs ($\Delta\bar{E} = 2000 \text{ cm}^{-1}$; $g = S_0 = 4.10^{-2}$) et ($\Delta\bar{E} = 1674 \text{ cm}^{-1}$; $g = S_0 = 0,032$). Il signale également une loi empirique : $\alpha(10^{-3} \text{ cm}) = 5.10^{-2} \exp(-6,58.10^{-3} \hbar\omega_m(\text{cm}^{-1}))$. Ces lois représentent fort bien la variation de α en fonction de $\hbar\omega_m$ ($\hbar\omega_m$ compris entre 100 et 600 cm^{-1}) ; les courbes passent très sensiblement par les points expérimentaux signalés dans la littérature ⁽²⁷⁾ pour LaBr_3 , LaCl_3 , SrF_2 , Y_2O_3 (Fig. 7).

II.3. FORME GENERALE DES EQUATIONS AUX POPULATIONS. GRANDEURS INTRODUITES.

II.3.1. Introduction, premières hypothèses.

On suppose que le rayonnement infrarouge incident n'agit que sur les ions Yb^{3+} . Cette restriction pourrait être discutée principalement pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ où les transferts peuvent être résonants ; certains auteurs ⁽⁸⁾ ont discuté l'absorption de l'infrarouge, suggérant que le niveau ${}^4F_{7/2}$ (à environ 20.000 cm^{-1}) serait directement excité par un photon opérant sur Er^{3+} , ${}^4I_{11/2}$. Ils ont conclu, en s'appuyant sur les lois expérimentales de la conversion en fonction de la concentration des ions sensibilisateurs, que le mécanisme essentiel de l'excitation de Er^{3+} , dans les matrices fluorées, était bien un double

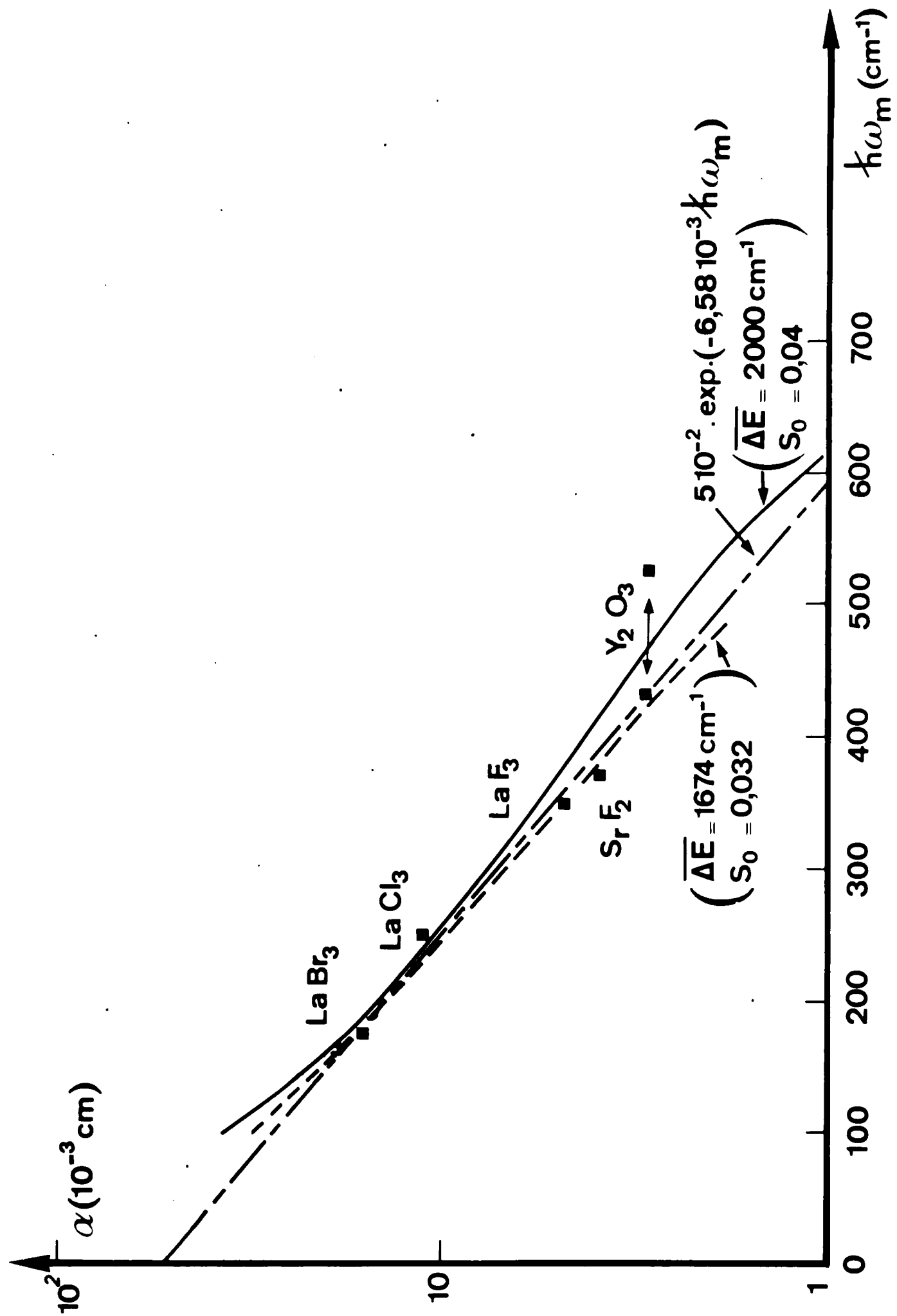


Fig. 7

transfert à partir de Yb^{3+} . On a indiqué en I.5.1. les raisons qualitatives avancées pour expliquer le rôle de Yb^{3+} . Le calcul des populations des niveaux permettrait éventuellement d'estimer quantitativement le gain apporté par la présence de Yb^{3+} dans la conversion infrarouge-visible du couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$. La restriction indiquée ci-dessus a été adoptée, car cette étude est centrée sur les paramètres directement liés aux efficacités élevées de conversion. On supposera également que la population des niveaux fondamentaux A_1 et S_1 ne s'écarte pas sensiblement de la concentration des ions introduits au cours de la préparation. Il sera sous-entendu dans la suite que l'ion sensibilisateur est l'ion Yb^{3+} , qui possède deux niveaux : le niveau de base $^2F_{7/2}$ est noté (S_1), et le niveau $^2F_{5/2}$ noté (S_2). L'énergie du niveau $^2F_{5/2}$, $E(S_2)$ sera notée $E(S)$ puisque ce niveau d'excitation est unique, et les coefficients U et V ne porteront que les indices rappelant les niveaux concernés de l'activé.

II.3.2. Equation aux populations du niveau (A_i) .

Les processus intervenant dans la population A_i sont d'une part les processus propres au système A et, d'autre part, les processus faisant intervenir le sensibilisateur S . Le terme de l'équation, traduisant l'influence des premiers, noté (0) , s'écrit :

$$\frac{dA_i}{dt} = \sum_{j < i} W_{ji} A_j - W_i A_i \quad (0)$$

où W_{ji} traduit la cascade provenant des niveaux j supérieurs à i ;
 $W_{ji} = W_{rji} + W_{nrji}$ résulte de l'étude des forces d'oscillateur, W_{nrji} est estimé par la loi de désexcitation par phonons. Faute d'étude propre du système activé , on négligera tous les phénomènes de peuplement de (A_i) par transfert à l'intérieur du système A .

Tous les mécanismes de dépeuplement internes à A seront représentés par la probabilité de désexcitation W_i qui est l'inverse de la durée de vie du niveau : on a déjà indiqué que les résultats expérimentaux seraient traduits par une loi en puissance de la concentration A_1 .

Les processus relatifs aux échanges sensibilisateur-activateur se classent en deux catégories :

- La première fait intervenir les niveaux k inférieurs à i . Parmi ces niveaux A_k , les niveaux $A_{k'}$ sont tels que $E(A_i) - E(A_{k'}) \leq E(S)$; les niveaux $A_{k''}$ sont tels que $E(A_i) - E(A_{k''}) \geq E(S)$. Pratiquement il est commode de porter une jauge représentant $E(S)$ de part et d'autre du niveau A_i sur l'échelle des énergies des niveaux. Le terme de l'équation aux populations de cette première catégorie, noté (1), est alors :

$$\frac{dA_i}{dt} = \sum_{k'} (U_{k'i} S_2 A_{k'} - V_{k'i} S_1 A_i) + \sum_{k''} (V_{k''i} S_2 A_{k''} - U_{k''i} S_1 A_i) \quad (1)$$

(1') (1'')

- La deuxième catégorie fait par conséquent intervenir les niveaux j supérieurs à i . Pour les niveaux j' : $E(A_{j'}) - E(A_i) \leq E(S)$. Pour les niveaux j'' : $E(A_{j''}) - E(A_i) \geq E(S)$. Le terme correspondant de l'équation aux populations, noté (2), est :

$$\frac{dA_i}{dt} = \sum_{j'} (V_{ij'} S_1 A_{j'} - U_{ij'} S_2 A_i) + \sum_{j''} (U_{ij''} S_1 A_{j''} - V_{ij''} S_2 A_i) \quad (2)$$

(2') (2'')

L'équation aux populations du niveau A_i sera donc globalement :

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{dA_i}{dt} + \frac{dA_i}{dt} + \frac{dA_i}{dt} \quad (0) \quad (1) \quad (2)$$

II.3.3. Equation aux populations S_2 .

L'équation aux populations S_2 comporte d'une part les termes de pompe et des processus propres au système S , et d'autre part les termes symétriques des termes figurant dans les équations dA_i/dt . Cette équation s'écrit globalement :

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_2}{dt}$$

(0) (1') (1'')

Le terme (0), qui est le terme de pompe et des processus propres au système S, s'écrit :

$$\frac{dS_2}{dt} = \sigma_s \phi_n S_1 - W_s S_2$$

(0)

W_s est un coefficient parfois complexe qui devrait tenir compte pour des concentrations S_1 élevées, de l'extinction par concentration des ions Yb^{3+} et éventuellement du piègeage de la radiation ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$.

Le terme (1') se rapporte aux couples $(A_{i'}, A_{j'})$ tels que $E(A_{j'}) - E(A_{i'}) < E(S)$:

$$\frac{dS_2}{dt} = - \sum_{i', j'} (U_{i', j'} S_2 A_{i'} - V_{i', j'} S_1 A_{j'})$$

(1')

Le terme (1'') se rapporte aux couples $(A_{i''}, A_{j''})$ tels que $E(A_{j''}) - E(A_{i''}) > E(S)$:

$$\frac{dS_2}{dt} = - \sum_{i'', j''} (V_{i'', j''} S_2 A_{i''} - U_{i'', j''} S_1 A_{j''})$$

(1'')

Les termes (1') dans l'équation en S_2 correspondent aux termes de (1') et (2') des équations en A_i . Les termes (1'') de l'équation en S_2 correspondent aux termes de (1'') et (2'') des équations en A_i .

II.3.4. Notion de population réduite.

Les calculs sont grandement simplifiés lorsque chacune des équations aux populations ne comporte que des termes proportionnels à une même puissance entière simple (1,2,3,...,n) du flux de photons incident :

les termes proportionnels à ϕ_N traduisent la fluorescence à un photon, les termes proportionnels à ϕ_N^2 traduisent la fluorescence à deux photons, les termes proportionnels à ϕ_N^n traduisent la fluorescence à n photons. On signalera dans l'écriture des équations les endroits précis où portent les approximations ainsi faites, et on tentera de définir a posteriori les limites supérieures de ϕ_0 , à l'intérieur desquelles le traitement est justifié. La pratique des calculs montre alors l'intérêt de définir des populations "réduites" x_i , qui auront une équation aux dimensions, fonction de l'ordre de l'addition des photons.

- La population "réduite" de (S_2) : $x_1 = S_2/S_1 \sigma_s \phi_N$, équation aux dimensions : T .

- Les populations "réduites" des niveaux (A_i) de l'activateur peuplés par des processus à un photon : $x_i = A_i/S_1 \sigma_s \phi_N$, équations aux dimensions : T .

- Les populations "réduites" des niveaux (A_i) de l'activateur peuplés par des processus à n photons : $x_i = A_i/S_1 (\sigma_s \phi_N)^n$, équations aux dimensions : T^n .

Le calcul des $x_i = A_i/S_1 \sigma_s \phi_N$ est indépendant des processus d'addition : c'est un calcul de populations de niveaux dans un phénomène de fluorescence classique : l'étude relative aux couples (Yb^{3+}, Er^{3+}), (Yb^{3+}, Ho^{3+}), (Yb^{3+}, Tm^{3+}) se ramène à l'étude d'un sensibilisateur à deux niveaux S_1 et S_2 , et d'un activateur à trois niveaux (A_1), (A_2), (A_3) avec $E(A_3) - E(A_1) \leq E(S)$.

Le calcul des $x_i = A_i/S_1 (\sigma_s \phi_N)^n$ s'appuie sur des résultats relatifs à $A_j/S_1 (\sigma_s \phi_N)^{n-1}$, ..., $A_k/S_1 (\sigma_s \phi_N)^1$, mais il est indépendant des populations réduites engageant un nombre de photons additionnés supérieur à n .

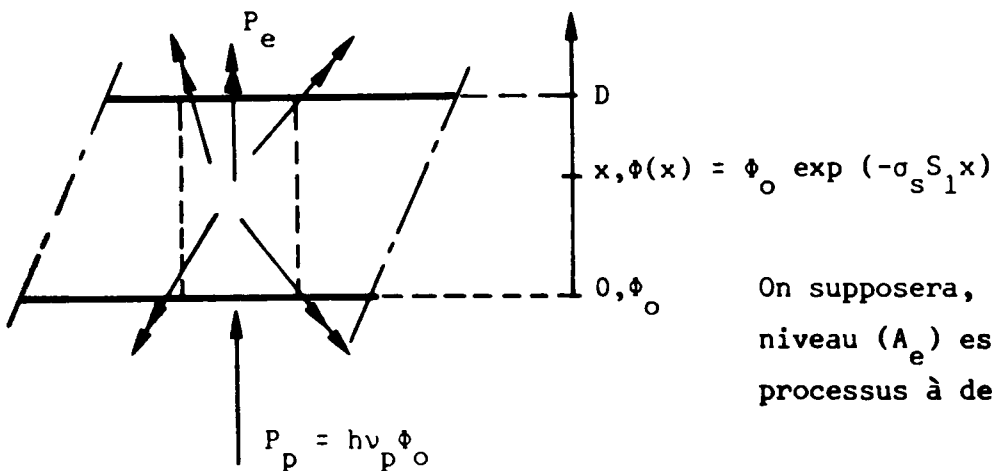
Par conséquent le système d'équations traduisant une APTE à n photons, comprend n sous-systèmes indépendants : un sous-système du premier degré en $(\sigma_s \phi_N)$,, un sous-système de degré n en $(\sigma_s \phi_N)$.

II.3.5. Efficacité de conversion et populations réduites x_i .

Les détails des appareillages permettant de mesurer l'efficacité de conversion seront fournis au chapitre III. On donne ci-dessous les relations entre les grandeurs considérées dans ce calcul, c'est-à-dire les populations réduites x_i , et les paramètres expérimentaux.

Suivant la variation de la puissance lumineuse produite le long de l'axe de pénétration du flux de photons incident ϕ_0 , il peut être intéressant de définir un coefficient de conversion d'une APTE en couche "épaisse" μ_n ⁽²⁶⁾ , une couche "épaisse" étant une couche où toute la puissance lumineuse visible extractible est produite, et dans laquelle par conséquent le niveau de production décroît avec la pénétration du flux ; nous avons plutôt considéré un coefficient de conversion, en couche "mince" η_{Nn} ⁽²⁸⁾ , une couche "mince" étant une couche où le niveau de production de la lumière visible est sensiblement homogène.

II.3.5.1. Efficacité de conversion μ_2 , en couche "épaisse" dans une APTE. Une puissance lumineuse P_e est produite à partir d'un niveau (A_e), dans une couche d'épaisseur D , soumise à une puissance incidente de pompe P_p .



On supposera, par exemple, que le niveau (A_e) est peuplé par des processus à deux photons : $n = 2$.

L'efficacité de conversion μ_2 en couche épaisse est par définition ⁽²⁶⁾ :

$$\mu_2 = \frac{P_e / \text{aire}}{(P_p / \text{aire})^2}$$

d'équation aux dimensions $M^{-1}T^3$, unité pratique : $cm^2 \text{ mW}^{-1}$. La puissance de pompe incidente, par unité de surface est :

$$P_p/\text{aire} = h \nu_p \phi_o$$

où h est la constante de Planck

ν_p est la fréquence des photons incidents

ϕ_o est le flux de photons incidents.

La puissance lumineuse produite par unité d'aire et pour une couche élémentaire comprise entre les plans x et $x+dx$ est :

$$\delta P_e/\text{aire} = h \nu_e A_e W_r_e dx$$

où A_e est la population du niveau (A_e) dans la couche élémentaire

ν_e est la fréquence du rayonnement produit

W_r_e est la probabilité de désexcitation radiative de (A_e) à la fréquence ν_e .

La population réduite x_e , dans un processus à deux photons est, d'après II.3.4 :

$$x_e = \frac{A_e}{S_1 (\sigma_s \phi(x))^2}$$

où $\phi(x) = \phi_o \exp(-\sigma_s S_1 x)$ est le flux de pompe au niveau x .

L'efficacité de conversion est :

$$\mu_2 = x_e \frac{h \nu_e W_r_e \phi_o^2 \sigma_s}{2 (h \nu_p \phi_o)^2} 2 \sigma_s S_1 \int_0^D \exp(-2 \sigma_s S_1 x) dx$$

L'épaisseur D d'une couche "épaisse" est définie par la relation :

$$\exp(-2 \sigma_s S_1 D) \ll 1$$

Dans ces conditions, l'efficacité μ_2 s'écrit :

$$\mu_2 = x_e \frac{h \nu_e W r_e \sigma_s}{2 (h \nu_p)^2}$$

soit : $\mu_2 = \theta_2 x_e$ avec $\theta_2 = \frac{h \nu_e W r_e \sigma_s}{2 (h \nu_p)^2}$.

θ_2 ne fait pas intervenir de paramètres dépendant de la concentration :

- le paramètre $W r_e$ résulte d'une étude préalable des forces d'oscillateur de l'activateur A ,

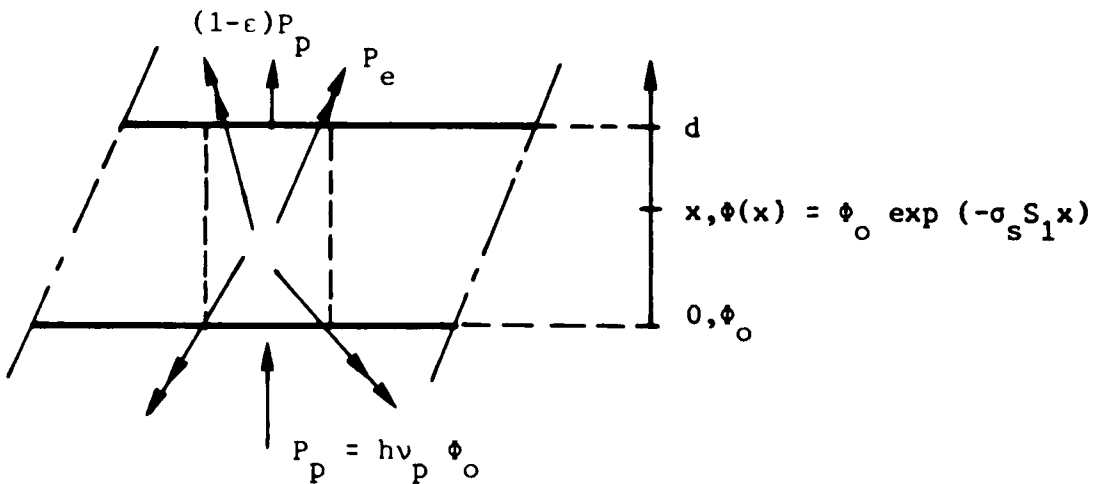
- le rapport $h \nu_e / 2 (h \nu_p)^2$ ne dépend que de l'énergie des photons mis en jeu.

L'ion sensibilisateur S intervient, non seulement par sa concentration et sa probabilité de désexcitation W_s dans x_e , mais aussi par sa section efficace maximale σ_s dans θ .

Si une série d'échantillons "épais" est soumise à la même puissance de pompe P_p , la mesure de la puissance émise P_e fournira l'efficacité de conversion μ_2 en valeur relative. Si le détecteur de lumière émise est disposé du côté où la pompe émerge , l'extraction de P_e ou d'une fraction connue de P_e pose un problème pratique. En effet, les photons $h \nu_e$ émis dans les couches $x < D$ peuvent être absorbés dans la fraction de couche d'épaisseur $(D-x)$ avec une section efficace σ_A ; dans le cas courant où $h \nu_e$ correspond à une retombée de (A_e) sur le niveau fondamental (A_1) de A , le coefficient d'absorption du rayonnement visible est $\sigma_A A_1$. Si le détecteur est disposé du côté de la face d'entrée de la pompe, la difficulté est réduite et on admettra que l'appareillage de mesure d'efficacité en valeur relative qui sera décrit en III.2.1, fournit une grandeur proportionnelle à μ_2 .

Pour des raisons d'ordre pratique, nous avons été conduits à considérer plutôt une couche "mince" pour la mesure de l'efficacité de conversion en valeur absolue ; l'appareillage de mesure sera décrit en III.2.2. On verra ci-dessous comment sont reliés les deux coefficients de conversion, coefficient de conversion en couche épaisse μ_2 et coefficient de conversion en couche mince.

II.3.5.2. Efficacité de conversion η_{N2} en couche "mince" dans un processus à deux photons. Reprenant le schéma donné en II.3.5.1., avec une couche "mince" d'épaisseur d , supposons que la puissance de pompe absorbée par la couche soit ϵP_p ; ϵ est tel que $\epsilon \ll 1$ d'après la définition de d , qui sera donnée ci-après .



Le coefficient de conversion en couche mince, η_{N2} est par définition ⁽²⁸⁾ :

$$\eta_{N2} = \frac{P_e / \text{aire}}{P_p / \text{aire} (\epsilon P_p / \text{aire})}$$

η_{N2} s'exprime, d'après la référence citée, en $\text{cm}^2 \text{mW}^{-1}$. $\text{Dim}(\eta_{N2}) = \text{M}^{-1} \text{T}^3$: l'équation aux dimensions de η_{N2} est identique à celle de μ_2 .

La puissance produite par unité d'aire par une couche élémentaire comprise entre x et $x+dx$, est :

$$\delta P_e / \text{aire} = h \nu_e W r_e A_e dx = h \nu_e W r_e x_e \sigma_s \phi^2(x) \sigma_s S_1 dx$$

où les notations précédentes ont été reprises.

La puissance produite par unité d'aire, par une couche d'épaisseur d est :

$$P_e / \text{aire} = \frac{h\nu_e}{2} W r_e x_e \sigma_s \phi_0^2 \int_0^{2\sigma_s S_1 d} \exp(-2\sigma_s S_1 x) d(2\sigma_s S_1 x)$$

L'épaisseur d d'une couche "mince" est définie par :

$$\int_0^{2\sigma_s S_1 d} \exp(-2\sigma_s S_2 x) d(2\sigma_s S_1 x) \approx 2\sigma_s S_1 d \ll 1$$

Dans ces conditions la puissance produite par la couche "mince" d'épaisseur d est :

$$P_e / \text{aire} = \frac{h\nu_e}{2} W r_e x_e \sigma_s \phi_0^2 2 \sigma_s S_1 d$$

La puissance infrarouge absorbée est :

$$\epsilon \frac{P}{\text{aire}} = h\nu_p (\phi_0 - \phi(d)) = h\nu_p \phi_0 (1 - \exp(-\sigma_s S_1 d))$$

D'après la définition de d : $(1 - \exp(-\sigma_s S_1 d)) \approx \sigma_s S_1 d \ll 1$.

Le coefficient η_{N2} s'écrit dans ces conditions :

$$\eta_{N2} = 2 \frac{h\nu_e}{2(h\nu_p)^2} W r_e \sigma_s x_e$$

La relation liant η_{N2} et μ_2 est : $\eta_{N2} = 2 \mu_2$. η_{N2} est lié à x_e par la relation :

$$\eta_{N2} = 2\theta_2 x_e$$

η_{N2} se prête à des mesures, délicates du point de vue expérimental, car la différence entre la puissance incidente et la puissance émergente de pompe doit être faible. Mais il n'y a pas de difficulté de principe, car même le rayonnement, produit près de la face d'entrée est très peu absorbé, en effet $(\sigma_s S_1 d) \gg (\sigma_A A_1 d)$ dans les cas pratiques envisagés ; d'après I.5, on a : $S_1 > A_1$ et $\sigma_s > \sigma_A$.

II.3.5.3. Cas des additions à 3, 4, ..., n photons par transfert d'énergie. Le coefficient de conversion en couche "épaisse" est défini ainsi :

$$\mu_n = \frac{P_e/\text{aire}}{(P_p/\text{aire})^n}$$

Unité pratique : $\text{cm}^{2(n-1)} \text{mW}^{-(n-1)}$. $\text{Dim}(\mu_n) = \text{M}^{-(n-1)} \text{T}^{3(n-1)}$. L'épaisseur D de la couche "épaisse" est telle que :

$$\exp(-n\sigma_s S_1 D) \ll 1$$

Des développements analogues à ceux qui ont été faits donneraient :

$$\mu_n = h \nu_e W r_e \frac{\sigma_s^{n-1}}{n(h\nu_p)^n} x_e$$

c'est-à-dire :

$$\theta_n = h \nu_e W r_e \frac{\sigma_s^{n-1}}{n(h\nu_p)^n} \quad \text{avec} \quad \text{Dim}(\theta_n) = \text{M}^{-(n-1)} \text{T}^{2n-3} .$$

La relation liant le coefficient de conversion en couche "mince" η_{Nn} au coefficient de conversion en couche "épaisse" devient :

$$\eta_{Nn} = n \mu_n$$

et par suite η_{Nn} est lié à x_e par la relation :

$$\eta_{Nn} = n \theta_n x_e$$

L'épaisseur d d'une couche "mince" est telle que :

$$n \sigma_s S_1 d \ll 1$$

La distinction entre coefficient de conversion en couche "épaisse" et coefficient de conversion en couche "mince" n'a d'intérêt que pour $n > 1$. En effet, en fluorescence à un photon, les deux coefficients sont identiques et sans dimension. La distinction entre les coefficients η_{Nn} et μ_n pour n photons, vient physiquement de ce que la puissance absorbée

dans une couche d'épaisseur x varie en $(1 - \exp(-\sigma_s S_1 x))$, et que la puissance lumineuse produite varie en $(1 - \exp(-n\sigma_s S_1 x))$.

II.3.5.4. Discussion des coefficients de conversion en fonction du nombre n de photons additionnés. Les épaisseurs D et d ont été définies par rapport au phénomène d'émission et non par rapport au phénomène d'absorption. Par ailleurs ces définitions impliquent pratiquement des approximations qu'il convient de chiffrer, afin de savoir à quelle catégorie appartient la couche soumise effectivement à la mesure.

L'épaisseur D de la couche épaisse dans un processus à n photons, est telle que l'intégrale définie, du type de celle qui figure dans l'expression de P_e en II.3.5.1. soit égale à 1. Cette intégrale est :

$$\int_0^{n\sigma_s S_1 D} \exp(-\sigma_s S_1 x) d(n\sigma_s S_1 x) = 1 - \exp(-n\sigma_s S_1 D)$$

La condition $\exp(-n\sigma_s S_1 D) = 0$ ne peut pratiquement être remplie qu'approximativement, par exemple à 10%. Dans ces conditions, l'épaisseur $D_{0,9}$ d'une couche "épaisse à 90%" est définie par la relation :

$$\exp(-n\sigma_s S_1 D_{0,9}) = 0,1$$

soit encore :
$$D_{0,9} = (\text{Log } 10) / n\sigma_s S_1$$

La fraction d'intensité de la couche émergeant de la couche d'épaisseur $D_{0,9}$ est alors :

$$\frac{\phi(D)}{\phi_0} = \exp\left(-\frac{\text{Log } 10}{n}\right)$$

c'est-à-dire que : $\phi(D_{0,9})/\phi_0 = 0,1$ pour $n = 1$; $\phi(D_{0,9})/\phi_0 = 0,3$ pour $n = 2$; $\phi(D_{0,9})/\phi_0 = 0,46$ pour $n = 3$.

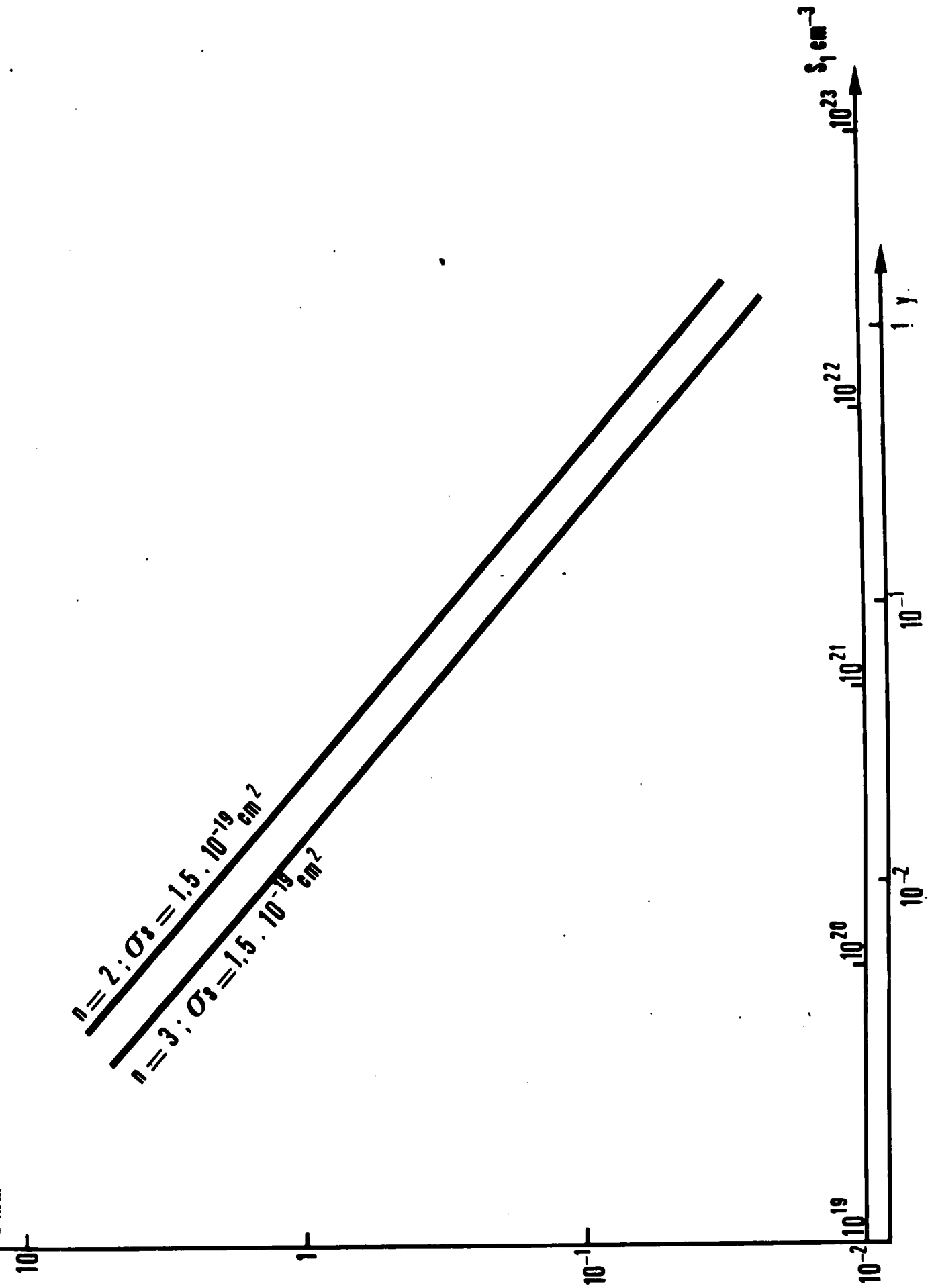


Fig. 8 Epaisseur $D(S_1 \text{ cm}^{-3}, n)$ d'une couche "épaisse à 90%" de fluorure $Y_1(x+y)Er_yF_3$, où $S_1 \text{ cm}^{-3}$ est le nombre d'ions Yb^{3+} par cm^3 et n est le nombre de photons additionnés par transfert

Dans une couche d'épaisseur supérieure à $D_{0,9}$, la fraction de couche placée au-delà de $D_{0,9}$ absorberait de l'infrarouge ($n = 2,3$) mais sa contribution à la production d'émission visible serait négligeable.

Par exemple, avec les valeurs numériques : $n = 3$; $\sigma_s = 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$; $S_1 = 4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^3$; l'épaisseur $D_{0,9}$ vaut environ 200μ . Dans une couche d'épaisseur 200μ , 90% de la lumière visible seraient produits et 46% de la pompe seraient absorbés ; et il faudrait une épaisseur de $nD_{0,9}$, soit 600μ , pour absorber 90% de la pompe.

En généralisant les notions données en II.3.5.2. au processus à n photons, l'épaisseur d d'une couche mince est telle que l'intégrale définie :

$$\int_0^{2\sigma_s S_1 d} \exp(-n\sigma_s S_1 x) d(n\sigma_s S_1 x) = 1 - \exp(-n\sigma_s S_1 d)$$

soit peu différente de : $(n\sigma_s S_1 d)$. Cette condition peut être pratiquement remplie à une précision de 10% par exemple. L'épaisseur $d_{0,1}$ d'une couche "mince à 10%" est alors définie par la relation :

$$n \sigma_s S_1 d_{0,1} = 0,1$$

soit :

$$d_{0,1} = \frac{1}{10 \text{ Log } 10} D_{0,9} \approx 4,3 \cdot 10^{-2} D_{0,9}$$

La Fig. 8 donne l'épaisseur $D_{0,9}$ en mm, d'une couche "épaisse à 90%", pour $n = 2$ et $n = 3$, en fonction de la concentration S_1 d'ions Yb^{3+} , inclus dans $\text{Y}_{1-(n+y)}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_3$, (la valeur $\sigma_s = 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ choisie est une valeur moyenne pour un spectre étendu du rayonnement d'excitation).

La situation décrite ici est idéalisée, par rapport au cas concret de la diode émettrice d'infrarouge, recouverte d'une couche de luminophore, en poudre, d'épaisseur optimale; en effet ϕ_N est un flux parallèle de photons monochromatiques, tandis que le rayonnement de la diode est divergent et son spectre est étendu. Par ailleurs la notion de flux normalisé ϕ_N est

utile pour définir le niveau d'excitation, mais elle est trop simple pour décrire la modification de répartition spectrale de la pompe suivant l'épaisseur traversée ; c'est une raison supplémentaire qui a conduit à essayer de réaliser plutôt une couche mince pour la mesure de l'efficacité de conversion en valeur absolue. Avec les réserves qui viennent d'être données, les courbes $D_{0,9}(S_1, n)$ montrent cependant que $D_{0,9}$ est d'autant plus faible que n et S_1 sont élevés. L'épaisseur $D_{0,9}$ pour $n = 2$ et $x = 0,2$, est de l'ordre de 300μ . Elle est supérieure à l'épaisseur optimale des couches en poudre déposées par sédimentation⁽³⁰⁾. L'analyse développée ici ne tient pas compte de l'influence des grains ; une couche en grains paraît avoir une surface réelle supérieure à celle qui serait définie par les limites géométriques. L'expression $\phi(D_{0,9})/\phi_0$ montre que l'infrarouge émergent peut être une fraction importante de l'infrarouge incident. Il sera donc utile de prévoir le recyclage de l'infrarouge émergent dans la conception d'une diode APTE. L'analyse précédente montre que ce recyclage devrait s'accompagner d'un accroissement de la densité spatiale d'énergie de pompe⁽²⁹⁾.

II.3.5.5. Comparaison de la puissance émise par une série d'échantillons d'épaisseur l , l étant tel que $d_{0,1} < l < D_{0,9}$. Dans un processus à n photons, la puissance émise par unité de surface est :

$$\frac{P_e}{\text{aire}} = x_e (h\nu_e W r_e \phi_0^2) \frac{\sigma_s^{(n-1)}}{n} (1 - \exp(-n\sigma_s S_1 l))$$

La concentration S_1 rendant maximale la puissance émise P_e , rend donc maximal le produit $x_e (1 - \exp(-n\sigma_s S_1 l))$.

Pratiquement cette formule montre que les concentrations optimales en ions, sont liées aux conditions concrètes d'utilisation du luminophore : nous verrons en IV.2 que la loi indiquée permet de compléter l'interprétation de la courbe expérimentale de l'efficacité de conversion en fonction de la concentration en sensibilisateur.

II.4. RESULTATS ESCOMPTES DU MODELE DES EQUATIONS AUX POPULATIONS.

Les méthodes de calcul exposées auront une portée générale, dépassant le cadre de cette étude, car elles permettraient d'étudier les propriétés optiques des matériaux à forte concentration de terres rares. Or ce type de matériaux retient chaque jour davantage l'attention : matériaux APTE, matériaux pour lasers miniaturisés, matériaux pour compteurs quantiques.

Dans le cas particulier des APTE, les calculs appliqués à un matériau déjà connu par ses paramètres U_0 , Wn_0 , α , β , γ élucideront les mécanismes régissant les caractéristiques de l'émission lumineuse : efficacité de conversion maximale, pureté spectrale, et fixeront les concentrations optimales de sensibilisateur et d'activateur. Dans une deuxième étape, les possibilités d'un nouveau matériau, candidat à la conversion infrarouge-visible, devraient pouvoir être rapidement estimées, sans le concours de nombreux essais de préparation et de nombreux essais de compositions. Enfin, des recherches empiriques sur les matériaux APTE ayant été conduites dans de nombreux laboratoires, les fabricants de diodes électroluminescentes se demandent si des progrès importants peuvent encore être escomptés : cette approche concrète par les équations aux populations fournira peut-être un élément de réponse.

CHAPITRE III

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET OPTIMISATION DES MATÉRIAUX

III.1. PREPARATION DES MATERIAUX

III.1.1. Introduction

L'effet APTE a été effectivement observé sur un grand nombre de matériaux. Il semble que cet effet soit observable sur tous les matériaux comportant une concentration plutôt élevée en Yb^{3+} , et une concentration réduite en Er^{3+} , ou en Tm^{3+} ou en Ho^{3+} . Il a paru intéressant d'élucider les raisons qui font que certaines classes de matériaux donnent lieu à des efficacités de conversion élevées, et par suite de rechercher d'autres matrices efficaces. D'ailleurs, les travaux des laboratoires, qui ont tenté de poursuivre l'étude initiée par Auzel en 1966 ⁽¹⁾, ont principalement consisté à trouver de nouvelles matrices permettant un rendement global meilleur pour la conversion infrarouge-visible. Mais dans la recherche de cet optimum, il est très difficile d'obtenir dans un autre laboratoire la reproductibilité exacte d'un "luminophore" dont on donne la formule théorique, soit que la pureté des matières premières soit insuffisante, soit encore que les méthodes de préparation et de comparaison soient différentes. Dans le même laboratoire, les difficultés rencontrées dans la reproductibilité des échantillons, soulignent le rôle important des détails de la préparation, comme par exemple les cycles thermiques, la quantité de matériaux traitée par opération.

Deux classes de matériaux ont cependant montré une supériorité dans l'efficacité de conversion ⁽³⁰⁾ :

- ce sont d'une part les matériaux fluorés ; soit les fluorures simples de terres rares de formule générale (Tri,Yb,Er ou Tm ou Ho)F₃ ou Tri \equiv ion trivalent comme par exemple Y³⁺ , La³⁺ , Gd³⁺ , Lu³⁺ ; soit les fluorures mixtes alcalins-terres rares de formule générale :

(Mon F)_{1-z}((Tri,Yb,Er ou Tm ou Ho)F₃)_z , où Mon \equiv ion monovalent comme par exemple : Li⁺ , Na⁺ , K⁺ , Rb⁺ ; soit les fluorures mixtes alcalino-terreux-terres rares, de formule générale (Biv F₂)_{1-z}((Tri,Yb,Er ou Tm ou Ho)F₃)_z, où Biv \equiv ion bivalent comme par exemple Ca²⁺ , Ba²⁺ , Pb²⁺ .

- ce sont d'autre part les matériaux vitrocéramiques aux terres rares ; les composants sont : (Tri₂O₃ , Yb₂O₃ , Er₂O₃ ou Tm₂O₃ ou Ho₂O₃ , PbF₂ , M_nO_m) , où Tri a la signification indiquée plus haut, où M est un ou plusieurs des éléments formateurs de verre : B , Si , P , Ge , Te ⁽³¹⁾ .

On donne ci-dessous un bref aperçu sur la préparation au CNET des fluorures de lanthanides LnF₃ où Ln \equiv Y , Yb , Er ou Tm ou Ho , sur la préparation des fluorures mixtes NaLnF₄ , sur la préparation de la vitrocéramique (Yb₂O₃ , Er₂O₃ ou Tm₂O₃ ou Ho₂O₃ , PbF₂ , GeO₂). Après avoir décrit les méthodes de mesure, on montrera l'approche utilisée pour arriver à une optimisation de ces deux classes pour la préparation même afin d'avoir des échantillons reproductibles et comparables, ce qui est indispensable avant de vouloir vérifier des modèles théoriques.

III.1.2. Préparation des matériaux fluorés ⁽³⁰⁾

III.1.2.1. Préparation des fluorures de lanthanides LnF₃ .

La déshydratation des fluorures de lanthanides hydratés LnF₃.1/2 H₂O , préparés par addition d'acide fluorhydrique à la solution nitrique d'attaque des oxydes de lanthanides, a été effectuée selon deux méthodes.

1) Sous vide dynamique. Le fluorure hydraté est chauffé sous vide de 10⁻⁵ torr à 150° pendant 1/2 heure, puis la température est progressivement élevée jusqu'à 900°. Le chauffage est ensuite poursuivi sous vide de 10⁻³ torr jusqu'à 1200°, température à laquelle le fluorure fond.

2) Déshydratation sous courant de gaz fluohydrique. Le fluorure hydraté peut être chauffé, jusqu'à fusion du fluorure anhydre, sous un courant de gaz fluorhydrique mélangé à de l'azote circulant dans un tube de platine rhodié à 10% .

3) Comparaison des deux méthodes. La méthode par déshydratation sous vide donne des produits à efficacité de conversion plus élevée. Sous courant de gaz HF , il est déconseillé de chauffer jusqu'à fusion : il est préférable de s'arrêter à 900° , puis de fondre le fluorure sous vide pour améliorer ses performances.

4) Facteurs influençant l'efficacité de conversion.

a - Température de préparation : la fusion sous vide des fluorures améliore considérablement l'efficacité; il semble que ce soit en relation avec la qualité cristalline des échantillons.

b - Degré de pureté des oxydes de départ : il doit être au moins égal à 5N .

c - Nature de la nacelle : le graphite est à préférer au platine pour contenir les fluorures.

III.1.2.2. Fluorures dérivés de NaYF_4 .

Les composés de la variété hexagonale sont préparés en chauffant le mélange $\text{LnF}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SiF_6 sous courant d'azote. La température de préparation, comprise entre 600°C et 650°C , doit être ajustée en fonction de la composition en lanthanides. Cette phase hexagonale est une des matrices les plus efficaces pour la conversion infrarouge-lumière verte, couple Yb^{3+} - Er^{3+} . La phase cubique, obtenue lorsque la température de préparation est portée aux environs de 1000° est très peu efficace ⁽³⁰⁾ .

III.1.3. Préparation des vitrocéramiques ⁽³¹⁾

(Yb_2O_3 , Er_2O_3 ou Tm_2O_3 ou Ho_2O_3 , PbF_2 , GeO_2)

Le mélange de formateur de verre GeO_2 , de fluorure de plomb PbF_2 , et d'oxydes de terres rares de haute pureté (99,999%), disposé dans un creuset de platine fermé par un couvercle, est porté à fusion dans un four à moufle, et est maintenu à 1000°C durant une heure.

Le produit en fusion est alors versé dans un moule en graphite, et subit un recuit à 300°C-400°C durant 4 heures. Le produit fini se présente sous forme d'un bloc compact. Un des avantages de la vitrocéramique est donc sa préparation particulièrement aisée qui se déroule entièrement à l'air. Un autre avantage dont on donnera un aperçu en III.3.2. est que la céramique se prête aux techniques de moulage.

III.2. MESURES OPTIQUES

III.2.1. Introduction.

On s'est attaché à développer des mesures optiques destinées à caractériser les performances des échantillons, soit pour estimer les possibilités d'échantillons fournis par des laboratoires extérieurs, soit pour déterminer les concentrations optimales en ions de terres rares des composés préparés au laboratoire ⁽³⁰⁾.

L'efficacité de la conversion infrarouge-différentes longueurs d'ondes du visible, en excitation continue, a été étudiée sous différents aspects :

- des mesures de rendement de conversion en valeur relative comparent les échantillons à quelques témoins ;
- des mesures d'efficacité en valeur absolue ont été effectuées sur quelques témoins. Le coefficient de conversion normalisé η_N pour une couche mince a été défini plus haut en II.3.5. ;

Des mesures en excitation pulsée :

- caractérisent les constantes de temps d'excitation τ_1 et les constantes d'extinction τ_2 de la conversion infrarouge-lumière visible,
- permettent d'apprécier l'intérêt pratique d'une utilisation des

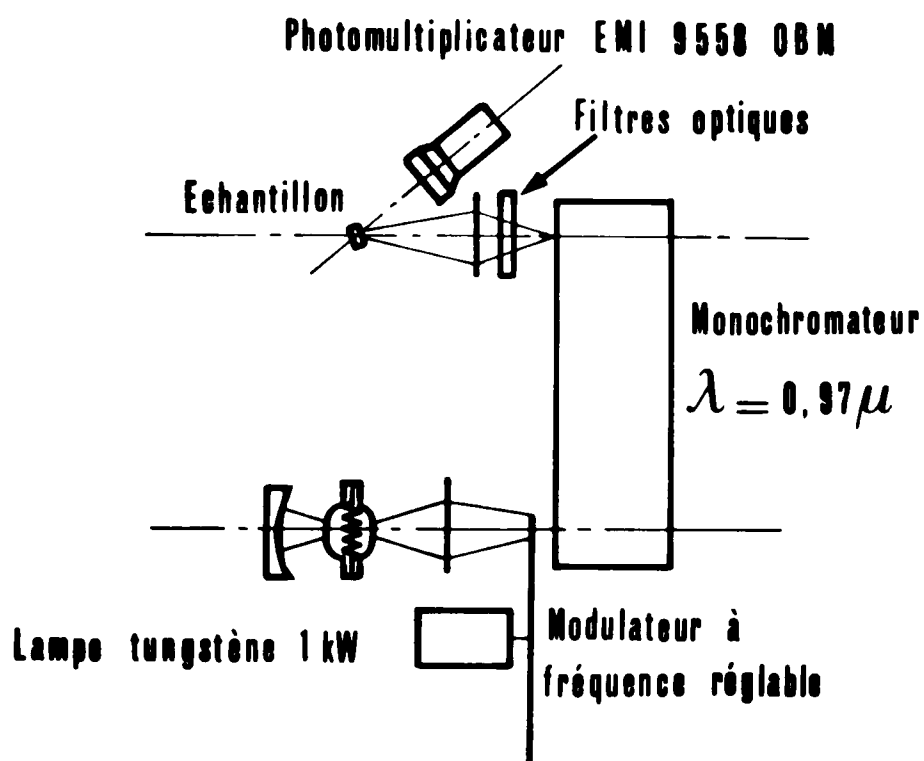


Fig. 9 — Dispositif expérimental de mesure du rendement en valeur relative .

diodes APTE en systèmes multiplexés ; l'alimentation en impulsions des organes d'affichage permet une utilisation plus rentable des organes décodeurs dans les systèmes de visualisation ;

- permettent également des mesures classiques de durée de vie des niveaux des ions en fluorescence à un photon.

Enfin, un facteur de mérite $M = \eta_N (1/2\pi\tau_1)$ condense les performances de la conversion en excitation continue et en excitation pulsée. Nous le définissons plus loin en III.2.4.

Un appareillage courant en spectroscopie permet de relever les spectres d'excitation et les spectres de fluorescence.

III.2.2. Mesures d'efficacité de conversion en excitation continue.

III.2.2.1. Mesures relatives. Le dispositif utilisé est constitué de la façon suivante (Fig. 9) : les échantillons sont soumis au rayonnement issu d'un monochromateur centré sur 0,97 micron, et définissant une largeur spectrale d'environ 1200 \AA . Le flux d'une lampe, GE DXN 1 kW, est focalisé sur la fente d'entrée. Un filtre optique arrête toute lumière visible parasite à la sortie du monochromateur. La lumière visible émise par les échantillons est détectée par un photomultiplicateur EMI 9558 QBM ; un système de filtres optiques interposé entre échantillons et détecteurs ne laisse passer que le spectre étudié.

Un jeu de filtres neutres étalonnés permet de vérifier la linéarité de la réponse du détecteur. La radiation excitatrice peut être atténuée dans des proportions connues.

Pour chaque échantillon, la longueur d'onde d'excitation à environ $0,97 \mu$ est ajustée ; ce dispositif présente ainsi l'avantage par rapport à une excitation par diode AsGa d'avoir une mesure de rendement relatif indépendante du dispositif d'excitation. Il est bien connu, en effet, que la longueur d'onde d'émission des diodes AsGa dépend à la

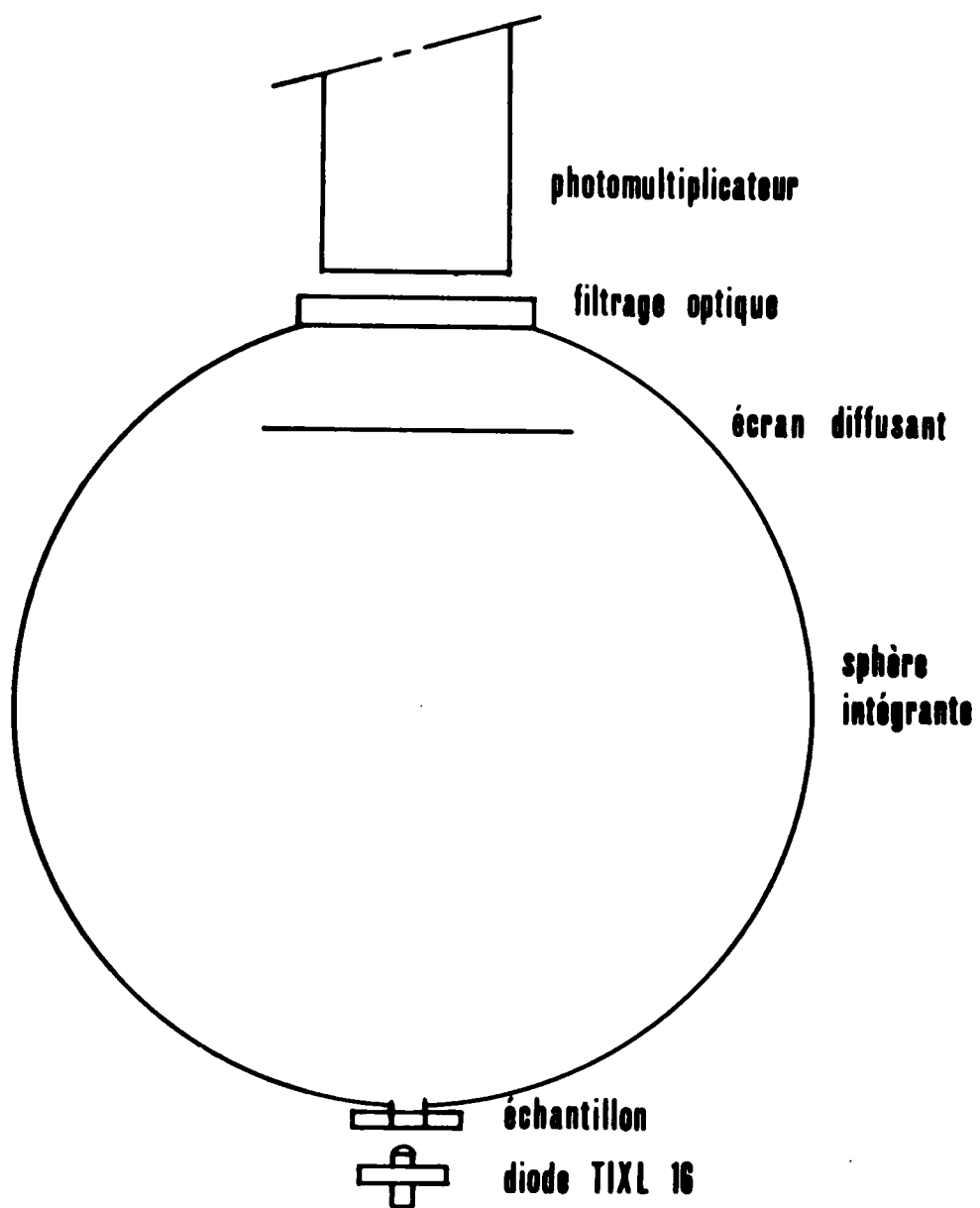


Fig. 10

Dispositif expérimental, mesure du rendement en valeur absolue

fois de leur dopage en silicium et de leur échauffement. La coïncidence plus ou moins grande alors, du spectre d'émission de l'AsGa et du spectre d'absorption de l'APTE peut faire varier l'intensité de fluorescence émise de façon difficilement contrôlable.

Le bruit est évalué en disposant un échantillon neutre, par exemple $(Y,Yb)F_3$; on trouve qu'il est dû pour une bonne part au bruit du photomultiplicateur et, dans des proportions réduites, au défaut de filtrage et d'isolement optique.

Pour les échantillons Yb^{3+} , Er^{3+} , les émissions à $0,55 \mu$ et $0,65 \mu$ sont exprimées en unités énergétiques arbitraires. Le facteur 100 est attribué à la substance la plus efficace à la longueur d'onde $0,55 \mu$. Chacune de ces émissions correspond à un processus à deux photons ; la puissance émise est supposée proportionnelle au carré de la puissance incidente ⁽⁸⁾. Le rapport de l'émission verte à l'émission rouge est ainsi indépendant de la puissance incidente.

Dans les mesures comparatives, les échantillons en poudre, placés dans de petits tubes à essai, ont une granulométrie comparable ; ce sont des grains de dimension environ 50μ .

On suppose, comme il a été indiqué en II.3.5.1, que les échantillons soumis à la mesure, sont des échantillons "épais" ; la mesure fournit donc une grandeur proportionnelle à P_e , puissance lumineuse produite dans le visible par la couche, c'est-à-dire à μ_n coefficient de conversion en couche épaisse. Les courbes expérimentales d'efficacité en fonction des concentrations A_1, S_1 seront notées $E(A_1, S_1)$.

III.2.2.2. Mesures d'efficacité en valeur absolue. Le dispositif utilisé est montré schématiquement Figure 10. Le rayonnement d'une diode AsGa Texas Instrument TIXL 16 excite une lamelle de matériau, de diamètre assez faible pour que la densité de l'excitation soit uniforme. Les rayonnements issus de l'échantillon sont diffusés dans une sphère intégrante. Un photomultiplicateur de sensibilité spectrale connue,

Amplitude maximale
normalisée à 1

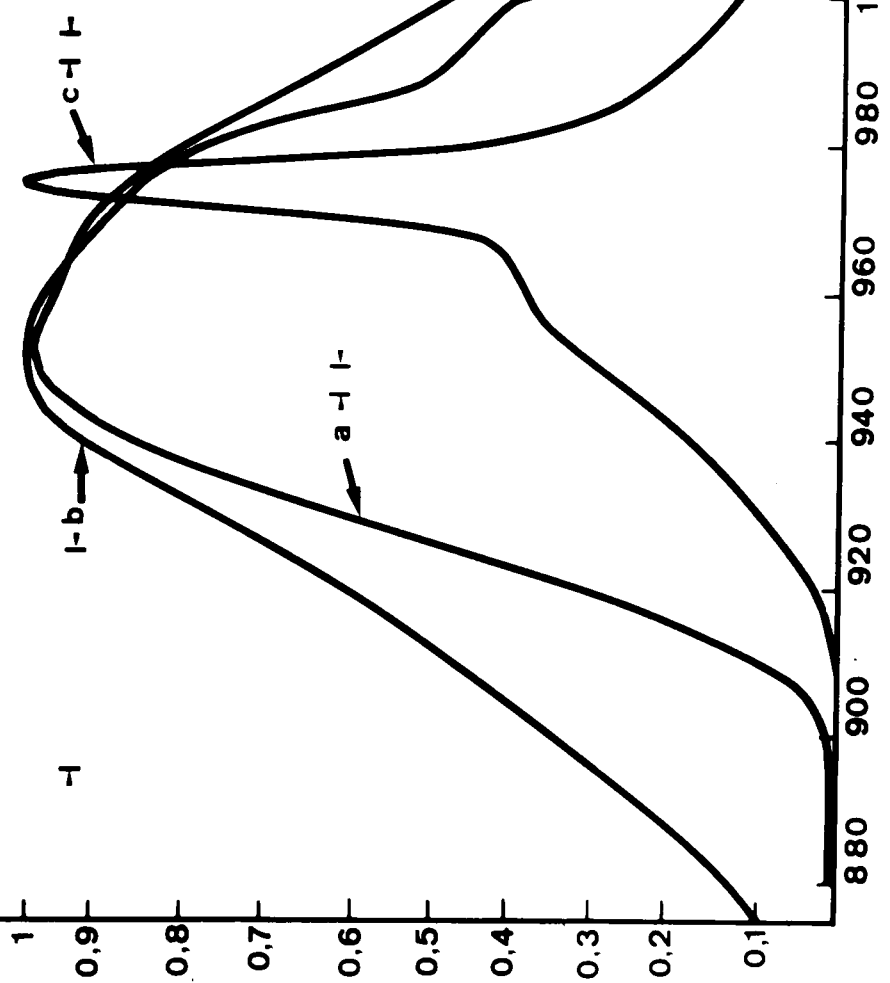


Fig. 11 a) Spectre d'émission de la diode TIXL
b) Spectre d'excitation du tungstate $(\text{WO}_4)_2\text{Na}(\text{Y},\text{Yb},\text{Er})$
c) Spectre d'excitation du fluorure $(\text{Y},\text{Yb},\text{Er})\text{F}_3$

équipé d'un système de filtres sélectifs et de filtres neutres, permet de comparer la lumière infrarouge qui franchit l'échantillon à la lumière visible émise par celui-ci.

L'échantillon actif, de formule $\text{NaYb}_{0,75}\text{La}_{0,21}\text{Er}_{0,04}(\text{WO}_4)_2$ est comparé du point de vue de son action sur le flux de lumière infrarouge, à un échantillon neutre, de même poids, de même granulométrie, et de formule $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$: cette expérience donne la puissance infrarouge effectivement absorbée. La différence de signal due à l'insertion du matériau neutre dans la coupelle donne une indication sur la quantité de lumière rétrodiffusée. Ce mode opératoire est légitime car les échantillons neutre et actif ont à peu près la même densité.

En ce qui concerne l'efficacité de conversion infrarouge-lumière bleue, un mode opératoire différent a été adopté car les tungstates ont une efficacité trop faible. Une couche d'échantillon actif $(\text{Y},\text{Yb},\text{Tm})\text{F}_3$ est comparée à une couche d'échantillon neutre YF_3 , de même granulométrie, et de poids inversement proportionnel à la densité de chacune des compositions.

Il importe de définir le niveau d'excitation, indépendamment du recouvrement des spectres d'émission de la diode et d'excitation du matériau. On a donc relevé au spectromètre CARY 17, le spectre d'émission de la diode TIXL 16 et nous avons étalonné la puissance lumineuse émise en fonction du courant, à l'aide d'un fluxmètre Hewlett-Packard. Le niveau d'excitation est alors défini par la puissance équivalente d'un rayonnement monochromatique centré sur le maximum du spectre d'excitation (Fig. 11).

III.2.3. Mesures en excitation pulsée.

III.2.3.1. Constantes de temps de la conversion infrarouge-visible.

Les performances cinétiques des convertisseurs sont étudiées, d'une part à l'aide du dispositif précédent (Fig. 9) dans lequel le flux lumineux incident est modulé par un disque tournant ; la vitesse d'entraînement du disque est asservie à un générateur de tension sinusoïdale de fréquence variable. D'autre part, il est possible d'utiliser aussi une excitation

par une diode électro-luminescente AsGa type TIXL 16 commandée par des impulsions de courant. Ce qui présente l'avantage sur le système précédent, de fournir des formes temporelles d'excitation très variées. La disposition du montage est essentiellement celle décrite pour la mesure du rendement en valeur absolue (Fig. 10) mais sans sphère intégrante.

Un échantillon étant soumis à une impulsion d'excitation, l'émission visible atteint sa valeur d'équilibre d'une manière sensiblement exponentielle ; on définit alors une constante de temps d'excitation τ_1 comme le temps nécessaire pour atteindre la fraction $(e-1)/e$ de la valeur asymptotique à partir de l'origine. L'émission d'un échantillon préalablement excité, en régime permanent, décroît exponentiellement après interruption de l'excitation ; on définit alors une constante de temps d'extinction τ_2 comme le temps nécessaire à une décroissance du signal dans le rapport $1/e$.

Pratiquement le disque tournant inséré entre la lampe et le spectromètre (Fig. 9) donne une excitation en crénaux avec des durées d'exposition égales aux durées d'obturation. La diode TIXL 16 peut également fournir cette forme temporelle d'excitation.

Les résultats relatifs aux constantes d'excitation et d'extinction sont indépendants de l'intensité de l'excitation et aussi du type de montage utilisé. On a aussi observé que les constantes d'excitation sont plus longues que les constantes d'extinction.

III.2.3.2. Mesures des taux de décroissance de la fluorescence.

Les dispositifs précédents sont utilisables pour la mesure de la durée de vie de l'ion Yb^{3+} .

La durée de vie de l'ion Yb^{3+} a été spécialement étudiée en fonction de la concentration en ions Yb^{3+} et aussi en fonction de la concentration des ions Er^{3+} , Tm^{3+} ou Ho^{3+} (III.2.2).

III.2.3.3. Difficultés rencontrées dans l'étude de la décroissance de la fluorescence. Une difficulté rencontrée dans les mesures de durées de vie des niveaux excités, relaxant principalement sur le niveau fondamental, est que la lumière émise par désexcitation peut être réabsorbée. C'est le phénomène de transfert radiatif ou de piégeage de la radiation de résonance. Auzel ⁽²⁾ a montré que ce phénomène se manifeste dans le taux de décroissance de la fluorescence de $(Yb^{3+}, ^2F_{5/2})$, d'une manière analogue à ce qui se produit pour l'ion Cr^{3+} dans le rubis ⁽²²⁾. Ce phénomène allonge les durées de vie apparentes dans les échantillons massifs et les échantillons à forte concentration en ions Yb^{3+} , masquant ainsi l'autoextinction. Les constantes d'excitation et d'extinction, liées comme on le verra, à la durée de vie de $(Yb^{3+}, ^2F_{5/2})$, seront donc sensibles à ce phénomène dans les échantillons épais. Il est prévisible que cela se répercutera également dans le fonctionnement des lasers à APTE, où un grand volume d'échantillon est mis en jeu ⁽¹²⁾.

III.2.4. Définition d'un facteur de mérite ⁽²⁸⁾

L'efficacité de conversion des matériaux APTE augmente linéairement avec l'excitation pour l'émission verte de l'erbium et comme le carré de l'excitation pour la fluorescence bleue du thulium ^(1,2). Ainsi indépendamment de la concentration spatiale et spectrale de l'excitation, il est utile de considérer la concentration temporelle de l'excitation, c'est-à-dire le fonctionnement en impulsions. En effet, le rendement moyen augmente pour une puissance d'excitation moyenne donnée, en utilisant une excitation par impulsion de préférence à une excitation continue ; la limitation inférieure est donnée par le temps de réponse de l'oeil ; la limitation supérieure dépend des temps de réponse des matériaux APTE et plus particulièrement de la constante d'excitation τ_1 , car $\tau_1 > \tau_2$. De plus, en optoélectronique, le multiplexage dans le temps, mis en oeuvre pour des raisons propres aux systèmes de commande conduit à un fonctionnement en impulsion. L'amélioration de visibilité obtenue par une excitation en impulsion s'écrit :

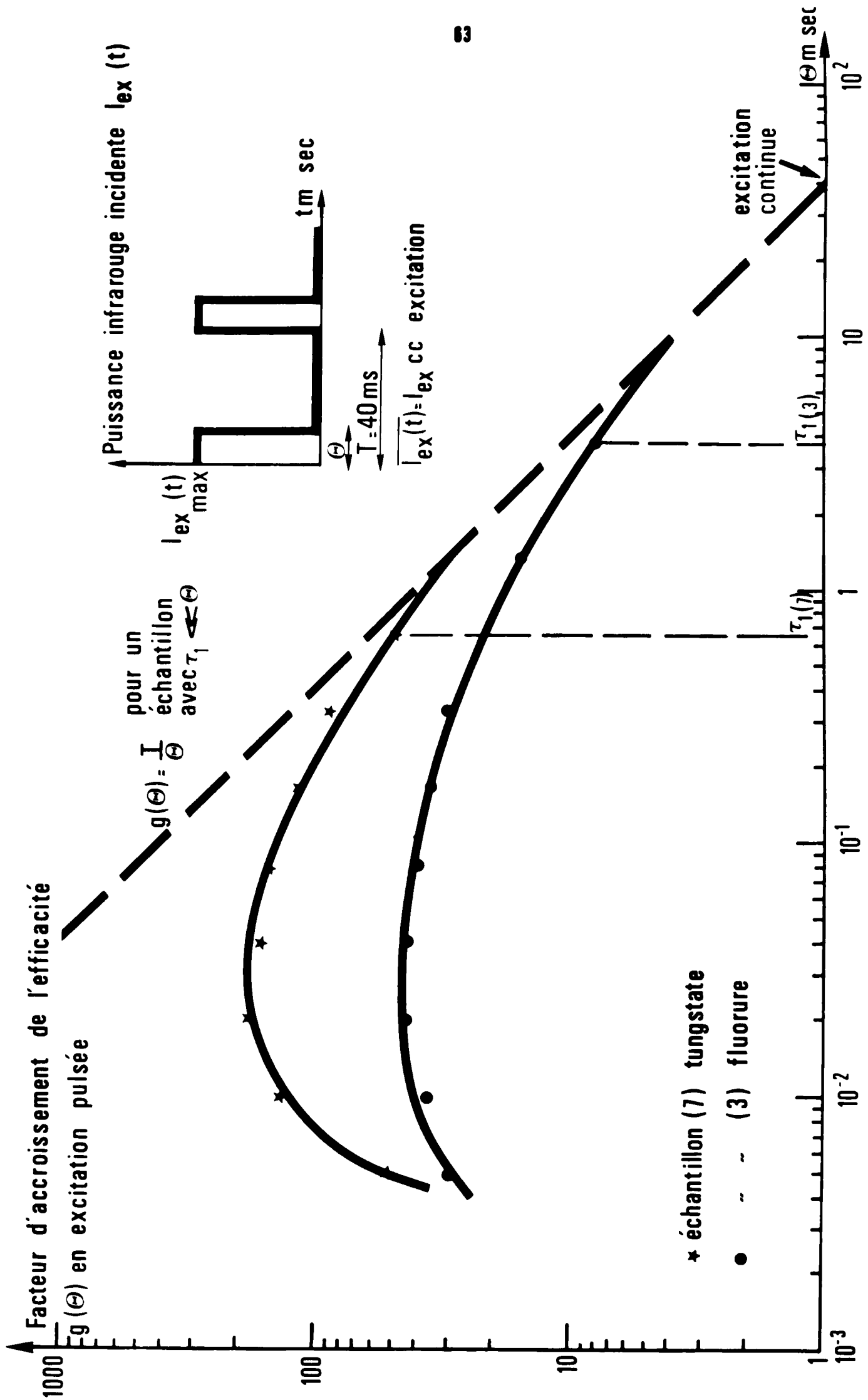


Fig. 12

$$g = \left(\frac{\overline{I_f(t)}}{I_{fcc}} \right) \quad \text{pour} \quad \overline{I_{ex}(t)} = I_{excc}$$

où la notation $\overline{I(t)}$ signifie : moyenne dans le temps de $I(t)$; où $I_f(t)$ est le signal de fluorescence en régime d'impulsions ; I_{fcc} le signal de fluorescence en régime continu, $I_{ex}(t)$ l'excitation IR en impulsion et I_{excc} , l'excitation IR continue. On considère $\overline{I_{ex}(t)} = I_{excc}$ car la limitation physique de la puissance lumineuse délivrée est liée à l'évacuation thermique, c'est-à-dire à une puissance électrique moyenne appliquée. Cela suppose que la constante de temps thermique du dispositif IR d'excitation soit plus longue que les constantes de temps optiques, et c'est généralement le cas. Le rendement intrinsèque, tenant compte de la concentration de l'excitation dans le temps, l'espace et le domaine spectral est alors :

$$H = \eta_n \cdot g$$

Pour des impulsions infrarouges d'excitation de durée θ et de période T , telles que $\tau_1 \leq \theta < T$:

$$I_{fcc} = \eta_n I_{excc}^2$$

et
$$I_f(t) = \eta_n I_{ex}^2(t)$$

d'où
$$\overline{I_f(t)} = \frac{\theta}{T} I_{f_{max}}(t) = \frac{\theta}{T} \eta_n I_{ex_{max}}^2(t) = \frac{\theta}{T} \eta_n \frac{T^2}{\theta^2} I_{excc}^2$$

la condition $\overline{I_{ex}(t)} = I_{excc}$ s'écrit :
$$\frac{\theta}{T} I_{ex_{max}}(t) = I_{excc}$$
,

d'où
$$I_f(t) = \frac{T}{\theta} I_{fcc}$$

Le facteur g d'amélioration du fonctionnement en impulsions par rapport au fonctionnement continu sera :

$$g = \frac{I_{f \max}(t) \cdot \frac{\theta}{T}}{I_{fcc}} = \frac{T}{\theta} \leq \frac{T}{\tau_1}$$

le facteur limite est donc : $g_1 = T/\tau_1 = T \cdot 2\pi/f_c$, où $1/\tau_1$ est analogue à une pulsation de coupure. Et par suite, le rendement intrinsèque limite est :

$$H_1 = f_c \eta_N T = MT, \quad \text{avec} \quad M = \eta_N \frac{1}{2\pi\tau_1}$$

La période T ne dépend que des conditions d'observation et selon le degré de papillotement admissible pour l'observation, T est compris entre 20 et 40 ms. Le facteur M, appelé facteur de mérite, est une caractéristique intrinsèque des matériaux APTE. M est analogue au produit gain-bande passante, défini pour bien des composants électroniques. La Fig. 12 donne le facteur d'accroissement de l'efficacité en fonction de la durée d'une impulsion, en régime d'excitation pulsée à puissance moyenne constante.

III.2.5. Mesures spectroscopiques

Les spectres d'absorption et de fluorescence ont été obtenus classiquement au moyen d'un spectrophotomètre CARY 17. Des spectres d'excitation sont obtenus, soit à l'aide du dispositif schématisé Fig. 9, soit au moyen du CARY 17. Dans ce dernier cas, l'échantillon, en couche mince sur une lame de verre, est disposé dans la cellule d'absorption. Le spectrophotomètre est réglé en position mono-faisceau ; le photomultiplicateur de l'appareil, muni de filtres Schott appropriés, détecte la lumière visible obtenue par effet APTE ; l'appareil fait défiler la longueur d'onde du faisceau de lumière incident entre 0,80 et 1,10 μ environ. Une correction de la fonction d'appareil est éventuellement introduite.

III.3. INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES. OPTIMISATION.

III.3.1. Etude des matériaux fluorés (Y,Yb,Er ou Tm)F₃ et Na(Y,Yb,Er ou Tm)F₄

III.3.1.1. Echantillons de référence. Des essais de préparation des fluorures (Y,Yb,Er ou Tm)F₃ ont conduit à un mode opératoire pris comme référence. Deux échantillons de référence ont été préparés suivant ce mode opératoire : l'échantillon M38 de composition Y_{0,80}Yb_{0,19}Er_{0,01}F₃ pour la conversion infrarouge-lumière verte et rouge, l'échantillon Tm17 de composition Y_{0,65}Yb_{0,349}Tm_{0,001}F₃ pour la conversion infrarouge-lumière bleue. Ces compositions ont été adoptées après quelques essais de concentration, et en tenant compte des résultats donnés dans la littérature ⁽⁸⁾. D'ailleurs ces échantillons se comportent très honorablement vis à vis des échantillons fournis par de grands laboratoires étrangers comme nous le verrons dans l'étude comparative en IV.1.4. Les essais ont été ensuite organisés autour des échantillons de référence ⁽²⁸⁾.

III.3.1.2. Coprécipitation et mélange des fluorures dans la préparation.

Test de reproductibilité. Le test de reproductibilité a interféré avec l'étude relative de la coprécipitation et du mélange des fluorures dans la préparation. Les valeurs ci-dessous relatives au fluorure de la composition M38 sont données à titre indicatif. L'indice 100 est attribué à l'échantillon M38 pour la conversion infrarouge-lumière verte (0.55 μ); l'indice 100 étant attribué à l'émission verte de l'échantillon M38, la conversion infrarouge-lumière rouge de cet échantillon a l'indice 10 ⁽²⁸⁾.

Echantillon	Efficacité de conversion		Observations
	à 0,55 μ	à 0,65 μ	
M38	100	10	} mélange des fluorures anhydres
M50	90	8,25	
M51	70		} coprécipitation
M60	80		
M70	95		

L'indice 100 est attribué à l'échantillon Tm17 pour la conversion infrarouge-lumière bleue.

Echantillon	Conversion infrarouge-0,45 μ	Observations
Tm4	100	coprécipitation
Tm5	75	mélange des fluorures
Tm17	100	} coprécipitation
Tm23	115	

Les différences dans les méthodes de préparation donnent des écarts du même ordre de grandeur que les écarts dus à la non reproductibilité : environ 20% .

III.3.1.3. Influence réciproque des traitements sous vide et en atmosphère de gaz fluorhydrique HF. Le composé $Y_{0,80}Yb_{0,19}Er_{0,01}F_3$ est préparé par coprécipitation. Ce produit est traité, soit par une méthode, soit par l'autre, soit par les deux méthodes successivement. L'indice 100 est attribué à l'efficacité de conversion de l'échantillon M38. On a vu dans l'étude de la reproductibilité que l'échantillon M51 a une efficacité de 70 . En "traitements réciproques", les résultats suivants ont été obtenus :

Echantillon 51, 1200°C, vide secondaire : 70	Echantillon 52, 920°C en atmosphère HF : 28
Echantillon 54 : échantillon 51, porté à 1000°C en atmosphère HF 71	Echantillon 52 : échantillon 52, porté à 1000°C sous vide secondaire 99

Pour une température de 1000°C, le traitement sous HF est moins efficace que le traitement à 1200°C sous vide. Des essais de traitement HF à température plus élevée dans un tube de platine n'ont pas été plus fructueux.

III.3.1.4. Influence de l'oxygène. D'après des conversations avec des chercheurs américains ⁽³²⁾, il semblait que la présence d'oxygène soit néfaste pour la conversion infrarouge-visible. Aussi des composés contenant de l'oxygène en proportion variable ont été préparés.

Echantillon	Efficacité de conversion à 0,55 μ
M38	100
01 : $(Y_{0,80}Yb_{0,19}Er_{0,01})F_3 + 1\% Yb_2O_3$ porté à 1200°C en nacelle graphite sous vide secondaire (fondu)	100
02 : $(Y_{0,80}Yb_{0,19}Er_{0,01})F_3 + (Y_{0,80}Yb_{0,19}Er_{0,01})_2O_3$ porté à 1200°C en nacelle graphite sous vide secondaire (non fondu)	0,1

Il est difficile de conclure de manière définitive ; cependant l'oxygène en faible proportion semble ne pas avoir beaucoup d'influence. Il semblerait d'après les résultats des traitements croisés, sous vide et sous HF, que l'oxygène soit surtout néfaste sous la forme du radical O-H ; en effet le gaz fluorhydrique est susceptible de contenir des traces d'eau.

III.3.1.5. Influence des impuretés chimiques.

a) Essais de dopage au cuivre et au nickel. Les canalisations et le four du premier montage de traitement au gaz fluorhydrique étaient en alliage "monel". Le nickel et le cuivre entrant dans la composition de cet alliage, il était intéressant de vérifier l'effet d'un dopage au nickel, et au cuivre dans les fluorures $(Y, Yb, Er)F_3$, en opérant avec un tube de platine rhodié et une nacelle en graphite. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Echantillon, formule, préparation	Conversion IR \rightarrow 0,54 μ
M38	100
M38 + 0,5% (poids) NiF_2	38
M38 + 3 % (poids) NiF_2	16
M38 + 0,1% (poids) CuF_2	30
M38 + 3 % (poids) CuF_2	0,4

Le nickel et le cuivre sont donc des "poisons" pour la conversion infrarouge-lumière verte. Cela explique partiellement les résultats médiocres obtenus avec le traitement HF.

Des essais sur le fer et le dysprosium n'ont pas été tentés : J.F. Weller et al. ⁽³³⁾ signalent que le fer est un "poison" pour la luminescence des terres rares. L'effet inhibiteur du dysprosium sur l'addition de photons dans $Yb^{3+}-Er^{3+}$ a été bien étudié par Seki et Furakawa ⁽³⁴⁾. Enfin, Auzel signalait dès 1966 que l' Er^{3+} était un "poison" pour la luminescence de Tm^{3+} (1).

La présence de Tm^{3+} et Dy^{3+} en faible concentration a déjà un effet marqué sur la durée de vie de $(Yb^{3+}, {}^2F_{5/2})$, qui joue un rôle essentiel dans l'efficacité de conversion. Cette durée de vie serait réduite

d'environ 6% par la présence de Tm^{3+} dans $Y_{1-(0,35+10^{-4})}Yb_{0,35}Tm_{10^{-4}}F_3$,
 d'après les résultats donnés plus loin (§ IV.2). Cette durée de vie
 serait aussi réduite de 6% par la présence de Dy^{3+} dans $Gd_{1-(0,2+10^{-4})}Yb_{0,20}Dy_{10^{-4}}$.

b) Influence de la pureté des produits composants. Les valeurs portées dans le tableau ci-dessous, indiquent l'intérêt évident à prendre des produits composants de haute pureté, 5N, c'est-à-dire à 99,999%.

Influence de la pureté chimique des produits composants sur l'efficacité de conversion. Echantillon : formule, type de conversion, pureté	Efficacité de conversion en valeur relative Conversion IR-vert : indice 100 pour (Y,Yb,Er) F_3 , n° 70 Conversion IR-bleu : indice 100 pour (Y,Yb,Tm) F_3 , n° 17
Na(Y,Yb,Er) F_4 ; conversion IR - vert :	
- n° 49, pureté 5N	330
- n° 59, pureté 3N	27
Na(Y,Yb,Tm) F_4 ; conversion IR - bleu :	
- n° 22, pureté 5N	80
- n° 41, pureté 3N	15
(Y,Yb,Er) F_3 ; conversion IR - vert :	
- n° 70, pureté 5N	100
- n° 65, pureté 3N	20
(Y,Yb,Tm) F_3 ; conversion IR - bleu :	
- n° 17, pureté 5N	100
- n° 18, pureté 3N	12
Vitrocéramique (Yb,Er) ; conversion IR-vert : (granulo. 200 à 500 μ)	
- n° 931, pureté 5N	245
- n° 1048, pureté 3N	25
Vitrocéramique (Yb,Tm) ; conversion IR-bleu : (granulo. 200 à 500 μ)	
- n° 962, pureté 5N	200
- n° 1018, pureté 3N	10

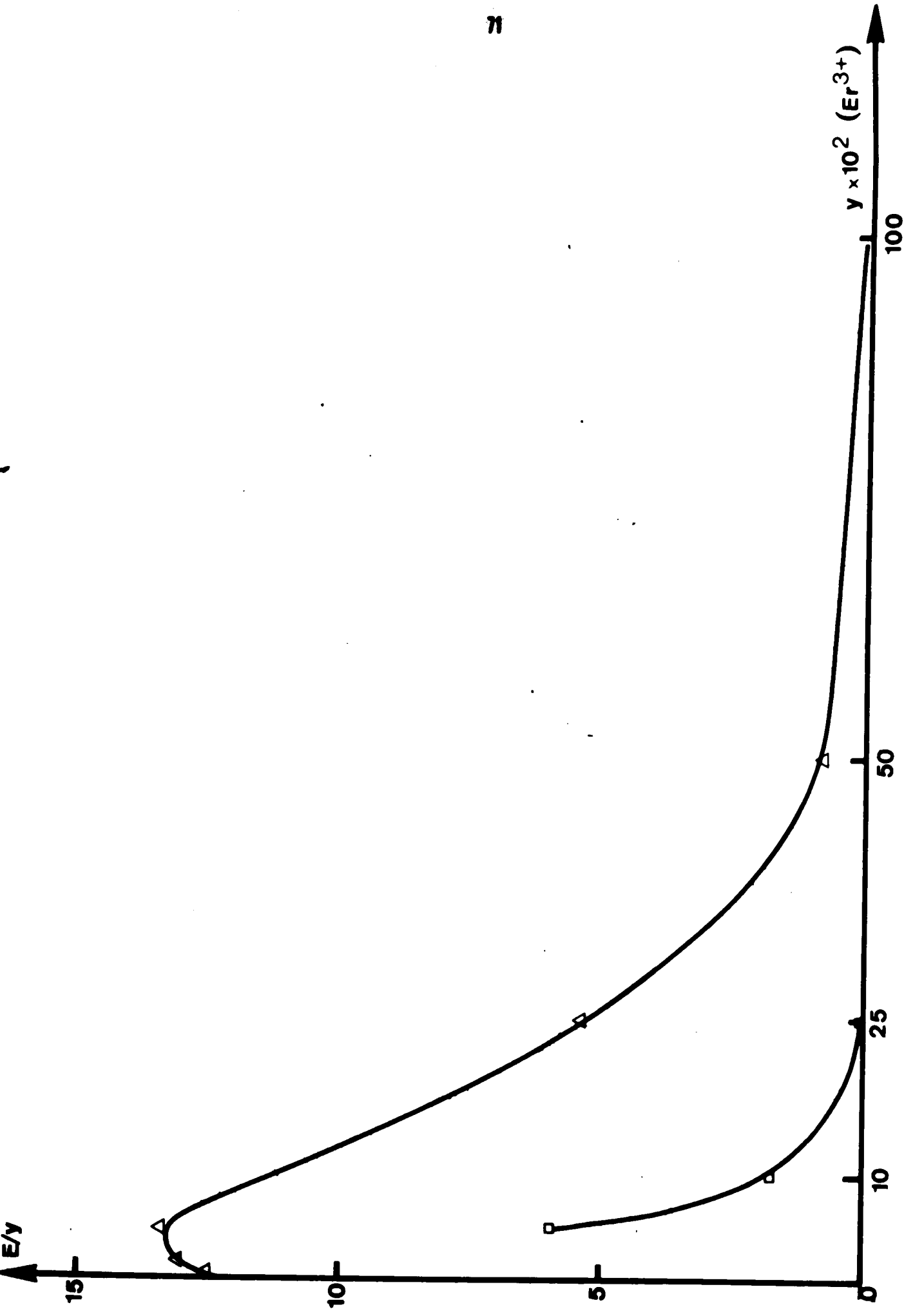


Fig. 13 E est l'efficacité en valeur relative de la conversion infrarouge — vert d'une série $Y_{1-y}Er_yF_3$.

- Produits composants de pureté 5N : Δ
- " " " " 3N : \square

Une étude parallèle a été menée sur l'efficacité de conversion d'une série $Y_{1-y}Er_yF_3$, où chacune des compositions a été préparée d'une part avec des produits 5N, d'autre part avec des produits 3N. Sur la Fig. 13 on a porté E/y (E étant l'efficacité de conversion rapportée à l'indice 100 de l'échantillon M38) en fonction de y. L'interaction ion-ion se manifeste déjà à des concentrations $y = 0,01$. La réduction de l'efficacité de conversion, due à l'impureté des produits, est plus importante pour $y = 0,1$ que pour $y = 0,05$.

D'après les résultats donnés ci-dessus, il semble que l'action des impuretés se manifeste surtout dans la fluorescence de l'activateur.

III.3.1.6. Influence de la substitution de Gd^{3+} et La^{3+} à Y^{3+} .

Le remplacement de Y^{3+} par La^{3+} et Gd^{3+} , ions plus lourds qu' Y^{3+} et n'ayant pas de niveau dans le domaine visible, c'est-à-dire neutre optiquement, aurait dû conduire à un accroissement d'efficacité. En effet, la présence d'ions lourds entraînerait une réduction de la fréquence maximale des phonons. Par conséquent, une transition d'énergie donnée, provoquée par des phonons, exigerait en moyenne la participation d'un plus grand nombre de phonons, et serait donc moins probable.

Les résultats donnés ci-dessous ne confirment pas ces prévisions : il est possible cependant que le bénéfice attendu n'apparaisse pas dans le processus complexe de l'addition de photons, car les transferts assistés par phonons se feront aussi moins bien comme on le verra dans le modèle théorique qui sera donné en IV.2. D'autre part, la substitution de Gd ou La à Y n'a pas d'influence importante sur la fréquence maximale de phonons ; et les courbes d'efficacité maximale en fonction de la fréquence de phonons présentent comme on le verra en IV.2 un maximum pour la fréquence de phonons de YF_3 .

On verra en IV.2 que le coefficient de transfert moyen U_0 peut varier dans la famille des composés fluorés et entraîner par suite une variation des concentrations optimales en sensibilisateur et en activateur.

1) Conversion dans le couple Yb^{3+} - Er^{3+}

Echantillon, formule	Efficacité de conversion
M38 : $\text{Y}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$	100
GdYbEr1 : $\text{Gd}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$	60
LaYbEr14 : $\text{La}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$	16

De leur côté T. Kano et al. ⁽³⁵⁾ n'ont pas observé une amélioration de l'efficacité de conversion en substituant La^{3+} , ou Gd^{3+} , ou un mélange $\text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$, ou un mélange $\text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$, à Y^{3+} dans $\text{NaY}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_4$.

2) Conversion dans le couple Yb^{3+} - Tm^{3+}

Echantillon, formule	Efficacité de conversion
Tm17 : $\text{Y}_{0,65}\text{Yb}_{0,349}\text{Tm}_{0,001}\text{F}_3$	100
GdYbTm1 : $\text{Gd}_{0,65}\text{Yb}_{0,349}\text{Tm}_{0,001}\text{F}_3$	100
LaYbTm2 : $\text{La}_{0,65}\text{Yb}_{0,349}\text{Tm}_{0,001}\text{F}_3$	3,5

III.3.2. Etude des vitroceramiques (31).

Bien que la conversion infrarouge-visible par APTE ait d'abord été mise en évidence dans des matrices vitreuses, la plupart des matrices étudiées par la suite ont été des matrices cristallines, car le rendement de fluorescence des ions de terres rares y est plus élevé. Cependant, Auzel avait montré, dès 1968 ⁽²⁾ que la fluorescence de l'erbium à $0,54 \mu$ ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) était considérablement accrue par la dévitrification d'une matrice vitreuse ; la matrice alors obtenue était une vitrocéramique car de grandes quantités de monocristaux sont enrobés dans une structure amorphe.

Les formules générales et les méthodes de préparation des vitrocéramiques ont été données plus haut. Une série de vitrocéramiques contenant différents formateurs a été préparée avec la composition suivante : $M_nO_m = 27,2\%$ ($M = B, Te, P, Si, Ge$) ; $PbF_2 = 67,57\%$; $Yb_2O_3 = 4,85\%$; $Er_2O_3 = 0,39\%$. Les efficacités sont données dans le tableau suivant :

Composition : M_nO_m	Efficacité de conversion en valeur relative. Indice 100 pour échant.réf. M38
B_2O_3	10
TeO_2	30
P_2O_5	70
SiO_2	65
GeO_2	70

Les formateurs P_2O_5 , SiO_2 , GeO_2 semblent à peu près équivalents, tandis que les formateurs B_2O_3 et TeO_2 donnent des résultats très nettement moins bons. Les compositions plus spécialement étudiées par la suite comportent donc GeO_2 . Une étude systématique de l'influence du rapport $GeO_2/(GeO_2+PbF_2)$ sur l'efficacité de conversion (Fig. 14) permet de fixer ce rapport à 0,2 .

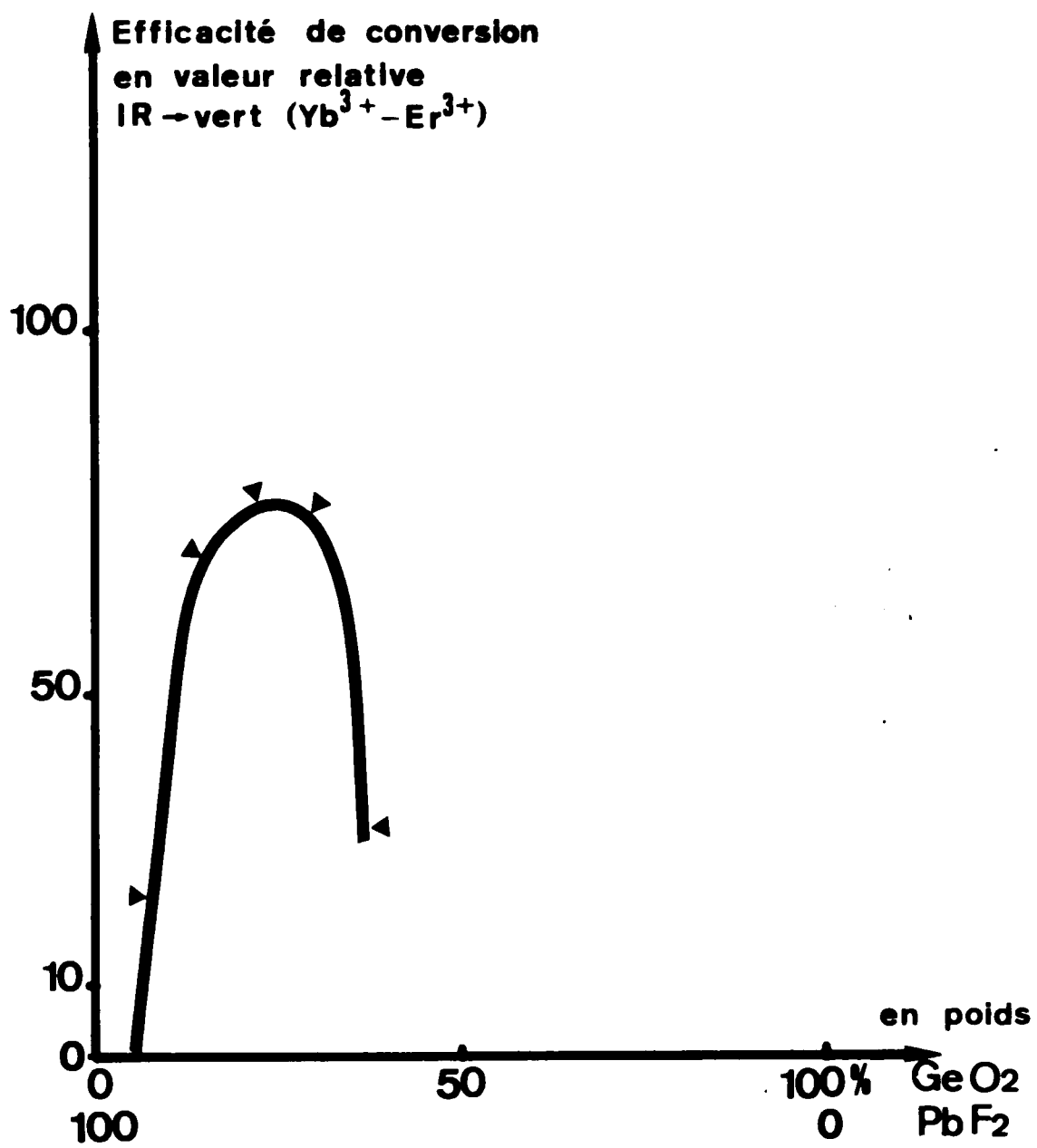


Fig. 14

L'optimisation de la préparation a été menée d'une manière analogue à celle adoptée pour les matériaux fluorés en III.3.1. ; mais elle s'est trouvée simplifiée car ne se posent plus les questions ayant trait à la coprécipitation et à l'influence de l'oxygène. La reproductibilité est d'environ 10% . L'influence de la pureté des produits composants sur l'efficacité de conversion a été donnée dans le tableau rassemblant les résultats relatifs aux matrices YF_3 , $NaYF_4$, vitrocéramique en III.3.1.5. (b) . L'influence de la concentration en ions sur l'efficacité de conversion sera donnée en IV.1 . Cette dernière étude permet de déterminer les concentrations optimales pour la conversion et de définir les échantillons qui seront comparés en IV.1 aux meilleurs échantillons à matrice YF_3 , et à matrice $NaYF_4$: l'échantillon présentant l'efficacité de conversion IR-vert maximale est noté V931 et sa composition est $(86\% PbF_2 + 14\% GeO_2) + (10\% Yb_2O_3 + 2\% Er_2O_3)$; l'échantillon présentant l'efficacité de conversion IR-bleu maximale est noté V962 bis et sa composition est $(86\% PbF_2 + 14\% GeO_2) + (25\% Yb_2O_3 + 0,046\% Tm_2O_3)$.

Une étude de l'influence de la taille des grains sur l'efficacité de conversion, et sur les constantes de temps, montre l'intérêt de l'utilisation des céramiques sous forme de bloc ou de lamelle, dans le cas de variations temporelles lentes de l'excitation (Fig. 15, 16, 17). Les raisons physiques de l'effet du morcellement des céramiques sur les propriétés optiques ne seront pas discutées ici. Les résultats de l'optimisation des concentrations en sensibilisateur et en activateur, et l'étude comparative avec d'autres matrices seront donnés en IV.1.

Les deux remarques suivantes conduisent à s'interroger sur la répartition des constituants entre la phase vitreuse et la phase cristalline.

D'une part, l'étude comparative en IV.1, montrera que par leurs propriétés de conversion, les vitrocéramiques se rapprochent davantage des matrices cristallines exemptes d'oxygène que des matrices oxygénées ; or la teneur en oxygène des vitrocéramiques est élevée.

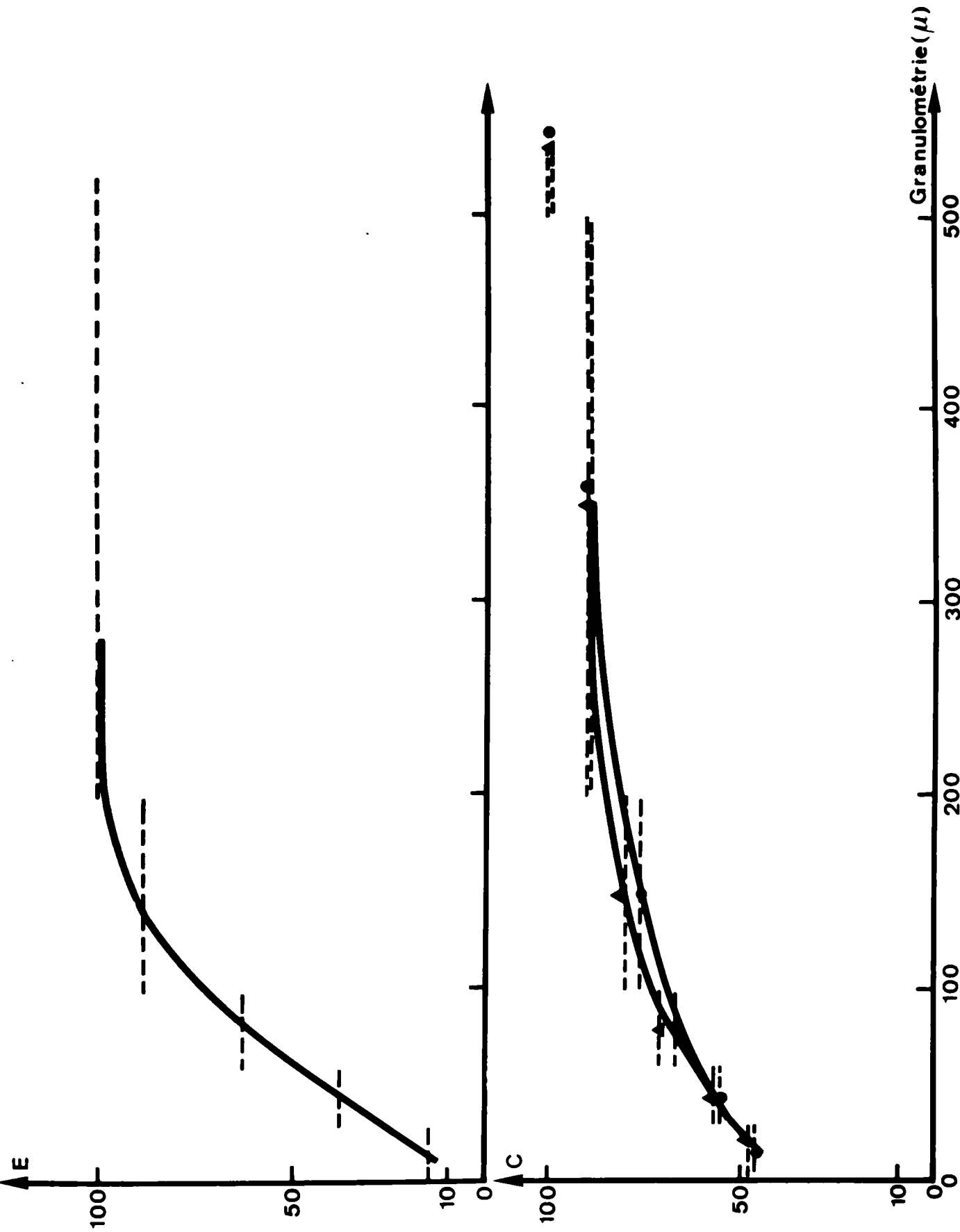


Fig. 15 Vitrocéramique V 931 ($Yb^{3+} - Er^{3+}$). E est l'efficacité en valeur relative de la conversion infrarouge - vert. C, ● est la constante d'excitation en valeur relative. C, ▲ est la constante d'extinction en valeur relative

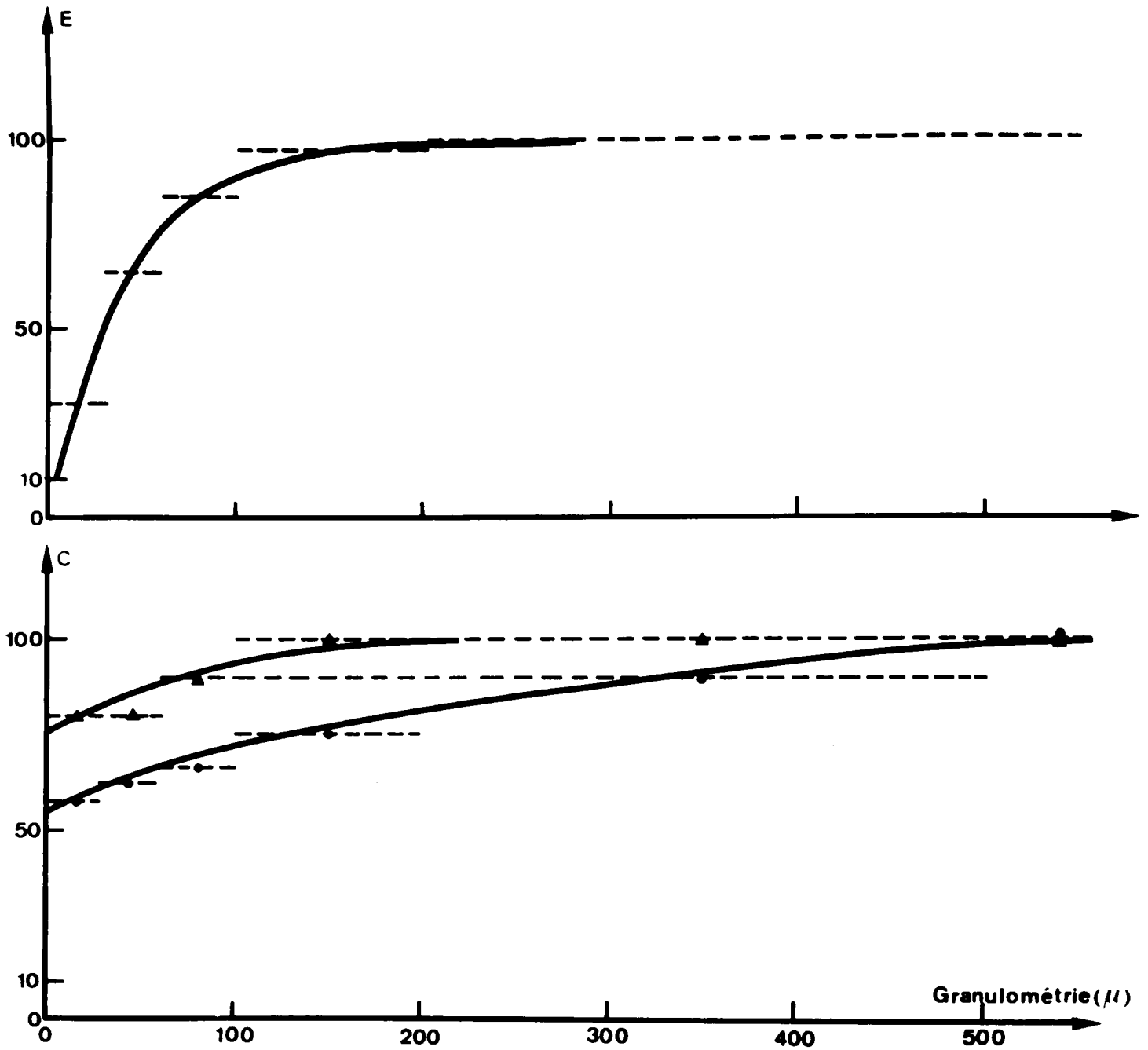


Fig. 16 Vitrocéramique V 962 ($\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$). E est l'efficacité en valeur relative de la conversion infrarouge-bleu. C, ● est la constante d'excitation en valeur relative. C, ▲ est la constante d'extinction en valeur relative

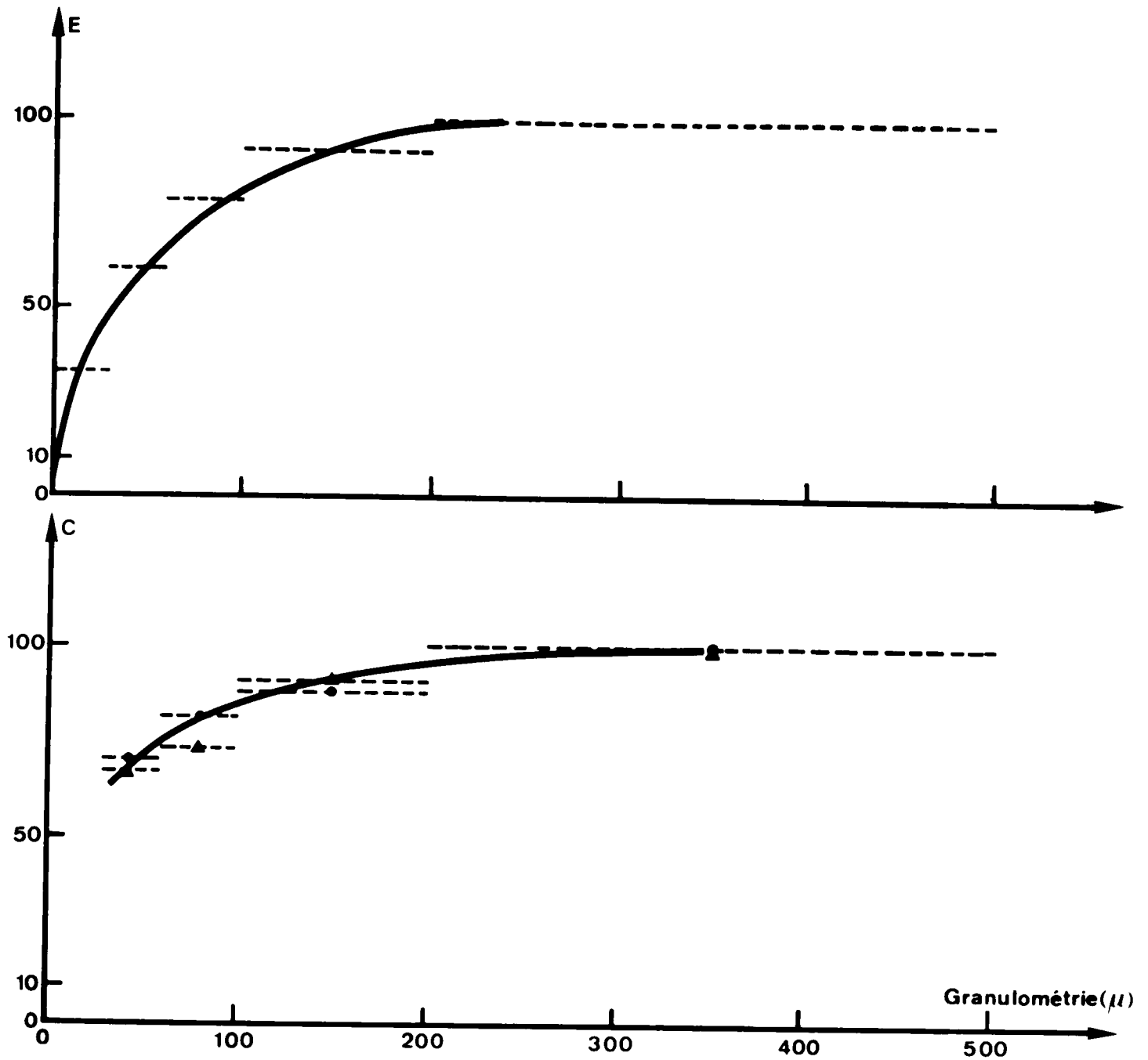


Fig. 17 Vitrocéramique V 931 ($\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$). E est l'efficacité en valeur relative de la conversion infrarouge-rouge. C, ● est la constante d'excitation en valeur relative. C, ▲ est la constante d'extinction en valeur relative

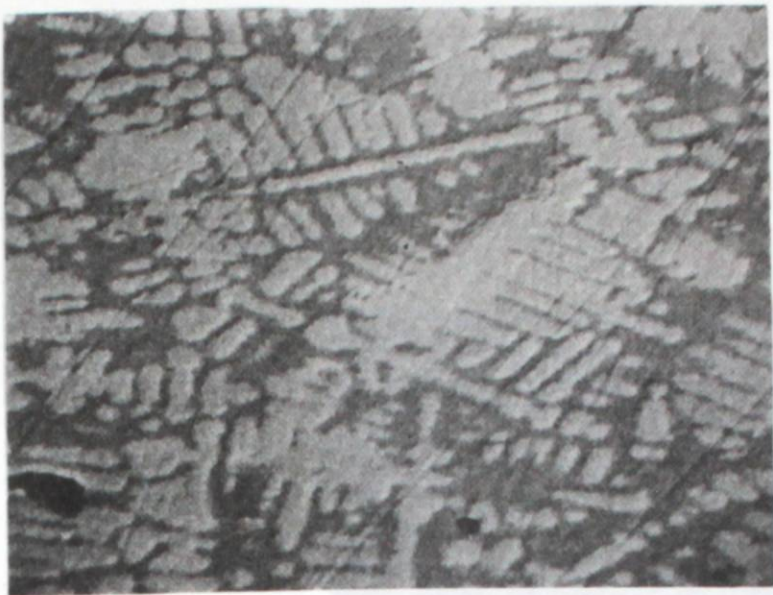
D'autre part, l'étude développée en IV.2, montrera que l'efficacité maximale de conversion dans différentes matrices décroît avec l'énergie maximale des phonons, caractéristique de la matrice, dès que celle-ci est supérieure à 400 cm^{-1} environ. R. Reisfeld ⁽³⁶⁾ donne les énergies maximales de phonons pour différentes liaisons M-O, où M représente la plupart des éléments formateurs donnés dans un tableau précédent :

Energie maximale de phonons dans différents verres oxygénés

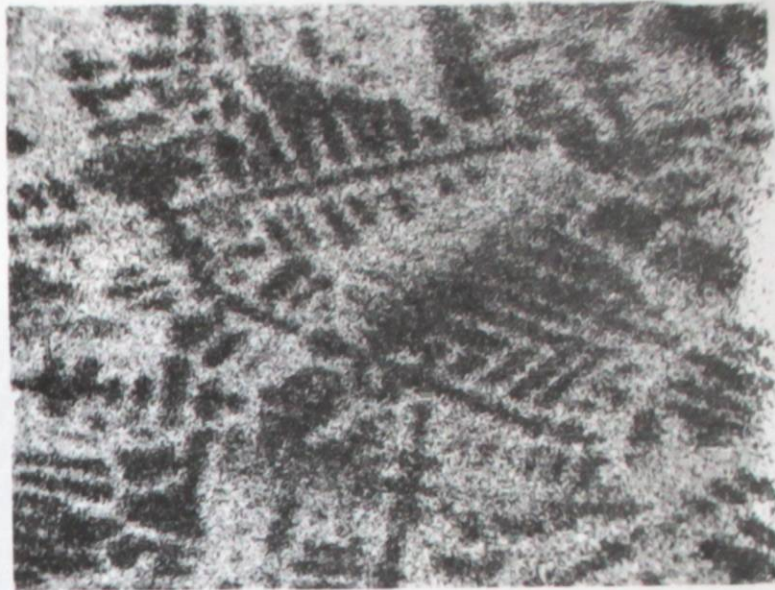
Verres	Liaison	Energie de phonons cm^{-1}
Borate	B-O	1340 à 1480
Phosphate	P-O	1200 à 1350
Germanate	Ge-O	800 à 975
Tellurite	Te-O	600 à 750

Or l'ordre croissant des énergies maximales de phonons ne correspond pas à l'ordre décroissant des efficacités de conversion.

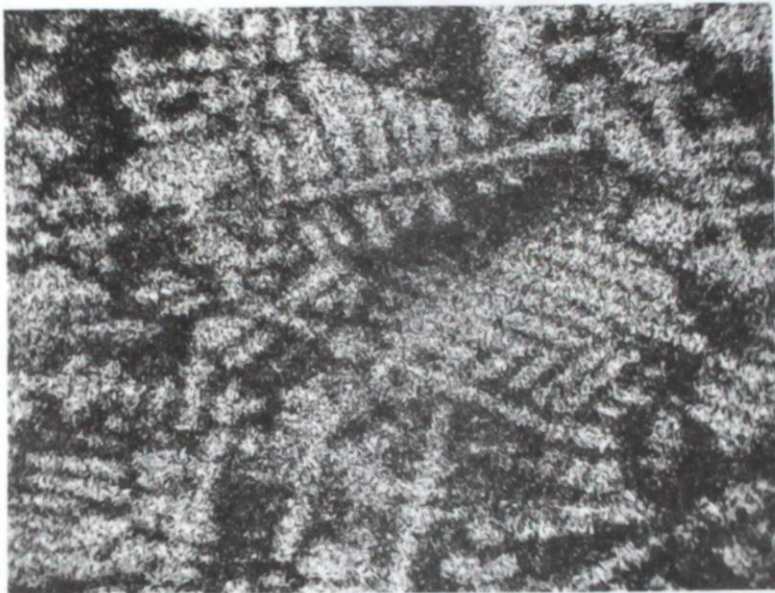
Une étude au microscope électronique a donc été entreprise pour observer la répartition des constituants de la vitrocéramique entre les différentes phases. La Figure 18 montre l'existence de microstructures cristallines en forme de dendrites, enrobées dans un liant vitreux ; les ions de terres rares se concentrent préférentiellement dans la phase cristalline, tandis que le plomb a une répartition uniforme et que le germanium se trouve uniquement dans la phase vitreuse. Par conséquent, la phase vitreuse est probablement un germanate de plomb tandis que la phase cristalline serait un fluorure mixte de plomb, d'ytterbium et d'erbium.



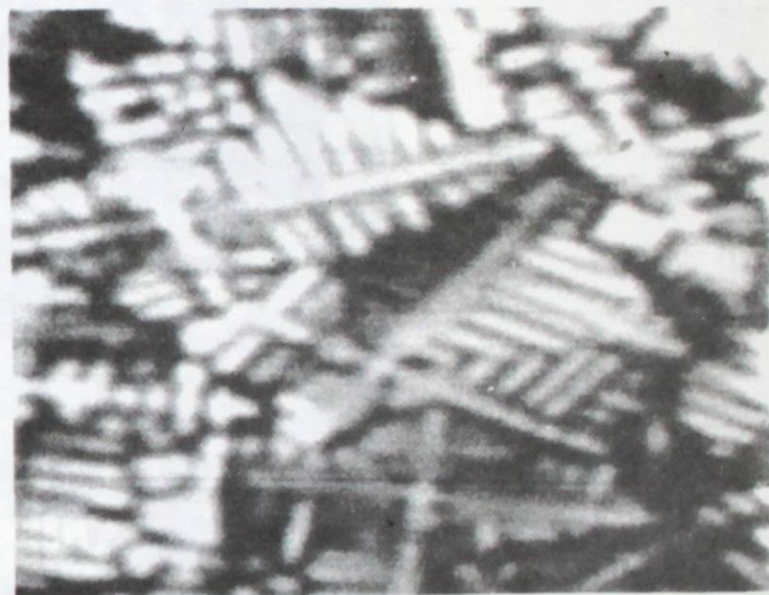
a



b



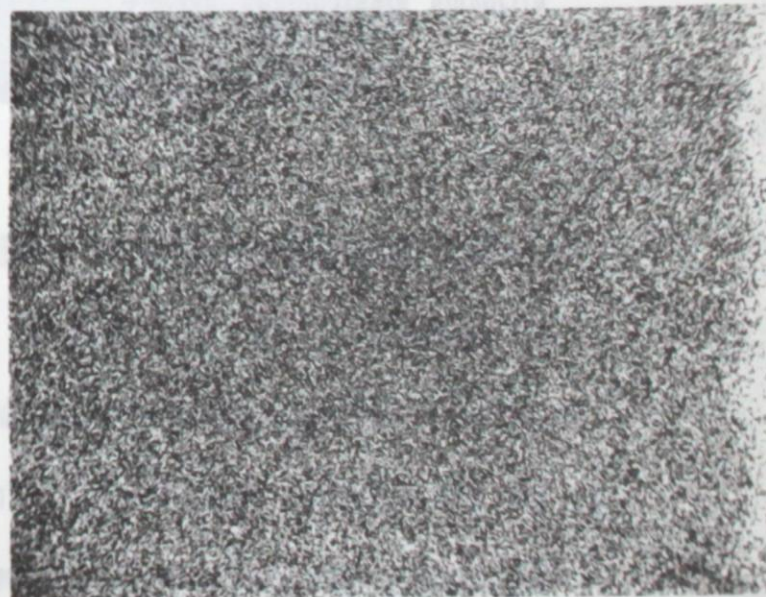
c



d



e



f

fig. 18.



■ 10 μ g

Fig. 18 - (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) : Etude au microscope électronique d'une vitrocéramique $[(Pb F_2 + Ge O_2) + (Yb_2 O_3 + Er_2 O_3)]$.

- a) les microcristaux apparaissent en blanc sur le fond noir de la phase vitreuse : diffusion électronique arrière .
- b) émission de rayons X par le Germanium qui apparaît en blanc .
- c) » » » Yb^{3+} » » .
- d) cathodoluminescence à $0,65 \mu$ de Er^{3+} » » .
- e) vue analogue à d), mais avec un grossissement 3 fois plus petit .
- f) émission de rayons X par le plomb qui apparaît en blanc .
- g) les microcristaux apparaissent en noir sur le fond blanc de la phase vitreuse : absorption des électrons (vue complémentaire de a)) .



Fig. 19 Plaquette de vitrocéramique portant des barrettes disposées comme les 7 segments d'un afficheur

La photographie de la Figure 19 montre la souplesse d'emploi de la vitrocéramique : le bain en fusion a été coulé dans un moule. Dans le fond de ce moule ont été ménagées des rainures disposées comme les barres d'un afficheur 7 segments. Des diodes émettrices d'infrarouge pourraient être introduites dans les segments de vitrocéramique, et elles pourraient illuminer ces segments par diffusion du rayonnement.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. MESURE DES PARAMETRES DE L'APTE

IV.1.1. Influence des concentrations en ions actifs sur l'efficacité de conversion dans les matrices YF_3 , $NaYF_4$, vitrocéramique.

La variation de l'efficacité de conversion en fonction de la concentration en ions actifs est donnée dans les Fig. 20 à 26. Afin de confronter en IV.2 les résultats expérimentaux avec les résultats des calculs, l'axe des abscisses porte en échelle logarithmique les concentrations d'ions activés A_1 et sensibilisateurs S_1 en nombre d'ions par cm^3 . Les relations avec paramètres x, y, z des formules chimiques, $(NaF)_1$ ou $o(Y_{1-(x+y)}Yb_xEr_yF_3)$, $(NaF)_1$ ou $o(Y_{1-(x+z)}Yb_xTm_zF_3)$, sont données dans l'annexe IV. Pour les vitrocéramiques la densité en fonction de la concentration moyenne en sensibilisateur, s'étage entre 7,35 et 7,55 : le passage des données en poids du sensibilisateur et de l'activateur, aux concentrations A_1 et S_1 a été calculé pour chaque échantillon. L'influence des concentrations sur l'efficacité de conversion IR-vert est donnée Fig. 20, 21, 22.

La Fig. 20 se rapporte aux échantillons $Y_{1-(x+y)}Yb_xEr_yF_3$ préparés suivant la méthode mise en oeuvre pour le M38. Cet échantillon sert de pivot : la courbe à $A_1(y)$ variable a été établie pour $S_1 = 4.10^{21}$ ($x = 0,19$) ; et la courbe à $S_1(x)$ variable a été établie pour $A_1 = 2.10^{20}$ ($y = 0,01$). Sur cette figure ont été également portés en échelle arbitraire par rapport aux deux courbes précédentes, des résultats de Hewes et Sawyer⁽³⁷⁾. Ces résultats font intervenir une gamme très étendue de

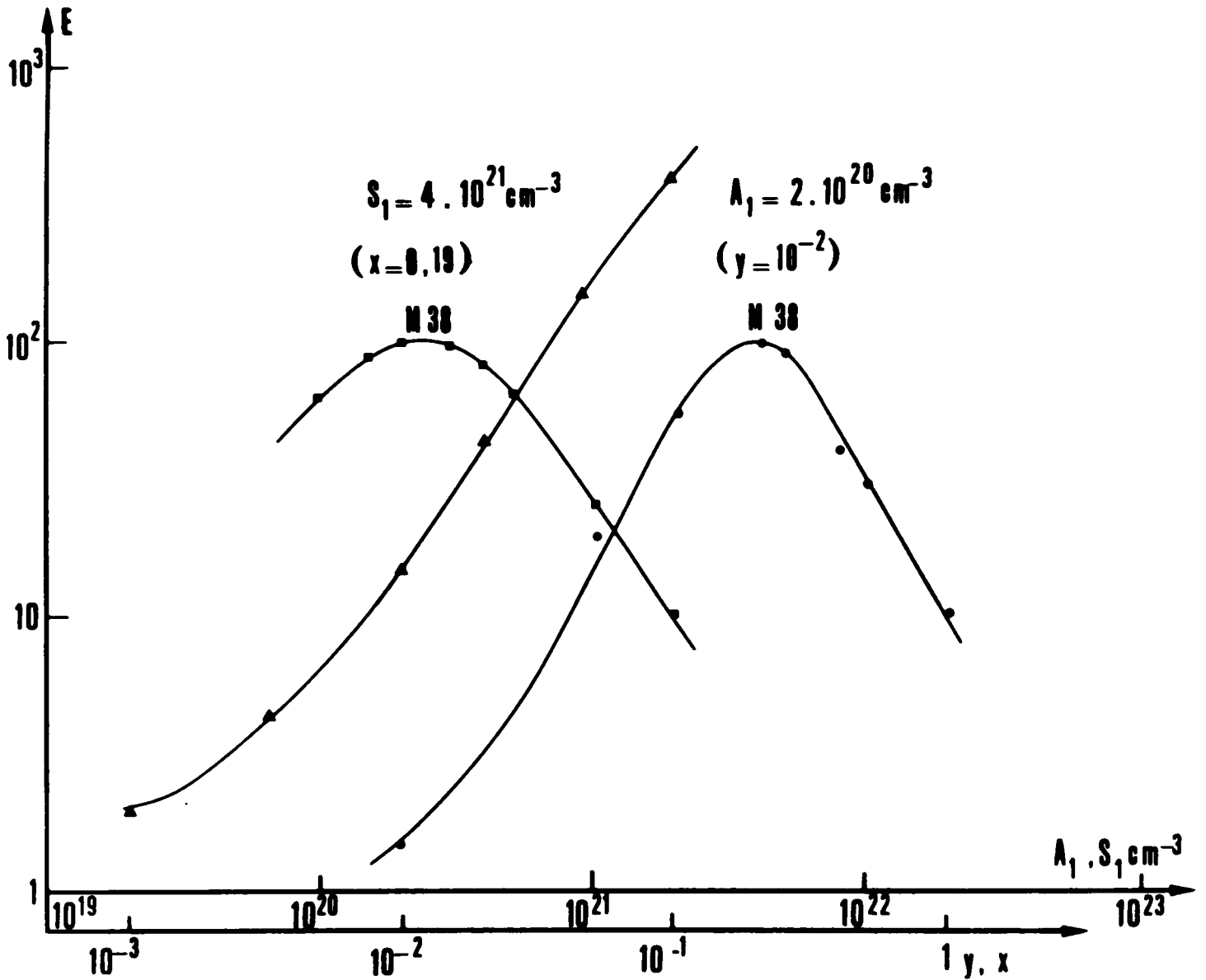


Fig. 20 E est l'efficacité mesurée en valeur relative de la conversion infrarouge - vert pour $Y_{1-(0.19+y)} Y_{b_{0.19}} E_{r_y} F_3 : \blacksquare$ et pour $Y_{1-(x+0.01)} Y_{b_x} E_{r_{0.01}} F_3 : \bullet$
 Les résultats se rapportant à la série $Y_{1-(x+0.005)} Y_{b_x} E_{r_{0.005}} F_3 : \blacktriangle$ sont extraits de la réf. 37

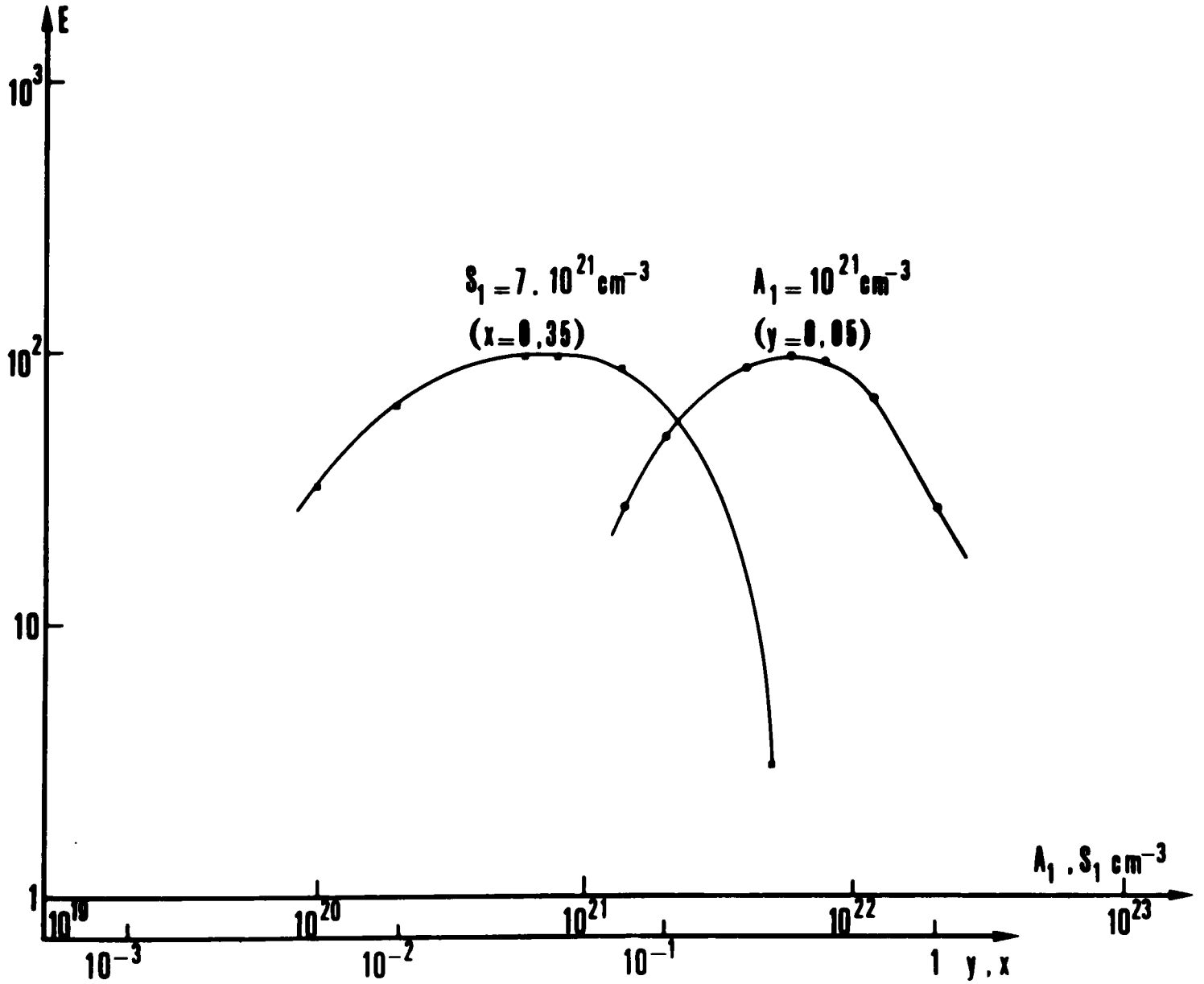


Fig. 21 E est l'efficacité mesurée en valeur relative de la conversion infrarouge-vert pour $\text{Na Y}_{1-(0,35+y)} \text{Yb}_{0,35} \text{Er}_y \text{F}_4$: ■ et pour $\text{Na Y}_{1-(x+0,05)} \text{Yb}_x \text{Er}_{0,05} \text{F}_4$: ●

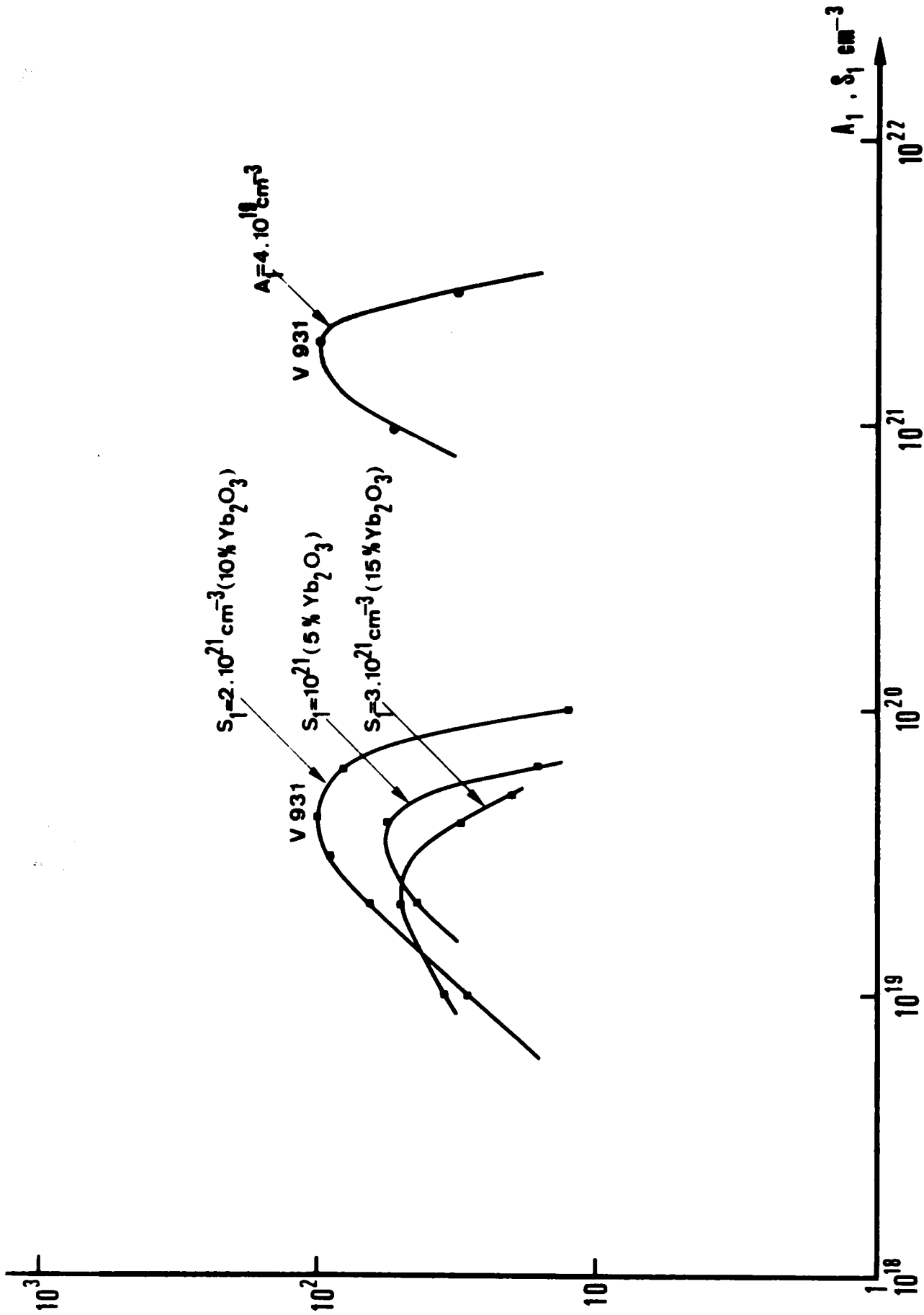


Fig. 22 Est l'efficacité, mesurée en valeur relative de la conversion infrarouge – bleu de vitrocéramiques $[(\text{PbF}_2 + 6\text{eO}_2) + (\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Im}_2\text{O}_3)]$

- : concentration Er^{3+} variable
- : concentration Yb^{3+} variable

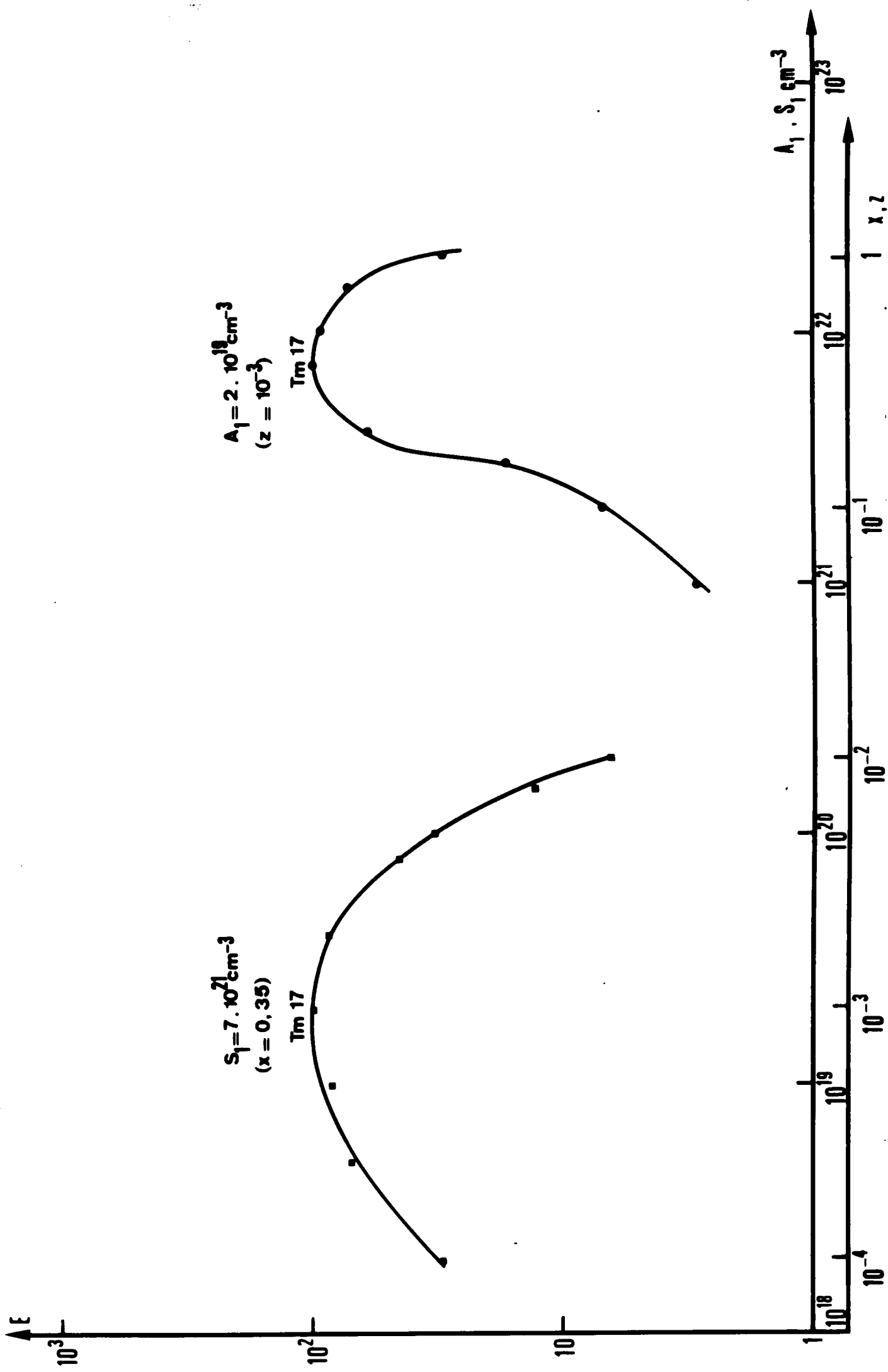


Fig. 23 E est l'efficacité mesurée en valeur relative de la conversion infrarouge — bleu pour

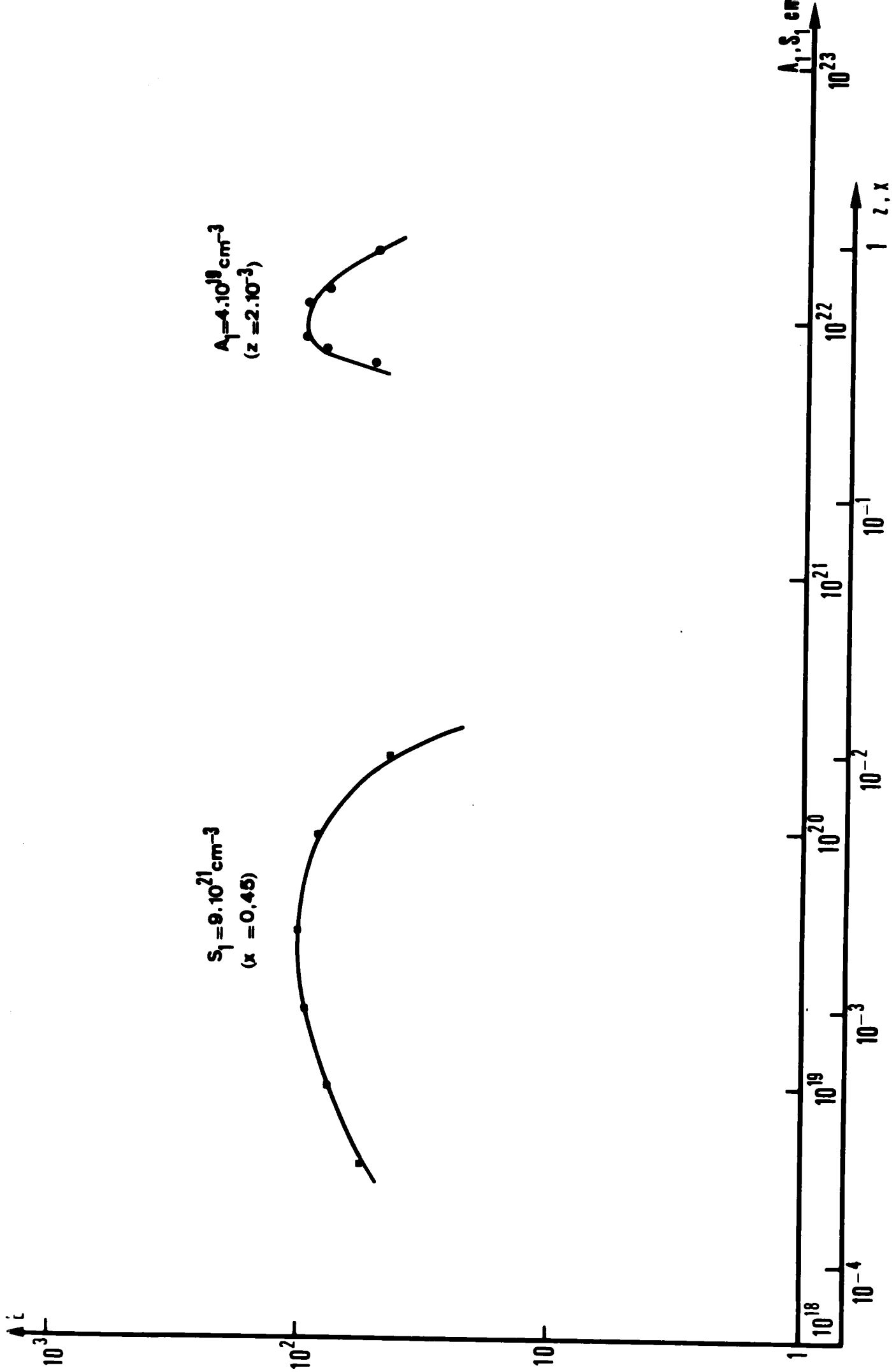


Fig. 24 E est l'efficacité mesurée en valeur relative de la conversion infrarouge — bleu pour

$\text{NaY}_1 - (0,45+z)$ $\gamma_{b,0,45}$ $\tau_{m,2}$ f_4 : ■ et pour $\text{NaY}_1 - (x+0,002)$ $\gamma_{b,x}$ $\tau_{m,0,002}$ f_4 : ●

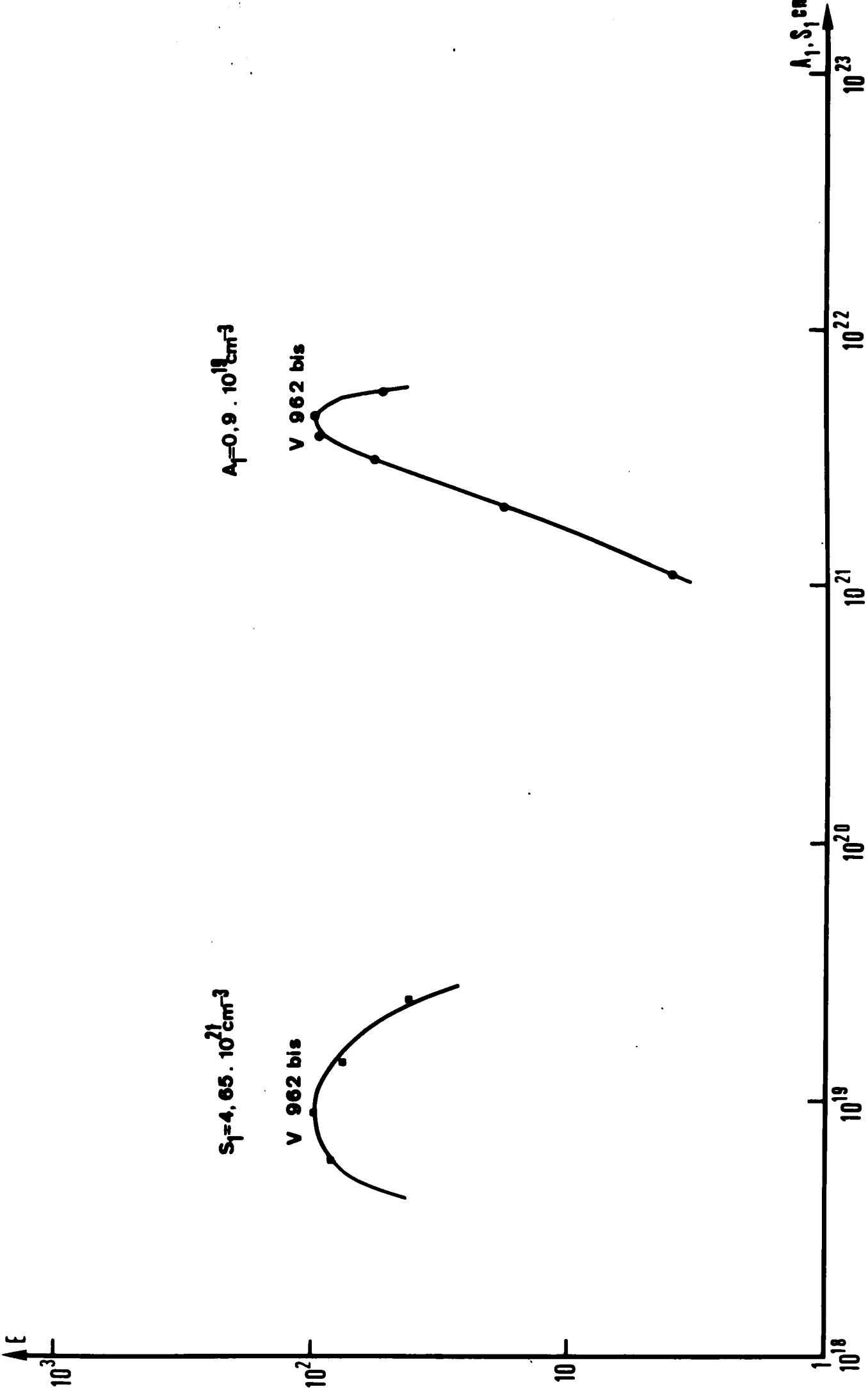


Fig. 25 E est l'efficacité, mesurée en valeur relative de la conversion infrarouge - bleu pour des vitrocéramiques $[(\text{PbF}_2 + \text{GeO}_2) + (\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Im}_2\text{O}_3)]$ ● : concentration S_1 d'ions Yb^{3+} variable
 ■ : concentration A_1 d'ions Im^{3+} variable

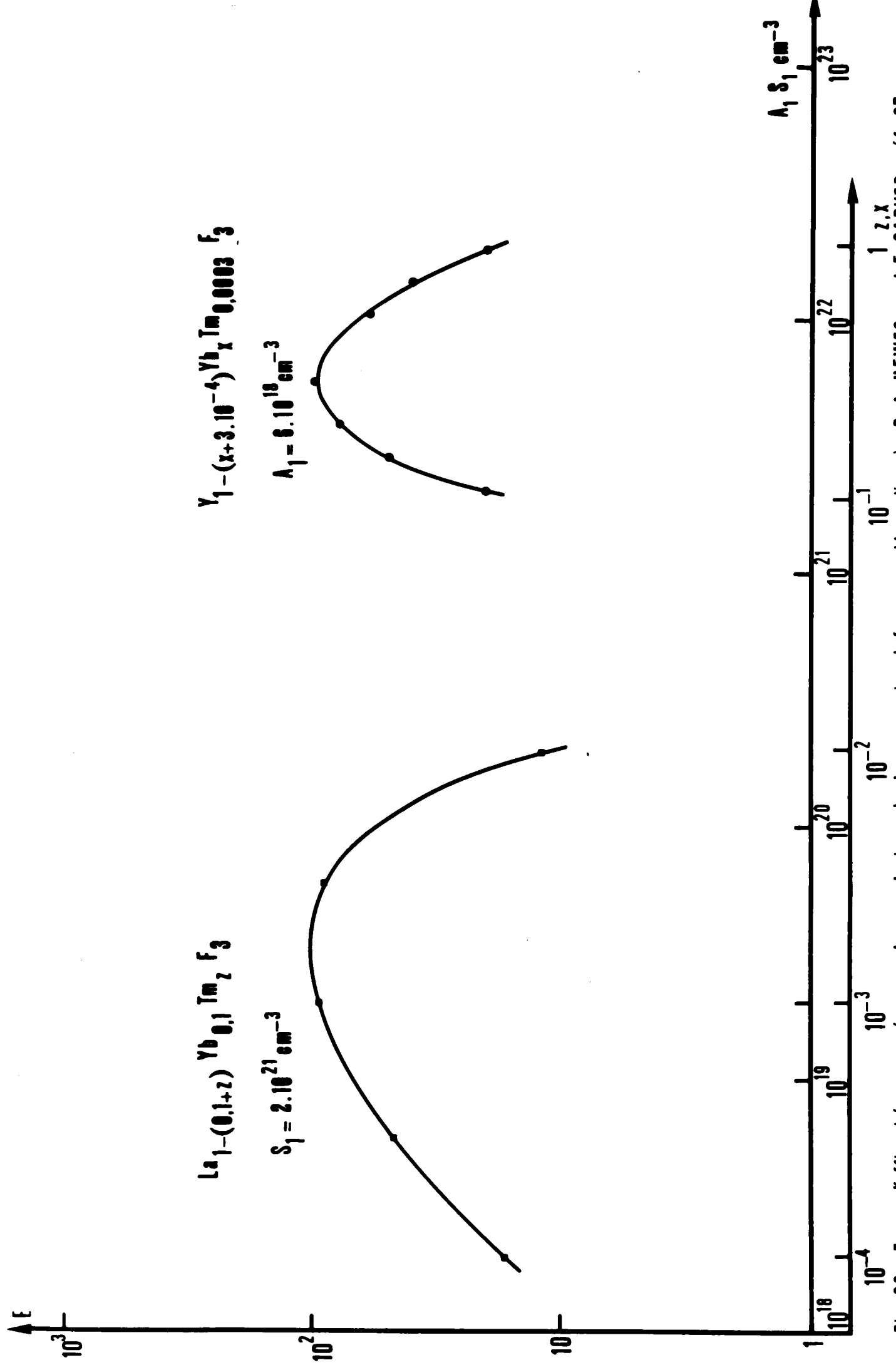


Fig. 26 - E est l'efficacité, mesurée en valeur relative, de la conversion infrarouge-bleu, d'après R. A. HEWES et J. F. SARVER, réf. 37.

Les maxima de la série $La_{1-(0.1+z)} Yb_{0.1} Tm_2 F_3$: ■ et de la série $Y_{1-(x+0.0003)} Yb_x Tm_{0.0003} F_3$: ● ont été amenés au niveau arbitraire 100

concentrations en sensibilisateur. Les Fig. 21 et 22 se rapportent aux matrices NaYF_4 et vitrocéramique respectivement.

L'optimisation des concentrations dans $\text{Y}_{1-(x+z)}\text{Yb}_x\text{Tm}_z\text{F}_3$ (Fig.23) pour la conversion IR-bleu a été menée d'une manière analogue à l'optimisation des concentrations pour la conversion IR-vert. Les Fig. 24 et 25 se rapportent à la conversion IR-bleu, $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, dans les matrices NaYF_4 et vitrocéramique, respectivement. On a enfin porté, sur la Fig. 26, des résultats extraits d'articles de R.A. Hewes et J.F. Sawyer⁽³⁷⁾.

Des commentaires plus approfondis sur tous ces résultats seront donnés en IV.2.3 et IV.2.4, dans la confrontation avec les résultats du calcul.

IV.1.2. Constantes d'excitation et constante d'extinction en fonction de la concentration

IV.1.2.1. Constantes de temps d'excitation et constantes de temps d'extinction en fonction de la concentration pour la matrice YF_3 . La Figure 27 donne les variations respectivement des constantes d'excitation et d'extinction de l'émission verte avec la concentration en Yb^{3+} , l'une et l'autre décroissent d'abord puis restent constantes. De même, la Fig. 28 donne les variations de mêmes constantes avec les concentrations en Er^{3+} . On trouve aussi que ces constantes décroissent avec la concentration.

Similairement, la Fig. 29 donne pour l'émission bleue de Tm^{3+} les constantes d'excitation et d'extinction en fonction de la concentration en Yb^{3+} . Au contraire de l'émission verte, on trouve un maximum pour la constante d'extinction pour 15% environ d' Yb^{3+} .

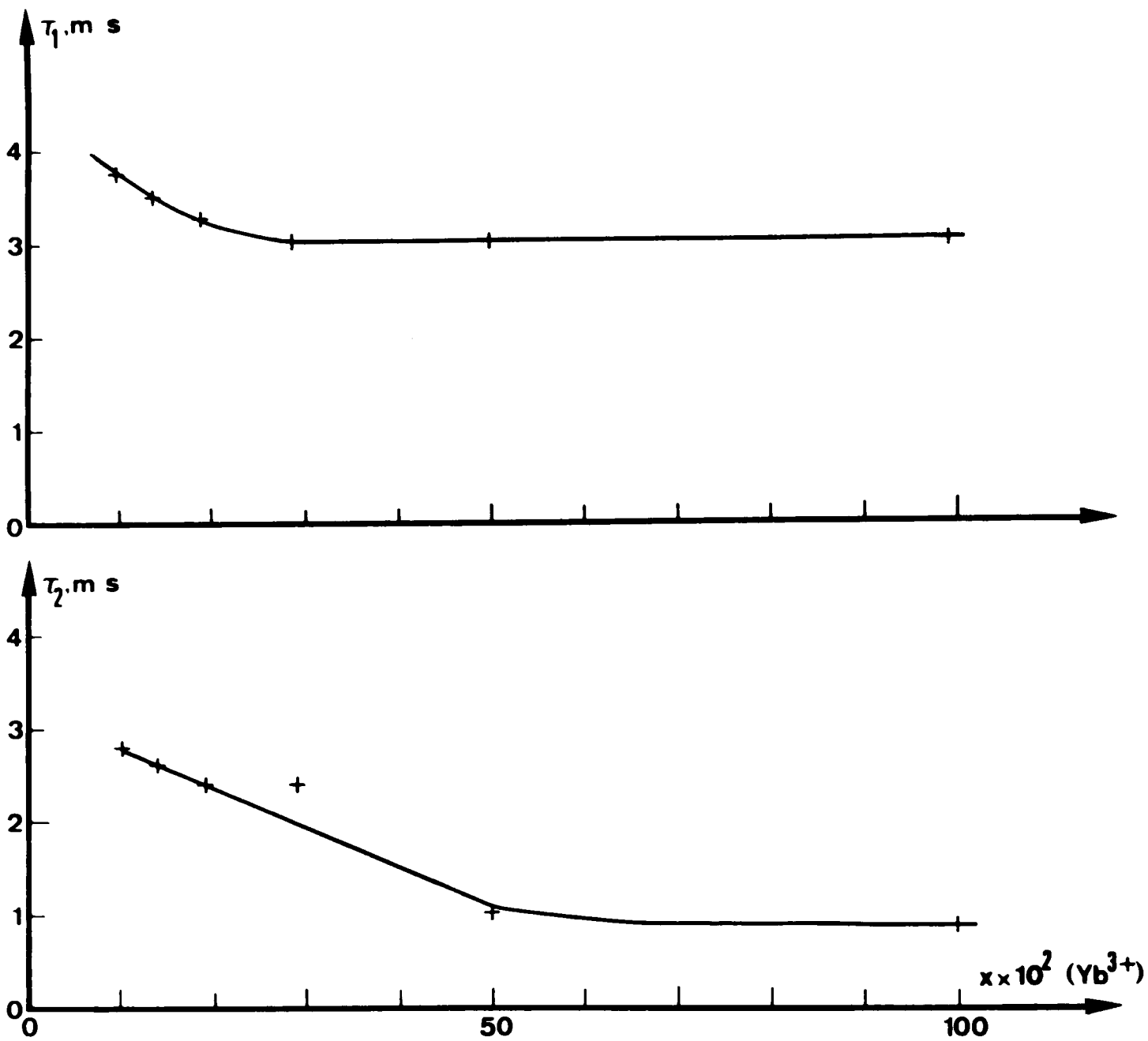


Fig. 27 Constantes de temps de la conversion infrarouge-vert dans $\text{Y}_{1-(x+0,01)}\text{Yb}_x\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$. τ_1 est la constante d'excitation τ_2 est la constante d'extinction

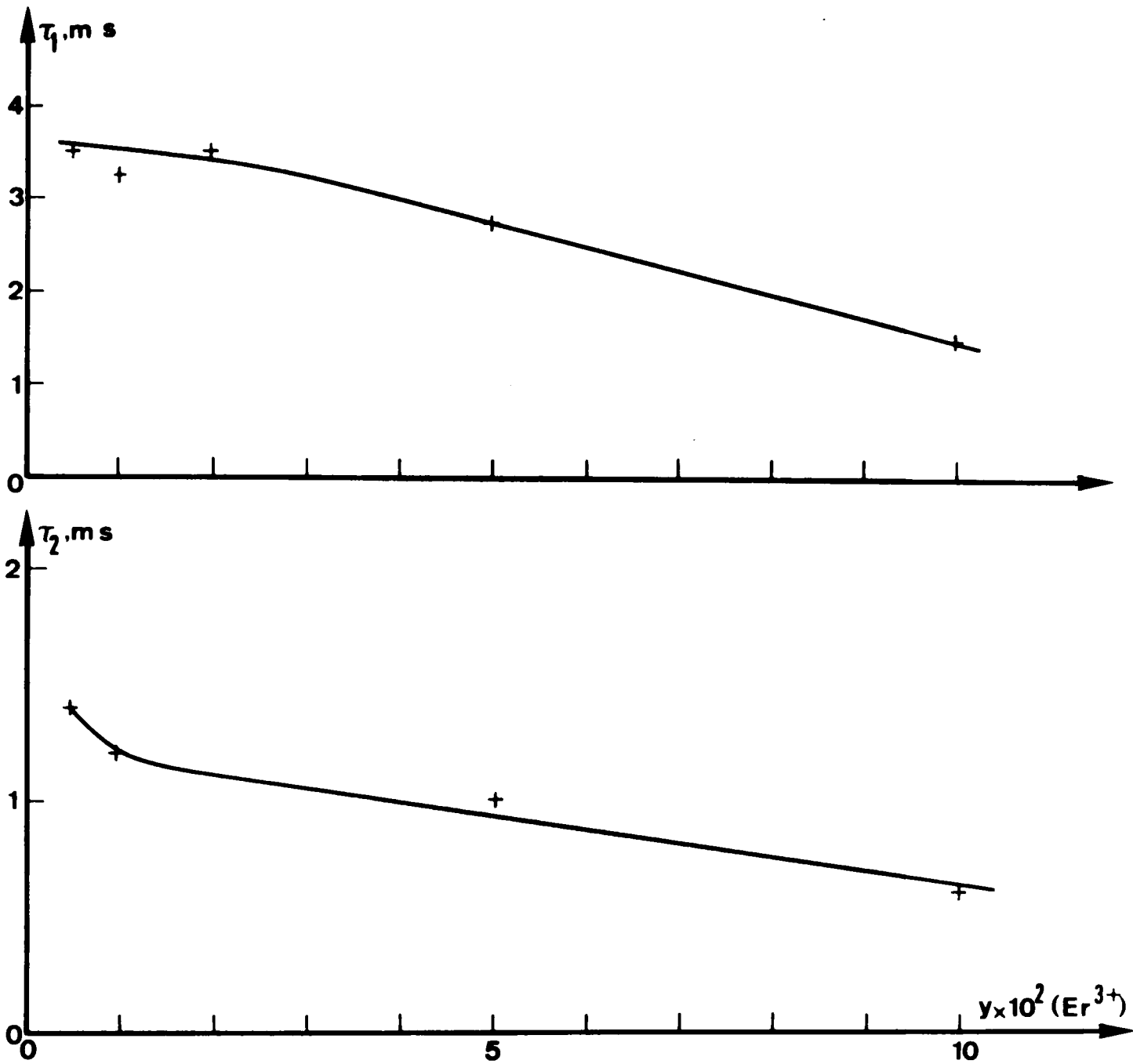


Fig. 28 Constantes de temps de la conversion infrarouge-vert dans $Y_{1-(y+0,19)} Y_{b,0,19} Er_y F_3$. τ_1 est la constante d'excitation τ_2 est la constante d'extinction

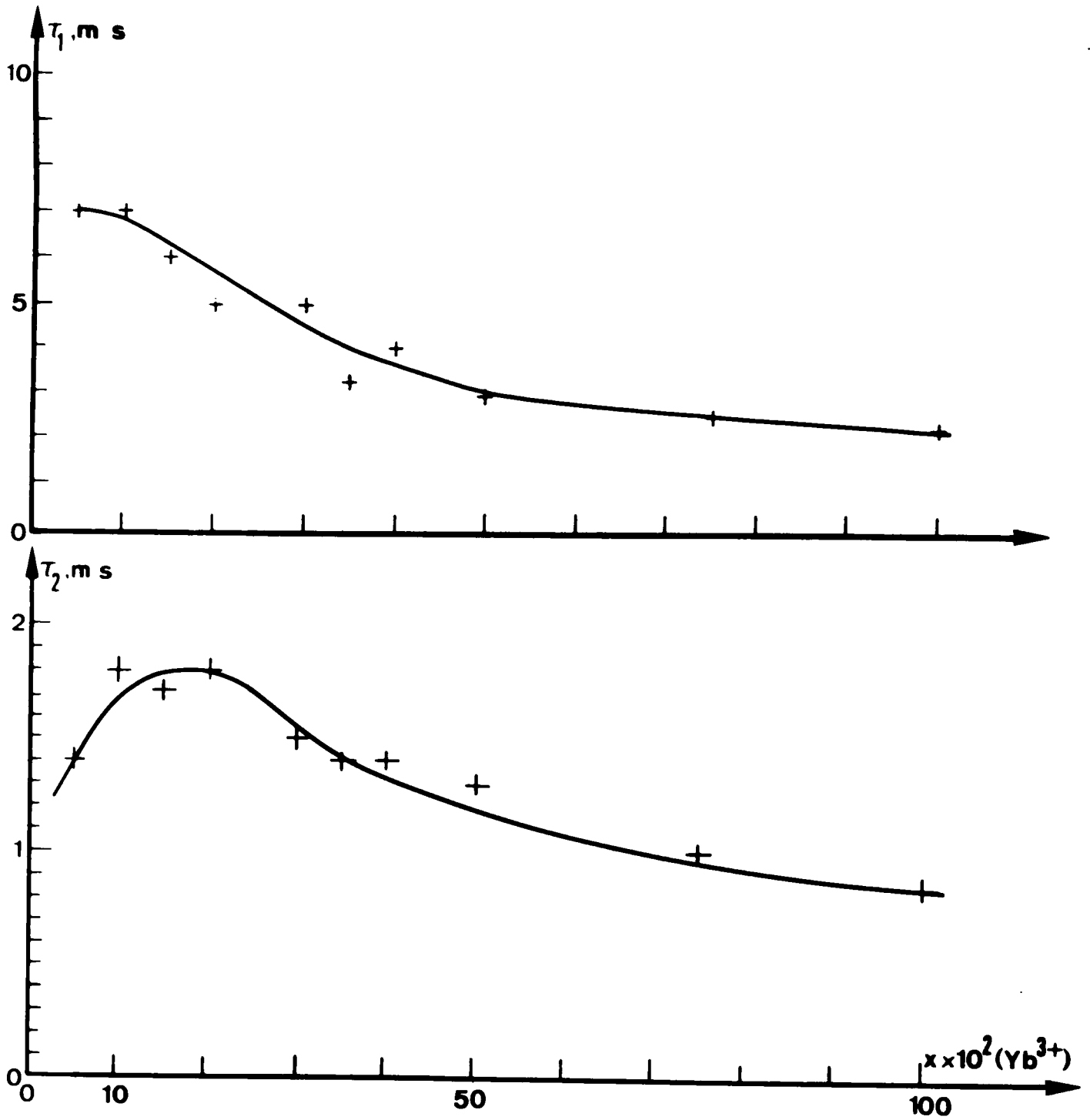


Fig. 29 Constantes de temps de la conversion infrarouge-bleu dans $\text{Y}_{1-(x+0,001)}\text{b}_x\text{Tm}_{0,001}\text{F}_3$. τ_1 est la constante d'excitation
 τ_2 est la constante d'extinction

D'une manière générale, ces résultats traduisent l'augmentation des interactions ion-ion lorsque leur distance moyenne diminue par augmentation de la concentration. C'est le phénomène bien connu d'auto-extinction ; mais, avec ces résultats seulement, il est difficile de dire a priori s'il s'agit de l'interaction $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ou ion activateur-ion activateur (Er^{3+} ou Tm^{3+}).

IV.1.3. Rendement en valeur absolue

Conversion infrarouge-lumière verte, $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$. Les mesures absolues de rendement de conversion ont été faites sur l'échantillon de formule $\text{NaYb}_{0,75}\text{La}_{0,21}\text{Er}_{0,04}(\text{WO}_4)_2$. Il rétrodiffuse 65% de la lumière incidente et en absorbe 10%. Pour une densité d'excitation de 58 mW/cm^2 , soit $3 \cdot 10^{17}$ photons/cm²sec, le rendement est de $7,3 \cdot 10^{-4}$, soit un rendement normalisé à 1 mW/cm^2 : $\eta_N = 12,6 \cdot 10^{-6}$.

Etant donné que nous avons par ailleurs obtenu le rendement relatif des différents échantillons étudiés à l'aide d'une excitation par monochromateur et ainsi tenu compte pour chaque échantillon de son optimum d'excitation, on peut maintenant en déduire en l'absence de saturation leur rendement absolu normalisé η_N et inversement le niveau d'excitation qui donnerait dans ces conditions un rendement de 100%, ce qui présente un intérêt dans la mesure où le niveau de saturation n'a pas encore été atteint (30)

Le rendement absolu normalisé du fluorure M38 est ainsi : $\eta_N = 2,85 \cdot 10^{-4} (\text{mW/cm}^2)^{-1}$ et la densité de puissance correspondant à $\eta = 1$: $3,5 \text{ W/cm}^2$. A. Brill et al. (38) ont confirmé par leurs mesures sur des fluorures l'ordre de grandeur de η_N . C'est aussi l'ordre de grandeur donné par J.D. Kingsley (39).

Conversion infrarouge-lumière bleue, $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$. Les mesures ont été faites sur l'échantillon Tm17 de formule $\text{Y}_{0,65}\text{Yb}_{0,349}\text{Tm}_{0,001}\text{F}_3$. Il rétrodiffuse 26% de la lumière incidente et en absorbe 16%. Pour une

densité d'excitation de 58 mW/cm^2 , soit $3.10^{17} \text{ photons/cm}^2\text{sec}$, le rendement normalisé à 1 mW/cm^2 $\eta_N = 4,25.10^{-8} (\text{mW/cm}^2)^{-2}$. La densité de puissance correspondant à $\eta = 1$: $4,85 \text{ W/cm}^2$.

IV.1.4. Etude comparative.

Le Tableau comparatif I sur la conversion infrarouge-lumière verte indique la supériorité de la matrice NaYF_4 . Les mesures relatives de l'efficacité de conversion d'échantillon du type Na(Y,Yb,Er)F_4 et d'un échantillon $(\text{La,Yb,Er)F}_3$ ⁽²⁸⁾ fourni par General Electric (USA) confirment les résultats donnés par T. Kano et al. ⁽³⁵⁾. Le résultat relatif au verre germanate montre le gain considérable apporté par la vitrocéramique préparée d'une manière assez voisine. On a donné dans le tableau les efficacités de conversion des composés $(\text{Y,Er)F}_3$ et Na(Y,Er)F_3 pour les concentrations optimales en Er^{3+} ; ces concentrations sont très supérieures aux concentrations optimales en Er^{3+} dans $(\text{Y,Yb,Er)F}_3$ et Na(Y,Yb,Er)F_4 ; les valeurs portées dans le tableau montrent l'avantage de l'APTE par rapport à l'absorption et à l'addition dans Er^{3+} . L'efficacité du composé $(\text{Y,Yb,Ho)F}_3$ a été donnée à titre indicatif; elle est faible devant celle du composé $(\text{Y,Yb,Er)F}_3$; ce résultat est indépendant de la matrice dans laquelle sont plongés ces deux couples d'ions ⁽⁸⁾; cependant la pureté spectrale de la lumière verte est meilleure ⁽⁸⁾, dans le couple $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$.

L'examen des résultats donnés par le tableau appelle quelques commentaires. Le Na(Y,Yb,Er)F_4 appartient à la famille $(\text{Mon F})_v((\text{Y,Yb,Er)F}_3)_{1-v}$, où Mon est un cation monovalent, et les structures des composés de cette famille ne sont pas toutes connues; des recherches se poursuivent dans des laboratoires s'occupant de structures; il semble en particulier que les composés où $\text{Mon}=\text{K}$ soient efficaces ⁽⁴⁰⁾. L'apparition de la vitrocéramique comme matériau APTE est récente et les relations entre propriétés optiques et structures sont loin d'être complètement élucidées: si par exemple la phase cristalline de la vitrocéramique était parfaitement identifiée, le composé cristallin pourrait être une matrice très efficace.

TABLEAU I

Conversion infrarouge-lumière visible (Yb^{3+} - Er^{3+})à 0,55 μ

Echantillon, formule, observations. Granulométrie: 50 ,sauf indications contrai- res	Const. d' excita. τ_1 ms	Const. d' extinct. τ_2 ms	Rendement $\eta_N \times 10^6$ (mW/cm ²) ⁻¹	Facteur de mérite $M \times 10^9$ (mW/cm ²) ⁻¹ s ⁻¹
Echantillon CNET, M38 $\text{Y}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$	3	1,2	285	15
Echantillon CNET, Na19 $\text{NaY}_{0,60}\text{Yb}_{0,35}\text{Er}_{0,05}\text{F}_4$	4,5	2	940	33
Echantillon, Hitachi, Japon $\text{NaY}_{0,57}\text{Yb}_{0,39}\text{Er}_{0,04}\text{F}_4$	4,25	1,7	940	35
Echantillon, General Electric USA , $\text{La}_{0,86}\text{Yb}_{0,12}\text{Er}_{0,02}\text{F}_3$	4,25	1,6	165	7
Vitrocéramique, CNET, 931 (10% Yb_2O_3 , 2% Er_2O_3) - en petits blocs 200 à 500 μ - granulométrie 50 μ	3,8 2,1	1,5 0,85	700 270	29 20,5
Vitrocéramique n° 1013, iden- tique en composition au 931 mais non recuit, en bloc	4,4	1,5	755	27
Verre germanate CNET, 678 (7,10% Yb_2O_3 , 0,21% Er_2O_3)	0,90	0,30	0,17	0,03
Echantillon CNET, Er4 $\text{Y}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{F}_3$	13	4,2	5,75	0,07
Echantillon CNET, NaEr8 $\text{NaY}_{0,80}\text{Er}_{0,20}\text{F}_4$	13	4,2	5,75	0,07
Echantillon CNET, YYbHo6 $\text{Y}_{0,695}\text{Yb}_{0,30}\text{Ho}_{0,005}\text{F}_3$	6,5	1,4	37	0,91

TABLEAU II

Conversion infrarouge-lumière visible (Yb^{3+} - Er^{3+})à $0,65 \mu$

Echantillon, formule observations	Const. d' excita. τ_1 ms	Const. d' extinct. τ_2 ms	Rendement $\eta_N \times 10^6$ (mW/cm^2) ⁻¹	Facteur de mérite $M \times 10^9$ (mW/cm^2) ⁻¹ s ⁻¹
Echantillon CNET, M38 $\text{Y}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$	5	1,5	28,5	0,95
Echantillon CNET, Na19 $\text{NaY}_{0,60}\text{Yb}_{0,35}\text{Er}_{0,05}\text{F}_4$	9	2,6	100	1,77
Echantillon, Hitachi, Japon $\text{NaY}_{0,57}\text{Yb}_{0,39}\text{Er}_{0,04}\text{F}_4$	5,5	1,8	57	1,65
Echantillon, General Electric USA, $\text{La}_{0,86}\text{Yb}_{0,12}\text{Er}_{0,02}\text{F}_3$	5,5	2,5	26	0,8
Vitrocéramique, CNET, 931 (10% Yb_2O_3 , 2% Er_2O_3)				
- en petits blocs 200 à 500 μ	10,4	2	157	2,4
- granulométrie 50 μ	7	1,35	94	2,1
Vitrocéramique n° 1013, iden- tique en composition au 931 mais non recuit, en bloc	7,5	2,1	63	1,3
Verre germanate CNET, 678 (0,1% Yb_2O_3 , 0,21% Er_2O_3)	3,25	0,35	2,5	0,12
Echantillon CNET, Er4 $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,10}\text{F}_3$	18,5	5,2	14	0,12
Echantillon CNET, NaEr8 $\text{NaY}_{0,80}\text{Er}_{0,20}\text{F}_4$	25	8	14	0,09
Echantillon CNET, YYbHo6 $\text{Y}_{0,95}\text{Yb}_{0,30}\text{Ho}_{0,005}\text{F}_3$	10	1,4	1,85	0,03

TABLEAU III

Conversion infrarouge-lumière bleue (Yb^{3+} - Tm^{3+})
à 0,47 μ

Echantillon : numéro, formule, observations. Granulométrie : 50 μ sauf indications contraires	Const. d' excit. τ_1 ms	Const. d' extinct. τ_2 ms	Rendement $\eta_N \times 10^8$ $(\text{mW}/\text{cm}^2)^{-2}$	Facteur de mérite $M \times 10^{10}$ $(\text{mW}/\text{cm}^2)^{-2} \text{ s}^{-1}$
Tm17 : $\text{Y}_{0,65}\text{Yb}_{0,349}\text{Tm}_{0,001}\text{F}_3$	3,25	1,4	4,25	2,08
Origine Philips Laboratories, N.Y., USA $\text{Y}_{0,647}\text{Yb}_{0,35}\text{Tm}_{0,003}\text{F}_3$	3,25	1,7	1,6	0,78
Na22 : $\text{NaY}_{0,548}\text{Yb}_{0,45}\text{Tm}_{0,002}\text{F}_4$	7,5	3,1	3,4	0,72
Vitrocéramique, V 962 bis : (PbF_2 86% + GeO_2 14%) + (Yb_2O_3 25% + Tm_2O_3 0,046%) en poids				
- granulométrie : 50 μ	2,25	0,8	5,5	3,2
- granulométrie 200 à 500 μ	4	1,2	8,5	3,4

Le tableau comparatif de la conversion infrarouge-lumière bleue, affirme la nette supériorité de la matrice vitrocéramique. Mais contrairement au résultat donné par J.L. Sommerdijk et al. ⁽⁴¹⁾, nous trouvons que la matrice YF_3 est préférable à la matrice $NaYF_4$. Pour cette conversion également, l'identification et la préparation du composé cristallin de la vitrocéramique donnerait une matrice plus efficace que celles répertoriées dans le tableau.

Les spectres d'excitation comparés de $(Y,Yb,Er)F_3$, $Na(Y,Yb,Er)F_4$ et de $((GeO_2+PbF_2) + (Yb_2O_3+Er_2O_3))$, (Fig.30) montrent l'intérêt de la vitrocéramique : du côté des grandes longueurs d'onde son spectre s'étend aussi loin que celui de $NaYF_4$, et de l'autre côté son spectre recouvre nettement celui de YF_3 . La vitrocéramique devrait donc se prêter, mieux que les fluorures, à une excitation par laser à arséniure de gallium à $0,9 \mu$ ou par laser au néodyme à $1,06 \mu$. Les spectres d'excitation comparés, relatifs au couple $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ seraient analogues à ceux relatifs au couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$, puisque c'est l'ion Yb^{3+} qui absorbe le rayonnement de pompe.

Les spectres d'émission, comparés dans les trois matrices, de l'erbium (Fig. 31) et du thulium (Fig. 32), indiquent que la vitrocéramique "intègre" en quelque sorte les structures du spectre des fluorures ; par exemple le spectre de Er^{3+} dans la vitrocéramique présente des raies moins larges ($20 \overset{\circ}{\text{Å}}$) que dans un verre ⁽²⁾, mais plus larges cependant que dans YF_3 ($6 \overset{\circ}{\text{Å}}$) ; le spectre de Er^{3+} dans YF_3 montre une raie principale très étroite et très intense ; ces différences s'expliqueraient par un élargissement inhomogène dû à des variations du site.

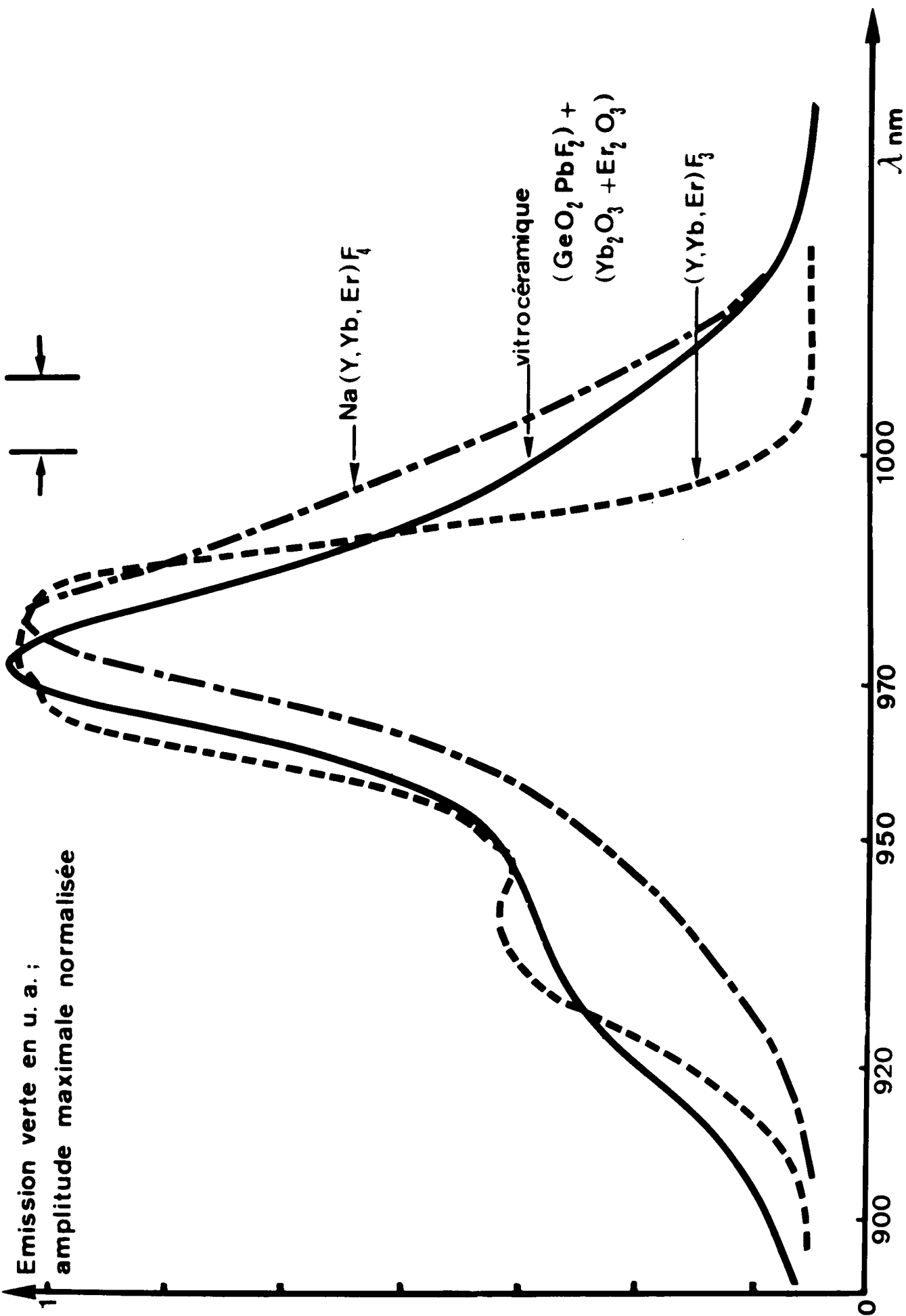


Fig.30 Spectres d'excitation comparés, de (Y, Yb, Er)F₃, Na(Y, Yb, Er)F₄, [(GeO₂ + PbF₂) + (Yb₂O₃ + Er₂O₃)] normalisés à la même hauteur maximale

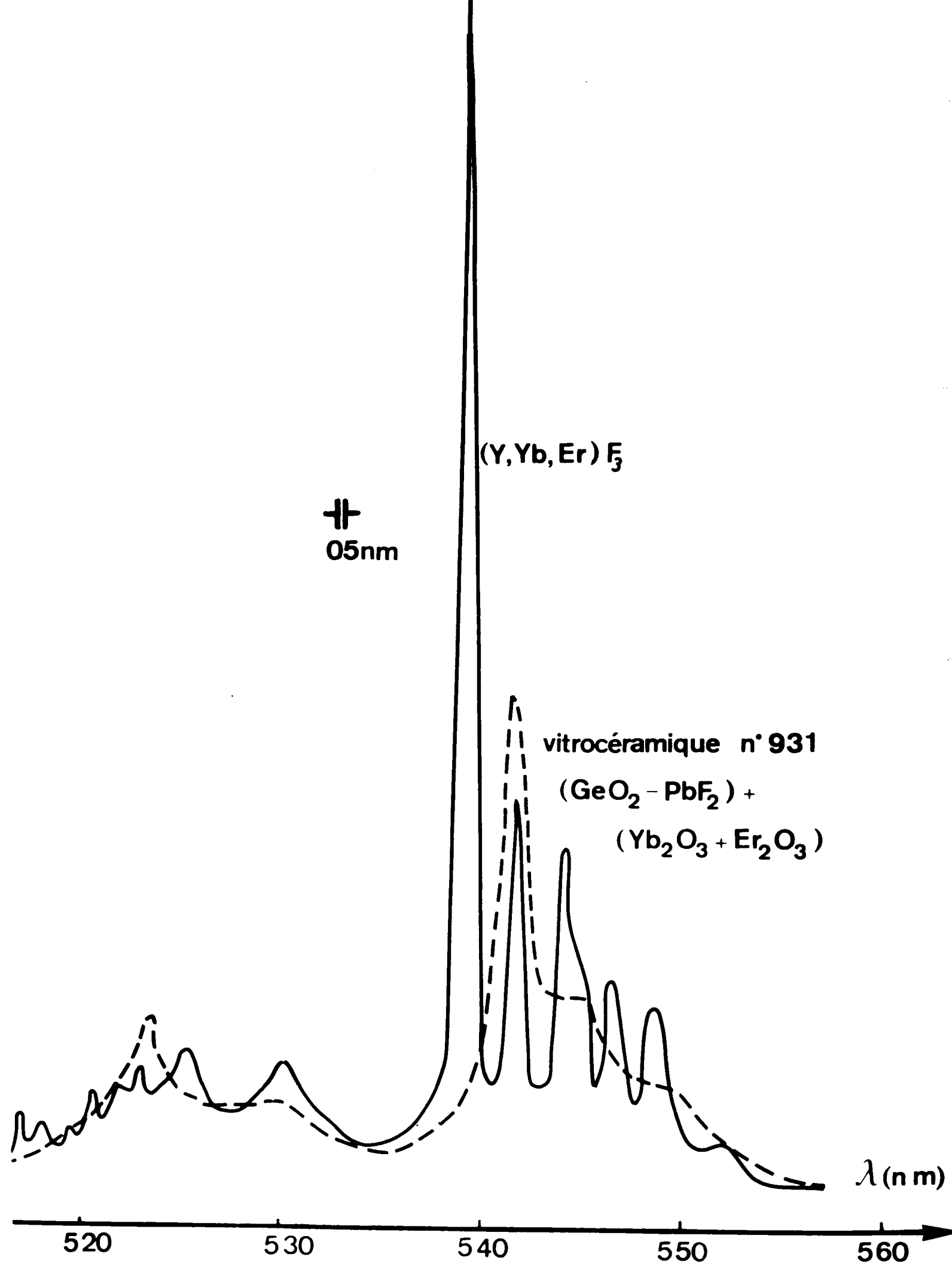
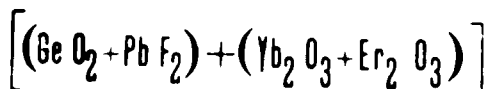


Fig. 31 Spectres d'émission comparés dans le vert de (Y, Yb, Er) F₃ et de



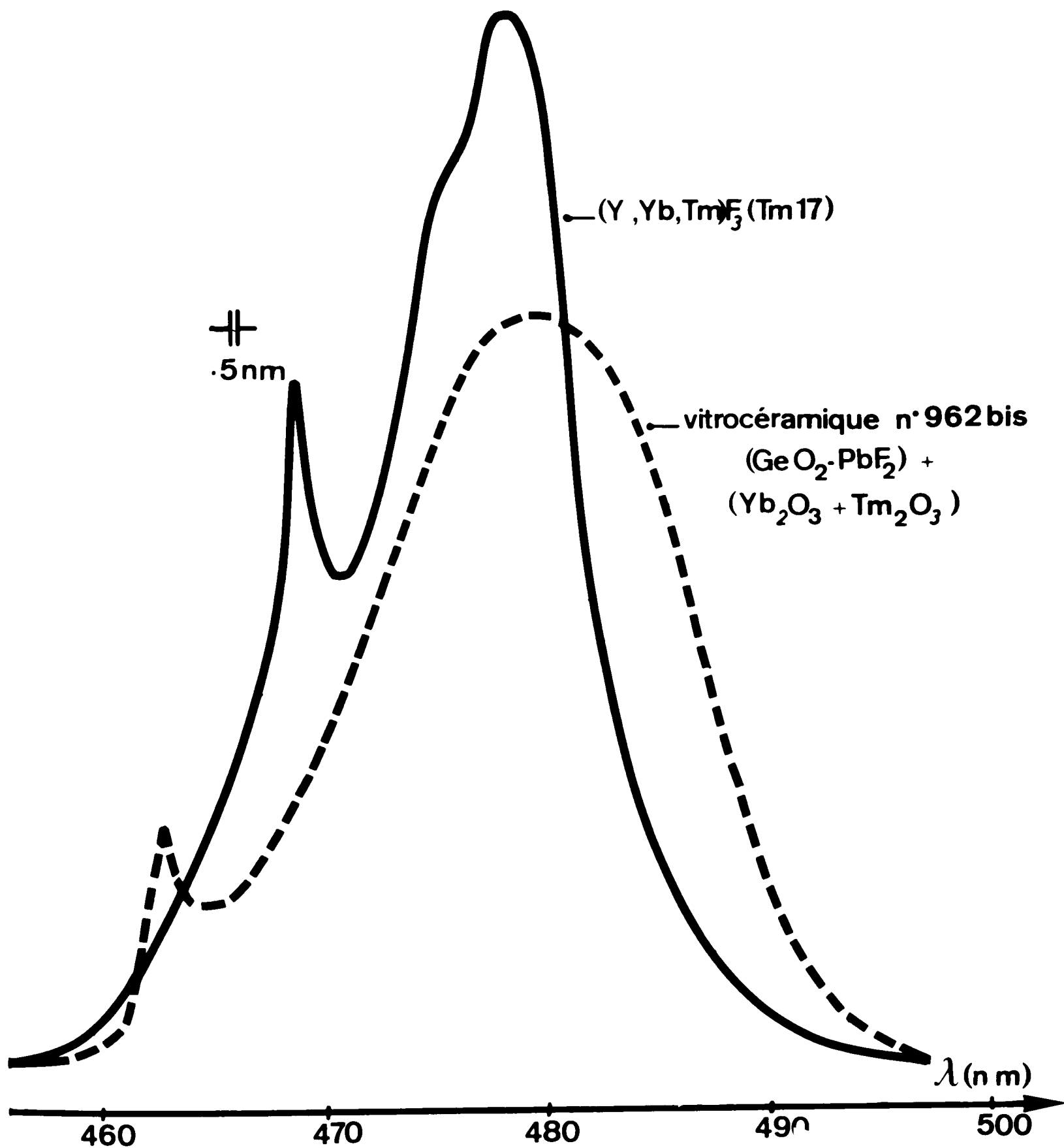


Fig. 32 Spectres d'émission comparés dans le bleu, de $(Y, Yb, Tm)F_3$ et de $(GeO_2 - PbF_2) + (Yb_2O_3 + Tm_2O_3)$

IV.2. CONFRONTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LES CALCULS

IV.2.1. Introduction, Objectifs de la confrontation

Les équations aux populations définies en II.3, dans les hypothèses générales indiquées, permettent de calculer les populations réduites $x_i(U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1)$. Si (A_i) est le niveau supérieur de la transition considérée émettant dans le visible, on a vu en II.3.5 que x_i est relié à l'efficacité η par un paramètre indépendant des concentrations. Les courbes représentatives $x_i(U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1)$ devraient donc être superposables aux courbes expérimentales données en IV.1.1. et précisant les variations d'efficacité de conversion en fonction de A_1, S_1 . Cette confrontation devrait permettre de répondre à certains problèmes : détermination de U_{O_1} par le facteur faisant coïncider par une translation parallèle à l'axe des abscisses courbes théoriques et courbes expérimentales, concentrations optimales d'ions pour la conversion infrarouge-visible, mécanismes qui limitent ces concentrations. En effet l'efficacité de conversion étant une fonction d'abord croissante de A_1 et S_1 (§ IV.1.1), il serait intéressant de maintenir cette loi dans les limites de définition chimique des matériaux : or la concentration limite en sensibilisateur par exemple est très inférieure même à la limite éventuellement introduite par l'autoextinction de Yb^{3+} . L'efficacité maximale calculée à l'aide de la valeur x_i maximale, devrait être comparable aux résultats expérimentaux de mesure d'efficacité en valeur absolue, fournis en IV.1.3.

Il semble que les données numériques W_i, W_{ij} à introduire dans les équations, soient propres à chaque matériau étudié ; chaque matériau, comportant soit le sensibilisateur, soit l'activateur, devrait être soumis en principe à des études expérimentales préalables pour déterminer ces données. La littérature fournit certains résultats, mais les renseignements sur la matrice YF_3 , pourtant bien étudiée, par exemple, ne sont pas complets. Le modèle des équations aux populations permettrait de suivre les cheminements de l'énergie au cours de l'APTE dans une matrice bien étudiée mais il aurait une portée réduite pour estimer a priori les possibilités d'un nouveau matériau dans la conversion infrarouge-visible et répondre aux préoccupations exprimées en II.4.

Auzel a cependant fait remarquer ⁽²⁾ que d'une classe de matériaux à l'autre, les probabilités de transitions non radiatives et aussi les probabilités de transfert varient d'une manière plus considérable que les probabilités de transitions radiatives. Et il a été indiqué en II.2.3.3 que des ensembles de valeurs α, β, γ pouvaient être obtenus :

- soit pour quelques matériaux types, en relevant dans la littérature les déterminations expérimentales de $(\hbar\omega_{\max})$ et de α , et en calculant β et γ ,
- soit en appliquant la formule d'Auzel donnant α, β, γ en fonction de $(\hbar\omega_{\max})$ ⁽²⁷⁾.

Certains des résultats obtenus avec la matrice YF_3 seront donc extrapolés dans deux directions :

- dans la famille des composés fluorés où on admettra que le paramètre essentiellement variable est U_0 ,
- vers des types de matrices caractérisées par une variation importante de la fréquence maximale des phonons, où on admettra que les paramètres essentiellement variables sont : α, β, γ .

Introduction des données relatives à la matrice YF_3 . En II.2.4., il a été indiqué que les probabilités de désexcitation des niveaux (A_i) se prêtant à une étude expérimentale, seraient exprimées sous la forme :

$$W_i = W_{i0} \left(1 + \left(\frac{A_1}{A_{1c}} \right)^n \right)$$

où W_{i0} , A_{1c} , n sont des paramètres déterminés expérimentalement et propres à chaque matrice étudiée. Or dans les équations aux populations les concentrations n'interviennent pas explicitement sous la forme A_1, S_1 , mais elles apparaissent par l'intermédiaire de $U_0 A_1, U_0 S_1$. Il convient donc d'exprimer W_i en fonction de $U_0 A_1$. L'analyse des couples $Yb^{3+}-Er^{3+}$ et $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ en IV.2.3 et IV.2.4. montrera qu'on dispose pour la matrice YF_3 , de valeurs U_0 obtenues expérimentalement sur un ou plusieurs

cas de transferts ; la cinétique infrarouge permettra par exemple (IV.2.2) de déterminer $U_{1,3}$ et par suite U_0 si β est défini. Appelant U_{10} une détermination de U_0 , obtenue pour la matrice YF_3 sur quelques cas de transfert, la probabilité de désexcitation W_i pour une matrice quelconque sera exprimée sous la forme :

$$W_i = W_{i0} \left(1 + \left(\frac{U_0 A_{1c}}{U_{10} A_{1c}} \right)^n \right)$$

où W_{i0} , $(U_{10} A_{1c})$, n sont des paramètres numériques. C'est sous cette dernière forme que les probabilités W_i ont été établies en Annexes I (Er^{3+} et couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$) et II (Tm^{3+} et couple $Yb^{3+}-Tm^{3+}$). Les résultats concernant Er^{3+} ont été puisés dans J.P. Van der Ziel et al. ⁽⁴²⁾ ; ceux concernant Tm^{3+} viennent de F.W. Ostermayer et al. ⁽⁴³⁾ ; enfin on a trouvé dans J.F. Pouradier et F. Auzel ⁽⁴⁴⁾ et dans R.K. Watts ⁽⁴⁵⁾ les renseignements sur Ho^{3+} .

Les écarts d'énergie sont exprimés numériquement dans les probabilités $W_{nr_{i,j}}$ et dans $U_{i,j}, V_{i,j}$. Les paramètres des processus non radiatifs W_{no} , U_0 , α , β , γ sont laissés sous forme littérale. On trouvera en annexe I-b (couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$) et II-b (couple $Yb^{3+}-Tm^{3+}$) les valeurs numériques des écarts d'énergie $(i,j) = (E(A_j) - E(A_i)) - E(S_2)$; dans ces annexes figure à titre indicatif une estimation des $\bar{U}_{i,j}, \bar{V}_{i,j}$ avec $\beta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm et $\gamma = 7,4 \cdot 10^{-3}$ cm, ces valeurs de β et γ étant parmi les valeurs couramment admises pour la matrice YF_3 à température ordinaire ⁽²³⁾. Les niveaux d'énergie de Yb^{3+} sont puisés dans W. Low ⁽⁴⁶⁾ ; ceux de Er^{3+} dans M.J. Weber ⁽²⁵⁾ ; ceux de Tm^{3+} dans W.T. Carnall et al. ⁽⁴⁷⁾ ; ceux de Ho^{3+} dans M.J. Weber et al. ⁽⁴⁸⁾. Dans la suite les unités employées ne seront pas toujours rappelées : d'une manière assez systématique, les énergies seront comptées en 10^3 cm^{-1} , les coefficients α , β , γ seront exprimés en 10^{-3} cm, les W seront donnés en sec^{-1} , les U, V en $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$; les concentrations A_1, S_1 seront exprimées en cm^{-3} .

IV.2.2. Equations aux populations réduites du premier degré en $(\sigma_s \phi_N)$. Cas de Yb^{3+} - (Er^{3+} ou Tm^{3+} ou Ho^{3+}) (Fig. 3)

On a indiqué en II.3.4 que le système d'équations aux populations réduites décrivant une APTE était simplifié en admettant une subdivision en sous-systèmes d'équations homogènes à $(\sigma_s \phi_N)^k$ où $k = 1, 2, \dots, n$. Le sous-système du premier degré, $k=1$, est indépendant des autres sous-systèmes ; il décrit des phénomènes de fluorescence et de transfert classiques ; il est formellement identique pour les couples Yb^{3+} - Er^{3+} , Yb^{3+} - Tm^{3+} , Yb^{3+} - Ho^{3+} .

L'étude du couple Yb^{3+} - Ho^{3+} est limitée au sous-système du 1er degré, à cause de cette analogie formelle ; d'autre part, l'étude de la décroissance infrarouge permettra de comparer les résultats sur la détermination de U_0 obtenus dans l'étude du couple Yb^{3+} - Tm^{3+} .

Bien que l'étude ci-dessous se rapporte à des phénomènes classiques, elle présente un grand intérêt pour les raisons suivantes :

- elle fournira les populations des niveaux métastables pour le sous-système d'ordre 2,
- elle permettra de donner quelques limites de validité du modèle,
- elle permettra de justifier l'abandon, par la suite, de certains $U_{i,j}, V_{i,j}$.

L'établissement des équations au 1er ordre fait l'objet ici en IV.2.2 d'une analyse détaillée ; la présentation sera plus lapidaire pour les sous-systèmes d'ordre supérieur à 1, en IV.2.3 et IV.2.4, car les méthodes sont analogues.

Les données introduites dans le calcul se rapportent à la matrice YF_3 . D'une manière analogue à ce qui sera fait en IV.2.3 et IV.2.4, certaines des conclusions des calculs seront étendues aux matrices NaYF_4 et vitrocéramique. L'étude expérimentale de la cinétique infrarouge porte, en effet, sur les trois matrices. On admettra, en particulier,

que le coefficient β , dont la signification théorique et le lien avec la fréquence de phonons ($\hbar\omega_m$) ont été donnés en II.2.5, est identique pour ces trois matrices qui se rattachent à la classe des fluorures. Et, par exemple, des différences de valeur expérimentale de $U_{i,j}$, d'une matrice à l'autre, seront donc imputables à des variations de U_0 .

IV.2.2.1. Equations aux populations en S_2, A_2, A_3 et réduction au premier degré en $(\sigma_S \phi_N)$. Les détails de l'établissement des équations en S_2, A_2, A_3 et de la simplification consistant à ne retenir que les termes homogènes à $(\sigma_S \phi_N)$ sont donnés dans l'annexe V-A. Le système d'équations obtenu est :

$$\begin{aligned} \frac{dS_2}{dt} &= (\sigma_S \phi_N) S_1 + S_2(-W_S - U_{1,3} A_1) + A_2(S_1 V_{1,2}) + A_3(S_1 V_{1,3}) \\ \frac{dA_2}{dt} &= S_2(U_{1,2} A_1) + A_2(-W_2 + V_{1,2} S_1) + A_3(W_{3,2} A_3) \\ \frac{dA_3}{dt} &= S_2(U_{1,3} A_1) + A_3(-W_3 - V_{1,3} S_1) \end{aligned}$$

IV.2.2.2. Equations réduites du premier degré en $(\sigma_S \phi_N)$: système stationnaire. Les équations en dS_2/dt , dA_2/dt , dA_3/dt s'écrivent pour le régime stationnaire :

$$\begin{aligned} S_2(-W_S - U_{1,3} A_1) + A_2(S_1 V_{1,2}) + A_3(S_1 V_{1,3}) &= \sigma_S \phi_N S_1 \\ S_2(U_{1,2} A_1) + A_2(-W_2 + V_{1,2} S_1) + A_3(W_{3,2} A_3) &= 0 \\ S_2(U_{1,3} A_1) + A_3(-W_3 - V_{1,3} S_1) &= 0 \end{aligned}$$

En introduisant les populations réduites, dont la définition est rappelée ci-dessous :

$$x_1 = \frac{S_1}{\sigma_s \phi_N S_1}, \quad x_2 = \frac{A_2}{\sigma_s \phi_N S_1}, \quad x_3 = \frac{A_3}{\sigma_s \phi_N S_1}$$

et en mettant $U_{k,f}, V_{k,f}$ sous la forme :

$$U_{kf} = U_o \bar{U}_{k,f} \quad \text{et} \quad V_{kf} = U_o \bar{V}_{k,f}$$

où $\bar{U}_{k,f} = \exp(-\beta|k,f|)$, $\bar{V}_{k,f} = \exp(-\gamma|k,f|)$, $|k,f| = |E(S_2) - E(A_f) + E(A_k)|$

le système d'équations aux populations réduites du premier degré en $(\sigma_s \phi_N)$ est :

$$\begin{aligned} x_1(-W_s - \bar{U}_{1,3} U_o A_1) + x_2(\bar{V}_{1,2} U_o S_1) + x_3(\bar{V}_{1,3} U_o S_1) &= -1 \\ x_1(\bar{U}_{1,2} U_o A_1) + x_2(-W_2 - \bar{V}_{1,2} U_o S_1) + x_3(W_{3,2}) &= 0 \\ x_1(U_{1,3} U_o A_1) + x_3(-W_3 - \bar{V}_{1,3} U_o S_1) &= 0 \end{aligned}$$

IV.2.2.3. Limitations du modèle au premier degré en $(\sigma_s \phi_N)$

L'hypothèse suivant laquelle les populations S_1 et A_1 ne sont pas sensiblement modifiées par l'excitation infrarouge, peut être chiffrée par la valeur maximale L du rapport du nombre d'ions excités de l'espèce S ou A , au nombre d'ions introduits au cours de la préparation, $S_o A_o$.
Pour l'ion S

$$L = \frac{S_2}{S_o} \# \frac{S_2}{S_1} = (\sigma_s \phi_{L,S_1}) x_1 \quad \text{si } L \ll 1$$

ϕ_{L,S_1} est le flux de photons donnant la valeur L au rapport S_2/S_o :
 $\phi_{L,S_1} = L/\sigma_s x_1$. Des notations analogues sont introduites pour l'ion A :

$$L = \frac{A_2 + A_3}{A_o} \# \frac{A_2 + A_3}{A_1} = (\sigma_s \phi_{L,A_1}) (x_2 + x_3) \frac{S_1}{A_1} \quad \text{si } L \ll 1$$

$$\phi_{L,A_1} = \frac{L}{\sigma_s} \frac{U_o A_1}{U_o S_1} \frac{1}{(x_2 + x_3)}$$

Pour une composition $A_0 S_0$ donnée, la plus grande des deux valeurs ϕ_{L,S_1} , ϕ_{L,A_1} fixe la limite de validité du modèle et indique donc l'espèce d'ion, S ou A, responsable de la limitation. L'espèce d'ion, S ou A, responsable d'une éventuelle saturation est aussi déterminée par la valeur par rapport à 1 de $\phi_{L,A_1} / \phi_{L,S_1} = x_1(x_2+x_3)(U_{O_1} A_1 / U_{O_1} S_1)$. Le choix de la valeur de L est arbitraire. Bien que les expressions ci-dessus aient été établies pour $L \ll 1$, les flux $\phi_{L,S}$ et $\phi_{L,A}$ correspondant à un dépeuplement notable des niveaux de base, seront définis par :

$$\phi_{L,S_1} = \frac{1}{\sigma_S x_1} \quad \text{et} \quad \phi_{L,A_1} = \frac{1}{\sigma_S} \frac{A_1}{S_1} \frac{1}{x_2+x_3}$$

Les flux ainsi calculés marqueront des limites de validité du modèle et pas nécessairement le début d'une saturation de la puissance visible émise en fonction de la puissance infrarouge incidente, ou même le début d'écart importants par rapport aux lois simples reliant la puissance émise à la puissance incidente. D'ailleurs dans une situation concrète, ce phénomène peut se produire dans les premières couches traversées et cesser ensuite car la puissance de pompe chute rapidement.

IV.2.2.4. Traitement du système d'équations aux populations réduites du premier degré en $(\sigma_S \phi_N)$. On se propose d'observer l'allure générale des solutions x_1, x_2, x_3 et de tirer des conclusions peu dépendantes des valeurs données aux paramètres caractérisant les processus non radiatifs. On donnera donc à ces paramètres des valeurs moyennes, proposées par la littérature ⁽¹⁸⁾ pour la matrice YF_3 : $W n_0 = 10^8 \text{ sec}^{-1}$, $U_{10} = U_0 = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\beta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\gamma = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Comme il a été indiqué en II.2.4 et en IV.2.1, ces probabilités de désexcitation W_i , extraites de résultats expérimentaux et donnés en annexe, sont prises sous la forme :

$$W_i = W_{i0} \left(1 + \left(\frac{U_{O_1} A_1}{U_{O_1} A_{1c}} \right)^m \right)$$

où $U_{O_1} A_{1c}$ est exprimé numériquement.

Les autres probabilités de désexcitation, les $W_{i,j}$, les $\bar{U}_{ij}, \bar{V}_{ij}$, dont les expressions figurent en annexe, sont exprimées numériquement avec le jeu de valeurs donné ci-dessus. $\bar{U}_{1,3}, \bar{V}_{1,3}, \bar{U}_{3,8}, \bar{V}_{3,8}$ seront aussi calculés de cette manière bien que les transferts soient résonants, et que, dans ce cas, certains auteurs considèrent plutôt l'intégrale de recouvrement du spectre d'émission du donneur et du spectre d'absorption de l'accepteur ; en IV.3 ces coefficients seront traités d'une manière un peu différente.

IV.2.2.5. Résultats de l'étude du système stationnaire du premier degré en $(\sigma_S \Phi_N)$. Les calculs ont été menés pour $U_{O_1} A_1$ variant de 10^3 à 10^7 et pour $U_{O_1} S_1$ variant de 10^3 à 10^9 . La résolution effective sur ordinateur donne les résultats suivants :

A) Simplification du système d'équations. Les valeurs des populations réduites x_1, x_2, x_3 sont obtenues avec 5 chiffres significatifs : dans le domaine $(U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1)$ exploré, ces valeurs sont identiques dans l'approximation $V_{1,2} = 0$. Cette approximation sera faite dans la suite, en IV.2 et en IV.3 : elle permet d'ailleurs de donner des expressions analytiques de x_1, x_2, x_3 relativement simples.

Le système au premier degré se simplifie, en effet :

$$\begin{aligned} x_1(-W_s - \bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1) + x_3(\bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1) &= -1 \\ x_1(\bar{U}_{1,2} U_{O_1} A_1) + x_2(-W_2) + x_3(W_{3,2}) &= 0 \\ x_1(\bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1) + x_3(-W_3 - \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1) &= 0 \end{aligned}$$

Les solutions x_1, x_2, x_3 s'expriment, par suite, d'une manière assez simple :

$$x_1 = \frac{W_3 + \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1}{D} \quad x_3 = \frac{\bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1}{D} \quad x_2 = \frac{\bar{U}_{1,2} U_{O_1} A_1 + W_{3,2} x_3}{D}$$

avec $D = (W_s + \bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1)(W_3 + \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1) - \bar{U}_{1,3} \bar{V}_{1,3} U_{O_1} A_1 U_{O_1} S_1$

B) Variations des populations réduites $x_2 = \frac{A_2}{S_1(\sigma_s \phi_N)}$ et $x_3 = \frac{A_3}{S_1(\sigma_s \phi_N)}$ avec les concentrations $U_{O_1} A_1$ et $U_{O_1} S_1$. Les Tableaux de valeurs numériques fournis par le calculateur montrent que les variations de x_2, x_3 sont peu importantes dans le domaine $U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1$ exploré. D'ailleurs les concentrations $U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1$ optimales pour la conversion ne doivent pas rendre maximales les populations A_2, A_3 ; l'écriture des équations de degré supérieur en $(\sigma_s \phi_N)$ montrera en IV.3 et IV.4, que en grossière approximation dans les matrices de type fluorure :

- $U_{O_1} S_1 x_1 x_3$ doit être maximal, pour la conversion dans $Yb^{3+}-Er^{3+}$,
- $(U_{O_1} S_1 x_1)^2 x_2$ doit être maximal pour la conversion dans $Yb^{3+}-Tm^{3+}$.

C) "Voies" d'excitation du niveau (A_2). L'analyse de l'équation relative à x_2 montre que le peuplement de (A_2) se fait :

- soit suivant le processus (1) : échanges bilatéraux S_2, A_3 et désexcitation de (A_3) vers (A_2). La fraction de la population A_2 originaire de cette filiation est alors :

$$x_{21} = \frac{x_3}{x_2} \frac{W_{3,2}}{W_2}$$

- soit suivant le processus (2) : échanges bilatéraux S_2, A_2 . La fraction de la population A_2 originaire de cette filiation est alors :

$$x_{22} = \frac{x_1}{x_2} \frac{U_{1,2} A_1}{W_2}$$

Les résultats du calcul montrent que les niveaux (A_2) de Tm^{3+} et Ho^{3+} sont essentiellement peuplés par le processus (1). Le processus (1) est également prédominant pour peupler (A_2) de Er^{3+} à concentration $U_{O_1} S_1$ faible. Mais la contribution relative de ce processus décroît avec $U_{O_1} S_1$, et est indépendante de $U_{O_1} A_1$ (Fig. 33).

D) Limites de validité du modèle. Les flux limite ϕ_L sont calculés par les formules données en IV.2.2.4 où on prend $\sigma_s = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, valeur adoptée par la suite.

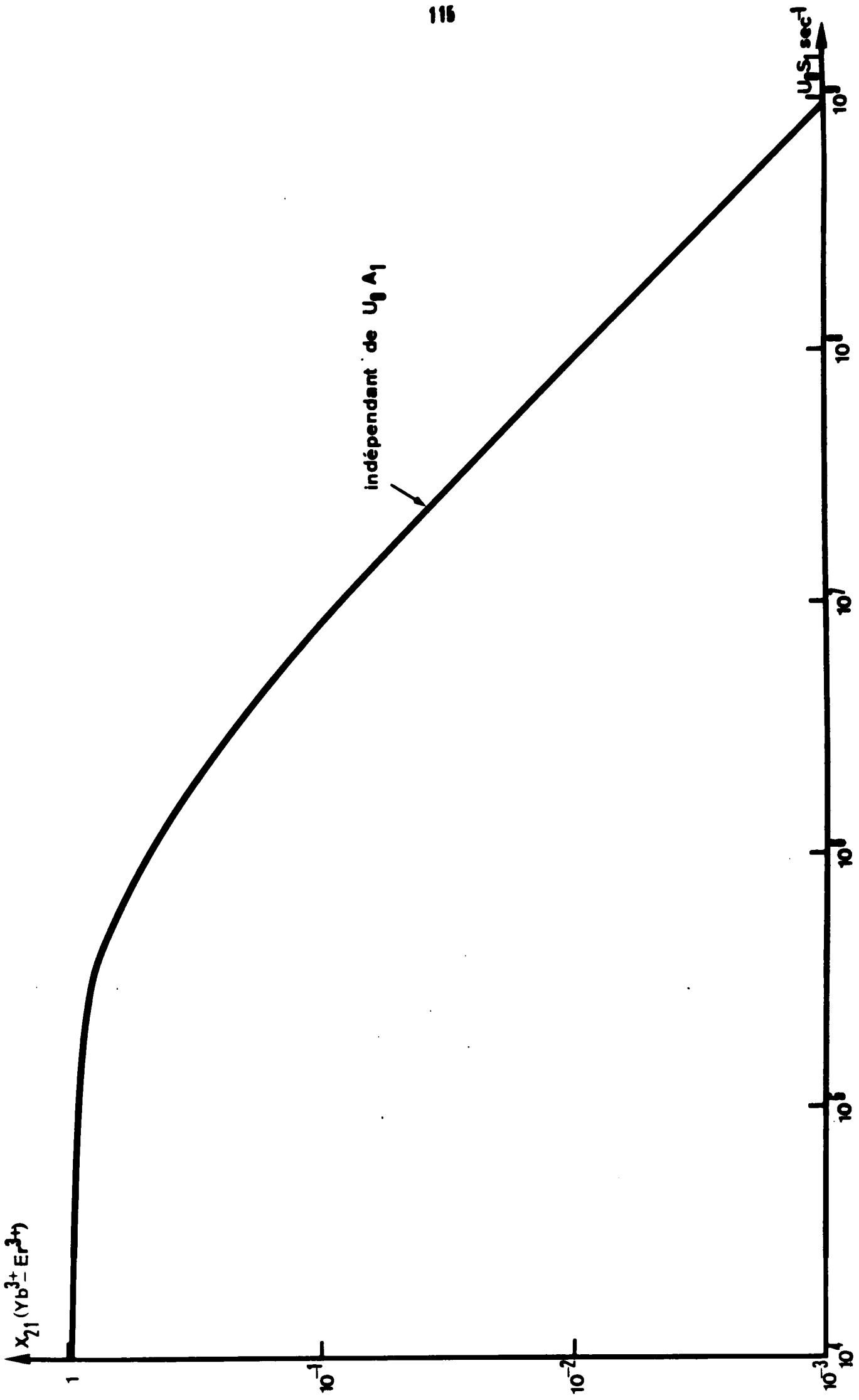


Fig. 33

Rappelons, pour calculer la puissance de pompe incidente à partir du flux de photons, que l'énergie d'un photon de longueur d'onde 1μ est 2.10^{-19} J .

- Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$: pour les concentrations $U_{O_1} A_1 = 10^4$, $U_{O_1} S_1 = 10^6$, voisines des concentrations optimales (avec $U_o = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$) :

$$\frac{\phi_{L,A_1}}{\phi_{L,S_1}} \gg 1 \quad \text{et} \quad \phi_{L,A_1} = \frac{1}{\sigma_s} \frac{A_1}{S_1} \frac{1}{x_2+x_3} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

soit environ 2 W/cm^2 , ordre de grandeur de la densité de puissance correspondant à $\eta = 1$. η est l'efficacité de conversion IR-bleu à densité de puissance de pompe donnée. La valeur numérique a été donnée en IV.1 .

- Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$: pour les concentrations $U_{O_1} A_1 = 10^5$, $U_{O_1} S_1 = 10^7$, proches des concentrations optimales (avec $U_o = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$) :

$$\frac{\phi_{L,A_1}}{\phi_{L,S_1}} \gg 1 \quad \text{et} \quad \phi_{L,A_1} = \frac{1}{\sigma_s} \frac{A_1}{S_1} \frac{1}{x_2+x_3} \approx 4.10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

soit 80 W/cm^2 .

- Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$: pour les concentrations $U_{O_1} A_1 = 10^4$, $U_{O_1} S_1 = 10^6$,

$$\frac{\phi_{L,A_1}}{\phi_{L,S_1}} \gg 1 \quad \text{et} \quad \phi_{L,A_1} = \frac{1}{\sigma_s} \frac{A_1}{S_1} \frac{1}{x_2+x_3} \approx 4.10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

soit 80 W/cm^2 .

Les chiffres relatifs aux couples $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ sont inférieurs au chiffre relatif au couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$. Pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, la valeur limite du flux ϕ_L est voisine de celle pour laquelle l'efficacité normalisée η_N , mesurée en IV.1, a une signification particulière.

La valeur ϕ_L pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ peut être confirmée dans l'approximation grossière suivante : on schématise les termes de pompe et les termes de perte des niveaux (S_2) et (A_3) ; on suppose que la probabilité de transfert de (S_2) vers (A_3) égale la moitié de la

probabilité de désexcitation W_s à l'intérieur du système S, c'est-à-dire pratiquement, comme cela sera explicité dans la cinétique infrarouge, que la durée de vie de $Yb^{3+}, F_{5/2}$ est réduite de 33% par la présence de Tm^{3+} . On a donc la situation suivante :

$$(S_2) \begin{cases} \text{pompe : } \sigma_S \phi_N S_1 \\ \text{perte : } S_2(W_s + U_{1,3}A_1) \end{cases} \quad (A_3) \begin{cases} \text{pompe : } S_2 U_{1,3} A_1 \\ \text{perte : } A_3 W_3 \end{cases}$$

où on admet :
$$U_{1,3} A_1 = \frac{W_s}{2}$$

La population $A_3 = \phi_N \sigma_S S_1 / 1,5 W_3$, avec les chiffres : $\sigma_S = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $W_3 \approx 500$ (voir annexe), $S_1 \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, vaut : $A_3 (\text{cm}^{-3}) = (\phi_N \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}) = \frac{10^{19}}{2} (P_{\text{inc}} \text{ W cm}^{-2})$, soit pour $P_{\text{inc}} = 2 \text{ W cm}^{-2}$: $A_3 (\text{cm}^{-3}) = 10^{19}$. Or $Y_{1-(x+10^{-3})} Yb_x Tm_{10^{-3}} F_3$, formule à concentration optimale en Tm^{3+} , correspond à $A_1 = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, donc l'approximation $A_1 \approx A_0$ ne serait plus justifiée pour une puissance incidente de 2 W cm^{-2} .

IV.2.2.6. Etude de la cinétique infrarouge. La détermination de $U_{1,3}$, et par suite une détermination de U_0 , constituent l'intérêt essentiel de cette étude. U_0 est bien sûr une moyenne sur les différents U_{kf} mis sous la forme $U_0 \exp(-|kf|)$, mais le transfert $U_{1,3}$ est particulièrement important car il conditionne la durée de vie de Yb^{3+} en présence d'activateur, c'est-à-dire la population S_2 , et cette population S_2 intervient dans les termes de pompe par transfert aux différents degrés en $(\sigma_S \phi_N)$. D'autre part la méthode de calcul mise en place permettrait, en généralisant le point de vue donné par le régime permanent, d'obtenir les populations $S_2(t)$, $A_2(t)$, $A_3(t)$ des niveaux pseudo fondamentaux pour les populations de degré supérieur à 1. En effet, le système d'équations aux populations du premier degré en $(\sigma_S \phi_N)$ est linéaire et, par conséquent la transformée de Laplace devrait permettre de résoudre les questions relatives aux excitations variables dans le temps. On suppose que le piègeage dans le système S est négligeable, c'est-à-dire que la géométrie des échantillons est telle que les transferts radiatifs S,S soient négligeables (III.2.2).

Les équations aux populations, dans l'approximation $V_{1,2} = 0$, sont :

$$\begin{aligned} \frac{dS_2}{dt} - (\sigma_s \phi_N) S_1 &= S_2(-W_s - U_{1,3} A_1) + A_3(V_{1,3} S_1) \\ \frac{dA_2}{dt} &= S_2(U_{1,2} A_1) + A_2(-W_2) + A_3(W_{3,2}) \\ \frac{dA_3}{dt} &= S_2(U_{1,3} A_1) + A_3(-W_3 - V_{1,3} S_1) \end{aligned}$$

Soit p la variable de Laplace ; soient $\phi_N(p)$, $A_2(p)$, $A_3(p)$ les transformées de Laplace de $\phi_N(t)$, $A_2(t)$, $A_3(t)$. Les équations transformées de Laplace s'écrivent :

$$\begin{aligned} S_1 \sigma_s \phi_N(p) &= S_2(p) (p + (W_s + U_{1,3} A_1)) + A_3(p) (-V_{1,3} S_1) \\ 0 &= S_2(p) (U_{1,2} A_1) + A_2(p) (-(p + W_2)) + A_3(p) (W_{3,2}) \\ 0 &= S_2(p) (U_{1,3} A_1) + A_3(p) (-(p + W_3 + V_{1,3} S_1)) \end{aligned}$$

avec conditions initiales nulles. Par conséquent :

$$\begin{aligned} S_2(p) &= \frac{p + (W_3 + V_{1,3} S_1)}{D(p)} S_1 \sigma_s \phi_N(p) \\ A_3(p) &= \frac{U_{1,3} A_1}{D(p)} S_1 \sigma_s \phi_N(p) \\ A_2(p) &= \frac{A_3(p)}{(p + W_2)} W_{3,2} + \frac{S_2(p)}{(p + W_2)} U_{1,2} A_1 \end{aligned}$$

où $D(p) = (p + W_3 + V_{1,3} S_1)(p + W_s + U_{1,3} A_1) - U_{1,3} V_{1,3} A_1 S_1$ est un trinôme du second degré en p . La méthode classique consiste à mettre $D(p)$ sous la forme :

$$D(p) = (p + p_1)(p + p_2)$$

donc
$$p_1, p_2 = 0,5 (W_3 + W_s + \Sigma) \pm 0,5 \sqrt{(\Sigma + W_3 - W_s)^2 + 4U_{1,3} A_1 (W_s - W_3)}$$

ou encore
$$p_1, p_2 = 0,5 (W_3 + W_s + \Sigma) \pm 0,5 \sqrt{(\Sigma + W_s - W_3)^2 - 4V_{1,3} S_1 (W_s - W_3)}$$

en posant $\Sigma = U_{1,3} A_1 + V_{1,3} S_1$ pour tenir compte de la symétrie en $A_1 S_1$.

Les solutions p_1 et p_2 ont une expression simple dans deux cas particuliers qui illustrent deux situations expérimentales courantes : cas du couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, et cas du couple $\text{Yb}^{3+}-(\text{Tm}^{3+} \text{ ou } \text{Ho}^{3+})$.

Dans le premier cas où $(\Sigma+W_3-W_S)^2 \gg 4U_{1,3}A_1(W_S-W_3)$, les solutions p_1 et p_2 sont :

$$p_1 = W_S - \frac{U_{1,3}A_1(W_S-W_3)}{\Sigma+W_3-W_S} = \frac{W_S(U_{1,3}A_1-W_S) + W_3(U_{1,3}A_1+W_S)}{U_{1,3}A_1 + V_{1,3}S_1 + W_3 - W_S}$$

$$p_2 = \Sigma + W_3$$

Dans le cas courant où $\Sigma \gg W_3$, le développement complet des solutions aux équations transformées de Laplace montrerait que la décroissance infrarouge après un créneau d'excitation suivrait très rapidement une loi en $\exp(-p_1 t)$, c'est-à-dire que la durée de vie du donneur devrait paraître allongée par la présence de l'activateur, si $W_S > W_3$.

Nos mesures à piègeage négligeable montrent que la durée de vie de $\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}$ dans $\text{Y}_{0,80}\text{Yb}_{0,19}\text{Er}_{0,01}\text{F}_3$ est, aux erreurs de mesure près, du même ordre de grandeur que celle de $\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}$ dans $\text{Y}_{0,80}\text{Yb}_{0,20}\text{F}_3$. Certains auteurs ⁽⁴⁹⁾ ont observé un net allongement de la durée de vie mais on ne peut éliminer la possibilité du piègeage ⁽²³⁾ dans ces expériences. Auzel ⁽²⁾, en étudiant des verres a observé une diminution de la durée de vie de $(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2})$ par la présence de Er^{3+} : ce résultat s'explique car la probabilité W_3 dans un verre est supérieure à la probabilité W_S . Ces formules expliquent également que dans $\text{Y}_{1-(0,20+10^{-4})}\text{Yb}_{0,20}\text{Dy}_{10^{-4}}\text{F}_3$ et $\text{Y}_{1-(0,25+10^{-4})}\text{Yb}_{0,35}\text{Tm}_{10^{-4}}\text{F}_3$, Dy^{3+} et Tm^{3+} donnent à peu près la même diminution de la durée de vie (voir III), bien que Dy^{3+} ait un niveau ${}^6H_{5/2}$ en résonance avec $\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}$: la probabilité équivalente à W_3 pour Dy^{3+} , c'est-à-dire la probabilité de désexcitation de ${}^6H_{5/2}$, est très supérieure à W_S (présence d'un niveau immédiatement inférieur très proche ${}^6H_{7/2}$).

L'analyse de ce cas particulier des solutions p_1 et p_2 restera succincte, car elle a déjà permis à ce point, de montrer que les mesures de décroissance infrarouge dans le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ dans les matrices cristallines n'apporteraient pas de renseignement quantitatif précis sur les coefficients de transfert; même en prenant la précaution d'éliminer le piègeage de la radiation infrarouge de pompe dans les ions sensibilisateurs.

Dans le second cas particulier : $(\Sigma + W_s - W_3)^2 \gg 4V_{1,3}S_1(W_s - W_3)$, les solutions p_1 et p_2 sont :

$$p_1 = W_3 + \frac{V_{1,3}S_1(W_s - W_3)}{V_{1,3}S_1 + U_{1,3}A_1 + W_s - W_3}$$

$$p_2 = W_s + (V_{1,3}S_1 + U_{1,3}A_1) = W_s + U_{1,3}A_1 \left(1 + \frac{V_{1,3}}{U_{1,3}} \frac{S_1}{A_1}\right)$$

Pour les couples $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ dans les fluorures, on a vérifié que dans la gamme des concentrations accessibles ou mesurables : $p_1 \neq W_3 + V_{1,3}S_1$. La transformée de Laplace $S_2(p)$ se simplifie donc en :

$$S_2(p) = \frac{1}{(p+p_2)} S_1 \sigma_s \phi_N(p)$$

La décroissance infrarouge suit par conséquent une loi en $\exp(-p_2 t)$.

Pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, à température ordinaire, on a : $V_{1,3}/U_{1,3} = \exp - 1,3 / kT \neq 5.10^{-5}$; et pour $S_1/A_1 \geq 2.10^3$ la probabilité p_2 est à 10% près :

$$p_2 = W_s + U_{1,3}A_1 \left(1 + \frac{V_{1,3}}{U_{1,3}} \frac{S_1}{A_1}\right) \neq W_s + U_{1,3}A_1$$

et la diminution de la durée de vie de $(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2})$ est pratiquement indépendante de la concentration en sensibilisateur et donne directement accès à $U_{1,3}A_1$. A température supérieure à 300°K, une correction deviendrait rapidement nécessaire.

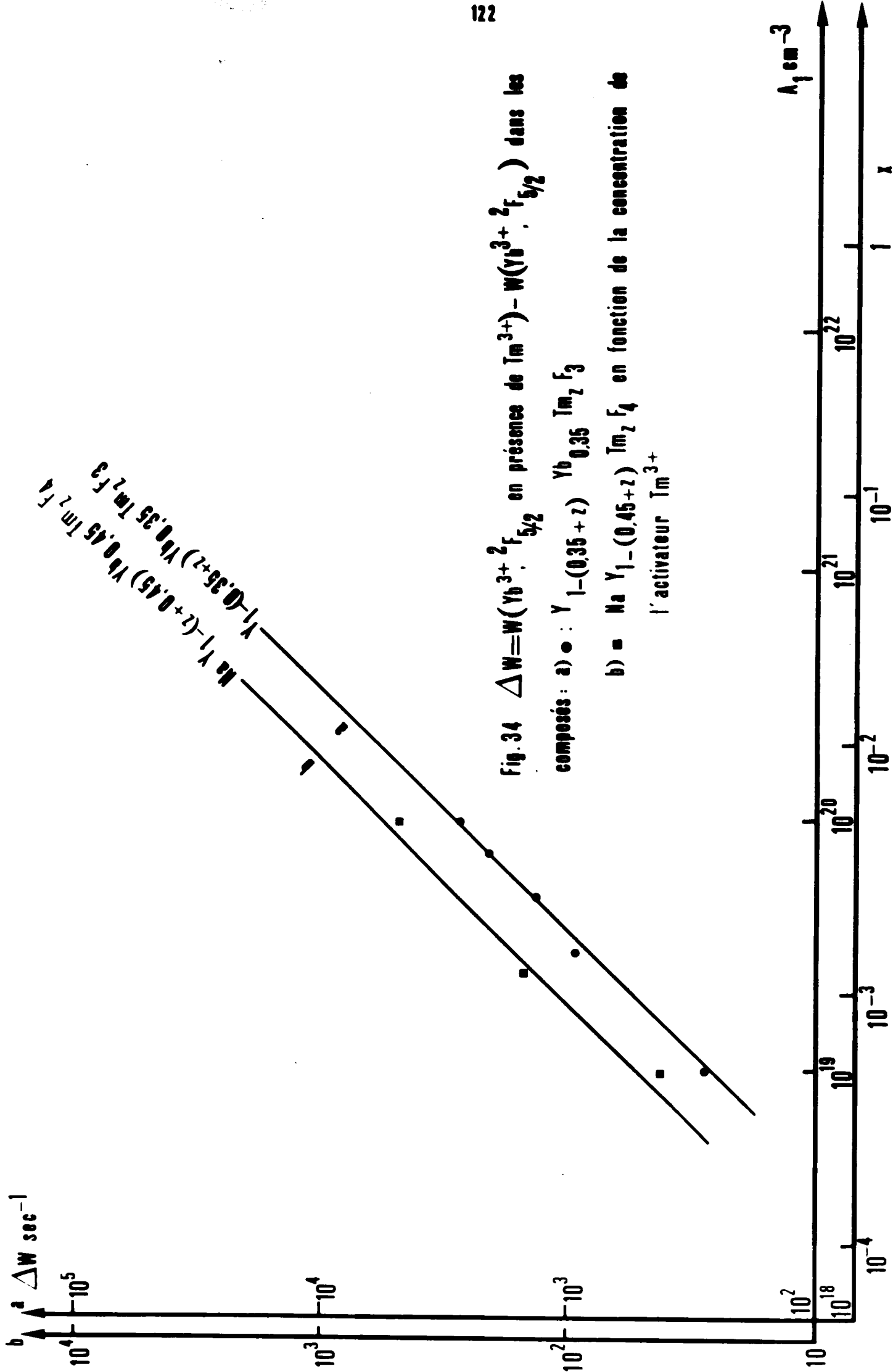
Pour le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$, à température ordinaire on a : $V_{1,3}/U_{1,3} = \exp(-1,3/kT) \approx 2.10^{-4}$, et la forme simplifiée de p_2 , $p_2 = W_s + U_{1,3}A_1$ n'est plus pratiquement valable pour $S_1/A_1 > 5.10^2$.

Les échantillons utilisés dans l'étude de la cinétique infrarouge sont tels que :

$$(W(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2} \text{ en présence d'activateur}) - W(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2})) \neq U_{1,3}A_1$$

IV.2.2.7. Résultats de l'étude de la cinétique infrarouge. Détermination de U_0 ($\beta = 2,5.10^{-3}$). Sur les courbes des Fig. 34 à 37, on a porté en abscisse les concentrations A_1 de l'activateur Tm^{3+} ou Ho^{3+} . Les probabilités de désexcitation $W(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}$, en présence de Tm^{3+} ou Ho^{3+}) et $W(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2})$ ont été mesurées par l'intermédiaire de la durée de vie de $(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2})$ à la même concentration en Yb^{3+} . Les résultats sont condensés dans le tableau : "Détermination de U_0 ".

Les résultats obtenus pour les couples $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ dans la matrice YF_3 confirment les valeurs qui peuvent être extraites des résultats donnés par d'autres auteurs (26,37,43). La comparaison des matrices indique le classement suivant, par ordre croissant des valeurs U_0 : NaYF_4 , YF_3 , vitrocéramique. Dans le cas des vitrocéramiques les coefficients $U_{1,3}$ et $U_0 = U_{1,3}/\bar{U}_{1,3}$ ont été obtenus en considérant des valeurs moyennes dans l'espace, des concentrations en ions activateurs : la Fig. 18 en III montre que les ions de terres rares se rassemblent en microstructures, et la photo permet d'estimer grossièrement le rapport du volume occupé par les cristaux au volume total. Il faudrait multiplier les valeurs relatives à la vitrocéramique, dans le tableau par un facteur d'environ 0,3. On n'a pas fait cette correction, car dans l'utilisation pratique qui sera faite en IV.2, les concentrations en activateur calculées à l'aide de ces valeurs U_0 , seront des concentrations moyennes utiles au préparateur de matériaux.



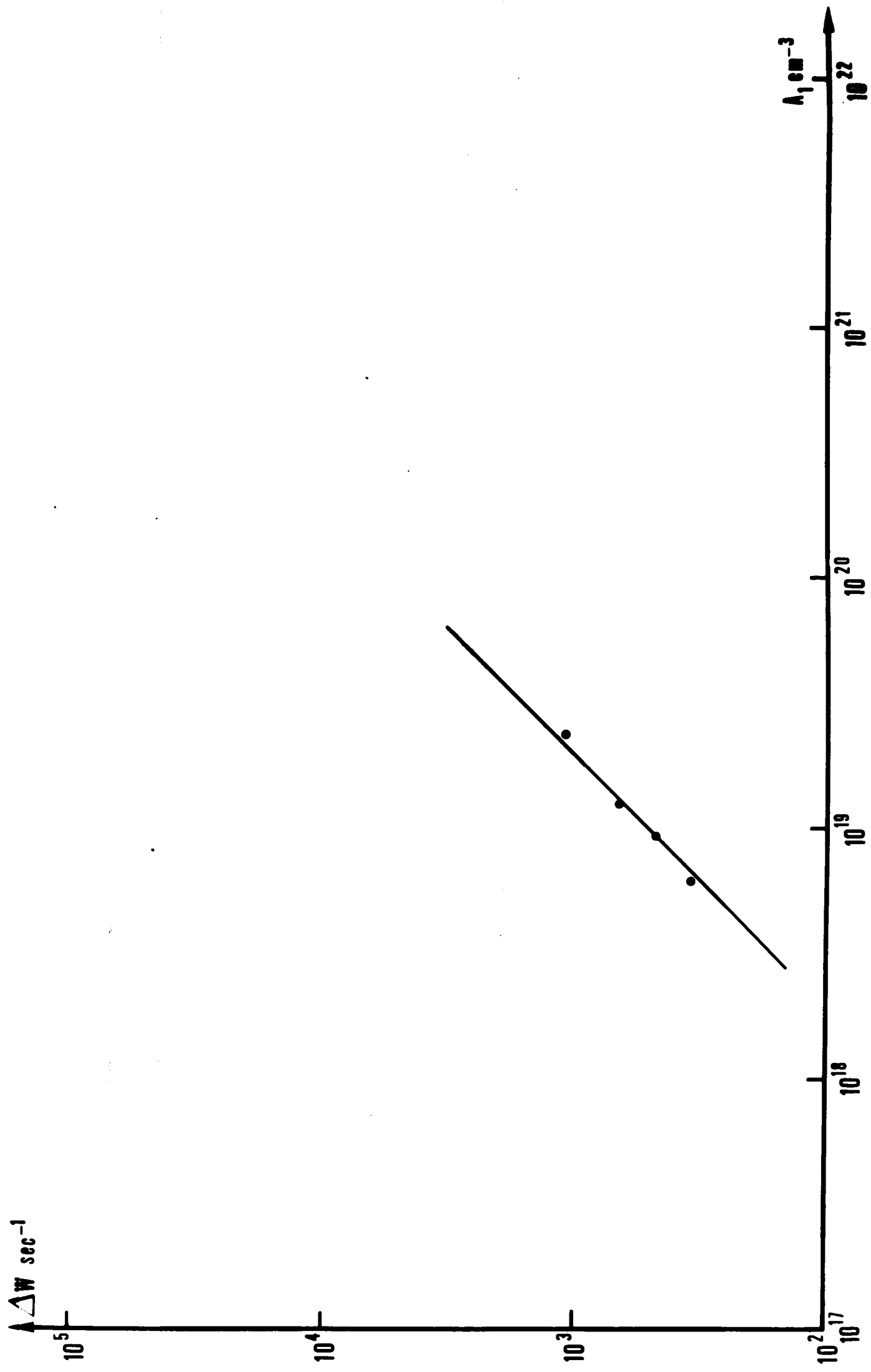


Fig. 35 $\Delta W = W(Yb^{3+2}F_{5/2})$ en présence de Tm^{3+} - $W(Yb^{3+2}F_{5/2})$ dans une série de vitrocéramiques $[(PbF_2 - 6xO_2) + (Yb_2O_3 + Tm_2O_3)]$. $S_1 = 4.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, en fonction de la concentration de l'activateur Tm^{3+}

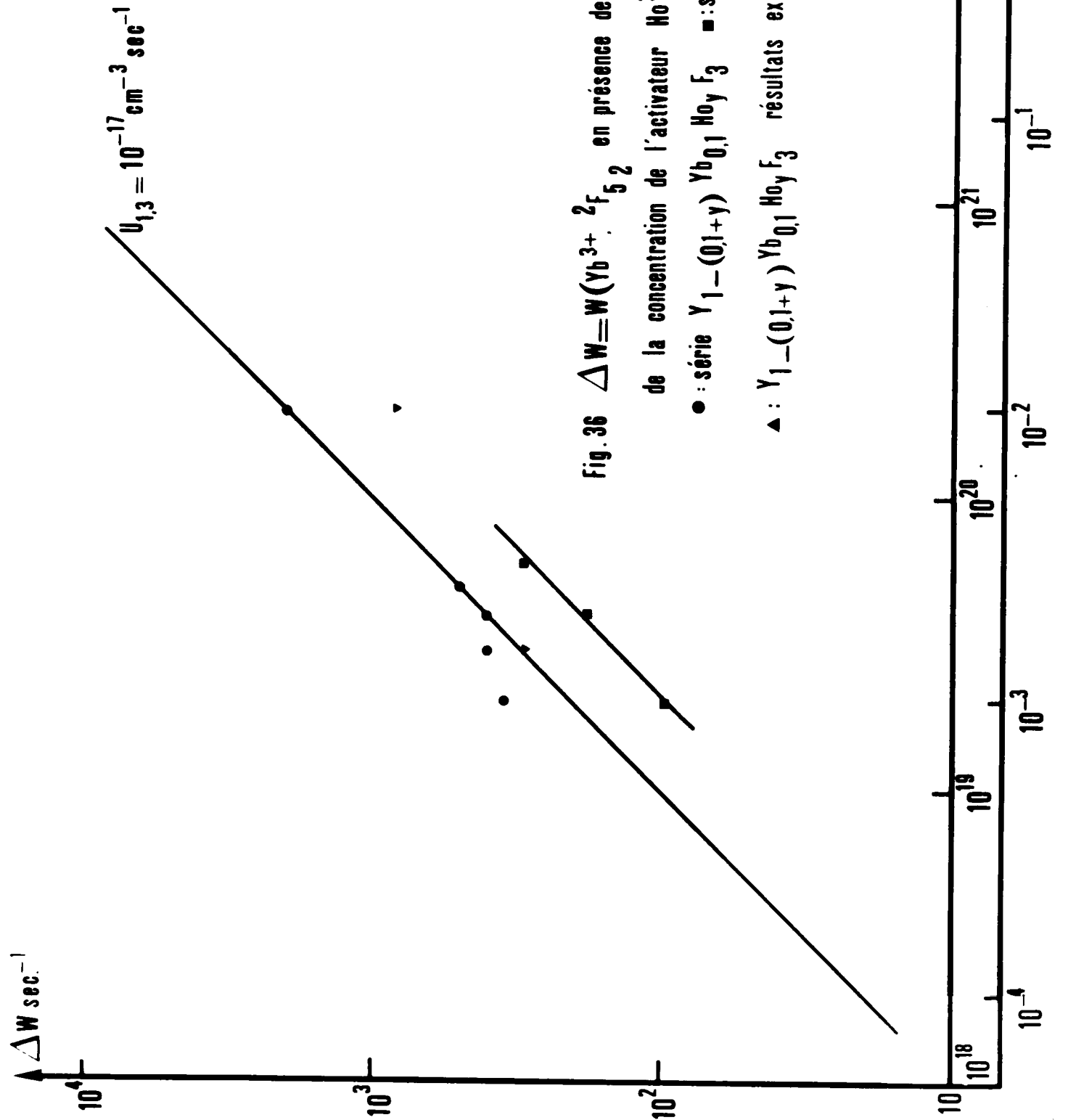


Fig. 36 $\Delta W = W(Yb^{3+}, {}^2F_{5/2})$ en présence de Ho^{3+} - $W(Yb^{3+}, {}^2F_{5/2})$ en fonction de la concentration de l'activateur Ho^{3+}

● : série $Y_{1-(0,1+y)} Yb_{0,1} Ho_y F_3$ = série $NaY_{1-(0,4+y)} Yb_{0,4} Ho_y F_4$

▲ : $Y_{1-(0,1+y)} Yb_{0,1} Ho_y F_3$ résultats extraits de R.A HEWES et J.F. SAVER (réf. 37)

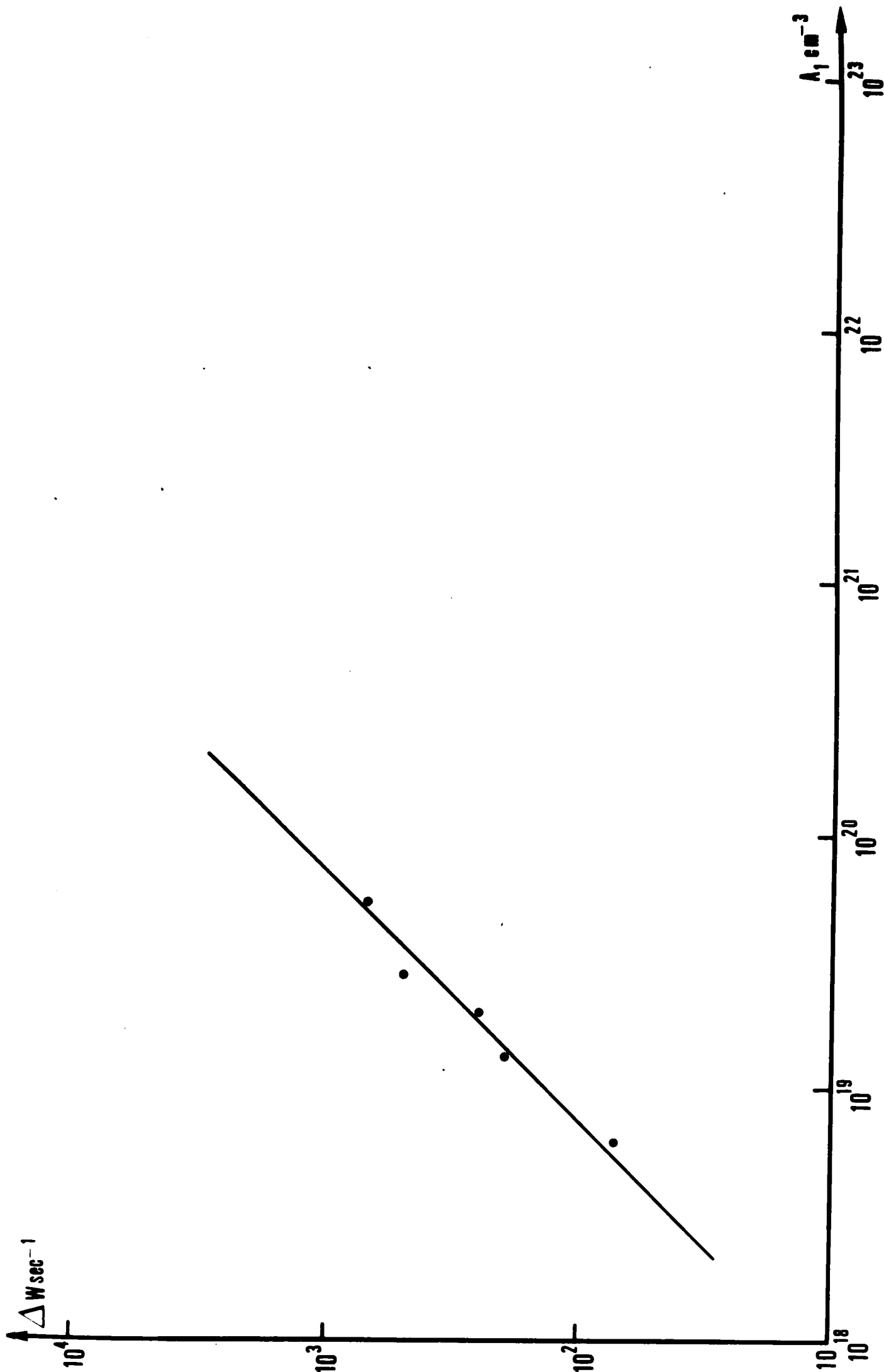


Fig. 37 $\Delta W = W(\text{Yb}^{3+} 2F_{5/2})$ en présence de Ho^{3+} — $W(\text{Yb}^{3+} 2F_{5/2})$ en fonction de la concentration de l'activateur Ho^{3+} dans une série de vitrocéramiques $[(\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2) + (\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Ho}_2\text{O}_3)]$. $S_1 = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

COUPLE D'IONS	MATRICE		
	YF ₃	NaYF ₄	Vitrocéramique (valeurs moyennes)
<p><u>Yb³⁺-Tm³⁺</u> :</p> <p>C.N.E.T.</p> <p>Ref. 43 : Y_{0,8-z}Yb_{0,2}Tm_zF₃ (F.W. Ostermayer)</p> <p>Ref. 37 : (R.A. Hewes) 1 échantillon Y_{0,9-1,5.10⁻³}Yb_{0,1}Tm_{1,5.10⁻³}F₃</p>	$\begin{pmatrix} 1,4 \cdot 10^{-17} \\ 2,25 \cdot 10^{-15} \\ \text{(Fig. 34)} \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1,25 \cdot 10^{-17} \\ 2 \cdot 10^{-15} \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1,58 \cdot 10^{-17} \\ 2,6 \cdot 10^{-15} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,275 \cdot 10^{-17} \\ 0,5 \cdot 10^{-15} \\ \text{(Fig. 34)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5 \cdot 10^{-17} \\ 8,5 \cdot 10^{-15} \\ \text{(Fig. 35)} \end{pmatrix}$
<p><u>Yb³⁺-Ho³⁺</u> :</p> <p>C.N.E.T.</p> <p>Ref. 37 : (R.A. Hewes)</p> <p>Ref. 26 : (Y. Mita)</p>	$\begin{pmatrix} 10^{-17} \\ 10^{-15} \\ \text{(Fig. 36)} \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 10^{-17} \\ 10^{-15} \\ \text{(Fig. 36)} \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1,5 \cdot 10^{-17} \\ 1,4 \cdot 10^{-15} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,45 \cdot 10^{-17} \\ 0,40 \cdot 10^{-15} \\ \text{(Fig. 36)} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1,4 \cdot 10^{-17} \\ 1,3 \cdot 10^{-15} \\ \text{(Fig. 37)} \end{pmatrix}$

Détermination de U_o : dans les accolades figurent $U_{1,3}$ en première ligne , et $U_o = U_{1,3} / \bar{U}_{1,3} (\beta=2,5)$ en deuxième ligne, exprimés en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

La comparaison entre les couples d'ions montre que la valeur U_0 relative au couple $Yb^{3+}-Ho^{3+}$ est systématiquement plus faible que la valeur relative au couple $Yb^{3+}-Tm^{3+}$: les considérations d'écart d'énergie pour évaluer $U_{1,3}$ ne sont qu'une première approche, et suivant les suggestions d'Auzel ⁽⁸⁾ signalées en II, un facteur de modulation prenant en compte les forces d'oscillateur des transitions concernées, pourrait être introduit dans une analyse plus fine.

IV.2.3. Equations aux populations réduites du deuxième degré en $(\sigma_S \phi_N)$.
Cas $Yb^{3+}-Er^{3+}$. (Fig. 3).

IV.2.3.1. Etablissement du système d'équations. Le détail des calculs et des approximations est donné en annexe V.B. Le système d'équations du second degré en $(\sigma_S \phi_N)$, des populations réduites, en régime stationnaire est :

$$x_5(-W_5 - (\bar{U}_{1,5} + \bar{V}_{2,5})U_0 S_1) + x_6(W_{6,5}) + x_7(W_{7,5}) + x_8(W_{8,5}) = \\ - \bar{U}_{2,5}U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,5}U_0 S_1 x_1 x_3$$

$$x_6(-W_6 - (\bar{U}_{2,6} + \bar{V}_{3,6})U_0 S_1) + x_7(W_{7,6}) + x_8(W_{8,6}) = \\ - \bar{V}_{2,6}U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,6}U_0 S_1 x_1 x_3$$

$$x_7(-W_7 - (\bar{U}_{2,7} + \bar{V}_{3,7})U_0 S_1) + x_8(W_{8,7}) = \\ - \bar{V}_{2,7}U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,7}U_0 S_1 x_1 x_3$$

$$x_8(-W_8 - (\bar{U}_{2,8} + \bar{V}_{3,8})U_0 S_1) = - \bar{V}_{2,8}U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,8}U_0 S_1 x_1 x_3$$

avec les populations des niveaux pseudo fondamentaux du premier degré ($V_{1,2} = 0$) :

$$x_1 = \frac{W_2 + \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1}{D} ; x_3 = \frac{\bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1}{D} ; x_2 = \frac{1}{W_2} (U_{1,2} U_{O_1} A_1 x_1 + W_{3,2} x_3) ;$$

$$D = (W_s + \bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1)(W_3 + \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1) - \bar{U}_{1,3} \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1 U_{O_1} A_1$$

IV.2.3.2. Traitement des équations au calculateur. Les probabilités W_i et $W_{i,j}$ sont injectées dans les formes données en annexe I.A. Les coefficients $\bar{U}_{k,f}$, $\bar{V}_{k,f}$ sont introduits sous la forme suivante :

$$\bar{U}_{k,f} = \exp -\beta|k,f| \quad \text{et} \quad \bar{V}_{k,f} = \exp -\gamma|k,f|$$

sauf les coefficients $\bar{U}_{1,3}$, $\bar{V}_{1,3}$, $\bar{U}_{3,8}$, $\bar{V}_{3,8}$ discutés ci-dessous en c).

Le système d'équations fournira des $x_i(U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1)$ pour des jeux de valeurs α, β, γ caractéristiques des matrices étudiées. Mais il faut préalablement chiffrer les paramètres suivants :

- a) U_{10} qui est le coefficient U_o du couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$ dans la matrice YF_3 ,
- b) W_{n_o} , paramètre supposé peu variable dans la gamme des matériaux étudiés,
- c) les coefficients des transferts résonants 1,3 et 3,8.

a) Choix de la valeur $U_{10}(Yb^{3+}-Er^{3+})$. La cinétique infrarouge ne fournit pas de valeur bien précise de $U_{1,3}(Yb^{3+}-Er^{3+})$ d'après III.2.2. Cette étude montre également que $U_{10}(Yb^{3+}-Tm^{3+}) \neq U_{10}(Yb^{3+}-Ho^{3+})$, donc très probablement $U_{10}(Yb^{3+}-Tm^{3+}) \neq U_{10}(Yb^{3+}-Er^{3+})$. Or la littérature signale que (26,50,51) le transfert $U_{2,6}$ a été étudié dans les matrices de type fluorure par observation de la décroissance de la durée de vie de $(Er^{3+}, {}^4S_{3/2})$ en présence de Yb^{3+} : ces mesures permettent plus précisément d'atteindre $(U_{2,6} + V_{3,6})$ d'après l'équation en x_6 (IV.2.3.1) ; mais dans les matrices de type fluorure $\bar{V}_{3,6}/\bar{U}_{2,6} \ll 1$, et pratiquement $U_{2,6} + V_{3,6} \approx U_{2,6}$.

Les résultats de mesure de $U_{2,6}$, recensés dans la littérature sont rassemblés dans le tableau suivant :

Référence Matrice	$U_{2,6}$ en $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$	$U_o = U_{2,6}/\bar{U}_{2,6}$ $\beta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	$U_o = U_{2,6}/\bar{U}_{2,6}$ $\beta = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	Observation
(26) ; YF_3	$3 \cdot 10^{-19}$ à 10^{-18}	$1,3 \cdot 10^{-17}$ à $4 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-17}$ à 10^{-16}	estimation
(50) ; YF_3	$3 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-16}$	
(50) ; NaYF_4	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	
(51) ; LaF_3	$5 \cdot 10^{-19}$	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-17}$	

Ce transfert $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ jouera certainement un rôle déterminant dans la limitation de la concentration en sensibilisateur. En effet, le coefficient de x_6 dans l'équation correspondante (IV.2.3.1) est égal à $W_6 + U_{2,6} S_1$, et si $U_{2,6} S_1$ devient de l'ordre de grandeur de W_6 les ions excités en ${}^4S_{3/2}$ donneront en proportion notable leur énergie à Yb^{3+} , au détriment de la désexcitation radiative vers le niveau fondamental. D'après l'annexe : $W_6 = 2 \cdot 10^3$, et en prenant $U_{10} = 10^{-15}$, soit $U_{2,6} = 3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1}$, la concentration S_1 , qui ferait $W_6 = U_{2,6} S_1$, vaudrait $2/3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, soit $x \neq 0,03$ dans la formule $Y_{1-(x+y)} Y_b x Er y F_3$. Or les courbes expérimentales d'efficacité en fonction de la concentration S_1 n'indiquent pas de fléchissement de pente pour $x \neq 0,03$. La valeur $U_{10} = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1}$ est donc trop élevée. Compte tenu de ces remarques, on a adopté :

$$U_{10} = 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{sec}^{-1}$$

b) Choix de la valeur Wn_o . Un recensement de valeurs données dans la littérature est donné dans le tableau ci-dessous.

Référence Matrice	Wn_o en sec^{-1}	Observations
(26) ; YF_3	10^8 à $3 \cdot 10^{10}$	estimation
(19) ; LaF_3	$2,4 \cdot 10^8$	300°K
(51) ; $\text{LaF}_3, \text{Er}^{3+}$	$3,5 \cdot 10^9$	77°K
(19) ; SrF_2	$3,5 \cdot 10^8$	$4,2^\circ\text{K}$

La valeur $Wn_0 = 5.10^9 \text{ sec}^{-1}$ a été retenue. Cette valeur est sensiblement supérieure à celle qui a été adoptée en IV.2.2. comme ordre de grandeur. Elle permettra cependant de calculer un rapport émission verte à émission rouge, voisin de celui fourni par l'expérience.

c) **Choix des coefficients des transferts résonants.** Des essais systématiques et la disposition des niveaux d'énergie ont conduit à adopter l'ensemble suivant :

$$\bar{U}_{1,3} = 1 \quad , \quad \bar{V}_{1,3} = 0,075 \quad , \quad \bar{U}_{3,8} = \bar{V}_{3,8} = 1$$

IV.2.3.3. Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux, Yb^{3+} - Er^{3+} .

1) **Courbes $x_6(U_0 A_1, U_0 S_1)$.** Des réseaux de courbes donnent x_6 :
 - soit en fonction de $U_0 A_1$, $U_0 S_1$ étant le paramètre (Fig. 38),
 - soit en fonction de $U_0 S_1$, $U_0 A_1$ étant le paramètre (Fig. 39).
 La valeur maximale de x_6 est notée $x_{6\text{max}}$. Rappelons que le coefficient de conversion en couche mince (II.3.5) $\eta_N = 2\theta_2 x_{6\text{max}}$, où θ est un facteur indépendant des concentrations, et que $A_6 = (\sigma_S \phi_N)^2 S_1 x_6$. Rappelons également que ces courbes ne sont valables en principe que pour la matrice YF_3 .

La superposition des courbes expérimentales paramétrées en S sur les courbes théoriques paramétrées en $U_0 S_1$ et donnant l'efficacité maximale, est satisfaisante. Les courbes expérimentales paramétrées en A sont plus étroites que les courbes théoriques correspondantes.

Le mauvais accord entre courbe expérimentale et courbe théorique de l'efficacité en fonction de la concentration de sensibilisateur tient peut-être à ce que la couche intéressée par la mesure n'est pas une

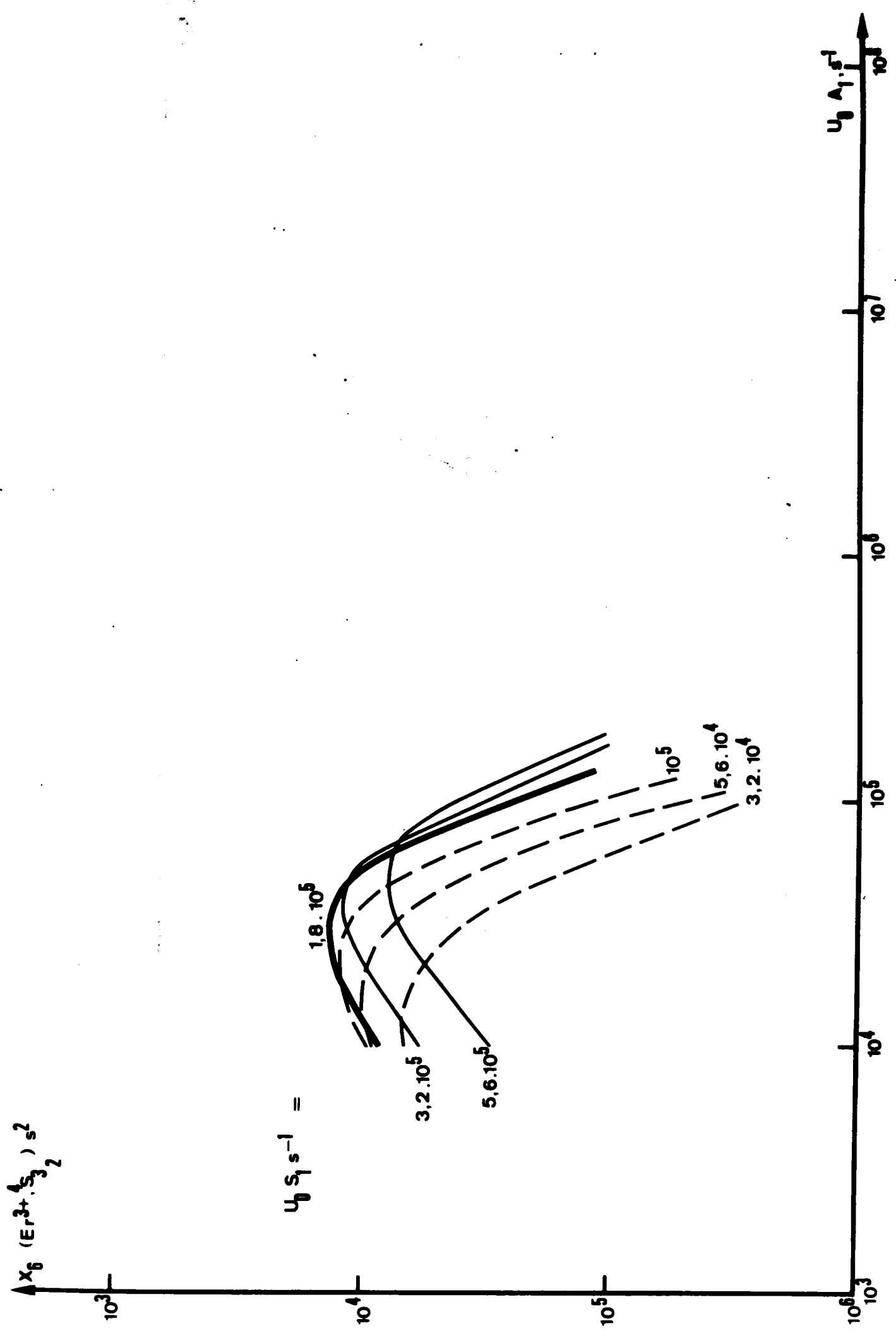


Fig. 38

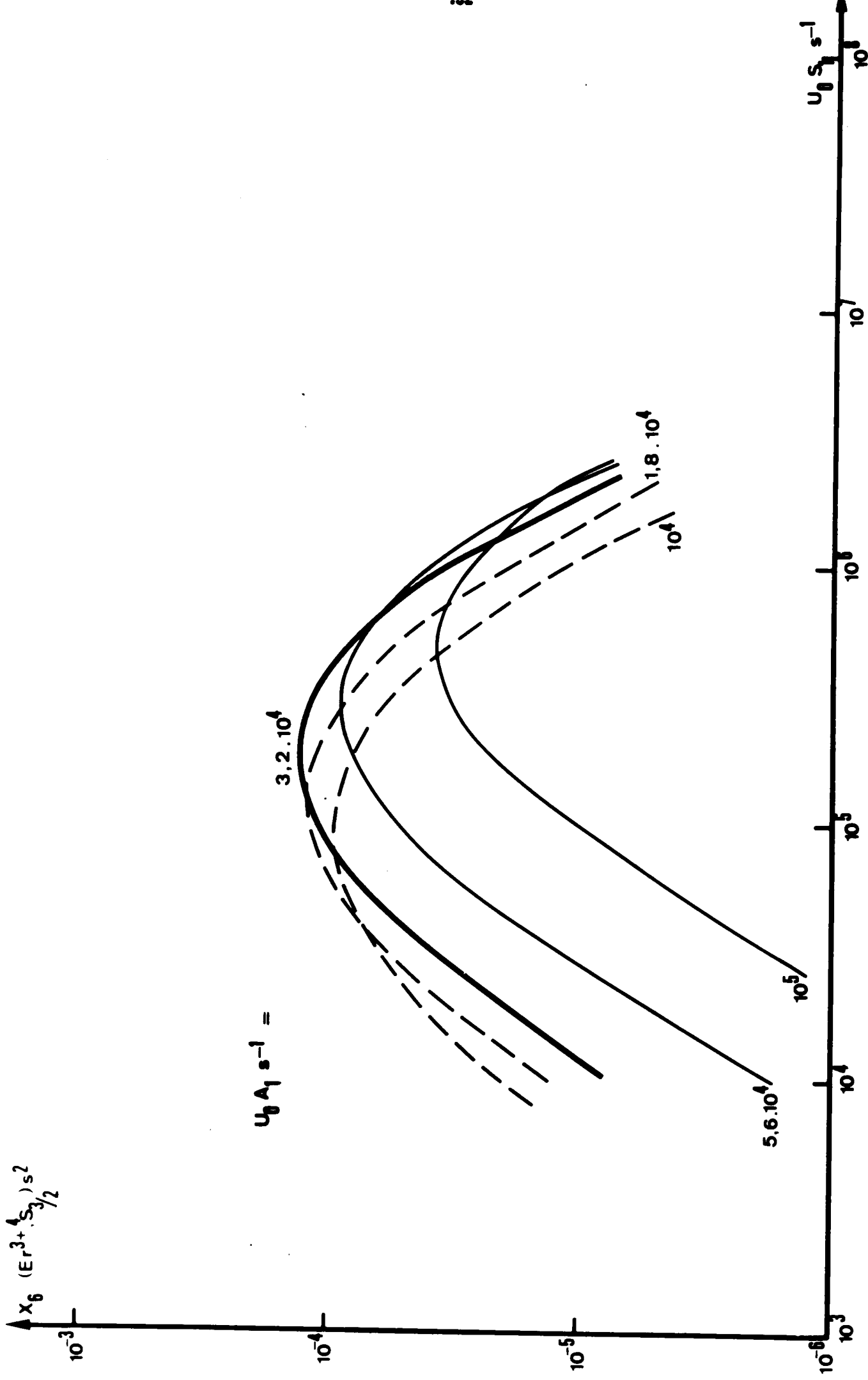


Fig. 39

couche "épaisse" et à ce que son épaisseur varie peut-être avec la concentration ; suivant la remarque donnée en II.3.5.5, la puissance émise ne dépendrait pas uniquement de S_1 par l'intermédiaire de x_6 . C'est là d'ailleurs une difficulté propre à la fluorescence de matériaux à forte concentration d'ions absorbants.

A cause de cette difficulté, il est hasardeux de s'appuyer sur les lois expérimentales de l'émission visible en fonction de la concentration en sensibilisateur, pour affirmer l'existence d'un double transfert (37). En effet certains auteurs (37), décrivant l'APTE comme une sorte de réaction chimique où deux ions excités Yb^{3+} seraient nécessaires pour exciter un ion Er^{3+} , prévoient une variation quadratique de A_6 en fonction de S_1 . Or dans l'analyse du double transfert résonant par les équations aux populations, il apparaît que dans une large gamme de variations de $U_0 S_1$, précédant la valeur $U_0 S_1$ optimale (Fig. 39), la loi théorique $x_6(U_0 S_1)$ est quadratique, c'est-à-dire que A_6 est proportionnel au cube de S_1 . Une vérification expérimentale de cette prévision ne pourrait être conduite que sur des lamelles de monocristaux d'épaisseur connue, ou mieux encore sur des lamelles "épaisses" au sens donné en II.3.5 .

La population réduite x_6 croît d'abord comme $U_0 A_1$ et comme $(U_0 S_1)^2$. Le système d'équations donné en IV.2.3.1. et les courbes $x_6(U_0 A_1, U_0 S_1)$ permettent aussi d'apprécier les causes des limitations en concentration des ions sensibilisateur et activateur : phénomènes d'autoextinction c'est-à-dire variation des W_i avec la concentration, ou phénomènes de transfert $Er^{3+}-Yb^{3+}$.

Les populations réduites du premier degré en $(\sigma_S \phi_N)$ interviennent essentiellement dans le sous système du 2ème degré par l'intermédiaire des termes de pompe en $U_0 S_1 x_1 x_3$, pour la matrice YF_3 , car l'importance des termes de pompe en $U_0 S_1 x_1 x_2$ est réduite pour cette matrice. Par conséquent une première indication sur la limitation possible en concentration sera fournie par les conditions sur $U_0 A_1, U_0 S_1$ assurant un maximum de $U_0 S_1 x_1 x_3$.

Puisque $W_3 \neq 100$, $W_s \neq 500$, et puisque dans les cas pratiques intéressants $U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1 > 10^3$; $(y,x) > 0,5 \cdot 10^{-3}$, les approximations suivantes sont justifiées :

$$W_3 + V_{1,3} S_1 \neq V_{1,3} S_1$$

et
$$W_3 U_{1,3} A_1 + W_s V_{1,3} S_1 + W_3 W_s \neq W_3 U_{1,3} A_1 + W_s V_{1,3} S_1$$

Par conséquent, en reprenant les expressions de x_1 et x_3 données en IV.2.3.1 , le terme de pompe $U_{O_1} S_1 x_1 x_3$ s'écrit :

$$U_{O_1} S_1 x_1 x_3 = \frac{U_{1,3} A_1 V_{1,3} S_1 U_{O_1} S_1}{(W_3 U_{1,3} A_1 + W_s V_{1,3} S_1)^2}$$

c'est-à-dire que $U_{O_1} S_1 x_1 x_3$ est de la forme mathématique $yx^2/(ax+by)^2$.
 $U_{O_1} S_1 x_1 x_3$ présente un maximum en $U_{O_1} A_1$ pour :

$$W_3 \bar{U}_{1,3} U_{O_1} A_1 = W_s \bar{V}_{1,3} U_{O_1} S_1$$

et il n'est jamais décroissant en $U_{O_1} S_1$. Donc même en l'absence d'auto-extinction, la concentration optimale A_1 pourrait être définie par cette relation. Le rapport $S_1/A_1 = W_3/W_s \cdot \bar{U}_{1,3}/\bar{V}_{1,3} = 0,65$ avec les valeurs W_3 , W_s données plus haut et $\bar{U}_{1,3}/\bar{V}_{1,3} = \exp |1,3|/kT = 3,24$ (tableau donné en annexe I.B) ; le rapport $S_1/A_1 = 2,7$ avec le choix $\bar{U}_{1,3}/\bar{V}_{1,3} = 1/0,075$ qui a été fait.

On peut estimer grossièrement les valeurs $U_{O_1} S_1$ qui limiteraient la concentration S_1 dans le sous système du deuxième degré :

- la valeur $U_{O_1} S_1$ qui rend $W_{60} = (\bar{U}_{2,6} + \bar{V}_{3,6}) U_{O_1} S_1$ dans le coefficient de x_6 de l'équation en x_6 est $U_{O_1} S_1 \neq 10^5$;
- la valeur $U_{O_1} S_1$ qui rend $W_{70} = W_7 = (\bar{U}_{2,7} + \bar{V}_{2,7}) U_{O_1} S_1$ dans le coefficient de x_7 de l'équation en x_7 est $U_{O_1} S_1 \neq 10^6$;
- la valeur $U_{O_1} S_1$ qui rend $W_{80} = W_8 = (\bar{U}_{2,8} + \bar{V}_{3,8}) U_{O_1} S_1$ dans le coefficient de x_8 dans l'équation en x_8 est $U_{O_1} S_1 = 10^5$.

D'autre part la valeur $U_{O_1} A_1$ qui rend $W_6 = 2W_{60}$ dans le coefficient de x_6 de l'équation en x_6 est égale à $4 \cdot 10^4$.

La valeur $U_o S_1$ calculée par la relation :

$$W_3 \bar{U}_{1,3} U_o A_1 = W_s \bar{V}_{1,3} U_o S_1$$

avec $U_o A_1 = 4 \cdot 10^4$, est de l'ordre de 10^5 . La valeur $U_o A_1$ calculée par cette relation en prenant $U_o S_1 = 10^5$, est de l'ordre de $3,7 \cdot 10^4$.

En conclusion, phénomènes d'autoextinction de A et phénomènes de transfert $Er^{3+}-Yb^{3+}$ ont à peu près la même importance dans la limitation en concentration d' Er^{3+} pour obtenir l'efficacité maximale. Le choix $\bar{U}_{1,3}/\bar{V}_{1,3} = 1/0,075$ qui paraissait arbitraire permet comme on le verra dans le prochain paragraphe, d'obtenir un rapport $S_1/A_1 \gg 1$, conformément aux résultats expérimentaux. La valeur $\bar{U}_{1,3}/\bar{V}_{1,3} = \exp|1,3|/kT$ conduirait à un rapport $S_1/A_1 \neq 1$, c'est-à-dire à des concentrations optimales en Yb^{3+} et en Er^{3+} à peu près égales, contrairement aux résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons signalé, Mita ⁽²⁶⁾ a conduit des calculs analogues à ceux développés ici ; ses calculs conduisent à prévoir un rapport $S_1/A_1 \neq 1$, et Mita n'a pas proposé de solution pour résoudre la contradiction avec les résultats expérimentaux.

2) Concentrations optimales pour la conversion infrarouge-lumière verte. La population réduite x_6 est maximale pour $(U_o A_1)_{opt} = 3,2 \cdot 10^4$ et $(U_o S_1)_{opt} = 1,8 \cdot 10^5$. Le rapport $(S_1/A_1)_{calc} = 5,6$.

Les courbes $x_6(U_o A_1, U_o S_1)$, établies rappelons-le avec les données relatives à YF_3 , permettent de tester le modèle :

- soit en déterminant le paramètre U_o qui fait coïncider horizontalement les maxima des courbes expérimentales (A_1 ou S_1 en abscisse) et les maxima des courbes théoriques ($U_o A_1$ ou $U_o S_1$ en abscisse), et en comparant avec des valeurs de U_o obtenues dans des études de transferts particuliers ;
- soit inversement en déterminant les concentrations optimales pour la conversion à l'aide de valeurs empiriques de U_o , en particulier U_{10} .

On s'est placé successivement aux deux points de vue dans le tableau : "couple Yb^{3+} - Er^{3+} , concentrations optimales pour la conversion IR-vert". Ce tableau comporte trois entrées horizontales pour chacune des trois matrices YF_3 , NaYF_4 , vitrocéramique. On indiquera ci-dessous comment les conclusions relatives aux concentrations optimales sont étendues aux matrices NaYF_4 et vitrocéramique. Dans la colonne (1) du tableau figurent à titre indicatif les valeurs $U_{1,3}(\text{Yb-Tm})/\bar{U}_{1,3}(\beta=2,5)$ données en IV.2.2., pour chacune des matrices. Dans la colonne (2) ont été portées les valeurs $U_{2,6}(\text{Yb-Er})/\bar{U}_{2,6}(\beta=2,5)$ obtenues à partir des résultats aimablement communiqués par T. Suzuki ⁽⁵⁰⁾. On a porté en colonne (3) les valeurs empiriques U_{oexp} représentant une sorte de moyenne sur les transferts intervenant dans l'APTE. Pour la matrice YF_3 , on a choisi, d'après la discussion en IV.2.3.2, $U_{\text{oexp}} = U_{10} = 10^{-16}$; pour la matrice NaYF_4 , $U_{\text{oexp}} = 0,5 \cdot 10^{-16}$ est proportionnel aux valeurs $U_{2,6}$ dans YF_3 et NaYF_4 ; enfin pour la matrice vitrocéramique on a pris :

$$\frac{U_{\text{oexp}}(\text{vitroc.})}{U_{\text{oexp}}(\text{YF}_3)} = \frac{U_{1,3}(\text{Yb,Tm})(\text{YF}_3)}{U_{1,3}(\text{Yb,Tm})(\text{vitroc.})}$$

c'est-à-dire $U_{\text{oexp}} = 4 \cdot 10^{-16}$.

Quel que soit le point de vue adopté pour la matrice YF_3 , détermination de U_0 (colonnes 4 et 5 du tableau), ou détermination des concentrations optimales (colonnes 6 et 7), le modèle rend compte convenablement du comportement de l'activateur (colonnes 4 et 6), et l'écart est plus appréciable en ce qui concerne le sensibilisateur (colonnes 5 et 7). Il semble que les valeurs calculées $U_0 S_1$ soient trop faibles.

On a ensuite supposé, en grossière approximation, que les matrices NaYF_4 et vitrocéramique ne différaient que par le paramètre U_0 , et que les valeurs $U_0 A_1, U_0 S_1$ optimales ne devaient pas être sensiblement affectées par ces variations de U_0 . On a alors repris les points de vue adoptés plus haut pour la matrice YF_3 : soit détermination de U_0 rendant compte des valeurs expérimentales des concentrations optimales, soit prévision des concentrations optimales à l'aide de valeurs U_0 obtenues en considérant quelques transferts particuliers (colonne 3 du tableau). Le tableau montre que, là encore, le comportement de l'activa-

(0)	(1)		(2)	(3)			(4)			(5)			(6)			(7)		
	$U_{1,3 \text{ exp}}(\text{Yb-Tm})$ $\bar{U}_{1,3}(\beta=2,5)$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$			$U_{2,6 \text{ exp}}(\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+})$ $\bar{U}_{2,6}(\beta=2,5)$ $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$U_o \text{ exp}$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{A_{1\text{opt}}}$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\frac{(U_{oS1})_{\text{opt}}}{S_{1\text{opt}}}$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oS1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oS1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oS1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oS1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oS1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$	$\frac{(U_{oA1})_{\text{opt}}}{U_o \text{ exp}}$
Echantillon, formule, concentration $A_{1\text{opt}}$ et $S_{1\text{opt}}$ (cm^{-3}) obtenues experimentalement																		
$\text{Y}_{0,80} \text{Yb}_{0,19} \text{Er}_{0,01} \text{F}_3$ (2.10^{20} ; 4.10^{21})	$2 \cdot 10^{-15}$		$1,3 \cdot 10^{-16}$	$U_o \text{ exp} = 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$0,45 \cdot 10^{-16}$	$3,2 \cdot 10^{20}$	$0,45 \cdot 10^{-16}$	$3,2 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{21}$								
$\text{NaY}_{0,60} \text{Yb}_{0,35} \text{Er}_{0,05} \text{F}_4$ (10.10^{20} ; 7.10^{21})	$0,5 \cdot 10^{-15}$		$0,6 \cdot 10^{-16}$	$0,5 \cdot 10^{-16}$	$0,32 \cdot 10^{-16}$	$0,25 \cdot 10^{-16}$	$6,4 \cdot 10^{20}$	$0,25 \cdot 10^{-16}$	$6,4 \cdot 10^{20}$	$3,6 \cdot 10^{21}$								
Vitrocéramique (Yb,Er), n° 931 ($0,45 \cdot 10^{20}$; $1,8 \cdot 10^{21}$)	$8 \cdot 10^{-15}$			$4 \cdot 10^{-16}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$0,8 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$0,8 \cdot 10^{20}$	$0,45 \cdot 10^{21}$								

Couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$: concentrations optimales pour la conversion IR-vert.

teur est convenablement interprété (colonnes 4 et 6 du tableau). Mais en ce qui concerne le sensibilisateur (colonnes 5 et 7), les écarts, soit de U_0 , soit de S_1 , sont encore systématiquement de même sens.

La difficulté vient de ce que l'épaisseur l de la couche intéressée par la mesure, dans le dispositif décrit en III.2.2.1, n'est peut-être pas une couche épaisse. Suivant le développement donné en II.3.5.5, il faudrait alors comparer l'allure de la courbe expérimentale ayant S_1 en abscisse, à l'allure de la courbe $x_6(1-\exp(-2\sigma_S S_1 l))$. Mais l'épaisseur l n'est pas connue, et il n'est pas exclu que l ne dépende pas un peu de la concentration S_1 . Si on admet que l'expression $x_6(1-\exp(-2\sigma_S S_1 l))$, où l peut éventuellement dépendre de S_1 , est une fonction croissante de S_1 , la valeur $U_0 S_1$ rendant maximal $x_6(1-\exp(-2\sigma_S S_1 l))$ serait supérieure à la valeur $U_0 S_1$ rendant x_6 maximal, et l'écart théorie-expérience serait réduit.

Il est néanmoins établi que l'ordre croissant des concentrations optimales correspond à l'ordre décroissant des coefficients de transferts particuliers, quels qu'ils soient ; pour l'activateur la corrélation est presque proportionnelle. La recherche des concentrations optimales dans une matrice comme KY_3F_{10} pourrait donc être rapidement cernée à partir d'une détermination expérimentale de $U_{1,3}(Yb-Tm)$. Par exemple, si $U_{1,3}(Yb,Tm)(KY_3F_{10}) > U_{1,3}(Yb,Tm)(YF_3)$, nous prévoyons que les concentrations optimales pour la matrice KY_3F_{10} seront telles que : $A_1 < 2.10^{20}$ et $S_1 < 4.10^{21}$.

3) Efficacité de conversion maximale. La valeur maximale de $x_6 = 1,3.10^{-4} \text{ sec}^2$. D'après II.3.5.3, le coefficient de conversion en couche mince η_{N2} exprimé en unités MKSA sera :

$$\eta_{N2} = 2x_6\theta_2 \quad \text{avec} \quad \theta_2 = \frac{h\nu_{6,1}}{2(h\nu_p)^2} W_{r_{6,1}} \sigma_s$$

Admettant $W_{r_{6,1}} = 660 \text{ sec}^{-1}$, $\sigma_s = 1,5.10^{-23} \text{ m}^2$

$$\theta_2 = 4,5.10^{-2} \text{ MKSA}$$

d'où $\eta_{N2} = 1,2 \cdot 10^{-5} (W/m^2)^{-1}$, soit $1,2 \cdot 10^{-4} (mW/cm^2)^{-1}$.

Or l'expérience (IV.1.3) donne : $\eta_N = 2,85 \cdot 10^{-4} (mW/cm^2)^{-1}$. L'accord est raisonnable, compte tenu de la simplicité du modèle et des renseignements très fragmentaires sur les relaxations et les transferts dans les ions à forte concentration.

4) Rapport des efficacités de conversion normalisées relatives à l'émission verte (longueur d'onde $\lambda_{6,1}$) et à l'émission rouge (longueur d'onde $\lambda_{5,1}$). D'après II.3.5.2 :

$$\frac{\eta_N(\lambda_{6,1})}{\eta_N(\lambda_{5,1})} = \frac{x_6}{x_5} \frac{5,1}{6,1} \frac{W_{r6,1}}{W_{r5,1}}$$

Adoptant pour $W_{r6,1}/W_{r5,1}$ le rapport des probabilités de transitions radiatives données par Weber, pour $LaF_3:Er^{3+}$:

$$\frac{\eta_N(\lambda_{6,1})}{\eta_N(\lambda_{5,1})} = 1,66 \frac{x_6}{x_5}$$

et sachant qu'au point de conversion IR-vert maximale ($U_{O1} = 3,2 \cdot 10^4$ et $U_{S1} = 1,8 \cdot 10^5$) :

$$x_{6 \max} = 1,32 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad x_5 = 2,18 \cdot 10^{-5}$$

on obtient par conséquent :

$$\frac{\eta_N(\lambda_{6,1})}{\eta_N(\lambda_{5,1})} = 10$$

La concordance avec le rapport donné dans le tableau comparatif en IV.1 est excellente. Elle dissimule cependant une faiblesse. Les valeurs numériques portées dans le système d'équations et les résultats fournis par le calculateur montrent que :

- le peuplement venant directement de (A_7) et (A_8) est négligeable devant celui venant de (A_6) ; $W_{7,5}, W_{8,5} \ll W_{6,5}$;
- (A_6) assure 90% du peuplement de (A_5) ; les 10% restant étant fournis par les transferts S_2A_2 et S_2A_3 .

Par conséquent, au voisinage de l'optimum de la conversion infrarouge-vert, la loi de l'émission rouge devrait être analogue à la loi de l'émission verte ; en particulier l'émission rouge devrait présenter un maximum au même point que l'émission verte. Or cette conséquence est infirmée par les courbes données dans la référence (30).

Auzel ⁽⁸⁾ a donné un inventaire très complet des différents peuplements du niveau (A_5). J.L. Sommerdijk ⁽⁵²⁾ estime que, dans le cas du fluorure YF_3 , les deux sources de peuplement sont celles qui ont été indiquées :

- 90% du peuplement de (A_5) serait assuré par le transfert S_2A_2 ,
- 10% du peuplement viendrait du niveau (A_6).

Le modèle proposé pourrait être affiné en modifiant les coefficients de transfert $U_{3,8}, V_{3,8}$ par exemple ; cette modification conduirait à réduire la population x_{6max} et donc la part de peuplement de (A_5) due à (A_6) ; mais alors la valeur η_{N2} calculée s'écarterait de la valeur η_{N2} expérimentale. Cette voie n'a pas été approfondie car les rapports de l'émission verte à l'émission rouge n'ont été donnés que pour les échantillons figurant dans le tableau de comparaison en IV.1, et les courbes expérimentales de l'efficacité de conversion infrarouge-rouge, en fonction des concentrations, n'ont pas été données dans cette étude.

IV.2.3.4. Prévision de l'efficacité maximale de conversion infrarouge-visible, $Yb^{3+}-Er^{3+}$, pour d'autres classes de matériaux. Suivant l'esquisse donnée en IV.2.1, des ensembles de valeurs α, β, γ ont été injectés dans le programme de calcul de $x_6, x_5 (U_{O A_1}, U_{O S_1})$, les valeurs $Wn_o, U_{10}, W_{io}, W_{r_{i,j}}$ étant maintenues constantes. La difficulté provenant de ce que certains W_i comprennent implicitement une part due aux probabilités de transition non radiatives est négligée.

Dans le tableau où figurent les ensembles $\hbar\omega_m, \alpha, \beta, \gamma$ pour des classes de matériaux types, qui pourraient être étudiés en APTE, les énergies maximales des phonons ont été pour la plupart relevées dans Auzel ^(27,28). Kuroda, Shionaya, Kushida ⁽⁵³⁾ estiment $\hbar\omega_m = 0,375 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ pour YF_3 . On admet donc que les énergies maximales de phonons pour les matrices de type fluoré, s'étagent entre 0,35 et $0,38 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce tableau on a porté la valeur maximale de x_6 et les concentrations $U_{O A_1}, U_{O S_1}$ correspondantes ; on a porté également la valeur de x_5 correspondant à ces concentrations

Matériau type	$(\hbar\omega_m)$ 10^3 cm^{-1}	α 10^{-3} cm	$\beta = \alpha - \frac{\text{Log } 2}{(\hbar\omega_m)}$ 10^{-3} cm	$\gamma = \beta + \frac{1}{kT}$ ($kT=4,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$) 10^{-3} cm	$x_{6\text{max}}, x_{5\text{max}}^*$ au point $x_{6\text{max}}$
LaBr ₃	0,175	16	12,039	16,939	{ 1,35.10 ⁻⁹ 5,81.10 ⁻¹⁴
LaCl ₃	0,260	11,4	8,734	16,634	{ 7,4 .10 ⁻⁷ 1,20.10 ⁻¹¹
YF ₃	0,375	5	3	7,9	{ 1,32.10 ⁻⁴ 2,18.10 ⁻⁵
SrF ₂	0,360	3,9	1,975	6,875	{ 6,34.10 ⁻⁵ 5,92.10 ⁻⁴
Y ₂ O ₃	0,550	3	1,740	3,16	{ 5,58.10 ⁻⁵ 1,41.10 ⁻²

* Le calculateur fournit pour les concentrations optimales :

$$U_{O A_1} = 10^4 \text{ et } U_{O S_1} = 3,2 \cdot 10^4 .$$

COUPLE Yb³⁺-Er³⁺. Ensemble de valeurs : $W_{n_0} = 5 \cdot 10^9$; $U_{10} = 2 \cdot 10^{-15}$

optimales. Le tableau montre que la conversion infrarouge-vert est maximale dans les matrices de type fluorure. La conversion infrarouge-rouge croît en allant de LaBr_3 à Y_2O_3 ; et par exemple, pour SrF_2 , le rapport $n(\lambda_{6,1})/n(\lambda_{5,1})$, calculé comme en IV.2.3.3 est peu différent de 0,15, c'est-à-dire qu'à l'oeil (rapport photométrique d'environ 10) la lumière visible émise devrait paraître vert-jaune.

La courbe de la Fig. 40 donne les valeurs maximales de $x_6 \text{ sec}^2$, en fonction de $(\hbar\omega_m) \text{ cm}^{-1}$, les ensembles de valeurs α, β, γ étant calculés par l'intermédiaire de la loi donnée par Auzel ⁽²⁷⁾. Cette courbe indique que la valeur optimale de $(\hbar\omega_m)$ pour la conversion infrarouge-vert est d'environ 375 cm^{-1} . La décroissance de x_6 de part et d'autre du point $(\hbar\omega_m) = 375 \text{ cm}^{-1}$ est moins importante que celle qui se produit sur la courbe analogue relative à la conversion infrarouge-bleu ($\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$). En effet, l'importance des désexcitations non radiatives dans les processus de la conversion infrarouge-vert est relativement réduite car les deux transferts essentiels sont presque résonants ($U_{1,3}$ et $U_{3,8}$), le niveau (A_3) peuplé par le premier transfert est aussi le niveau relais dans l'addition, et enfin la cascade (A_8) \rightarrow (A_7) \rightarrow (A_6) porte sur des faibles intervalles d'énergie. L'écart $E(A_6)-E(A_5)$ étant plus important l'effet d'une variation de α serait plus marqué sur le peuplement de (A_5) par désexcitation par phonons à partir de (A_6). En effet la variation relative de la probabilité de désexcitation par phonons d'un niveau (A_j) sur un niveau (A_i), est proportionnelle à l'écart d'énergie de ces niveaux :

$$\frac{d}{d\alpha} Wnr_{i,j} = \frac{d}{d\alpha} Wn_0 \exp - \alpha(E(A_j)-E(A_i)) = -Wnr_{i,j} (E(A_j)-E(A_i))$$

IV.2.4. Equations aux populations réduites du 2ème et du 3ème degré en $(\sigma_S \phi_N)$. Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$. (Fig. 3)

IV.2.4.1. Etablissement du système d'équations. Les populations réduites x_4, x_5, x_6, x_7 sont définies comme en II.3.5 : x_7 est du 3ème degré en $(\sigma_S \phi_N)$ et s'exprime en sec^3 tandis que x_4, x_5, x_6 s'expriment en sec^2 . Le système d'équations est établi comme en IV.2.2 et IV.2.3 : ces exemples ayant été traités en détail, on donne ci-dessous directement le système d'équations aux populations décrivant la conversion IR-bleu dans le couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$:

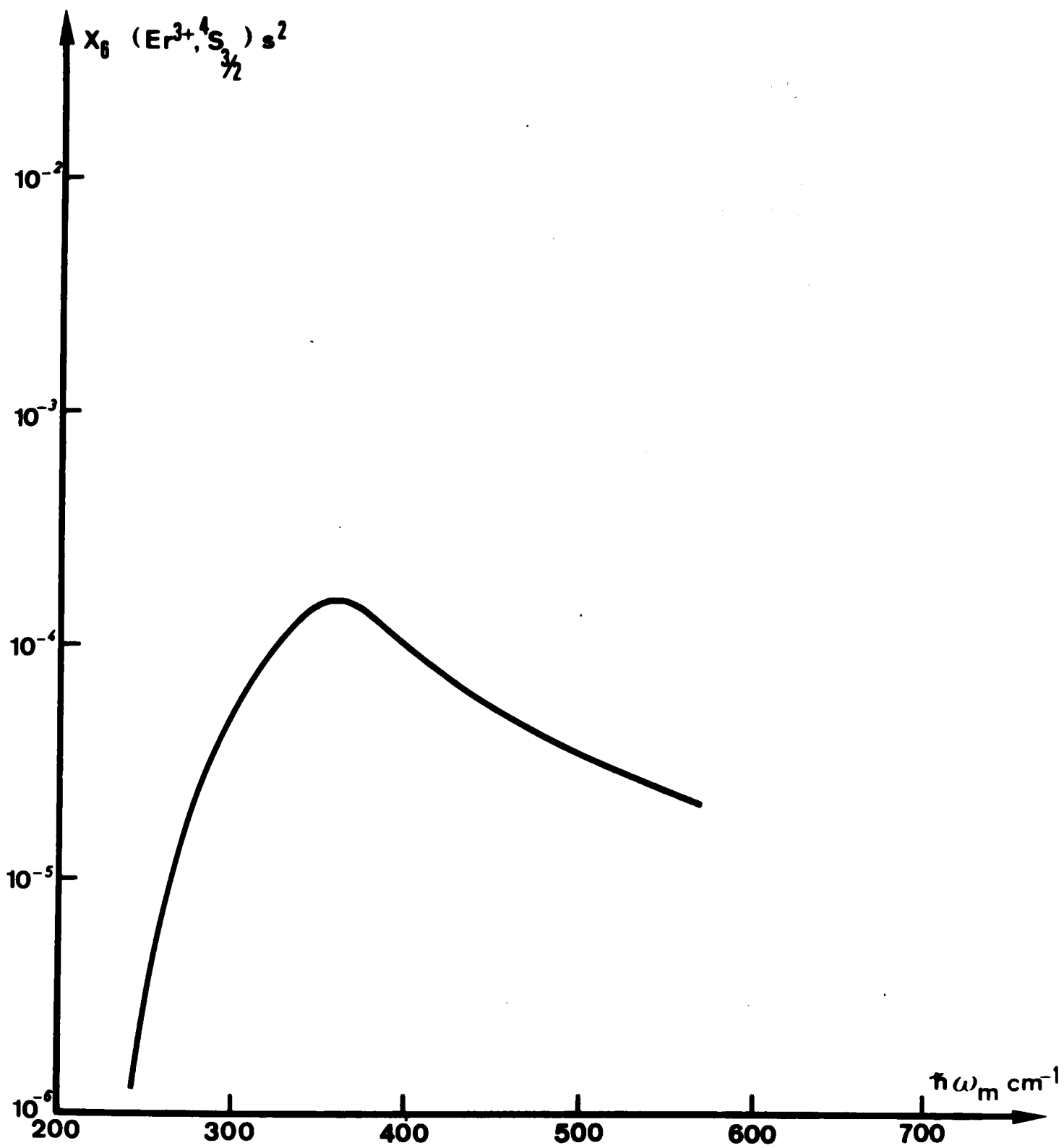


Fig. 40

$$x_4(-W_4 - (\bar{U}_{1,4} + \bar{V}_{2,4})U_0 S_1) + x_5(W_{5,4}) + x_6(W_{6,4}) = -\bar{U}_{2,4}U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,4}U_0 S_1 x_1 x_3$$

$$x_5(-W_5 - (U_{1,5} + V_{2,5})U_0 S_1) + x_6(W_{6,5}) = -\bar{U}_{2,5}U_0 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,5}U_0 S_1 x_1 x_3$$

$$x_6(-W_6 - (\bar{U}_{1,6} + \bar{V}_{2,6})U_0 S_1) = -\bar{U}_{2,6}U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,6}U_0 S_1 x_1 x_3$$

$$x_4(\bar{U}_{4,7}U_0 S_1 x_1) + x_5(\bar{U}_{5,7}U_0 S_1 x_1) + x_6(\bar{U}_{6,7}U_0 S_1 x_1) + x_7(-W_7 - (\bar{U}_{3,7} + \bar{V}_{4,7})U_0 S_1) = 0$$

avec $x_1 = \frac{W_3 + \bar{V}_{1,3}U_0 S_1}{D}$; $x_3 = \frac{\bar{U}_{1,3}U_0 A_1}{D}$; $x_2 = \frac{1}{W_2} (\bar{U}_{1,2}U_0 A_1 x_1 + W_{3,2}x_3)$

$$D = (W_s + \bar{U}_{1,3}U_0 A_1)(W_3 + \bar{V}_{1,3}U_0 S_1) - \bar{U}_{1,3}\bar{V}_{1,3}U_0 S_1 U_0 A_1$$

IV.2.4.2. Traitement des équations au calculateur. Recherche d'un ensemble de valeurs numériques rendant compte des propriétés des matrices du type fluorure. Les données relatives aux W_i et $W_{i,j}$ sont reportées telles qu'elles figurent en annexe II.A. Dans les coefficients $U_{k,f}, V_{k,f}$, les écarts d'énergie sont exprimés numériquement. Dans toutes ces données, les paramètres α, β, γ sont laissés sous forme littérale.

Un premier choix de valeurs a été fixé :

- valeurs des paramètres α, β, γ (en 10^{-3} cm) :

$$\alpha = 5 ; \quad \beta = 2,5 ; \quad \gamma = 7,4$$

- Coefficients W (en sec^{-1}), U_{10} (en $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$) :

$$W_{n_0} = 10^8, \text{ valeur utilisée par Dexter (18)}$$

$U_{10} = 10^{-15}$, ordre de grandeur du coefficient U_0 déterminé par les mesures de durée de vie de Yb^{3+} en présence de Tm^{3+} (IV.2.2).

Une première série d'expériences consiste à faire varier indépendamment chacun des paramètres et à observer l'effet sur la valeur $x_{7\text{max}}$ et sur les coordonnées $U_0 A_1 - U_0 S_1$ de ce point.

Les tableaux relatifs à des variations indépendantes des paramètres :

- Couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$: influence des variations indépendantes des paramètres γ , W_{70} , W_{n_0} ,
 - Couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$: influence des variations de U_{10} ,
 - Couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$: influence des variations de α (avec β et γ constants),
- indiquent que $x_{7\text{max}}(U_{O_1} A_1; U_{O_1} S_1)$ n'est pratiquement pas modifié pour :

$$\begin{array}{ll}
 5 < \gamma < 7,4 & \text{en } 10^{-3} \text{ cm} \\
 10^8 < W_{n_0} < 10^{10} & \text{en } s^{-1} \\
 1.10^3 < W_{70} < 2.10^3 & \text{en } s^{-1} \\
 10^{-15} < U_{10} < 4.10^{-15} & \text{en } \text{cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 4,75 < \alpha < 5,5 & \text{en } 10^{-3} \text{ cm}
 \end{array}$$

L'influence de β , avec $\gamma = \beta + (1/kT)$ est plus importante. A environ 50% près, $x_{7\text{max}}$ est constant pour $2,5 < \beta < 4$ avec un maximum pour $\beta = 3,5$, comme le montre le tableau "Couple $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$, influence des variations de β , ($\gamma = \beta + 4,9$)".

Valeurs de β en 10^{-3} cm	$x_{7\text{max}}(U_{O_1} A_1; U_{O_1} S_1)$
2,25	$1,05 \cdot 10^{-6}$ ($3 \cdot 10^4$; $3 \cdot 10^6$)
2,5	$1,57 \cdot 10^{-6}$ ($4 \cdot 10^4$; $4 \cdot 10^6$)
2,75	$2,25 \cdot 10^{-6}$ ($7 \cdot 10^4$; $7 \cdot 10^6$)
3	$2,9 \cdot 10^{-6}$ (10^5 ; 10^7)
3,25	$3,2 \cdot 10^{-6}$ ($1,5 \cdot 10^5$; 10^7)
3,5	$3 \cdot 10^{-6}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $1,5 \cdot 10^7$)
3,75	$2,23 \cdot 10^{-6}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^7$)
4	$1,4 \cdot 10^{-6}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^7$)
4,25	$7,6 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^7$)
4,5	$3,7 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^7$)
4,75	$1,6 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $4 \cdot 10^7$)

COUPLE $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$. Influence des variations de β , $\gamma = \beta + 4,9$ sur $x_{7\text{max}}(U_{O_1} A_1; U_{O_1} S_1)$. Ensemble de valeurs : $W_{n_0} = 10^8 \text{sec}^{-1}$, $U_{10} = 2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$, $W_2 = 74$, $W_{40} = 500$, $W_{70} = 1,175 \cdot 10^3$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{cm}$, $\gamma = \beta + 4,9$.

Valeurs de α en 10^{-3} cm	$x_{7\max}$ (le calculateur fournit pour les concentrations optima- les : $U_{O_1} A_1 = 4.10^4$ et $U_{O_1} S_1 = 4.10^6$)
4,75	$1,5757.10^{-6}$
5	$1,5749.10^{-6}$
5,25	$1,5739.10^{-6}$
5,5	$1,5694.10^{-6}$

COUPLE $Yb^{3+}-Tm^{3+}$: influence des variations de α , à β et γ constants.

Ensemble de valeurs : $Wn_o = 10^8$ cm, $U_{10} = 2.10^{-15}$ cm³ sec⁻¹,
 $W_2 = 74$, $W_{40} = 500$, $W_{70} = 1,175.10^3$, $\beta = 2,5.10^{-3}$ cm,
 $\gamma = 7,4.10^{-3}$ cm.

Valeurs de U_{10} en cm ³ sec ⁻¹	$x_{7\max}$ ($U_{O_1} A_1 - U_{O_1} S_1$)
10^{-15}	$1,3 .10^{-6}$ ($4.10^4 - 3.10^6$)
2.10^{-15}	$1,57.10^{-6}$ ($4.10^4 - 4.10^6$)
4.10^{-15}	$1,78.10^{-6}$ ($4.10^4 - 7.10^6$)

COUPLE $Yb^{3+}-Tm^{3+}$: influence des variations de U_{10}
sur $x_{7\max}$ ($U_{O_1} A_1 ; U_{O_1} S_1$).

Ensemble de valeurs : $Wn_o = 10^8$ s⁻¹ ; $W_2 = 47$,
 $W_{10} = 500$, $W_{70} = 1,175.10^3$, $\alpha = 5.10^3$, $\beta = 2,5.10^{-3}$,
 $\gamma = 7,4.10^{-3}$ cm.

α	β	γ	W_{n_0}	W_2	W_{40}	W_{70}	U_{10}	x_{7max} concentrations optimales $U_{O_1 A_1} = 4 \cdot 10^4, U_{O_1 S_1} = 3 \cdot 10^6$
5	2,5	7,4	10^8	74	500	$1,175 \cdot 10^3$	10^{-15}	$1,3 \cdot 10^{-6}$
		$\frac{5}{7,4}$				$\frac{2 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^3}$		$1,08 \cdot 10^{-6}$
			10^{10}					$1,12 \cdot 10^{-6}$
								$1,3 \cdot 10^{-6}$

COUPLE $Yb^{3+}-Tm^{3+}$: influence des variations indépendantes des paramètres γ, W_{70}, W_{n_0} sur $x_{7max}(U_{O_1 A_1}-U_{O_1 S_1})$.
Ensemble de valeurs : (α, β, γ) en 10^{-3} cm ; W en sec^{-1} ,
 U en $cm^3 sec^{-1}$.

IV.2.4.3. Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux. $Yb^{3+}-Tm^{3+}$.

1) Courbes $x_7(U_{O_1 A_1}, U_{O_1 S_1})$. Des réseaux de courbes donnent x_7 :

- soit en fonction de $U_{O_1 A_1}$, $U_{O_1 S_1}$ étant le paramètre (Fig. 41),
- soit en fonction de $U_{O_1 S_1}$, $U_{O_1 A_1}$ étant le paramètre (Fig. 42).

La population réduite x_7 a été portée en ordonnées et suivant le type de problème traité, efficacité de conversion en couche mince : $\eta_N = 3\theta_3 x_7$ ou population du niveau (A_7) : $A_7 = (\sigma_s \phi_N)^3 S_1$, il faudra multiplier x_7 par le coefficient de proportionnalité convenable.

Tout comme pour le cas du couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$ (IV.2.3), la superposition des courbes expérimentales paramétrées en S sur les courbes théoriques paramétrées en $U_{O_1 S_1}$ et donnant l'efficacité maximale, est satisfaisante, mais les courbes expérimentales paramétrées en A sont plus étroites que les courbes théoriques correspondantes. On a indiqué en IV.2.3.3 une explication à cette difficulté.

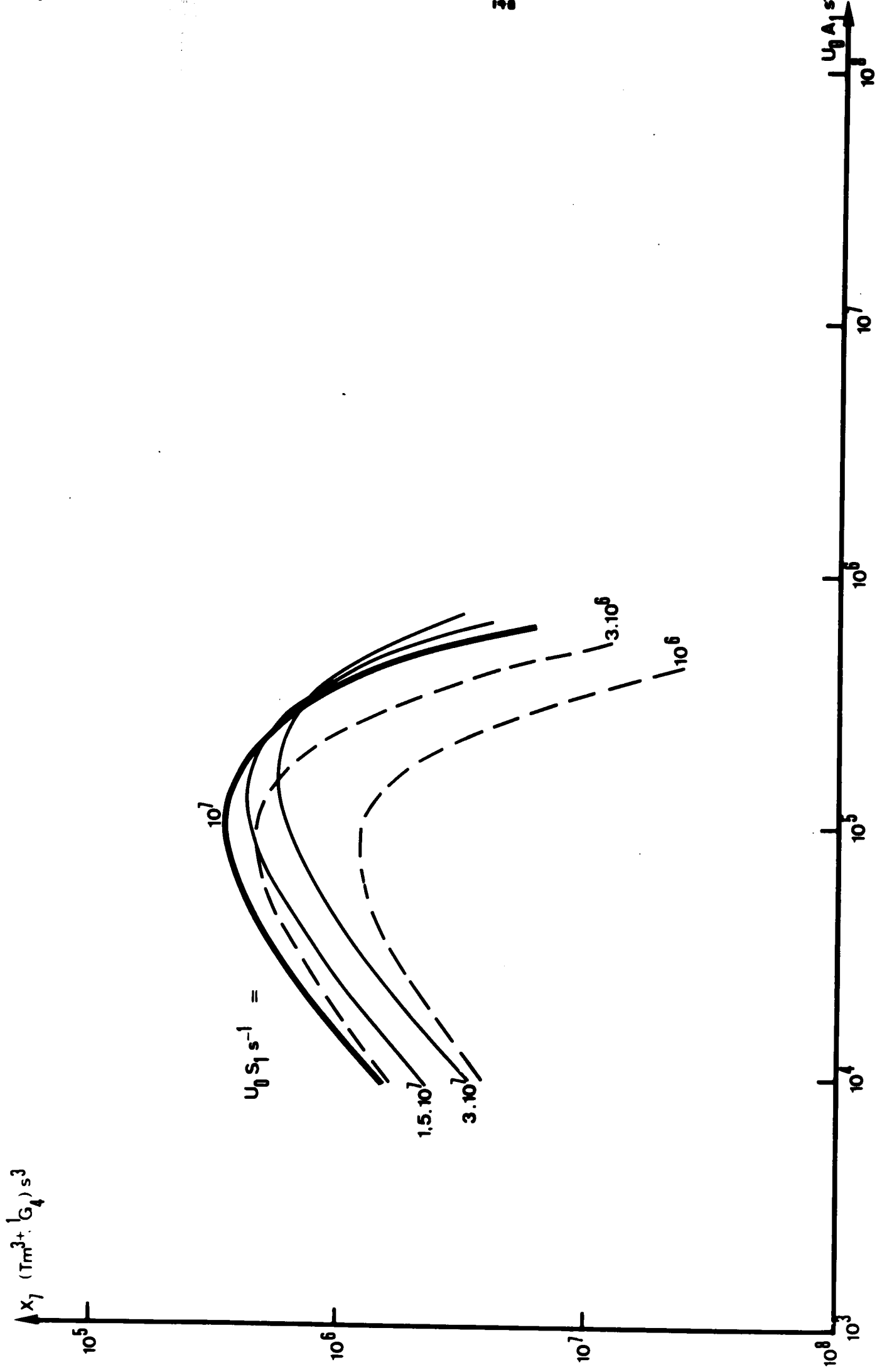


Fig. 41

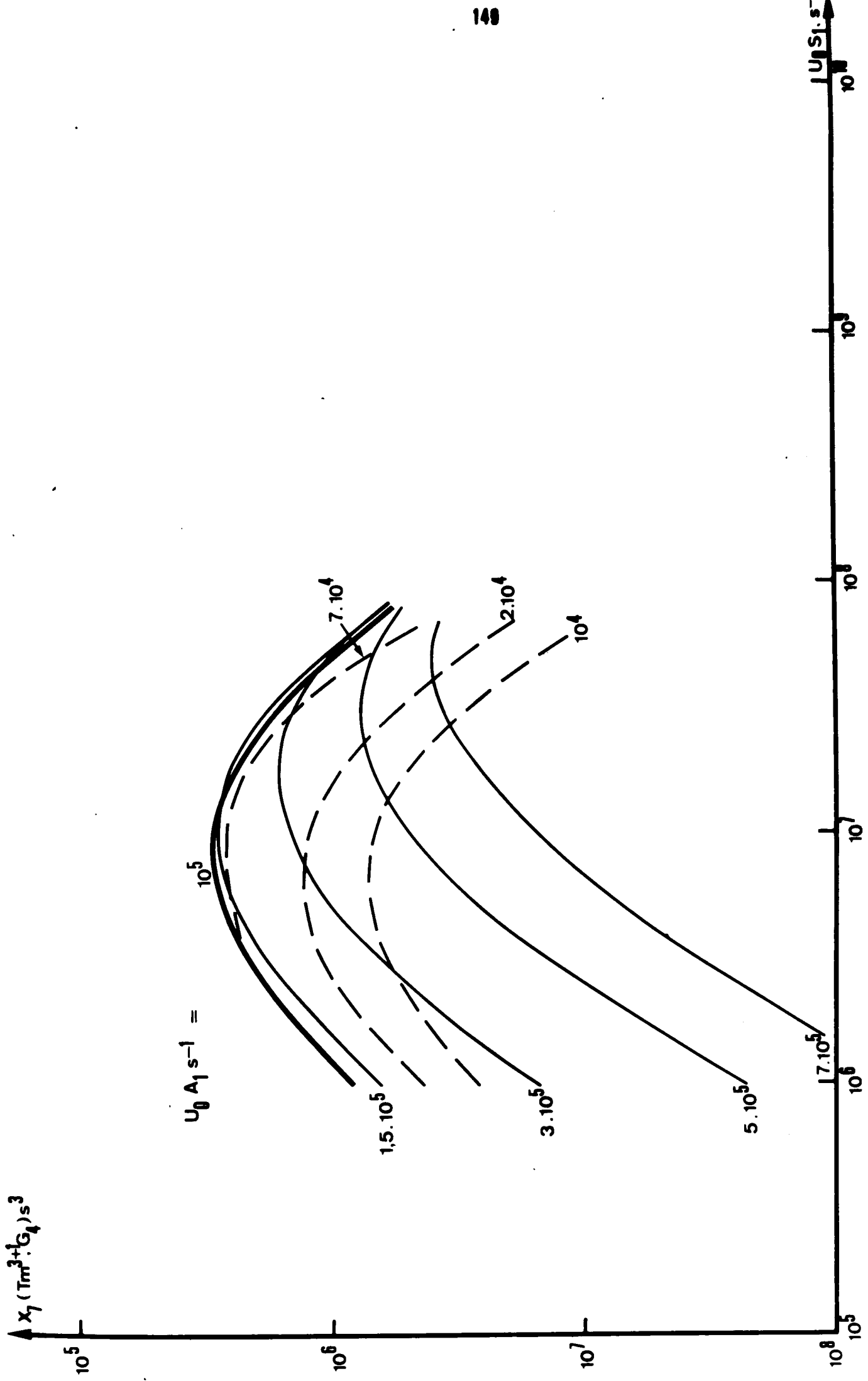


Fig. 42

Les courbes $x_7(U_{O_1}A_1, U_{O_1}S_1)(Yb^{3+}-Tm^{3+})$ ont une allure analogue aux courbes $x_6(U_{O_1}A_1, U_{O_1}S_1)(Yb^{3+}-Er^{3+})$: x_7 croît d'abord en $U_{O_1}A_1$ d'une part, et en $(U_{O_1}S_1)^2$ d'autre part. Dans une large gamme de variation de S_1 , A_7 est donc d'après ces calculs, proportionnel à $(S_1)^3$: c'est également la conclusion qui ressortirait d'un raisonnement de physicochimie analogue à celui tenu en IV.2.3.3 et dans (37).

Comme en IV.2.3.3, on peut tenter de localiser les points où se situent les limitations en concentration. Dans la matrice YF_3 où le mécanisme d'APTE est celui décrit par Auzel et rappelé en I, le taux de pompe de (A_7) est proportionnel à $U_{O_1}S_1x_4$. Le terme de pompe de (A_4) est lui-même proportionnel à $U_{O_1}S_1x_1x_2$. Donc x_7 est très approximativement proportionnel à $(U_{O_1}S_1x_1)^2x_2$.

Les cas pratiques intéressants correspondent à $x \leq 1$, soit $S_1 \leq 2.10^{22}$ soit $U_{O_1}S_1 \leq 4.10^7$ en prenant $U_{O_1} = 2.10^{-15}$. Comme dans la matrice YF_3 : $W_3 \neq 400$ et $W_s \neq 500$, l'approximation suivante est justifiée : $\bar{V}_{1,3}U_{O_1}S_1 \leq W_3$. Par conséquent, en reprenant les expressions de x_1 et x_2 données en IV.2.4.1, le terme de pompe $(U_{O_1}S_1x_1)^2x_2$ s'écrit :

$$(U_{O_1}S_1x_1)^2x_2 = \frac{(U_{O_1}S_1)^2 U_{O_1}A_1}{(W_s + \bar{U}_{1,3}U_{O_1}A_1)^3} \frac{\bar{U}_{1,2}W_3 + \bar{U}_{1,3}W_{3,2}}{W_2 W_3}$$

Le terme de pompe de (A_7) est de la forme mathématique $x^2y/(a+by)^3$.

La limitation de la concentration du sensibilisateur n'est pas due aux phénomènes considérés dans le sous système du premier degré en $(\sigma_s \phi_N)$, mais elle trouve son origine dans les transferts $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ intervenant dans les sous systèmes du deuxième et du 3ème degré. La concentration en activateur rendant maximal le terme de pompe $(U_{O_1}S_1x_1)^2x_2$ est telle que :

$$\bar{U}_{1,3} U_{O_1}A_1 = W_s/2$$

Avec les ordres de grandeur donnés, $U_{O_1}A_1 \neq 4.10^4$ rend maximal le terme de pompe. Parmi les niveaux de A considérés dans les sous systèmes du 2ème

et du 3ème degré, (A_7) présente de l'autoextinction à la concentration la plus faible. La valeur de $U_{O_1} A_1$ qui fait $W_7 = 2W_{70}$ est égale à $2 \cdot 10^5$. Par conséquent la limitation en activateur trouve son origine principale dans la chute de la durée de vie de ($Yb^{3+}, {}^2F_{5/2}$) en présence de Tm^{3+} , et non dans la variation de la durée de vie de (A_7) avec la concentration A_1 . Les origines de la limitation en sensibilisateur peuvent être localisées en estimant les valeurs $U_{O_1} S_1$ qui font

$$W_{j0} = \sum_{i < j} (\bar{U}_{ij} + \bar{V}_{ij}) U_{O_1} S_1$$

dans le coefficient de x_j des équations en x_j des sous systèmes du 2ème et 3ème degré. Les résultats de ces estimations sont donnés dans le tableau suivant.

N° du niveau (valeur de j)	$\sum_{i < j} (\bar{U}_{ij} + \bar{V}_{ij}) U_{O_1} S_1 = W_{j0}$ ordres de grandeur
4	$2 \cdot 10^5$
5	10^9
6	10^{10}
7	10^6

Les transferts de (A_4) et (A_7) vers Yb^{3+} ne feront pas décroître x_7 avec la concentration $U_{O_1} S_1$, mais arrêteront sa croissance en $(U_{O_1} S_1)^2$. La décroissance qui se produit est due aux transferts de (A_5) et (A_6) vers Yb^{3+} pour des $U_{O_1} S_1$ de l'ordre de 10^9 à 10^{10} .

2) Concentrations optimales pour la conversion infrarouge-lumière bleue.

La discussion sur les concentrations optimales portera sur les valeurs

$(U_{O_1} A_1)_{opt}, (U_{O_1} S_1)_{opt}$ fournies à partir d'un ensemble de données cohérentes :
 $\alpha = 5$, $\beta = 2,5$, $\gamma = 7,4$, $U_{10} = 2 \cdot 10^{-15}$, $W_{h0} = 10^8$, $W_s = 500$, $W_{20} = 74$,

$W_{40} = 500$, $W_{70} = 1,175.10^3$. Les tableaux donnés en IV.2.4.2 montrent des variations importantes de $(U_{O_1} A_1)_{opt}$, $(U_{O_1} S_1)_{opt}$ en fonction de variations indépendantes de $(\beta, \gamma = \beta + \frac{1}{kT})$ et de U_{10} .

Dans le tableau "Concentrations optimales pour la conversion infrarouge-bleu", on a porté dans la colonne 1, les valeurs $U_O = \bar{U}_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3} (\beta=2,5)$ obtenues en IV.2.2 dans l'étude de la cinétique infrarouge. La valeur $U_O = U_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3} (\beta=2,5)$ pour la matrice YF_3 coïncide avec U_{10} .

Comme dans le cas du couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$, le modèle est d'abord testé pour la matrice YF_3 sous un double point de vue :

- dans le premier point de vue, la valeur de U_O qui fait coïncider horizontalement $(U_{O_1} A_1)_{opt}$, $(U_{O_1} S_1)_{opt}$ données par les courbes $x_7(U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1)$ avec A_{1opt}, S_{1opt} données par l'expérience, est comparée à $U_O = U_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3}$.
- Dans le deuxième point de vue, les valeurs $(U_{O_1} A_1)_{opt}/(U_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3})$ et $(U_{O_1} S_1)_{opt}/(U_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3})$ sont comparées aux valeurs A_{1opt} et S_{1opt} données par les courbes expérimentales.

Le tableau montre une parfaite coïncidence entre $(U_{O_1} A_1)_{opt}$ et $\bar{U}_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3}$ d'une part, et entre $(U_{O_1} A_1)_{opt}/(U_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3})$ et A_{1opt} d'autre part : c'est une confirmation des commentaires donnés sur les courbes $x_7(U_{O_1} A_1, U_{O_1} S_1)$. Les coïncidences mettant en jeu le sensibilisateur sont moins bonnes : on en discute ci-dessous les raisons.

Ensuite les conclusions obtenues avec la matrice YF_3 ont été étendues aux matrices $NaYF_4$ et vitrocéramique en supposant que seul le paramètre U_O est différent , ce qui est légitime car il s'agit aussi de fluorures. On a repris pour ces matrices, les deux points de vue exprimés ci-dessus : détermination de U_O et détermination des concentrations optimales. Là encore, le modèle représente bien le comportement de l'activateur et les écarts sont appréciables pour le sensibilisateur.

Les déterminations calculées pour le sensibilisateur sont systématiquement inférieures aux valeurs expérimentales directes, dans le cas des trois matrices considérées. Les causes de ces écarts sont multiples :

Echantillon, formule optimale (concentrations $A_{1opt} \text{ cm}^{-3}$, $S_{1opt} \text{ cm}^{-3}$)	$(U_{O1})_{opt} = 4 \cdot 10^4$ $(U_{S1})_{opt} = 4 \cdot 10^6$				
	$\frac{\bar{U}_{1,3 \text{ exp}}}{\bar{U}_{1,3}(\beta=2,5)}$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\frac{(U_{A1})_{opt}}{(U_{S1})_{opt}}$ cm^{-3}	$\frac{\bar{U}_{1,3}}{(U_{A1})_{opt} \bar{U}_{1,3}}$ cm^{-3}	$\frac{(U_{A1})_{opt}}{A_{1opt}}$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\frac{(U_{S1})_{opt}}{S_{1opt}}$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{Y}_{0,65} \text{Yb}_{0,349} \text{Tm}_{0,001} \text{F}_3$ ($A_{opt} = 2 \cdot 10^{19}$; $S_{opt} = 7 \cdot 10^{21}$)	$2 \cdot 10^{-15} = U_{10}$	$2 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$0,6 \cdot 10^{-15}$
$\text{NaY}_{0,5475} \text{Yb}_{0,45} \text{Tm}_{0,0025} \text{F}_4$ ($A_{opt} = 5 \cdot 10^{19}$; $S_{opt} = 9 \cdot 10^{21}$)	$0,5 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{19}$	$8 \cdot 10^{21}$	$0,8 \cdot 10^{-15}$	$0,45 \cdot 10^{-15}$
Vitrocéramique Yb-Tm, n° 962 bis (Yb_2O_3 25%, Tm_2O_3 0,066%) ($A_{opt} = 0,85 \cdot 10^{19}$; $S_{opt} = 4,5 \cdot 10^{21}$)	$8 \cdot 10^{-15}$	$0,5 \cdot 10^{19}$	$0,5 \cdot 10^{21}$	$4,75 \cdot 10^{-15}$	$0,9 \cdot 10^{-15}$

Concentrations optimales pour la conversion infrarouge-bleu ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$)

$\alpha = 5$, $\beta = 2,5$, $\gamma = 7,4$, $U_{10} = 2 \cdot 10^{-15}$, $W_{n0} = 10^8$, $W_{so} = 500$, $W_{20} = 74$,
 $W_{40} = 500$, $W_{70} = 1,175 \cdot 10^3$.

- Dans la comparaison des efficacités des échantillons à concentration variable de sensibilisateur il faudrait reprendre la discussion développée en IV.2.3.3.2, et introduire la fonction $x_7(1-\exp(-3\sigma_S S_1))$; les conclusions seraient analogues.

- La valeur U_o liée à l'activateur ne fait intervenir que le transfert $Yb^{3+}, {}^2F_{5/2} \rightarrow Tm^{3+}, {}^3H_6$, et c'est aussi ce transfert particulier qui a été étudié et a conduit au choix de U_{10} . Mais la valeur U_o liée au sensibilisateur fait intervenir les transferts $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ et ces transferts particuliers peuvent être moins efficaces. Une confirmation de cette hypothèse est que l'efficacité maximale donnée par le modèle est très inférieure à l'efficacité mesurée, comme il sera indiqué dans le paragraphe suivant.

Néanmoins les déterminations obtenues en considérant le sensibilisateur suivent les variations de $U_{1,3} \exp$.

En conclusion, les recherches expérimentales des concentrations optimales, dans une nouvelle matrice fluorée comme par exemple KY_3F_{10} pourraient être efficacement orientées, si préalablement une rapide étude de la cinétique infrarouge fournissait $U_{1,3} \exp / \bar{U}_{1,3} (\beta=2,5)$. Les préparations d'échantillons devraient alors s'organiser autour des concentrations suivantes :

$$\frac{(U_{oA_1})_{opt}}{U_{1,3} \exp / \bar{U}_{1,3} (\beta=2,5)} \quad \text{et} \quad \frac{(U_{oS_1})_{opt}}{U_{1,3} \exp / \bar{U}_{1,3} (\beta=2,5)}$$

avec $(U_{oA_1})_{opt} = 4.10^4$ et $(U_{oS_1})_{opt} = 4.10^6$

De plus la concentration en sensibilisateur étant grossièrement délimitée, la concentration optimale en activateur peut être cernée de manière plus serrée, à l'aide de la relation :

$$U_{1,3} \exp A_{1opt} = W_S / 2$$

Rappelons la signification expérimentale de $U_{1,3} \exp A_1$:

$$U_{1,3} \exp A_1 = (W(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}) \text{ en présence de l'activateur en concentration } A_1) - W(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2})$$

3) Efficacité de conversion infrarouge-lumière bleue maximale pour la matrice YF_3 . La valeur maximale de x_7 , avec l'ensemble de valeurs ($W_{n_0} = 10^8$, $U_{10} = 2 \cdot 10^{-15}$, $\alpha = 5$, $\beta = 3$, $\gamma = 7,9$, $W_{20} = 74$, $W_{40} = 500$, $W_{70} = 1,175 \cdot 10^3$, $W = 500$) est : $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^3$. D'après II.3.5.3, le coefficient normalisé de conversion en couche mince, exprimé en unités MKSA, est :

$$\eta_{N3} = 3 x_7 \theta_3$$

où

$$\theta_3 = \frac{h\nu_{7,1}}{3(h\nu_p)^3} W_{r7,1} \sigma_s^2$$

On admettra $W_{r7,1} = W_{r7} = W_7 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. En effet, le niveau (A_7) est relativement isolé dans l'échelle des énergies, et la concentration en Tm^{3+} est faible : le niveau (A_7) doit subir peu de désexcitations non radiatives en l'absence de Yb^{3+} . On prendra $\sigma_s = 1,5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$. Dans ces conditions, le coefficient θ_3 est :

$$\theta_3 = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ MKSA}$$

Le calcul fournit donc :

$$\eta_{N3} = 0,38 \cdot 10^{-10} (\text{W/m}^2)^{-2} \text{ soit } 0,38 \cdot 10^{-8} (\text{mW/cm}^2)^{-2}$$

En IV.1.3, l'expérience a donné :

$$\eta_N = 4,25 \cdot 10^{-8} (\text{mW/cm}^2)^{-2}$$

L'écart entre valeur calculée et valeur mesurée peut sembler important. Mais cela peut s'expliquer par le fait que les transferts d'énergie ont

été représentés d'une manière trop schématique ; les transferts $Tm^{3+}(A_4) \rightarrow Yb^{3+}$ et $Tm^{3+}(A_7) \rightarrow Yb^{3+}$ seraient, d'après F.W. Ostermayer et al. (43) qui ont étudié les durées de vie $A_4(^3F_4)$ et $A_7(^1G_4)$ dans la série $Y_{0,9997-x}Yb_xTm_{0,0003}F_3$, moins probables que ce que laisserait prévoir le coefficient $U_o = U_{1,3} \exp/\bar{U}_{1,3}$. Les écarts de probabilité ($W(Tm^{3+}, ^3F_4)$ en présence de Yb^{3+}) - $W(Tm^{3+}, ^3F_4)$) et ($W(Tm^{3+}, ^1G_4)$ en présence de Yb^{3+}) - $W(Tm^{3+}, ^1G_4)$) ne seraient même pas proportionnels à la concentration x d'ytterbium, jouant ici le rôle d'activateur. Ainsi si les transferts $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ sont surestimés dans les calculs, on conçoit que la valeur η_{N3} calculée soit assez inférieure à la valeur η_N expérimentale. Par ailleurs, cette surestimation serait une explication supplémentaire de l'écart entre théorie et expérience, en ce qui concerne les courbes d'efficacité en fonction du sensibilisateur, et la concentration optimale en sensibilisateur.

IV.2.4.4. Prévion de l'efficacité de conversion maximale IR-bleu, $Yb^{3+}-Tm^{3+}$, pour d'autres classes de matériaux (54). D'une manière analogue à ce qui a été fait pour le couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$, des ensembles de valeurs α, β, γ sont injectés dans le programme de calcul, en conservant les valeurs W_{n_0}, U_{10}, W_i . Ces ensembles de valeurs α, β, γ (II.2.3.3) soit se rapportent à quelques matériaux types déjà étudiés par d'autres auteurs en fluorescence classique, soit résultent de l'application de la formule d'Auzel donnant α, β, γ en fonction de $\hbar\omega_{max}$.

Les résultats sont rangés dans un tableau dans le premier cas ; et dans le deuxième cas une courbe donne $x_{7 max}$ en fonction de $\hbar\omega_{max}$ (Fig.43). Ces résultats indiquent que les matrices fluorées présentent un optimum pour la conversion infrarouge-bleu. La décroissance des possibilités de conversion est lente du côté de SrF_2 et Y_2O_3 , c'est-à-dire pour $\hbar\omega_{max}$ élevé. Mais elle est singulièrement rapide pour $LaCl_3$ et $LaBr_3$, du côté des faibles fréquences maximales de phonons. Dans les mécanismes décrits en I, les transferts essentiels sont des transferts avec émission de phonons, et les niveaux relais pour l'addition sont situés au-dessous, dans l'échelle des énergie, des niveaux récepteurs. Par conséquent, les matrices qui défavorisent ces processus non radiatifs,

Matériau type	$(\bar{n}_w \text{ max})$ en 10^3 cm^{-1}	α en 10^{-3} cm	$\beta = \alpha - \frac{\text{Log } 2}{\bar{n}_w \text{ max}}$ en 10^{-3} cm	$\gamma = \beta + \frac{1}{kT}$ ($kT=4,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$) en 10^{-3} cm	$x_7 \text{ max} (U_{A_1}, U_{O_1}, S_1)$; Observations
LaBr ₃	0,175	16	12,039	16,939	$3,096 \cdot 10^{-25}$ ($2 \cdot 10^5$; $1 \cdot 10^7$)
LaCl ₃	0,260	11,4	8,734	13,634	$8,19 \cdot 10^{-16}$ ($1,5 \cdot 10^5$; $4 \cdot 10^7$)
YF ₃	0,375	5	3	7,9	$2,9 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^5$; $1 \cdot 10^7$)
SrF ₂	0,360	3,9	1,975	6,875	$6,6 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^4$; $2 \cdot 10^6$)
Y ₂ O ₃	0,550	3	1,740	3,16	$3,05 \cdot 10^{-7}$ (10^4 ; $1,5 \cdot 10^6$)

COUPLE Yb³⁺-Tm³⁺ : Variations du maximum de x_7 avec différents types de matrices.

Ensemble de valeurs : $W_n = 10^8 \text{ sec}^{-1}$, $U_{10} = 2 \cdot 10^{-15}$, $W_{20} = 74$,
 $W_{40} = 500$, $W_{70} = 1,175 \cdot 10^3$.

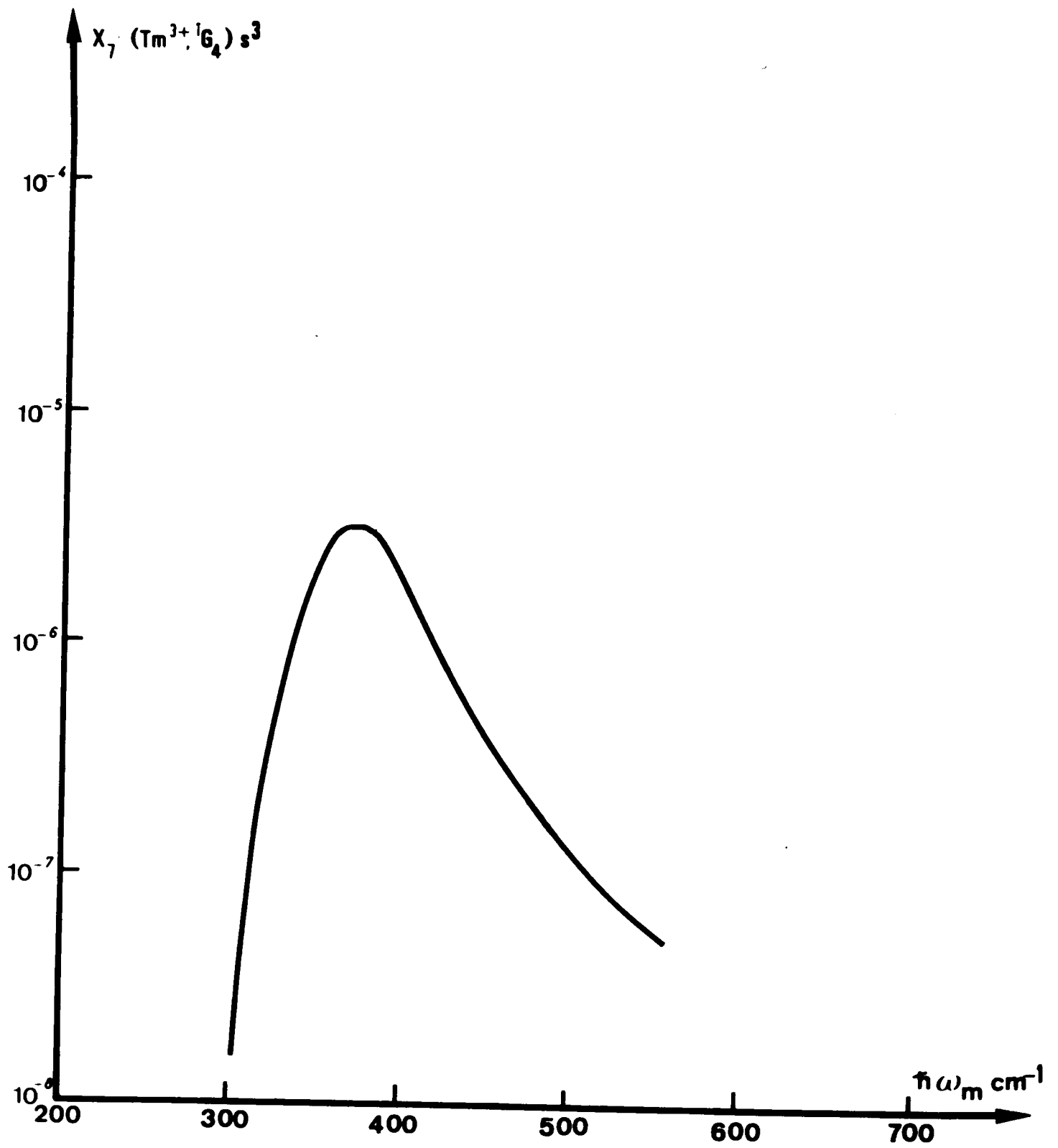


Fig.43

freinent à la fois le peuplement des niveaux récepteurs à partir du sensibilisateur, et le peuplement des niveaux relais à partir des niveaux récepteurs. D'autre part, dans les matrices à $\hbar\omega_{\max}$ élevé, une fraction trop importante de l'énergie est perdue dans des processus non radiatifs parasites.

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons caractérisé les performances de la conversion infrarouge-visible, par les couples Yb^{3+} - Er^{3+} et Yb^{3+} - Tm^{3+} , aussi bien pour une excitation continue que pour une excitation en impulsions. Nous avons normalisé la répartition spectrale des sources d'excitation de manière à définir et à mesurer en valeur absolue, des efficacités de conversion infrarouge-lumière verte et infrarouge-lumière bleue. Les matrices étudiées sont celles qui à ce jour donnent lieu à des efficacités de conversion élevées : YF_3 et NaYF_4 , qui sont également citées dans la littérature ⁽⁸⁾ et la matrice vitrocéramique a été mise au point au C.N.E.T. . Les études de caractérisation physique nous ont permis de déterminer les paramètres physico-chimiques de préparation, comme par exemple la pureté des produits composants ou la durée et la température du traitement final, assurant une efficacité de conversion maximale pour chaque matériau. Dans ces conditions, des tableaux de comparaison des matrices ont pu alors être dressés ; et ces tableaux comparatifs montrent la supériorité de la vitrocéramique pour la conversion infrarouge-lumière bleue, et l'excellente tenue de ce matériau pour la conversion infrarouge-lumière verte. Les autres avantages de la vitrocéramique, comme la facilité de préparation et la souplesse d'emploi ont été soulignés. Nous avons donné quelques caractères particuliers aux vitrocéramiques, comme le rassemblement des ions de terres rares dans des microstructures cristallines exemptes d'oxygène : ces études semblent rattacher la vitrocéramique aux matrices de type fluorure. Une étude approfondie serait nécessaire pour élucider complètement les raisons de la supériorité de ce matériau.

Nous avons établi un modèle théorique qui permet, en particulier, d'exprimer les populations des niveaux en fonction des paramètres de concentrations en sensibilisateur et en activateur. Les transferts y sont représentés d'une manière simple, ne faisant intervenir que deux paramètres U_0 et β , indépendants des couples de niveaux considérés et la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial ; les données expérimentales de la spectroscopie de la matrice YF_3 ont été injectées dans le calcul, mais ces données ont été agencées sous une forme qui autorise l'extrapolation de certains des résultats obtenus pour d'autres types de matrices.

Une étude préliminaire de la cinétique infrarouge du système $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ fournit une détermination de $U_{1,3}$, et par suite de U_0 , caractérisant le premier transfert d'énergie mis en jeu dans l'APTE ; la partie expérimentale, relative à la variation de la durée de vie de $Yb^{3+}, ^2F_{5/2}$ en présence d'activateur, a été étayée par des calculs théoriques approfondis ; ces calculs établissent la relation entre les grandeurs expérimentales et le paramètre $U_{1,3}$ introduit dans les calculs et ils permettent d'expliquer pourquoi les résultats de la cinétique, pour le couple $Yb^{3+}-Er^{3+}$ plongé dans la matrice YF_3 , n'apportent que peu d'informations.

Après cette étude préliminaire, nous avons d'abord utilisé le modèle sous un double point de vue, pour les matrices de type fluorure :

- dans le premier point de vue, le modèle est validé, en comparant la valeur de U_0 obtenue dans l'étude de la cinétique infrarouge, à la valeur de U_0 qui fait se superposer les courbes expérimentales de rendement $E(A_1, S_1)$ sur les courbes théoriques $\eta(U_0 A_1, U_0 S_1)$;
- dans le deuxième point de vue, plus pragmatique, la détermination de U_0 fournie par l'étude de la cinétique infrarouge, sert à prévoir sur les courbes théoriques $\eta(U_0 A_1, U_0 S_1)$, les concentrations optimales en sensibilisateur et en activateur. Ces concentrations optimales ont été favorablement comparées aux concentrations obtenues expérimentalement pour les matrices étudiées ; et cette utilisation du modèle permettrait d'orienter efficacement la recherche des concentrations optimales, dans d'autres matrices, moins bien étudiées, comme par exemple KY_3F_{10} .

Enfin, un des aspects les plus intéressants de cette étude réside dans son caractère inductif et prospectif. A partir des remarques d'Auzel :

- variations d'amplitude des processus non radiatifs bien plus importantes que les variations d'amplitude des processus radiatifs, d'une classe de matériaux à l'autre (2) ,
- paramètres essentiels α , β , γ caractérisant les processus non radiatifs liés à un caractère unique plus fondamental de la matrice, la fréquence maximale effective de phonons (27) ,

nous avons pu essayer de rattacher l'efficacité maximale de conversion à cette fréquence de phonons. Et suivant cette relation, il semble que la recherche des matériaux pour APTE, dans les conversions infrarouge-vert (Yb^{3+} - Er^{3+}), et infrarouge-bleu (Yb^{3+} - Tm^{3+}), doive se cantonner dans les matériaux présentant une fréquence maximale effective de phonons de l'ordre de 370 cm^{-1} , c'est-à-dire dans les matériaux de type fluorure.

Cette conclusion n'a de valeur qu'à travers un modèle où les probabilités de transfert $U_{ij,kf}$ ont été simplifiées en ne prenant en compte que les écarts d'énergie entre couples de niveaux concernés ; on sait cependant (8) que $U_{ij,kf}$ est proportionnel au produit $f_{ij} \cdot f_{kf}$ des forces d'oscillateur des ions sensibilisateur et activateur, et que la force d'oscillateur d'un couple de niveaux dans un ion peut varier, d'une matrice à une autre, d'un ordre de grandeur pour $\Delta J = 2$ (2) ; certaines probabilités $U_{ij,kf}$ pourraient donc varier de deux ordres de grandeur et entraîner des variations d'efficacités très sensibles.

Ainsi si la recherche de matériaux à efficacité de conversion très supérieure à l'efficacité de conversion dans les matériaux déjà éprouvés, paraît difficile, elle est néanmoins ouverte (54). A l'intérieur d'une catégorie de matériaux, l'art de la préparation joue un rôle certain comme le montrent les résultats relatifs à des matériaux de formule chimique presque identique et préparés dans des laboratoires différents.

La forme géométrique du matériau est un facteur important, comme l'indique particulièrement l'étude de la vitrocéramique : un milieu à dimensions géométriques réduites ne peut piéger le rayonnement de pompe, qui s'évade alors rapidement. Par ailleurs, comme la loi de la puissance de pompe absorbée, en fonction de la pénétration x dans le matériau est différente de la loi de la puissance lumineuse produite, la fraction de la puissance de pompe produisant la quasi totalité du rayonnement visible est d'autant plus réduite que le nombre n des photons additionnés est élevé. Les progrès des dispositifs à APTE sont donc, autant sinon moins, liés à une progression importante des caractéristiques de la conversion telles qu'elles ont été mesurées, qu'à une utilisation rationnelle de l'énergie de pompe à travers des dispositifs de piégeage et de recyclage du rayonnement infrarouge (29,55).

ANNEXE I-A

PROBABILITES DE DESEXCITATION W_i (s^{-1}) ET PROBABILITES
DE TRANSITIONS $W_{j,i}$ (s^{-1}) DES NIVEAUX de Er^{3+} DANS $(Y,Er)F_3$

Les niveaux sont notés (A_i) comme il est indiqué en II.2 . Les énergies sont exprimées en 10^3 cm^{-1} et le coefficient α défini en II.1 devra être exprimé en 10^{-3} cm .

Probabilités de désexcitation des différents niveaux A_i .

J.P. Van der Ziel et al. ⁽⁴²⁾ ont étudié expérimentalement les durées de vie des niveaux (A_2), (A_3), (A_4), (A_6) dans YF_3 .

- Niveau (A_2) : d'après les résultats donnés dans la référence citée, la probabilité de désexcitation W_2 est :

$$W_2 = W_{20} \left(1 + \left(\frac{U_o A_1}{U_{10} 1,6 \cdot 10^{22}} \right)^2 \right) \quad \text{avec } W_{20} = 74$$

- Niveau (A_3) : d'après la référence citée, la probabilité de désexcitation W_3 est :

$$W_3 = W_{30} \left(1 + \left(\frac{U_o A_1}{U_{10} 4 \cdot 10^{21}} \right)^{1,5} \right) \quad \text{avec } W_{30} = 10^2$$

- Le niveau (A_4) n'est pas pris en considération dans les équations.

- Niveau (A_5) : d'après la référence citée, la probabilité de désexcitation W_5 est :

$$W_5 = W_{50} \left(1 + \frac{U_o A_1}{U_{10} 2 \cdot 10^{21}} \right) \quad \text{avec } W_{50} = 10^3$$

- La probabilité de désexcitation W_6 , d'après la référence citée, est

$$W_6 = W_{60} \left(1 + \left(\frac{U_{01} A_1}{U_{10} 4 \cdot 10^{20}} \right)^{2,85} \right) \quad \text{avec } W_{60} = 2 \cdot 10^3$$

Weber ⁽²⁵⁾ donne $W_{r7} \approx 1400$ pour $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ et d'après ses observations $W_7 > 2 \cdot 10^5$. Le niveau (A_6) étant proche de (A_7), on estime W_7 par sa composante non radiative et en supposant un résultat analogue pour $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}$

$$W_7 = W_{nr7} \approx W_{nr7,6} = W_{n0} \exp -\alpha(0,765)$$

Si $W_{n0} = 10^8$ et $\alpha = 5$: $W_7 = 2,18 \cdot 10^6$.

- Weber ne donne pas d'indication sur les transitions radiatives prenant leur origine en (A_8). Le niveau (A_7) étant proche de (A_8), W_8 est estimé par sa composante non radiative :

$$W_8 = W_{nr8} \approx W_{nr8,7} = W_{n0} \exp -\alpha(1,374)$$

Si $W_{n0} = 10^8$ et $\alpha = 5$: $W_8 = 1,06 \cdot 10^5$.

Probabilités de transitions $W_{j,i}$ utilisées dans les équations.

Weber ⁽²⁵⁾ ne fournit pas d'indication sur les probabilités de transitions radiatives $W_{r8,7}$ et $W_{r8,6}$; on estime alors $W_{8,7}$ et $W_{8,6}$ par leurs composantes non radiatives :

$$W_{8,7} \approx W_{nr8,7} = W_{n0} \exp -\alpha(1,374)$$

$$W_{8,6} \approx W_{nr8,6} = W_{n0} \exp -\alpha(2,139)$$

Weber ne fournit pas d'indication sur $W_{7,6}$, ni sur $W_{6,5}$, ces probabilités de transitions non radiatives sont estimées de la manière suivante :

$$W_{7,6} \approx W_{nr7,6} = W_{n0} \exp -\alpha(0,765)$$

$$W_{6,5} \approx W_{nr6,5} = W_{n0} \exp -\alpha(3,117)$$

D'après Weber ⁽²⁵⁾, $W_{3,2} = 16$ dans $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$; $W_{3,2}$ est sans doute peu différent dans $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}$. La composante non radiative $W_{nr_{3,2}} = W_{n_0} \exp -\alpha(3,642) = 1$ si $W_{n_0} = 10^8$ et $\alpha = 5$. On estime $W_{3,2}$ par la relation :

$$W_{3,2} = 16 + W_{n_0} \exp -\alpha(3,642)$$

Des renseignements très complets sur les f_{ij} de l'ion Er^{3+} figurent dans Auzel ⁽²⁾, mais il s'agit d'une matrice vitreuse.

ANNEXE I-B : $\text{Er}^{3+} \longleftrightarrow \text{Yb}^{3+}$

Niveaux supérieurs	Niveaux inférieurs i							
	$^4I_{15/2}$ 1	$^4I_{13/2}$ 2	$^4I_{11/2}$ 3	$^4I_{9/2}$ 4	$^4F_{9/2}$ 5	$^4S_{3/2}$ 6	$^2H_{11/2}$ 7	$^4F_{7/2}$ 8
$^4I_{15/2}$ 1								
$^4I_{13/2}$ 2	-3,887 $6,02 \cdot 10^{-5}$ $4,75 \cdot 10^{-13}$							
$^4I_{11/2}$ 3	-0,245 0,542 0,167	-6,726						
$^4I_{9/2}$ 4	1,983 $7 \cdot 10^{-3}$ $6,44 \cdot 10^{-7}$	-4,498						
$^4F_{9/2}$ 5	4,868 $5,184 \cdot 10^{-6}$ $2,266 \cdot 10^{-7}$	-1,613 $1,77 \cdot 10^{-2}$ $7,69 \cdot 10^{-6}$	-5,255	-7,483				
$^4F_{7/2}$ 6		1,504 $2,328 \cdot 10^{-2}$ $1,7 \cdot 10^{-5}$	-2,138 $4,77 \cdot 10^{-3}$ $1,666 \cdot 10^{-7}$	-4,365 $1,823 \cdot 10^{-5}$ $4,372 \cdot 10^{-15}$				
$^2H_{11/2}$ 7		2,269 $3,44 \cdot 10^{-3}$ $5,10 \cdot 10^{-8}$	-1,371 $3,222 \cdot 10^{-2}$ $4,405 \cdot 10^{-5}$	-3,601 $1,231 \cdot 10^{-4}$ $2,674 \cdot 10^{-12}$				
$^4F_{5/2}$ 8			0,00 1 1	-2,227 $1,52 \cdot 10^{-3}$ $6,965 \cdot 10^{-8}$				
$^4F_{3/2}$ 9			1,671 $1,534 \cdot 10^{-2}$ $4,264 \cdot 10^{-4}$	5,435 $1,464 \cdot 10^{-4}$ $9,134 \cdot 10^{-12}$				
$^4F_{1/2}$ 10			2,00					

Grandeurs reportées - 1ère ligne : $(i,j) = \{ [E(A_j) - E(A_i)] - E(\text{Yb}^{3+}, ^2F_{5/2}) \}$ en 10^3 cm^{-1} $i < j$

2ème ligne : $\bar{U}_{i,j} = \exp -\beta |(i,j)|$ avec $\beta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

3ème ligne : $\bar{V}_{i,j} = \exp -\gamma |(i,j)|$ avec $\gamma = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Références et sources - Energie des niveaux de Er^{3+} dans LaF_3 : d'après réf. 24, M.J. Weber, Phys. Rev. 156, 231 (1967) et Phys. Rev. 157, 262 (1967)

- Energie $E(\text{Yb}^{3+}, ^2F_{5/2}) = 10,368 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$: d'après réf. 46, W. Low, J. Chem. Phys. 37, 30 (1962)

ANNEXE II-B

PROBABILITES DE DESEXCITATION W_i (s^{-1}) ET PROBABILITES DE TRANSITION $W_{j,i}$ (s^{-1}) DES NIVEAUX DE Tm^{3+} dans $(Y,Tm)F_3$

Les niveaux sont notés (A_i) comme il est indiqué en II.2. Les écarts d'énergie sont exprimés numériquement en 10^3 cm^{-1} , le coefficient α défini en II.1 est laissé sous forme littérale, mais dans les applications numériques ultérieures, il sera exprimé en 10^{-3} cm . On donne toutefois à titre indicatif une évaluation avec $\alpha = 5$.

Probabilités de désexcitation des différents niveaux (A_i).

F.W. Ostermayer et al. ⁽⁴³⁾ ont étudié expérimentalement les durées de vie des niveaux (A_4) et (A_7) en fonction de la concentration, et ils donnent $\tau(A_2) = 13,5 \text{ msec}$ à faible concentration.

- Niveau (A_2) : la variation de W_2 avec la concentration n'a pas été étudiée mais il est légitime d'admettre qu'elle est faible par analogie avec la loi $W_2(Er^{3+})$. On prendra :

$$W_2 = W_{20} = 77$$

- Niveau (A_3) : (A_2) étant peu éloigné de (A_3), et en l'absence de valeur expérimentale, la probabilité W_3 est :

$$W_3 = W_{30} = W_{3,2} = Wnr_{3,2} = Wn_o \exp -\alpha(\quad) = 415$$

si $Wn_o = 10^8$ et $\alpha = 5$.

- Niveau (A_4) : d'après la référence citée :

$$W_4 = W_{40} \left(1 + \left(\frac{U_o A_1}{U_{10} 1,2 \cdot 10^{20}} \right)^{2,2} \right) \quad \text{avec } W_{40} = 500$$

- Niveau (A_5) : ce niveau étant proche de (A_4) et en l'absence d'information expérimentale, la probabilité W_5 est évaluée :

$$W_5 = W_{50} = W_{nr_5} = W_{nr_{5,4}} = W_{n_0} \exp -\alpha(1,848) = 9,7 \cdot 10^3$$

si $W_{n_0} = 10^8$ et $\alpha = 5$.

- Niveau (A_6) : selon le raisonnement mené pour (A_5), la probabilité W_6 est :

$$W_6 \neq W_{n_0} \exp -\alpha(0,614) = 4,6 \cdot 10^6$$

si $W_{n_0} = 10^8$ et $\alpha = 5$.

- Niveau (A_7) : d'après la référence citée, la probabilité W_7 est :

$$W_7 = W_{70} \left(1 + \left(\frac{U_0 A_1}{U_{10} 10^{20}} \right)^{2,2} \right)$$

avec $W_{70} = 1,175 \cdot 10^3$.

Probabilités de transition $W_{5,4}$, $W_{6,5}$, $W_{6,4}$.

Les données sur les composantes non radiatives ne sont pas disponibles, mais les distances (A_5)-(A_4) , (A_6)-(A_5) , (A_6)-(A_4) sont faibles ; l'application numérique montre que les composantes non radiatives sont supérieures aux ordres de grandeur habituels des composantes radiatives :

les probabilités :

$$W_{5,4} \neq W_{nr_{5,4}} = W_{n_0} \exp -\alpha(1,848) = 9,7 \cdot 10^3$$

$$W_{6,5} \neq W_{nr_{6,5}} = W_{n_0} \exp -\alpha(0,614) = 4,6 \cdot 10^6$$

$$W_{6,4} \neq W_{nr_{6,4}} = W_{n_0} \exp -\alpha(2,462) = 4,5 \cdot 10^2$$

si $W_{n_0} = 10^8$ et $\alpha = 5$.

ANNEXE II-B : $Tm^{3+} \longleftrightarrow Yb^{3+}$

Niveaux supérieurs j	Niveaux inférieurs i							
	3H_6 1	3H_4 2	3H_5 3	3F_4 4	3F_3 5	3F_2 6	1G_4 7	1D_2 8
3H_6 1								
3H_4 2	-4,510 $1,26 \cdot 10^{-5}$ $2,7 \cdot 10^{-19}$							
3H_5 3	-2,032 $6,2 \cdot 10^{-3}$ $3,6 \cdot 10^{-7}$	-7,867						
3F_4 4	2,343 $2,86 \cdot 10^{-3}$ $3,7 \cdot 10^{-8}$	-3,515 $1,53 \cdot 10^{-4}$ $7,18 \cdot 10^{-12}$	-5,993					
3F_3 5	4,191 $2,82 \cdot 10^{-5}$ $5,16 \cdot 10^{-14}$	-1,667 $1,55 \cdot 10^{-2}$ $5,188 \cdot 10^{-6}$	-4,145	-8,520				
3F_2	4,800 $6,06 \cdot 10^{-6}$	-1,053 $7,2 \cdot 10^{-2}$ $4,6 \cdot 10^{-4}$	-3,531	-7,900	-9,754			
1G_4 7	10,984	3,874	2,608 $1,33 \cdot 10^{-3}$ $4,03 \cdot 10^{-9}$	-1,727 $1,33 \cdot 10^{-7}$ $3,35 \cdot 10^{-6}$	-3,575 $1,3 \cdot 10^{-4}$ $4,63 \cdot 10^{-12}$	-4,189 $1,33 \cdot 10^{-7}$ $5,29 \cdot 10^{-11}$		
1D_2 8								

Grandeurs reportées - 1ère ligne : $(i,j) = \{(E(A_j) - E(A_i)) - E(Yb^{3+}, ^2F_{5/2})\}$ en 10^3 cm^{-1}

2ème ligne : $\bar{U}_{i,j} = \exp -\beta |(i,j)|$ avec $\beta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

3ème ligne : $\bar{V}_{i,j} = \exp -\gamma |(i,j)|$ avec $\gamma = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Sources - Energie des niveaux de Tm^{3+} : d'après réf. 47, W.T. Carnall et al., J. Chem. Phys. 52, 4054 (1970)

Energie $E(Yb^{3+}, ^2F_{5/2}) = 10,368 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, d'après réf. 46, W. Low, J. Chem. Phys. 37, 30 (1962)

ANNEXE III-A

PROBABILITES DE DESEXCITATION W_i ($i = 43$) ET PROBABILITES
DE TRANSITION $W_{3,2}$ DE L'ION Ho^{3+} EN s^{-1}

D'après M.J. Weber et al. (48) :

$$W_{20} = Wnr_{2,1} + Wr_{2,1} \neq Wr_{21} = 60$$

dans LaF_3 . On admettra $W_2 = W_{20}$, c'est-à-dire que la variation de W_2 avec la concentration est négligeable : cette approximation est légitime dans le domaine de concentration en Ho^{3+} qui sera considéré.

D'après J.F. Pouradier et F. Auzel (44) :

$$W_3 = 175 \left(1 + \frac{(2,38 \cdot 10^{-7} U_{O_1} A_1)^{7,75}}{1 + (2,38 \cdot 10^{-7} U_{O_1} A_1)^{7,75}} \right) \quad \text{dans } LaF_3 .$$

R.K. Watts (45) donne : $W_{30} = 650 \pm 150$ dans $LiYF_4$. M.J. Weber et al. (48) donne $Wr_3 = 106$. On a adopté le résultat de J.F. Pouradier et F. Auzel.

La probabilité de transition $W_{3,2}$ est :

$$W_{3,2} = Wnr_{3,2} + Wr_{3,2}$$

$Wnr_{3,2} = Wn_0 \exp -\alpha(3,422) = 3,7$, si $Wn_0 = 10^8$ et $\alpha = 5$.

$Wr_{3,2} = (Wr_{3,2}/Wr_3) \times Wr_3$, $Wr_{3,2}/Wr_3$: taux de branchement donné par M.J. Weber et al. (48) dans LaF_3 : $Wr_{3,2}/Wr_3 = 0,156$. Wr_3 est pris égal à 175, d'où

$$W_{3,2} \neq 30 .$$

ANNEXE III-B

ECARTS D'ENERGIE (i,j) POUR LE COUPLE Yb³⁺-Ho³⁺

$$(i,j) = (E(A_j) - E(A_i)) - E(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}) \text{ en } 10^3 \text{ cm}^{-1} .$$

Dans les accolades figurent :

$$\begin{cases} \bar{U}_{i,j} = \exp -\beta |(i,j)| & \text{avec } \beta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \\ \bar{V}_{i,j} = \exp -\gamma |(i,j)| & \text{avec } \gamma = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \end{cases}$$

$$E(\text{Yb}^{3+}, {}^2F_{5/2}) = 10,368 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} .$$

$$(1,2) = -5,218 \quad \left\{ \begin{array}{l} 2,15 \cdot 10^{-6} \\ 2,85 \cdot 10^{-17} \end{array} \right.$$

$$(1,3) = -1,8 \quad \left\{ \begin{array}{l} 1,10 \cdot 10^{-2} \\ 1,95 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.$$

ANNEXE IV

Passage des coefficients x, y ($Y_{1-(x+y)} Yb_x A_y F_3$, où $A \equiv Er^{3+}$ ou Tm^{3+} ou Ho^{3+}) au nombre S_1 d'ions Yb^{3+} par cm^3 et au nombre A_1 d'ions A^{3+} par cm^3 .

Le nombre Nb de molécules $Y_{1-(x+y)} Yb_x A_y F_3$ par cm^3 :

$$Nb = N \frac{x d(YbF_3) + y d(AF_3) + (1-(x+y)) d(YF_3)}{3 F + x Yb + y A + (1-(x+y)) Y}$$

où F , Yb , Y sont les poids atomiques des éléments ; A est la valeur moyenne des poids atomiques de Er , Tm , Ho : $A = 163,71$; $d(YbF_3) = 8,168$ densité de YbF_3 ; $d(YF_3) = 5,069$ densité de YF_3 ; $d(AF_3) = 7,81$, valeur moyenne de la densité de ErF_3 , TmF_3 , HoF_3 . N est le nombre d'Avogadro.

Le calcul mené dans le domaine $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, montre qu'à 15% près : $Nb = 2.10^{22}$ molécules par cm^3 . On admettra également $Nb = 2.10^{22}$ molécules $NaY_{1-(x+y)} Yb_x A_y F_4$ par cm^3 .

La densité d'ions Yb^{3+} et la densité d'ions activateurs dans les vitro-céramiques ont été estimées, après mesure de la densité de quelques échantillons. Les valeurs obtenues sont des valeurs moyennes, car on a vu en III.1 que les ions de terres rares se rassemblaient en microdomaines.

ANNEXE V-A

EQUATIONS AUX POPULATIONS EN S_2, A_2, A_3 ET
REDUCTION AU PREMIER DEGRE EN $(\sigma_s \phi_N)$

V.A.1. Equations relatives à S_2 .

D'après II.3.3, on a pour la population du niveau d'excitation de Yb^{3+} :

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_2}{dt}^{(0)} + \frac{dS_2}{dt}^{(1')} + \frac{dS_2}{dt}^{(1'')} \quad (0) \quad (1') \quad (1'')$$

Le terme de type (0) défini en II.3.3 :

$$\frac{dS_2}{dt}^{(0)} = (\sigma_s \phi_N S_1 - W_s S_2) \quad (0)$$

a été discuté plus haut. Les termes de type (1') et (2'), définis en II.3.3 :

$$\frac{dS_2}{dt}^{(1')} = - \sum_{i',j'} (U_{i',j'} S_2 A_{i'} - V_{i',j'} S_1 A_{j'}) \quad \text{avec } E(A_{j'}) - E(A_{i'}) \leq E(S)$$

$$\frac{dS_2}{dt}^{(1'')} = - \sum_{i'',j''} (V_{i'',j''} S_2 A_{i''} - U_{i'',j''} S_1 A_{j''}) \quad \text{avec } E(A_{j''}) - E(A_{i''}) \geq E(S)$$

L'hypothèse simplificatrice évoquée en II.3.4 consiste à ne conserver dans dS_2/dt que les termes homogènes à $(\sigma_s \phi_N)$ et à supposer implicitement que S_2 est proportionnel à $(\sigma_s \phi_N)$. Par conséquent, $S_2 A_{i'}$, et $S_2 A_{i''}$ devant être homogènes à $(\sigma_s \phi_N)$: $i' = i'' = 1$. D'autre part $j' \leq 3$ car par définition de (1') $E(j') \leq E(S)$. En tenant compte de cette hypothèse, les termes de type (1') et (1'') s'écrivent :

$$\frac{dS_2}{dt}^{(1')} = - \sum_{j'=1}^{j'=3} U_{1,j'} S_2 A_1 - V_{1,j'} S_1 A_{j'} \quad (1')$$

Or l'ordre de grandeur de β pour les composés fluorés est $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm (18). Le dépeuplement de S_2 en faveur de A_2 et A_3 sera donc très supérieur à celui qui se produit en faveur de A_4 , A_5 , ... Il est logique d'admettre que les "termes de retour" en provenance de A_2 et A_3 seront très supérieurs aux termes en provenance de A_4 , A_5 , ..., c'est-à-dire que :

$$(A_2 V_{1,2} + A_3 V_{1,3}) \gg (A_4 U_{1,4} + A_5 U_{1,5} + \dots)$$

L'équation retenue pour S_2 , dans les hypothèses de calcul et pour des matrices à $\beta \geq 0,4 \cdot 10^{-3}$ cm, à température ordinaire, sera :

$$\frac{dS_2}{dt} = (\sigma_s \phi_N) S_1 + S_2 (-W_s - U_{1,3} A_1) + A_2 (S_1 V_{1,2}) + A_3 (S_1 V_{1,3})$$

V.A.2. Equations relatives à A_2 et A_3 .

D'après II.3.2, on a pour la population A_i du niveau (A_i) de l'activateur (Fig. 4) :

$$\frac{dA_i}{dt} = \frac{dA_i}{dt}^{(0)} + \frac{dA_i}{dt}^{(1)} + \frac{dA_i}{dt}^{(2)}$$

Le terme de type (0) s'écrit :

$$\frac{dA_i}{dt}^{(0)} = \sum_{j>i} W_{j,i} A_j - W_i A_i$$

(0)

- où W_i probabilité de désexcitation du niveau (A_i) à la concentration A_0 de l'activateur,

- où A_j doit être homogène à $(\sigma_s \phi_N)$; et en vertu des approximations faites dans l'établissement de l'équation en dS_2/dt : $j \leq 3$.

Le terme de type (0) pour le niveau (A_2) s'écrit :

$$\frac{dA_2}{dt}^{(0)} = W_{3,2} - W_2 A_2$$

(0)

Le terme de type (0) pour le niveau (A_3) s'écrit :

$$\frac{dA_3}{dt}^{(0)} = -W_3 A_3$$

(0)

Les termes de type (1) pour le niveau (A_i) :

$$\frac{dA_i}{dt} = U_{k',i} S_2 A_{k'} - V_{k',i} S_1 A_i + \sum_{k''} V_{k'',i} S_2 A_{k''} - U_{k'',i} S_1 A_i \quad (1'')$$

(0) (1') (1'')

avec $E(A_i) > E(A_{k'}) , E(A_{k''})$.

$S_2 A_{k'}$ et $S_2 A_{k''}$ devant être homogènes à $(\sigma_S \phi_N)$: $k' = k'' = 1$. Il n'y a pas de contribution 1'' , car $E(A_i) \leq E(S)$ et par conséquent il n'y a pas de niveau $A_{k''}$ tel que $E(A_i) - E(A_{k''}) > E(S)$.

Les termes de type (1) pour les niveaux (A_2) et (A_3) s'écrivent donc :

$$\frac{dA_2}{dt} = U_{1,2} S_2 A_1 - V_{1,2} S_1 A_2 \quad (1)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = U_{1,3} S_2 A_1 - V_{1,3} S_1 A_3 - V_{2,3} S_1 A_3 \quad (1)$$

D'après les tableaux donnés en annexe, $V_{1,3}/V_{2,3} \gg 1$ pour Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} dans YF_3 : le terme $V_{2,3} S_1 A_3$ sera négligé devant $V_{1,3} S_1 A_3$ dans la suite.

Les termes de type (2) pour les niveaux (A_i) :

$$\frac{dA_i}{dt} = \sum_{j' > i} V_{i,j'} S_1 A_{j'} - U_{i,j'} S_1 A_i + \sum_{j''} U_{i,j''} S_1 A_{j''} - V_{i,j''} S_2 A_i \quad (2'')$$

(2) (2') (2'')

Une discussion analogue à celle menée pour la contribution (1) montrerait qu'il n'y a pas de contribution 2'' et que $j' \leq 3$. Par conséquent la contribution (2) pour les niveaux (A_2) et (A_3) :

$$\frac{dA_2}{dt} = V_{2,3} S_1 A_3 - U_{2,3} S_1 A_2 \quad \frac{dA_3}{dt} = 0 \quad (2)$$

Le système d'équations relatives à A_2 et A_3 s'écrit donc ainsi :

$$\frac{dA_2}{dt} = S_2(U_{1,2}A_1) + A_2(-W_2 + V_{1,2}S_1) + A_3(W_{3,2}A_3)$$

$$\frac{dA_3}{dt} = S_2(U_{1,3}A_1) + A_3(-W_3 - V_{1,3}S_1)$$

ANNEXE V-B

Etablissement du système d'équations du deuxième degré en $(\sigma_S \phi_N)$ des populations réduites en régime stationnaire.
Cas $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ (Fig.3)

On discute ci-dessous les équations aux populations A_4, A_5, A_6, A_7, A_8 d'une manière lapidaire et on donne le système obtenu en rassemblant les équations obtenues.

- Equations relatives à (A_4) : A_4 est proche de A_3 , les termes de pompe par transfert seront certainement faibles. A_4 sera peuplé par désexcitation des niveaux supérieurs. A_4 pourrait servir de relais pour l'addition d'un troisième photon car $E(A_{10})-E(A_4) \neq E(S)$. (A_4) ne donne pas lieu à une émission pratiquement intéressante et on ne se propose pas l'étude de l'addition d'un troisième photon dans Er^{3+} . L'équation de (A_4) ne sera donc pas prise en considération.

- Equation relative à (A_5) , niveau émetteur de la radiation rouge. Suivant la méthode esquissée en II.3.2, on a pour le terme de type (0) :

$$(0) \quad \frac{dA_5}{dt} = A_5(-W_5) + A_6(W_{6,5}) + A_7(W_{7,5}) + A_8(W_{8,5})$$

Les termes de type (1) s'écrivent :

$$(1') \quad \frac{dA_5}{dt} = U_{2,5}S_2A_2 + U_{3,5}S_2A_3 - (V_{2,5}+V_{3,5})S_1A_5$$

$$(1'') \quad \frac{dA_5}{dt} = -V_{1,5}S_1A_5$$

Les termes de type (2) sont établis d'une façon analogue :

$$(2') \quad \frac{dA_5}{dt} = v_{5,6} S_1 A_6 + v_{5,7} S_1 A_7 + v_{5,8} S_1 A_8$$

$$(2'') \quad \frac{dA_5}{dt} = 0$$

En introduisant les coordonnées réduites et en écrivant les coefficients de transfert sous la forme :

$$\left. \begin{array}{l} U_{k,f} \\ v_{k,f} \end{array} \right\} = U_0 \left(\begin{array}{l} \bar{U}_{k,f} \\ \bar{v}_{k,f} \end{array} \right)$$

l'équation à la population réduite x_5 s'écrit :

$$x_5 (-W_5 - (\bar{U}_{1,5} + \bar{V}_{2,5}) U_0 S_1) + x_6 (W_{6,5}) + x_7 (W_{7,5}) + x_8 (W_{8,5}) = \\ -\bar{U}_{2,5} U_0 S_1 x_1 x_2 - \bar{U}_{3,5} U_0 S_1 x_1 x_3$$

où les approximations suivantes ont été faites :

- $\bar{V}_{2,5} \ll \bar{V}_{3,5}$, d'après le tableau des $\exp -\gamma |i,j|$,
- $\bar{V}_{6,5} S_1 \ll W_{6,5}$; $\bar{V}_{7,5} S_1 \ll W_{7,5}$; $\bar{V}_{8,5} S_1 \ll W_{8,5}$; c'est-à-dire :

$$\exp - \gamma |6,5| U_0 S_1 \ll W_{n_0} \exp -\alpha (E(A_6) - E(A_5))$$

$$\exp - \gamma |7,5| U_0 S_1 \ll W_{n_0} \exp -\alpha (E(A_7) - E(A_5))$$

$$\exp - \gamma |8,5| U_0 S_1 \ll W_{n_0} \exp -\alpha (E(A_8) - E(A_5))$$

Ces inégalités sont vérifiées d'après les estimations données en annexe I-B.

- Equation relative à (A_6) , niveau émetteur de la radiation verte :
la méthode indiquée met en évidence :

- . les termes de peuplement par transfert à partir de $(A_2), (A_3)$:

$$\bar{V}_{2,6} U_0 S_1 x_1 x_2 + \bar{U}_{3,6} U_0 S_1 x_1 x_3$$

- . les termes de peuplement par cascades à partir de $(A_7), (A_8)$:

$$x_7 (W_{7,6}) + x_8 (W_{8,6}) .$$

BIBLIOGRAPHIE

N.B. : certaines références sont regroupées lorsqu'elles présentent une grande unité d'intérêt vis à vis des points de vue développés.

1. F. Auzel, C.R. Acad. Sci. (Paris), 262, 1016-1019 (1966)
F. Auzel, C.R. Acad. Sci. (Paris), 263, 819-829 (1966)
2. F. Auzel, Thèse, Paris (1968). Publication partielle dans : Ann. Télécommun., 24, 199-229 et 363-378, (1969)
3. A.A. Bergh and P.J. Dean, Proceedings of the IEEE, 60, 156-223 (1972)
4. N. Bloembergen, Phys. Rev. Letters, 2, 84-85 (1959)
5. A. Kastler, Proc. Phys. Soc. London, A67, 853-863 (1954)
. F. Bitter, Phys. Rev., 76, 833-835 (1949)
6. M.R. Brown, the Quantum Counter, Advances in Quantum Electronics I, D.W. Goodwin Ed., Academic Press
7. F. Auzel and O. Deutschbein, Z. Nat., 24a, 1562-1568 (1969)
8. F. Auzel, Proceedings of the IEEE, 61, 758-786 (1973)
9. B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons (1965)
10. G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Appl. Optics, 2, 675 (1963)
11. F. Auzel, Electronique et Microélectronique Industrielle, n° 161, 31-33 (1972)
12. H.N. Hersh and G. Ban, Appl. Phys. Lett., 20, 101-102 (1972)
13. L.F. Johnson and H.J. Guggenheim, Appl. Phys. Lett., 19, 44-47 (1971)
14. D. Curie, Luminescence cristalline, Dunod, Paris (1960)
B. Di Bartolo, Optical Interactions in Solids, J. Wiley and Sons (1968)
15. D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836-850 (1953)
T. Förster, Ann. Phys., 2, 326-339 (1960)
T. Kushida, J. of the Phys. Soc. Japan, 34, 1318-1337 (1973)
16. W.J.C. Grant, Phys. Rev. B, 4, 648-663 (1971)
17. K. Watts, Optical Properties of Ions in Solids, edited by B. di Bartolo, Plenum Press (1975)
18. T. Miyakawa, D.L. DEXTER, Phys. Rev. B, 1, 70-80 (1970)
T. Miyakawa, D.L. Dexter, Phys. Rev. B, 1, 2961-2969 (1970)
19. L.A. Riseberg, H.W. Moos, Phys. Rev., 174, 429 (1968)
20. F. Auzel et J.C. Michel, C.A. Acad. Sci. Paris, 279, 187-190 (1974)

21. B.R. Judd, Phys. Rev., 127, 750-761 (1962)
G.S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37, 511 (1962)
22. F. Auzel, document "PCM 91", C.N.E.T., Issy-les-Moulineaux (1963)
23. F. Auzel, D. Pecile, C.R. Acad. Sci. Paris, 277B, 155-157 (1973)
24. L.G. Van Uitert, E.F. Deadborn, W.H. Grodkiewicz, J. Chem. Phys.,
49, 4400 (1968)
25. M.J. Weber, Phys. Rev., 156, 231 (1967)
M.J. Weber, Phys. Rev., 157, 262 (1967)
26. Y. Mita, J. Appl. Phys., 43, 1772-1778 (1972)
Y. Mita and E. Nagazawa, Jap. J. of Appl. Phys., 12, 540-548 (1973)
Y. Mita and E. Nagazawa, Jap. J. of Appl. Phys., NEC Research and
Development, 33, 61-80 (1974)
27. F. Auzel, Communication au Congrès de Luminescence, Tokyo, Japon (1975)
F. Auzel, Phys. Rev., à paraître
28. F. Auzel, D. Pecile, J. of Lum., 8, 32-43 (1973)
29. F. Auzel, P. Leclerc and J.C. Reymond, Perfectionnements aux émetteurs
de lumière visible à partir de dispositifs à l'état solide, Brevet Fran-
çais PV n° 71-44031
30. Compte rendu final du contrat DGRST, n°72.70516 (Comité Scientifique
Composants et Circuits Miniaturisés)
F. Auzel, D. Pecile, G. Mermant, J. Badan, L. Dugrand, C. Gautier,
D. Morin, J.C. Michel, Document PEC n° 153 (CNET, 1973)
31. F. Auzel, D. Morin, D. Pecile, Nouvelles céramiques aux terres rares
permettant la conversion d'un rayonnement infrarouge en lumière visible,
procédé de préparation et dispositif utilisateur, Brevet, dépôt PV 73.27486
du 26.7.73, 1er additif PV 74.13707 du 19.4.74
F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, J. Electrochem. Soc., 22, 101-107 (1975)
32. F. Auzel, communication privée
33. J.F. Weller, H.W. Gandy, R.J. Ginther, Bull. Amer. Phys. Soc. II,
12, 1069 (1967)
34. Y. Seki, Y. Furukawa, Japan J. Appl. Phys., 10, 529-530 (1971)
Y. Seki, Y. Furukawa, Japan J. Appl. Phys., 10, 809-901 (1971)
35. T. Kano, H. Yamamoto, Y. Otomo, J. Electrochem. Soc., 119, 1563-1564 (1972)
36. R. Reisfeld, L. Boehm, Y. Eckstein, N. Liebllich, J. of Luminescence,
10, 193-204 (1975)
37. R.A. Hewes, J.F. Sarver, Phys. Rev., 182, 427-436 (1969)
R.A. Hewes, J. of Luminescence, 1,2, 778-796 (1970)

38. A. Bril, J.L. Sommerdijk, A.W. Jager, J. Electrochem. Soc., 122, 660 (1975)
39. J.D. Kingsley, J. Appl. Phys., 41, 175 (1970)
40. J.W. Pierce, Lincoln Laboratory, communication privée
41. J.L. Sommerdijk, J. of Luminescence, 8, 126-130 (1973)
42. J.P. Van der Ziel, F.W. Ostermayer Jr., L.G. Van Uitert, Phys. Rev. B, 2, 4432 (1970)
43. F.W. Ostermayer Jr., J.P. Van der Ziel, H.M. Marcos, L.G. Van Uitert, J.E. Geusic, Phys. Rev. B, 3, 2698 (1971)
44. J.F. Pouradier, F. Auzel, Doc. de travail n°210, PEC, C.N.E.T.
45. R.K. Watts, J. Chem. Phys., 53, 3552 (1970)
46. W. Low, J. Chem. Phys., 37, 30 (1962)
47. W.T. Carnall, P.R. Fields, J. Morrison, R. Sarrup, J. Chem. Phys., 52, 4054 (1970)
48. M.J. Weber, B.H. Matsinger, J. Chem. Phys., 57, 562 (1972)
49. A. Bril, J.L. Sommerdijk, Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, edited by F. Williams (International Conference on Luminescence, Leningrad, USSR, 1972)
50. T. Suzuki, Central Research Lab., Hitachi Ltd, communication privée
51. E. Okamoto, J. Appl. Phys., 43, 2122-2123 (1972)
52. J.L. Sommerdijk, J. of Luminescence, 4, 441 (1971)
53. H. Kuroda, S. Shionoya, T. Kushida, J. of the Physical Soc. of Japan, 33, 125-141 (1972)
54. F. Auzel, D. Pecile, à paraître dans J. of Luminescence
55. Y. Mita, E. Nagazawa, K. Shiroki, Y. Ohno, T. Matsubara, Appl. Phys. Letters, 23, 173-175 (1973)

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3^e cycle

TÉLÉPHONE 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :
THESE DE :	DOCTEUR - INGÉNIEUR

NOM : Monsieur PECILE

Prénoms : Dario

né le 12 Mai 19 34 à Paris

Dép^t : Seine

1^{ère} THESE : " Etude de l'influence de la matrice sur l'addition de photons par transferts d'énergie dans les couples $Yb^{3+}-Er^{3+}$ et $Yb^{3+}-Tm^{3+}$

2^e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.CURIE
 EXAMINATEURS.MM.Me.COUTURE
 BARTOLO
 CARO

Vu et Approuvé
 PARIS, le 9 AVRIL 1976
 Le Président
 de l'Université de PARIS VI



Echange n° 1069 hist. fleur et Marie Tania