

Mécanismes de transfert d'énergie $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ dans $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$)

D. TROTTIER* ET J. C. COUSSEINS

Groupe de Cristallographie et de Chimie des Solides (UA 444), Université de Clermont-Ferrand, B.P. 45, 63170 Aubiere, France

ET J. P. DENIS ET B. BLANZAT

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale (ERA n° 928), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry, France

Received October 1, 1985

Les mécanismes du transfert d'énergie entre Eu^{2+} et Tb^{3+} dans les matrices $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$) ont été étudiés à 300 K. Les courbes de déclin des émissions $4f^{65d} \rightarrow 4f^7$ et ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de Eu^{2+} ont été obtenues pour des concentrations variées d'accepteur Tb^{3+} . Dans les deux cas les courbes expérimentales ont été ajustées à l'équation de M. Inokuti et F. Hirayama [*J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965)] pour une interaction dipole–quadropole. La comparaison entre la probabilité d'émission radiative de l'ion donneur et la probabilité de transfert résonnant non radiatif permet d'envisager l'existence d'un transfert radiatif entre les ions Eu^{2+} – Tb^{3+} . © 1986 Academic Press, Inc.

Mechanisms of energy transfer between Eu^{2+} and Tb^{3+} within $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$) matrices have been studied at room temperature. The decay curves of both $4f^{65d} \rightarrow 4f^7$ and ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ Eu^{2+} emissions have been obtained for various Tb^{3+} acceptor concentrations. In both cases the experimental curves have been fitted using M. Inokuti and F. Hirayama's [*J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965)] equation for a dipole–quadrupole interaction. Comparison between radiative emission of donor ion and nonradiative resonant transfer probabilities suggests that a radiative transfer occurs between Eu^{2+} and Tb^{3+} ions. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Dans de précédents travaux effectués au laboratoire (1, 2) nous avons montré que KY_3F_{10} et $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}$ dopés à l'euporium divalent sur le site du potassium ou sur le site de l'yttrium dans KY_3F_{10} sont des luminophores particulièrement efficaces

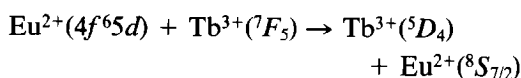
* Adresse administrative: Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, B.P. 38, 63001 Clermont-Ferrand, France.

(3). Dans le premier cas on obtient une émission intense dans l'UV à partir des niveaux 6P_J , dans le deuxième cas on obtient une émission de bande $4f^{65d} \rightarrow 4f^7$.

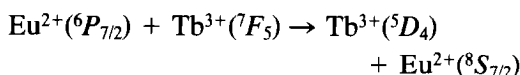
Nous avons envisagé la possibilité d'utiliser un transfert d'énergie d'excitation de l'ion Eu^{2+} à l'ion Tb^{3+} dans le but d'augmenter l'efficacité de la luminescence verte de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ du Tb^{3+} . En effet, Pisarenko *et coll.* (4) dans NaBr observent une augmentation de la lumines-

cence d'ions terres rares (Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er) par ce procédé, Amster (5) montre que dans CaF_2 la luminescence du Tb^{3+} est augmentée par un transfert d'énergie non radiatif. Dans ces travaux l'émission de l'ion Eu^{2+} est due à la transition du plus bas niveau de la configuration $4f^65d$ à la configuration $4f^7$ ($^8S_{7/2}$). Latourette *et coll.* (6) mettent en évidence un transfert d'énergie efficace dans BaY_2F_8 codopé avec Eu^{2+} et des ions Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) avec une émission $f-f$ de Eu^{2+} .

Au cours de ce travail nous avons envisagé l'étude des transferts non radiatifs



dans la matrice KY_3F_{10} telle que $\text{KY}_3\text{F}_{10}((1-x-y)\text{YF}_3, x\text{EuF}_2, y\text{TbF}_3)$



dans la matrice $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}$ telle que $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}((1-x)\text{KF}, x\text{EuF}_2, (1-y)\text{LuF}_3, y\text{TbF}_3)$.

Les déclins de fluorescence des transitions de l'ion donneur en fonction du temps pour différentes valeurs de x et y nous ont permis de déterminer les mécanismes de transfert et de discuter le rendement de ce transfert.

TABLEAU I
COMPOSÉS KY_3F_{10}
[[$(1-x-y)\text{YF}_3, x\text{EuF}_2, y\text{TbF}_3$]

Tb^{3+} (%)	$R_{\text{Eu-Tb}}$ (Å)	
	1% Eu^{2+}	4% Eu^{2+}
1	9,1	6,7
5	6,3	5,5
10	5,2	4,8
15	4,6	4,3

TABLEAU II
COMPOSÉS $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}$
[[$(1-x)\text{KF}, x\text{EuF}_2,$
 $(1-y)\text{LuF}_3, y\text{TbF}_3$]

Tb^{3+} (%)	$R_{\text{Eu-Tb}}$, 3% Eu^{2+} (Å)
1	9,0
2	7,8
3	7,1
4	6,6

Resultats experimentaux

Les composés $\text{KY}_3\text{F}_{10}((1-x-y)\text{YF}_3, x\text{EuF}_2, y\text{TbF}_3)$ ont été synthétisés par réaction dans l'état solide en tubes de Nickel scellés, à partir des fluorures commerciaux KF , YF_3 , TbF_3 et de EuF_2 pour lequel nous avons déjà précisé les techniques de préparation (7). Les conditions de chauffage sont 900°C pendant 15 h suivies d'un refroidissement lent.

Cette étude de luminescence a été réalisée pour deux concentrations en ions Eu^{2+} correspondant à $x = 0,01$ et $x = 0,04$. A chacune de ces valeurs de x ont été associées les valeurs de $y = 0,01, 0,05, 0,10$, et $0,15$.

Les composés $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}((1-x)\text{KF}, x\text{EuF}_2, (1-y)\text{LuF}_3, y\text{TbF}_3)$ ont nécessité un traitement thermique différent du fait du polymorphisme du composé $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (8). Les conditions d'obtention sont les suivantes: 900°C pendant 15 h puis 2 h à 950°C . Ce traitement est suivi d'une trempe à l'eau et d'un recuit à 650°C pendant 6 h.

Cette étude de luminescence a porté sur les composés tels que $x = 0,03$ correspondant au maximum de luminescence de Eu^{2+} dans $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}$ et $y = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$.

Les tableaux I et II donnent les distances moyennes entre les ions donneurs et accepteurs dans les composés étudiés. Cette distance moyenne, qui dépend de la concentration, a été calculée par la formule $R_{\text{DA}} =$

$(3/4\pi)^{1/3}N^{-1/3}$. N étant le nombre total d'ions dopants par unité de volume.

Nous avons enregistré, à température ambiante, les courbes de déclin de fluorescence de l'ion donneur Eu^{2+} en faisant varier la concentration en ions accepteurs Tb^{3+} .

Pour la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$, l'excitation pulsée de l'échantillon est réalisée par une lampe flash deutérium TRW. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un filtre Specivex H 325 MTO. Le signal est détecté avec un photomultiplicateur RTC 56 TVP associé à un boxcar 162 PAR.

Pour la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ l'excitation a été réalisée par une lampe Général Radio, un monochromateur sélectionne la longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 3120 \text{ \AA}$).

Les enregistrements des déclins de luminescence nous ont permis de déterminer les constantes de déclin de luminescence de l'ion donneur. Les tableaux III et IV rassemblent les résultats obtenus.

1. Déclin de luminescence de la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+}

Compte tenu de la précision des mesures de déclins, la constante de déclin peut être considérée comme constante pour l'échantillon où $x = 0,01$, jusqu'à une concentration de 5% en Tb. Par contre, on observe une décroissance de la constante de déclin de l'ion donneur dans l'échantillon où $x =$

Tb ³⁺ (%)	τ (nsec)	
	1% Eu ²⁺	4% Eu ²⁺
0	560	500
1	543	470
5	553	374
10	507	337
15	490	328

TABLEAU IV
COMPOSÉS $\alpha\text{-KLu}_3\text{F}_{10}$
[(1 - x)KF_xEuF₂,
(1 - y)LuF₃yTbF₃]

Tb ³⁺ (%)	τ , 3% Eu ²⁺ (msec)
0	2,69
1	2,68
2	2,78
3	2,49
4	2,38

0,04 même pour les faibles concentrations en ions accepteurs.

Nous mettons en évidence une évolution des profils du déclin du donneur avec les concentrations en accepteur et en donneur. Dans la série où $x = 0,01$ le déclin reste exponentiel pour les composés correspondant à $y = 0,01$ et $0,05$ tandis que l'écart à l'exponentialité apparaît dans les composés où $y = 0,01$ et $0,15$ (Fig. 1). Par contre, dans la série où $x = 0,04$ nous remarquons un fort écart à l'exponentialité dès

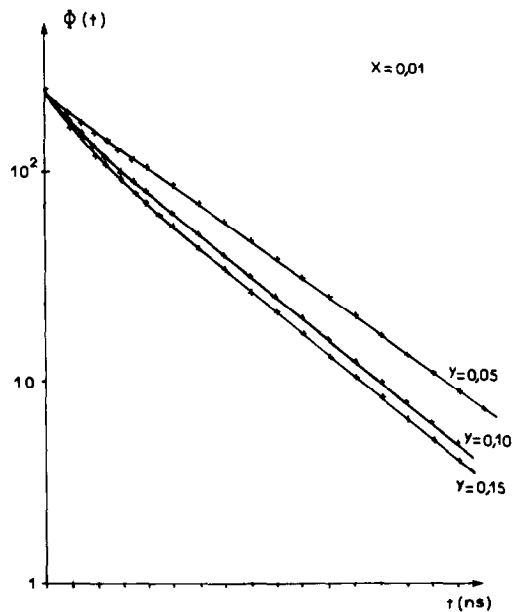


FIG. 1. Courbes de déclin de fluorescence KY_3F_{10} [(1 - x - y)YF₃xEuF₂yTbF₃] avec $x = 0,01$.

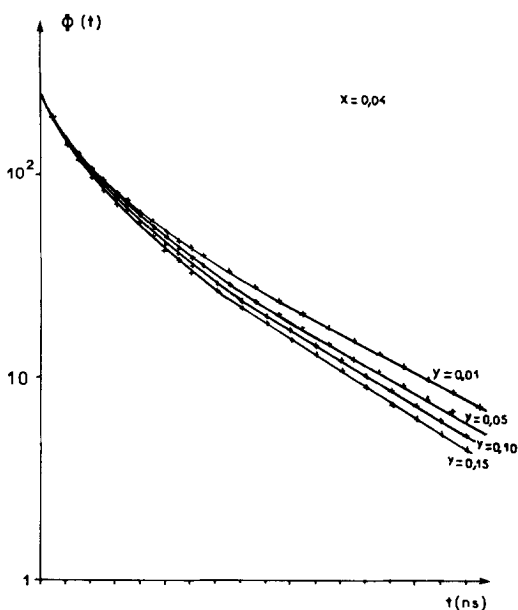
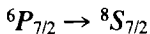


FIG. 2. Courbes de déclin de fluorescence KY_3F_{10} $[(1-x-y)\text{YF}_3x\text{EuF}_2y\text{TbF}_3]$ avec $x = 0,04$.

que la concentration en accepteur est $y = 0,01$ (Fig. 2).

2. Déclin de luminescence de la transition



Comme pour le composé KY_3F_{10} dopé à 1% en Eu^{2+} , la constante de déclin reste sensiblement constante pour les faibles concentrations en ions accepteurs; une décroissance significative n'est observée qu'à partir de $y = 0,03$ (Tableau IV). Les courbes de déclin de luminescence construites en coordonnées semi-logarithmiques montrent un écart à l'exponentialité à partir de cette valeur (Fig. 3).

Discussion

Le processus de désexcitation des ions donneurs lors d'un transfert d'énergie résonnant non radiatif entre les ions donneurs et ions accepteurs est dû, en plus du déclin intrinsèque caractérisé par sa constante τ_0 ,

soit à un transfert direct de l'énergie excitatrice à l'ion accepteur, soit à un transfert après migration de l'énergie entre les ions donneurs.

Inokuti et Hirayama (9) ont calculé l'expression de la loi de déclin en fonction du temps pour le mécanisme de transfert direct.

$$\phi(t) = \phi(0)\exp(-t/\tau_0 - 4\pi/3\Gamma_{(1-3/S)}N_A R_0^3(t/\tau_0)^{3/S}) \quad (1)$$

$\phi(t)$ = flux lumineux à l'instant t

$\phi(0)$ = flux lumineux à l'instant 0

τ_0 = constante de déclin intrinsèque du donneur

N_A = nombre d'ions accepteurs par unité de volume

R^0 = distance critique de transfert = $(C\tau_0)^{1/S}$

S = caractérise l'interaction électrostatique = 6, 8, 10 pour interaction dipole-dipole, dipole-

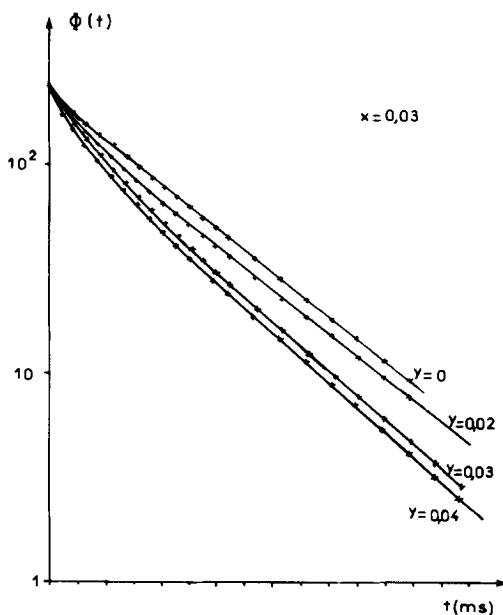


FIG. 3. Courbes de déclin de fluorescence $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ $[(1-x)\text{KF}_3\text{EuF}_2(1-y)\text{LuF}_3y\text{TbF}_3]$.

quadrupole, quadrupole-quadrupole

$\Gamma_{(1-3/S)} =$ intégrale d'Euler.

En absence de diffusion entre ions donneurs et de transition non radiative dans l'ion donneur on peut définir le rendement de transfert:

$$\eta_T = 1 - \tau/\tau_0. \quad (2)$$

Yokota et Tanimoto (10) ont obtenu la loi de déclin pour le mécanisme de transfert après diffusion dans le cas d'une interaction électrostatique dipole-dipole.

$$\begin{aligned} \phi(t) = \phi(0)\exp(-t/\tau_0) \\ - 4/3\pi^{3/2}N_A(Ct)^{1/2} \left[\frac{1 + 10,87z + 15,5z^2}{1 + 8,743z} \right]^{3/4} \end{aligned} \quad (3)$$

$C =$ constante de couplage ion donneur ion accepteur $= R_0^6/\tau_0$

$D =$ constante de diffusion

$$z = DC^{1/3}t^{2/3}.$$

Lorsque $z \ll 1$ c'est-à-dire aux temps tels que $t \ll D^{-3/2}C^{1/2}$ c'est-à-dire au temps court, la diffusion n'est pas importante, il y a relaxation par transfert d'énergie direct d'énergie et l'équation se réduit à la fonction de déclin du donneur établie par Inokuti et Hirayama pour interaction dipole-dipole ($S = 6$). Aux temps longs, l'équation se réduit à une fonction de déclin exponentielle de constante de temps τ telle que

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_D} \quad (4)$$

où $1/\tau_D$ est le taux de déclin dû à la diffusion, il est égal à $4\pi N_A D \rho$ où ρ est la longueur moyenne de diffusion, elle est reliée à D par $\rho = 0,68(C/D)^{1/4}$.

1. *Transfert* $Eu^{2+}(4f^65d) + Tb^{3+}(^7F_5) \rightarrow Tb^{3+}(^5D_4) + Eu^{2+}(^8S_{7/2})$

Avant de discuter le mécanisme d'énergie de transfert entre Eu^{2+} et Tb^{3+} dans

KY_3F_{10} , il est nécessaire de considérer la nature des transitions de l'ion Eu^{2+} et de l'ion Tb^{3+} .

La transition entre les configurations de l'ion Eu^{2+} a un caractère dipolaire électrique avec une bonne probabilité ($\tau_{Eu^{2+}} = 600$ ns). Par contre, la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ à l'intérieur de la configuration $4f^8$ du Tb^{3+} a un caractère dipolaire magnétique ou quadrupolaire électrique dans l'ion libre. Cette transition pourra être considérée comme dipolaire électrique forcée dans la matrice cristalline en faisant intervenir les termes impairs du champ cristallin pour que la règle de parité de Laporte soit vérifiée.

a. *Composés dont la concentration en ions donneurs est fixée à 1%*. Les figures 4A et 4B montrent l'ajustement des résultats expérimentaux des composés tels que $x = 0,01$, $y = 0,10$ et $x = 0,01$, $y = 0,15$ avec la théorie Inokuti et Hirayama dans le cas d'un mécanisme d'un transfert d'énergie dipole-quadrupole c'est-à-dire à partir de la relation

$$\begin{aligned} \phi(t) = \phi(0)\exp(-t/\tau_0) \\ - 4\pi/3N_A R_0^3 \Gamma_{5/8}(t/\tau_0)^{3/8} \end{aligned}$$

dans laquelle

$\tau_0 =$ constante de déclin du donneur en absence d'accepteur = 560 ns

$$R_0 \approx 4 \text{ \AA}.$$

Nous avons comparé pour le composé où $x = 0,01$, $y = 0,15$ les ajustements des points expérimentaux avec les mécanismes d'interaction électrique dipole-dipole et dipole-quadrupole. Nous constatons (Fig. 4C) un meilleur résultat pour le mécanisme dipole-quadrupole. L'hypothèse de diffusion d'énergie a été écartée à la suite des travaux antérieurs (11).

Nous donnons dans le tableau V les rendements de transferts et la probabilité de transfert non radiatif qui dans le cas d'une interaction multipolaire peut se mettre sous la forme

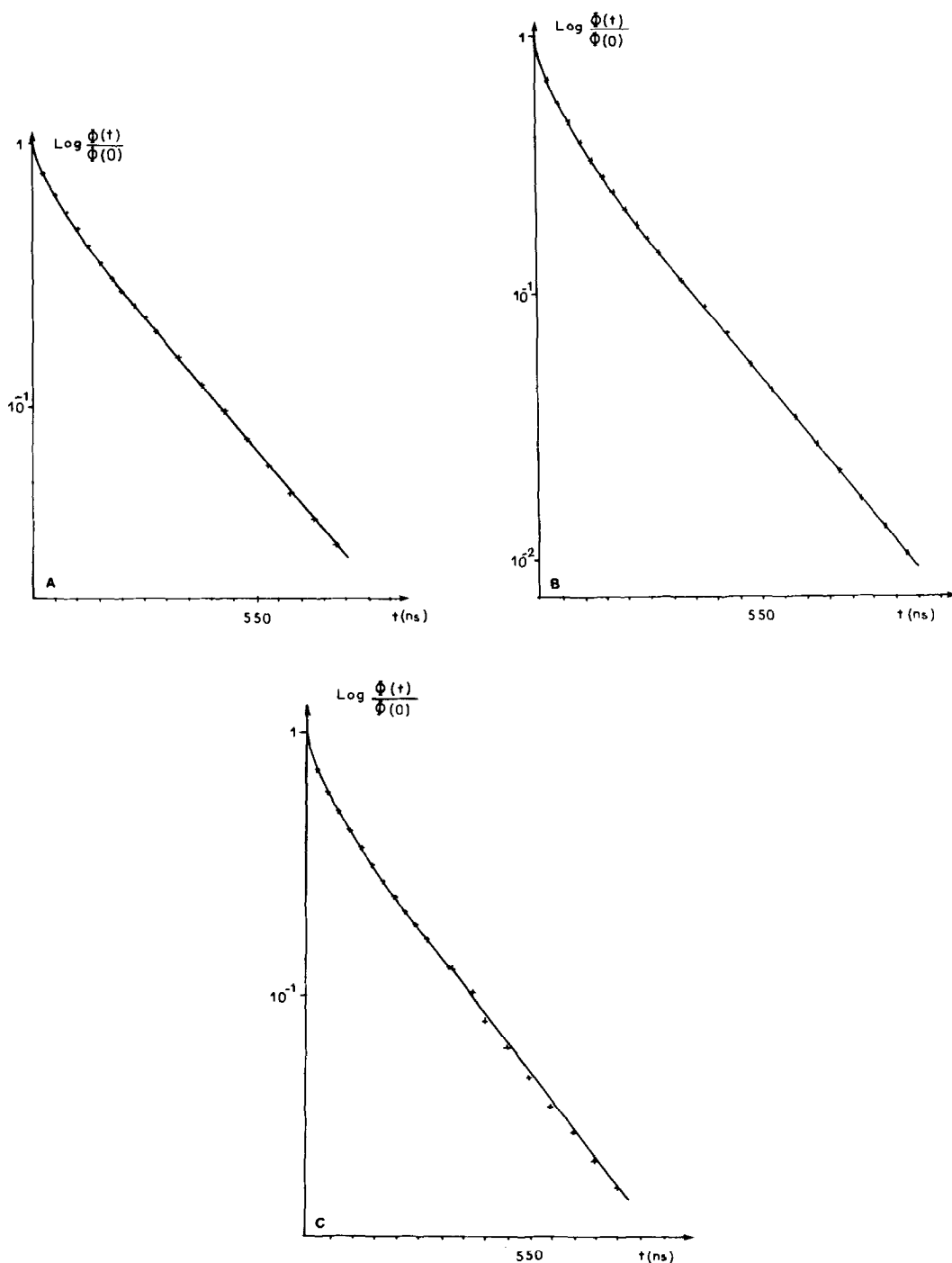


FIG. 4. Courbes de déclin de fluorescence normalisées de $\text{KY}_3\text{F}_{10} [(1-x-y)\text{YF}_3, x\text{EuF}_2, y\text{TbF}_3]$: ajustement des points expérimentaux à la théorie Inokuti et Hirayama (9): (A) $x = 0,01$; $y = 0,10$ interaction électrique dipole-quadrupole. (B) $x = 0,01$; $y = 0,15$ interaction électrique dipole-quadrupole. (C) $x = 0,01$; $y = 0,15$ interaction électrique dipole-dipole.

TABLEAU V

Tb ³⁺ (%)	1% Eu ²⁺ , P _{DA} (sec ⁻¹)	$\eta_T = 1 - \tau/\tau_0$
1	$2,5 \times 10^3$	0,03
5	$4,7 \times 10^4$	0,01
10	$2,2 \times 10^5$	0,09
15	$5,8 \times 10^5$	0,12

$$P_{DA}(R) = (R_0/R_{DA})^s \cdot 1/\tau_0$$

avec $s = 8$ puisque le couplage est de type dipole-quadrupole, R_{DA} étant la distance donneur-accepteur.

On voit que la probabilité de transfert non radiatif est multipliée par 100 quand la concentration en ions accepteurs varie de 1 à 10%. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus sur les intensités de fluorescence des transitions impliquées dans le transfert.

Le tableau VI donne les valeurs des rapports d'intensité $I(\text{Eu}^{2+}\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{2+})$ où $I(\text{Eu}^{2+}\text{Tb}^{3+})$ représente l'intensité de fluorescence de la transition $4f^{65}d \rightarrow 4f^7$ dans les composés codopés et $I(\text{Eu}^{2+})$ est l'intensité de la fluorescence dans la matrice simplement dopée en Eu^{2+} ainsi que les rapports $I(\text{Tb}^{3+}\text{Eu}^{2+})/I(\text{Tb}^{3+})$ rapport des intensités de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ dans les composés codopés et simplement dopés. L'excitation de la luminescence a été faite dans les bandes d'excitation du visible ($\lambda = 3750 \text{ \AA}$).

Nous remarquons que l'augmentation de l'intensité de fluorescence de la transition

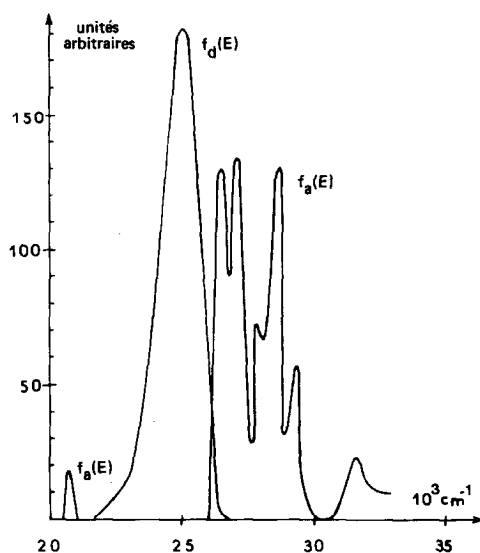


FIG. 5. Recouvrement de l'émission $4f^{65}d-4f^7$ de l'ion Eu^{2+} et du spectre d'excitation de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ de Tb^{3+} .

${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ du terbrium est significative dès les deux premières concentrations qui correspondent à de très faibles valeurs de rendement de transfert résonnant non radiatif. De plus l'émission de l'ion donneur n'étant pas perturbée par la présence de l'ion accepteur (τ et intensité de fluorescence constants), nous avons pensé à l'existence d'un transfert radiatif. Cette possibilité est confirmée par le fait que l'émission intense du donneur (3800 à 4400 Å) recouvre le spectre d'excitation du terbium (Fig. 5).

Les conditions du transfert radiatif sont remplies. Les caractéristiques de ce trans-

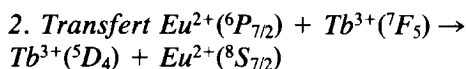
TABLEAU VI

Tb ³⁺ , 1% Eu ²⁺ (%)	R _{Eu-Tb} (Å)	$\tau_{\text{Eu}^{2+}}$ (nsec)	$I(\text{Eu}^{2+}\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{2+})$	$I(\text{Tb}^{3+}\text{Eu}^{2+})/I(\text{Tb}^{3+})$
0		560	1	
1	9,1	543	1	2,5
5	6,3	553	1	2
10	5,2	507	0,71	2
15	4,6	490	0,56	3

fert sont retrouvées : le transfert à lieu à longue distance, la constante de déclin reste inchangée; par contre le spectre d'émission du donneur ne montre pas les raies d'absorption du terbium mais il faut comparer les forces d'oscillateurs des transitions mises en cause; pour la transition d'émission du donneur la force d'oscillateur de la transition $4f^65d$ est de l'ordre de 10^{-2} alors que pour l'absorption du $\text{Tb}^{3+} \approx 10^{-7}$, selon les niveaux envisagés. La détection des niveaux absorbants du Tb^{3+} dans le spectre d'émission de l'ion Eu^{2+} est rendue difficile du fait du rapport entre les intensités de ces transitions.

D'autre part il faut remarquer que la probabilité d'émission radiative de la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$: $1/\tau_0 = 1,7 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$, τ_0 étant pratiquement constant jusqu'à 300 K (7), est nettement plus élevée que les probabilités de transfert non radiatif quand l'accepteur est en faible concentration (Tableau V).

b. Composés dont la concentration en ions donneurs est fixée à 4%. Dans les composés où $x = 0,04$, s'ajoutent au transfert direct $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ la diffusion de l'énergie d'excitation entre les ions donneurs comme il a été montré précédemment (11) et le mécanisme de transfert aux centres "poisons" responsable de l'autoextinction. L'étude du rapport des intensités de fluorescence de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ dans le composé codopé et simplement dopé $I(\text{Tb}^{3+}\text{Eu}^{2+})/I(\text{Tb}^{3+})$ est sensiblement égal à l'unité. Il y a donc absence de transfert.



La transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de l'ion Eu^{2+} mise en jeu dans ce transfert est une transition à l'intérieur de la configuration $4f^7$. Nous pouvons donc considérer que cette transition a un caractère dipolaire magnétique ou quadrupole électrique dans l'ion libre et un caractère dipolaire électrique forcé dans le cristal.

Les figures 6A–C montrent l'ajustement des courbes de déclin de luminescence de cette transition de l'ion donneur avec la théorie d'Inokuti et Hirayama pour un mécanisme dipole quadrupole dans les composés $x = 0,03$ et $y = 0,02, 0,03$, et $0,04$. La valeur critique de transfert est $R_0 \approx 6,5 \text{ \AA}$. Nous avons pris comme valeur de τ_0 la constante de déclin de l'ion donneur en absence d'accepteur.

Nous avons également calculé à partir de la relation (4), la valeur du paramètre de diffusion D en envisageant la possibilité d'un mécanisme de diffusion de l'énergie excitatrice entre les ions donneurs et d'une interaction $\text{Eu}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ selon un mécanisme électrique dipole-dipole. D est de l'ordre de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ alors que les valeurs usuelle sont telles que $10^{-10} \leq D \leq 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Le processus de diffusion de l'énergie excitatrice est donc à négliger. Le tableau VII donne les probabilités de transfert non radiatif résonnant.

Ces probabilités sont à comparer avec la probabilité de transition radiative ${}^7P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ égale à $1/\tau_0 \approx 371 \text{ sec}^{-1}$, τ_0 étant sensiblement constant jusqu'à 300 K (7). Les probabilités de transfert non radiatif lui sont inférieures pour les faibles concentrations en ions accepteurs. De plus, la constante de déclin de Eu^{2+} est sensiblement constante jusqu'à une concentration de 2% en Tb^{3+} (Tableau IV) alors que l'intensité de fluorescence du Tb à ces concentrations est augmentée de manière significative en présence d'ions Eu^{2+} (Tableau VIII). Ceci semble donc indiquer que,

TABLEAU VII

Tb^{3+} (%)	$P_{\text{DA}}, 3\% \text{ Eu}^{2+}$ (sec^{-1})
1	27,5
2	86,5
3	183,4
4	366

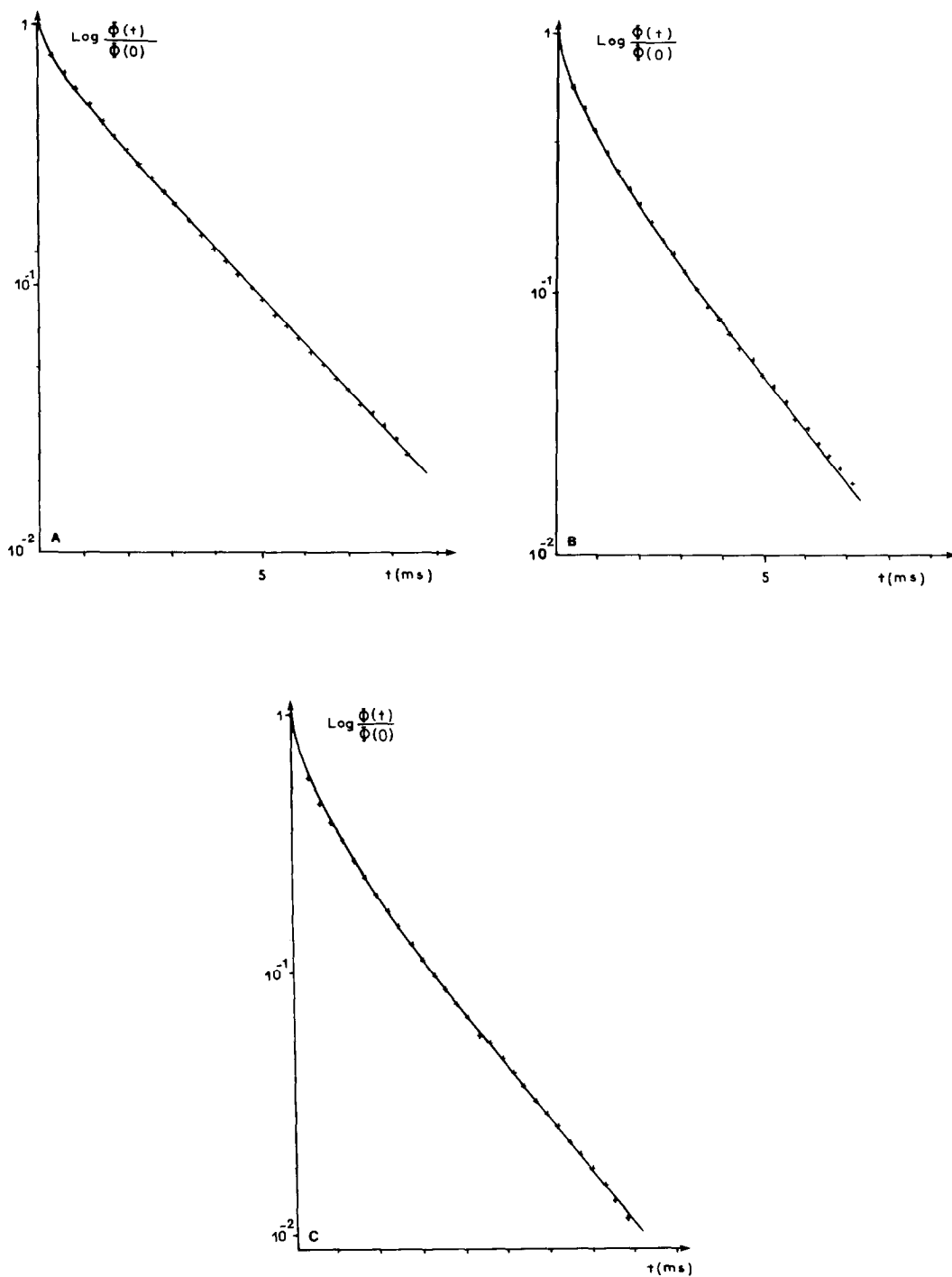
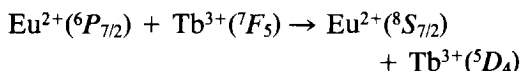


FIG. 6. Courbes de déclin de fluorescence normalisées de $\text{KLu}_3\text{F}_{10} [(1-x)\text{KF}_3.x\text{EuF}_2(1-y)\text{LuF}_3.y\text{TbF}_3]$; ajustement des points expérimentaux à la théorie Inokuti et Hirayama (9) dans le cas d'interaction électrique dipole-quadrupole: (A) $x = 0,03$; $y = 0,02$. (B) $x = 0,03$; $y = 0,03$. (C) $x = 0,03$; $y = 0,04$.

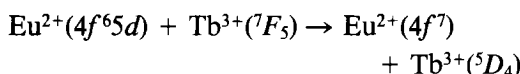
comme dans KY_3F_{10} dopé à 1% en Eu^{2+} , un transfert radiatif important aux faibles concentrations en ions accepteurs. La figure 7 montre les bandes d'excitation de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ du Tb^{3+} dans le domaine visible et la raie d'émission ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$.

Conclusion

Nous avons étudié le mécanisme de transfert non radiatif $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ dans les matrices $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) mettant en jeu la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ du terbium avec soit la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ soit la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de Eu^{2+} . Les deux cas étudiés mettent en évidence un mécanisme de transfert non radiatif direct dipole-quadrupole avec les distances critiques de transfert qui montrent un couplage $\text{Eu}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ plus important lors du transfert



$R_0 \approx 6,5 \text{ \AA}$ alors que dans le transfert



$R_0 = 4 \text{ \AA}$.

Les valeurs ainsi déterminées des distances critiques de transfert non radiatif nous ont permis d'en calculer les probabilités. Ces probabilités ont été comparées avec la probabilité d'émission radiative du donneur et à la valeur du rapport $I(\text{Tb}^{3+} \text{Eu}^{2+})/I(\text{Tb}^{3+})$. Cette comparaison nous a per-

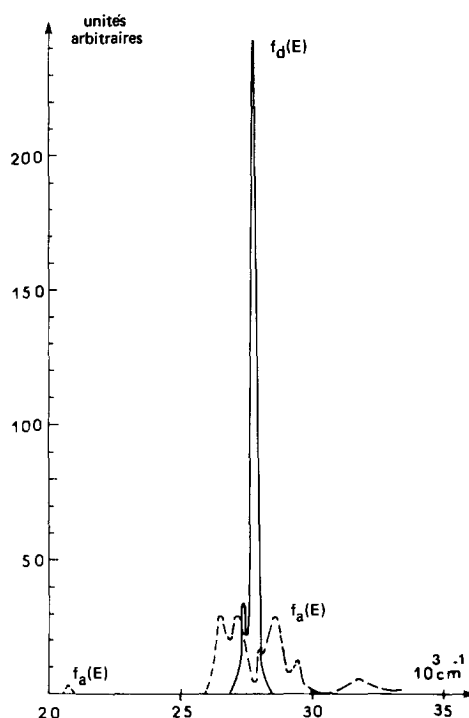


FIG. 7. Recouvrement de l'émission ${}^6P_{7/2}-{}^8S_{7/2}$ de l'ion Eu^{2+} et du spectre d'excitation de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ du Tb^{3+} .

mis d'envisager à côté du transfert non radiatif résonnant un mécanisme de transfert radiatif rendu possible par le recouvrement du spectre d'excitation de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ du Tb^{3+} par les spectres d'émission $4f^65d \rightarrow 4f^7$ et ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de l'ion donneur.

Bibliographie

1. F. GAUME-MAHN, G. BOULON, J. C. GACON, J. SERIOT, ET A. VEDRINE, "The Rare Earths in Modern Science and Technology," p. 547, Plenum, New York 1978.
2. G. BOULON, J. C. GACON, D. TROTTIER, ET A. VEDRINE, *Phys. Status Solidi B* **93**, 775 (1979).
3. A. VEDRINE, D. TROTTIER, G. BOULON, ET J. C. GACON, Brevet Anvar: Vedrine 13185 (Août 1977).
4. V. F. PISARENKO ET B. D. SUYATIN, *JETP Lett.* **20**, 264 (1974).
5. R. L. AMSTER, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 791 (1970).

TABEAU VIII

Tb^{3+} (%)	$I(\text{Tb}^{3+}\text{Eu}^{2+})/I(\text{Tb}^{3+})$
1	4
2	3
3	2
4	2

6. B. LATOURETTE, F. GUILLEN ET C. FOUASSIER, *Mater. Res. Bull.* **14**, 865 (1979).
7. D. TROTTIER, Thèse 3ème cycle, Clermont-Fd (1978).
8. A. ARBUS, Thèse d'état Clermont-Fd (1981).
9. M. INOKUTI ET F. HIRAYAMA, *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).
10. M. YOKOTA ET O. TANIMOTO, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 779 (1967).
11. D. TROTTIER, J. C. COUSSEINS, J. P. DENIS, ET B. BLANZAT, publication à paraître.