

experimente an, daß die Abkühlung in einer feuchten Atmosphäre erfolgt sein muß. Trifft unsere Vorstellung zu, so hat man auch in diesem Fall eine grobe Domänenstruktur zu erwarten.

Beim Abkühlen werden keine Blitze ausgesandt, da sich die Domänenstruktur so ausbildet, daß intensive Streufelder vermieden werden. Die Lichtemission wird also begünstigt durch schnelle zeitliche Änderung der spontanen Polarisation (erreicht durch entsprechende Heizgeschwindigkeit), niedere Oberflächenleitfähigkeit sowie eine geeignete Oberflächenbeschaffenheit und eine grobe Domänenstruktur. Das Verhalten beim Umpolarisieren kann wie folgt verstanden werden: Bei erreichter Koerzitivfeldstärke wird nur das Kristallvolumen unter der

Elektrode umpolarisiert. Mit wachsender Spannung werden die nichtmetallisierten Teile durch die hohen Streufelder, vom Elektrodenrand ausgehend, ebenfalls allmählich umpolarisiert. In der Nähe der Elektrode wird daher eine Oberflächenladungsdichte  $2P_s$  frei, die eine elektrische Entladung zum Elektrodenrand hin in Gang setzt. Nach dem Gesagten muß man annehmen, daß diese Entladung in der umgebenden Luft stattfindet, was sich durch die spektroskopische Untersuchung des ausgesandten Lichtes bestätigt hat.

Herrn Prof. Dr. H. E. MÜSER möchten wir für die Anregung zu dieser Untersuchung, für die Bereitstellung von Institutsmitteln und für sein förderndes Interesse danken.

## Fluorescence anti-Stokes de l' $\text{Er}^{3+}$ et du $\text{Tm}^{3+}$ par transfert d'énergie

F. AUZEL et O. DEUTSCHBEIN

Centre National d'Etudes des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, France

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1562—1568 [1969]; eingegangen am 10. Juli 1969)

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

Antistokes fluorescence in the green and blue region, excited by infrared radiation ( $\lambda=0.97\ \mu\text{m}$ ) is observed with a relatively high efficiency in substances which contain not only a luminescent activator ( $\text{Er}^{3+}$  or  $\text{Tm}^{3+}$ ), but also a sensitizer which has a strong infrared absorption ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Polycrystalline mixed tungstates and germanate glasses have been studied. The green fluorescence of  $\text{Er}^{3+}$  increases as a square-law function of the excitation intensity, the blue fluorescence of  $\text{Tm}^{3+}$  as a cubic function. This effect has been used to build an optical amplifier which has served to measure the excitation spectra. The mechanism of excitation is the following: Absorption of the infrared radiation by the sensitizer, followed by energy transfers to the luminescent activator, which is excited stepwise up to the initial level of luminescence. Oscillator strengths for some transitions between excited levels have been calculated.

### I. INTRODUCTION

D'après la loi de Stokes, l'énergie des quanta d'excitation de fluorescence doit être supérieure à celle des quanta d'émission. Néanmoins, en présence d'une densité de phonons suffisante, on observe des raies anti-Stokes, mais la différence d'énergie est de l'ordre de  $kT$ , donc à la température ambiante de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  environ.

Une autre sorte de fluorescence anti-stokes (A.S.), avec des différences d'énergie plus grandes est à la base des compteurs quantiques proposés par BLOEMBERGEN<sup>1</sup>. Des photons de «pompage» de fréquence  $\nu_{1,2}$  provoquent dans un matériau approprié des

transitions  $E_1 \rightarrow E_2$ , et ensuite les photons de «signal» de fréquence  $\nu_{2,3}$  la transition  $E_2 \rightarrow E_3$ . On observe ensuite une fluorescence de fréquence  $\nu_{fl} = \nu_{1,2} + \nu_{2,3}$  correspondant à la transition radiative  $E_3 \rightarrow E_1$ . Cependant, le rendement de ces compteurs quantiques est généralement très faible.

L'un de nous a montré pour la première fois<sup>2</sup> et<sup>3</sup> qu'on peut obtenir des rendements beaucoup plus grands si l'on utilise des matériaux qui contiennent deux terres rares, dont l'une sert de sensibilisateur et l'autre de système fluorescent. L'excitation a lieu par absorption successive de plusieurs photons par le sensibilisateur et par transfert d'énergie sur le système fluorescent.

Reprint requests to Prof. Dr. O. DEUTSCHBEIN, Centre National d'Etudes des Télécommunications, 3 avenue de la République, Issy-les-Moulineaux (Seine), France.

<sup>1</sup> N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. Letters **2**, 84 [1959].

<sup>2</sup> F. AUZEL, C. R. Acad. Sci. Paris **262 B**, 1016 [1966].

<sup>3</sup> F. AUZEL, C. R. Acad. Sci. Paris **263 B**, 819 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ainsi ont été observées la fluorescence verte de l'Er<sup>3+</sup> à 0,525  $\mu\text{m}$  et 0,55  $\mu\text{m}$  et la fluorescence bleue du Tm<sup>3+</sup> à 0,47  $\mu\text{m}$  par excitation infrarouge à 0,97  $\mu\text{m}$ , avec les mêmes spectres d'émission que ceux obtenus par excitation ultraviolette et par rayons cathodiques décrits par GOBRECHT<sup>4, 5</sup>.

Ce phénomène d'excitation infrarouge a été obtenu dans des cristaux et des verres qui contiennent de l'Yb<sup>3+</sup> qui possède une forte absorption à 0,97  $\mu\text{m}$  (transition du multiplet fondamental  $^3F_{7/2} \rightarrow ^3F_{5/2}$ ), observée et interprétée pour la première fois par GOBRECHT<sup>6</sup>.

Ces fluorescences A.S. sont tellement intenses, qu'on peut les photographier en 20 secondes avec  $f/11$  à 20 cm de distance sur film polacolor (74 ASA), voir figure 1.



Fig. 1. Fluorescence anti-Stokes excitée par  $\lambda=0,97 \mu\text{m}$ , de NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé Er<sup>3+</sup> (verte) et de NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé Tm<sup>3+</sup> (bleue). Temps de pose: 20 s, aperture:  $f/11$ .

## II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

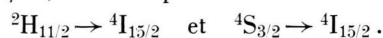
### II.1. Transfert d'énergie de Yb<sup>3+</sup> $\rightarrow$ Er<sup>3+</sup>

Pour ces expériences nous avons utilisé des tungstates mixtes polycristallins de formules:

- 1) NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé avec 2% NaEr(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- 2) NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé avec 2% NaEr(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ainsi que des verres germanates de formule:
- 3) GeO<sub>2</sub> 70%; PbO 24%; PbF<sub>2</sub> 6% dopé à 2 at.gr/litre d'Yb<sup>3+</sup> et 0,065 at.gr/litre d'Er<sup>3+</sup>.
- 4) Le même verre, dopé à 0,065 at.gr/litre d'Er<sup>3+</sup> seulement.

**II.1.1. Spectres d'émission A.S.:** La fluorescence A.S. possède les mêmes spectres que la fluorescence normale (excitation par U.V. ou par rayons cathodiques) composés de deux doublets à 0,525  $\mu\text{m}$  et

à 0,550  $\mu\text{m}$ , et correspondant aux transitions



Dans les verres, nous avons observé en plus une faible émission A.S. dans le rouge, à 0,65  $\mu\text{m}$ , correspondant à la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

**II.1.2. Durée de vie du niveau  $^4S_{3/2}$ :** La durée de vie de ce niveau correspondant à la transition la plus lumineuse, est de 140  $\mu\text{s}$ , également pour la fluorescence A.S. et pour la fluorescence normale.

**II.1.3. Spectre d'excitation A.S.:** Le spectre d'excitation A.S. a été mesuré avec une bande spectrale relativement large (600 Å), en raison de la faible intensité. La figure 2 montre les courbes pour le

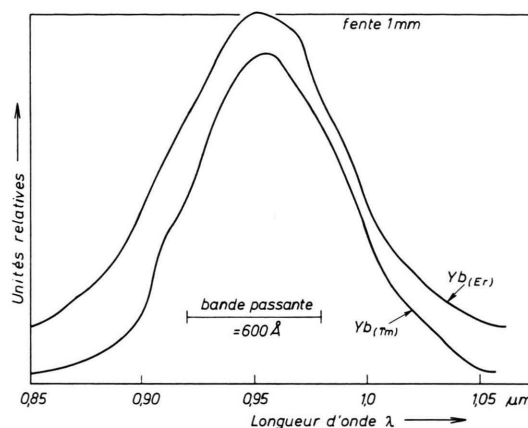


Fig. 2. Spectres d'excitation des tungstates mixtes NaYb, dopé respectivement à Er et à Tm.

tungstate d'Yb dopé avec Er<sup>3+</sup> (échantillon 1) ainsi que pour le tungstate d'Yb dopé avec Tm<sup>3+</sup> (échantillon 5). Les deux spectres sont décalés en hauteur pour une meilleure visibilité. La comparaison avec le spectre de réflexion diffuse du NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (figure 3) montre bien que dans les deux cas, l'excitation est due à l'absorption de l'ytterbium.

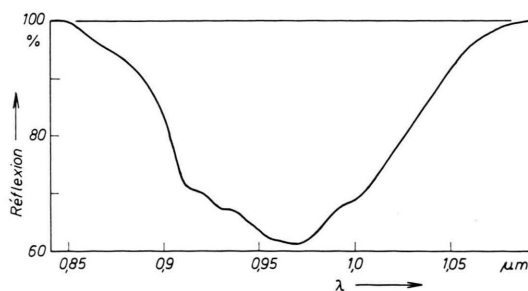


Fig. 3. Spectre de réflexion diffuse de NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>4</sup> H. GOBRECHT, Ann. Phys. (5) **31**, 600 [1938].

<sup>5</sup> H. GOBRECHT, Ann. Phys. (5) **31**, 755 [1938].

<sup>6</sup> H. GOBRECHT, Z. ges. Naturwiss. Nr. 9, p. 351 [1937].

**II.1.4. Intensité de fluorescence A.S.:** La source d'excitation est une lampe tungstène-iode de 1 kW munie d'un filtre Schott RG 780 (3 mm) avec une cuvette d'eau de 10 mm d'épaisseur et le rayonnement est concentré avec une lentille de 3,5 cm de focale. Dans ces conditions, la fluorescence A.S. de l'échantillon (1) est 70 fois plus intense que celle de l'échantillon (2) (sans ytterbium). Pour cet échantillon (2), la fluorescence A.S. augmente d'un facteur 4, si l'on supprime le filtre à eau.

Dans le cas des verres, la fluorescence A.S. de l'échantillon (3) est 10 fois plus intense que celle de l'échantillon (4), sans ytterbium.

#### *Intensité de la fluorescence A.S. en fonction de l'excitation*

La variation de l'intensité de la fluorescence A.S. de l'échantillon (1) en fonction de l'intensité de l'excitation est montrée sur la figure 4. En échelle log-log, la pente est de 2,3 si l'échantillon se trouve à la température ambiante, sans précaution de tenir

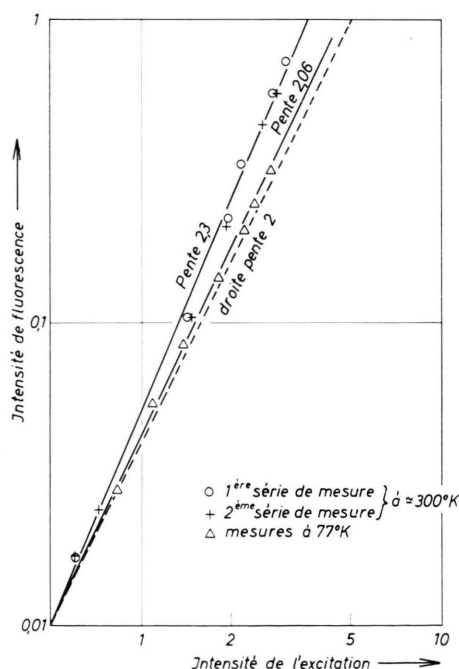


Fig. 4. Relation entre l'intensité d'excitation et la fluorescence pour  $\text{NaYb(WO}_4)_2 + 2\% \text{ NaEr(WO}_4)_2$ .

la température constante. Si l'échantillon est plongé dans l'azote liquide, la pente est de 2,06. Cette différence s'explique par un échauffement de l'échantillon par le rayonnement d'excitation et par le fait

que le rendement varie avec la température. La figure 5 montre l'intensité de la fluorescence A.S. en fonction de la température, à intensité d'excitation constante. L'intensité de la fluorescence A.S. croît avec la température, et atteint un maximum à  $130^\circ\text{C}$ , ce qui explique la pente supérieure à 2.

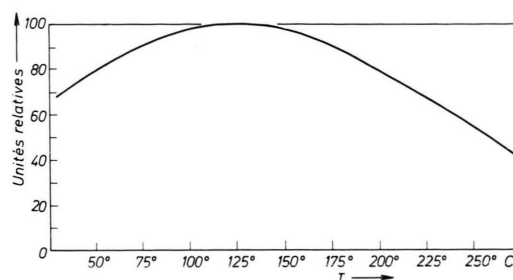


Fig. 5. Variation de la fluorescence anti-Stoke's de  $\text{NaYb(WO}_4)_2$  dopé Er, en fonction de la température, à excitation I.R. constante.

**II.1.5. Rendement:** Pour une puissance globale incidente de 250 mW (sur une surface de  $9\text{ mm}^2$ ), 25 mW environ sont effectivement absorbés par l'échantillon. Dans ces conditions la puissance de la fluorescence A.S. émise est de  $0,18\text{ }\mu\text{W}$  et le rendement énergétique de  $7 \cdot 10^{-6}$  correspondant à un rendement quantique de  $4 \cdot 10^{-6}$  pour une densité d'excitation efficace de  $280\text{ mW/cm}^2$ . Puisque le rendement croît environ linéairement avec l'intensité d'excitation, on pourrait s'attendre à un rendement quantique supérieur à  $10^{-2}$  pour une densité d'excitation de  $1\text{ kW/cm}^2$ . Une telle densité sera réalisable dès qu'on disposera d'un laser ou d'un oscillateur paramétrique pour la longueur d'onde de  $0,97\text{ }\mu\text{m}$ .

**II.1.6. Interprétation:** Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme de double transfert d'énergie (figure 6). Pour la forte fluorescence A.S. en présence d' $\text{Yb}^{3+}$  et d' $\text{Er}^{3+}$ , l'excitation a lieu par absorption d'un premier photon à  $0,97\text{ }\mu\text{m}$  avec la transition  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  de l' $\text{Yb}^{3+}$ . L'énergie absorbée est ensuite transférée à l' $\text{Er}^{3+}$  qui passe à l'état  $^4\text{I}_{11/2}$ . Si un deuxième photon à  $0,97\text{ }\mu\text{m}$  est absorbé par un ion  $\text{Yb}^{3+}$ , celui-ci peut transférer son énergie sur le niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  d'un ion  $\text{Er}^{3+}$  déjà excité, qui passe ensuite au niveau  $^4\text{F}_{7/2}$ . Après les transitions non-radiatives  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  et  $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ , la fluorescence A.S. a lieu par les transitions  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  et  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

La fluorescence A.S. 70 fois plus faible de l'échantillon (2), sans  $\text{Yb}^{3+}$ , a été observée et interprétée

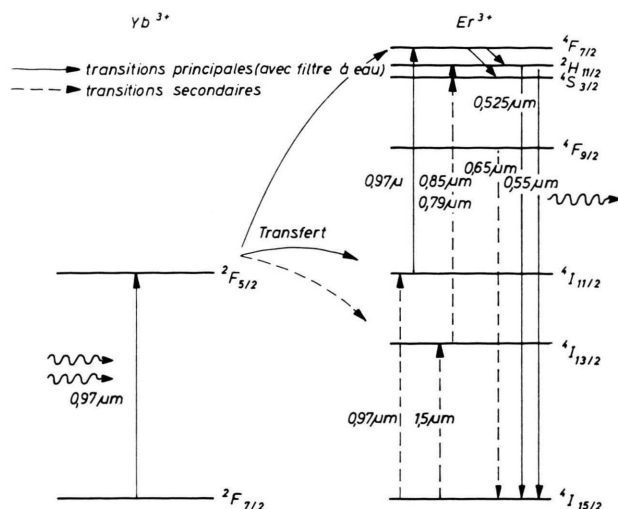


Fig. 6. Mécanisme d'excitation d'Er<sup>3+</sup> par absorption et transfert d'énergie successif de deux photons.

par BROWN et SHAND<sup>7</sup> avec des transitions successives de l'erbium  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  et  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  pour l'excitation, suivies des transitions non-radiatives  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  et  $^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ . L'émission A.S. verte correspond aux transitions  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

Cette émission est plus faible pour deux raisons:

1) la force d'oscillateur de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  de l'Er<sup>3+</sup> est dix fois plus faible ( $f \sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ ) que celle de la transition  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  de l'Yb<sup>3+</sup> ( $f \sim 4 \cdot 10^{-6}$ )<sup>8</sup>.

2) la concentration de l'Er<sup>3+</sup> est plus faible que celle de l'Yb<sup>3+</sup>, pour éviter l'extinction par concentration (self-quenching) de la fluorescence de l'Er<sup>3+</sup>.

Si l'on supprime le filtre à eau (qui arrête les radiations  $\lambda > 1,4 \mu\text{m}$ ), l'émission A.S. est quatre fois plus intense. Dans ce cas, des photons de  $1,5 \mu\text{m}$  peuvent provoquer la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  et ensuite des photons de  $0,85 \mu\text{m}$  et  $0,79 \mu\text{m}$  les transitions  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  et  $^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  respectivement. L'émission A.S. a lieu ensuite par transition à partir de ces niveaux  $^4S_{3/2}$  et  $^2H_{11/2}$  vers  $^4I_{15/2}$ . Ces transitions ont des forces d'oscillateur plus grandes que celles à partir du niveau  $^4I_{11/2}$  comme il a été calculé au chapitre IV.

## II.2. Transfert d'énergie de Yb<sup>3+</sup> $\rightarrow$ Tm<sup>3+</sup>

Des résultats analogues ont été obtenus avec des matériaux contenant de l'Yb et du Tm. Echantillons utilisés:

- 5) NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé avec 2% NaTm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;
- 6) NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé avec 2% NaTm(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;
- 7) Verre: GeO<sub>2</sub> 70%, PbO 24%, PbF<sub>2</sub> 6% dopé à 2 at.gr/litre d'Yb<sup>3+</sup> et 0,06 at.gr/litre de Tm<sup>3+</sup>.
- 8) Le même verre, dopé à 0,065 at.gr/litre de Tm seulement.

**II.2.1. Spectre d'émission A.S.:** La fluorescence A.S. a le même spectre d'émission que la fluorescence normale décrite par GOBRECHT<sup>5</sup>, il est composé de plusieurs raies situées entre  $0,46 \mu\text{m}$  et  $0,48 \mu\text{m}$  qui correspondent à la transition  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  du Tm<sup>3+</sup>.

**II.2.2. Spectre d'excitation A.S.:** Le spectre d'excitation A.S. de l'échantillon (5), figure 2, est le même que celui de l'échantillon (1) et la comparaison avec le spectre de réflexion diffuse du NaYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (figure 3) montre que l'excitation est due à l'Yb<sup>3+</sup>. Cette courbe a été tracée en utilisant l'amplificateur optique décrit en III. Cependant on observe la même fluorescence bleue lorsque l'échantillon est excité uniquement à travers le monochromateur centré à  $0,97 \mu\text{m}$  avec une largeur de bande de  $600 \text{ \AA}$ .

**II.2.3. Intensité de la fluorescence A.S.:** Avec l'installation décrite en II.1.4, la fluorescence de l'échantillon (5) est 20 fois plus intense que celle de l'échantillon (6), sans ytterbium. Pour le verre n° 7 elle n'est que deux fois plus intense que celle du verre n° 8.

La variation de l'intensité de la fluorescence A.S. en fonction de l'intensité d'excitation infrarouge est représentée sur la figure 7. En échelle log-log, la pente est de 3,1, ce qui implique un mécanisme à trois processus.

**II.2.4. Rendement:** Pour une puissance globale incidente de 250 mW (sur une surface de  $9 \text{ mm}^2$ ), 25 mW sont effectivement absorbés par l'échantillon. La puissance émise étant de  $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ W}$ , le rendement énergétique est de  $3 \cdot 10^{-7}$  et le rendement quantique de  $1,4 \cdot 10^{-7}$ , pour une densité d'excitation de  $280 \text{ mW/cm}^2$ .

<sup>7</sup> M. R. BROWN et W. A. SHAND, Phys. Rev. Letters **12**, 367 [1964].

<sup>8</sup> F. AUZEL, „Contribution à l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er<sup>3+</sup> pour obtenir l'effet laser“, Thèse, Paris 1968; A paraître dans les Annales des Télécommunications **24**, 199 [1969].

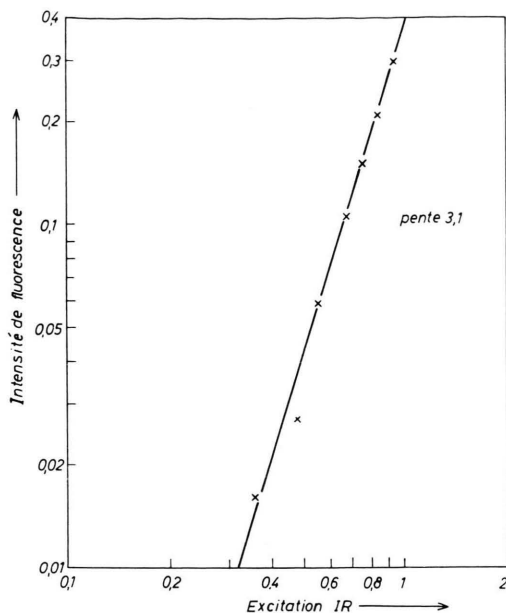


Fig. 7. Relation entre l'intensité d'excitation et de fluorescence pour  $\text{NaYb(WO}_4)_2 + 2\% \text{ NaTm(WO}_4)_2$ .

**II.2.5. Interprétation:** Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme de triple transfert d'énergie (figure 8) : pour l'échantillon (5) l'excitation a lieu par l'absorption successive de trois photons de  $0,97 \mu\text{m}$  par l' $\text{Yb}^{3+}$ . L'énergie absorbée est ensuite transférée à l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  qui passe d'abord du niveau fondamental  $^3\text{H}_6$  à  $^3\text{H}_5$ , ensuite par transition non-radiative à  $^3\text{H}_4$ . Le deuxième transfert d'énergie provoque la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$  suivie d'une transition non-radiative  $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , et le troisième transfert la transition  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ , d'où part l'émission bleue à  $0,47 \mu\text{m}$ .

### II.3. Autres systèmes étudiés

Nous avons étudié aussi l'excitation de la fluorescence A.S. de  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  avec transfert d'énergie à partir de  $\text{Er}^{3+}$ . Des essais en excitation infrarouge à large bande, nous ont montré que le transfert  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  se fait surtout à basse température (77 K) ; à température ambiante, on obtient une émission verte et une émission rouge plus forte faisant apparaître l'ensemble rouge tandis qu'à 77 K l'émission verte qui semble due à  $\text{Ho}^{3+}$  l'emporte et l'ensemble devient vert. Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence une amélioration de l'ef-

fet de fluorescence A.S. de  $\text{Tm}^{3+}$  par le transfert  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$  ; nous expliquons cela par le fait que la présence de  $\text{Er}^{3+}$  agit comme «poison» sur les fluorescences bleues de  $\text{Tm}^{3+}$  à  $0,47 \mu\text{m}$  et que l'énergie se perd par transitions non-radiatives entre les niveaux intermédiaires.

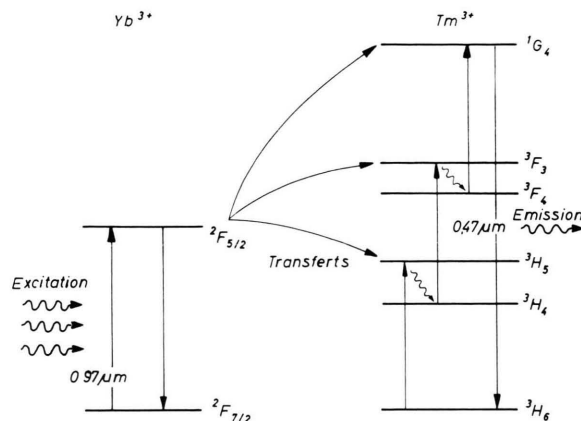


Fig. 8. Mécanisme d'excitation de  $\text{Tm}^{3+}$  par absorption et transfert d'énergie successif de trois photons.

### II.4. Discussion des résultats d'autres auteurs

Depuis que nous avons mis en évidence ces phénomènes de fluorescence A.S. par transfert d'énergie à partir de  $\text{Yb}^{3+}$  dans des verres et des tungstates mixtes (2) et (3), FEOFILOV et OVSYANKIN<sup>9</sup> d'une part, ESTEROWITZ, NOONAN, BAHLER d'autre part<sup>10</sup> ont fait des études analogues avec  $\text{BaF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  dopés avec les couples  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$  respectivement. Avec une excitation à  $0,97 \mu\text{m}$ , ils ont obtenu une fluorescence visible mais de caractéristiques différentes des nôtres. De ce fait, leurs explications sont aussi différentes de la nôtre.

Pour  $\text{CaF}_2$  dopé avec  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ , FEOFILOV et OVSYANKIN<sup>9</sup> observent une durée de vie du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  différente suivant le mode d'excitation ; elle passe de  $100 \mu\text{s}$  en excitation à U.V. à 7 ms en excitation I.R.

Dans le cas de  $\text{BaF}_2$  dopé à  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ , ils observent la fluorescence à  $0,47 \mu\text{m}$  qui varie, contrairement à nos résultats, comme le carré de l'excitation I.R. Cependant, il n'y a pas de niveau intermédiaire dans le  $\text{Tm}^{3+}$  qui pourrait expliquer une

<sup>9</sup> P. P. FEOFILOV et V. V. OVSYANKIN, Appl. Opt. **6**, 1828 [1967].

<sup>10</sup> L. ESTEROWITZ, J. NOONAN et J. BAHLER, Appl. Phys. Letters **10**, 126 [1967].



excitation par absorption et transfert d'énergie successifs de deux photons. Pour cette raison, ils supposent la présence d'un nouveau phénomène: la *sensibilisation coopérative de luminescence* qui permet le transfert d'énergie à partir de deux ions Yb<sup>3+</sup> excités directement sur le niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> du Tm<sup>3+</sup>.

ESTEROWITZ et al.<sup>10</sup> expliquent leurs résultats dans CaF<sub>2</sub> dopé par le couple Yb<sup>3+</sup> – Ho<sup>3+</sup> par une absorption d'un seul photon par Yb<sup>3+</sup> et transfert d'énergie sur le niveau <sup>5</sup>I<sub>6</sub> de Ho<sup>3+</sup>, suivie d'une absorption à 1,2 μm à l'intérieur de Ho<sup>3+</sup> (transition <sup>4</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>S<sub>2</sub>).

Un tel mécanisme ne correspond pas à nos résultats car le spectre d'excitation du tungstate d'Yb dopé Tm<sup>3+</sup> correspond uniquement à l'absorption de Yb<sup>3+</sup> à 0,97 μm (figure 2), et nous n'avons pas observé d'autres raies d'excitation qui pourraient être attribuées à des absorptions entre niveaux de Tm<sup>3+</sup>. De même, la fluorescence bleue de Tm<sup>3+</sup> peut être excitée uniquement par le rayonnement du monochromateur centré sur 0,97 μm, comme décrit en II.2.2.

### III. AMPLIFICATEUR OPTIQUE

La non-linéarité de la fluorescence A.S. a été utilisée pour réaliser un amplificateur optique, qui a été mis à profit dans l'enregistrement des spectres d'excitation (figure 2). Le schéma de montage est montré sur la figure 9. Deux faisceaux sont issus de

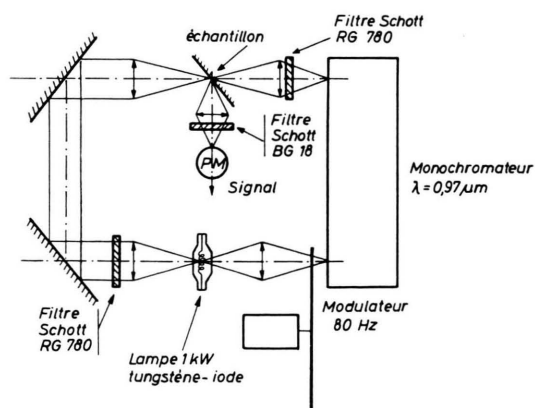


Fig. 9. Schéma du montage de l'amplificateur optique.

la lampe tungstène-iodée de 1 kW; l'un, continu, détermine le point de fonctionnement, l'autre, modulé, à 80 Hz, traverse le monochromateur et constitue

le «signal». L'échantillon est déposé sous forme de couche mince sur un support transparent. La fluorescence est mesurée avec un photomultiplicateur, suivi d'un amplificateur sélectif à 80 Hz.

L'intensité de la fluorescence  $F$  étant donnée par:

$$F = A(I_0 + I_s)^3$$

où  $A$  = constante,  $I_0$  = intensité du faisceau continu,  $I_s$  = intensité du faisceau modulé (signal), d'où pour un signal  $I_s$  faible devant  $I_0$ :

$$dF/dI_s = 3 A I_0^2.$$

Le gain est d'autant plus élevé que l'intensité  $I_0$  est grande. Dans nos conditions, le gain en énergie est de 10.

### IV. CALCUL DES FORCES D'OSCILLATEUR ENTRE ETATS EXCITES

Pour choisir les couples sensibilisateur – système fluorescent les mieux adaptés, la connaissance des valeurs des forces d'oscillateur des transitions entre niveaux excités est nécessaire. Ainsi, nous avons calculé ces valeurs pour une série de transitions dans l'Er<sup>3+</sup>, par une méthode analogue à celle de JUDD<sup>11</sup>; les détails du calcul sont décrits en 8.

La force d'oscillateur d'une transition  $\Psi_J \rightarrow \Psi'_J$ , est donnée par:

$$f = \sum_{\lambda=2,4,6} T_{\lambda} \nu(\Psi_J \| U^{\lambda} \| \Psi'_J)^2$$

où  $U^{\lambda}$  = élément de matrice réduit,  $T_{\lambda}$  = paramètre.

Les paramètres  $T_{\lambda}$  ne dépendent que par le facteur  $(2J+1)^{-1}$  des nombres quantiques orbitaux, on peut donc utiliser les mêmes  $T_{\lambda}$  pour toutes les transitions à l'intérieur de la configuration  $4f_{11}$ . Ils peuvent être déterminés expérimentalement à partir des forces d'oscillateur mesurées par l'absorption des transitions depuis le niveau fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, par exemple dans les verres germanates dopés à l'Er<sup>3+</sup> (échantillon 4).

Ensuite nous avons calculé les valeurs

$$(\Psi_J \| U^{\lambda} \| \Psi'_J)$$

et les forces d'oscillateur qui correspondent aux transitions entre niveaux excités. Le Tableau 1 donne les résultats pour les transitions à partir des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>.

<sup>11</sup> B. R. JUDD, Phys. Rev. **127**, 750 [1962].

$\{S' L' J'\}$	$f^{11}\{^4I_{13/2}\} \  U^{\lambda} \  f^{11}\{S' L' J'\}$ $\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\lambda\mu$	$f$ $\cdot 10^6$
$^4S_{3/2}$	0	0	0,5824	11750	0,850	0,288
$^2H_{11/2}$	-0,1390	-0,4144	-0,2552	12632	0,792	0,494
$^4F_{7/2}$	0	0,5614	-0,0117	13942	0,718	0,665

Transitions à partir de  $^4I_{13/2}$ .

$\{S' L' J'\}$	$f^{11}\{^4I_{11/2}\} \  U^{\lambda} \  f^{11}\{S' L' J'\}$ $\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\lambda\mu$	$f$ $\cdot 10^6$
$^4S_{3/2}$	0	0,0680	0,2594	8110	1,23	0,052
$^2H_{11/2}$	-0,0914	-0,3413	0,1036	9092	1,10	0,234
$^4F_{7/2}$	-0,0689	0,5290	0,5514	10302	0,97	0,798

Transitions à partir de  $^4I_{11/2}$ .

Tableau 1.

Pour les transitions à partir de  $^4I_{13/2}$  les forces d'oscillateur ont des valeurs comparables, tandis que pour les transitions à partir de  $^4I_{11/2}$ , celle vers  $^4F_{7/2}$ , à 0,97  $\mu\text{m}$  est la plus grande.

### CONCLUSION

Nos expériences ont prouvé que le mécanisme d'absorption par un sensibilisateur suivie de transferts d'énergie successifs vers un système luminescent peut augmenter considérablement le rendement

de la fluorescence anti-stokes. Le même mécanisme devrait permettre une amélioration du rendement des compteurs quantiques, surtout si l'on pouvait utiliser un laser ou un oscillateur paramétrique comme source de pompage\*.

\* *Note ajoutée à la correction:* Les mécanismes de transfert d'énergie décrits ont trouvé depuis la rédaction de notre manuscrit une application pratique prometteuse pour la génération de la lumière visible par diodes électroluminescentes infrarouges au GaAs (Electronics Design, 2 août 1969, p. 42).