

**SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF CRYSTALS MF₂ (M=Cd, Sr, Ba)
DOPED TO RARE EARTH IONS**

M. Diaf*, S. Khiari, K. Labbaci, L. Guerbous and J. P. Jouart

Laboratoire LAPLASO, Département de Physique, Université d'Annaba, BP 12, 23000
Annaba (Algérie)

Received: 25 November 2012 / Accepted: 02 December 2012 / Published online: 30 June 2012

ABSTRACT

In the present work, we are interested by studying the spectroscopic properties for optical applications, mainly laser amplification, of MF₂ crystals, where M is an alkaline earth (Ba, Sr) or Cadmium (Cd) doped with rare earth ions (Tb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺). So far, we present the absorption and emission properties and also the fluorescence dynamics at room temperature of visible and near infrared transitions of the Er³⁺ ion doping these matrices. We also use the formalism of Judd-Ofelt by use of absorption spectra recorded at room temperature in order to identify the spectroscopic properties inherent in all radiative transitions which can occur.

Key words: rare earth, spectroscopic properties, absorption, Judd-Ofelt theory.

1. INTRODUCTION

Dans le processus de développement des matériaux luminescents en tant que scintillateurs lasers ou bien convertisseurs de fréquences, il y a lieu toujours d'améliorer les performances optiques et thermomécaniques de ces matériaux.

Author Correspondence, e-mail: diafma@yahoo.fr

[ICID: 1018848](#)

Au cours des deux dernières décades, une attention particulière a été portée sur les matériaux de basses énergies tels que les fluorures, les bromures et les chlorures. Lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares, ils se sont avérés comme de bons milieux amplificateurs dans la technologie laser. En effet, ils offrent beaucoup de transitions radiatives et les transitions non radiatives par échange de phonons sont très limitées.

En ce sens, nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés spectroscopiques en vue d'applications optiques, principalement l'amplification laser, des cristaux de type MF_2 où M est un élément alcalino-terreux (Ba, Sr) ou Cadmium (Cd) dopés aux ions de terres rares (Tb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). Nous exposons les propriétés d'absorption, d'émission et de dynamique de fluorescence à températures ambiantes des transitions visibles et proche infrarouges. Nous utilisons aussi le formalisme de Judd-Ofelt par exploitation des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante afin de dégager les propriétés spectroscopiques inhérentes à l'ensemble des transitions radiatives pouvant avoir lieu. Nous explorons aussi les voies de transferts d'énergie possibles entre même ions luminescents ou bien entre deux ions différents lorsqu'il s'agit de codopage.

2. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX UTILISES

Les composés MF_2 (M est un élément alcalino-terreux) cristallisent dans la structure cubique face centrée de type fluorine et appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [1-3]. Il y a 4 motifs par maille, soit 4 cations M^{2+} et 8 anions F^- . Le paramètre de maille, dans le cas de la matrice CdF_2 est 5.388 Å. Ces composés isotropiques sont transparents dans un large domaine électromagnétique s'étendant de l'ultraviolet jusqu'au moyen proche-infrarouge et même le moyen infrarouge pour certains composés. Ils sont chimiquement et thermiquement stables. Les ions trivalents Er^{3+} se substituent aux ions divalents M^{2+} ce qui nécessite une compensation de charges sous de sites interstitiels F_i^- modifiant ainsi la géométrie et la constitution du centre actif. Les énergies maximales de phonons sont assez basses relativement à celles des oxydes (384 cm^{-1}). Ceci conduit à une limitation des transitions non radiatives dans de tels matériaux.

3. SYNTHÈSE DES COMPOSES

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration des cristaux BaF_2 , SrF_2 et CdF_2 par la technique de Bridgman. Les poudres MF_2 , commercialisées par Merck, sont purifiées par tirage répété sous forme de cristaux purs. Après cette étape de purification, les ions

Er^{3+} sont introduits sous forme de trifluorure ErF_3 . Les cristaux tirés sous formes de carottes de diamètre 8 mm et de longueur 20-30mm. Ils ont été contrôlés el lumière polarisée. Ils sont exempts de fractures et de macles et de bonne qualité optique. Les échantillons utilisés pour les mesures optiques ont été taillés sous formes de tranches cylindriques puis finement polis en lamelles à faces parallèles de 3,0 mm d'épaisseur.

4. MESURES SPECTROSCOPIQUES

Les spectres d'absorption ont été effectués à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 travaillant dans le domaine spectroscopique 185-3200 nm. La figure 1 présente à titre d'exemple le spectre d'absorption du composé CdF_2 dopé aux ions Er^{3+} avec une concentration molaire de 1%. Il fait apparaître les bandes d'absorption des multiplets infrarouges $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$ dans le domaine 800-1500 nm ainsi que les bandes d'absorption de tous les multiplets visibles et quelques multiplets absorbant dans l'UV.

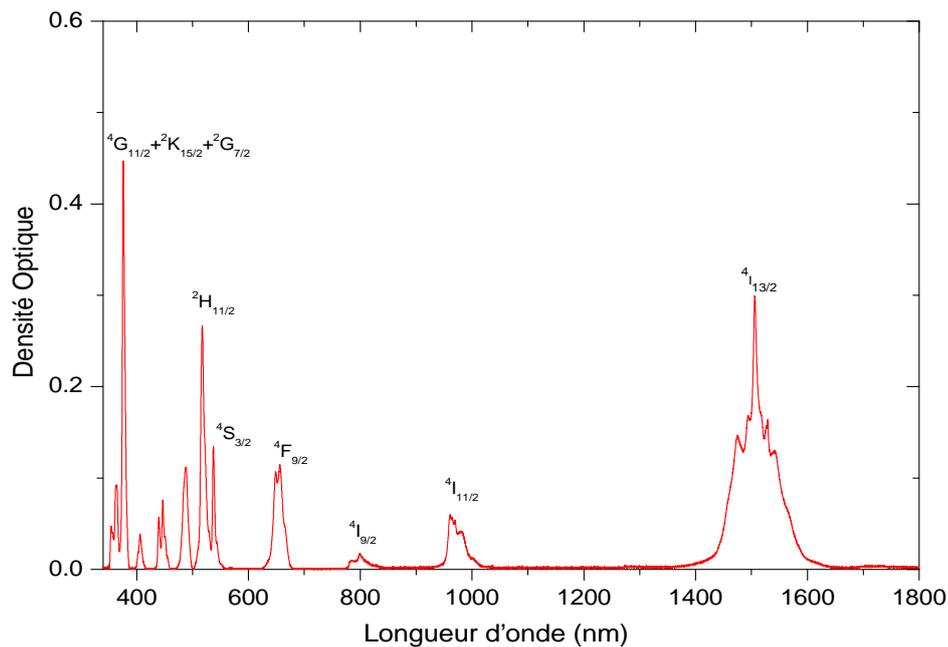


Fig.1. Spectre d'absorption de $\text{CdF}_2: \text{Er}^{3+}$ (1%)

Le formalisme de Judd-Ofelt a été appliqué pour trouver les paramètres phénoménologiques Ω_i ($i=2, 4, 6$) suivants :

$\sigma_2 = 1.2838$ $\sigma_4 = 0.4131$ $\sigma_6 = 1.2724$ en 10^{-20} cm² avec un écart type $\sigma = 0.1481 \cdot 10^{-20}$ cm²

Les probabilités radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives ont été déterminés (Tableau 1)

Nous avons utilisé un spectrofluorimètre Perkin Elmer opérant dans le domaine électromagnétique 200-900 nm pour enregistrer les émissions visibles. Nous présentons sur les figures 2 et 3 les spectres d'émissions des ions Er³⁺ insérés dans les matrices BaF₂ et CdF₂ dans les domaines 270-450 nm et 270-700 nm respectivement.

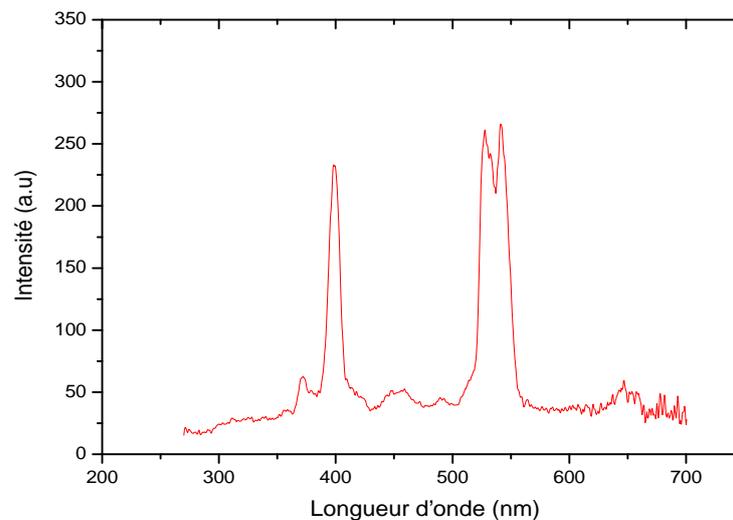


Fig.2. Spectre d'émission de CdF₂: Er³⁺ (1%)

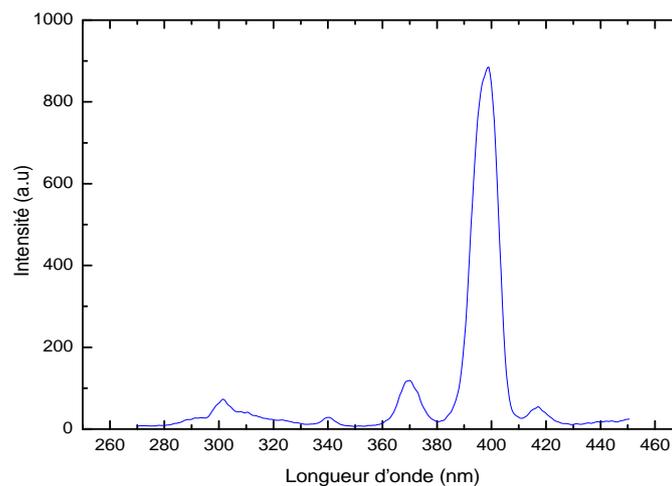


Fig.3. Spectre d'émission de BaF₂: Er³⁺ (2%)

Tableau 1. Probabilités de transitions, rapports de branchement et durées de vies radiatives des transitions des ions Er^{3+} insérés dans la matrice CdF_2

Transitions	λ (nm)	Probabilités de transition dipolaire électrique $A_{DE} (\text{S}^{-1})$	Probabilités de transition dipolaire magnétique $A_{DM} (\text{S}^{-1})$	Rapport de branchement	Durée de vie radiative $\tau_{\text{rad}} (\text{ms})$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1510.0276	100.1015	41.4187	1	7.0661
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	973.7563	124.3388	0	0.8354	6.7183
	$^4\text{I}_{13/2}$	2741.8937	15.5085	8.9989	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	805.0131	35.694	0	0.4317	12.0936
	$^4\text{I}_{13/2}$	1724.2085	45.2177	0	
	$^4\text{I}_{11/2}$	4645.441	0.6083	1.1686	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	654.3602	749.2751	0	0.887	1.1838
	$^4\text{I}_{13/2}$	1154.7734	31.1089	0	
	$^4\text{I}_{11/2}$	1994.9754	54.1856	6.0965	
	$^4\text{I}_{9/2}$	3496.5708	1.3057	2.7589	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	539.6675	1173.8792	0	0.6763	0.5761
	$^4\text{I}_{13/2}$	839.8045	475.2462	0	
	$^4\text{I}_{11/2}$	1210.5925	34.2982	0	
	$^4\text{I}_{9/2}$	1637.2588	51.636	0	
	$^4\text{F}_{9/2}$	3078.9835	0.63	0	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	519.5356	1804.7366	0	0.9033	0.5005
	$^4\text{I}_{13/2}$	792.0438	49.5571	63.0038	
	$^4\text{I}_{11/2}$	1113.7781	22.6334	8.1364	
	$^4\text{I}_{9/2}$	1465.0295	42.3755	0.6875	
	$^4\text{F}_{9/2}$	2521.5237	6.6467	0.1434	
	$^4\text{S}_{3/2}$	13926.9755	0.0075	0	

5. CONCLUSION

Cette présente étude a permis d'obtenir des résultats préliminaires sur les propriétés spectroscopiques des ions trivalents Er^{3+} dopant les matrices fluorures BaF_2 , SrF_2 et CdF_2 . Il y a lieu d'étendre cette étude à la dynamique de fluorescence des principaux niveaux émetteurs des ions Erbium aussi bien dans le domaine visible que proche infrarouge afin de bien arrêter les grandeurs spectroscopiques inhérentes aux différentes transitions afin de mettre en évidence les transferts d'énergie pouvant avoir lieu.

6. RÉFÉRENCES

- [1] Ivanov S. P., Buchinskaya I. I. and Fedorov P.P. Distribution coefficients of impurities in Cadmium Fluoride. *Inorganic Materials*. 2000, 36(4), 484-488.
- [2] Vladimirov S.V. Characteristics of BaF₂ scintillations crystals. *Atomic Energy*. 2001, 90(1), 55-62.
- [3] Wu X. and Wu Z. Theoretical calculations of the high-pressure phases of ZnF₂ and CdF₂. *Eur. Phys. J. B*. 2006, 50, 521-526.

**PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES CRISTAUX MF₂ (M=Cd, Sr, Ba)
DOPÉS AUX IONS DE TERRES RARES**

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés spectroscopiques en vue d'applications optiques, principalement l'amplification laser, des cristaux de type MF₂ où M est un élément alcalino-terreux (Ba, Sr) ou Cadmium (Cd) dopés aux ions de terres rares (Tb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺). Jusqu'à présent, nous exposons les propriétés d'absorption, d'émission et de dynamique de fluorescence à températures ambiantes des transitions visibles et proche infrarouges de l'ion Er³⁺ dopant ces matrices. Nous utilisons aussi le formalisme de Judd-Ofelt par exploitation des spectres d'absorption enregistrés à température ambiante afin de dégager les propriétés spectroscopiques inhérentes à l'ensemble des transitions radiatives pouvant avoir lieu.

Mots-clés : propriétés spectroscopiques, terre rare, absorption, émission, Théorie de Judd-Ofelt.

How to cite this article

Diaf M, Khiari S, Labbaci K, Guerbous L and J. P. Jouart J P. Spectroscopic properties of crystals MF₂ (M=Cd, Sr, Ba) doped to rare earth ions. J Fundam Appl Sci. 2012, 4(1), 25-31.