

Analyse des sites de $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ et $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ par spectroscopie de l'ion Eu^{3+}

P. VALON,* J. C. GACON,† A. VEDRINE,* ET G. BOULON†

*Laboratoire de Chimie des Solides, ENSCCF et UER Sciences exactes et naturelles, Université de Clermont-Ferrand II, B.P. 45, 63170 Aubiere, France, et †E.R. N° 10 du CNRS, Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

Received December 22, 1976; in final form March 3, 1977

La sonde structurale Eu^{3+} est utilisée dans le but de préciser la symétrie des différents sites cationiques dans les composés $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ et $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$. Les spectres d'émission et d'excitation enregistrés à 4,4, 77, et 295°K sont analysés et les résultats expérimentaux relatifs aux deux systèmes sont comparés. Les énergies des niveaux de l'ion Eu^{3+} dans $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ sont données. Dans le cas de $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$, il est montré que l'ion Eu^{3+} se substitue sur trois sites différents. La nature de ces sites est discutée.

The Eu^{3+} ion is used as a structural probe, in order to state precisely the symmetry at the different cationic sites in the $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ and $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ compounds. The emission and excitation spectra recorded at 4.4, 77, and 295°K are analyzed and the experimental data for both systems are compared. The energy levels of the Eu^{3+} ion in $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ are given. It is shown that Eu^{3+} ions enter three different sites in $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$. The nature of these sites is discussed.

I. Introduction

Lors de précédents travaux (1-3), nous avons mis en évidence deux nouvelles familles de composés fluorés d'éléments lanthanidiques de formules $M\text{Ln}_3\text{F}_{10}$ ($M = \text{Rb}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$, Eu , Gd ; $M = \text{K}$, $\text{Ln} = \text{Dy}$, Ho , Er , Tm , Yb , Lu) et $\text{BaCaLn}_2\text{F}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}$, Yb , Lu). Leur étude radiocristallographique sur poudre avait permis de montrer qu'ils étaient isotypes de KY_3F_{10} dont la structure avait été déterminée par Pierce et Hong (4). Ces matrices cristallisent dans le groupe d'espace F_{m3m} et les cations occupent deux types de sites: les sites $8c$, de symétrie cubique T_d pour le potassium ou le baryum, les sites $24e$ de symétrie quadratique C_{4v} pour le lutécium et le calcium. Les coordinences de ces sites sont particulièrement élevées: 16 en $8c$ et 12 en $24e$.

Les spectres de rayons X ayant servi à

établir l'isotypie avec KY_3F_{10} sont d'excellente qualité et, comme nous l'avons déjà indiqué (3) les calculs d'intensité conduisent à de bonnes valeurs des facteurs de reliabilité. Néanmoins, il nous a paru intéressant d'essayer de préciser par des méthodes spectroscopiques les symétries ponctuelles des différents sites cationiques. Nous avons choisi $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ dont l'activation par Eu^{2+} révèle des propriétés de photoluminescence originales (3).

Il est bien connu que l'analyse des propriétés optiques de l'ion Eu^{3+} incorporé dans les réseaux cristallins a permis, dans de nombreux cas, de définir la symétrie ponctuelle du site occupé (5-13). Nous avons donc utilisé l'euporium trivalent comme sonde structurale, à la fois, sur les sites du baryum, du calcium et du lutécium. La complexité de ce réseau nous a conduit à examiner, en outre, le composé $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ dopé par Eu^{3+} dans lequel

l'activateur ne peut occuper qu'un seul site, celui de Lu^{3+} .

II. Techniques expérimentales

1. Préparation des produits dopés

Les phases $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu^{3+}) et $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu^{3+}) sont préparées à partir de produits commerciaux de pureté optique. Tous les fluorures utilisés sont cependant préalablement déshydratés à 500°C sous courant d'azote sec désoxygéné, puis repris sous vide secondaire (10^{-6} mm de mercure). Les manipulations ultérieures sont effectuées en boîte à gants pour éviter tout processus d'hydratation.

Les mélanges de départ finement broyés sont placés en ampoules de platine scellées et chauffées pendant 24 heures aux températures respectives de 650 et 900°C pour les phosphors $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu^{3+}) et $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu^{3+}).

Dans le cas du composé $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$, le choix des cations compensateurs de charges a été fait de manière que le rayon ionique de ces derniers soit le plus voisin possible de ceux des atomes substitués et dopant. C'est ainsi que le calcium ($r_{\text{VI}} = 1 \text{ \AA}$) a été remplacé par le couple Eu^{3+} ($r_{\text{VI}} = 0.95 \text{ \AA}$)– Na^+ ($r_{\text{VI}} = 1.02 \text{ \AA}$) et le baryum ($r_{\text{VI}} = 1.36 \text{ \AA}$) par le couple Eu^{3+} – K^+ ($r_{\text{VI}} = 1.38 \text{ \AA}$). Les rayons ioniques utilisés sont ceux de Shannon et Prewitt (14).

2. Spectres d'excitation et d'émission de l'euporium trivalent

Pour enregistrer les spectres d'excitation, le flux lumineux d'une lampe à Xénon XBO—450 W ou à vapeur d'iode est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur "Monospeck 1000" Hilger et Watts dont la dispersion est 8 \AA/mm . L'échantillon polycristallin, déposé sur la pastille de cuivre d'un cryostat, reçoit le flux monochromatique issu du monochromateur sous une incidence voisine de 45° . La fluorescence, séparée du rayonnement excitateur à l'aide d'un filtre Sovirel VR 62 éliminant toutes les longueurs d'ondes inférieures à 6100 \AA , est reçue sur la photocathode de type S-20 d'un photomultiplicateur XP 1002 de la Radiotechnique.

Les échantillons sont déposés à l'intérieur d'un cryostat à convection "Air Liquide—Philips" et peuvent être étudiés de 1.6 à 300°K .

Quant aux spectres d'émission, ils ont été enregistrés avec le même appareillage en utilisant comme source d'excitation une lampe à vapeur de mercure basse pression.

III. Etude spectrale du composé $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu^{3+})

1. Résultats expérimentaux

L'intensité de la fluorescence de ce phosphor sous excitation ultra-violette est faible à la température ambiante, mais notable aux basses températures. Les spectres d'émission à 4.4 et à 77°K comportent entre 4600 et 7100 \AA un nombre assez grand de raies correspondant aux transitions radiatives entre les niveaux Stark des quintuplets 5D_1 et des septets 7F_1 . Nous avons représenté les groupements de raies les plus intenses sur les figs. 1a et b. Le spectre d'excitation à 4.4 K (voir figs. 2a et b) de l'émission de fluorescence aux longueurs d'ondes supérieures à 6100 \AA présente des raies très fines pour un composé polycristallin. A 80°K , le spectre d'excitation est semblable; ce qui montre que le niveau fondamental 7F_0 est encore seul peuplé à cette température. A la température ambiante par contre, apparaissent les raies correspondant aux transitions issues de 7F_1 .

Par comparaison entre les spectres d'excitation et d'émission aux différentes températures d'une part, et par analogie avec les attributions spectrales d'autres composés dopés par l'euporium trivalent d'autre part, nous avons pu attribuer chaque groupement de raies. Les résultats sont présentés dans les tableaux Ia et b où les énergies des transitions sont données en cm^{-1} .

2. Discussion

Partant de l'hypothèse d'une symétrie ponctuelle C_{4v} , nous avons cherché à attribuer, à l'intérieur d'un même groupement de raies, chacune des transitions observées. Il ressort des tableaux Ia et b que les données expérimentales sont en bon accord avec la symétrie ponctuelle C_{4v} prévue par les études radiocristallographiques. Il convient de remarquer que ne disposant pas de monocristal, l'étude de la polarisation des différentes raies n'a pu être effectuée et que l'attribution a été faite en

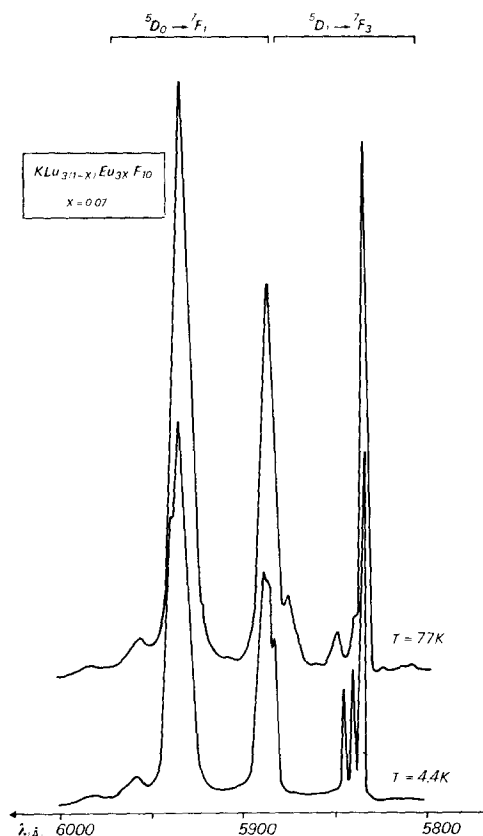


FIG. 1a. Spectres d'émission sous excitation ultraviolette à 77 et 4.4°K des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$.

tenant compte à la fois des intensités des raies et de l'influence de la température sur la population des composantes des niveaux excités.

Les énergies des différents niveaux de l'ion Eu^{3+} incorporé dans la matrice $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ ont pu être ainsi déduites des résultats présentés dans les tableaux Ia et b et sont reportés dans les tableaux IIa et b. Ces valeurs sont décalées de quelques cm^{-1} par rapport à celles publiées récemment par Porcher et Caro (15-16) pour l'ion Eu^{3+} au site Y^{3+} de symétrie C_{4v} dans la matrice KY_3F_{10} isotype de $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ et l'attribution des représentations irréductibles aux différents niveaux Stark est la même dans les deux cas.

La bonne résolution du monochromateur utilisé permet d'observer le dédoublement à 4.4°K de la raie la plus intense attribuée à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ située à $16\,845\text{ cm}^{-1}$; l'écart entre

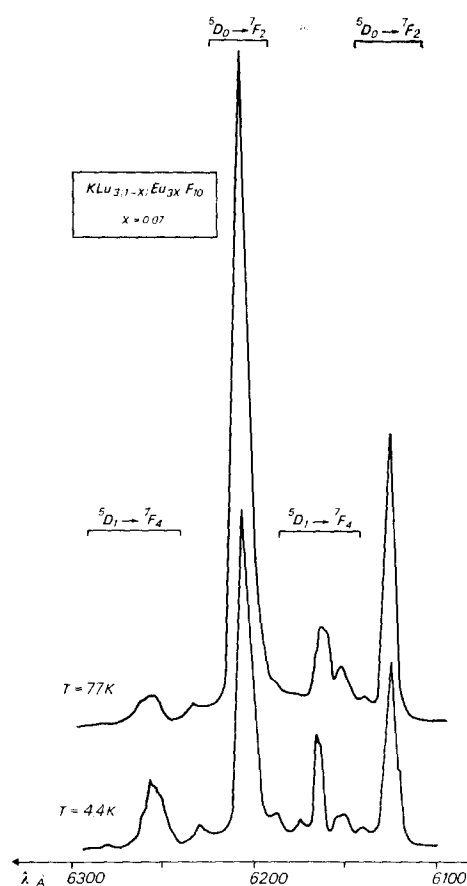


FIG. 1b. Spectres d'émission sous excitation ultraviolette à 77 et 4.4°K des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$.

les deux composantes étant de l'ordre de 12 cm^{-1} . Ce dédoublement pourrait traduire un abaissement de symétrie de quelques sites vraisemblablement vers C_{2v} . Il s'agirait de la transition $A_1 \rightarrow E$ en symétrie C_{4v} qui se décompose selon $A_1 \rightarrow B_1$ et $A_1 \rightarrow B_2$ en symétrie C_{2v} . Il se peut d'ailleurs que ce soit le remplacement de Lu^{3+} par Eu^{3+} , sensiblement plus gros, qui provoque cette distorsion. Quant à l'autre composante ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ à $16\,976\text{ cm}^{-1}$, elle se superpose aux groupes de raies associées à ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ (fig. 1a).

Comme dans KY_3F_{10} , il convient de mentionner l'absence de la raie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, pourtant permise comme transition dipolaire électrique en symétrie C_{4v} . D'après Porcher et Caro (15-16) l'intensité de cette raie liée à

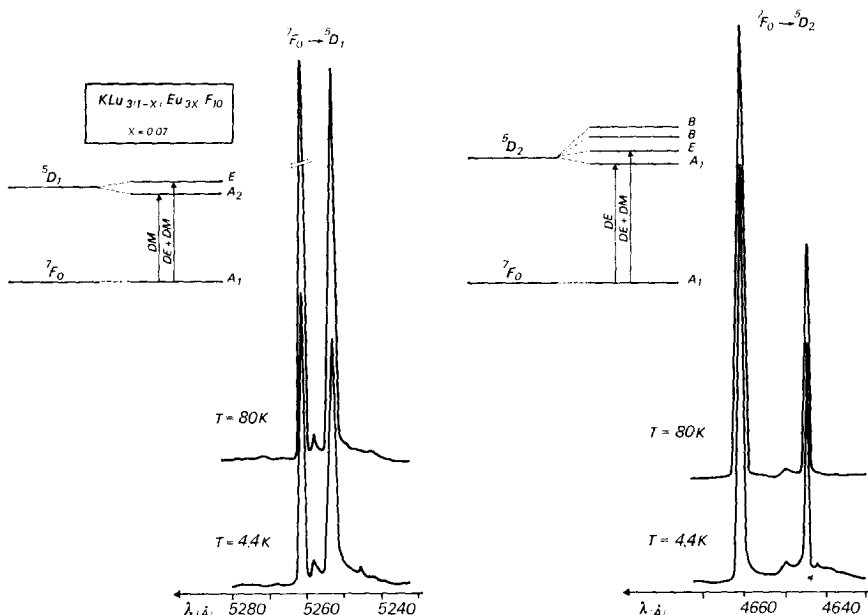


FIG. 2a. Spectres d'excitation à 80 et 4.4°K. Transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

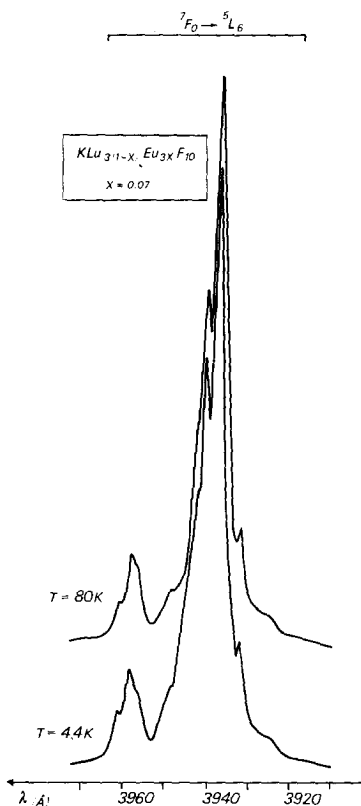


FIG. 2b. Spectres d'excitation à 80 et 4.4°K. Transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

Eu^{3+} en symétrie C_s , C_n , ou C_{nv} serait associée au mélange de la fonction d'onde de 7F_0 avec celles de 7F_2 et 7F_4 si bien que dans ces composés la fonction d'onde de 7F_0 serait peu mélangée.

Bien que cette transition n'ait pas été observée, il est possible de déduire l'écart entre 5D_0 et 7F_0 à partir de la connaissance des énergies de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, et ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$: Porcher et Caro trouvent $17\,269\text{ cm}^{-1}$ dans KY_3F_{10} (16) alors qu'avec $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ nous déduisons $17\,257\text{ cm}^{-1}$ des données expérimentales. Cette valeur sera d'un grand intérêt pour l'analyse des propriétés optiques de $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu^{3+}). Elle est, en outre, comparable aux énergies de la même transition dans des composés fluorés: $17\,290\text{ cm}^{-1}$ pour EuF_3 , $17\,278\text{ cm}^{-1}$ dans CdF_2 (17) et $17\,300\text{ cm}^{-1}$ avec KMgF_3 (18). Ce sont les énergies les plus élevées dans la classification de la transition ${}^5D_0 \rightleftharpoons {}^7F_0$ selon la nature des réseaux (19).

IV. Etude spectrale du composé $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu^{3+})

1. Résultats expérimentaux

Les enregistrements spectroscopiques ont été effectués pour une concentration en

TABLEAU Ia

$\text{KLu}_3\text{F}_{10}$: Eu^{3+} , ENERGIES EN cm^{-1} DES TRANSITIONS OBSERVEES EN EXCITATION A 4.4°K

${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	$A_1 \rightarrow A_2$	18 999
	$A_1 \rightarrow E$	19 029
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	$A_1 \rightarrow A_1$	21 447
	$A_1 \rightarrow E$	21 522
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$		25 961
		25 238
		25 256
		25 266
		25 327
	$A_1 \rightarrow E$	25 355
	$A_1 \rightarrow E$	25 368
	$A_1 \rightarrow E$	25 387
		25 425
		25 425
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2, {}^5G_3, {}^5G_4, {}^5G_5, {}^5L_9$		26 281
		26 305
		26 344
		26 446
		26 551
		26 624
		26 660
		26 692
		26 709
		26 745
		26 791
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$		27 574
		27 601
	$A_1 \rightarrow E$	27 642
	$A_1 \rightarrow E$	27 663
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (295°K)	$E \rightarrow A_1$	16 863
	$A_2 \rightarrow A_1$	16 988

TABLEAU Ib

$\text{KLu}_3\text{F}_{10}$: Eu^{3+} , ENERGIES EN cm^{-1} DES TRANSITIONS OBSERVEES EN EMISSION A 4.4°K

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	$A_1 \rightarrow E$	16 845	
	$A_1 \rightarrow A_2$	16 976	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	$A_1 \rightarrow A_1$	16 111	
	$A_1 \rightarrow E$	16 327	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	$A_1 \rightarrow E$	15 367	
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	$A_1 \rightarrow E$	14 251
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ (77°K)	$A_1 \rightarrow E$	14 408	
	$A_1 \rightarrow E$	14 464	
	$A_2 \rightarrow E$	18 746	
	$E \rightarrow E$	18 617	
	$A_2 \rightarrow A_2$	18 718	
	$A_2 \rightarrow A_2$	18 587	
	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ (77°K)	$E \rightarrow E$	18 097
		$A_2 \rightarrow E$	18 067
	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$	$E \rightarrow B$	17 996
		$E \rightarrow A_1$	17 881
$E \rightarrow B$		17 869	
$A_2 \rightarrow A_1$		17 849	
$A_2 \rightarrow A_2$		17 137	
$E \rightarrow E$		17 119	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$	$A_2 \rightarrow E$	17 092	
	$E \rightarrow B$	17 028	
	$E \rightarrow B$	17 014	
	$E \rightarrow A_2$	16 251	
	$E \rightarrow A_1$	16 229	
	$E \rightarrow B$	15 983	
	$A_2 \rightarrow E$	15 990	

activateur telle que l'on ait un maximum d'intensité de fluorescence. Les concentrations retenues sont respectivement de 5, 15 et 7.5% pour les dopages sur Ba^{2+} , Ca^{2+} , et Lu^{3+} .

Nous nous attendions à observer deux types de spectres, l'un correspondant à la substitution de Ba^{2+} par $\text{Eu}^{3+}-\text{K}^+$ en symétrie T_d , l'autre dû au remplacement de Lu^{3+} par Eu^{3+} et à celui de Ca^{2+} par le couple $\text{Eu}^{3+}-\text{Na}^+$ en symétrie C_{4v} . En réalité, quel que soit le cation substitué, les spectres optiques sont pratiquement identiques tant en ce qui concerne la position des raies que leur intensité. Ce résultat est clairement illustré par la fig. 3

représentant les spectres de fluorescence et les figs. 4a, b, et c pour les spectres d'excitation réalisés sur les diverses phases $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_{0.5x}\text{Eu}_{0.5x}\text{CaLu}_2\text{F}_{10}$, $\text{BaCa}_{1-x}\text{Na}_{0.5x}\text{Eu}_{0.5x}\text{Lu}_2\text{F}_{10}$ et $\text{BaCaLu}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{F}_{10}$ prises à titre d'exemples. On reconnaît approximativement les mêmes domaines d'excitation et d'émission que pour $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu) et l'identification des transitions est analogue (tableau III). Toutefois il convient de noter que les raies sont larges en excitation et surtout en émission et qu'elles ne s'affinent pas suffisamment lorsque l'on abaisse la température (voir figs. 5, 6a et b) pour permettre une attribution aussi précise que pour $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu). Comme dans le cas de ce composé, les raies correspondant aux transitions issues de 7F_1 apparaissent dans le spectre d'excitation enregistré à la température ambiante alors que ni à 77 ni à 4.4°K elles ne sont visibles (fig. 6b).

TABLEAU IIa

ÉNERGIES DES NIVEAUX 7F_J DE L'ION Eu^{3+}
INCORPORE DANS $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$

Niveau	Représentations irréductibles	Énergie (cm^{-1})
7F_0	A_1	0
7F_1	A_2	283
	E	413
7F_2	E	932
	B	1033
	A_1	1148
	B	1160
7F_3	A_2	1862
	E	1892
	E	1909
	B	2001
	B	2015
7F_4	A_1	
	A_2	2718
	A_1	2797
	E	2851
	B	
	B	3046

TABLEAU IIb

ÉNERGIES DES NIVEAUX QUINTUPLETS DE L'ION Eu^{3+}
INCORPORE DANS $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$

Niveau	Représentations irréductibles	Énergie (cm^{-1})
5D_0	A_1	17 257
5D_1	A_2	18 999
	E	19 029
5D_2	A_1	21 447
	E	21 522
	B_1	
5D_3	B_2	
5L_6		24 961
		25 238
		25 256
		25 327
	E	25 355
	E	25 368
5L_7	E	25 387
		25 425
5L_8		26 041
${}^5G_2-{}^5G_3-{}^5G_4-{}^5G_5-{}^5L_9$		26 281
		26 305
		26 344
		26 446
		26 551
5D_4		26 624
		26 660
		26 692
		26 709
		26 745
		26 791
5D_4		27 574
		27 601
	E	27 642
	E	27 663

Une différence importante entre les deux systèmes étudiés réside dans la présence en émission, dans le cas de $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu) et ceci quel que soit le cation substitué, d'une raie intense centrée à 5782 Å ($17\,290\text{ cm}^{-1}$) que l'on ne peut qu'attribuer à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, alors que l'on avait noté l'absence de la raie correspondant à cette transition dans le composé $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu). Les spectres d'excitation de la fig. 4c montrent que la raie correspondant à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ est composite: en effet, outre la raie la plus intense que l'on retrouve à 5782 Å, deux autres composantes apparaissent, l'une vers 5793 Å ($17\,257\text{ cm}^{-1}$), l'autre vers 5755 Å ($17\,371\text{ cm}^{-1}$), cette dernière étant d'ailleurs visible dans les spectres d'émission des figs. 3 et 5.

D'autre part il ressort des spectres de fluorescence que la transition dipolaire élec-

trique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est plus intense que la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et que la composante Stark de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ située vers 6200 Å est particulièrement large et présente à 4.4°K une structure. Cette composante avait été attribuée dans le cas de $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu) à la transition ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(A_1)$.

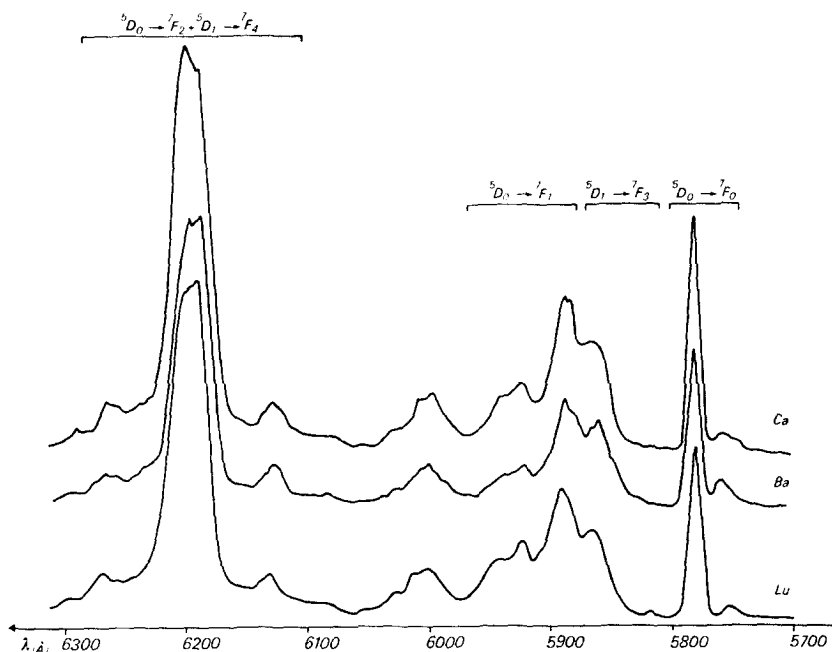


FIG. 3. $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}(\text{Eu}^{3+})$. Spectres d'émission sous excitation ultra-violette à 77°K des composés initialement dopés sur le baryum, le calcium, et le lutécium.

Le domaine des très basses températures semble exclure l'hypothèse d'une structure vibronique de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, laquelle ne peut être décomposée par l'action du champ cristallin. Les trois raies enregistrées doivent donc traduire l'existence d'au moins trois types de sites non équivalents de symétries C_s , C_n , ou C_{nv} .

Les valeurs comparables des rayons ioniques de Ca^{2+} , Lu^{3+} , et Eu^{3+} permettent de penser que les deux raies les plus rapprochées 17 290 et 17 257 cm^{-1} , séparées de 33 cm^{-1} , dont les intensités aussi bien en excitation qu'en émission sont les plus grandes, pourraient être dues à l'émission de l'europlum substitué au calcium et au lutécium. En outre l'énergie du niveau 5D_0 pour chacun de ces sites serait comparable à celle trouvée dans le cas de $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (17 257 cm^{-1}), où l'europlum se substitue au lutécium sur des sites 24 e de symétrie C_{4v} et de coordination 12, comme c'est supposé être le cas pour les sites du calcium et du lutécium dans $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$. Il semble logique de penser que le site pour lequel l'énergie du niveau 5D_0 dans $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ a la

valeur la plus voisine de celle obtenue pour $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$, soit un site Lu^{3+} . Dans ce cas la raie à 5782 Å (17 290 cm^{-1}) traduirait la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pour les centres Eu^{3+} sur des sites Ca^{2+} tandis que la raie à 5793 Å (17 257 cm^{-1}) serait associée aux centres Eu^{3+} substitués sur des sites Lu^{3+} . De toute manière, il existerait donc un ordre entre les deux cations quel'étude radiocristallographique sur poudre n'avait pas mis en évidence (3) avec conservation de la symétrie des polyèdres de coordination de Lu^{3+} et Ca^{2+} .

La raie excitatrice à 5755 Å (17 371 cm^{-1}) (fig. 4c) a une intensité beaucoup plus faible et sa séparation par rapport au doublet 17 290 et 17 257 cm^{-1} est de 81 cm^{-1} . Les caractéristiques physiques de ce pic le distinguent donc notablement des précédents si bien que nous pourrions l'attribuer à la substitution de Ba^{2+} par l'ion Eu^{3+} avec abaissement de la symétrie T_d du baryum vers l'une des symétries C_s , C_n , ou C_{nv} sans qu'il soit possible de préciser plus la nature exacte. Il est vraisemblable que la très grande différence entre les rayons ioniques de Ba^{2+} et Eu^{3+} joue

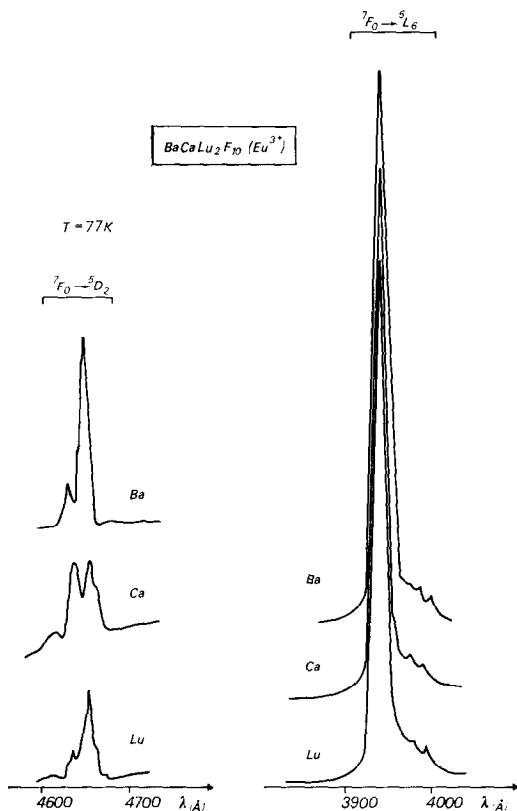


FIG. 4a. Spectres d'excitation à 77°K des composés initialement dopés sur le baryum, le calcium, et le lutécium. Transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

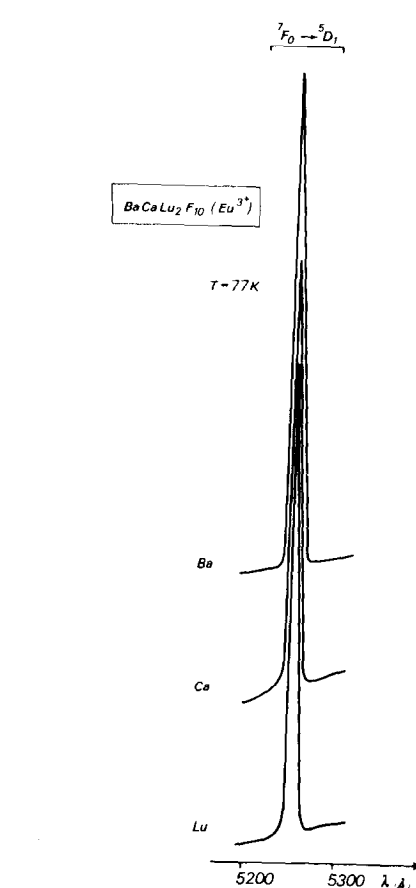


FIG. 4b. Spectres d'excitation à 77°K des composés initialement dopés sur le baryum, le calcium, et le lutécium. Transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$.

un rôle important dans la réduction de symétrie observée traduisant sans doute la difficulté qu'ont des ions de taille très différentes à coexister dans un même site. Cette difficulté est d'ailleurs mise en évidence par la faible étendue de la solution solide $Ba_{1-x}Eu_{0.5x}K_{0.5x}CaLu_2F_{10}$ (x maximum ~ 0.06) comparativement aux solutions solides $BaCa_{1-x}Eu_{0.5x}Na_{0.5x}Lu_2F_{10}$ et $BaCaLu_{2-x}Eu_xF_{10}$ (x maximum ~ 0.20).

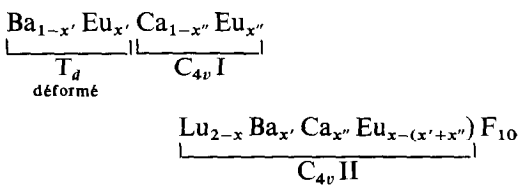
Enfin, ajoutons que le nombre des composantes observées pour les autres transitions telles que ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est toujours supérieur à celui attendu pour un seul site de symétrie C_{4v} (voir tableau III), ce qui est en bon accord avec l'hypothèse envisagée de la substitution des ions Eu^{3+} sur au moins trois sites différents.

L'identification précédente implique que

lors de la formation de la phase, l'ion Eu^{3+} ne se substitue pas à un seul type d'ion mais migre sur l'ensemble des sites cationiques de la matrice. La même conclusion avait été obtenue avec les ions Eu^{2+} (3).

Les formules théoriques de dopage devraient alors être modifiées de la manière suivante :

sur le lutécium :



$\text{Ba Ca Lu}_2 \text{F}_{10} (\text{Eu}^{3+})$

$T = 4,4 \text{ K}$

${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$

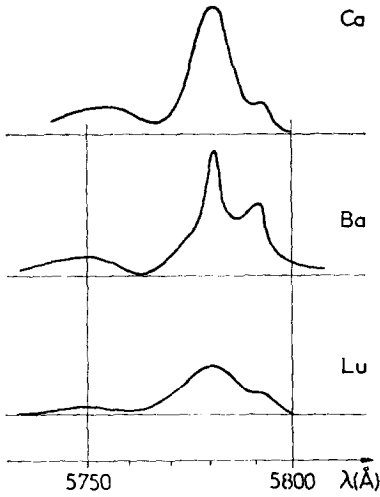
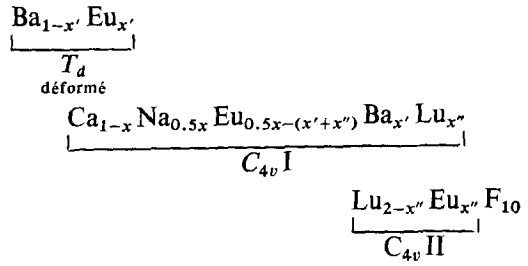
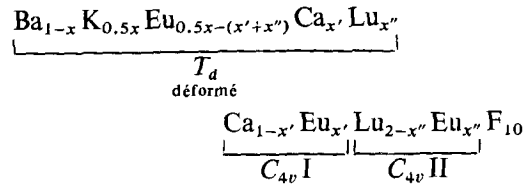


FIG. 4c. Spectres d'excitation à 4.4°K des composés initialement dopés sur le baryum, le calcium, et le lutécium. Transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$.

sur le calcium:



sur le baryum:



Dans ces conditions, on comprend pourquoi les raies spectrales sont très larges. Cet élargissement est généralement observé lorsque le réseau cristallin comporte des défauts générateurs de perturbations dans la

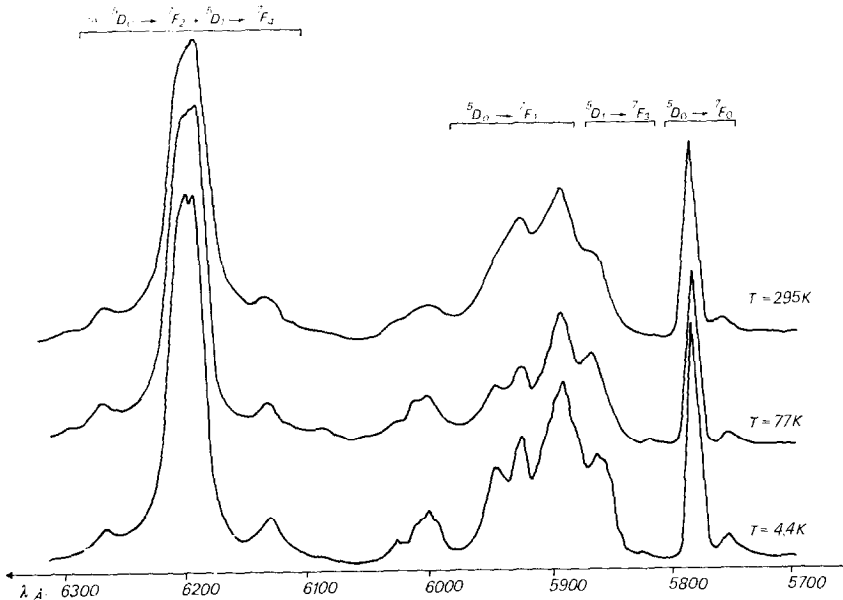


FIG. 5. $\text{BaCaLu}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{F}_{10}$ ($x = 0.075$). Spectres d'émission sous excitation ultra-violette à $T = 295, 77,$ et 4.4°K .

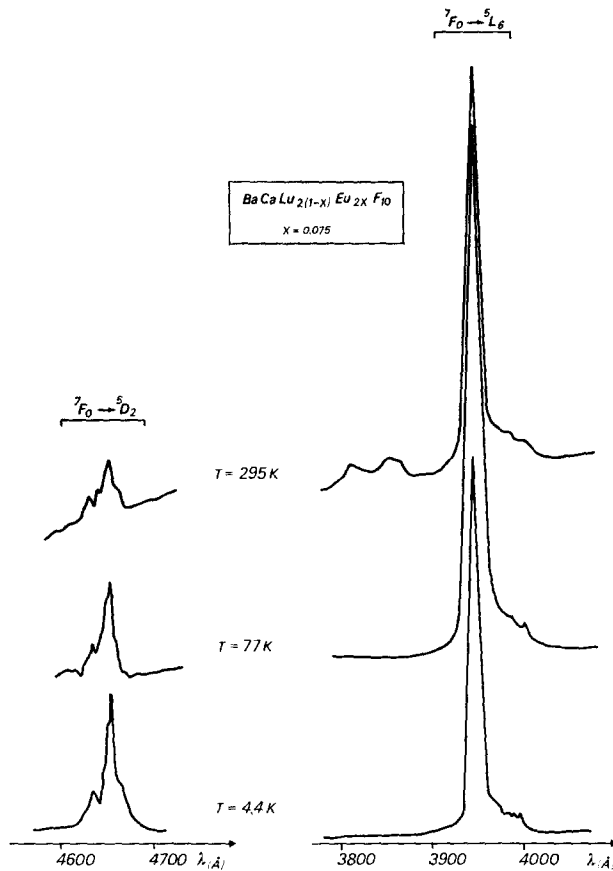


FIG. 6a. Spectres d'excitation à 295, 77, et 4.4°K du composé initialement dopé sur le lutécium. Transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

symétrie des sites ou bien, encore, lorsque les environnements des ions activateurs pour un type donné de site ne sont pas strictement équivalents. Si dans $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu), l'environnement de l'euporium par les ions F^- et les cations K^+ , est toujours le même, dans $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu), les sites C_{4v} sont entourés par Ca^{2+} , Lu^{3+} , et F^- donc, par des ions de charges différentes. Il s'ensuit qu'une raie de fluorescence est, en fait, la juxtaposition de raies très proches les unes des autres traduisant la superposition de sites de symétrie voisine de la symétrie idéale, ici C_{4v} .

L'absence de la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dans $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ et sa présence dans le composé isotype $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ soulèvent un problème intéressant. On sait que les transitions dipolaires électriques sont inter-

ditées entre les niveaux d'une même configuration puisque ceux-ci ont même parité. Cependant, des transitions dipolaires électriques forcées peuvent intervenir lorsque les états de la configuration $4f^6$ admettent un pourcentage d'états de parité opposée. Dans le cas qui nous intéresse, ces états peuvent être soit des états de transfert de charge, soit des états de la configuration $4f^5-5d$. Expérimentalement nous n'avons pas observé de bande en excitation dans le proche ultraviolet, que ce soit dans le cas de $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu) ou bien dans celui de $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu). Pour l'ion Eu^{3+} le niveau le plus bas de la configuration $4f^5-5d$ se situe à une énergie de $68\,500\text{ cm}^{-1}$ dans CaF_2 (20), c'est-à-dire voisine de celle obtenue pour l'ion libre (21). De même, la bande de transfert de charge du

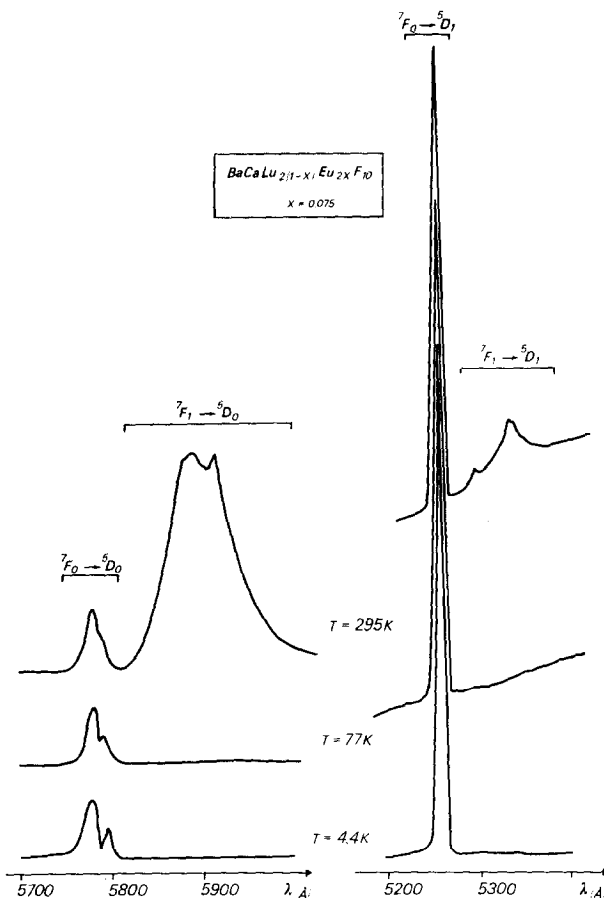


FIG. 6b. Spectres d'excitation à 295, 77, et 4.4°K du composé initialement dopé sur le lutécium. Transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ et ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$.

couple $\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$ dans les composés fluorés est située à une énergie beaucoup plus grande que celle du couple $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ qui est observée dans le proche ultra-violet dans les matrices oxygénées (22-23). Il est donc difficile actuellement de relier la présence ou l'absence des transitions dipolaires électriques forcées et spécialement celles de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dans nos matrices à la perturbation des états de la configuration $4f^6$ soit par des états de transfert de charge, soit par des états de la configuration $4f^5-5d$. Une étude est en cours pour tenter de préciser le mécanisme qui rend cette transition permise dans $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ (Eu) alors qu'elle ne l'est pas dans $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ (Eu), bien que les sites occupés par l'ion activateur dans les deux cas aient des symétries de même nature.

VI. Conclusion

L'utilisation de la sonde structurale Eu^{3+} a permis dans le cas de $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ de confirmer la symétrie C_{4v} des sites Lu^{3+} . Les spectres optiques sont comparables à ceux publiés récemment pour KY_3F_{10} (Eu^{3+}). Dans le cas du composé $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$, la substitution par Eu^{3+} des cations Lu^{3+} , Ca^{2+} , ou Ba^{2+} n'a pu être réalisée de manière sélective. Quel que soit le mode de dopage, l'ion activateur semble migrer sur l'ensemble des sites cationiques. L'observation de trois composantes pour la transition ${}^5D_0 \rightleftharpoons {}^7F_0$ nous conduit à envisager l'existence de trois types de sites de symétrie C_3 , C_n , ou C_{nv} . Ceci implique d'une part un classement des atomes de calcium et de lutécium que l'étude radiocristallogra-

TABLEAU III

BaCaLu₂F₁₀:Eu³⁺, LONGUEURS D'ONDES ET ENERGIES DES TRANSITIONS OBSERVEES EN ÉMISSION ET EN EXCITATION^a

Emission			Excitation		
	λ (Å)	σ cm ⁻¹		λ (Å)	σ cm ⁻¹
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	5782	17 290	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	5755	17 371
	5755	17 371		5782	17 290
				5793	17 257
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (295°K)	5888	16 979	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	5260 (max)	19 006
	5920	16 887		5257.8	19 014
	5887	16 982		5252.6	19 033
	5924	16 876			
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	6204	16 114	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	4659	21 458
	6200	16 125		4653 (max)	21 486
	6185	16 164		4651	21 495
	6131	16 306		4646	21 518
				4636 (max)	21 564
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	7012	14 257	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	3941	25 367
	6987	14 308			
	6914	14 459			
$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ (77°K)	5259	19 010	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (295°K)	5890	16 973
				5915	16 901
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (77°K)	5537	18 055	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (295°K)	5365	18 634
	5553	18 003		5335	18 739
	5594	17 871		5321	18 788
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (77°K)	5324	18 778			
	5341	18 718			
$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	5859	17 063			
$^5D_1 \rightarrow ^7F_4$	6270	15 944			

^a Lorsque la température n'est pas précisée, les valeurs données correspondent à $T = 4.4^\circ\text{K}$.

phique n'avait pas mis en évidence et d'autre part une déformation de la symétrie T_d lors de la substitution du baryum par l'ion activateur. La comparaison avec les résultats obtenus pour KLu₃F₁₀, permet de penser que la symétrie des sites Lu³⁺ et Ca²⁺ est C_{4v} . Il serait intéressant de connaître les propriétés optiques de Eu³⁺ dans des séries isostructurales contenant du fluor dans le but d'évaluer les influences respectives de la bande de transfert de charge, des niveaux de la configuration $4f^5-5d$ et de la nature des ligandes (charge, dimension, distance) sur les transitions propres à $4f^6$.

Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. C. Cousseins pour l'intérêt constant qu'il a montré à ce travail, ainsi que Mesdames F. Gaume et C. Linares pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Bibliographie

1. R. BOUTONNET, Thèse de 3ème cycle, Clermont-F⁴ (1974).
2. A. VEDRINE, R. BOUTONNET, R. SABATIER, ET J. C. COUSSEINS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3-4, 445 (1975).
3. P. VALON, J. C. COUSSEINS, A. VEDRINE, J. C. GACON, G. BOULON, ET F. K. FONG, *Mat. Res. Bull.* 11, 43 (1976).

- J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, in "Proceedings of the Rare Earth Conference at Carefree, Arizona 1973", p. 527.
- G. BLASSE, A. BRIL, ET W. C. NIEUWPOORT, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1587 (1966).
- R. A. MCCAULEY ET F. A. HUMMEL, *J. Luminescence* **6**, 105 (1973).
- G. BLASSE, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 39 (1973).
- L. G. VAN UITERT, "Luminescence of Inorganic Compounds" (P. Goldberg, Ed.), Academic Press, New York (1966).
- G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2091 (1966).
- M. FAUCHER ET P. CARO, *J. Solid State Chem.* **12**, 1 (1975).
- C. LINARES, M. BLANCHARD, ET F. GAUME-MAHN, Conférence sur les éléments des terres rares, Acad. Sci. URSS Moscou Sept. 12-17 (1972).
- G. BOULON, J. P. FAURIE, ET C. MADEJ, *J. Solid State Chem.* **10**, 167 (1975).
- J. P. FAURIE, G. BOULON, ET M. C. DELAIGUE, *J. Solid State Chem.* **17**, 14 (1976).
14. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
15. P. PORCHER ET P. CARO, *C. R. Acad. Sci. Paris* **280**, 633 (1975).
16. P. PORCHER ET P. CARO, *J. Chem. Phys.* **65**, 89 (1976).
17. P. CARO, O. BEAURY, ET E. ANTIC, *J. de Phys.* **37**, 671, (1976).
18. J. L. SOMMERDIJK ET A. BRIL, *J. Luminescence* **12**, 669 (1976).
19. C. LINARES, M. BLANCHARD, ET F. GAUME, in "Proceedings of the Rare-Earth Research Conference. Acad. Sci. URSS, Moscou, 12-17 Sept. 1972."
20. E. LOH, *Phys. Rev.* **147**, 332 (1966).
21. G. H. DIEKE, "Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals," Interscience, New York (1968).
22. G. BLASSE, *Structure and bonding* **26**, 43 (1976).
23. R. REISFELD ET N. LIEBLICH, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1467 (1973).