

Luminescence de l'euporium divalent dans les composés α - et β -RbLu₃F₁₀

A. ARBUS, M. T. FOURNIER, ET A. VEDRINE*

Groupe de Cristallographie et de Chimie des Solides (ERA 897), ENSCCF
Université de Clermont II, B.P. 45-63170 Aubiere (France)

Received March 13, 1981; in revised form August 3, 1981

The effect of the crystal structure upon the luminescence of the divalent europium within the RbLu₃F₁₀ dimorphous matrix has been investigated. The obtained results essentially show that the difference between the rubidium coordination numbers in both α - and β -RbLu₃F₁₀ phases (15 or 16 and 8 or 10 respectively) is responsible for the change over from a $4f^7 \rightarrow 4f^7$ emission to a $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ emission.

Introduction

Les travaux de Blasse (1), puis ceux de Fouassier *et al.* (2, 3) appliqués au cas particulier des fluorures ont bien montré la nature des paramètres conditionnant le type d'émission de l'euporium divalent dans une matrice cristalline: nature des ligandes, taille de l'ion dopant par rapport à celle de l'ion dopé, coordinence du site d'accueil, charges des ions non substitués présents dans le réseau. Cependant il est souvent délicat d'évaluer indépendamment l'influence de ces divers paramètres, car le changement de matrice entraîne généralement une variation corrélative de plusieurs d'entre eux. Néanmoins Fouassier *et al.* (2, 3) ont pu isoler le rôle du paramètre "taille de l'ion dopé" dans la série des fluorures BaF₂, CaF₂ et SrF₂.

Nous nous sommes pour notre part proposés d'illustrer l'action du facteur "coordinence de l'ion Eu²⁺" dans des matrices

qui doivent nécessairement comporter des ions identiques, d'où notre choix du composé RbLu₃F₁₀ qui est dimorphe et qui comme l'ont montré nos précédents travaux sur les composés de la famille MLn_3F_{10} ($M = K; Ln = Y, Lu$) (4, 5) est susceptible d'être dopé par l'euporium divalent.

Préparation et méthodes expérimentales

Les composés RbLu₃F₁₀-Eu²⁺ sont préparés par réaction dans l'état solide des fluorures RbF, LuF₃ et EuF₂, en ampoules de nickel scellées. RbF et LuF₃ sont des produits commerciaux de qualité optique. EuF₂ est obtenu par réduction de EuF₃ chauffé à 700°C pendant douze heures, puis à 900°C pendant quinze heures, sous courant d'ammoniac. Les conditions d'obtention des deux formes polymorphiques α et β de RbLu₃F₁₀ sont respectivement les suivantes:
-chauffage à 950°C pendant douze heures, suivi d'un recuit à 600°C pendant dix jours.

* A qui toute correspondance devra être adressée.

—chauffage à 950°C pendant douze heures, puis trempe ou refroidissement lent.

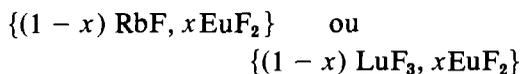
Les spectres d'émission des composés luminescents sont effectués à partir d'un monochromateur HR1000 Jobin Yvon, muni d'un réseau holographique à 1200 traits/mn et de dispersion linéaire 8 Å/mm, auquel est adjoint un photomultiplicateur Hamamatsu R 376.

Les échantillons, déposés à l'intérieur d'une enceinte conçue au laboratoire permettant d'opérer de 77 à 800 K, reçoivent le flux d'une lampe au xénon de 250 W dont on sélectionne le domaine de longueurs d'onde excitatrices désiré à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin Yvon à prismes.

Les spectres d'excitation sont corrigés de la distribution spectrale énergétique de la lampe, les spectres d'émission de la transmission du monochromateur et de la réponse du photomultiplicateur.

Résultats expérimentaux

Nous avons envisagé de doper sélectivement les sites de l'ion alcalin et les sites du cation trivalent en remplaçant dans les proportions voulues soit une partie de RbF , soit une partie de LuF_3 , par EuF_2 . Selon la forme polymorphique de la matrice de départ les luminophores obtenus seront notés α ou β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ en précisant entre crochets le mode de dopage:



Luminescence des composés α et β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ $\{(1-x)\text{RbF}, x\text{EuF}_2\}$

Sous excitation ultraviolette ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) et à température ambiante les composés α - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ et β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ se comportent de manière très différente: émission d'un groupe de raies très intenses et très fines centrées sur 360 nm et d'une structure vibronique pour les longueurs d'onde supérieures à 361,25 nm dans le premier cas (Fig. 1), émission de deux

bandes larges, l'une ultraviolette, l'autre bleue, dont les intensités maximales sont respectivement situées à 377 et 460 nm, dans le second cas (Fig. 2). Les intensités relatives de ces deux bandes dépendent en fait très fortement des conditions thermiques de préparation. Comme le montre la Fig. 2, l'intensité de la bande à 460 nm, relativement faible pour le composé β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ obtenu par trempe, augmente beaucoup lorsque le spectre d'émission est effectué sur la phase ramené lentement à la température ambiante. Les intensités maximales de luminescence correspondent à un taux de dopage x égal à 0,02 pour la phase α , à 0,03 pour la phase β . Les extinctions thermiques et par concentrations se situent à $x = 0,07$ et $T = 650$ K pour le composé α - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$, $x = 0,10$ et $T = 550$ K pour le composé β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$.

Le spectre d'excitation des raies de la phase α - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ s'étend de 230 à 335 nm avec un maximum à 270 nm. Ceux des bandes à 377 et 460 nm de la phase β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ s'étendent respectivement de 270 à 360 nm et de 265 à 375 nm.

Luminescence des composés α et β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ $\{(1-x)\text{LuF}_3, x\text{EuF}_2\}$

Sous excitation uv ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm), le spectre d'émission du composé α - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ comporte, outre les raies précédemment signalées, une bande large dont le maximum est situé à 410 nm. Parallèlement le spectre d'émission de la phase β - $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ présente trois bandes, celles déjà notées, centrées sur 377 et 460 nm, plus une autre dont le maximum d'intensité est situé à 400 nm.

Discussion des résultats

Comme nous allons le voir, les résultats spectroscopiques peuvent être assez facilement corrélés avec les caractéristiques structurales et en particulier la coordinence

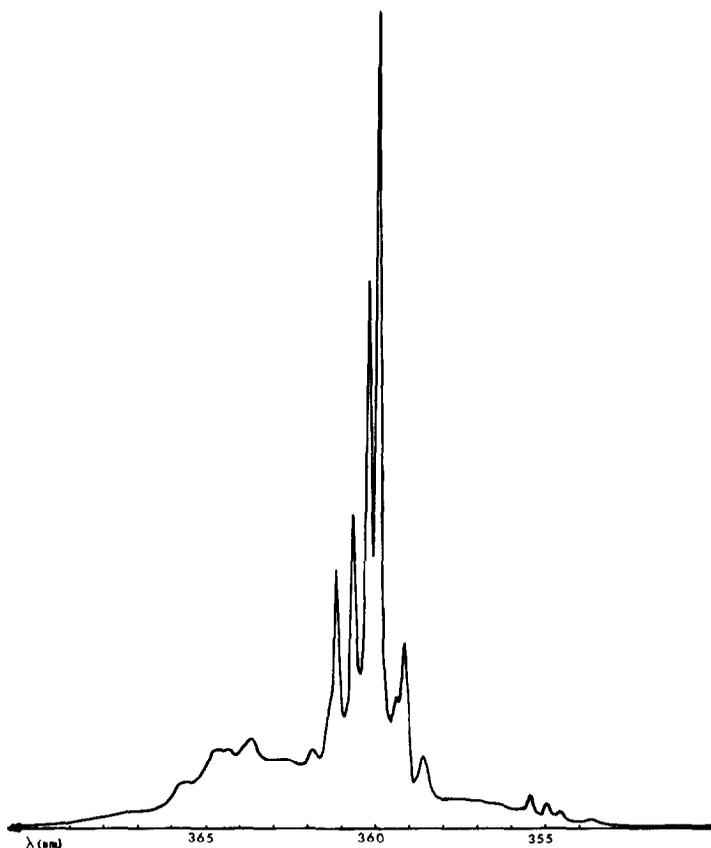


FIG. 1. Spectre d'émission de $\alpha\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ $\{(1-x)\text{RbF}, x\text{EuF}_2\}$ ($x = 0,015$) à 295 K ($\lambda_{\text{exc}} = 3100 \text{ \AA}$).

des sites cationiques des matrices α et $\beta\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}$. Le composé $\alpha\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}$ est hexagonal et isotype du type structural $\beta\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$ décrit par Aleonard *et al.* (6). Les atomes de rubidium sont situés dans deux sites, 2a, 2b du groupe d'espace $P6_3mc$, auxquels correspondent des coordinences respectives de 15 et 16. Les atomes de lutétium occupent les positions 6c et sont entourés de huit ions fluorures aux sommets d'un polyèdre de symétrie C_8 .

La forme β de $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}$ représente un type structural nouveau que nous avons récemment décrit (7) dans le groupe d'espace orthorhombique $Acam$.

Les polyèdres de coordination des atomes de rubidium sont de deux types:

–des polyèdres de coordination 8 et de symétrie C_{2h} pour les ions Rb^+ en sites 4a.

–des polyèdres de coordination 10 de symétrie C_{2h} , pour les ions Rb^+ en sites 4b.

Les atomes de lutétium répartis dans les position 8e et 16g, occupent des polyèdres fluorés de coordination 7 et de symétries respectives C_2 et C_1 .

L'émission de l'euporium divalent dans $\alpha\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ $\{(1-x)\text{RbF}, x\text{EuF}_2\}$ est, comme l'indique la Fig. 1, du type $4f^7-4f^7$ et à ce titre caractéristique de l'euporium divalent situé dans un champ cristallin faible (bas de la bande d'excitation $4f^6-5d = 29,850 \text{ cm}^{-1}$). Compte tenu de la coordination particulièrement élevée des sites alcalins et des tailles re-

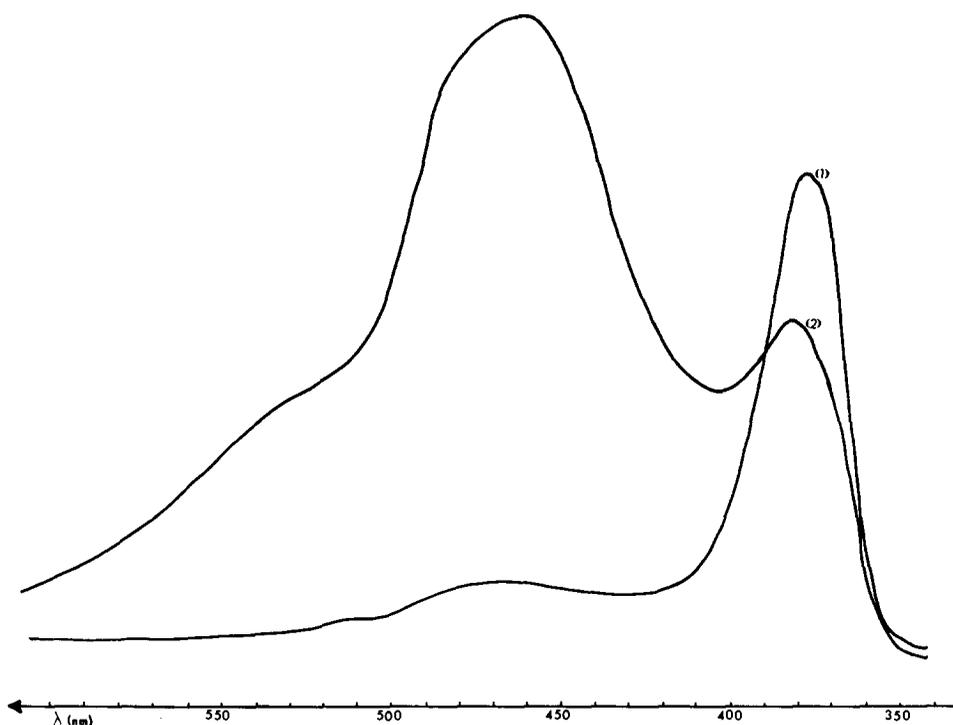
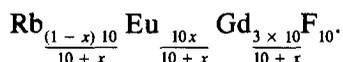


FIG. 2. Spectres d'émission de β -RbLu₃F₁₀-Eu²⁺ $\{(1-x)\text{Rb}, x\text{EuF}_2\}$ ($x = 0,02$) à 295 K ($\lambda_{\text{exc}} = 3100$ Å). (1) Produit trempé; (2) Refroidissement lent.

spectives de Rb⁺ et Eu²⁺, ($r_{\text{Rb}^+} = 1,60$ Å, $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,25$ Å en coordination 8) il est clair que le centre émetteur Eu²⁺ est situé sur les sites du rubidium. Ce résultat est analogue à celui que nous avons précédemment obtenu pour les luminophores KY₃F₁₀-Eu²⁺ et KLu₃F₁₀-Eu²⁺ (4, 5). Si l'on se réfère aux travaux de Al'tshuler *et al.* (8) sur les pérovskites KMgF₃ dopées à l'euprotium divalent ou au gadolinium sur les sites de potassium, ou à ceux de Krebs *et al.* (9) sur KZnF₃-Fe³⁺, dans lesquels il est montré que la substitution d'un ion alcalin par des ions plus fortement chargés s'accompagne de la création de lacunes cationiques, la formule des luminophores α -RbLu₃F₁₀-Eu²⁺, obtenus en substituant $x\text{EuF}_2$ à $(1-x)\text{RbF}$, doit d'écrire:



Cela est d'autant plus probable que dans le cas d'une non stoechiométrie par anions interstitiels correspondant à la formule Rb_{1-x}Eu_xLu₃F_{10+x}, il n'existe dans la structure α -RbLu₃F₁₀ aucun site cristallographique de taille suffisante pour accueillir les ions F⁻ excédentaires.

Il faut ajouter que, comme c'est le cas pour KY₃F₁₀-Eu²⁺ (10) ou bien encore KMgF₃-Eu²⁺ (11, 12), la formation de lacunes induit probablement à partir d'un site cristallographique donné la création de plusieurs types de centres émetteurs de symétrie différente. Ce phénomène, ainsi que le fait qu'il existe deux sites cristallographiques différents pour les ions Rb⁺, est à relier au comportement thermique des composantes Stark de la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de Eu²⁺ dont certaines d'entre elles (à 360,25 et 359,9 nm) voient diminuer très fortement leur intensité lorsque l'on passe

de la température ambiante à celle de l'azote liquide.

L'émission de bande $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ supplémentaire relevée sur le spectre de $\text{RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$, $\{(1-x)\text{LuF}_3, x\text{EuF}_2\}$ est caractéristique d'un champ cristallin fort et compte tenu de la faible taille du lutétium par rapport à celle de l'euporium divalent ($r_{\text{Lu}^{3+}} = 0,97 R_{\text{Eu}^{2+}} = 1,25 \text{ \AA}$ en coordinence 8) et de sa coordinence (8) beaucoup plus faible que celle du rubidium, elle peut être raisonnablement associée à la présence d'ions Eu^{2+} sur les sites de la terre rare. En raison de leur dimension modeste, seule une faible proportion de ces derniers est dopée, les ions activateurs en excès occupant les sites du rubidium.

La luminescence de l'euporium divalent dans les phases $\beta\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ est également caractérisée par des bandes $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$. Nous avons pu noter que la différence entre les phases $\beta\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$, $\{(1-x)\text{RbF}, x\text{EuF}_2\}$ et $\beta\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$, $\{(1-x)\text{LuF}_3, x\text{EuF}_2\}$ résidait en l'apparition dans ce dernier cas d'une bande à 400 nm de sorte que l'on peut associer cette émission à l'ion Eu^{2+} situé dans les sites du lutetium. Le champ cristallin fort résultant de la faible coordinence de l'ion Eu^{2+} (7) et du faible rayon ionique de Lu^{3+} est d'ailleurs du même ordre de grandeur que celui agissant sur l'euporium divalent situé sur les sites de la terre rare dans la phase $\alpha\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ $\{(1-x)\text{LuF}_3, x\text{EuF}_2\}$ si nous nous référons au maximum d'intensité des bandes d'émission correspondantes: 410 et 400 nm.

La bande centrée sur 377 nm, donc à plus courte longueur d'onde, doit être associée à la présence de l'ion Eu^{2+} dans des sites à champ cristallin plus faible que les sites de la terre rare Lu^{3+} : il est raisonnable dans ces conditions de relier l'émission à 377 nm à l'euporium divalent en substitution sur les cations Rb^+ qui sont de taille plus importante que les cations Lu^{3+} . Il faut noter que cette attribution est tout à fait conforme à

ce que permettait d'attendre la comparaison des coordinences du rubidium dans les phases α et $\beta\text{RbLu}_3\text{F}_{10}$: l'abaissement de la coordinence de 15 ou 16 pour Rb^+ dans la phase α à 8 ou 10 dans la phase β se traduisant par le passage d'une émission de raies $4f^7 \rightarrow 4f^7$ à une émission de bande $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$.

D'après ce que nous venons de dire, il est clair que l'origine de la bande à 460 nm ne peut être attribuée ni à l'un des deux sites cristallographiques du lutetium, ni à l'un de ceux du rubidium. La comparaison des spectres d'émission de $\beta\text{-RbLu}_3\text{F}_{10}\text{-Eu}^{2+}$ effectués à partir de produits trempés et refroidis lentement montre que la bande située à 460 nm disparaît presque totalement par trempe et suggère que celle-ci est peut-être due à la formation de dimères $\text{Eu}^{2+}\text{-Eu}^{2+}$. La formation de paires d'ions a en effet été observée par plusieurs auteurs dans le cas des terres rares (13-16) et pour Eu^{2+} plus particulièrement par L. D. Merkle *et al.* dans KCl (17).

Références

1. G. BLASSE, *Phys. Status Solidi B* **55**, K 131 (1973).
2. C. FOUASSIER, B. LATOURETTE, J. DEROUET, ET P. HAGENMÜLLER, "Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides." Colloque international du CNRS n° 255, Lyon (1976).
3. C. FOUASSIER, B. LATOURETTE, J. PORTIER, ET P. HAGENMÜLLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 933 (1976).
4. F. GAUME-MAHN, G. BOULON, J. C. GACON, J. SEROIT, ET A. VEDRINE, "The Rare Earths in Modern Science and Technology" (McCarthy and Rhyne, Eds.), p. 547. Plenum, New York (1978).
5. G. BOULON, J. C. GACON, D. TROTTIER, ET A. VEDRINE, *Phys. Status Solidi B* **93**, 775 (1979).
6. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR, ET M. T. ROUX *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3227, (1976).
7. A. ARBUS, M. T. FOURNIER, J. C. COUSSEINS, A. VEDRINE, ET R. CHEVALIER, à paraître.
8. N. S. AL'TSHULER, E. KH. IVAILOVA, L. D. LIVANOVA, V. G. STEPANOV, ET A. L. STOLOV, *Sov. Phys. Solid State* **15**(10) (1974).
9. J. J. KREBS ET R. K. JECK, *Phys. Rev. B.*, **5**(9) (1972).
10. G. BOULON, Communication privée.

11. S. N. BODRUG, E. G. VALYASHKO, V. N. MEDNIKOVA, D. T. SVIRIDOV, ET R. K. SVIRIDOV, *Opt. Spektrosk.* **34**, 312 (1973).
12. N. S. AL'TSHULER, L. D. LIVANOVA, ET A. L. STOLOV, *Opt. Spektrosk.* **36**, 127 (1974).
13. S. L. NABERHUIS ET F. K. FONG, *J. Chem. Phys.* **61**, 1604 (1974).
14. J. B. FENN, JR, J. C. WRIGHT, ET F. K. FONG, *J. Chem. Phys.* **59**, 5591 (1973).
15. F. K. FONG, *J. Chem. Phys.* **61**, 1604 (1974).
16. J. M. O'HARE, T. P. GRAHAM, ET G. T. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* **61**, 1602 (1974).
17. L. D. MERKLE, R. C. POWELL, ET T. M. WILSON, *J. Phys. C*, **11**, 3103 (1978).