

## EMISSION VISIBLE DES IONS $\text{Er}^{3+}$ INCORPORÉS DANS LA MATRICE CRISTALLINE $\text{SrF}_2$

S. Djellab <sup>1,\*</sup>, M. Diaf <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Département de Physique, Faculté des Sciences, Université 20 août 1955 - Skikda, Skikda, Algeria.

<sup>2</sup> Laboratory of Laser Physics, Optical Spectroscopy and Optoelectronics (LAPLASO), Badji Mokhtar Annaba University, POB 12, 23000, Annaba, Algeria

### RESUME

Les paramètres Judd-Ofelt (JO)  $\Omega_t$  obtenus pour la matrice  $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$  sont :  $\Omega_2= 1.226$ ,  $\Omega_4= 1.106$  et  $\Omega_6= 1.951$  (en  $10^{-20} \text{cm}^2$ ) avec un écart  $\delta_{\text{rms}}= 0.251 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ . Ces paramètres donnent ensuite accès aux propriétés radiatives des ions  $\text{Er}^{3+}$  incorporés dans  $\text{SrF}_2$  comme les probabilités de transitions radiatives et les durées de vie radiatives des principaux multiplets émetteurs des ions  $\text{Er}^{3+}$ . L'émission Stokes, dans le domaine visible, de la matrice  $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$  a été élucidée et les spectres de déclin de fluorescence sont enregistrés pour mesurer les durées de vie de fluorescence des niveaux émetteurs.

**Mots clés:** Erbium, spectre d'absorption, théorie de Judd-Ofelt, émission Stokes, déclin de fluorescence.

Author Correspondence, e-mail: [djellab\\_sihem@yahoo.fr](mailto:djellab_sihem@yahoo.fr) , [s.djellab@univ-skikda.dz](mailto:s.djellab@univ-skikda.dz)

### 1. INTRODUCTION

La recherche scientifique sur les ions luminescents de terres rares ( $\text{TR}^{3+}$ ) se concentre sur leurs propriétés optiques car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet [1-8]. Cette dernière propriété leur confère de nombreuses applications : comme les luminophores de la télévision, les scintillateurs à usage médical ou scientifique et les matériaux lasers.

Le choix de la matrice hôte est une étape primordiale pour développer l'efficacité des sources laser . Les matériaux de type  $\text{MF}_2$ , où M est élément alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr), ou du Cd,

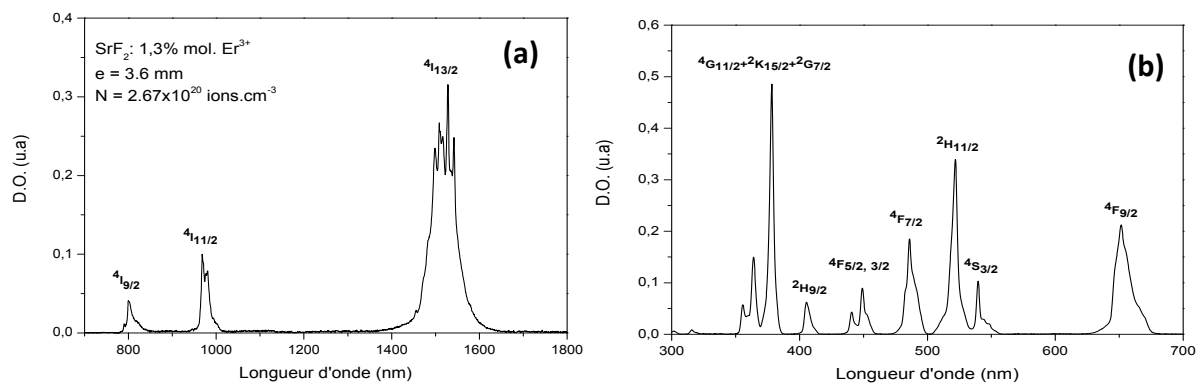
ont des énergies de phonons faibles [9], cette particularité aide à minimiser la partie des transitions non-radiatives.

Notre travail est consacré à l'étude des propriétés radiatives des ions  $\text{Er}^{3+}$  incorporer dans une matrice cristalline  $\text{SrF}_2$ , en utilisant la théorie de Judd-Ofelt (JO). Le principal but de cette étude est de sonder des émissions dans le domaine spectral visible. L'ion  $\text{Er}^{3+}$  est caractérisé par une large gamme de raies d'émission allant de l'UV au proche infrarouge en passant par de fortes émissions dans le domaine visible telles que le bleu, le vert et le rouge qui sont les principales couleurs de la lumière blanche. Ces émissions correspondent aux transitions  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$  et  $^4\text{F}_{9/2}$  vers le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$ , respectivement.

## 2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 2.1. Mesure d'absorption

Le spectre d'absorption d'un monocristal  $\text{SrF}_2$  dopé par des ions  $\text{Er}^{3+}$  d'épaisseur 3.6 mm respectivement avec une concentrations de  $2.67 \times 10^{20} \text{ ion.cm}^{-3}$  est enregistré à température ambiante dans le domaine spectral de 300 à 1800 nm. Cette matrice est isotrope, donc un seul spectre d'absorption est enregistré en lumière non polarisée. Le spectre est divisé en deux domaines : le domaine infra-rouge de 770-1670 nm (fig. 1-a) et le domaine UV-Visible de 300 à 650 nm (fig. 1-b). Le domaine Infra-rouge est caractérisé par les transitions entre le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  est les niveaux excités  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ . Le domaine UV-Visible correspondant à l'absorption à partir de l'état fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  vers les différents multiplets proche UV-Visible des ions  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ).



**Fig.1.** Spectre d'absorption à température ambiante de  $\text{SrF}_2: \text{Er}^{3+}$  (1.3% mol.)

(a) domaine infra-rouge (b) domaine UV-Visible

## 2.2 Analyse de Judd-Ofelt

Nous avons exploité les spectres d'absorption en utilisant la théorie de Judd-Ofelt ( plus de détails sur la théorie de Judd-ofelt voir les références [10-13]) pour mesurer expérimentalement, en premier lieu, les forces de transitions dipolaires électriques. L'ajustement de ces forces de transitions moyennant les paramètres phénoménologiques  $\Omega_i$  dits de JO permet de calculer les forces de transitions.

Les forces de transition dipolaires magnétiques et électriques des transitions à partir du niveau fondamental  $^4I_{15/2}$  vers les différents multiplets excités ( $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ) de l'ion  $Er^{3+}$  dans les matrices  $SrF_2$  sont regroupées dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Forces de transition dipolaires magnétiques ( $S_{JJ'}^{DM}$ ), dipolaires électriques mesurées ( $S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  et dipolaires électriques calculées ( $S_{JJ'}^{DE})^{cal}$  de  $SrF_2 : Er^{3+}$

SrF <sub>2</sub> : 1.3 % Er <sup>3+</sup>					
Transition → $^4I_{15/2}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	( $S_{JJ'}^{DM}$ ) (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	( $S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	( $S_{JJ'}^{DE})^{cal}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$S_{cal}^{DE} - S_{mes}^{DE}$   (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )
$^4I_{13/2}$	1517.3	0.7052	3.1622	2.9467	0.2155
$^4I_{11/2}$	977.1	0	0.7008	0.8108	0.1100
$^4I_{9/2}$	811.1	0	0.3539	0.1861	0.1678
$^4F_{9/2}$	654.1	0	1.5373	1.5257	0.0116
$^4S_{3/2}$	542.2	0	0.3265	0.4444	0.1179
$^2H_{11/2}$	520.9	0	1.492	1.494	0.0020
$^4F_{7/2}$	487.4	0	1.0015	1.3896	0.3881

Les paramètres JO ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ ) ont été déterminés en tenant compte des 7 transitions et a donné les valeurs suivantes :  $\Omega_2 = 1.226$ ,  $\Omega_4 = 1.106$  et  $\Omega_6 = 1.951$  (en 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) avec un écart quadratique moyen  $\delta_{rms} = 0.251 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>.

**Tableau 2.** Probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques ( $A_{DE}$ ) et dipolaires magnétique ( $A_{DM}$ ), rapports de branchement  $\beta$  et durées de vie radiative  $\tau_{rad}$  associés aux multiplets de l'ion  $Er^{3+}$  dans  $SrF_2$

Transitions	$\bar{\lambda}(nm)$	$A_{DE} (s^{-1})$	$A_{DM} (s^{-1})$	$\beta \%$	$\tau_{rad} (ms)$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1517.3	115.50	31.09	100	6.822
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	977.1	138.87	0	84.68	6.098
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	2744.0	18.29	6.84	15.32	
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	812.0	66.65	0	56.25	8.44
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1746.8	50.34	0	42.48	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	4806.4	0.69	0.80	01.26	
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	654.1	1045.36	0	89.99	0.861
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	1149.6	44.9	0	03.86	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1978.4	63.01	4.76	05.83	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	3362.4	1.26	2.36	00.31	
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	542.2	13335.98	0	67.44	0.505
$\rightarrow {}^4I_{13/2}$	843.8	540.95	0	27.31	
$\rightarrow {}^4I_{11/2}$	1218.4	39.31	0	01.98	
$\rightarrow {}^4I_{9/2}$	1632.2	63.97	0	03.23	

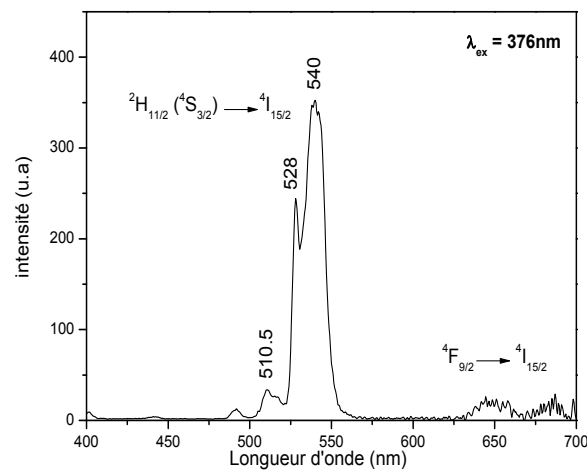
$\rightarrow^4F_{9/2}$	3171.8	0.67	0	00.03	
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520.9	1688.42	0	89.65	0.531
$\rightarrow^4I_{13/2}$	793.3	60.93	47.76	05.77	
$\rightarrow^4I_{11/2}$	1115.8	30.32	6.16	01.94	
$\rightarrow^4I_{9/2}$	1453.2	44.26	0.54	02.38	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	2559.3	4.75	0.10	00.26	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	13252.8	0.02	0	0.0009	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	487.4	2876.75	0	83.95	0.292
$\rightarrow^4I_{13/2}$	717.9	240.98	0	07.03	
$\rightarrow^4I_{11/2}$	972.4	158.84	0	04.64	
$\rightarrow^4I_{9/2}$	1219.0	128.83	9.34	04.01	
$\rightarrow^4F_{9/2}$	1912.2	2.72	9.46	00.36	
$\rightarrow^4S_{3/2}$	4817.8	0.01	0	0.0004	
$\rightarrow^2H_{11/2}$	7562.0	0.52	0	00.02	

Les probabilités des transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétique, les durées de vie radiative et les rapports de branchement sont reportés dans le tableau 2. Les durées de vie radiatives des niveaux  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  et  $^2H_{11/2}$  sont 6.822, 6.1, 0.861, 0.505, 0.531 et 0.292 ms respectivement avec de grandes valeurs des rapports de branchement de transition associées à ces niveaux vers le multiplet fondamental  $^4I_{15/2}$  où les valeurs obtenues sont respectivement : 100, 85, 90, 67, 90 et 84%.

### 2.3 Emission visible de la matrice $SrF_2$ : 1.3% $Er^{3+}$

Le spectre d'émission à température ambiante des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice  $\text{SrF}_2$ , sous une excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$  et dans le domaine  $400 - 700 \text{ nm}$  est présenté sur la fig.2. Nous pouvons distinguer deux bandes d'émission :

- Une bande d'émission verte avec 2 pics intenses à 528 et 540 nm correspondant aux transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$  vers le niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Ces niveaux sont probablement peuplés par transfert d'énergie non radiatif (relaxation multi-phonons) du niveau directement pompé  ${}^4\text{G}_{11/2}$ .
- Une bande d'émission rouge de faible intensité correspond à la transition  ${}^4\text{F}_{9/2}$  vers le niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ .



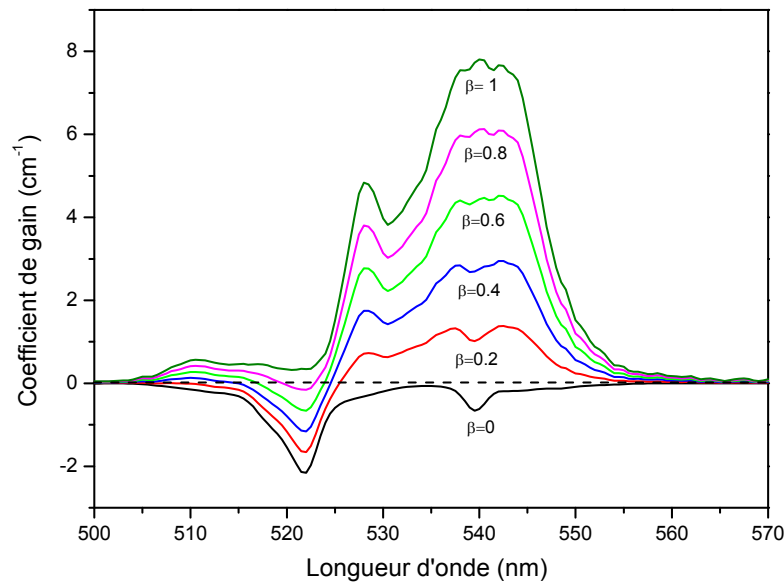
**Fig. 2.** Spectre d'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice  $\text{SrF}_2$  sous une excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$

## 2.4 Coefficient de gain optique

Nous pouvons estimer le coefficient de gain  $G(\lambda)$  à une longueur d'onde  $\lambda$  par la formule [14] suivante :  $G(\lambda) = N[\beta \sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1-\beta) \sigma_{\text{abs}}(\lambda)]$

où  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  et  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  sont les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $N$  étant la densité total d'ions erbium et  $\beta$  est l'inversion de population définie comme  $\beta = N_2/N$  [15]

La fig.3 présente la courbe de gain en fonction la longueur d'onde  $\lambda$  de la matrice  $\text{SrF}_2 : 1.3 \% \text{ Er}^{3+}$  dans le domaine de  $500 - 570 \text{ nm}$ . Le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% pour  $\lambda = 528 \text{ nm}$ .



**Fig. 3.** Coefficient de gain de la matrice SrF<sub>2</sub>: 1.3% Er<sup>3+</sup>

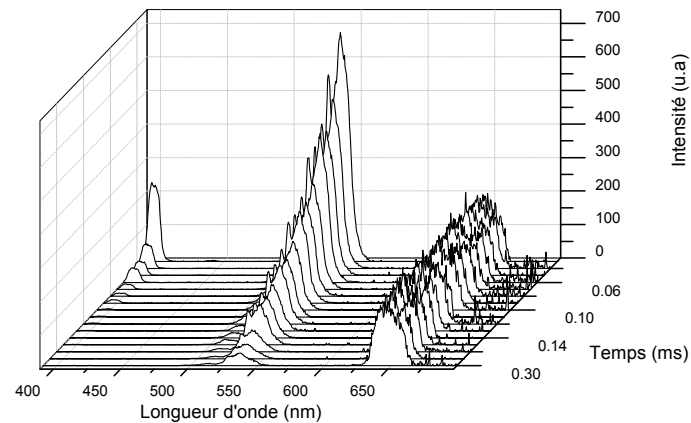
## 2.5 Déclin de fluorescence

Les spectres d'émission résolus en temps à température ambiante de SrF<sub>2</sub>: 1% Er<sup>3+</sup> ont été enregistrés entre 400 et 700 nm avec une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{exc} = 376$  nm, et ils sont présentés sur la fig.4.

Nous avons enregistré la courbe de déclin de l'émission verte ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) (Fig. 5). L'émission verte montre un déclin exponentiel traduit par la relation suivante  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$  avec une durée de vie mesurée de  $\tau_{exp} = 0,056$  ms.

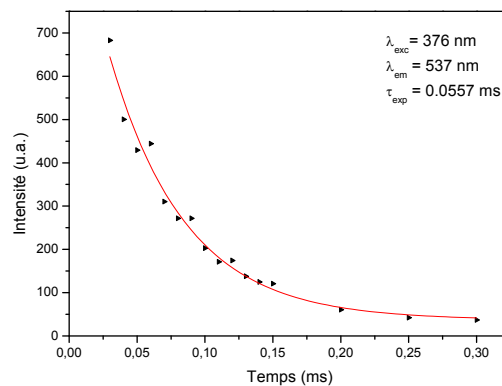
La durée de vie mesurée à partir de la courbe de déclin de la fluorescence lorsqu'il est combinée avec la durée de vie radiative calculée permet le calcul du rendement quantique radiatif par la relation :  $\eta = \tau_{exp} / \tau_{rad}$  [16].

Le rendement quantique radiatif  $\eta$  est égal à 72.8%. Cette valeur du rendement quantique révèle que la matrice SrF<sub>2</sub> un bon candidat pour un émission laser verte.



**Fig.4.** Spectres d'émission résolus dans le temps à température ambiante des monocristaux

$\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$  sous excitation  $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$



**Fig.5.** Courbe de déclin de fluorescence du niveau vert de  $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$

### 3. EXPERIMENTAL

La méthode utilisée pour la croissance de l'échantillon est la méthode de Bridgman. Nous avons enregistré le spectre d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre type Cary 500 de VARIAN. Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en doubles faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B dans le domaine spectrale 200-900 nm.

#### 4. CONCLUSION

Nous avons mené une étude des propriétés radiatives des ions  $\text{Er}^{3+}$  diluées dans la matrice  $\text{SrF}_2$ . En premier lieu, l'analyse Judd-Ofelt a donné les paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  dits de JO. Ces paramètres donnent ensuite accès aux propriétés radiatives de la matrice  $\text{SrF}_2:1.3\% \text{Er}^{3+}$  principalement les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents multiplets des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Le spectre d'émission Stokes des ions Er montrent une forte intensité d'émission verte et une très faible émission rouge. La durée de vie mesurée de l'émission verte est de  $\tau_{\text{exp}} = 0,056$  ms avec un rendement quantique radiatif  $\eta$  de 72.8%.

#### 6. REFERENCES

- [1] Kaminskii A A 1996 Crystalline Laser: Physical Processes and Operating Schemes (Boca Raton, FL: CRC)
- [2] Krauss G, Lohss S, Hanke T, Sell A, Eggert S, Huber R and Leitenstorfer A 2010 Nature Photon. 4 33
- [3] Koechner W 1996 Solid State Laser Engineering (New York: Springer)
- [4] Ranin R M 1997 Erbium-Doped Fiber Lasers (New York: Springer)
- [5] C. Li, J. Liu, S. Jiang, S. Xu, W. Ma, J. Wang, X. Xu, L. Su, Opt. Mater. Express 6 (5) (2016) 1571.
- [6] J. Šulc, M. Němec, R. Švejkar, H. Jelínková, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.V. Osiko, Opt. Lett. 38 (17) (2013) 3406.
- [7] C. Labbe, J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorg e, M. Thuau, Opt. Commun. 209 (13) (2002) 193.
- [8] J. Yin, Y. Hang, X. He, L. Zhang, C. Zhao, J. Gong, Opt. Lett. 37 (1) (2012) 109.
- [9] Hayes W., Crystals with the Fluorite Structure, Clarendon, Oxford, 1974
- [10] Judd B R Phys. Rev. 127 (1962) 750
- [11] Ofelt G S J. Chem. Phys. 37 (1962) 511
- [12] S. Djellab, M. Diaf, K. Labbaci, L. Guerbous, Phys. Scr. 89 (2014) 045101  
doi:10.1088/0031-8949/89/04/045101.
- [13] F. Bendjedaa, M. Diaf, E. Boulma, S. Djellab, L. Guerbous, J.P. Jouart, J. Alloys. Compounds 693 (2017) 48  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.155

- [14] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V.K. Tikhomirov, M. Ferrari, *Optical Materials* 21 (2003) 743
- [15] A.F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, J. Alloys. *Compounds* 123 (2000) 300
- [16] V.K. Rai, S.B. Rai, *J. Solide Stat. Commun.* 132 (2004) 647