

Evolution du Niveau 3P_1 des Centres Isoelectroniques du Mercure en fonction de L'environnement

G. BOULON, B. JACQUIER, ET F. GAUME-MAHN

Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69 - Villeurbanne (France)

Received November 7, 1972

On met en évidence l'influence de la différence des rayons d'ions de l'activateur et du cation substitué dans une matrice cristalline sur la position du niveau 3P_1 des ions isoélectroniques du mercure (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}). La courbe de variation présente un maximum ou un minimum. Puis, on montre que pour le centre Bi^{3+} , incorporé sur les sites des cations La^{3+} et Y^{3+} de plusieurs composés, l'abaissement du niveau 3P_1 est lié à l'augmentation du degré de covalence de la liaison terre-rare-coordinat.

The authors show that the position of the 3P_1 level of the mercury-like ions (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) depends on the difference between the ionic radii of the activator and the substituted cation. The corresponding curve presents a maximum or a minimum. The 3P_1 level of Bi^{3+} centre is then studied in various compounds of La^{3+} and Y^{3+} . The 3P_1 energy decreases when covalency increases in the rare earth-ligand bond.

Nos publications précédentes ont mis en évidence la variété et la complexité des propriétés de photoluminescence de quelques phosphores activés par l'ion Bi^{3+} (1-3).

Les spectres d'excitation de la luminescence ont été étudiés en fonction des facteurs suivants: absorption propre de la matrice, symétrie du site de l'activateur, nature et dimension du cation substitué, distance interatomique, nature et nombre des coordinats. Toutefois, il n'avait pas encore été possible d'en déduire un comportement général du centre Bi^{3+} .

Dans la première partie de ce travail, on s'est efforcé de vérifier quelle est l'influence de la différence de grosseur entre l'ion activateur et le cation substitué sur la position des niveaux excités des centres isoélectroniques du mercure. Les résultats obtenus ont été rassemblés pour des séries de produits ayant, à la fois, même structure et même site de symétrie. Dans une seconde partie, on a étudié l'action de la nature de la liaison chimique sur le déplacement du niveau 3P_1 de l'ion Bi^{3+} en classant les énergies obtenues pour ce niveau dans différents composés d'un même cation (La^{3+} ou Y^{3+}).

Lu, Y, Gd) et les méta-antimoniates $MSb_2O_6(Pb)$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Les spectres d'excitation ont été déterminés sur les produits pulvérulents dopés par 1 % d'activateur. On obtient généralement plusieurs bandes larges; l'énergie E du niveau 3P_1 correspond au maximum de la bande de plus basse énergie.

En comparant les valeurs de E pour les sites C_2 et S_6 des oxydes et pour le site D_3 des méta-antimoniates on a observé une variation de l'énergie du niveau en fonction de la différence Δr des rayons d'ions de l'activateur (Bi^{3+} ou Pb^{2+}) et du cation substitué (Ln^{3+} ou M^{2+}). On remarque sur la Fig. 1 que le niveau 3P_1 évolue selon le signe de Δr , l'allure de la courbe expérimentale étant sensiblement parabolique. Le sommet de cette parabole correspond à une valeur de Δr_0 différente de zéro.

Pour vérifier si cette variation est générale avec les ions du même type, on a recherché dans la bibliographie des séries comprenant au minimum trois matrices de même structure dopées par les ions Tl^+ , Pb^{2+} ou Bi^{3+} . On a relevé les oxysulfates $Ln_2SO_6(Bi)$ (4), les halogénures alcalins de formule $MA(Tl)$ et $MCl(Pb)$ (5) avec:

M: Na, K, Rb, Cs

A: Cl, Br, I.

Mise en évidence d'un effet substitutionnel

Parmi les matrices étudiées au Laboratoire, on a retenu les oxydes $Ln_2O_3(Bi)$ ($Ln = Sc,$

Si l'on prend pour rayons d'ions les valeurs

TABLEAU I

Ions	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$r(\text{\AA})$ (6)	1,47	1,20	0,96	0,95	1,33	1,48	1,69

consignées sur le Tableau 1, on obtient les courbes de variation représentées sur les Figs. 1, 2 et 3 en bon accord avec les observations de nos produits. On note, toutefois, que la courbe tourne sa concavité du côté des énergies décroissantes lorsque les nombres de charge de l'ion activateur et du cation substitué sont les mêmes et du côté des énergies croissantes lorsqu'il n'y a pas compensation de charges et qu'il apparaît alors des lacunes comme dans MCl(Pb) et MBr(Pb). Il semble donc que cet effet soit dû principalement à l'action du champ cristallin sur les niveaux du centre luminogène.

Cette variation semble caractéristique des ions lourds; elle se manifeste aussi avec le niveau excité supérieur ¹P₁, mais ne se retrouve

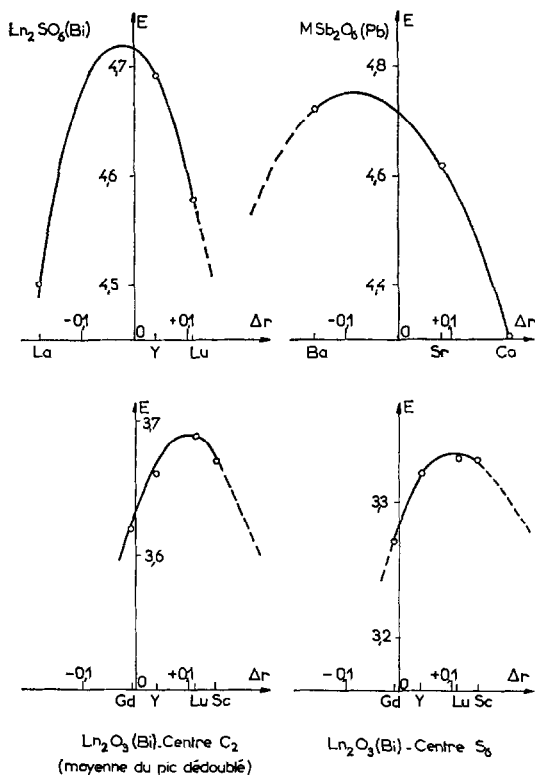


FIG. 1. Influence de la différence Δr du rayon de l'ion activateur et du cation substitué sur l'énergie du niveau ³P₁ des centres Bi³⁺ et Pb²⁺ dans différents composés oxygénés.

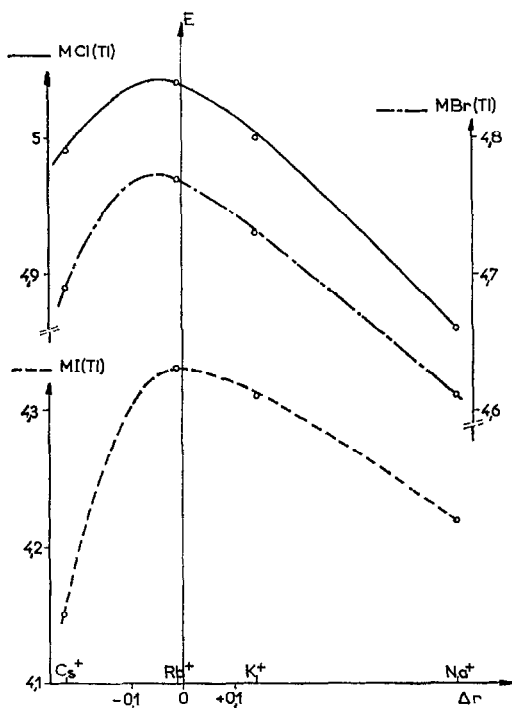


FIG. 2. Influence de la différence Δr du rayon de l'ion activateur et du cation substitué sur l'énergie du niveau ³P₁ du centre Tl⁺ dans les halogénures alcalins. (On note une déformation de la courbe du côté des $\Delta r > 0$.)

pas avec les ions des terres-rares. D'autre part, elle permet de déterminer l'énergie d'excitation ³P₁ dans des matrices analogues. Par exemple, sur la Fig. 1, on obtiendrait ³P₁ à environ 4.50

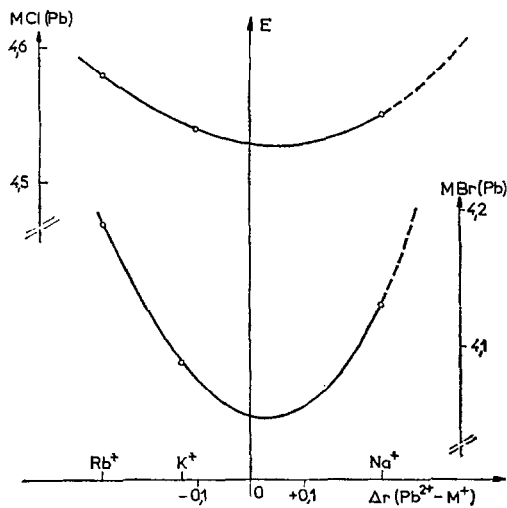


FIG. 3. Influence de la différence Δr du rayon de l'ion activateur et du cation substitué sur l'énergie du niveau ³P₁ du centre Pb²⁺ dans les halogénures alcalins.

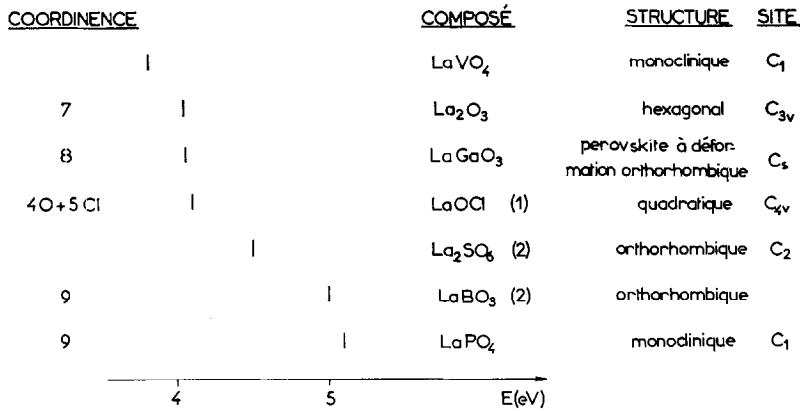


FIG. 4. Position du niveau d'énergie 3P_1 du centre Bi^{3+} substitué au cation La^{3+} . (1) observé en absorption seulement. (2) d'après G. Blasse.

eV pour $Sc_2SO_6(Bi)$ dans l'hypothèse où ce composé aurait même structure et même site de symétrie que Lu_2SO_6 .

En comparant les énergies correspondant à l'extremum de la courbe, il serait possible d'obtenir, de plus, des renseignements concernant l'influence de la distance interatomique sur la nature et le nombre des coordinats.

Evolution du niveau 3P_1 des centres Bi^{3+} placés aux sites des cations La^{3+} et Y^{3+}

On sait que la position énergétique des niveaux des ions dans un cristal dépend non seulement du champ cristallin mais aussi de la nature, de la

distance et du nombre des coordinats. Pour un même ion, l'abaissement énergétique, appelé par Jørgensen (7) effet néphélauxétique, donne donc des renseignements sur la nature de la liaison chimique. Lorsqu'on active par les ions lourds des solutions aqueuses (7) ou des verres (8), on observe une diminution de l'énergie du niveau 3P_1 avec l'augmentation du degré de covalence de la liaison métal-coordinat. Les spectres d'absorption de composés solides du néodyme, effectués par Caro et Derouet (9), conduisent à la même conclusion.

Reprenant un certain nombre de coordinats étudiés par Caro, nous les avons associés au lanthane d'une part et à l'yttrium d'autre part,

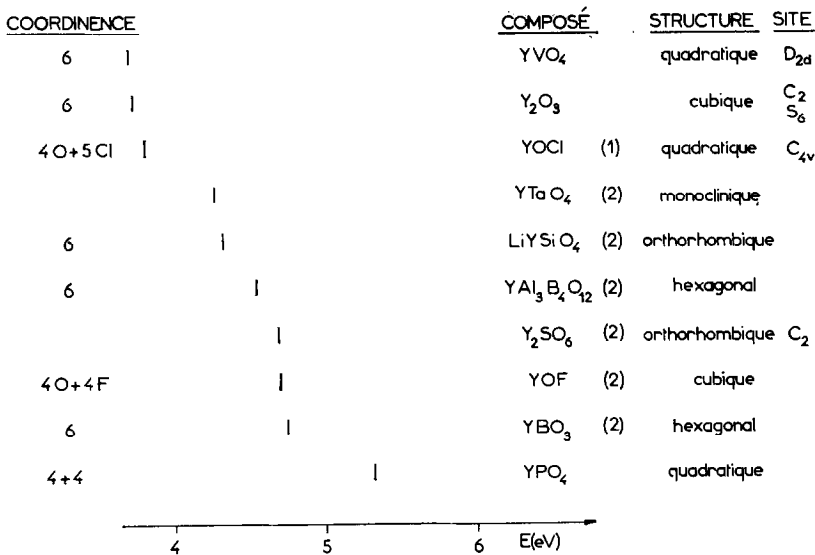


FIG. 5. Position du niveau d'énergie 3P_1 du centre Bi^{3+} substitué au cation Y^{3+} . (1) observé en absorption seulement. (2) d'après G. Blasse.

en dopant par le bismuth chacune de ces deux séries. L'énergie E (eV) du niveau 3P_1 , déterminée comme au premier paragraphe, est reportée sur les Figs. 4 et 5 en fonction de la nature des différents ligandes et de leur coordinence. On observe un abaissement notable, à mesure que la coordinence diminue, dans l'ordre: phosphate, borate, oxyfluorure, oxysulfate, oxychlorure, oxyde, orthovanadate. En outre, on remarque que ce déplacement est le même pour les composés du lanthane (Fig. 4) et de l'yttrium (Fig. 5) qui n'ont pas toujours la même symétrie (10). Cet ordre correspond à celui trouvé par Caro d'après la position du niveau $^2P_{1/2}$ de Nd^{3+} et par Linares (11) d'après celle du niveau 5D_0 de Eu^{3+} dans les mêmes séries de composés. L'énergie de ces états, non décomposés par le champ cristallin, est abaissée lorsqu'on augmente le degré de covalence de la liaison terre-rare coordinaat qui dépend de la disposition des tétraèdres OLn_4 (12).

Dans un même type d'assemblage en feuillets (tétraèdres liés par quatre de leurs arêtes) les Figs. 4 et 5 montrent que les oxychlorures sont plus covalents que les oxysulfates. Ce résultat est en accord avec les expériences de Duffy et Ingram (13) concernant les positions relatives de 3P_1 dans des solutions contenant les groupements SO_4^{2-} et Cl^- .

L'abaissement constaté avec le bismuth est important. En effet, le rapport β de l'énergie de la transition $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ du centre Bi^{3+} dans le cristal à celle de la même transition dans l'ion

libre varie de 0.541 à 0.404 entre $LaPO_4$ et $LaVO_4$ et de 0.566 à 0.395 entre YPO_4 et YVO_4 .

Les bandes d'excitation des ions lourds dans les cristaux permettent donc d'obtenir des informations intéressantes sur la nature de la liaison terre-rare-ligande.

References

1. G. BOULON, *J. Phys. (Paris)*, **32**, 333 (1971).
2. G. BOULON, Thèse de Doctorat ès Sciences, Lyon (1970).
3. B. JACQUIER, G. BOULON, S. SALLAVUARD, ET F. GAUME-MAHN, *J. Sol. State Chem.*, **4**, 374 (1972).
4. G. BLASSE ET A. BRIL, *Philips Res. Repts*, **23**, 461 (1968).
5. M. BALARIN, *Annalen der Physik*, **6**, 120 (1960).
6. L. A. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," Cornell University Press, Ithaca, New York, 1948.
7. C. K. JØRGENSEN, "Absorption spectra and chemical bonding", Chap. 10, Pergamon Press, New York (1962).
8. J. A. DUFFY ET M. D. INGRAM, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3752 (1970).
9. P. E. CARO ET J. DEROUET, *Bul. Soc. Chimique de France*, **1**, 46 (1972).
10. G. BLASSE, *J. Sol. State Chem.*, **4**, 52 (1972).
11. F. GAUME-MAHN, C. LINARES, ET M. BLANCHARD, Proceedings of the 9th Rare-earth Research Conference, October 10-14, 1971. Blacksburg, Virginia, vol. 1, p. 478.
12. P. CARO, *J. Less. Common Metals*, **16**, 367 (1968).
13. J. A. DUFFY ET M. D. INGRAM, *J. Chem. Phys.*, **54**, 443 (1972).