

Préparation, Sites de Symétrie et Photoluminescence de L'ion Bi^{3+} dans les Antimoniates de Terres Rares Y_2BSbO_7 (B = Ga, Lu, Y)

G. BOULON, J. P. FAURIE ET C. MADEJ

Equipe de Recherche n° 10 du CNRS, Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence, Université Lyon I, France, et Laboratoire de Chimie Minérale I Université de Clermont-Ferrand, France

Received August 3, 1973

On prépare de nouveaux antimonates de terres rares de formule générale Y_2BSbO_7 (B = Ga, Lu, Y). L'analyse des spectres d'excitation et de fluorescence de l'ion Eu^{3+} , introduit dans ces réseaux, révèle la présence de deux centres luminogènes (aux sites Y et B). La symétrie de ces sites ne peut être D_{3d} comme c'est le cas dans la structure pyrochlore.

On décrit les propriétés de photoluminescence de l'ion Bi^{3+} dans ces composés. Les spectres sont attribués aux transitions $^1\text{S}_0 \rightleftharpoons ^3\text{P}_1$ perturbés par le niveau métastable $^3\text{P}_0$. La présence des deux sites permet d'expliquer la décomposition des déclin en deux exponentielles, l'ion Bi^{3+} pouvant, comme l'euporium, se substituer aux cations Y et B.

New rare-earth antimonates Y_2BSbO_7 (B = Ga, Lu, Y) have been prepared. Excitation and emission spectra of these host lattices doped with Eu^{3+} reveal two symmetry sites for Eu^{3+} (Y and B sites). The symmetry of these sites is not D_{3d} as in the pyrochlore structure.

The photoluminescence of the Bi^{3+} ion is analysed in these compounds. The spectra are ascribed to the $^3\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ and $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ transitions with a perturbation due to the $^3\text{P}_0$ metastable level. The decay curve consists of two exponentials in agreement with the presence of Bi^{3+} in two symmetry sites.

Introduction

Nous avons déjà publié plusieurs études relatives à la spectroscopie et la cinétique de l'ion activateur Bi^{3+} incorporé dans les matrices polycristallines d'oxydes, orthovanadates, phosphate, gallate, oxychlorures de terres rares (1-9). Les transitions électroniques responsables de la fluorescence du bismuth sont propres au passage de l'électron entre les configurations externes $6st$ (état fondamental $^1\text{S}_0$) et $6s6p$ (niveaux $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$, $^1\text{P}_1$); elles sont fortement perturbées par l'environnement cristallin. On essaie, en particulier, de rendre mieux compte des propriétés de photoluminescence de cet ion par l'étude systématique et comparative de tous les paramètres en jeu: absorption propre de la matrice, symétrie de site, nature et dimension du cation substitué, distance inter-

atomique, nature et nombre des ligandes (10). Outre la substitution $\text{Ln}^{3+} - \text{Bi}^{3+}$, on a également étudié $\text{Ca}^{2+} - \text{Bi}^{3+}$ dans les antimonates alcalinoterreux MSb_2O_6 (M = Ca^{2+} , Sr^{2+}) dopés par le bismuth (11). Les spectres d'excitation et d'émission sont alors d'interprétation beaucoup plus complexes. Nous reportons ici les propriétés de photoluminescence de Bi^{3+} placé dans le réseau d'une nouvelle série de phosphors, les antimonates de terres rares de formule générale Y_2BSbO_7 (Bi) (B = Ga, Lu, Y). Toutefois, il était nécessaire, au préalable, d'obtenir des informations sur le nombre et la symétrie des sites que peuvent occuper l'ion Bi^{3+} .

Nous avons donc incorporé l'activateur Eu^{3+} dans ces réseaux afin de l'utiliser comme sonde structurale par l'analyse de ses propriétés de fluorescence.

Techniques Experimentales

1. Preparations

Les phases étudiées sont élaborées à partir de produits dont les puretés respectives sont de 99.9% pour les oxydes de terres rares Ln_2O_3 , 99% pour Sb_2O_3 , et 99.999% pour Sb_2O_5 .

Le mélange réactionnel des oxydes Y_2O_3 - Sb_2O_3 , Y_2O_3 - Lu_2O_3 - Sb_2O_3 , et Y_2O_3 - Ga_2O_3 - Sb_2O_3 , dans lesquels l'oxyde d'antimoine se trouve en léger excès par rapport aux proportions idéales 3/1 et 2/1/1 afin de compenser sa volatilité, est homogénéisé puis préchauffé à 1000°C pendant 12 hr. Après un nouveau broyage on calcine 24 hr à 1200°C puis 86 hr à 1350°C.

La réaction peut être conduite à l'air, sous courant d'oxygène, ou en ampoules de platine scellées à condition de prendre comme mélange de départ $3\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$.

Les phases ainsi obtenues sont identiques. Leur spectres de diffraction X , que nous analyserons plus loin, est celui d'une phase pure. Le calcul relatif à la variation de masse au cours de la réaction et l'analyse par fluorescence X confirment la stoechiométrie proposée.

Le dopage de ces phases est réalisé en incorporant Bi_2O_3 ou Eu_2O_3 au mélange de départ. Le dosage avant et après chauffage montre qu'une partie importante du bismuth se volatilise au cours de la réaction. Ainsi en partant de 2% en Bi_2O_3 on en retrouve 0.5% dans l'antimoniate d'yttrium: $\text{Y}_{2,985} \text{Bi}_{0,015} \text{SbO}_7$.

Structure

NATH a proposé pour les composés Ln_3SbO_7 (où $\text{Ln} = \text{Nd} \rightarrow \text{Yb}$, Y) une structure pyrochlore de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ (Groupe spatial $\text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$; $Z = 8$) dans laquelle les ions sont ainsi répartis (12):

- 16 A en site 16d
- 16 B en site 16c
- 48 X_1 en site 48f
- 8 X_2 en site 8b

Ce type structural est bien connu: Les cations A qui sont les plus volumineux occupent un site de symétrie 3m (D_{3d}) et sont liés à 8 anions; les cations B, du site 16c, également

de symétrie 3m (D_{3d}) sont plus petits et plus chargés. Ils forment avec les anions X_1 un réseau tridimensionnel $(\text{B}_2\text{X}_6)_6$ d'octaèdres qui mettent en commun leurs sommets deux à deux.

L'isotypie proposée par NATH implique que les sites 16c soient occupés par 8 Y^{3+} et 8 Sb^{5+} distribués au hasard. La différence de charge et de rayon ionique entre Y^{3+} et Sb^{5+} rend cette hypothèse peu vraisemblable. L'examen des spectres de diffraction X révèle d'ailleurs l'existence de raies d'intensités faibles qui s'indexent toutes dans le système cubique, en prenant comme paramètres pour Y_3SbO_7 $a = 10.508 \pm 0.007 \text{ \AA}$, mais sans respect des lois d'extinction du groupe $\text{Fd}3\text{m}$.

Nous avons remarqué que les intensités de ces raies varient avec les conditions de préparation, à savoir: température maximale atteinte, durée de chauffage, technique adoptée. Ce phénomène est certainement à corréler avec le fait que les environnements des ions Y^{3+} et Sb^{5+} du site 16c ne sont pas parfaitement identiques mais la non reproductibilité des intensités des raies du spectre de diffraction X rend tout calcul aléatoire.

2. Spectres d'Excitation et d'Emission du Bismuth

Les produits sont déposés sur la pastille de cuivre d'un cryostat MERIC à circulation d'hélium liquide. Un fil thermocoax associé à un régulateur (type MV 2000 ANVAR) permet d'obtenir à volonté toutes les températures des poudres comprises entre 20 et 400°K. On mesure la température avec une sonde à l'arséniure de gallium.

L'excitation est réalisée entre 2000 et 4000 Å par une lampe à arc concentré dans le xénon (Osram XBO = 450 W/4) dont l'enveloppe est en suprasil. Le rayonnement est dispersé par un monochromateur à optique de quartz Hilger et Watts. La courbe de répartition spectrale énergétique a été déterminée par le Laboratoire National d'Essais. On rapporte les spectres obtenus à un même nombre de photons incidents.

On utilise le rayonnement intense de la lampe XBO—450 W/4—associé aux monochromateur pour exciter les produits aux maximums des spectres d'excitation.

Le rayonnement de fluorescence est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur Jouan-Quélin dont le réseau a 1200 traits/mm. Un correcteur de courbes tient compte de la sensibilité spectrale du photomultiplicateur EMI 6256 S utilisé et de l'absorption des systèmes optiques.

3. Spectres d'Excitation et d'Emission de l'Europium

Ces spectres ne sont étudiés qu'aux tem-

pératures ambiante et de l'azote liquide. Les produits sont excités par la raie $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ d'une lampe à vapeur de mercure et on analyse le spectre de fluorescence au moyen d'un monochromateur "Monospek 1000" Hilger et Watts, muni d'un réseau de 1200 traits/mm blasé à 5000 \AA , de dispersion linéaire égale à 8.2 \AA/mm . Ce monochromateur est également utilisé pour disperser le rayonnement d'une lampe à iode dans le but d'obtenir le spectre d'excitation.

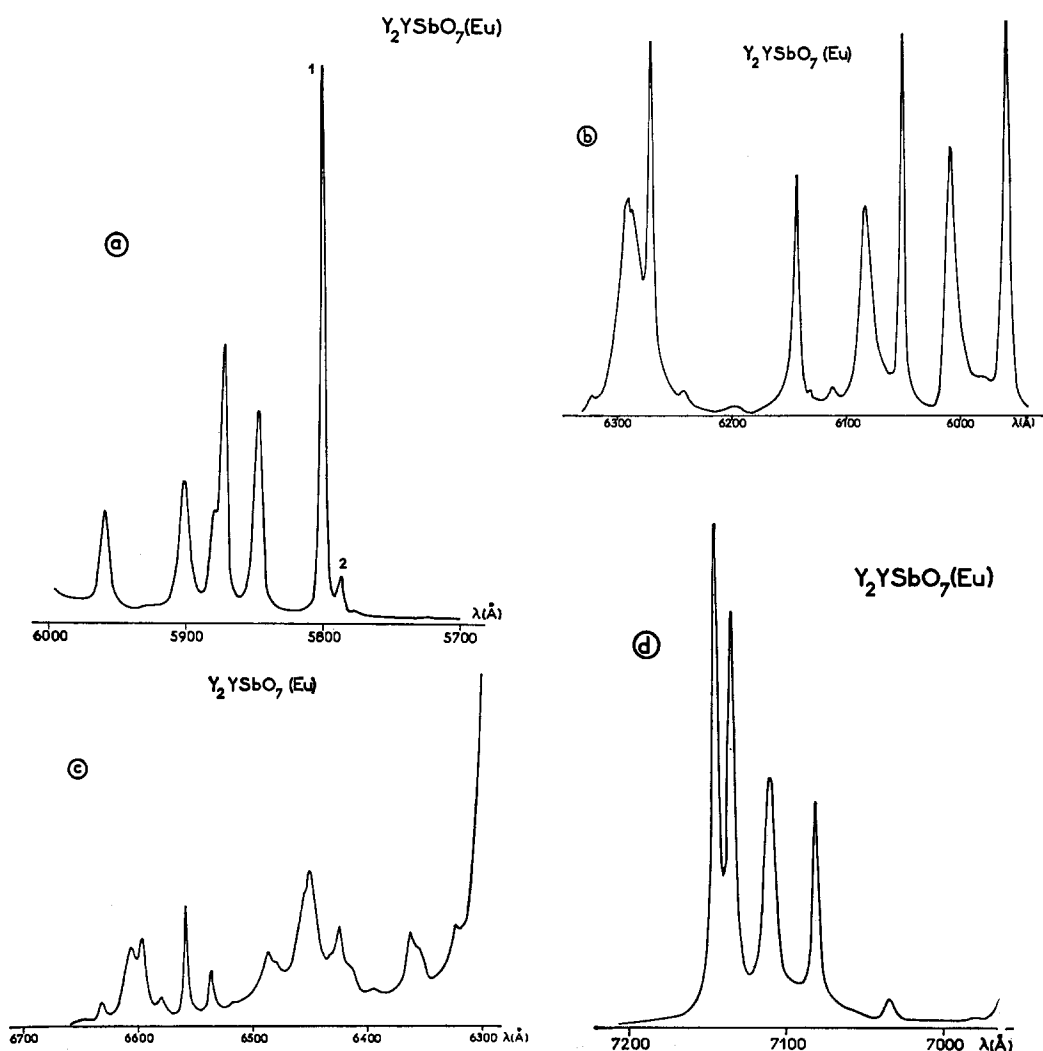


FIG. 1a, b, c and d. Spectre de fluorescence de $Y_2YSbO_7(Eu)$ à 77K dans les principaux domaines de fluorescence.

4. Mesure des Constantes de Declin du Bismuth

Les pulses d'une lampe-flash à deutérium, dont le spectre est analysé par un monochromateur Bausch et Lomb, excitent le produit, déposé sur un cryostat, au maximum de sa bande d'absorption. Le signal de fluorescence est détecté avec un photomultiplicateur DUVP de la Radiotechnique muni d'une résistance de charge de 500Ω, d'un filtre interférentiel MTO centré sur la bande d'émission et couplé sur un enregistreur XY.

Resultats Experimentaux et Discussion

1. Antimoniates de Terres Rares Actives par l'Europium

L'ion Eu^{3+} confère à ces produits une fluorescence caractéristique rouge orangé. A titre d'exemple, nous avons représenté sur les Figs. 1a, b, c, et d les spectres, à 77°K, de la fluorescence intense, de la matrice Y_2YSbO_7 dopé par 5 moles % d'europium.

On reconnaît, sur ces figures, les groupes de transitions suivantes

Fig. 1a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$

Fig. 1b ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$

Fig. 1c ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$

Fig. 1d ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$

Les spectres d'excitation, étudiés à 77 et 295°K, permettent de préciser l'attribution.

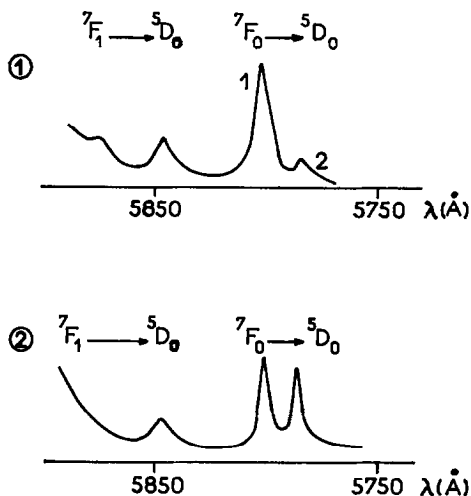


FIG. 2. Spectres d'excitation de $\text{Y}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ entre 5750 et 5900 Å. (1) $T = 295^\circ\text{K}$; (2) $T = 77^\circ\text{K}$.

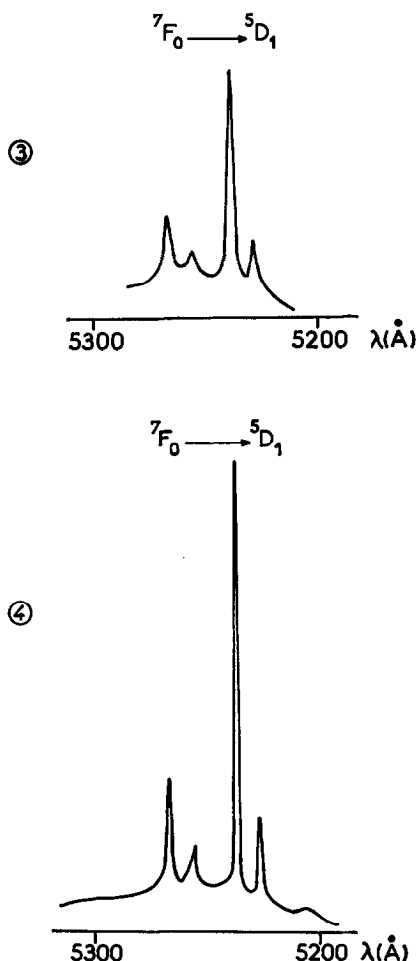


FIG. 3. Spectres d'excitation de $\text{Y}_2\text{YSbO}_7(\text{Eu})$ entre 5200 et 5300 Å. (3) $T = 295^\circ\text{K}$; (4) $T = 77^\circ\text{K}$.

On sait, en effet, qu'à la température ambiante, les niveaux ${}^7\text{F}_0$ et ${}^7\text{F}_1$ sont peuplés et, qu'à basse température, la population de ${}^7\text{F}_1$ diminue. Les raies provenant de ces niveaux sont donc aisément reconnaissables et on peut alors comparer leur énergies avec celles calculées à partir du spectre d'émission.

On met ainsi en évidence, sur la Fig. 2, les transitions ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ à 5847 Å (17098 cm^{-1}) et 5874 Å (17019.5 cm^{-1}). Quant aux raies pointées à 5801 Å (17233.6 cm^{-1}) et 5787 Å (17275.3 cm^{-1}), elles ne peuvent être qu'associées aux transitions ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$. On les retrouve d'ailleurs sur le spectre de fluorescence de la Fig. 1a: l'une, intense, notée 1,

l'autre, beaucoup plus faible, notée 2. Or, quelle que soit la symétrie du site, on ne peut observer qu'une seule raie. Il en résulte que ces deux raies traduisent la présence de deux sites occupés par l'ion Eu^{3+}

Aux alentours de 5250 Å, les raies sont attribuées à la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$. En symétrie monoclinique, elle ne peut comporter, au plus, que trois raies. La Fig. 3 montre nettement deux groupes de deux raies pointées à 5228 Å ($19\,122.5\text{ cm}^{-1}$), 5239 Å (19082.3 cm^{-1}), 5257 Å (19017 cm^{-1}), et 5268 Å ($18\,977.2\text{ cm}^{-1}$). Ces résultats sont donc compatibles avec l'existence de deux sites de symétrie déjà mentionnés lors de l'étude structurale.

Toutefois, il faut bien noter que la présence même des raies ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ rejette l'hypothèse de la symétrie ponctuelle D_{3d} des pyrochlores.

En raison de la présence des deux sites, le recouvrement des raies rend difficile leur attribution complète. Mais, d'ores et déjà, on peut affirmer d'une part, que les distorsions des sites A et B sont notables et, d'autre part, que les symétries peuvent être différentes. En effet, une distorsion au niveau de l'un des sites (A) a une influence sur l'autre site (B) et réciproquement. Ces résultats, en accord avec ceux déduits de la diffraction X, permettent d'éliminer l'hypothèse d'une structure pyrochlore avec un site ponctuel D_{3d} . On ne peut retenir, non plus, un site D_3 pour lequel la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ est interdite. Par conséquent, si la symétrie reste rhomboédrique, on

TABLEAU I

VALEURS, EN eV, DES MAXIMUMS DES BANDES D'EXCITATION ET D'ÉMISSION DES COMPOSÉS $\text{Y}_2\text{BSbO}_7(\text{Bi})$ (B = Ga, Lu, Y)

	Ga	Lu	Y
18° K			
Excitation	4.08	4.08	4.08
Emission	2.76	2.80	2.78
77° K			
Excitation	4.08	4.08	4.08
Emission	2.82	2.87	2.84
295° K			
Excitation	4.09	4.09	4.08
Emission	2.86	2.90	2.87

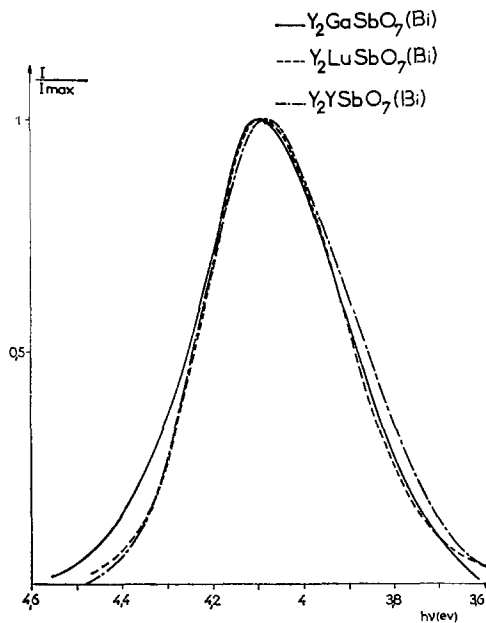


FIG. 4. Spectres d'excitation de $\text{Y}_2\text{BSbO}_7(\text{Bi})$ (B = Ga, Lu, Y) à la température ambiante.

ne peut envisager que des sites C_{3v} , C_3 , S_6 , ou D_{3d} fortement déformé une étude détaillée sur la nature des symétries ponctuelles paraîtra prochainement.

2. Antimoniates de Terres Rares Actives par le Bismuth

L'activation de ces matrices par l'ion Bi^{3+} introduit une bande d'excitation, assez large, maximale vers 4.08 eV (Tableau I). On voit sur la Fig. 4 que la grosseur de cation B (Ga, Lu, Y) n'influe pratiquement pas sur la position de cette bande.

Sous excitation dans cette bande, on obtient une fluorescence bleue assez faible pour $\text{Y}_2\text{GaSbO}_7(\text{Bi})$ et plus intense pour $\text{Y}_2\text{LuSbO}_7(\text{Bi})$ et $\text{Y}_2\text{YSbO}_7(\text{Bi})$. La Fig. 5 et le Tableau I montrent que les maximums de la bande d'émission dépendent de la nature du cation substitué par l'activateur, en accord avec l'effet substitutionnel que nous avons décrit dans un article précédent (10). On remarque sur la Fig. 6 que l'augmentation de la température, d'une part, déplace le maximum du côté des grandes énergies et, d'autre part, accroît notablement la largeur de bande à mi-hauteur.

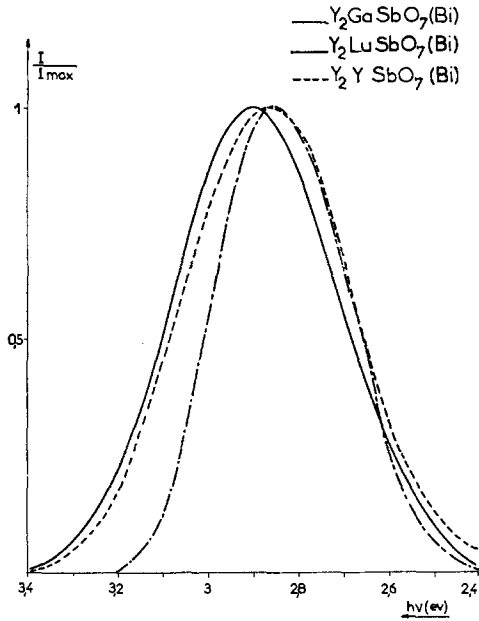


FIG. 5. Spectres d'émission de $Y_2BSbO_7(Bi)$ (B = Ga, Lu, Y) à la température ambiante.

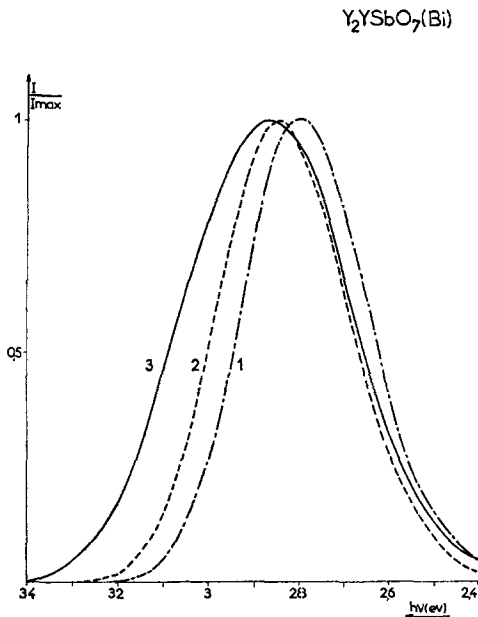


FIG. 6. Influence de la température sur l'émission de $Y_2YSbO_7(Bi)$ (1) $T = 18^\circ K$; (2) $T = 77^\circ K$; (3) $T = 295^\circ K$.

Le décalage de Stokes Δ entre les bandes d'excitation et d'émission est important. On peut s'en rendre compte, sur la Fig. 7, pour $Y_2LuSbO_7(Bi)$. L'absence du recouvrement des bandes, en raison de la valeur élevée de Δ (1.28 eV), exclut totalement un transfert d'énergie entre centres luminogènes.

L'essai de résolution des spectres d'émission indique, qu'en première approximation, leur profil est gaussien à toutes températures. On voit, par exemple, sur la Fig. 8, que les points expérimentaux s'écartent peu de la courbe théorique de Gauss, comme cela a déjà été observé dans d'autres produits activés par l'ion Bi^{3+} (7).

Les spectres d'excitation se laissent moins bien représenter par une seule distribution gaussienne. On remarque un écart notable entre les points expérimentaux et la courbe de Gauss de côté des basses énergies sans, toutefois, enregistrer une déformation nette du spectre comme dans $Y_2O_3(Bi)$ (2-7). Il se peut alors que la distribution spectrale comprenne deux bandes qui se recouvrent notablement, et dont on ne peut pas mesurer avec précision les maximums trop voisins. L'hypothèse d'un dédoublement serait à rapprocher de la présence, dans ces réseaux, de deux sites de

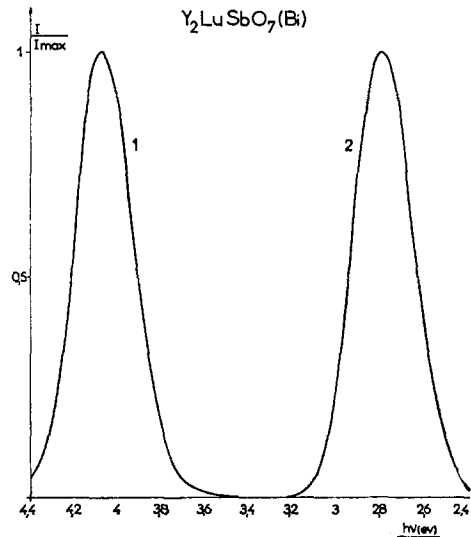


FIG. 7. Spectres d'excitation (1) et d'émission (2) de $Y_2LuSbO_7(Bi)$ à $T = 18^\circ K$.

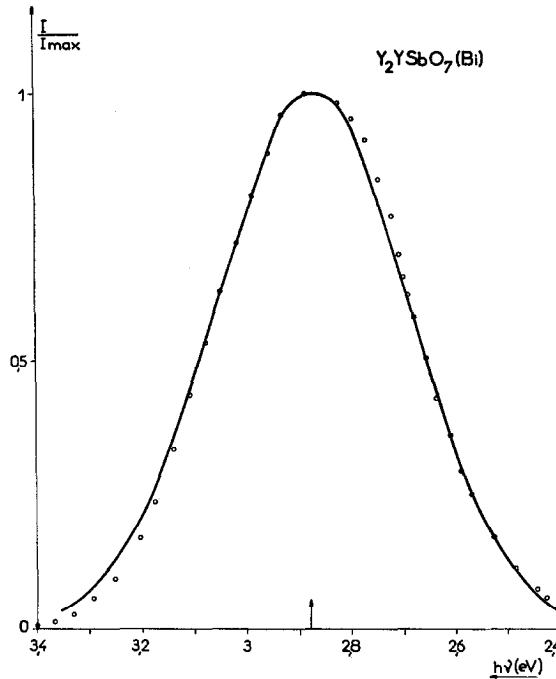


FIG. 8. Résolution du spectre d'émission de $Y_2YSbO_7(Bi)$ selon un profil gaussien. Le trait plein représente la courbe de Gauss. Les cercles blancs sont les points expérimentaux.

symétrie, chaque site donnant lieu à une émission bleue.

Les variations thermiques de l'intensité énergétique permettent de calculer l'énergie d'activation thermique W à partir de la loi de Mott et Seitz:

$$\eta = (1 + ce^{-\frac{W}{kT}})^{-1}$$

η : Rendement énergétique; c : constante; T : température; k : constante de Boltzmann.

On trouve, pour $Y_2LuSbO_7(Bi)$ $W = 0.32$ eV.

Par analogie avec nos travaux précédents sur la photoluminescence du bismuth (7), on est conduit à associer la bande d'excitation à la transition dipolaire électrique $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. L'émission de fluorescence est due à la transition inverse $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Les mesures des constantes de déclin à la température ambiante confirment cette hypothèse (Tableau II).

Les enregistrements des déclin de cette fluorescence bleue entre 77° et $300^\circ K$ peuvent être décomposés en deux exponentielles, de constantes τ_1 et τ_2 , comme le montre la Fig. 9.

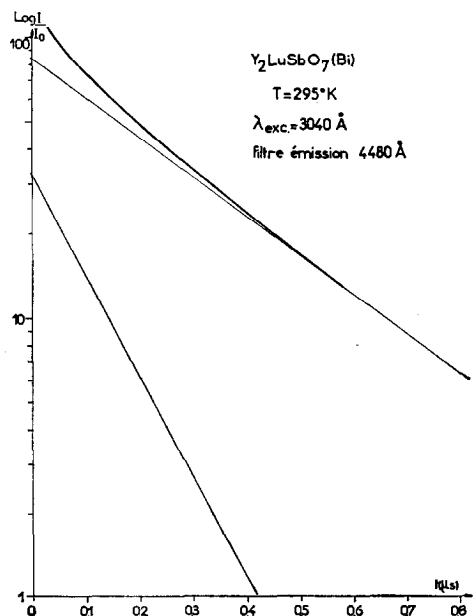


FIG. 9. Décomposition du déclin de fluorescence de $Y_2LuSbO_7(Bi)$ à la température ambiante sous excitation dans la bande $\lambda = 3040 \text{ \AA}$.

TABLEAU II
CONSTANTES DE DÉCLIN (μ s) DE $Y_2LuSbO_7(Bi)$

T (°K)	122	148	170	196	223	248	268	295
τ_1	7.2	3.03	1.45	0.86	0.65	0.43	0.34	0.31
τ_2	2.27	1.23	0.57	0.30	0.21	0.10	0.15	0.12

TABLEAU III
CONSTANTES DE DÉCLIN (μ s) DE $Y_2YSbO_7(Bi)$

T (°K)	130	147	172	199	225	248	278	293
τ_1	5.85	3.1	1.41	0.81	0.58	0.43	0.35	0.29
τ_2	2.57	1.28	0.45	0.24	0.14	0.11	0.15	0.12

Le Tableau II révèle, en outre, que τ_1 et τ_2 évoluent parallèlement en augmentant dans de larges proportions lorsque la température décroît. Comme, dans le même domaine, l'intensité énergétique I(T) décroît, il n'y a pas proportionnalité entre I(T) et $\tau(T)$. On retrouve donc la propriété caractéristique de l'ion Bi^{3+} concernant le piègeage des électrons par le niveau métastable 3P_0 (7).

Il est probable que les deux exponentielles observées à toutes températures traduisent la présence de l'ion activateur dans les deux sites du réseau de antimoniates.

Conclusion

Ces résultats soulignent l'importance des propriétés optique de l'ion Eu^{3+} , dont l'émission de fluorescence, souvent intense, est très sensible à la symétrie du site occupé. Les résultats montrent indiscutablement l'existence de deux sites pour l'ion Eu^{3+} (Y et B) dont la symétrie ne peut être D_{3d} comme c'est le cas dans les pyrochlores.

L'introduction de l'ion Bi^{3+} confère à ces réseaux une fluorescence bleue dont la bande d'excitation, maximum à 4.08 eV, est attribuée à la transition dipolaire électrique $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. Comme dans les autres produits dopés par le bismuth, le niveau métastable 3P_0 joue un rôle important dans la cinétique de fluorescence. La présence des deux sites permet d'expliquer la décomposition des déclin en deux exponen-

tielles, l'ion Bi^{3+} pouvant, lui aussi, se substituer aux cations Y et B.

Références

1. G. BOULON, F. GAUME-MAHN, J. JANIN, ET D. CURIE, *Rev. d'optique* **12**, 617-637 (1967).
2. G. BOULON, J. JANIN, ET F. GAUME-MAHN, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267**, 340-343 (1968).
3. F. GAUME-MAHN, C. LINARES, ET G. BOULON, "Les éléments des terres rares," tome I, pp. 525-539 (1970). Colloque International de CNRS sur les Éléments des Terres-rares, Paris, Grenoble (mai 1969).
4. G. BOULON, C. PEDRINI, F. GAUME-MAHN, ET J. LORIERI, *C. R. Acad. Sci. Paris* **269**, 133-136 (1969).
5. G. BOULON, F. GAUME-MAHN, ET D. CURIE, *C. R. Acad. Sci. Paris* **270**, 178-181 (1970) et **270**, 111-114 (1970).
6. G. BOULON AND F. GAUME-MAHN, *8th Rare-Earth Res. Conf.* **11**, 722-734 (1970) Reno, Nevada.
7. G. BOULON, *J. Phys.* **32**, 333-347 (1971).
8. B. JACQUIER, G. BOULON, G. SALLAVUARD, AND F. GAUME-MAHN, *J. Solid State Chem.* **4**, (3), 374-378 (1972).
9. G. BOULON, F. GAUME-MAHN, C. PEDRINI, B. JACQUIER, J. JANIN, AND D. CURIE, *Proc. Int. Conf. on Luminescence, Leningrad, August, 1972. Izvestiya Akad. Nauk SSSR-Seriya Fizicheskaya* **37** (3), 645-650 (1973).
10. G. BOULON, B. JACQUIER, AND F. GAUME-MAHN, *J. Solid State Chem.* **7** (4), (1973).
11. C. PEDRINI, G. BOULON, AND F. GAUME-MAHN, *Phys. Status Solidi* **15**, K15-K18 (1973).
12. D. K. NATH, *Inorg. Chem.* **9** (12), 2714-2718 (1970).