

СПЕКТРОСКОПИЯ Sm^{3+} В ОКСИСУЛЬФИДАХ ЛАНТАНИДОВ И ИТТРИЯ

Т. В. Бабкина, М. И. Гайдук, Л. Н. Зорина и Н. П. Сошин

Изучены (при температуре от 4.2 до 300° К) и интерпретированы спектры люминесценции Sm^{3+} в ряде оксисульфидов. С помощью модели «суперпозиции» оценены вклады ионов серы и кислорода в кристаллическое поле.

В ряде оксисульфидов наблюдается яркая люминесценция многих редкоземельных (РЗ) ионов, например Pr^{3+} [1], Nd^{3+} [2], Eu^{3+} [3], Tb^{3+} [4]. В [5] сообщается о том, что катодолюминесценция самария в некоторых оксисульфидов по эффективности сравнима с европием. Однако спектры люминесценции в данных кристаллофосфорах не изучены.

Нами исследованы спектры люминесценции Sm^{3+} в ряду оксисульфидов $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$, где $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{J}, \text{Lu}$. Результаты анализа спектров на основе теории кристаллического поля (КП) сравнивались с данными исследования других РЗ ионов. При этом был использован новый вариант теории КП — так называемая модель «суперпозиции» [6]. Такое рассмотрение позволило получить дополнительную информацию о характере изменения в ряду оксисульфидов вкладов отдельных лигандов в кристаллическое поле РЗ иона.

Изучение спектров Sm^{3+} в оксисульфидов представляет интерес не только в связи с расширением ряда ионов-люминогенов. Спектры ионов самария относятся к числу одних из наименее изученных спектров РЗ ионов в кристаллических матрицах. Особенно мало известно работ, в которых анализируется штарковская структура уровней возбужденных мультиплетов Sm^{3+} , в частности люминесцирующего уровня ${}^4G_{5/2}$. Анализ наблюдаемых спектров Sm^{3+} в данной работе проводился на основе расчетов свободного иона [7].

Оксисульфиды $\text{La}, \text{Gd}, \text{J}$ и Lu , активированные Sm^{3+} , были получены в результате взаимодействия окисей соответствующих РЗ элементов с сульфидирующим агентом — порошкообразной серой — в расплаве солей щелочных металлов.

Спектры поглощения (отражения) и люминесценции фотографировались с помощью ИСП-51 (с длиннофокусной камерой УФ-90) при температурах $4.2 \div 300^\circ \text{K}$ в области переходов ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}, {}^6H_{1/2}, {}^6H_{3/2}$. С помощью температурных измерений были идентифицированы спектры Sm^{3+} . Значения энергий уровней Sm^{3+} для изученного ряда оксисульфидов приведены в табл. 1. Отметим, что все три компонента возбужденного ${}^4G_{5/2}$ уровня Sm^{3+} проявляются как в спектрах люминесценции, так и поглощения.

Точечная симметрия центров люминесценции катионов, замещаемых в решетке оксисульфидов РЗ ионами-активаторами, — C_{3v} . Первую координационную сферу РЗ иона (с координационным числом 7) составляют три иона серы и три иона кислорода, расположенные в вершинах равносторонних треугольников по обе стороны от центрального иона. Четвертый ион кислорода находится на оси третьего порядка на расстоянии, большем, чем расстояние до указанных трех ионов кислорода [8].

Таблица 1
Энергии уровней Sm^{3+} в ряду оксисульфидов (см^{-1})

Уровни	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$
${}^6H_{5/2}$	0	0	0	0
	21	12	21	18
	110	98	107	102
${}^6H_{7/2}$	1004	1004	1020	1057
	1048	1042	1047	1071
	1155	1135	1145	1142
	1187	1172	1169	1161
${}^6H_{9/2}$	2201	2214	2223	2236
	2252	2252	2258	2278
	2278	2282	2286	2283
	2354	2356	2356	2348
	2382	2369	2379	2360
${}^4G_{5/2}$	17522	17544	17565	17627
	17734	17750	17753	17838
	17800	17819	17804	17858

Предварительная интерпретация спектров Sm^{3+} в ряду оксисульфидов проводилась на основе параметров КП, полученных ранее для Eu^{3+} [3]. При переходе от этих параметров к параметрам КП Sm^{3+} учитывалось изменение средних значений степеней радиусов $4f$ -электронов $\langle r_{4f}^n \rangle$ для свободных РЗ ионов [9]. Полученные таким образом параметры КП Sm^{3+} были взяты в качестве нулевого приближения в дальнейших расчетах по методу наименьших квадратов (МНК). В процессе подгонки для определения шести тригональных параметров использовались двенадцать штарковских уровней основного мультиплета. Сходимость этого процесса достаточно велика для всех исследованных веществ — 3 ÷ 5 итераций. Точность совпадения экспериментальных и теоретических значений энергий уровней ограничивалась значением 10 см^{-1} , что находится в пределах ошибок эксперимента. Полученные параметры КП представлены в табл. 2. На рисунке показаны экспериментально найденные и вычисленные энергии штарковских уровней Sm^{3+} для всего ряда оксисульфидов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что картина наблюдаемых в спектрах Sm^{3+} в $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ штарковских расщеплений уровней хорошо описывается в рамках точечной симметрии C_{3v} в согласии с упомянутыми выше данными рентгеноструктурного анализа. Как видно из табл. 1 и рисунка при замене катиона основы в ряду $\text{La}-\text{Gd}-\text{J}-\text{Lu}$ происходит длинноволновое смещение линий (нефелоксетический сдвиг) и монотонно увеличиваются штарковские расщепления уровней Sm^{3+} в спектрах люминесценции. Аналогичные явления наблюдаются в ряду оксисульфидов,

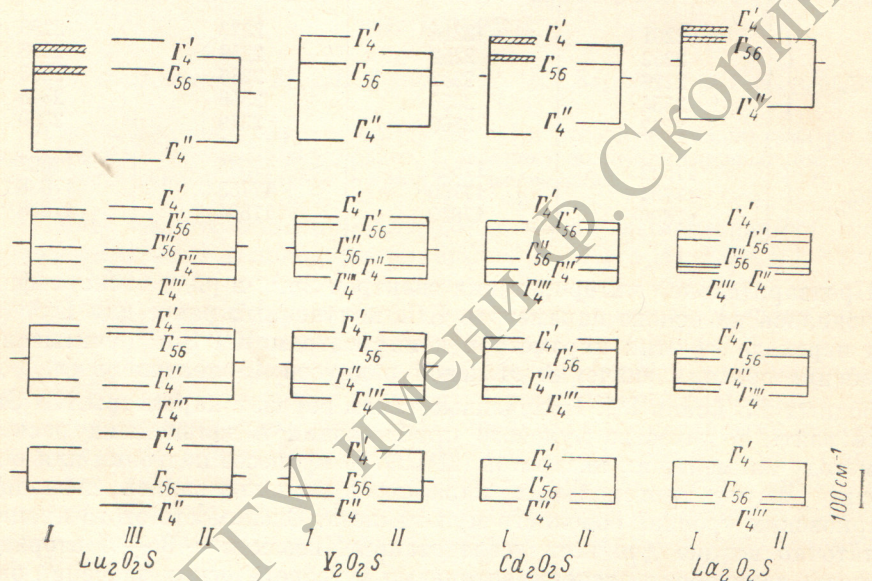
Таблица 2
Параметры КП Sm^{3+} в оксисульфидах (см^{-1})

$A_n^m \langle r^n \rangle$	$\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$		$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$		$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$		$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	
	I	II	I	II	I	II	I	II
$A_2 \langle r_2^0 \rangle$	55	86	50	66	46	65	39	36
$A_4 \langle r_4^0 \rangle$	74	43	83	47	84	46	110	91
$A_4 \langle r_4^2 \rangle$	4070	2459	3835	2441	3688	2508	3062	2153
$A_6 \langle r_6^0 \rangle$	50	42	46	37	43	37	32	25
$A_6 \langle r_6^2 \rangle$	-378	-98	-359	-132	-343	-148	-360	-246
$A_6 \langle r_6^4 \rangle$	579	546	535	526	488	481	405	352

Примечание. I — параметры КП Eu^{3+} [3], пересчитанные для Sm^{3+} с учетом изменения $\langle r^n \rangle$ свободного иона [9]; II — параметры КП Sm^{3+} , полученные по МНК.

активированных например, европием [3], и являются следствием сжатия решетки при переходе от La к Lu. Увеличение кристаллических полей Sm^{3+} при таком переходе иллюстрируется соответствующим ростом параметров КП, представленных в табл. 2. Отметим, что рассчитанная с помощью этих параметров штарковская структура ${}^4G_{5/2}$ -уровня достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. рисунок). Разумеется, это согласие лучше для уровней основного мультиплетта.

Более детальную информацию о природе кристаллических полей, действующих на центральный ион, можно получить с помощью «модели суперпозиции» [6]. В этой модели обычные параметры КП $A_n^m \langle r^n \rangle$ выражаются через однолигандные параметры \bar{A}_n , характеризующие вклад



Экспериментальные (I) и вычисленные (II) значения энергий штарковских подуровней Sm^{3+} в оксисульфидах и значения энергий, полученные с помощью параметров Eu^{3+} [3] для Sm^{3+} в $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}_4$ (III).

Компоненты $G_{3/2}$ -уровня Sm^{3+} в $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и остальных матрицах найдены из спектров отражения при 77° К и из спектров люминесценции при 300° К соответственно.

В кристаллические поля лигандов каждого сорта. В случае оксисульфидов такими параметрами являются $\bar{A}_n(\text{O})$ и $\bar{A}_n(\text{S})$, соответствующие вкладам ионов кислорода и серы

$$A_n^m \langle r^n \rangle = k_n^m \bar{A}_n(\text{O}) + \tau_n^m \bar{A}_n(\text{S}), \quad (1)$$

где k_n^m и τ_n^m — «координационные факторы» ионов O^{2-} и S^{2-} , для определения которых необходимы данные о структуре решетки.

Когда ионы лигандов одного сорта находятся на различных расстояниях R от центрального иона, зависимость однолигандных параметров от R можно представить в виде

$$\bar{A}_n(R) = \bar{A}_n(R_0) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{t_n}, \quad (2)$$

где $\bar{A}_n(R_0)$ — параметр для некоторого среднего расстояния.

В табл. 3 приведены рассчитанные нами по (1) параметры $\bar{A}_n(\text{O})$ и $\bar{A}_n(\text{S})$ и отношение этих параметров $r_n = \bar{A}_n(\text{S})/\bar{A}_n(\text{O})$ для $t_n=5$ и $t_n=10$. Для расчета использовались значения параметров $A_n^m \langle r^n \rangle$ в табл. 2. Из рассмотрения таблицы следует, что вклад ионов серы в кристалличе-

Таблица 3

Однолигандные параметры $\bar{A}_n(O)$ и $\bar{A}_n(S)$ и их отношение r_n для двух показателей степенного закона t_n

t_n	La ₂ O ₂ S-Sm ³⁺	Gd ₂ O ₂ S-Sm ³⁺	Y ₂ O ₂ S-Sm ³⁺	Lu ₂ O ₂ S-Sm ³⁺	Gd ₂ O ₂ S-Eu ³⁺ *	
5	r_4	0.300	0.658	0.640	0.660	0.570
	$\bar{A}_4(O)$	73.1	62.1	61.1	60.4	88.3
	$\bar{A}_4(S)$	21.99	40.9	39.1	39.8	
	r_6	0.271	0.672	0.735	0.812	0.273
	$\bar{A}_6(O)$	17.1	21.5	23.2	23.7	20.0
	$\bar{A}_6(S)$	4.7	14.5	17.1	19.3	
10	r_4	0.273	0.609	0.585	0.692	0.525
	$\bar{A}_4(O)$	74	63.3	62.5	62	90
	$\bar{A}_4(S)$	20.3	38.7	36.6	36.7	46.9
	r_6	0.279	0.695	0.781	0.848	0.282
	$\bar{A}_6(O)$	16.7	20.8	22.4	22.7	19.4
	$\bar{A}_6(S)$	4.7	14.5	17.1	16.3	5.4

* Параметры взяты из работы [10].

ское поле Sm³⁺ заметно меньше, чем вклад кислорода.¹ Это можно связать со значительно большей поляризуемостью по сравнению с кислородом. С увеличением поляризующей способности катионов решетки в ряду La—Lu наблюдается рост r_4 и r_6 . Это свидетельствует о том, что наряду с ростом эффективного поля РЗ иона при сжатии решетки имеет место увеличение относительного вклада в это поле, обусловленного ионами серы.

Интересно сравнить однолигандные параметры Eu³⁺—S²⁻, Sm³⁺—S²⁻, Eu³⁺—Cl⁻, Sm³⁺—Cl⁻, поскольку ионы Cl⁻ изоструктурны с ионами S²⁻, но обладают меньшей (в ~3 раза) поляризуемостью. Для Eu³⁺ и Sm³⁺ в LaCl₃ $\bar{A}_4(Cl)=38.6$ см⁻¹, $\bar{A}_6(Cl)=19.6$ см⁻¹ и $\bar{A}_4(Cl)=23$ см⁻¹, $\bar{A}_6(Cl)=17$ см⁻¹ соответственно [6]. Из сопоставления с данными табл. 3 для La₂O₂S следует, что вклад в КП ионов хлора превышает вклад ионов серы особенно для параметров шестого порядка.

Сравнение параметров КП Sm³⁺ и Eu³⁺ в табл. 2 и однолигандных параметров этих ионов в табл. 3 позволяет заключить о большем эффективном поле ионов Eu³⁺. На рисунке это можно видеть непосредственно из сравнения экспериментально наблюдаемых штарковских расщеплений уровней Sm³⁺ в Lu₂O₂S и расщеплений, пересчитанных с помощью параметров КП Eu³⁺ (с учетом изменения $\langle r^n \rangle$). Это можно попытаться объяснить некоторым смещением ионов Sm³⁺ к ионам серы по сравнению с положением, занимаемым несколько меньшими ионами Eu³⁺ в оксисульфидах. Эффективное поле, создаваемое преимущественно ионами кислорода, при этом уменьшается, а относительный вклад ионов серы увеличивается (табл. 3). Другое возможное объяснение связано с различиями в поляризующей способности ионов Eu³⁺ и Sm³⁺, которые обуславливают соответствующие различия в эффективном заряде ионов серы в направлении на центральный ион.

В заключение отметим, что результаты изучения спектров Sm³⁺ в оксисульфидах позволили судить о соотношении вкладов ионов различных лигандов (кислорода и серы) в кристаллическое поле центрального иона и связать эти различия с разной поляризуемостью атомов решетки. Расширение ряда РЗ активаторов, например, изучение спектров Tb³⁺ или Pr³⁺, возможно, помогли бы уточнить взаимосвязь между спектроскопи-

¹ Значение r_6 близко к значению r_4 и для большинства оксисульфидов, активированных Sm³⁺, составляет больше 0.5. Отмечаем, что в работе [10], где был применен метод «суперпозиции» для анализа спектров Eu³⁺ в оксисульфидах, значение r_6 для Eu³⁺ оказалось заниженным (≤ 0.339).

ческими данными, поляризующей способностью катионов и характером связи металл-лиганд.

Авторы выражают благодарность Л. С. Гайгеровой за полезные обсуждения работы.

Литература

- [1] L. Ozawa, P. M. Jaffe. *J. Electrochem. Soc.*, *117*, 1927, 1970.
- [2] R. V. Alves, R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim, E. A. C. Gattes. *J. Appl. Phys.*, *42*, 3043, 1971.
- [3] O. J. Sovers, T. Joshioka. *J. Chem. Phys.*, *31*, 5333, 1969.
- [4] S. Kuboniwa, T. Hoshina. *J. Phys. Soc. Japan*, *32*, 1059, 1972.
- [5] Einführung in die Lumineszenz. Herausgegeben von N. Riehl. München, Physik-Department, S. 129, 1970.
- [6] D. J. Newman. *Adv. Phys.*, *20*, 197, 1972.
- [7] Т. В. Бабкина, В. Ф. Золин, Э. Н. Муравьев. *Опт. и спектр.*, *32*, 1130, 1972.
- [8] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*. Interscience, 1960.
- [9] A. J. Freeman, R. E. Watson. *Phys. Rev.*, *127*, 2058, 1962.
- [10] D. F. Newman, G. E. Stedman. *J. Phys. Chem. Solids*, *32*, 535, 1971.

Поступило в Редакцию 15 мая 1973 г.