

BaCl_2 中 Eu^{2+} 的电子自旋共振研究*

侯碧辉 施朝淑

中国科学技术大学物理系,合肥,230026; 南京大学固体微结构物理实验室,南京,210008

韩世莹

南京大学固体微结构物理实验室,南京,210008

夏上达

中国科学技术大学物理系,合肥,230026; 南京大学固体微结构物理实验室,南京,210008

陆肖璞

中国科学技术大学物理系,合肥,230026

1990年9月3日收到

制备和用X射线分析 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}$ 微晶的结构,并测量它的电子自旋共振(ESR)谱. 结构分析和 ESR 谱都表明,替代 Ba^{2+} 的 Eu^{2+} 离子是处在轴对称的正交晶场中;并用轴对称的自旋哈密顿量和晶场哈密顿量对 ESR 实验数据进行拟合,求得在正交对称的 BaCl_2 中的 Eu^{2+} 的自旋哈密顿参数;还发现 Eu 替代 Ba^{2+} 的掺杂浓度的饱和值为 0.34 mol%.

PACC: 7630K; 7855

一、引 言

含有稀土元素 Eu 掺杂的卤化钡材料在某些方面具有良好的发光特性,而且这些特性已有一些重要的应用. 近年来对这类材料的研究引起了有关专业研究人员的重视. 特别是 $\text{BaFCl}:\text{Eu}$ 和 $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ 都是正在开发中的X射线探测材料,其中 $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ 在光激励发光基础上用于X射线图象存贮方面已取得成功^[1],被誉为物理学、生物学和医学领域二维X射线图象探测技术上的“革命性”进展^[2]. 本文研究的 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}$ 具有某些与 $\text{BaFCl}:\text{Eu}$ 和 $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ 相类似的特性,也是一种良好的紫色发光材料,它被X射线、电子束、紫外光等有效地激发. 其发射光谱(带谱)的峰值波长为 $(410 \pm 5) \text{ nm}$;其激发光谱是更宽的带谱,波长范围在 230—380 nm,峰值为 270 nm. 由于激发谱带较宽,便于激发,具有较好的应用前景. 有关 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}$ 的发光特性另文详述.

本文在制备和X射线结构分析的基础上,用 ESR 实验研究 BaCl_2 粉末微晶中的 Eu^{2+} ,得到具有正交晶系对称性的 Eu^{2+} 离子 ESR 谱. 用轴对称的自旋哈密顿量对谱线进行数据分析处理,求出自旋哈密顿参数. 还从样品的 ESR 信号强度和样品中 Eu 掺

* 国家自然科学基金资助的课题.

杂浓度的对比分析得出,在 Eu 的掺杂浓度不超过 0.34 mol% 的情况下,几乎全部掺杂的 Eu 都占据 Ba^{2+} 的晶位,而成为 Eu^{2+} 离子。

二、实 验

粉末样品是采用通常的固相反应法制备的。掺杂原料为 EuCl_3 溶液。样品中 Eu 的摩尔比浓度分别为 0.05%, 0.10%, 0.50%, 1.0%, 3.0% 和 5.0%。烧结温度均为 800°C。

用日本理学电机公司的 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪对样品的结构进行分析表明,样品都是正交点阵的微晶,晶胞参数为 $a = 9.425 \text{ \AA}$, $b = 7.872 \text{ \AA}$, $c = 4.732 \text{ \AA}$ 。

ESR 实验采用 ER-200D-SRC 型(联邦德国 Bruker 公司)的 ESR 谱仪。在室温条件下,测量一次微分的 ESR 谱。微波频率为 9.7535 GHz。样品量均为 100 mg。

三、结果与讨论

1. Eu^{2+} 的 ESR 谱

通常 BaCl_2 有两种典型的结构。一种是类似萤石(CaF_2)的立方点阵;另一种是正

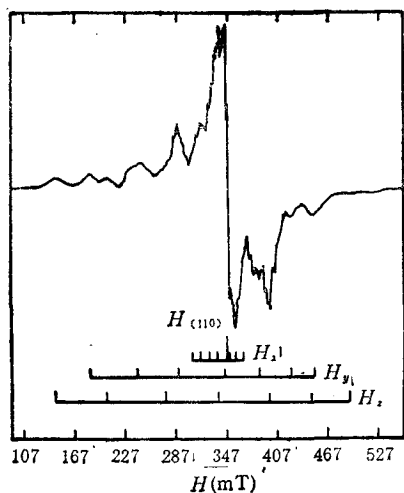


图1 BaCl_2 微晶中 Eu^{2+} 离子的 ESR 谱

通常 BaCl_2 有两种典型的结构。一种是类似萤石(CaF_2)的立方点阵;另一种是正交点阵。如上所述,本文的粉末样品经 X 射线衍射分析鉴定是正交点阵的微晶;基质 BaCl_2 中的 Ba^{2+} 和 Cl^- 的核外电子排布都是满壳层的,没有 ESR 信号。图 1 为 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}(0.05\text{mol}\%)$ 样品的 ESR 谱,它与 ZrSiO_4 多晶中 Gd^{3+} 在正交晶场中的 ESR 谱极为相似^[3],因为 Gd^{3+} 和 Eu^{2+} 的未满壳层都是 $4f^7$,在正交晶场中它的基态为 $^8S_{7/2}$,即 $S = J = 7/2$ 。即图 1 的 ESR 谱也证实 Eu^{2+} 具有正交晶系的格位对称性。对照 Gd^{3+} 的 ESR 谱线,对 Eu^{2+} 的 ESR 谱线进行了指认:共 22 条 ESR 峰,有一条是磁场 H 与晶体的 $[110]$ 方向平行情况的共振峰,其余 21 条分别为 H 与晶体的 $[100]$, $[010]$, $[001]$ (或 x, y, z) 方向平行时的各 7 条精细结构线,每条线表示 $\Delta M_s = \pm 1$ 的电子自旋共振跃迁吸收。这些 ESR 线的共振磁场值列在表 1 中。

我们知道,用 Rudowics 和 Bramley 的处理正交对称性系统的下述标准化自旋哈密顿量和晶场哈密顿量^[4]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\mu_B H \cdot S + \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + b_4^4 O_4^4) \\ & + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + \text{高阶项}). \end{aligned} \quad (1)$$

对实验数据进行拟合,可得到朗德因数 g 的值和零场分裂参数 b_n^m 。(1) 式中 μ_B 是玻尔

表1 BaCl₂:Eu²⁺ 的 ESR 峰的磁场值(微波频率 9.7535 GHz)

编 号	ΔM_s	H_x	H_y	H_z
		(mT)		
1	$-\frac{7}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$	364.5	452.3	146.8
2	$-\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$	354.3	424.0	208.0
3	$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	351.1	387.2	275.9
4	$-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	333.6	344.0	336.6
5	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	326.2	289.8	399.5
6	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	316.5	244.1	449.7
7	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	306.8	186.6	493.9

$H_{L101} = 348.3 \text{ mT}$

磁子, O_n^m 是 Stevens 算符. 从表 1 的数据以及由 (1) 式, 可得出表 2 的自旋哈密顿参数. 二阶项的零场分裂常数的常用符号 $D = b_2^0$, $E = b_2^2/3$. 根据表 2 的结果, 求得比值 $\lambda = E/D = 0.174$, 符合自旋哈密顿量的标准化要求^[4].

除上述 22 条 ESR 峰外, 从图 1 中还可辨认出许多小峰. 由于 Eu¹⁵¹ (自然丰度 47.82%) 和 Eu¹⁵³ (52.18%) 的核自旋都是 $I = 5/2$, 都可能出现超精细分裂. 图 1 中的超精细分裂比精细分裂小得多, 与频率无关的超精细分裂的平均间距约为 $\Delta H = \frac{a}{\beta g} = 3.5 \text{ mT}$, 超精细耦合常数 $a = 32.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 根据 Ryter 对 CaF₂ 中 Eu²⁺ 的分析^[5], 可以认为这些小峰是 Eu¹⁵¹ 的超精细分裂.

2. Eu²⁺ 的饱和掺杂浓度 c_s .

图 2 为 6 个 Eu 掺杂浓度 c 不同的样品的 ESR 谱. 随着 Eu 掺杂量增加, ESR 信号的强度增加. 实验中对信号较强的样品采用较小的增益, 使记录下的 6 个样品的 ESR 谱线大致相似. 样品中 Eu 的掺杂浓度 c 及 ESR 峰的相对高度 h (计及信号的增益) 列于表 3. 严格地讲, ESR 信号的强度^[6]

$$I \propto h(\Delta H_{pp})^2, \quad (2)$$

其中 ΔH_{pp} 为一次微分吸收线的峰-峰宽度. 虽然随着 Eu 掺杂浓度的增加, ESR 峰

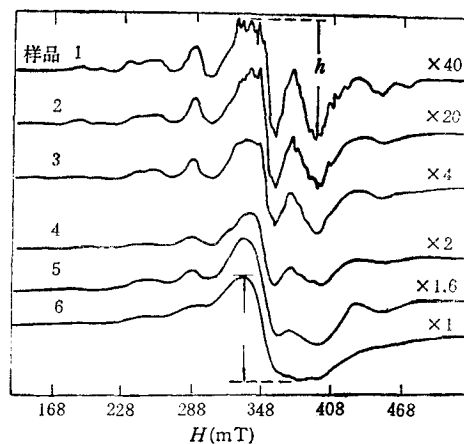


图2 Eu 掺杂浓度 c 不同的 BaCl₂ 样品的 ESR 谱(样品的 c 值见表 3)

表 2 BaCl₂ 中 Eu²⁺ 的自旋哈密顿参数

g_z	g_x	g_y	b_2^0	b_2^2	b_4^0	b_4^2	b_4^4	b_6^0
			$(\times 10^{-4} \text{cm}^{-1})$					
2.055	1.941	1.999	± 268.7	± 140.3	∓ 6.40	± 62.45	∓ 25.48	± 0.30

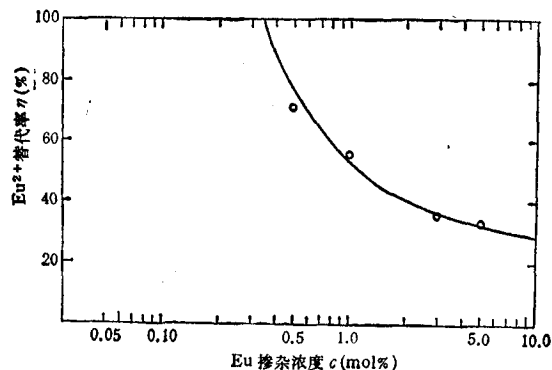
表 3 BaCl₂ 中 Eu²⁺ 的 ESR 实验数据及分析结果

样号序号	Eu 掺杂浓度 $c(\text{mol}\%)$	ESR 峰高 $h(\text{au})$	h/c	Eu ²⁺ 替代率(%)	
				实验值 η	拟合值 η^*
1	0.05	8.95	179	100	
2	0.10	17.92	179	100	
3	0.50	63.75	127.5	71.2	76.3
4	1.0	97.5	97.5	54.5	53.3
5	3.0	187.5	62.5	34.9	36.4
6	5.0	293.0	58.6	32.7	31.7

增宽,当 $c = 0.5\%$ 时,已分辨不出 g_x 的峰,但就最大的包络线而言,它的宽度随 Eu 增加的变化并不显著,所以可用如图 2 那样选定的 h 大致地反映 ESR 信号的强度。如果掺入 BaCl₂ 中的 Eu 全都替代 Ba²⁺, 那么每个样品的比值 h/c 应当是彼此相等的。从表 3 中看出,只是 c 较小时 ($c = 0.05\text{mol}\%$ 和 $c = 0.10\text{mol}\%$), h/c 值才相等。当 c 等于 $0.50\text{mol}\%$ 以及更大时, h/c 值降低,这表明 Eu 的掺杂浓度存在某一饱和值 c_s , 当

$c > c_s$ 时,只有一部份的 Eu 能替代 Ba²⁺, 成为能显示 ESR 信号的 Eu²⁺, 而另一部份没有替代 Ba²⁺ 的 Eu 仍是 Eu³⁺。因为 Eu³⁺(4f⁶) 的基态为 ⁷F₀, 即总角动量 $J = 0$, 无塞曼分裂, 故不显示 ESR 信号, 因而 h/c 值降低。根据实验结果 $h_1/c_1 = h_2/c_2 = 179$, 可引入下述掺杂 Eu 对 Ba²⁺ 的替代率:

$$\eta = \frac{h/c}{179} \times 100\% \quad (3)$$

图 3 BaCl₂ 中 Eu 掺杂浓度 c 与 Eu²⁺ 替代率 η 的关系

○ 为实验点; 曲线为 $\eta^* = 0.5 + \frac{53}{\log(10c)}$

用 (3) 式求出 6 个样品的替代率 η , 见表 3。

为了求出 Eu 替代 Ba²⁺ 的饱和掺杂浓度 c_s , 利用实验数据作 c - η 曲线, 如图 3, c 大于 $0.1\text{mol}\%$ 的 4 个点成一曲线。为拟合它, 令 $x = \log(10c)$, (为避免 $\log c_s = 0$ 的情况, 取 $10c$), 将 η 表示为 $1/x$ 的级数形式

$$\eta = A_0 + \frac{A_1}{x} + \frac{A_2}{x^2} + \frac{A_3}{x^3} + \dots \quad (4)$$

拟合计算的结果表明, 只有 A_0 和 A_1 的项是主要的, 故略去 A_2 及高阶项, 拟合得 $A_0 =$

0.5, $A_1 = 53$ 有

$$\eta^* = 0.5 + \frac{53}{\log(10c)}. \quad (5)$$

拟合出的 η^* 列于表 3, 可与实验求出的 η 相比较. 用 (5) 式求出当 $\eta^* = 100$ 时, $c_s = 0.34 \pm 0.05$, 即当 Eu 掺杂浓度不超过 0.34 mol% 的情况下, 几乎所有的 Eu 都能替代 Ba²⁺. 适度的掺杂浓度对获得理想的发光效果是一个重要因素.

综上所述, ESR 实验结果表明 BaCl₂:Eu 中的 Eu²⁺ 是处在轴对称的正交晶场中, 这与 X 射线衍射分析的 BaCl₂ 的结构相符, 说明显示 ESR 信号者是替代 Ba²⁺ 的 Eu²⁺ 离子. 本文拟合出有关哈密顿量中的参数值, 并对 Eu 掺杂浓度不同的样品的 ESR 谱强度变化进行了分析, 得出在烧结温度为 800℃ 的情况下, Eu 替代 Ba²⁺ 的掺杂浓度饱和值为 0.34 mol%.

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室徐云华和黄允兰同志对样品的部份 ESR 实验和 X 射线分析给予了帮助, 近代物理系杨炳忻同志对本文实验数据进行了有效的分析处理, 在此一并致谢.

- [1] Y. Amemiya and J. M. Yakara, *Nature*, **336**(1988), 89.
- [2] H. H. Rüter *et al.*, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) Jahresbericht, (1988), p. 141.
- [3] R. W. Reynolds *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972), 5607.
- [4] C. Rudowics and R. Bramley, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 5192.
- [5] C. Rytter, *Helv. Phys. Acta.*, **30**(1957), 353.
- [6] 袁祖文, 电子自旋共振波谱, 科学出版社, (1980), 第21页.

ELECTRON SPIN RESONANCE INVESTIGATION OF Eu^{2+} IN BaCl_2

HOU BI-HUI SHI CHAO-SHU

*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, Laboratory of Solid State
Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210008*

HAN SHI-YING

Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210008

XIA SHANG-DA

*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Laboratory of Solid State
Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210008*

LU XIAO-PU

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 3 September 1990)

ABSTRACT

The ESR spectra of $\text{BaCl}_2:\text{Eu}$ powder showed that Eu^{2+} ion substituting the ion Ba^{2+} is situated in a crystal field of the orthorhombic symmetry. By fitting the ESR experimental data to the axial symmetric spin Hamiltonian and the crystal field Hamiltonian, the spin Hamiltonian parameters were obtained. In addition, based on variation of ESR peak-height versus doping concentration of Eu, the doping value Cs for saturated substitution of Eu^{2+} was found to be 0.34 mol%.

PACC: 7630K;7855