

不同温度下 LaAlO₃:Eu 的光谱分析

范英芳 杨 频* 潘大丰**

(山西大学分子科学研究所 太原 030006)

摘要 本文基于双层点电荷配位场(DSCPCF)模型,计算分析了 77K, 300K 和 500K 温度下 Eu³⁺ 离子在 LaAlO₃ 中的配位场微扰能级及其光谱行为,结果与实验吻合较好. 由于随着温度的升高, Eu³⁺ 点的对称性发生变化(D₃→O_h),而使计算参数的取值有微小差别,计算得到的配位场参数也有规律性的变化,尤其是 500K 时 B₀² 值变号,使计算的 DSCPCF 能级次序稍不同于其它两个温度.

关键词 稀土配合物, 光谱分析, LaAlO₃:Eu

晶体学研究结果^[1]表明,铝酸镧 LaAlO₃ 具有菱面体钙钛矿晶格,空间群为 R3C. 将 Eu³⁺ 等稀土离子部分取代 LaAlO₃ 晶体中 La³⁺ 的位置,通过研究其荧光光谱中谱线的数目,进一步确定中心金属离子的环境对称性为 D₃ 点群. LaAlO₃ 晶体在较低温度下(即 700K)发生从菱形到立方体构型的转变,在 400~500K 温度范围内得到较尖锐的光谱线,可用于分析其结构变化. 但是,直到目前在该化合物的配位场理论分析中,采用的方法基本上还是唯象理论或简单的经典点电荷配位场(PCF)模型,计算得到的配位场参数 B_m^k 不是与实验值相差很大,就是不能反映化合物的真实配位结构和成键特性. 本文基于双层点电荷配位场(DSCPCF)模型^[2]和配合单元的实际结构参数,计算了不同温度下的配位场微扰能级,并对其 f-f 跃迁光谱进行了理论归属,结果与实验相当一致.

1 结构参数的选择

LaAlO₃ 晶体具有三角晶格结构,晶胞中包含六分子单位的多六边形,参数为: a = 0.5365nm 和 c = 1.311nm,按照 Rango 等^[3], La, Al 和 O 具有以下坐标:

$$\left. \begin{array}{l} \text{La} \quad 6a \quad 0 \ 0 \ 1/4, \ 0 \ 0 \ 3/4 \\ \text{Al} \quad 6b \quad 0 \ 0 \ 0, \ 0 \ 0 \ 1/2 \\ \text{O} \quad 18e \quad x \ 0 \ 1/4, \ 0 \ x \ 1/4, \ \bar{x} \ \bar{x} \ 1/4 \\ \quad \quad \quad \bar{x} \ 0 \ 3/4, \ 0 \ \bar{x} \ 3/4, \ x \ x \ 3/4 \end{array} \right\} + \text{等价位置}$$

$$+ (1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3)$$

完整地描述该结构只需要唯一的参数 x, 文献[3]给出 x = 0.475, 而当 x = 0.5 时为严格的立方钙钛矿(Pm3m)结构.

为了使计算简便,应合理地选择坐标系.若将中心稀土离子 Eu^{3+} 放在坐标原点的位置上, X, Y 轴与 a, b 同一平面,即垂直于 c 轴,且 X 轴沿着离 a 轴 $-\pi/6$ 角的方向; c_3 轴为 Z 轴; Y 轴是 c_2 轴,则得到配位多面体 $[\text{EuO}_{12}]$ 在 XY 平面上的投影如图 1 所示.十二个配位氧原子的球极坐标为:

- | | |
|---|---|
| $\text{O}(1)(R_A, \theta_A, \alpha + \pi/6),$ | $\text{O}(2)(R_A, \theta_A, \alpha + 5\pi/6),$ |
| $\text{O}(3)(R_A, \theta_A, \alpha + 9\pi/6),$ | $\text{O}(4)(R_A, \pi - \theta_A, -\alpha + \pi/6),$ |
| $\text{O}(5)(R_A, \pi - \theta_A, -\alpha + 5\pi/6),$ | $\text{O}(6)(R_A, \pi - \theta_A, -\alpha + 9\pi/6),$ |
| $\text{O}(7)(R_B, \pi/2, \pi/6),$ | $\text{O}(8)(R_B, \pi/2, 5\pi/6),$ |
| $\text{O}(9)(R_B, \pi/2, 9\pi/6),$ | $\text{O}(10)(R_C, \pi/2, -9\pi/6),$ |
| $\text{O}(11)(R_C, \pi/2, -5\pi/6),$ | $\text{O}(12)(R_C, \pi/2, -\pi/6).$ |

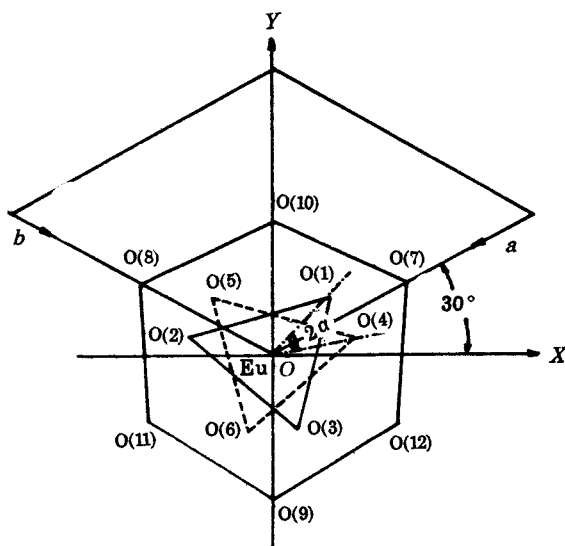


图 1 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ 中配合单元 $[\text{EuO}_{12}]$ 的原子排布

其中,键长 R 与晶胞参数 a 有如下关系:

$$R_A = 0.5a = 0.2682(\text{nm})$$

$$R_B = xa = 0.5365(\text{nm})$$

$$R_C = (1-x)a = 0.5365(1-x)(\text{nm})$$

x 是描述晶体结构的参数,倾角 θ_A 和上、下两层三角形的水平位错角 2α 随着温度不同结构的变化而不同,计算中取不同数值.它们与键角 $\angle\text{O}(1)-\text{Eu}-\text{O}(4) = 2\phi_A$ 之间存在以下关系式:

$$\sin\theta_A \cos\alpha = \cos\phi_A \tag{1}$$

2 光谱跃迁选律

在 LaAlO_3 中 Eu^{3+} 的点对称性在常温下为 D_3 ,随着温度的升高,到 700K 时逐渐地变为 O_h ,表 1 给出 $J=0,1,2,3,4$ 的能级分裂和在两个点群情况下由群论对实验可观测基本跃迁

所规定的选律,此表说明了能级简并度和由于结构变化所施加的一些新限制.另外,对表中限制还需附加跃迁性质的选律:(a)对于磁偶极(DM)跃迁, $\Delta J = 0, \pm 1$,但 $0 \rightarrow 0$ 的跃迁是禁阻的;(b)对于电偶极(DE)跃迁,若 J 或 $J' = 0$,则 $\Delta J = 2, 4, 6$. 在 O_h 场中,所有电偶极跃迁都是禁阻的.

表 1 $J = 0, 1, 2, 3, 4$ 的能级在 D_3 和 O_h 中的不可约表示和点群选律*

J_D	J_A	初态	D_3 终态	Num.	初态	O_h 终态	Num.
0	0	A_1	A_1	0			
0	1	A_1	A_2	1	A_{1g}	T_{1g}	1
			E	1			
0	2	A_1	A_1	0	A_{1g}	T_{2g}	0
			E	1			
			E	1		E_g	0
0	3	A_1	E	1	A_{1g}	T_{1g}	1
			A_2	1			
			A_2	1		A_{2g}	0
			E	1		T_{2g}	0
			A_1	0			
0	4	A_1	E	1	A_{1g}	E_g	0
			A_2	1		T_{1g}	1
			E	1			
			E	1		T_{2g}	0
			A_1	0			
1	1	A_2	A_2	0	T_{1g}	A_{1g}	0
		E	E	1		T_{1g}	1
				1			
1	2	A_2	A_1	1	T_{1g}	T_{2g}	1
		E	E	1			
			E	1		E_g	1
				1			
1	3	A_2	E	1	T_{1g}	T_{1g}	1
		E	A_2	0			
			A_2	0		A_{2g}	0
				1			
			E	1		T_{2g}	1
				1			
			A_1	1			
				1			

* J_D 和 J_A 是起始能级和终了能级的 J 值, Num. 为 DE 或 DM 的数目.

3 DSCPCF 微扰能级的计算

配位场微扰能级在三角对称场(D_3, D_{3d}, C_{3v})中的张量算符形式为:

$$\hat{H}_{cf} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_3^4 - C_{-3}^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_3^6 - C_{-3}^6) + B_6^6 (C_6^6 + C_{-6}^6) \quad (2)$$

按照 DSCPCF 模型^[2], 配位场参数 B_m^k 是配体有效核电荷 Z_j^* 与键电荷 q_j 的贡献之和:

$$B_m^k = \langle r^k \rangle \sum_{j=1}^P \left(\frac{q_j}{r_j^{k+1}} - \frac{Z_j^*}{R_j^{k+1}} \right) C_m^k(\Theta_j, \Phi_j) \quad (3)$$

求和遍及所有配体. C_m^k 是 k 秩球谐张量 ($= \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_m^k$), (R_j, Θ_j, Φ_j) 是第 j 个配位原子的坐标, (r_j, q_j) 为 DSCPCF 模型所定义的键电荷的位置与量值.

$$\begin{aligned} q_j &= Z_m^* Z_j^* / (\sqrt{Z_m^*} + \sqrt{Z_j^*})^2 \\ r_j &= R_j \sqrt{Z_m^*} / (\sqrt{Z_m^*} + \sqrt{Z_j^*}) \end{aligned} \quad (4)$$

将图 1 配合单元 [EuO₁₂] 中各配位原子的球极坐标代入, 可得 B_m^k 的具体形式:

$$\begin{aligned} B_0^2 &= \frac{3}{2} \langle r^2 \rangle \left[2 \left(\frac{q_A}{r_A^3} - \frac{Z_A^*}{R_A^3} \right) (3 \cos^2 \Theta_A - 1) - \left(\frac{q_B}{r_B^3} - \frac{Z_B^*}{R_B^3} \right) - \left(\frac{q_C}{r_C^3} - \frac{Z_C^*}{R_C^3} \right) \right] \\ B_0^4 &= \frac{3}{8} \langle r^4 \rangle \left[2 \left(\frac{q_A}{r_A^5} - \frac{Z_A^*}{R_A^5} \right) (35 \cos^4 \Theta_A - 30 \cos^2 \Theta_A + 3) + 3 \left(\frac{q_B}{r_B^5} - \frac{Z_B^*}{R_B^5} \right) + 3 \left(\frac{q_C}{r_C^5} - \frac{Z_C^*}{R_C^5} \right) \right] \\ B_3^4 &= \frac{3 \sqrt{35}}{2} \langle r^4 \rangle \left(\frac{q_A}{r_A^5} - \frac{Z_A^*}{R_A^5} \right) \sin^3 \Theta_A \cos \Theta_A \sin 3\alpha \\ B_0^6 &= \frac{3}{16} \langle r^6 \rangle \left[2 \left(\frac{q_A}{r_A^7} - \frac{Z_A^*}{R_A^7} \right) (231 \cos^6 \Theta_A - 315^4 \cos \Theta_A + 105 \cos^2 \Theta_A - 5) \right. \\ &\quad \left. - 5 \left(\frac{q_B}{r_B^7} - \frac{Z_B^*}{R_B^7} \right) - 5 \left(\frac{q_C}{r_C^7} - \frac{Z_C^*}{R_C^7} \right) \right] \\ B_3^6 &= \frac{3 \sqrt{105}}{8} \langle r^6 \rangle \left(\frac{q_A}{r_A^7} - \frac{Z_A^*}{R_A^7} \right) \sin^3 \Theta_A \cos \Theta_A (11 \cos^2 \Theta_A - 3) \sin 3\alpha \\ B_6^6 &= \frac{-3 \sqrt{231}}{32} \langle r^6 \rangle \left[2 \left(\frac{q_A}{r_A^7} - \frac{Z_A^*}{R_A^7} \right) \sin^6 \Theta_A \cos 6\alpha + \left(\frac{q_B}{r_B^7} - \frac{Z_B^*}{R_B^7} \right) + \left(\frac{q_C}{r_C^7} - \frac{Z_C^*}{R_C^7} \right) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

表 2 DSCPCF 计算参数和晶场参数 B_m^k 值

	T/K		
	77	300	500
x	0.46	0.465	0.475
R_A (nm)	0.2682	0.2682	0.2682
R_B (nm)	0.2468	0.2495	0.2548
R_C (nm)	0.2897	0.2870	0.2817
Z_A^* (电子单位)	4.330	4.350	4.353
Z_B^* (电子单位)	4.540	4.670	5.114
Z_C^* (电子单位)	2.035	2.110	2.571
Θ_A (度)	38.33	38.27	36.74
α (度)	10.22	9.103	5.159
B_0^2 (cm ⁻¹)	241.38	172.24	-96.33
B_0^4 (cm ⁻¹)	407.60	415.13	903.98
B_3^4 (cm ⁻¹)	841.57	760.91	407.47
B_0^6 (cm ⁻¹)	-1883.4	-1885.6	-2030.3
B_3^6 (cm ⁻¹)	625.19	567.51	326.74
B_6^6 (cm ⁻¹)	-1391.58	-1383.25	-1495.83

三角对称稀土配合物的配位场计算方法参见文献[4]. 对于 $4f^6$ 组态的 Eu^{3+} 离子, 取 $\langle r^2 \rangle = 0.831\alpha_0^2$, $\langle r^4 \rangle = 1.706\alpha_0^4$, $\langle r^6 \rangle = 7.551\alpha_0^6$, $Z_M^* = 21.35e$. 通过实测晶场劈裂与相应理论计算值的均方根偏差 $\sigma = \sqrt{\sum (E_c - E_e)^2 / N}$ 构成优化过程的目标函数, 利用自编的三角场 f^N 组态的计算程序对目标函数极小化, 输出优化的计算参数 (Z_j^* 等) 和相应的配位场微扰能级 (表 2 和图 2), 中间的数据分别为 77K, 300K 和 500K 温度下在 LaAlO_3 中 Eu^{3+} 的自由离子能级 (cm^{-1}), 采用实测值^[1]. 配位场微扰能级的标记采用点群 $R(3)$, O 和 D_3 相应的不可约表示符号 $(SL)J\tau\Gamma P\rho$.

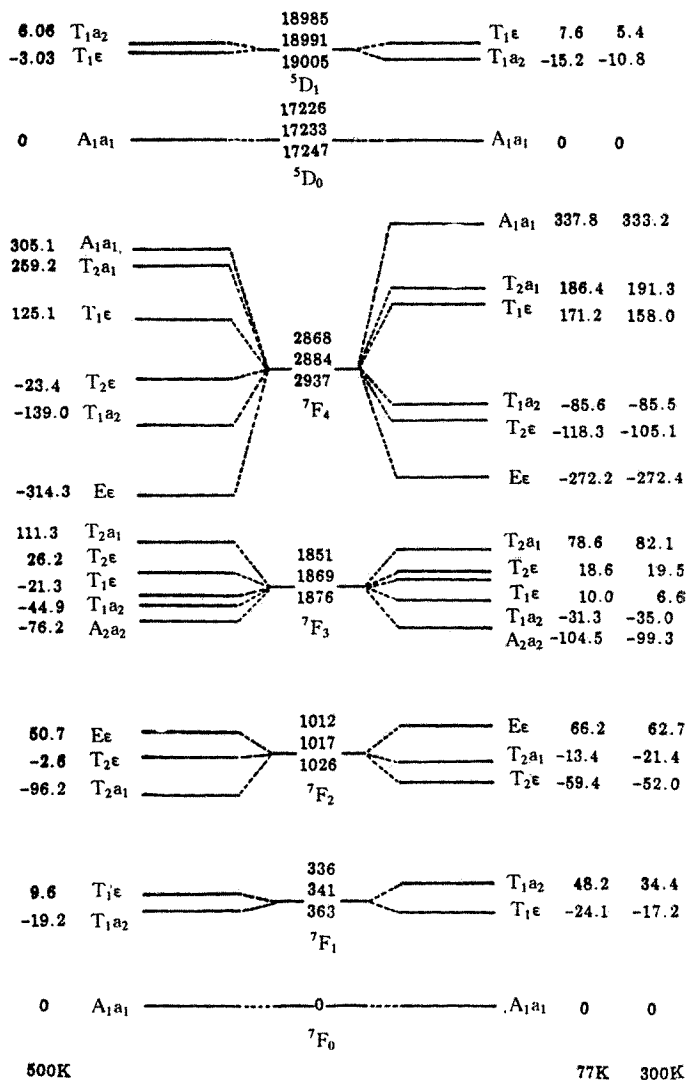


图 2 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ 中 Eu^{3+} 离子的配位场能级分裂图

由表 2 和图 2 的数据可以看出, 由于随着温度的升高结构发生变化, 而使计算参数有微小的差别, x 值越来越接近于 0.5, 即三类配位原子的平均键长越趋于一致, 相应的有效核电荷增大, 得到的配位场参数有规律性变化, 尤其是 500K 时 B_0^2 变为负值, 使计算的 DSCPCF 能级

次序稍不同于其它两个温度(图 2 所示).

4 不同温度下 LaAlO₃:Eu 荧光光谱的理论归属

根据 D₃ 点群的光谱跃迁选律(见表 1)及自由离子跃迁选律,由图 2 中的 DSCPCF 微扰能级可以给出 LaAlO₃:Eu 在各温度下荧光光谱(图 3)的理论归属(见表 3).由此发现,计算峰值与实验值符合得较好,并且满足跃迁选律.说明 DSCPCF 模型在对三角对称稀土配合物的光谱解析方面的应用是成功的.

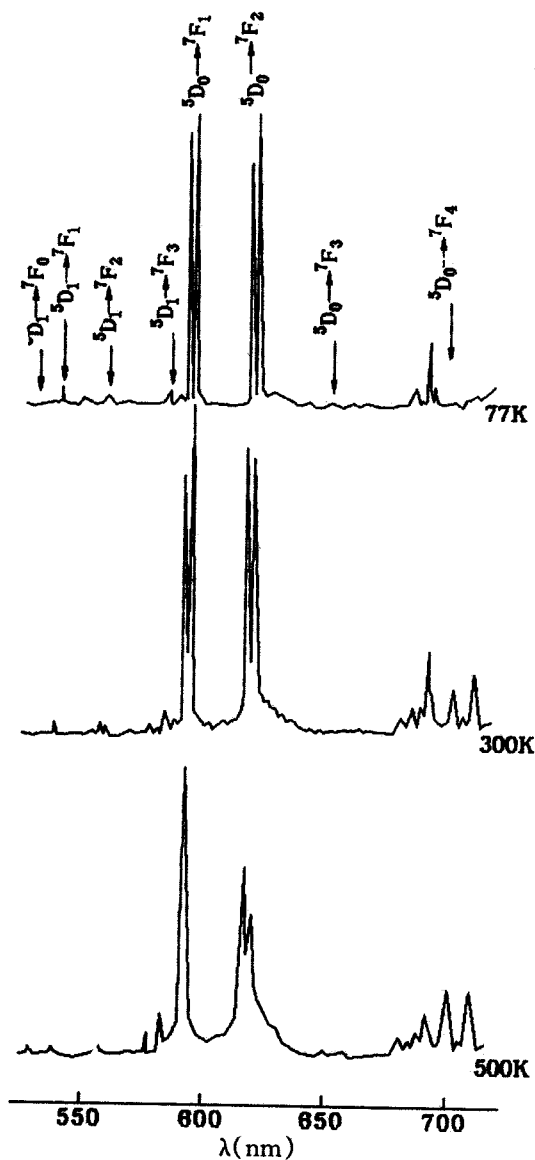


图 3 LaAlO₃:1% Eu 在不同温度(77K,300K,500K)下的荧光光谱

表3 不同温度下 LaAlO₃:Eu 荧光光谱的理论归属

光谱跃迁	77K		300K		光谱跃迁	500K	
	λ_{cal} (nm)	λ_{exp} (nm)	λ_{cal} (nm)	λ_{exp} (nm)		λ_{cal} (nm)	λ_{exp} (nm)
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$							
$T_1\epsilon \rightarrow T_1\epsilon$	535.3	} 537.2	535.5	} 536.9	$T_1\epsilon \rightarrow T_1\alpha_2$	536.0	} 536.6
$T_1\alpha_2 \rightarrow T_1\epsilon$	536.0		536.0		$T_1\alpha_2 \rightarrow T_1\epsilon$	536.5	
$T_1\epsilon \rightarrow T_1\alpha_2$	537.4		537.0		$T_1\epsilon \rightarrow T_1\epsilon$	536.8	
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$							
$T_1\epsilon \rightarrow T_2\epsilon$	554.3	554.6	554.6	} 555.1	$T_1\alpha_2 \rightarrow T_2\epsilon$	553.1	} 555.6
$T_1\alpha_2 \rightarrow T_2\epsilon$	555.0	555.0	555.1		$T_1\epsilon \rightarrow T_2\alpha_1$	553.3	
$T_1\epsilon \rightarrow T_2\alpha_1$	555.7	556.0	555.5	555.8	$T_1\alpha_2 \rightarrow T_2\epsilon$	555.9	
$T_1\alpha_2 \rightarrow T_2\alpha_1$	556.4	556.4	556.0	} 557.9	$T_1\epsilon \rightarrow T_2\epsilon$	556.2	} 557.8
$T_1\epsilon \rightarrow E\epsilon$	558.2	558.0	558.1		$T_1\alpha_2 \rightarrow E\epsilon$	557.6	
$T_1\alpha_2 \rightarrow E\epsilon$	558.9	558.4	558.6		$T_1\epsilon \rightarrow E\epsilon$	557.9	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$							
$A_1\alpha_1 \rightarrow A_1\alpha_1$	580.5	580.5	580.3	580.3	$A_1\alpha_1 \rightarrow A_1\alpha_1$	579.8	579.8
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$							
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\epsilon$	591.2	591.2	591.4	591.45	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\alpha_2$	591.6	591.7
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\alpha_2$	593.7	593.5	593.2	593.2	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\epsilon$	592.6	592.5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$							
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\epsilon$	616.3	616.5	615.9	616.4	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\epsilon$	616.4	616.1
$A_1\alpha_1 \rightarrow E\epsilon$	619.3	619.1	619.1	618.9	$A_1\alpha_1 \rightarrow E\epsilon$	618.4	618.7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$							
$A_1\alpha_1 \rightarrow A_2\alpha_2$	646.0		646.7		$A_1\alpha_1 \rightarrow A_2\alpha_2$	647.4	
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\alpha_2$	649.0	649.0	649.4	649.6	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\alpha_2$	648.6	649.6
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\epsilon$	650.8	649.65	651.2		$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\epsilon$	649.6	
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\epsilon$	651.2		651.7		$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\epsilon$	651.6	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$							
$A_1\alpha_1 \rightarrow E\epsilon$	683.5	683.6	684.0	683.9	$A_1\alpha_1 \rightarrow E\epsilon$	683.8	684.3
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\epsilon$	690.8	690.5	691.9	691.0	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\alpha_2$	692.1	691.7
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\alpha_2$	692.3	692.3	692.8	692.3	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\epsilon$	697.7	—
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\epsilon$	704.9	705.6	704.7	705.6	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_1\epsilon$	705.0	—
$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\alpha_1$	705.7	706.7	706.5	706.7	$A_1\alpha_1 \rightarrow T_2\alpha_1$	711.7	(禁)

参考文献

- 1 M. Faucher, P. Caro, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63 (1), 446.
- 2 杨 频, 黎乐民, *科学通报*, **1981**, 26 (24), 865.
- 3 C. de Rango, G. Tsoucaris, C. Zelwer, *Acta Crystallogr.*, **1966**, 20, 590.
- 4 Fan Yingfang, Pan Dafeng, Yang Pin, *Chinese Science Bulletin*, **1995**, 40 (12), 1002.

Spectral Analysis of Eu^{3+} Ion in $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ at Varied Temperature

FAN Ying - Fang YANG Pin* PAN Da - Feng

(*Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan, 030006*)

Abstract Based on the double - sphere coordination point - charge field (DSCPCF) model, the coordination field perturbation levels were calculated and the f - f transition spectra of Eu^{3+} ion in $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ were analyzed at 77, 300 and 500K. The results are in reasonably good agreement with experimental observation. With the increase of temperature, the small variations of the calculating parameters are noted owing to a shift in symmetry at the europium site ($D_3 \rightarrow O_h$), i. e., the parameter x which described completely the crystal structure approximates 0.5, the average bonding distances of the three types of coordinated atoms tend to be the same. The coordination field parameters obtained were varied regularly. Especially, the sign of B_0^2 at 500K was changed to negative so that the calculated DSCPCF levels differed from that at the other two temperatures.