

研究简报

二碘化铕的相变结构及荧光性质

王世华* 王林同** 任光明***

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

本文用 DTA、X-ray 粉末衍射和荧光光度计等方法研究了 EuI_2 的相变和结构及荧光性质。用退火和淬火的方法得到了 EuI_2 的三种不同结构, 并在荧光光谱上有不同的反映。首次发现 EuI_2 的低温变体, EuI_2 -III, 正交晶系, 空间群为 $Pnma$, $a = 1.2287\text{nm}$, $b = 0.4887\text{nm}$, $c = 0.8384\text{nm}$, $Z = 4$ 。

关键词: EuI_2 相变 结构 荧光光谱

引言

自六十年代开始, Bärnighausen 等^[1~3]对 EuI_2 的结构进行了研究, 发现了 EuI_2 的二种变体单斜 $P2_1/c$ 和正交 $Pbca$, 但没有进一步研究其结构的转变。本文利用 DTA 及淬火和退火的方法研究了 EuI_2 的相转变过程, 利用 X-ray 粉末法确定了 EuI_2 的结构, 并从荧光光谱上得到了印证。

实验

一、 EuI_2 的制备: EuI_2 固体采用 $\text{Eu}(99.99\%.\text{USA})$ 和 HgI_2 反应制得^[4]。合成的 EuI_2 相分析为正交结构, 放置后发现向单斜结构转变。

二、 EuI_2 相变研究: 首先将 EuI_2 样品在高真空下封入石英管, 用 LCT-1 型精密差热分析仪进行了差热分析, 分别在相变温度以上保温淬火和低温下退火, 然后进行结构分析。

三、结构分析: 采用 X-ray 分析仪, FR552 Guinier 相机, SiO_2 内标, 西德比长仪测衍射角(4θ), 用 SOS I, SOS II, Lazy-pulv-EDIX 程序校正, 指标化及进行强度计算。

四、荧光光谱的测定: 将样品在高真空下封入石英管。用 Hitachi-M850 荧光光度计测定了室温下的发射光谱。

结果和讨论

一、 EuI_2 的相变与结构

从 EuI_2 的 DTA 曲线上发现有两个可逆吸热峰, 峰温各为 377°C 和 530°C 。 530°C 的峰确证

本文于1994年1月25日收到。

国家自然科学基金及中科院希土化学与物理开放实验室资助课题; 国家基础研究 8.5 攀登基金资助。

- * 通讯联系人。
- ** 现在山东昌潍师专工作。
- *** 现在山西忻州师专工作。

为熔点峰, 377℃的峰被认为是相变峰。在高于相变点保温后淬火和低温下退火可得到 EuI_2 的三种结构, 见表 1。高于 460℃ 淬火得到 EuI_2 -I, 单斜结构, 空间群 $P2_1/c$; 400℃-450℃ 淬火得到 EuI_2 -II, 正交晶系, 空间群 $Pbca$; 低于 377℃ 长时间退火得到 EuI_2 -III, 正交结构, 空间群为 $Pnma$ 。

表 1 EuI_2 的三种晶体结构Table 1 Three Different Modifications of EuI_2

modification	EuI_2 -I	EuI_2 -II	EuI_2 -III
temperature(℃)	460-500	400-450	260-280
crystal type	EuI_2 -type	SrI_2 -type	SrI_2 -IV
<i>a</i> (nm)	0.7607(2)	1.5138(4)	1.2287(5)
<i>b</i> (nm)	0.8246(2)	0.8231(2)	0.4887(1)
<i>c</i> (nm)	0.7897(3)	0.7861(3)	0.8384(2)
$\beta(^{\circ})$	97.89(4)		
s. g.	$P2_1/c$	$Pbca$	$Pnma$
$D_x(\text{g}/\text{cm}^3)$	5.493	5.503	5.353
Z	4	8	4
Eu^{2+} C. N.	7		7
$MVx(\text{cm}^3/\text{mol})$	73.9	73.7	75.8

表 2 EuI_2 -III 的 X 射线数据(部分)Table 2 X-ray Diffraction Data of EuI_2 -III (section)

<i>h k l</i>	4θ	D_o	D_c	I_o	I_c
1 0 1	25.468	6.946	6.925	10	11.9
2 0 0	28.820	6.137	6.143	3	2.9
2 0 1	35.723	4.962	4.955	20	16.8
0 1 1	42.016	4.225	4.222	20	17.7
1 1 1	44.459	3.996	3.993	25	23.2
2 1 0	46.447	3.827	3.825	25	25.2
1 1 2	57.966	3.078	3.080	10	100
3 0 2	60.952	2.931	2.929	30	32.2
4 0 1	61.937	2.885	2.884	10	8.6
4 1 0	68.910	2.601	2.601	20	17.8
2 0 3	70.532	2.542	2.544	5	3.2
3 1 2	71.419	2.512	2.513	65	65.8
0 2 0	73.458	2.445	2.444	35	30.9
0 1 3	74.148	2.423	2.426	5	2.4

* Subscript "o" and "c" indicate "observed" and "calculated", respectively.

EuI_2 -I 和 EuI_2 -II 的结构与文献[3,4]报道的一致, EuI_2 -III 的结构未见文献报道。参考 SrI_2 的亚稳态 SrI_2 -IV^[5] 的晶胞参数对其进行了指标化, 为正交晶系, 空间群为 $Pnma$, 用 SrI_2 -IV 的原子分数坐标计算的衍射强度与实际观察值相符, 说明 EuI_2 -III 与 SrI_2 -IV 同晶, 其衍射结果和计算强度见表 2。

实验中观察到 EuI_2 -I 虽然为高温相, 但一旦形成后可以稳定存在。文献[3,5]认为 Eu^{2+} 的

热力学稳定结构为单斜结构, 这个结论在我们的研究中也得到证实。

二、固体 EuI_2 的荧光光谱

淬火和退火处理后 EuI_2 固体的发射光谱见图, 与之对应的结构分析结果见表 3。从发射光谱可以看出, 均为宽带吸收, 并且发射峰均在 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁范围内(430–520nm), 这说明发射光谱的类型为 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁。发射光谱有以下特点: 1、退火和淬火处理后的 EuI_2 各有二个发射峰, 一个为尖峰; 一个为包峰。2、退火比淬火的发射峰红移, 高能主峰红移~4nm, 低能包峰红移~26nm。据文献[6–10]的研究结果, 晶体的结构不同会影响 $\text{Eu}^{2+}d-f$ 发射光谱的峰位和形状。从表 3 的结构分析可以看出, 高温下淬火得到 EuI_2 的结构主要为 EuI_2-I , 单斜结构, 而低温下退火得到的是 EuI_2 的正交($Pnma$)结构(即 EuI_2-III), 这种结构的变化在发射谱上有所反映。比较结构分析的结果和发射峰的强度可以看出, 退火后出现的 441nm 的发射主峰是由含量多的 EuI_2-III 引起的; 淬火后出现的 437nm 的发射主峰是由含量多的 EuI_2-I 引起的。

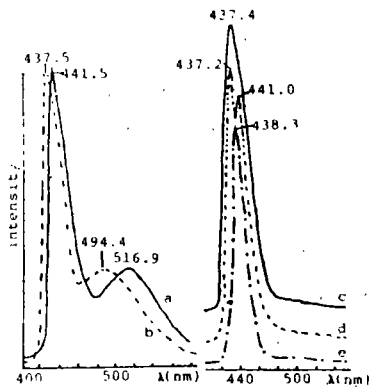


图 1. EuI_2 的发射光谱
Fig.1 Emission spectra of $\text{EuI}_2(\lambda_{\text{ex}} = 378.8\text{nm})$
a. annealed sample at 270°C;
b. quenched sample at 470°C;
c. quenched sample at 480°C;
d. c sample after placing 19 days;
e. c sample after placing 36 days

表 3 EuI_2 的发射光谱数据及结构

Table 3 Emission Spectra Data and Structure of EuI_2

temperature(℃)	placing time (day)	peak(nm)	half width (nm)	intensity	structure
260–270		441.5	24	48.32	$\text{EuI}_2-\text{III} +$
annealing	0	516.9	80	14.04	EuI_2-II (little)
270–290		441.8	25	37.19	$\text{EuI}_2-\text{III} +$
annealing	0	520.2	84	9.821	EuI_2-II (little)
460–470		437.5	26	25.06	$\text{EuI}_2-\text{I} +$
quenching	0	494.4	94	7.732	EuI_2-II (little)
480–490		437.4	23	35.67	$\text{EuI}_2-\text{I} +$
quenching	0				EuI_2-II (little)
480–490	19	437.2	23	37.28	
quenching		441.0		32.55	
480–490	36	438.3	23	23.97	EuI_2-I
quenching					

位于 494–520nm 的强度较弱的包峰可能与 $\text{EuI}_2\text{-II}$ 有关, 因为从实验中观察到出现包峰的样品经放置后包峰逐渐变小或消失, 而对应的 $\text{EuI}_2\text{-II}$ 结构不稳定, 放置后会向单斜结构转变。

结 论

1、首次发现 EuI_2 有三个变体, 并基本分开。以单斜结构最稳定, 相转变温度为 377℃。低温下确证 EuI_2 存在一新相: 正交晶系 $Pnma$ 空间群, $a = 1.2287(5)\text{nm}$, $b = 0.4887(1)\text{nm}$, $c = 0.8384(2)\text{nm}$, $Z = 4$ 。

2、荧光光谱证明三相皆为二价铕离子的荧光, 发射谱为 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁, 由于结构不同, 峰位稍有移动。

参 考 文 献

- [1] Bärnighausen H., *J. Prakt. Chem.*, **14**, 313(1961).
- [2] Bärnighausen H., Rietschel U.E.Th., *Z. Anorg. Allgen. Chem.*, **354**, 23(1967).
- [3] Bärnighausen H., Schultz N., *Acta Cryst.*, **B25**, 1104(1969).
- [4] 曹保鹏、赵新华、王世华, 山东师范大学学报(自然科学版), **7**(4), 67–71(1992).
- [5] Guo L., Eick H.A., *Journal of the Less-Common Metals*, **156**, 237(1989).
- [6] Blasse G., *Phys. Status Solidi*, **55** (b), K131(1973); Blasse G., in *Luminescence of Inorganic Solids* (Edited by B. Dibandjo), Plenum Press, N.Y., P.457(1978).
- [7] 王彦吉、赵 玮、苏勉曾等, 发光学报, **11**(2), 123(1990).
- [8] 刘应尧、石春山、李有漠, 发光学报, **11**(1), 22(1990).
- [9] 石春山、叶泽人、胡宁海等, 科学通报, **6**, 433(1988).
- [10] Zhao Xinhua, Wang Shihua, Cao Baopeng, *Journal of alloys and Compounds*, **180**, 235(1992).

PHASE TRANSITION STRUCTURE AND FLUORESCENCE SPECTRA OF EuI_2

Wang Shihua Wang Lintong Ren Guangming

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

The phase transition structure and fluorescence spectra of EuI_2 are studied by DTA, X-ray powder diffraction and fluorescence. Three different modifications of EuI_2 are obtained by means of annealing and quenching and have been identified by X-ray powder diffraction and fluorescence spectra. A new orthorhombic structure ($\text{EuI}_2\text{-III}$) exists at lower temperature with: $a = 1.2287\text{nm}$, $b = 0.4887\text{nm}$, $c = 0.8384\text{nm}$, $Z = 4$.

Keywords: europium diiodide phase transition structure
fluorescence spectra