

高压下 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激光光谱研究

丁建华 张在宣 池元斌

(吉林大学物理系、原子分子物理研究所)

用激光高压光谱方法研究高压下原子、分子以及凝聚态物质的吸收光谱、发射光谱和喇曼光谱,可以获得有关物质状态、相位及结构变化的许多重要信息。通过对高压下固体发光光谱的谱线位置、线形、强度和寿命的测量,使我们能深入地研究固体中发光中心的能级结构和发光机制。

实验是用 Ar^+ 激光器作为激发光源,通过显微镜将激光聚焦在样品上,光斑直径可小到 $25\mu\text{m}$,显微镜同时用于观察样品。用金刚石对顶砧装置产生高压,采用 4:1 甲、乙醇混合液做传压介质,用红宝石 R_1 荧光线随压力增大的红移规律 $d\nu/dp = -0.753\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ 标定压力。检测系统由 GDM-1000 光栅双单色仪、带冷却装置的 RCA C31034 光电倍增管和 5C1 光子计数系统组成。9479 光调制器、M-115 宽带前置放大器、M-162 Boxerr (带 M-165 门积分器)用来测量荧光衰减时间。

以 Ar^+ 激光的 4880\AA 线激发 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$,在室温下测量了 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_4$ 跃迁的发射光谱,压力达到 130kbar 。随着压力增大,所有谱线均向红端移动,除 ${}^5\text{D}_0(\text{A}_1) \rightarrow {}^7\text{F}_1(\text{A}_2)$ 线的红移不明显外,其余各谱线的红移速率均在 $-0.4 \sim -0.75\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ 之间。各谱线的强度均表现出下降的趋势,但 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的两条线的相对强度随压力的增大有明显的改变。当压力升高到约 71.7kbar 时,荧光光谱出现了突变,原有谱线的强度迅速减弱以至消失,在其附近出现了几条新的谱线,其中最强的两条在 $16186, 16279\text{cm}^{-1}$ 处,寿命约为 $300\mu\text{s}$ 。随压力进一步增大,这些谱线也表现出红移的规律。值得注意的是当降回到一个大气压后,样品仍保持了 71.7kbar 以上时的特征光谱。在一个大气压下测量了它的喇曼光谱(只测了 $891, 840, 817\text{cm}^{-1}$ 线),与未经过加压的样品比较,发现有两条喇曼谱线基本消失,仅保留了一条。

由晶场理论出发,通过 ${}^7\text{F}_1$ 能级劈裂随压力改变,推算出 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的一个晶场参数 B_{20} 与压力 P 的关系为:

$$B_{20} = -66.4\text{cm}^{-1} - 0.988P (\text{cm}^{-1}/\text{kbar})$$

$B_{20} = A_{20}\langle r^2 \rangle$ 。对于荧光光谱的突变,作者们倾向认为是由于 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在 71.7kbar 时发生了相变所导致的结果。相变后晶体的结构和对称性发生了改变,因而导致了 Eu^{3+} 的 J 能级的重新劈裂和跃迁选择定则的改变。常压下喇曼光谱的不同也间接地证实了这一点(未来得及做高压的喇曼光谱)。样品在常压下仍能保持 71.7kbar 以上的特征光谱说明了相变的不可逆性。