

# 高压下 $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 的发射光谱、 能级及晶体场\*

池元斌<sup>a</sup> 刘慎薪<sup>b</sup> 王立中<sup>a</sup> 王秋平<sup>c</sup>

{ a, 吉林大学原子分子物理所, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130023  
b, 中国科学院长春物理研究所, 长春 130021  
c, 哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150080 }

**摘 要** 在室温下, 0~15 GPa 压力范围内, 测量了  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  的发射光谱。通过对  ${}^7F_0-6$  多重态能级结构的拟合, 研究了压力对能级和晶体场的影响。

**关键词**  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ , 高压发射光谱, 晶体场。

## 1 引 言

$\text{Eu}^{3+}$  激活的稀土硫氧化物  $\text{Eu}^{3+} : \text{R}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ) 是一类重要的红色荧光材料。研究它们的光谱在理论上和技术上都相当有意义, 人们对  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  研究得较充分, 而对  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+} : \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  研究得较少。高压是缩小原子间距的有效手段, 它将引起  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  发射光谱及能级的改变, 这些改变反映了中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  与周围晶体场环境相互作用的变化, 可提供许多有用的信息。使人们能更好地了解 4f 电子间的相互排斥作用, 自旋-轨道作用及晶体场作用对晶体结构的依赖关系。本文从实验上研究了压力对  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  发射光谱及能级结构的影响, 并对  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  高压下的能级进行了晶体场拟合计算。

## 2 实验装置

实验用样品是  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  多晶粉末,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的标称含量是 4.7 mol%。X 射线粉末衍射实验表明,  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  的衍射图样与  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  的相同,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  晶体空间群是  $\text{D}_{3d}^5$ 。

高压装置是金刚石对顶砧微型压机。采用了垫片技术, 厚约 0.2 mm 的 T301 不锈钢薄片上钻一个  $\phi 0.2$  mm 的透孔, 它与上下金刚石压砧共同组成样品室; 金刚石砧兼有光学窗口作用。4:1 的甲醇混合液用作静水压传压介质。用红宝石  $R_1$  荧光压力下的线性红移效应<sup>[1]</sup>来标定压力。激发光是 488 nm 的氩离子激光。光谱检测系统是 Spex-1403 型拉曼谱仪。

\* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1993 年 10 月 29 日; 收到修改稿日期: 1994 年 3 月 11 日

### 3 实验结果

室温下, 在 0~15 GPa 压力范围内测量了  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  的发射光谱。扫描区间为  $21500 \sim 11500 \text{ cm}^{-1}$ , 复盖了发光中心  $\text{Eu}^{3+}$  离子的全部  ${}^5D_{0-2} \rightarrow {}^7F_{0-6}$  跃迁。部分发射光谱随压力的变化示于图 1。图 2 给出了部分谱线的位置与压力的关系。

根据不同压力下测得的  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  发射谱线的频率, 可以得到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能级随压力的变化, 如图 3 所示。图中点划线表示各多重态能级重心随压力的移动规律,  ${}^7F_0$  能级取作能量零点。

### 4 晶体场计算

在不同压力下进行的晶体场参数计算, 有助于了解压力是如何影响中心离子与周围晶格间的相互作用的。掺杂在  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  通常取代  $\text{Gd}^{3+}$  的位置, 其点群对称性为  $C_{3v}$ 。按晶体场点电荷模型,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的哈密顿算符可写作

$$H = H_0 + H_{cf} \quad (1)$$

$H_0$  是自由离子的哈密顿算符,  $H_{cf}$  是晶体场对离子 4f 电子的微扰哈密顿算符。在  $C_{3v}$  对称下

$$H_{cf} = B_0^2 C_0^2 + B_2^0 C_2^0 + B_4^0 (C_4^0 - C_4^2) + B_6^0 C_6^0 + B_6^2 (C_6^2 - C_6^4) + B_6^4 (C_6^4 + C_6^6), \quad (2)$$

式中张量算符  $C_i^k$  与球谐函数  $Y_i^k$  相联系,

$$C_i^k = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_l Y_l^k(\theta, \varphi) \quad (3)$$

系数  $B_i^k$  是待定的晶体场参数, 通过与实验能级的比较, 确定其大小。 $i$  是离子中 4f 电子的编号。 $H_{cf}$  矩阵元是用张量算符法计算的, 计算中利用了中间耦合波函数并顾及了  $H_{cf}$  引起的  $J$  混杂。考虑到自由离子能量计算通常给出  $40 \text{ cm}^{-1}$  或更大些的均方差, 而晶体场劈裂计算的均方差约  $10 \text{ cm}^{-1}$ , 为不使自由离子计算的误差影响晶体场计算, 在计算中, 把  $H_0$  的矩阵元即晶体中离子能量的“自由离子部分”作为可调参数处理, 对每个光谱支项  $2s+1L_J$  引入一个参数, 加到晶体场微扰矩阵中相应的对角元上。对于  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5D_J$  与  ${}^7F_J$  能级间距大于  $12000 \text{ cm}^{-1}$ , 只处理矩阵中关系到  ${}^7F$  的部分是一种可取的近似, 因此只计算了  ${}^7F_J$  态的晶体场劈裂。利用计算机, 用最优化方法, 通过与实验数据比较, 定出 6 个晶体场参数和 7 个“自由离子能级的能量”值。拟合计算的质量用计算能级与观测能级的偏差  $\sigma$  衡量, 它定义为

$$\sigma = \left[ \sum_i \sigma_i^2 / (N - M) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$\sigma_i$  是第  $i$  个能级的计算值与观测值之差,  $N$  是观测能级的数目,  $M$  是参数数目。

使用  ${}^7F_J$  能级的测量值, 求得各压力下的晶体场参数组  $B_i^k$  和“自由离子能级的能量”, 分别列于表 1 和表 2 中。不同压力下计算的和观测的  ${}^7F_J$  能级见表 3。

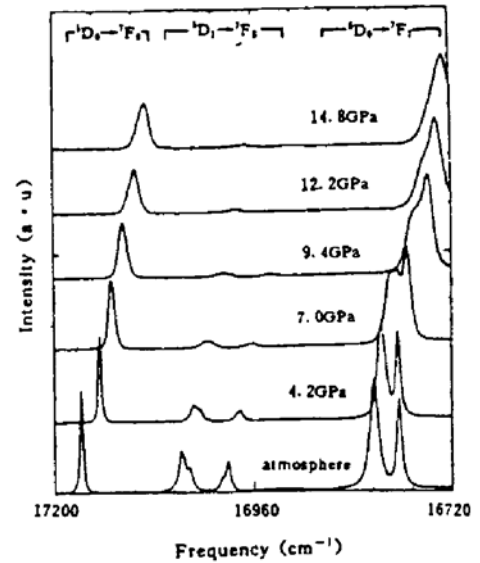


Fig. 1 A part of emission spectra for  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  at various pressure

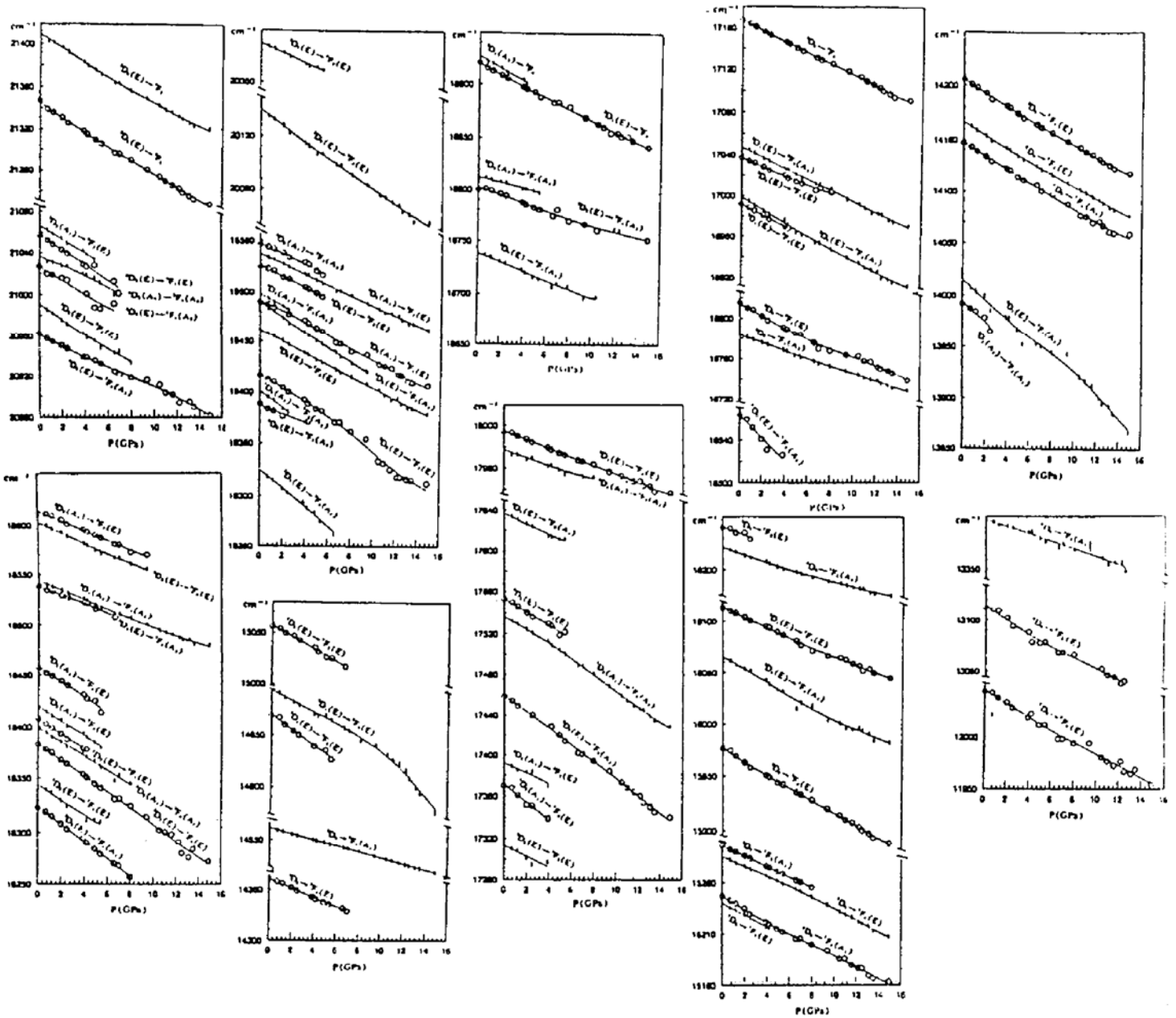


Fig. 2 Line locations partial of spectra versus pressure for  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$

Table 1 Crystal field parameters  $B_q^k$ , rms deviations  $\sigma$  and crystal field intensity parameters  $S$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$  at various pressures

	$B_0^2$	$B_2^2$	$B_4^2$	$B_6^2$	$B_4^4$	$B_6^4$	$\sigma$	$S$
0 GPa	55	942	1022	359	-359	455	11	362
2.0 GPa	58	925	1057	375	-375	464	10	370
4.0 GPa	60	921	1081	383	-387	475	9	376
6.0 GPa	58	918	1094	389	-390	504	9	381
8.0 GPa	57	929	1106	395	-389	525	8	386
10.0 GPa	61	929	1118	407	-382	554	8	390
12.0 GPa	63	912	1137	418	-366	579	8	394
14.8 GPa	58	889	1156	567	-274	665	10	404

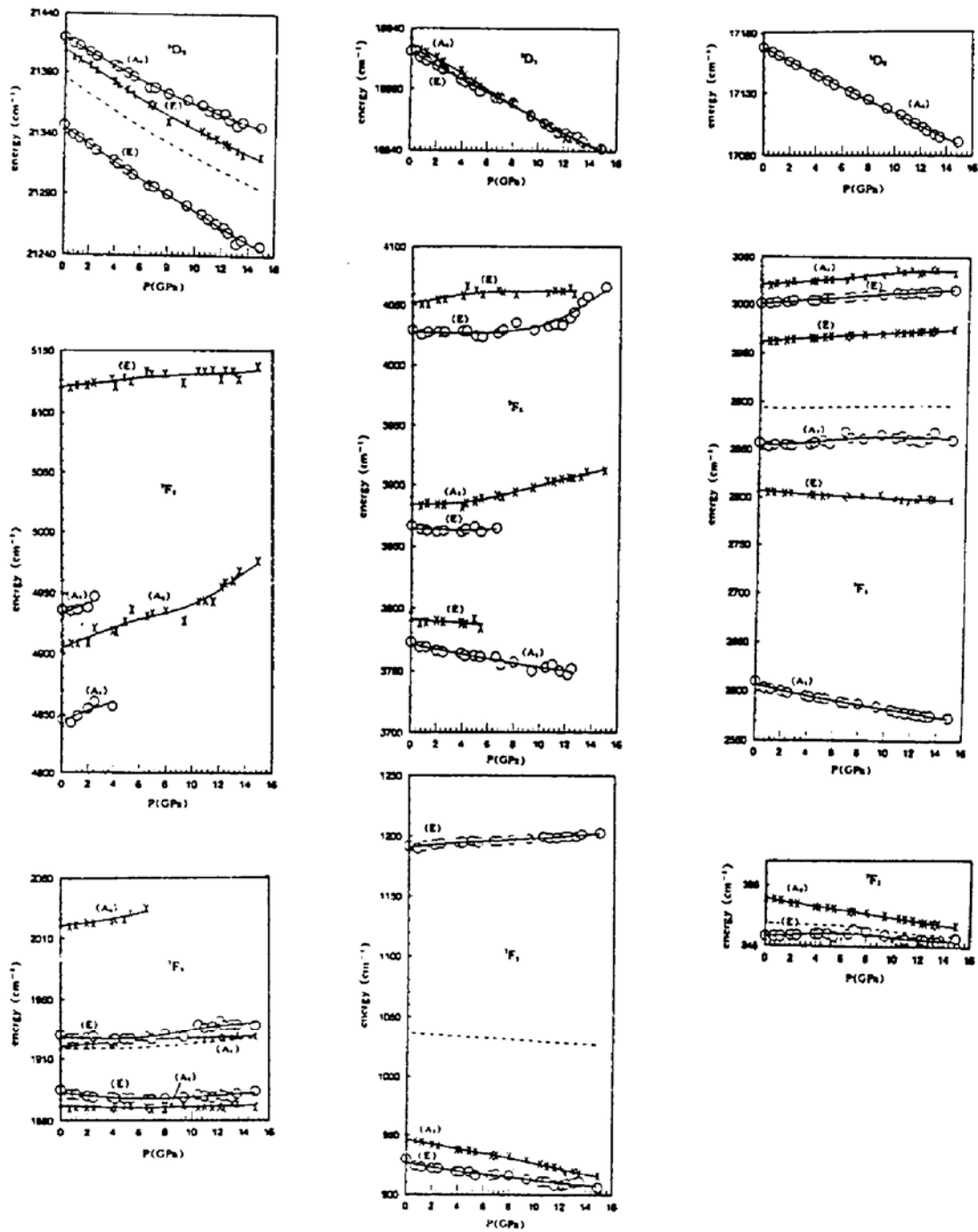


Fig. 3 The pressure dependence of some levels of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$

Table 2 "Energies of free ion level" of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$   
(in  $\text{cm}^{-1}$ ) at different pressures

	${}^7F_0$	${}^7F_1$	${}^7F_2$	${}^7F_3$	${}^7F_4$	${}^7F_5$	${}^7F_6$
0 GPa	24	395	1074	1928	2894	3927	4980
2.0 GPa	25	396	1072	1926	2892	3923	4980
4.0 GPa	26	396	1072	1926	2893	3922	4983
6.0 GPa	26	396	1071	1928	2894	3922	4986
8.0 GPa	27	396	1072	1929	2894	3923	4988
10.0 GPa	28	394	1071	1932	2895	3923	4989
12.0 GPa	27	393	1071	1935	2895	3927	4992
14.8 GPa	30	393	1072	1939	2896	3937	5000

Table 3 Calculated and observed energy level of  $\text{Eu}^{3+}$  in  
 $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) at different pressures

		atmosphere		4.0 GPa		8.0 GPa		12.0 GPa	
		cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.
${}^7F_0$	$A_1$	0	0	0	0	0	0	0	0
${}^7F_1$	$E$	358	353	357	355	356	355	351	351
	$A_2$	373	384	373	377	370	372	366	366
${}^7F_2$	$E$	937	930	926	919	921	914	914	910
	$A_1$	938	947	932	938	927	932	924	922
${}^7F_3$	$E$	1189	1192	1191	1195	1193	1197	1194	1199
	$A_2$	1878	1874	1873	1871	1874	1871	1878	1872
	$E$	1880	1885	1877	1879	1877	1878	1881	1881
${}^7F_4$	$A_1$	1919	1921	1919	1924	1920	1927	1924	1929
	$E$	1933	1930	1931	1927	1933	1931	1938	1939
	$A_2$	2024	2023*	2027	2025*	2033		2043	
	$E$	2598	2610	2582	2595	2574	2586	2563	2578
${}^7F_5$	$E$	2803	2809	2797	2803	2794	2800	2793	2798
	$A_2$	2851	2857	2853	2856	2860	2861	2865	2862
	$E$	2963	2963	2966	2965	2971	2969	2976	2972
	$E$	3010	3001	3011	3004	3015	3009	3020	3013
	$A_1$	3032	3022	3035	3024	3038	3030	3035	3035
${}^7F_6$	$A_1$	3788	3773	3780	3763	3775	3756	3772	3750
	$E$	3798	3793*	3788	3788*	3785		3787	
	$E$	3864	3867*	3859	3863*	3859		3865	
	$A_2$	3883	3887	3881	3886	3885	3894	3892	3906
	$A_2$	4022		4019		4023		4032	
	$E$	4024	4029	4025	4026	4029	4029	4038	4042
${}^7F_6$	$E$	4054	4055	4055	4060	4058	4062	4062	4062
	$A_1$	4880	4846*	4880	4860*	4885		4889	
	$E$	4915	4878*	4916		4921		4924	
	$A_2$	4934	4905	4940	4921	4946	4932	4955	4951
	$E$	4956	4911*	4959		4964		4967	
	$A_1$	4959	4936*	4964		4971		4980	
	$A_2$	5085		5092		5100		5107	
	$A_1$	5092		5100		5107		5114	
$E$	5104		5109		5116		5122		
$E$	5109	5123	5116	5125	5123	5130	5129	5131	

\* The observed values of energy levels did not used in fit calculation

## 5 讨 论

实验中有三个现象是很明显的: 1)  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$  的发光有明显的压致猝灭效应。在一个大气压观测到 96 条发射谱线, 压力增加时谱线强度降低, 可观测谱线的数目减小, 当压力到

达 14.8 GPa 时, 可观测谱线仅剩 33 条。2) 加压时, 谱线强度进行再分配。随压力增加, 所有谱线的强度都减弱, 但  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁谱线减弱慢于  ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_J$  跃迁, 主发射峰  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2(E)$  跃迁 ( $\nu_0 = 15976 \text{ cm}^{-1}$ ) 减弱得最慢。3) 在压力作用下, 观测到的所有谱线都红移, 而且大部分谱线呈线性红移。红移表明压力使  ${}^5D_{0-2}$  多重态能级普遍地向  ${}^7F_J$  多重态的各能级靠近。

由图 3 可见, 所有观测的  ${}^5D_J$  能级及其重心都随压力降低, 下降速度的绝对值明显地大于  ${}^7F_J$  能级。这似乎表明能量较高的光谱项  ${}^5D$  比基态光谱项  ${}^7F$  对周围环境更敏感, 由图 3 还可看到, 8 GPa 附近一些能级曲线的走向发生了转折。晶格在 8 GPa 可能产生了急剧的畸变。

用强度参量  $S$  来定量地比较不同压力下的晶体场强度。 $S$  定义为<sup>[2]</sup>

$$S = \left\{ \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} [(B_k^0)^2 + 2 \sum_{q>0} (B_k^q)^2] \right\}^{1/2} \quad (5)$$

$S$  的值随压力单调增加(见表 1)。由此可见, 加压使晶体场增强。图 3 清楚地显示,  ${}^7F_2$ 、 ${}^7F_3$ 、 ${}^7F_4$  和  ${}^5D_2$  多重态的晶体场劈裂随升压增大, 这是容易理解的。加压有效地减小了  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  晶体中的离子间距, 增大了离子间的相互作用, 使  $\text{Eu}^{3+}$  周围离子产生的晶体场增强, 能级的晶体场劈裂增大。但加压却使  ${}^5D_1$  和  ${}^7F_1$  多重态的劈裂减小。这一反常现象在发光材料  $\text{Eu}^{3+} : \text{LaOCl}$ <sup>[3]</sup>、 $\text{Eu}^{3+} : \text{LaOBr}$ <sup>[4]</sup> 和  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ <sup>[5]</sup> 的研究中也存在, 有待进一步探究其原因。

从表 2 可以看到, 晶体中的自由离子能级的能量与相应的斯塔克能级的重心(多重态重心)不相同; 对不同的多重态二者之差也不相同。 ${}^7F_2$  的差最大,  ${}^7F_4$  的差最小; 对同一多重态这个差随压力增加而增大。这个差主要由  $J$  混杂效应引起,  $J$  混效应使多重态重心位移, 不同  $J$  态的  $J$  混杂效应不相同, 同一  $J$  态在不同压力下, 因晶体场强度不同,  $J$  混杂效应也不同。

尽管激发态  ${}^5D_2$  与基态  ${}^7F_0$  的能量差比 488 nm 光子能量约大  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (0.11 eV), 室温下用 488 nm 激光激发样品, 得到的  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁谱线仍相当强。这是晶格振动造成的。室温时晶格振动较强,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $4f$  电子不全处于  ${}^7F_0$  基态, 部分电子吸收声子热布居在  ${}^7F_{0-6}$  各态上。处于  ${}^7F_2$  或更高的  ${}^7F_J$  的  $4f$  电子吸收 488 nm 光子可到达  ${}^5D_2$  态, 产生  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁。事实上, 488 nm 激光激发样品, 77 K 没观测到  ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁谱线。

为了判断计算的可靠性, 在拟合时没有使用 6 GPa 以下有观测值而 6 GPa 以上无观测值的能级实验值。计算结果表明, 这些能级中除了属于  ${}^7F_0$  的能级, 其它能级的计算值与观测值吻合得非常好(见表 3)。由此可以相信,  ${}^7F_3$  和  ${}^7F_5$  的无观测值能级的计算值也是可靠的。图 3 中  ${}^7F_3$  在 8 GPa 以上的能级重心正是使用了  $E_0 = 2023 \text{ cm}^{-1}$  能级的计算值得到的。对  ${}^7F_0$  光谱支项, 能级的计算值偏差较大。

## 参 考 文 献

- [1] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett *et al.*, Calibration of the pressure dependence of the  $\text{R}_1$  ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(6): 2774~2780
- [2] N. C. Chang, J. B. Gruber, R. P. Leavitt *et al.*, Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of trivalent rare earth ions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . I. Kramers ions in  $\text{C}_2$  sites. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(8): 3877~3889
- [3] Chi Yuanbin, Liu Shensin, Shen Wufu *et al.*, crystal field analysis for emission spectra of  $\text{LaOCl}_2 : \text{Eu}^{3+}$  under high pressure. *Physica*, 1986, **139/140B**: 555~558
- [4] Chi Yuanbin, Liu Shenxin, Wang Quiping *et al.*, Pressure effect on emission spectra and crystal field for  $\text{LaOBr} : \text{Eu}$ . *High Pressure Research*, 1990, **3**: 150~152

- [5] Liu Shenxin, Chi Yuanbin, Wang Lizhong, High pressure effect on luminescence and crystal field in  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ . *J. Lumin*, 1988, 40/41 : 395~396

## Emission Spectra, Energy Levels and Crystal Field for $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ under High Pressure

Chi Yuanbin<sup>a</sup>    Liu Shenxin<sup>b</sup>    Wang Lizhong<sup>a</sup>    Wang Qiuping<sup>c</sup>

a, *Institute of Atomic and Molecular Physics, State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023*

b, *Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021*

c, *Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150080*

(Received 29 October 1993; revised 11 March 1994)

**Abstract** The emission spectra of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  has been measured at room temperature under pressure up to 15 GPa. The pressure dependence of levels and crystal field for central ions was studied by data fit.

**Key words**  $\text{Eu}^{3+} : \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ , emission spectra under pressure, crystal field.