

# Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 荧光谱及能级的高压研究\*

池元斌 王立中

(吉林大学原子与分子物理所, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)

刘慎薪

(中国科学院长春物理所, 长春 130021)

王秋平

(哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150080)

**摘要** 在21500~11500cm<sup>-1</sup>光谱区间内测量了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的荧光光谱, 测量是在室温和液氮条件下进行的, 对122条低温谱线和96条常温谱线进行了指认。识别了 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0-2</sub>及<sup>7</sup>F<sub>0-6</sub>的39个斯塔克能级中的35个能级。在0~15GPa 压力范围内, 研究了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 高压下的发射光谱。在压力作用下, 发现所有观测到的谱线都红移, 强度降低。6个<sup>5</sup>D<sub>0-2</sub>能级下降速度大于<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>2-5</sub>多重态的斯塔克劈裂变大, 而<sup>5</sup>D<sub>1</sub>和<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的劈裂变小。

**关键词** Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 发射光谱 压力研究

## 1 引言

Eu<sup>3+</sup> 激活的稀土硫氧化物 R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu (R=Y, Gd, La) 是一类重要的红色荧光材料。几十年来一直受到研究人员的关注。Severs<sup>[1]</sup> 测定了 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的荧光谱。我们曾研究过 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的高压荧光谱, 并对不同压力下的斯塔克能级进行了晶体场计算<sup>[2]</sup>。本文报导了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的常压低温(77K)及室温荧光谱、0~15GPa 范围内的高压室温荧光谱, 并对 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 斯塔克能级的压力效应进行了研究。

## 2 实验

实验用的样品是多晶粉末 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 离子的标称含量为4.7mol%。X 光实验表明, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的衍射图样与 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 的相同, 晶体空间群是 D<sub>3d</sub>。

低温装置是装满液氮的石英杜瓦, 装有粉末样品的石英毛细管插入其中。高压装置是金刚石对顶砧微型压机。厚约0.2mm 的 T301 不锈钢片钻一个 φ0.2mm 的透孔, 它与上下金刚石压砧共同组成高压腔。孔中充满4:1 体积比的甲醇混合液作为传压介质。用红宝石的 R<sub>1</sub> 荧光标定压力。

激发光源是氩离子激光器, 低温光谱用457.9nm 激光线作为激发光, 常温常压及常温高压光谱的激发光都是488nm 线。光谱检测系统是 Spex-1403 型拉曼谱仪。

\* 本工作得到国家自然科学基金资助。

本文于1993年11月30日收到。

在 0~15GPa 的不同压力下,测量了  $Gd_2O_2S : Eu$  的发射光谱。扫描区间为  $21500 \sim 11500 cm^{-1}$ ,复盖了发光中心  $Eu^{3+}$  离子的  ${}^5D_{0\sim2}$  6 个斯塔克能级向  ${}^7F_{0\sim6}$  的 33 个斯塔克能级跃迁的所有谱线。

### 3 常压下 $Gd_2O_2S : Eu$ 的荧光谱

在  $Gd_2O_2S : Eu$  中, $Gd^{3+}$  离子的位置对称点群是  $C_{3v}$  (见图 1)。 $Eu^{3+}$  离子的半径 ( $0.112nm$ )与  $Gd^{3+}$  离子的半径 ( $0.102nm$ )相近,同为镧系元素正三价离子,掺杂在  $Gd_2O_2S : Eu$  中的  $Eu^{3+}$  离子会取代  $Gd^{3+}$  离子的位置,也具有  $C_{3v}$  对称性。

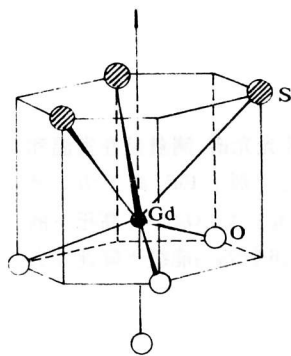


图 1  $Gd_2O_2S$  晶格中  $Gd^{3+}$  离子的最近邻离子的空间排布  
Fig. 1 Nearest neighbors of  $Gd^{3+}$  in the  $Gd_2O_2S$  lattice

$Eu^{3+}$  离子在晶体结构相同的  $Gd_2O_2S$  和  $Y_2O_2S$  中有相同的位置对称性 ( $C_{3v}$  位置点群)和相同的近邻离子,在这两种化合物中,分立发光中心  $Eu^{3+}$  的荧光谱有极为相似的结构,如图 2 所示。通过与已知跃迁属性的  $Y_2O_2S : Eu^{3+}$  的光谱进行比较,我们直接认定了  $Gd_2O_2S : Eu$  绝大多数强谱线及部分弱谱线的跃迁归属,从而得到了与这些谱线相关的跃迁始末态的能量。把余下的尚未指认的谱线的频率与已认定能级的能量间隔对比,再考虑其强弱便可决定其跃迁的归属。用这种方法,我们总共认定了  $Gd_2O_2S : Eu$  的 122 条在 77K 观测到的谱线和 96 条在室温观测的谱线。这些谱线的频率及其跃迁归属汇总于表 1。表 1 括号中的数字是光谱支项内观测能级按能量由低到高的排序。

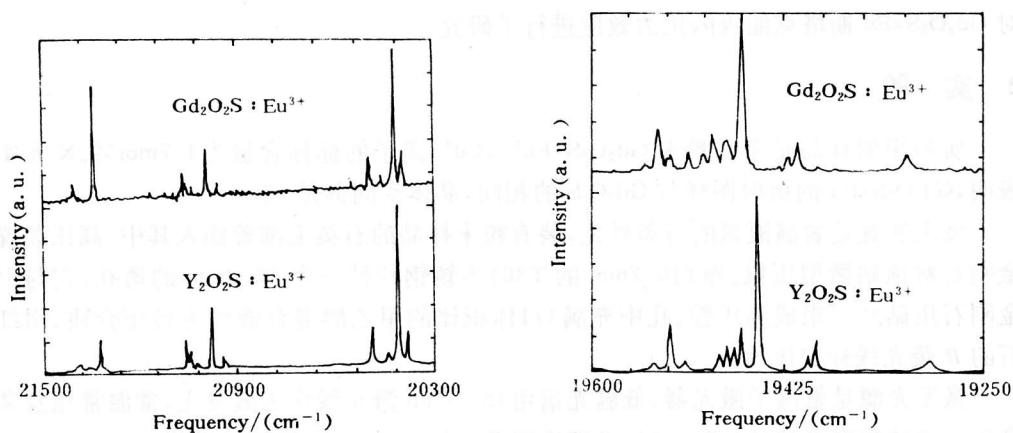


图 2  $Gd_2O_2S : Eu$  和  $Y_2O_2S : Eu$  的 77K 发射光谱的对照

Fig. 2 Comparison between emission spectra of  $Gd_2O_2S : Eu$  and  $Y_2O_2S : Eu$  at 77K

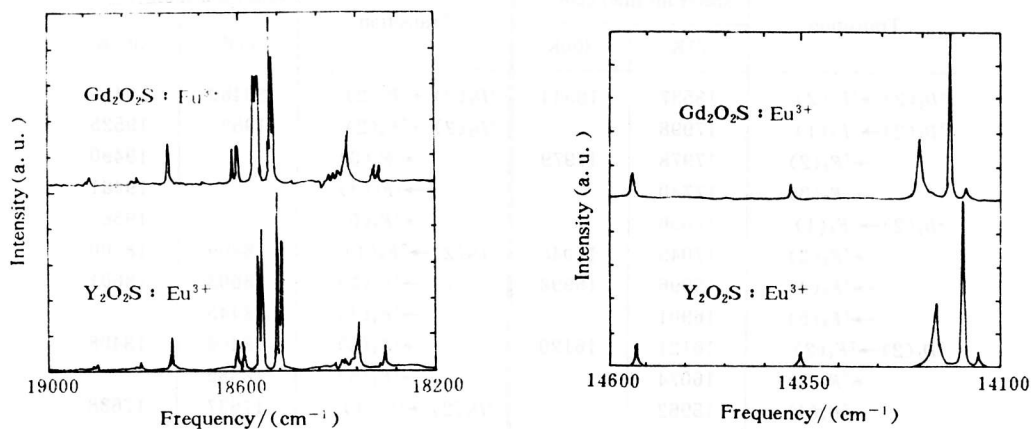


图 2 (续)

Fig. 2 (Continued)

表 1 观测到的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  的荧光谱线Table 1 Observed fluorescence lines of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 

Transition	Spectrum line/( $\text{cm}^{-1}$ )		Transition	Spectrum line/( $\text{cm}^{-1}$ )	
	77K	300K		77K	300K
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17159	17168	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_0$	18911	18921
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1(1)$	16810	16815	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_1(1)$	18562	
$\rightarrow ^7F_1(2)$	16778	16784	$\rightarrow ^7F_1(2)$	18530	18538
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2(1)$	16240	16240	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_2(1)$	17992	17994
$\rightarrow ^7F_2(2)$	16219	16221	$\rightarrow ^7F_2(2)$	17971	
$\rightarrow ^7F_2(3)$	15979	15976	$\rightarrow ^7F_2(3)$	17731	17729
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3(1)$	15297	15295	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_3(1)$	17049	17047
$\rightarrow ^7F_3(2)$	15286	15284	$\rightarrow ^7F_3(2)$	17037	17037
$\rightarrow ^7F_3(3)$	15244	15247	$\rightarrow ^7F_3(3)$	16996	16998
$\rightarrow ^7F_3(4)$	15236	15240	$\rightarrow ^7F_3(4)$	16988	16992
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4(1)$	14568	14560	$\rightarrow ^7F_3(5)$	16894	
$\rightarrow ^7F_4(2)$	14362	14360	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_4(1)$	16319	
$\rightarrow ^7F_4(3)$	14316	14311	$\rightarrow ^7F_4(2)$	16114	16113
$\rightarrow ^7F_4(4)$	14203	14206	$\rightarrow ^7F_4(3)$	16067	16064
$\rightarrow ^7F_4(5)$	14164	14167	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_5(1)$	15148	15148
$\rightarrow ^7F_4(6)$	14146	14147	$\rightarrow ^7F_5(2)$	15131	15130
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5(1)$	13397	13397	$\rightarrow ^7F_5(3)$		15056
$\rightarrow ^7F_5(2)$	13378		$\rightarrow ^7F_5(6)$	14893	14894
$\rightarrow ^7F_5(3)$	13299	13301	$\rightarrow ^7F_5(7)$	14872	14869
$\rightarrow ^7F_5(7)$	13115	13112	$^5D_1(1) \rightarrow ^7F_6(1)$	14063	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6(3)$	12266		$\rightarrow ^7F_6(3)$		14016
$\rightarrow ^7F_6(4)$	12261		$\rightarrow ^7F_6(4)$	14012	
$\rightarrow ^7F_6(5)$	12226		$^5D_1(2) \rightarrow ^7F_0$	18918	18928
$\rightarrow ^7F_6(6)$	12052	12045	$^5D_1(2) \rightarrow ^7F_1(1)$	18569	

续表 1

Table 1 continued

Transition	Spectrum line/(cm <sup>-1</sup> )		Transition	Spectrum line/(cm <sup>-1</sup> )	
	77K	300K		77K	300K
<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (2)	18537	18544	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (2)	20460	20468
<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (1)	17998		<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (2)	19527	19525
→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (2)	17978	17979	→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (3)		19490
→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (3)	17740		→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (4)		19481
<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (1)	17056		→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (5)		19388
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (2)	17045	17045	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (1)	18809	18800
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (4)	16996	16998	→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (2)	18603	18601
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (5)	16901		→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (4)	18445	
<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (2)	16121	16120	→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (5)	18406	18408
→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (3)	16074		→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (6)	18386	
→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (4)	15962		<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (1)	17637	17638
→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (5)	15924		→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (2)	17619	
<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (2)	15139		→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (3)	17541	
<sup>5</sup> D <sub>1</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (5)	13989	13992	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (1)	16556	16565
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	21336	21347	→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (2)	16532	16533
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (1)	20987	20993	→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (3)	16507	
→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (2)	20955	20963	→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (4)		16500
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (1)	20416	20417	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	21410	
→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (2)	20395	20398	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (1)	21063	21067
→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (3)	20154	20156	→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (2)	21030	21037
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (1)	19475	19471	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (1)	20492	
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (2)	19462	19461	→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (2)	20472	
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (3)	19422	19423	→ <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (3)	20230	
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (4)	19413	19416	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (1)	19550	19546
→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (5)	19318	19324	→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (2)	19538	19536
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (1)	18745	18736	→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (3)	19497	19498
→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (3)	18492		→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (4)	19488	19490
→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (4)	18379	18383	→ <sup>7</sup> F <sub>3</sub> (5)	19395	19400
→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (5)	18341	18344	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (1)	18820	18810
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (6)	18321	18323	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (2)	18614	18611
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (1)	17573	17572	→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (3)	18569	
→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (2)	17554	17554	→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (4)	18456	18457
→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (3)	17475	17478	→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (5)	18417	18419
→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (4)	17457	17458	→ <sup>7</sup> F <sub>4</sub> (6)	18397	18398
→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (6)	17316	17316	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (1)	17648	17649
→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (7)	17295	17292	→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (4)	17533	17535
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (1)→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (5)	16400		→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (6)	17393	17391
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	21401	21411	→ <sup>7</sup> F <sub>5</sub> (7)	17371	17370
<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (2)→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (1)	21052	21057	<sup>5</sup> D <sub>2</sub> (3)→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (3)	16519	16514
→ <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (2)	21019	21027	→ <sup>7</sup> F <sub>6</sub> (5)	16476	

表 2 总角动量为  $J$  的状态在  $C_{3v}$  晶体场中分解的数目和对称性  
Table 2 Number and symmetry of crystal field components of states with total angular momentum  $J$

$J$	Symmetry	Number
0	$A_1$	1
1	$A_2 + E$	2
2	$A_1 + 2E$	3
3	$A_1 + 2A_2 + 2E$	5
4	$2A_1 + A_2 + 3E$	6
5	$A_1 + 2A_2 + 4E$	7
6	$3A_1 + 2A_2 + 4E$	9

根据群论可约表示的约化规则,总角动量为  $J$  的状态的  $2J+1$  个  $Z$  分量构成的可约表示,在  $C_{3v}$  点群中可分解成若干不可约表示,其数目及对称性列于表 2。由于所用的样品为多晶粉末,缺少偏振及塞曼效应的实验数据,给认定斯塔克能级的对称属性带来许多困难。我们在群论原则允许的范围内

(见表 2),参照  $Y_2O_3S : Eu$  的结果<sup>[1]</sup>,对  ${}^7F_J$  能级的对称属性作出各种可能假定,按文献[2]的方法进行晶体场理论计算。以计算能级与实验能级的均方差最小,并且计算能级的简并情况与假定相符时的能级对称性作为我们的认定结果。表 3 列出了  ${}^7F_{0\sim6}$  和  ${}^5D_{0\sim2}$  各能级的实验值及其对称性指认结果。

表 3 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 中 Eu<sup>3+</sup> 离子的  ${}^7F_{0\sim6}$  和  ${}^5D_{0\sim2}$  的斯塔克能级 (cm<sup>-1</sup>) \*

Table 3 Stark levels of  ${}^7F_{0\sim6}$  and  ${}^5D_{0\sim2}$  in Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu (in cm<sup>-1</sup>) \*

		Energy				Energy	
		77K	300K			77K	300K
${}^7F_0$	$A_1$	0	0	${}^7F_5$	$E$	3781	3793
${}^7F_1$	$E$	349	353		$E$	3860	3867
	$A_2$	381	384		$A_2$	3878	3887
${}^7F_2$	$E$	919	930		$E$	4019	4029
	$A_1$	940	947		$E$	4042	4055
${}^7F_3$	$E$	1180	1192	${}^7F_6$	$A_1$	4847	4846
	$A_2$	1862	1874		$E$	4869	4878
${}^7F_4$	$E$	1874	1885		$E(A_2)$	4893	4905
	$A_1$	1915	1921		$A_2(E)$	4898	4911
${}^7F_5$	$E$	1923	1930		$A_1$	4933	4936
	$A_2$	2017	2023		$E$	5107	5123
${}^5D_0$	$A_1$	2591	2610	${}^5D_0$	$A_1$	17159	17168
	$E$	2797	2809	${}^5D_1$	$E$	18911	18921
${}^5D_1$	$A_2$	2843	2857		$A_2$	18918	18928
	$E$	2956	2963	${}^5D_2$	$E$	21336	21347
${}^5D_2$	$E$	2995	3001		$E$	21401	21411
	$A_1$	3014	3022		$A_1$	21410	21420
${}^7F_5$	$A_1$	3763	3773				

\* The symmetry in parenthesis is result of calculation at room temperature. The symmetry of  ${}^5D_J$  levels was quoted from the reference [1].

## 4 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 的高压发射光谱和能级

### 4.1 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 的高压发射光谱

在 21500~11500cm<sup>-1</sup> 频率范围内, 在 0~15GPa 的不同压力下, 我们测量了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 的室温发射光谱。实验中发现, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 的荧光有明显的压致猝灭效应。在 0.1MPa 下我们观测了 96 条谱线, 在 1.2GPa 只能测到 83 条谱线。在 2~6GPa 压力区域, 能观测到的谱线数随加压迅速减少。当压力到达 14.8GPa 时, 可测谱线仅剩 33 条。图 3 绘出了观测的谱线位置随压力的变化规律。部分光谱图形随压力变化的记录显示于图 4。

由图 3 清楚地看到, 随着压力的增加, 观测到的所有谱线都发生红移, 并且大部分近似地是线性红移。谱线在常压下的位置  $\nu_0$ 、压致红移速率以及线性移动的压力范围列于表 4 中。

### 4.2 高压下 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 的能级

谱线的频率直接反映跃迁始末态的能量差。根据不同压力下测得的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 发射谱线可以推得相应压力下 Eu<sup>3+</sup> 离子的各相关斯塔克能级的能量。33 个 <sup>7</sup>F 能级中, 在常压下由实验确定了 29 个(见表 3)。随着压力增加光谱强度减弱, 线宽增加, 观测的谱线越来越少, 能够用实验确定的能级数目减小。到 14.8GPa, 仍可确定的 <sup>7</sup>F 能级仅剩 20 个。然而, 直到 14.8GPa, 6 个 <sup>5</sup>D<sub>0~2</sub> 能级仍可全部确定。以 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 能级作为能量零点, 不同压力下观测到的能级显示于图 5, 其中点划线表示 <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 和 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 能级的重心。表 5 列出了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 中 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 和 <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 能级重心在几个不同压力下的位置。

由图 5 可见, 压力对 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 中 Eu<sup>3+</sup> 能级的影响非常明显。在实验压力范围内, 压力使一些能级提高, 另一些能级下降, 有的能级基本不受压力影响。随压力增加, 有的能级先升高后下降, 也有的能级先下降后升高。

## 5 讨 论

Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 和 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 的光谱, 在谱线的相对强度、能量间隔以及形状等方面都非常酷似。以通过对比两种光谱识别出的 <sup>5</sup>D<sub>0~2</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0~6</sub> 跃迁为框架, 认定了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu 77K 的 122 条谱线和 300K 的 96 条谱线的跃迁归属。除了终态为 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 的跃迁谱线中个别者较少旁证外, 由其余谱线确定的能量间隔都得到了来自不同光谱区谱线相互吻合的多次旁证。这使我们确信, 除 2~3 条谱线外, 谱线跃迁归属的认定是可靠的。根据这些谱线认定的 <sup>5</sup>D<sub>0~2</sub> 及 <sup>7</sup>F<sub>0~6</sub> 各实验能级的位置是准确的。然而, 对能级对称属性的指认尚需单晶样品的偏振光谱及简并态的塞曼劈裂实验的验证。这两类实验对指认能级对称性最具有权威性。仅用晶体场计算的均方差最小确定能级对称性, 其根据是不够充分的。

尽管激发态 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 与基态 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 的能量差比 488nm 光子能量约大 1000cm<sup>-1</sup> (0.11eV), 室温用 488nm 激光激发样品, 得到的 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 跃迁谱线仍相当强。我们认为这是晶格振动造成。室温时晶格振动较强, Eu<sup>3+</sup> 离子的 4f 电子不全处于 <sup>7</sup>F<sub>0</sub> 基态, 部分电子吸收声子热布居在 <sup>7</sup>F<sub>1~6</sub> 各态上。处于 <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 或更高的 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 态的 4f 电子吸收 488nm 光子可到达 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> 态, 产生 <sup>5</sup>D<sub>2</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 跃迁。

压力不仅改变了 Eu<sup>3+</sup> 离子能级的能量, 还改变了相关于这些能级的跃迁几率以及它

们的相对分布。几乎所有谱线强度随压力减弱,但<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>的跃迁谱线减弱比<sup>5</sup>D<sub>1,2</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>跃迁谱线慢得多,主发射峰<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>(ν<sub>0</sub>=15976cm<sup>-1</sup>)减弱最慢。

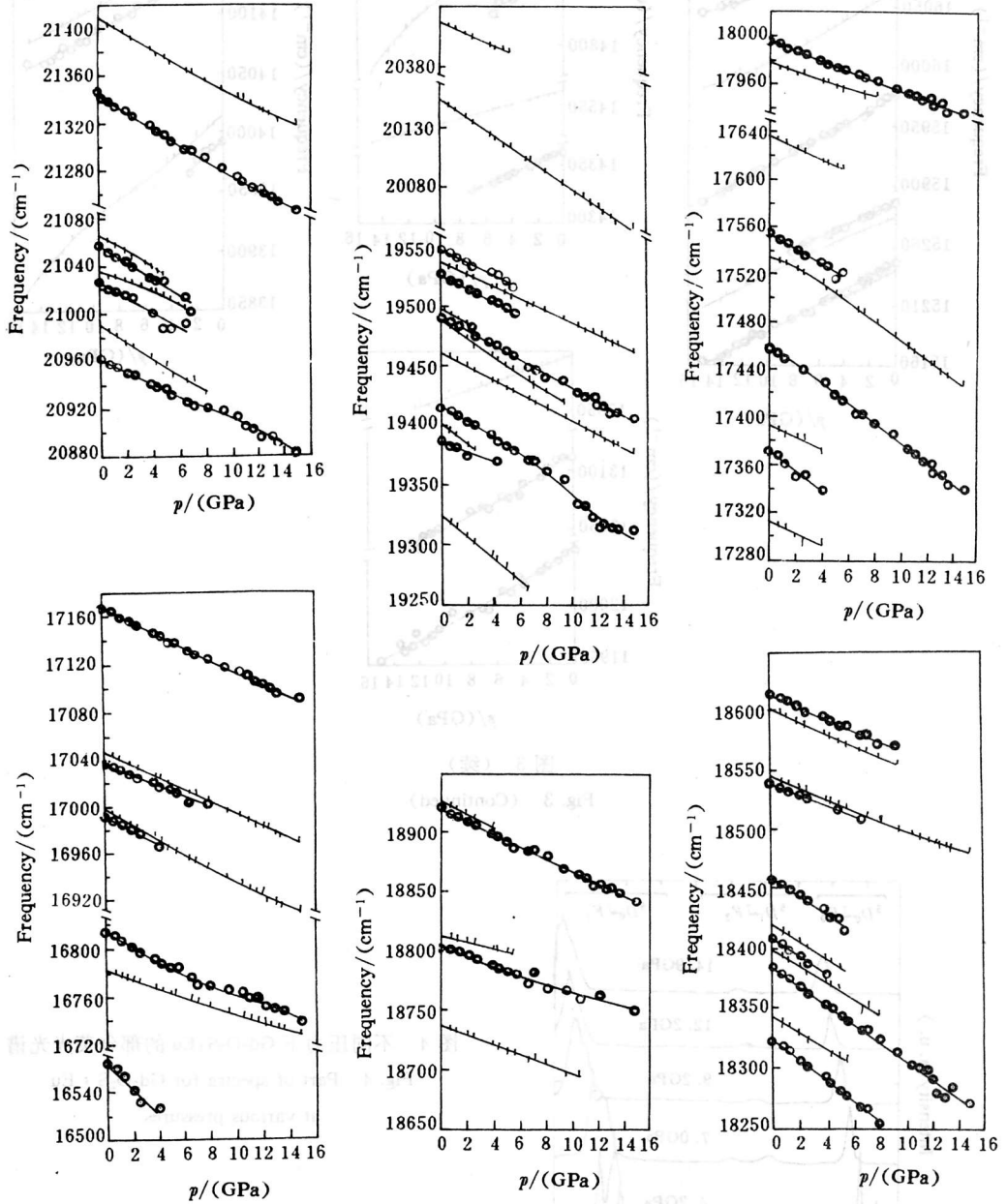


图 3 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 谱线位置随压力的变化

Fig. 3 Positions of the spectral lines versus pressure for Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu

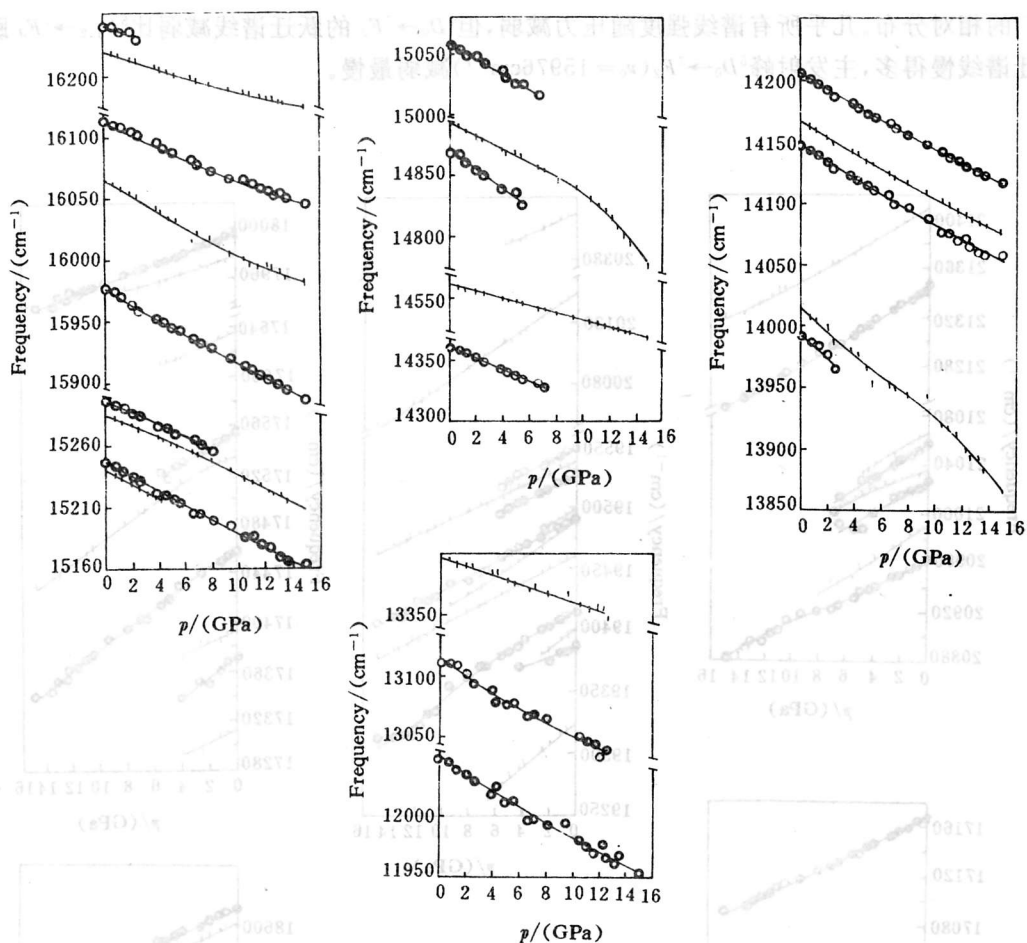


图3 (续)

Fig. 3 (Continued)

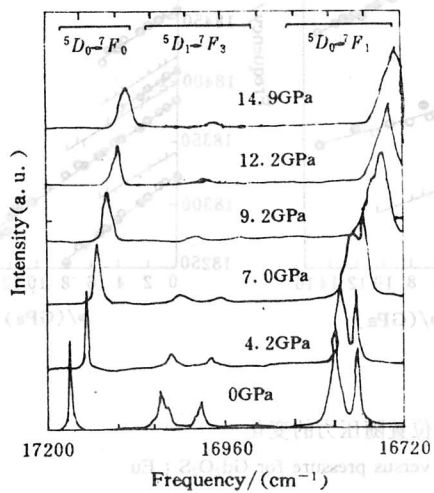


图4 不同压力下  $Gd_2O_2S:Eu$  的部分荧光光谱

Fig. 4 Part of spectra for  $Gd_2O_2S:Eu$  at various pressures

表 4 常压下观测到的  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$  的发射谱线及其压力下的红移率Table 4 Observed emission spectra for  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$  at ambient pressure and their shift rate with increasing pressure

$\nu_0$ /( $\text{cm}^{-1}$ )	Shift rate /( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	Linear range /(GPa)	$\nu_0$ /( $\text{cm}^{-1}$ )	Shift rate /( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	Linear range /(GPa)
21411	-6.9	0~8.0	17535	-6.1	0, 4.0
21347	-6.6	0~14.8	17458	-7.9	4.0~14.8
21067	-6.7	0~4.9	17391	-8.2	0~14.8
21057	-7.1	0~7.0	17370	-7.9	0~3.9
21037			17316	-5.4	0~3.8
21027			17168	-5.3	0~14.8
20993	-7.4	0~8.0	17047	-5.3	0~14.8
20963	-5.4	0~14.8	17037	-4.6	0~8.0
20417	-4.6	0~5.4	16998	-6.0	0~14.8
20156	-7.8	0~14.8	16992	-5.7	0~4.2
19546	-5.1	0~5.4	16815	-5.9	0~8.0
19536	-5.0	0~14.8		-4.5	8.0~14.8
19525	-5.6	0~5.4	16784	-3.7	0~14.8
19498	-6.0	0~2.5	16565	-11.0	0~3.9
19490	-5.9	0~14.8	16240	-3.7	0~2.5
19490	-7.4	0~9.4	16221	-3.5	0~8.0
19461	-5.6	0~14.8		-2.6	8.0~14.8
19416	-6.9	0~8.0	16113	-4.6	0~14.8
19400	-8.0	0~2.5	16064	-6.5	0~9.0
19388	-4.3	0~4.2		-4.3	9.0~14.8
19324	-9.4	0~6.6	15976	-6.0	0~14.8
18928	-5.9	0~4.2	15295	-4.9	0~8.0
18921	-5.3	0~14.8	15284	-4.8	0~8.0
18810	-3.5	0~5.4		-5.8	8.0~14.8
18800	-3.8	0~10.5	15247	-6.2	0~7.0
18736	-4.3	0~10.5		-5.5	7.0~14.8
18611	-4.9	0~9.4	15240	-5.9	0~4.2
18601	-4.9	0~9.4	15056	-5.8	0~6.6
18544	-4.6	0~14.8	14894	-5.7	0~8.0
18538	-4.5	0~6.6	14869	-7.7	0~5.4
18457	-7.1	0~5.4	14560	-2.9	0~14.8
18419	-7.2	0~5.4	14360	-4.4	0~7.0
18408	-7.4	0, 4.2	14206	-6.2	0~14.8
18398	-7.2	0~8.0	14167	-6.3	0~14.8
18383	-7.6	0~14.8	14147	-6.5	0~14.8
18344	-7.2	0~5.4	14016	-9.4	0~8.0
18323	-8.3	0~8.0	13992		
17994	-3.9	0~14.8	13397	-3.6	0~12.5
17979	-3.9	0~5.4	13112	-7.1	0~5.0
17638	-5.3	0~5.4		-5.4	5.0~12.5
17554	-6.5	0~5.4	12045	-6.4	0~8.0
				-5.7	8.0~14.8

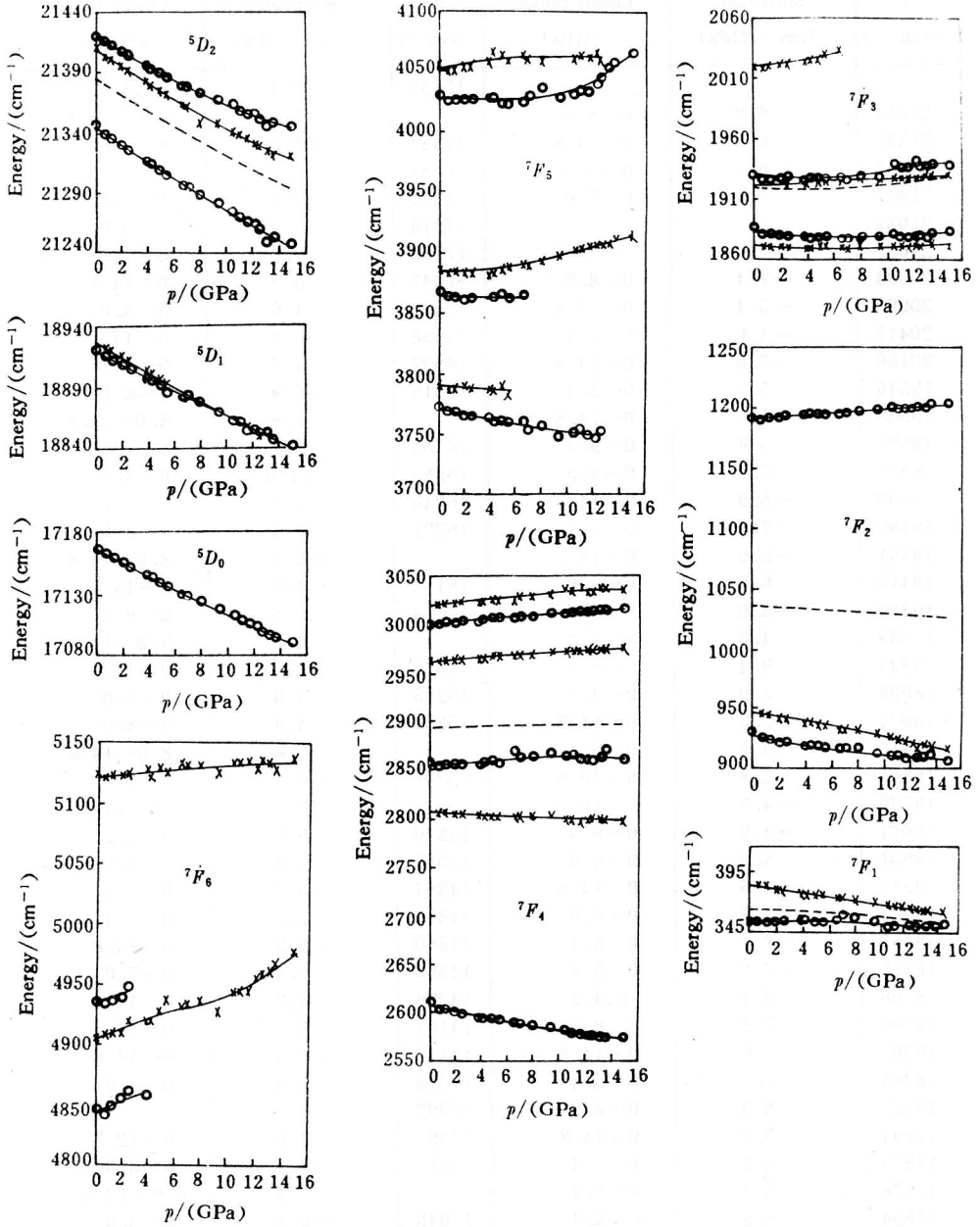


图 5  $Gd_2O_2S:Eu$  的  $5D_{0-2}$  和  $7F_{0-6}$  各能级的压力依赖关系

Fig. 5 The pressure dependence of  $5D_{0-2}$  and  $7F_{0-6}$  levels for  $Gd_2O_2S:Eu$

表 5 不同压力下 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 的<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>J</sub> 的能级重心(cm<sup>-1</sup>)Table 5 The barycenters of <sup>5</sup>D<sub>J</sub> and <sup>7</sup>F<sub>J</sub> multiplets for Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu

Pressure /(GPa)	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	<sup>5</sup> D <sub>1</sub>	<sup>5</sup> D <sub>2</sub>
0	363	1038	1921	2895	17168	18923	21387
2.0	363	1034	1919	2893	17156	18911	21372
4.2	362	1033	1919	2893	17144	18898	21357
6.6	361	1031	1921	2894	17131	18883	21340
8.0	362	1032	1921	2895	17125	18879	21331
10.5	356	1030	1924	2896	17113	18863	21319
12.5	355	1027	1925	2895	17100	18851	21300
14.8	355	1027	1928	2895	17091	18842	21297

在压力作用下,<sup>5</sup>D<sub>0-2</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0-6</sub>跃迁的所有谱线都出现红移,红移率在 2.9~11.0cm<sup>-1</sup>/GPa 之间。这表明,压力导致<sup>5</sup>D<sub>0-2</sub>能级普遍地向<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 能级缓慢靠近。相互靠得很近的两条谱线,若短波谱线红移速度大于长波谱线,高压下两谱线趋于重迭。<sup>5</sup>D<sub>1</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 跃迁的两条谱线属这种情况,而且两者强度相差悬殊,高压下重迭后的弱线被强线“淹没”。相反,常压重迭的两条谱线,红移速度不同时,高压下两谱线将分离。例如,<sup>5</sup>D<sub>2</sub>(A<sub>1</sub>)→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>(E)和<sup>5</sup>D<sub>2</sub>(E)→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>(A<sub>1</sub>)两个跃迁,常压都是 19490cm<sup>-1</sup>,完全重迭。高压下,强度弱的后者逐渐从前者中分离“生长”出来。

实验发现,<sup>5</sup>D<sub>J</sub> 的所有观测到的能级都随加压降低,其下降速度的绝对值明显地大于<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 能级移动速率的绝对值(见图 5)。这种现象似乎给了我们一个信息:高能光谱项<sup>5</sup>D 比基态光谱项<sup>7</sup>F 对周围环境更敏感。

由图 5 可见,<sup>7</sup>F<sub>2</sub>、<sup>7</sup>F<sub>3</sub>、<sup>7</sup>F<sub>4</sub>、<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 多重态的晶体场劈裂随压力增加而增大。这是容易理解的,因为加压有效地减小了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 晶体中的离子间距,增大了离子间的相互作用,使 Eu<sup>3+</sup> 发光中心周围的离子产生的晶体场增强,多重态能级的晶体场劈裂增大。奇怪的是,加压的时候<sup>5</sup>D<sub>1</sub> 和<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 多重态的劈裂反而减小,这一反常现象在我们研究过的多种样品(如 LaOBr:Eu, LaOCl:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>[2~4]</sup>)中发生,有待进一步研究。图 5 显示,8GPa 附近一些能级曲线的走向发生了变化。我们猜测,这可能是晶格在 8GPa 附近突然产生畸变引起。

作者感谢吉林大学原子分子物理所崔田同志在绘图中给予的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Sovers O J, Yoshioka T. J Chem Phys, 1968, 49:4945
- 2 Liu S X, Chi Y B, Wang L Z. J Lumines, 1988, 40 & 41:395
- 3 Chi Y B, Liu S X, Shen W F, et al. Physica B, 1986, 139 & 140:555
- 4 Chi Y B, Liu S X, Wang Q P, et al. High Pres Res, 1990, 3:150

## HIGH PRESSURE INVESTIGATION OF FLUORESCENCE SPECTRA AND LEVELS FOR $Gd_2O_3S : Eu$

Chi Yuanbin, Wang Lizhong

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

Liu Shenxin

*(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)*

Wang Qiuping

*(Physics Department of Harbin Normal University, Harbin 150080)*

**ABSTRACT** The fluorescence spectrum of  $Eu^{3+}$  doped in  $Gd_2O_3S$  has been investigated in the spectral region  $21500 \sim 11500 \text{ cm}^{-1}$  at 77K and 300K. The 122 spectral lines measured at 77K and the 96 lines at 300K have been assigned. Thirty five of the thirty nine Stark levels of  $^5D_{0\sim 2}$ ,  $^7F_{0\sim 6}$  multiplets were identified. The emission spectra were also measured under high pressures up to 15GPa. It was found that all the lines observed change to longer wavelength and their intensities decrease with increasing pressure. The six levels of  $^5D_{0\sim 2}$  descent more rapidly than the levels of  $^7F_J$ . The Stark splittings of  $^5D_2$  and  $^7F_{2\sim 5}$  multiplets increase, but the splittings of  $^5D_1$  and  $^7F_1$  multiplets decrease under pressure.

**KEY WORDS**  $Gd_2O_3S : Eu$ , fluorescence spectrum, high pressure study.