第10卷 第2期 高 压 物 理 学 报 Vol. 10, No. 2
1996年6月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS June, 1996

压力对 GdOBr:Eu 晶场参数的影响

李宏年[a] 池元斌[b] 王立中[b] 刘慎薪[c]

(a. 浙江大学物理系,杭州 310027)
(b. 吉林大学超硬材料国家重点实验室,长春 130023)
(c. 中国科学院长春物理研究所,长春 130021)

摘要 在室温下测量了 GdOBr:Eu 的常压和高压荧光谱,光谱范围在13000～21500cm^{-1}之间,压力至12GPa。由光谱数据得到了 Eu^{3+} 晶场能级随压力的变化曲线。$^7F_{0\sim5}$能级随压力的变化规律比较复杂,而$^5D_{0\sim2}$各能级均随压力的升高几乎线性地降低。在基态谱项^7F 的49个状态上进行了晶场拟合计算,所得常压下的5个非零晶场参数分别为:$B_0^2=-1124.0$ cm^{-1},$B_0^4=-969.6$ cm^{-1},$B_4^4=827.9$ cm^{-1},$B_0^6=889.6$ cm^{-1},$B_4^6=377.0$ cm^{-1}。高压下的计算结果表明,B_0^4、B_0^6这两个晶场参数随压力的增加而增大,B_4^6随压力的增加而减小,而 B_0^2、B_4^4随压力的变化有些起伏。晶场强度在8GPa 以下随压力增加而减小,其后开始变强。

关键词 高压 荧光谱 晶场能级 晶场参数
中图法分类号 O734.3

1 引 言

将三价镧系离子掺杂在特定的化合物中可形成分立发光中心。通过对其荧光谱的测量和研究,一方面可了解镧系离子本身的物理属性,另一方面可认识固体中周围环境对它的作用。镧系离子掺进固体后,其能级将劈裂和移动成所谓的晶场能级(Stark 能级)。晶场能级的数目由镧系离子在固体中所在位置的对称性决定,可以用群论方法精确地计算出。但定量理解晶场能级的大小还存在许多问题,决定晶场劈裂的各种机理尚未完全清楚。至今还只有参数拟合法能得到和实验值相符的计算能级。在这种方法中,晶场哈密顿量的角度部分可以精确地计算,而径向部分作为拟合参数由实验结果决定。

拟合计算得到的晶场参数包含了决定晶场劈裂的各种因素,但正因为如此,其物理内容是不太明确的。还需研究晶场参数和晶格常数及晶体结构的关系,这方面已取得了一定的成果[1]。其研究方法有两种。一种是将某种镧系离子掺在同晶型化合物(同构异素体)中,考察晶场参数的变化。同构异素体的对称性相同,所不同的只是晶格常数,从而可以找到晶场参数与晶格常数两者之间的一定关系。另一种方法是采用高压手段。通过加压可以连续改变晶格常数,从而可以直接研究晶场作用对晶体结构的依赖关系,比上一种方法更方便。50年代初到60年代初,Paetzold[2]、Hellwege[3]、Drickamer[4]首先将高压技术应用到固体发光领域。池元斌、王立中、刘慎薪80年代中期首先把高压技术引进稀土荧光谱的研究并取得了很多成绩[5~7]。

1995年5月3日收到原稿,同年11月27日收到修改稿。

J. Holsa[8]等研究了掺杂在镧系卤氧化物 GdOBr 中作为分立发光中心的 Eu^{3+} 的常压荧光谱，利用光谱得到了 Eu^{3+} 的晶场能级，并计算出晶场参数。本文将测量 GdOBr:Eu^{3+} 室温下的常压和高压荧光谱，以求得 Eu^{3+} 不同压力下的晶场能级，进而求得晶场参数随压力的变化情况。

2 实 验

实验所用的样品为 GdOBr:Eu 多晶粉末，Eu 的含量为 4%(摩尔比)。Eu^{3+} 在其中具有 C_{4v} 点群对称性[8]。

高压装置为 Mao-Bell 型金刚石对顶砧压机(DAC)。垫片采用 T301 不锈钢，用 4∶1 甲乙醇作为传压介质，用红宝石粉末作为压标物质。实验时，样品粉末、红宝石粉末及传压介质混合密封在垫片的小孔(压腔)中，孔的直径约为 0.2mm。激发光源采用 Ar 离子激光器，选用了 457.9nm 激光线为激发光，激光输出功率为 60MW。检测系统为 SPEX-1403 拉曼光谱仪。压力加至 12GPa，每隔约 1GPa 测量一次荧光谱。扫描区间为 13000～21500cm^{-1}，覆盖了发光中心 Eu^{3+} 由 ^5D 谱项的能级向 ^7F 谱项各能级跃迁的所有谱线。

图 1 是常压下测到的 GdOBr:Eu 的荧光谱。由于在相同实验条件下不同谱峰的强度相差很大，所以我们将全谱图分为五段绘出，以使一些很弱的谱线(如 13400～13000cm^{-1} 之间的谱线)也能被较清楚地表示出来。图 1 没有绘出 14000～13400cm^{-1} 一段的情况，是因为在这一区间没有谱线。

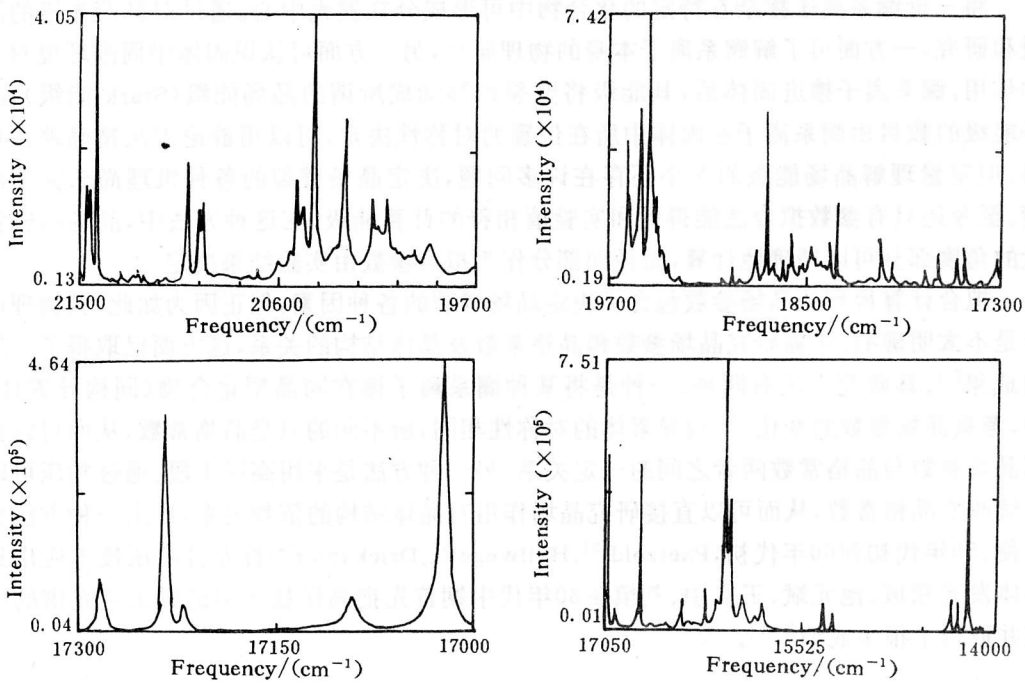

图 1 GdOBr:Eu 的常压荧光谱

Fig. 1 The fluorescence spectrum of GdOBr:Eu at ambient pressure

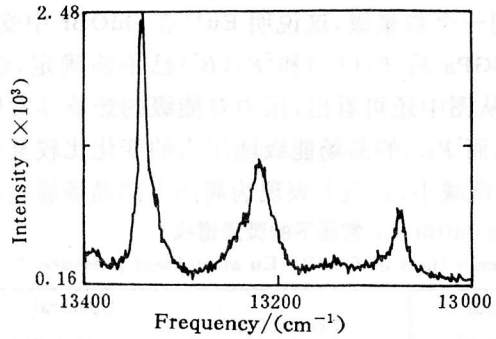

图 1 （续）

Fig. 1 （Continued）

图 1 中精确可辨的谱线有 43 条，绝大部分谱线由电偶极跃迁产生，少数谱线由磁偶极跃迁产生。受压后所有谱线强度降低，压力至 12GPa，可测谱线只剩 25 条，其余的谱线因强度太弱已不可分辨。图 2 示出了部分谱线随压力的变化情况。

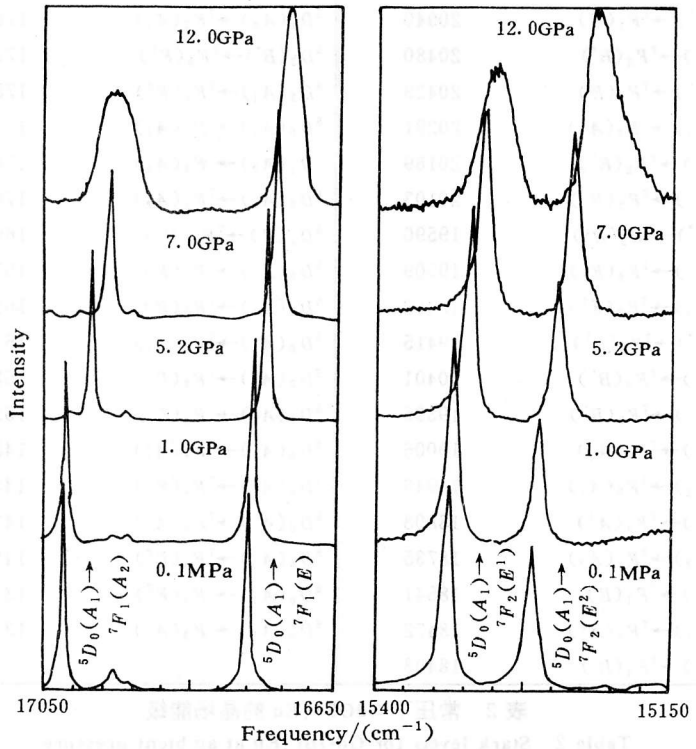

图 2　GdOBr:Eu 的部分谱线随压力的变化(5.2GPa 后的谱图为扫描两次所得)

Fig. 2　Variations of some spectral lines versus pressure for GdOBr:Eu(spectrum pictures after 5.2GPa were obtained by scaning two times)

常压下的谱峰位置如表 1 所示。加压后，绝大部分谱线随压力增加而红移，也有少部分谱线随压力增加先蓝移后红移。

J. Holsa 等[8]已正确标定了这些谱线，将它们归结为 Eu^{3+} $4f^6$ 组态$^5D_{0\sim2}$能级到$^7F_{0\sim5}$能级的跃迁。所以表 1 中跃迁的始末态我们直接采用了他们的结果。

由谱峰位置求得的常压下的晶场能级列在表 2 中，共 26 个。利用不同压力点的谱峰位置得到的高压下的晶场能级示在图 3 中。从图中看出，晶场引起的能级劈裂是较大的，

有些能级劈裂大小和能级本身大小同一个数量级，这说明 Eu^{3+} 在 GdOBr 中受到的晶场是较强的。由于荧光的压致猝灭，8GPa 后 $^7F_5(E^2)$ 和 $^7F_2(B'')$ 已不能确定，这样，直至 12GPa 能确定的晶场能级有 24 个。从图中还可看出，压力对能级的影响非常明显。^5D_J ($J=0\sim2$)能级近线性地随压力下降，而 $^7F_{0\sim5}$ 的晶场能级随压力的变化比较复杂。此外，自由离子能级的劈裂大小在高压下有所减小，在图上表现为高压下的晶场能级间隔较小。

表 1 观测到的 GdOBr:Eu 常压下的荧光谱线

Table 1 Observed fluorescence lines of GdOBr:Eu at ambient pressure

Transition	Spectral line/(cm^{-1})	Transition	Spectral line/(cm^{-1})
$^5D_2(A_1)\rightarrow{}^7F_0(A_1)$	21420	$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_4(B')$	18344
$^5D_2(E)\rightarrow{}^7F_1(E)$	21007	$^5D_1(E)\rightarrow{}^7F_2(E)$	18031
$^5D_2(A_1)\rightarrow{}^7F_1(E)$	20954	$^5D_1(A_2)\rightarrow{}^7F_2(E)$	17971
$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_1(E)$	20940	$^5D_1(A_2)\rightarrow{}^7F_2(A_1)$	17819
$^5D_2(E)\rightarrow{}^7F_2(B'')$	20480	$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_5(E^1)$	17761
$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_2(E)$	20429	$^5D_2(A_1)\rightarrow{}^7F_5(E^2)$	17525
$^5D_2(A_1)\rightarrow{}^7F_2(A_1)$	20291	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_0(A_1)$	17233
$^5D_2(E)\rightarrow{}^7F_2(B')$	20169	$^5D_1(A_2)\rightarrow{}^7F_3(A_2)$	17093
$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_2(B')$	20103	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_1(A_2)$	17022
$^5D_2(B'')\rightarrow{}^7F_3(E^1)$	19590	$^5D_1(E)\rightarrow{}^7F_3(B')$	16936
$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_3(E^1)$	19509	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_1(E)$	16768
$^5D_2(A_1)\rightarrow{}^7F_3(E^2)$	19452	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_2(E)$	16258
$^5D_2(B'')\rightarrow{}^7F_3(B')$	19415	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_2(A_1)$	16105
$^5D_2(E)\rightarrow{}^7F_3(B')$	10401	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_3(E^1)$	15339
$^5D_2(B')\rightarrow{}^7F_3(B')$	19335	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_3(E^2)$	15268
$^5D_1(E)\rightarrow{}^7F_0(A_1)$	19006	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_4(A_1^1)$	14566
$^5D_1(A_2)\rightarrow{}^7F_0(A_1)$	18946	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_4(E^1)$	14343
$^5D_2(E)\rightarrow{}^7F_4(A_1^1)$	18803	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_4(A_1^2)$	14286
$^5D_1(A_2)\rightarrow{}^7F_1(A_2)$	18735	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_4(E^2)$	14214
$^5D_1(E)\rightarrow{}^7F_1(E)$	18541	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_5(E^2)$	13338
$^5D_2(A_1)\rightarrow{}^7F_4(A_1^2)$	18472	$^5D_0(A_1)\rightarrow{}^7F_5(A_1)$	13214
$^5D_2(E)\rightarrow{}^7F_4(B'')$	18403		

表 2 常压下 GdOBr:Eu 的晶场能级

Table 2 Stark levels for GdOBr:Eu at ambient pressure

Mark	Level /(cm^{-1})	Mark	Level /(cm^{-1})	Mark	Level /(cm^{-1})	Mark	Level /(cm^{-1})
$^7F_0(A_1)$	0	$^7F_3(A_2)$	1853	$^7F_4(E^2)$	3019	$^5D_1(A_2)$	18946
$^7F_1(A_2)$	211	$^7F_3(E^1)$	1894	$^7F_4(B')$	3061	$^5D_1(E)$	19006
$^7F_1(E)$	465	$^7F_3(E^2)$	1965	$^7F_5(E^1)$	3720	$^5D_2(B')$	21405
$^7F_2(E)$	975	$^7F_3(B')$	2070	$^7F_5(E^2)$	3895	$^5D_2(A_1)$	21420
$^7F_2(B'')$	991	$^7F_4(A_1^1)$	2667	$^7F_5(A_1)$	4014	$^5D_2(E)$	21471
$^7F_2(A_1)$	1128	$^7F_4(E^1)$	2890	$^5D_0(A_1)$	17233	$^5D_2(B'')$	21484
$^7F_2(B')$	1302	$^7F_4(A_1^2)$	2947				

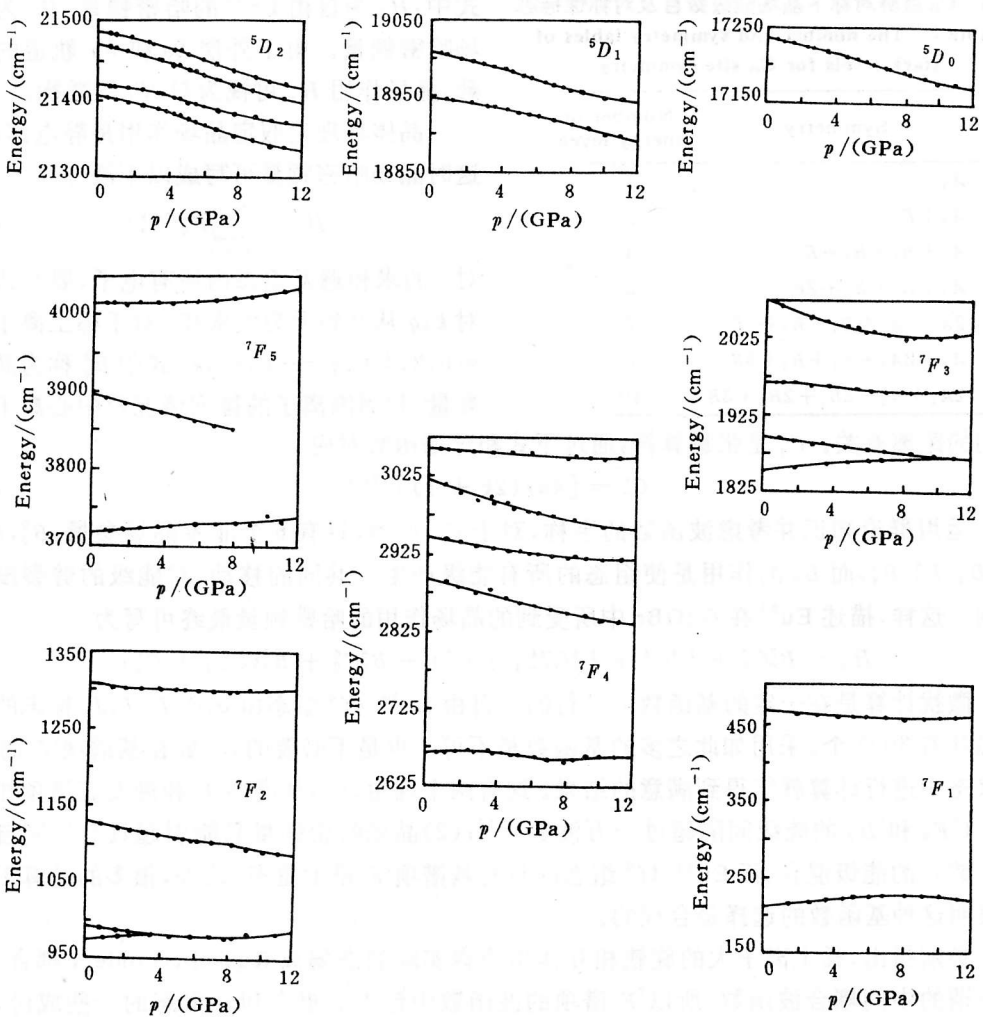

图 3　GdOBr:Eu 的$^5D_{0\sim2}$、$^7F_{0\sim5}$各晶场能级对压力的依赖关系

Fig. 3　The pressure dependence of the stark levels of $^5D_{0\sim2}$, $^7F_{0\sim5}$ for GdOBr:Eu

3　拟合计算的理论和方法

自由 Eu^{3+}有 6 个 $4f$ 电子，构成 $4f^6$ 组态。晶体中的 Eu^{3+}由于受到晶场作用，能级将发生变化，其结果使自由 Eu^{3+}的能级产生移动和不太大的劈裂(劈裂后的能级通常称为晶场能级或 Stark 能级)。由于组态内所有能级的移动大小相同，所以对谱线位置没有影响，在计算中可不考虑。能级的劈裂数目可用群论方法求出。在 C_{4v} 点群对称环境下 $J=0\sim6$ 的自由离子能级劈裂数目和对称性标志(用 C_{4v} 点群的不可约表示来表征)如表 3 所示。劈裂的大小需由微扰计算得到。

Eu^{3+}在 GdOBr 中的哈密顿量可写为

$$H = H_f + H_c \tag{1}$$

表3 C_{4v}点群对称下晶场能级数目及对称性标志
Table 3 The number and symmetry lables of stark levels for C_{4v} site symmetry

J	Symmetry	Number of energy levels
0	A_1	1
1	A_2+E	2
2	$A_1+B_1+B_2+E$	4
3	$A_2+B_1+B_2+2E$	5
4	$2A_1+A_2+B_1+B_2+2E$	7
5	$A_1+2A_2+B_1+B_2+3E$	8
6	$2A_1+A_2+2B_1+2B_2+3E$	10

式中：H_f为自由Eu^{3+}的哈密顿量；H_c为晶场哈密顿量。由于外层5s和5p轨道的屏蔽，晶场作用H_c可视为对H_f的微扰。

晶体场理论假定晶场作用是静电作用，这时晶场哈密顿量可写成以下展开式[9]

$$H_c=\sum_{k,q,i}B_q^k(C_q^k)_i \tag{2}$$

对i的求和遍及组态内所有电子，展开式中对k，q从0到无穷大求和。对于稀土离子，$k=0,2,4,6$；$q=-k,\cdots,k$。式中B_q^k称为晶场参量，和周围离子的排列情况及中心离子与它们的距离有关。C_q^k是张量算符，通过下式和球谐函数对应

$$C_q^k=[4\pi/(2k+1)]^{1/2}Y_q^k \tag{3}$$

运用群论知识并考虑波函数的宇称，对于C_{4v}点群，只有6个非零晶场参量：B_0^0，B_0^2，B_0^4，B_4^4，B_0^6，B_4^6，而B_0^0的作用是使组态的所有能级产生一共同的移动，对能级的劈裂没有影响。这样，描述Eu^{3+}在GdOBr中所受到的晶场作用的哈密顿量最终可写为

$$H_c=B_0^2C_0^2+B_0^4C_0^4+B_4^4(C_{-4}^4+C_4^4)+B_0^6C_0^6+B_4^6(C_{-4}^6+C_4^6) \tag{4}$$

微扰计算是在一定的基函数上进行的。自由Eu^{3+} $4f^6$组态由α、S、L、J、J_z标志的量子态共有3003个。采用如此之多的基函数是不可能也是不必要的，一般在基谱项^7F的49个状态中进行计算就能得到满意的结果。这有两个理由，(1)基谱项^7F和激发态谱项相隔很远($^7F_6$和$^5D_0$的能级间隔超过一万波数)[10]；(2)晶场哈密顿量只能引起具有相同自旋量子数S的能级混合，而Eu^{3+} $4f^6$组态内只有基谱项^7F是七重态。此外，很多的计算工作也表明这种基函数的选择是合理的。

必须指出，稀土离子大的旋轨相互作用使得实际的态偏离Russel-Saunders耦合，而是所谓的中间耦合波函数，所以^7F谱项的波函数中包含五重态和三重态的一些成份，反之亦然。可以预见，计算中采用中间耦合波函数，会使结果更好。本文计算中的49个中间耦合波函数采用了G. Ofelt[10]的结果。

计算中5个晶场参数作为可调参数，由实验能级确定。此外，因为没有准确的自由离子能级，除$^7F_0$作为能量零点外，^7F谱项的其余6个自由离子能级($^7F_{1\sim6}$)也作为可调参数(文献中一般称为中间参数)。

4 压力对晶场参数的影响

4.1 计算结果

计算中晶场参数和中间参数以任意值为初值，程序自行调节这些参数的大小，使计算能级和实验能级趋于一致。最终使计算能级和实验能级完全符合的晶场参数就是所要求得的实验晶场参数。实际上计算能级和实验能级是不可能完全一样的，这与实验误差和计算精度有关，也和理论模型有关。一般认为，如果稀土离子晶场拟合计算的均方误差只有几个波数，那么计算是成功的，即拟合计算的物理思想和物理模型是基本正确的，所得到

的晶场参数也是可信的。

本文间隔约 2GPa 进行一次拟合计算。不同压力下使计算能级和实验能级符合得最好的晶场参数列在表 4 中，表中还列出了相应压力下的晶场强度 S 和计算结果的均方误差 σ。表中第 2 行是文献[8]的结果。

表 4　不同压力点的晶场参数

Table 4　Crystal field parameters under different pressures

p/(GPa)	B_0^2/(cm^{-1})	B_0^4/(cm^{-1})	B_4^4/(cm^{-1})	B_0^6/(cm^{-1})	B_4^6/(cm^{-1})	σ/(cm^{-1})	S/(cm^{-1})
0	−1098	−978	825	884	385	4	440
0	−1124.0	−969.6	827.9	889.6	337.0	6.1	444.0
1.7	−1080.9	−906.6	812.5	947.4	350.7	6.1	431.9
3.7	−1055.9	−825.4	853.2	1072.2	304.3	5.7	433.3
5.7	−1013.6	−786.5	864.2	1150.0	292.7	5.8	430.1
7.9	−949.8	−771.0	886.0	1223.8	270.4	3.8	427.2
10.0	−977.7	−685.6	895.0	1291.7	222.8	4.8	431.0
12.0	−1009.2	−660.8	895.0	1304.1	221.8	8.8	435.4

表 5 给出了常压下的计算能级和实验能级，两者符合得非常好。从表 4 可知，所有压力点下计算的均方误差都只有几个波数。这说明直至 12GPa 得到的晶场参数都很好地表征了 Eu^{3+} 周围的晶体场 。

表 5　GdOBr:Eu 常压下的晶场能级计算值和实验值

Table 5　Calculated and observed values of stark levels for GdOBr:Eu at ambient pressure

Stark levels /(cm^{-1})	Expl /(cm^{-1})	Calc. /(cm^{-1})	Stark levels /(cm^{-1})	Expl /(cm^{-1})	Calc. /(cm^{-1})
$^7F_1(A_2)$	211	205	$^7F_4(E^2)$	3019	3019
$^7F_1(E)$	465	469	$^7F_4(B')$	3061	3061
$^7F_2(E)$	975	968	$^7F_5(E^1)$	3720	3720
$^7F_2(B'')$	991	997	$^7F_5(E^2)$	3895	3895
$^7F_2(A_1)$	1128	1126	$^7F_5(A_1)$	4014	4014
$^7F_2(B')$	1302	1311	$^5D_0(A_1)$	17233	
$^7F_3(A_2)$	1853	1858	$^5D_1(A_2)$	18946	
$^7F_3(E^1)$	1894	1898	$^5D_1(E)$	19006	
$^7F_3(E^2)$	1965	1960	$^5D_2(B')$	21405	
$^7F_3(B')$	2070	2065	$^5D_2(A_1)$	21420	
$^7F_4(A_1^1)$	2667	2669	$^5D_2(E)$	21471	
$^7F_4(E^1)$	2890	2888	$^5D_2(B'')$	21484	
$^7F_4(A_1^2)$	2947	2949			

4.2　讨　论

4.2.1　与文献[8]计算结果的比较

常压下我们的计算和 J. Holsa 等人的计算结果已附在表 4 中。从表中看出，除 12GPa 的结果外，我们计算的均方误差只比 J. Holsa 等人计算的结果略大一些，但最多也只超过

$2cm^{-1}$，其原因在于 J. Holsa 等人的计算所用的实验数据是低温(77K)下的结果，而我们所用的实验结果是室温(~300K)下的结果。室温下谱线较宽，标识谱峰位置时误差略大些，所以拟合计算的误差也相应大些。

12GPa 时的均方误差虽也只有几个波数，但和其它几个压力点相比明显大了。这是由非静水压引起的。本文实验所用 4∶1 甲乙醇传压介质一般只能在 10GPa 以下保持静水压。12GPa 时样品内不同地方的压力不同，相应处的 Eu^{3+} 由压力引起的谱线红移也不同，这就使得谱线增宽(参看图 2)。如上节所述，这将引起计算均方误差的增大。非静水压还导致 Eu^{3+} 周围晶格对称性的降低，使适用于 C_{4v} 点群对称的(4)式不能精确地表征 Eu^{3+} 受到的晶场作用。对称性降低很多时会改变光谱的选择定则，使谱图发生很大变化。在本文的工作中，从实验和计算结果看来，对称性对 C_{4v} 点群的偏离是很小的，其结果只是引起谱线的进一步的增宽。

除 B_0^2 外，这两个计算得到的晶场参数基本一样。B_0^2 相差 20 多个波数，差别也不明显。由于这两个计算所用实验能级是不同温度下的结果，晶场参数有一点区别是自然的。

4.2.2 晶场参数随压力的变化

不同压力下的 5 个晶场参数数值已列在表 4 中，图 4 将表 4 的结果更直观地表示出来。从图中可见，在实验压力范围内，B_0^4、B_0^6 随压力升高而增大；B_4^6 随压力升高而减小；B_4^4 在 2GPa 附近有较大起伏，在 10~12GPa 间几乎不变，但总的趋势是随压力而增大。B_0^2 和 8GPa 以下随压力升高而增大，其后随压力升高而减小。

一般来讲，晶场参数随压力的变化规律比较复杂，往往不是线性变化，甚至不是单调变化。从我们以前的工作及别人的工作都能看到这一点[1,11]。其原因在于决定晶场劈裂大小的是几个晶场参数的综合作用(参看(4)式)，某一个晶场参数随压力的变化特点不一定和晶场劈裂一致，更何况能级劈裂大小随压力的变化规律也是较复杂的。

从晶场参数变化的大小来看，压力的影响是明显的。变化最大的是 B_0^6，从常压到 12GPa，其数值增加了约 $415cm^{-1}$。

B_0^2 随压力的变化特点可以用来解释实验数据。$^7F_1$ 能级的劈裂大小主要由 $|B_0^2|$ 的大小决定(不考虑晶场作用引起的 J 混杂时完全由 $|B_0^2|$ 决定)。考察图 2 和图 3，$|B_0^2|$ 和 $^7F_1$ 的能级劈裂随压力的变化趋势确实是一致的。

4.2.3 晶场强度随压力的变化

晶场强度代表了能级劈裂大小，其定量表达式为[12]

$$S = \{1/3\sum_k \frac{1}{2k+1}[(B_0^k)^2 + 2\sum_{q>0}((\mathrm{Re}B_q^k)^2 + (\mathrm{Im}B_q^k)^2)]\}^{1/2} \qquad (7)$$

由此式计算出的晶场强度附在表 4 中，从表中可看出，高压下的晶场强度小于常压下的晶场强度，从常压到约 8GPa 晶场强度随压力升高而减小，其后随压力升高而增大。考察图 3 后可看出，能级的晶场劈裂大小随压力的变化与晶场强度的变化趋势是一致的，其中尤以 $^7F_1$ 和 $^7F_3$ 表现得最为明显。

常压下的晶场强度大于高压下的晶场强度可能会引起困惑，因为按惯常理解，高压下晶格常数减小，配体对中心离子的作用会加强，从而引起能级的更大劈裂。但这一现象我们在很多样品中发现过，如 $LaOBr:Eu^7$ 的晶场强度从常压的 $526cm^{-1}$ 减少到 13GPa 的

$479cm^{-1}$。这一现象我们目前尚不能很好地解释。但需指出，在某些样品中出现的这一现象是客观存在的，与计算的正误或精度无关，因为实验得到的晶场能级在高压下比常压下更为接近，即劈裂减小。

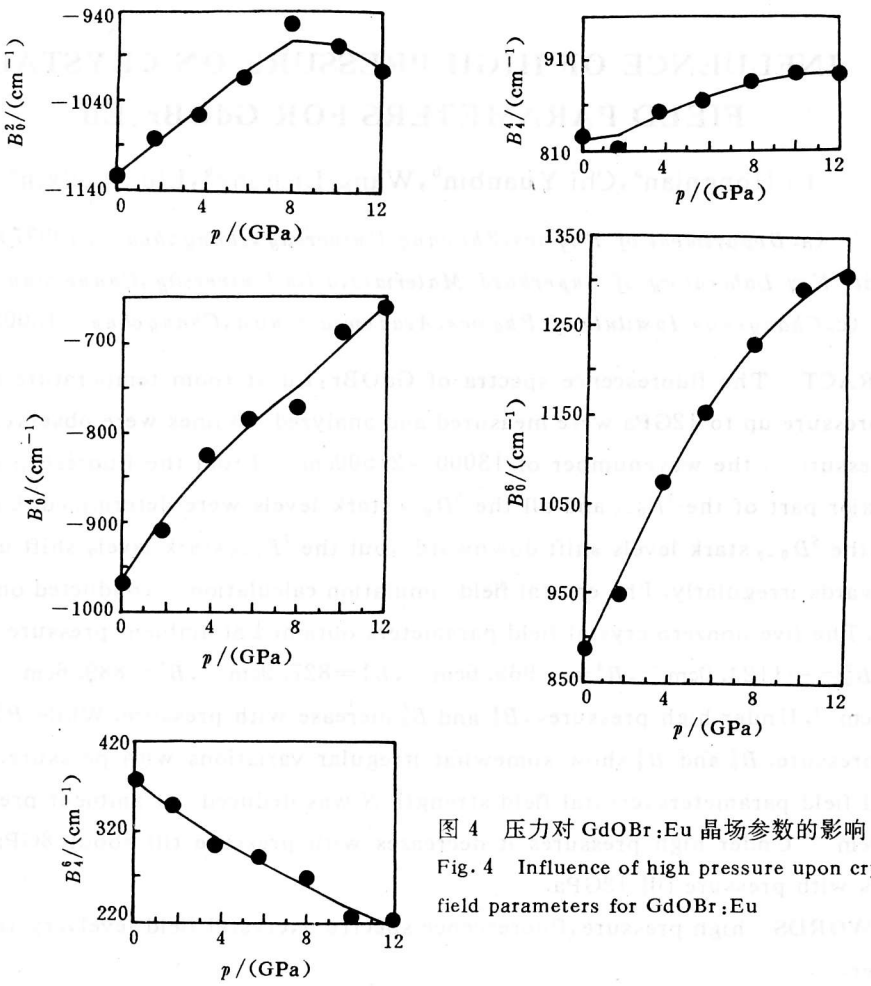

图 4　压力对 GdOBr:Eu 晶场参数的影响

Fig. 4　Influence of high pressure upon crystal field parameters for GdOBr:Eu

参　考　文　献

1　Gregorian T, d'Amour-Sturn H, Holzapfel W B. Phys Rev B, 1989, 39: 12497

2　Paetzold H K. Z Phys, 1951, 129: 12

3　Hellwege K H, Schrok-Veitor W. Z Phys, 1955, 143: 451

4　Keating K B, Drickamer H G. J Chem Phys, 1961, 34: 143

5　Chi Y B, Liu S X, Zhang H Y, et al. J Lumin, 1988, 40&41: 303

6　Chi Y B, Liu S X, Shen W F, et al. Phys B, 1986, 139&140: 555

7　Chi Y B, Liu S X, Wang Q P, et al. High Pres Res, 1990, 3: 150

8　Holsa J, Porcher P. J Chem Phys, 1982, 76: 2790

9　Wybourne B G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publishers, [s. l.]: John Wiley

& Sons Inc, 1965. 164
10 Ofelt G S. J Chem Phys, 1962, 38: 2171
11 Wang Q P, Lun L J, Zhang D Z, et al. J Phys: Cond Mat, 1992, 4: 6491
12 Chang N C, Gruber J B, Leavilt R P, et al. J Chem Phys, 1982, 76: 3877

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON CRYSTAL FIELD PARAMETERS FOR GdOBr:Eu

Li Hongnian[a], Chi Yuanbin[b], Wang Lizhong[b], Liu Shenxin[c]

(a. *Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou* 310027)
(b. *State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130023)
(c. *Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun* 130021)

ABSTRACT The fluorescence spectra of GdOBr:Eu at room temperature and under high pressure up to 12GPa were measured and analyzed. 43 lines were observed at ambient pressure in the wavenumber of 13000～21500cm^{-1}. From the fluorescence spectra, the major part of the $^7F_{0\sim5}$ and all the $^5D_{0\sim2}$ stark levels were determined. Under pressures, the $^5D_{0\sim2}$ stark levels shift downwards, but the $^7F_{0\sim5}$ stark levels shift upwards or downwards irregularly. The crystal field simulation calculation is conducted on the 49 ^7F states. The five nonzero crystal field parameters obtained at ambient pressure are as follows: $B_0^2=-1124.0\text{cm}^{-1}$, $B_0^4=-969.6\text{cm}^{-1}$, $B_4^4=827.9\text{cm}^{-1}$, $B_0^6=889.6\text{cm}^{-1}$ and $B_4^6=377.0\text{cm}^{-1}$. Under high pressures, B_0^4 and B_0^6 increase with pressure. While B_4^6 decreases with pressure. B_0^2 and B_4^4 show somewhat irregular variations with perssure. From the crystal field parameters, crystal field strength S was deduced. At ambient pressure, $S=445.0\text{cm}^{-1}$. Under high pressures it decreases with pressure till about 8GPa, then increases with pressure till 12GPa.

KEY WORDS high pressure, fluorescence spectrum, crystal field level, crystal field parameter.