

BaSO₄:Sm²⁺ 晶体的光谱及光子选通烧孔效应

陈述春 祁长鸿 吴铁强 戴凤妹 邱佩华 于福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

首次报道一种新的无机光子选通光谱烧孔材料——BaSO₄:Sm²⁺的烧孔效应。并给出了有关光谱性质的实验结果。

关键词: BaSO₄:Sm²⁺ 晶体, 光子选通, 光谱烧孔, 第二步光电离, 荧光光谱, 激发光谱。

一、引 言

自1974年Kharlamov等人^[1,2]在有机分子中观察到持久光谱烧孔以来,在许多有机和无机系统中观察到这种效应。如果将其作为二进制数字编码存贮元件使用,可使存贮密度达到 $10^9 \sim 10^{11}$ bit/cm²,因而这项研究吸引了人们很大的兴趣。但其存在一个最严重的缺点——反复读出过程中信噪比退化,难以实际应用。1985年,Winnacker等人^[3],首次报道了BaFCl:Sm³⁺中的光子选通烧孔。由于在信息写入时,必须有外加光场存在,因而避免了读写干扰或讯/噪比退化问题。但迄今已报道的光子选通烧孔材料为数可数^[4~8],因而进一步探索和研究新的材料,仍是一个重要的课题。

本文报道一种具有光子选通烧孔效应的新材料——BaSO₄:Sm²⁺晶体。文中研究了BaSO₄中二种价态的Sm离子的光谱特征及Sm²⁺离子的基本光谱性质。特别是首次观察到Sm²⁺离子在激光作用下通过选择第二步光电离,在⁷F₀—⁵D₁非均匀增宽吸收线中引起的持久光谱烧孔效应。

二、一般光谱性质

高纯度的BaCO₃和Sm₂O₃用浓硫酸溶解,加热,缓慢蒸干后置Al₂O₃坩埚中,于电炉内加热,在500°C恒温4hr,缓慢冷却后获得大小不等的微晶粒。如制备进程加快,则得到粉末样品。在这样得到的样品中Sm主要呈三价态,当用Co⁶⁰γ射线辐射后,大部分转变为二价态。辐照前后样品的荧光和激发光谱证明了这一点。

1. 激发光谱

室温下常规的荧光和激发光谱是用日立650-60型荧光计测定的。作为一个例子,图1表明了室温下掺钐0.079%的BaSO₄在γ射线辐照前后的荧光光谱。辐照前,二个较强的荧

光峰出现在 560 nm 和 590 nm 附近, 分析表明它们分别属于三价离子 Sm³⁺ 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 和 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 跃迁。在辐照后样品的荧光光谱中, 在 690 nm 和 726 nm 附近观察到较强的峰, 它们分别属于二价 Sm²⁺ 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁。

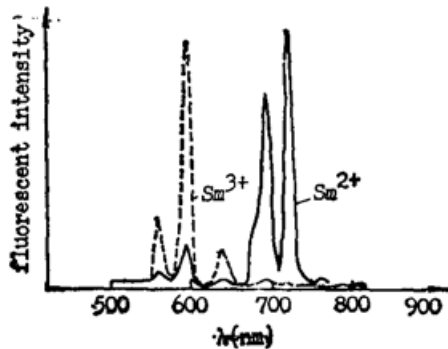


Fig. 1 Fluorescent spectra of BaSO₄:Sm at room temperature
—before and —after, γ -irradiated

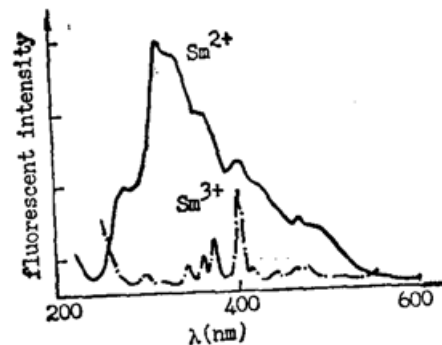


Fig. 2 Excitation spectra of BaSO₄:Sm (0.0785) at room temperature
—before and —after, γ -irradiated

图 2 是该样品在辐照前后的室温激发光谱。可见在辐照前它表现为明显的窄带结构, 相应于 Sm³⁺ 的 4f 组态内的禁戒跃迁。而辐照后的很强的宽带特征, 表明其属于二价 Sm²⁺ 离子的允许 4f5d 跃迁。

通过对不同浓度和不同辐照剂量的样品的荧光和激发光谱的分析和计算*, 确定所获得的二价离子的比率和准确含量。

2. 荧光光谱

高分辨的荧光光谱是用 Ar⁺ 离子激光激发, 通过一米光栅单色光计测定的。图 3 表明了 10K 测定的 BaSO₄:Sm²⁺ (0.078%) 的荧光光谱。分析确定 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁位于 681.7 nm, 而在 690 nm 和 720 nm 附近的二组荧光峰, 分别相应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁。

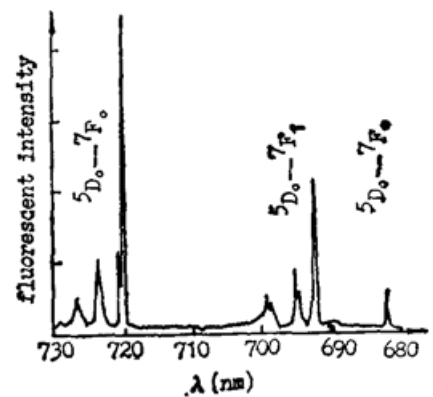


Fig. 3 Fluorescence spectra of BaSO₄:Sm²⁺ (0.078%) at 10K

因为在这个晶场中 Sm²⁺ 的 7F_1 态有三个子能级, 因而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁应由三线组成, 其中较长波长的二线均有双峰结构, 峰间分别相差 0.8 和 1.0 nm。初步认为 Sm²⁺ 在 BaSO₄ 中可能处于二种性质不同的格位中, 并均等地占据它们。

通过荧光光谱, 在不同的温度下确定了 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁的荧光峰宽(半极大的满宽度), 发现它随温度变化不大, 5K 时为 0.12 nm, 即 77 GHz。但对晶体样品, 一般比这个值要小一些, 可见不均匀性与样品制备工艺有关。

$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ 的荧光跃迁中, $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁较强, 在室温荧光光谱中它出现在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 荧光附近。室温下用 Ar 离子激光激发, 测定的 $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ 荧光光谱如图 4 所示。可见其由三线组成, 波长位置分别在 625.0 nm、624.5 nm 和 624.0 nm, 可以确定 5D_1 三个子能级的能量位置分别为 16000 cm⁻¹, 16013 cm⁻¹ 和 16026 cm⁻¹**。

利用重复频率 YAG:Nd 激光器的倍频输出(532 nm), 在室温下激发样品, 荧光很弱,

* 将另文发表

** 在低温下可能稍有移动。

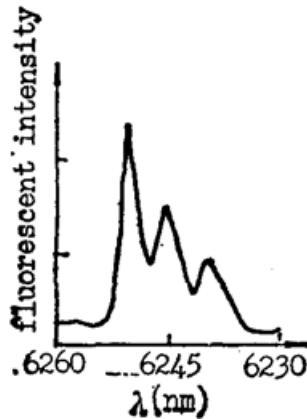


Fig. 4 Fluorescence spectra of ${}^5D_1-{}^7F_0$ transition excited by Ar^+ laser at 288 K

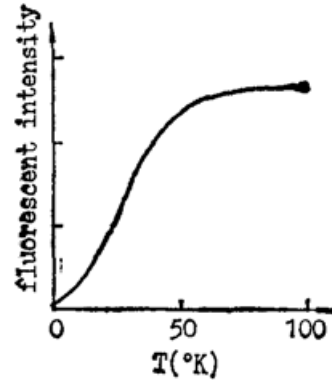


Fig. 5 Under 514.5 nm Ar^+ laser excited, temperature dependence of fluorescence intensity of $BaSO_4:Sm^{2+}$

但尚可用示波器观测 5D_0 的荧光衰减,从而确定其寿命 $\tau \approx 6$ ms。低温下 532 nm 激发无效,不再能观测到荧光。

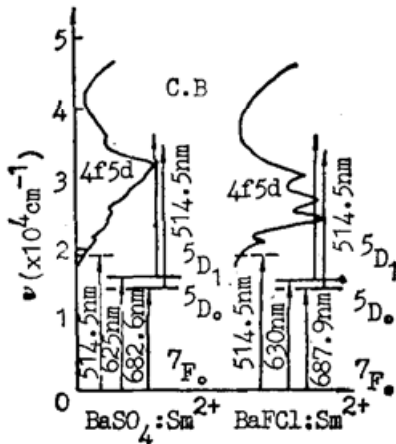


Fig. 6 Energy-level diagrams of $BaSO_4:Sm^{2+}$ and $BaFCl:Sm^{2+}$

($4f5d$ absorption is from the excitation spectra of our experiment at room temperature)

室温下,用 Ar^+ 离子 514.5 nm 激光激发荧光是很有效的,但随着温度降低,由于 $4f5d$ 吸收带长波边短移(带宽收缩)激发效率降低。图 5 表明了这一点,由此可见,大约在 10 K 以下, Ar^+ 离子激光器的 514.5 nm 激光(功率为 80 mW/cm^2),只引起极小部分的 Sm^{2+} 离子激发,因而可选用 514.5 nm 的 Ar^+ 激光作为烧孔的选通光。

综合有关光谱结果,在图 6 表明了 $BaSO_4:Sm^{2+}$ 的能级结构,并与 $BaFCl:Sm^{2+}$ 作了比较。其中,基态为 $4f^6 {}^7F_0$, 5D_0 和 5D_1 为亚稳态, 5D_0 能量比 $BaFCl:Sm^{2+}$ 的稍高,为 14669 cm^{-1} , 5D_1 的三个子能级分别为 16000 cm^{-1} , 16013 cm^{-1} 和 16026 cm^{-1} 。在 $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ 以上是由 $4f5d$ 组态的跃迁引起的宽吸收带。相比之下可见,两者的能级机构极为相似。并且 $BaSO_4:Sm^{2+}$ 的 $4f5d$ 带更宽,

将更有利于引起 5D_0 向上的激发态吸收。

此外,由于在 $BaSO_4$ 中, γ 射线辐照产生 $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ 还原的同时,必定在晶体中也产生相应的缺陷(某种带正电的中心或孔穴),以保证电荷平衡。估计这种缺陷以及未还原的 Sm^{3+} 将在孔的形成和擦除上起着重要作用。事实表明, γ 射线辐射后的样品,在室内自然曝光环境下,放置半年后,经测试表明,其中又有 15% 的 Sm^{2+} 又恢复为 Sm^{3+} ,而放在暗处的则改变极小。这就表明 $BaSO_4:Sm^{2+}$ 对光的敏感性。加之它具有合适的能级结构和相当长的亚稳态寿命,对光子选通光谱烧孔提供了有利的条件。

三、光子选通光谱烧孔

从图 6 的能级结构图可见,当用一个窄线激光,在 Sm^{2+} 离子的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 或 ${}^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_1$ 吸

收跃迁的非均匀增宽线内,选择激发某一吸收与激光频率共振的离子子集,使其达到激发态⁵D₀或⁵D₁,同时(或有一定的延时)用另一光束使这部分离子从⁵D₀或⁵D₁激发到导带,随着电子被其他的正电中心捕获,产生光电离。这样在基态粒子数中,由于缺少了被选择光电离的那部分离子,就在相应的激发光谱中留下了孔。

光子选通光谱烧孔实验是在图7所示的系统上进行的。一台总输出功率为10W的氩离子激光器作为可调谐连续染料激光器的泵浦源,同时提供烧孔选通光束($\lambda_p=5145\text{ \AA}$)。功率计W.M监测氩离子激光强度。Rh6G染料激光输出作为烧孔的频率选择光束,通过增加Rh6G染料的浓度,使之激光输出波长能达到⁵D₁能级附近,并能在⁷F₀→⁵D₁非均匀增宽吸收带的短波边上调谐。单色仪Sp2用来监测染料激光器的输出波长。图中的B₁,B₂为分束器,M₁,M₂,...,M₆为反射镜,其中M₃、M₄对绿光(514.5nm)是高反射的(反射率R_g≈90%)。M₅则通过绿光(透过率T≈95%)并反射红光(R_r≈98%)。调整光路使选通光束与选择光束共线,确保其烧孔时在样品上重合。L为聚焦透镜,A为一小孔光阑,F为不同的滤光片。样品S放在低温制冷器中(1RO2A型),低温可达5K。当染料激光器在⁷F₀→⁵D₁非均匀吸收线上扫描时,通过单色仪Sp1在~720nm附近,用光电倍增管(9684QB)P.M探测⁵D₀→⁷F₂跃迁荧光,讯号经直流放大器DCA放大后,在XY记录仪上记录。

在实验所用的Rh6G染料浓度下,染料激光波长的长波限可到~624.5nm附近,恰好能有效地激发⁵D₁态最上面的子能级。但由于受激光调谐曲线即激光强度随波长变化的影响,得到的激光激发光谱轮廓与常规测定的很不同。图8定性表明了其间的关系。其中,a为⁵D₁↔⁷F₀激发光谱,它是按相应的荧光光谱(图4)对粒子数稍加修正后计算的,曲线b为激光调谐曲线,实验上它与具体实验采用的泵浦强度、染料浓度以及调谐元件的状态都有关系。这样,实验上得到的激光激发光谱c的轮廓就与a很不同了。

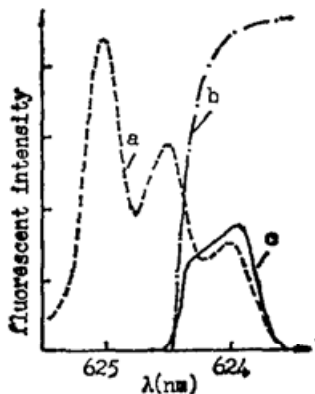


Fig. 8 Relation of laser excited spectra with general spectra

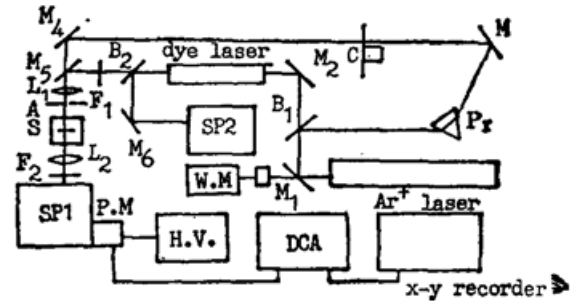


Fig. 7 Scheme of the photon-gated spectral hole turning experiment system

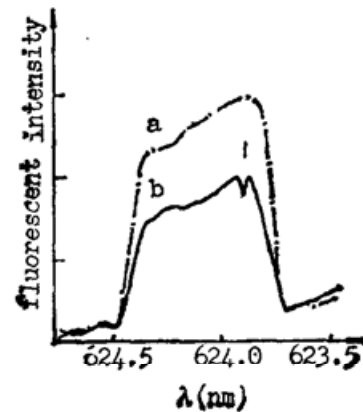


Fig. 9 Typical laser excited spectra of BaSO₄:Sm²⁺ (0.07%)

—before and after photon-gate hole burning at 6K

作为多次烧孔实验的一个典型例子,图9给出了BaSO₄:Sm²⁺ (0.07%)在6K于624 nm附近测定的激光激发光谱(未对激光强度修正)。纵坐标为在~720 nm附近探测的⁵D₀→⁷F₂宽带(~2.0 nm)荧光强度,横坐标为染料激光调谐波长。曲线a为烧孔前测定的。当把染料激光调谐固定在箭头所示的位置(λ=623.9 nm, 功率=1.2 W·/cm²)单光子烧孔10 min后,再测激发谱与a相同,而当加514.5 nm氩离子激光(功率=1.7 W·cm⁻²)同时照射样品时,15 min后,在烧孔波长(λ=623.9 nm)可见有一深约15%的孔,如曲线b,其孔宽约~0.03 nm。由图可见,在烧孔过程中,整个荧光强度下降约1/3,这可能是高能辐照材料的固有特性,当然也与实验中所用的烧孔功效太高时间过长有关。实际上由图5可见,在这个温度下强的514.5 nm激光激发仍有相当的效率,由其引起的非选择光电离仍相当可观。特别是在目前这种烧宽孔的情况下这个效应很明显。尽管当烧窄孔时采用的功率要比现在的低的多,时间也将更短,但像其他的掺钐材料一样,要使之达到应用这是必须克服的问题之一。

四、讨论与结论

(1) 本文首次在BaSO₄:Sm²⁺晶体中,观察到光子选通光谱烧孔效应。在6K的温度下得到了深度为~15%的孔,孔的宽度受实验中使用的染料激光器线宽限制。

(2) 研究了BaSO₄:Sm²⁺的光谱,发现它具有与BaFCl:Sm²⁺类似的能级结构;但亚稳态寿命~6 ms,比BaFCl:Sm²⁺的长的多;4f5d吸收带更宽有利于激发态吸收,这些也都是选通烧孔的有利条件。

(3) 实验中采用的烧孔和选通光功率,是相对于烧一个宽孔而言的(~25 GHz)。如果考虑到这个功率在频宽上的分配,按着单位面积,单位烧孔频宽内的激光功率来比较的话,同样烧15%深的孔,BaSO₄:Sm²⁺所需要的功率,比其他材料似乎更低。粗略地计算表明,如用频宽25 MHz,2 W/cm²的选择光和20 W/cm²的选通光的话,有可能在<1 sec的时间内,烧出深为15%的孔。

(4) 宽带烧孔,在较长的选通光作用时间下易引起孔的扩散和退化,本文仅仅证明BaSO₄:Sm²⁺具有选通烧孔效应,实验条件有待最佳化。

(5) 由于514.5 nm的选通光,接近4f5d吸收带的长波边,4f5d吸收带是均匀增宽的,随着温度升高,吸收边红移,因而对稍高温度的烧孔,不利于选氩离子5145Å的光作选通光。这对绝大多数的掺Sm²⁺材料(包括碱土卤化物基质)都如此。

感谢李运奎、徐树镛、李素梅等同志在制备样品中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] V. M. Kharianov, P. I. Fersonov *et al.*; *Opt. Commun.*, 1974, **12**, No. 2 (Feb), 191.
- [2] A. A. Gorokhovskii *et al.*; *JETP Lett.*, 1974, **B20**, No. 2 (Feb), 216.
- [3] A. Winnacker, R. M. Shelby *et al.*; *Opt. Lett.*, 1985, **10**, No. 7 (Jul), 350.
- [4] R. M. MacFarlane, J. V. Vial; *Phys. Rev. (B)*, 1986, **B34**, No. 1 (Jlu), 1.
- [5] A. J. Silversmith, W. Lenth *et al.*; *IQEC-87 Technical Digest, Xiamen China*, 1987, 190.

- [6] H. W. H. Lee, M. Gehrtz *et al.*; *Chem Phys. Lett.*, 1985, **118**, No. 6 (Aug), 611.
[7] M. Laonone, G. W. Scott *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, No. 9 (Nov), 4863.
[8] T. P. Carter, G. Brauchle *et al.*; *Opt. Lett.*, 1987, **12**, No. 7 (Jul), 370.

Photon-gated spectral hole burning in BaSO₄:Sm²⁺

CHEN SHUCHUN, QI CHANGHONG, WU TIEQIANG, DAI FENGMEI, QIU PEIHUA AND GAN FUXI
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 20 December 1990; revised 4 April 1991)

Abstract

A new inorganic material of photon-gated spectral hole burning, BaSO₄:Sm²⁺ crystal is reported for the first time. Using the ~624 nm output from a CW dye laser and a 514.5 nm output of Ar⁺ laser (the gating light), we observed the persistent hole burning, which involves two-step photoionization of Sm²⁺ in the ⁷F₀—⁵D₁ inhomogeneous broadened absorption line at 6 K. The experimental results of relevant spectral properties are given.

Key words: BaSO₄:Sm crystal; photon-gated; spectral hole burning.