

# 稀土离子 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 晶体的 光谱和结构研究\*

谢黎明 陈凌冰 薛绍林 赵有源 李富铭

(复旦大学物理系三束极性国家重点实验室, 上海 200433)

张守都 王浩炳

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 用 514.5 nm、488.0 nm 的  $\text{Ar}^+$  激光和 441.6 nm 的 He-Cd 激光激发  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体, 获得了一系列窄带荧光谱线, 其中双重谱线结构源于  $\text{Eu}^{3+}$  离子发光中心在该材料中占据两种不等价的非对称光学格位。测得了  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  的 X 射线多晶衍射谱的面间距数据, 计算了晶格常数和晶面角度, 通过和非掺杂  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体数据的比较, 探讨了  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  格位的相互影响。

**关键词**  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ , 荧光谱, 多晶衍射谱。

寻求有极窄均匀线宽  $\Gamma_h$  的固态材料, 有着重要的意义。这样的体系可以获得超高分辨率光谱, 能观测到 kHz 量级甚至更窄的超窄光学跃迁<sup>[1]</sup>。如果体系在激发后能保持很长时间, 或发生不可逆的化学变化, 则潜在的应用是频率域光存储, 其存储密度正比于非均匀线宽  $\Gamma_i$  与均匀线宽  $\Gamma_h$  的比值。在理想情况下, 一个光斑的存储容量可达  $10^8$ 。

在稀土离子掺杂的晶体中, 激发态寿命  $T_1$  一般为几百微秒到几微秒, 在海森堡(Heisenberg) 极限下光学消相时间  $T_2$  约为 1 ms, 均匀线宽  $\Gamma_h$  约为 100 Hz。国内外对掺杂  $\text{Sm}^{2+}$  的无机材料的特性及其在频率域光谱烧孔方面有较多研究<sup>[2, 3]</sup>; 作者所在实验室也曾在  $\text{Sm}^{2+} \cdot \text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  等材料中实现了 4.2 K 低温下的多重光谱烧孔<sup>[4]</sup>, 实现的孔宽表明其频域存储密度可超过  $10^3$ 。

$\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体也属于这一类的体系, 其性能可能更好, 近年来正在展开这方面的研究<sup>[5, 6]</sup>。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体所有的元素都有弱的核磁矩, 作为主体晶体时和掺杂离子的相互作用很弱, 从而对  $\text{Eu}^{3+}$  的均匀线宽影响很小, 对此国外文献已有报道<sup>[7]</sup>。 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  单晶的制备不容易, 且许多性能尚不清楚, 详细研究  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  单晶的光谱特性和晶体结构, 有助于弄清物理机制, 促进材料性能的改善, 推动频域光存储的实用化研究。本文主要报道了对  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体以激光诱导荧光光谱和 X 射线多晶衍射谱方法进行的测量和研究, 分析了样品的能级结构、晶体结构和适合烧孔的光学跃迁特性。

\* 国家自然科学基金资助项目(项目批准号为 69587002、69807001 和 59572019)。

收稿日期: 1997-11-14; 收到修改稿日期: 1998-01-04

# 1 荧光谱和能级结构

测量的样品是由上海光学精密机械研究所研制的  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  单晶，它是高温下生长成的无色透明晶体， $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂的原子分数为  $1.2 \times 10^{-3}$ 。用于测量吸收光谱的样品经过定向切割和抛光；测量荧光光谱则利用激光激发粗糙表面；研磨单晶获得的粉末用于 X 射线多晶衍射谱测量。

激光诱导荧光光谱的实验装置如图 1 所示。Ar<sup>+</sup> 激光器(Coherent INOVA 10)产生的激光(514.5 nm 或 488.0 nm) 经过衰减器入射到晶体样品，激发产生的背向荧光经过聚焦和截止滤光片滤去散射激光之后，用光栅单色仪(Jobin Yvon HR-1500)和光电倍增管来探测。信号经过锁相放大器(SR565)放大，输入到计算机数据采集系统。也采用 441.6 nm He-Cd<sup>+</sup> 激光激发以获得更短的荧光谱线。

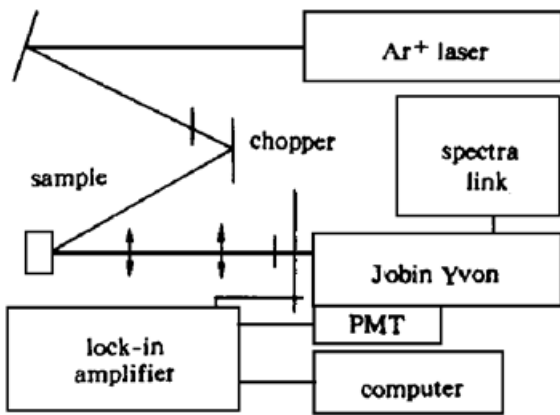


Fig. 1 Experimental setup for  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  fluorescence measurement

实验得到 580 nm 到 720 nm 间的一系列窄带的荧光谱线，图 2 示出了以 514.5 nm 激发的测量结果。可以确定线状谱线的载主为晶体中的掺杂离子  $\text{Eu}^{3+}$ 。 $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{2+}$  具有相同数目的外层电子，理应具有相似的能级和光谱结构。为了比较，图 3 给出了本组先前测得的  $\text{Sm}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  晶体荧光谱<sup>[4]</sup>，已对相应的跃迁作了标识。从图 3 看出， $\text{Sm}^{2+}$  离子的光谱比较简单。由能级的多重性可知，除了  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  为单线以外，其它谱线均包含多种谱线成分。但因 BaFCl 晶体结构的对称性强，这些谱线没有发生可观测的劈裂而显示为简并。作者测得的  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  荧光谱要复杂许多。也对光谱作了分组标定，如图 2 所示。精细谱线结构明显表明，各个能级都已完全解除了简并。

实验得到 580 nm 到 720 nm 间的一系列窄带的荧光谱线，图 2 示出了以 514.5 nm 激发的测量结果。可以确定线状谱线的载主为晶体中的掺杂离子  $\text{Eu}^{3+}$ 。 $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{2+}$  具有相同数目的外层电子，理应具有相似的能级和光谱结构。为了比较，图 3 给出了本组先前测得的  $\text{Sm}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  晶体荧光谱<sup>[4]</sup>，已对相应的跃迁作了标识。从图 3 看出， $\text{Sm}^{2+}$  离子的光谱比较简单。由能级的多重性可知，除了  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  为单线以外，其它谱线均包含多种谱线成分。但因 BaFCl 晶体结构的对称性强，这些谱线没有发生可观测的劈裂而显示为简并。作者测得的  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  荧光谱要复杂许多。也对光谱作了分组标定，如图 2 所示。精细谱线结构明显表明，各个能级都已完全解除了简并。

从图 3 看出， $\text{Sm}^{2+}$  离子的光谱比较简单。由能级的多重性可知，除了  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  为单线以外，其它谱线均包含多种谱线成分。但因 BaFCl 晶体结构的对称性强，这些谱线没有发生可观测的劈裂而显示为简并。作者测得的  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  荧光谱要复杂许多。也对光谱作了分组标定，如图 2 所示。精细谱线结构明显表明，各个能级都已完全解除了简并。

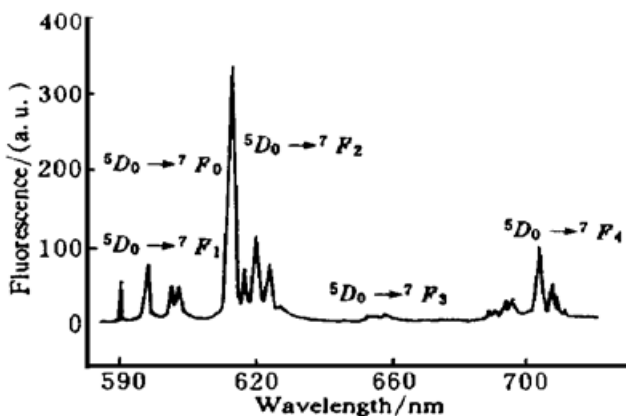


Fig. 2 Fluorescence for the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$  transition of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  excited with Ar<sup>+</sup> laser (514.5 nm)

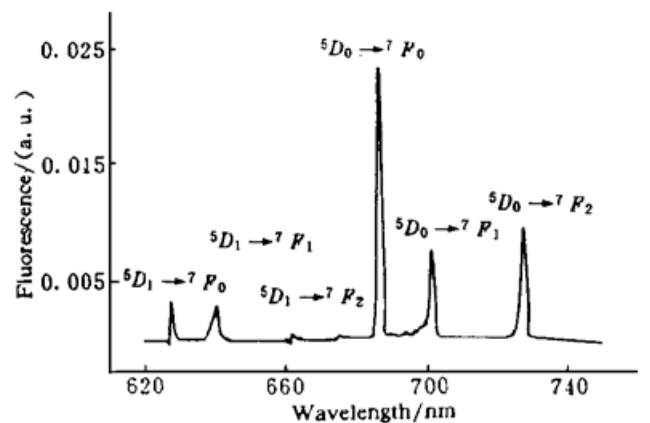


Fig. 3 Fluorescence for the  $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_{0,1,2}$  transition of  $\text{Sm}^{2+} \cdot \text{BaFCl}$  excited with Ar<sup>+</sup> laser (514.5 nm)

将图 2 的一段荧光谱在波长上扩展开来观察(见图 4)，发现它无法从能级和光谱的退简并来圆满解释，其中一些谱线明显宽于其它谱线，而另一些谱线存在肩峰结构。这意味着两条甚至多条谱线重叠的情况。有文献报道在  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  中掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  离子有两种格位<sup>[8]</sup>，受该启发，作者认为在所测量的样品中的  $\text{Eu}^{3+}$  离子也是占据两种格位。文献[9]则报道了在低温下测量的  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  荧光谱，也指出其中存在两组光谱，对应于  $\text{Eu}^{3+}$  两种不等价的格

位<sup>[9]</sup>。根据该文提供的数据, 计算出两种格位的能级跃迁对应的波长(见表 1), 并且在图 4 中的光谱曲线下以栅形线标出其位置, 以便和本文的结果进行对比。可以看出, 虽然本文的谱线是在室温下测得的, 和低温光谱相比存在谱线加宽以及可能的频移, 但是可以看到两者符合得相当好。从对比分析看出, 不仅肩峰和宽谱线中包含两条或更多的谱线成份, 并且有的单峰谱线也包含两根谱线。值得注意的是, 最窄的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  跃迁包括两根相距只有约 0.16 nm 的谱线。

Table 1. Wavelength of the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$  transition/nm

|                     | site 1 | site 2 |
|---------------------|--------|--------|
| ${}^5D_0 - {}^7F_0$ | 580.05 | 580.21 |
| ${}^5D_0 - {}^7F_1$ | 586.96 | 587.85 |
|                     | 594.46 | 594.32 |
|                     | 597.59 | 597.30 |
| ${}^5D_0 - {}^7F_2$ | 610.65 | 612.03 |
|                     | 611.25 | 616.07 |
|                     | 612.90 | 618.77 |
|                     | 619.04 | 621.00 |
|                     | 626.68 | 622.98 |

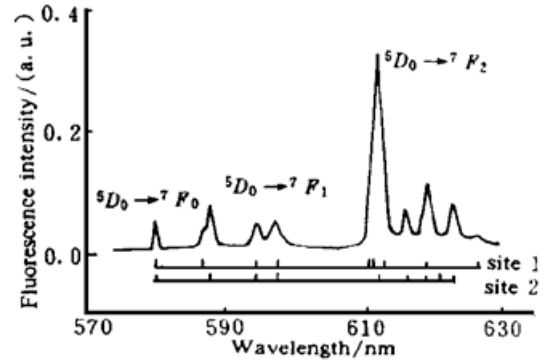


Fig. 4 Fluorescence for the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$  transition of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$  excited with  $\text{Ar}^+$  laser (514.5 nm)

实验中还采用 488.0 nm 的  $\text{Ar}^+$  激光和 441.6 nm 的 He-Cd 激光激发晶体样品, 图 5 是测得的 488.0 nm 激发的荧光谱。可以看到, 光谱和 514.5 nm 激发得到的光谱没有很大的差异, 没有明显探测到  ${}^5D_1$  向  ${}^7F_j$  跃迁的谱线。441.6 nm 激发则得到了更为复杂的窄带光谱系列。图 6 是  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$  的能级结构示意图。  $\text{Ar}^+$  激光器输出的 514.5 nm 和 488.0 nm 的激光, 可以将  $\text{Eu}^{3+}$  离子激发到  ${}^5D_1$  能级,  ${}^5D_1$  的能级寿命较短, 弛豫至  ${}^5D_0$ , 由此向下产生跃迁, 因此两者的谱线是几乎相同的。

$\text{Eu}^{3+}$  的最低激发态是  ${}^5D_0$ , 通常都是从这里向下跃迁产生发光。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  是电偶极子跃迁, 对自由离子是禁戒的; 而  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  是磁偶极子跃迁, 是容许的。当  $\text{Eu}^{3+}$  处于晶体中非对称中心的位置时, 选择定则被打破, 从而  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的跃迁成为可能, 对应的谱线将大大加强, 而对应  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  的谱线则大为减弱。图 2 显示出 613 nm 附近的谱线(对应于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ )

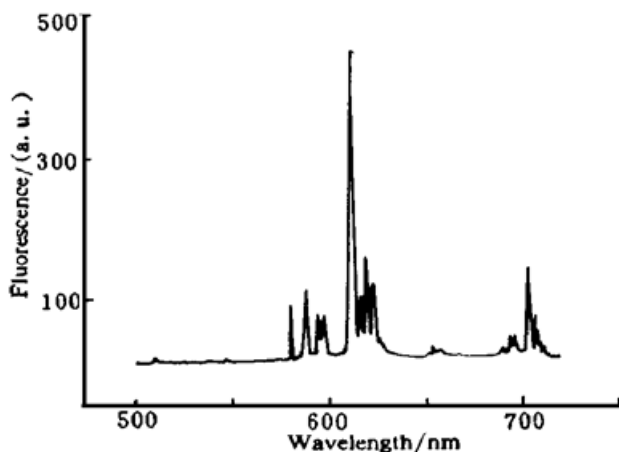


Fig. 5 Fluorescence for the  ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$  transition of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$  excited with  $\text{Ar}^+$  laser (488.0 nm)

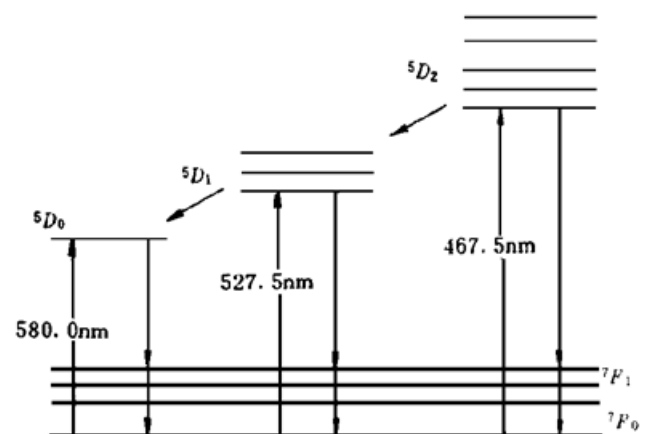


Fig. 6 Energy-levels diagram of the  ${}^7F_{0,1}$  ground-state manifolds and the  ${}^5D_{0,1,2}$  excited-state manifolds of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$  crystal

相当强,说明至少有一个光学格位处于非对称中心。不仅如此,还可以看到两套谱线的能级都已完全解除简并,即对应的两个光学格位的晶场对称性都很差。

## 2 X 射线多晶衍射谱和晶体结构

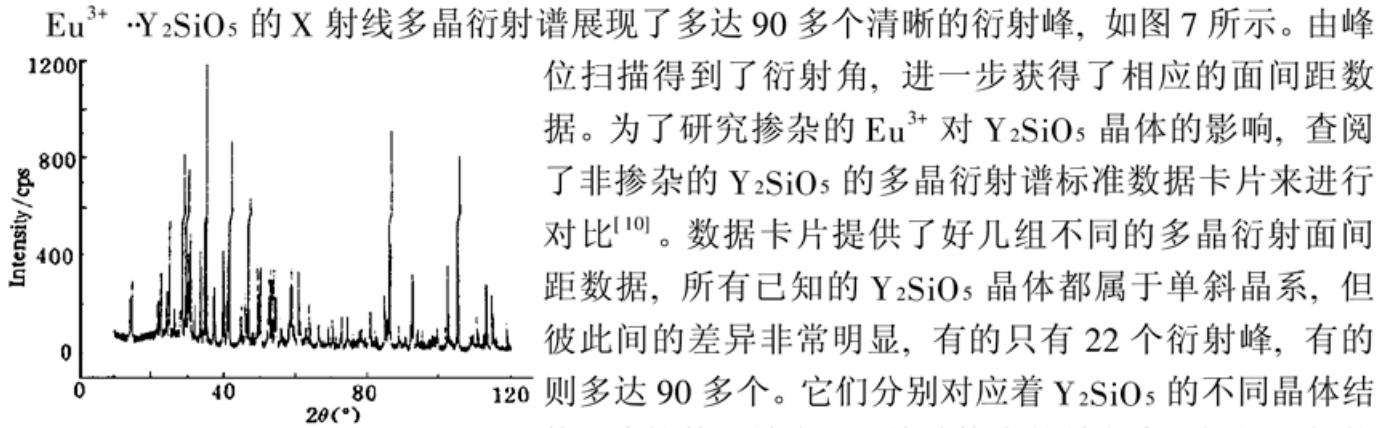


Fig. 7 Powder diffraction spectrum of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  with X-ray of  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ )

$\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  的 X 射线多晶衍射谱展现了多达 90 多个清晰的衍射峰,如图 7 所示。由峰位扫描得到了衍射角,进一步获得了相应的面间距数据。为了研究掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体的影响,查阅了非掺杂的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的多晶衍射谱标准数据卡片来进行对比<sup>[10]</sup>。数据卡片提供了好几组不同的多晶衍射面间距数据,所有已知的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体都属于单斜晶系,但彼此间的差异非常明显,有的只有 22 个衍射峰,有的则多达 90 多个。它们分别对应着  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的不同晶体结构,峰的数目越多,晶体结构也就越复杂。根据测得的数据,找出了峰位基本吻合的一组作对比。对测得的面间距数据进行拟合计算,获得了晶体的晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和晶面角度  $\beta$ 。计算所用公式为<sup>[11]</sup>:

$$1/d^2 = (1/\sin^2 \beta) [h^2/a^2 + k^2 \sin^2 \beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl \cos \beta/(ac)]$$

式中  $d$  为面间距,  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为晶面指数。

表 2 是拟合计算的结果(掺杂),同时列出了标准数据卡片中给出的未掺杂的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体的晶格常数。一般知道  $\text{Eu}^{3+}$  离子在  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  中占据  $\text{Y}^{3+}$  的格位。 $\text{Eu}^{3+}$  的离子半径比  $\text{Y}^{3+}$  的大,因此表 2 中掺杂  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的晶格常数比未掺杂  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的稍大,但可以看出两者十分相近,表明掺杂离子的存在对晶格没有大的影响。虽然晶场的存在(尤其是非对称性晶场的存在),使选择定则发生变化,使  $\text{Eu}$  离子解除了能级简并,从而改变了谱线的强度和波长位置,谱线出现劈裂。

Table 2. Crystal constants of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$

|                | doped      | undoped     |
|----------------|------------|-------------|
| $a/\text{nm}$  | 1.2533(85) | 1.25013(17) |
| $b/\text{nm}$  | 0.6735(36) | 0.67282(8)  |
| $c/\text{nm}$  | 1.0435(80) | 1.04217(13) |
| $c/(\text{°})$ | 102.58(72) | 102.682(11) |

由实验光谱已得知  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  占据了两个不等价的光学格位,但占据的是晶体原胞中哪两个不等价的格位尚不清楚,这要根据晶体的原胞中各原子占据的坐标位置来确定。

**小 结** 测量了  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  的激光诱导荧光谱和多晶衍射谱,研究了其能级结构和晶体结构。对所获得的复杂线状光谱结构进行了分析和标识。确认基质晶场中  $\text{Eu}^{3+}$  离子能级和跃迁谱线的退简并。对实验结果的分析还表明,  $\text{Eu}^{3+}$  在晶体中取代  $\text{Y}^{3+}$  所占据的两个不等价光学格位,导致双重谱线结构。从 X 射线多晶衍射谱的数据拟合计算了  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  单斜晶体的晶格常数。与非掺杂晶体相比,晶格原胞略有加宽。 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  晶体作为超高分辨光谱体系和超高密度频域光存储材料有进一步研究价值。

## 参 考 文 献

- [1] M. Mitzunaga, N. Uesugi, K. Sugiyama. Kiloherzt-resolution pump-probe spectroscopy in  $\text{Pr}^{3+} \cdot \text{YAlO}_3$ . *Opt. Lett.*, 1993, **18**(15) : 1256~ 1258
- [2] R. M. Mactarlane, R. M. Shelby, A. Winnacker. Electronic Zeeman and Stark spectroscopy of  $\text{BaClF} \cdot \text{Sm}^{2+}$  using photon-gated hole burning. *Phys. Rev. (B)*, 1986, **33**(6) : 4207~ 4212
- [3] Changjiang Wei, Shihua Huang, Jiaqi Yu. Two-photon hole burning and fluorescence-line-narrowing studies on  $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} \cdot \text{Sm}^{2+}$  at 77K. *J. Luminescence*, 1989, **43**(1) : 161~ 166
- [4] 赵有源, 陈凌冰, 王国益等. 无机材料  $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5} \cdot \text{Sm}^{2+}$  光子选通光谱烧孔. 光学学报, 1993, **13**(4) : 305~ 310
- [5] M. Mitsunaga, N. Uesugi, H. Sasaki *et al.*. Holographic motion picture by  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . *Opt. Lett.*, 1994, **19**(10) : 752~ 754
- [6] Masaharu Mitsunaga, Ryuzi Yano, Naoshi Uesugi. Time-and frequency-domain hybrid optical memory: 1.6-kbit data storage in  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . *Opt. Lett.*, 1991, **16**(23) : 1890~ 1892
- [7] Ryuzi Yano, Masaharu Mitsunaga, Naoshi Uesugi. Nonlinear laser spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  and its application to time-domain optical memory. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, **9**(6) : 992~ 997
- [8] R. Beach, M. D. Shinn, L. Davis *et al.*. Optical absorption and stimulated emission of Neodymium in Yttrium orthosilicate. *IEEE J. Quant. Electron*, 1990, **20**(8) : 1405~ 1412
- [9] Ryuzi Yano, Masaharu Mitsunaga, Naoshi Uesugi. Ultralong optical dephasing time in  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ . *Opt. Lett.*, 1991, **16**(23) : 1884~ 1886
- [10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. *Powder Diffraction File (Inorganic Phases)*, Yttrium Silicate: National Standard Bureau, 1989. 36~ 1476
- [11] H. P. 克鲁格, L. E. 亚历山大著, 盛世雄等译. X 射线衍射技术, (多晶体和非晶质材料) 第二版, 北京: 冶金工业出版社, 1986. 23~ 24

Spectrum and Structure of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  Crystal

Xie Liming    Chen Lingbing    Xue Shaolin    Zhao Youyuan    Li Fuming  
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Zhang Shoudu    Wang Haobing

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 14 November 1997; revised 4 January 1998)

**Abstract** Narrow line fluorescence spectra of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  crystal are obtained by exciting with  $\text{Ar}^+$  laser at 514.5 nm, 488 nm and He-Cd laser at 441.6 nm. Complex spectral structure is analyzed and identified, which is understood as originating from taking off the energy level degeneracy of  $\text{Eu}^{3+}$  in the host crystal field and the possession of two inequivalent lattice sites of  $\text{Eu}^{3+}$  in the host crystal. X-ray powder diffraction pattern of  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$  shows that the the crystal is monoclinic. The lattice constants  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $\beta$  are obtained by a simulation with the measured diffraction angles, and found that the lattice constants  $a$ ,  $b$ ,  $c$  are slightly larger but very close to those of undoped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  crystal.

**Key words**  $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ , fluorescence spectra, powder diffraction.