

$\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 晶体透射光谱和荧光光谱研究*

薛绍林 陈凌冰 谢黎明 赵有源 李富铭

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室, 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 在室温条件下, 对 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 晶体的透射光谱和 457.9 nm Ar^+ 激光激发荧光光谱进行测量和研究。这些光谱表明, Eu^{3+} 离子在 Y_2SiO_5 晶体中占据两种最低对称性 C_1 格位。利用透射光谱和荧光光谱对 Eu^{3+} 离子的最低激发态 5D_0 的两种格位光谱进行了成功分离。实验发现, 在 5D_0 态两种格位谱的谱宽只有 0.1 nm 左右, 其峰间隔约为 0.18 nm。另外, 文中还测量了 Eu^{3+} 离子的基态 $^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)$ 和较低激发态 $^5D_{1,2}$, 以及 5L_6 的部分精细光谱数据。

关键词 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 晶体, 透射光谱, 荧光光谱。

1 引 言

光学信息存贮是信息领域中一个非常引人注目的研究方向, 许多发达国家都投入大量的人力和物力进行该方向的理论和技术研究。近年来人们研究实现实用化的高密度存贮较多的方案有: 利用光折变技术进行三维空间体存贮, 利用光子回波技术进行时域存贮, 利用体全息技术进行三维空间存贮, 和利用永久性光谱烧孔^[1]进行频域光学信息存贮等。以上这些技术都能把现有的光盘或磁盘存贮从二维提高到三维, 因而能大大提高存贮密度。对于频域光学存贮, 通过增加频域这一维度来提高存贮密度, 它能使得现有的光盘存贮密度提高千倍以上。

目前国内外对掺 Eu^{3+} 的材料研究很多。 Y_2SiO_5 是一种新型的发光材料基质。无论是在光学性能方面, 还是在机械强度性能方面, 它都具有非常优秀的品质。在这种基质中掺 Nd^{3+} , 是一种优良的激光介质; 如果掺 Eu^{3+} , 该材料则能用于永久性光谱烧孔。 Y_2SiO_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 Eu^{3+} 的均匀线宽影响很小^[2], 使得它成为极好的光谱烧孔材料。目前在国际上, 只有少数几个科研单位能进行 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 晶体生长。在国内, 中国科学院上海光学精密机械研究所已经成功地生长出较大尺寸 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 单晶。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和提高, 推动频域光存贮的实用化研究。文献[2]在液氦温

* 国家自然科学基金资助课题(69807001, 69587002, 19834030 和 59572019)。

收稿日期: 1998-02-19; 收到修改稿日期: 1998-04-13

度下,研究了该晶体的光谱。本文在室温条件下,利用透射光谱和荧光光谱较为详细地研究了这种晶体的一些光谱特性,并据此对该晶体的晶体结构作了一些分析。

2 实验仪器

实验采用 Jobin-Yvon 公司的 HR-1500 型单色仪、光电倍增管、锁相放大器(SR 565)、AD 转换器和计算机数据采集系统记录数据并打印光谱。对于透射光谱,文中用白光灯作为连续光谱源,而对于荧光光谱,则用波长为 457.9 nm 的 Ar^+ 离子激光(Coherent 公司的 Innova 10)作为泵浦源。对于透射光谱,采用光谱仪进行测量,目的是为了分辨出谱峰间隔只有零点几纳米的格位光谱,以及 Eu^{3+} 的部分能级的精细结构光谱。

3 实验结果

图 1 是 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 能级跃迁的透射光谱,从图中可以看到,它有两个透射峰,峰值分别为 579.72 nm 和 579.90 nm,其间隔不到 0.2 nm,每个透射峰的宽度也只有 0.1 nm 左右。对于最低的基态 7F_0 和最低的激发态 5D_0 ,其共同特点是总量子数 $J = 0$,由此可以知道,其精细结构能级也只有 $2J + 1 = 1$ 个,而出现两个相近的透射谱线,说明有占据两种不同格位的 Eu^{3+} 离子发光。图 2 是 Eu^{3+} 离子 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 能级跃迁的荧光光谱,激发波长是 457.9 nm。其中包含两个分开的荧光光谱线,其峰值分别为 579.75 nm 和 579.94 nm,每个谱峰宽度大约为 0.1 nm 左右。从数据结果上看,在仪器误差范围内,对于 5D_0 和 7F_0 能级之间的跃迁,透射谱和荧光光谱数据非常吻合。另外从透射谱和荧光谱上都能看出,波长小的格位(为方便起见,通常称它为格位 1,而另一个为格位 2),透射率大而且荧光发射小,也即该格位的发光较弱。

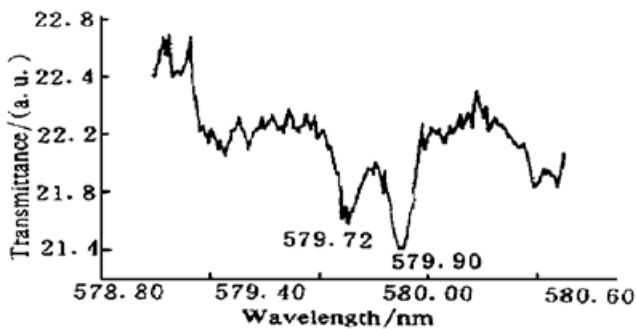


Fig. 1 Transmittance spectra of ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition

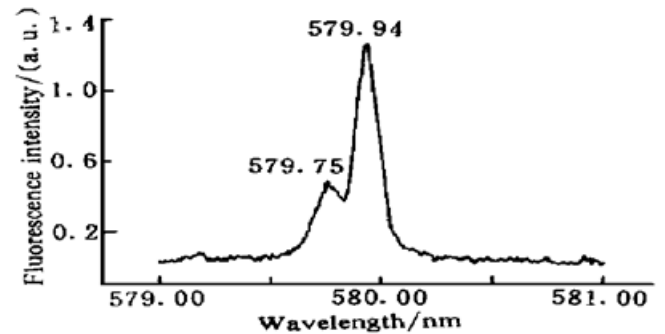


Fig. 2 Fluorescence spectra of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition

图 3 是 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 能级跃迁的透射光谱。从谱上可以看到五个透射峰,峰值分别为 525.35 nm(格位 1)、525.65 nm(格位 2)、526.12 nm(格位 2)、526.85 nm(格位 2)、527.26 nm(格位 1)。从精细结构光谱理论,每个格位应该有三条谱线,总共应该有 6 条,而实验中只看到 5 条,主要是因为在这两种格位的 6 条谱线中,有的靠得很近,在室温条件下很难分辨开来。文献[2]利用液氦低温光谱,成功地分辨出 5D_1 的 6 条谱线,并给出了详细的能级数据。

图 4 是 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ 的光谱,从中只能看到 3 条谱线 525.70 nm(格位 2)、526.08 nm(格位 1,格位 2)、527.30 nm(格位 1),其原因主要是 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ 的荧光太弱。

图 5 是 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 能级跃迁的透射光谱,可以清晰地看到 9 条透射光谱线,其波长分别为 464.16 nm(格位 1)、464.54 nm(格位 2)、465.07 nm(格位 2)、465.65 nm(格位 1)、466.12

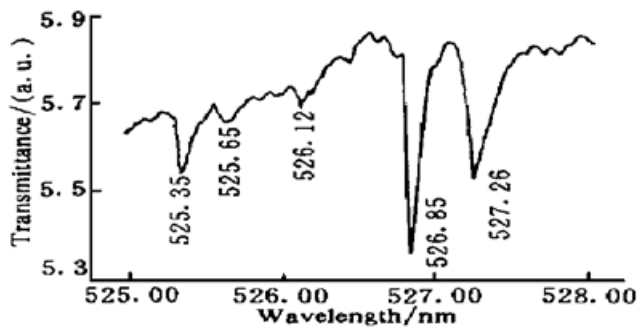


Fig. 3 Transmittance spectra of ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ transition
nm(格位 2)、466.59 nm(格位 2)、466.87 nm(格位 1, 格位 2)、467.18 nm(格位 1)、467.43 nm(格位 1)。

图 6 是 Eu^{3+} 离子的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 能级跃迁的透射光谱, 从中可以看到有四个透射峰, 峰值分别为 393.70 nm、394.00 nm、394.75 nm、395.29 nm。

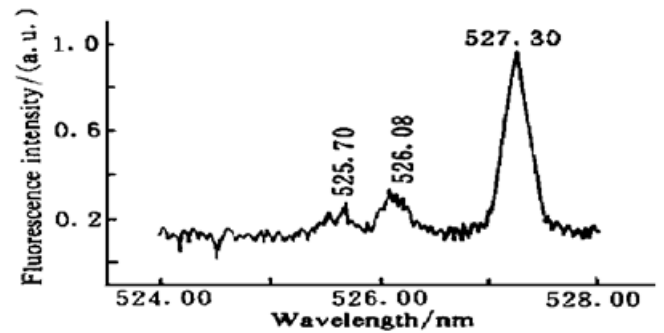


Fig. 4 Fluorescence spectra of ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ transition
nm(格位 2)、466.59 nm(格位 2)、466.87 nm(格位 1, 格位 2)、467.18 nm(格位 1)、467.43 nm(格位 1)。

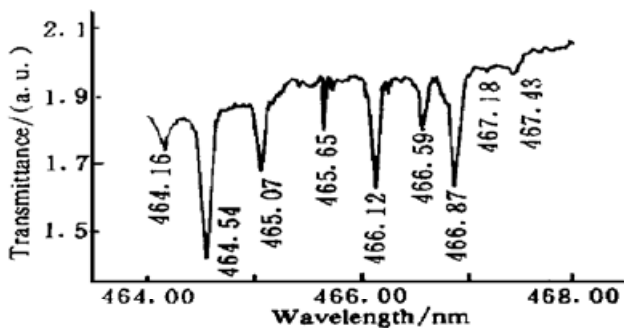


Fig. 5 Transmittance spectra of ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ transition

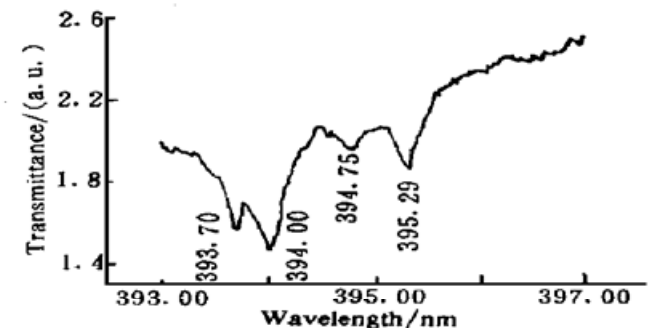


Fig. 6 Transmittance spectra of ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ transition

图 7, 图 8 和图 9 都是荧光谱。在图 7 中可以看到 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ 、 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_4$ 几组能级之间的跃迁。在图 8 中可以看出 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ 的跃迁, 峰值分别为, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$: 586.72 nm(格位 1)、587.79 nm(格位 2)、594.33 nm(格位 1, 格位 2)、597.00 nm(格位 1, 格位 2); ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: 610.47 nm(格位 1)、611.28 nm(格位 1)、612.21 nm(格位 1, 格位 2)、615.83 nm(格位 2)、618.92 nm(格位 1, 格位 2)、622.83 nm(格位 2)、626.64 nm(格位 1)。图 9 为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4}$ 的跃迁。另外, 应该指出, 在这三幅光谱的测量中, 谱仪的分辨率是不同的。图 10 是包括 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ 、 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ 几组跃迁在一起的荧光谱, 从图上看, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁比 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁弱得多。

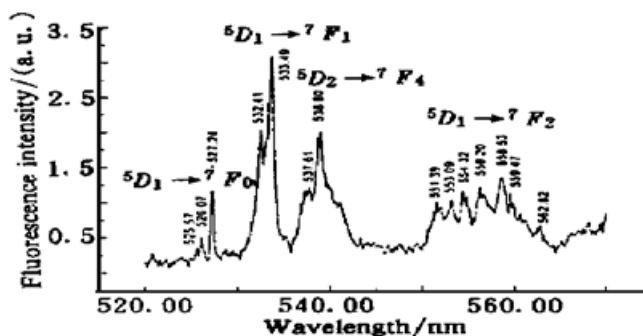


Fig. 7 Fluorescence spectra of ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ and ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_4$ transitions

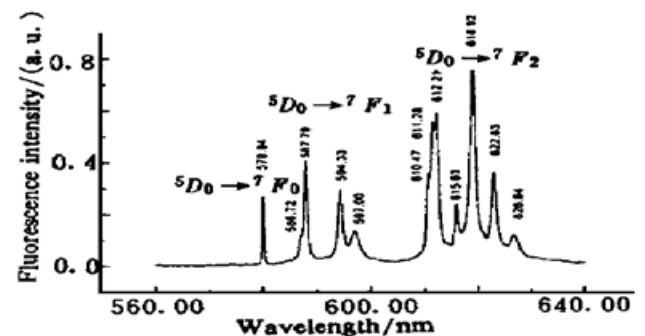


Fig. 8 Fluorescence spectra of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ transitions

4 讨 论

在实验中选用 Ar^+ 离子 457.9 nm 波长的激光而不用最强的 514.5 nm 激光作为激发光

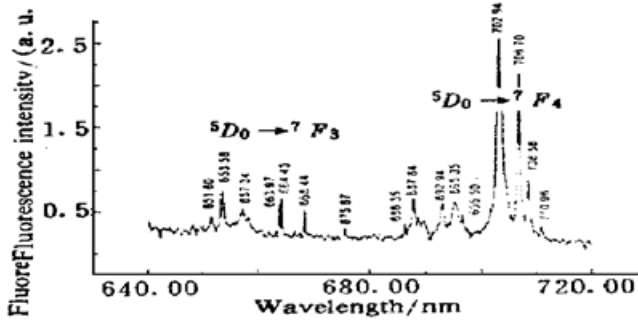


Fig. 9 Fluorescences spectra of $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,4}$ transitions

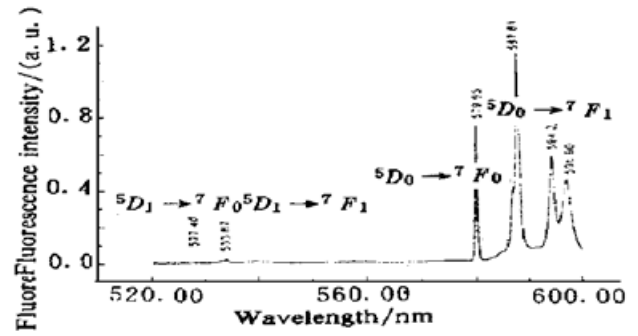


Fig. 10 Fluorescence spectra of $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1}$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ transitions

源，是为了将基态电子泵浦到 5D_2 能级。这样，就有可能观察到 $^5D_2 \rightarrow ^7F_J$ 能级的跃迁。从上面的实验结果(图 10)看，虽然观察到 $^5D_2 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ 跃迁，但它和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁相比，强度却弱得多。在一般的掺 Eu^{3+} 介质中都能发现这一现象，其原因是 $\dot{D}_{1,2}$ 能级的寿命较短，在室温下，很容易通过几个声子迅速从 5D_2 弛豫到 5D_1 再弛豫到最低激发态 5D_0 ，并由此辐射跃迁到 7F_J 。

按照宇称选择定则， Eu^{3+} 的 $4f \leftarrow 4f$ 电子组态间的电偶极跃迁应该是严格禁戒的^[3]，这也就是说，对于处于 5D_0 态的 Eu^{3+} 离子，光谱上只应该观察到 $\dot{D}_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁(磁偶极跃迁)，但是实际上， $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)$ 的跃迁都已经被观察到。这是因为，如果在 $4f$ 的非偶波函数中混入偶函数时，这一宇称禁戒就被解除。文献[3]认为由于在晶体中奇次晶体场使得 Eu^{3+} 离子波函数的宇称改变符号，使 Eu^{3+} 离子的 $4f \leftarrow 4f$ 电偶极跃迁禁戒解除。

事实上除了电子组态的禁戒跃迁外， $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ 的能级跃迁为总量子数禁戒跃迁。所以能观察到这两个能级间的跃迁，是因为 Eu^{3+} 离子在这种晶体中不占据反演对称中心位置，畸变的晶体场使禁戒解除。

从以上透射光谱上看，两种格位的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 和 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 跃迁，分别出现 5 条和 9 条谱线，即对于同一总量子数 J 的所有能级已经基本全部分开，说明在该晶体中， Eu^{3+} 周围的晶体场没有对称性，这也就是说，这两种格位具有最低对称性。从 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的荧光谱上，也能看到类似的情况，两种格位共出现 7 条谱线。这结果和文献[4]对 Y^{3+} 在晶体 Y_2SiO_5 中所占格位情况的研究结果是一样的。文献[4]指出 Y^{3+} 离子占据两种具有最低对称性的 C_1 格位，它会被其它稀土掺杂离子所取代。

文献[4]指出，硅酸钇晶体属单斜双轴晶系，其空间群为 $C_{2h}^6 (C_2/C)$ ，文献[5]报道了它的晶格常数。作者在先前的文章^[6]中也用 X 射线衍射方法，测出了 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 的晶格常数，其结果与文献[5]给出的结果基本一致。 Eu 和 Y 的原子直径相差不大， Eu^{3+} 取代 Y^{3+} 进入晶格后，晶格常数变化不会大。

文献[2]在液氦温度下，研究了透射光谱数据和该晶体 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的格位光谱，指出两种格位峰间隔为 0.16 nm。而本文在室温下测出的数据较大，为 0.18 nm(透射光谱数据)，作者认为这是由于测量的温度相差太大，晶体的热胀冷缩，使得晶格常数变化进而引起晶体场变化，再加上两种格位所处的位置不一样，结果引起谱峰相对位置变化。

与文献[2]结果相比较，每一条相应的谱线基本上都移了 $5 \text{ cm}^{-1} \sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ，移动最大的一条达 25 cm^{-1} (图 3 中的 526.85 nm 谱)。这也是晶体场变化引起的。参照文献[2]，本文对图 3、图 4、图 5 和图 8 中的谱线进行了确认。

荧光光谱与透射光谱数据相比较(见图 1 和图 2, 图 3 和图 4), 对于同一条跃迁谱线, 其数据有一些差别, 作者认为这差别部分来源于实验误差, 而部分由于晶体中的声子引起的, 声子使得激光荧光峰的位置产生一些偏离, 因此, 如果不考虑实验误差, 透射谱的谱峰数据, 应该认为是更能精确地代表能级数据。

在本实验中, 有一些精细结构没能被分开, 作者认为原因主要有以下两点, 1) 室温条件下, 介质的透射和荧光谱线较宽, 而有的精细结构能级靠得太近, 以致用透射谱和荧光谱根本分不开; 2) 对于透射光谱, 所用的白光灯功率较小; 对于荧光谱, 由于荧光较弱, 为了获得高分辨光谱, 光谱仪的光缝开得小, 所以一些较弱谱线测不出来。

总 结 利用透射光谱和荧光光谱的方法, 详细研究了永久性光谱烧孔材料 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ 单晶的一些光谱特性。对于最低激发态 5D_0 , 实验上成功分辨出占据两种不同格位的 Eu^{3+} 离子的光谱结构。并详细研究了较高激发态 5L_6 , $^5D_{0, 1, 2}$ 和基态 $^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ 间的透射和激发跃迁光谱, 对这种材料的光谱结构和晶体结构有了比较深刻的了解, 为进一步研究该材料的光谱及光谱烧孔打下基础。

参 考 文 献

- [1] Moerner W E. Persistent spectral hole burning: science and applications, Berlin: Springer-Verlag, 1988. 127~ 150
- [2] Yano R, Mitsunaga M, Uesugi N. 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.*, 1992, **9**(6): 992~ 997
- [3] Gschneidner K A, Jr., Eyring L. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company, 1979, **4**: 244~ 245
- [4] Li C, Lagriffoul A, Moncorge R *et al.*. Luminescence properties of Tm^{3+} doped silicates Y_2SiO_5 , $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ and $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. *J. Luminescence*, 1994, **62**(3/4): 157~ 171
- [5] Li C, Wyon C, Moncorge R. Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er^{3+} and Yb^{3+} in Y_2SiO_5 . *IEEE J. Quant. Electron.*, 1992, **QE-28**(4): 1209~ 1221
- [6] 谢黎明, 陈凌冰, 薛绍林等. 稀土离子 Eu^{3+} 掺杂 Y_2SiO_5 晶体的光谱和结构研究. *光学学报*, 1999, **19**(1): 127~ 131

Transmittance Spectra and Fluorescence Spectra of $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ Crystal

Xue Shaolin Chen Lingbing Xie Liming Zhao Youyuang Li Fuming

(State Key Joint Laboratory For Material Modification by Triple Beams,
Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433)

Zhang Shoudu Wang Haobing

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

(Received 19 February 1998; revised 13 April 1998)

Abstract The transmittance spectra and Fluorescence spectra of $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ crystal have been studied at room temperature. Spectral analysis shows that two optical sites with low symmetry were occupied by Eu^{3+} in this crystal. Spectra of two kinds of C_1 sites were resolved at 5D_0 level by transmittance spectrum and fluorescence spectrum. There is 0.18 nm space between them, and the spectral linewidths of each site are about 0.1 nm. In addition, some of the level structure of $^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)$, $^5D_{1, 2}$ and 5L_6 were also observed.

Key words $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{Y}_2\text{SiO}_5$ crystal, transmittance spectrum, fluorescence spectrum.