

单、双掺钒酸钇晶体的 Raman 光谱与能量转移研究

杨文琴, 郭丽花, 冯尚源, 陈金铠

福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007

摘要 文章采用双光栅单色仪(HRD-1), 氩离子激光器的 488.0 nm 波长激发, 分别测得室温下, 激发光平行、垂直晶体 *c* 轴入射时, Tm^{3+} , Ho^{3+} 单掺和双掺钒酸钇晶体的拉曼光谱, 对检测结果进行分析并探讨了能量转移的影响。观测到对 Ho^{3+} YVO_4 , 激发光垂直 *c* 轴时的散射光强明显强于激发光平行 *c* 轴时的散射光强; 由于 488.0 nm 波长靠近 Ho^{3+} 的一个吸收峰, 吸收和散射相互竞争, 使 475 cm^{-1} 被削弱, 且外模振动展宽; 测得样品最大声子能量集中在 880 cm^{-1} 附近。主要是 $(VO_4)^{3-}$ 的 A_{1g} 呼吸模引起的, 表明与 YAG 基质一样, 也是一种具有高声子能量的晶体。用 808 nm 激发, 锁相放大器, PbS 探头接收, 测得双掺 Tm^{3+} Ho^{3+} YVO_4 的 $2.09\text{ }\mu\text{m}$ 荧光强度是单掺 Tm^{3+} YVO_4 $1.85\text{ }\mu\text{m}$ 的 $4/5$, 意味着 Tm^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化效率高达 80%, 因为 Tm^{3+} YVO_4 的荧光谱与 Ho^{3+} 吸收谱重合甚少, 由辐射跃迁导致的能量转移可能性不大, 因此 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫以及 Tm^{3+} 的 3F_4 与 Ho^{3+} 的 5I_7 之间近共振的能量转移主要是依靠声子辅助的无辐射跃迁。

关键词 Tm^{3+} Ho^{3+} YVO_4 ; 拉曼光谱; 能量转移

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)03-0581-04

引言

掺稀土 YVO_4 是可用二极管泵浦的高效益, 低温度敏感的激光介质, 具有宽而强吸收泵浦光的能力、大的跃迁截面、低阈值等优点, 在 YVO_4 掺 Tm^{3+} , Ho^{3+} 时, 由于 Tm^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化作用, 能产生 $2.09\text{ }\mu\text{m}$ 附近的激发光。由于水分子对该波段有很强的吸收, $2\text{ }\mu\text{m}$ 波段又处于大气的窗口, 因此在医学和雷达探测方面有很重要应用。掺稀土的钒酸盐晶体如 YVO_4 , $CdVO_4$ 已观察到受激拉曼散射, 激光转换效率高达 60%^[1], 因此也是制造多波长拉曼激光器的材料。

Tm^{3+} , Ho^{3+} 双掺在 YAG, YLF 等基质中已有研究, 单掺 Nd 或 Yb 的钒酸钇晶体的拉曼光谱, 已有报道^[2-4]。本文是对单掺 Tm^{3+} 或 Ho^{3+} 的钒酸钇及 Tm^{3+} , Ho^{3+} 双掺的的钒酸钇晶体的拉曼光谱进行检测与分析, 并探讨了其对能量转移的影响。

1 实验

1.1 钒酸钇(YVO_4)分子的对称性质和振动拉曼光谱^[3]

Tm^{3+} YVO_4 晶体、 Ho^{3+} YVO_4 晶体和 Tm^{3+} , Ho^{3+} YVO_4 都是单轴晶体, 属于四方晶系, 锆石型结

构^[1-3], 具备 D_{4h}^{19} 空间群对称。每个晶胞有 4 个 YVO_4 分子, 基本结构单元为 $(VO_4)^{3-}$ 及 Y^{3+} 离子。 $(VO_4)^{3-}$ 在自由状态下具有 T_d 对称性, 到进入晶体内向 D_{4h} 过渡。自由状态下的 $(VO_4)^{3-}$ 的振动模式已经由 Siebert^[5] 测出, 分别为 $1(A) = 870\text{ cm}^{-1}$, $2(E) = 345\text{ cm}^{-1}$, $3(F_2) = 835\text{ cm}^{-1}$, $4(F_2) = 480\text{ cm}^{-1}$ 。1, 2, 3, 4 分别为 O—V—O 对称伸缩振动, $(VO_4)^{3-}$ 对称变角振动, $(VO_4)^{3-}$ 反对称变角振动和 O—V—O 反对称伸缩振动, 而 T_d 群 D_{4h} 群过渡时有如表 1 的相关关系。

Table 1 The Raman oscillation modes and frequencies

T_d 群/ cm^{-1}	D_{4h} 群	相应拉曼谱线/ cm^{-1}
$A_1(870)$	$A_{1g}(B_{1u})$	880
$E(345)$	$A_{1g}(B_{1u})$ $B_{1g}(A_{1u})$	366
$F_2(835)$	$B_{2g}(A_{2u})$ $E_g(E_u)$	805, 825
$F_2(480)$	$B_{2g}(A_{2u})$ $E_g(E_u)$	475

1.2 实验光路图

本实验采用法国 JY 公司 HRD-1 的色散相加的双光栅单色仪(见图 1), 用氩离子激光器的 488.0 nm 激发, 功率 80 mW。光栅密度 $1200\text{ 线}\cdot\text{mm}^{-1}$, PMT 是 R928。拉曼谱在

收稿日期: 2006-01-08, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 福建省基金项目(A0310019)和福建省教育厅项目(JA03181)资助

作者简介: 杨文琴, 1948 年生, 福建师范大学化学与材料学院副教授

e-mail: yangwq@fjnu.edu.cn

50 ~ 1 000 cm^{-1} 范围内收集, 所用样品见表 2。

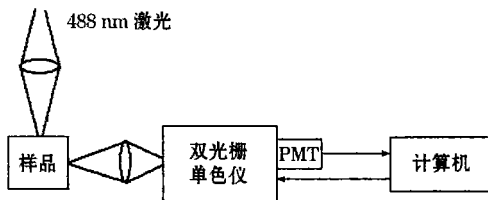


Fig 1 Experiment setup

1.3 实验图谱

改变激发光的入射方向, 分别激发列于表 2 的单、双掺钒酸钇晶体得出的 Raman 光谱如图 2 所示。

Table 2 Concentrations of samples

样品	Tm^{3+} (at %)	Ho^{3+} (at %)
样品 1 Tm^{3+} YVO_4	3.16	
样品 2 Ho^{3+} YVO_4		2.42
样品 3 Tm^{3+} Ho^{3+} YVO_4	3.16	2.85

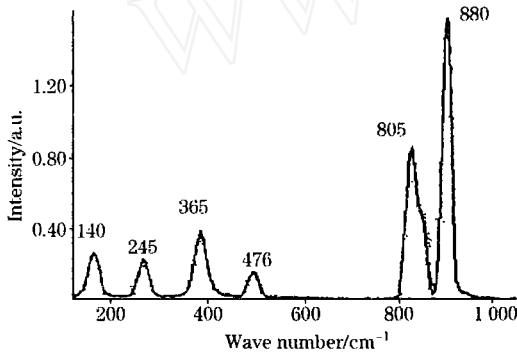


Fig 2(a) Raman spectrum of Tm^{3+} YVO_4 excitation parallel to c axis

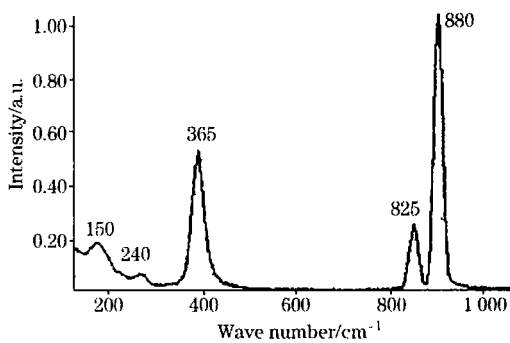


Fig 2(b) The Raman spectrum of Ho^{3+} YVO_4 excitation parallel to c axis

1.4 讨论与分析

按群论分析: 最多能观察到的拉曼活性光学模为 $5A_{1g} + 7B_{1g} + 2B_{2g} + 10E_g = 24$ 支^[4], 可能实验激发光强度不够, 又因为简并, 只观察到 $(\text{VO}_4)^{3-}$ 在晶体中的振动模, 归为内模振动 (如表 1 所示), 以及 106, 150 和 240 cm^{-1} 等外模振动。

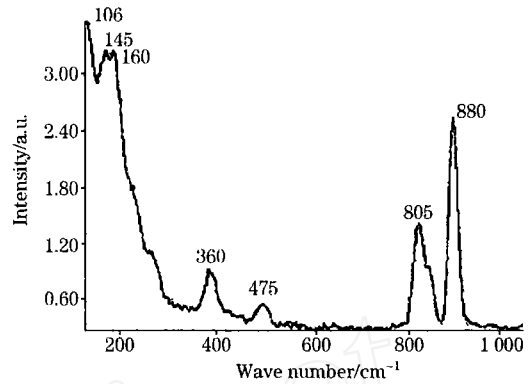


Fig 2(c) Raman spectrum of Tm^{3+} Ho^{3+} YVO_4 excitation parallel to c axis

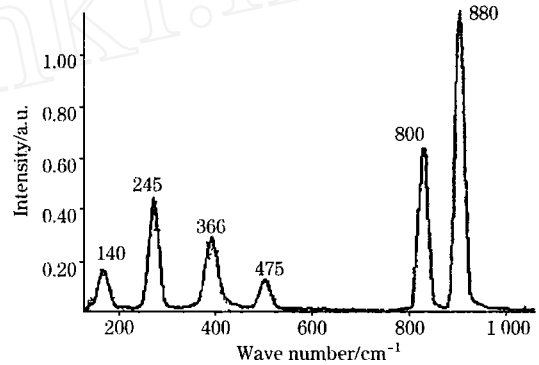


Fig 2(d) Raman spectrum of Tm^{3+} YVO_4 excitation perpendicular to c axis

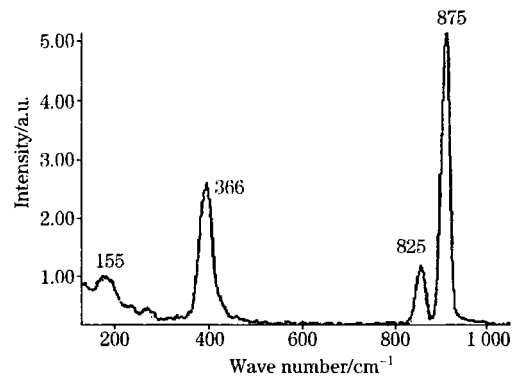


Fig 2(e) Raman spectrum of Ho^{3+} YVO_4 with excitation perpendicular to c axis

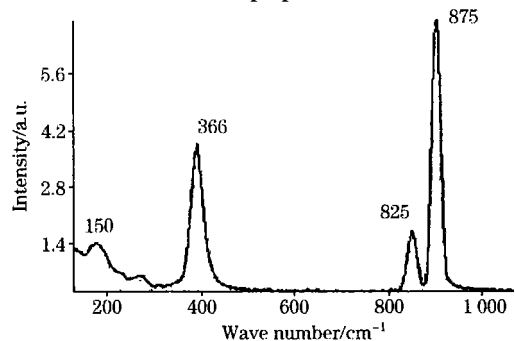


Fig 2(f) Raman spectrum of Tm^{3+} Ho^{3+} YVO_4 with excitation perpendicular to c axis

(1) 从图 2(b)和(e)得出在 $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 中, 激发光垂直 c 轴入射 ($E//C$) 时的散射光明显大于激发光平行 c 轴 ($E \perp C$) 时的散射光强。

(2) 外模振动与分子之间或离子之间的平移, 摆动有关。由于激发光 488 nm 靠近 Ho^{3+} 离子的 $^3I_8 \rightarrow ^3F_3$ 的吸收峰, 热运动使谱线展宽, 所以图 2(b)中 $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 的外模 106, 150 和 240 cm^{-1} 扩展成为谱带。

(3) 同样是由于 488 nm 靠近 Ho^{3+} 的一个吸收峰, 引起了吸收和散射相互竞争, 当吸收优于散射时, 可使某些拉曼散射减弱, 因此 $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 的拉曼特征峰数目较 $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ 少, 比较图 2(a) (b), 可看到 $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ 反对称伸缩振动 475 cm^{-1} 被削弱。

(4) 当激发光平行晶体 c 轴入射时, 双掺 $\text{Tm}^{3+} \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 的拉曼峰图 2(c) 基本上是单掺 $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ 图 2(a) 和 $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 图 2(b) 的拉曼峰的叠加; 但在低波数区域出现强的散射, 这是由于 YVO_4 中 Y^{3+} 的位置较多地被 Tm , Ho 代替, 引起外模振动的增强, 但谱线的峰位依然清晰, 说明双掺造成离子浓度的增加, 对晶体的结构有较大的影响, 但尚未达到破坏。

(5) 当激发光垂直 C 轴入射时, $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 的拉曼振动模强度如图 2(e) 明显高于 $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ [见图 2(d)]。因此 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 拉曼模图 2(f) 基本上与 $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 一致。

(6) 实验中得到掺稀土 YVO_4 晶体样品的最大声子能量集中在 880 cm^{-1} 附近。这些主要由于 $(\text{VO}_4)^{3-}$ 的 A_{1g} 呼吸振动模引起的, 这表明与 YAG (最大可能声子能量 857 cm^{-1})^[4] 基质一样, 同属于具有高声子能量, 有大的无辐射弛豫速率的材料。

2 对能量转移的影响

为了便于比较, 实验中采用的单掺 $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ 晶体 (样品 1) 和双掺 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 晶体 (样品 3) 所掺的 Tm^{3+} 浓度相同, 均为 3.16 at %。为了提高敏化效率, Ho^{3+} 掺杂浓度比 Tm^{3+} 小。用 AlGaAs 二极管的 808 nm 波长激发, 用锁相放大器, 滨松公司的 PbS 探头及 $600 \text{ 线} \cdot \text{mm}^{-1}$

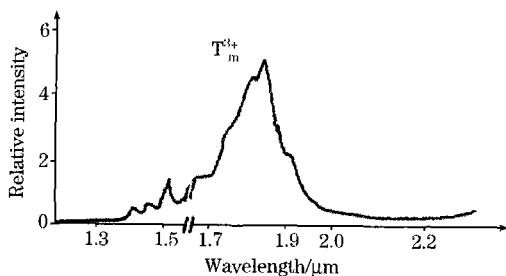


Fig 3(a) The fluorescence spectrum of $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ pumped by 808 nm

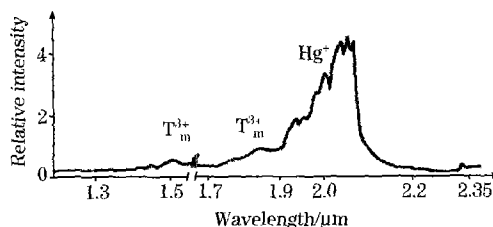


Fig 3(b) The fluorescence spectrum of $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ pumped by 808 nm

光栅接收, 检测条件完全相同, 二者的荧光结果如图 3(a) (b) 所示。

比较图 3(a) 和 (b), 可以看出 Ho^{3+} 离子 $2.09 \mu\text{m}$ 荧光强度是 Tm^{3+} 离子 $1.85 \mu\text{m}$ 的 $4/5$, 这是 Tm^{3+} 对 Ho^{3+} 敏化把激发态能量通过声子辅助传递给 Ho^{3+} 的结果。因为 Ho^{3+} 对 808 nm 激发光几乎不吸收。意味着 Tm^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化效率高达 80 %。

$\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ 对 808 nm 激发光有宽而强的吸收, 对应的能级是 $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ 吸收峰半极大值全宽 (FWHM) 达 24 nm ^[7], 因此, 双掺 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 晶体对泵浦二极管由于结温上升引起发射波长的变化不敏感, 可以降低对温控的要求, 有益于器件的小型化。

$\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ 的荧光比较强的有 $1.45 \mu\text{m}$ ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$), $1.85 \mu\text{m}$ ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) 但这些波长与 $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 的吸收谱重合很少^[6,7], 因此当 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 双掺于 YVO_4 晶体时, 它们之间由于辐射跃迁而导致的能量转移可能性很小, 主要是靠无辐射跃迁。从图 3(a) (b) 可以看出, 样品 3 的 $1.45, 1.85 \mu\text{m}$ 的幅度明显比样品 1 减小, 而 Ho^{3+} 的 $^5I_7 \rightarrow ^3I_8$ 有强 $2.09 \mu\text{m}$ 的荧光发射, 可见敏化效率高达 80 %, 从能级角度考虑, 3H_4 与 3F_4 斯塔克分裂的上能级间距 5797 cm^{-1} , 与 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 的距离 5624 cm^{-1} 十分接近^[7], 这有利于 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫, 使一个 3H_4 激发态的离子变成二个 3F_4 态的, 离子这个过程主要发生在相邻的 Tm^{3+} 离子之间。又因为 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 与 Ho^{3+} 的 $^5I_7 \rightarrow ^3I_8$ 间距分别为 $5632, 5032 \text{ cm}^{-1}$ 。二者间的能隙不大, 极有可能通过声子辅助达到近共振能量转移, 使 Tm^{3+} 的 3F_4 向 Ho^{3+} 的 5I_7 多重态转移, 最后达到 $^5I_7 \rightarrow ^3I_8$ 的 $2.09 \mu\text{m}$ 的辐射跃迁。有关激光拉曼光谱的研究, 当前还是比较热门的课题^[8]。

3 结论

(1) 激发光平行或垂直入射单掺 $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ 晶体, $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ 晶体, 双掺 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+} \text{YVO}$ 晶体时, 拉曼模数与强度各不相同。

(2) 单, 双掺 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 的 YVO_4 晶体具有高的声子能量。 Tm^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化效率高达 80 %, Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫以及 Tm^{3+} 的 3F_4 与 Ho^{3+} 的 5I_7 之间的能量转移, 主要是依靠声子辅助的无辐射跃迁传递的。

参 考 文 献

- [1] Kaminskii A A, Eichler H J, Ueda J, et al. Phys. Stat. Solid, (a), 2000, 181: R19
- [2] LI Li-xia, XU Li, ZHANG Huai-jin, et al (李丽霞, 徐 丽, 张怀金). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1119.
- [3] XU Rui-zhen, CHEN Jin-kai(许瑞珍, 陈金铠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 489.
- [4] ZHAO Peng, XIA Hai-rui, et al(赵 鹏, 夏海瑞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 71.
- [5] Siebert Z. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, 275: 225.
- [6] YANG Wen-qin, WU Mei-qin, CHEN Jin-kai(杨文琴, 吴梅琴, 陈金铠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 28.
- [7] YANG Wen-qin(杨文琴). J. Luminescence(发光学报), 2001, 22(2): 175.
- [8] LIU Wen-han, MAO Xin-biao, MA Chun-an(刘文涵, 毛信表, 马淳安). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8), 1476.

Research on Raman Spectra and Energy Transfer in Tm^{3+} , Ho^{3+} Single and Co-Doped YVO_4 Crystals

YANG Wen-qin, GUO Li-hua, FENG Shang-yuan, CHEN Jin-kai

Fujian Normal University, College of Chemistry and Materials Science, Fuzhou 350007, China

Abstract Raman spectra of $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$, $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ and $\text{Tm}^{3+} \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$ crystals were measured at room temperature by HRD-1 double grating monochromator, with the excitation laser beam were parallel and perpendicular to c axis, respectively. For the $\text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$, it was found that the Raman spectrum excited by laser beam perpendicular to axis c is stronger than that by parallel excitation, and because 488 nm laser was very close to the absorption peak of Ho^{3+} , the competition between absorption and scattering results in the 475 cm^{-1} Raman mode weakening and external mode widening. It was also found that the most probable phonon energy focused on the 880 cm^{-1} , which was brought about by the breathe mode of $(\text{VO}_4)^{3-}$. Like YAG, YVO_4 is a kind of crystal with high phonon energy too. Comparing the luminescence of $\text{Tm}^{3+} \text{YVO}_4$ with that of $\text{Tm}^{3+} \text{Ho}^{3+} \text{YVO}_4$, it was found that the intensity of $\text{Ho}^{3+} 2.09 \mu\text{m}$ is about 4/5 of that of $\text{Tm}^{3+} 1.85 \mu\text{m}$, which means the sensitization efficiency of Tm^{3+} to Ho^{3+} was as high as up to 80%, and since the overlap between the luminescence of Tm^{3+} with the absorption of Ho^{3+} is quite small, the radiative energy transfer between them was very less possible, and most probability, this process was *via* the nonradiative, phonon-aided cross-relaxation between Tm^{3+} and near resonance energy transfer between Tm^{3+} and Ho^{3+} .

Keywords Tm^{3+} Ho^{3+} YVO_4 ; Raman spectrum; Energy transfer

(Received Jan. 8, 2006; accepted Mar. 28, 2006)