

文章编号: 0253-2239(2001)11-1392-04

# Tm: YVO<sub>4</sub>晶体中 Tm<sup>3+</sup> 的发光研究\*

宋 峰 郭红沧 商美茹 丁 欣 许京军 张光寅  
(南开大学光子学中心, 天津 300071)

**摘要:** 测量了 Tm: YVO<sub>4</sub>晶体的吸收光谱, 以 346 nm、363 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)、475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub>)、698 nm (<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>) 和 801 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>)光激发时的发射光谱, 以及位于 454 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>)、475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>)、646 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>)、806 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>)的荧光谱线的激发光谱, 对测量的结果进行了详细分析, 解释了离子能级间的跃迁过程。提出了 Tm: YVO<sub>4</sub>晶体基质与 Tm<sup>3+</sup> 之间的能量交换的概念和新的跃迁通道, 证实了存在 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 以及 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 的能量传递过程, 还可能存在着交叉弛豫过程 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub>。这些过程使得 Tm: YVO<sub>4</sub>晶体难以实现 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> 能级上转换发光(454 nm 左右), 但 475 nm 的上转换发光(<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>)较强, <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级是潜在红外激光发射能级。

**关键词:** Tm: YVO<sub>4</sub>晶体; Tm<sup>3+</sup>; 发光; 光谱

中图分类号: O734<sup>+</sup>.3; O433 文献标识码: A

## 1 引 言

近年来由于稀土离子在蓝绿激光方面表现出来的优良特性, 人们对稀土离子的研究重点转向寻求新的二极管抽运的固体材料以及研究新材料中新跃迁过程和能量传递过程等<sup>[1]</sup>。Tm<sup>3+</sup> 离子以其丰富的能级和其在可见光波段的荧光发射谱线而受到人们的重视。对掺 Tm<sup>3+</sup> 离子晶体和玻璃基质的光学特性的研究国内外已见诸多报道<sup>[1-7]</sup>, 但对以 YVO<sub>4</sub> 晶体为基质的材料的光谱特性研究则尚未见相关报道。

与其它掺 Tm<sup>3+</sup> 离子晶体不同, YVO<sub>4</sub> 基质的能带宽度与 Tm<sup>3+</sup> 稀土离子能级接近, 粒子在能级间跃迁时有杂质能级与基质能带之间的能量交换, 影响了晶体中稀土离子能级的跃迁过程, 因此在考虑离子能级间的跃迁时应考虑 YVO<sub>4</sub> 基质的作用。

本文通过对吸收光谱的测定, 利用理论计算了它的光学参数, 测量了激发和发射光谱, 分析了离子能级间的跃迁以及基质能级对跃迁的影响。

## 2 吸收光谱与参数计算

实验样品内 Tm<sup>3+</sup> 掺杂的原子数分数为 3.16%, 样品厚度  $L = 0.370$  cm, 样品双面抛光。利

用 UV-365 型吸收光谱仪测定样品的两种偏振下的吸收光谱图, 结果如图 1 所示。

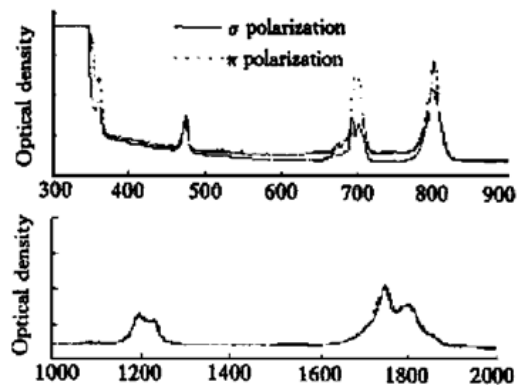


Fig. 1 Absorption spectra of Tm: YVO<sub>4</sub>

图 2 为 Tm<sup>3+</sup> 能级图。根据居地-奥非托(Judd-Ofelt)理论<sup>[8,9]</sup>, 我们计算了 Tm: YVO<sub>4</sub> 的主要光学参数, 包括能级寿命、自发辐射几率、积分截面等, 现

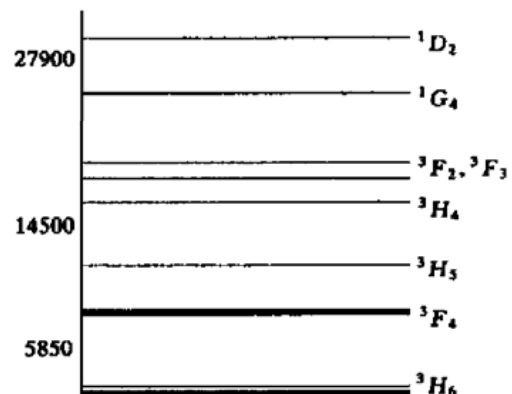


Fig. 2 Energy level of Tm<sup>3+</sup>

\* 国家自然科学基金(69908002)资助课题。

选择与能级跃迁联系密切的寿命参数列于表 1。

Table 1. Calculated lifetimes of main levels in YVO<sub>4</sub> crystal

Level	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>
lifetime/ μs	42. 53	593. 83	945. 40	6337. 41

### 3 荧光光谱

晶体的荧光光谱通常分为激发光谱和发射光谱两类。实验采用的测试仪器为美国 SPEC 公司生产的 F111AI 型荧光光度计。我们根据 Tm: YVO<sub>4</sub> 的吸收光谱, 测量了 346 nm、363 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)、475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub>)、698 nm (<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>) 以及用半导体激光 801 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) 激发时的发射光谱(图 3、图 6)。还测量了 454 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>)、475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>)、646 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>)、806 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) 的荧光谱线的激发光谱(图 4)。

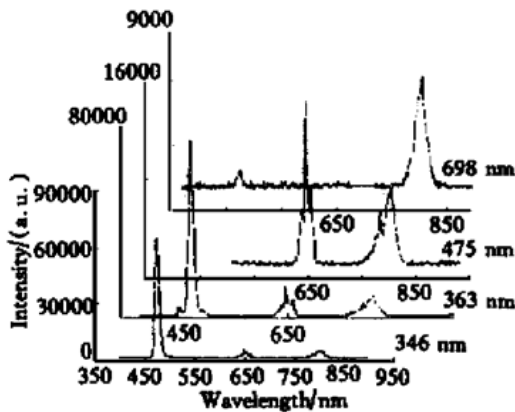


Fig. 3 Emission spectra excited by 346 nm, 363 nm, 475 nm, 698 nm lights

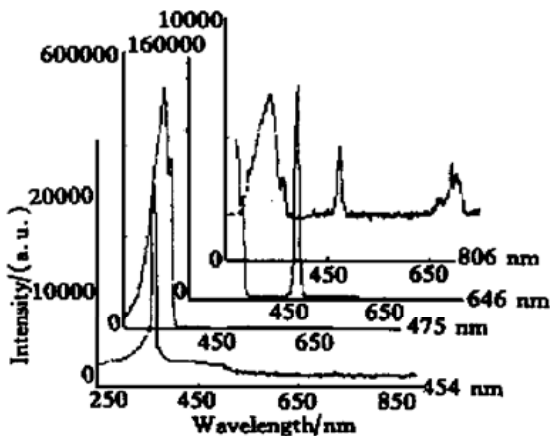


Fig. 4 Excitation spectra of fluorescence spectral lines at 454 nm, 475 nm, 646 nm, 806 nm

从图 3 可以看出在 363 nm 左右光的激发下, 晶体的发射光谱中包含 452 nm、475 nm、646 nm 及 806 nm (786 nm 为肩峰) 的荧光发射, 以及 1745 nm

~ 1800 nm 的红外带状光谱(如图 5)。该带状光谱是由于稀土离子能级在晶场中的斯塔克分裂所致。其中在 1000 nm ~ 1600 nm 波段未探测到有明显的信号。

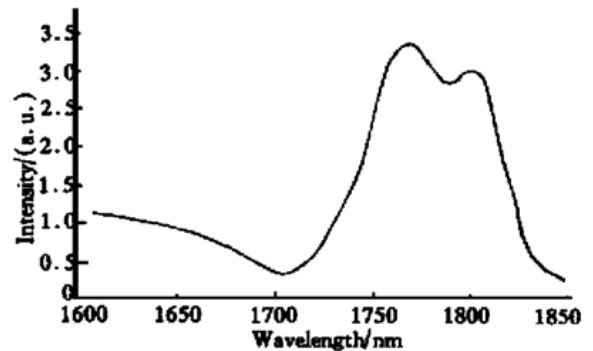


Fig. 5 Infrared emission spectrum excited by 363 nm

475 nm 左右的光激发时的发射谱中可见和近红外波段有 646 nm、806 nm 的荧光发射。698 nm 左右的光激发时有 806 nm 荧光(图 3)。801 nm 的半导体激光激发晶体时在红外波段有 1450 nm、1745 nm 和 1800 nm 的荧光发射(图 6)。

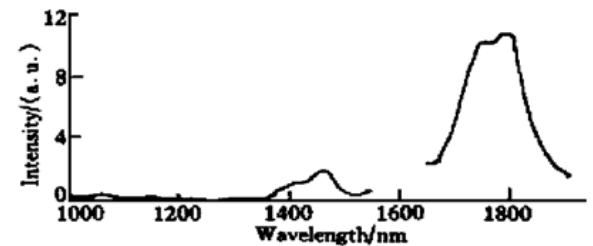


Fig. 6 Infrared emission spectrum excited by 801 nm laser

## 4 结果分析与讨论

### 4.1 363 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) 光激发时的发射光谱

从实验测定的由 363 nm 光激发的发射光谱(图 3)及 Tm<sup>3+</sup> 离子能级示意图(图 2)可以看出, 粒子数在 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级大量布居, 是产生 475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>)、646 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>)、786 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>) 荧光的前提。对一般掺 Tm<sup>3+</sup> 的晶体而言, 363 nm 的发射光谱中主要包含 450 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) 和 510 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>) 左右的荧光发射[2]。但从本文测得的发射谱中我们可以看到, 450 nm 左右的荧光发射很弱, 510 nm 左右未探测到有荧光发射。这说明粒子在 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> 能级的布居较少, 而是大量布居在 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级。

在 363 nm 光激发下主要通过两个过程使得粒子数在 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级布居: 一是通过交叉弛豫过程, 即 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 之间的能量传递, 使 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> 能级和 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级的粒子布居数增多, 363 nm 的红外发

射光谱中的 1745 nm ~ 1800 nm 的荧光发射及 475 nm 的激发光谱的 363 nm 的激发峰可证实这一点, 文献[2]中也对该过程做过报道。二是通过杂质能级与基质禁带之间的能量交换<sup>[10]</sup>及无辐射弛豫过程使得粒子在<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级大量布居, 基质吸收 363 nm 光辐射后, 到达杂质能级<sup>1</sup>D<sub>2</sub>, 其中的大部分粒子通过热激发(声子辅助跃迁)跃迁到导带底, 而后通过无辐射弛豫到达<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级, 造成粒子数在该能级的大量布居。

存在上述两个过程的依据主要有四个: 1) 由表 1 可以看出<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级寿命(593.83 μs)比<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级寿命(42.53 μs)长, 这样粒子在<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级停留的几率较小; 2) 文献[2, 4]指出由于<sup>1</sup>D<sub>2</sub>到<sup>1</sup>G<sub>4</sub>的粒子数衰减主要是由辐射跃迁引起的,<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级的粒子数布居不能通过<sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级的无辐射弛豫过程来完成。因此对一般基质而言, 在 363 nm 光激发下, 475 nm 的荧光发射并不明显; 但对 YVO<sub>4</sub> 基质而言, 其强度远远超过了其它谱线的强度, 所以这里肯定存在辐射过程; 3) <sup>1</sup>D<sub>2</sub>能级与禁带宽度(约 350 nm)相差很小, 通过热激发(即声子辅助跃迁)可以实现到禁带的跃迁。4) 363 nm 光的发射光谱(图 3)中的 475 nm、646 nm 等的荧光发射和 475 nm 的激发光谱(图 4)中的 346 nm 左右的激发带以及 346 nm 光激发时的发射光谱都证明了上述过程的存在。

粒子在<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级积聚后, 大部分辐射跃迁到基态或<sup>3</sup>F<sub>4</sub>态发出 475 nm 或 646 nm 荧光, 同时通过交叉弛豫<sup>1</sup>G<sub>4</sub>+<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>+<sup>3</sup>H<sub>5</sub>和辐射跃迁过程<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>(786 nm)使得粒子到达<sup>3</sup>H<sub>4</sub>和<sup>3</sup>H<sub>5</sub>能级。粒子在<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级通过辐射跃迁(发射 806 nm 的荧光)到达基态, 在<sup>3</sup>H<sub>5</sub>能级的粒子则通过无辐射弛豫到达<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级。这样粒子通过几个过程在<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级积聚, 其向基态跃迁发射红外 1745 nm ~ 1800 nm 荧光。

存在上述交叉过程的依据是, 363 nm 发射光谱中较强的 806 nm 荧光发射(图 3), 同时在 806 nm 的激发光谱中也有 475 nm 的激发峰(图 4)。此外, 根据能量传递的特点, 我们推测还可能存在着交叉弛豫过程<sup>1</sup>G<sub>4</sub>+<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>2</sub>+<sup>3</sup>F<sub>4</sub>, 使得<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级的粒子数向下能级传递<sup>[2]</sup>。

363 nm 光激发下, 各能级间的跃迁示意图如图 7 所示。

#### 4.2 其它波段的光激发时各能级的跃迁机制

根据能量传递理论和测得的激发和发射光谱,

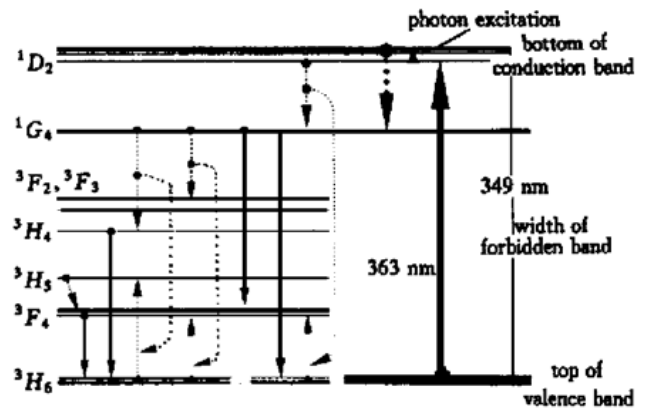


Fig. 7 Transition mechanism excited by 363 nm light

我们同样可以分析 475 nm、698 nm 激发时的能量传递机制, 其中 475 nm 跃迁的机制与 363 nm 激发后粒子在<sup>1</sup>G<sub>4</sub>能级积聚后的情况类似, 如图 8 所示。

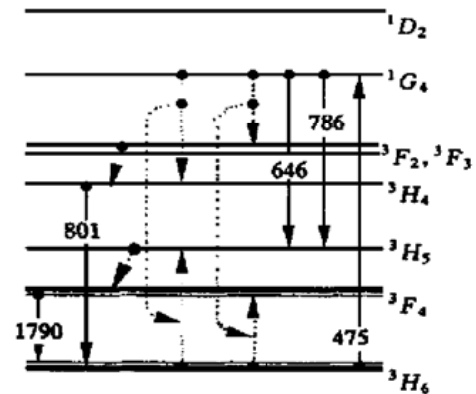


Fig. 8 Transition scheme excited by 475 nm light

对于 698 nm 激发时的发射光谱, 粒子吸收光辐射后跃迁到<sup>3</sup>F<sub>3</sub>能级, 通过无辐射弛豫到达<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级, 粒子在该能级向基态的跃迁产生 806 nm 的荧光发射, 同时因为在其发射谱中有 1745 nm ~ 1800 nm 的荧光, 我们推测存在着交叉弛豫过程(<sup>3</sup>F<sub>3</sub>+<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>+<sup>3</sup>F<sub>4</sub>)和无辐射弛豫过程(<sup>3</sup>H<sub>5</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>), 使得粒子数在<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级布居。

对于 801 nm 激发时的发射光谱, 因仪器换用红外探测器后, 信号的信噪比较低, 我们换用光强较强的 801 nm 左右的半导体激光作为激发光源, 获得的发射光谱如图 6 所示。在强光的作用下, 信号信噪比较用氙灯时显著增强。此时获得 1468 nm、1750 nm、1795 nm 的荧光发射。该过程的可能跃迁机制如下: 粒子吸收光辐射后跃迁到<sup>3</sup>H<sub>4</sub>能级, 通过交叉弛豫过程(<sup>3</sup>H<sub>4</sub>+<sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>+<sup>3</sup>F<sub>4</sub>)和辐射跃迁过程(<sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>)到达<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级, 粒子在该能级向基态的跃迁产生 1750 nm 左右的荧光发射。

结论 本文根据能量传递理论及对激发和发射光谱

的分析, 获得如下结果:

1) 提出 Tm: YVO<sub>4</sub>晶体中的基质能带与 Tm<sup>3+</sup> 离子能级之间的能量传递过程, 并给出其中的跃迁机制;

2) Tm: YVO<sub>4</sub>晶体由于杂质能级和基质之间的能量交换, 难以实现<sup>1</sup>D<sub>2</sub> 能级上转换发光(454 nm 左右), 但<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的上转换(475 nm) 发光很强, <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级是潜在红外激光发射能级;

3) 通过对光谱的分析, 我们认为存在<sup>1</sup>D<sub>2</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 以及<sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>5</sub> 的能量传递过程, 还可能存在交叉弛豫过程<sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub>。

### 参 考 文 献

- [1] Ryba-Romanowski W, Golab S, Sokolska I *et al.*. Spectroscopic characterization of a Tm<sup>3+</sup>: SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> crystal. *Appl. Phys. (B)*, 1999, **68**(2): 199~205  
 [2] Oomen E W J L. Up conversion of red light into blue light

- in thulium doped fluorozirconate glass. *J. Lumin.*, 1992, **50**(6): 317~332  
 [3] Veronique F, Fabienne P, Philippe G *et al.*. Pump-probe measurement of the avalanche up conversion gain in Tm: YLF. *J. Lumin.*, 1995, **65**(2): 57~63  
 [4] Ruan Yongfeng, Tsuboi Taiju. Up conversion of Tm<sup>3+</sup> ions in BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>. *Proc. SPIE*, 1998, **3793**: 198~201  
 [5] Chen X B, Zhang G Y, Mao Y H *et al.*. Research on the up-conversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> ion in crystal and amorphous pentaphosphate materials. *J. Lumin.*, 1996, **69**(3): 151~160  
 [6] 黄莉蕾. YAG 晶体中 Tm<sup>3+</sup> 离子特性分析. *光学学报*, 1996, **16**(4): 420~425  
 [7] 祁长鸿, 胡和方. 氟钨酸盐玻璃中 Tm<sup>3+</sup> 和(Tm<sup>3+</sup> + Ho<sup>3+</sup>) 离子的光谱研究. *光学学报*, 1998, **18**(6): 818~823  
 [8] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3): 750~761  
 [9] Ofelt G S. Intensities of crystal spectral of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3): 512~520  
 [10] Chritian R R Jørgensen K. *Lasers and Excited States of Rare Earths*. New York: Springer Verlag, 1977. 186~187

## Luminescence of Tm<sup>3+</sup> in YVO<sub>4</sub> Crystal

Song Feng Guo Hongcang Shang Meiru Ding Xin Xu Jingjun Zhang Guangyin  
 (Photonics Center, College of Physics Sciences, Nankai University, Tianjin 300071)

(Received 5 September 2000; revised 6 November 2000)

**Abstract:** Absorption spectra, emission spectra induced by 346 nm, 363 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>), 475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub>), 698 nm (<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>F<sub>3</sub>) and 801 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) light, and excitation spectra of fluorescence spectral lines at wavelengths of 454 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>), 475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>), 646 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>), 806 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) of trivalent Tm<sup>3+</sup> ion in YVO<sub>4</sub> crystal were measured. Transition processes of the energy levels of Tm<sup>3+</sup> are analyzed in details. The idea of energy transfer and new transition channels between Tm: YVO<sub>4</sub> host and energy level of Tm<sup>3+</sup> ions were proposed. It is confirmed that there are energy transfer processes including <sup>1</sup>D<sub>2</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub> and <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, cross-relaxation process <sup>1</sup>G<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub> may be present yet. These energy transfers make the upconversion <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> (454 nm) difficult while the upconversion luminescence of 475 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) is strong and <sup>3</sup>F<sub>0</sub> is the potential infrared laser emission energy level.

**Key words:** Tm: YVO<sub>4</sub> crystal; Tm<sup>3+</sup>; luminescence; spectrum