

Tm³⁺和 Ho³⁺共掺 KYb(WO₄)₂ 晶体生长与光谱特性

朱忠丽¹, 刘博林¹, 曹立华^{2,3}, 林海¹

(1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022; 2. 长春理工大学理学院, 长春 130022; 3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘 要: 以 K₂W₂O₇ 作为助熔剂, Yb³⁺ 为敏化剂, 采用泡生法生长掺 8% (摩尔分数, 下同) Tm³⁺ 和 1% Ho³⁺ 的 Tm, Ho:KYb(WO₄)₂ (Tm, Ho:KYbW) 晶体。采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析了晶体的结构; 测试了晶体的红外光谱和 Raman 光谱, 并对出现的峰值进行了振动归属; 测量了晶体的吸收光谱和荧光光谱, 计算了相应的光谱参数。XRD 分析表明: 生长的晶体为单斜晶系的 β 型 Tm, Ho:KYbW, C2/c 空间群。在吸收光谱中, Yb³⁺ 在 929、962 nm 和 1 000 nm 处吸收峰最强, 半峰宽为 103 nm。荧光光谱中, 在 2 048 nm 和 1 626 nm 附近有较强的发射峰, 主峰 2 048 nm 处的发射线宽达 132 nm, 因此, Tm, Ho:KYbW 晶体可作为可调谐激光增益介质。晶体的上转换荧光光谱表明: 在 467 nm 和 782 nm 处分别得到上转换蓝光和近红外光, 确认了 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 之间存在交叉弛豫现象, 并分析相应的上转换机制。

关键词: 铥; 钬; 钨酸铽钾晶体; 泡生法; 吸收光谱; 荧光光谱; 激光晶体

中图分类号: O782.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2011)05-0868-06

Growth and Spectral Characteristic of Tm³⁺ and Ho³⁺ Co-doped KYb(WO₄)₂ Laser Crystal

ZHU Zhongli¹, LIU Bolin¹, CAO Lihua^{2,3}, LIN Hai¹

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022; 2. College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022; 3. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The potassium ytterbium tungstate [Tm, Ho:KYb(WO₄)₂, Tm, Ho:KYbW] crystal doped with 8% (in mole, the same below) Tm³⁺ and 1% Ho³⁺ was grown with K₂W₂O₇ as a flux and Yb³⁺ as a sensitizer by the Kyropoulos method. The structure of the crystals was analyzed via the X-ray diffractometer (XRD). The infrared and Raman spectra of the crystals were measured, and the assignation of the vibrations of peak value was discussed. The absorption and fluorescence spectra of the Tm, Ho:KYbW crystal was analyzed and the corresponding spectral parameters were calculated. The XRD results show that the grown crystal belongs to a monoclinic β-Tm, Ho:KYbW, space group C2/c. The absorption peaks of Yb³⁺ are located at 929, 962 nm and 1 000 nm and the full width half maximum (FWHM) of the peak is 103 nm in absorption spectra. The fluorescence emission peaks of the Tm, Ho:KYbW crystal are located at 2 048 and 1 626 nm, and the emission FWHM of the chief peak at 2 048 nm is 132 nm, leading to an excellent gain medium for tunable laser. The upconversion fluorescence spectrum of the crystals indicate that the upconversion blue light of 467 nm and near-infrared light of 782 nm can be obtained. There exists the Tm³⁺ and Ho³⁺ cross relaxation. In addition, the corresponding upconversion mechanism is also analyzed.

Key words: thulium; holmium; potassium ytterbium tungstate crystal; Kyropoulos method; absorption spectrum; fluorescence spectrum; laser crystal

2.0 μm 红外激光在对人眼安全的激光雷达、遥感化学传感器、地形测量、空气污染控制、激光医疗手术刀等方面有着广阔的前景和重要的应用价值^[1]。能够产生 2.0 μm 波段激光的激活离子主要包括 Ho³⁺ 和 Tm³⁺。与 Tm³⁺ 相比, Ho³⁺ 的上能级具有

更大的受激发射截面, 因此 Ho³⁺ 比 Tm³⁺ 更适合作为激活离子。以共掺 Ho³⁺ 和 Tm³⁺ 的晶体作为激光工作物质, 一方面可充分利用 Tm³⁺ 的光敏特性, 另一方面可以降低 Ho³⁺ 的掺杂浓度, 从而减少了激光再吸收^[2]。为了获得高效、紧凑、廉价的 2.0 μm 激光光源, 人

收稿日期: 2010-11-10。 修改稿收到日期: 2010-12-20。

基金项目: 吉林省科技发展计划(吉科 20090526)资助项目。

第一作者: 朱忠丽(1972—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 曹立华(1971—), 男, 研究员。

Received date: 2010-11-10. Approved date: 2010-12-20.

First author: ZHU Zhongli(1972—), female, Ph.D., professor.

E-mail: zhu0983@126.com

Correspondent author: CAO Lihua (1971—), male, professor.

E-mail: cao0983@126.com

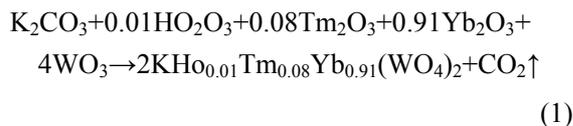
们在各类共掺 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 的晶体、玻璃等材料方面做了大量的工作^[3-4]。

$\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ (KYbW) 是一种新型的自激活激光晶体, 其激光输出波长范围为 980~1 080 nm, 吸收波长范围为 930~980 nm。在 KYbW 晶体中, Yb^{3+} 既作为基质, 又作为激活离子, 可以避免 Yb:KYW 晶体中由于 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 的离子半径不同引起的晶格畸变^[5]。2002 年, Klopp 等^[6]用 922 nm 的光源抽运 KYbW 晶体, 获得了斜效率为 41% 的 1 074 nm 准连续激光输出。目前, 关于 Tm, Ho:KYbW 晶体研究得较少, 国内还未见报道。鉴于此, 实验采用泡生法生长了 Tm, Ho:KYbW 晶体, 对晶体的生长工艺、结构及光谱性能进行研究。

1 实 验

1.1 原料制备

选择 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 作为助熔剂, 所用原料为优级纯的 K_2CO_3 , 纯度为 99.99% (质量分数, 下同) 的 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 和 WO_3 。按下列化学方程式进行配料:



其中助熔剂 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 与 $\text{KH}_{0.01}\text{Tm}_{0.08}\text{Yb}_{0.91}(\text{WO}_4)_2$ 的摩尔比为 4:1。先将原料放入烘箱中在 60 °C 下干燥 24 h, 除去水分后, 用电子分析天平(精确度为 0.1 mg) 严格按照上述配比称量。为了防止原料挥发而影响晶体的生长, 把配好的原料各自进行预烧, 由于 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 熔点在 619 °C 左右, 所以选择 600 °C 进行烧结, 而溶质的烧结温度为 920 °C。晶体生长实验表明, 原料预烧能很好地抑制其挥发。将预烧后的助熔剂和溶质混匀, 研细后备用。

1.2 晶体生长

采用泡生法生长 Tm, Ho:KYbW 晶体, 与顶部籽晶提拉法相比, 泡生法生长工艺最大的区别是不提拉, 晶体在熔体中浮置生长。实验设备为 MCGE-III 型晶体生长提拉机(炉体用电阻丝加热), 坩埚尺寸为 $\phi 60 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 用 AI-808P 型控温仪控制温度。将配比好的原料放入铂坩埚中加热至 975 °C (过饱和度和以上 80 °C), 恒温 24 h, 使其充分均匀熔化。

当原料充分熔化后, 用尝试籽晶法测定熔体的饱和温度, 在饱和温度以上 5~10 °C 开始引晶, 经 2 h 后降至饱和温度。晶体生长初期若降温速率过

快, 则易在晶体中产生大量包裹物, 所以在开始生长的 48~72 h 内不降温, 进行恒温生长, 以后再以 0.05 °C/h 的速率降温生长。籽晶转动速率为 15 r/min, 生长周期约为 20~25 d。生长结束后, 将晶体提离液面, 然后以 5 °C/h 的速率降至室温。用水清洗, 分离出晶体。对生长的晶体进行定向、切割, 作为泡生法生长的籽晶。然后以此籽晶按以上工艺生长 Tm, Ho:KYbW 晶体, 最终得到的晶体呈黄绿色, 透明部分尺寸约为 18 mm × 13 mm × 7 mm (见图 1)。

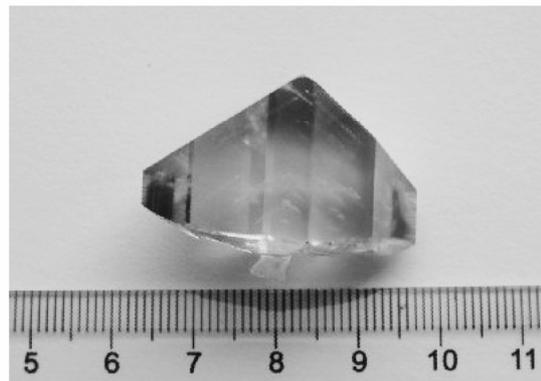


图 1 泡生法生长的 Tm, Ho:KYbW 晶体

Fig.1 Tm, Ho:KYb(WO₄)₂ (Tm, Ho:KYbW) crystal grown by the Kyropoulos method

1.3 晶体结构与光谱测试

用日本理学 D/max-IIIB 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析晶体的结构, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线($\lambda = 0.154 05 \text{ nm}$)。用美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型 Fourier 变换红外(Infrared, IR)光谱仪和配有电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)探测器的 DILORXY 组合式激光 Raman 谱仪, 在室温下测试了 Tm, Ho:KYbW 晶体的 IR 光谱和 Raman 光谱。Raman 谱的分辨率为 1 cm^{-1} , 由波长为 514 nm, 功率为 500 mW 的 Ar 激光器激发。用日立 U-4100 型分光光度计测量样品的吸收光谱。室温下用 WFY-28 型荧光分光光度计测试样品的荧光光谱, 激发波长为 980 nm。用 TRIAX541 型光谱仪测量样品的上转换荧光谱, 光源为激光二极管, 波长为 980 nm。

2 结果与讨论

2.1 晶格常数的计算

图 2 为 Tm, Ho:KYbW 晶体粉末样品的 XRD 谱, 为了便于比较, 还给出了 Tm:KYbW 晶体的 XRD 谱。由图 2 可以看出: Tm, Ho:KYbW 晶体结

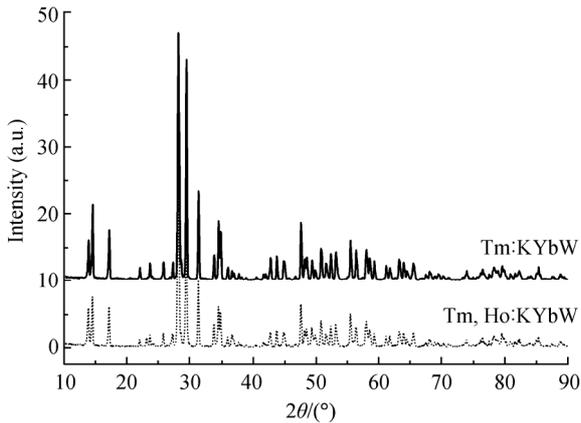


图2 Tm, Ho:KYbW 和 Tm:KYbW 晶体的粉末 XRD 谱
Fig.2 Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of crystal samples Tm, Ho:KYbW and Tm:KYbW

构有 2 种类型, 即单斜晶系的 β 型和四方晶系的 α 型。经与 JCPDS (54-0249) 卡片对比, 得到的 Tm, Ho:KYbW 衍射谱与 KYbW 的衍射谱相比, 其衍射峰的分布和相对强度基本一致。说明样品 Tm, Ho:KYbW 与纯 KYbW 一样, 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 表明生长的晶体为 β -Tm, Ho:KYbW。

通过几何关系, 推算出单斜晶系的晶格常数计算公式

$$d = \frac{\frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l} \sin \beta}{\sqrt{\frac{a^2 b^2}{h^2 k^2} + \frac{b^2 c^2}{k^2 l^2} + \frac{a^2 c^2}{h^2 l^2} \sin^2 \beta - 2 \frac{ab^2 c}{hk^2 l} \cos \beta}} \quad (3)$$

其中: d 为晶面间距; a 、 b 和 c 为晶格常数; h 、 k 、 l 为晶面指数。选取 4 个不同的晶面 (hkl) 值, 如 (111)、(131)、(221) 和 (132)。把对应的 d 值代入式 (3), 解方程得 Tm, Ho:KYbW 的晶格常数为: $a = 1.066 \text{ nm}$, $b = 1.033 \text{ nm}$, $c = 0.752 \text{ nm}$, $\beta = 130.65^\circ$ 。与文献 [7] 对比可知, Tm, Ho:KYbW 与 Tm:KYbW 的晶格常数相差不大, 这是由于在两种晶体中 Tm^{3+} 掺杂量均为 8% (摩尔分数, 下同), Tm, Ho:KYbW 的晶体中 Ho^{3+} 掺杂量较小 (为 1%), 且 Tm^{3+} 半径 (0.113 nm) 与 Ho^{3+} 离子半径 (0.116 nm) 非常接近引起的。

2.2 红外光谱与 Raman 光谱分析

Tm, Ho:KYbW 晶体的红外光谱如图 3 所示 (为了便于比较, 图中给出了 Tm:KYbW 晶体的红外光谱)。由图 3 可以看出: 样品在 435 、 446 cm^{-1} 和 487 cm^{-1} 处出现的红外吸收峰, 反映了 WO_4 原子基团的弯曲振动; 样品在 640 、 745 、 782 、 842 、 889 cm^{-1} 和 925 cm^{-1} 处出现的红外吸收峰是 WO_4 原子基团

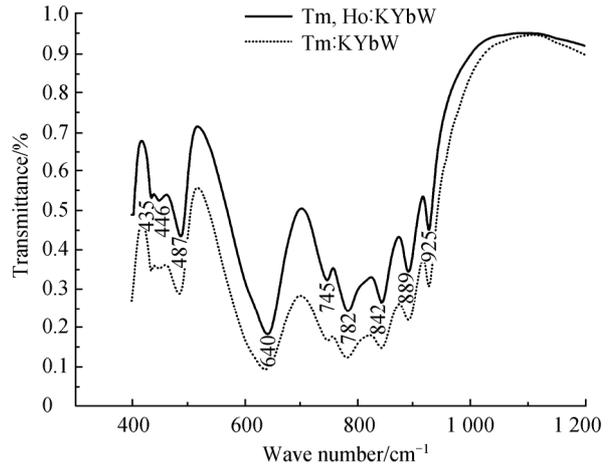


图3 Tm, Ho:KYbW 和 Tm:KYbW 晶体样品的 IR 透过谱
Fig.3 Infrared (IR) transmittance spectra of crystal samples Tm, Ho:KYbW and KYbW

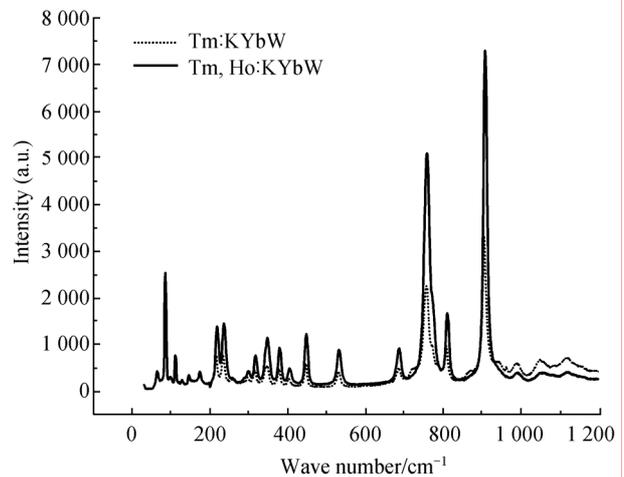


图4 Tm, Ho:KYbW 和 Tm:KYbW 晶体样品的 Raman 光谱
Fig.4 Raman spectra of crystal samples Tm, Ho:KYbW and KYbW

伸缩振动的表现。

图 4 为 Tm, Ho:KYbW 和 Tm:KYbW 晶体的 Raman 光谱。由图 4 可以看出: 样品有较强的 Raman 谱带存在, 这说明晶体含有高度共价的多重键。KYbW 晶体的结构是建立在由双氧桥 (WOOW) 和单氧桥 (WOW) 连接成的 $[\text{WO}_6]$ 八面体基础之上的, 因此, 图 4 中的 Raman 峰值所对应的振动基团基本上是 WOOW 和 WOW 基团。

根据以上对 Tm, Ho:KYbW 晶体红外光谱及 Raman 光谱分析, 可将红外光谱及 Raman 活性进行归属, 见表 1 所示。

2.3 吸收光谱分析

Tm, Ho:KYbW 晶体的吸收光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出: Yb^{3+} 在 $910 \sim 1002 \text{ nm}$ 范围存在 1

表 1 Tm, Ho:KYbW 的 IR 光谱和 Raman 光谱的频率归属
Table 1 Assignment of IR and Raman spectra for Tm, Ho: KYbW crystal

Assignment	Raman spectrum/cm ⁻¹	IR spectrum/cm ⁻¹
T(Yb ³⁺)	219	
δ(WOW)	236	
δ _s (WO ₆)	299, 318, 349, 380	
δ _{as} (WO ₆)	405	
δ(WOOW)	449	435, 446
ω(WOOW)		487
ν _s (WOW)	533, 689	640
ν(WOOW)	759	745, 782
ν _s (WO ₆)+ν _s (WOW)	811	842
ν _s (WO ₆)+ν(WOOW)	908	889
ν _s (WO ₆)	991	925

T—Translational modes; δ—Bending vibration; δ_s—Symmetry bending vibration; δ_{as}—Asymmetry bending vibration; ω—out of plane wagging; ν_s—Symmetry stretching vibration; ν—Stretching vibration; ν_{ss}—Asymmetry stretching vibration.

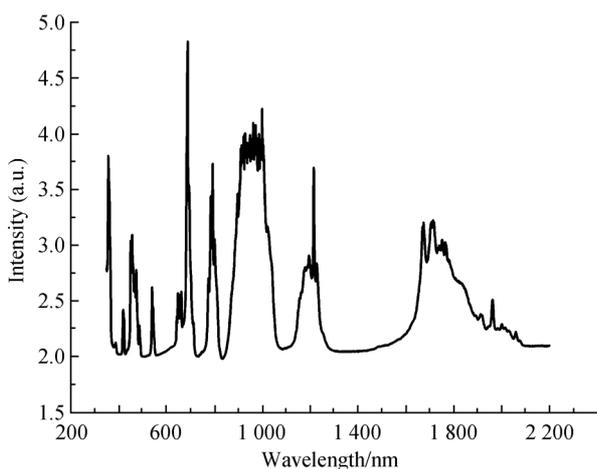


图 5 Tm, Ho:KYbW 晶体的吸收光谱
Fig.5 Absorption spectrum of Tm, Ho:KYbW crystal

个较强较宽的吸收带, 其中在 929、962 nm 和 1 000 nm 处吸收峰最强, 半峰宽为 103 nm; Tm³⁺、Ho³⁺ 在 1 713、1 163 nm 处吸收峰较强, 半峰宽分别为 98 nm 和 85 nm。图 5 基本上可以看作是 Tm: KYbW^[7] 和 Ho:KYbW 吸收谱^[8]的迭加, 共同之处是 Yb³⁺都出现了较强较宽的吸收带, 这是由于 Yb³⁺相当于 100%掺杂造成的。

晶体的峰值吸收截面积 σ_{abs} 为^[9]

$$\alpha = 2.3[\lg I_0(\nu)/I(\nu)]/L = 2.3D/L \quad (4)$$

$$\sigma_{abs} = \alpha/N \quad (5)$$

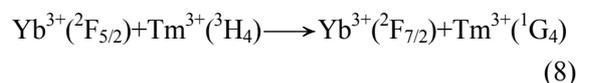
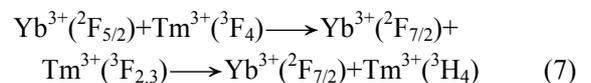
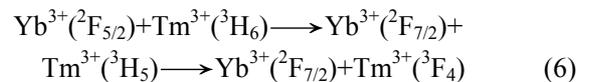
其中: I_0 和 I 为入射光和透射光的强度; N 为晶体中稀土离子的浓度(离子数/cm³); L 为样品的厚度($L =$

0.21 cm); D 为光密度; α 为吸收系数。Tm, Ho:KYbW 晶体的主要吸收峰所对应的激发态和光谱参数如表 2 所示。

2.4 上转换荧光光谱分析

为了研究 Ho³⁺、Tm³⁺和 Yb³⁺之间的能量作用机制, 测试了样品的上转换荧光谱, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出: 样品在 373、405、431、467、558、710、782 nm 附近都有较强的荧光峰, 最强峰位置在 759~799 nm, 发射主峰 782 nm 处的荧光发射半高宽在 26 nm 左右。

图 7 为 Ho³⁺、Tm³⁺和 Yb³⁺的相关能级示意图。从图 7 可以看出: 在 980 nm 的激光二极管泵浦下, 基态的 Yb³⁺被激发到 ²F_{5/2} 能级, 然后通过多步能量传递, 将 Tm³⁺泵浦到 ¹D₂ 和 ¹G₄ 能级。这种机制可以这样描述: 1 个处于激发态的 Yb³⁺, 通过能量传递把附近的 1 个处于基态的 Tm³⁺, 激发到 ³H₅ 能级, 而该能级寿命很短, 很快无辐射弛豫到 ³F₄ 能级; 另一个处在激发态的 Yb³⁺又通过能量传递把 Tm³⁺从 ³F₄ 激发到 ³F_{2,3} 能级, 同样, 很快弛豫至 ³H₄ 能级; Yb³⁺向 Tm³⁺的再一步能量传递把 Tm³⁺激发至 ¹G₄ 能级; 该过程表示为^[10]



以上的分析可以看出: Tm³⁺从 ³H₆ 基态被激发到 ¹G₄ 激发态经历了 3 个过程, 在这 3 个过程中存在 Yb³⁺的能量传递:

1) 第 1 个过程[见式(6)]中, Yb³⁺的 ²F_{5/2} 激发态能级和 Tm³⁺的 ³H₅ 激发态能级相当接近, 能级差只有 1 600 cm⁻¹ 左右, 只需要 2 个声子的能量传递就可以实现。

2) 第 2 个过程[见式(7)]在实验中也得到了证实。在图 6 中出现了蓝光(467 nm)和近红外光(710 nm、782 nm)。其中 782 nm 的近红外光最强, 对应的是 Tm³⁺的 ³H₄→³H₆ 能级跃迁, 说明第 2 个过程把大量的 Tm³⁺激发到 ³H₄ 能级上。

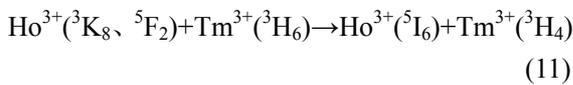
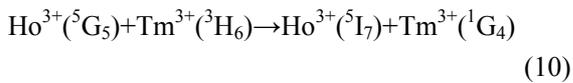
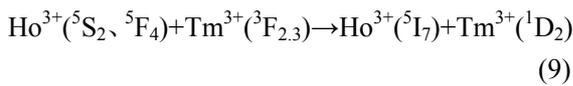
3) 在第 3 个过程[见式(8)]中, 能量传递实现的几率较小, 由于 ³H₄→³H₆ 的自发辐射概率比较大, 造成 ³H₄ 能级的粒子布居迅速减小, 其现象是 710 nm 处发射峰相对较弱。

表2 Tm, Ho:KYbW 晶体的主要吸收峰及光谱参数
Table 2 Major absorption peak and spectral parameter of Tm, Ho:KYbW crystal

Transition	Absorption peak/nm	Absorption peak center/nm	$N \times 10^{-21}/\text{cm}^{-3}$	α/cm^{-1}	$\sigma_{\text{abs}} \times 10^{20}/\text{cm}^2$
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{Ho}^{3+})$	357	357	0.118	7.602	6.442
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_4(\text{Ho}^{3+})$	383, 388	388	0.118	4.240	3.593
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5(\text{Ho}^{3+})$	420	420	0.118	4.837	4.099
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6(\text{Ho}^{3+})$	451, 457	457	0.118	6.177	5.235
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+})$	468, 474	474	0.435	20.449	4.701
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3(\text{Ho}^{3+})$	488	488	0.118	4.534	3.842
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_4(\text{Ho}^{3+})$	540	540	0.118	5.305	4.496
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$	643, 648, 651	648	0.118	5.154	4.368
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2(\text{Tm}^{3+})$	662, 668	662	0.435	19.014	4.371
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3(\text{Tm}^{3+})$	689, 694	689	0.435	35.553	8.173
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+})$	786, 794, 802	794	0.435	27.479	6.317
$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$	929, 939, 948	929	5.139	912.173	17.750
$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$	954, 962, 968, 972	962	5.139	933.242	18.160
$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$	996, 1 000, 1 002	1 000	5.139	962.021	18.720
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+})$	1 155, 1 163	1 163	0.118	5.140	4.356
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+})$	1 174, 1 179	1 179	0.435	28.253	6.495
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5(\text{Tm}^{3+})$	1 195, 1 215, 1 228	1 215	0.435	27.205	6.254
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$	1 674, 1 713, 1 751	1 713	0.435	23.721	5.453
$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+})$	1 852, 1 962, 2 001	1 962	0.118	5.014	4.249

Notes: N —Rare-earth ion concentration; α —Absorption coefficient; σ_{abs} —Absorption cross-sectional area.

将图 6 与 Ho:KYbW 晶体的上转换荧光光谱^[8]进行比较发现: Tm, Ho:KYbW 样品在近红外、蓝光波段的上转换强度急剧加强, 且出现了近紫外光, 而 Ho^{3+} 发出的紫光、绿光明显减弱, 其机理可能是 Tm^{3+} 与 Ho^{3+} 之间发生了能量转移, 即存在交叉弛豫过程, 具体如下:



由于式(9)的交叉弛豫导致 Ho^{3+} 在 $^5\text{S}_2$ 、 $^5\text{F}_4$ 能级上的粒子数降低, 上转换绿光减弱, 增加了 Tm^{3+} 在 $^1\text{D}_2$ 能级上的粒子数, 加强了 Tm^{3+} 蓝光的强度, 并导致了近紫外光的出现; 由于式(10)和式(11)的交叉弛豫过程造成 Ho^{3+} 在 $^5\text{G}_5$ 、 $^3\text{K}_8$ 、 $^5\text{F}_2$ 能级上的粒子数降低, 减弱了 Ho^{3+} 紫光的强度, 增强了 Tm^{3+} 近红外光、蓝光的强度。

2.5 荧光光谱分析

图 8 为 Tm, Ho:KYbW 晶体在近红外波段的荧

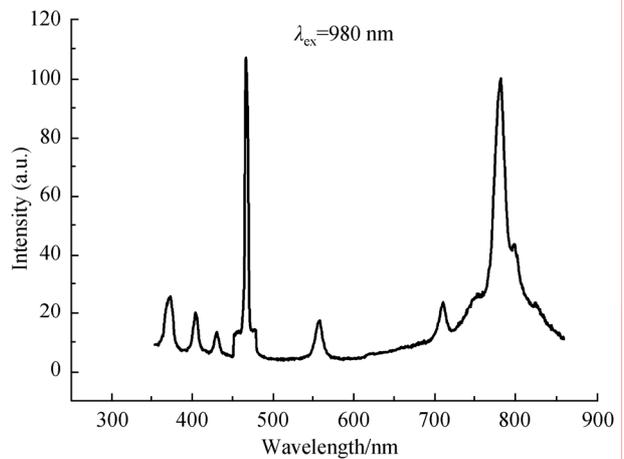


图 6 Tm, Ho:KYbW 晶体的上转换荧光光谱
Fig.6 Upconversion fluorescence spectrum of Tm, Ho:KYbW crystal
 λ_{ex} —Excitation wavelength.

光光谱, 激发波长为 980 nm。由图 8 可见: 样品在 2 048、1 626、1 417 nm 附近都有较强的发射峰, 分别对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁, Tm^{3+} 的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁, 其中发射主峰 2 048 nm 和 1 626 nm 处的发射线宽分别达到 132 nm 和 113 nm, 因此 Tm, Ho:KYbW 晶体可以作为可调谐激光增益介质。

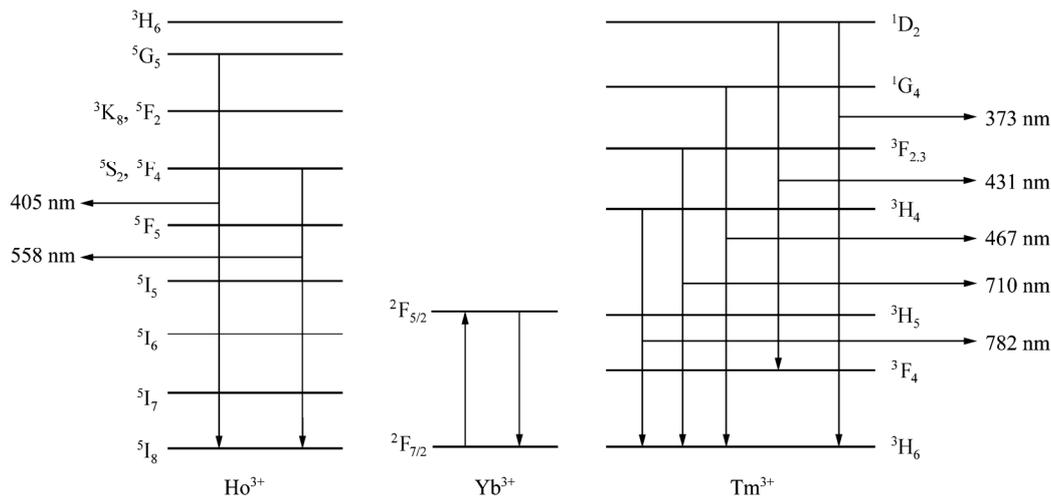


图 7 Ho³⁺、Yb³⁺和 Tm³⁺离子的能级结构和敏化过程

Fig.7 Energy level structure and sensitization process of Ho³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺ ions

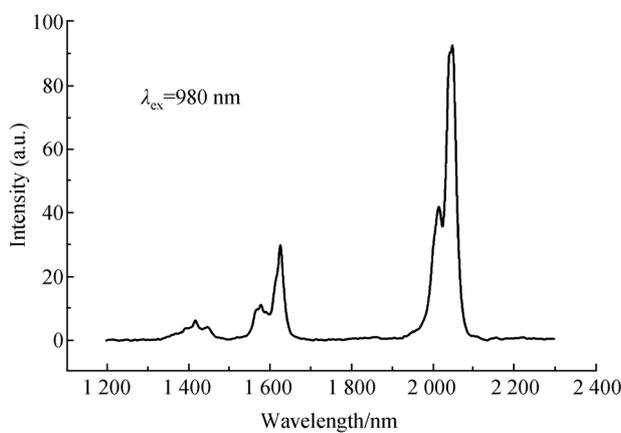


图 8 Tm, Ho:KYbW 晶体的荧光光谱

Fig.8 Fluorescence spectrum of Tm, Ho:KYbW crystal

3 结 论

采用泡生法生长出 Tm, Ho:KYbW 晶体, 得到晶胞参数为 $a = 1.066 \text{ nm}$, $b = 1.033 \text{ nm}$, $c = 0.752 \text{ nm}$, $\beta = 130.65^\circ$ 。通过吸收光谱分析得出, Yb³⁺在 929、962、1 000 nm 处吸收峰最强, 半峰宽为 103 nm, 适合采用 InGaAs 半导体激光二极管(激发波长为 0.9~1.1 μm)作为激励源。荧光光谱的发射主峰 2 048、1 626 nm 处的发射线宽分别达到了 132 nm 和 113 nm, 分别对应于 Ho³⁺的 $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁、Tm³⁺的 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁。晶体的上转换荧光光谱表明, 分别在 467、782 nm 处得到了上转换蓝光和近红外光。

参考文献:

[1] 陈敢新, 张勤远, 杨钢锋, 等. Tm³⁺, Ho³⁺共掺碲酸盐玻璃的 2.0 μm 发光特性及能量传递[J]. 物理学报, 2007, 56(7): 4200-4206.

CHEN Ganxin, ZHANG Qinyuan, YANG Gangfeng, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2007, 56(7): 4200-4206.

[2] 张兴宝, 王月珠, 姚宝权, 等. 双掺 Tm, Ho 氟化钪锂激光器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2004, 41(10): 29-33.

ZHANG Xingbao, WANG Yuezhu, YAO Baoquan, et al. Laser Optoelectron Prog (in Chinese), 2004, 41(10): 29-33.

[3] 石冬梅, 张勤远, 杨钢锋, 等. Tm³⁺/Ho³⁺共掺碲酸盐玻璃 1.47 μm 发光特性和能量传递的研究[J]. 物理学报, 2007, 56(5): 2951-2956.

SHI Dongmei, ZHANG Qinyuan, YANG Gangfeng, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2007, 56(5): 2951-2956.

[4] 张兴宝, 姚宝权, 王月珠, 等. 准四能级双掺 Tm/Ho 钪酸钪激光器[J]. 激光技术, 2006, 30(2): 119-122.

ZHANG Xingbao, YAO Baoquan, WANG Yuezhu, et al. Lser Technol (in Chinese), 2006, 30(2): 119-122.

[5] 王宇明, 张礼杰, 雷鸣, 等. 泡生法生长 KYb(WO₄)₂ 晶体及其结构与光谱性能[J]. 中国激光, 2006, 33(5): 697-700.

WANG Yuming, ZHANG Lijie, LEI Ming, et al. Chin J Lasers (in Chinese), 2006, 33(5): 697-700.

[6] KLOPP P, GRIEBNER U, PETROV V, et al. Laser operation of the new stoichiometric crystal KYb(WO₄)₂ [J]. Appl Phys B, 2002, 74: 185-189.

[7] 朱忠丽, 曹立华, 张亮, 等. Tm³⁺掺杂 KYb(WO₄)₂ 自激活晶体生长与光谱特性分析[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(5): 813-818.

ZHU Zhongli, CAO Lihua, ZHANG Liang, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2009, 37(5): 813-818.

[8] 朱忠丽, 董渊, 曹立华, 等. Ho³⁺掺杂 KYb(WO₄)₂ 晶体生长与光谱特性分析[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1093-1098.

ZHU Zhongli, DONG Yuan, CAO Lihua, et al. Chin J Lasers (in Chinese), 2010, 37(4): 1093-1098.

[9] 张礼杰, 雷鸣, 李建立, 等. Yb³⁺:KY(WO₄)₂ 晶体生长与光谱性能[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(6): 700-703.

ZHANG Lijie, LEI Ming, LI Jianli, et al. J Chin Rare Earth Soc (in Chinese), 2005, 23(6): 700-703.

[10] 张向华, 刘政威, 肖思国. 氟化物中 Yb³⁺对 Ho³⁺, Tm³⁺的直接敏化上转换作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(5): 660-664.

ZHANG Xianghua, LIU Zhengwei, XIAO Siguo. Spectrosc Spectral Anal (in Chinese), 2005, 25(5): 660-664.