

文章编号: 1000-7032(2022)11-1750-08

Tb³⁺离子掺杂CaF₂晶体的生长和发光性能

刘 坚¹, 王无敌¹, 宋青松¹, 董建树¹, 薛艳艳¹,王庆国¹, 徐晓东², 苏良碧³, 徐 军^{1*}

(1. 同济大学物理科学与工程学院, 高等研究院, 上海 200092;

2. 江苏师范大学物理电子与工程学院 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116;

3. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201899)

摘要: 使用温梯法生长了10%Tb, x%Y:CaF₂ (x = 0, 3, 5, 10)系列晶体。通过X射线衍射分析了晶体结构, 结果表明高浓度的稀土离子掺杂使得晶胞参数增大, 但是仍然保持CaF₂的萤石立方结构。采用吸收光谱、发射光谱及荧光衰减曲线等测试数据对其发光性能进行了研究。通过J-O理论计算, 共掺Y³⁺离子后, 光谱品质因子 Ω_4/Ω_6 由0.75增加到0.80。F-L公式计算得到10%Tb:CaF₂绿光545 nm处和黄光583 nm处的发射截面分别为 $0.89 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $0.082 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 10%Tb, 10%Y:CaF₂在绿光545 nm处和黄光583 nm处的发射截面分别为 $0.89 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $0.077 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。并且Tb³⁺离子⁵D₄能级的荧光寿命都在5 ms以上, 并不存在高浓度掺杂导致的荧光寿命降低现象, 长荧光寿命意味着Tb³⁺离子绝佳的储能能力。实验结果表明, Tb:CaF₂及Tb, Y:CaF₂晶体是有极大潜力实现可见激光输出的激光增益介质。

关键词: Tb:CaF₂; 可见激光; 光谱性能; J-O理论

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220229

Growth and Luminescence Properties of Tb³⁺ Ions Doped CaF₂ Crystals

LIU Jian¹, WANG Wu-di¹, SONG Qing-song¹, DONG Jian-shu¹, XUE Yan-yan¹,WANG Qing-guo¹, XU Xiao-dong², SU Liang-bi³, XU Jun^{1*}

(1. School of Physics Science and Engineering, Institute for Advanced Study, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering,

Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China;

3. State Key Laboratory of High-performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

* Corresponding Author, E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

Abstract: A series of 10%Tb:x%Y:CaF₂ (x = 0, 3, 5, 10) crystals have been successfully grown by the temperature gradient technique (TGT). The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction, and the results showed that the high concentration of rare earth ion doping increased the unit cell parameters, but still maintained the fluorite cubic structure of CaF₂. The absorption spectra, fluorescence spectra, and fluorescence decay curves were measured and analyzed at room temperature. By co-doping Y³⁺ ions, the spectral quality factor Ω_4/Ω_6 increased from 0.75 to 0.80. Using F-L formula, the emission cross sections of 10%Tb:CaF₂ were calculated to be $0.89 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ and $0.082 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ for the 545 nm and 587 nm, respectively, and the emission cross sections of 10%Tb, 10%Y:CaF₂ were calculated to be $0.89 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ and $0.077 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ for the 545 nm and 587 nm. The fluorescence lifetime of ⁵D₄ level is more than 5 ms, and there is no fluorescence

收稿日期: 2022-06-06; 修订日期: 2022-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(61621001, 62075166)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (61621001, 62075166)

lifetime quenching phenomenon caused by high concentration doping. The long fluorescence lifetime means that Tb³⁺ ion has excellent energy storage capacity. The experimental results show that Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystals are gain mediums with great potential to realize visible laser output.

Key words: Tb:CaF₂; visible laser; spectral properties; J-O theory

1 引 言

可见波段激光由于可以应用于天文学、生物学、医学、医疗、遥感、量子光学等领域^[1-5],受到了研究者的广泛关注。目前,高光束质量和高功率可见激光输出主要通过非线性频率转换实现,包括光参量振荡和二次谐波产生、和频产生等方法^[6]。但所有这些方法的频率变换过程都比较复杂,并且在变频过程中不可避免地损耗能量。近年来,GaN/InGaN 激光二极管和倍频光抽运半导体激光器(2 ω -OPSL)的发展激发了人们对稀土掺杂晶体用作可见介质的研究兴趣。近年来,关于稀土离子掺杂材料的直接发射可见激光的研究有很多报道^[6]。Tb³⁺离子由于其从红光到绿光波段较宽的可见波段区域而吸引了研究人员较多的关注。目前,Tb³⁺离子实现激光输出的基质材料都基于氟化物,包括LiLuF₄^[7]、LiYF₄^[8]、LaF₃^[9]、CaF₂^[10]、SrF₂^[11]等材料。这是因为氟化物具有比较高的4f⁷5d¹能级位置,能有效地减少激发态吸收的可能。

碱土氟化物是一类性能优异的基质材料,具备较高的热导率。2017年,Tb,Na:CaF₂首次实现了碱土氟化物中的绿光激光输出,输出功率为103 mW。在Tb:CaF₂晶体中掺入不同浓度的Y³⁺离子,可以形成不同的发光中心,改变Tb³⁺离子的局域结构,使得光谱参数可调节^[12]。2022年,在Tb,Y:CaF₂晶体中实现了545 nm处最大功率259 mW、斜率效率35.2%的可见激光输出,是目前为止报道的碱土氟化物最大的激光输出。这进一步验证了Y³⁺离子的掺杂能够对Tb³⁺离子产生较好的调控效果。目前尚未见对于Tb,Y:CaF₂性能的报道,所以很有必要对Tb,Y:CaF₂晶体的发光性能进行系统的研究。

本文通过温梯法生长了10%Tb,x%Y:CaF₂(x=0,3,5,10)系列晶体。对其晶胞参数、吸收和可见波段的荧光光谱及荧光衰减寿命进行了系统分析。采用J-O理论和F-L公式计算了J-O强度参

数、辐射寿命和发射截面等数据。

2 实 验

2.1 样品制备

使用高纯度的YF₃(99.99%)、TbF₃(99.99%)、CaF₂(99.99%)作为原料,按配方称取混合物25 g,在玛瑙研钵内充分研磨混合后放入设计的多孔石墨坩埚中,进行下一步的生长。开启真空机组抽真空直至真空度达到~8 Pa以下,随后充入高纯氦气至常压。然后由中频感应线圈开始升温。经过3 h之后,炉内温度由室温升高到200 °C并保温3 h以排尽炉腔内的空气和水分,继续升温至800 °C保温3 h进一步排杂,之后以200 °C/h的速率升温至1 400 °C保温6 h以保证原料全部熔化。然后开始等径生长,以1.5 °C/h的速率降温生长晶体,120 h后晶体生长完成。生长结束后,以20 °C/h的速率降至室温。生长周期为7~8 d。整个生长过程是在高纯氦气气氛中进行的。晶体毛坯经过切磨抛等工艺流程制作成厚度为1 mm的样品,如图1所示,样品内部没有气泡及其他外观上的缺陷。

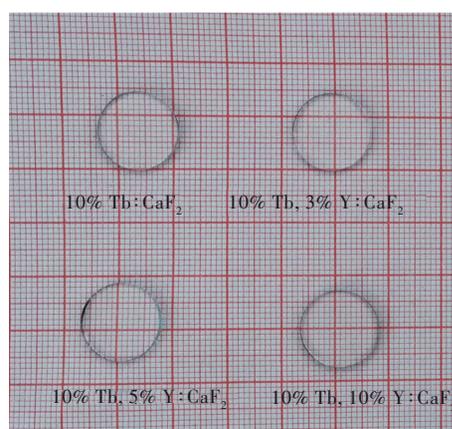


图1 抛光好的Tb:CaF₂和Tb,Y:CaF₂晶体样品

Fig.1 Polished samples of the Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystals

2.2 样品表征

样品的密度利用阿基米德排水法测量,以蒸馏水作为浸液,在Mettler Toledo公司的ML104型

电子天平上进行测定。晶体中掺杂离子占有原子的重量百分比使用电感耦合等离子体原子发射光谱来测试,密度及 Tb³⁺离子重量分数如表 1 所示。使用型号为 HRXRD-D5005 高分辨率 X 射线单晶衍射仪检测晶体的结构性能。透射光谱采用

Lambda950 紫外-可见-近红外分光光度计进行测定,光谱范围为 300~2 500 nm,光谱分辨率为 1 nm。发射光谱采用 FLS980 时间分辨荧光光谱仪测试,激发光源为氙灯,光谱分辨率为 1 nm。所有测试均在室温下完成。

表 1 样品的密度及 Tb³⁺离子的质量分数

Tab. 1 Nominal compositions and density of the glasses

序号	样品组成的量比/%			密度/(g·cm ⁻³)	Tb ³⁺ 离子质量分数
	TbF ₃	YF ₃	CaF ₂		
1	10	0	90	4.02	20.68
2	10	3	87	3.97	17.18
3	10	5	85	4.00	17.97
4	10	10	80	4.27	18.25

3 结果与讨论

3.1 样品密度

样品的密度测试结果列于表 1 中。由表 1 中的数据可知,样品的密度在 4 g/cm³ 附近,随着掺杂浓度的变化略有不同,没有明显的规律性。主要是因为晶体生长过程中 Tb³⁺离子和 Y³⁺离子存在分凝,并且后期取样所选区域不完全一致,使得测试样品的 Tb³⁺离子浓度和 Y³⁺离子浓度并不是完全一致所造成的。

3.2 晶体结构分析

对生长得到的系列 10%Tb,x%Y:CaF₂ (x = 0, 3, 5, 10) 样品切片磨成粉末进行 X 射线衍射测试,分析掺杂高浓度的 Tb³⁺离子和 Y³⁺离子对晶体结构和物相的影响。测试得到 XRD 衍射谱如图 2 所示。从图中可以看到,高浓度掺杂 Tb³⁺和 Y³⁺离子后, CaF₂ 的物相并没有改变,没有出现新的杂峰,与纯 CaF₂ 卡片 PDF#35-0816 完全一致,并没有形

成 YF₃ 的杂质相。

根据 XRD 衍射数据,通过 Jade 软件,计算了不同掺杂浓度时晶胞参数的变化。如表 2 所示,随着 Y³⁺离子浓度的增加,晶胞参数逐渐增大。主要是因为当 Y³⁺离子掺杂取代 Ca²⁺离子时,由于二者的价态差异,使得作为电荷补偿的 F_i⁻离子出现,而 F_i⁻离子的半径 (0.133 nm) 大于 Ca²⁺离子 (0.099 nm),从而间隙 F_i⁻离子引入使得晶格膨胀,从而晶胞参数逐渐偏大。

表 2 样品的晶胞参数

Tab. 2 Cell parameters of Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystals

	晶胞参数/nm
CaF ₂	0.546 30
10%Tb:CaF ₂	0.548 79
10%Tb,3%Y:CaF ₂	0.549 17
10%Tb,5%Y:CaF ₂	0.549 45
10%Tb,10%Y:CaF ₂	0.550 95

3.3 吸收光谱分析

通过 ICP 测试得到 Tb³⁺离子在 10%Tb,x%Y:CaF₂ (x = 0, 3, 5, 10) 晶体中单位体积内的粒子数分别为 22.7×10²⁰, 25.4×10²⁰, 24.5×10²⁰, 24.8×10²⁰ 个/cm³。结合下列公式计算得到 Tb:CaF₂ 晶体的吸收截面:

$$D = 2 + \lg(1/T), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{2.303}{L} D, \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N, \quad (3)$$

其中, T 为晶体的透过率, D 为光密度, L 为待测晶体的厚度, α 是吸收系数, N 为单位体积内的粒子

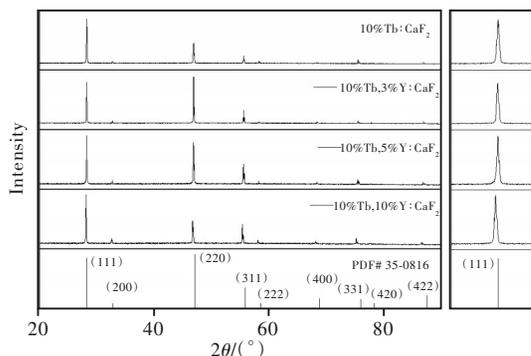


图 2 Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体粉末的 X 射线衍射谱
Fig.2 Powder X-ray diffraction spectra of Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystals

数, σ_{abs} 为吸收截面。

图 3 为系列样品的吸收光谱, 离子在紫外到可见光范围内存在 6 组主要的吸收峰, 分别位于 326, 341, 351, 367, 379, 486 nm, 其分别对应着 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7+{}^5D_0$ 、 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_1$ 、 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_2+{}^5L_7+{}^5L_8+{}^5G_3$ 、 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9+{}^5G_4+{}^5D_2+{}^5G_5$ 、 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ 和 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6+{}^5D_3$ 、 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ 能级跃迁。一般激光实验都采用 2ω -OPSL 488 nm 或者 2ω -OPSL 486 nm 泵浦源进行泵浦。而蓝光 486 nm 波段的吸收较弱, 这也是 Tb³⁺ 离子实现激光输出面临的一个问题, 晶体需要高浓度掺杂, 并且激光样品都需要达到几厘米长。

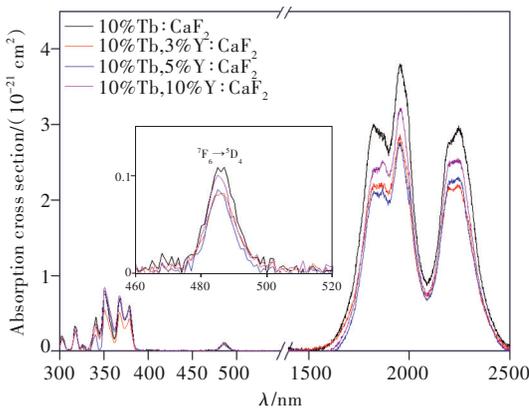


图 3 Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of the Tb: CaF₂ and Tb, Y: CaF₂ crystals

根据上面提到的吸收截面计算公式, 得到 486 nm 处的吸收截面分别为 0.103×10^{-21} , 0.081×10^{-21} , 0.081×10^{-21} , 0.097×10^{-21} cm², 在 488 nm 处的吸收截面分别为 0.097×10^{-21} , 0.073×10^{-21} , 0.065×10^{-21} , 0.081×10^{-21} cm²。共掺 Y³⁺ 离子会稍微减小其吸收截面。由于 Tb³⁺ 离子在氟化钙中存在较多的发光中心, 所以吸收峰尤其在 300~500 nm 波段重合较多, 为了把这些发光中心区分出来, 使用高斯拟合进行了分峰处理, 如图 4 所示。可以看出, 经过高斯拟合的峰和测试的吸收峰重合程度很高, 并且拟合优度 R-square 大于 0.99, 拟合效果好。

3.4 Tb:CaF₂晶体的 J-O 理论计算

J-O 理论是计算晶体和玻璃材料中稀土离子光谱性质最常用的理论方法, 可以利用其分析与 $4F^N$ 组态相对应的稀土离子的辐射跃迁^[13-14]。共掺 Y³⁺ 离子后, 随着 Y³⁺ 离子浓度的增加, Tb³⁺ 离子在 300~500 nm 的吸收截面会逐渐增大, 在 1 600~2 600 nm 处的吸收截面会逐渐减小。因此我们选

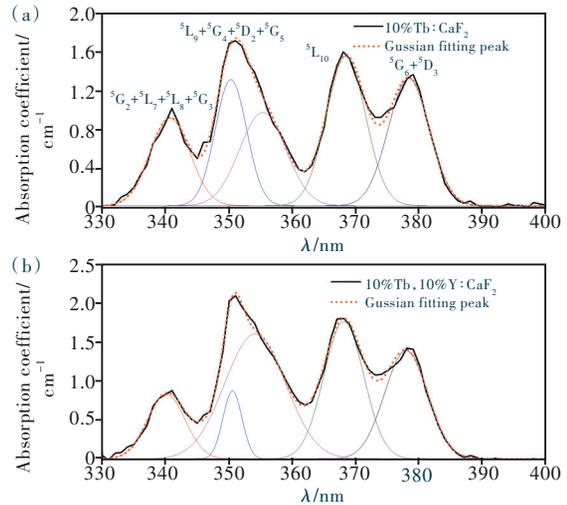


图 4 高斯拟合处理的 Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体的吸收光谱

Fig.4 Gaussian fitting processing of absorption spectra of Tb: CaF₂ and Tb, Y: CaF₂ crystals

取 10% Tb:CaF₂ 和 10% Tb, 10% Y:CaF₂ 作为研究目标, 通过测试得到的吸收谱, 依据 J-O 理论计算了 Tb³⁺ 离子在 CaF₂ 中的各光谱参数。其中包括平均波长 $\bar{\lambda}$ 、实验振子强度 S_{exp} 、理论振子强度 S_{cal} 以及均方根偏差 RMS(ΔS), 结果如表 3 和表 4 所示。误差 RMS(ΔS) 分别为 0.043×10^{-20} cm² 和 0.059×10^{-20} cm², 极低的误差值表明所获得的实验振子强度和理论振子强度的拟合结果可靠, 这也归功于我们高斯拟合准确的分峰效果。

J-O 理论获得的 $\Omega_{2,4,6}$ 三个参数列于表 5 中, 其中 Ω_2 代表掺杂离子与晶体材料近距离配位体中阴离子共价性的关系, 反映的是晶体场的对称性。

表 3 10% Tb:CaF₂ 晶体不同能级跃迁对应偏振吸收谱的平均波长 $\bar{\lambda}$ 、实验振子强度 $S_{\text{exp}}(J, J')$ 和理论振子强度 $S_{\text{cal}}(J, J')$

Tab. 3 The calculated average wavelength, absorption line strength and calculated line strength of Tb³⁺ in Tb: CaF₂ crystal

Excited state (from 7F_6)	$\bar{\lambda}/\text{nm}$	$S_{\text{exp}}(J, J') / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$S_{\text{cal}}(J, J') / (10^{-20} \text{ cm}^2)$
${}^5D_0+{}^5H_7$	318	0.056 2	0.076 3
5D_1	326	0.010 3	0.001 2
${}^5G_3+{}^5L_8+{}^5L_7+{}^5L_6+{}^5G_2$	340	0.106 4	0.161 8
${}^5D_2+{}^5G_4+{}^5L_9+{}^5G_5$	352	0.238 5	0.301 6
${}^5L_{10}$	368	0.213 6	0.240 6
${}^5D_3+{}^5G_6$	378	0.127 7	0.075 0
5D_4	486	0.025 8	0.010 8
7F_2	1 952	4.172 1	4.175 5
7F_3	2 235	2.518 8	2.529 7
RMS(ΔS)/(10 ⁻²⁰ cm ²)		0.043	

表 4 10%Tb, 10%Y:CaF₂ 晶体不同能级跃迁对应偏振吸收谱的平均波长 $\bar{\lambda}$ 、实验振子强度 $S_{\text{exp}}(J, J')$ 和理论振子强度 $S_{\text{cal}}(J, J')$

Tab. 4 The calculated average wavelength, absorption line strength and calculated line strength of Tb³⁺ in Tb, Y:CaF₂ crystal

Excited state (from ⁷ F ₆)	$\bar{\lambda}/\text{nm}$	$S_{\text{exp}}(J, J') / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$S_{\text{cal}}(J, J') / (10^{-20} \text{ cm}^2)$
⁵ D ₀ + ⁵ H ₇	318	0.056 2	0.076 3
⁵ D ₁	326	0.010 3	0.001 2
⁵ G ₃ + ⁵ L ₈ + ⁵ L ₇ + ⁵ L ₆ + ⁵ G ₂	340	0.106 4	0.161 8
⁵ D ₂ + ⁵ G ₄ + ⁵ L ₉ + ⁵ G ₅	352	0.238 5	0.301 6
⁵ L ₁₀	368	0.213 6	0.240 6
⁵ D ₃ + ⁵ G ₆	378	0.127 7	0.075 0
⁵ D ₄	486	0.025 8	0.010 8
⁷ F ₂	1 952	4.172 1	4.175 5
⁷ F ₃	2 235	2.518 8	2.529 7
RMS(ΔS)/(10 ⁻²⁰ cm ²)		0.059	

Ω_2 的值越大, 对应的晶体共价性就越强, 对称性越低; 与之相反, Ω_2 的值越小, 离子性越强, 对称性越高。此外, Ω_4 和 Ω_6 与稀土离子周围的宏观晶格场有关。通过计算可以看出, 掺入 Y³⁺ 离子后, Ω_2 会小幅度增加, 分别为 $2.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $3.07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 说明掺入 Y³⁺ 离子后, Tb³⁺ 离子的局域配位结构对称性降低, 共价性增强。而 Ω_4/Ω_6 的数值比较类似, 都接近 0.8, 并且近似等于在 YLF 中的该数值(0.77)。这也说明 Tb³⁺ 离子在 CaF₂ 中的光谱质量较好, 并且掺入 Y³⁺ 离子后能够有效改善光谱质量。

表 5 Tb³⁺ 离子掺杂不同晶体的 J-O 强度参数

Tab. 5 J-O intensity parameters of Tb doped materials

Materials	$\Omega_2 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	Ω_4 / Ω_6
Tb:CaF ₂	2.67	3.05	4.04	0.75
Tb, Y:CaF ₂	3.07	3.19	3.96	0.80
YAP ^[15]	3.49	5.87	2.55	2.30
LiYF ₄ ^[16]	28.30	1.65	2.15	0.77
TbAlO ₃ ^[17]	40.52	8.74	2.26	0.77
KYb(WO ₄) ₂ ^[18]	1.91	2.41	4.91	0.49
TbAl ₃ (BO ₃) ₄ ^[19]	8.15	0.29	2.44	0.12
Lu ₂ O ₃ ^[20]	3.79	1.30	1.08	1.20

依据 J-O 理论计算得到的 $\Omega_{2,4,6}$ 等参数及测试的室温荧光谱, 我们计算得到了单掺和共掺 Y³⁺ 离子的各能级的跃迁几率 $A(J \rightarrow J')$ 及相应的荧光分支比 $\beta(J \rightarrow J')$ 和辐射寿命 τ_{rad} 。其相应的数据列

于表 6 和表 7。从表中数据可以看到, 计算得到 ⁵D₄ → ⁷F₅ 对应的绿光荧光分支比最大, 达到了 64%。此外, 共掺 Y³⁺ 离子后, 辐射寿命由单掺的 5.90 ms 降到了 5.52 ms。

表 6 Tb:CaF₂ 晶体 ⁵D₄ 能级到各下能级平均波长 $\bar{\lambda}$ 、自发辐射几率 $A(J, J')$ 、荧光分支比 $\beta(J, J')$ 和辐射寿命 τ_{rad}

Tab. 6 Radiative transition rates, branching ratios and radiative lifetime of Tb:CaF₂ crystal

Transition from ⁵ D ₄	10%Tb:CaF ₂			
	λ/nm	A/s^{-1}	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
⁷ F ₆	489	26.16	15.44	5.90
⁷ F ₅	542	108.43	64.02	
⁷ F ₄	583	13.56	8.01	
⁷ F ₃	622	8.74	5.16	
⁷ F ₂	648	3.62	2.14	
⁷ F ₁	670	5.36	3.17	
⁷ F ₀	679	3.49	2.06	

表 7 Tb, Y:CaF₂ 晶体 ⁵D₄ 能级到各下能级平均波长 $\bar{\lambda}$ 、自发辐射几率 $A(J, J')$ 、荧光分支比 $\beta(J, J')$ 和辐射寿命 τ_{rad}

Tab. 7 Radiative transition rates, branching ratios and radiative lifetime of Tb, Y:CaF₂ crystal

Transition from ⁵ D ₄	10%Tb, 10%Y:CaF ₂			
	λ/nm	A/s^{-1}	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
⁷ F ₆	489	28.03	15.50	5.52
⁷ F ₅	542	116.46	64.39	
⁷ F ₄	583	13.61	7.53	
⁷ F ₃	622	9.55	5.28	
⁷ F ₂	648	3.95	2.19	
⁷ F ₁	670	5.61	3.10	
⁷ F ₀	679	3.65	2.02	

3.5 发射光谱及荧光寿命分析

在 485 nm 氙灯泵浦下测试了 Tb:CaF₂ 在 500~700 nm 波段范围内的荧光光谱, 如图 5 所示。Tb 在 489 nm 处存在荧光峰, 由于与 485 nm 的泵浦源重合, 所以没有测试该波段的荧光。测试波段的荧光峰分别位于 542 nm(绿光)、583 nm(黄光)、622 nm(橙光)、669 nm(红光), 分别对应 ⁵D₄ → ⁷F₅、⁵D₄ → ⁷F₄、⁵D₄ → ⁷F₃、⁵D₄ → ⁷F_{0,1,2} 跃迁。从图中可以看出, 相比较于单掺 Tb³⁺ 离子, 共掺 Y³⁺ 离子后, 荧光强度出现了下降的趋势; 而在共掺 Y³⁺ 离子系列中, 10%Tb, 5%Y:CaF₂ 具有最大的荧光强度。

为了观察掺杂不同浓度 Y³⁺ 离子对不同波段

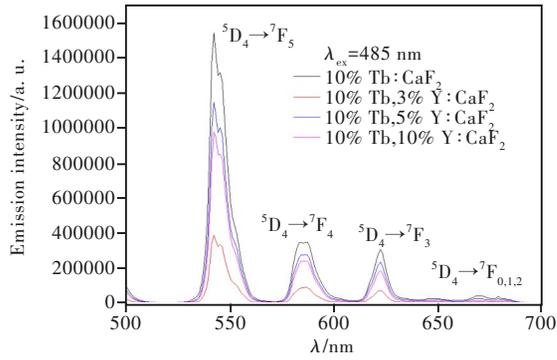


图 5 485 nm 激发的 Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体的荧光光谱

Fig.5 Room temperature fluorescence spectra of Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystal under 485 nm excitation

的发光影响,对荧光峰进行了归一化处理,如图 6 所示。随着 Y³⁺离子浓度的增加,黄光 584 nm 附近的荧光强度所占比例会轻微增加。

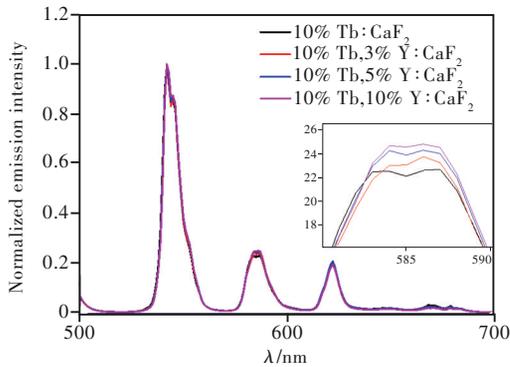


图 6 485 nm 激发的 Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体的归一化荧光光谱

Fig.6 Normalized room temperature fluorescence spectra of Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystal under 485 nm excitation

根据 F-L 公式,计算 10%Tb,x%Y:CaF₂ (x = 0, 3, 5, 10) 在可见波段的发射截面。在绿光 545 nm 处的发射截面分别为 0.89×10⁻²¹, 0.79×10⁻²¹, 0.82×10⁻²¹, 0.89×10⁻²¹ cm²。在 583 nm 黄光波段的发射截面分别为 0.082×10⁻²¹, 0.069×10⁻²¹, 0.064×10⁻²¹, 0.077×10⁻²¹ cm²。可以看出,虽然共掺 Y³⁺离子后,绿光波段 545 nm 的荧光减弱,但是由于其辐射寿命也有所降低,所以绿光处的发射截面在单掺 Tb³⁺离子和共掺 Y³⁺离子后,其发射截面是相当的。但是,黄光波段 583 nm 处的发射截面还是有小幅度的下降。

同时,我们测试了 ⁵D₄ 能级的荧光寿命,激发波长 485 nm,监测波长为 545 nm。荧光衰减曲线如图 7 所示。随着 Y³⁺离子浓度的增加,荧光寿命

由单掺的 5.51 ms 降低为 5.47, 5.40, 5.21 ms。

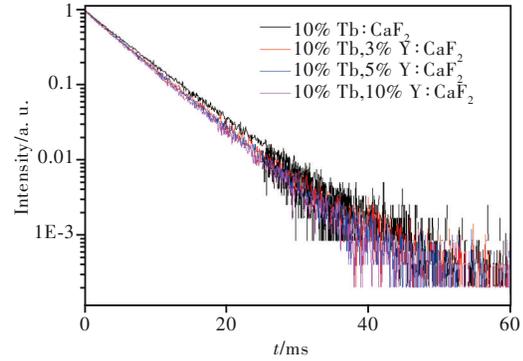


图 7 Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体的荧光衰减曲线

Fig.7 Decay curve of the ⁵D₄ energy level of Tb:CaF₂ and Tb,Y:CaF₂ crystals

为了便于评估 Tb:CaF₂ 晶体实现可见波段激光的输出潜力,将发射截面 σ_{em} 、荧光寿命 τ_r 、辐射寿命 τ_{rad} 以及品质因子 $\sigma_{em} \times \tau_r$ 和其他 Tb³⁺离子掺杂的基质一起列于表 8 中,其中 LLF 和 Tb,Na:CaF₂

表 8 Tb³⁺离子在各基质材料中的发射光谱参数

Tab.8 Emission spectroscopic parameters of Tb³⁺-doped materials

Materials	$\lambda_{em}/$ nm	$\sigma_{em}/(10^{-21}$ cm ²)	τ_r/ms	$\sigma_{em} \times \tau_r /$ (10 ⁻²¹ cm ² · ms)
Tb:CaF ₂	545	0.89	5.51	4.90
	583	0.08		0.45
Tb,Y:CaF ₂	545	0.89	5.21	4.63
	583	0.08		0.40
LLF ^[9]	540	1.50	7.20	7.20
	587	1.00		4.80
Tb,Na:CaF ₂ ^[10]	545	0.60	6.48	3.00
	585	0.20		1.00
YAP (E//c) ^[15]	544	1.11	2.31	1.91
	588	0.27		0.46
TbAlO ₃ ^[17]	543	0.04	3.50	0.08
	541	2.40		1.92
TbAl ₃ (BO ₃) ₄ ^[19]	592	0.10	2.07	0.08
	546	1.30		4.81
TbLiP ₄ O ₁₂ ^[19]	588	0.10	4.09	0.37
	542	1.40		4.76
TbP ₅ O ₁₄ ^[19]	587	0.10	3.82	0.34
	542	0.59		1.87
Ba ₃ Tb(PO ₄) ₃ ^[21]	589	0.13	3.54	0.41
	549	2.30		0.91
KYb(WO ₄) ₂ ^[18]	590	0.74	2.08	0.29
	540	1.14		0.48
PZABP ^[22]	582	0.07	3.60	0.03
	544	1.28		2.25
LBTAf ^[23]	585	0.06	2.76	0.11
	543	0.57		1.15
Na ₃ La ₉ O ₃ (BO ₃) ₈ ^[24]	543	0.57	2.38	1.15
	591	0.24		0.48

都已有激光报道。从表中可以看出, Tb:CaF₂的荧光寿命非常大, 基本大于表格中的所有材料, 说明 Tb³⁺离子在 CaF₂基质中的储能能力很强。而且绿光和黄光的品质因子也分别达到了 4.9×10⁻²⁰ cm²·ms 和 0.45×10⁻²⁰ cm²·ms, 仅次于 LLF 晶体中的 7.2×10⁻²⁰ cm²·ms(545 nm) 和 4.8×10⁻²⁰ cm²·ms(587 nm)。

综上所述, Tb:CaF₂ 晶体和 Tb,Y:CaF₂ 晶体因其较高的 4f⁷5d¹ 能级位置及优越的光谱性能, 是很有潜力实现可见波段激光输出的。

4 结 论

本文使用温梯法生长了 Tb³⁺ 离子单掺与 Tb³⁺ 离子和 Y³⁺ 离子共掺的 CaF₂ 晶体, 其中 Y³⁺ 离子用于对 Tb³⁺ 离子局域结构进行调控, 从而改善 Tb³⁺ 离子光谱性能。通过 XRD 测试分析, 高浓度掺杂

Tb³⁺ 离子和 Y³⁺ 离子并不会改变 CaF₂ 的晶体结构。本文还对系列晶体发光性能进行了研究。结果表明, 单掺 Tb³⁺ 离子时, 具有最大的吸收截面 0.097×10⁻²¹ cm²; 当共掺 Y³⁺ 离子后, 吸收截面会有所降低。同时, Tb³⁺ 离子的可见波段荧光强度在共掺 Y³⁺ 离子后也会有下降。尽管如此, 通过 J-O 理论和 F-L 公式计算发现, 单掺 Tb³⁺ 离子和共掺 Y³⁺ 离子时其绿光和黄光的品质因子均能达到 4.9×10⁻²⁰ cm²·ms 和 0.45×10⁻²⁰ cm²·ms, 在有报道的材料里处于领先地位。因此, Tb:CaF₂ 和 Tb,Y:CaF₂ 晶体有望在可见波段激光领域得到应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220229>.

参 考 文 献:

- [1] CAVALLI E, BOVERO E, BELLETTI A. Optical spectroscopy of CaMoO₄:Dy³⁺ single crystals [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, 14(20): 5221-5228.
- [2] LI J, WANG J Y, CHENG X F, *et al.* Growth and optical properties of Dy_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, 253(1-4): 286-289.
- [3] LIU W P, ZHANG Q L, SUN D L, *et al.* Crystal growth and spectral properties of Sm:GGG crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, 331(1): 83-86.
- [4] DI J Q, XU X D, XIA C T, *et al.* Crystal growth and optical properties of Sm:CaNb₂O₆ single crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 536: 20-25.
- [5] CHEN B J, SHEN L F, PUN E Y B, *et al.* Sm³⁺-doped germanate glass channel waveguide as light source for minimally invasive photodynamic therapy surgery [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(2): 879-889.
- [6] KRÄNKEL C, MARZAHL D T, MOGLIA F, *et al.* Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2016, 10(4): 548-568.
- [7] CHEN H, UEHARA H, KAWASE H, *et al.* Efficient visible laser operation of Tb:LiYF₄ and LiTbF₄ [J]. *Opt. Express*, 2020, 28(8): 10951-10959.
- [8] CASTELLANO-HERNÁNDEZ E, METZ P W, DEMESH M, *et al.* Efficient directly emitting high-power Tb³⁺:LiLuF₄ laser operating at 587.5 nm in the yellow range [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(19): 4791-4794.
- [9] METZ P W, MARZAHL D T, MAJID A, *et al.* Efficient continuous wave laser operation of Tb³⁺-doped fluoride crystals in the green and yellow spectral regions [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2016, 10(2): 335-344.
- [10] METZ P W, MARZAHL D T, HUBER G, *et al.* Performance and wavelength tuning of green emitting terbium lasers [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(5): 5716-5724.
- [11] YAO W C, LIU J, LI E H, *et al.* Tb, Y:SrF₂ crystal for efficient laser operation in the visible spectral region [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(4): 774-777.
- [12] MA F K, SU F, ZHOU R F, *et al.* The defect aggregation of RE³⁺(RE=Y, La-Lu) in MF₂(M=Ca, Sr, Ba) fluorites [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 125: 110788-1-12.
- [13] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750-761.
- [14] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3): 511-520.
- [15] LIU B, SHI J J, WANG Q G, *et al.* Crystal growth, polarized spectroscopy and Judd-Ofelt analysis of Tb:YAlO₃ [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2018, 200: 58-62.

- [16] KAMINSKII A A. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- [17] SARDAR D K, NASH K L, YOW R M, *et al.* Absorption intensities and emission cross sections of Tb³⁺ (4f⁸) in TbAlO₃ [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(8): 083108-1-5.
- [18] LOIKO P, MATEOS X, DUNINA E, *et al.* Judd-Ofelt modelling and stimulated-emission cross-sections for Tb³⁺ ions in monoclinic KYb(WO₄)₂ crystal [J]. *J. Lumin.*, 2017, 190: 37-44.
- [19] COLAK S, ZWICKER W K. Transition rates of Tb³⁺ in TbP₅O₁₄, TbLiP₄O₁₂, and TbAl₃(BO₃)₄: an evaluation for laser applications [J]. *J. Appl. Phys.*, 1983, 54(5): 2156-2166.
- [20] SHI J J, LIU B, WANG Q G, *et al.* Crystal growth and spectral properties of Tb:Lu₂O₃ [J]. *Chin. Phys. B*, 2018, 27(9): 097801-1-6.
- [21] CHEN H J, LOISEAU P, AKA G, *et al.* Optical spectroscopic investigation of Ba₃Tb(PO₄)₃ single crystals for visible laser applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 740: 1133-1139.
- [22] KESAVULU C R, SILVA A C A, DOUSTI M R, *et al.* Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb³⁺ ions in zinc phosphate glasses [J]. *J. Lumin.*, 2015, 165: 77-84.
- [23] JAMALIAH B C, KUMAR J S, BABU A M, *et al.* Study on spectroscopic and fluorescence properties of Tb³⁺-doped LBTAf glasses [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2009, 404(14-15): 2020-2024.
- [24] SHAN F X, ZHANG G C, ZHANG X Y, *et al.* Growth and spectroscopic properties of Tb³⁺-doped Na₃La₉O₃(BO₃)₈ crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2015, 424: 1-4.



刘坚(1990-),男,湖南岳阳人,博士研究生,2016年于同济大学获得硕士学位,主要从事激光晶体的研究。
E-mail: 1910102@tongji.edu.cn



徐军(1965-),男,江苏泰兴人,博士,特聘研究员,博士生导师,1996年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事激光晶体、蓝宝石晶体等的研究。
E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn