



多坩埚温度梯度法生长 $\text{Dy}^{3+}:\text{LaF}_3$ 晶体及发光特性

阮芳芳, 杨龙, 胡广, 王爱梅, 薛艳艳, 杨龙亮, 王泽徐, 吴绍华, 郑丽和

引用本文:

阮芳芳, 杨龙, 胡广, 等. 多坩埚温度梯度法生长 $\text{Dy}^{3+}:\text{LaF}_3$ 晶体及发光特性[J]. *发光学报*, 2021, 42(2): 158–164.

RUAN Fang-fang, YANG Long, HU Guang, et al. Luminescence Properties of Dy^{3+} Doped Lanthanum Fluoride Crystal by Multi-crucible Temperature Gradient Technology[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(2): 158–164.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200330>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

YAl₃(BO₃)₄ : Dy³⁺荧光粉的制备及发光性能

Preparation and Luminescence Properties of YAl₃(BO₃)₄ : Dy³⁺ Phosphors

发光学报. 2013, 34(2): 178–183 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133402.0178>

CaMoO₄ : Dy黄绿色荧光粉的微波合成及掺杂PO₄³⁻的荧光增强效应

Microwave Synthesis of Yellow-green Phosphors CaMoO₄ : Dy and Luminescence Enhancement of PO₄³⁻Doping

发光学报. 2016, 37(7): 765–772 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163707.0765>

单一基质白色荧光粉Ca₉Al(PO₄)₇ : Ce³⁺, Dy³⁺的制备与发光性能

Synthesis and Luminescent Properties of The Single White Emitting Phosphor Ca₉Al(PO₄)₇ : Ce³⁺, Dy³⁺

发光学报. 2013, 34(4): 395–399 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133404.0395>

近紫外光激发黄色荧光粉Ba₃Y₄O₉:Dy³⁺的制备及发光特性

Preparation and Luminescence Properties of Yellow Phosphors Ba₃Y₄O₉:Dy³⁺Excited by Near UV Light

发光学报. 2018, 39(4): 515–522 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183904.0515>

近紫外光激发K₂BaGd(MoO₄)₃ : Dy³⁺荧光粉的制备及发光性能

Preparation and Luminescent Properties of Near UV Excited K₂BaGd(MoO₄)₃:Dy³⁺Phosphors

发光学报. 2018, 39(3): 259–265 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183903.0259>

文章编号: 1000-7032(2021)02-0158-07

多坩埚温度梯度法生长 $\text{Dy}^{3+}:\text{LaF}_3$ 晶体及发光特性

阮芳芳^{1*}, 杨 龙², 胡 广³, 王爱梅³, 薛艳艳^{4*},
杨龙亮², 王泽徐², 吴绍华⁵, 郑丽和²

(1. 杭州医学院 医学影像学院, 浙江 杭州 310053; 2. 云南大学 物理与天文学院, 云南 昆明 650500;

3. 安徽省繁昌第一中学, 安徽 芜湖 241200; 4. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092;

5. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: 采用多坩埚温度梯度法(Multi-crucible temperature gradient technology, MC-TGT)制备了 Dy^{3+} 掺杂氟化镧($\text{Dy}^{3+}:\text{LaF}_3$)晶体。通过电感耦合等离子体发射光谱仪、透射光谱、吸收光谱、荧光光谱等手段对 Dy^{3+} 在 LaF_3 晶体中的实际掺杂浓度、中红外透过光谱、可见光波段光谱特性等进行了研究。实验结果表明, Dy^{3+} 在 LaF_3 晶体中的分凝系数约为 0.8; 格位浓度随着 Dy^{3+} 掺杂浓度提高而增加, 2% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体中的格位浓度达 $5.90 \times 10^{20} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。在 1% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体中, 采用 400 nm 光激发, 发光中心波长位于 601 nm 的发射谱带强度最大, 位于 511 nm 的发射峰最宽, 半高宽达 152 nm; 改用 450 nm 光激发, 最强发射峰移至 677 nm, 最宽发射峰位于 568 nm 处。提高 Dy^{3+} 掺杂浓度到 2%, 采用 400 nm 或 450 nm 光激发, 发光中心波长均位于 478 nm 和 571 nm。在透射光谱 2.5 ~ 9 μm 范围内, $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体(厚度为 0.96 mm)红外波段透过率达 85% 以上。 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体有望在可见光、中红外等激光领域得到应用。

关键词: 温度梯度法; 镱离子; 氟化镧晶体; 中红外透过光谱; 荧光光谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200330

Luminescence Properties of Dy^{3+} Doped Lanthanum Fluoride Crystal by Multi-crucible Temperature Gradient Technology

RUAN Fang-fang^{1*}, YANG Long², HU Guang³, WANG Ai-mei³, XUE Yan-yan^{4*},
YANG Long-liang², WANG Ze-xu², WU Shao-hua⁵, ZHENG Li-he²

(1. Department of Medical Imaging, Hangzhou Medical College, Hangzhou 310053, China;

2. School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

3. Fanchang No. 1 High Middle School, Wuhu 241200, China;

4. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

5. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

* Corresponding Authors, E-mail: ruan.f@hmc.edu.cn; xueyananf@163.com

Abstract: Novel Dy^{3+} doped LaF_3 crystals is synthesized by multi-crucible temperature gradient technology(MC-TGT). The crystallographic sites concentration is up to $5.90 \times 10^{20} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$ for 2% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ following the segregation coefficient of 0.8 measured by inductively coupled plasma emission spectrometer. The photoluminescence spectra of 1% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ show the strongest wavelength peaked at 601 nm and the widest wavelength band centering at 511 nm under excitation wavelength

收稿日期: 2020-11-02; 修订日期: 2020-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(U1830104); 云南大学生创新创业训练项目(202010673075); 云南大学一流大学建设项目(C176220100155); 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室开放课题基金(KLTOIM202001)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(U1830104); Yunnan College Students' Innovative Entrepreneurial Training(202010673075); Yunnan University First-class University Construction(C176220100155); Opening Project of State Key Laboratory of Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Science(KLTOIM202001)

of 400 nm. By changing the excitation wavelength to 450 nm, the strongest wavelength shifts to 677 nm and the widest wavelength band shifts to 568 nm in 1% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$, respectively. In the case of 2% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$, two main central wavelengths at 478 nm and 571 nm are observed under excitation wavelength of 400 nm or 450 nm. The optical quality of as-grown $\text{Dy}^{3+}:\text{LaF}_3$ crystal is characterized by transmission spectra at the range of 2.5 – 11 μm . The optical transmission of $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ crystal with thickness of 0.96 mm reaches over 85%, indicating a high-optical quality in the range of 2.5 – 9 μm . Thus, $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ has great application potentials in visible and mid-infrared laser.

Key words: temperature gradient technology; Dy^{3+} ; LaF_3 crystal; mid-infrared transmission spectra; photoluminescence

1 引 言

2 ~ 5 μm 中红外波段具有热辐射能集中、大气透过窗口、分子指纹区、水吸收强烈等特征,该波段激光研究对发展红外制导、红外预警、红外干扰技术等具有重大意义,在遥感、探测、牙科和眼科等医学领域具有重要应用价值。

实现中红外激光的方式主要包括激活离子掺杂直接发射、非线性光学、半导体技术等^[1-3]。稀土离子能级丰富,可获得多波长激光运转。稀土离子掺杂直接发射中红外激光,有望实现集成化、小型化中红外激光源和高功率激光输出,是前沿研究方向。可直接发射中红外激光的稀土离子有 Tm^{3+} (2 μm , $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$; 2.3 μm , $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$)^[4-5]、 Ho^{3+} (2.1 μm , $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$; 2.86 μm , $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$; 3.95 μm , $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$)^[6-7]、 Er^{3+} (2.8 μm , $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$; 3.45 μm , $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$)^[8-9]、 Pr^{3+} (2.4 μm , $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_5$; 4.5 μm , $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$; 4.8 μm , $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$; 4.9 μm , $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_4$)^[10-11]、 Dy^{3+} (2.9 μm , $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$; 4.36 μm , $^6\text{H}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$)^[12-13] 等。中红外激光介质包括晶体、玻璃、陶瓷、光纤等。

Dy^{3+} 激活中红外激光介质是当前的研究热点。目前, Dy^{3+} 离子掺杂激光输出主要集中在 ZBLAN 光纤基质中。2018 年, Woodward 等首次采用 LD 泵浦 $\text{Dy}:\text{ZBLAN}$ 光纤, 在 3.15 μm 实现瓦级 (1 060 mW) 激光输出, 斜效率达 73%^[14]。但 Dy^{3+} 离子掺杂激光晶体中尚未有 4.4 μm 激光输出的报道。 Dy^{3+} 掺杂激光晶体研究受限, 主要集中于声子能量较低的卤化物晶体如 KPb_2Cl_5 、 KPb_2Br_5 ^[15-18] 或声子能量相对较高的氧化物晶体如 Lu_2O_3 、 YAP ^[19-20] 等。因此, 研制具有合适声子能量且光学与物理等综合性能较佳的激光晶体,

是当前中红外激光发展的重点研究方向之一。

Dy^{3+} 掺杂晶体在黄光波段的激光输出也具有重要的研究价值^[21-24]。由于 Dy^{3+} 具有丰富的能级结构特征, 其最强特征吸收峰与光电器件敏感波长相匹配。当前报道的 Dy^{3+} 掺杂可见光发射光谱, 较多集中于紫外光作为激发光源^[25-29], 而关于 Dy^{3+} 在近紫外光或可见光激发下的发射光谱特征鲜有报道。相较于紫外光光源, 近紫外光或可见光具有光源安全、体积紧凑、发展快速等特征。使用近紫外光或可见光作为激发光源, 研究 LD 直接泵浦 Dy^{3+} 掺杂晶体的发光特性, 可为实现集成化、小型化掺镱可见光激光光源积累必要的前期研究数据。

本工作通过多坩埚温度梯度法 (简称 MC-TGT) 制备了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的氟化镱晶体。通过分析掺杂离子的分凝系数, 获得掺杂离子格位浓度, 进而获得吸收系数与吸收截面等。通过表征其中红外波段 (2.5 ~ 11 μm) 的透过光谱特性, 了解其光学质量特征; 同时研究了其在近紫外光或可见光 (400, 450 nm) 激发下的发射光谱特征。

2 实 验

2.1 样品制备

温度梯度法通过改变轴向电导率来产生轴向温度梯度, 进而实现熔体过冷结晶生长, 当前被广泛用于生长高质量氟化物晶体^[30]。多坩埚晶体生长是一类高效的长晶技术^[31-32]。氟化物晶体不同于氧化物晶体, 在高温下很容易被氧化, 导致材料失透。本工作采用 MC-TGT 制备 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体, 初始原料采用 DyF_3 和 LaF_3 。混合原料中加入除氧剂 PbF_2 (1%), 用以去除炉腔内氧气。原

料按配比计算、称量、研磨并混合置入石墨坩埚备用。将密封后的石墨坩埚放入 TGT 炉腔,抽真空至 10^{-3} Pa。升温至 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温化料 3 h。然后进入降温生长阶段,降温速率为 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$,历经 120 h 完成晶体生长。将降温速率调整为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$,降至室温。晶体制备过程持续约两周左右。毛坯直径 10 mm、长度 50 mm 以上,如图 1 所示。晶体毛坯经过切磨抛等工艺流程,制作成截面为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 、厚度为 0.96 mm 的光谱级样品,满足光谱测试要求。

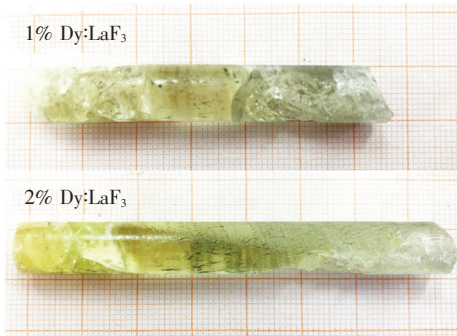


图 1 Dy: LaF₃晶体毛坯

Fig. 1 As-grown Dy: LaF₃ crystals

2.2 样品表征

采用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (ICP-AES, 美国 Thermal 公司 Advantage), 选取毛坯顶端样品研磨成粉末, 测量 Dy³⁺ 在 LaF₃ 晶体中的分凝系数。采用红外光谱 (布鲁克公司 TENSOR27) 进行透射光谱测定, 光谱范围 2.5 ~ 11 μm, 光谱分辨率 2.4 nm。利用紫外-可见分光光度计测定可见光波段的吸收光谱, 测量步长 1 nm, 测试范围 300 ~ 950 nm (美国 Varian 公司, Cary 5000 UV/VIS/NIR)。利用荧光分光光度计 (日立公司 F-7000) 测定样品的荧光光谱, 激发光源分别为 400 nm 和 450 nm, 光谱分辨率为 0.2 nm。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 样品分凝系数与格位浓度

表 1 列出了 Dy³⁺ 离子在 LaF₃ 晶体样品中的重量浓度、分凝系数和格位浓度。Dy³⁺ 在 LaF₃ 晶体中的分凝系数 k_0 可根据 $k_0 = C_s/C_0$ 计算。其中, C_s 是指 Dy³⁺ 在 LaF₃ 晶体中的实测浓度, C_0 为初始配料浓度。结合晶体密度等可计算出晶体

单位体积中的掺杂离子数 ($\text{ions}\cdot\text{cm}^{-3}$)。由表 1 可知, Dy³⁺ 在 1.0% Dy: LaF₃、2.0% Dy: LaF₃ 中的质量浓度分别为 0.67%、1.35%, 由此可计算出 Dy³⁺ 在 1.0% Dy: LaF₃、2.0% Dy: LaF₃ 晶体中的原子浓度分别为 0.81%、1.64%。Dy³⁺ 在 LaF₃ 晶体中的分凝系数约为 0.8, 表明在 LaF₃ 晶体中可实现较高浓度 Dy³⁺ 掺杂, 进而提高吸收与发光强度。

表 1 Dy³⁺ 在 LaF₃ 晶体中的分凝系数及格位浓度

Tab. 1 Segregation coefficient and crystallographic site concentration of Dy³⁺ in LaF₃ crystal

样品	Dy ³⁺ 浓度		分凝系数	格位浓度/ (ions · cm ⁻³)
	原料中/ %	晶体中/ %		
Dy: LaF ₃	1.0	0.81	0.81	2.93×10^{20}
	2.0	1.64	0.82	5.90×10^{20}

Dy³⁺ 在 LaF₃ 晶体中的格位浓度 N (单位: ions · cm⁻³) 可根据 $N = (\rho/M) AN_{cs} C_0 k_0$ 进行计算。其中, ρ 是密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), M 是分子质量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), A 是阿伏加德罗常数, N_{cs} 是格位数, C_0 是掺杂浓度, k_0 是分凝系数。由此, $x\%$ Dy: LaF₃ 晶体中 N 分别为 2.93×10^{20} ions · cm⁻³ ($x=1$)、 5.90×10^{20} ions · cm⁻³ ($x=2$)。

3.2 红外透过光谱

图 2 为室温下 Dy: LaF₃ 晶体的红外透过光谱, 横坐标以波长表示透过光谱位置, 纵坐标以透射率 (Transmittance) 百分比表示不同波长处透过能力的分布情况。实验样品采用 1.0% Dy: LaF₃ 晶体, 厚度为 0.96 mm, 测试范围为 2.5 ~ 11 μm。由图 2 可得, Dy: LaF₃ 基线透射率大于 85%, 红外透过截止波长约 9 μm。由此可见, MC-TGT 制备的 LaF₃ 基质在中红外波段透过性良好, 光学质量较高。

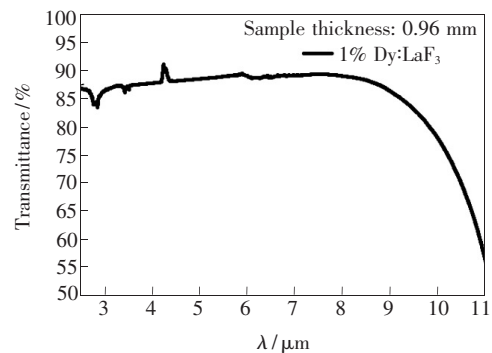


图 2 Dy: LaF₃晶体的室温红外透射光谱

Fig. 2 Mid-IR transmission spectrum of Dy: LaF₃

3.3 中红外吸收系数

图 3 给出了 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体在 2.5 ~ 4.0 μm 中红外波段的吸收系数。吸收光谱的测量原理为光的吸收定律 (Lambert's law), 由 $I/I_0 = e^{-\alpha L}$ 可计算得到吸收系数。其中 I 为透过介质后的光强, I_0 为入射光强度, L 为样品厚度, α 为吸收系数。考虑图 2 的透过光谱及样品两个透光界面的菲涅尔损耗, 可换算出各波长对应的光学密度 D , 即 $\lg(I/I_0)$ 。吸收系数 α 和光密度 D 的关系可由公式 $\alpha = \frac{2.303D}{L}$ 推算得到。

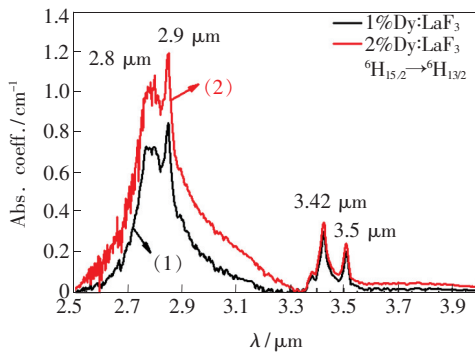


图 3 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体中红外吸收系数

Fig. 3 Mid-IR absorption coefficient of $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ crystal

图 3 给出了 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体的中红外吸收系数。 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁所对应的吸收峰分别位于 2.8, 2.9, 3.4, 3.5 μm 。其中, 2% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体在 2.8, 2.9 μm 处的吸收系数分别为 1.07, 1.20 cm^{-1} ; 相较于 1% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 在 2.8, 2.9 μm 处的吸收系数 (0.72, 0.85 cm^{-1}) 分别提高了 1.48 倍和 1.41 倍。半高宽为 187 nm (依据 2% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 计算)。较宽的吸收半高宽可有效提高晶体对泵浦光的吸收效率, 从而提高泵浦效率或光电效率。

从图 3 可以看出, 改变 Dy^{3+} 掺杂浓度, 峰值位于 3.4, 3.5 μm 光谱带的吸收系数未受明显影响, 表明 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁的稳态能级主要位于 2.8, 2.9 μm 对应的能级上。根据 Dy^{3+} 能级图谱可知^[33], 提高 4.4 μm (${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) 发光强度, 首先需要提高 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 对应的吸收强度。

3.4 可见光波段吸收与发射光谱

图 4 给出了 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体在可见光波段的吸收系数。由图 4 可见, $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 主吸收谱带位于

350 ~ 450 nm, 为可见光波段荧光光谱的泵浦光波长选择提供了依据。

室温下, $x\% \text{Dy}:\text{LaF}_3$ ($x = 1.0, 2.0$) 晶体在 420 ~ 690 nm 范围的荧光光谱, 对应 Dy^{3+} 离子 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($J = 11/2, 13/2, 15/2$) 能级跃迁。采用激发波长 400 nm 测试了不同 Dy^{3+} 浓度掺杂 LaF_3 晶体在 420 ~ 620 nm 的荧光光谱, 如图 5 所示; 采用激发波长 450 nm, 测试了 470 ~ 690 nm 的荧光光谱, 如图 6 所示。

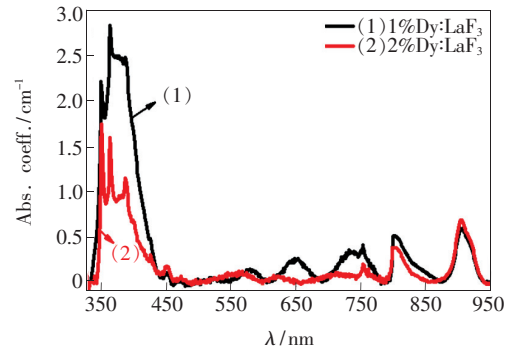


图 4 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体可见光波段吸收系数

Fig. 4 Absorption coefficient of $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ in visible range

由图 5 看出, 1.0% $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体在 400 nm 光激发下, 主发光谱带中心波长位于 436, 478, 511, 571, 601 nm, 分别对应 Dy^{3+} 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 能级跃迁 (436, 478, 511 nm) 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (571, 601 nm) 能级跃迁。其中, 中心波长位于 601 nm 的发射谱带半高宽较窄、强度最强; 而中心波长位于 511 nm 的宽发射峰, 半高宽达 152 nm, 宽发射峰有利于实现超快及可调谐激光输出。其原因可分析如下: Dy^{3+} 激发和发射均属电偶极跃迁, 可产生较宽的吸收和发射带宽; 此外, LaF_3 基质中存在较多能够俘获电子和空穴的点缺陷, 易产生载流子非辐射复合^[34], 从而产生非均匀带宽。

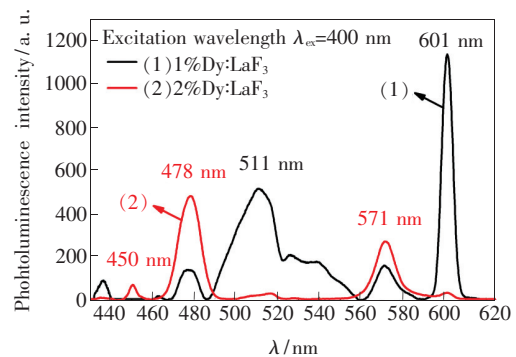


图 5 $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ 晶体发射光谱, 激发波长为 400 nm。

Fig. 5 Emission spectra of $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ under 400 nm excitation

图 5 给出了 $x\%$ Dy: LaF₃ 晶体在 430 ~ 620 nm 范围的荧光光谱。中心波长位于 478 nm 和 571 nm 的两个主发射峰, 分别对应于 Dy³⁺ 离子的能级跃迁⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} (450, 478 nm) 和⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} (571 nm); 其中 478 nm 处荧光峰较强。相较于 1% Dy³⁺ 掺杂晶体, 2% Dy³⁺ 掺杂晶体在 478, 571 nm 发光强度均有所增强; 且在 420 ~ 620 nm 波长范围内出现峰值为 450 nm 的新激发峰, 表明增大 Dy³⁺ 掺杂浓度可增加⁶H_{15/2} 基态能级分裂。

图 6 为 Dy: LaF₃ 晶体发射光谱, 激发波长为 450 nm。Dy: LaF₃ 晶体在 450 nm 光激发下, 电子从基态⁶H_{15/2} 被激发到⁴I_{15/2} 态; 然后通过无辐射弛豫快速弛豫到⁴F_{9/2} 态最低能级; ⁴F_{9/2} 态电子的部分能量通过跃迁返回基态, 形成 Dy³⁺ 宽带发射 (478, 492 nm)。另一部分能量通过共振能量方式传递给临近 Dy³⁺ 离子, 并快速弛豫到⁴I_{15/2} 或⁴F_{9/2} 能级, 再通过辐射跃迁方式返回到⁶H_{13/2} 或⁶H_{11/2} 能级 (568, 572, 677 nm)。

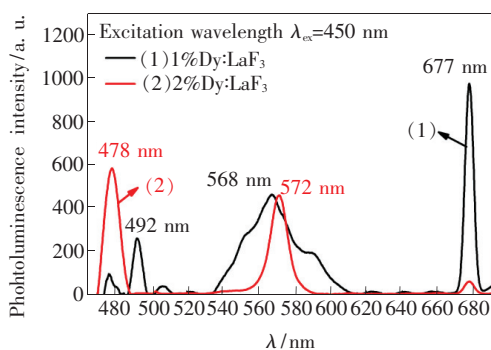


图 6 Dy: LaF₃ 晶体发射光谱, 激发波长为 450 nm。

Fig. 6 Emission spectra of Dy: LaF₃ under 450 nm excitation

如图 6 所示, 增加 Dy³⁺ 浓度, 发射峰值位于 478 nm (对应于⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} 能级跃迁) 的发射谱带强度显著增大; 与之相反, 发射峰值位于 677 nm 的发光强度随掺杂浓度的增加而明显减弱, 发

射峰值位于 492 nm 的发射谱带强度随着 Dy³⁺ 离子浓度增加而消失。其原因可分析如下: DyF₃ 含量增加, 使得 Dy³⁺ 离子之间距离变小, Dy³⁺ 离子间形成交叉弛豫产生能量迁移, ⁴F_{9/2} 能级向⁶H_{9/2}、⁶F_{11/2}、⁶H_{11/2} 能级跃迁的几率减少, 导致 677 nm 发光强度降低; 同时, ⁴F_{9/2} 能级获得更多向⁶H_{15/2} 能级跃迁的机会, 因此, Dy³⁺ 浓度增加, 478 nm 发光强度增大。

由图 6 还可看出: 随着 Dy³⁺ 离子浓度的增加, 发射峰半高宽变窄, 发射峰中心波长位置向长波方向略有移动。其原因可归结为 Dy³⁺ 晶体场强度变化与质心位移。由于氟化物基质中的团簇效应, 增加微量 DyF₃ 含量, 改变 LaF₃ 基质的化学组成和晶体结构, 调变 Dy³⁺ 激活离子占据不同的晶体学格位, 从而引起晶体场强度增大^[35]。由此, Dy³⁺ 所处晶体场强度随 DyF₃ 含量增多而增大, 导致激发态⁴F_{9/2} 能级的分裂程度加剧, 形成的⁴F_{9/2} 态能带更接近⁶H_J (J = 11/2, 13/2, 15/2) 基态, 从而使⁴F_{9/2} → ⁶H_J 间电子跃迁对应波长发生红移。

4 结 论

采用 MC-TGT 制备了 Dy: LaF₃ 晶体, 并针对中红外波段透过光谱、中红外波段吸收系数、可见光波段光谱性能开展了研究。结果表明, 采用近紫外或可见光激发, 1% Dy: LaF₃ 晶体中可清楚地观察到 Dy³⁺ 发出较宽的绿光 (中心波长 511 nm)、较强的橙光 (601 nm) 和红光 (677 nm); 而 2% Dy: LaF₃ 晶体则发出较强的蓝紫光 (478 nm) 和绿光 (571 nm)。此外, Dy: LaF₃ 样品厚度为 0.96 mm 时, 在中红外 2.5 ~ 9 μm 波段透过率达 85%。综上, Dy: LaF₃ 晶体有望在可见光、中红外等激光领域得到应用。

参 考 文 献:

- [1] 沈德元, 范滇元. 中红外激光器 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
SHEN D Y, FAN D Y. *Mid-infrared Lasers* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015. (in Chinese)
- [2] 王燕, 李坚富, 游振宇, 等. 2.5 ~ 5.0 μm 波段中红外激光晶体的生长和性能研究 [J]. 中国科学 (技术科学), 2016, 46(9): 894-909.
WANG Y, LI J F, YOU Z Y, et al.. Bulk crystal growth and characterization of 2.5 - 5.0 μm mid-infrared laser crystals [J]. *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, 2016, 53(9): 1054-1059. (in Chinese)
- [3] DUAN X M, SHEN Y J, GAO J, et al.. Active Q-switching operation of slab Ho: SYSO laser wing-pumped by fiber coupled

- laser diodes [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(8):11455-11461.
- [4] YANG K J, FENG T L, ZHAO S Z, *et al.*. Spectral and laser performance of a $\text{Tm}^{3+}:\text{ScYSiO}_5$ crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 712:412-417.
- [5] ZHENG L H, XU J, SU L B, *et al.*. Crystal structure and optical study of $\text{Tm}:\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ single crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(12):121908.
- [6] DUAN X M, LI L J, ZHENG L H, *et al.*. Efficient intracavity-pumped $\text{Ho}:\text{SSO}$ laser with cascaded in-band pumping scheme [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2018, 94:7-10.
- [7] ZHAO Y G, WANG Y C, ZHANG X Z, *et al.*. 87 fs mode-locked $\text{Tm}, \text{Ho}:\text{CaYAlO}_4$ laser at $\sim 2\,043$ nm [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(4):915-918.
- [8] MA W W, QIAN X B, WANG J Y, *et al.*. Highly efficient dual-wavelength mid-infrared CW laser in diode end-pumped $\text{Er}:\text{SrF}_2$ single crystals [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1):36635.
- [9] MA W W, SU L B, XU X D, *et al.*. Improved $2.79\ \mu\text{m}$ continuous-wave laser performance from a diode-end pumped $\text{Er}, \text{Pr}:\text{CaF}_2$ crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 695:3370-3375.
- [10] SERRANO D, KARLSSON J, ZHENG L, *et al.*. Satellite line mapping in $\text{Eu}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Pr}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ codoped Y_2SiO_5 [J]. *J. Lumin.*, 2016, 170:102-107.
- [11] FERRIER A, VELÁZQUEZ M, DOUALAN J L, *et al.*. Spectroscopic investigation and mid-infrared luminescence properties of the Pr^{3+} -doped low phonon single crystals CsCdBr_3 , KpB_2Cl_5 and Tl_3PbBr_5 [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(12):1905-1907.
- [12] MAJEWSKI M R, JACKSON S D. Highly efficient mid-infrared dysprosium fiber laser [J]. *Opt. Letters*, 2016, 41(10):2173-2176.
- [13] JOHNSON L F, GUGGENHEIM H J. Laser emission at $3\ \mu$ from Dy^{3+} in BaY_2F_8 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, 23(2):96-98.
- [14] WOODWARD R I, MAJEWSKI M R, BHARATHAN G, *et al.*. Watt-level dysprosium fiber laser at $3.15\ \mu\text{m}$ with 73% slope efficiency [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(7):1471-1474.
- [15] HÖMMERICH U, NYEIN E, FREEMAN J A, *et al.*. Crystal growth and optical properties of Dy-doped potassium lead bromide (KPB_2Br_5) [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 287(2):230-233.
- [16] CHEN G Z, YIN J G, ZHANG L H, *et al.*. Optical properties of Dy^{3+} ion in PbF_2 laser crystal [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2013, 10(11):115801.
- [17] LI S M, ZHANG L H, ZHANG P X, *et al.*. Spectroscopic characterizations of $\text{Dy}:\text{LaF}_3$ crystal [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2017, 87:65-71.
- [18] NOSTRAND M C, PAGE R H, PAYNE S A, *et al.*. Optical properties of Dy^{3+} - and Nd^{3+} -doped KPB_2Cl_5 [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, 18(3):264-276.
- [19] WANG Y, LI J F, ZHU Z J, *et al.*. Mid-infrared emission in $\text{Dy}:\text{YAlO}_3$ crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(6):1104-1111.
- [20] HEUER A M, VON BRUNN P, HUBER G, *et al.*. $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ as a novel crystalline oxide for mid-infrared laser applications [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(11):3447-3455.
- [21] XU X D, HU Z W, LI R J, *et al.*. Optical spectroscopy of Dy^{3+} -doped CaGdAlO_4 single crystal for potential use in solid-state yellow lasers [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 66:469-473.
- [22] FUJIMOTO Y, ISHIO O, YAMAZAKI M. Yellow laser oscillation in Dy^{3+} -doped waterproof fluoro-aluminate glass fibre pumped by 398.8 nm GaN laser diodes [J]. *Electron. Lett.*, 2010, 46(8):586-587.
- [23] WANG Y Q, ZHU Z J, LI J F, *et al.*. Spectral assessment analysis of Dy^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal: a candidate for solid state yellow lasers [J]. *Laser Phys.*, 2014, 24(4):045804-1-5.
- [24] HU Z W, XU X D, WANG J, *et al.*. Fabrication and spectral properties of $\text{Dy}:\text{Y}_2\text{O}_3$ transparent ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(4):1981-1985.
- [25] HUSSAIN S, GIANG T T H, YU J S. UV excitation band induced novel $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{VO}_4)_2:RE^{3+}$ ($RE^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ or Dy^{3+} or Sm^{3+}) double vanadate phosphors for solid-state lightning applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 739:218-226.
- [26] CHEN Y, CHEN G H, LIU X Y, *et al.*. Tunable luminescence mediated by energy transfer in $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped

- phosphate glasses under UV excitation [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 73:535-540.
- [27] HAN L, SONG J, LIU W Z, *et al.*. Preparation and luminescent properties of Tm^{3+} - Dy^{3+} co-doped phosphate glass for white light-emitting-diode applications [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227:117559.
- [28] SUN X Y, HAN T T, WU D L, *et al.*. Investigation on luminescence properties of Dy^{3+} -, Eu^{3+} -doped, and $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -co-doped SrGd_2O_4 phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2018, 204:89-94.
- [29] KUMAR V, PANDEY A, NTWAEABORWA O M, *et al.*. Structural and luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ embedded sodium silicate glass for multicolour emission [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 708:922-931.
- [30] ZOU Y Z. Growth of high quality large Nd:YAG crystals by Temperature Gradient Technique (TGT) [J]. *J. Cryst. Growth*, 1986, 78(1):31-35.
- [31] 沈永宏, 闫冬梅, 王琦. 多孔体坩埚生长氟化钙晶体 [J]. *光学精密工程*, 2007, 15(10):1474-1477.
SHENY H, YAN D M, WANG Q. Calcium fluoride crystal growth with multi-hole-crucible [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(10):1474-1477. (in Chinese)
- [32] 吕志新, 刘占国, 王立华. 用 Bridgman-Stockbarger 技术多坩埚生长氟化钙晶体的研究 [J]. *光学精密工程*, 1990(5):26-32.
LU Z X, LIU Z G, WANG L H. A study of the growth of CaF_2 crystal in multi-crucibles by Bridgman-Stockbarger technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1990(5):26-32. (in Chinese)
- [33] HU M Y, WANG Y, ZHU Z J, *et al.*. Investigation of mid-IR luminescence properties in $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped LaF_3 single crystals [J]. *J. Lumin.*, 2019, 207:226-230.
- [34] ZHANG Y, XU J Y, LU B L. Spectroscopic properties of $\text{Dy}^{3+}:\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ single crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 582:635-639.
- [35] GAO X Q, FANG G Y, WANG Y, *et al.*. Visible and mid-infrared spectral performances of $\text{Dy}^{3+}:\text{CaF}_2$ and $\text{Dy}^{3+}/\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 856:158083.



阮芳芳(1981-),女,浙江温州人,博士,副教授,2009年于中国科学院近代物理研究所获得博士学位,主要从事原子物理、表面物理的研究。
E-mail: ruan.f@hmc.edu.cn



薛艳艳(1990-),女,山东临沂人,博士,2019年于同济大学获得博士学位,主要从事稀土离子掺杂激光晶体方面的研究及应用。
E-mail: xueyanyan@163.com