

文章编号: 1000-7032(2013)06-0702-09

Ho³⁺:LiYF₄晶体的中红外发光特性

彭江涛, 夏海平*, 汪沛渊, 胡皓阳, 唐磊

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 浙江宁波 315211)

摘要: 用坩埚下降法制备了 Ho³⁺ 离子掺杂的 LiYF₄ 单晶。测定了 Ho³⁺:LiYF₄ 晶体的偏振吸收光谱。应用 Judd-Ofelt 理论分别计算了 Ho³⁺:LiYF₄ 晶体中 Ho³⁺ 离子的有效强度参数 $\Omega_{2,4,6}$ 、能级跃迁振子强度 f_{exp} 和 f_{cal} 、自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β 、辐射寿命 τ_{rad} 等光谱参数。测定了样品在 640 nm 光激发下的红外发射光谱, 观测到由 Ho³⁺ 离子的 ⁵I₆→⁵I₇ 跃迁所致的 2.8~3 μm 中红外发光, 以及在 1.2 μm (⁵I₆→⁵I₈) 和 2.0 μm (⁵I₇→⁵I₈) 处较强的荧光。Ho³⁺:LiYF₄ 单晶样品的吸收峰线宽较宽, 计算得到 1.2 μm 和 2.0 μm 的峰值发射截面分别达到 $0.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 同时测定了 1 191 nm (⁵I₆→⁵I₈) 和 2 059 nm (⁵I₇→⁵I₈) 发射的荧光寿命。研究表明: Ho³⁺:LiYF₄ 晶体在 2.0~3 μm 波段的中红外激光器中有较大的应用前景。

关键词: 偏振吸收光谱; LiYF₄:Ho³⁺ 晶体; 中红外荧光; Judd-Ofelt 理论

中图分类号: TN248.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133406.0702

Mid-infrared Emission Properties of Ho³⁺ Doped LiYF₄ Single Crystals

PENG Jiang-tao, XIA Hai-ping*, WANG Pei-yuan, HU Hao-yang, TANG Lei

(Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

* Corresponding Author, E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

Abstract: The Ho³⁺-doped LiYF₄ single crystals were grown by Bridgman method. The axial and transverse absorption spectra of Ho³⁺ ions in LiYF₄ crystals were measured. The Judd-Ofelt theory was applied to calculate the J-O effective intensity parameters $\Omega_{2,4,6}$, spontaneous radiative transition rate, branching ratio, radiative lifetime of σ transition and π transition. IR emission spectra of Ho³⁺:LiYF₄ single crystals were measured under 640 nm wavelength excitation, and the emission band around 2.9, 1.2 and 2.0 μm due to ⁵I₆→⁵I₇, ⁵I₆→⁵I₈, ⁵I₇→⁵I₈ transition were observed. Based on the absorption spectra, the maximum calculated emission cross section emission at 1.2 and 2.05 μm in LiYF₄:Ho³⁺ crystal are 0.20×10^{-20} and $0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectively. In the meantime, the emission lifetimes at 1 191 nm (⁵I₆→⁵I₈) and 2 059 nm (⁵I₇→⁵I₈) were determined to be 2.13 and 17.23 ms. The research results indicate that Ho³⁺:LiYF₄ crystal is a good candidate for mid-infrared laser media.

Key words: polarized absorption spectra; Ho³⁺:LiYF₄ single crystal; mid-infrared luminescence; Judd-Ofelt theory

收稿日期: 2013-01-24; 修订日期: 2013-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(51272109, 50972061, 61275180); 浙江省自然科学基金(R4100364, Z4110072); 宁波市自然科学基金(2012A610115); 宁波大学王宽诚幸福基金资助项目

作者简介: 彭江涛(1986-), 男, 湖南保靖县人, 主要从事稀土掺杂的中红外 LiYF₄ 单晶的研究。

E-mail: opticelectronic@foxmail.com

1 引言

由于 $3\ \mu\text{m}$ 中红外波段激光在军事领域、环境监测、激光医疗等领域的重大应用前景^[1-5],具有丰富能级结构的稀土离子掺杂的固体激光材料得到了大量的研究。近年来,人们围绕 Er^{3+} 离子的 $2.7\ \mu\text{m}$ (${}^4\text{I}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{13/2}$) 中红外发射开展了大量的材料制备与发光性能的研究^[6-9],这主要是考虑以 Er^{3+} 为中心发光离子的材料可用成熟、廉价的 $808\ \text{nm}$ 与 $980\ \text{nm}$ 波段的半导体激光器(LD)作为激发泵浦源。随着激光技术的发展,半导体激光波长逐渐向短波移动, $640\ \text{nm}$ 等波段的 LD 激光器已逐渐走向成熟。 Ho^{3+} 离子的 ${}^5\text{I}_6\rightarrow{}^5\text{I}_7$ 跃迁也能发射较宽的 $3\ \mu\text{m}$ 波段荧光^[10]。 $640\ \text{nm}$ 的泵浦光有利于 Ho^{3+} 的吸收,因此以 Ho^{3+} 为基础的中红外激光器件有望得到较快发展,而研究 Ho^{3+} 离子在各种基质中的光谱参数及 ${}^5\text{I}_6\rightarrow{}^5\text{I}_7$ 跃迁的特性则极为重要。

激光基质材料对于激光输出以及最后的应用具有重要的作用。通常,激光晶体由于热导率高、荧光谱线窄、硬度较大等优良的物理化学性质而成为全固体激光器最基本的激光工作物质。 LiYF_4 单晶体是一种优秀的激光基质材料,它具有声子能量低、热导率大、光透过性高、色心形成量少、热透镜效应小、激光功率阈值低等优点,是当前热门的激光活性基质。目前对 Ho^{3+} 掺杂的激光晶体的研究基本上集中在 $2.0\ \mu\text{m}$ (对应 Ho^{3+} 的 ${}^5\text{I}_7\rightarrow{}^5\text{I}_8$ 跃迁)^[11-16] 方面, $3\ \mu\text{m}$ 左右的中红外发光研究只有少量报道^[17-19],而 Ho^{3+} 掺杂的 LiYF_4 晶体在 $3\ \mu\text{m}$ 左右中红外荧光的研究至今尚鲜有报道。

本工作以 LiYF_4 为活性基质、 Ho^{3+} 为发光中心,采用坩埚下降法生长出尺寸为 $\Phi 10\ \text{mm}\times 94\ \text{mm}$ 的 $1\%\ \text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶体,测试了样品的吸收光谱和 $640\ \text{nm}$ 激光激发下的荧光光谱,运用 J-O 理论计算了 Ho^{3+} 在 LiYF_4 晶体中的光谱参数,分析了 $1\%\ \text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 的中红外荧光光谱性质。

2 实验

实验中将纯度大于 99.99% 的 LiF 、 YF_3 、 HoF_3 3种原料按照 $n(\text{LiF}):n(\text{YF}_3):n(\text{HoF}_3)=0.51:0.475:0.01$ 的量比分别精确称量,再放入研钵中

充分研磨约 $1\sim 2\ \text{h}$ 。在无水 HF 气氛下,通过高温氟化法在 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 下对以上原料脱水处理 $6\sim 8\ \text{h}$,充分除去原料中的水分和杂质,得到满足单晶生长需要的陶瓷状 $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ 多晶料。采用坩埚下降法生长 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶体(生长方向为 $\langle 100\rangle$)。将多晶料再充分研磨并装入尺寸为 $\Phi 12\ \text{mm}\times 200\ \text{mm}$ 的铂金坩埚中,坩埚底部先放入长为 $3\ \text{cm}$ 的不掺杂的 LiYF_4 高纯晶种。将坩埚焊接密封,按设定程序升温,炉体温度控制在 $940\ ^\circ\text{C}$ (高于晶体熔点 $120\ ^\circ\text{C}$ 左右),生长时温度梯度严格控制在 $25\sim 30\ ^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。对于 $20\ \text{cm}$ 长的坩埚,下降速度采用 $1\ \text{mm}/\text{h}$,生长周期为 $8\sim 10\ \text{d}$ 。待炉温降至室温后,将晶体从坩埚中剥离,在中间部位沿垂直 a 轴方向切割出厚度为 $3\ \text{mm}$ 的样品,再抛光处理。

采用 XD-98X 型 X 射线衍射仪(XD-3, Beijing)测试样品的 XRD,辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($0.154\ 03\ \text{nm}$),测试角度范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。用日本日立公司的 U-4100 型双光束紫外/可见/近红外光谱仪测量吸收光谱,通光方向为 a 轴,测试范围为 $200\sim 2\ 500\ \text{nm}$ 。在 $640\ \text{nm}$ 光激发下,用法国 Jobin-Yvon 公司的 Traix 320 荧光光谱仪测量近红外荧光光谱,用 Zolix 公司 Omni- $\lambda 3015$ 型红外单色仪(采用液氮制冷的 InSb 探测器)和英国 Scitec 公司的 Model 420 型锁相放大器测量样品的中红外荧光光谱。为进一步确定荧光寿命,通过英国 Scitec 公司脉冲频率为 $20\ \text{Hz}$ 的 Model 300CD 光学斩波器和美国 Agilent 公司的 Infinium 54833D 示波器来测量荧光曲线的衰减。以上测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶的 XRD 谱

采用坩埚下降法生长得到透明光亮的 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶体,整根晶体颜色分布均匀,呈浅绿色,晶体长度为 $9.4\ \text{cm}$,如图 1(a)所示。打磨抛光后的样品厚度变为 $2.20\ \text{mm}$ 。

$\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体的 XRD 谱如图 1(b)所示,与图 1(c)中的 LiYF_4 标准卡(JCPDS 77-0816)的衍射峰位置几乎一样,表明 $1\%\ \text{Ho}^{3+}$ 的掺杂没有改变 LiYF_4 的晶相结构。由于稀土离子在晶体中的分凝现象,在晶体中不同高度处,稀土离子的摩尔分数会不同于初始时的摩尔分数,参考不同

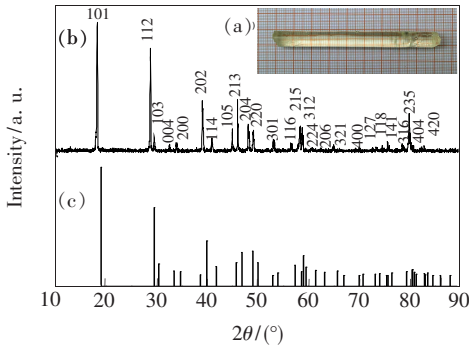


图 1 (a) $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体; (b) $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体的 XRD 谱; (c) LiYF_4 晶体的 JCPDS 77-0816 谱线。

Fig. 1 (a) Photo of $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal. (b) XRD pattern of $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal. (c) The standard line pattern of the orthorhombic phase LiYF_4 (JCPDS 77-0816).

稀土离子在 LiYF_4 晶体中的有效分凝系数^[20], Ho^{3+} 的有效分凝系数为 0.996, 极为接近于 1, 表明 Ho^{3+} 在 LiYF_4 晶体中分布较为均匀, 因此在所获晶体中可观察到均匀的浅绿色。

3.2 样品的偏振吸收光谱及 Judd-Ofelt 理论分析

LiYF_4 为单轴晶体, 有各向异性效应^[21-22], 平均透射光强可用如下公式来表示:

$$I_t(\lambda) = I_0 \left\{ \frac{1}{3} \exp[-\alpha_\pi(\lambda)L] + \frac{2}{3} \exp[-\alpha_\sigma(\lambda)L] \right\}, \quad (1)$$

式中, I_t, I_0 分别为透射光强和入射光强, $\alpha_\pi(\lambda)$ 、 $\alpha_\sigma(\lambda)$ 分别为稀土离子在波长 λ 为 π 跃迁和 σ 跃迁的吸收系数, L 为样品厚度。各向异性的 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体的有效 J-O 强度参数可以通过下式计算:

$$\Omega_{\text{eff}} = \frac{\Omega_\pi + 2\Omega_\sigma}{3}. \quad (2)$$

图 2 为在室温下测量得到的 300 ~ 2 500 nm 波段的两种偏振吸收光谱, 通光方向为 a 轴。经偏振系统后得到的图 2(a) 为 π 偏振谱, 图 2(b) 为 σ 偏振谱。可以发现二者峰谷的强弱有所不同, 体现了 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体的各向异性。波长为 2 010, 1 145, 637, 535, 482, 470, 448, 415, 360 nm 的吸收峰分别对应于 Ho^{3+} 从基态 5I_8 能级到激发态 $^5I_7, ^5I_6, ^5F_5, ^5S_2(^5F_4), ^5F_3, ^5F_2(^3K_8), ^5G_6(^5F_1), ^3G_5, ^3H_5(^3H_6, ^5G_2)$ 的吸收跃迁。

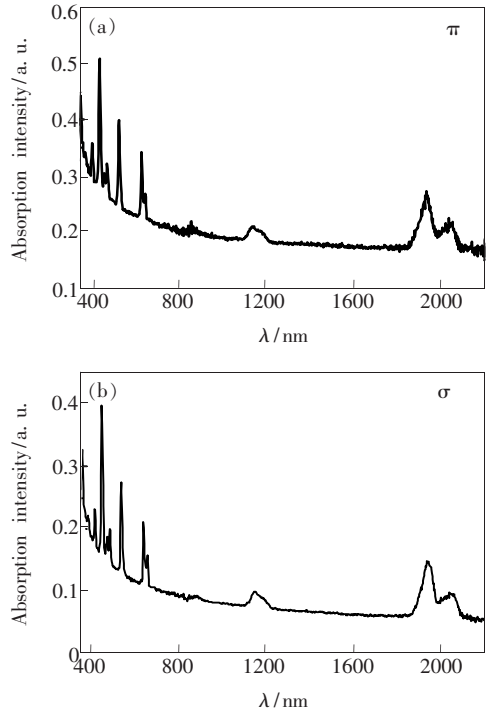


图 2 单晶 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 样品的 π 偏振谱 ($E//C$) (a) 和 σ 偏振谱 ($E \perp C$) (b)

Fig. 2 The polarized absorption spectra of $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$. (a) $E//C$. (b) $E \perp C$.

由吸收光谱可得到 Ho^{3+} 的实验振子强度, 计算公式为^[23]:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi Ne^2 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{mc^2}{\pi Ne^2 \lambda^2} \cdot \frac{2.303}{L} \cdot \int D(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

式中 m, e 分别为电子的质量和电量, c 为光速, λ 为谱线中心波长 (单位为 nm), N 为单位体积的离子个数, $\alpha(\lambda)$ 为样品吸收系数 (分 π 和 σ 跃迁), $D(\lambda)$ 为光密度 (分 π 和 σ 跃迁), L 为样品厚度 (2.20 mm)。根据 Judd-Ofelt 理论^[24-25], Ho^{3+} 理论振子强度由如下公式计算:

$$f_{\text{cal}}^p = f_{\text{ed}}^p + f_{\text{md}}^p, \quad (4)$$

其中 $f_{\text{ed}}, f_{\text{md}}$ 分别为电偶极矩和磁偶极矩跃迁的振子强度, p 为两种偏振光谱 (π 光谱和 σ 光谱) 的标识符。其中:

$$f_{\text{ed}} = \frac{8mc\pi^2}{3h\lambda(2J+1)} \cdot \chi_{\text{ed}} \cdot \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_\iota \cdot U_{(\iota)} = \frac{8mc\pi^2}{3h\lambda(2J+1)} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_\iota |\langle 4f^N[S, L]J \| U^{(\iota)} \| 4f^N[S', L']J' \rangle|^2, \quad (5)$$

式中 h 为普朗克常数, χ_{ed} 为电偶极矩跃迁折射率因子, n 为折射率。结合文献[26]中的 LiYF₄ 折射率数据, 拟合得到折射率随波长变化的函数为: $n_o(\lambda) = A + B\lambda^2/(\lambda^2 - C) + D\lambda^2/(\lambda^2 - E)$, 其中 $A = 1.1648, B = 0.2827, C = 0.0081, D = 0.1571, E = 115.7947$; $n_e(\lambda) = A + B\lambda^2/(\lambda^2 - C) + D\lambda^2/(\lambda^2 - E)$, 其中 $A = 1.1773, B = 0.2924, C = 0.0085, D = 0.2740, E = 195.4603$ 。

$$f_{md} = \frac{h}{6mc\lambda(2J+1)} \cdot \chi_{md} |\langle 4f^n[S, L]J \| L + 2S \| 4f^n[S', L']J' \rangle|^2 = \chi_{md} \cdot f', \quad (6)$$

式中 χ_{md} 为磁偶极矩跃迁折射率因子, 等于晶体的折射率 n ; Ho³⁺ 的 f' 值已经被计算, 直接引用文献[29]。磁偶极矩跃迁的选择定则是 $\Delta L = \Delta S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta M = 0, \pm 1$ 。按照这一规则, 在吸收跃迁中只有 ⁵I₈ → ⁵I₇ 的跃迁含有磁偶极矩跃迁。结合公式(4), 通过线性最小二乘拟合法, π 光谱和 σ 光谱相应的强度参数 $\Omega_i (i = 2, 4, 6)$ 被求

Ω_i 为振子强度参数, 其值与基质结构、配位场的对称性和有序性密切相关^[27], 反映电子波函数和能级分裂等特性^[28]。Ho³⁺ 从基态 SLJ 到各个激发态 $S'L'J'$ 的约化矩阵元的平方 $U_{(i)} = |\langle [S, L]J \cdot \| U^{(i)} \| [S', L']J' \rangle|^2$ (式中 $U^{(i)}$ 为单位张量算符, 区别于 $U_{(i)}$) 与稀土离子跃迁能级有关, 随基质晶体的差别变化很小, 这里直接引用文献[29]中的数据。

出。拟合的差异程度用均方根偏差来衡量:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^M (f_{cal} - f_{exp})^2}{M - 3}}, \quad (7)$$

其中 M 为列入计算中的吸收带的个数。并通过公式(2)计算出有效强度参数 Ω_{eff} , 相应结果及相关文献中的强度参数值列于表1中。

表1 晶体中 Ho³⁺ 的 Judd-Ofelt 强度参数对比

Table 1 Comparison of the Judd-Ofelt intensity parameters for Ho³⁺ doped crystal

晶体	J-O 强度参数				Ref.	
	$\Omega_2 / (10^{-20} \text{cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} \text{cm}^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} \text{cm}^2)$	$\delta / 10^{-6}$		
Ho ³⁺ : LiYF ₄	Ω_π	0.94	0.84	1.44	0.44	Current
	Ω_σ	1.24	0.77	1.27	0.42	work
	Ω_{eff}	1.14	0.79	1.33		
Ho: YAG		0.04	2.67	1.89	—	[30]
Ho ³⁺ : LiYF ₄		1.04	1.21	1.37	0.139	[31]
Ho: YLF		1.16	1.62	1.60	—	[32]
Ho: YLF		1.03	2.32	1.93	0.13	[33]

表2 Ho³⁺ 的实验和计算振子强度

Table 2 The experimental and calculated osillator strengths of Ho³⁺

Transition $J \rightarrow J'$	π			σ		
	λ/nm	$f_{exp}/10^{-6}$	$f_{cal}/10^{-6}$	λ/nm	$f_{exp}/10^{-6}$	$f_{cal}/10^{-6}$
⁵ I ₈ → ⁵ I ₇	1934	1.04	1.007(ed)	1932	0.906	0.883(ed)
			0.433(md)			0.427(md)
⁵ I ₈ → ⁵ I ₆	1148	0.518	0.756	1150	0.497	0.66
⁵ I ₈ → ⁵ F ₅	638	1.384	1.543	638	1.207	1.357
⁵ I ₈ → ⁵ S ₂ , ⁵ F ₄	536	2.134	2.413	536	1.991	2.11
⁵ I ₈ → ⁵ F ₃	482	0.367	0.865	482	0.345	0.753
⁵ I ₈ → ⁵ F ₂ , ³ K ₈	470	0.184	0.982	472	0.232	0.867
⁵ I ₈ → ⁵ G ₆ , ⁵ F ₁	448	4.361	4.38	448	4.939	4.987
⁵ I ₈ → ³ G ₅	414	1.246	0.908	416	1.052	0.814
⁵ I ₈ → ³ H ₅ , ³ H ₆ , ⁵ G ₂	360	1.568	1.419	358	2.083	1.456

π 谱和 σ 谱拟合的均方根偏差分别为 $\delta = 0.44 \times 10^{-6}$ 和 $\delta = 0.42 \times 10^{-6}$, 结合文献报道的 3 个强度参数值, 可以看出实验误差和计算误差均在合理范围内。从表 1 中可以看出, 本文中 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 的 Ω_2 值要比 $\text{Ho}:\text{YAG}$ 的大, 相应参考文献中 YLF 的 Ω_2 也较大, 进一步证实 LiYF_4 单晶较

YAG 晶体的化学共价性较强。本文研究的 $1\% \text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶体中相应的吸收波长及其对应的能级跃迁, 实验振子强度和计算振子强度均列于表 2 中。利用拟合得到的强度参数, 进而可以求出稀土离子中的电子从激发态 J 跃迁到 J' 时的自发辐射跃迁几率 A :

$$A(J, J') = A_{\text{ed}} + A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{\text{ed}} + n^3 S_{\text{md}} \right], \quad (8)$$

其中 A_{ed} 和 A_{md} 分别为电偶极跃迁和磁偶极跃迁几率, S_{ed} 和 S_{md} 分别为电偶极跃迁和磁偶极跃迁谱

线强度。并且磁偶极矩跃迁的选择定则是 $\Delta L = \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ 。计算公式分别如下:

$$S_{\text{ed}}(J, J') = \sum_{\iota=2,4,6} \Omega_{\iota} |\langle 4f^N [S, L] J \| U^{(\iota)} \| 4f^N [S', L'] J' \rangle|^2, \quad (9)$$

$$S_{\text{md}}(J, J') = \frac{h^2}{16m^2 c^2 \pi^2} |\langle 4f^N [S, L] J \| L + 2S \| 4f^N [S', L'] J' \rangle|^2, \quad (10)$$

表 3 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体中 Ho^{3+} 的 $A_{\text{ed}}, A_{\text{md}}, \beta, \tau_{\text{rad}}$ 数值

Table 3 The value of the calculated $A_{\text{ed}}, A_{\text{md}}, \beta$, and τ_{rad} of Ho^{3+} in $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal

J	$\rightarrow J'$	λ/nm	$U_{(2)}$	$U_{(4)}$	$U_{(6)}$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	ΣA	β	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
$^5\text{I}_7$	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	1 960	0.024 9	0.134 4	1.521 7	41.49	15.23	56.72	1	17.629 9
$^5\text{I}_6$	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	1 175	0.008 3	0.038 3	0.691 8	98.81	0	117.27	0.842 6	8.527 2
	$\rightarrow ^5\text{I}_7$	2 934	0.031 9	0.133 6	0.930 8	9.12	9.34		0.157 4	
$^5\text{I}_5$	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	900	0	0.009 9	0.093 6	35.82		94.94	0.377 3	10.532 5
	$\rightarrow ^5\text{I}_7$	1 662	0.002 7	0.022 6	0.888 7	51.72			0.544 7	
	$\rightarrow ^5\text{I}_6$	3 831	0.043 8	0.170 5	0.572 9	3.32	4.08		0.078 0	
$^5\text{I}_4$	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	749	0.000 0	0.000 0	0.007 7	5.88		63.09	0.093 2	15.850 2
	$\rightarrow ^5\text{I}_7$	1 211	0.000 0	0.003 3	0.156 8	28.68			0.454 6	
	$\rightarrow ^5\text{I}_6$	2 064	0.002 2	0.028 1	0.664 0	24.91			0.394 8	
	$\rightarrow ^5\text{I}_5$	4 472	0.031 2	0.123 7	0.909 9	3.62			0.057 4	
$^5\text{F}_5$	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	645	0.000 0	0.427 7	0.568 6	804.77		1 053.74	0.763 7	0.949 0
	$\rightarrow ^5\text{I}_7$	961	0.017 7	0.329 8	0.434 2	190.86			0.181 1	
	$\rightarrow ^5\text{I}_6$	1 430	0.010 2	0.121 3	0.499 5	52.09			0.049 4	
	$\rightarrow ^5\text{I}_5$	2 282	0.006 8	0.027 1	0.164 9	4.13	1.87 ^a		0.003 9	
$^5\text{S}_2$	$\rightarrow ^5\text{I}_4$	4 658	0.000 1	0.005 9	0.004 0	0.02			0.001 8	
	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	540	0.000 0	0.000 0	0.227 0	832.54		1 547.27	0.538 1	0.646 3
	$\rightarrow ^5\text{I}_7$	746	0.000 0	0.000 0	0.409 6	569.78			0.368 2	
	$\rightarrow ^5\text{I}_6$	1 000	0.000 0	0.020 6	0.154 1	96.06			0.062 1	
	$\rightarrow ^5\text{I}_5$	1 354	0.000 0	0.004 3	0.106 2	25.3			0.016 4	
$^5\text{F}_4$	$\rightarrow ^5\text{I}_4$	1 942	0.001 3	0.027 9	0.279 5	23.43			0.015 1	
	$\rightarrow ^5\text{F}_5$	3 330	0.000 0	0.011 0	0.003 6	0.16			0.000 1	
	$\rightarrow ^5\text{I}_8$	536	0.000 0	0.240 2	0.707 9	1 772.18		2 093.95	0.846 3	0.477 6
	$\rightarrow ^5\text{I}_7$	738	0.000 0	0.198 8	0.032 4	120.12			0.057 4	
	$\rightarrow ^5\text{I}_6$	986	0.001 2	0.258 0	0.169 7	108.44			0.051 8	
	$\rightarrow ^5\text{I}_5$	1 327	0.001 8	0.131 4	0.465 5	74.84			0.035 7	
	$\rightarrow ^5\text{I}_4$	1 887	0.000 1	0.023 4	0.258 7	13.02	3.05 ^b		0.006 2	
$\rightarrow ^5\text{F}_5$	3 173	0.194 4	0.092 3	0.008 0	2.30			0.002 6		
$\rightarrow ^5\text{S}^2$	67 656	0.000 0	0.015 9	0.003 3	0.00			0.000 0		

^a处的值为 3 个跃迁 $^5\text{F}_5 \rightarrow (^5\text{F}_5 + ^5\text{I}_4 + ^5\text{I}_5)$ 之和; ^b 处的值为 3 个跃迁 $^5\text{F}_4 \rightarrow (^5\text{I}_6 + ^5\text{I}_5 + ^5\text{I}_4)$ 之和

辐射寿命 τ_{rad} :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_{S'L'J'} A[(S,L)J, (S',L')J']}. \quad (11)$$

荧光分支比 β :

$$\beta = \frac{A[(S,L)J, (S',L')J']}{\sum_{S'L'J'} A[(S,L)J, (S',L')J']}. \quad (12)$$

表 3 列出了相关计算的数值。从表 3 列出的数据可知,理论上 Ho³⁺: LiYF₄单晶体能够产生 3 μm 左右的中红外荧光辐射,包括 2.9 μm (⁵I₆→⁵I₇), 3.1 μm (⁵F₄→⁵F₅), 3.3 μm (⁵S₂→⁵F₅), 荧光分支比分别为 15.74%, 0.26%, 0.01%, 可以推断这 3 处荧光最容易观察到的便是 2.9 μm 。

3.3 红外荧光光谱

室温下在波长为 640 nm 激光的激发下, Ho³⁺: LiYF₄单晶体样品在 1 000 ~ 2 250 nm 范围的荧光光谱如图 3 所示。

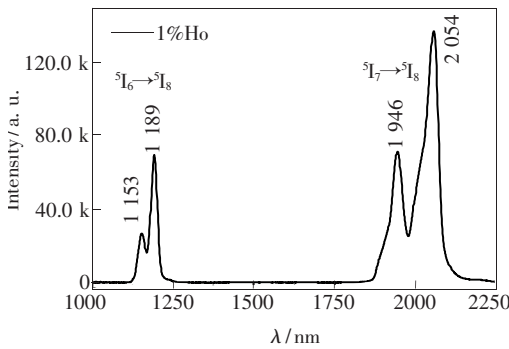


图 3 在 640 nm 激光激发下, Ho³⁺: LiYF₄单晶样品在 1 000 ~ 2 250 nm 波段的红外荧光光谱。

Fig. 3 Emission spectrum (1 000 ~ 2 250 nm) of Ho³⁺: LiYF₄ crystal under 640 nm excitation

图中 1 160 nm 附近有两个峰值为 1 153 nm 和 1 189 nm 的荧光发射峰,是由 Ho³⁺离子低对称性配位场中的光谱项⁵I₆在 Stark 分裂后向⁵I₈跃迁引起的。2.0 μm 处荧光峰的线宽很大,且其附近有两处荧光发射峰 1 946 nm 和 2 054 nm,是 Ho³⁺离子⁵I₇能级分裂后向⁵I₈能级跃迁引起的。激光晶体的受激发射截面大小是衡量材料产生激光优良性能的重要参数。由吸收光谱可以计算 Ho³⁺离子⁵I₆和⁵I₇能级的跃迁截面,这里只选取光谱图 2(b)来计算,吸收截面与波长的关系为:

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = 2.303 \frac{D(\lambda)}{Nd}, \quad (13)$$

式中 $D(\lambda)$ 为光谱仪测量的光密度, d 为样品厚度 0.220 cm, N 为 Ho³⁺在样品中的离子数浓度 $3.011 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。根据 McCumber 理论^[34], 发射截面与吸收截面的关系为:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \exp[(\varepsilon - hc\lambda^{-1})/kT], \quad (14)$$

其中 k 、 T 、 λ 、 h 分别为玻尔兹曼常数、样品测试时绝对温度、跃迁波长和普朗克常数。 ε 表示在温度不变时将一个 Ho³⁺从基态激发到某一激发态所需的自由能,可用文献^[35]中的方法计算得到⁵I₆→⁵I₈和⁵I₇→⁵I₈跃迁峰值处的自由能分别为 8 670 cm⁻¹和 5 153 cm⁻¹。由公式(13)和(14)计算得到的吸收截面和受激发射截面如图 4 和图 5 所示。

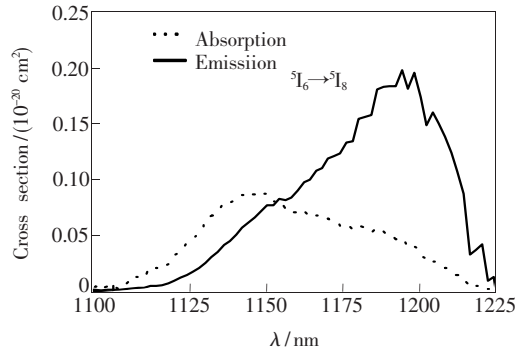


图 4 Ho³⁺: LiYF₄晶体在 1.2 μm 波段的吸收和受激发射截面

Fig. 4 Absorption and emission cross-section line shapes for 1.2 μm in Ho³⁺: LiYF₄ crystal

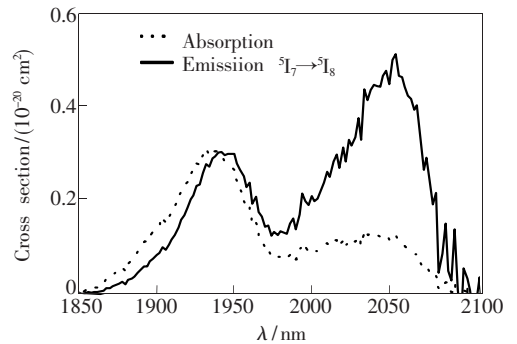


图 5 Ho³⁺: LiYF₄晶体中 Ho³⁺在 2.0 μm 波段的吸收和受激发射截面

Fig. 5 Absorption and emission cross-section line shapes near 2.0 μm in Ho³⁺: LiYF₄ crystal

计算得到的 1.2 μm 和 2.0 μm 两波段的峰值发射截面分别为 $0.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。结合图 3 的的红外荧光光谱可以看出,图 4、图 5 的发射截面曲线与荧光光谱大致相

符。由于 Stokes 位移和形状变化,波长大于峰值波长时,发射截面大于吸收截面,同时吸收截面峰值也小于受激发射截面峰值。并且 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体的吸收峰较宽,这对泵浦源波长要求较低。发射截面峰值高,理论上可以作为合适的激光工作物质。

在 640 nm 的激发光激发下,样品在 1 191 nm 和 2 059 nm 的荧光寿命曲线分别如图 6 与图 7 所示,两图中的 y 轴值均已经归一化,并且均取自然对数。

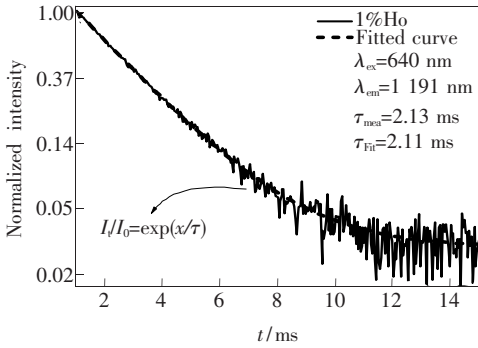


图 6 640 nm 光激发下样品在 1 191 nm 的荧光衰减曲线

Fig. 6 Decay curves of 1 191 nm emission in $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal under excitation at 640 nm

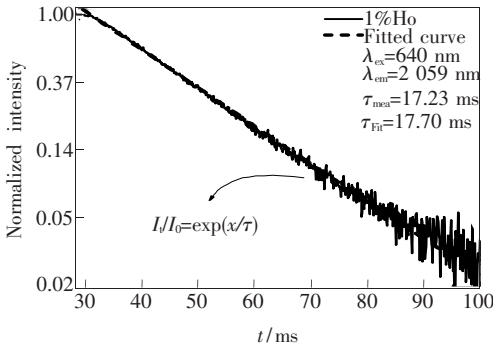


图 7 640 nm 光激发下样品在 2 059 nm 的荧光衰减曲线
Fig. 7 Decay curves of 2 059 nm emission in $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal under excitation at 640 nm

两图中的实线振荡曲线为测试所得,短虚线为用单指数函数 $I_t/I_0 = \exp(-x/\tau_{\text{fit}})$ 拟合得到的曲线。测试得到的荧光寿命分别为 2.13 ms 和 17.23 ms。运用单指数函数拟合荧光衰减曲线的荧光寿命值分别为 2.11 ms 和 17.7 ms,与实验值非常接近。结合前面计算得到的 $^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_7$ 能级的跃迁寿命 τ_{rad} ,得出 Ho^{3+} 离子两能级跃迁的量子效率 $\eta(\eta_{\text{meas}}/\eta_{\text{rad}})$ 分别为 24.98% 和 97.73%。

在 640 nm 激光激发下,样品在 2.9 μm 中红外波段有明显的荧光峰,如图 8 所示。但相比于 1.2 μm 和 2.0 μm 的红外波长,其强度相对较低。

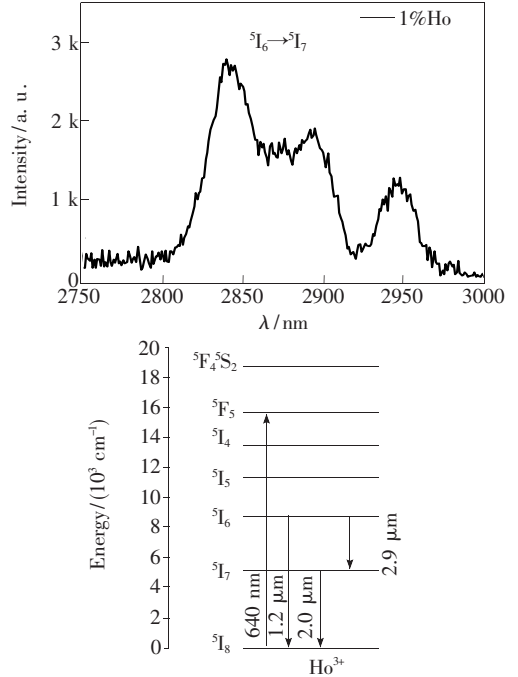


图 8 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 样品在 640 nm 激光激发下的 2.9 μm 附近中红外荧光光谱与 Ho^{3+} 离子能级图

Fig. 8 2.9 μm mid-infrared emission spectrum under 640 nm excitation and energy level diagrams of Ho^{3+} ion

结合表 3 中计算得到的跃迁 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 和 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的荧光分支比 β 分别为 14.2% 和 85.8%,及表中的计算辐射寿命和图 6、图 7 中的荧光寿命,可以知道积累在 $^5\text{I}_6$ 能级上的电子会大量跃迁至 $^5\text{I}_8$ 基态能级,产生 1 150 nm 左右的红外光。样品采用 640 nm 激光激发,电子跃迁至 $^5\text{F}_5$ 能级,再向下跃迁的通道增多,最终使得大量电子跃迁至 $^5\text{I}_7$ 与 $^5\text{I}_8$ 能级,能量损失过多,使得 2.9 μm 荧光发射对应的上能级 $^5\text{I}_6$ 电子数过少,产生的光子数较少,所以荧光强度偏弱。除此之外,原料中残留的微量水分或晶体样品加工过程中引入的极少量水使得样品中含有羟基 ($-\text{OH}$),这对 2.9 μm 处的荧光也有吸收和消减。

4 结 论

采用坩埚下降法下生长了 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶,运用 Judd-Ofelt 理论计算得出 Ho^{3+} 在 LiYF_4 晶体中的有效强度参数 $\Omega_2 = 1.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 1.33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,并进一步

计算了各激发态能级自发辐射跃迁几率 A 、荧光分支比 β ,及相应激发态的辐射寿命 τ_{rad} 。在 640 nm 激光激发下,样品中 Ho^{3+} 在 1 191 nm 和 2 059 nm 的荧光寿命分别为 2.13 ms 和 17.23 ms,得出 2.9 μm 荧光发射对应的跃迁 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 的荧光分支比 β 为 15.74%。 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 单晶样品在 640 nm 光激发下产生较强的 1.2 μm 近红外和 2.0 μm

中红外荧光,1.2 μm 和 2.0 μm 的峰值发射截面分别达到 $0.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,同时具有宽的吸收峰线宽和较大的发射截面。在 2.9 ~ 3 μm 波段也观察到荧光输出,但强度相对偏弱,通过改进工艺可以促进其荧光输出。根据上述结果,可以考虑将 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 作为 2 ~ 3 μm 中红外波段的激光工作物质。

参 考 文 献:

- [1] Wang J Y, Wu Y C. Progress of the research on photoelectronic functional crystals [J]. *Mater. China* (中国材料进展), 2010, 29(10):1-3 (in Chinese).
- [2] Fu W. Laser technology of infrared countermeasure [J]. *Infrared and Laser Eng.* (红外与激光工程), 2001, 30(3): 176-187 (in Chinese).
- [3] Allen R, Esterowitz L, Ginther R J. Diode-pumped single-mode fluorozirconate fiber laser from the $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transition in erbium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(17):1635-1637.
- [4] Ren G G, Huang Y N. Laser-based IRCM system defenses for military and commercial aircraft [J]. *Laser & Infrared* (激光与红外), 2006, 36(1):1-6 (in Chinese).
- [5] Qi Y H. Mid-infrared laser based treatment of glaucoma developments [J]. *I. E. S.* (国际眼科杂志), 1995, 19(6): 335-338 (in Chinese).
- [6] Pollnau M, Spring R, Ghisler C, et al. Efficiency of erbium 3- μm crystal and fiber lasers [J]. *J. Quant. Electron.*, 1996, 32(4):657-663.
- [7] Simondi-Teisseire B, Viana B, Lejus A M, et al. Optimization by energy transfer of the 2.7 μm emission in the Er: SrLa-Ga₃O₇ melilite crystal [J]. *J. Lumin.*, 1997, 72(74):971-973.
- [8] Park S H, Lee D C, Heo J, et al. Energy transfer between Er³⁺ and Pr³⁺ in chalcogenide glasses for dualwavelength fiber-optic amplifiers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(11):9072-9075.
- [9] Golding P S, Jackson S D, King T A, et al. Energy transfer processes in Er³⁺-doped and Er³⁺, Pr³⁺-codoped ZBLAN glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(2):856-863.
- [10] Librantz A F H, Jackson S D, Gomes L. Pump excited state absorption in holmium-doped fluoride glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(2):023105-1-8.
- [11] Yu J, Xia H P, Zhang J L. The optical and gain properties of GeO₂-B₂O₃-BaO-Na₂O-Al₂O₃ germanate glasses containing Ho³⁺ ion [J]. *Opt. Tech.* (光学技术), 2009, 35(3):380-383 (in Chinese).
- [12] Quarles G J, Rosenbaum A, Marquardt C L, et al. High-efficiency 2.09 μm flash lamp-pumped laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55(11):1062-1064.
- [13] Rabinovich W S, Bowman S R, Feldman B J, et al. Tunable laser pumped 3 μm Ho: YAlO₃ laser [J]. *J. Quantum Elect.*, 1991, 27(4):895-897.
- [14] Tikhomirov V K, Mendez-Ramos J, Rodriguez V D, et al. Investigation of 2.0 μm emission in Tm and Ho co-doped tellurite glass [J]. *Opt. Mater.*, 2007, 29:688-696.
- [15] Yu C L, He D B, Wang G N, et al. The effects of Yb/Tm/Ho doping concentration on 2.0 μm wavelength luminescence in germanium glasses [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2009, 29(11):3143-3147 (in Chinese).
- [16] Yang X T, Liu Y, Li W H, et al. Theoretical and experimental analysis of Ho: YAP crystal for 2 μm laser [J]. *Infrared and Laser Eng.* (红外与激光工程), 2012, 41(7):1733-1736 (in Chinese).
- [17] Zhu J, Dai S X, Chen F F, et al. Mid-infrared emission properties of Ho³⁺ ion in nanocrystals embedded chalcogenide glass ceramics [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2010, 30(7):1916-1919 (in Chinese).
- [18] Jackson S D, Bugge F, Erbert G. Directly diode-pumped holmium fiber lasers [J]. *Opt. Lett.*, 2007, 32(17):496-498.
- [19] Tian Y, Xu R R, Hu L L, et al. Intense 2.7 μm and broadband 2.0 μm emission from diode-pumped Er³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺-

- doped fluorophosphate glass [J]. *Opt. Lett.*, 2011, 36(16):3218-3220.
- [20] Namujilatu, Yuan B, Ruan Y F, *et al.* Effective segregation coefficient of rare earth ions in LiYF_4 crystals [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 2001, 29(6):584-586 (in Chinese).
- [21] Lomheim T S, Deshazer L G. Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate [J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, 49(11):5517-5522.
- [22] Luo Z D, Chen X Y, Zhao T J. Judd-Ofelt parameter analysis of rare earth anisotropic crystals by three perpendicular unpolarized absorption measurements [J]. *Opt. Commun.*, 1997, 134(1/2/3/4/5/6):415-422.
- [23] Sana J, Cases R, Alcalá R. Optical properties of Tm^{3+} in fluorozirconate glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, 93(312):377-386.
- [24] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3):750-761.
- [25] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3):511-520.
- [26] Castleberry D E, Linz A. Measurement of the refractive indices of LiYF_4 [J]. *Appl. Opt.*, 1975, 14(9):2056-2057.
- [27] Tanabes T, Ohyag T, Soga N. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkalimetal borate glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 46(6):3305-3310.
- [28] Desurive E. *Erbium-doped Fiber Amplifiers: Principles and Application* [M]. New York: Wiley-Inter-Science Publication, 1994:244-247.
- [29] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(40):4424-4442.
- [30] Malinowski M, Frukacz Z, Szufinski M, *et al.* Optical transitions of Ho^{3+} in YAG [J]. *J. Alloys Compd.*, 2000, 300:389-394.
- [31] Wu S X, Zhang S Y, Wang Q Y. Spectral oscillator strengths and Ω_λ parameters for Ho^{3+} and Er^{3+} in YLiF_4 crystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1986, 7(3):253-254 (in Chinese).
- [32] Tkachuk A M, Khilko A V, Petrov M V. Probities of intracenter spontaneous radiative and nonradiative intermultiplet transition in Ho^{3+} ions in an LiYF_4 crystal [J]. *Opt. Spectrosc.*, 1985, 58(1):55-59.
- [33] Walsh B M, Barnes N P, Bartolo B D. Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in LiYF_4 [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(5):2786-2787.
- [34] McCumber D E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra [J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136(4A):954-957.
- [35] Li M H, Hu H F, Qi C H. A method to calculate the emission cross section of rare-earth ions [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, 21(5):626-629 (in Chinese).