

## Yb 掺杂 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$ ) 激光晶体的结构 与光谱性能参数的研究

何益锋<sup>1</sup>, 薛艳艳<sup>2</sup>, 刘文庆<sup>1</sup>, 苏良碧<sup>2</sup>, 唐飞<sup>2</sup>, 王静雅<sup>2</sup>

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 人工晶体研究中心, 上海 201899)

**摘要:** 采用坩埚下降法生长了两个系列晶体  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$ ;  $x=0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ ), 测试了晶体的 XRD、拉曼光谱、吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命。系统地研究了调剂离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  对  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体晶格常数、拉曼光谱和光谱性能的影响规律, 分析讨论了  $\text{Yb}^{3+}$  离子的结构与光谱性能之间的关系。研究表明, 随着  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  掺杂浓度增加, 晶体的晶格常数和拉曼半高宽都逐渐增大, 这说明晶体膨胀和晶格振动模式种类增多。在  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  晶体中, 当调剂离子  $\text{La}^{3+}$  掺杂浓度为  $6\text{at}\%$  时, 具有最大吸收截面  $0.71\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 荧光强度也最大; 而在  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  晶体中, 当调剂离子  $\text{Gd}^{3+}$  掺杂浓度为  $3\text{at}\%$  时, 荧光强度最大,  $\text{Gd}^{3+}$  掺杂浓度为  $6\text{at}\%$  时, 具有最大吸收截面  $0.64\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。共掺晶体相比于单掺  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体有更好的光谱参数。综上可知, 通过调节  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  离子浓度, 可以改变  $\text{Yb}^{3+}$  离子的结构, 优化晶体的光谱性能。

**关键词:**  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体; 调剂离子; 结构; 光谱性能

中图分类号: O73 文献标识码: A

## Structure and Property of Yb Doped $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$ ) Laser Crystals

HE Yi-Feng<sup>1</sup>, XUE Yan-Yan<sup>2</sup>, LIU Wen-Qing<sup>1</sup>, SU Liang-Bi<sup>2</sup>, TANG Fei<sup>2</sup>, WANG Jing-Ya<sup>2</sup>

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Synthetic Single Crystal Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

**Abstract:**  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$ ;  $x=0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ ) crystals were grown by a vertical Bridgman method. X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence lifetime were used to characterize the crystals. Effects of regulating ion  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  on lattice constants, Raman spectra and properties of  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  crystals were investigated. Moreover, the relationship between structure and spectral property of  $\text{Yb}^{3+}$  ion was analyzed and discussed. The results show that lattice constant and Raman FWHM gradually increase with the increase of  $\text{La}^{3+}$  or  $\text{Gd}^{3+}$  ion doping concentration, demonstrate that lattice expands and lattice vibration modes increases, respectively. Among  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  crystals, the crystal doped with  $6\text{at}\% \text{La}^{3+}$  has the largest absorption cross section ( $0.71\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) and the largest fluorescence intensity. Moreover, the crystal doped with  $3\text{at}\% \text{Gd}^{3+}$  has the largest fluorescence intensity. Increasing  $\text{Gd}^{3+}$  content up to  $6\text{at}\%$ , the crystal has the largest absorption cross section ( $0.64\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ). These cooping crystals have better spectral parameters than  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{CaF}_2$  crystals. Based on

收稿日期: 2016-11-17; 收到修改稿日期: 2016-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(51272264, 91333106); 国家重点研发计划(2016YFB0402101); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB16030000)

National Natural Science Foundation of China (51272264, 91333106); National Key Research and Development Program of China (2016YFB0402101); Supported by the Strategic Priority Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB16030000)

作者简介: 何益锋(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: heyifeng68@163.com

通讯作者: 刘文庆, 研究员. E-mail: wqliu@staff.shu.edu.cn; 苏良碧, 研究员. E-mail: suliangbi@mail.sic.ac.cn

the above results, structure of  $\text{Yb}^{3+}$  ion may be changed and the crystalline spectral properties may be optimized partly through the regulation of  $\text{La}^{3+}$  or  $\text{Gd}^{3+}$  ions' concentration.

**Key words:**  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  crystal; regulating ion; structure; spectral property

近年来,随着激光二极管(LD)技术的发展,掺  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光晶体引起了广泛关注。目前,已经报道了多种掺  $\text{Yb}^{3+}$  激光晶体,其激光器展现出很好的应用前景<sup>[1-4]</sup>。激光器的工作物质由基质材料和激活离子组成,其中基质材料为激活离子提供一个适合的晶格场,决定物理性能;而激活离子作为发光中心,对光谱性能有着决定性的作用。与氧化物基质材料相比,氟化物具有宽的透射波长、较高的热导率、较低的折射率和低的声子能量等优越的性能<sup>[5-7]</sup>。 $\text{CaF}_2$  是典型的碱土氟化物材料,作为激光晶体基质材料可以追溯到 20 世纪 60 年代, Sorokin 等和 Kaiser 等分别在  $\text{CaF}_2$  中掺入  $\text{U}^{3+}$ <sup>[8]</sup> 和  $\text{Sm}^{2+}$ <sup>[9]</sup> 获得激光输出,成为继红宝石之后第二种固体激光器。随后人们开展了大量以  $\text{CaF}_2$  为基质晶体的研究工作。

而  $\text{Yb}^{3+}$  离子与另一种传统的激活离子  $\text{Nd}^{3+}$  离子相比,具有以下独特优点<sup>[10-13]</sup>: (1)  $\text{Yb}^{3+}$  离子电子能级结构简单,仅有两个电子态(基态  $^2\text{F}_{7/2}$  和激发态  $^2\text{F}_{5/2}$ ),不存在激发态吸收、上转换等不利效应; (2)  $\text{Yb}^{3+}$  离子的主要吸收波长在 0.9~1.0  $\mu\text{m}$  范围内,可以与  $\text{InGaAs}$  激光二极管有效耦合; (3) 本征量子缺陷低,低的量子缺陷可以产生更大的斜效率; (4) 荧光寿命长,可以达到 ms 量级,可以有效地储存能量等等。2008 年,德国 Jena 大学在  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体中获得了脉冲宽度为 192 fs、峰值功率为 1 TW 的激光输出,成为激光聚变领域的里程碑<sup>[14]</sup>。2011 年, Saraceno 等<sup>[15]</sup> 在  $\text{Yb}:\text{LuScO}_3$  晶体中实现了脉冲宽度为 235 fs 的激光输出。2013 年, Zhao 等<sup>[16]</sup> 在  $\text{Yb}:\text{KGW}$  晶体中获得了脉冲宽度为 67 fs 的锁模输出,平均输出功率达到 3 W。

但是,  $\text{Yb}^{3+}$  在  $\text{CaF}_2$  晶格中容易形成团簇结构<sup>[17-18]</sup>。在这种团簇结构中,两个近邻  $\text{Yb}^{3+}$  离子会产生合作发光效应,从而降低荧光量子效率。特别是,对  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体而言最大的不足是吸收和发射截面偏小。文献[19-21]通过在  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体中分别共掺  $\text{NaF}$  和  $\text{YF}_3$ ,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Y}^{3+}$  的加入打破了  $[\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}]_n$  团簇,从而极大地提高了  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体的发光效率。2014 年, Xu 等<sup>[22]</sup> 在  $\text{Yb},\text{Y}:\text{CaF}_2$  晶体中首次实现飞秒激光输出,在中心波长 1049 nm 处脉冲宽度为

330 fs, 重复频率为 83 MHz, 平均输出功率为 224 mW。2015 年, 山东师范大学在  $\text{Yb},\text{Y}:\text{CaF}_2$  晶体中也获得激光输出<sup>[23]</sup>。

本工作采用坩埚下降法生长了两个系列晶体  $3\text{at}\%\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}; x=0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ ), 研究了调剂离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  对  $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体晶格常数、拉曼光谱和光谱性能的影响规律。通过调节  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  离子浓度, 改变  $\text{Yb}^{3+}$  离子的结构, 优化晶体的光谱性能。

## 1 实验方法

### 1.1 晶体生长

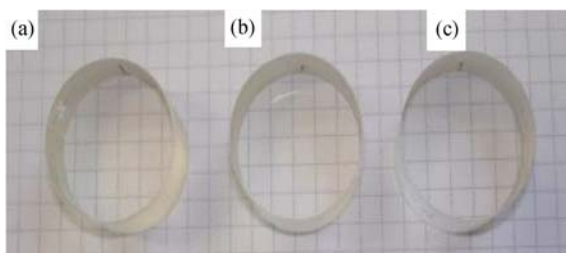
通过坩埚下降法生长晶体, 所用原料为苏州普京真空技术有限公司提供的  $\text{YbF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ , 纯度均为 99.99%。按照化学计量比计算出所需原料的质量, 用电子天平准确称量。将称量好的原料放入氧化铝研钵进行研磨, 充分混合均匀后, 放入铂金坩埚中, 再加入 1wt% 聚四氟乙烯微粉作为除氧剂, 并密封, 然后封装入炉。

装炉后设定程序, 升温速率为 30~50  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ , 原料熔化温度为 1400~1430  $^{\circ}\text{C}$ , 达到熔化温度后, 坩埚开始下降, 速率为 0.8 mm/h, 恒温生长 200 h。晶体生长结束后开始降温, 速率为 20  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ , 直至室温, 取出晶体, 整个生长周期为 13~15 d。

图 1 为 3at% $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  晶体毛坯照片, 可以看到, 在激光照射下晶体内部基本没有光路, 说明晶体杂质较少, 均一性较好。图 2 为部分具有代表性的 3at% $\text{Yb}:\text{CaF}_2$  及  $\text{Yb}:\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  晶体抛光样品照片, 对晶体进行切割、研磨、抛光等工序加工成各种性能测试所需样品。

### 1.2 性能测试

采用日本 Rigaku 公司生产的 Ultima IV X 射线衍射仪测试晶体的 XRD 图谱; 采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的激光纤维拉曼光谱仪进行测试晶体的拉曼光谱; 采用美国 VARIAN 公司生产的 Cary 5000 紫外分光光度计测试晶体的吸收光谱; 采用英国爱丁堡仪器公司生产的 FLSP980 荧光光谱仪测试晶体的荧光光谱和荧光寿命。

图 1 3at%Yb:CaF<sub>2</sub> 晶体毛坯照片Fig. 1 Photo of 3at%Yb:CaF<sub>2</sub> crystal图 2 3at%Yb:CaF<sub>2</sub> 及 Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 晶体抛光样品照片Fig. 2 Photos of the polished samples of 3at%Yb:CaF<sub>2</sub> and Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystal(a) 3at%Yb:CaF<sub>2</sub>; (b) 3at%Yb:Ca<sub>0.94</sub>La<sub>0.06</sub>F<sub>2.06</sub>; (c) 3at%Yb:Ca<sub>0.97</sub>Gd<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub>

## 2 结果与讨论

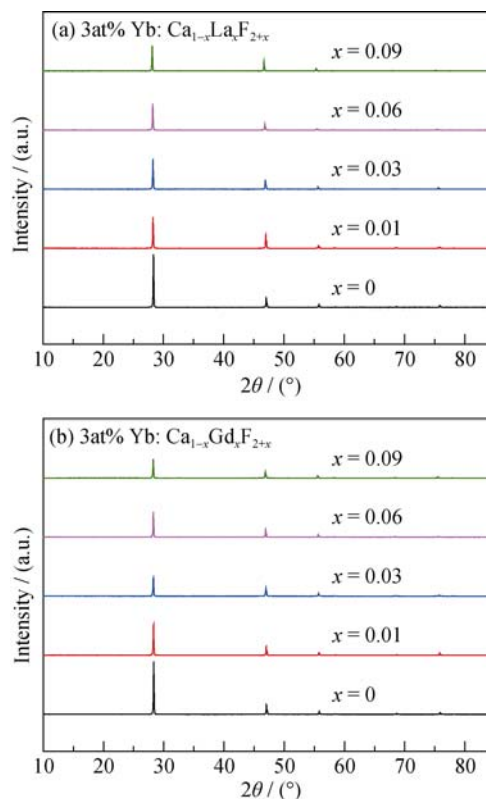
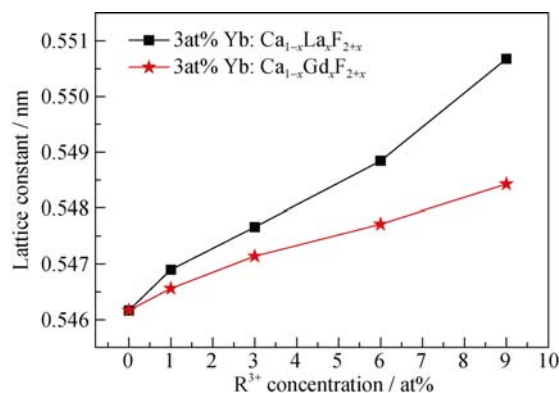
### 2.1 XRD 图谱

样品研磨成粉进行 XRD 测试, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看到, 共掺晶体主要特征峰的位置和强度与 3at%Yb:CaF<sub>2</sub> 晶体相似, 说明在 Yb:CaF<sub>2</sub> 晶体中共掺 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>后, 没有改变晶体原有的萤石型立方结构。

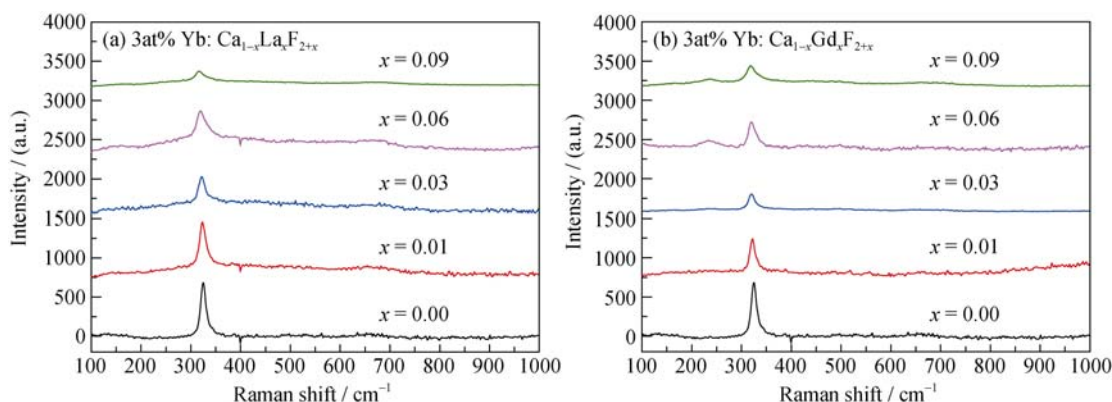
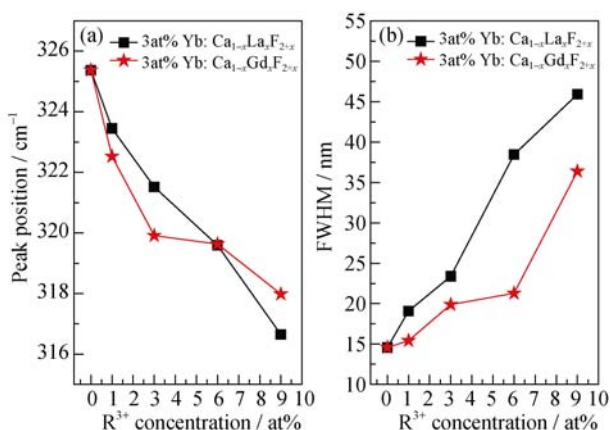
通过 Jade 5.0 软件对测试数据进行处理, 得到不同晶体的晶格常数并作折线图, 如图 4 所示。从图 4 可以看到, 随着共掺 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>浓度的增加, 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 和 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 晶格常数持续增大。这是由于 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>共掺到 Yb:CaF<sub>2</sub> 晶格中, F 离子进入间隙位置以实现电荷补偿。La<sup>3+</sup>和 Gd<sup>3+</sup>共掺相同浓度, 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 晶格常数比 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 大, 这是由于 La<sup>3+</sup>离子半径比 Gd<sup>3+</sup>大, 导致晶格畸变更大。

### 2.2 拉曼光谱

拉曼光谱反映材料的晶格振动模式, 伴随着共鸣零声子线能量传递。3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 和 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 两个系列晶体拉曼光谱如图 5 所示。

图 3 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>图 4 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 的晶格常数随 R<sup>3+</sup>掺杂浓度的关系Fig. 4 Change of lattice constants of 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> with R<sup>3+</sup> concentration

对拉曼数据进行处理, 得到拉曼峰位和半高宽数据对 R<sup>3+</sup>掺杂浓度作图, 如图 6 所示。从图 6(a) 可以看到, 共掺 La<sup>3+</sup>离子时, 随着共掺 La<sup>3+</sup>浓度的增加, 拉曼峰位向低能量偏移。这是因为 La<sup>3+</sup>进入 CaF<sub>2</sub> 晶格, F 离子进入间隙位置以实现电荷补偿, La<sup>3+</sup>相对原子质量比 Ca<sup>2+</sup>大, La-F 晶格振动能量比 Ca-F 小, 导致拉曼峰位向低能量偏移。共掺 Gd<sup>3+</sup>离子时, 拉曼峰位也有同样趋势。图 6(b)反映了拉曼半高宽随溶剂离子 R<sup>3+</sup>浓度增加的变化趋势。随着共掺 R<sup>3+</sup>浓度的增加, 拉曼半高宽逐渐变

图 5 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 的拉曼光谱图Fig. 5 Raman spectra of 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>图 6 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 的拉曼峰位与半高宽随 R<sup>3+</sup>掺杂浓度的关系Fig. 6 Change of Raman peak position and FWHM of 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> with R<sup>3+</sup> concentration

宽。这是因为共掺 R<sup>3+</sup>离子后, 晶格振动模式种类增多, 引起线宽。La<sup>3+</sup>和 Gd<sup>3+</sup>共掺相同浓度时, 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>晶体拉曼半高宽更宽, 晶格振动模式种类更为丰富。

## 2.3 吸收光谱

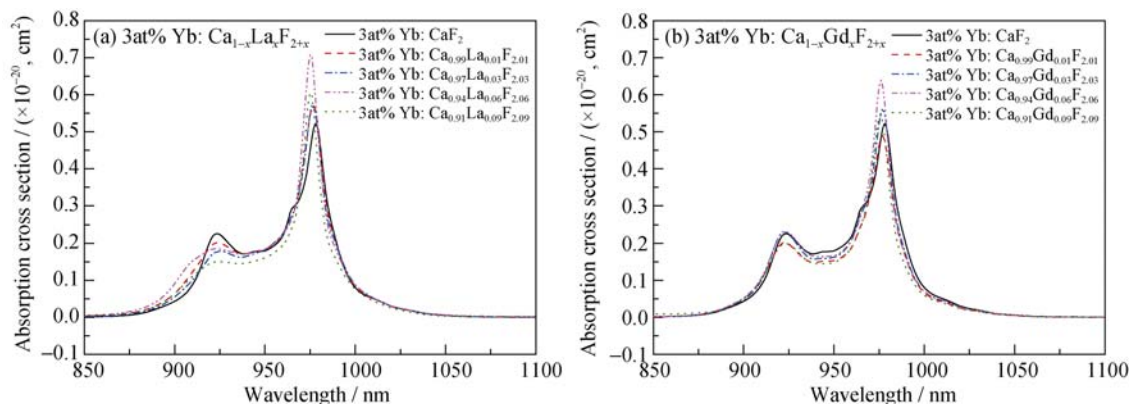
样品抛光后进行吸收光谱测试, 测试范围为 200~1200 nm, 扫描速率为 600 nm/min, 得到光密度  $D$ , 根据吸收截面公式:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303D}{N \cdot L} \quad (1)$$

$$N = \frac{\rho \cdot \omega \cdot N_A}{M} \quad (2)$$

计算吸收截面, 式中  $N$  为 Yb<sup>3+</sup>离子的浓度,  $L$  为样品的厚度,  $\rho$  为样品的密度,  $\omega$  为 Yb<sup>3+</sup>离子的质量百分数,  $M$  为 Yb 的相对原子质量, 吸收光谱如图 7 所示。

由图 7 得到吸收峰位和吸收截面峰强数据对 R<sup>3+</sup>掺杂浓度作图, 如图 8 所示。从图 8(a)可以看到, 共掺 La<sup>3+</sup>后, 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>晶体的吸收峰位发生蓝移, 并且随着共掺 La<sup>3+</sup>浓度的增加, 蓝移更大。共掺 Gd<sup>3+</sup>后, 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>晶体的吸收峰位也有类似的蓝移现象, 但是 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>晶体的吸收峰位蓝移更加明显。

图 7 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 的吸收光谱图Fig. 7 Absorption spectra of 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>



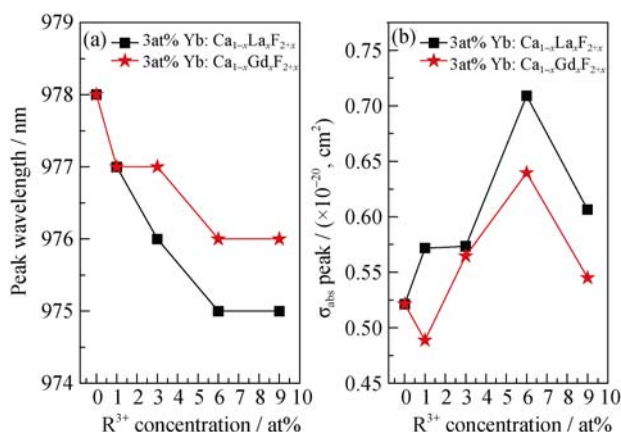
图 8 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  的吸收峰位与吸收截面峰

Fig. 8 Change of absorption peak position and absorption cross section peak of 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  with  $\text{R}^{3+}$  concentration  
(a) Absorption peak position; (b) Absorption cross section peak

从图 8(b) 可以看到, 共掺  $\text{La}^{3+}$  离子时, 随着  $\text{La}^{3+}$  离子浓度的增加, 吸收截面峰增大, 在  $\text{La}^{3+}$  浓度为 6at% 时, 吸收截面峰达到最大, 为  $0.71 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。这是因为掺入  $\text{La}^{3+}$  后, 晶格畸变增大, 对称性降低, 吸收截面增大。当  $\text{La}^{3+}$  浓度继续增加到 9at% 时, 吸收截面峰减小。由图 4 晶格常数可得, 晶场强度随共掺离子  $\text{La}^{3+}$  浓度增加逐渐减弱, 而此时晶场强度对吸收截面的影响比晶格畸变大, 导致吸收截面减小。共掺  $\text{Gd}^{3+}$  离子时, 吸收截面峰有所不同, 随着  $\text{Gd}^{3+}$  离子浓度的增加, 吸收截面峰先减小后增大, 在  $\text{Gd}^{3+}$  浓度为 6at% 时, 吸收截面峰达到最大, 为  $0.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 当  $\text{Gd}^{3+}$  浓度继续增加到 9at% 时, 吸收截面峰减小。总体来看, 调剂离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  均提高了晶体的吸收性能。

## 2.4 荧光光谱

为了减少  $\text{Yb}^{3+}$  离子的自吸收, 将晶体切成薄片, 抛光至 0.3~0.4 mm。所有样品在相同条件下, 采用 896 nm 氙灯泵浦源激发, 得到室温荧光光谱, 如图

9 所示。从图 9 可以看到, 四个发射峰分别位于 978、988、1013 和 1029 nm。

图 9(a) 中, 共掺  $\text{La}^{3+}$  离子后, 晶体的荧光强度都大幅度增强, 当  $\text{La}^{3+}$  浓度增加到 6at% 时, 荧光强度达到最大, 为 3at%Yb:  $\text{CaF}_2$  的 2~3 倍。图 9(b) 中, 共掺  $\text{Gd}^{3+}$  离子后, 随着  $\text{Gd}^{3+}$  离子增加, 荧光强度不断提高。当  $\text{Gd}^{3+}$  浓度增加到 3at% 时, 荧光强度达到最大。这可能是因为  $\text{Gd}^{3+}$  离子的加入, 打破了  $[\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}]_n$  团簇, 形成非猝灭发光中心  $[\text{Yb}^{3+}-\text{Gd}^{3+}]_n$ , 从而提高了荧光强度。当共掺浓度增加到 6at% 和 9at%, 荧光强度持续减弱, 但是仍然比 3at%Yb:  $\text{CaF}_2$  强。这可能是因为  $\text{Gd}^{3+}$  进入  $\text{Ca}^{2+}$  格位越来越多, 与  $\text{Yb}^{3+}$  竞争,  $\text{Gd}^{3+}$  离子半径与  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径更接近,  $\text{Gd}^{3+}$  更容易进入  $\text{Ca}^{2+}$  格位。而  $\text{Gd}^{3+}$  本身并不发光, 因此荧光强度减弱。由上可见, 调剂离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  大幅提高了晶体的发光性能。

## 2.5 荧光寿命

在 980 nm 激光器泵浦下, 测得 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  和 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  两个系列晶体在 1029 nm 处的室温衰减曲线, 通过一阶指数函数拟合得到荧光寿命, 如图 10 所示。从图 10 可以看到, 单掺晶体 3at%Yb:  $\text{CaF}_2$  的荧光寿命最大, 为 2.79 ms。与单掺晶体相比, 共掺晶体的荧光寿命均降低。共掺  $\text{La}^{3+}$  时, 随着共掺  $\text{La}^{3+}$  浓度的增加, 荧光寿命不断降低, 当  $\text{La}^{3+}$  共掺到 9at% 时, 荧光寿命降至最低, 为 2.06 ms, 这可能是因为  $\text{La}^{3+}$  浓度增加, 晶格畸变增大, 对称性下降, 跃迁几率提高, 导致荧光寿命下降。共掺  $\text{Gd}^{3+}$  时, 随着共掺  $\text{Gd}^{3+}$  浓度的增加, 荧光寿命出现上下振荡, 当  $\text{Gd}^{3+}$  共掺浓度为 1at% 时, 荧光寿命最低, 为 2.06 ms, 但是仍然达到 ms 量级。对比 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  和 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  两个系列晶体, 共掺  $\text{Gd}^{3+}$  晶体的荧光寿命要优于共掺  $\text{La}^{3+}$  的晶体。

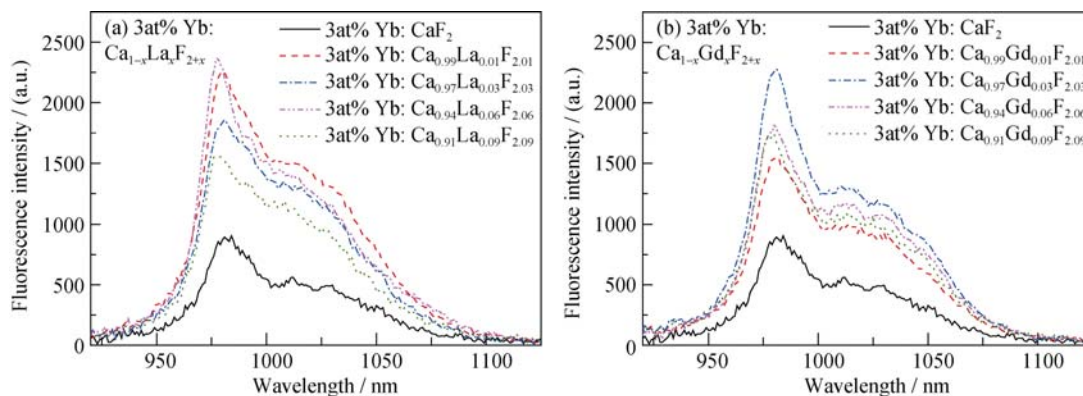
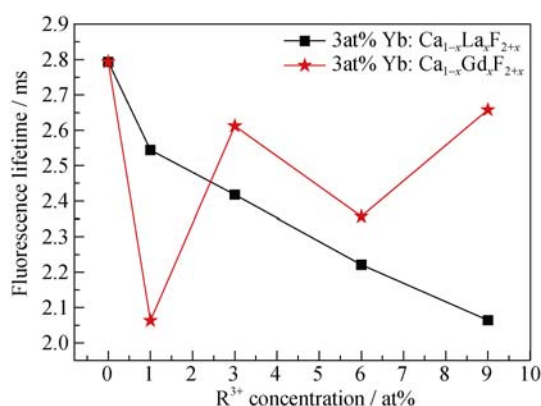
图 9 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  的荧光光谱图

Fig. 9 Fluorescence spectra of 3at%Yb:  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

图 10 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> 的荧光寿命Fig. 10 Fluorescence lifetimes of 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>

### 3 结论

采用坩埚下降法生长了 3at%Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (R=La, Gd) 晶体, 通过一系列测试并对其结果进行处理, 研究了调剂离子 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 对 Yb:CaF<sub>2</sub> 晶体的结构与光谱性能参数的影响规律。研究表明, 随着 R<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, 两个系列晶体的晶格常数增大, 晶格振动模式种类也增多。吸收光谱、荧光光谱与荧光寿命测试结果显示, 调剂离子提高了晶体的吸收与发光性能, 尤其是 3at%Yb:Ca<sub>0.94</sub>La<sub>0.06</sub>F<sub>2.06</sub> 晶体, 吸收截面由单掺时的  $0.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  增大到  $0.71 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 提高了 36.54%, 荧光强度是单掺时的 2~3 倍, 虽然荧光寿命由单掺时的 2.79 ms 减小到 2.22 ms, 但是下降幅度并不大, 仍为 ms 量级。而 3at%Yb:Ca<sub>0.94</sub>Gd<sub>0.06</sub>F<sub>2.06</sub> 晶体, 吸收截面增大到  $0.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 提高了 23.08%。由此可见, 相比于 Yb:CaF<sub>2</sub> 晶体, 共掺晶体 Yb:Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (R=La, Gd) 展现出更好的光谱性能, 更具应用前景。

### 参考文献:

- [1] LEBEDEV V A, VOROSHILOV I V, IGNATIEV B V, *et al.* Spectroscopy of ytterbium in Gd<sub>4</sub>CaO(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (CGS). *Journal of Luminescence*, 2001, **92**(1/2): 139–144.
- [2] JIANG H D, WANG J Y, ZHANG H J, *et al.* Spectral and luminescent properties of Yb<sup>3+</sup> ions in YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystal. *Chemical Physics Letters*, 2002, **361**(5/6): 499–503.
- [3] LIU J H, CANO-TORRES J M, ESTEBAN-BETEGON F, *et al.* Continuous-wave diode-pumped operation of an Yb:NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser at room temperature. *Optics and Laser Technology*, 2007, **39**(3): 558–561.
- [4] LUO H, TANG D Y, XIE G Q, *et al.* High-power passive mode-locking of a diode pumped Yb:GdVO<sub>4</sub> laser. *Optics Communications*, 2008, **281**(21): 5382–5384.

- [5] PETIT V, DOUALAN J L, CAMY P, *et al.* CW and tunable laser operation of Yb<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub>. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2004, **78**(6): 681–684.
- [6] LUCCA A, JACQUEMET M, DRUON F, *et al.* High-power tunable diode-pumped Yb<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> laser. *Optics Letters*, 2004, **29**(16): 1879–1881.
- [7] RICAUD S, DRUON F, PAPADOPOULOS D N, *et al.* Short-pulse and high-repetition-rate diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub> regenerative amplifier. *Optics Letters*, 2010, **35**(14): 2415–2417.
- [8] SOROKIN P P, STEVENSON M J. Stimulated infrared emission from trivalent uranium. *Physical Review Letters*, 1960, **5**(12): 557–559.
- [9] KAISER W, GARRETT C G B, WOOD D L. Fluorescence and optical maser effects in CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup>. *Physical Review*, 1961, **123**(3): 766–776.
- [10] PATEL F D, HONEA E C, SPETH J, *et al.* Laser demonstration of Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YbAG) and materials properties of highly doped Yb:YAG. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2001, **37**(1): 135–144.
- [11] GIESEN A, HUGEL H, VOSS A, *et al.* Scalable concept for diode-pumped high-power solid-state lasers. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 1994, **58**(5): 365–372.
- [12] XU XIAO-DONG, ZHAO ZHI-WEI, SONG PING-XIN, *et al.* Spectroscopic properties of Cr, Yb:YAG crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(6): 1427–1430.
- [13] ZHANG HUI-JIN, JIANG MIN-HUA. Progress of new laser crystal materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 417–424.
- [14] SIEBOLD M, HORNUNG M, BOEDEFELD R, *et al.* Terawatt diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub> laser. *Optics Letters*, 2008, **33**(23): 2770–2772.
- [15] SARACENO C J, HECKL O H, BAER C R E, *et al.* SESAMs for high-power femtosecond modelocking: power scaling of an Yb:LuScO<sub>3</sub> thin disk laser to 23 W and 235 fs. *Optics Express*, 2011, **19**(21): 20288–20300.
- [16] ZHAO H T, MAJOR A. Powerful 67 fs Kerr-lens mode-locked prismless Yb:KGW oscillator. *Optics Express*, 2013, **21**(26): 31846–31851.
- [17] CATLOW C R A, CHADWICK A V, GREAVES G N, *et al.* Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS. *Nature*, 1984, **312**(5995): 601–604.
- [18] LACROIX B, GENEVOIS C, DOUALAN J L, *et al.* Direct imaging of rare-earth ion clusters in Yb:CaF<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 2014, **90**(12): 125124.
- [19] SU L B, XU J, LI H J, *et al.* Codoping Na<sup>+</sup> to modulate the spectroscopy and photoluminescence properties of Yb<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub> laser crystal. *Optics Letters*, 2005, **30**(9): 1003–1005.
- [20] SU L B, XU J, XUE Y H, *et al.* Low-threshold diode-pumped Yb<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>:CaF<sub>2</sub> self-Q-switched laser. *Optics Express*, 2005, **13**(15): 5635–5640.
- [21] WU Y Q, SU L B, WANG Q G, *et al.* Spectroscopic properties of Yb-doped CaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> solid-solution laser crystal. *Laser Physics*, 2013, **23**(10): 105805.
- [22] XU W B, CHAI L, SHI J K, *et al.* Operational characteristics of a LD-pumped novel Yb, Y:CaF<sub>2</sub> mode-locked laser using a SESAM. *Laser Physics Letters*, 2014, **11**(11): 115816.
- [23] LI C, LIU J, SU L B, *et al.* Diode-pumped tri-wavelength synchronously mode-locked Yb, Y:CaF<sub>2</sub> laser. *Applied Optics*, 2015, **54**(32): 9509–9512.