

KTb₃F₁₀ 单晶生长及光谱性能研究

刘国晋^{1,2}, 黄昌保^{1,3}, 余学舟¹, 祁华贝^{1,2}, 胡倩倩^{1,2},
倪友保^{1,3}, 王振友¹, 吴海信¹

(1. 中国科学院 合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 合肥 230026; 3. 江淮前沿技术协同创新中心, 合肥 230000)

摘要: KTb₃F₁₀(KTF)晶体具有 Tb³⁺离子浓度高、热光系数小、声子能量低等优点, 在绿光和黄光波段展现出高效激光输出潜力。然而, 其非一致熔融特性、原料易潮解、高温下组分易挥发以及氟化物腐蚀性等问题, 成为制约高品质 KTF 晶体生长的关键障碍。本研究致力于探索一种有效的方法, 克服上述难题, 以生长出高品质 KTF 晶体并系统表征其光学性能。采用优化的垂直布里奇曼法, 并结合激光真空密封铂坩埚技术, 有效隔绝了原料与水氧杂质的接触, 同时, 密封的生长环境极大地抑制了晶体生长过程中的组分偏离现象。通过该创新工艺, 成功生长出尺寸为 $\phi 16\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的 KTF 毛坯晶体。KTF 晶体(111)晶面的 X 射线摇摆曲线半高宽为 0.08° , 显示出较高的晶体完整性。热分析表明 KTF 晶体在高温下存在明显的挥发行为。光谱测试显示, KTF 晶体在 400~1600 nm 波段的平均透过率 >90%, 1064 nm 处吸收系数 $<0.007\text{ cm}^{-1}$, 具有较低的光学损耗。Tb³⁺离子 ⁵D₄ 能级的荧光寿命为 4.82~4.99 ms, 较氧化物基质长 3~5 倍, 这归因于低声子氟化物基质对非辐射弛豫的抑制。本研究成功建立了一种可行的 KTF 晶体生长方法, 为 KTF 晶体及同类型三元氟化物的可控生长提供了一种新的技术路径, 为 KTF 晶体在黄绿光波段的高效输出应用提供了有益参考。

关键词: KTb₃F₁₀; 垂直布里奇曼法; 光谱性能; 荧光寿命

中图分类号: O734; O782; TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0370-07

Growth and Spectral Property of KTb₃F₁₀ Single Crystal

LIU Guojin^{1,2}, HUANG Changbao^{1,3}, YU Xuezhou¹, QI Huabei^{1,2}, HU Qianqian^{1,2},
NI Youbao^{1,3}, WANG Zhenyou¹, WU Haixin¹

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Material, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Jianghuai Advanced Technology Center, Hefei 230000, China)

Abstract: KTb₃F₁₀ (KTF) crystal, characterized by its high Tb³⁺ ion concentration, low thermo-optic coefficient and low phonon energy, exhibits significant potential for efficient laser emission in the green and yellow wavelength ranges. However, challenges such as incongruent melting behavior, hygroscopicity of raw materials, high-temperature compositional volatility, and corrosive nature of fluorides have severely hindered the growth of high-quality KTF crystals. This study aims to develop an effective approach to address these issues, achieve the growth of high-quality

收稿日期: 2025-05-27; 收到修改稿日期: 2025-06-10; 网络出版日期: 2025-07-16

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3601503) National Key Research and Development Program of China (2021YFB3601503)

作者简介: 刘国晋(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: lgjustc@mail.ustc.edu.cn

LIU Guojin (1995-), male, PhD candidate. E-mail: lgjustc@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 黄昌保, 副研究员. E-mail: cbhuang@aiofm.ac.cn; 吴海信, 研究员. E-mail: hxwu@aiofm.ac.cn

HUANG Changbao, associate professor. E-mail: cbhuang@aiofm.ac.cn; WU Haixin, professor. E-mail: hxwu@aiofm.ac.cn

KTF crystals, and characterize their optical properties. An optimized vertical Bridgman method integrated with a laser-sealed platinum crucible technique under vacuum was employed. This innovative approach effectively shielded the raw materials from water and oxygen contamination while suppressing compositional deviation during crystal growth through a sealed environment. As a result, blank KTF crystals with dimensions of $\phi 16\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ were successfully grown, and their relevant spectral properties were characterized. X-ray rocking curve of the (111) plane showed a full width at half maximum of 0.08° , indicating high crystalline perfection. Thermal analysis indicated significant volatilization of KTF at high temperatures. Spectral tests revealed an average transmittance of $>90\%$ in the 400–1600 nm range and an absorption coefficient of $<0.007\text{ cm}^{-1}$ at 1064 nm, demonstrating minimal optical loss suitable for high-power laser applications. Fluorescence lifetime was 4.82–4.99 ms for the Tb^{3+} ion at the $^5\text{D}_4$ energy level, which is 3–5 times longer than that in oxide matrices. This superiority is attributed to the suppression of non-radiative relaxation by the low-phonon fluoride matrix, enhancing the energy storage efficiency for laser emission. Based on above data, this study has successfully established a viable growth method for KTF crystals, providing a new technical pathway for the controllable synthesis of KTF and other ternary fluoride materials. All these results provide valuable insights for the high-efficiency application of KTF crystals in yellow-green laser emission.

Key words: $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$; vertical Bridgman method; spectral property; fluorescence lifetime

基于 Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 等稀土离子掺杂的晶体可采用蓝光半导体激光抽运, 直接输出红、绿、黄可见光激光, 在激光显示、生物成像、光谱遥感等前沿领域展现出应用潜力^[1-4]。由于 Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 离子具有吸收和发射截面较大、跃迁允许度高(可适配氧化物晶体)以及泵浦条件宽松等优点, 其可见光激光在早期即受到广泛关注。相比之下, Tb^{3+} 离子因发射截面小、激发态吸收强、泵浦效率低等问题长期研究较少。直到 2016 年, Kränkel 等^[5]首次在 Tb^{3+} : LiLuF_4 晶体中成功实现了波长为 587 nm 的黄光激光输出, 开启了 Tb^{3+} 可见光激光研究的新阶段。后续研究表明, Tb^{3+} 离子具有激发态荧光寿命长、无交叉弛豫等优势, 在实现高效率、高稳定性的绿光和黄光激光方面具有独特潜力^[6-8]。随着近年来蓝光半导体激光泵浦源技术的成熟, 掺 Tb^{3+} 氟化物晶体制备以及性能表征成为激光功能材料领域的研究热点之一^[9-10]。

氟化物基质具备低声子能量, 可有效抑制非辐射弛豫过程, 显著提升 Tb^{3+} 黄绿光激光的输出效率与光谱纯度^[11-12]。因此, CaF_2 、 LiLuF_4 、 LiYF_4 等氟化物晶体被广泛用于 Tb^{3+} 离子可见光激光的基质材料^[13-15]。然而, Tb^{3+} 掺杂 $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$ 晶体, 需要 Na^+ 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 补偿电荷不平衡、提升掺杂浓度, 这会引发晶格缺陷与能量猝灭。 LiLuF_4 、 LiYF_4 和 KYF_4 晶体中 $\text{Y}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ 位点与 Tb^{3+} 电荷匹配, 可在无需共掺的情况下实现高浓度稳定掺杂, 增强 Tb^{3+} 的吸收与发射能力, 实现 544 和 587 nm 波段的高效激光输出。特

别地, 相对于 15% Tb^{3+} : LiYF_4 , LiTbF_4 (100% Tb^{3+}) 晶体的激光输出效率提升 2 倍多。高浓度 Tb^{3+} 掺杂氟化物晶体可有效弥补其吸收与发射截面偏小的不足, 同时保持低的非辐射损失与长荧光寿命, 适用于构建紧凑型、高稳定性和高效率的可见光激光器^[16]。

KTF 晶体相比 LiTbF_4 具有更高的 Tb^{3+} 离子密度, 理论上可实现更高的可见光激光输出效率, 同时兼具优异的磁光性能。2017 年前后, 美国 Northrop Grumman 公司通过提拉法成功生长出 KTF 晶体, 并将其应用于高功率激光隔离器, 实验证实其具备低吸收系数、低热光系数和低非线性折射率等优势^[17-19]。2020 年, 德国明斯特应用科学与日本大阪大学合作系统研究了 KTF 晶体在 3~800 K 宽温区下的发光行为与寿命演化特征, 揭示了其作为高效率可见光激光工作介质的潜力^[20]。紧接着, 俄罗斯科学院晶体学研究所进一步通过光谱与磁光测量手段解析了该晶体中 Tb^{3+} 离子的 Stark 能级结构, 阐明其磁光特性与晶体场之间的关联机制^[21-22]。然而, 由于 KTF 晶体生长存在二元组分、KF 易潮解、高温易挥发等工艺难点, 其高质量单晶的制备仍具挑战, 限制了进一步性能研究。

本研究采用优化的垂直布里奇曼法, 结合激光真空密封铂坩埚技术, 成功生长出高品质 KTF 晶体, 并对其光谱特性开展系统研究, 为 KTF 的高品质生长及其在黄绿光波段的高效输出应用提供了有益参考。

1 实验方法

1.1 原料处理与坩埚密封

采用市售高纯 KF(纯度 $\geq 99.999\%$)与 TbF_3 (纯度 $\geq 99.999\%$)晶化颗粒原料,将两者在惰性气氛手套箱内均匀混合后装入铂坩埚。参照图 1 中的 KF- TbF_3 体系相图^[23],设计 KF: TbF_3 摩尔比为 27: 73。其中 KF 过量是为了补偿其因高温挥发导致的组分损失,确保熔体始终处于单相区范围内,从而抑制第二相析出与成分偏析。

使用本课题组自主研发的激光密封平台进行铂坩埚的真空密封,已通过此工艺方法实现高质量 LiTbF_4 晶体生长^[24]。将盛装原料的铂坩埚置于蓝宝石腔体内,通过法兰密封装置实现蓝宝石腔体的密封,从而建立可控的气体输送路径或真空环境体系。利用高频感应加热线圈将铂坩埚连同原料加热至 200~300 $^{\circ}\text{C}$,以去除原料中的结晶水。随后,在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 下向蓝宝石腔体内通入含 20% CF_4 和 80% Ar(体积分数)的混合气体,对原料进行氟化处理,氟化过程保持 8~10 h,反应期间每隔 2~4 h 将蓝宝石腔体抽真空至 10 Pa 以去除产物,再重新通入 CF_4/Ar 混合气体以确保气-固充分反应。氟化处理完成后,将蓝宝石腔体抽真空至 5×10^{-4} Pa,基于蓝宝石材料在近红外波段的优异透过性,使用 1064 nm 高功率激光完成铂坩埚的密封。密封的铂坩埚通过石英外套管实现保护和支撑,石英外套管抽真空至 1×10^{-3} Pa,并采用氢氧焰熔封。

1.2 原料合成与晶体生长

在双温区垂直布里奇曼炉中进行晶体生长。将石英外套管固定在炉内适当位置,以 30~40 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率将炉温升至 KTF 熔点以上 80 $^{\circ}\text{C}$ (1100~1120 $^{\circ}\text{C}$),恒温 72 h 以确保合成反应充分,在此期间坩埚以 10 r/min 的转速旋转以促进熔体均匀化。

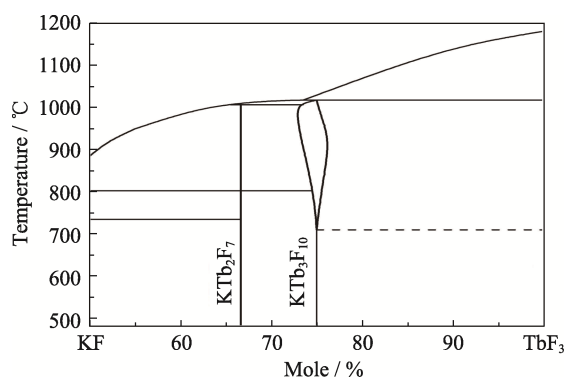


图 1 KF- TbF_3 二元体系相图^[23]

Fig. 1 Phase diagram of KF- TbF_3 binary systems^[23]

合成完成后,保持上部温区温度不变,下部温区以 60 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至 900 $^{\circ}\text{C}$,以诱导晶体自发成核。随后调节上部温区以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 1250~1270 $^{\circ}\text{C}$,同时下部温区以相同速率降温至 730~750 $^{\circ}\text{C}$,并恒温 10 h 以确保炉内温场稳定。通过上述温控程序,在晶体生长的固液界面处形成了约 50 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。以 0.8 mm/h 的速率向上移动炉体,使坩埚由高温区向低温区移动,实现 KTF 熔体的定向凝固。生长完成后,将所得的 KTF 晶体以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至室温。

采用航空剪等工具从铂坩埚中取出尺寸为 $\phi 16 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的 KTF 毛坯晶体,晶体整体透明,但存在白色碎晶区域,可能是密封体系中过量 KF 引起的成分偏析。为观察晶体结晶状况,沿中心轴线剖切 KTF 毛坯晶体,剖切后的晶体形态如图 2(a) 所示。此外,温度梯度对结晶质量同样有一定影响,后续实验将结合 KF- TbF_3 相图优化原料配比和温场,以改善结晶均匀性。为进行相关性能表征,沿(111)晶面制备测试样品,如图 2(b)所示。制备样品时,观察到晶体裂纹主要沿(111)晶面扩展,与文献报道的裂纹传播特征相似^[25]。

1.3 测试与表征

使用日本岛津公司 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$)对单晶样品进行物相分析,测试范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描步长为 0.02 $^{\circ}$;使用荷兰 PANalytical 公司的 χ' Pert Pro 型高分辨率 X 射线衍射仪(HRXRD)在 $2\theta/\omega$ 扫描模式下对样品进行单晶摇摆曲线测试,扫描步长为 0.02 $^{\circ}$;使用德国耐驰公司 STA 449 F3 型同步热分析仪,在氮气保护气氛下对单晶粉末样品进行热重-差示扫描量热(TG-DSC)联合测试,测试温度范围为 30~1200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;使用 PerkinElmer Lambda 1050+型紫外-可见-近红外分光光度计测试样品的透过率,测试范围为 250~2000 nm,扫描步宽为 1 nm;使用英国 Edinburgh 公司

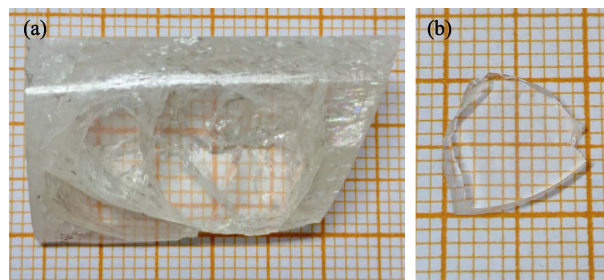


图 2 KTF 晶体生长结果

Fig. 2 Results of KTF crystal growth

(a) KTF blank crystal sliced along the central axis; (b) Oriented (111) plane sample

FLSP-920 型荧光光谱仪, 以 μF920 型微秒脉冲氙灯作为激发光源测量样品在室温下的荧光发射光谱及荧光寿命。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与质量测试

KTF 晶体属于立方晶系, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$, 具有中心对称性, 其晶胞结构如图 3 所示^[26], K^+ 离子占据晶胞体心位置, Tb^{3+} 离子分布在八面体配位点, F^- 离子占据 K^+ 、 Tb^{3+} 离子的配位位置。

KTF 单晶粉末的 XRD 图谱如图 4 所示, 各衍射峰峰形尖锐, 与标准卡片(PDF#04-006-4631)对应, 无杂峰出现。为进一步验证结构准确性, 采用 GSAS-II 软件对 XRD 图谱进行 Rietveld 全谱拟合精修^[27], 结果显示计算谱与实验数据在全角度范围内高度吻合(可靠性因子 $R_{\text{wp}}=11.05\%$, $R_{\text{p}}=7.48\%$, $\chi^2=1.41$)。

表 1 整理了精修所得晶胞参数信息。立方晶格常数 $a=b=c=1.1662(4)$ nm, 晶胞体积 $V=1.58591(16)$ nm³, 与理论值的偏差均小于 0.15%, 表明晶体结构未出现明显畸变, 确认所得样品为单一立方相 KTF 晶体。

图 5 为 KTF 单晶(111)晶面在 $11.3^\circ\sim 14.7^\circ$ 范围内的单晶摇摆曲线, 其衍射峰峰形尖锐且对称性良好, 半高宽 $\text{FWHM}=0.08^\circ$, 表明晶体具有优异的结晶质量和低位错密度, 验证了铂坩埚真空密封布里奇曼法可用于 KTF 晶体以及其他三元氟化物晶体的生长。

2.2 热性能表征与分析

图 6 为 KTF 的 TG-DSC 联合测试图谱。在加热初期($30\sim 120^\circ\text{C}$), DSC 曲线出现宽缓的吸热峰, 与 TG 曲线中约 0.8% 的质量损失相对应, 主要归因于样品中吸附水分的脱附。升温至 1020°C 时, DSC 曲线呈现尖锐的吸热峰, 表明发生了熔融相变, 基于切线分析得到 KTF 样品熔点约为 1018°C , 与文献[23]报道的立方相 KTF 理论熔点($(1023\pm 2)^\circ\text{C}$)较为吻合。值得注意的是, DSC 曲线吸热峰的出现与 TG 曲线热失重速率的拐点近乎同步, 证实了 KTF 组分的高挥发

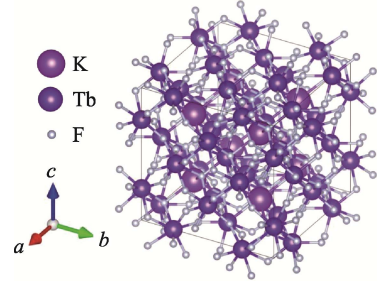


图 3 KTF 晶胞结构^[26]
Fig. 3 Cell structure of KTF crystal^[26]

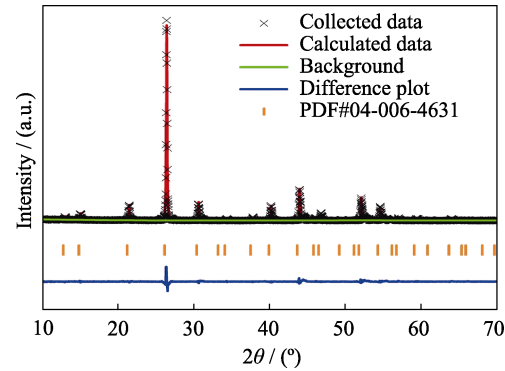


图 4 KTF 单晶粉末的 XRD 图谱及精修结果
Fig. 4 XRD patterns and Rietveld refinement results of KTF single crystal powder

性。当温度升至熔点以上 100°C (约 1125°C) 时, 样品总失重率达 14.2%, 显著高于同类三元氟化物晶体^[2, 28], 这可能是由其组分的高挥发特性所致。因此, 抑制 KTF 及其原料组分的挥发, 对提升晶体质量有重要意义。

2.3 光谱性能表征

图 7 为 KTF 在 $250\sim 2000$ nm 波段的透过光谱, 在 $400\sim 1600$ nm 波段范围内, KTF 平均透过率超过 90%, 表明其在可见光至近红外区域具有优异的光学透过性。

使用式(1)计算了透过率区域的吸收系数 α ^[29]:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2TR^2} \right]^2 + \frac{1}{R^2} \right\}^{1/2} - \frac{(1-R)^2}{2TR^2} \quad (1)$$

其中, L 为样品厚度(1.4 mm); T 为测量透过率; R 为表面的反射率, 由 $R=(n-1)^2/(n+1)^2$ 计算; n 为材料的折射率^[18]。KTF 单晶的吸收光谱如图 8 所示,

表 1 KTF 单晶结构精修的晶体数据

Table 1 Crystallographic data from structural refinement of KTF single crystal

Cell parameter	a/nm	V/nm^3	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_{\text{p}}/\%$	χ^2
KTF single crystal	1.1662(4)	1.58591(16)	5.478	11.05	7.48	1.41
PDF#04-006-4631	1.168	1.59341	5.885			

R_{wp} : Weighted profile R -factor; R_{p} : Profile R -factor; χ^2 : Reduced Chi-squared value

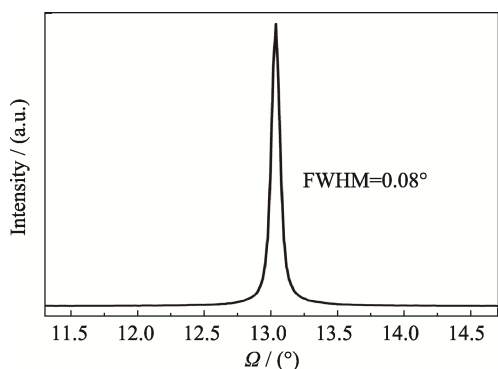


图 5 KTF 单晶(111)晶面的单晶摇摆曲线

Fig. 5 X-ray rocking curve of (111) plane for KTF single crystal

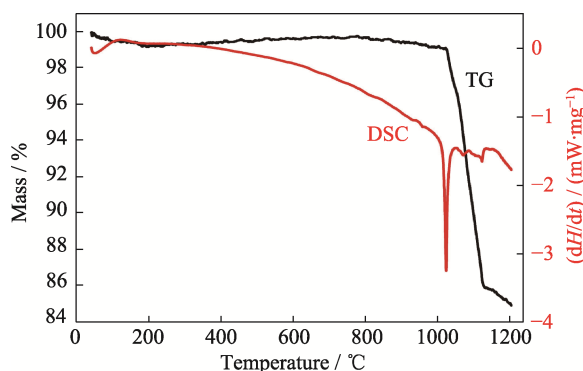


图 6 KTF 单晶的 TG-DSC 热分析曲线

Fig. 6 TG-DSC thermal analysis curves of KTF single crystal

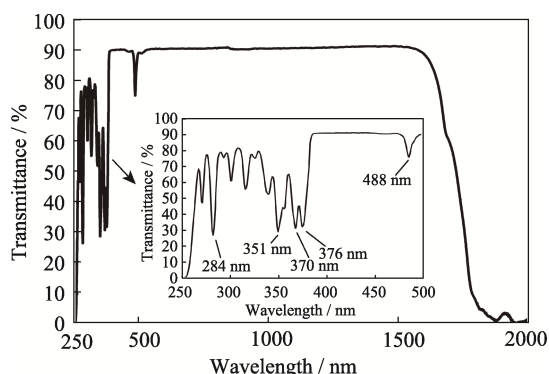


图 7 KTF 单晶的紫外-可见-近红外透过光谱

Fig. 7 UV-Vis-NIR transmission spectrum of KTF single crystal

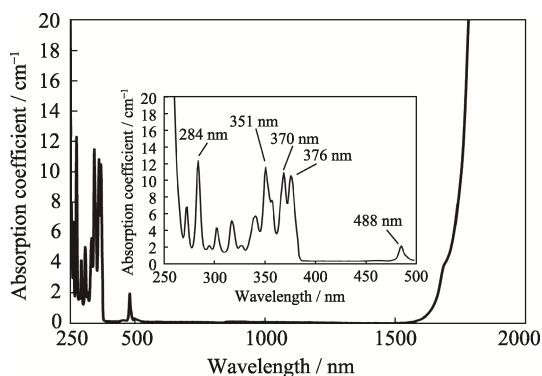


图 8 KTF 单晶的吸收光谱

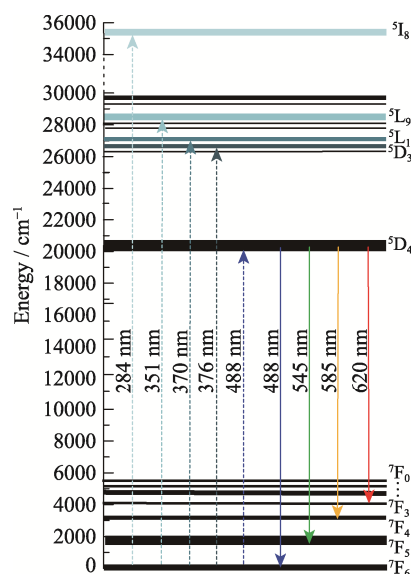
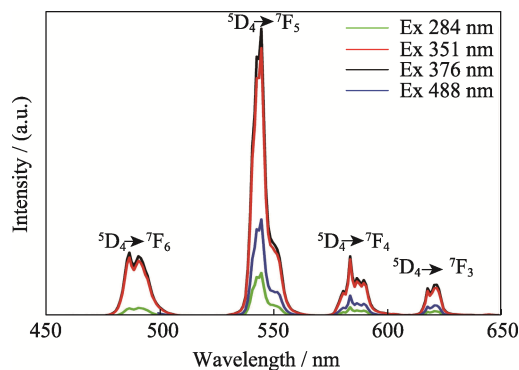
Fig. 8 Absorption spectrum of KTF single crystal

计算得到 KTF 样品在 1064 nm 处吸收系数 $< 0.007 \text{ cm}^{-1}$, 表明其在可见光及近红外区域具有较低的光学损耗。

通过进一步分析透过光谱, 观察到 KTF 晶体在 250~500 nm 范围内存在多个特征吸收峰, 其中心波长主要位于 284、351、370、376 和 488 nm。根据图 9 Tb^{3+} 离子的能级结构及特征跃迁, 上述吸收峰分别对应 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ 、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ 、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 和 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 电子跃迁。

2.4 发射光谱及寿命分析

基于 KTF 晶体的透过光谱特征, 选取 284、351、376、488 nm 氙灯作为激发源, 系统研究 Tb^{3+} 离子的荧光发射行为, 如图 10 所示。在 450~650 nm 范围内存在四个特征发射峰, 其中心波长分别为 488 nm (蓝绿光, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$)、545 nm (绿光, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)、584 nm (黄光, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 及 622 nm (红光, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 其中 545 nm 处绿光发射占主导地位。

图 9 Tb^{3+} 离子的能级结构与特征跃迁Fig. 9 Energy levels and characteristic transitions of Tb^{3+} ions图 10 KTF 晶体中 Tb^{3+} 离子的荧光发射光谱Fig. 10 Fluorescence emission spectra of Tb^{3+} in KTF crystal
Colorful figure is available on website

在 351 和 376 nm 激发下, KTF 晶体的荧光强度显著高于 488 nm 激发, 这主要归因于 Tb^{3+} 离子在这些波长对应的跃迁中具有较大的吸收截面, 能够高效跃迁至激发态, 并通过非辐射跃迁快速回到 $^5\text{D}_4$ 能级。相比之下, 488 nm 激发虽然可以直接泵浦至发光上能级 $^5\text{D}_4$, 但其对应的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 跃迁吸收截面较小, 导致荧光强度依然较弱。对于 284 nm 激发, 虽然其吸收截面较高, 但其对应的激发能级 $^5\text{I}_8$ 距发光上能级 $^5\text{D}_4$ 较远, 更多的辐射及非辐射跃迁过程严重影响了 $^5\text{I}_8$ 能级到 $^5\text{D}_4$ 能级的粒子数传递效率, 导致荧光强度减弱。

图 11 为室温时 KTF 单晶在 351 nm 泵浦激发下, 488、545、584 及 622 nm 发射峰的荧光衰减曲线。KTF 单晶 $^5\text{D}_4$ 能级的荧光衰减曲线呈单指数衰减特性, 拟合得到的寿命范围为 4.82~4.99 ms, 与文献[30]报道计算的 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4$ 能级的辐射寿命(5.2 ms)较为接近。这表明 KTF 晶体中 Tb^{3+} 离子的非辐射弛

豫过程较弱, 主发射能级的量子效率较高, 进一步验证了 KTF 作为激光增益介质在能量存储与荧光性能方面的优异潜力。

为进一步评价 KTF 晶体中 Tb^{3+} 的发光性能优势, 对比分析了 Tb^{3+} 在典型氧化物和氟化物基质中的 $^5\text{D}_4$ 能级寿命与浓度关系, 如表 2 所示。结果表明, 氟化物基质荧光寿命明显优于氧化物基质, 较氧化物基质长 3~5 倍。这归因于低声子氟化物基质对非辐射弛豫的抑制, 有助于保持 Tb^{3+} 离子较长的发光寿命, 为其作为高效激光增益介质提供了材料基础。

3 结论

本研究通过激光真空密封铂坩埚技术与优化的垂直布里奇曼法控制 KTF 单晶的生长过程, 成功获得高品质 KTF 单晶。生长的 KTF 单晶具有完整的

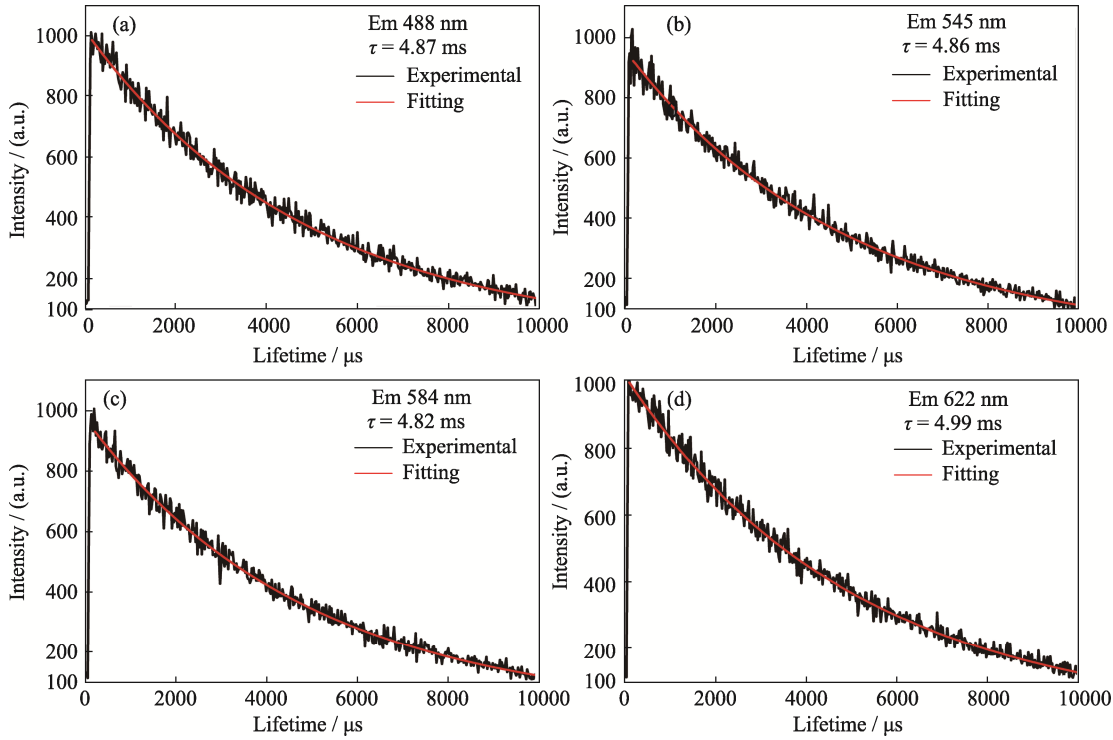


图 11 在 351 nm 泵浦激发下 KTF 晶体在不同发射波长处的荧光衰减曲线
Fig. 11 Fluorescence decay curves of KTF crystal under 351 nm excitation at different emission wavelengths (a) 488 nm; (b) 545 nm; (c) 584 nm; (d) 622 nm. All curves were fitted using a single-exponential function

表 2 Tb^{3+} 在不同晶体中的 $^5\text{D}_4$ 能级寿命(τ_{exp})
Table 2 Energy level $^5\text{D}_4$ lifetime (τ_{exp}) of Tb^{3+} in different crystals

Crystal	$\tau_{\text{exp}}/\text{ms}$	Ref.	Crystal	$\tau_{\text{exp}}/\text{ms}$	Ref.
$\text{KTb}_3\text{F}_{10}$	4.82–4.99	This work	Tb: KY_3F_{10}	4.8	[11]
$\text{Tb}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{F}_{2.81}$	6.9	[30]	Tb: $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$	0.58–1.72	[32]
Tb: LiYF_4	4.9	[31]	Tb: $\text{SrGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$	1.56–2.80	[33]
Tb: LiLuF_4	~5.0	[8]			

立方相结构, XRD 图谱无杂相峰且单晶摇摆曲线 FWHM 为 0.08° 。热分析表明, KTF 在约 1125°C 时的失重率高达 14.2%, 需通过密闭生长环境抑制 KTF 高温组分挥发, 或优化配比补偿挥发损失, 以提升结晶质量。光谱分析表明, KTF 单晶在 400~1600 nm 宽波段内表现出优异的透过率($>90\%$), 且 1064 nm 处吸收系数 $<0.007\text{ cm}^{-1}$, 可满足高功率激光器件的低损耗需求。此外, Tb^{3+} 离子在 351 nm 泵浦光作用下呈现以 545 nm 绿光为主的荧光发射, 其长寿命特性(4.82~4.99 ms)源于氟化物基质的低声子能量对非辐射跃迁的抑制。上述结果为 KTF 晶体及易挥发/潮解型三元氟化物的可控生长提供了一种新的工艺技术路径, 为 KTF 晶体在 545 nm(绿光)及 584 nm(黄光)波段的高效输出应用提供了有益参考。

参考文献:

- [1] NING Y, CHEN Y, ZHANG J, *et al.* Brief review of development and techniques for high power semiconductor lasers. *Acta Optica Sinica*, 2021, **41**(1): 191.
- [2] LIU X, GONG Q, HUANG C, *et al.* Crystal growth, property investigation, and the deactivation effect of Tb^{3+} in $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped LiYF_4 crystals: promising crystals for all-solid-state yellow lasers. *Crystal Growth & Design*, 2024, **24**(9): 3699.
- [3] ZHAO C, ZHANG P, LI S, *et al.* Development of rare-earth ion doped fluoride laser crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, **51**(Z1): 1573.
- [4] SOTTILE A, METZ P W. Deep red diode-pumped $\text{Pr}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ continuous-wave laser. *Optics Letters*, 2015, **40**(9): 1992.
- [5] KRÄNKEL C, METZ P W, HUBER G. Continuous wave and wavelength tunable green $\text{Tb}^{3+}:\text{CaF}_2$ laser. Lasers Congress 2016, Boston, Massachusetts, 2016: AM3A.2.
- [6] LIU Z, XU X, JIANG Y, *et al.* Research progress of terbium-doped fluoride crystal visible light laser. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, **45**(11): 1871.
- [7] BADTKE M, KALUSNIAK S, TANAKA H, *et al.* UV-laser-diode-pumped visible $\text{Tb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ lasers. *Optics Letters*, 2023, **48**(13): 3379.
- [8] CASTELLANO-HERNÁNDEZ E, METZ P W, DEMESH M, *et al.* Efficient directly emitting high-power $\text{Tb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ laser operating at 587.5 nm in the yellow range. *Optics Letters*, 2018, **43**(19): 4791.
- [9] FANG L, ZHOU X, ZHANG J, *et al.* Control of white light emission via co-doping of Dy^{3+} and Tb^{3+} ions in LiLuF_4 single crystals under UV excitation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**(4): 3405.
- [10] LI X W, YANG Y, LU J, *et al.* Growth and properties of large size lithium terbium fluoride crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2023, **52**(7): 1352.
- [11] METZ P W, MARZAH L D T, MAJID A, *et al.* Efficient continuous wave laser operation of Tb^{3+} doped fluoride crystals in the green and yellow spectral regions. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, **10**(2): 335.
- [12] ZHANG P, LI S, YANG Y, *et al.* Growth and performance optimization of mid-infrared fluoride laser crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49**(8): 1369.
- [13] CASTELLANO-HERNÁNDEZ E, KALUSNIAK S, METZ P W, *et al.* Diode-pumped laser operation of $\text{Tb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ in the green and yellow spectral range. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, **14**(2): 1900229.
- [14] KANNARI F, ISHIKAWA T, TANAKA H, *et al.* 544-nm Tb^{3+} doped LiYF_4 laser pumped by 488-nm InGaN laser diodes and high peak power operation with cavity-dumped Q-switching. *Applied Optics*, 2024, **64**(1): 83.
- [15] LIU J, SHI Z, SONG Q, *et al.* Judd-Ofelt analysis and spectroscopic study of $\text{Tb}:\text{CaF}_2$ and $\text{Tb}:\text{Pr}:\text{CaF}_2$ co-doped single crystals. *Optical Materials*, 2020, **108**: 110219.
- [16] METZ P W, MARZAH L D T, HUBER G, *et al.* Performance and wavelength tuning of green emitting terbium lasers. *Optics Express*, 2017, **25**(5): 5716.
- [17] STEVENS K T, SCHLICHTING W, FOUNDOS G, *et al.* Promising materials for high power laser isolators. *Laser Technik Journal*, 2016, **13**(3): 18.
- [18] JALALI A A, ROGERS E, STEVENS K. Characterization and extinction measurement of potassium terbium fluoride single crystal for high laser power applications. *Optics Letters*, 2017, **42**(5): 899.
- [19] STAROBOR A V, MIRONOV E A, PALASHOV O V. Thermal lens in magneto-active fluoride crystals. *Optical Materials*, 2019, **98**: 109469.
- [20] PUES P, BAUR F, SCHWUNG S, *et al.* Temperature and time-dependent luminescence of single crystals of $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$. *Journal of Luminescence*, 2020, **227**: 117523.
- [21] VALIEV U V, KARIMOV D N, MA C G, *et al.* Tb^{3+} ion optical and magneto-optical properties in the cubic crystals $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$. *Materials*, 2022, **15**(22): 7999.
- [22] KARIMOV D N, BUCHINSKAYA I I. Growth of KR_3F_{10} ($\text{R} = \text{Tb}-\text{Er}$) crystals by the vertical directional crystallization technique. I: optimization of the melt composition for the growth of $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$ and correction of the phase diagram of the $\text{KF}-\text{TbF}_3$ system. *Crystallography Reports*, 2021, **66**(3): 535.
- [23] KARIMOV D N, BUCHINSKAYA I I, ARKHAROVA N A, *et al.* Growth peculiarities and properties of KR_3F_{10} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}$) single crystals. *Crystals*, 2021, **11**(3): 285.
- [24] LIU G, WU H, HUANG C, *et al.* Control of melt composition and purity for growth of LiTbF_4 crystals by the Bridgman method with a Pt crucible sealing technique. *ACS Omega*, 2025, **10**(13): 13073.
- [25] Lawrence Livermore Laboratory. Potassium terbium fluoride crystal growth development for Faraday rotator discs fabrication. California: University of California, 1979: 33.
- [26] KARIMOV D N, BUCHINSKAYA I I, SOROKIN N I. The relationship between ionic conductivity and structural characteristics of melt-grown KR_3F_{10} ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) single crystals. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2022, **237**(10/11/12): 429.
- [27] TOBY B H, VON DREELE R B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, **46**(2): 544.
- [28] NIU Z, YU B, XU F, *et al.* Color-tunable luminescence and temperature sensing in $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped transparent oxyfluoride glass-ceramics containing $\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{2.5}\text{F}_9$ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 2022, **246**: 118834.
- [29] TOCHITSKY S Y, PETUKHOV V O, GOROBETS V A, *et al.* Efficient continuous-wave frequency doubling of a tunable CO_2 laser in AgGaSe_2 . *Applied Optics*, 1997, **36**(9): 1882.
- [30] VASYLIEV V, VILLORA E G, SUGAHARA Y, *et al.* Judd-Ofelt analysis and emission quantum efficiency of Tb-fluoride single crystals: LiTbF_4 and $\text{Tb}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{F}_{2.81}$. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(20): 203508.
- [31] CHEN H, UEHARA H, KAWASE H, *et al.* Efficient visible laser operation of $\text{Tb}:\text{LiYF}_4$ and LiTbF_4 . *Optics Express*, 2020, **28**(8): 10951.
- [32] GU X, HE Z, SUN X Y, *et al.* Preparation and luminescence properties of Tb^{3+} doped garnet $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ luminescent materials. *Luminescence*, 2021, **36**(3): 834.
- [33] CHAHAR S, DEVI R, DALAL M, *et al.* Color tunable nanocrystalline $\text{SrGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ phosphor for solid state lighting. *Ceramics International*, 2019, **45**(1): 606.