

文章编号: 0258-7025(2010)12-3108-04

# 掺铒钼酸钙激光晶体的生长与光谱研究

庄任重 赖国忠 林福忠 郭丽花

(龙岩学院物理与机电工程学院, 福建 龙岩 364000)

**摘要** 以  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  为助熔剂, 用助熔剂提拉方法生长了掺  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{CaMoO}_4$  激光晶体, 测试了晶体的光学均匀性, 研究了晶体的光谱性能, 并对其吸收光谱和荧光光谱进行了分析。晶体在 981 nm 处的吸收截面为  $0.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 在 1538 nm 处的发射截面为  $0.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。 $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体可产生上转换荧光, 在 980 nm 激发下可辐射峰值波长为 532 nm 和 553 nm 的绿光及 670 nm 的红光。光谱分析结果表明,  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体可能成为潜在的 1.5  $\mu\text{m}$  波段激光材料和上转换发光材料。

**关键词** 材料; 光谱学; 晶体生长; 激光晶体; 钼酸钙

中图分类号 O78; TN244 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103712.3108

## Growth and Spectral Properties of Calcium Molybdate Laser Crystal Doped with Erbium Ion

Zhuang Renzhong Lai Guozhong Lin Fuzhong Guo Lihua

(Physics and Electromechanical Department, Longyan University, Longyan, Fujian 364000, China)

**Abstract**  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal is grown by CZ (Czochralski) method from a flux of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . The optical homogeneity, absorption and emission spectra of  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal are investigated. The absorption cross-section is  $0.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  at 981 nm, and the emission cross-section is  $0.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  at 1538 nm. 532 nm and 553 nm green up-conversion emission and 670 nm red up-conversion emission are observed at the 980 nm excitation.  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal may be a potential 1.5  $\mu\text{m}$  laser gain material and up-conversion luminescent material.

**Key words** materials; spectroscopy; crystal growth; laser crystal; calcium molybdate

### 1 引言

$\text{Er}^{3+}$  是一种应用广泛的激活离子, 可在 2 种中红外波段 (1.5  $\mu\text{m}$  和 2.9  $\mu\text{m}$ ) 产生激光辐射。其 1.5  $\mu\text{m}$  波段的红外激光处于光纤的最小吸收窗口, 且正好在人眼角膜不透明的范围, 是一种人眼安全的激光, 而其 2.9  $\mu\text{m}$  波段的激光则刚好与水的吸收峰重迭, 水对它的吸收率特别高, 从而可用于进行医学上的激光手术。因此,  $\text{Er}^{3+}$  在不同基质中的光谱<sup>[1~5]</sup> 及激光<sup>[6~9]</sup> 性能方面的研究受到重视, 以  $\text{Er}^{3+}$  为激活离子的激光器在光通信、测距和医疗等方面有着广泛的应用前景<sup>[10,11]</sup>。

$\text{CaMoO}_4$  晶体具有四方对称性的白钨矿 ( $\text{CaWO}_4$ ) 结构, 其空间群为  $I_{41/a}$ <sup>[12]</sup>, 具有该结构的

钼酸盐系列晶体是优良的固态激光基质材料<sup>[13]</sup>。从热机械性能上考虑, 激光材料宜于使用熔点高 (结合能大) 的离子型材料作为基质<sup>[14]</sup>,  $\text{CaMoO}_4$  是该系列钼酸盐晶体中熔点最高的一种, 因此, 它适合于作为激光基质材料。目前已有掺稀土离子的  $\text{CaMoO}_4$  粉末的荧光性能的研究<sup>[15]</sup> 及其作为闪烁晶体方面的研究<sup>[16]</sup>, 本研究采用助熔剂提拉法生长了  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  激光晶体, 测试了所生长的晶体的光学均匀性并对其进行了光谱分析, 研究了其吸收光谱、荧光光谱及上转换荧光光谱。

### 2 晶体生长

$\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  激光晶体由使用  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  作助

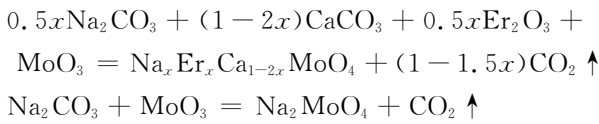
收稿日期: 2010-03-05; 收到修改稿日期: 2010-07-02

基金项目: 福建省自然科学基金 (2009J05129) 资助课题。

作者简介: 庄任重 (1981—), 男, 讲师, 主要从事晶体材料方面的研究。E-mail: crystal505@163.com

溶剂的助熔剂提拉方法生长。生长使用 25 kW 中频感应电源, 铂金坩锅; 生长气氛为空气气氛。生长所用原料由固相反应合成, 其原料为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯),  $\text{CaCO}_3$  (分析纯),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (质量分数为 99.99%) 及  $\text{MoO}_3$  (质量分数为 99.99%)。

合成的化学方程式为



式中  $x=0.0313$ , 原料合成的步骤如下: 根据化学反应式按化学计量比称取原料, 称取出的原料放在研钵中, 仔细研磨混合均匀, 然后压片, 再把药片放入刚玉坩锅中, 置于马弗炉里, 升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温 24 h。降温冷却至室温后再对药品进行研磨、混合、

压片, 升温至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温 24 h。所合成出的原料作为晶体生长的原料。

生长时将原料和助熔剂按摩尔比 1:1 装入铂金坩锅中, 升高温度使其熔化, 并在高于熔点  $30\text{ }^\circ\text{C}$  左右恒温 12 h, 使其混合均匀并充分去除气泡, 在平衡温度时放下籽晶接触液面开始生长。通过控制温度与提拉速度完成收颈、放肩、等径和收尾等几个步骤, 生长时提拉速度为  $0.4\sim 0.5\text{ mm/h}$ , 转速为  $30\text{ r/min}$ , 生长温度约为  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 生长结束后将晶体拉离液面, 然后以  $30\text{ }^\circ\text{C/h}$  降到室温。将生长的晶体置入马弗炉中, 在空气气氛下退火, 以  $60\text{ }^\circ\text{C/h}$  升温速率升温至  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温 48 h, 然后以  $30\text{ }^\circ\text{C/h}$  降至室温。得到的晶体如图 1 所示。

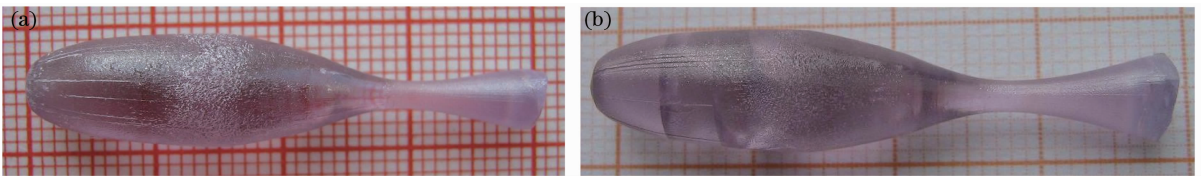


图 1 生长的  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体。(a)退火前,(b)退火后

Fig. 1 Grown  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal. (a) before annealed, (b) after annealed

从生长的晶体的上、中、下部分取出质量相等的 3 块晶体, 研磨成粉末后混合均匀, 用硝酸溶液完全溶解后, 由 ICP 分析方法测得晶体中  $\text{Er}^{3+}$  离子的原子数分数为 3.06%, 其有效分凝系数为 0.98。

从生长的晶体中切割出尺寸为  $9.9\text{ mm}\times 4.8\text{ mm}\times 1.3\text{ mm}$  的晶片, 双面抛光后用于进行光谱及光学均匀性测试, 如图 2 所示。晶体的光学均匀性使用 Zygo 干涉仪测试, 所用的激光波长为  $632.8\text{ nm}$ , 测得的折射率变化为  $\Delta n=5.3\times 10^{-5}$ , 表明所生长的晶体具有较好的光学均匀性。

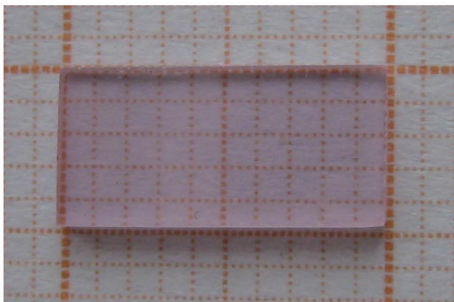


图 2  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体抛光片

Fig. 2 Polished  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal sample

### 3 光谱分析

晶体的吸收光谱采用 Perkin Elmer UV-VIS-

NIR (Lambda-900) 型紫外可见近红外分光光度计测量; 荧光光谱采用爱丁堡仪器公司生产的 FLS920 荧光光谱仪测量。

$\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体的吸收光谱如图 3 所示, 图中  $330\text{ nm}$  以下为  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体的吸收边。

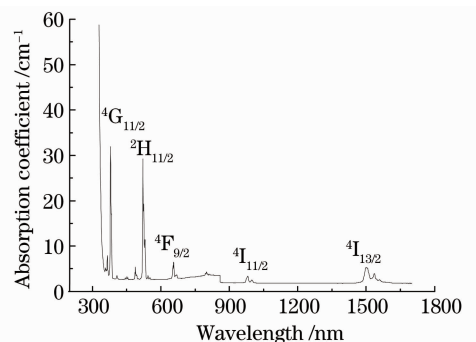


图 3  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体的室温吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal at room temperature

由图 3 及  $\text{Er}^{3+}$  的浓度利用公式  $\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N_c$  可得出  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体几个主要吸收峰的吸收截面为:

$$\sigma_{\text{ab}} = 11.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 (521 \text{ nm}),$$

$$\sigma_{\text{ab}} = 0.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 (981 \text{ nm}),$$

$$\sigma_{\text{ab}} = 1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 (1501 \text{ nm}),$$

式中  $\alpha$  为吸收系数,  $N_c$  为离子浓度。

图 4 为  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体以 521 nm 激发的在 1400~1650 nm 范围内的室温荧光光谱, 该处的发射峰对应于  $^4\text{I}_{13/2}-^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁。通过荧光光谱由 F-L 公式<sup>[17]</sup> 即可得到发射跃迁截面。得到的发射跃迁截面与波长的关系曲线如图 5 所示, 其中 1538 nm 处的发射截面为  $0.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。表 1 给出了  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体与其他一些掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的激光晶体的 1.5  $\mu\text{m}$  波段的发射截面, 由表 1 可以看出  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体在该波段具有较高的发射截面, 从而有利于实现该波段的激光输出。

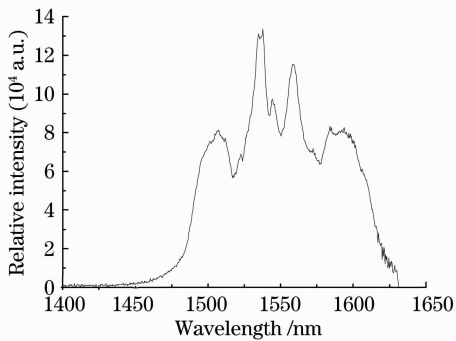


图 4  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体的室温荧光光谱

Fig. 4 Emission spectrum of  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal at room temperature

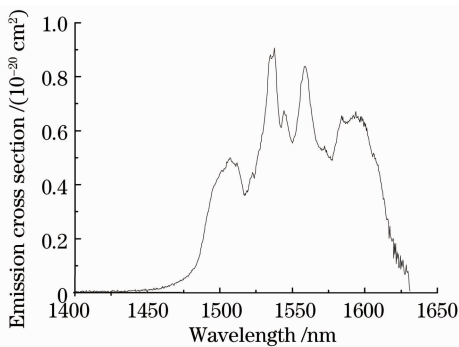


图 5  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体的发射跃迁截面

Fig. 5 Emission cross-section of  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal

表 1  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体与其他一些掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的激光晶体的光谱参数

Table 1 Spectral parameters of  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal and other  $\text{Er}^{3+}$  doped laser crystal

$\text{Er}^{3+}$ doped laser crystals	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{em}} \times 10^{-20}/\text{cm}^2$	Reference
YAG	1550	0.45	[18]
YAlO <sub>3</sub>	1550	0.31	[19]
GaVO <sub>4</sub>	1600	0.54	[20]
La <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1535	0.41	[21]
CaMoO <sub>4</sub>	1538	0.91	This work

图 6 给出  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体以 980 nm 激发的室温上转换荧光光谱。图 6 中 510~540 nm 处的峰值对应于  $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$  跃迁; 541~570 nm 处的峰值对应于  $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$  跃迁; 645~680 nm 处的峰值对应于  $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。

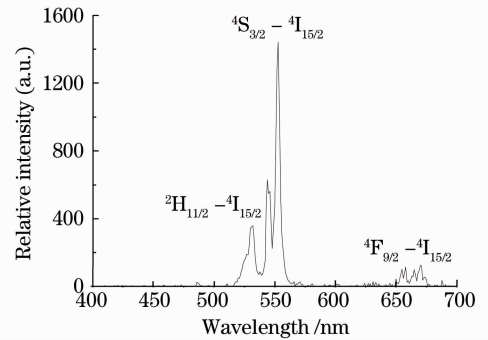


图 6  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  晶体的室温上转换荧光光谱

Fig. 6 Up-conversion emission spectra of  $\text{Er}^{3+}:\text{CaMoO}_4$  crystal at room temperature

上转换过程两种主要机理为能量转移上转换 (ETU) 和激发态吸收 (ESA)<sup>[22]</sup>。在掺杂离子浓度较高的情况下, ETU 过程起主要作用; 当掺杂离子浓度降低时, ESA 过程的影响将逐步增大, 直至成为主要过程。由于所生长的晶体中  $\text{Er}^{3+}$  的掺杂浓度较低, 因此 ESA 过程可视为主要过程。

图 7 给出 ESA 过程的作用机理。图中  $\text{Er}^{3+}$  吸收 980 nm 抽运光能量跃迁至激发态  $^4\text{I}_{11/2}$ , 在  $^4\text{I}_{11/2}$  激发态的粒子除一部分通过无辐射跃迁弛豫到  $^4\text{I}_{13/2}$  下能级, 然后从  $^4\text{I}_{13/2}$  跃迁至  $^4\text{I}_{15/2}$  基态辐射 1400~1650 nm 的荧光外, 还可通过激发态吸收再次吸收 980 nm 抽运光的能量跃迁至  $^4\text{F}_{7/2}$  能级,  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的粒子通过无辐射跃迁弛豫到  $^2\text{H}_{11/2}$  能级, 处在  $^2\text{H}_{11/2}$

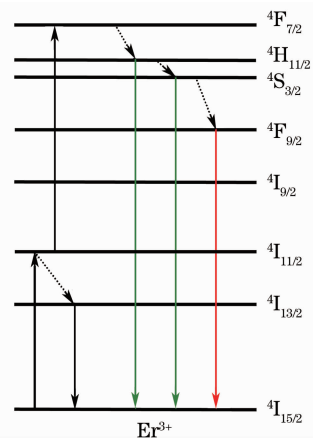


图 7  $\text{Er}^{3+}$  离子的激发态吸收上转换过程作用机理  
Fig. 7 Excited states absorption up-conversion process of  $\text{Er}^{3+}$  ion

能级的粒子通过 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁辐射 510 ~ 540 nm 的绿光; $^2H_{11/2}$ 能级的部分粒子也可以无辐射跃迁至 $^4S_{3/2}$ 能级, $^4S_{3/2}$ 能级的粒子通过 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁辐射 541 ~ 570 nm 的绿光; $^4S_{3/2}$ 能级的部分粒子也可以无辐射跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级, $^4F_{9/2}$ 能级的粒子通过 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁辐射 645 ~ 680 nm 的红光。

## 4 结 论

利用助熔剂提拉方法生长了  $Er^{3+} : CaMoO_4$  激光晶体,所生长的晶体具有较好的光学均匀性。光谱分析结果表明该晶体在 1.5  $\mu m$  波段具有较高的发射截面,从而有利于其在该波段的激光输出。因此,该晶体可作为潜在的 1.5  $\mu m$  波段的激光材料。另外, $Er^{3+} : CaMoO_4$  晶体可观察到绿色和红色上转换发光,因而也可成为一种潜在的上转换发光材料。

## 参 考 文 献

- Wei Bo, Lin Zhoubin, Zhang Lizhen *et al.*. Growth and spectroscopic characterization of  $Er^{3+} : Ca_3La_2(BO_3)_4$  crystal[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(9): 2792~2796
- Ma Xinghua, Li Jianfu, Zhu Zhaojie *et al.*. Optical properties of  $Er^{3+} : SrMoO_4$  single crystal[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, **69**(10): 2411~2415
- Huang Lilei, Ji Yuanxin, Chen Xiaozhu *et al.*. Spectral characteristics of  $Er^{3+}$  ions in  $Er : YLF$  crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(12): 1708~1713  
黄莉蕾, 纪元新, 陈晓竹等.  $Er : YLF$  晶体中  $Er^{3+}$  的光谱特性[J]. 光学学报, 1996, **16**(12): 1708~1713
- Yu Yaqin, Zhang Siyuan, Yi Cunyun. Self-saturating transition and red shift in laser wavelength in erbium yttrium aluminum garnet (YAG:Er) crystals[J]. *J. Synthetic Crystals*, 1995, **24**(3): 217~221  
于亚勤, 张思远, 益村云. YAG:Er 晶体中的自饱和跃迁和激光波长红移[J]. 人工晶体学报, 1995, **24**(3): 217~221
- Guo Changxin, Lin Yong, Yao Lianzeng *et al.*. Spectral properties of  $Na_5Er(WO_4)_4$  luminescent crystal and spectral parameter calculations of  $Er^{3+}$  [J]. *Chinese J. Lasers*, 1995, **A22**(3): 223~227  
郭常新, 林泳, 姚连增等. 发光晶体  $Na_5Er(WO_4)_4$  的光谱性质和  $Er^{3+}$  的光谱参数计算[J]. 中国激光, 1995, **A22**(3): 223~227
- Gao Weiqing, Xu Lixin, Ming Hai *et al.*. Theoretical analysis of passively mode-locked erbium-doped fiber laser with positive dispersion cavity[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 82~86  
高伟清, 许立新, 明海等. 正色散腔被动锁模掺铒光纤激光器的理论分析[J]. 中国激光, 2009, **36**(1): 82~86
- Xu Pan, Hu Zhengliang, Ma Lina *et al.*. Output power stability of dual-wavelength erbium-doped fiber ring laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1347~1351  
徐攀, 胡正良, 马丽娜等. 双波长环形腔掺铒光纤激光器输出的稳定性[J]. 中国激光, 2009, **36**(6): 1347~1351
- Feng Suchun, Xu Ou, Lu Shaohua *et al.*. Multi-wavelength erbium-doped fiber laser using polarization-maintaining fiber

- Bragg gratings in symmetrical linear cavities [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(7): 1886~1889  
冯素春, 许鸥, 鲁韶华等. 基于保偏光纤光栅的对称腔多波长掺铒光纤激光器[J]. 中国激光, 2009, **36**(7): 1886~1889
- Xu Huiwen, Yang Hua, Wen Shuangchun *et al.*. Tunable multi-wavelength erbium-doped fiber laser based on nonlinear polarization rotation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2272~2276  
徐慧文, 杨华, 文双春等. 基于非线性偏振旋转的可调谐多波长掺铒光纤激光器[J]. 中国激光, 2009, **36**(9): 2272~2276
- Wang Yuhai, Ma Chunsheng, Yan Xin *et al.*. Analysis on amplifying characteristic of  $Er^{3+} / Yb^{3+}$  co-doped microring resonators[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 632~637  
汪玉海, 马春生, 闫欣等. 铒铯共掺微环谐振器的放大特性分析[J]. 光学学报, 2009, **29**(3): 632~637
- Z. Mierczyk, M. Kwasny, K. Kopczynski *et al.*.  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  doped active media for 'eye laser' systems[J]. *J. Alloy. Comp.*, 2000, **300-301**(12): 398~406
- E. Guermen, E. Daniels, J. S. King. Crystal structure refinement of  $SrMoO_4$ ,  $SrWO_4$ ,  $CaMoO_4$ , and  $BaWO_4$  by neutron diffraction [J]. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**(3): 1093~1097
- A. A. Kaminskii, N. R. Agamalyan, L. P. Kozeeva *et al.*. New data on stimulated emission of  $Nd^{3+}$  ions in disordered crystals with scheelite structure [J]. *Phys. Status Solidi A*, 1983, **75**(1): K1~K4
- Luo Zundu, Huang Yidong. Spectral Physics of Solid Laser Material [M]. Fuzhou: Fujian Science & Technology Press, 2003. 167~174  
罗遵度, 黄艺东. 固体激光材料光谱物理学 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 2003. 167~174
- Li Xu, Yang Zhiping, Li Guan *et al.*. Synthesis and luminescent properties of  $CaMoO_4 : Tb^{3+}, R^+ (Li^+, Na^+, K^+)$  [J]. *J. Alloy. Comp.*, 2009, **478**(1-2): 684~686
- Mikhail V. Korzhik, Vasily N. Kornoukhov, Oleg V. Mishevitch *et al.*. Large volume  $CaMoO_4$  scintillation crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2008, **55**(3): 1473~1475
- L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase *et al.*. Evaluation of absorption and emission properties of  $Yb^{3+}$  doped crystals for laser applications [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29**(4): 1179~1191
- A. A. Kaminskii, A. G. Petrosyan, G. A. Denisenko *et al.*. Spectroscopic properties and 3  $\mu m$  stimulated emission of  $Er^{3+}$  ions in the  $(Y_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$  and  $(Lu_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$  garnet crystal systems [J]. *Phys. Status Solidi A*, 1982, **71**(2): 291~312
- A. A. Kaminskii, V. S. Mironov, A. Kornienko *et al.*. New laser properties and spectroscopy of orthorhombic crystals  $YAlO_3 : Er^{3+}$ . Intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements  $||[SL] J || U^{(0)} || [S L] J ||^2$  for  $Er^{3+}$  ions [J]. *Phys. Status Solidi A*, 1995, **151**(1): 231~255
- Chiara Bertinia, Alessandra Toncellia, Mauro Tonellia *et al.*. Optical spectroscopy and laser parameters of  $GdVO_4 : Er^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2004, **106**(3-4): 235~242
- Yujin Chen, Xiuqin Lin, Zundu Luo *et al.*. Spectroscopic properties of  $Er^{3+}$  ions in  $La_2(WO_4)_3$  crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2004, **27**(3): 625~633
- F. Auzel. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(1): 139~174