**文章编号:** 0258-7025(2010)04-1093-06

# Ho3+掺杂 KYb(WO4)2 晶体生长与光谱分析

曹立华1,2\* 刘博林1 朱忠丽1  $\mathbb{R}^{1}$ 林 海1 刘景和1 萻

(<sup>1</sup>长春理工大学化学与环境工程学院,吉林长春 130022 <sup>2</sup>中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,吉林长春 130033)

摘要 以 K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为助熔剂,Ho<sup>3+</sup>掺杂摩尔分数为9%,采用顶部籽晶提拉法牛长出了单斜晶系的钬掺杂钨酸镱 钾[Ho3+:KYb(WO4)2(Ho:KYbW)]晶体。测试了晶体的红外光谱和拉曼(Raman)光谱,并对出现的峰值进行了 振动归属。测量了晶体的吸收光谱和荧光光谱,计算了相应的光谱参数。吸收光谱显示,Yb3+在930,987 nm处吸 收峰最强,半峰全宽(FWHM)为93 nm。荧光光谱表明,Ho:KYbW 晶体在1971 和1988 nm附近有较强的发射峰,主 峰1988 nm处的发射线宽达71 nm,因此,Ho:KYbW 晶体可作为可调谐激光增益介质。晶体的上转换荧光谱表明, 在 542 和647 nm处分别得到了上转换绿光和红光,并分析了相应的上转换机理。

关键词 材料;Ho<sup>3+</sup>:KYb(WO<sub>4</sub>)2晶体;顶部籽晶提拉法;光谱性能

**中图分类号** O782;O734;TN244 doi: 10.3788/CJL20103704.1093 文献标识码 A

# Growth and Spectral Analysis of $Ho^{3+}$ Doped KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Laser Crystal

Zhu Zhongli<sup>1</sup> Dong Yuan<sup>1</sup> Cao Lihua<sup>1,2</sup> Liu Bolin<sup>1</sup> Lin Hai<sup>1</sup> Liu Jinghe<sup>1</sup>

<sup>1</sup> College Institute of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

<sup>2</sup> Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

Abstract Mole fraction 9%  $Ho^{3+}$  doped KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ho:KYbW) crystal which belongs to monoclinic system is grown by top seeded solvent growth method using  $K_2 W_2 O_7$  as a suitable flux. The infrared spectrum and Raman spectrum of the Ho: KYbW crystals are measured, and the assignation of the vibrations of the peak value is determined. The absorption spectrum and fluorescence spectrum of the Ho: KYbW crystal are analyzed and the corresponding spectral parameters are calculated. The absorption spectrum shows that the highest absorption peaks of  $Yb^{3+}$  are located position at 930 nm and 987 nm and the full-width at half-maximum (FWHM) of the peaks reaches 93 nm. The fluorescence spectrum of the Ho:KYbW crystal indicates that the emission wavelengths of fluorescence are 1971 nm and 1988 nm, and the emission FWHM of the chief peak 1988 nm reaches 71 nm, so it is an excellent gain medium for tunable laser. Upconversion fluorescence spectrum of the crystals is measured, the upconversion green light of 542 nm and red light of 647 nm are obtained, and the corresponding upconversion mechanism is analyzed.

**Key words** materials; Ho<sup>3+</sup>:KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal; top seeded solvent growth method; spectral performance

1 弓[ 言

2 µm 左右的激光大气穿透性好,可作为激光雷 达光源;同时,它与水的吸收峰接近,对人体组织切 割和凝血的效果极好,是理想的手术激光光源[1]。 输出2 µm波段激光的晶体主要是掺钬(Ho<sup>3+</sup>)和掺 铥(Tm<sup>3+</sup>)的晶体。与 Tm<sup>3+</sup>相比,Ho<sup>3+</sup>有如下特 点:1)  $Ho^{3+}$  的受激发射截面约是  $Tm^{3+}$  的 5 倍: 荧 光寿命长(8 ms),有利于储能,有希望实现高效的Q 开关运转:2) 在短脉冲运转时要比 Tm<sup>3+</sup> 不易引起 材料的破坏;3)  $Ho^{3+}$ 输出的激光波长2.09  $\mu$ m的大 气透过性能比 Tm<sup>3+</sup>输出的激光波长2.01 μm更优 越<sup>[2]</sup>。Ho<sup>3+</sup>可在0.55~3.9 μm波长范围内产生激

收稿日期:2009-05-20; 收到修改稿日期:2009-07-06

基金项目: 吉林省科技发展计划(吉科 20090526)资助项目。

作者简介:朱忠丽(1972—),女,博士,副教授,主要从事光电功能晶体材料方面的研究。E-mail:zhuzhongli@126.com

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail: zhu0983@126.com

光,激光跃迁通道数目已达 14 个<sup>[3]</sup>,且容易通过其 他稀土离子的敏化作用实现高能级的粒子数布居, 从而获得较强的上转换发光,因此掺 Ho<sup>3+</sup>激光材 料成为近几年人们研究的热点之一。

KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(KYbW)是一种新型的自激活激 光晶体,与Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Yb:KYW)类似,其激 光输出波长为980~1080 nm,它的吸收波长为930~ 980 nm。在KYbW 晶体中,Yb<sup>3+</sup>既作为基质,又作 为激活离子,可以避免Yb:KYW 晶体中由于Yb<sup>3+</sup> 和Y<sup>3+</sup>离子半径不同引起的晶格畸变<sup>[4]</sup>。Ho<sup>3+</sup>在 许多基质中的光谱性质和激光行为已有不少报 道<sup>[5~7]</sup>。关于Ho:KYbW 晶体研究得较少。为此, 本文用顶部籽晶提拉(TSSG)法生长Ho:KYbW 晶 体,对晶体的生长工艺、结构及其光谱性能进行了研 究。

### 2 实 验

#### 2.1 原料制备

选择 K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 作为助熔剂,所用原料为优级纯的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,纯度为99.99%的 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,WO<sub>3</sub>,进行配料的化学方程式为

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.09Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.91Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4WO<sub>3</sub> → 2KHo<sub>0.09</sub>Yb<sub>0.91</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ↑, (1)
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2WO<sub>3</sub> → K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + CO<sub>2</sub> ↑, (2)
其中助熔剂 K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 KHo<sub>0.09</sub>Yb<sub>0.91</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的摩
尔比为 4:1。先将原料放入烘箱(工作温度为60℃)干燥24 h,除去水分后,用电子分析天平(精确度为0.1 mg)严格按照上述配比称量后,混匀,研
细后备用。为了防止原料挥发而影响晶体的生长,把配好的原料各自进行预烧。由于 K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 熔点 为619℃左右,所以选择600℃进行烧结,而溶质的烧结温度为930℃。晶体生长实验表明,原料预烧能
很好地抑制其挥发问题。

#### 2.2 晶体生长

实验设备为 MCGE-Ⅲ型电阻丝加热的晶体生 长提拉炉,坩埚尺寸为¢60 mm×50 mm,AI-808P 控温仪控制温度。将配比好的原料放入铂坩埚中加 热至熔点以上80 ℃,恒温24 h,使其充分均匀熔化, 然后以0.1 ℃/h的降温速率进行降温生长。晶体生 长结束后,用水清洗,分离出晶体。对生长的晶体进 行定向、切割,作为 TSSG 法生长的籽晶。

采用 TSSG 法生长晶体。当原料充分熔化后, 用尝试籽晶法测定熔体的饱和温度,在饱和温度以 上 5~10 ℃开始引晶,经2 h后降至饱和温度。晶体 生长初期若降温速率过快,则易在晶体中产生大量 包裹物,所以在开始生长的 48~72 h内不降温,进 行恒温生长,以后再以0.05 ℃/h的速率降温生长。 籽晶转动速率为15 r/min,生长周期约为25 d。生长 结束后,将晶体提离液面,然后以3 ℃/h的速率降至 室温。最终得到的晶体呈黄绿色,透明部分尺寸约 为13 mm×8 mm×10 mm,如图 1 所示。



图 1 TSSG 法生长的 Ho:KYbW 晶体

Fig. 1 Ho: KYbW crystal grown by TSSG method

#### 2.3 晶体结构与光谱测试

用美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型傅里叶变换 红外(IR)光谱仪和配有电荷耦合器件(CCD)探测 器的 DILORXY 组合式激光拉曼(Raman)谱仪,在 室温下测试了 Ho:KYbW 晶体的红外光谱和拉曼 光谱。拉曼谱的分辨率为1 cm<sup>-1</sup>,由波长为514 nm, 功率为500 mW的 Ar 激光器激发。用日立 U-4100 型分光光度计来测试样品 Ho:KYbW 的吸收光谱。 室温下用 WFY-28 型荧光分光光度计测试样品的 荧光光谱,激发波长为980 nm。用 TRIAX541 型光 谱仪测试样品的上转换荧光谱,光源为激光二极管, 波长为980 nm。

## 3 结果与讨论

#### 3.1 红外和拉曼光谱分析

Ho:KYbW 晶体的红外光谱与拉曼光谱分别 如图2,3 所示。对于 Ho:KYbW 晶体,W 原子与 6 个 O 原子配位构成 WO<sub>6</sub> 畸变八面体,3 个[WO<sub>6</sub>] 多面体通过双氧桥(WOOW)相连形成[W<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]的 二聚体,二聚体又通过单氧桥(WOW)彼此相连形 成(W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>n</sub> 的双链结构<sup>[8]</sup>。由图 2 可以看出,样品 在 435 和460 cm<sup>-1</sup>处出现的红外吸收峰,反映了 WO<sub>4</sub> 原子基团的弯曲振动;样品在 637,747,781, 842,890 和925 cm<sup>-1</sup>处出现的红外吸收峰是 WO<sub>4</sub> 原子基团伸缩振动的表现。

由图 3 可以看出,样品有较强的拉曼谱带存在, 这说明了晶体含有高度共价的多重键。根据谱带的 数目、位置、强度及线形,并结合相关图谱,可以初步 判断该晶体为钨的化合物。KYbW 晶体的结构是 建立在由双氧桥(WOOW)和单氧桥(WOW)接成 的[WO<sub>6</sub>]八面体基础之上的,因此,图3中的拉曼





峰值所对应的振动基团基本上是 WOOW 和 WOW 基团。根据以上对 Ho: KYbW 晶体红外光谱及拉 曼光谱分析,可将红外光谱及拉曼活性做如表 1 所 示的归属。





| 表1      | Ho:KYbW 晶体的红外光谱和拉曼光谱的频率                | 率     |
|---------|--|-------|
| Table 1 | Spectrum of IR and Raman for Ho:KYbW c | rvsta |

| Assignment  | Raman spectrum $/cm^{-1}$ | IR spectrum $/cm^{-1}$ |
|---|---------------------------|------------------------|
| $T'(WO_6)$  | 65, 86, 111, 129          |                        |
| $T^{\prime}$ ( ${ m Yb}^{3+}$ )                   | 147, 175, 217             |                        |
| δ(WOW)  | 235, 297                  |                        |
| $\delta_{s}$ ( WO <sub>6</sub> )                  | 316, 348, 379             |                        |
| $\delta_{\rm as}$ ( ${ m WO}_6$ )                 | 404                       |                        |
| $\delta(WOOW)$                                    | 448                       | 435, 460               |
| $\omega(WOOW)$                                    |                           | 484                    |
| $\nu_{\rm s}({ m WOW})$                           | 531,686                   | 637                    |
| $_{ m V}({ m WOOW})$                              | 757                       | 747, 781               |
| $\nu_{\rm as}({ m WO}_6) + \nu_{\rm s}({ m WOW})$ | 807                       | 842                    |
| $\nu_{as}(WO_6) + \nu(WOOW)$                      | 906                       | 890                    |
| $ u_{\mathrm{as}}$ ( $\mathrm{WO}_6$ )            | 961, 986                  | 925                    |

Notes: T'—translational modes;  $\delta$ —bending vibration;  $\delta_s$ —symmetry bending vibration;  $\delta_{as}$ —asymmetry bending vibration;  $\omega$ —out of plane wagging;  $\nu_s$ —symmetry stretching vibration;  $\nu$ —stretching vibration;  $\nu_{as}$ —asymmetry stretching vibration.

## 3.2 吸收光谱分析

Ho:KYbW 晶体的吸收光谱如图4所示。从图 中可以看出,Yb<sup>3+</sup>在930~990 nm范围内存在1个 较强较宽的吸收带,其中在930,987 nm处吸收峰最 强,半峰全宽(FWHM)为93 nm;Ho<sup>3+</sup>在1893~ 2059 nm范围内存在1个较宽的吸收带,其中在 1962 nm处吸收峰较强,半峰全宽为137 nm。与文献 对比可知,Ho:KYbW与(Ho,Yb):KGW<sup>[9]</sup>,(Ho, Yb):KLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(Ho,Yb):KLW]<sup>[10]</sup>的吸收光 谱差别很大,Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>都出现了较宽的吸收带。 这是由于在Ho:KYbW 晶体中Yb<sup>3+</sup>相当于100% 掺杂,且 Ho<sup>3+</sup>掺杂量(摩尔分数9%)较高造成的。



Fig. 4 Absorption spectra of Ho:KYbW crystal

Ho:KYbW 晶体的主要吸收峰所对应的激发态和光谱参数如表2所示。与 Yb:KYW 晶体对比<sup>[8]</sup>,Ho:KYbW 晶体的吸收系数非常大,其吸收

截面与 Yb: KYW 晶体基本相同。这说明 Ho:KYbW晶体基本不存在浓度淬灭。

| 表 2 | Ho: KYbW | 晶体的主要吸收峰及光谱参数 |
|-----|----------|---------------|
|     |          |               |

Table 2 Major absorb peak and spectral parameter of Ho:KYbW crystal

| Transition  | Absorption peak /nm    | Absorption peak center $/\mathrm{nm}$ | $N \ /(10^{21} \ { m cm}^{-3})$ | $\alpha \ / \mathrm{cm}^{-1}$ | $\sigma_{\rm abs}/(10^{-20}~{\rm cm}^2)$ |
|---|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|
| ${}^{5}\mathrm{I}_{8} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H}_{6}(\mathrm{Ho}^{3+})$ | 364                    | 364                                   | 0.287                           | 11.087                        | 3.863                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}G_{4} (Ho^{3+})$                           | 388                    | 388                                   | 0.287                           | 5.404                         | 1.883                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}G_{5} (Ho^{3+})$                           | 420                    | 420                                   | 0.287                           | 10.065                        | 3.507                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}G_{6} (Ho^{3+})$                           | 457                    | 457                                   | 0.287                           | 14.815                        | 5.162                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}F_{3} (Ho^{3+})$                           | 488                    | 488                                   | 0.287                           | 8.085                         | 2.817                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}F_{4} (Ho^{3+})$                           | 544                    | 544                                   | 0.287                           | 11.707                        | 4.079                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}F_{5} (Ho^{3+})$                           | 643, 651, 661          | 651                                   | 0.287                           | 10.834                        | 3.775                                    |
| ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$                                 | 930, 945, 958          | 930                                   | 3.256                           | 605.290                       | 18.59                                    |
| (Yb <sup>3+</sup> )   | 974, 987               | 987                                   | 3.256                           | 685.388                       | 21.05                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{6} (Ho^{3+})$                           | 1151, 1180, 1195       | 1151                                  | 0.287                           | 14.557                        | 5.072                                    |
| ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7} (Ho^{3+})$                           | 1893, 1919, 1962, 2001 | 1962                                  | 0.287                           | 27.931                        | 9.732                                    |

Notes: N—rare-earth ion concentration;  $\alpha$ —absorption coefficient;  $\sigma_{abs}$ —absorption cross-sectional area.

#### 3.3 1800~2100 nm 荧光光谱分析

图 5 为 Ho: KYbW 晶体的荧光光谱,激发波长 为980 nm。由图 5 可见,样品在 1959,1971,1988 和 1995 nm附近都有较强的发射峰,可以看作是 Ho<sup>3+</sup> 从基态<sup>5</sup> I<sub>8</sub> 被激发到<sup>5</sup> F<sub>4</sub>,  ${}^{5}$  S<sub>2</sub> 能级,再经过无辐射弛 豫跃迁到<sup>5</sup> I<sub>7</sub> 能级,最后从<sup>5</sup> I<sub>7</sub> 能级回到基态<sup>5</sup> I<sub>8</sub> 而发 射出来的。主峰1988 nm处的发射线宽(FWHM)达 71 nm,因此 Ho: KYbW 晶体可以作为可调谐激光 增益介质。





#### 3.4 400~900 nm 上转换荧光光谱分析

由于激发波长为 980 nm 的光子能量与 Ho<sup>3+</sup> 的能级不匹配,直接由光子抽运的上转换发光很难 发生,但980 nm的光子能量与 Yb<sup>3+</sup> 的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级匹 配得很好,且 Yb<sup>3+</sup> 的<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级吸收截面很大,很容 易实现<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级的粒子数反转,因此,认为 Ho<sup>3+</sup> 的 上转换荧光与 Yb<sup>3+</sup> - Ho<sup>3+</sup> 间的能量传递有关。

图 6为 Ho:KYbW 晶体的上转换荧光谱,激发波长为980 nm。



图 6 Ho:KYbW 晶体的上转换荧光谱 Fig. 6 Upconversion fluorescence spectrum of

Ho:KYbW crystal

由图6可以看出,样品在 754 和647 nm附近都 有较强的发射峰,最强峰位置在 532~547 nm之间, 发射主峰542 nm处的荧光发射半峰全宽达到了 40 nm左右,这是由于<sup>5</sup>F<sub>4</sub> 和<sup>5</sup>S<sub>2</sub> 能级相距非常近,所 以形成了一个宽的连续发射带。Ho:KYbW 晶体 有丰富的上转换发光现象,原因是样品中 Yb<sup>3+</sup>掺杂 浓度非常高(相当于摩尔分数 91%),Yb<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>离子之间的相互作用和能量传递作用 都很强,且 Ho<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>I<sub>5</sub>,<sup>5</sup>I<sub>7</sub>,<sup>5</sup>F<sub>5</sub>,<sup>5</sup>S<sub>2</sub> 等能级都是很好 的亚稳态。

结合 Ho<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>的能级图,如图 7 所示,推测 出 Ho:KYbW 晶体的上转换机理主要包括以下两 个过程。



图 7 Ho<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>离子的相关能级和上转换机理

Fig. 7 Corresponding energy level and upconversion mechanism of the ions  ${\rm Ho^{3+}}$  and  ${\rm Yb^{3+}}$ 

过程 1:当 Yb<sup>3+</sup> 被激发到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级之后,通过 两步能量传递,把 Ho<sup>3+</sup>激发到<sup>5</sup>F<sub>4</sub>,  ${}^{5}S_{2}$ 能级:

 ${}^{2}F_{5/2}Yb^{3+} + {}^{5}I_{8}Ho^{3+} \longrightarrow {}^{2}F_{7/2}Yb^{3+} + {}^{5}I_{6}Ho^{3+}$  ${}^{2}F_{5/2}Yb^{3+} + {}^{5}I_{6}Ho^{3+} \longrightarrow$  ${}^{2}F_{7/2}Yb^{3+} + {}^{5}F_{4}, {}^{5}S_{2}Ho^{3+}.$ 

到达<sup>5</sup> $F_4$ ,  ${}^5S_2$ 能级的电子分成了 4 部分:第一部分电

子向<sup>5</sup>  $I_7$  能级跃迁,发出754 nm的近红外光;第二部 分电子回到基态,发出542 nm的近红外光;第二部 分电子回到基态,发出542 nm的绿光;第三部分电 子通过无辐射弛豫到<sup>5</sup>  $F_5$  能级,然后回到基态发出 647 nm的红光;第四部分再次吸收 Yb<sup>3+</sup> 的<sup>2</sup>  $F_{5/2}$  能 级传递的能量后,被激发到<sup>3</sup>  $H_6$  能级,又通过无辐射 弛豫到<sup>5</sup>  $G_5$  能级,最后回到基态发出418 nm的紫光。 具体过程为:

1) 近红外光

 ${}^{5}F_{4}, {}^{5}S_{2} \operatorname{Ho}^{3+} \longrightarrow {}^{5}I_{7} \operatorname{Ho}^{3+} + \operatorname{photon} (754 \text{ nm});$ 2) 绿光

<sup>5</sup>F<sub>4</sub>,<sup>5</sup>S<sub>2</sub> Ho<sup>3+</sup> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> Ho<sup>3+</sup> + photon (542 nm) 3) 红光

 ${}^{5}F_{4}$ ,  ${}^{5}S_{2}$  Ho<sup>3+</sup> (non-radiative relaxation)  $\longrightarrow$  ${}^{5}F_{5}$  Ho<sup>3+</sup>,

<sup>5</sup>F<sub>5</sub> Ho<sup>3+</sup> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> Ho<sup>3+</sup> + photon (647 nm); 4) 紫光

- ${}^{2}F_{5/2} Yb^{3+} + {}^{5}F_{4}, {}^{5}S_{2} Ho^{3+} \longrightarrow$  ${}^{2}F_{7/2} Yb^{3+} + {}^{3}H_{6} Ho^{3+},$
- $^{3}$  H<sub>6</sub> Ho<sup>3+</sup>(non-radiative relaxation)  $\longrightarrow$   $^{5}$ G<sub>5</sub> Ho<sup>3+</sup>,
- ${}^{5}G_{5} \text{ Ho}^{3+} \longrightarrow {}^{5}I_{8} \text{ Ho}^{3+} + \text{photon (418 nm).}$

过程 2:当 Yb<sup>3+</sup> 被激发到<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>能级之后,通过 三步能量传递和无辐射弛豫,Ho<sup>3+</sup> 跃迁到<sup>3</sup>K<sub>8</sub>,<sup>5</sup>F<sub>2</sub> 能级,然后回到基态发出484 nm的蓝光,具体过程 为 <sup>2</sup>  $F_{5/2}$   $Yb^{3+} + {}^{5}I_{8}$   $Ho^{3+} \longrightarrow {}^{2}F_{7/2}$   $Yb^{3+} + {}^{5}I_{6}$   $Ho^{3+}$ , <sup>5</sup>  $I_{6}$   $Ho^{3+}$  (non-radiative relaxation)  $\longrightarrow {}^{5}I_{7}$   $Ho^{3+}$ , <sup>2</sup>  $F_{5/2}$   $Yb^{3+} + {}^{5}I_{7}$   $Ho^{3+} \longrightarrow {}^{2}F_{7/2}$   $Yb^{3+} + {}^{5}F_{5}$   $Ho^{3+}$ , <sup>5</sup>  $F_{5}$   $Ho^{3+}$  (non-radiative relaxation)  $\longrightarrow {}^{5}I_{5}$   $Ho^{3+}$ , <sup>2</sup>  $F_{5/2}$   $Yb^{3+} + {}^{5}I_{5}$   $Ho^{3+} \longrightarrow$ 

 $^{2}\,F_{7/2}\,\,{\rm Yb^{3+}} + {^{3}}\,K_{8}$  ,  ${^{5}}\,F_{2}\,\,{\rm Ho^{3+}}$  ,

 ${}^{3}K_{8}, {}^{5}F_{2} \text{ Ho}^{3+} \longrightarrow {}^{5}I_{8} \text{ Ho}^{3+} + \text{photon (484 nm).}$ 在上面的过程中,处于 ${}^{5}F_{5}$ 能级的 Ho ${}^{3+}$ 也可以直接 回到基态,发出647 nm的红光,这被认为是得到红 光的第二个路径。

## 4 结 论

采用 TSSG 法生长出光学质量良好的 Ho: KYbW 晶体。测试了晶体的红外光谱和拉曼光谱, 对出现的峰值进行了振动归属。通过吸收光谱分析 得出,Yb<sup>3+</sup>在 930~990 nm范围内存在 1 个较强较 宽的吸收带,其中在 930,987 nm处吸收峰最强,半 峰全宽为93 nm;Ho<sup>3+</sup>在 1893~2059 nm范围内存 在 1 个较宽的吸收带,其中在1962 nm处吸收峰较 强,半峰全宽为137 nm;对 Ho<sup>3+</sup> 吸收峰对应的激发 态进行了归属,计算了相应的光谱参数。测试了晶 体的上转换荧光光谱,在542 nm处得到了较强的上 转换绿光,对上转换机理进行了研究,指出了相应的 跃迁通道。从荧光光谱测试结果可知,Ho<sup>3+</sup> 的发射 主峰在1988 nm处,发射线宽(FWHM)达71 nm,因 此 Ho:KYbW 晶体可以作为可调谐激光增益介质。

#### 参考文献

 Li Jing, Wang Jiyang, Su Jing *et al.*. Optical properties of Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>: YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal [J]. *J. Optoelectron* • Laser, 2005, **16**(9):1067~1070
 李 静,王继扬,苏 静等. Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>: YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体的

光谱特征[J]. 光电子·激光, 2005, 16(9):1067~1070

- 2 Zhang Xingbao, Wang Yuezhu, Yao Baoquan et al.. Research and progress on double doped Tm, Ho: YLF laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2004, 41(10):29~33 张兴宝,王月珠,姚宝权等. 双掺 Tm、Ho 氟化钇锂激光器的研 究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2004, 41(10):29~33
- 3 Zang Jingcun, Shan Bingrui, Song Yanrong et al.. Spectroscopy and upconversion process in Ho<sup>3+</sup>:ZnWO<sub>4</sub> crystal [J]. J. Chin. Ceram. Soc., 2005, **33**(5):538~546 臧宽存,单秉锐,宋晏蓉等. Ho<sup>3+</sup>:ZnWO<sub>4</sub>的光谱和上转换发 光[J]. 硅酸盐学报, 2005, **33**(5):538~546
- 4 Wang Yuming, Zhang Lijie, Lei Ming *et al.*. Structure and spectra characteristics of KYb (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal grown by kyropoulos method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, 33(5):697~700
  王宇明,张礼杰,雷 鸣等. 泡生法生长 KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体及

其结构与光谱性能[J]. 中国激光,2006,33(5):697~700

5 Chen Xiaobo, Liu Kai, Zhuang Jian *et al.*. The upconversion luminescence research of HoYb ' YVO<sub>4</sub> [J]. Acta Physica

中

Sinica, 2002, 51(3):690~695

陈晓波,刘 凯,庄 健等. HoYb:YVO4的上转换发光研究 [J]. 物理学报,2002,**51**(3):690~695

Kiong Wei, Lin Shukun, Huang Xiaohui. Growth and spectral properties of Yb<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup> doped Gd<sub>0.8</sub> La<sub>0.2</sub> VO<sub>4</sub> crystal [J]. J. Chin. Rare Earth Soc., 2004, 22(6):891~894
熊 巍,林树坤,黄晓辉. 镱和钬双掺杂 Gd<sub>0.8</sub> La<sub>0.2</sub> VO<sub>4</sub> 晶体的

生长与光谱性质[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(6):891~894
7 Liu Haibin, Li Hongtao, Guo Fengyun *et al.*. Research on spectrum properties of LiNbO<sub>3</sub> crystal doped with holmium [J]. J. Synth. Cryst., 2007, 36(4):821~824
刘海滨,李洪涛,国风云 等. 掺钬铌酸锂晶体光谱性能研究[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(4):821~824

8 Wang Yingwei, Wang Zidong, Cheng Haobo. Structure and spectrum of the novel laser crystal Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[J]. Acta *Physica Sinica*, 2006, **55**(9):4803~4808

光

王英伟,王自东,程灏波.新型激光晶体 Yb: KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的结构 与光谱[J].物理学报,2006,**55**(9):4803~4808

9 Zhu Zhongli, Lin Hai, Qian Yannan et al.. Growth of Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co-doped KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal by kyropoulos method and its spectral property [J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(10): 1436~1440 朱忠丽,林 海,钱艳楠等. 泡生法生长 Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>双掺 KGd

★心酮、杯 每,钱把桶 等. 他主法主人 110 、10 从参 KGu (WO<sub>4</sub>)2 晶体及其光谱性能[J]. 中国激光,2007,34(10): 1436~1440

 Zhu Zhongli, Wu Yufang, Lin Hai *et al.*. Growth and properties of Ho<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:KLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser crystal [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2008, **36**(8):1074~1078
 朱忠丽,武字芳,林 海等. Ho<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:KLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 激光晶 体生长与性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, **36**(8):1074~1078