

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2011.02.019

Yb³⁺:GdGaGe₂O₇ 制备、结构及光谱性能

宁凯杰^{1,2}, 张庆礼¹, 孙敦陆¹, 殷绍唐¹

(1 中国科学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, 安徽 合肥 230031 ;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用固相法制备了 10 at% Yb³⁺:GdGaGe₂O₇ 多晶粉体, 通过 X 射线粉末衍射用 Rietveld 全谱拟合给出了其空间群为 $P2_1/c$, 晶格常数 a 、 b 、 c 和 β , Gd/Yb 和 Ga 的原子坐标, 以及 Ge1、Ge2、O1~O7 的原子坐标。通过吸收谱、激发谱、光致发光谱和 Raman 光谱确定 Yb³⁺ 的晶场能级分裂, 1003 nm 发光在低温 (8 K) 和室温 (300 K) 时上能级荧光寿命为 0.493 ms 和 0.774 ms。在室温下测量荧光寿命变长主要由再吸收引起。Yb³⁺:GdGaGe₂O₇ 的吸收和发射光谱均很宽, 荧光寿命长, 是潜在的全固态激光工作物质。

关键词: 材料; Yb³⁺:GdGaGe₂O₇; X 射线衍射; 光致发光; 晶场能级

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2011)02-0234-07

Preparation, structure and spectral properties for Yb³⁺:GdGaGe₂O₇

NING Kai-jie^{1,2}, ZHANG Qing-li¹, SUN Dun-lu¹, YIN Shao-tang¹

(1 Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China ;

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: 10 at% Yb³⁺:GdGaGe₂O₇ powders were prepared by solid state reaction method, and its structure was determined by the Rietveld refinement to the X-ray powder diffraction. Its space group is $P2_1/c$, lattice parameters of a , b , c , β and the atomic coordinates of Gd/Yb, Ga, Ge1, Ge2 and O1~O7 were obtained. The crystal field splitting of Yb³⁺ in GdGaGe₂O₇ was determined according to its absorption, excitation, emission and Raman spectra. The lifetime of 1003 nm emission is 0.493 ms at low temperature(8 K) and 0.774 ms at room temperature(300 K), and the obtained decay-time is longer at room temperature which is caused by its re-absorption. The emission and absorption spectra of Yb³⁺:GdGaGe₂O₇ are relatively wide, the luminescence decay time is long, and it is a potential all-solid-state-laser medium.

Key words: materials; Yb³⁺: GdGaGe₂O₇; X-ray diffraction; photoluminescence; crystal field splitting

1 引 言

近年来, 锆酸盐作为激光晶体材料在可调谐、自倍频、高效率和低阈值方面受到重视^[1]。Kaminskii 等^[2]用 Nd³⁺:LaBGeO₅ 实现了波长为 1.0475 μm 、阈值为 0.5 J 的激光输出; Capmany 等^[3]实现了

基金项目: 国家自然科学基金 (90922003, 50772112, 50872135, 50932005) 和中科院知识创新项目 (YYYJ-1002) 资助课题

作者简介: 宁凯杰 (1984 -), 博士研究生, 主要从事激光材料及新型光电子材料探索与研究。E-mail: kaijie_ning@163.com

导师简介: 张庆礼 (1973 -), 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事晶体生长, 结构, 发光物理等研究。E-mail: zql@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2010-12-14; **修改日期:** 2010-12-23

$\text{Nd}^{3+}:\text{LaBGeO}_5$ 在波长为 $1.314 \mu\text{m}$ 和 $1.386 \mu\text{m}$ 的激光输出, 同时利用其自倍频效应实现红光 657 nm 波长的激光输出, 激光阈值 26 mW , 斜率效率 40% ; Petricevic 和 Bykov 等^[4] 利用 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 实现波长为 $1.348 \sim 1.482 \mu\text{m}$ 的可调谐激光输出; Alam 等^[5] 利用 $\text{Nd}^{3+}:\text{Ba}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ 晶体实现 $1.05444 \mu\text{m}$ 的激光输出。

锆酸盐的存在形式不同于硅酸盐, 硅酸盐中的硅原子大多以硅氧四面体的形式存在, 而在锆酸盐中不但有锆氧四配位多面体, 还有锆氧五配位多面体, 锆氧六配位多面体等, 因而锆酸盐存在很多低对称性晶体。作为激光材料的探索, 充分利用发光离子在锆酸盐的低对称性格位有利于解除 Yb^{3+} 的 $f-f$ 跃迁禁戒、获得宽发射宽吸收光谱这一特性, 探索新波段、低阈值、高效率激光工作物质对于发展全固态激光技术是一项有意义的工作。同时锆酸盐的低对称性导致物理性能的各项异性, 晶体往往具有多种功能效应, 是一种复合功能晶体材料, 例如 $\text{Ba}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ 晶体就有二次谐波效应^[6], 有望产生受激拉曼激光。

稀土锆酸盐的熔点比较高, 大多在 $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ 之间^[7], GeO_2 伴有强烈的挥发, 因而很难用提拉法生产单晶, 需要探索新的助熔剂才能生长。为了探索稀土离子的新型激光材料, 锆酸盐开始引起重视。稀土锆酸盐作为激光材料的优点为: 1) 掺杂激活离子与基质中被替换的离子都是稀土离子, 容易替换掺杂进入单一发光中心且能够实现较大浓度掺杂甚至全掺杂; 2) 由于其非线性效应, 激活离子产生的激光输出有望转变成其谐波输出, 成为拉曼激光晶体; 3) 稀土锆酸盐的熔点比较低, 有利于提拉法单晶生长。Kaminskii^[8] 等人合成了系列稀土锆酸盐 ($\text{LnGaGe}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, 空间群 $\text{No.14}, \text{P2}_1/\text{c}$), 并用提拉法生长 $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ 和 $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 单晶, 并研究了 Nd^{3+} 掺杂的 $\text{LnGaGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) 的光谱性能。

本工作的目的主要是研究 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 的合成、结构、光谱性能以及能级结构, 研究其作为新型 Yb^{3+} 激光材料的可能性。据我们所知, 目前这些工作还未见报道。

2 实 验

2.1 多晶粉体制备

以高纯粉体 $\text{Yb}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3(5\text{N})$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(5\text{N})$ 和 $\text{GeO}_2(5\text{N})$ 为原料, 用固相法合成多晶粉体 $\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{GaGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$)。首先, 按化学计量比 $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2=0.05:0.45:0.5:2$ 称取原料放在玛瑙研钵中, 研磨 40 min , 以将原料充分混合, 然后放置在刚玉坩埚中, 在马弗炉中空气气氛下用 1250°C 的温度煅烧 24 h , 即得到 $10 \text{ at}\%$ $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 多晶粉体。

2.2 性能表征

对 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 多晶粉体进行了 X 射线粉末衍射、荧光光谱、漫反射吸收谱和拉曼光谱测试。在室温条件下采用荷兰飞利浦公司的 X'pert PRO XRD 衍射仪进行 X 射线粉末衍射测试, 其靶材为 Cu 靶 K_α 辐射, 波长 $K_{\alpha 1}=1.540598 \text{ nm}$, $K_{\alpha 2}=1.544426 \text{ nm}$, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描方式为连续扫描, 扫描速率为 $0.033^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $10 \sim 90^\circ$ 。荧光测试采用法国 JOBIN YVON 公司 Fluorolog-3-Tau 型光谱仪测量, 测试温度点为 8 K 和 300 K 。漫反射吸收谱是在室温下采用日本 Shimadzu 公司 Solid Spec-3700 DUV-UV-Visible-Near Infrared 分光光度进行测量。拉曼光谱是用法国 JY 公司生产的 LabRamHR 型激光共焦显微拉曼光谱仪上测试的, 激发光源是 514.5 nm , 测试范围是 $50 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$, 光路为背散射, 测试在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 结构表征

用 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 的 X-ray 粉末衍射数据进行了 Rietveld 全谱拟合, 拟合软件为 GSAS^[9]。用 $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ (ICSD-63357)^[8] 的结构数据为初始结构数据, 峰型拟合选用 Pseudo-Vogit 函数, 背底描述采用 shifted Chebyshev polynomials 函数, 并按样品中 Yb^{3+} 掺杂浓度, 固定 Yb^{3+} 和 Gd^{3+} 的原子占有率, 对

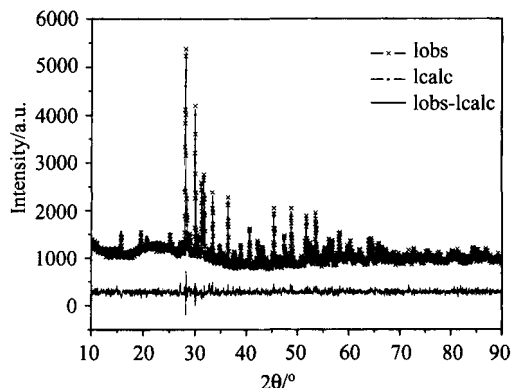


Fig.1 Rietveld refinement results to the X-ray powder diffraction of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ (the line with 'x' represents the observed intensities, the line with '.' represents the calculated intensities, the solid line represents the difference of observed and calculated intensities)

$\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 的晶格参数、原子位置和各项同性温度因子等进行了精修。拟合结果如图 1 和表 1 所示。由表 1 中给出 $R_p = 3.53\%$ 、 $R_{wp} = 4.6\%$, 其值都小于 10%, 可见图 1 中的计算曲线和实验曲线符合很好。由拟合得到的结构数据给出了 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 晶胞结构如图 2 所示, 晶胞中阳离子共有四种配位体: Gd/YbO_9 配位多面体、 GaO_5 配位多面体和 GeO_4 配位多面体, 其中 GaO_5 配位多面体沿 b 轴形成弯曲链状排列, 两个 GeO_4 配位体共用一个氧原子形成一个沿 $[001]$ 排列的 $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ 体系。在 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 晶体中, GaO_5 配位多面体与 $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ 多面体以共顶点方式相连, 它们之间形成一个三维框架结构, 被孤立的 Gd/Yb 原子填在框架结构的空洞中。因此, 从晶体的框架结构上分析也可看出发光 Yb^{3+} 离子比较容易替换 Gd^{3+} 进入 $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 的基质晶格中。

$$R_p = \frac{\sum |F_{\text{exp}} - F_{\text{calc}}|}{\sum |F_{\text{exp}}|}; R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (F_{\text{exp}} - F_{\text{calc}})^2}{\sum w_i (F_{\text{exp}})^2} \right]^{1/2}.$$

Table 1 Crystal structural parameters of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at room temperature obtained by Rietveld full-profile refinement

Atom	Wyckoff site	x	y	z	Occupancy	$U_{\text{iso}}(\text{nm}^2)$
Gd	4e	0.7666(12)	0.1472(9)	0.0278(6)	0.90	0.0000146(252)
Yb	4e	0.7666(12)	0.1472(9)	0.0278(6)	0.10	0.0000146(252)
Ga1	4e	0.7835(18)	0.4094(23)	0.2650(10)	1	0.0000396(421)
Ge1	4e	0.7832(20)	0.6426(22)	0.0395(11)	1	0.0000104(390)
Ge2	4e	0.2996(18)	0.4055(20)	0.2219(10)	1	0.0000114(360)
O1	4e	0.585(7)	0.826(7)	0.023(4)	1	0.0001188(1887)
O2	4e	0.799(6)	0.116(9)	0.221(4)	1	0.0000634(1620)
O3	4e	0.550(7)	0.434(7)	0.3042(34)	1	0.0000239(1768)
O4	4e	0.010(7)	0.340(8)	0.4230(34)	1	0.0001322(1913)
O5	4e	0.708(9)	0.010(5)	0.397(5)	1	0.0001010(2355)
O6	4e	0.800(9)	0.459(6)	0.134(4)	1	0.0000478(2150)
O7	4e	0.160(7)	0.188(7)	0.188(4)	1	0.0000761(2022)

Space group: $P2_1/c$, Lattice parameters: $a = 0.7152739(257)$ nm, $b = 0.6563936(192)$ nm, $c = 1.2736846(410)$ nm, $\beta = 117.508(2)^\circ$

Volume: $0.530391(20)$ nm⁻³, Density: 6.083 g.cm⁻³, R : $R_p = 3.53\%$, $R_{wp} = 4.6\%$

3.2 光谱性能

$\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 室温吸收光谱和光致发光谱如图 3 所示。可以看出测试范围内, 吸收谱和发射谱呈现宽带分布且有重叠, 它们是由 Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级之间跃迁引起的。 Yb^{3+} 离子在基质 $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 中格位对称性为 $\text{C}_1^{[10]}$, 基态和激发态理论能级分别有 4 个和 3 个^[11], 并均为二重简并。由于晶格弛豫的存在, 通常发射光谱中至少能观察到 4 个峰; 如果只考虑最低能态的吸收, 至少应观察到 3 个吸收峰。从图 4、5 可看出, 发射谱可用 6 峰很好地拟合(图 4), 峰分别是 977.8 nm、985.1 nm、1003.8 nm、1020.8 nm、1034.2 nm 和 1056.8 nm, 相应的半高全宽 (FWHM) 分别是 4.54 nm、22.7 nm、20.9 nm、20.8 nm、16.1 nm 和 17.1 nm; 吸收谱可用 5 个峰很好地拟合, 峰分别是 920.4 nm、951.6 nm、978.6 nm、

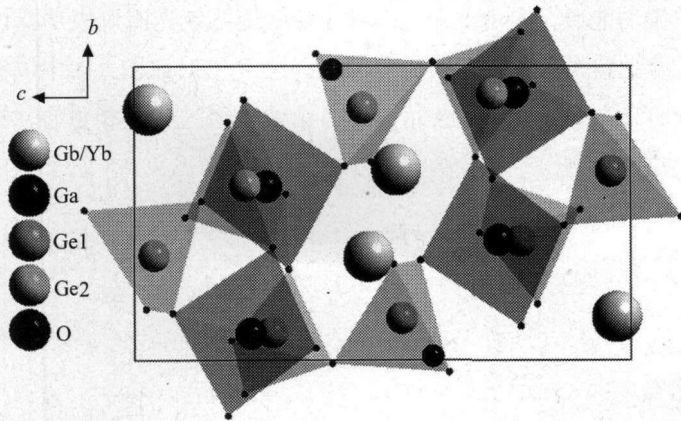


Fig.2 The crystal cell structure of $\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{GaGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$)

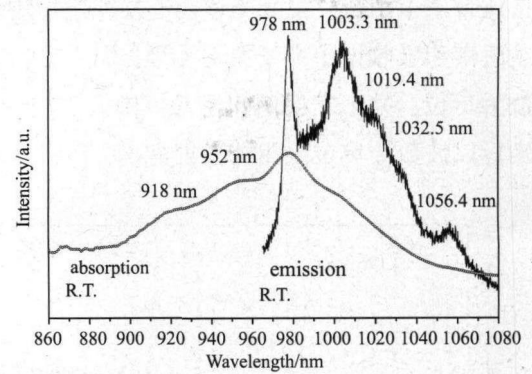


Fig.3 The absorption and photoluminescence spectra of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at room temperature ($T = 300 \text{ K}$)

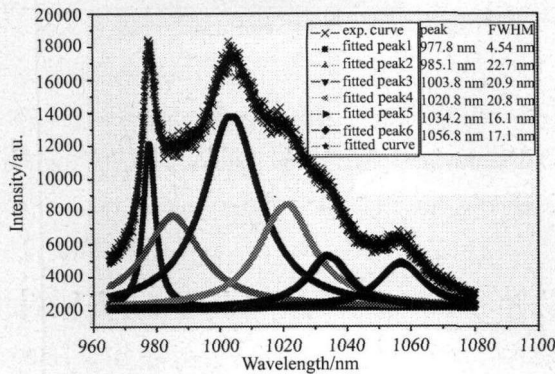


Fig.4 Peak fitting on the emission spectrum of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at room temperature ($T=300 \text{ K}$)

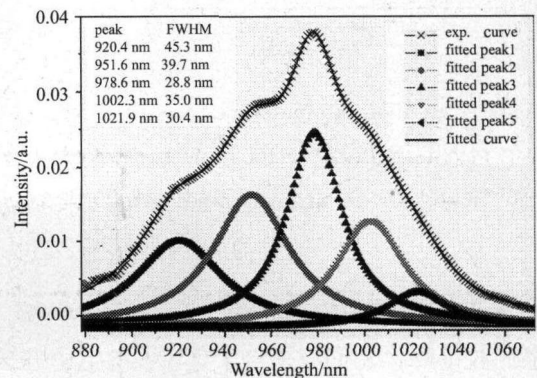


Fig.5 Peak fitting to the absorption spectrum of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at room temperature ($T = 300 \text{ K}$)

1002.3 nm 和 1021.9 nm, 相应的半高全宽 (FWHM) 为 45.3 nm、39.7 nm、28.8 nm、35.0 nm 和 30.4 nm。可以看出拟合给出的吸收峰 978.6 nm、1002.3 nm、1021.9 nm 和发射峰 977.8 nm、1003.8 nm、1020.8 nm 有很好的对应关系。吸收峰和发射峰呈现宽带, 应是由于晶格中强烈的声子振动能级与 Yb^{3+} 电子能级相互耦合造成的^[12,13]。

$\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 低温 ($T = 8 \text{ K}$) 光致发光谱和激发光谱如图 6 所示。低温时光致发光谱和吸收谱和室温时的相比, 其发射峰和激发峰变窄变锐, 发射谱中的 986.7 nm 发射峰变得更加清晰。低温时激发谱中 977.2 nm 谱线和发射谱中 978.1 nm 谱线应是零声子附近的跃迁谱线, 由于发射谱中的谱线 (主发射) 相

对于激发谱中的谱线(主吸收)明显向长波方向移动,表明电子在这两能级之间的跃迁都伴随明显的晶格弛豫,将主吸收能量 $h\nu_A$ 和主发射能量 $h\nu_D$ 之间的差值近似为发射或吸收声子能量差 $h\nu$ 的二倍^[14],即

$$h\nu_A - h\nu_D = 2h\nu. \quad (1)$$

可计算出低温时 977.2 nm 吸收或 978.1 nm 发射所吸收或释放的声子能量约为 4.7 cm^{-1} 。因此,此跃迁的零声子线应为 977.6 nm (10229 cm^{-1}),这与室温下吸收光谱的 978.6 nm 吸收峰、发射光谱中的 977.8 nm 发射峰相近。

由于锆酸盐有强烈的拉曼效应^[1],且 Yb^{3+} 离子发光通常伴随有很强的电声子耦合,这给其电子能级指认带来了困难。拉曼光谱能够反映基质中声子振动能级,参考文献 [15,16],表明用拉曼光谱可成功指认发射谱和吸收谱中声子振动能级。图 7 给出了低温光致发射谱、激发谱和室温拉曼光谱对比图。图中以波数为单位,并把发射谱和激发谱中的零声子线 (10229 cm^{-1}) 作为坐标零点与拉曼光谱的零点相重合,横坐标以波数为单位绘出了发射光谱、激发光谱和拉曼光谱。

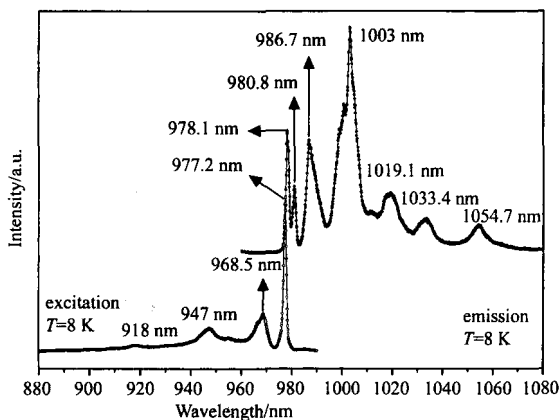


Fig.6 The photoluminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 947 \text{ nm}$) and excitation ($\lambda_{\text{em}} = 1003 \text{ nm}$) spectra of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at low temperature ($T = 8 \text{ K}$)

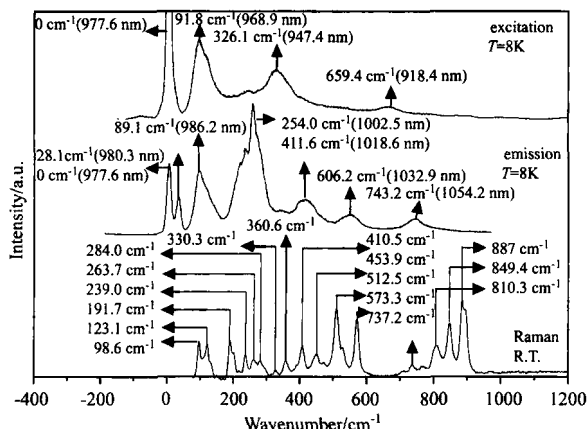


Fig.7 Comparison of the photoluminescence ($T = 8 \text{ K}$, $\lambda_{\text{ex}} = 947 \text{ nm}$), excitation spectra with the Raman spectra with the incident wavelength 514.5 nm of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at room temperature

图 7 发射谱中的 251.8 cm^{-1} 、 547 cm^{-1} (分别对应为图 6 中的 1003 nm、1033.4 nm) 发射峰没有明显的拉曼峰,它们应来自于 Yb^{3+} 的电子态跃迁,发射谱中 742.1 cm^{-1} (对应图 6 发射谱 1054 cm^{-1} 的峰) 附近有较弱的拉曼峰,说明此处的跃迁可能有很小能量的声子参与。同时,比较室温和 8 K 温度的发射峰,可见 8 K 低温下 986.7 nm、1019.1 nm 处发射峰应与室温下 985.1 nm、1020.8 nm 的发射峰系同一发射峰。在室温下,相对于 1003 nm 的发射峰,它们的强度显著增强,与它们来自于声子辅助的跃迁特征相符合,即随着温度的升高,零声子线的相对强度减弱,而声子辅助跃迁则有所增强。

由于在室温下未能测得 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 的尖锐发射、激发或吸收峰,所以我们以 8 K 温度下的激发和发射谱峰来确定 Yb^{3+} 在 $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 中的晶场分裂。根据 977.6 nm 零声子线的结果,将低温激发谱线的能量均近似为吸收了一个能量为 4.7 cm^{-1} 的声子,发射谱线的能量均近似为发射了一个能量为 4.7 cm^{-1} 的声子,以确定电子态跃迁波长。同时基于前面喇曼光谱和发射光谱的对比分析,可指认 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 发射谱和激发谱能级跃迁:低温激发谱中,918 nm、947 nm、977.2 nm 谱线(对应室温下吸收光谱的 920.4 nm、951.6 nm 和 978.6 nm 谱峰)来自于 ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ 至 ${}^2\text{F}_{5/2}(2)$ 、 ${}^2\text{F}_{5/2}(1)$ 、 ${}^2\text{F}_{5/2}(0)$ 的跃迁,968.5 nm

则来自于 ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0)$ 的声子辅助跃迁; 低温发射谱中, 978.1 nm、1003 nm、1033.4 nm、1054.7 nm (室温下分别为 977.8 nm、1003.8 nm、1034.2 nm 和 1056.8 nm) 分别来自于 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$ 、 ${}^2\text{F}_{7/2}(1)$ 、 ${}^2\text{F}_{7/2}(2)$ 、 ${}^2\text{F}_{7/2}(3)$ 的跃迁, 986.7 nm、1019.1 nm (室温下分别为 985.1 nm、1020.8 nm 谱峰) 分别来自于声子辅助的 ${}^2\text{F}_{5/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$ 、 ${}^2\text{F}_{7/2}(1)$ 跃迁。由此得到 Yb^{3+} 在 $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 中的晶场分裂如图 8 所示。

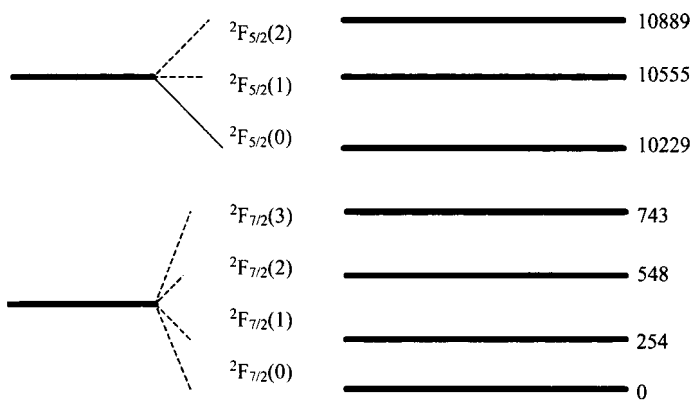


Fig.8 Crystal splitting of Yb^{3+} in $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ in wavenumber

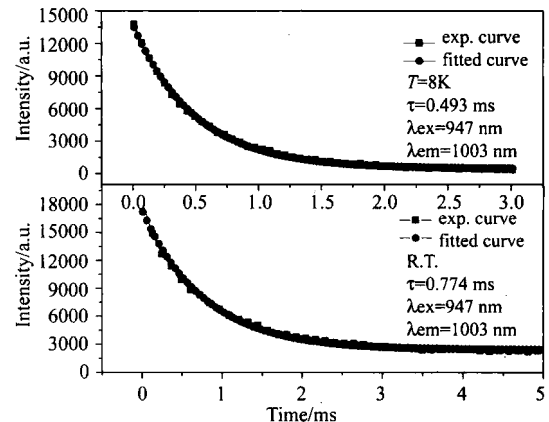


Fig.9 The decay curves of 1003 nm in $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ at low temperature ($T = 8 \text{ K}$) and room temperature ($T = 300 \text{ K}$)

3.3 荧光寿命

测试低温 ($T = 8 \text{ K}$) 和室温 ($T = 300 \text{ K}$) 时 1003 nm 荧光衰减曲线如图 9 所示。图中用单指数衰减函数分别对其衰减曲线进行了拟合, 给出了 1003 nm 荧光在低温和室温时的寿命分别是 0.493 ms 和 0.774 ms。室温时荧光寿命比低温时的要长, 这是由于 Yb^{3+} 离子在 1003 nm 荧光衰减过程中伴有强烈的再吸收 (由图 5 可见 1002.3 nm 附近有强的吸收) 引起的荧光寿命增长。 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 发光表现出较长的荧光寿命, 有利于实现粒子数反转和存储能量, 从而实现激光输出。

4 结 论

用固相法制备了 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 多晶, 用 Rietveld 全谱拟合给出了其晶格常数、原子坐标、温度因子和密度。由吸收光谱、激发光谱、发射光谱和拉曼光谱确定了 Yb^{3+} 在 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 的晶场能级分裂。拟合给出了低温和室温时 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 在 1003 nm 发光的上能级荧光寿命分别为 0.493 ms 和 0.774 ms, 室温下荧光寿命变长是因为再吸收引起的。宽带吸收光谱和宽带发射光谱使 $\text{Yb}^{3+}:\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ 有望成为全固态可调谐和超短脉冲激光工作物质。

参考文献:

- [1] Zang Jingcun, Zou Yulin, Liu Yanhang. Study on laser crystals of germinate[J]. *Laser Technol.* (激光技术), 2001, 25(1): 27-31 (in Chinese).
- [2] Kaminskii A A, Mill B V, et al. New low-threshold noncentrosymmetric $\text{LaBGeO}_5:\text{Nd}^{3+}$ laser crystal [J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1990, 20(8): 875-876.

- [3] Capmany J, Jaque D, García Solé J. Continuous wave laser radiation at 1314 and 1386 nm and infrared to red self-frequency doubling in nonlinear LaBGeO₅: Nd³⁺ crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(18): 2722-2724.
- [4] Petrićević V, Bykov A B, Evans J M, *et al.* Room-temperature near-infrared tunable laser operation of Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ [J]. *Opt. Lett.*, 1996, 21(21): 1750-1752.
- [5] Alam M, Gooen K H, *et al.* Optical spectra and laser action of neodymium in a crystal Ba₂MgGe₂O₇ [J]. *J. Appl. Phys.*, 1968, 39(10): 4728-4730.
- [6] Kaminskii A A, Bohatý L, Becker P, *et al.* Tetragonal Ba₂MgGe₂O₇-a novel multifunctional optical crystal with numerous manifestations of nonlinear-laser effects: almost sesqui-octave Stokes and anti-Stokes combs and cascaded $\chi^{(3)} \leftrightarrow \chi^{(2)}$ lasing with involved second and third harmonic generation [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2008, 5(12): 845-868.
- [7] Byrappa K, Yoshimura M. *Handbook of Hydrothermal Technology: a Technology for Crystal Growth and Materials Processing* [M]. William Andrew, 2001: 517.
- [8] Kaminskii A A, Mill B, Butashin A V, *et al.* Germanates with NdAlGe₂O₇-type structure-synthesis, crystal-structure, absorption luminescence properties, and stimulated-emission of their activator, Nd³⁺ ions [J]. *Phys. Status. Solidi. A*, 1987, 103(2): 575-592.
- [9] Larson A C, Von Dreele R B. General structure analysis system (GSAS) [R]. 2004, Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR: 86-748.
- [10] Hahn Th. *International Tables for Crystallography* [M]. New York: Springer, 2005: Volume A: 184-185.
- [11] Gschneidner K A, Eyring Jr and L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rear Earths* [M]. Vol. 23, Elsevier Science, 1996: 267.
- [12] Becker P C, Williams G M, Edelstein N M. Observation of strong electron-phonon coupling effects in YbPO₄ [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45: 5027-5031.
- [13] Roselli C, Boussac A, Mattioli T A. Use of near-infrared Yb³⁺ vibronic side-band spectroscopy to probe protein metal-binding sites [J]. *J. Alloys Compd.*, 1995, 225: 48-51.
- [14] Xia Shangda. *Group and Spectroscopy* (群论与光谱) [M]. Beijing: Science Press, 1994: 274-275 (in Chinese).
- [15] Ternane R, Feridb M, *et al.* Luminescent properties of Yb-doped monoclinic yttrium polyphosphates [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128: 387-39.
- [16] Bensalah A, Guyot Y, Brenier A, *et al.* Spectroscopic properties of Yb³⁺: LuLiF₄ crystal grown by the Czochralski method for laser applications and evaluation of quenching processes: a comparison with Yb³⁺: YLiF₄ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 380: 15-26.