

Tm, Ho:BaY₂F₈ 晶体光谱性能与能量传递

李 春¹ 张学建² 王成伟¹ 张 莹¹ 董仲伟¹ Mauro Tonelli^{1,3} 刘景和^{*,1}

(¹ 长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(² 吉林建筑工程学院外事处, 长春 130021)

(³ NEST-CNR and Dipartimento di Fisica, Universita di Pisa, Largo B. Pontecorvo 3, 56127 Pisa, Italy)

摘要: 采用提拉法, 生长钬钽双掺氟化钇钡[分子式: Tm³⁺, Ho³⁺:BaY₂F₈, 简称 Tm, Ho:BYF]激光晶体。工艺参数: 拉速 0.5 mm·h⁻¹, 转速 5 r·min⁻¹, 冷却速率 10 °C·h⁻¹。XRD 表明: 属于单斜晶系, 空间群 *C12/m1*。计算出晶格参数: $a=0.699\,73\text{ nm}$, $b=1.052\,93\text{ nm}$, $c=0.427\,84\text{ nm}$, $\beta=99.71^\circ$ 。测试了晶体的吸收及荧光光谱, 同时计算了 784 nm 处吸收峰的半高宽、吸收系数及吸收截面, 分别为 3.2 nm, 2.23 cm⁻¹, 7.44×10⁻²¹ cm²。该吸收峰对应于 Tm³⁺ 离子从基态 ³H₆ 到激发态 ³H₄ 的跃迁。Tm, Ho:BYF 晶体在 2.06 μm 附近有很强的荧光发射峰, 在该荧光峰的发射截面和荧光寿命分别为 4.96×10⁻²¹ cm², 10.1 ms。Tm³⁺→Ho³⁺ 的正向、反向能量转换系数之比是 10.4。

关键词: 钬钽双掺氟化钇钡晶体; 吸收光谱; 荧光光谱; 能量传递

中图分类号: O734+.3; O782+.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0006-05

Spectral Properties and Energy Transfer of Tm, Ho:BaY₂F₈ Crystal

LI Chun¹ ZHANG Xue-Jian² WANG Cheng-Wei¹ ZHANG Ying¹

DONG Zhong-Wei¹ Mauro Tonelli^{1,3} LIU Jing-He^{*,1}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² Office of Foreign Affairs, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130021, China)

(³ NEST-CNR and Dipartimento di Fisica, Universita di Pisa, Largo B. Pontecorvo 3, 56127 Pisa, Italy)

Abstract: Tm, Ho:BaY₂F₈ single crystal was grown by the Czochralski method for the first time. The optimal technical parameters obtained are as follows: the pulling rate is 0.5 mm·h⁻¹, the rotation rate is 5 r·min⁻¹, the cooling speed is 10 °C·h⁻¹. The result of XRD curve shows that as-grown Tm, Ho:BaY₂F₈ crystal belongs to the monoclinic system with scheelite-type structure and space group *C12/m1*. The cell parameters calculated are $a=0.699\,73\text{ nm}$, $b=1.052\,93\text{ nm}$, $c=0.427\,84\text{ nm}$, $\beta=99.71^\circ$. The absorption and fluorescence spectra of the Tm, Ho:BaY₂F₈ crystal were measured and FWHM, absorption coefficient, absorption cross-section were calculated lying in the 784 nm region, 3.2 nm, 2.26 cm⁻¹ and 7.44×10⁻²¹ cm², respectively. Transition from the ³H₆ ground state to ³H₄ excited state with Tm³⁺. There are three intensive fluorescence emission peak near 2.06 μm, the emission cross-section and fluorescence lifetime 4.96×10⁻²¹ cm² and 10.1 ms, respectively. The ratio between the Tm-Ho transfer and its back-transfer process is 10.4.

Key words: Tm, Ho:BaY₂F₈ crystal; absorption spectrum; fluorescence spectrum; energy transfer

收稿日期: 2010-08-10。收修改稿日期: 2010-09-10。

高等学校博士学科点专项科研基金(No.20060186003); 中国兵器支撑项目(No.62301020201); 吉林省科技厅国际合作项目(No.20090709)资助。

*通讯联系人。E-mail: liu_jinghe@yahoo.com.cn, Tel: 0431-85583177

随着大功率 InGaAs 二极管激光器(LD)发展, 2 μm 波段激光受到人们的重视, 广泛应用于医疗、环境检测、激光雷达、光电干扰、遥感、光通讯和测距等领域^[1-3]。同时, 它还是获得 3~5 μm 波段光学参量振荡器 的激光输出的理想泵浦源^[4]。

在 Tm、Ho 双掺的激光晶体材料中, 基于 Tm: $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ ^[5-7] 和 Ho: $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ^[8-9], 而吸引了很多研究人员的兴趣。研究表明: Ho: $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 比 Tm: $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ 显示了更大的增益。但是 Ho³⁺ 没有一个吸收峰是与有效的激光端面泵浦源相匹配。在室温条件下, Ho、Tm 双掺激光晶体的 2 μm 激光发射是基于 Ho: $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$, 并且作为敏化离子的 Tm³⁺ 通过能量振动的方式传给 Ho³⁺ 的亚稳态^[10-14]。

Tm, Ho: BaY₂F₈ (Tm, Ho: BYF) 激光晶体作为新型近红外波段激光晶体材料, 具有荧光寿命长、阈值低、增益大、效率高、热效应小等优点^[15], 可实现 2 μm 高效激光输出, 既降低了激光振荡阈值, 又提高了输出效率。

本文采用提拉法, 生长 Tm, Ho: BYF 激光晶体。测试了光谱性能, 计算了吸收截面、发射截面和 Tm³⁺ 离子与 Ho³⁺ 离子之间的能量传递系数。

1 实验部分

1.1 晶体生长

原料纯度: 99.999% (5N) 的 BaF₂、YF₃、TmF₃、HoF₃。TmF₃ 浓度为 5.2 at%, HoF₃ 浓度为 0.5 at%。用电子天平按照 $n_{\text{BaF}_2}:n_{\text{YF}_3}=1:2$ 称取原料。混料 24 h, 用坩锅装混合料置于电阻炉中, 将炉体温度升至 500 $^{\circ}\text{C}$, 并通入无水 HF, 在高温下恒温 2 h, 去除其中的水和氧气, 待炉体冷却至室温, 通入大量高纯氮气, 最后得到无水氟化物原料。

采用中频感应提拉法, 生长 Tm, Ho: BYF 晶体。晶体生长主要设备: 提拉式单晶炉, ϕ 70 mm $\times$ 40 mm 铂金坩锅。采用气动压力机压料, 抽真空至 10^{-3} Pa, 升温至 700 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 12 h, 通入 5N 的氩气。选用优质 b 轴取向 BYF 晶体做籽晶, 生长参数: 升温速率 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 拉速 0.5 mm $\cdot \text{h}^{-1}$, 转速 5 r $\cdot \text{min}^{-1}$, 熔化温度 959 $^{\circ}\text{C}$, 控制凸界面生长, 降温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 晶体生长通过引晶、缩颈、放肩、等径、收尾及降温工艺。生长周期约 5 d。

1.2 测 试

采用日本理学 D/MAX-II B 型 X 射线衍射仪对晶体进行物相结构分析。采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 线, 用弯曲

石墨晶体单色器滤波, 工作电流 20 mA, 电压 40 kV, 扫描速度 $4^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° 。

采用日本岛津公司 UV-3101(PC) 型紫外分光光度计在 750~820 nm 和 1 400~2 100 nm 范围内测定了晶体的吸收光谱, 分辨率为 0.1 nm, 波长准确度为 ± 0.3 nm, 光度测量准确度为 ± 0.002 Abs。

采用 CARY500 分光光度计, 室温下测量了晶体在 1 600~2 150 nm 的荧光光谱。波长精度: ± 0.1 nm, 分辨率: < 0.05 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Tm, Ho: BYF 晶体粉末的 XRD 图见图 1。与文献^[16-17]相比较, 说明已经生长出 Tm, Ho: BYF 晶体, 该晶体属于单斜晶系, 空间群 $C12/m1$ 。由单斜晶系的晶格参数计算公式 (1) 计算出晶格参数: $a=0.69973$ nm, $b=1.05293$ nm, $c=0.42784$ nm, $\beta=99.71^{\circ}$, $Z=2$ 。在 Tm, Ho: BYF 激光晶体中, Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 离子取代少量的 Y³⁺ 离子, 导致晶体发生晶格微小畸变。

$$d = \frac{ABC \sin \beta}{\sqrt{A^2 B^2 + B^2 C^2 + A^2 C^2 \sin^2 \beta - 2AB^2 C \cos \beta}} \quad (1)$$

式中, $A, B, C: (hkl)$ 晶面族离原点最近的晶面在 a, b, c 轴的截距: $A=a/h, B=b/k, C=c/l$ 。

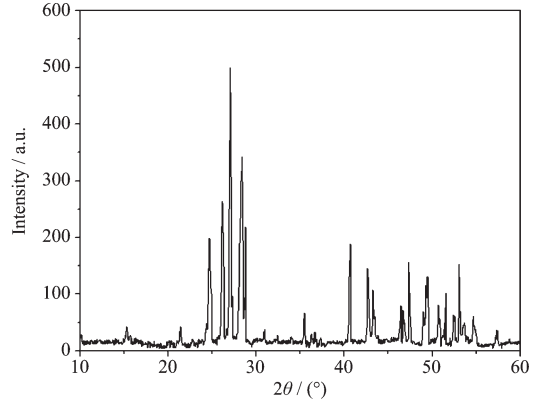


图 1 Tm, Ho: BYF 晶体的 XRD 图

Fig.1 Powder XRD pattern of Tm, Ho: BYF crystal

2.2 吸收光谱分析

在室温下, 分别测试了 Tm, Ho: BYF 晶体在 750~820 nm 和 1 400~2 100 nm 范围的吸收光谱, 如图 2 和 3 所示。从图 2 中可以看出, 光谱中有 3 个吸收峰, 峰值分别为 774、784.4 和 794.6 nm。中心波长分别位于 784.4 nm 处, 这个吸收峰对应于 Tm³⁺ 离子能级图上从基态 3H_6 到激发态 3H_4 的跃迁, 半高宽为 3.2 nm, 在此波段内, Ho³⁺ 离子没有明显的吸收, 因

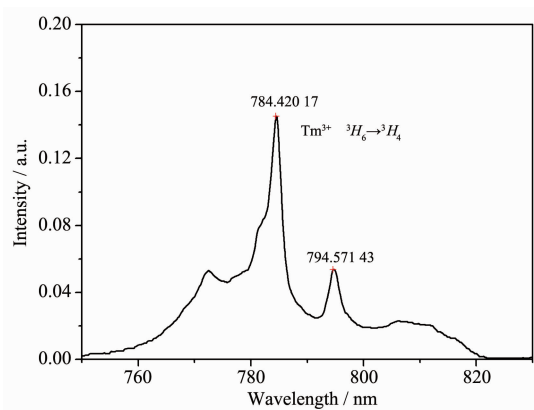


图 2 晶体在 750~830 nm 的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of crystal at 750~830 nm

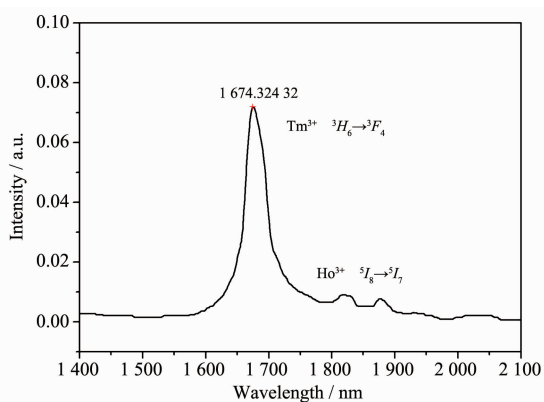


图 3 晶体在 1400~2100 nm 的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectrum of crystal at 1400~2100 nm

此, Ho^{3+} 离子的吸收可以忽略不计。通过吸收光谱, Tm^{3+} 的吸收系数可由下式计算:

$$\alpha = \frac{\ln(I_0/I)}{L} = \frac{2.303\text{OD}}{L} \quad (2)$$

式中, I_0 和 I : 入射光和透射光的强度, OD: 光密度, L : 样品的厚度(单位: cm), 吸收截面 σ_a 与吸收系数的关系式为:

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N_0} \quad (3)$$

式中, N_0 : 单位体积内离子掺杂数(单位: cm^{-3})。

利用(2)和(3)式, $N_0 = 2.997 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $L = 0.15 \text{ cm}$, 经过计算, 晶体在 784.4 nm 波长处的吸收系数为 2.23 cm^{-1} , 吸收截面为 $7.44 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。较大的吸收系数和吸收截面能充分吸收泵浦光, 提高泵浦光的转换效率, 有利于实现激光二极管泵浦。

图 3 中有 3 个吸收峰, 峰值分别为 1674.3, 1818.7 和 1876.9 nm, 在 1674.3 nm 处, 对应于 Tm^{3+} 离子在基态 $^3\text{H}_6$ 到激发态 $^3\text{F}_4$ 的跃迁, 半高宽为 33.4

nm。在 1818.7 nm 和 1876.9 nm 处, Ho^{3+} 离子有较弱的吸收, 在能级图上对应于 Ho^{3+} 离子在基态 $^5\text{I}_8$ 到激发态 $^5\text{I}_7$ 的跃迁。

2.3 荧光光谱分析及能量传递

室温下, 在 780 nm LD 激发下, 1600~2150 nm 波长范围的荧光光谱见图 4。可以看出, 在这个波段范围内, 当吸收 780 nm 波长的光辐射后, Tm^{3+} 离子由基态 $^3\text{H}_6$ 跃迁到激发态 $^3\text{H}_4$ 能级, 再通过 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 辐射跃迁和 $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ 交叉驰豫过程到达 $^3\text{F}_4$ 能级, 粒子在该能级向基态 $^3\text{H}_6$ 的跃迁产生 1.84 μm 的荧光发射, 半高宽 25.3 nm。

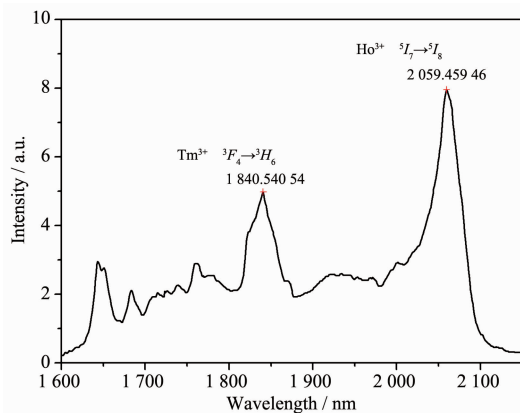


图 4 Tm, Ho:BYF 晶体的荧光光谱

Fig.4 Photoluminescence spectrum of Tm, Ho:BYF crystal

在吸收光谱中, Ho^{3+} 离子对抽运光没有明显的吸收, 因此, Ho^{3+} 离子在 2 μm 波段的荧光发射主要是由于 Ho^{3+} 离子与 Tm^{3+} 离子之间的能量传递, 在吸收 780 nm 的光辐射后, Tm^{3+} 离子 $^3\text{H}_6$ 能级向 $^3\text{H}_4$ 能级跃迁, 离子从 $^3\text{H}_4$ 能级向 $^3\text{F}_4$ 能级辐射, 同时, Tm^{3+} 离子的 $^3\text{H}_6$ 能级激发跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级, 因此, Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级集居 2 个粒子能量, 由于 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级与 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级很接近, Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级的粒子与 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级粒子发生交叉驰豫, 然后通过能量共振转移, 该过程是可逆的, Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级与 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级将达到动态平衡^[18-19]。 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级粒子受激向基态 $^5\text{I}_8$ 能级辐射, 便产生了 2.06 μm 荧光发射。2.06 μm 荧光发射消耗了部分 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级粒子, 破坏了 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级与 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级的动态平衡, 使 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级粒子能量向 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级共振转移。图 5 为 Tm-Ho 离子能量传递图。由于 Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子能量的转移, 有利于实现 2 μm 波段的激光输出, 因此 Tm, Ho:BYF 晶体有望成为一种新型的适合 LD 抽运的近红外激光材料。

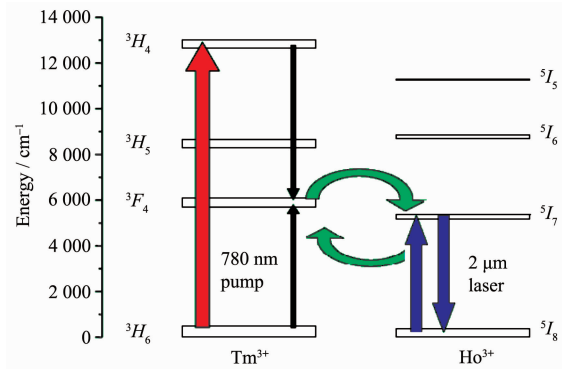


图 5 Tm, Ho:BYF 激光晶体中 Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 离子能级图
Fig.5 Energy levels of Tm³⁺ and Ho³⁺ in Tm, Ho:BYF laser crystal

在 10 K 到 300 K 范围内,测试了 Ho³⁺ 离子 ⁵I₇ → ⁵I₈ 跃迁时的衰减曲线,如图 6 所示。寿命从 10 K 的 12.5 ms 减小到室温下的 10.1 ms。测得晶体中的衰减时间略低于文献中^[20]的数值,但相差不大,与陈敢新等^[21]的结果相比较,寿命较高,利用荧光寿命数值,结合式(4)可以计算荧光发射截面。

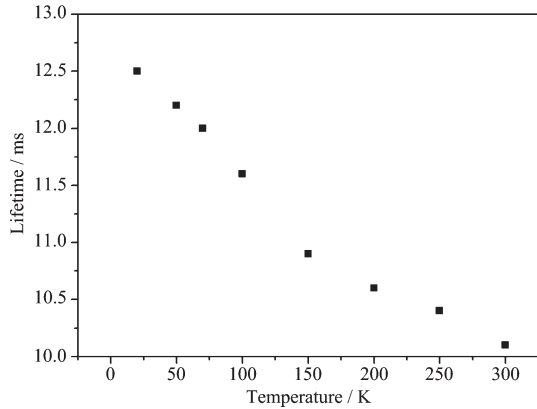


图 6 ⁵I₇ 荧光寿命曲线

Fig.6 ⁵I₇ lifetime curve

晶体的荧光发射截面可由下式计算^[22]:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \eta I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

式 λ : 谱线中心波长(nm), n : 晶体的折射率, η : 量子效率, c : 光速, τ : 荧光寿命, $I(\lambda)$: 荧光光谱中波长 λ 处的发射强度, 根据测量的荧光光谱, 结合公式(4), 可以计算出 Tm, Ho:BYF 晶体在某一波长的荧光发射截面。通过式(4), 计算出在 2.06 μm 处, 受激发射截面 $\sigma_{\text{em}} = 4.96 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 半高宽 38.4 nm。

根据上述分析, Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 离子之间存在一定的能量传递关系, 而能量转换系数能精确地描述 Tm³⁺ 离子和 Ho³⁺ 离子之间的能量转换, Tm³⁺ 离子 ³F₄

能级向 Ho³⁺ 离子 ⁵I₇ 能级正反能量传递系数, 将直接影响晶体的出光效率。根据文献^[25]中的公式(5)和(6), 可以计算 Tm³⁺、Ho³⁺ 离子能量传递系数。

$$C_{\text{Tm}, \text{Ho}} = \frac{9\chi^2 c}{16\pi n^2} \int \sigma_{\text{abs}, \chi} \sigma_{\text{em}, \chi} d\lambda \quad (5)$$

$$C_{\text{Ho}, \text{Tm}} = C_{\text{Tm}, \text{Ho}} \exp\left(\frac{E_{\text{ZL}, \chi} - E_{\text{ZL}, \chi'}}{kT}\right) \quad (6)$$

式中 χ^2 : 平均取向, c : 光速, n : 折射率, $\sigma_{\text{em}, \chi}$ 和 $\sigma_{\text{abs}, \chi}$: χ 离子的发射和吸收截面, $E_{\text{ZL}, \chi}$: χ 离子的零声子线。根据文献^[22]提供的数据。经过计算, Tm³⁺ → Ho³⁺ 的正向能量转换系数 $C_{\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}} = 15.6 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, Ho³⁺ → Tm³⁺ 的反向能量转换系数 $C_{\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}} = 1.5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_{\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}} / C_{\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}} = 10.4$, 结果与文献比较, 见表 1, BYF 中的正向能量传递较大, Ho³⁺ → Tm³⁺ 反向能量转换很小, 因此, Tm, Ho:BYF 晶体是一种可实现 2 μm 激光输出的高效的激光材料。

表 1 BYF 和其他激光晶体中 Tm³⁺ ⇌ Ho³⁺ 能量转换系数
Table 1 Tm ⇌ Ho energy transfer coefficients for BYF and other laser crystals

Crystal	$C_{\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}} / (10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$	$C_{\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}} / (10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$	$C_{\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}} / C_{\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}}$	Ref.
BNN	36.54	4.1	8.9	[23]
CaSGG	24	1.2	20	[24]
YAG	10.9	1.1	9.5	[25]
YLF	16.9	1.2	13.6	[26]
BYF	15.6	1.5	10.4	This work

3 结 论

采用提拉法生长 Tm, Ho:BYF 激光晶体。分析了晶体的物相结构, 计算出晶格参数: $a = 0.69973 \text{ nm}$, $b = 1.05293 \text{ nm}$, $c = 0.42784 \text{ nm}$, $\beta = 99.71^\circ$, $Z = 2$ 。Tm³⁺、Ho³⁺ 离子的掺入, 引起晶格发生微小畸变。

晶体在 784 nm 波长处的吸收系数为 2.23 cm^{-1} , 吸收截面为 $7.44 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 由于 Tm³⁺ 离子和 Ho³⁺ 离子之间的能量传递, 大的吸收系数和吸收截面增加了 Ho³⁺ 离子在 ⁵I₇ 上的聚集, 加大了 Ho³⁺ 离子由 ⁵I₇ 向 ⁵I₈ 泵浦的几率, 即提高了 2 μm 波段的激光输出的效率。

室温下, 在 780 nm LD 激发下, 波长在 2.06 μm 的受激发射截面为 $4.96 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 半高宽 38.4 nm, Ho³⁺ 离子 ⁵I₇ 的荧光寿命 10.1 ms, Ho³⁺ → Tm³⁺ 正向能量转换系数 $15.6 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, 反向能量转换系数 $1.5 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, Tm, Ho:BYF 晶体是一种可实现

2 μm 激光输出的高效的激光材料。

参考文献:

- [1] Becker T, Huber G, Heide H J, et al. *Opt. Commun.*, **1990**, **80**:47-51
- [2] McFarlane R A. *Opt. Soc. Am. B*, **1994**, **11**:871-880
- [3] Sudesh V, Piper J A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **2000**, **36**: 879-884
- [4] Bourdet G L, Lescroart G. *Appl. Opt.*, **1999**, **38**:3275-3281
- [5] Macfarlane R M. *J. Lumin.*, **2000**, **85**:181-186
- [6] So S, Mackenzie J I, Shepherd D P, et al. *Opt. Express*, **2006**, **14**:10481-10487
- [7] Li C, Song J, Shen D, et al. *Opt. Express*, **1999**, **4**:12-18
- [8] Lieto A D, Minguzzi P, Toncelli A, et al. *Appl. Phys. B*, **1994**, **58**:69-71
- [9] Choi H K, Tumer G W, Eglash S J. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **1994**, **6**:7-9
- [10] Falconieri M, Lanzi A, Salvetti G, et al. *Opt. Mater.*, **1997**, **7**: 135-143
- [11] Barnes N P, Murray K E, Jani M G, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1994**, **11**:2422-2426
- [12] Bruneau D, Delmonte S, Pelon J. *Appl. Opt.*, **1998**, **37**:8406-8419
- [13] Walsh B M, Barnes N P, Bartolo B D. *J. Lumin.*, **2000**, **90**: 39-48
- [14] Falconieri M, Lanzi A, Salvetti G, et al. *Appl. Phys. B*, **1998**, **66**:153-162
- [15] Osiać E, Kuck S, Heumann E, et al. *Opt. Mater.*, **2003**, **24**: 537-545
- [16] ZHANG Shou-Chao(张守超), RUAN Yong-Feng(阮永丰), LI Guang-Hui(李广慧), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2007**, **36**(3):485-489
- [17] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**, **22**(3):358-361
- [18] ZHANG Xin-Lu(张新陆), WANG Yue-Zhu(王月珠), YAO Bao-Quan(姚宝全), et al. *Chin. J. Lasers (Zhongguo Jiguang)*, **2004**, **31**(1):9-12
- [19] CHEN Gan-Xin(陈敢新), ZHANG Qin-Yuan(张勤远), ZHAO Chun(赵纯), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2010**, **59** (2):1321-1326
- [20] Cornacchia F, Sani E, Toncelli A, et al. *Appl. Phys. B*, **2002**, **75**:817-822
- [21] CHEN Gan-Xin(陈敢新), ZHANG Qin-Yuan(张勤远), YANG Gang-Feng(杨刚锋), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(7):4200-4206
- [22] Cornacchia F, Lieto A D, Tonelli M. *Progr. Quantum Electron.*, **2009**, **33**:61-109
- [23] Bigotta S, Toncelli A, Tonelli M, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **30**: 129-131
- [24] Toncelli A, Tonelli M, Zannoni E, et al. *J. Lumin.*, **2001**, **92**: 237-244
- [25] Walsh B M, Barnes N P, Bartolo B D. *J. Lumin.*, **1997**, **75**: 89-98
- [26] Brenier A, Boulon G, Madej C, et al. *J. Lumin.*, **1993**, **54**: 271-277