研究论文

引用格式: *J. Inorg. Mater.*, 2026, **41(7):** 930
DOI: 10.15541/jim20250380

Dy:Y_2SiO_5和 Dy,Tb:Y_2SiO_5单晶生长与黄光发射光谱性能

刘宇霄, 梁 飞

(山东大学 晶体材料研究院, 晶体材料全国重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 波长位于 570~590 nm 的黄光激光在流式细胞检测、钠导星信标、眼科手术治疗等前沿领域具有重要应用价值。采用蓝光激光二极管直接泵浦 Dy^{3+}掺杂晶体产生黄光激光, 是一种结构简单、高效紧凑且稳定性高的全固态黄光激光器设计方案。但 Dy^{3+}掺杂黄光激光晶体研究主要集中于低声子能量的氟化物, 对高声子能量的氧化物晶体探索较少。本研究采用光学浮区法成功生长出高质量的 Dy^{3+}单掺及 Dy^{3+}、Tb^{3+}共掺杂的 Y_2SiO_5 (YSO)晶体, 测试了两种晶体的透过光谱和拉曼光谱, 并详细研究了 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体中的黄光发射和能量转移过程。结果显示, 与单掺 Dy:YSO 相比, Dy,Tb:YSO 晶体在 450 nm 处的蓝光吸收截面从 1.75×10^{-21} cm^2 增大至 2.21×10^{-21} cm^2, 在 574 nm 处的黄光发射截面从 3.45×10^{-21} cm^2 增大至 4.32×10^{-21} cm^2。利用共掺 Tb^{3+}离子作为退激活离子, Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 能级到 Tb^{3+}的 $^7F_4$ 能级的能量转移效率为 50.7%, 使 Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 下能级的寿命缩短至 202.9 μs, 有利于实现粒子数反转, 获得黄光激光输出。本研究结果表明, Dy,Tb:YSO 晶体是一种具有研究价值和应用潜力的黄光激光增益介质。

关 键 词: Dy:YSO; Dy,Tb:YSO; 黄光激光; 晶体生长

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-324X(2026)07-0930-09

Growth and Yellow Emission Spectral Properties of Dy:Y_2SiO_5 and Dy,Tb:Y_2SiO_5 Single Crystals

LIU Yuxiao, LIANG Fei

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Yellow laser sources in the range of 570–590 nm have many important applications in frontier fields such as flow cytometry, sodium guide star, and ophthalmic surgery. Yellow laser output from blue laser diode-pumped Dy^{3+}-doped crystals is a promising technology with advantages of high efficiency, compactness, and high power stability. However, Dy^{3+}-doped laser crystals mainly focused on low-phonon-energy fluorides, while the high- phonon-energy oxides were rarely studied. Herein, high-quality Dy^{3+}-doped and Dy^{3+}, Tb^{3+} co-doped Y_2SiO_5 (YSO) crystals were grown by the optical floating zone method. The yellow emission and energy transfer processes

收稿日期: 2025-09-28; **收到修改稿日期:** 2025-10-22; **网络出版日期:** 2025-10-31
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFF0718801, 2021YFA0717800); 国家自然科学基金(52372010, 52422201)
National Key Research and Development Program of China (2023YFF0718801, 2021YFA0717800); National Natural Science Foundation of China (52372010, 52422201)
作者简介: 刘宇霄(2001–), 男, 硕士研究生. E-mail: 202312754@mail.sdu.edu.cn
LIU Yuxiao (2001–), male, Master candidate. E-mail: 202312754@mail.sdu.edu.cn
通信作者: 梁 飞, 教授. E-mail: liangfei@sdu.edu.cn
LIANG Fei, professor. E-mail: liangfei@sdu.edu.cn

in Dy:YSO and Dy,Tb:YSO crystals were investigated. Compared with Dy:YSO, the absorption cross-section of Dy,Tb:YSO at 450 nm increases from 1.75×10^{-21} cm^2 to 2.21×10^{-21} cm^2, and the yellow emission cross-section at 574 nm increases from 3.45×10^{-21} cm^2 to 4.32×10^{-21} cm^2. In addition, the co-doped Tb^{3+} ions act as deactivator ions and the energy transfer efficiency from $^6H_{13/2}$ level of Dy^{3+} to $^7F_4$ level of Tb^{3+} is 50.7%. As a result, the lifetime of Dy^{3+} lower level is greatly shortened to 202.9 μs, which is favorable for population inversion and yellow laser output. These results indicate that Dy,Tb:YSO crystal is a promising yellow laser gain medium.

Key words: Dy:YSO; Dy,Tb:YSO; yellow laser; crystal growth

可见光激光在国防军事、医学成像和材料加工等众多领域发挥着重要作用, 激光波长的每次拓展都将带动科学技术的巨大进步[1]。在国防军事、医学成像和材料加工等领域, 可见光激光凭借优异的波束质量和聚焦性能, 被广泛用于高精度探测、成像与微纳加工等关键技术, 其发展为相关前沿科学和工程应用提供了重要支撑[2-3]。其中波长位于 570~590 nm 的黄光激光, 广泛应用于眼科手术[4-5]、原子光钟[6-8]、钠导星信标[9-11]、流式细胞检测[12]等前沿领域, 是关系国计民生的重要光源。然而, 受限于半导体材料的能级结构, 目前采用电泵浦的半导体二极管激光器很难实现黄光激光, 570~590 nm 黄光激光最高功率仅为毫瓦级[13-14], 难以满足高功率应用需求。为了实现高效全固态黄光激光, 逐渐发展了非线性和频技术、受激拉曼激光结合倍频等方式, 可以实现十瓦级以上的连续波黄光激光[15-18]。但是这些非线性变频激光系统往往面临着装置复杂的问题, 成本高、体积大, 难以满足激光器轻量化、小型化的应用需求。此外, 光泵半导体结合倍频(OPSL+SHG)也是一种重要的黄光获得技术路线, 目前已被美国相干公司 OBIS 系列激光器所采用。该技术具有结构紧凑、波长可调等优势, 但由于半导体增益芯片热管理与量子阱制备技术限制[19], 输出功率较低, 成本较高。因此, 设计结构简单、功率稳定且集成度高的全固态黄光激光器是本领域的研究热点和难点。

在稀土激活离子中, Dy^{3+}的 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 跃迁发光位于黄光波段, 具有较高的发光效率。采用商品化的蓝光激光二极管(LD)作为泵浦源, 直接激励掺 Dy^{3+}激光晶体, 是一种实现全固态黄光激光的技术方案[3]。前期研究中, 掺 Dy^{3+}的激光晶体材料主要集中于氟化物和少量氧化物晶体。Bowman 等[20]在蓝光 LD 泵浦的 Dy:YAG 晶体中首次实现黄光激光输出, 波长为 583 nm, 最高输出功率为 150 mW。Kränkel 等[21]在蓝光 LD 泵浦的 Dy:$LiLuF_4$ 中实现黄光激光, 波长为 578 nm, 输出功率为 7 mW。近年来, 国内外研究团队陆续在 Dy:$ZnWO_4$ 和 Dy:$LiYF_4$ 等晶体中实现黄光激光运转, 但普遍存在输出功率偏低的问题[22-23]。究其原因是 Dy^{3+}的下能级 $^6H_{13/2}$ 寿命较长, 造成粒子数反转困难, 难以实现高效的黄光激光运转。

为了解决这一问题, 目前有两种材料设计策略。一是离子共掺策略, 通过共掺与 Dy^{3+}下能级相匹配的退激活离子, 实现下能级“去活化”, 降低下能级寿命。比如 $Ce^{3+}\leftrightarrow Dy^{3+}$能量转移可提升 Dy^{3+}发光, 但随着掺杂浓度与温度变化易出现效率衰减[24]。$Dy^{3+}\leftrightarrow Tm^{3+}$能量耦合传递体系也可以提升黄光发射能力, 但存在旁路损失的问题[25]。前期研究表明, Tb^{3+}在定向抽空 Dy^{3+}下能级方面效果较好[26]。利用 Tb^{3+}的 $^7F_4$ 与 Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 能级接近所带来的共振能量传递效应, 实现下能级“去活化”, 快速抽空 Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 能级的粒子数积累, 从而抑制自终止效应, 促进 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 跃迁粒子数反转并增强黄光输出[27]。例如, 李长磊等[28]首次将 Tb^{3+}“去活化”思路用于 Dy,Tb:YAG 晶体, 缩短了 $^6H_{13/2}$ 能级寿命, 并成功实现了 582.1 nm 黄光激光输出。Bolognesi 等[27]生长了 Dy:Tb:$LiLuF_4$ 晶体, 发现共掺 Tb^{3+}使 Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 能级寿命从 294 μs 下降至 58 μs, 并实现了 55 mW 的黄光激光输出, 斜效率达到 13.4%。这些结果证明了能量转移作用对缩短 $^6H_{13/2}$ 寿命和提升黄光激光性能的有效性。二是采用高声子能量的氧化物晶体作为增益介质, 利用晶体本身的高声子能量加速 Dy^{3+}离子 $^6H_{13/2}$ 下能级的多声子弛豫, 使其快速弛豫至基态, 从而有助于实现粒子数反转。例如, Huang 等[29]在 Dy^{3+}掺杂 $GdMgB_5O_{10}$ 硼酸盐晶体(最大声子能量约 1400 cm^{-1})中实现了 682 mW 的 581 nm 连续波黄光激光输出, 为黄光材料设计打开了新路径。2025 年, Huang 等[30]在 Dy:$LaMgB_5O_{10}$ 晶体(最大声子能量约 1396 cm^{-1})中实现了黄光激光, 进一步验证了高声子能量材料作为黄光激光晶体的可行性。

硅酸钇(Y_2SiO_5, 简写为 YSO)属于单斜晶系,

空间群为 C2/c。YSO 是一种同成分熔融晶体，熔点为 1980 ℃[31]，其同成分熔融特性和较高熔点使其能够生长出大尺寸、高质量、掺杂均匀且热稳定性优良的单晶。YSO 晶体的最大声子能量为 950~1000 cm^{-1}[32]，这一数值使其成为理想的候选材料，因为它能以一个高效的 3 声子或 4 声子过程加速多声子弛豫，快速清空 Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 下能级(能级间能量差 ΔE 约为 4000 cm^{-1})，从而解决黄光激光运转的关键瓶颈[33]。前期研究中，YSO 以其良好的热稳定性、力学稳定性和强各向异性的偏振特性，被证明是优良的激光基质材料[34]。例如，Yb:YSO 在 1 μm 波段实现了高功率飞秒运转[35]。Tm:YSO 在 2 μm 波段表现出色[36]，显示出 YSO 晶体在热管理、偏振控制和器件可扩展性方面的综合优势。近年来，仅有少数关于 Dy:YSO 晶体的研究报道。Chepyga 等[37]将 Dy:YSO 作为高温测温材料，确认了其标志性的黄光和蓝光发射，并且基于两条蓝色谱线的强度比设计了新的测温方法。Verma 等[38]将 Dy:YSO 的黄蓝双色发光特性应用于白光 LED，分析了其作为单基质白光荧光粉的潜力。Antić 等[39]基于 Dy:YSO 的蓝色及近紫外发射峰算法分析开创了超高测温灵敏度的新方法。然而，目前 Dy:YSO 晶体研究主要局限于发光与温敏荧光体系，尚缺乏单晶激光材料，特别是蓝光 LD 泵浦的黄光发射性能，尚无系统研究。

本研究采用光学浮区法成功生长出高质量的 Dy^{3+}单掺及 Dy^{3+}、Tb^{3+}共掺杂 YSO 晶体，并详细研究了 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体的黄光发射和能量转移过程。实验结果表明，Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体在 450 nm 处具有与蓝光 LD 波长匹配的吸收带，且 Dy^{3+}在 574~582 nm 波段表现出强烈的黄光发射。当引入 Tb^{3+}后，Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 能级寿命显著缩短，黄光跃迁的受激发射截面与能量转移效率得到明显提升，表明 Dy,Tb:YSO 晶体是一种具有研究价值和应用潜力的黄光激光增益介质。

1 实验方法

1.1 原料制备

晶体所用生长原料为 Y_2O_3 (99.99%)、Dy_2O_3 (99.99%)、Tb_4O_7 (99.99%)、SiO_2 (99.99%)。根据化学反应方程式(1, 2)分别对 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 进行原料配比称重。

$$4SiO_2+3.88Y_2O_3+0.12Dy_2O_3=4Dy_{0.06}Y_{1.94}SiO_5 \quad (1)$$

$$4SiO_2+3.876Y_2O_3+0.12Dy_2O_3+0.002Tb_4O_7=4Dy_{0.06}Tb_{0.002}Y_{1.938}SiO_5+0.001O_2 \quad (2)$$

根据配制好的原料制作料棒。将研磨后的原料通过漏斗送入 ϕ5 mm 的气球内，并用玻璃棒反复压实，同时用亚克力板滚压以保持圆柱均匀度，最终得到 ϕ6~7 mm 的料棒，上棒长度 6.5 cm，下棒长度 3.0 cm。为了排除内部空气，料棒需在真空机中抽气 3 min，再置于静水压机中加压 60 MPa，保压 10 min。取出后切开气球，剖出料棒，重新在马弗炉中以 100 ℃/h 速率升温至 1500 ℃，保证原料充分反应生成 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 多晶。

1.2 晶体生长

本研究采用光学浮区法生长晶体，所用设备为 Crystal Systems FZ-T-12000-X-I-SU 型悬浮带炉，配备四只 3000 W 氙灯作为加热光源，经椭球镜聚焦后最高温度可达 3000 ℃。装炉时，将上棒用铂金丝固定于上传动杆，下棒固定于下传动杆，并通过调整确保棒体笔直且同轴。生长气氛采用高纯 O_2，通气速率 0.2 L/min。在升温过程中，功率逐渐升至 3%并点亮氙灯，利用高灵敏度相机实时监控棒材熔化情况。当功率升至 27.5%左右时，上棒开始熔化。在 30%~32%功率时进行上下棒对接，随后功率稳定在 34%~36%以维持晶体等径生长。生长过程中，上棒与下棒反向旋转，转速为 15 r/min。晶体生长依次经历收颈、放肩、等径和收尾四个阶段。收尾阶段通过降低上棒速度和氙灯功率，使晶体直径逐渐减小直至自然拉断。最终成功生长出 Dy:YSO 及 Dy,Tb:YSO 晶体。图 1(a, b)为采用光学浮区法生长的高质量 YSO 晶体，所得晶体透明度高，表面无明显裂纹。Dy:YSO 晶体直径 3.5 mm，长度超过 30 mm，可满足黄光荧光光谱测试需求。Dy,Tb:YSO 晶体直径达 4.0 mm，长度超过 10 mm。将 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体切割成 1 mm 厚度的晶片并双面抛光(图 1(c, d))，用于吸收光谱和荧光光谱测试。

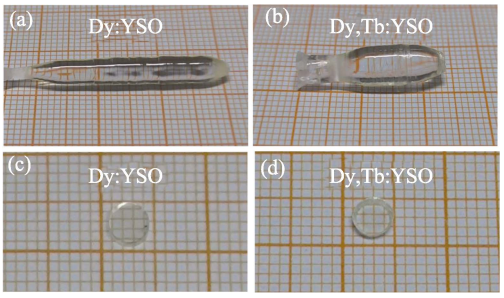


图 1 采用光学浮区法生长的(a) Dy:YSO 和(b) Dy,Tb:YSO 晶体；用于光谱测试的(c) Dy:YSO 和(b) Dy,Tb:YSO 晶片

Fig. 1 (a) Dy:YSO and (b) Dy,Tb:YSO crystals grown by the floating zone method; (c) Dy:YSO and (d) Dy,Tb:YSO polished plates for spectral measurements

1.3　晶体表征

为了系统评估所生长晶体的物相结构与结晶质量，使用日本理学(Rigaku)公司生产的 SmartLab 3 kW 高分辨X射线衍射仪(XRD)对晶体粉末样品进行分析。测试采用靶材为 Cu 靶的 Kα 辐射源(波长 0.154056 nm)，在 40 kV 管电压和 40 mA 管电流条件下运行。通过连续扫描模式，在 2θ=10°~80°范围内采集衍射数据，扫描步长精确至 0.01°。

为确定掺杂离子在YSO基质中的实际浓度，并计算其有效分凝系数，采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进行定量化学分析。测试前，将精确称量的晶体样品用酸充分消解，配制成标准浓度的待测溶液，再上机检测。

采用 iHR550 型拉曼光谱仪测量晶体拉曼光谱，633 nm He-Ne 激光(功率 2 mW)作为激发光源。采用安捷伦(Agilent) CARY 5000 型紫外–可见–近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计测试晶体在 200~2500 nm 波段的透过光谱。采用布鲁克(Bruker) INVENIO 型红外光谱仪(ATR 225/Q 模式)测试晶体在 2500~10000 nm 波段的透过光谱。样品厚度为 1 mm。

晶体的光学吸收特性是评估其作为激光增益介质潜力的关键性质。使用安捷伦(Agilent) CARY 5000 型紫外–可见–近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计测量了晶体的室温吸收光谱。测量前，将晶体切割并双面抛光至 1 mm 厚度，以保证良好的通光性。光谱扫描范围为 200~2500 nm，分辨率为 0.2 nm，以精确确定 Dy^{3+}和 Tb^{3+}离子的特征吸收峰。

通过英国爱丁堡仪器公司(Edinburgh Instruments)的 FLS-1000 型荧光光谱仪测量晶体的荧光发射光谱与荧光衰减动力学，以波长为450 nm的蓝光半导体激光器作为激发源。特定发射波长下的荧光衰减曲线通过时间相关单光子计数(TCSPC)技术记录，并利用指数函数对曲线进行拟合。所有荧光光谱测试均在室温下完成。

2　结果与讨论

2.1　晶体结构

图 2 是 YSO 的晶体结构，其由 SiO_4 四面体和 YO_6 八面体通过共顶点连接构成三维网络。晶体中存在两种不同配位环境的 Y^{3+}离子，分别标记为 Y(1)和 Y(2)。Y(1)位点由六个氧原子配位形成扭曲的 $(YO_6)^{9-}$八面体，而 Y(2)位点同样为$(YO_6)^{9-}$八面体，但局部配位环境和键长分布不同。这种结构差异为稀土离子掺杂提供了丰富的结构位点。

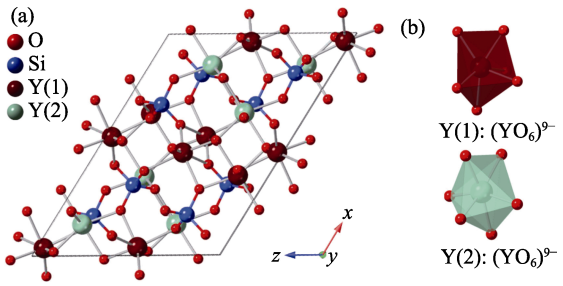


图 2　(a) Y_2SiO_5 晶体结构示意图; (b) Y_2SiO_5 晶体中的镱离子中心多面体

Fig. 2　(a) Schematic diagram of Y_2SiO_5 crystal structure; (b) Polyhedron of the ytterbium ion center in Y_2SiO_5 crystal

图 3 对比了本研究制备的 YSO 晶体的 XRD 图谱与其(ICSD#27003)标准图谱[40]，结果表明衍射峰位置吻合良好，晶体质量较高。仔细观察可以发现，与纯 YSO 基质相比，掺杂晶体的衍射峰整体向低角度方向发生了微小偏移，并且 Dy,Tb:YSO 晶体的偏移角度略大于 Dy:YSO 晶体。这一现象可通过布拉格衍射方程 2$d$sinθ=$n\lambda$ 来解释，其中 d 为晶面间距，θ 为布拉格角，n 为衍射级次，λ 为 X 射线的波长。当半径较大的离子 Dy^{3+} (r=1.027 Å)和 Tb^{3+} (r=1.04 Å)取代晶格中半径较小的离子 Y^{3+} (r=1.019 Å)时，会导致晶胞参数增大，从而使得 d 增大。由于 θ 与 d 成反比，d 增大会导致 θ 减小[41]。这一结果证实了 Dy^{3+}和 Tb^{3+}离子已成功进入 YSO 晶格中，为后续的光谱性质分析提供了坚实的结构基础。

为了评估晶体结晶质量，采用 Rietveld 方法对 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 单晶粉末样品进行了结构精修。以 YSO 的标准晶体结构参数作为初始模型，在精修过程中假定 Dy^{3+}和 Tb^{3+}占据 Y^{3+}的八配位格位。精修结果如图 4 所示，计算谱线与实验衍射谱线一致度良好。实验计算了晶格常数、原子坐标、原子占有率及温度因子等参数，其中拟合全谱因子R_p和

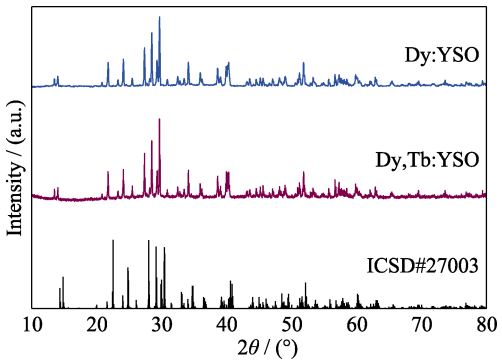


图 3　Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of Dy:YSO and Dy,Tb:YSO crystals

加权全谱因子 R_{wp} 均小于 3%，进一步表明精修结果可靠，晶体具有较高的相纯度，说明晶体质量较好。

由精修结果可见，Dy:YSO 晶体的晶胞参数为 a=14.39863 Å、b=10.40862 Å、c=6.72179 Å、V=852.555 Å^3；Dy,Tb:YSO 晶体的晶胞参数为 a=14.39907 Å、b=10.40901 Å、c=6.72194 Å、V=852.635 Å^3。与纯 YSO 相比，晶格参数略有增大，这主要是由于 Dy^{3+}和 Tb^{3+}的离子半径均大于 Y^{3+}，当稀土离子取代 Y^{3+}占据 Y(1)和 Y(2)位时，会引起局域晶格的轻微膨胀，从而导致晶胞体积略微增加。这一变化说明 Dy^{3+}/Tb^{3+}掺杂进入 YSO 晶格位置较为稳定，对晶体结构整体的完整性影响较小。

晶体掺杂的有效分凝系数 k_{eff} 可以通过公式 $k_{eff}=c_1/c_2$ 来计算，其中 c_1 和 c_2 分别代表晶体和熔体中的掺杂离子浓度。离子浓度和计算得到的 k_{eff} 结果列于表 1。对于 Dy^{3+}离子，Dy,Tb:YSO 晶体中 Dy^{3+}离子的 k_{eff} 为 0.78，而 Dy:YSO 晶体中为 0.74，表明 Tb^{3+}离子的共掺杂使 Dy^{3+}的 k_{eff} 略有提升。其原因可能是离子半径大小为 Tb^{3+}>Dy^{3+}>Y^{3+}，当 Tb^{3+}离子被共掺杂时，会影响晶格场和离子间距，使得 Dy^{3+}离子更容易取代 Y^{3+}离子。

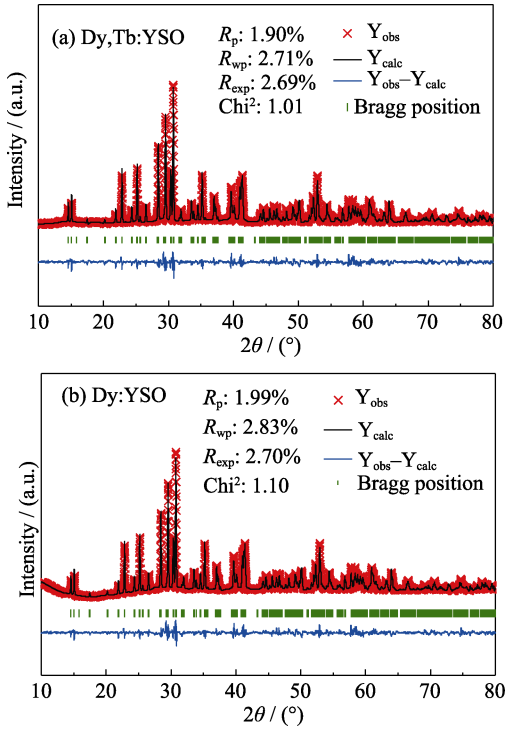


图 4 (a) Dy,Tb:YSO 和(b) Dy:YSO 晶体的 XRD 全谱 Rietveld 拟合图

Fig. 4 Full-range XRD patterns of (a) Dy,Tb:YSO and (b) Dy:YSO crystals together with their Rietveld refinement results

表 1 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体的元素含量和 k_{eff} 结果

Table 1 Elemental contents and k_{eff} results of Dy:YSO and Dy,Tb:YSO crystals

Crystal	Element	Ingredient concentration/ % (in atom)	Actual concentration/ % (in atom)	k_{eff}
Dy:YSO	Dy^{3+}	3.0	2.24	0.74
Dy,Tb:YSO	Dy^{3+}	3.0	2.35	0.78
	Tb^{3+}	0.1	0.07	0.70

2.2 拉曼光谱

图 5 是 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体的室温拉曼光谱。两种晶体在 100~1000 cm^{-1} 范围内具有多个振动模式，最大声子能量位于 956.5 cm^{-1}，对应于 Si–O 键的对称伸缩振动。与 Dy:YSO 相比，Dy,Tb:YSO 的拉曼峰位置略有偏移，整体强度略有增强，表明 Tb^{3+}掺杂引起了轻微的局域畸变与化学键极性变化，从而导致局域晶格极化增强和光子–声子相互作用强度提高。

2.3 透过光谱

图 6 为 Dy:YSO 与 Dy,Tb:YSO 晶体在 200 nm~10 μm 范围内的室温透过光谱。从图 6 可以看出，两种晶体样品在可见、近红外至中红外区域均具有较高的透过率，表明样品内部缺陷和散射较少，晶体质量良好。与 Dy:YSO 相比，Dy,Tb:YSO 的透过率曲

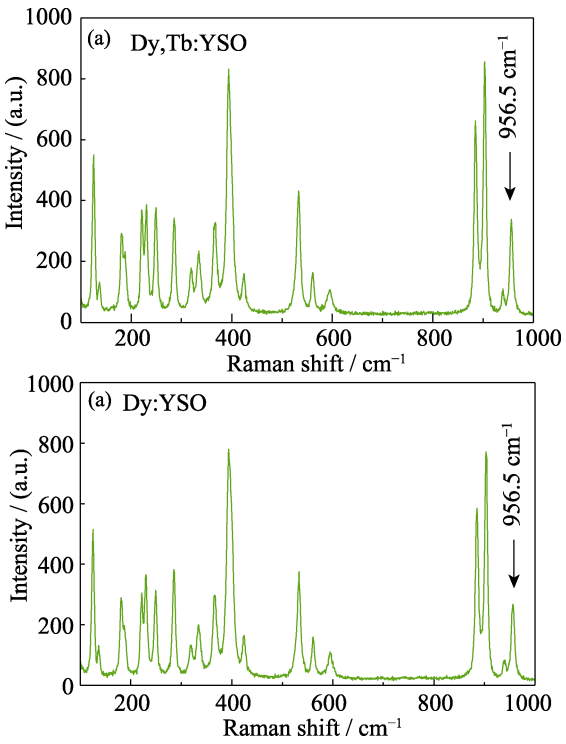


图 5 (a) Dy,Tb:YSO 和(b) Dy:YSO 晶体的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of (a) Dy,Tb:YSO and (b) Dy:YSO crystals

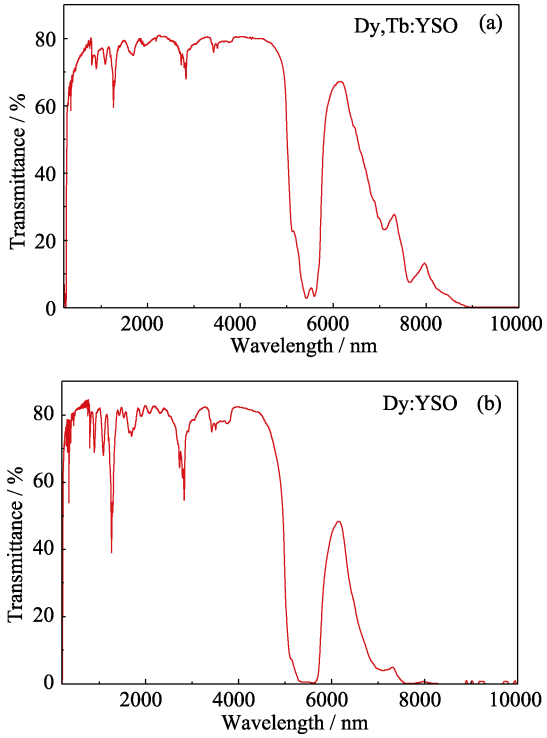


图 6　(a) Dy,Tb:YSO 和(b) Dy:YSO 晶体的透过光谱

Fig. 6　Transmission spectra of (a) Dy,Tb:YSO and (b) Dy:YSO crystals

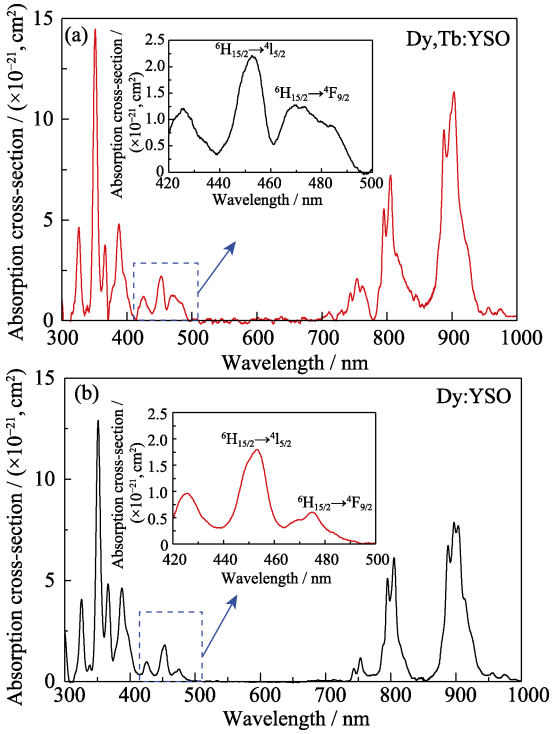


图 7　(a) Dy,Tb:YSO 和(b) Dy:YSO 晶体的吸收截面

Fig. 7　Absorption cross-section spectra of (a) Dy,Tb:YSO and (b) Dy:YSO crystals

线形状基本一致，仅在短波区域出现轻微差异，说明 Tb^{3+}掺杂未显著降低晶体的透过能力。两种晶体在 6000~7000 nm 范围内均出现一个宽的透明窗口，可能与晶体本征的声子间隙有关。

2.4　吸收光谱

图 7 为室温下 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体的吸收光谱，吸收截面通过公式(3)计算[41]:

$$\sigma_{abs}(\lambda)=\frac{\alpha}{N} \tag{3}$$

其中，$\sigma_{abs}(\lambda)$为波长 λ 处的吸收截面，α 为吸收系数，N 为 Dy^{3+}离子的掺杂浓度(单位 ions/cm^3)。Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体在 450 nm 处的吸收系数分别为 0.97 和 1.22 cm^{-1}。在吸收峰 450 nm 附近，Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体吸收峰位置接近，说明 Dy^{3+}、Tb^{3+}离子共掺杂并未明显改变 YSO 的晶体场强度。Dy,Tb:YSO 晶体的吸收截面发生了轻微变化，特别是在 473 nm 处 $^6H_{15/2}\rightarrow{}^4F_{9/2}$ 跃迁对应的吸收截面由单掺的 0.57×10^{-21} cm^2 增加至双掺的 1.24×10^{-21} cm^2。这一变化可由能量转移效应解释。如图 8 所示，能量转移 ET1 过程加速了上能级 $^4F_{9/2}$ 的粒子耗尽，而能量转移 ET2 过程加速了粒子从低能级的返回，从而促进了粒子数反转，并最终增强了 473 nm 处的吸收截面。在泵浦光波长 450 nm 处，$^6H_{15/2}\rightarrow{}^6I_{5/2}$ 跃迁的吸收提高了 26%，从 1.75×10^{-21} cm^2 增加至 2.21×10^{-21} cm^2。相比于其他 Dy^{3+}、Tb^{3+}共掺杂基质晶体，Dy,Tb:YSO 的吸收截面高于 Dy,Tb:$CaWO_4$ (0.91×10^{-21} cm^2)[42]和 Dy,Tb:$LiLuF_4$ (1.40×10^{-21} cm^2)[27]，略低于 Dy,Tb:YAG 的吸收截面 (2.55×10^{-21} cm^2)[43]，说明 Dy,Tb:YSO 晶体对蓝光具有较强的吸收能力。

2.5　荧光光谱

图 8 为 Dy^{3+}和 Tb^{3+}共掺体系的能级结构及能量传递过程示意图。Dy^{3+}离子在激发后，其 $^4F_{9/2}$ 能级可通过辐射跃迁分别产生 477 nm ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$)、575 nm ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$)、633 nm ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$)和 753 nm ($^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$)等多条发射谱线。与此同时，

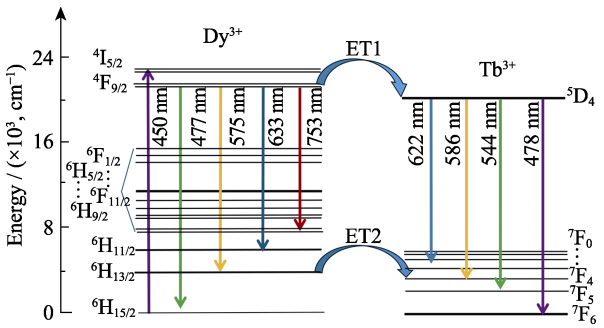


图 8　Dy^{3+}和 Tb^{3+}的能级图

Fig. 8　Energy level diagram of Dy^{3+} and Tb^{3+} ions

Dy^{3+}的 $^4F_{9/2}$ 能级与 Dy^{3+}的 $^5D_4$ 能级之间可通过非辐射跃迁实现能量匹配，从而发生能量传递过程(ET1)。此外，Dy^{3+}的 $^6H_{13/2}$ 能级也可与 Tb^{3+}的 $^7F_4$ 能级发生次级能量传递过程(ET2)。

图 9 是室温下 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体的发射截面光谱，受激发射截面根据公式(4)计算[44]:

$$\sigma_{em}(\lambda)=\frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi cR^2\tau_{rad}\int\lambda I(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \quad (4)$$

其中，$\sigma_{em}(\lambda)$ 表示波长 λ 处的受激发射截面，$I(\lambda)$ 表示波长 λ 处的发射强度，c 表示真空中的光速，R 表示折射率，τ_{rad} 表示 $^4F_{9/2}$ 向不同低能级跃迁的辐射寿命。Dy^{3+}离子有四个主要的光致发光带，分别位于 484、574、663 和 754 nm，对应 $^4F_{9/2}$ 能级向 $^6H_{15/2}$、$^6H_{13/2}$、$^6H_{11/2}$ 和 $^6H_{9/2}$ 能级跃迁。Dy:YSO 晶体在 574 nm 的黄光发射截面为 3.45×10^{-21} cm^2，而 Dy,Tb:YSO 晶体的黄光发射截面为 4.32×10^{-21} cm^2。由此可见，Dy^{3+}、Tb^{3+}共掺使得晶体发射截面增大了 25.2%，显著增强了黄光荧光发射，有利于实现黄色激光。与其他晶体对比，Dy^{3+}、Tb^{3+}共掺的 YSO 晶体的发射截面略低于氟化物 Dy,Tb:$Na_5Lu_9F_{32}$ (4.76×10^{-21} cm^2)[45]和 Dy,Tb:$LiLuF_4$ (4.63×10^{-21} cm^2)[27]，但显著高于 Dy,Tb:YAG 晶体(2.82×10^{-21} cm^2)[43]，说明其具有良好的黄光发射能力。

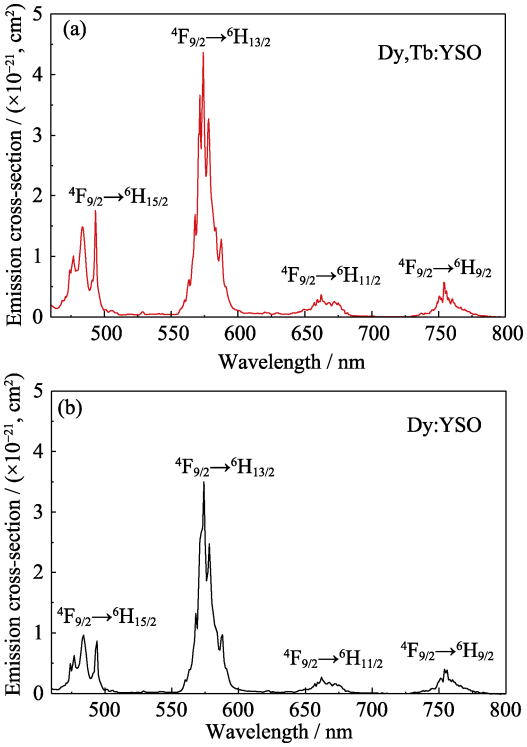


图 9 (a) Dy,Tb:YSO 和(b) Dy:YSO 晶体的发射截面

Fig. 9 Emission cross-section spectra of (a) Dy,Tb:YSO and (b) Dy:YSO crystals

2.6 荧光寿命

图 10 为 Dy:YSO 与 Dy,Tb:YSO 晶体在 574 和

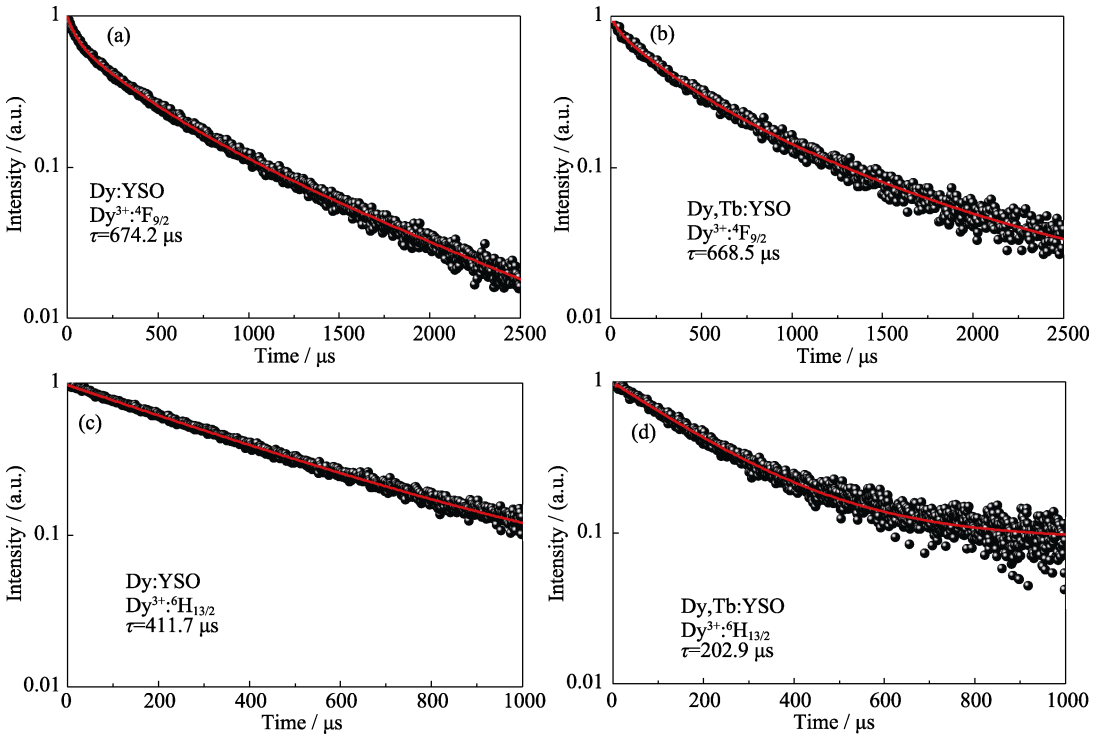


图 10 (a, c) Dy:YSO 和(b, d) Dy,Tb:YSO 晶体中(a, b) $^4F_{9/2}$ 和(c, d) $^6H_{13/2}$ 能级的荧光衰减曲线

Fig. 10 Fluorescence decay curves of (a, b) $^4F_{9/2}$ and (c, d) $^6H_{13/2}$ levels in (a, c) Dy:YSO and (b, d) Dy,Tb:YSO crystals

2923 nm 处的荧光衰减曲线, 分别对应 Dy^{3+}离子的 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 和 $^6H_{13/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 能级跃迁, 可以直接反映能级寿命的变化情况。其中, $^6H_{13/2}$ 能级的荧光衰减曲线符合单指数函数衰减[46]。$^4F_{9/2}$ 能级的衰减曲线明显不是单指数函数衰减, 因此采用多指数函数拟合方程(5)以提高拟合精度[41], 并由公式(6)计算平均荧光寿命 τ[47]。

$$I = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) + A_3\exp(-t/\tau_3) + y_0 \quad (5)$$

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3} \quad (6)$$

其中, I 为在 t 时刻的发光强度; t 为激发脉冲作用后的时间; A_1、A_2、A_3 分别为各衰减分量的振幅系数, 反映相应衰减过程在总体发光中的贡献; τ_1、τ_2、τ_3 分别为对应的寿命常数, 代表不同发光中心或能量传递过程的特征衰减时间。由图 10 可知, Tb^{3+}掺杂对 Dy^{3+}的上能级 $^4F_{9/2}$ 的荧光寿命影响不大, 仅从 674.2 μs 缩短至 668.5 μs, 说明 ET1 过程的能量转移效率较低。Dy^{3+}的下能级 $^6H_{13/2}$ 的寿命则明显改变, 从 Dy:YSO 晶体的 411.7 μs 大幅缩短至 Dy,Tb:YSO 的 202.9 μs, 说明 Tb^{3+}掺杂能够有效排空 $^6H_{13/2}$ 的粒子数累积, 从而有助于解决自终止效应并促进黄光发射。与文献数据对比, 4%Dy,1%Tb:$LiLuF_4$ 晶体的下能级寿命为 58 μs[27]。Dy,Tb:YSO 晶体较长的下能级寿命主要源于 Dy^{3+}、Tb^{3+}掺杂浓度的不同和基质晶体声子能量的差异。未来需进一步探索和优化 Dy^{3+}和 Tb^{3+}掺杂浓度, 以最大化提高能量转移效率。$Dy^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$的 ET2 过程能量转移效率($\eta_{ET}$)可以通过公式(7)计算:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Dy,Tb}}{\tau_{Dy}} \quad (7)$$

其中, $\tau_{Dy,Tb}$ 和 τ_{Dy} 分别表示 Dy^{3+}、Tb^{3+}共掺杂和 Dy^{3+}单掺杂 YSO 晶体的荧光寿命。计算表明, Dy,Tb:YSO 晶体 ET2 过程的能量转移效率达到 50.7%, 与 Dy,Tb:$LiYF_4$ 的能量转移效率 55.4%相当[41], 进一步表明 Dy,Tb:YSO 晶体是一种很有潜力的黄光激光增益介质, 具有一定的研究价值。

3　结论

本工作采用光学浮区法生长了高质量 Dy:YSO 和 Dy,Tb:YSO 晶体, 并研究了其黄光发射性能。Dy,Tb:YSO 晶体中 Dy^{3+}和 Tb^{3+}的有效分凝系数分别为 0.78 和 0.70, 表明 YSO 是一种适合 Dy^{3+}和 Tb^{3+}离子掺杂的优良基质晶体。Dy,Tb:YSO 晶体在 450 nm 处的吸收截面为 2.21×10^{-21} cm^2, 在 574 nm 处的发射截面为 4.32×10^{-21} cm^2, 说明其具有良好的泵浦吸收和黄光发射能力。对 Dy^{3+}:$^6H_{13/2}$ 与 Tb^{3+}:$^7F_4$ 之间的能量转移机制进行了分析, 计算结果表明能量转移效率达到 50.7%, 与 Dy,Tb:$LiYF_4$ 晶体相当, 证明 Tb^{3+}离子可作为有效的去活化离子, 缩短 $^6H_{13/2}$ 下能级寿命, 有利于实现黄光激光。本研究结果表明, Dy,Tb:YSO 晶体是一种具有研究价值和应用潜力的全固态黄色激光增益介质, 后续将继续加工激光器件, 开展激光实验, 验证其黄光激光输出能力。

参考文献:

[1] CHEN K X, LI L. Ordered structures with functional units as a paradigm of material design. *Advanced Materials*, 2019, **31(32):** 1901115.

[2] XU J, SU L B, XU X D, *et al*. Recent developments and research frontier of laser crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(5):** 1025.

[3] LI N, LIU B, SHI J J, *et al*. Research progress of rare-earth doped laser crystals in visible region. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(6):** 573.

[4] WANG H D, WANG Y, ZHU Z J, *et al*. Crystal growth and structural, optical, and visible fluorescence traits of Dy^{3+}-doped $SrGdGa_3O_7$ crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(12):** 1475.

[5] WANG S Y, HUA R, ZHAO Y Q, *et al*. Laser treatment for diabetic retinopathy: history, mechanism, and novel technologies. *Journal of Clinical Medicine*, 2024, **13(18):** 5439.

[6] UETAKE S, YAMAGUCHI A, KATO S, *et al*. High power narrow linewidth laser at 556 nm for magneto-optical trapping of ytterbium. *Applied Physics B*, 2008, **92(1):** 33.

[7] LEMKE N D, LUDLOW A D, BARBER Z W, *et al*. Spin-1/2 optical lattice clock. *Physical Review Letters*, 2009, **103(6):** 063001.

[8] KATORI H, TAKAMOTO M, PAL'CHIKOV V G, *et al*. Ultrastable optical clock with neutral atoms in an engineered light shift trap. *Physical Review Letters*, 2003, **91(17):** 173005.

[9] JEYS T H. Development of mesospheric sodium laser beacon for atmospheric adaptive optics. LEOS '90. Conference Proceedings IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1990 Annual Meeting, Boston, 2002**:** 38.

[10] BIAN Q, BO Y, ZUO J W, *et al*. Investigation of return photons from sodium laser beacon excited by a 40-watt facility-class pulsed laser for adaptive optical telescope applications. *Scientific Reports*, 2018, **8:** 9222.

[11] LU Y H, XIE G, ZHANG L, *et al*. High-energy all-solid-state sodium beacon laser with line width of 0.6 GHz. *Applied Physics B*, 2015, **118(2):** 253.

[12] KAPOOR V, KARPOV V, LINTON C, *et al*. Solid state yellow and orange lasers for flow cytometry. *Cytometry Part A*, 2008, **73A(6):** 570.

[13] TANAKA T, UCHIDA K, ISHITANI Y, *et al*. Lasing operation up to 200 K in the wavelength range of 570–590 nm by GaInP/AlGaInP double-heterostructure laser diodes on GaAsP substrates.

Applied Physics Letters, 1995, **66(7):** 783.

[14] LEDENTSOV N N, SHCHUKIN V A, SHERNYAKOV Y M, *et al*. Room-temperature yellow-orange (In, Ga, Al)P-GaP laser diodes grown on (n11) GaAs substrates. *Optics Express*, 2018, **26(11):** 13985.

[15] NEVSKY A Y, BRESSEL U, ERNSTING I, *et al*. A narrow-line-width external cavity quantum dot laser forhigh-resolution spectroscopy in the near-infrared and yellow spectral ranges. *Applied Physics B*, 2008, **92(4):** 501.

[16] PIZZOCARO M, COSTANZO G A, GODONE A, *et al*. Realization of an ultrastable 578-nm laser for an Yb lattice clock. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2012, **59(3):** 426.

[17] MIMOUN E, DE SARLO L, ZONDY J J, *et al*. Sum-frequency generation of 589 nm light with near-unit efficiency. *Optics Express*, 2008, **16(23):** 18684.

[18] BEGE R, BLUME G, JEDRZEJCZYK D, *et al*. Yellow laser emission at 578 nm by frequency doubling with diode lasers of high radiance at 1156 nm. *Applied Physics B*, 2017, **123(4):** 109.

[19] CHATTERJEE S, CHERNIKOV A, HERRMANN J, *et al*. Power scaling and heat management in high-power VECSELs. 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and 12th European Quantum Electronics Conference (CLEO EUROPE/EQEC), Munich, 2011**:** 1.

[20] BOWMAN S R, O'CONNOR S, CONDON N J. Diode pumped yellow dysprosium lasers. *Optics Express*, 2012, **20(12):** 12906.

[21] METZ P W, MOGLIA F, REICHERT F, *et al*. Novel rare earth solid state lasers with emission wavelengths in the visible spectral range. 2013 Conference on Lasers & Electro-Optics Europe & International Quantum Electronics Conference CLEO EUROPE/IQEC, Munich, 2013**:** 1.

[22] XIA Z C, YANG F G, QIAO L, *et al*. End pumped yellow laser performance of Dy^{3+}:$ZnWO_4$. *Optics Communications*, 2017, **387:** 357.

[23] KRÄNKEL C, MARZAHL D T, MOGLIA F, *et al*. Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, **10(4):** 548.

[24] RAO V R, DEVI L L, JAYASANKAR C K, *et al*. Luminescence and energy transfer studies of Ce^{3+}/Dy^{3+} doped fluorophosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 2019, **208:** 89.

[25] LIANG X L, ZHU C F, YANG Y X, *et al*. Luminescent properties of Dy^{3+}-doped and Dy^{3+}–Tm^{3+} co-doped phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 2008, **128(7):** 1162.

[26] WAN X, LIN Y Q, TIE S L, *et al*. Luminescence and energy transfer in Dy^{3+}/Tb^{3+} co-doped CaO–Al_2O_3–B_2O_3–RE_2O_3 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357(19/20):** 3424.

[27] BOLOGNESI G, PARISI D, CALONICO D, *et al*. Yellow laser performance of Dy^{3+} in Co-doped Dy,Tb:$LiLuF_4$. *Optics Letters*, 2014, **39(23):** 6628.

[28] 李长磊, 姚文明, 陈建生, 等. 基于共掺杂 Dy-Tb:YAG 晶体的全固态黄光激光特性研究. 中国激光, 2019, **46(11):** 61.

[29] HUANG Y S, GONG X R, ZHANG L Z, *et al*. First achievement of yellow laser operation in Dy^{3+}-doped borate crystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16(37):** 49556.

[30] HUANG Y S, LI Y, PAN S Y, *et al*. Spectroscopy and laser performance of Dy^{3+}:$LaMgB_5O_{10}$ crystal. *Optics & Laser Technology*, 2025, **183:** 112393.

[31] ZHANG S D, WANG S T, SHEN X D, *et al*. Czochralski growth of rare-earth orthosilicates–Y_2SiO_5 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **197(4):** 901.

[32] ZHENG L H, ZHAO G J, YAN C F, *et al*. Raman spectroscopic investigation of pure and ytterbium-doped rare earth silicate crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, **38(11):** 1421.

[33] RICHARDS B O, TEDDY-FERNANDEZ T, JOSE G, *et al*. Mid-IR (3–4 μm) fluorescence and ASE studies in Dy^{3+} doped tellurite and germanate glasses and a fs laser inscribed waveguide. *Laser Physics Letters*, 2013, **10(8):** 085802.

[34] MIRZAI A, AHADI A, MELIN S, *et al*. First-principle investigation of doping effects on mechanical and thermodynamic properties of Y_2SiO_5. *Mechanics of Materials*, 2021, **154:** 103739.

[35] THIBAULT F, PELENC D, DRUON F, *et al*. Efficient diode-pumped Yb^{3+}:Y_2SiO_5 and Yb^{3+}:Lu_2SiO_5 high-power femtosecond laser operation. *Optics Letters*, 2006, **31(10):** 1555.

[36] LI C, MONCORGÉ R, SOURIAU J C, *et al*. Efficient 2.05 μm room temperature Y_2SiO_5:Tm^{3+} cw laser. *Optics Communications*, 1993, **101(5/6):** 356.

[37] CHEPYGA L M, HERTLE E, ALI A, *et al*. Synthesis and photoluminescent properties of the Dy^{3+} doped YSO as a high-temperature thermographic phosphor. *Journal of Luminescence*, 2018, **197:** 23.

[38] VERMA N, KAUR J, DUBEY V, *et al*. Luminescence properties of Y_2SiO_5 phosphors: a review. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, **147:** 110234.

[39] ANTIĆ Ž, ĆIRIĆ A, SEKULIĆ M, *et al*. Thirty-fold increase in relative sensitivity of Dy^{3+} luminescent Boltzmann thermometers using multiparameter and multilevel cascade temperature readings. *Crystals*, 2023, **13(6):** 884.

[40] BECERRO A I, ESCUDERO A. Revision of the crystallographic data of polymorphic $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 compounds. *Phase Transitions*, 2004, **77(12):** 1093.

[41] LIU X K, GONG Q R, HUANG C H, *et al*. Crystal growth, property investigation, and the deactivation effect of Tb^{3+} in Dy^{3+}/Tb^{3+} codoped $LiYF_4$ crystals: promising crystals for all-solid-state yellow lasers. *Crystal Growth & Design*, 2024, **24(9):** 3699.

[42] ZHANG X, LIU J Y, ZHENG J P, *et al*. Single crystal growth and cold white light application of Dy,Tb:$CaWO_4$ crystals. *CrystEngComm*, 2025, **27(17):** 2672.

[43] DING S J, LI H Y, ZHANG Q L, *et al*. The investigations of Dy:YAG and Dy,Tb:YAG as potentially efficient GaN blue LD pumped solid state yellow laser crystals. *Journal of Luminescence*, 2021, **237:** 118174.

[44] KRUPKE W F, SHINN M D, MARION J E, *et al*. Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet. *Journal of the Optical Society of America B*, 1986, **3(1):** 102.

[45] ZHAO E B, XIA H P, ZHOU X, *et al*. Effectively enhanced yellow light emission of Y^{3+}-doped Dy^{3+}/Tb^{3+}:$Na_5Lu_9F_{32}$ single crystals (invited). *Chinese Journal of Lasers*, 2025, **52(18):** 1803037.

[46] CUI J, XIAO X S, XU Y T, *et al*. Mid-infrared emissions of Dy^{3+}doped Ga-As-S chalcogenide glasses and fibers and their potential for a 42 μm fiber laser. *Optical Materials Express*, 2018, **8(8):** 2089.

[47] LI Y H, NATAKORN S, CHEN Y, *et al*. Investigations on average fluorescence lifetimes for visualizing multi-exponential decays. *Frontiers in Physics*, 2020, **8:** 576862.