文章编号：1000-7032(2022)11-1721-12

$Sr_3Gd(BO_3)_3$:Dy^{3+}/RE^{3+}(*RE*=Tb, Eu)晶体的生长、发光性质及能量传递

方高阳[1,2,3]，王　燕[1,3]，游振宇[1,3]，李坚富[1,3]，朱昭捷[1,3]，涂朝阳[1,3*]

(1. 中国科学院福建物质结构研究所 光电子材料化学与物理重点实验室，福建 福州　350002；
2. 福州大学 化学学院，福建 福州　350108；
3. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室)，福建 福州　350108)

摘要：黄光激光在医疗美容、原子冷却与捕获、激光雷达等领域具有潜在的应用前景，因此，黄光激光器的研究具有重要意义。Dy^{3+}因其$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$辐射跃迁而成为黄光激光的最佳激活离子，但是其在可见光波段为自旋禁戒跃迁，导致其吸收截面和发射截面都很小，从而引起黄光激光输出困难。本文通过提拉法成功生长了Dy^{3+}:$Sr_3Gd(BO_3)_3$(缩写Dy^{3+}:SGB)、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体，通过室温偏振吸收谱、发射谱、荧光衰减曲线以及Judd-Ofelt理论计算分析了其光谱性能和能量传递机制。研究表明，共掺Tb^{3+}和Eu^{3+}增大了Dy^{3+}在黄光波段的发射截面和荧光量子效率，有利于Dy^{3+}的黄光输出。此外，证明了Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB晶体中发生了Dy^{3+}和Tb^{3+}之间相互能量传递过程，Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体中仅有$Dy^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$的能量传递过程。

关　键　词：$Sr_3Gd(BO_3)_3$；Dy^{3+}；黄光；光谱性能；能量传递
中图分类号：O482.31　　**文献标识码：**A　　**DOI：**10.37188/CJL.20220094

Crystal Growth, Spectral Properties and Energy Transfer Mechanisms of $Sr_3Gd(BO_3)_3$:Dy^{3+}/RE^{3+}(*RE*=Tb, Eu) Crystals

FANG Gao-yang[1,2,3], WANG Yan[1,3], YOU Zhen-yu[1,3], LI Jian-fu[1,3], ZHU Zhao-jie[1,3], TU Chao-yang[1,3*]

(1. *Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on The Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou* 350002, *China*;
2. *College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou* 350108, *China*;
3. *Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (Mindu Innovation Laboratory), Fuzhou* 350108, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: Tcy@fjirsm.ac.cn*

Abstract: The yellow lasers are of great importance as they have potential applications in the areas such as medical aesthetics, atomic cooling and trapping, and radar. Dy^{3+} is the best activating ion for yellow lasers due to its $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ radiative transition, but its spin-forbidden transition in the visible wavelength leads to a small absorption and emission cross section, which causes difficulties in yellow laser output. In this paper, Dy^{3+}:$Sr_3Gd(BO_3)_3$(abbreviation Dy^{3+}:SGB), Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB crystals were successfully grown by the Czochralski method, and their spectral properties and energy transfer mechanisms were analyzed by room-temperature polarization absorption spectra, emission spectra, fluorescence decay curves and Judd-Ofelt theoretical calculations. It is shown that the co-dopant of Tb^{3+} and Eu^{3+} increases the emission cross section and fluorescence quantum

收稿日期：2022-03-19；**修订日期：**2022-04-03
基金项目：国家自然科学基金(51872286)；闽都创新实验室主任基金项目(2021ZR204)；中国科学院战略重点研究计划(XDB20010200)资助项目
Supported by National Nature Science Foundation of China(51872286); The Director Fund Project of Mindu Innovation Laboratory(2021ZR204); The Strategic Priority Research Programs of The Chinese Academy of Sciences(XDB20010200)

efficiency of Dy^{3+} in the yellow emission band, which is favorable to the yellow laser output of Dy^{3+}. In addition, it is demonstrated that a mutual energy transfer process between Dy^{3+} and Tb^{3+} occurs in Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB crystals and only $Dy^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ in Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB crystals.

Key words: $Sr_3Gd(BO_3)_3$; Dy^{3+}; yellow emission; spectral properties; energy transfer

1 引 言

三价镝离子(Dy^{3+})具有非常丰富的能级,这使得其可以通过离子间能级的跃迁实现涵盖可见光、近红外、中红外多波段的荧光发射,分别对应于 Dy^{3+} 中 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$、$^6H_{11/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 和 $^6H_{13/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 三个主要辐射跃迁过程,其中黄光输出正是基于 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 的荧光发射实现的[1-5]。由于 Dy^{3+} 在可见光波段泵浦波长所对应的跃迁均为自旋禁戒跃迁,所以其跃迁几率较小,吸收截面较小,只有 10^{-21} cm^2 量级。自旋禁戒跃迁导致 Dy^{3+} 的发射截面也很小,同样只有 10^{-21} cm^2 量级[6]。由于吸收截面和发射截面很小,其激光输出所需要的晶体尺寸就要更大,同时也需要更大功率的泵浦源,这极大地限制了 Dy^{3+} 黄光激光器的发展。Limpert 等在 2000 年使用 Dy^{3+}:ZBLAN 玻璃纤维在 457 nm 氩离子激光器泵浦下,实现了 478 nm 的蓝光激光输出和 575 nm 的黄光激光输出,输出功率为毫瓦级[7]。同年,Kaminskii 等报道了在低温氮气条件下通过氙灯泵浦掺杂 Dy^{3+} 的单斜晶体 $KY(WO_4)_2$ 和 $KGd(WO_4)_2$,首次实现了 Dy^{3+} 的脉冲黄光激光输出[8]。近年来,大功率 InGaN 半导体激光器的相继问世打破了这种局面,使直接泵浦 Dy^{3+} 掺杂的激光介质产生黄光激光成为可能[9]。Dy^{3+} 在 InGaN 半导体激光器激发后,粒子从基态 $^6H_{15/2}$ 能级跃迁至 $^4I_{15/2}$ 能级,但是 $^4I_{15/2}$ 是亚稳态能级,除了极小部分经 $^4I_{15/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 的跃迁外(490 nm 左右),粒子将经过振动弛豫至 $^4F_{9/2}$ 能级,然后产生 $^4F_{9/2}$ 能级到 $^6H_{15/2}$、$^6H_{13/2}$、$^6H_{11/2}$ 以及 $^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$ 能级的辐射跃迁,分别发射蓝光、黄光、橙光、红光。Dy^{3+} 能同时发射蓝光和黄光,通过调节其黄蓝比和使用不同泵浦源可以实现白光发射[10-16]。此外,共掺其他稀土离子(如 Tb^{3+}、Eu^{3+}、Tm^{3+} 等)[17-22]也可以得到白光发射。除了制备白光 LED,Dy^{3+} 的黄光激光近年来也成为了一个研究热点[23]。2012 年,Bowman 报道了第一例二极管泵浦 Dy^{3+} 掺杂 YAG 晶体的黄光输出,平均功率为 150 mW[24]。2013 年,Metz 团队报道了蓝光 LDs 泵浦 Dy:$LiLuF_4$ 晶体实现能量为 7 mW、斜率效率为 4% 的黄光输出,光光转换效率达 71%[25]。2014 年,Giacomo 等以 Tb^{3+} 作为 Dy^{3+} 的退激活离子,在 InGaN 泵浦的 Dy,Tb:$LiLuF_4$ 晶体中得到了 55 mW 的黄光激光输出,斜率效率为 13.4%[26]。在国内,鞠乔俊等在 2017 年报道了利用 447.3 nm 的蓝光 LD 泵浦 Dy:YAG 晶体,在室温下获得平均功率为 56 mW、最大单脉冲能量为 1.1 mJ 的黄光激光输出,斜率效率为 4%[27]。同年,Xia 等以 Dy^{3+}:$ZnWO_4$ 晶体作为增益介质,在蓝光 LDs 泵浦下实现了功率为 110 mW、斜率效率 13% 的黄光激光输出[28]。然而,在这些晶体中,激光输出效率低于 20%。因此,有必要寻求其他潜在的 Dy^{3+} 掺杂材料。基于 Dy^{3+} 实现黄光激光输出的一个问题是 $^6H_{13/2}$ 能级的衰减时间长,容易出现粒子数堆积[6]。高声子能量的宿主材料更有利于 $^6H_{9/2}$、$^6H_{11/2}$ 和 $^6H_{13/2}$ 低能级的振动弛豫。因此,氧化物晶体更适合作为掺入 Dy^{3+} 的基质材料,特别是具有高声子能量的硼酸盐材料。

共掺其他稀土敏化离子或者退激活离子也被认为是提高 Dy^{3+} 黄光输出的有效方法[29-30]。将 Tb^{3+} 引入 Dy^{3+} 掺杂的晶体以提高激光性能,在许多基质材料中都有报道。Peng 等曾报道,与 Dy:$GdScO_3$ 相比,Dy,Tb:$GdScO_3$ 在 578 nm 处的黄光发射增强,因为 Dy^{3+} 由于 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递有利于降低较低能级的 Dy^{3+} 粒子数,对黄光有利[31]。Huang 等也在 Dy,Tb:$Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ 晶体中发现掺入 Tb^{3+} 后黄光波段的发射增强,发射截面增大,荧光峰值比达到 80.2%[32]。同样,Eu^{3+}:$^7F_4$ 与 Dy^{3+}:$^6H_{13/2}$ 能级位置也很接近,因此 Dy^{3+}:$^6H_{13/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 和 Eu^{3+}:$^7F_0\rightarrow{}^7F_4$ 之间也可能发生准共振能量传递。因此,Eu^{3+} 可能具有与 Tb^{3+} 相同的退激活效果。目前,Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 共掺晶体的相关报道很少,据我们了解,只有 Xu 等在 Dy^{3+}/Eu^{3+} 共掺 $LiLuF_4$ 晶体中研究了 Dy^{3+}-Eu^{3+} 之间可能存在的能量传递[33]。

$Sr_3Gd(BO_3)_3$ 是双硼酸盐化合物 $M_3R(BO_3)_3$ (M = Ba, Sr, Ca; R = Y, La, Gd)中的一种,为三方

晶系结构。像其他硼酸盐晶体一样，SGB 晶体具有优良的物理化学特性和高损伤阈值[34]。硼酸盐晶体中的硼氧键有利于紫外和可见光透过，使硼酸盐晶体在紫外和可见光谱应用方面具有独特的优势。此外，Gd^{3+}离子半径(93.8 pm)与Dy^{3+}(90.8 pm)相似，并且具有相同的价态，允许高浓度的替代掺杂，以提高泵浦激光的吸收效率。因此，选择 SGB 晶体进行Dy^{3+}掺杂。根据参考文献[29]，可以知道在掺杂Tb^{3+}和Eu^{3+}之后Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级寿命会减少，因此Tb^{3+}和Eu^{3+}的掺杂浓度不宜过高，这里把浓度确定为 0.5%。本文采用提拉法生长了Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体，详细研究了其发光性能并讨论了Dy^{3+}-Tb^{3+}与Dy^{3+}-Eu^{3+}之间的能量传递机制。

2　实　　验

2%Dy^{3+}:SGB、2%Dy^{3+}/0.5%Tb^{3+}:SGB 和 2%Dy^{3+}/0.5%Eu^{3+}:SGB 晶体的生长原料通过$SrCO_3$、H_3BO_3、Gd_2O_3、Dy_2O_3、Tb_4O_7和Eu_2O_3的高温固相反应制备。所有原材料都按相应的化学计量比称量，并加入过量的 3%(wt)H_3BO_3，以补偿原料合成和晶体生长过程中H_3BO_3的挥发。将称好的原料在研钵中混合研磨 2 h 以上，让原料充分混合，然后压制成片状，放在氧化铝坩埚中，在马弗炉中加热至 950 ℃并保温 20 h，使固相反应充分进行。

所有晶体都通过提拉法生长。为了防止铱金坩埚的高温氧化，首先对炉子进行抽真空，直到炉内气压下降到 5×10^{-4} Pa，然后填充高纯度的N_2作为保护气氛。同时，充入氮气减少炉内的气体对流，降低温度波动以及晶体中散射中心的出现。晶体沿[001]方向生长，拉速为 1.0~1.5 mm/h，旋转速度为 5~15 r/min。生长完的晶体照片如图 1 所示。待测样品是从退火后的晶体上切下，并打磨抛光成 8 mm×8 mm×1 mm 的样品。

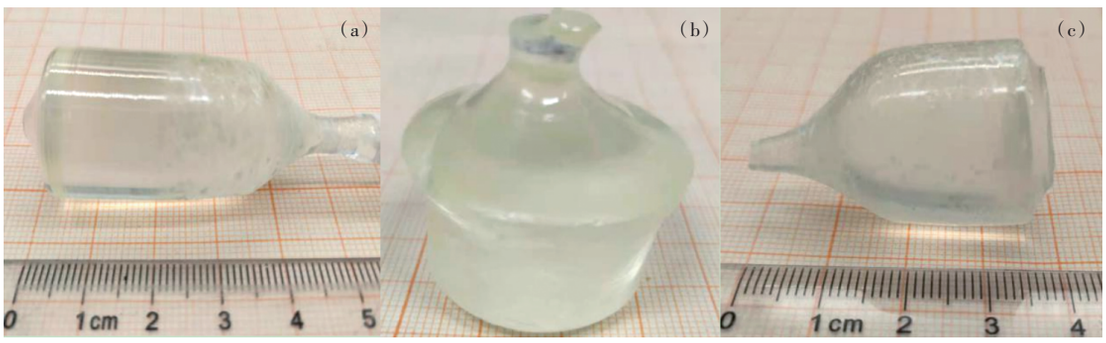

图 1　Dy^{3+}:SGB (a)、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB (b)和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB (c)晶体照片。

Fig.1　Photos of as-grown Dy^{3+}:SGB(a), Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB(b) and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB(c) crystals.

采用金刚石线切割机从晶体头部切割部分小晶块，在玛瑙研钵中磨成粉末，进行粉末 XRD 测试。通过 ICP-AES 测试了晶体中的稀土离子含量，ICP 测试所用的粉末同样是取自晶体头部。晶体的室温偏振吸收光谱由分光光度计(Lambda 950, Perkin-Elmer)在 300~820 nm 范围内记录，偏振发射谱、荧光衰减曲线用荧光光谱仪(FLS980, Edinburg)测量。

3　结果与讨论

3.1　XRD 图谱和稀土含量分析

图 2 展示了Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体粉末的 XRD 图谱，其晶体衍射峰型与$Sr_3Y(BO_3)_3$晶体(ICSD 24-6230)非常吻合，没有多余的杂峰，表明生长的三个晶体都具有较高的相纯度。

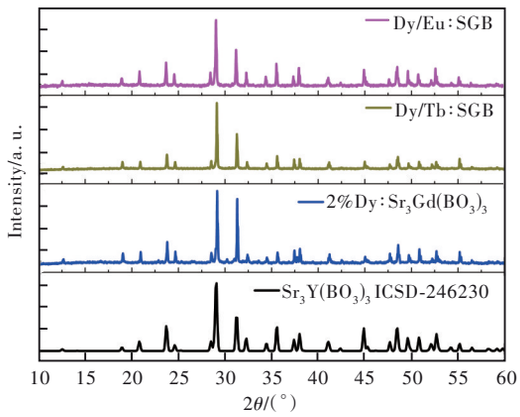

图 2　Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体粉末的 XRD 图谱。

Fig.2　X-ray diffraction (XRD) pattern of Dy^{3+}:SGB, Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB crystals.

稀土离子浓度和相应的分凝系数 κ 列于表 1，从表 1 可知，在Dy^{3+}单掺 SGB 以及与Tb^{3+}、Eu^{3+}离子

共掺杂的SGB晶体中，Dy^{3+}离子的分凝系数都大于0.8，可见SGB晶体是一种适合于Dy^{3+}离子掺杂的晶体基质，这是因为Gd^{3+}离子和Dy^{3+}离子半径较为相近。

表1 晶体中稀土浓度和分凝系数

Tab. 1 Rare earth concentrations and partition coefficients in crystals

晶体	原始浓度/%	实际浓度/%	N_m/(10^{20} ions·cm^{-3})	κ
2%Dy^{3+}:SGB	Dy^{3+}: 2	2.13	1.02	1.065
2%Dy^{3+}/0.5%Tb^{3+}:SGB	Dy^{3+}: 2	2.02	0.967	0.826
	Tb^{3+}: 0.5	0.375	0.178	0.75
2%Dy^{3+}/0.5% Eu^{3+}:SGB	Dy^{3+}: 2	1.726	0.821	0.863
	Eu^{3+}: 0.5	0.353	0.167	0.706

3.2 吸收光谱和Judd-Ofelt理论分析

图3展示了Dy^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB晶体在320~2 500 nm波段的室温偏振吸收谱。以π偏振为例，Dy^{3+}:SGB单掺晶体中主要有12个吸收峰，分别源于Dy^{3+}离子从基态$^6H_{15/2}$能级到更高能级激发态$^4G_{9/2}+^6P_{3/2}+^4M_{17/2}$、$^6P_{7/2}+^4I_{11/2}$、$^6P_{5/2}+^4D_{3/2}+^4M_{19/2}$、$^4F_{7/2}+^4I_{13/2}+^4M_{21/2}+^4K_{17/2}$、$^4G_{11/2}$、$^4I_{15/2}$、$^4F_{9/2}$、$^6F_{5/2}$、$^6F_{7/2}$、$^6F_{9/2}+^6H_{7/2}$、$^6H_{9/2}+^6F_{11/2}$和$^6H_{11/2}$的吸收跃迁，峰值波长分别位于325，351，365，389，428，450，477，799，890，1 083，1 266，1 652 nm处。其中450 nm左右的吸收带与已经实现商用的InGaN LD的输出相匹配。由于Tb^{3+}和Dy^{3+}离子的部分吸收带重合，因此Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB晶体的吸收谱在相应波段的吸收有所增强。与Dy^{3+}:SGB单掺晶体相比，Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体在365，377，393，1 937 nm处有额外的吸收峰，对应于Eu^{3+}的$^7F_0\rightarrow^5H_3$、$^7F_0\rightarrow^5G_3$、$^7F_0\rightarrow^5L_6$和$^7F_0\rightarrow^7F_6$跃迁，如图4所示。

应用Judd-Ofelt理论分别对Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体的发光性能进行了分析和评估。因为Tb^{3+}和Eu^{3+}的掺杂浓度很低，可见光波段的吸收峰强度也比较弱，可以认为吸收峰均归属于Dy^{3+}。详细的计算分析过程可以参考《稀土离子的光谱学》[35]。通过测试得到的偏振吸收谱数据计算了理论谱线强度S_{cal}和实验谱线强度S_{exp}：

$$S_{cal}(J\rightarrow J')=\sum_{t=2,4,6}\Omega_t\left|\left\langle S,L,J\left\|U^{(t)}\right\|S',L',J'\right\rangle\right|^2, \tag{1}$$

$$S_{exp}(J\rightarrow J')=\frac{27hc(2J+1)n}{8\pi^3e^2N_c(n^2+2)^2\bar{\lambda}L}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda, \tag{2}$$

其中，L、S、J为稀土离子的轨道角动量、自旋角动量和耦合角动量，$\left\|U^{(t)}\right\|$是引用文献[36]的Dy^{3+}离子的约化矩阵元。根据文献[34]，折射率n采用不同波长的平均值1.73。$\Omega_{t(t=2,4,6)}$代表J-O强度参数，与稀土离子和晶体场作用相关，可以通过实验谱线强度S_{exp}和U_2、U_4、U_6进行最小二乘法拟合得到；对于偏振吸收，有效强度参数可

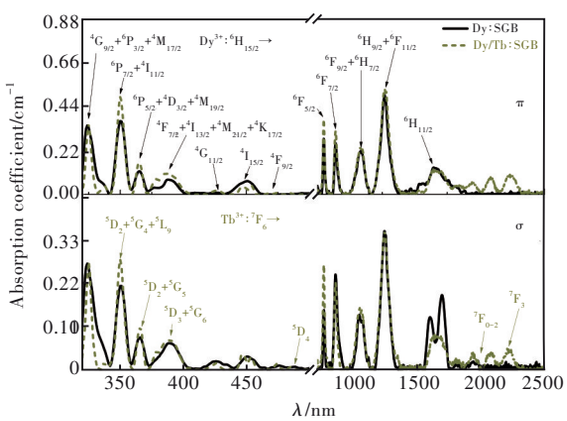

图3 Dy^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB晶体的室温偏振吸收谱

Fig. 3 RT polarized absorption spectra of the Dy^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB crystals

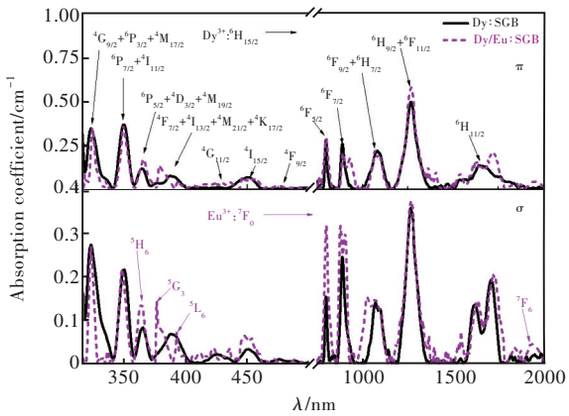

图4 Dy^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体的室温偏振吸收谱

Fig.4 RT polarized absorption spectra of the Dy^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB

以通过 $\Omega_{t,\mathrm{eff}}=(\Omega_\pi+2\Omega_\sigma)/3$ 计算出来。相关计算结果列于表 2。Ω_2 反映基质材料的配位对称性和结构的有序性，其对组分变化敏感。与 Dy^{3+}:SGB 晶体相比，Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 中的 $\Omega_{2,\mathrm{eff}}$ 增大，意味着掺入 Tb^{3+} 后，Dy^{3+} 周围的晶体场环境的不对称性变大；Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中的 $\Omega_{2,\mathrm{eff}}$ 则变化不大。结构变化会引起稀土离子能级结构和激发态动力学的变化，造成吸收带或发射带宽化，以及吸收峰或发射峰发生位移等变化。理论谱线强度 S_{cal} 和实验谱线强度 S_{exp} 之间的均方根值(RMS)ΔS 为：

$$\Delta S=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(S_{\mathrm{exp}}-S_{\mathrm{cal}})^2/(N-3)},\qquad(3)$$

其中 N 表示所有用于计算的吸收谱带的个数，由表 2 可知误差主要源于平均波长为 325 nm 和 450 nm 处的两个波段。

表 2　晶体的主要吸收波长、实验谱线强度和理论谱线强度

Tab. 2　Main absorption wavelengths, experimental and calculated line strengths for absorption bands of crystals at room temperature

Transitions $^6H_{15/2}\rightarrow$		Dy^{3+}:SGB				Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB				Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB			
		$S/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$, π		$S/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$, σ		$S/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$, π		$S/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$, σ		$S/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$, π		$S/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$, σ	
	$\bar{\lambda}$/nm	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}	S_{exp}	S_{calc}
$^4M_{17/2}+{}^6P_{3/2}+{}^4G_{9/2}$	325	0.599	0.115	0.565	0.121	0.602	0.148	0.644	0.165	0.317	0.216	0.383	0.313
$^6P_{7/2}+{}^4I_{11/2}$	351	0.872	0.778	0.509	0.322	1.352	1.145	1.575	1.16	0.989	0.416	1.271	1.129
$^6P_{5/2}+{}^4M_{19/2}$	365	0.18	0.191	0.15	0.188	0.413	0.25	0.406	0.277	0.702	0.333	0.597	0.507
$^4K_{17/2}+{}^4M_{21/2}+{}^4I_{13/2}+{}^4F_{7/2}$	389	0.237	0.378	0.27	0.308	0.801	0.509	0.82	0.542	1.395	0.522	1.017	0.831
$^4I_{15/2}$	450	0.226	0.075	0.078	0.077	0.123	0.095	0.12	0.103	0.33	0.138	0.27	0.188
$^6F_{5/2}$	799	0.591	0.335	0.287	0.358	0.707	0.43	0.926	0.483	1.374	0.644	1.412	0.949
$^6F_{7/2}$	890	0.755	0.89	1.028	0.821	1.057	1.182	1.331	1.295	1.343	1.433	2.032	2.244
$^6H_{7/2}+{}^6F_{9/2}$	1 082	1.541	1.572	0.91	1.121	1.977	2.179	1.882	2.309	1.209	1.837	3.166	3.272
$^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$	1 266	3.027	3.027	2.081	2.082	4.017	4.024	3.829	3.835	3.311	3.327	3.817	3.821
RMS/$(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$		0.248		0.234		0.287		0.382		0.303		0.24	
$\Omega_{t(t=2,4,6)}/(10^{-20}\ \mathrm{cm}^2)$		Ω_2=1.498		Ω_2=1.252		Ω_2=1.187		Ω_2=1.529		Ω_2=2.088		Ω_2=1.033	
		Ω_4=1.453		Ω_4=0.577		Ω_4=2.145		Ω_4=2.168		Ω_4=0.726		Ω_4=2.058	
		Ω_6=0.97		Ω_6=1.038		Ω_6=1.246		Ω_6=1.399		Ω_6=1.867		Ω_6=2.749	
		$\Omega_{2,\mathrm{eff}}$=1.334		$\Omega_{4,\mathrm{eff}}$=0.869		$\Omega_{2,\mathrm{eff}}$=1.415		$\Omega_{4,\mathrm{eff}}$=2.16		$\Omega_{2,\mathrm{eff}}$=1.385		$\Omega_{4,\mathrm{eff}}$=1.614	
		$\Omega_{6,\mathrm{eff}}$=1.015				$\Omega_{6,\mathrm{eff}}$=1.348				$\Omega_{6,\mathrm{eff}}$=2.455			

结合上述得到的三参数 $\Omega_{t(t=2,4,6)}$，可以通过以下公式计算出各个晶体中 Dy^{3+} 的自发跃迁几率(电偶极跃迁 A_{ed}、磁偶极跃 A_{md} 和 A_{total})、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{r}[37]：

$$A_{\mathrm{ed}}(J\rightarrow J')=\frac{64\pi^4e^2n(n^2+2)^2}{27h(2J+1)\lambda_{\mathrm{a}}^3}\sum\nolimits_{t=2,4,6}\Omega_t\left|\left\langle S,L,J\left\|U^{(t)}\right\|S',L',J'\right\rangle\right|^2,\qquad(4)$$

$$A_{\mathrm{md}}(J\rightarrow J')=\frac{64\pi^4e^2n^3}{3h(2J+1)\lambda_{\mathrm{a}}^3}S_{\mathrm{md}},\qquad(5)$$

$$S_{\mathrm{md}}=\frac{1}{4m^2c^2}\left|\left\langle(S,L)J\left\|L+2S\right\|(S',L')J'\right\rangle\right|^2,\qquad(6)$$

$$A=A_{\mathrm{ed}}+A_{\mathrm{md}},\qquad(7)$$

$$\beta_{JJ'}=\frac{A(J\rightarrow J')}{\sum_{J'}A(J\rightarrow J')},\qquad(8)$$

$$\tau_{\mathrm{r}}=\frac{1}{\sum_{J'}A(J\rightarrow J')},\qquad(9)$$

其中 S_{md} 为磁偶极跃迁强度，实验谱线强度包括电偶极跃迁和磁偶极跃迁，对于 Dy^{3+} 离子含有的磁偶极跃迁需要减掉该部分跃迁强度。计算得到的自发跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命列于表 3。三个晶体中 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^5H_{13/2}$ 跃迁的 β 值都大于 50%，表明晶体有很强的黄光发射能力。从 Judd-Ofelt 理论拟合结果来看，Dy^{3+} 共掺 Tb^{3+}、Eu^{3+} 后，黄光波段(576 nm)的荧光分支比变化不大，蓝光波段(485 nm)的荧光分支比略有增加；此外，拟合得到 Dy^{3+}:SGB、

表 3 晶体不同偏振方向计算的光谱参数

Tab. 3 Calculated spectral parameters of crystals for different polarizations

Transitions $^4F_{9/2}\rightarrow$	$\bar{\lambda}$/nm	Dy^{3+}:SGB				Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB				Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB			
		π		σ		π		σ		π		σ	
		A/s^{-1}	β/%	A/s^{-1}	β/%	A/s^{-1}	β/%	A/s^{-1}	β/%	A/s^{-1}	β/%	A/s^{-1}	β/%
$^6F_{1/2}$	1 371	0. 091	0. 015	0. 036	0. 007	0. 134	0. 018	0. 136	0. 018	0. 046	0. 005	0. 129	0. 012
$^6F_{3/2}$	1 293	0. 055	0. 009	0. 058	0. 011	0. 07	0. 009	0. 079	0. 01	0. 105	0. 012	0. 155	0. 015
$^6F_{5/2}$	1 174	2. 839	0. 475	2. 268	0. 439	3. 528	0. 463	3. 078	0. 403	3. 748	0. 443	2. 38	0. 23
$^6F_{7/2}$	1 012	11. 866	2	10. 447	2	13. 415	1. 8	13. 625	1. 8	11. 812	1. 4	15. 104	1. 5
$^6H_{5/2}$	931	3. 321	0. 556	1. 716	0. 333	4. 788	0. 628	4. 925	0. 643	2. 501	0. 296	5. 541	0. 534
$^6H_{7/2}+{}^6F_{9/2}$	762	46. 041	7. 7	34. 739	6. 7	57. 548	7. 6	58. 496	7. 6	43. 985	5. 2	66. 01	6. 4
$^6H_{9/2}$	757	14. 273	2. 4	11. 927	2. 3	17. 485	2. 3	17. 404	2. 3	16. 839	2	20. 472	2
$^6H_{11/2}$	668	45. 113	7. 5	39. 886	7. 7	52. 489	6. 9	49. 461	6. 5	55. 38	6. 5	49. 052	4. 7
$^6H_{13/2}$	576	336. 211	56. 3	285. 497	55. 3	430. 43	56. 5	418. 62	54. 6	484. 027	57. 2	525. 609	50. 7
$^6H_{15/2}$	485	137. 836	23. 1	129. 507	25. 1	182. 249	23. 9	200. 25	26. 1	227. 069	26. 9	352. 627	34

Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体晶体中Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级辐射寿命分别为1. 87,1. 307,1. 073 ms,共掺Tb^{3+}和Eu^{3+}后辐射寿命都减小了。

荧光衰减曲线通常为单指数或多指数衰减,本文中晶体为双指数衰减,荧光寿命值根据下式计算:

$$\tau_f = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \tag{10}$$

进一步地,荧光量子效率根据下式进行计算:

$$\eta_{QE} = \frac{\tau_f}{\tau_r} \tag{11}$$

其中,τ_r为辐射寿命,τ_f为荧光寿命。

双掺晶体中两种稀土离子间相近能级之间的能量传递效率η可以表示为:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{D\text{-}A}}{\tau_D}, \tag{12}$$

其中,$\tau_{D\text{-}A}$表示两种稀土离子共掺时的能级寿命,τ_D表示只有激活离子单掺时的能级寿命。

3.3 发射光谱和能量传递机制

在450 nm氙灯泵浦下,测试了Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体的室温偏振发射谱,如图5所示。Dy^{3+}:SGB晶体主要有4个发射峰,峰值波长分别在485,576,668,757 nm处,分别对应着$^4F_{9/2}$到$^6H_{15/2}$、$^6H_{13/2}$、$^6H_{11/2}$和$^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$的辐射跃迁,分别位于蓝光、黄光、橙光和红光区域,其中黄光发射最强,与表2中J-O理论分析的荧光分支比结果一致。Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB晶体的发射峰位置与Dy^{3+}:SGB晶体相差不大,但是发射强度明显增强,其中π偏振发射谱增强211%。除了Dy^{3+}的发射外,Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB晶体中还出现了Tb^{3+}位于543 nm和622 nm处的两个发射峰,分别对应于Tb^{3+}的$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$和$^5D_4\rightarrow{}^7F_3$发射跃迁过程。此外,Tb^{3+}在485 nm和583 nm也分别有蓝光和黄光发射,但是和Dy^{3+}的蓝光和黄光发射波段重合。从图3的吸收谱可知,Tb^{3+}在450 nm处并没有吸收峰,然而却在发射谱中观察到了Tb^{3+}的发射,这意味着发生了$Dy^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$的能量传递过程。$Dy^{3+}/Eu^{3+}$:SGB晶体的发射谱与$Dy^{3+}$:SGB晶体相差不大,发射强度也相差无几。

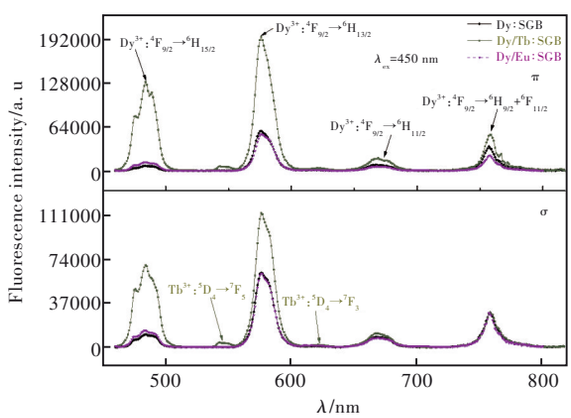

图5 Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB和Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体在450 nm氙灯泵浦下的偏振发射谱。

Fig.5 Polarized emission spectra of Dy^{3+}:SGB, Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB crystals under 450 nm Xenon lamp pumped.

发射截面σ_{em}是评估激光材料性能的一个重要参数,可以通过Füchtbauer-Ladenburg(F-L)方程计算得到[38-39]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \beta I(\lambda)}{8\pi c n^2 \cdot \tau_r \int I(\lambda)\lambda \mathrm{d}\lambda}, \tag{13}$$

其中，β、τ_r分别是前面计算的荧光分支比和辐射寿命，$I(\lambda)$是荧光发射强度。Dy^{3+}:SGB 晶体在 576 nm 处的 π 偏振和 σ 偏振发射截面分别为 1.8×10^{-21} cm^2 和 1.67×10^{-21} cm^2，Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体计算结果分别为 2.349×10^{-21} cm^2 和 2.19×10^{-21} cm^2，而 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体则分别是 2.46×10^{-21} cm^2 和 2.25×10^{-21} cm^2。对比 Dy^{3+}:SGB 晶体，在黄光波段的发射截面增大，表明共掺 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 增强了 Dy^{3+} 的黄光发射能力。

为了进一步研究 Dy^{3+} 与 Tb^{3+}、Eu^{3+} 之间的能量传递机制，分别测试了 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体在 484 nm 氙灯泵浦和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体在 318 nm 氙灯泵浦下的室温偏振发射谱，如图 6 和图 7 所示。Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体在 484 nm 激发下，Tb^{3+} 从基态 $^7F_6$ 受激跃迁至 $^5D_4$ 能级，而后分别辐射跃迁至更低的 $^7F_3$、$^7F_4$ 和 $^7F_5$ 能级，发射出红光(622 nm)、黄光(583 nm)和蓝光(485 nm)。值得注意的是，除了 Tb^{3+} 的发射外，Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体中还出现了 Dy^{3+} 在可见光波段的一系列发射峰，但是 Dy^{3+} 对 484 nm 的激光是没有吸收的，说明在 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体中存在 $Tb^{3+}\rightarrow Dy^{3+}$ 的能量传递过程。在 318 nm 激光激发下，Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体的发射谱中同时出现了 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 的发射峰，从文献[35]可知，Eu^{3+} 在 318 nm 处有吸收，而 Dy^{3+} 在 320~330 nm 波段也有吸收，因此并不能充分证明发生了 $Eu^{3+}\rightarrow Dy^{3+}$ 的能量传递过程。

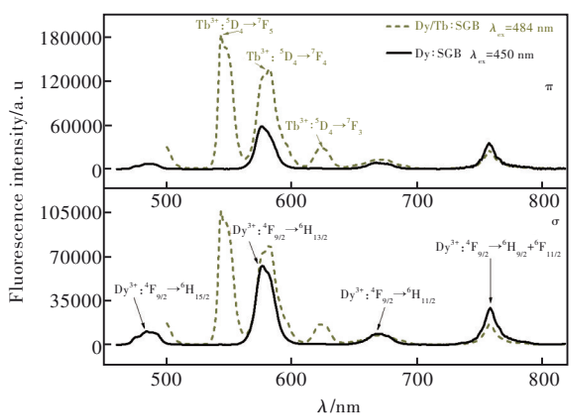

图 6　Dy^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体分别在 450 nm 和 484 nm 激发下的发射谱

Fig. 6　Emission spectra of Dy^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB crystals at 450 nm and 484 nm excitation respectively

激发光谱是一种分析发光体中敏化过程的有效方法。图 8 中分别在 Dy^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中监测 576 nm 处的激发光谱，以及在 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中监测 610 nm 处的激发光谱，相应的的激发峰已标于图中。图 8(a)、(b)的激发谱峰型一致，且都是 Dy^{3+} 的激发峰，未明显观察到 Eu^{3+} 的激发峰，意味着 Eu^{3+} 不能敏化 Dy^{3+}。图 8(c)中以 Eu^{3+} 的特征发射波长作为监测波长，除了 Eu^{3+} 的激发峰外还观察到了 Dy^{3+} 的激发峰，证明在 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中存在 $Dy^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ 的能量传递过程。

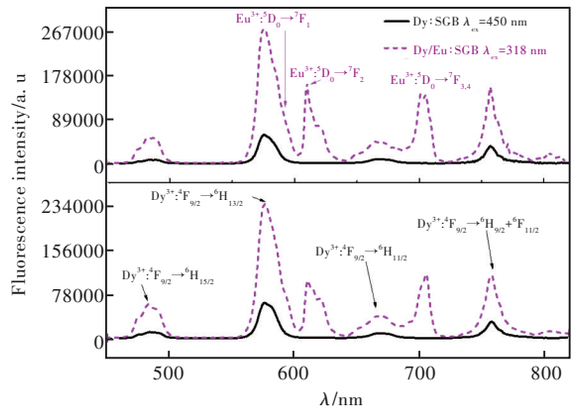

图 7　Dy^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体分别在 450 nm 和 318 nm 激发下的发射谱

Fig.7　Emission spectra of Dy^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB crystals at 450 nm and 318 nm excitation respectively

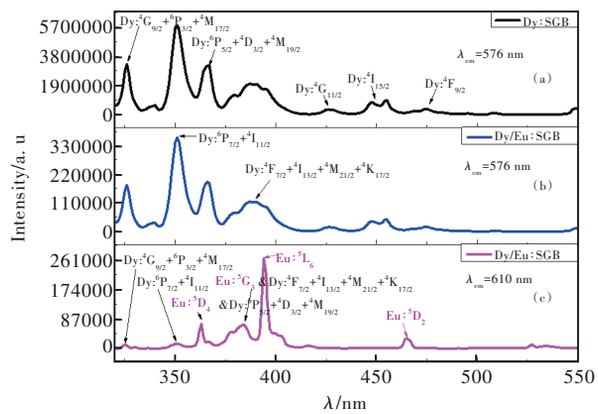

图 8　Dy^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体的激发谱

Fig.8　Excitation spectra of Dy^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB crystals

图 9 以简化能级图的形式阐述了 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中的能量传递机制。Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递过程为：在受到 450 nm 激光激发后，Dy^{3+} 从基态 $^6H_{15/2}$ 跃迁至 $^4I_{15/2}$ 能级，由于 $^4I_{15/2}$ 是亚稳态能级，粒子将很快弛豫至 Dy^{3+} 的激发态能级 $^4F_{9/2}$，由于 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$ 和 Tb^{3+}:$^5D_4$ 能级很接近，能量可以很容易地从 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$ 传递到 Tb^{3+}:$^5D_4$ 能级(ET1: $^4F_{9/2}+{}^7F_6\rightarrow{}^6H_{13/2}+{}^7F_4$)，随后 Tb^{3+} 离子

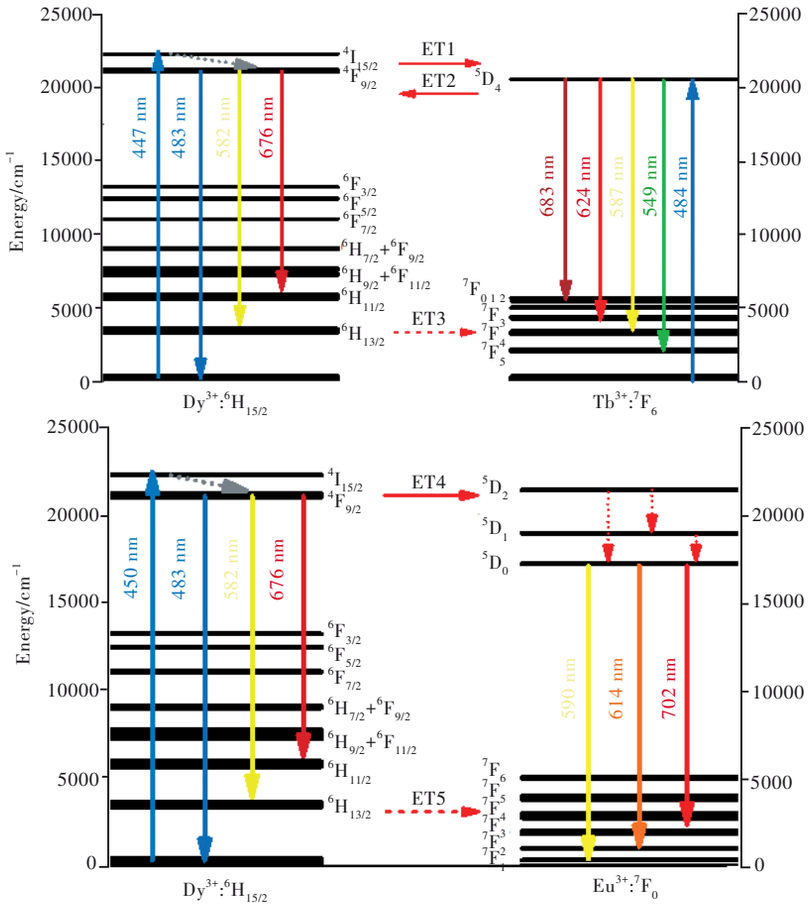

图 9 SGB 晶体中 Dy^{3+}和 Tb^{3+}、Eu^{3+}之间的能量传递简化图。

Fig.9 Simplified diagram of the energy transfer between Dy^{3+} and Tb^{3+}, Eu^{3+} in SGB crystal.

向下辐射跃迁;在 484 nm 氙灯泵浦下,Tb^{3+}被激发至 $^5D_4$能级,部分能量由 Tb^{3+}:$^5D_4$传递至 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级(ET2: $^5D_4+^6H_{15/2}\rightarrow^7F_4+^6H_{13/2}$)。

Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB晶体中的能量传递过程则更简单,只发生了 $Dy^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$的能量传递(ET4: $^4F_{9/2}+^7F_0\rightarrow^6H_{13/2}+^7F_4$),即 Dy^{3+}受激跃迁至$^4I_{15/2}$能级,而后通过非辐射跃迁振动弛豫至$^4F_{9/2}$能级。在该过程中会有部分能量弛豫至 Eu^{3+}:$^5D_2$能级,再以非辐射跃迁方式弛豫至中间态$^5D_1$和$^5D_0$,最后从$^5D_0$以辐射跃迁方式到$^7F_0$基态。

此外,我们尝试在 800 nm 和 1 280 nm 激发下,监测 Dy^{3+}单掺和双掺晶体 2 800 ~ 3 200 nm 波段的发射,但是没有检测到 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}\rightarrow^6H_{13/2}$跃迁。这表明 Dy^{3+}:$^6H_{13/2}$能级中的粒子数通过非辐射跃迁转移到基态$^6H_{15/2}$,所以不能得到这些晶体的$^6H_{13/2}$能级的寿命的精确值,因而不能证明黄光下能级发生的退激活过程(ET3: $^6H_{13/2}+^7F_6\rightarrow^6H_{15/2}+^7F_4$和 ET5: $^6H_{13/2}+^7F_0\rightarrow^6H_{15/2}+^7F_4$)。

3.4 荧光衰减曲线

为了验证 Tb^{3+}、Eu^{3+}离子对 Dy^{3+}的影响,测试

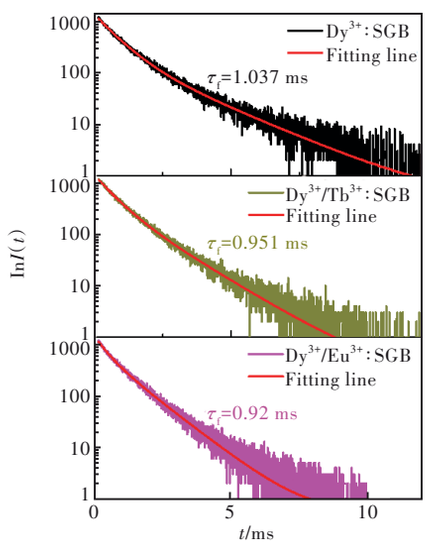

图 10 Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级在 450 nm 氙灯泵浦下,监测 576 nm 处的荧光衰减曲线。

Fig.10 Fluorescence decay curves of the Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$ energy level in Dy^{3+}:SGB, Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB and Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB monitored at 576 nm under 450 nm xenon lamp pumping.

了 Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级在 450 nm 氙灯泵浦下，监测 576 nm 处的荧光衰减曲线，如图 10 所示。由对数坐标下的衰减曲线可以看出，三个晶体中 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级的衰减都不符合单指数衰减，我们采用双指数拟合得到寿命，Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中的 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$ 能级寿命 τ_f 分别为 1.037，0.951，0.92 ms。因此可以计算得到 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 晶体中 ET1:Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$→Tb^{3+}:$^5D_4$的能量传递效率 η_1=1−(0.951/1.037)=8.29%。由于并未生长 Tb^{3+}:SGB 晶体，无法评估 ET2：Tb^{3+}:$^5D_4$→Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$的能量传递效率，而 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$→Eu^{3+}:$^5D_2$ 的能量传递效率 η_4=1−(0.92/1.037)=11.28%。以上计算结果说明 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$只有少部分的能量可以传递给 Tb^{3+}和 Eu^{3+}。结合前面拟合得到的辐射寿命，计算得到 Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中 Dy^{3+}的黄光荧光量子效率分别为 58.03%、72.76%、85.74%。共掺 Tb^{3+}、Eu^{3+}离子提高了 Dy^{3+}的黄光荧光量子效率，对黄光输出有利。表 4 列举了部分 Dy^{3+}掺杂晶体的光谱参数，由表 4 可知 SGB 系列晶体的发射截面大小适中，黄光荧光分支比与 Dy^{3+}:$Gd_3Ga_5O_{12}$相比更大，和其他晶体相当。与其他晶体相比，SGB 晶体中 Dy^{3+}:$^4F_{9/2}$能级荧光寿命更长。

表 4　部分 Dy^{3+}掺杂晶体的光谱参数

Tab. 4　Spectral parameters of some Dy^{3+}-doped crystals

Crystals	σ_{em}/(10^{-21} cm^2)	β/%	τ_f/ms	η_{QE}/%	Ref.
Dy^{3+}:YAG	2.71	—	0.486	—	[40]
Dy^{3+}/Tb^{3+}:YAG	2.82	—	0.448	—	
Dy^{3+}:$Gd_3Ga_5O_{12}$	2.62	49.9	0.79	71.4	[41]
Dy^{3+}:$CaYAlO_4$	2.8 (π), 3.6 (σ)	57.6	0.262	54	[42]
Dy^{3+}:$Sr_3Y(BO_3)_3$	1.2 (π), 1.0 (σ)	54.86	0.82	56.6	[43]
Dy^{3+}:$GdScO_3$	5.51	57.3	0.319	—	[30]
Dy^{3+}, Tb^{3+}:$GdScO_3$	5.96	—	0.282	—	
Dy^{3+}:$Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$	3.07	53	0.586	77.2	[44]
Dy^{3+}, Tb^{3+}:$Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$	4.15	—	0.571	72.8	[45]
Dy^{3+}:$Sr_3Gd(BO_3)_3$	1.8 (π), 1.67 (σ)	55.3	1.037	58.03	
Dy^{3+}/Tb^{3+}:$Sr_3Gd(BO_3)_3$	2.35 (π), 2.19 (σ)	55.23	0.951	72.76	本工作
Dy^{3+}/Eu^{3+}:$Sr_3Gd(BO_3)_3$	2.46 (π), 2.25 (σ)	52.9	0.92	85.74	

4　总　　结

本文采用提拉法成功生长了 Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 单晶，XRD 测试结果表明共掺稀土离子未改变晶体的相结构。基于室温偏振吸收谱，运用 Judd-Ofelt 理论，分别对其发光性能进行了分析和评估。发射谱结果表明，在 450 nm 氙灯泵浦下，共掺 Tb^{3+}和 Eu^{3+}增大了 Dy^{3+}在黄光波段的发射截面，且 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 的发射强度增强了 211%。Dy^{3+}:SGB、Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中 Dy^{3+}的黄光荧光量子效率分别为 58.03%、72.76%、85.74%，共掺 Tb^{3+}、Eu^{3+}离子提高了 Dy^{3+}的黄光荧光量子效率，对黄光输出有利。本文还讨论了 Dy^{3+}/Tb^{3+}:SGB 和 Dy^{3+}/Eu^{3+}:SGB 晶体中的能量传递机制。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220094.

参　考　文　献：

[1] CAI X Y, WANG Y, LI J F, *et al*. Spectral analyses of Dy^{3+}/Sr^{2+}:LaF_3 and Dy^{3+}/Ca^{2+}:LaF_3 mixed crystals for laser applications [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 250: 119341-1-10.

[2] 阮芳芳，杨龙，胡广，等. 多坩埚温度梯度法生长 Dy^{3+}:LaF_3晶体及发光特性 [J]. 发光学报，2021，42(2)：158-164.

RUAN F F, YANG L, HU G, *et al*. Luminescence properties of Dy^{3+} doped lanthanum fluoride crystal by multi-crucible

temperature gradient technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2): 158-164. (in Chinese)

[3] LIAN Y S, WANG Y, LI J F, *et al*. Structural and fluorescence features of Dy^{3+}: $Y_4Al_2O_9$ phosphors for yellow color emitting displays [J]. *Vacuum*, 2020, 173: 109165-1-9.

[4] 李佳钰, 庞然, 于湛, 等. 近紫外光激发黄色荧光粉 $Ba_3Y_4O_9$: Dy^{3+}的制备及发光特性 [J]. 发光学报, 2018, 39(4): 515-522.
LI J Y, PANG R, YU Z, *et al*. Preparation and luminescence properties of yellow phosphors $Ba_3Y_4O_9$: Dy^{3+} excited by near UV light [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(4): 515-522. (in Chinese)

[5] LI W, FANG G Y, WANG Y, *et al*. Luminescent properties of Dy^{3+} activated $LaMgAl_{11}O_{19}$ yellow emitting phosphors for application in white-LEDs [J]. *Vacuum*, 2021, 188: 110215-1-10.

[6] 李纳, 刘斌, 施佼佼, 等. 可见光波段稀土激光晶体的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2019, 34(6): 573-589.
LI N, LIU B, SHI J J, *et al*. Research progress of rare-earth doped laser crystals in visible region [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2019, 34(6): 573-589. (in Chinese)

[7] LIMPERT J, ZELLMER H, RIEDEL P, *et al*. Laser oscillation in yellow and blue spectral range in Dy^{3+}: ZBLAN [J]. *Electron. Lett.*, 2000, 36(16): 1386-1387.

[8] KAMINSKII A, HÖMMERICH U, TEMPLE D, *et al*. Visible laser action of Dy^{3+} ions in monoclinic $KY(WO_4)_2$ and $KGd(WO_4)_2$ crystals under Xe-flashlamp pumping [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39(3A): L208-L211.

[9] KRÄNKEL C, MARZAHL D T, MOGLIA F, *et al*. Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2016, 10(4): 548-568.

[10] VIJAYAKUMAR M, MAHESVARAN K, PATEL D K, *et al*. Structural and optical properties of Dy^{3+} doped aluminofluoroborophosphate glasses for white light applications [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 37: 695-705.

[11] CI Z P, SUN Q S, QIN S C, *et al*. Warm white light generation from a single phase Dy^{3+} doped $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ phosphor for white UV-LEDs [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(23): 11597-11602.

[12] VIJAYA N, KUMAR K U, JAYASANKAR C K. Dy^{3+}-doped zinc fluorophosphate glasses for white luminescence applications [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, 113: 145-153.

[13] VISHWAKARMA A K, JHA K, JAYASIMHADRI M, *et al*. Emerging cool white light emission from Dy^{3+} doped single phase alkaline earth niobate phosphors for indoor lighting applications [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(39): 17166-17174.

[14] LIU F X, LIU Q H, FANG Y Z, *et al*. White light emission from $NaLa(PO_3)_4$: Dy^{3+} single-phase phosphors for light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(1): 1917-1920.

[15] WANG J Y, WANG J B, DUAN P. Luminescent properties of Dy^{3+} doped $Sr_3Y(PO_4)_3$ for white LEDs [J]. *Mater. Lett.*, 2013, 107: 96-98.

[16] VIJAYAKUMAR R, VENKATAIAH G, MARIMUTHU K. Structural and luminescence studies on Dy^{3+} doped boro-phosphate glasses for white LED's and laser applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 652: 234-243.

[17] ZHU C F, WANG J, ZHANG M M, *et al*. Eu-, Tb-, and Dy-doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97(3): 854-861.

[18] LIU S M, ZHAO G L, LIN X H, *et al*. White luminescence of Tm-Dy ions co-doped aluminoborosilicate glasses under UV light excitation [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, 181(10): 2725-2730.

[19] 任林娇, 杜晓晴, 雷小华, 等. Dy^{3+}含量对 Eu^{2+}, Dy^{3+}共掺高硅氧发光玻璃发光性能的影响 [J]. 发光学报, 2012, 33(11): 1161-1165.
REN L J, DU X Q, LEI X H, *et al*. Effect of Dy^{3+} content on luminescent properties of Eu^{2+}, Dy^{3+} co-doped high silica luminescence glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(11): 1161-1165. (in Chinese)

[20] BEDEKAR V, DUTTA D P, MOHAPATRA M, *et al*. Rare-earth doped gadolinia based phosphors for potential multicolor and white light emitting deep UV LEDs [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(12): 125707-1-9.

[21] LIU S M, ZHAO G L, YING H, *et al*. Eu/Dy ions co-doped white light luminescence zinc-aluminoborosilicate glasses for white LED [J]. *Opt. Mater.*, 2008, 31(1): 47-50.

[22] 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

[J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(7): 1162-1164.

[23] LIU B, SHI J J, WANG Q G, *et al.* Crystal growth and yellow emission of Dy: $YAlO_3$ [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72: 208-213.

[24] BOWMAN S R, O'CONNOR S, CONDON N J. Diode pumped yellow dysprosium lasers [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(12): 12906-12911.

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

[26] BOLOGNESI G, PARISI D, CALONICO D, *et al.* Yellow laser performance of Dy^{3+} in co-doped Dy, Tb: $LiLuF_4$ [J]. *Opt. Lett.*, 2014, 39(23): 6628-6631.

[27] 鞠乔俊，沈华，姚文明，等. 半导体激光抽运Dy:YAG黄光激光器[J]. 中国激光，2017，44(4)：0401004-1-6.
JU Q J, SHEN H, YAO W M, *et al.* Laser diode pumped Dy: YAG yellow laser [J]. *Chin. J. Lasers*, 2017, 44(4): 0401004-1-6. (in Chinese)

[28] XIA Z C, YANG F G, QIAO L, *et al.* End pumped yellow laser performance of Dy^{3+}: $ZnWO_4$ [J]. *Opt. Commun.*, 2017, 387: 357-360.

[29] CAI X Y, WANG Y, LI J F, *et al.* Thermal, and optical features study of Dy: $YAlO_3$ and Dy/Tb: $YAlO_3$ crystals for yellow laser applications [J]. *J. Lumin.*, 2021, 231: 117711-1-9.

[30] 殷海荣，唐元元，郭宏伟，等. Dy^{3+}和Tb^{3+}掺杂镓硼锗硅酸盐玻璃发光性能[J]. 发光学报，2016，37(9)：1043-1049.
YIN H R, TANG Y Y, GUO H W, *et al.* Luminescence properties of Ga_2O_3-B_2O_3-GeO_2-SiO_2 glass doped with Dy^{3+} and Tb^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(9): 1043-1049. (in Chinese)

[31] PENG F, LIU W P, LUO J Q, *et al.* Study of growth, defects and thermal and spectroscopic properties of Dy: $GdScO_3$ and Dy, Tb: $GdScO_3$ as promising 578 nm laser crystals [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(40): 6291-6299.

[32] HUANG R S, ZHANG P X, HUANG X B, *et al.* Enhanced 573 nm yellow emissions of Dy^{3+} *via* Tb^{3+} deactivation in $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(10): 3673-3679.

[33] XU F, FANG L Z, ZHOU X, *et al.* Multi-color emission of Dy^{3+}/Eu^{3+} co-doped $LiLuF_4$ single crystals for white light-emitting devices [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 108: 110222.

[34] XIA H P, FENG J H, JI Y X, *et al.* Crystal growth and spectroscopic properties of Sm^{3+}: $Sr_3Gd(BO_3)_3$ crystal [J]. *J. Lumin.*, 2014, 149: 7-11.

[35] 张思远. 稀土离子的光谱学—光谱性质和光谱理论[M]. 北京：科学出版社，2008.
ZHANG S Y. *Spectroscopy of Rare Earth Ions* [M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)

[36] CARNALL W T, FIELDS P R, RAJNAK K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide Aquo ions. I. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, and Tm^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(10): 4424-4442.

[37] JAYASANKAR C K, RUKMINI E. Spectroscopic investigations of Dy^{3+} ions in borosulphate glasses [J]. *Phys.* B: *Condens. Matter*, 1997, 240(3): 273-288.

[38] AULL B F, JENSSEN H P. Vibronic Interactions in Nd: YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections [J]. *IEEE J. Quantum Elect.*, 1982, 18(5): 925-930.

[39] HUANG J H, HUANG J H, LIN Y F, *et al.* Spectroscopic properties of Dy^{3+}-doped $NaGd(MoO_4)_2$ crystal [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 664: 266-271.

[40] 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 [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237: 118174-1-6.

[41] WANG Y, YOU Z Y, LI J F, *et al.* Optical properties of Dy^{3+} ion in GGG laser crystal [J]. *J. Phys.* D: *Appl. Phys.*, 2010, 43(7): 075402-1-6.

[42] CHEN H J, LOISEAU P, AKA G. Optical properties of Dy^{3+}-doped $CaYAlO_4$ crystal [J]. *J. Lumin.*, 2018, 199: 509-515.

[43] JIANG T H, CHEN Y J, GONG X H, *et al.* Spectroscopic properties of Dy^{3+}-doped $Sr_3Y(BO_3)_3$ crystal [J]. *Opt. Mater.*,

2019, 91: 171-176.

[44] DING S J, LI H Y, REN H, *et al*. Ultra-broad absorption band of a Dy^{3+}-doped $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ garnet crystal at around 450 nm: a potential crystal for InGaN LD-pumped all-solid-state yellow lasers [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(32): 5481-5488.

[45] DING S J, REN H, ZOU Y, *et al*. Single crystal growth and property investigation of Dy^{3+} and Tb^{3+} co-doped $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG): multiple applications for GaN blue LD pumped all-solid-state yellow lasers and UV or blue light chip excited solid-state lighting [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2021, 9(30): 9532-9538.

方高阳(1995-),男,江西赣州人,硕士研究生,2019年于南昌航空大学获得学士学位,主要从事激光晶体的研究。
E-mail: fanggaoyang@fjirsm. ac. cn

涂朝阳(1963-),男,福建福州人,博士,研究员,博士生导师,2003年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事激光晶体和非线性光学晶体新材料的探索研究。
E-mail: Tcy@fjirsm. ac. cn