

文章编号: 1000-7032(2022)11-1808-07

Dy³⁺:Lu₂O₃中红外激光晶体的导模法生长及其光学性质

王贵吉, 丁晓圆, 尹延如*, 贾志泰, 陶绪堂

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要: 采用导模法 (Edge-defined film-fed growth technique, EFG) 制备了无掺杂及 Dy³⁺ 掺杂的 Lu₂O₃ 晶体, 无掺杂及掺杂晶体在空气中退火后分别变为无色和淡黄色。采用高分辨 X 射线衍射、拉曼光谱以及吸收光谱等方法对晶体进行了表征。结果表明, 晶体 X 射线衍射摇摆曲线的半峰宽分别为 98.4"、170.4"、193.9", 最大声子能量分别为 609.0, 611.4, 612.6 cm⁻¹; 无掺杂晶体在 260~3 000 nm 波段没有明显的吸收, 而掺杂晶体具有 350, 742, 798, 884, 1 063, 1 258, 1 681, 2 774 nm Dy³⁺ 的特征吸收峰。采用 1 258 nm 激光进行激发, 得到 2.7~3.0 μm 的荧光光谱, 计算了 Dy³⁺ 的 ⁶H_{13/2} 能级寿命分别为 17.9 μs 和 16.3 μs。采用 Judd-Ofelt (以下简称 J-O) 理论计算了相关光学参量, 结果表明 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体具有实现 3 μm 波段激光输出的潜力。

关键词: Dy³⁺:Lu₂O₃; 导模法; 中红外激光晶体

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220175

Growth and Optical Properties of Dy³⁺:Lu₂O₃ Mid-infrared Laser Crystal by EFG Method

WANG Gui-ji, DING Xiao-yuan, YIN Yan-ru*, JIA Zhi-tai, TAO Xu-tang

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

* Corresponding Author, E-mail: yyr@sdu.edu.cn

Abstract: In this paper, undoped and Dy³⁺ doped Lu₂O₃ crystals were prepared by EFG (Edge-defined film-fed growth technique). The undoped and doped crystals turned to colorless and pale yellow after annealing in air, respectively. The undoped and doped crystals were characterized by high resolution X-ray diffraction, Raman spectroscopy and absorption spectroscopy. The results indicated that the full width at half maximum (FWHM) of the peaks were 98.4", 170.4" and 193.9", and the maximum phonon energies were 609.0, 611.4, 612.6 cm⁻¹, respectively. The undoped crystal had no obvious absorption in the range of 260–3 000 nm band. While the doped crystals had characteristic absorption peaks of Dy³⁺ at 350, 742, 798, 884, 1 063, 1 258, 1 681, 2 774 nm. 1 258 nm laser was used for excitation, and fluorescence spectra of 2.7–3 μm were obtained. The lifetime of the ⁶H_{13/2} energy level of Dy³⁺ was calculated as 17.9 μs and 16.3 μs, respectively. The optical parameters of Dy³⁺:Lu₂O₃ crystal were calculated by Judd-Ofelt (hereinafter referred to as J-O) theory, and the results showed that Dy³⁺:Lu₂O₃ crystal has the potential to realize laser output at 3 μm band.

Key words: Dy³⁺:Lu₂O₃; edge-defined film-fed growth method; mid-infrared laser crystals

收稿日期: 2022-05-02; 修订日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(62105181)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(62105181)

1 引 言

3~5 μm 是中红外大气透明窗口中透过率最高的波段,并包含了众多的分子及原子吸收峰,因此该波段的激光源在地形测量、空气污染监测、激光医疗以及红外遥感等方面有着广阔的发展前景和重要的商用价值,在过去的几十年里成为国内外研究的热点^[1-3]。 Dy^{3+} 离子因其具有丰富的光谱特性,可以产生 3.0 μm 和 4.3 μm 波段中红外激光跃迁,引起研究者们极大的兴趣^[4]。目前,所采用的基质材料主要是硫系^[2]、氟化物^[3]和卤化物^[5]等低声子能量的晶体、玻璃或陶瓷等。但是,上述材料存在易潮解、脆弱、抗光损伤阈值低、制备过程易产生有毒气体等问题,而且晶体生长时排杂困难、掺杂浓度低且不均匀,热导率低。因此,基于 Dy^{3+} 离子掺杂中红外固体激光的研究进展较为缓慢。

最近几年,以 Lu_2O_3 为代表的高熔点稀土倍半氧化物晶体,因其具有低声子能量、高热导率、高抗光损伤阈值、高量子效率等特性^[6],获得了越来越多的关注。 Lu^{3+} (0.086 nm, 配位数 6) 和 Dy^{3+} (0.091 nm, 配位数 6) 离子半径相似^[6],镧离子能在晶体中均匀分布,掺杂后晶格畸变较小。因此本文选取高熔点的 Lu_2O_3 作为基质材料,探索 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 激光晶体在中红外激光的应用潜力。

Lu_2O_3 的高熔点 (2 450 $^\circ\text{C}$) 使得大尺寸、高质量单晶制备极为困难。目前获得大尺寸、高质量 Lu_2O_3 晶体的方法主要有:热交换法^[6](Heat exchange method, HEM)、布里奇曼法^[7](Bridgman)

等。2020 年,本课题组首次采用导模法^[8](Edge-defined film-fed growth technique, EFG) 生长出直径 25 mm、长度 30 mm 的高质量 $\text{Er}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 单晶,并实现了 2.85 μm 的激光输出。

本文选取 Lu_2O_3 作为基质材料, Dy^{3+} 作为激活离子,采用导模法生长了无掺杂以及不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 Lu_2O_3 晶体,研究了 Dy^{3+} 掺杂浓度对晶体质量、最大声子能量、吸收光谱、荧光光谱以及 Dy^{3+} 离子 $^6\text{H}_{13/2}$ 能级荧光寿命的影响,根据 J-O 理论讨论了 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体的光谱性能,探索 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体作为中红外激光晶体的潜力。

2 实 验

2.1 晶体生长

由于氧化镱具有极高的熔点,因此选用铼 (Re, 熔点 3 180 $^\circ\text{C}$) 材质的坩埚 ($\Phi 60$ mm)、模具 ($\Phi 25$ mm) 及籽晶杆,纯度 99.99%,温场材料为氧化锆 (熔点 2 700 $^\circ\text{C}$)。晶体生长的原料为高纯 (99.99%) 的 Lu_2O_3 和 Dy_2O_3 粉末。首先,将原料按 $(\text{Dy}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x=0.020, 0.033$) 比例精准称量,混合并搅拌 48 h,其中 Dy^{3+} 离子数浓度分别为 $5.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $9.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。然后,采用液压机将原料压成圆柱状,压力为 200 kN。将 $\langle 111 \rangle$ 方向的长方形无掺杂氧化镱籽晶 (4 mm \times 4 mm \times 13 mm) 固定在籽晶杆上,然后将原料块放入坩埚中,坩埚内放置有模具。在炉腔中充入弱还原性气体作为保护气氛。待原料加热熔化后,恒温 2~4 h 保证完全熔化,此时熔体将沿模具狭缝上升并铺满模

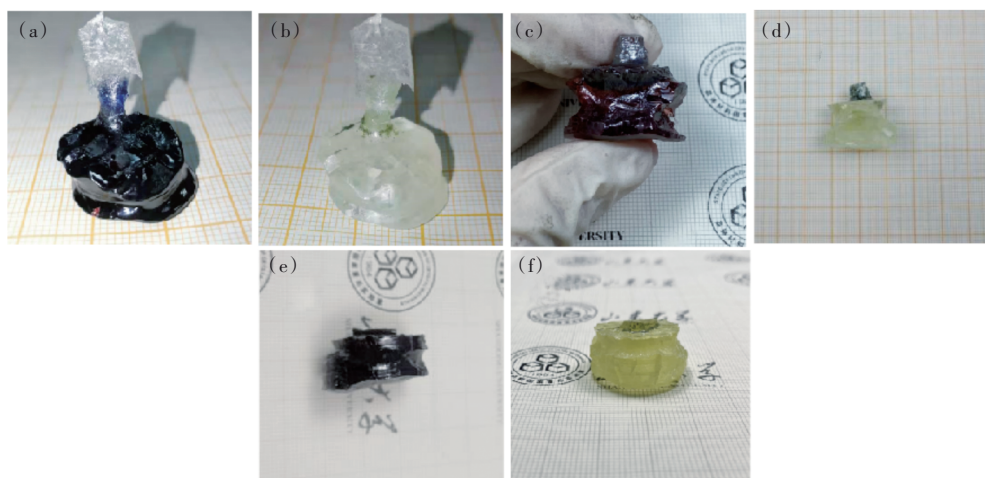


图 1 导模法生长的 Lu_2O_3 晶体。(a)~(b) 无掺杂退火前后;(c)~(d) 2.0% Dy^{3+} 掺杂退火前后;(e)~(f) 3.3% Dy^{3+} 掺杂退火前后。

Fig.1 Lu_2O_3 crystals grown by EFG method. (a)~(b) As-grown and annealed undoped. (c)~(d) As-grown and annealed 2.0% Dy^{3+} doped. (e)~(f) As-grown and annealed 3.3% Dy^{3+} doped.

具表面;然后把籽晶下降并接触模具,等待质量信号稳定后开始提拉,速度为 0.5 mm/h。在提拉过程中通过观察晶体重量随时间的变化曲线,调节中频电源的加热功率和提拉杆的速度。生长完成后,提出晶体,以 20~35 °C/h 的冷却速率缓慢冷却至室温,最终得到的晶体尺寸为 $\Phi 25$ mm \times 25 mm \times 12 mm。无掺杂及 Dy³⁺掺杂晶体在空气中 1 650 °C 下退火 15 h,晶体由暗黑色分别变为无色和淡黄色,掺杂晶体的颜色随掺杂浓度的增加而加深。退火前后的晶体如图 1 所示。

2.2 性能测试

采用美国安捷伦 Agilent-7800 ICP-MS 对掺杂晶体组分进行分析,达到百分级浓度测定。将退火后的晶体进行加工,在室温下测试以下性能:使用荷兰帕纳科公司的 Nalytical X'Pert3 Powder X 射线衍射仪(40 kV, 40 mA, λ (CuK α)=0.154 18 nm)进行了物相分析;采用 Bruker AXS 公司的 D5005HR 高分辨 X 射线衍射仪测试晶体的 X 射线摇摆曲线,以评价晶体结晶质量;采用 Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 光谱仪在 200~1 000 cm⁻¹ 范围内进行拉曼散射测量,采用 633 nm 激光作为激发源,光谱分辨率为 1 cm⁻¹;晶体的紫外-可见-近中红外波段吸收光谱采用分辨率为 0.1 nm 的日本 Hitachi 公司生产的 U-3500 分光光度计和 Perkin Elmer spectrum 100 型傅立叶变换红外光谱仪进行测试;采用英国爱丁堡公司生产的 FSP920 测量稳态荧光光谱和荧光衰减,泵浦源波长为 1 258 nm,稳态光谱分辨率约为 5 nm,荧光衰减时间扫描步长为 400 ns。

3 结果与讨论

3.1 分凝系数及物相分析

对于特定基质材料,掺杂离子不同分凝系数(K_0)也将不同,分凝系数可以采用公式(1)计算:

$$K_0 = \frac{C_s}{C_L}, \quad (1)$$

其中 C_s 表示固相中的掺杂浓度,即晶体中 Dy³⁺ 的浓度; C_L 表示液相中的掺杂浓度,即原料中 Dy³⁺ 的浓度。晶体中 Dy³⁺ 离子的浓度采用 Agilent 7800 ICP-MS 进行分析,将 0.1 g 样品粉末加入 3 mL HCl、1 mL HNO₃ 以及 1 mL HF 中,并在 195 °C 下加热消解,之后定容,混合均匀后,与空白样品对比。测得晶体的肩部上端 Dy³⁺ 掺杂浓度即 C_s 为

2.76%,原料的掺杂浓度即 C_L 为 3.3%,利用公式(1)得到 Dy³⁺ 在导模法生长的氧化镱晶体中的分凝系数 K_0 为 0.84,接近于 1,这表明导模法生长的 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体成分较为均一。

为了确定单晶的物相,对退火后的晶体进行研磨,并对研磨所得到的粉末进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。与标准卡片对比可以看出,三者与标准 PDF 卡片峰吻合良好且无杂峰,表明所获得的晶体为纯相 Lu₂O₃ 晶体,Dy³⁺ 掺杂并未对基质的结构产生影响。

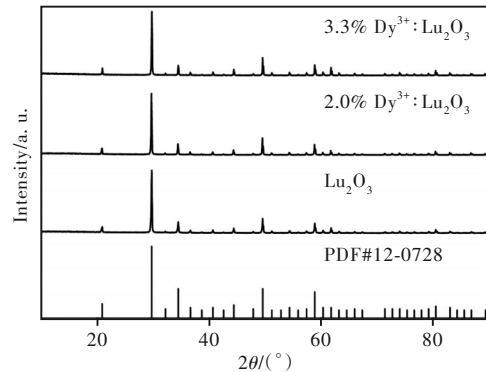


图 2 Dy³⁺掺杂 Lu₂O₃和 Lu₂O₃晶体粉末 XRD 与标准图谱
Fig.2 The XRD and standard patterns of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Lu₂O₃ crystals powder

3.2 摇摆曲线

摇摆曲线的半峰宽是表征晶体质量非常重要的参数,半峰宽的宽度可以证明晶格的完整性。将晶体定向、切割、抛光成 5 mm \times 5 mm \times 1 mm 的样品,对(111)晶面进行高分辨 X 射线摇摆曲线测试,结果如图 3 所示。无掺杂晶体以及 Dy³⁺浓度为 2.0%、3.3% Lu₂O₃ 晶体的摇摆曲线半峰宽(FWHM)分别为 98.4"、170.4"、193.9",随掺杂浓度的增加有小幅度增加。摇摆曲线强度高,半宽较窄,对称性好。测试结果表明,该晶体的完整性较高,晶体质量较好。

3.3 拉曼光谱

最大声子能量较低的材料更有利于实现中红外波段激光的输出。相较于硫系、氟化物和卤化物,氧化物最大声子能量较高,导致其无辐射跃迁概率增加,容易发生荧光猝灭现象,因此不利于实现中红外激光输出。我们对比了无掺杂以及不同 Dy³⁺掺杂浓度晶体的拉曼光谱,研究 Dy³⁺离子的掺杂对 Lu₂O₃ 晶体最大声子能量的影响,结果如图 4 所示。

将退火后的晶体切割、抛光得到 4 mm \times 4

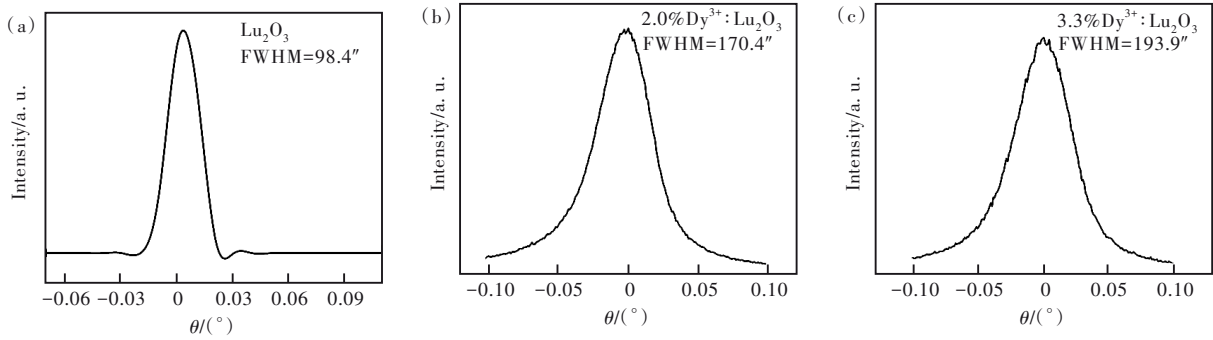


图3 Lu_2O_3 晶体 X 射线摇摆曲线。(a)无掺杂;(b)2.0% Dy^{3+} ;(c)3.3% Dy^{3+} 。
Fig.3 X-ray rocking curves of Lu_2O_3 . (a)Undoped. (b)2.0% Dy^{3+} . (c)3.3% Dy^{3+} .

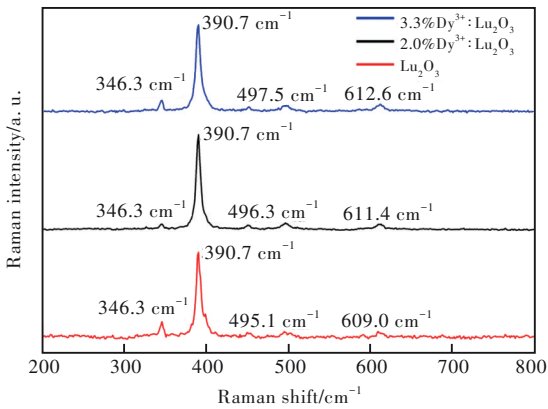


图4 无掺杂及 Dy^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 晶体的拉曼光谱

Fig.4 Raman Spectra of undoped and Dy^{3+} doped Lu_2O_3 crystals

mm×1 mm 的样品进行拉曼测试。 Lu_2O_3 属于体心立方晶格结构,属于点群 $Ia3(Th7)$, 一个晶胞含两个原胞,有 8 个基元。在测试范围内,氧化镨晶体明显的拉曼峰有 4 个,分别为 346.3 (E_g), 390.7 (T_g+A_g), 495.1 (T_g), 609.0 (T_g) cm^{-1} 左右,对应于立方 Lu_2O_3 中 Lu—O 键的伸缩振动^[9]。晶体最高振动频率在 390.7 cm^{-1} 处,该拉曼峰对应立方 Lu_2O_3 结构的振动特性,最大声子能量为 609.0 cm^{-1} 。而 Dy^{3+} 浓度为 2.0%、3.3% 晶体的最大声子

能量分别为 611.4、612.6 cm^{-1} ,相较于无掺杂晶体均有所提高,且浓度越高,最大声子能量越大。通过对比可以发现,晶体中 Dy^{3+} 离子的引入并未对晶体的拉曼峰强及最大声子能量产生明显的影响。并且,在众多氧化物激光材料中, Dy^{3+} 掺杂后 Lu_2O_3 晶体的最大声子能量还是相当低的,如表 1 所示。这有利于 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体在 3 μm 波段实现激光输出。

表 1 氧化物晶体最大声子能量

Tab. 1 Maximum phonon energy of oxide crystals

Crystals	Maximum phonon energy/ cm^{-1}	Reference
YAG	776	[10]
GGG	739	
YVO ₄	890	[11]
YAP	550	[12]
Lu_2O_3	613	This work

3.4 紫外-可见-近中红外吸收光谱

将无掺杂以及不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 Lu_2O_3 晶体加工成尺寸为 4 mm×4 mm×1 mm 的晶片,对晶片的上下表面进行抛光处理,测试其 260~3 000

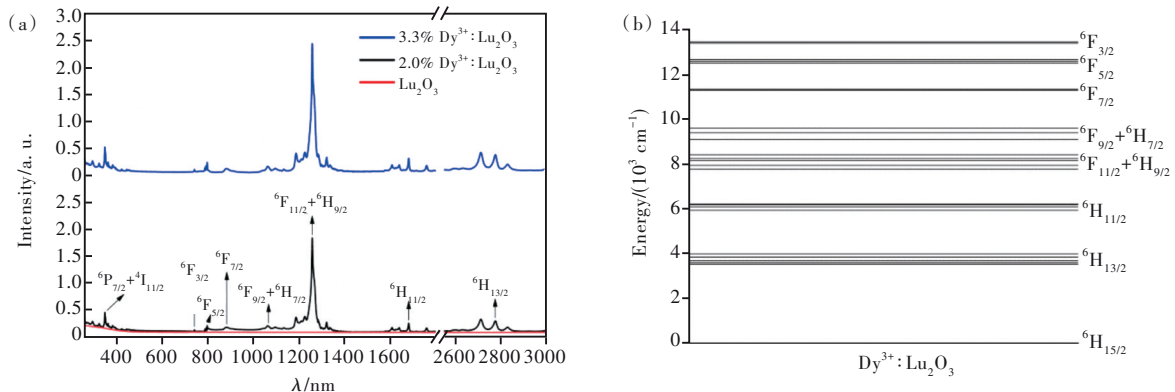


图5 (a)无掺杂及 Dy^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 晶体吸收光谱;(b) $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 能级图。

Fig.5 (a)Absorption spectra of undoped and $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ crystals. (b)The simplified energy level diagram of $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ crystal.

nm波段的吸收光谱,结果如图5(a)所示。

无掺杂氧化镧晶体在260~3 000 nm波段没有明显吸收峰。而 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体具有 Dy^{3+} 的特征吸收峰,主要集中在350,742,798,884,1 063,1 258,1 681,2 774 nm处,分别对应从基态 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 到激发态 ${}^6\text{P}_{7/2}+{}^4\text{I}_{11/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{5/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{9/2}+{}^6\text{H}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{F}_{11/2}+{}^6\text{H}_{9/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁,与文献报道的结果基本一致^[13]。从图中可以看出,随着 Dy^{3+} 浓度的增加,晶体吸收强度增强,这也符合Beer-Lambert定律^[14]。样品在1 258 nm处的吸收峰强度最高,利用公式(2)计算吸收截面:

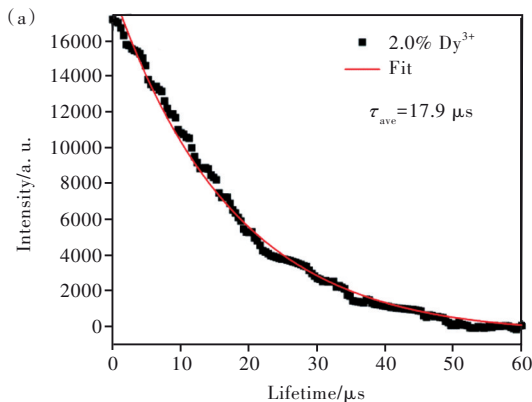
$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303}{N_c \times L} D(\lambda), \quad (2)$$

得到 Dy^{3+} 浓度为2.0%、3.3%晶体的吸收截面分别为 $7.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $5.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。其中 λ 为波长,单位nm; L 是晶体的厚度,单位cm; D 为光密度; N_c 是 Dy^{3+} 的离子数浓度。并且,根据吸收光谱得到室温下 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体中 Dy^{3+} 离子的跃迁能级图,如图5(b)所示。与文献[15]相比,在室温下没有测到 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 的吸收峰。

3.5 荧光光谱

将 Dy^{3+} 掺杂的 Lu_2O_3 加工成尺寸为4 mm×4 mm×1 mm的晶片进行荧光光谱测试。在1 258 nm激光泵浦下 Dy^{3+} 从基态 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁到 ${}^6\text{F}_{11/2}+{}^6\text{H}_{9/2}$ 能级,再通过无辐射跃迁等过程退激活到 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 能级,最后发生辐射发射的光子跃迁回到基态 ${}^6\text{H}_{15/2}$,跃迁中心在3 μm 附近。

从图6可以看出, Dy^{3+} 浓度为2.0%、3.3% Lu_2O_3 晶体的荧光光谱为双峰光谱,峰位分别在



2.7 μm 及3.0 μm 附近,晶体在3 020 nm左右的发射截面分别为 $3.38 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $4.42 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,与报道的 $\text{Dy}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 结果^[16]相当,表明 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体在1 258 nm泵浦下具有实现中红外激光输出的潜力。其有效的发射截面由公式(3)计算^[17]:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A}{8\pi c n^2} \frac{\lambda I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

其中, σ_{em} 为发射截面; λ 是波长,单位nm; $A = \beta/\tau$ 是自发跃迁几率,其中 β 为分支比率, $\beta=1$, τ 为荧光寿命; $I(\lambda)$ 是实验荧光光谱中 λ 处单位波长的强度; c 是真空光速,单位cm/s; n 是折射率。

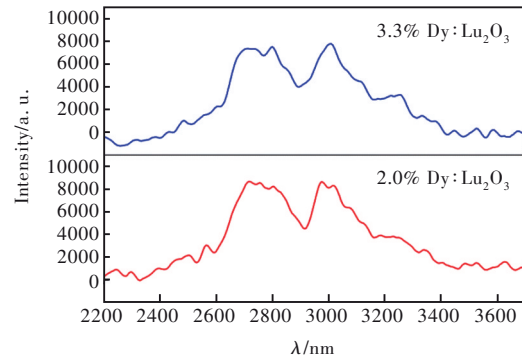


图6 1 258 nm激发下 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ under 1 258 nm excitation

3.6 能级寿命

Dy^{3+} 的3 μm 激光输出的跃迁过程为 ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$,其下能级为基态能级,所以上能级寿命决定着3 μm 激光的输出。我们测试了两个掺杂晶体的上能级寿命,结果如图7所示。

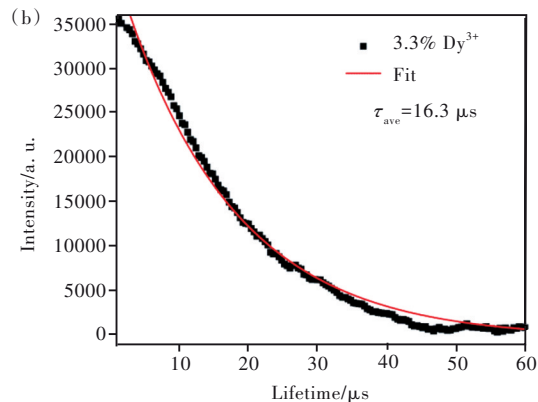


图7 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 掺杂晶体中 Dy^{3+} 离子的荧光衰减曲线。(a) $\text{Dy}^{3+}:$ 2.0%;(b) $\text{Dy}^{3+}:$ 3.3%.

Fig.7 Luminescence decay curves of Dy^{3+} in $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$. (a) $\text{Dy}^{3+}:$ 2.0%. (b) $\text{Dy}^{3+}:$ 3.3%.

考虑到 ${}^6\text{F}_{11/2}+{}^6\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 及 ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 过程对 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 能级上粒子数的影响,根据参考文献[18],拟合得到 Dy^{3+} 浓度为2.0%、3.3%的能级寿命分

别为17.9 μs 和16.3 μs 。

J-O理论主要用于表征三价稀土离子的光学跃迁。根据J-O理论^[19],计算得到 $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 晶体

的 J-O 强度参数 Ω_i ($i=2, 4, 6$), 表 2 列出了 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体与其他掺杂 Dy³⁺ 的晶体的 J-O 参数, 从表中可以看出, Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体具有较大的 Ω_2 和 Ω_6 参数。 Ω_2 与镧系离子周围的晶体场和基质环境的不对称性有关^[13]。影响辐射寿命的主要是 Ω_6 参数, Ω_6 参数大的晶体具有较短的辐射寿命, 由于 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体具有较大的 Ω_6 参数, 因而其辐射寿命较短。而 Ω_4/Ω_6 是估计受激发射效率的重要特征参数, 较大的 Ω_4/Ω_6 值意味着较高的激光效

率。这表明 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体在 3 μm 波段有较大的应用前景。

接下来, 由 Ω_i 计算了 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体 ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁过程的自发辐射跃迁几率 $A=38.9 \text{ s}^{-1}$, 辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}=25.7 \text{ ms}$, 荧光分支比 $\beta=100\%$ 。求得 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 能级的辐射寿命与实验值差别较大, 这可能与 ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 无辐射跃迁有关^[15]。根据公式 $\eta_{\text{EQ}}=\tau_{\text{em}}/\tau_{\text{rad}}$ 及辐射寿命与测试的荧光寿命, 计算得到其量子效率约为 0.1%。

表 2 Dy³⁺掺杂几种发光晶体中的 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 的值

Tab. 2 Comparison of Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 of Dy³⁺ in Lu₂O₃ and in some Dy³⁺ dope crystals

Crystals	$\Omega_2/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	Ω_4/Ω_6	Reference
YCOB	1.62	0.10	0.41	0.24	[20]
Sr ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄	4.16	1.94	2.63	0.74	[21]
CaGdAlO ₄	1.80	1.00	0.50	0.50	[22]
Lu ₂ O ₃	4.93	2.20	1.97	1.12	This work

4 结 论

本文采用导模法制备了无掺杂及 Dy³⁺ 掺杂浓度为 2.0%、3.3% 的 Lu₂O₃ 晶体, 并对其晶体质量、最大声子能量、吸收光谱及发光性能进行了测试和表征。结果表明, 导模法生长的氧化镧晶体中 Dy³⁺ 的分凝系数为 0.84, 表明晶体成分均一; 无掺杂及 Dy³⁺ 浓度为 2.0%、3.3% 晶体的摇摆曲线半峰宽分别为 98.4"、170.4" 和 193.9", 曲线半峰宽较窄且对称性好, 表明该晶体的完整性较高, 晶体质量较好; 在拉曼光谱中, 无掺杂晶体的最大声子能量为 609.0 cm⁻¹, 掺杂晶体的最大声子能量随 Dy³⁺ 浓度的升高而略微增加, 从 611.4 cm⁻¹ 增加到 612.6 cm⁻¹; 吸收光谱结果表明, 无掺杂晶体在 260~3 000 nm 波段没有明显吸收, 掺杂晶体具有 350, 742, 798, 884, 1 063, 1 258, 1 681, 2 774 nm Dy³⁺ 的特征吸收峰, 并且随着 Dy³⁺ 浓度的增加, 吸收光谱峰强度增强; 采用 1 258 nm 激光作为泵浦

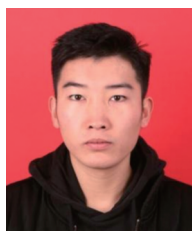
源, 得到 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体在 2.2~3.7 μm 波段的荧光光谱及镧离子 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 能级的荧光寿命, 其中荧光发射光谱为双峰光谱, 发射峰均在 2.7 μm 及 3.0 μm 附近, 最大发射截面均在 3 μm 处, 分别为 $3.38 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $4.42 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。Dy³⁺ 掺杂浓度为 2.0%、3.3% Lu₂O₃ 晶体中 Dy³⁺ 离子 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 能级的荧光寿命分别为 17.9 μs 和 16.3 μs 。并采用 J-O 理论计算了 Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体的 J-O 强度参数 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 分别为 4.93×10^{-20} , 2.20×10^{-20} , $1.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, Dy³⁺:Lu₂O₃ 晶体 ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁过程的自发辐射跃迁几率 $A=38.9 \text{ s}^{-1}$, 辐射寿命 $\tau_{\text{rad}}=25.7 \text{ ms}$, 荧光分支比 $\beta=100\%$, 量子效率约为 0.1%。以上结果表明, Dy³⁺ 掺杂的氧化镧晶体具有实现 3 μm 激光输出的潜力。

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.20220175>.

参 考 文 献:

- [1] HEO J, CHO W Y, CHUNG W J. Sensitizing effect of Tm³⁺ on 2.9 μm emission from Dy³⁺-doped Ge₂₅Ga₅S₇₀ glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 212(2-3): 151-156.
- [2] XIAO X S, XU Y T, GUO H T, et al. Theoretical modeling of 4.3 μm mid-infrared lasing in Dy³⁺-doped chalcogenide fiber lasers [J]. *IEEE Photon. J.*, 2018, 10(2): 1501011-1-11.
- [3] LI S M, ZHANG L H, ZHANG P X, et al. Spectroscopic characterizations of Dy:LaF₃ crystal [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2017, 87: 65-71.

- [4] MAJEWSKI M R, WOODWARD R I, JACKSON S D. Dysprosium mid-infrared lasers: current status and future prospects [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2020, 14(3): 1900195-1-20.
- [5] OKHRIMCHUK A G, BUTVINA L N, DIANOV E M, *et al.* Optical spectroscopy of the $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}^{3+}$ laser crystal and oscillation at 5.5 μm at room temperature [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2007, 24(10): 2690-2695.
- [6] PETERS V, BOLZ A, PETERMANN K, *et al.* Growth of high-melting sesquioxides by the heat exchanger method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, 237-239: 879-883.
- [7] PETERMANN K, FORNASIERO L, MIX E, *et al.* High melting sesquioxides: crystal growth, spectroscopy, and laser experiments [J]. *Opt. Mater.*, 2002, 19(1): 67-71.
- [8] YIN Y R, WANG G J, JIA Z T, *et al.* Controllable and directional growth of $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ single crystals by the edge-defined film-fed technique [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(39): 6569-6573.
- [9] PEDROSO C C S, CARVALHO J M, RODRIGUES L C V, *et al.* Rapid and energy-saving microwave-assisted solid-state synthesis of Pr^{3+} -, Eu^{3+} -, or Tb^{3+} -doped Lu_2O_3 persistent luminescence materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(30): 19593-19604.
- [10] 方忠庆, 孙敦陆, 罗建乔, 等. 新型抗辐射 GYSGG 晶体的 Raman 光谱研究 [J]. *材料科学*, 2017, 7(4): 515-522.
FANG Z Q, SUN D L, LUO J Q, *et al.* Study on the Raman spectra of a new type GYSGG radiation resistant crystal [J]. *Mater. Sci.*, 2017, 7(4): 515-522. (in Chinese)
- [11] KOLESNIKOV I E, TOLSTIKOVA D V, KUROCHKIN A V, *et al.* Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+} -doped nanocrystalline YVO_4 [J]. *J. Lumin.*, 2015, 158: 469-474.
- [12] NAKAYAMA Y, HARADA Y, KITA T. An energy transfer accompanied by phonon absorption in ytterbium-doped yttrium aluminum perovskite for optical refrigeration [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 117(4): 041104-1-5.
- [13] SHI J J, LIU B, WANG Q G, *et al.* Crystal growth, spectroscopic characteristics, and Judd-Ofelt analysis of $\text{Dy}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ for yellow laser [J]. *Chin. Phys. B*, 2018, 27(7): 077802.
- [14] SWINEHART D F. The beer-lambert law [J]. *J. Chem. Educ.*, 1962, 39(7): 333.
- [15] HEUER A M, VON BRUNN P, HUBER G, *et al.* $\text{Dy}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ as a novel crystalline oxide for mid-infrared laser applications [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(11): 3447-3455.
- [16] WANG Y, LI J F, ZHU Z J, *et al.* Mid-infrared emission in $\text{Dy}:\text{YAlO}_3$ crystal [J]. *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(6): 1104-1111.
- [17] CHAIKA M, BALABANOV S, PERMIN D. Optical spectra and gain properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ceramics for eye-safe 1.5- μm lasers [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 112: 110785-1-6.
- [18] ZHANG Z, MA F K, GUO X S, *et al.* Mid-infrared spectral properties and laser performance of Er^{3+} doped $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ single crystals [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(12): 3820-3828.
- [19] ILHAN M, KESKIN İ Ç. Analysis of Judd-Ofelt parameters and radioluminescence results of $\text{SrNb}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized *via* molten salt method [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(35): 19769-19778.
- [20] SHI Z L, SONG Q S, LIU J, *et al.* Optical properties of $\text{Dy}:\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal grown by the Czochralski technique [J]. *Mater. Res. Express*, 2021, 8(6): 065203-1-6.
- [21] HE S Y, YUAN F F, LIU L H, *et al.* Crystal growth and spectroscopic characterization of $\text{Dy}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ —a potential yellow solid state laser material [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 111: 110562-1-6.
- [22] XU X D, HU Z W, LI R J, *et al.* Optical spectroscopy of Dy^{3+} -doped CaGdAlO_4 single crystal for potential use in solid-state yellow lasers [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 66: 469-473.



王贵吉 (1995-), 男, 山东日照人, 博士研究生, 2018 年于湘潭大学获得学士学位, 主要从事倍半氧化物晶体的生长表征与稀土掺杂光谱性能的研究。
E-mail: wgj@mail.sdu.edu.cn



尹延如 (1988-), 女, 山东济南人, 博士研究生, 实验师, 硕士生导师, 2017 年于山东大学晶体材料研究所获得博士学位, 主要从事晶体生长及激光性能方面的研究。
E-mail: yyr@sdu.edu.cn