

直径 6 英寸 YSZ:Er 晶体生长与光谱

陈宇轩¹, 蒋 新^{2,3}, 申 慧¹, 田 甜¹, 蒋泽锋^{2,3}, 徐家跃¹

(1. 上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 广西桂林佳兴宝石晶体有限公司, 桂林 542501; 3. 四川成都新兴宝石晶体有限公司, 成都 610000)

摘 要: 1.5~1.7 μm 人眼安全波段激光在激光测距、激光雷达和光通信等领域具有重要应用。然而, 现有的 Er:YAG、Er:LuYO₃ 等激光晶体受限于较小的发射截面或晶体尺寸, 难以满足高功率、大型化激光器的需求。因此, 开发兼具大尺寸和高发射截面的新型激光晶体已成为当前研究的热点。本工作采用冷坩埚法生长了稀土掺杂钇稳定氧化锆(YSZ)晶体, 晶体呈<111>择优生长取向, 单体直径和长度都超过 150 mm (6 英寸), 是目前所知最大的 YSZ 单晶。研究了 Er 掺杂 YSZ 晶体的吸收、发射光谱。结果表明, 在 971 nm 波长激发下, YSZ: Er 晶体在 1530 nm 处表现出强发射峰, 对应 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}$ 跃迁; 发射截面随 Er³⁺ 含量变化, Er³⁺ 含量为 1.60% (摩尔分数, 下同) 时为 $4.811 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 荧光寿命随着 Er³⁺ 含量增加逐渐减小, Er³⁺ 含量为 1.60% 时荧光寿命为 1.149 ms。通过掺杂离子和掺杂浓度的优化, YSZ: Er 晶体有望成为一种潜在的激光晶体材料。

关键词: 钇稳定立方氧化锆; 冷坩埚法; 晶体生长; 激光晶体

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3476-08

网络出版时间: 2025-10-16



近红外光谱区域(特别是在 1.5~1.7 μm)的激光辐射对于各种实际应用都有重大意义, 如激光测距、激光雷达和光通信等。在该波段的激光器大多基于 Er³⁺ 掺杂的晶体和玻璃^[1-4]。近年来, 关于 1.5 μm 人眼安全的高效激光器已经有许多的报道^[5], 这些激光器均是通过选择性激发将 Er³⁺ 直接泵浦到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级。另外, 在不同基质材料中, 如氟化物^[6]、硅酸盐^[7]、氯化物^[8]和氧化物^[9]等, Er³⁺ 掺杂后在多种激发波长下还能观察到上转换发光的多光子过程。目前已有基于 Er³⁺ 掺杂 Y₃Al₅O₁₂ 石榴石晶体的多种固态激光器^[10-12]。

目前, 寻找适用于此类激光器的新型活性介质仍然当前的研究热点之一。采用共振泵浦技术, 可有效降低激光介质的热负荷, 使用热导率较低的材料成为可能, 包括具有无序结构的晶体。这些晶体的吸收和发光谱线具有非均匀加宽特性, 能够显著扩展波长调谐范围, 并减少对泵浦二极管光谱的要求^[13]。稀土离子掺杂的 YSZ 晶体因具有无序结构, 较低的热导率能够实现更

大范围的波长调谐, 展现出作为新型激光材料的潜力。

钇稳定立方氧化锆(YSZ)作为一种具有立方结构的氧化物晶体, 拥有优异的力学、热学、电学和光学性能。稀土离子掺杂的 YSZ 单晶因其特有的光学性质从而在光学应用领域得到广泛关注。特别是 Er³⁺ 掺杂的 YSZ 晶体在 1.5 μm 波长附近展现出显著的发光特性, 使其作为增益介质具有较大的潜力。已有研究表明, 以 YSZ 晶体作为基质掺入 Er³⁺、Nd³⁺、Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 时能够实现激光输出, 为 YSZ 晶体在激光技术领域的应用奠定了坚实的基础^[14]。Aleksandrov 等研究了 Er³⁺ 掺杂 YSZ 晶体实现了, 3 μm 激光输出, 对应 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁^[15]。Voron'ko 等研究了 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 掺杂 YSZ 晶体的光谱和发光特性, 发现晶体中的稀土离子的多重态 Stark 分裂, 导致了 Yb³⁺ 的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁和 Tm³⁺ 的 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁的发光光谱, 相对于其他氧化物晶体, 光谱向长波方向移动^[16-17]。到目前为止, 在近红外区域 Er³⁺ 掺杂 YSZ 晶体鲜见报道。

收稿日期: 2025-06-06。 修订日期: 2025-07-12。

基金项目: 国家自然科学基金(51572175)。

第一作者: 陈宇轩(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 徐家跃(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-06. Revised date: 2025-07-12.

First author: CHEN Yuxuan (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 236081203@mail.sit.edu.cn

Correspondent author: XU Jiayue (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

氧化锆晶体熔点 2700 °C, 由于缺乏如此高温的坩埚材料, 通常采用冷坩埚法生长^[18-19]。冷坩埚技术亦称壳熔法, 是一种专门用于超高熔点晶体的生长方法。采用冷坩埚法生长晶体时, 不需要特殊的坩埚材料, 采用频率加热使原料熔化在炉膛中心形成熔池、外围冷却形成支撑, 也叫自坩埚晶体生长。通过调节功率能够使炉内温度达到 3000 °C 以上, 可生长氧化锆、氧化镁以及稀土倍半氧化物等超高熔点晶体^[20]。

冷坩埚晶体生长对选材要求比较高: 1) 原料必须有一定的导电性, 所幸氧化锆粉体在加热到 1200 °C 以上就可以导电; 2) 冷坩埚晶体生长目前还无法实现籽晶接种生长, 靠自发成核形成结晶, 只有高对称性晶体(比如立方晶系)才能获得有效利用的晶体。尽管钇稳定立方氧化锆属于立方晶系, 通常也只能获得直径 30 mm、不同长度的条状晶体, 生长大尺寸晶体非常困难。本团队采取放大炉膛尺寸(直径 150 cm)、优化温场设计、控制早期成核、晶体后期处理等多道工艺, 解决大尺寸 YSZ 晶体生长难题。

在此基础上, 本工作研究了不同含量 Er^{3+} 掺杂的 YSZ 晶体生长, 获得了直径 150 mm、长度 160 mm 的 YSZ 单晶, 研究了 Er^{3+} 掺杂 YSZ 晶体的光谱性能, 探讨其在近红外激光领域的应用潜力。

1 实验

1.1 晶体生长

冷坩埚炉膛直径约 150 cm, 通过自发成核结晶生长 YSZ 晶体和 Er^{3+} 掺杂 YSZ 晶体。在实验设计上, 共设计了 4 个成分, 即纯 YSZ 晶体以及 Er^{3+} 掺杂量(摩尔分数)分别为 0.36%、1.60%、2.54% 的 YSZ 晶体, 3 个掺杂晶体分别标记为 YSZ: $\text{Er}_{0.36}$ 、YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 和 YSZ: $\text{Er}_{2.54}$ 。

由于在 1200 °C 条件下 ZrO_2 的导电性能较差, 而石墨电极具有较好的导电性, 因此, 选用石墨电极作为前期起弧的关键材料^[21]。首先, 在冷坩埚炉膛底部铺设 1 层原料, 然后将石墨电极放置在炉膛底部中间。接通电源后, 石墨电极首先在高频感应下加热升温, 逐步形成高温区, 使氧化锆粉成为导电介质。因为炉体较大并且为了获得大尺寸的晶体, 需要定期多次添加原料。原料全部添加完成保温 4~6 h 后, 等待原料完全熔化形成熔池, 如图 1 所示。加热线圈或者冷坩埚炉体按照 2 mm/h 的速率缓慢升降, 高温熔体自下而上缓慢结晶, 实现晶体生

长。待生长结束后, 停止加热, 晶体缓慢降至室温。生长结束后, 破除晶锭外层的熔壳层即可得到晶体。取出的晶体及时进行退火, 减少晶体内部的应力, 避免其开裂。图 1 为冷坩埚炉体内原料全部熔化形成的熔池, 由于高温作用, 熔体呈现非常明亮的红黄色。图 2 为从冷坩埚炉中取出的晶锭。

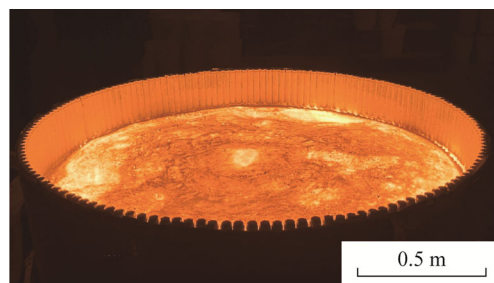


图 1 YSZ 原料完全熔化形成的熔池
Fig. 1 Melting pool of the YSZ raw materials

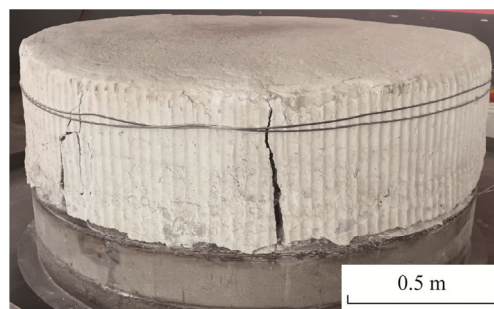


图 2 从坩埚中倒出来的原生态 YSZ 晶锭
Fig. 2 As-grown YSZ ingot from the crucible

由图 2 可以看出, 原生态 YSZ 晶锭直径约 150 cm, 高度约 50 cm。由于在冷却时晶锭外层熔壳层与内部的晶体的收缩差异会在界面处形成应力集中带, 最终晶体会因应力开裂成很多晶块。图 3 为剥除晶锭外层的熔壳层后得到的大尺寸纯 YSZ 晶体和 Er^{3+} 掺杂 YSZ 晶体。经过称量, 纯 YSZ 单晶为 6.75 kg; 粉色 Er^{3+} 掺杂 YSZ 单晶质量达 8.59 kg, 直径可达 15 cm, 高为 20 cm, 完全可以加工出直径 6 英寸的晶片或者晶棒。上述单晶块体是迄今为止文献报道的最大的 YSZ 晶体。

1.2 样品表征

垂直于生长方向, 对晶体切割、定向、抛光, 加工成 10 mm×10 mm×1 mm 晶片, 用于各种性能测试。使用 Bruker D8 Advanced 衍射仪测试晶体的 X 射线衍射谱, 电压为 30 kV, 电流为 20 mA, 测试范围为 10°~80°, 步长为 0.08°, 采样时间为 0.2 s。采用 Varian's Cary 500 型 UV-Vis-NIR 光谱仪在室温条件下测试了 200~1650 nm 范围内的透射光谱和

300~1600 nm 范围的吸收光谱。采用爱丁堡 FLS 980 荧光光谱仪测试了发射光谱,用激光二极管在 $\lambda_{\text{em}} = 971 \text{ nm}$ 波长下激发,测试范围为 1350~1700 nm。采用爱丁堡 FLS 920 荧光光谱仪测试晶体的荧光衰减曲线,激发源为 Xe 灯。



(a) YSZ crystals

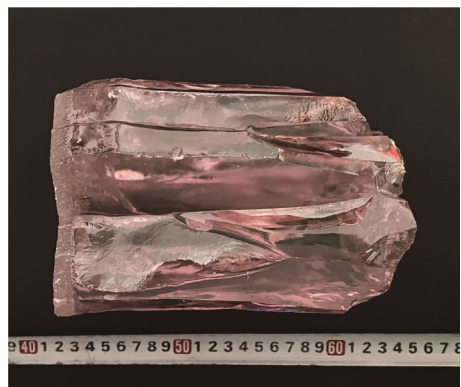
(b) Er³⁺-doped YSZ crystals

图3 大尺寸 YSZ 和 Er³⁺掺杂 YSZ 晶体
Fig. 3 Large size YSZ and Er³⁺-doped YSZ crystals

2 结果与讨论

2.1 晶体生长

图4为4个组分样品的X射线衍射谱。由图4可见,4个晶片均为单晶,且晶片方向均为(111)。冷坩埚法生长 YSZ 晶体时主要靠自发成核,很难获得大尺寸单晶。通过扩大投料量等多种特殊工艺,从晶锭中得到直径大于 6 in 的单体结晶。结果表明,晶体具有非常强烈的<111>择优生长取向。

YSZ 晶体属于立方晶系,是由 ZrO₂ 和 10%(摩尔分数)Y₂O₃ 组成(稳定剂)。宝石级晶体为了调色通常还要添加微量的 Nd₂O₃, 这对稀土掺杂的发射光谱几乎没有影响。本实验中 Er₂O₃ 添加将影响晶体的晶格常数,通过图4的XRD谱计算得出:YSZ 和 YSZ: Er 的晶胞参数($a=b=c$)分别为 5.140 8、

5.141 2、5.141 7 Å 和 5.142 2 Å。Er³⁺掺杂使晶格常数略有增大,也表明 Er³⁺成功进入 YSZ 晶格。

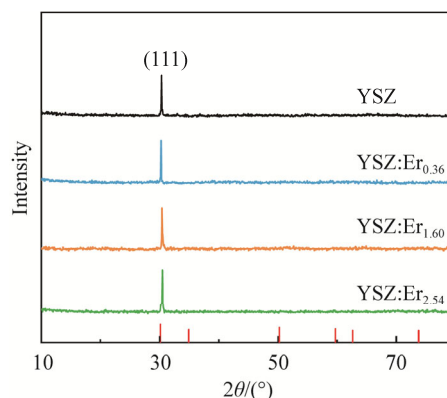
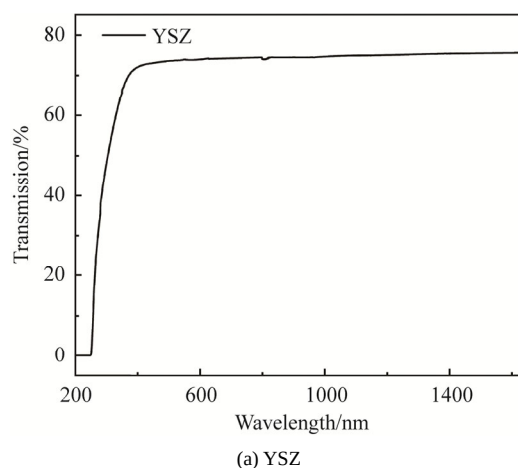


图4 YSZ: Er 晶体的 X 射线衍射谱

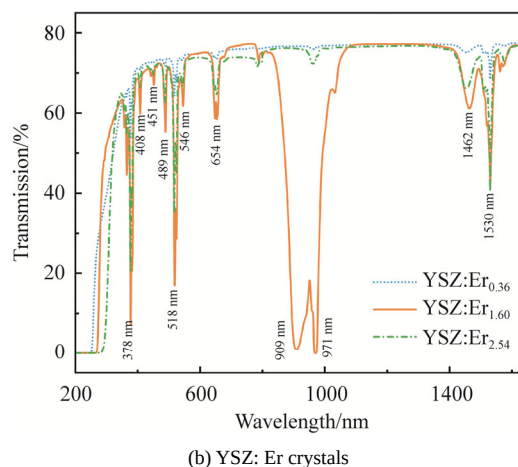
Fig. 4 XRD patterns of YSZ: Er crystals

2.2 透射光谱

图5为室温下 YSZ 晶体及掺杂样品在 200~1650 nm 范围的透射光谱。由图5a可见,YSZ 晶体具有良好的透光性,在 400~1650 nm 范围内光学透过率均超过 74.2%,表明晶体具有较高的光学



(a) YSZ



(b) YSZ: Er crystals

图5 YSZ 和 YSZ: Er 晶体透射光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of YSZ and YSZ: Er crystals

质量。在 798 nm 处有微小的吸收峰, 是原料中含有极少量的 Nd^{3+} 所致, 与之前的报道一致^[22]。由图 5b 可见, 晶体出现非常丰富的吸收峰, 3 个掺杂样品的透过率、吸收峰位置都非常类似, 其中, YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 晶体吸收峰都比较强, 特别是在 850~1050 nm 范围内出现强烈的吸收带。根据文献^[23], 在 900 nm 附近微弱的吸收峰是调色剂 Nd^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁导致的。

2.3 UV-Vis-NIR 吸收光谱

在吸收光谱中, 吸收峰位置和强度与稀土离子的能级跃迁密切相关。图 6 为 4 个组分 YSZ 晶体在 300~1600 nm 范围内的吸收光谱。3 个 YSZ: Er 晶体均在 378、408、451、489、518、546、654、971、1460 nm 和 1530 nm 处出现吸收峰, 分别对应 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 到 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{H}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{F}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 的跃迁。YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 在 850~1050 nm 范围内出现强且宽的吸收峰, 对应于 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{11/2}$ 跃迁, 主峰在 971 nm。由于 Nd^{3+} 的 $^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁, 所以在 909 nm 也出现强烈的吸收峰^[24]。

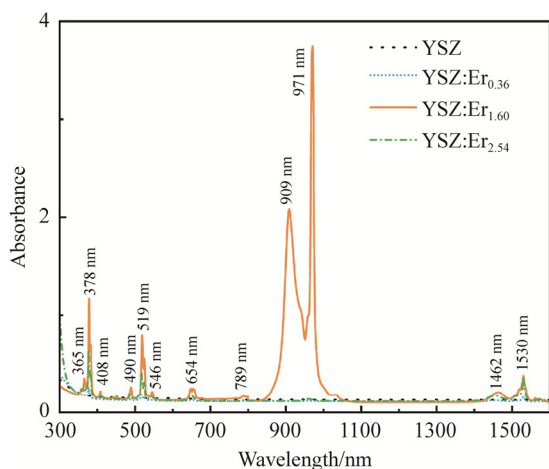


图 6 YSZ 和 YSZ: Er 晶体的紫外-可见光-近红外光吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis-NIR absorption spectra of YSZ and YSZ: Er crystals

通过吸收光谱可以计算吸收截面, 吸收截面由以下公式得到:

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N_m} \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数; N_m 为稀土离子掺杂浓度, 单位用 ion/cm^3 表示^[25]。根据吸收光谱和吸收截面计算公式, 得到 YSZ: $\text{Er}_{0.36}$ 、YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 、和 YSZ: $\text{Er}_{2.54}$ 晶体中 Er^{3+} 在 971 nm 处的吸收截面分别为

0.58×10^{-21} 、 $4.058 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $0.105 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。由式(1)可见, YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 具有最大的吸收截面。此外, 测得其在 971 nm 处的吸收峰半峰宽(FWHM)为 10 nm。

晶体的光学带隙(E_g)可以通过 Tauc 公式得到:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中: h 、 ν 、 α 和 B 分别为普朗克常数、频率、吸收系数和常数^[26]。 $(\alpha h\nu)^2$ 对应 $h\nu$ 的曲线如图 7 所示, 其中, 晶体的光学带隙 E_g 由 x 轴($h\nu$)的线性部分的截距得到。

YSZ、YSZ: $\text{Er}_{0.36}$ 、YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 和 YSZ: $\text{Er}_{2.54}$ 单晶的 E_g 值分别为 4.89、4.86、4.56 eV 和 4.14 eV。由图 7 可以看出, 随着 Er^{3+} 的增加, 光学带隙逐渐减小, 这与图 5 中透过率谱的吸收截止边红移相一致。随着 Er^{3+} 掺杂量的增加, 带尾吸收逐渐增大, 缺陷浓度随之上升, 表明更多的缺陷态在带隙中形成, 导致带隙减小^[27]。随着掺杂量的增加, 晶体的晶格常数略有变化, 结构的变化也会进一步影响晶体的电子能带结构, 使得光学带隙减小。

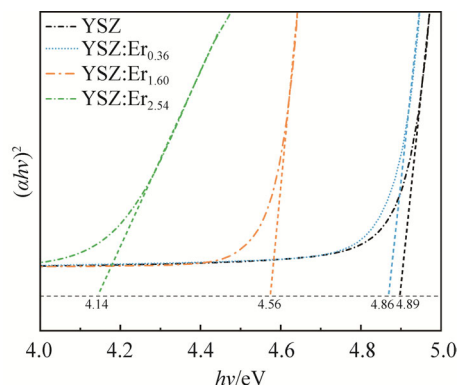


图 7 YSZ 和 YSZ: Er 晶体的光学带隙

Fig. 7 Optical band gaps of YSZ and YSZ: Er crystals

2.4 发射光谱

发射光谱测试是用于研究晶体在激发光作用下的发光性能的方法。通过使用荧光光谱仪, 在特定的激发波长下对样品进行测量, 可以确定稀土掺杂 YSZ 晶体的发光波长范围及其发光强度。

YSZ 基质中 Er^{3+} 的最佳激发波长为 971 nm, 在 1530 nm 处可以获得最强发射^[28]。图 8 是 971 nm 波长激发下 YSZ: $\text{Er}_{0.36}$ 、YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 和 YSZ: $\text{Er}_{2.54}$ 单晶的发射光谱。从发射光谱看出, 最强发射峰位于 1530 nm 处, 属于人眼安全的 1.5 μm 激光。该峰随着掺杂量的增加而变化, 先变大后变小, 当掺杂量在 1.60% 时发光强度最大。在 1530 nm 附近, 还存

在 1471 nm 和 1574 nm 的发射峰, 这些峰主要是 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}$ 能级之间的不同 Stark 能级跃迁。从图 8 中可以观察到随着掺杂量的增加, 发光强度呈现先增强, 然后减弱的现象, 这与 Ruiz 等的研究相一致^[29]。

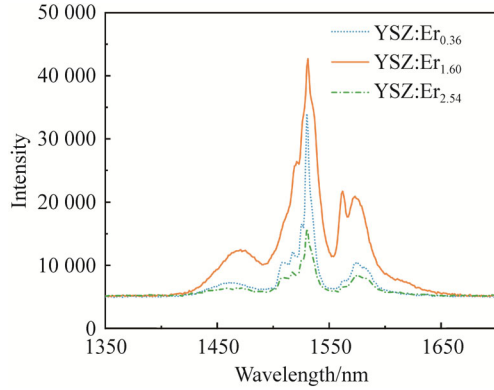


图 8 YSZ: Er 晶体在 971 nm 激发下的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of YSZ: Er crystals under 971 nm excitation

基于发射光谱, 根据式(3)可计算出跃迁的发射截面:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_f \int I(\lambda) \lambda d\lambda} \quad (3)$$

式中: λ 为波长; $I(\lambda)$ 是 λ 波长下的发射强度, c 为光速; n 为晶体的折射率(YSZ 晶体, $n=2.15$ ^[30]); τ_f 为发射能级的荧光寿命。通过计算, 得到 YSZ: $\text{Er}_{0.36}$ 、YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 和 YSZ: $\text{Er}_{2.54}$ 单晶的 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}$ 跃迁发射截面分别为 0.939×10^{-20} 、 $4.811 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.585 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。相比之下, YSZ: $\text{Er}_{1.60}$ 单晶的发射截面最大, YSZ: $\text{Er}_{2.54}$ 单晶发射截面最小。计算得到 YSZ: Er 晶体在 1530 nm 处发射峰的 FWHM 分别 9、25 nm 和 26 nm。与已知的 Er^{3+} 掺杂激光晶体相比, 如 YAG($0.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[31] 和 LuYO_3 ($0.261 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[32], YSZ: Er 晶体发射截面较大, 有利于提高输出功率和发光转换效率。

图 9 为 Er^{3+} 在 971 nm 激发下的能级跃迁机理示意图。由图 9 可见, Er^{3+} 在 971 nm 激发下吸收 1 个光子能量, 电子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁至激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 。激发后的电子通过非辐射跃迁(NRT)逐步从较高能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 弛豫至较低能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 。随后, 电子由 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级跃迁回 $^4\text{I}_{15/2}$ 基态, 产生 1.5 μm 附近的发光^[34]。此外, $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的电子还可能继续吸收一个光子的能量, 通过“双光子吸收”跃迁到更高的 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 标记为激发态吸收 1 和 2(ESA

1 和 ESA 2), $^4\text{F}_{7/2}$ 上的电子会通过非辐射跃迁(NRT)形式转移至 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 从而在 519 和 546 nm 发出绿光, 654 nm 处发出红光^[33]。本论文只关注了 1.5 μm 附近的近红外发光。

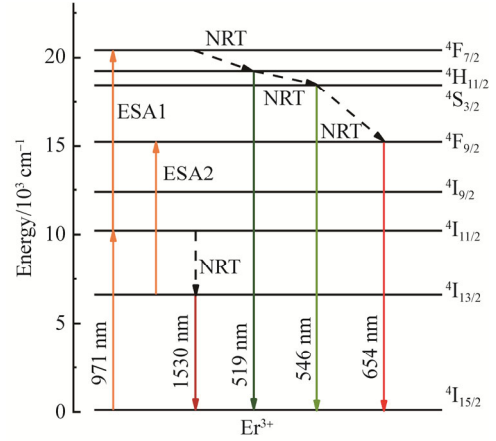


图 9 Er^{3+} 的能级示意图^[33]

Fig. 9 Schematic diagram for the energy levels of Er^{3+} ^[33]

2.5 荧光寿命

图 10 为 YSZ: Er 晶体的荧光衰减曲线。由图 10 可见, 衰减曲线符合双指数函数^[35]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4)$$

式中: $I(t)$ 表示时间 t 时的发光强度; τ_1 和 τ_2 分别表示发光寿命的快和慢分量; A_1 和 A_2 是拟合参数, 每个样品的平均衰减时间公式为^[36]:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (5)$$

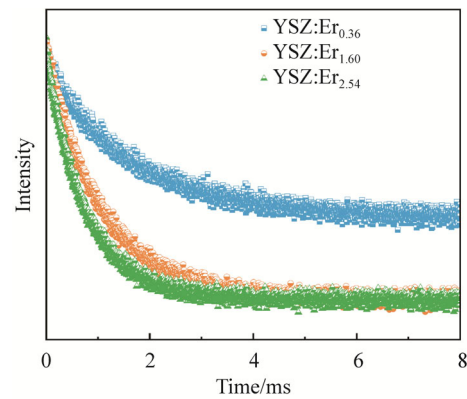


图 10 YSZ: Er 晶体在 971 nm 激发下的荧光衰减曲线

Fig. 10 Fluorescence decay curve of YSZ: Er crystals under 971 nm excitation

通过荧光衰减曲线, 可以观察到 $^4\text{I}_{13/2}$ 寿命随着 Er^{3+} 浓度的增加而减小。通过计算得到 YSZ: $\text{Er}_{0.36}$ 、

YSZ: Er_{1.60} 和 YSZ: Er_{2.54} 晶体的荧光寿命分别为 1.836、1.149 ms 和 0.797 ms。当 Er³⁺ 掺杂量增加时, Er³⁺ 间的距离减小, 导致离子间相互作用增强, 引起能量转移, 使得激发态能量的无辐射弛豫过程加剧。这种相互作用会引起浓度猝灭效应, 使荧光效率降低, 荧光寿命也会相应缩短^[37]。

表 1 为几种 Er³⁺ 掺杂的激光晶体的主要性能参

数对比。与 YAG 和 LuYO₃ 晶体相比, YSZ 晶体具有较大的发射截面, 且能够获得大尺寸单晶, 生长成本较低, 但是吸收截面和衰减时间相对较小。此外, YSZ 晶体热导率只有 2.3 W·m⁻¹·K⁻¹^[40], 小于商用 YAG 晶体。通过其他离子共掺有望进一步提升其性能参数。综合各参数来看, YSZ: Er 晶体是一种潜在的激光晶体材料。

表 1 几种 Er 掺杂激光晶体的光谱参数比较

Table 1 Comparison of spectral parameters of some Er-doped laser crystals

Laser host	$\sigma_a \times 10^{-20}$ (at 980 nm)/cm ²	$\sigma_{em} \times 10^{-20}$ (at 1.5 μ m)/cm ²	τ (at 1.5 μ m)/ms	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
YSZ	0.406	4.811	1.149	2.3
YAG ^[31]	3	0.6	6	13.1
LuYO ₃ ^[32]	0.35	0.261	7.84	4.1
YVO ₄ ^[38-39]	1.2 E C	1.7	5	5.23

3 结论

采用冷坩埚法成功制备出大尺寸的 YSZ 晶体和 Er³⁺ 掺杂的 YSZ 晶体, 晶体直径和长度都达 15 cm, 是目前报道的最大钇稳定立方氧化锆晶体单体, 完全可加工出 6 英寸晶片或者晶棒。晶体自发成核结晶, 具有显著的<111>方向择优生长取向。

纯 YSZ 晶体在 200~1650 nm 范围内展现出高透光性, 透过率达到 74% 以上, 在 798 nm 处有微小的吸收峰, 属于 Nd³⁺ 调色导致。其他区域无明显的吸收峰, 表明 YSZ 晶体是优质的激光基质材料。掺 Er³⁺ 的 YSZ 晶体在 300~1600 nm 范围内有丰富的吸收峰, 在 971 nm 处吸收峰最强, 对应 Er³⁺ 的 ⁴I_{15/2}→⁴F_{11/2} 跃迁。Er³⁺ 离子掺杂量为 0.36%、1.60%、2.54% 的 YSZ 晶体, 其吸收截面分别为 0.58×10⁻²¹、4.058×10⁻²¹ cm² 和 0.105×10⁻²¹ cm², 其中, 掺杂量为 1.60% 时吸收截面最大。3 个晶体样品在 1530 nm 处具有最强的发光峰, 对应的发射截面分别为 0.939×10⁻²⁰、4.811×10⁻²⁰ cm² 和 0.585×10⁻²⁰ cm², 荧光寿命分别为 1.863、1.149 ms 和 0.797 ms。与现有 Er³⁺ 掺杂激光晶体相比, YSZ: Er 晶体具有晶体尺寸大、发射截面大等优点, 是一种潜在的激光晶体材料。

参考文献:

[1] MALASHKEVICH G E, SIGAEV V N, GOLUBEV N V, et al. Luminescence of borogermanate glasses activated by Er³⁺ and Yb³⁺ ions[J]. J Non Cryst Solids, 2011, 357(1): 67-72.
[2] LISIECKI R, RYBA-ROMANOWSKI W, CAVALLI E, et al. Optical spectroscopy of Er³⁺-doped LaVO₄ crystal[J]. J Lumin, 2010, 130(1): 131-136.

[3] JABA N, AJROUD M, PANCZER G, et al. Optical characterizations of Er³⁺-doped KLa(PO₃)₄ phosphate crystals[J]. Opt Mater, 2010, 32(3): 479-483.
[4] GHEORGHE C, GEORGESCU S, LUPEI V, et al. Absorption intensities and emission cross section of Er³⁺ in Sc₂O₃ transparent ceramics[J]. J Appl Phys, 2008, 103(8): 083116.
[5] SETZLER S D, FRANCIS M P, YOUNG Y E, et al. Resonantly pumped eyesafe erbium lasers[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2005, 11(3): 645-657.
[6] POLLACK S A, CHANG D B, MCFARLANE R A, et al. Infrared (Er)BaY₂F₈ laser pumped through di- and tri-ionic upconversion processes[J]. J Appl Phys, 1990, 67(2): 648-653.
[7] HEHLEN M P, COCKROFT N J, GOSNELL T R, et al. Spectroscopic properties of Er³⁺- and Yb³⁺-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses[J]. Phys Rev B, 1997, 56(15): 9302-9318.
[8] SHOJIYA M, TAKAHASHI M, KANNO R, et al. Upconversion luminescence of Er³⁺ in chloride glasses based on ZnCl₂ or CdCl₂[J]. Appl Phys Lett, 1994, 65(15): 1874-1876.
[9] POLLACK S A, CHANG D B. Ion-pair upconversion pumped laser emission in Er³⁺ ions in YAG, YLF, SrF₂, and CaF₂ crystals[J]. J Appl Phys, 1988, 64(6): 2885-2893.
[10] SARDAR D K, BRADLEY W M, PEREZ J J, et al. Judd-Ofelt analysis of the Er³⁺ (4f¹¹) absorption intensities in Er³⁺-doped garnets[J]. J Appl Phys, 2003, 93(5): 2602-2607.
[11] SPARIOSU K, BIRNBAUM M. Intracavity 1.549- μ m mu/m pumped 1.634- μ m mu/m Er: YAG lasers at 300 K[J]. IEEE J Quantum Electron, 1994, 30(4): 1044-1049.
[12] GARBUZOV D, KUDRYASHOV I, DUBINSKII M. Resonantly diode laser pumped 1.6- μ m-erbium-doped yttrium aluminum garnet solid-state laser[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(13): 131115.
[13] 于浩海, 潘忠奔, 张怀金, 等. 无序激光晶体及其超快激光研究进展[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(4): 648-668.
YU Haohai, PAN Zhongben, ZHANG Huaijin, et al. J Synth Cryst, 2021, 50(4): 648-668.
[14] KAMINSKII A A. Achievements of modern crystal-laser physics[J]. Ann Phys Fr, 16(6): 639-706.
[15] ALEKSANDROV V I, VISHNYAKOVA M A, VOITSITSKIĬ V P, et al. Fianite (ZrO₂-Y₂O₃: Er³⁺) laser emitting the 3- μ m range[J]. Sov J

- Quantum Electron, 1989, 19(12): 1555–1556.
- [16] VORON'KO Y K, VISHNYAKOVA M A, LOMONOVA E E, et al. Spectroscopy of Yb³⁺ in cubic ZrO₂ crystals[J]. Inorg Mater, 2004, 40(5): 502–508.
- [17] RYABOCHKINA P A, BORIK M A, KULEBYAKIN A V, et al. Structure and spectral-luminescence properties of yttrium-stabilized zirconia crystals activated with Tm³⁺ ions[J]. Opt Spectrosc, 2012, 112(4): 594–600.
- [18] ZHANG D B, HE X M, CHEN J P, et al. Research on crystal growth and defects in cubic zirconia[J]. J Cryst Growth, 1986, 79(1–3): 336–340.
- [19] 徐家跃, 展宗贵, 张道标, 等. 壳熔法生长技术及其应用[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 101–106.
- XU Jiayue, ZHAN Zonggui, ZHANG Daobiao, et al. J Synth Cryst, 2009, 38(1): 101–106.
- [20] 徐家跃, 周鼎, 李志超. 超高温氧化物晶体及其生长技术[J]. 应用技术学报, 2017, 17(4): 283–288.
- XU Jiayue, ZHOU Ding, LI Zhichao. J Technol, 2017, 17(4): 283–288.
- [21] XU J Y, LEI X Y, JIANG X, et al. Industrial growth of yttria-stabilized cubic zirconia crystals by skull melting process[J]. J Rare Earths, 2009, 27(6): 971–974.
- [22] 徐家跃, 蒋新, 陈宇轩, 等. 冷坩埚法生长5t批量钇稳定立方氧化锆晶体[J]. 应用技术学报, 2024, 24(4): 385–389.
- XU Jiayue, JIANG Xin, CHEN Yuxuan, et al. J Technol, 2024, 24(4): 385–389.
- [23] 张保童, 王燕, 李坚富, 等. 共掺稀土离子对Er³⁺激活中红外激光晶体光谱性能的影响[J]. 应用化学, 2016, 33(9): 994–1001.
- ZHANG Baotong, WANG Yan, LI Jianfu, et al. Chin J Appl Chem, 2016, 33(9): 994–1001.
- [24] WANG S, LI C L, LI Y Z, et al. Orthogonally polarized dual-wavelength Nd: LiYF₄ laser at 903 and 908 nm on ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} transition[J]. Opt Laser Technol, 2025, 180: 111510.
- [25] ZHANG Y, HU S C, TIAN T, et al. Growth and spectral properties of Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped bismuth silicate single crystal[J]. Crystals, 2022, 12(11): 1532.
- [26] YANG Y H, XU S L, LI S Y, et al. Luminescence properties of Ho₂O₃-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ single crystals[J]. Crystals, 2022, 12(3): 415.
- [27] 陈旭阳, 周婉玲, 胡辉, 等. Er掺杂Cs₂AgBiBr₆薄膜光电探测性能研究[J]. 材料科学, 2023, 13(4): 270–281.
- CHEN X Y, ZHOU W L, HU H, et al. Performance Study of Er-Doped Cs₂AgBiBr₆ Thin Film Photodetectors[J]. Mater Sci, 2023, 13(4): 270–281.
- [28] RUIZ-CARIDAD A, MARCAUD G, DURAN-VALDEIGLESIAS E, et al. Heterogeneous integration of doped crystalline zirconium oxide for photonic applications[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2022, 28(3: Hybrid Integration for Silicon Photonics): 6100413.
- [29] RUIZ-CARIDAD A, MARCAUD G, RAMIREZ J M, et al. Erbium-doped yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition for photonic applications[J]. Thin Solid Films, 2020, 693: 137706.
- [30] MARCAUD G, MATZEN S, ALONSO-RAMOS C, et al. High-quality crystalline yttria-stabilized-zirconia thin layer for photonic applications[J]. Phys Rev Materials, 2018, 2(3): 035202.
- [31] SCHWEIZER T, JENSEN T, HEUMANN E, et al. Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er:Y₃Al₅O₁₂ and Er:Y₂SiO₅[J]. Opt Commun, 1995, 118(5–6): 557–561.
- [32] CHEN G Z, LI S M, FANG Q N, et al. Growth and spectroscopy of Er: LuYO₃ single crystal[J]. J Lumin, 2021, 239: 118347.
- [33] SHAO Y Q, CHEN Y Z, MA Z Z, et al. Growth and spectroscopic properties investigation of Er-doped BGSO single crystal: A potential gain medium for eye-safe laser[J]. Ceram Int, 2023, 49(11): 17534–17541.
- [34] ZHOU L, HUANG F, REN G, et al. Efficient Er³⁺: ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} radiative transition regulated by optimizing the sensitization mechanism[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2020, 228: 117853.
- [35] TAN X J, XU S L, LIU F H, et al. Highly efficient up-conversion green emission in Ho/Yb Co-doped yttria-stabilized zirconia single crystals[J]. J Lumin, 2019, 209: 95–101.
- [36] GOPI S, REMYA MOHAN P, SREEJA E, et al. Optical characteristics of Dy³⁺ ions in alkali fluoroborate glasses for WLEDs[J]. J Electron Mater, 2019, 48(7): 4300–4309.
- [37] 陈炳炎, 刘粤惠, 陈东丹, 等. TeO₂–ZnO–Na₂O–K₂O玻璃中Er³⁺离子掺杂浓度对其发光及荧光寿命的影响[J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3418–3423.
- CHEN Bingyan, LIU Yuehui, CHEN Dongdan, et al. Acta Phys Sin, 2005, 54(7): 3418–3423.
- [38] SOKÓLSKA I, HEUMANN E, KÜCK S, et al. Laser oscillation of Er³⁺: YVO₄ and Er³⁺, Yb³⁺: YVO₄ crystals in the spectral range around 1.6 μm[J]. Appl Phys B, 2000, 71(6): 893–896.
- [39] LISIECKI R, RYBA-ROMANOWSKI W, CAVALLI E, et al. Optical spectroscopy of Er³⁺-doped LaVO₄ crystal[J]. J Lumin, 2010, 130(1): 131–136.
- [40] SOYEZ G, EASTMAN J A, THOMPSON L J, et al. Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal–organic chemical vapor deposition[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(8): 1155–1157.

Growth and Spectra of 6-inch YSZ:Er Crystals

CHEN Yuxuan¹, JIANG Xin^{2,3}, SHEN Hui¹, TIAN Tian¹, JIANG Zefeng^{2,3}, XU Jiayue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Guangxi Guilin Jiaxing Crystal Gem Co., Ltd, Guilin 542501, China; 3. Sicuan Chengdu Xinxing Crystal Gemstone Co., Ltd, Chengdu 610000, China)

Extended Abstract

Introduction Lasers operating within a spectral range of 1.5–1.7 μm are essential for eye-safe applications like laser ranging, lidar, and optical communications, etc.. Nevertheless, conventional laser crystals such as Er:YAG and Er:LuYO₃ have limitations in

emission cross-sections or attainable crystal dimensions, thereby constraining their utilization in high-power, large-scale laser systems. To address these challenges, the development of novel laser crystals with substantial crystal sizes and high emission cross-sections is thus imperative. Yttria-stabilized zirconia (YSZ) doped with rare-earth ions emerges as a promising candidate due to its disordered crystalline structure that enables a broader wavelength tunability and a reduced thermal loading under resonant pumping conditions. Specifically, erbium (Er^{3+}) doped YSZ crystals have a significant potential due to its intense emission at $1.5\ \mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}$ transition) for eye-safe laser. This study was to investigate the growth of large-scale Er^{3+} -doped YSZ crystals by a skull melting technique, and the optical and spectral properties were systematically investigated to explore a novel laser gain medium in the infra-red region.

Methods Pure YSZ and Er^{3+} -doped YSZ crystals (*i.e.*, 0.36%, 1.60% and 2.54% in mole) were grown by a skull melting method (or a cold crucible technique), and a radio frequency (RF) generator was used to heat up the charges. A large-scale furnace with a diameter of approximately 150 cm was employed to accommodate the spontaneous nucleation. Graphite electrodes were used for initial arcing due to the poor conductivity of ZrO_2 at $< 1200\ ^\circ\text{C}$. At $> 1200\ ^\circ\text{C}$, raw materials became an electric conductor to form the melting pool. The lowering mechanism started to work at a lowering rate of 2 mm/h, and the melt crystallized from the bottom to the top. After the growth, annealing process was performed to release the internal stresses. The phase and crystal structures of as-grown crystals were characterized by X-ray diffraction (XRD). The transmittance and absorption properties were analyzed by UV-Vis-NIR spectroscopy. The luminescence and decay curve were also systematically evaluated.

Results and Discussion The results show that Large-sized YSZ and Er-doped YSZ crystals with the diameters and lengths of exceeding 150 mm (6 inches) are grown, representing the largest YSZ single crystals reported. The XRD patterns indicate the cubic structure with a preferred $\langle 111 \rangle$ preferred orientation. The lattice parameters increase slightly with Er^{3+} concentration, indicating the effective incorporation of Er^{3+} into the YSZ lattice. The transmission of exceeding 74% in the range of 400–1650 nm occurs for pure YSZ crystals, confirming relatively high crystalline qualities. The absorption spectra for Er-doped crystals show some characteristic peaks at 378, 408, 451, 489, 518, 546, 654, 971, 1460 nm and 1530 nm, corresponding to Er^{3+} transitions from the ground state $^4\text{F}_{15/2}$ to excited states such as $^4\text{G}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{11/2}$. The most intense absorption band occurs at 971 nm, which is attributed to the $^4\text{F}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{11/2}$ transition. Under 971 nm excitation, the emission spectra exhibit a dominant peak at 1530 nm for the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{15/2}$ transition, which is ideal for eye-safe lasers. The great emission intensity appears at an Er^{3+} mole concentration of 1.60%, with an emission cross-section of $4.811 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$, which is significantly higher than that of Er:YAG (*i.e.*, $0.6 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$) and Er:LuYO₃ (*i.e.*, $0.261 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$). Correspondingly, the decay time of YSZ: 0.36, YSZ: 1.60 and YSZ: 2.54 crystals is 1.836 ms, 1.149 ms and 0.797 ms, respectively.

Conclusions This study demonstrated the effective growth of large-scale (6-inch) YSZ and Er-doped YSZ crystals by a skull melting method. YSZ: Er crystals exhibited an intense emission at 1530 nm under 971 nm excitation. In particular, a high emission cross-section of $4.811 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$ and suitable fluorescence lifetime of 1.149 ms appeared for Er^{3+} of 1.60% in mole. YSZ:Er crystals could be used as a highly promising gain medium for high-power, eye-safe lasers at $1.5\ \mu\text{m}$ due to the ultra-large crystal size and relatively large emission cross-section.

Keywords yttria-stabilized zirconia; skull melting method; crystal growth; laser crystal