

# Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的热学性能及光谱分析\*

彭张良<sup>1)2)</sup> 孙贵华<sup>2)†</sup> 杨明亮<sup>2)3)</sup> 钱文丽<sup>2)3)</sup> 张传成<sup>2)3)</sup>  
张庆礼<sup>2)</sup> 王小飞<sup>2)</sup> 罗建乔<sup>2)</sup>

1) (安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601)

2) (中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031)

3) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

(2025年11月25日收到; 2026年1月6日收到修改稿)

采用提拉法成功生长出直径 30 mm、长为 80 mm 的 1.0% (原子百分比) Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶. 通过 Rietveld 精修, 获得该晶体的晶格参数, 并采用单晶摇摆曲线表征其结晶质量. 采用化学腐蚀法, 研究表明蚀刻坑形貌与晶体的正交晶系结构及对称性密切相关. 并研究了其热学和光学性质的各向异性. 在 300—773 K 的温度范围内首次测量 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体不同晶向的热膨胀系数, 并首次测量了从 300—450 K 的变温发射光谱, 观察到温度淬灭, 使用 Arrhenius 模型得到活化能为 0.16 eV, 进一步分析了温度淬灭机制. 通过在 550—1200 nm 波长范围内的透过率曲线, 拟合得到沿着 3 个主轴的折射率曲线, 并确定了光轴的取向. 相关工作为 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶在高功率或温度变化环境下的光学器件应用提供了关键的热学与光学参数.

**关键词:** Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶, 热学性能, 光谱特性, 温度淬灭

**DOI:** 10.7498/aps.75.20251602

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251602

## 1 引言

在过去的几十年里, 近红外波长下工作的固态激光器因其在医用领域、金属加工、环境监测和军事用途等方面的潜在应用而备受关注<sup>[1-3]</sup>. Nd<sup>3+</sup>是 1 μm 波段发射的理想发光中心, 对应于 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 跃迁. Nd<sup>3+</sup>掺杂的激光材料通常采用 808 nm 半导体激光泵浦实现高效激光输出, 而作为泵浦源的半导体激光器早已商业化, 这促使以 Nd<sup>3+</sup>作为激活离子的激光晶体被广泛研究. GdScO<sub>3</sub> 具有正交钙钛矿晶体结构, 属于空间群 *Pbnm*. GdScO<sub>3</sub> 的晶格参数为  $a = 5.45 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.75 \text{ \AA}$  和  $c = 7.93 \text{ \AA}$ <sup>[4,5]</sup>. 相比 YAG 晶体, GdScO<sub>3</sub> 拥有比 YAG 低得多的最

大声子能量 (约 452 cm<sup>-1</sup> 与 946 cm<sup>-1</sup>), 这可以降低 Nd:GdScO<sub>3</sub> 的非辐射损耗<sup>[6,7]</sup>. 此外, GdScO<sub>3</sub> 晶体的结构无序度高于正铝酸盐, 这使其具有更大的非均匀光谱展宽<sup>[8]</sup>. 因此, 越来越多的研究人员正在通过掺杂稀土或过渡金属离子来探索其作为激光基质的潜力, Tm:GdScO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>, Tm, Ho:GdScO<sub>3</sub><sup>[10]</sup>, Yb:GdScO<sub>3</sub><sup>[11]</sup>, Er:GdScO<sub>3</sub><sup>[12]</sup>, Nd:GdScO<sub>3</sub><sup>[13]</sup> 等已实现激光输出. 其中 2023 年 Zhang 等<sup>[13]</sup> 使用提拉法生长的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体研究了偏振光谱和热性能以及 1.08 μm 激光性能. 同年樊颖等<sup>[14]</sup> 计算了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的晶体场强度较 Nd<sup>3+</sup>:YAP 和 Nd<sup>3+</sup>:YAG 弱, 推测有助于其优良的激光特性. 这些研究已初步证明 Nd:GdScO<sub>3</sub> 是一种性能优异的固体激光增益介质.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB3605700) 和中国兵器工业集团有限公司激光器件技术重点实验室开放课题 (批准号: KLLDT202414) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ghsun@aiofm.ac.cn

然而,从激光器设计与实际应用角度来看,仅有激光输出性能的验证仍不足以全面评估其工程应用可行性.作为一种正交晶系晶体, Nd:GdScO<sub>3</sub> 具有显著的光学和热学各向异性,其不同晶向的折射率、光轴取向以及热膨胀行为将直接影响谐振腔设计、偏振控制、热透镜效应及器件稳定性.因此,系统获取其本征光学常数和热学参数是实现器件优化和性能提升的关键基础.目前对于 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的性能还有许多方面值得深入研究.早期 Amanyia 等<sup>[15]</sup> 计算了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 沿晶向〈012〉折射率的 Sellmeier 方程,2024 年樊颖<sup>[16]</sup> 使用第一性原理计算拟合了无氧空位和有氧空位的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体不同晶向的折射率,用于判定不同退火气氛下的氧空位情况,但该工作主要侧重理论预测,未具体分析 Sellmeier 方程参数.此外, Nd<sup>3+</sup> 在 GdScO<sub>3</sub> 晶体中的温度猝灭机制尚未发现相关报道,而温度猝灭机制直接关系到高功率激光运行条件下的效率稳定性和热管理策略,是评价激光材料实用性的重要因素之一.

基于上述研究现状,本文采用提拉法生长了直径达 30 mm、长度为 80 mm 的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶棒.采用 X 射线衍射和 X 射线摇摆曲线表征了其晶体结构和晶体质量,并通过 Rietveld 精修法确定其晶格常数.此外,还研究了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 的基本物理性质、热力学性质和光学性质,包括晶体缺陷形态、折射率、透过率.并解释了位错在 3 个主晶面上的形态以及热膨胀系数.同时基于实测的紫外/可见/近红外分光光谱、近红外变温荧光光谱以及荧光衰减曲线,对 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体进行光谱研究.首次通过实测的透过谱拟合了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 在 *a*, *b*, *c* 轴晶向的折射率并给出了 Sellmeier 方程.同时利用 Arrhenius 模型对 Nd<sup>3+</sup> 在 GdScO<sub>3</sub> 晶体中的热猝灭进行分析拟合,首次获得了其特征活化能,为理解其热猝灭机制提供依据.

## 2 实验

### 2.1 晶体生长

在氮气气氛中,采用铈坩埚提拉法成功生长出熔点约为 2140 °C 的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体.所用原料为纯度 99.999% 的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 按照生长的晶体中 Nd<sup>3+</sup> 掺杂原子百分比为 1.0% 进行配料.将几种原料充分混合后压制成直径为 60 mm

的片剂,然后在 1400 °C 的空气中烧结 12 h,合成多晶材料.在晶体生长过程中,选择晶体学 *a* 向的 GdScO<sub>3</sub> 晶棒作为籽晶,拉速为 0.5—1.0 mm/h,转速为 5—10 r/min.晶体生长完成后,以 30—50 °C/h 的冷却速度将 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体冷却至室温.

### 2.2 X 射线粉末衍射和 Rietveld 精修

用 Philips X'Pert PRO X 射线衍射仪在 Cu K<sub>α1</sub> 辐射 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) 下确定了生长晶体的结构.在研钵中将 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体磨成粉末.

### 2.3 位错缺陷

Nd:GdScO<sub>3</sub> 的位错缺陷通过化学蚀刻法对晶体进行研究,由于 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对晶体完整区域具有温和的腐蚀速率,而对位错等高能缺陷区域具有选择性溶解作用,能够有效揭示晶体中的位错分布,因此实验采用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (99.9%) 作为化学蚀刻剂<sup>[17]</sup>.实验样品为 (100), (010) 和 (001) 面的晶片,厚度为 1 mm 的晶体,两面抛光.将晶片在 300 °C 下蚀刻 25 min,然后用去离子水清洗.位错蚀刻坑的形态通过 100× 光学显微镜观察.

### 2.4 透过与荧光光谱

Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的透过光谱采用紫外/可见/近红外分光光度计记录,而荧光光谱和衰减曲线则是用爱丁堡仪器公司的 FLS920 (808 nm LD 作为激发光源,连续波工作模式,光谱线宽为 1—3 nm) 获得的.不同晶向的样品均是厚度为 1 mm 且双面抛光的晶体片.除特殊说明, Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的所有光谱实验均在室温下进行.

### 2.5 热学性能

在 300—773 K 温度范围内,测试间隔为 5 K/min.使用型号为 TMA 402 F3 的机械分析仪测量了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的热扩散率,并使用了一块长度为 10 mm 的立方体晶块进行测量,晶块的切割面分别垂直于晶体学 *a*, *b* 和 *c* 方向.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体生长与结构

生长的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶照片如图 1(a) 所示.生长的晶体长度在 80 mm,刚出炉照片为深褐色.

图 1(b) 显示了应力仪下的照片. 可以看出所生长的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体光学均匀性较好, 内部没有观察到“核心”和“侧心”, 说明更容易生长出具有优越的光学质量和更大尺寸利用率的晶体 [18].

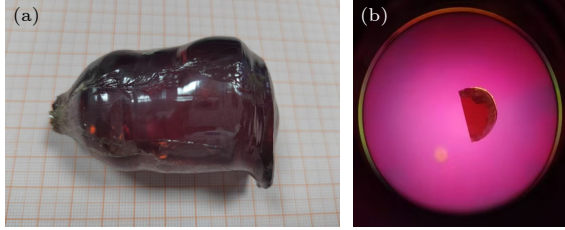


图 1 (a) 生长的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶图片; (b) 应力仪下的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶图片  
Fig. 1. (a) Photograph of the as-grown Nd:GdScO<sub>3</sub> single crystal; (b) photograph of Nd:GdScO<sub>3</sub> single crystal under a stress meter.

图 2(a) 是 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体 (200) 面的 X 射线摇摆曲线, 可以看到图中衍射峰尖锐、对称, 且没有出现分裂. 半峰宽 (FWHM) 为 0.041°, 表明晶体的结晶质量较高.

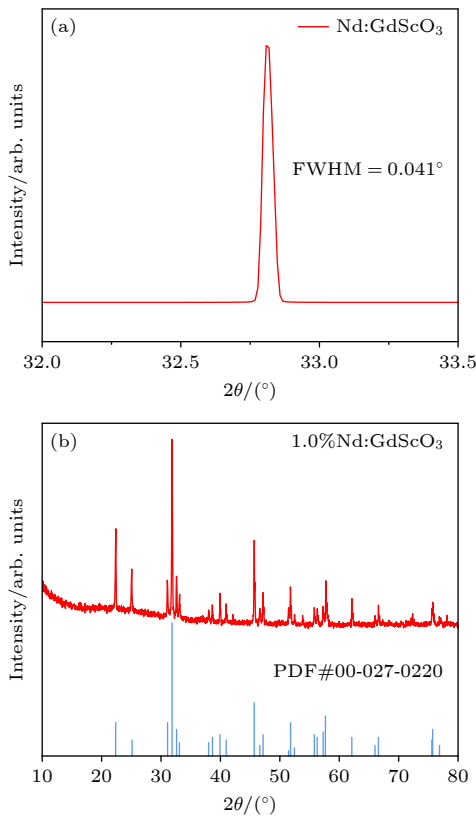


图 2 (a) Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶 (200) 面的单晶摇摆曲线; (b) Nd:GdScO<sub>3</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 2. (a) Rocking curve of the Nd:GdScO<sub>3</sub> single crystal (200) plane; (b) XRD pattern of Nd:GdScO<sub>3</sub>.

Nd:GdScO<sub>3</sub> 的 XRD 图谱如图 2(b) 所示, Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体与 GdScO<sub>3</sub> 的标准卡片 (PDF#00-027-0220) 衍射峰高度一致, 说明两者结构相同. 此外, 由于 Nd<sup>3+</sup> (0.98 Å) 的半径比 Gd<sup>3+</sup> (0.94 Å) 高, Nd:GdScO<sub>3</sub> 的晶格参数比 GdScO<sub>3</sub> 的大, 衍射峰向更低的角度存在轻微的偏移.

采用 Rietveld 方法对 Nd:GdScO<sub>3</sub> 进行结构精修如图 3 所示. 图中交叉点 (Obs) 表示实验衍射数据, 实线 (Calc) 表示计算得到的衍射曲线, 底部曲线为实验与计算强度之差 (Obs-Calc), 竖实线表示背景 (Bkg). 使用 FullProf 软件读取 GdScO<sub>3</sub> 的 cif 文件作为基本参数, 对 Nd:GdScO<sub>3</sub> 进行结构精修, 结构参数如表 1 所列, R<sub>p</sub> 和 R<sub>wp</sub> 因子分别为 4.19%, 5.52%, 都小于 10%, 表明精修结果可信. 相对樊颖 [16] 计算的原子百分比为 3.5% Nd<sup>3+</sup>:GdScO<sub>3</sub> 晶体精修结构参数 (a = 5.751 Å, b = 5.489 Å, c = 7.938 Å), 本文计算的原子百分比为 1.0% Nd<sup>3+</sup>:GdScO<sub>3</sub> 晶体的结构参数显然更小, 原因在于 Nd<sup>3+</sup> (0.98 Å) 的半径比 Gd<sup>3+</sup> (0.94 Å) 高, Nd<sup>3+</sup> 取代 Gd<sup>3+</sup> 增大了晶格参数, 高浓度的掺杂取代的数量更多, 晶格常数也就越大.

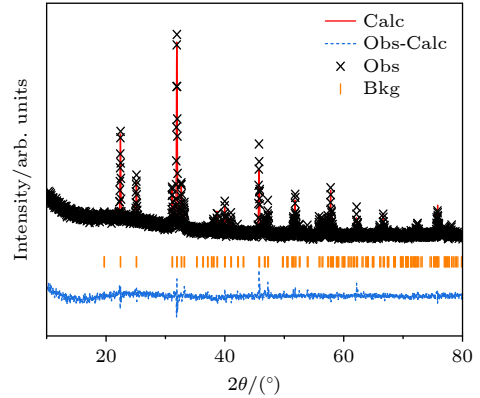


图 3 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的精修拟合结果  
Fig. 3. Refined fitting results of the Nd:GdScO<sub>3</sub> crystal.

### 3.2 位错缺陷

晶体生长过程中形成的位错缺陷对晶体的力学、光学和电学性能具有显著影响. 晶体的激光特性 (如激光效率、损伤阈值等) 也与内部缺陷分布相关, 位错密度的增加会显著降低激光晶体的损伤阈值. 化学蚀刻法可在位错处产生表面蚀刻坑. 由于位错处的原子因具有更高自由能而比正常晶格中的原子更易溶解, 因此会在位错位点形成表面

表 1 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体精修结构参数  
Table 1. Refined structural parameters of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystal.

Element	X	Y	Z	Uiso	Occupancy
Gd	0.01528(131)	0.93810(61)	0.25000	0.30000	0.49500
Nd	0.01528(131)	0.93810(61)	0.25000	0.30000	0.00500
Sc	0.00000	0.50000	0.00000	0.70000	0.50000
O(1)	0.89949(644)	0.53778(623)	0.25000	1.00000	0.50000
O(2)	0.70048(688)	0.30665(657)	0.96285(537)	1.00000	1.00000
Lattice parameters	$a = 5.48406 \text{ \AA}, b = 5.74610 \text{ \AA}, c = 7.93091 \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
R-factors	$R_p: 4.19\%; R_{wp}: 5.52\%$				

凹坑<sup>[19]</sup>. 图 4 展示了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体在 (100), (010) 和 (001) 晶面上位错蚀刻坑的表面形貌. (100) 和 (010) 晶面的蚀刻坑呈三棱锥形, 而 (001) 晶面的蚀刻坑则呈现四棱锥形. 研究表明, 蚀刻坑形状与晶体的晶格结构及化学键能密切相关<sup>[20,21]</sup>. 在 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶格中, (001) 晶面仅由 Sc 原子构成, 化学蚀刻过程中优先破坏 Sc—O 键; 而 (100) 和 (001) 晶面上 Sc 原子位于两晶面中间且紧邻 Gd 原子,

因此蚀刻时 Sc—O 键和 Gd—O 键均会断裂. 这一现象表明, 蚀刻坑形态与对应晶面的晶格结构有细微偏差, 但大致轮廓符合.

位错密度是表征晶体中位错数量的物理量, 其定义为晶体单位体积内位错线总长度或穿过单位截面的位错线数目. 3 个晶面的蚀刻坑密度存在差异: (100) 面为  $3.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ , (010) 面为  $3.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ , (001) 面为  $6.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ . 这种差异可能源于 Sc—O 键与 Gd—O 键键能的不同.

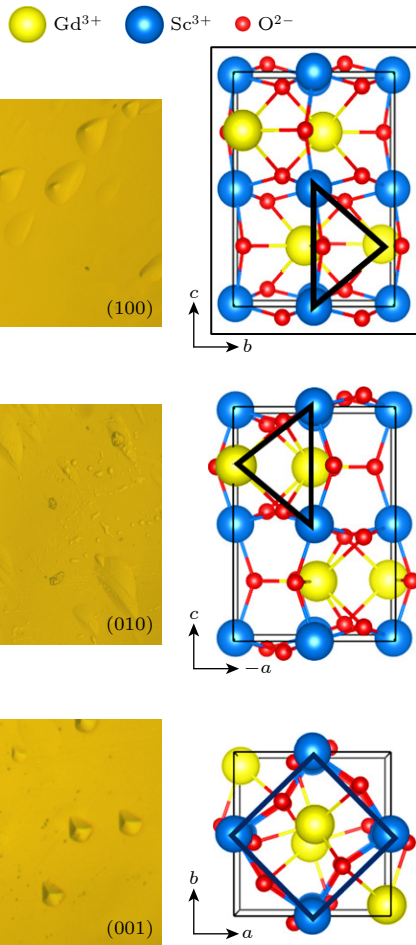


图 4 (100), (010) 和 (001) 晶面上的位错蚀刻坑形状  
Fig. 4. Dislocation etching pit shapes of the Nd:GdScO<sub>3</sub> crystals on the (100), (010), and (001) faces.

### 3.3 光学性能

#### 3.3.1 透过光谱与折射率

如图 5(a) 所示, 测量了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体不同晶向在 550—1200 nm 透过光谱, 以研究晶体光透过的各向异性. 利用无吸收波段的透过光谱计算晶体的折射率, 并且拟合出 Sellmeier 方程系数, 从而得到不同波段的折射率<sup>[22]</sup>. 晶体的透过率  $T$ 、反射率  $R$  和吸收系数  $\alpha$  之间的关系式可表示为

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (1)$$

在无吸收波段处  $\alpha = 0$ ,  $T = (1 - R)/(1 + R)$ , 结合  $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$  可得

$$n = \frac{1 + \sqrt{(1 - T)/(1 + T)}}{1 - \sqrt{(1 - T)/(1 + T)}}. \quad (2)$$

在无吸收波段条件下, 样品折射率首先由 (2) 式根据实测透过率计算得到, 随后将所得折射率数据代入 Sellmeier 方程进行色散拟合:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + D\lambda^2, \quad (3)$$

式中常数  $A$ ,  $B$ ,  $C$  和  $D$  的结果如表 2 所列. 从而得到 Nd:GdScO<sub>3</sub> 在 1  $\mu\text{m}$  处不同晶向的折射率分别为  $n_a = 2.24$ ,  $n_b = 2.21$ ,  $n_c = 2.07$ . 折射率色散关系通过 Sellmeier 方程进行拟合. 拟合过程中所

采用的数据并非仅来源于单一波段,如图 5(b),选取 900 nm 以上无显著吸收的透明区以及 900 nm 以下避开强吸收峰的弱吸收波段进行联合拟合. 由于上述波段内晶体吸收较弱,折射率色散主要由远离测试波段的电子跃迁决定,因此 Sellmeier 方程在该透明区范围内具有良好的适用性.

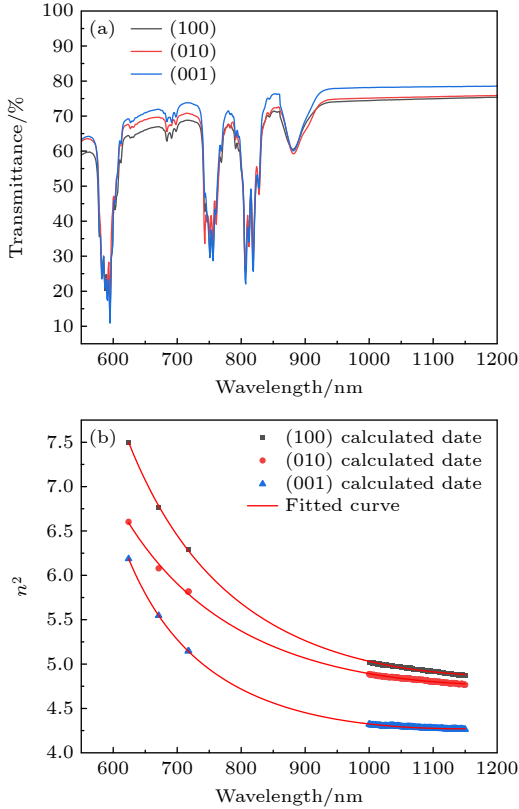


图 5 (a) Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体不同晶向非偏振透过光谱; (b) 根据透过光谱计算得到的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的折射率平方值  $n^2$  和利用 Sellmeier 方程拟合的曲线

Fig. 5. (a) Non-polarized transmission spectra of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystals along different crystallographic directions; (b) refractive index square  $n^2$  calculated by transmission spectrum and curve fitted by Sellmeier equation of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystal.

表 2 Sellmeier 色散方程中的常数

Table 2. Constants in the Sellmeier dispersion equation.

	$n_z$	$n_y$	$n_x$
$A$	3.2441	3.4552	3.2122
$B/\text{nm}^2$	1075201.0021	911103.4277	547520.8129
$C/\text{nm}^2$	123080.6443	81920.1894	194305.9352
$D/(10^{-7} \text{ nm}^2)$	5.6121	4.4508	4.3341

### 3.3.2 折射率与光轴

光在不同介质中传播速度不同,产生光的折射. Nd:GdScO<sub>3</sub> 是正交晶系,属于双轴晶体,光轴

与介电主轴  $Z$  轴之间的角度取决于 3 个主折射率值. 在正交晶体中,3 个介电主轴沿着晶体轴方向,介电主轴与晶体轴  $a, b, c$  对应关系依据主折射率的大小确定,满足  $n_\alpha \leq n_\beta \leq n_\gamma$ . 根据计算结果沿晶体轴  $a, b, c$  对应的折射率为  $n_c \leq n_b \leq n_a$ , 因此  $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$  分别对应晶体轴  $c, b, a$ . 如图 6(a) 所示,两个光轴位于  $XOZ$  平面上,通过测量沿晶体轴 3 个方向的主折射率,可计算光轴与介电主轴  $Z$  轴之间的夹角  $\beta$  而确定光轴的位置,夹角可使用以下公式计算 [23]:

$$\beta = \arcsin \sqrt{\frac{n_x^{-2} - n_y^{-2}}{n_x^{-2} - n_z^{-2}}}, \quad (4)$$

其中  $n_x, n_y, n_z$  分别代表沿介电主轴  $X, Y, Z$  方向的折射率,  $X, Y, Z$  方向是按  $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$  增大的顺序选择的. 如图 6(b) 所示 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的光轴与  $Z$  轴夹角在 650—1150 nm 波长范围内介于 42.64°—67.00°之间. 光轴夹角  $2\beta$  为 85.34°—134.00°.  $\beta$  小于 45°的晶体称为正双轴晶体,  $\beta$  大于 45°的晶体称为负双轴晶体 [24]. 随波长的增大, Nd:GdScO<sub>3</sub>

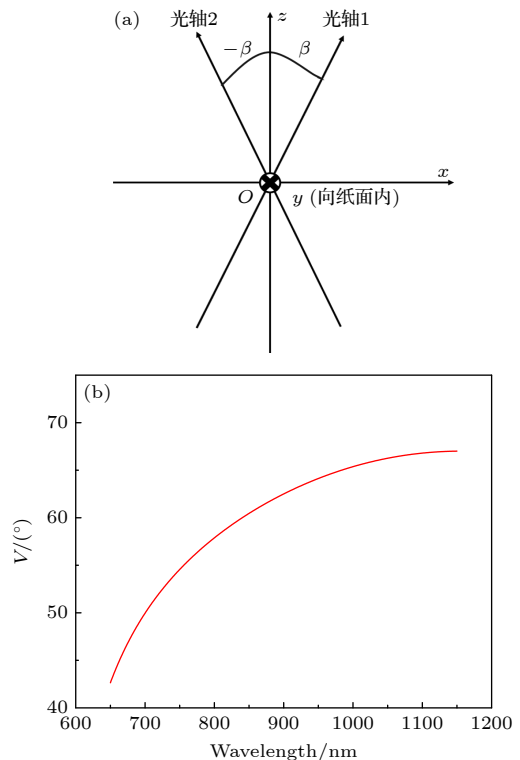


图 6 (a) Nd:GdScO<sub>3</sub> 中光轴的取向; (b) Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体中光轴与  $z$  轴之间夹角  $\beta$  的变化

Fig. 6. (a) Orientation of the optical axis in Nd:GdScO<sub>3</sub>; (b) variation of the angle  $\beta$  between the optical axis and the  $z$ -axis in Nd:GdScO<sub>3</sub> crystals.

在 663 nm 附近由正双轴晶体转变成负双轴晶体. 合理选择沿主折射率轴或近光轴方向工作, 有助于降低双折射效应及偏振相关损耗, 从而提升激光效率与工作稳定性. 因此该结果不仅为晶体各向异性光学性质提供了基础数据, 也为其在激光器中的切割取向选择与谐振腔设计提供了重要依据.

### 3.3.3 变温荧光光谱

使用 808 nm LD 作为泵浦激发源, 测量了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体在 300—450 K 温度范围内的荧光发射光谱, 温度间隔为 30 K. 当温度高于约 450 K 时, 辐射跃迁被显著的非辐射弛豫过程所抑制, 发射信号强度明显降低, 信噪比不足, 难以获得可靠的光谱数据. 因此, 本工作未进一步拓展更高温区的发射光谱测量. 如图 7 所示, 在 850—1450 nm 的波长范围内监测到以 925 nm, 1085 nm, 1354 nm 为中心的 3 个发射波段, 分别对应于  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  和  $^4I_{13/2}$  的能级跃迁. 随着温度的升高, 在 1085 nm 处的荧光强度逐渐减弱, 是一种常见的热猝灭现象. 一般来说, 多声子弛豫、能量转移和 Crossover 过程被认为是荧光强度猝灭的主要原因 [25].

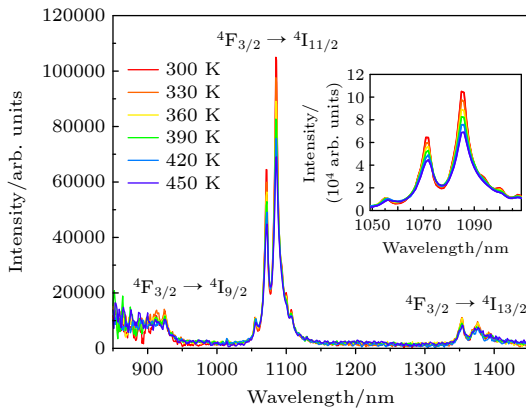


图 7 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的变温发射光谱  
Fig. 7. Temperature-dependent emission spectra of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystal.

在 808 nm 波长激发下, 测量了原子百分比 1% 的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体在 300—420 K 温度区域的荧光衰减曲线, 监测波长为 1086 nm, 结果如图 8 所示. 随着温度升高, Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的发光强度减弱. 可以发现所有  $^4F_{3/2}$  能级的荧光衰减曲线水平彼此重合, 其中 330 K 与 360 K 的归一化荧光衰减拟合曲线比较接近, 导致图中未能完全显示. 这意味着荧光寿命在我们研究的温度范围内保持

恒定. 因此多声子弛豫几乎可以忽略不计. 此外所有荧光衰减曲线都遵循相同的单指数衰减模型 (图 8 为拟合结果), 这表明 Nd<sup>3+</sup>离子与 Nd<sup>3+</sup>离子或其他离子之间几乎没有能量转移. 因此, 可以得出, 多声子弛豫和能量转移过程不是导致温度依赖性荧光猝灭行为的原因.

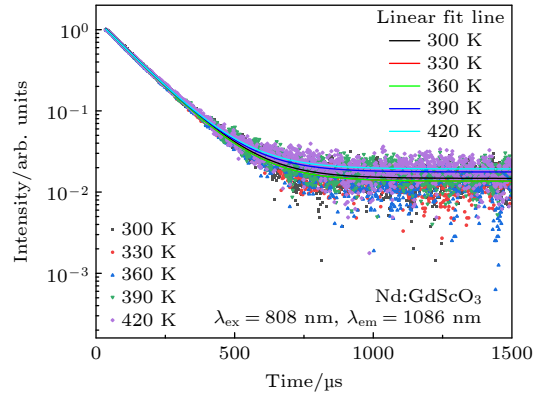


图 8 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体归一化变温荧光衰减曲线  
Fig. 8. Normalized temperature-dependent fluorescence decay curves of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystal.

在排除多声子弛豫和离子间能量转移等机制后, 进一步分析了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶发光强度随温度变化的行为. 在此基础上, 需要考虑另一类不显著影响荧光寿命、但会引起发光强度明显下降的非辐射过程, 即 Crossover 过程. Crossover 过程通常发生在激发态与基态势能曲线在构型坐标空间中相互接近的情况下. 随着温度升高, 处于激发态的电子可以通过吸收热能跨越势能曲线之间的能垒, 从而直接回到基态而不发生辐射跃迁 [26]. 这一热激活非辐射过程会显著降低发光强度, 但对辐射寿命的影响相对较小. 这与本工作中观察到的实验现象相一致. 为了进一步定量分析该过程的温度依赖行为, 本文采用 Arrhenius 模型对变温发射强度数据进行拟合. 实验数据能够很好地符合 (5) 式的拟合结果, 说明所观察到的荧光强度温度猝灭行为与 Crossover 过程的物理特征相一致. Crossover 过程通常表现为热激活型的非辐射跃迁, 其温度依赖行为可由 Arrhenius 模型加以描述 [27], 其关系可由以下形式表示 [28]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ce^{-\Delta E/kT}}, \quad (5)$$

式中,  $I(T)$  是一定温度下的发光强度 ( $T$ ),  $I_0$  表示初始温度下的发光强度 (数据拟合时  $I_0$  取室温 300 K),  $k$  代表玻尔兹曼常数,  $C$  代表常数,  $\Delta E$  是

活化能. 用 (5) 式描述 Crossover 过程, 此时并不考虑能量传递和无辐射的影响. 同时需要指出的是, 从严格物理意义上讲, 参数  $I_0$  表示温度趋近于 0 K、在不存在热猝灭条件下的本征发光强度. 然而, 在实际实验中难以获得极低温条件下的发光数据, 且在低温或室温区间内热猝灭效应通常较弱, 因此常以室温发光强度作为  $I_0$  的近似值参考, 用于描述高温区间的发光猝灭行为. 这种处理方法在稀土掺杂发光材料的温度猝灭研究中已被广泛采用 [28,29].

综合荧光寿命行为、衰减形式以及发光强度随温度变化的 Arrhenius 特征, 可以认为 Crossover 过程是 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶中荧光强度温度猝灭的主要机制. 基于图 7 所示的发射光谱, 计算了不同温度下  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  跃迁的积分发射强度. 图 9 为使用 Arrhenius 模型拟合的结果, 在 808 nm 激发情况下, 活化能为 0.16 eV.

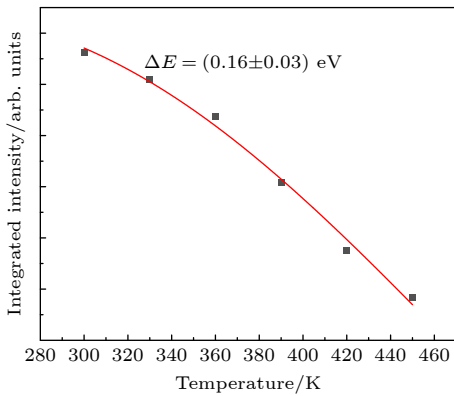


图 9  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  跃迁的积分发光强度对样品温度依赖性  
Fig. 9. Dependences of the integrated emission intensities of  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  transition on Nd<sup>3+</sup> ion concentration.

此外, 不同温度下 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体通过单指数拟合荧光寿命  $\tau$  约为 128  $\mu$ s, 略小于文献中测得 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体荧光寿命 147  $\mu$ s, 原因可能是提拉法生长的晶体在不同位置 Nd<sup>3+</sup> 实际掺杂浓度不同所导致 [30]. Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体较低的荧光寿命使激发态粒子能够迅速返回基态, 具备产生高重复频率以及短脉冲激光的潜力.

### 3.4 热学性质

固体的热性能是电子和光学中的关键参数, 在激光系统中影响激光器的输出功率和效率. 因此, 需要测量热膨胀、热导率和比热等几个热参数的准确值, Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的比热、热导率、热扩散系

数等重要热学性质已有相关报道 [13]. 本文将进一步对 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体在 300—773 K 温度范围内的热膨胀系数进行研究. 线性热膨胀系数的计算公式为

$$\alpha(T_0 \rightarrow T) = \frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{\Delta T}, \quad (6)$$

式中  $L_0$  为室温下试样的初始长度,  $\Delta L$  和  $\Delta T$  分别为长度和温度的变化量. 如图 10 所示, 经过线性拟合得到  $\alpha(T_0 \rightarrow T)$  值,  $a$  方向的热膨胀系数最小, 为  $5.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $b$  方向和  $c$  方向分别为  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $10.62 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . 随着温度升高, 晶格热膨胀增强, 晶格常数增大, 声子数目增加, 这会导致晶场环境发生微小变化, 并增强声子参与的非辐射跃迁过程, 从而引起荧光发射光谱强度降低.

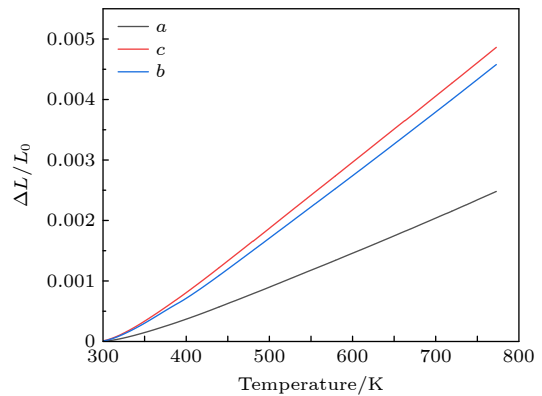


图 10 热膨胀与温度的关系曲线  
Fig. 10. Curves of thermal expansion versus temperature.

## 4 结 论

本文采用提拉法成功生长出高质量的 Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶. 通过 X 射线摇摆曲线测得 (200) 晶面的半峰宽为 0.041°, 表明晶体具有优异的结晶完整性. 对晶体位错缺陷的研究表明, 其蚀刻坑形貌与晶体的正交晶系结构及对称性密切相关, 揭示了位错取向与晶格结构间的一致性关系. 通过光谱测量结合 Sellmeier 方程拟合获得了不同晶向的折射率, 并据此确定了 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体的光轴取向, 为其在各向异性光学器件中的应用提供了基础数据. 首次根据变温的发射光谱和荧光衰减曲线, 通过 Arrhenius 模型得到活化能为 0.16 eV, 分析 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体温度猝灭的机制应为 Crossover 过程. 此外, 首次对 Nd:GdScO<sub>3</sub> 晶体在不同晶向的热膨胀系数进行表征, 为其在高功率固体激光器中

的热管理与性能优化提供了参考. 上述结果共同表明, Nd:GdScO<sub>3</sub> 单晶的结构、光学和热学行为之间具有良好的物理一致性, 为后续针对其热效应调控、缺陷控制、晶体加工及激光性能优化的研究提供了必要的实验参数和机理参考.

## 参考文献

- [1] Beketova A, Poulakis N, Bakopoulou A, Zorba T, Papadopoulou L, Christofilos D, Kantiranis N, Zachariadis G A, Kontonasaki E, Kourouklis G A, Paraskevopoulos K M, Koidis P 2016 *Dent. Mater.* **32** e284
- [2] Umer U, Mohammed M K, Al-Ahmari A 2017 *Measurement* **95** 181
- [3] Yang H C, Wang C, Xue X H, Li W H, Li X L, Tao R, Shang X, Jia M J, Qu L Y, Shentu G L, Zhang Y J, Ma L, Liang C, Dou X K 2025 *Opt. Express* **33** 15241
- [4] Schubert J, Trithaveesak O, Petraru A, Jia C L, Uecker R, Reiche P, Schlom D G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3460
- [5] Uecker R, Wilke H, Schlom D G, Velickov B, Reiche P, Polity A, Bernhagen M, Rossberg M 2006 *J. Cryst. Growth* **295** 84
- [6] Gupta S K, Grover V, Shukla R, Srinivasu K, Natarajan V, Tyagi A K 2016 *Chem. Eng. J.* **283** 114
- [7] Grover V, Shukla R, Jain D, Deshpande S K, Arya A, Pillai C G S, Tyagi A K 2012 *Chem. Mater.* **24** 2186
- [8] Song Q S, Zhang N, Liu J, Qian X Y, Zhang C Y, Xue Y Y, Zhao Y G, Xu X D, Lebbou K, Xu J 2023 *Opt. Lett.* **48** 640
- [9] Li S M, Fang Q N, Zhang Y H, Tao S L, Zhang J X, Quan C, Sun D L, Zhao C C, Hang Y 2021 *Opt. Laser Technol.* **143** 107345
- [10] Ereemeev K, Loiko P, Zhao C, Lin Z L, Mateos X, Zin Elabedine G, Camy P, Braud A, Griebner U, Petrov V, Zhang G, Li S, Hang Y, Chen W 2024 *Opt. Express* **32** 13527
- [11] Guo J, Li S M, Zhao C C, Hang Y, Zeng H J, Lin Z L, Zhang G, Elabedine G Z, Mateos X, Loiko P, Petrov V, Chen W D, Liang X Y 2024 *Opt. Express* **32** 7865
- [12] Hou W T, Zhao H Y, Qin Z P, Liu J, Wang D H, Xue Y Y, Wang Q G, Xie G Q, Xu X D, Xu J 2020 *Opt. Mater. Express* **10** 2730
- [13] Zhang Y H, Huang C H, Xu M, Fang Q N, Li S M, Lin W F, Deng G L, Zhao C C, Hang Y 2023 *Opt. Laser Technol.* **167** 109709
- [14] Fan Y, Zhang Q L, Gao J Y, Gao Y X, Huang L, Liu Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 044207 (in Chinese) [樊颖, 张庆礼, 高进云, 高宇茜, 黄磊, 刘耀 2024 物理学报 **73** 044207]
- [15] Amanyan S N, Arsen'ev P A, Bagdasarov K S, Kevorkov A M, Korolev D I, Potemkin A V, Femin V V 1983 *J. Appl. Spectrosc.* **38** 343
- [16] Fan Y 2024 *M. S. Thesis* (Hefei: Anhui University) (in Chinese) [樊颖 2024 硕士学位论文 (合肥: 安徽大学)]
- [17] Yao Y, Sugawara Y, Sato K, Yokoe D, Sasaki K, Kuramata A, Ishikawa Y 2022 *J. Alloys Compd.* **910** 164788
- [18] Li X W, Yang Y, Lu J, Dong C, Wang Y G, Xu X Z 2023 *J. Synth. Cryst.* **52** 1352 (in Chinese) [李兴旺, 杨宇, 芦佳, 董畅, 王永国, 徐学珍 2023 人工晶体学报 **52** 1352]
- [19] Peng F, Liu W P, Luo J Q, Sun D L, Chen Y Z, Zhang H L, Ding S J, Zhang Q L 2018 *CrystEngComm* **20** 6291
- [20] Yu X Z, Ye Y H, Zhu P, Wu L Z, Shen R Q, Zhu C G 2025 *ACS Omega* **10** 2940
- [21] Xu L Y, Yu B, Yu G W, Liu H, Zhang L Y, Li X L, Huang P P, Wang B, Wang S L 2021 *CrystEngComm* **23** 2556
- [22] Dou R Q, Liu Y, Luo J Q, Wang X F, Liu W P, Zhang Q L 2023 *J. Synth. Cryst.* **53** 1504 [窦仁勤, 刘耀, 罗建乔, 王小飞, 刘文鹏, 张庆礼 2023 人工晶体学报 **53** 1504]
- [23] Qian W L, Yang M L, Zhang Q L, Sun G H, Zhang R, Wang X F, Dou R Q, Liu W P, Sun Y 2024 *CrystEngComm* **26** 6034
- [24] Zhang X X, Li F J 2019 *Nonlinear and Quantum Optics: From Theory to Experiment* (Changchun: Northeast Normal University Press) p197 (in Chinese) [张修兴, 李芳菊 2019 非线性与量子光学从理论到实验 (长春: 东北师范大学出版社) p197]
- [25] Tian B N, Chen B J, Tian Y, Li X P, Zhang J S, Sun J S, Zhong H Y, Cheng L H, Fu S B, Zhong H, Wang Y Z, Zhang X Q, Xia H P, Hua R N 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2338
- [26] Wang Y Z, Chen B, Wang F 2021 *Nanoscale* **13** 3454
- [27] Ueda J, Meijerink A, Dorenbos P, Bos A J J, Tanabe S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 014303
- [28] Li X J, Li X P, Wang X, Tong L L, Cheng L H, Sun J S, Zhang J S, Xu S, Chen B J 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 935
- [29] Wang L, Zhang Y H, Gao D, Sha X Z, Chen X, Zhang Y Q, Zhang J S, Zhang X Z, Cao Y Z, Wang Y C, Li X P, Xu S, Yu H Q, Chen B J 2024 *Results Phys.* **56** 107238
- [30] Asadian M, Zabihi F, Saeedi H 2024 *J. Cryst. Growth* **630** 127605

# Thermal properties and spectroscopic analysis of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystals\*

PENG Zhangliang<sup>1)2)</sup> SUN Guihua<sup>2)†</sup> YANG Mingliang<sup>2)3)</sup>  
QIAN Wenli<sup>2)3)</sup> ZHANG Chuancheng<sup>2)3)</sup> ZHANG Qingli<sup>2)</sup>  
WANG Xiaofei<sup>2)</sup> LUO Jianqiao<sup>2)</sup>

1) (*Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China*)

2) (*Key Laboratory of Photonic Devices and Materials of Anhui Province, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

3) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

( Received 25 November 2025; revised manuscript received 6 January 2026 )

## Abstract

This work reports the successful growth of a high-quality 1.0% (atomic percentage) Nd:GdScO<sub>3</sub> single crystal with a diameter of 30 mm and a length of 80 mm by the Czochralski method. The crystalline perfection was evaluated by X-ray rocking curve measurements, yielding a full width at half maximum (FWHM) of 0.041° for the (200) plane, indicating excellent structural integrity. Chemical etching experiments revealed that the morphology of etch pits is closely related to the orthorhombic symmetry and crystallographic orientation, demonstrating the intrinsic correlation between dislocation characteristics and lattice structure.

The optical anisotropy of the crystal is systematically investigated. Based on transmission spectra and Sellmeier equation fitting, the refractive indices along different crystallographic directions are obtained, and the orientation of the optical axes is determined, providing fundamental data for anisotropic optical device applications. Temperature-dependent fluorescence emission spectra and fluorescence decay curves are measured for the first time. By fitting the emission intensity using the Arrhenius model, an activation energy of 0.16 eV is obtained. Combined with the temperature-independent fluorescence lifetime behavior, the temperature quenching mechanism in Nd:GdScO<sub>3</sub> is identified as a thermally activated non-radiative crossover process. In addition, the thermal expansion coefficients along different crystallographic directions are characterized for the first time, supplying essential thermal parameters for thermal management and performance optimization in high-power solid-state laser applications.

These results demonstrate strong physical consistency among the structural, optical, and thermal properties of Nd:GdScO<sub>3</sub> single crystals, and provide essential experimental parameters and mechanistic insights for further studies on thermal effect regulation, defect control, crystal processing, and laser performance optimization.

**Keywords:** Nd:GdScO<sub>3</sub> single crystal, thermal properties, spectral characteristics, temperature quenching

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251602](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251602)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251602](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251602)

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB3605700) and the Open Project of Key Laboratory for Laser Device Technology, China North Industries Group Corporation Limited (Grant No. KLLDT202414).

† Corresponding author. E-mail: [glsun@aiofm.ac.cn](mailto:glsun@aiofm.ac.cn)

## Nd:GdScO<sub>3</sub>晶体的热学性能及光谱分析

彭张良 孙贵华 杨明亮 钱文丽 张传成 张庆礼 王小飞 罗建乔

### Thermal properties and spectroscopic analysis of Nd:GdScO<sub>3</sub> crystals

PENG Zhangliang SUN Guihua YANG Mingliang QIAN Wenli ZHANG Chuancheng ZHANG Qingli  
WANG Xiaofei LUO Jianqiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090407 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251602

CSTR: 32037.14.aps.75.20251602

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251602>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

退火气氛对GdScO<sub>3</sub>和Yb:GdScO<sub>3</sub>晶体的结构和光谱性质的影响

Effect of annealing atmosphere on the structure and spectral properties of GdScO<sub>3</sub> and Yb:GdScO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2022, 71(16): 164206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220196>

Pr, Yb, Ho:GdScO<sub>3</sub>晶体生长及光谱性能

Growth and spectral properties of Pr, Yb, Ho:GdScO<sub>3</sub> crystal

物理学报. 2024, 73(5): 059801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231362>

Nd<sup>3+</sup>:GdScO<sub>3</sub>晶体场能级及拟合分析

Nd<sup>3+</sup>:GdScO<sub>3</sub> crystal field energy level and fitting

物理学报. 2024, 73(4): 044207 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231475>

Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>单晶的磁性和电-热输运性能

Magnetic and electrical-thermal transport properties of Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> single crystal

物理学报. 2023, 72(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230621>

剪切形变下磷烯的力学和热学性能

Mechanical and thermal properties of phosphorene under shear deformation

物理学报. 2023, 72(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230084>

大尺寸高质量CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>钙钛矿单晶的生长机理、相转变与光学性能

Growth mechanism, phase transition and optical properties of large-size and high-quality perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> single crystal

物理学报. 2023, 72(13): 138101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230097>