

Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体生长及光谱性能研究

孙贵花^{1)2)†} 张庆礼¹⁾²⁾ 罗建乔¹⁾²⁾ 王小飞¹⁾²⁾ 谷长江¹⁾²⁾

1)(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)

2)(先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230031)

摘要

2.7~3 μm 波段激光在很多领域具有重要应用, 为探索和发展该波段新型晶体材料, 本文首次采用提拉法生长出 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体, 通过共掺入 Pr³⁺离子以达到衰减 Ho^{3+:}⁵I₇ 能级寿命的目的。进行了 X 射线衍射测试得到了晶体的粉末衍射数据, 测量了拉曼光谱, 并对晶体的拉曼振动峰进行了指认, 对 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的透过光谱、发射光谱和荧光寿命进行了表征。Yb³⁺的最强吸收峰在 966 nm, 吸收峰半峰宽为 90 nm; 2.7~3 μm 波段最强发射峰在 2850 nm, 半峰宽为 70 nm; Ho^{3+:}⁵I₆ 和 ⁵I₇ 能级寿命分别为 1094 μs 和 56 μs 。与 Yb,Ho:GdScO₃ 晶体相比, Yb³⁺的吸收峰和 2.7~3 μm 的发射峰半峰宽明显展宽, 同时下能级寿命显著减小, 计算表明 Ho^{3+:}⁵I₇ 与 Pr^{3+:}³F₂+³H₆ 能级之间能实现高效的能量传递。以上结果表明 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体是性能更优异的 2.7~3 μm 波段激光材料。

关键词: 2.7~3 μm 激光, Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体, 晶体生长, 光谱性能

PACS: 98.38.Jw, 71.20.Eh, 81.10.-h, 78.20.-e

基金: 国家重点研发计划 (2022YFB3605700); 先进激光技术安徽省实验室主任基金 (NO.AHL 20220 ZR04)。

† 通讯作者.E-mail: ghsun@aiofm.ac.cn

第一作者.E-mail: ghsun@aiofm.ac.cn

1 引言

2.7~3 μm 波段激光与水的强吸收峰重叠, 因而水对它的吸收系数特别高, 可以达到 10^4 cm^{-1} , 其吸收系数大约比 2 μm 波段激光的高 2 个数量级和比 1 μm 波段激光的高 4 个数量级, 在激光医疗的组织切割、消融、辅助治疗等方面发挥着重要的作用; 而且该波段还对应着许多气体分子的振动峰, 故 2.7~3 μm 波段

激光也被广泛应用于空气污染物的监测；另外，2.7~3 μm 激光还可以做为光参量振荡的光源，泵浦非线性光学晶体 ZnGeP_2 等，实现 3~15 μm 的中远红外激光输出。与其他方式相比，直接抽运激光晶体实现 2.7~3 μm 波段激光的方式可避免复杂的激光系统、稳定性差等缺点，更易于实现激光器的小型化、智能化和集成化。

GdScO_3 晶体是一种新型的优质激光基质材料，近年来越来越多的稀土离子掺杂的 GdScO_3 晶体获得研究^[1-7]。最近，我们研究发现 Yb, Ho:GdScO_3 晶体是一种有前景的 2.0~3.0 μm 激光晶体候选材料^[8]，2853 nm荧光发射对应于 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 能级跃迁对应，上下能级寿命分别为 1.35 ms和 5.55 ms。由于 $^5\text{I}_7$ 能级寿命比 $^5\text{I}_6$ 能级寿命大，在受激发射过程中，跃迁下来的粒子积累在 $^5\text{I}_7$ 能级上，不利于激光发射过程中保持足够的粒子数反转。因此，要实现高效率激光输出，就必须要有有效的释放激光下能级 $^5\text{I}_7$ 能级的粒子（减小其荧光寿命）。通过掺入 Pr^{3+} 离子作为“去激活”离子可以达到衰减 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7$ 能级寿命的目的^[9-14]。但是目前而言，尚未有关于 $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 共掺 GdScO_3 晶体与其发光性能的相关研究发表。

在本文工作中，我们生长了 $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}:\text{GdScO}_3$ 晶体，对晶体结构、透过、荧光及寿命进行了测试分析，计算了吸收截面和发射截面，分析了 Ho^{3+} 离子与 Pr^{3+} 离子之间的能量转移机制，并计算了能量传递效率。

2 实验

按化学计量比 0.00067:0.05:0.01:0.938:1 依次称取 4N级氧化物原料 Pr_6O_{11} 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Gd_2O_3 和 Sc_2O_3 ，将原料进行充分均匀的混合后压成饼块，并在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下预烧 24 h以获得多晶料。将多晶料放入内径为 60 mm铱金坩埚中，使用JGD提拉炉进行晶体生长。所用籽晶为 $\langle 100 \rangle$ 方向的 GdScO_3 晶体，生长气氛为 N_2 ，待坩埚内原料完全熔化后，以 10 r/min的转速和 1.5 mm/h的拉速进行晶体生长，首次生长出了体块的 $\text{Pr, Yb, Ho:GdScO}_3$ 晶体，晶体为黄绿色，无肉眼可见的气泡、云层等缺陷。图 1 是晶体及其切片的照片。

使用玛瑙研钵将一小块晶体研成粉末，充分研磨后进行了粉末X射线衍射测试，所用设备为荷兰飞利浦公司生产的 X Pert PROX 射线衍射仪。将 $\text{Pr, Yb, Ho:GdScO}_3$ 晶体进行切片抛光至厚度为 1.2 mm，用于光谱的测试。采用法国JY公司生产的LabRamHR拉曼光谱仪测试了其拉曼光谱，使用 PE Lambda 950 分光光度计测量了其在 250~2200 nm的透过光谱，使用FLSP 920 荧光光谱仪测试了晶体的稳态荧光光谱，以光学参量振荡器OPO(美国OPOTEK, Opolette 355 I)

作为激发光源，在荧光光谱仪上测得荧光衰减曲线用以拟合荧光寿命值。以上光谱测试均在室温下进行。



图 1 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体及切片

Fig.1 As-grown Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal and slices sample

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

图 2 是 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的 XRD 衍射图谱，衍射峰的位置与 Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的基本一致，没有新峰出现，均为 GdScO₃ 相。为进一步对于探究 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的结构状态，采用 526 nm 激光作激发光源得到的 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的拉曼光谱，如图 3 所示。正交晶系的 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 来说有 4 种拉曼振动模式 A_g, B_{1g}, B_{2g} 和 B_{3g}^[15]，112, 130, 247, 321, 419, 451 和 501 cm⁻¹ 处的振动峰为 A_g 模式，222, 372 和 579 cm⁻¹ 处的振动峰为 B_{1g} 模式，156, 297, 351, 462, 528 和 639 cm⁻¹ 处的振动峰为 B_{2g} 模式，480 和 665 cm⁻¹ 处的振动峰为 B_{3g} 模式。与 Yb,Ho:GdScO₃ 拉曼谱图相比，振动峰数量没变，位置基本一致，但 372 nm 的振动峰强度增加，451 nm 的振动峰强度减弱。研究表明阳离子种类会影响钨酸盐的拉曼振动特性，而且温度、压力等因素会对钙钛矿材料的结构造成微弱的改变^[16,17]。Pr³⁺ 的掺入不仅使得晶体的无序度增加而且由于其离子半径更大晶格畸变也增大了，这可能是拉曼振动峰强度减弱的原因。

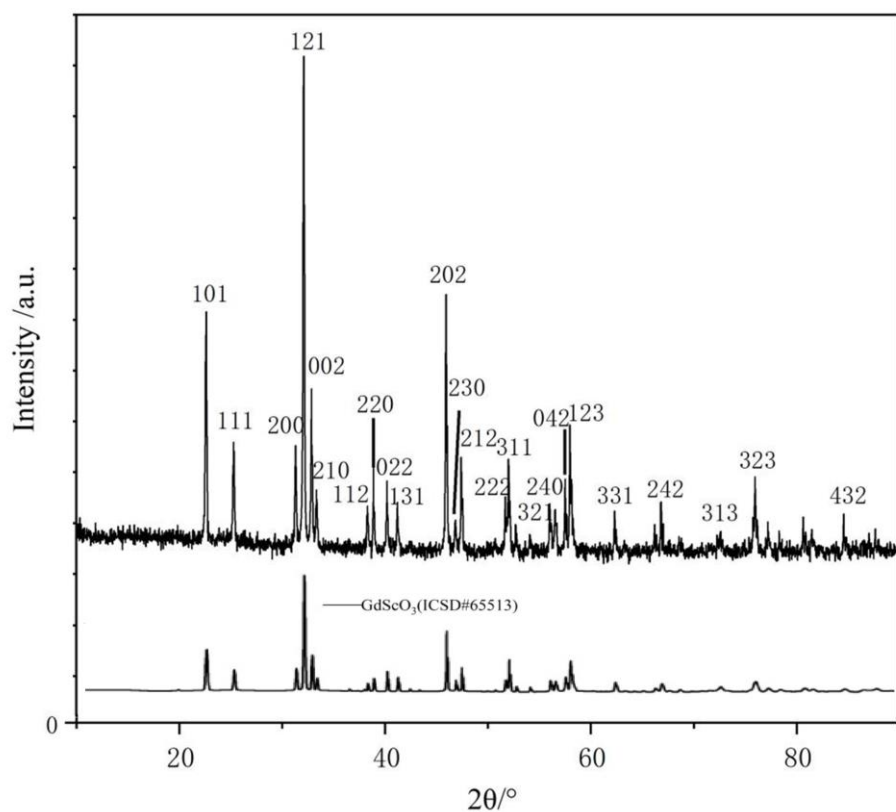


图 2 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的粉末衍射图

Fig.2 XRD pattern of Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal powders

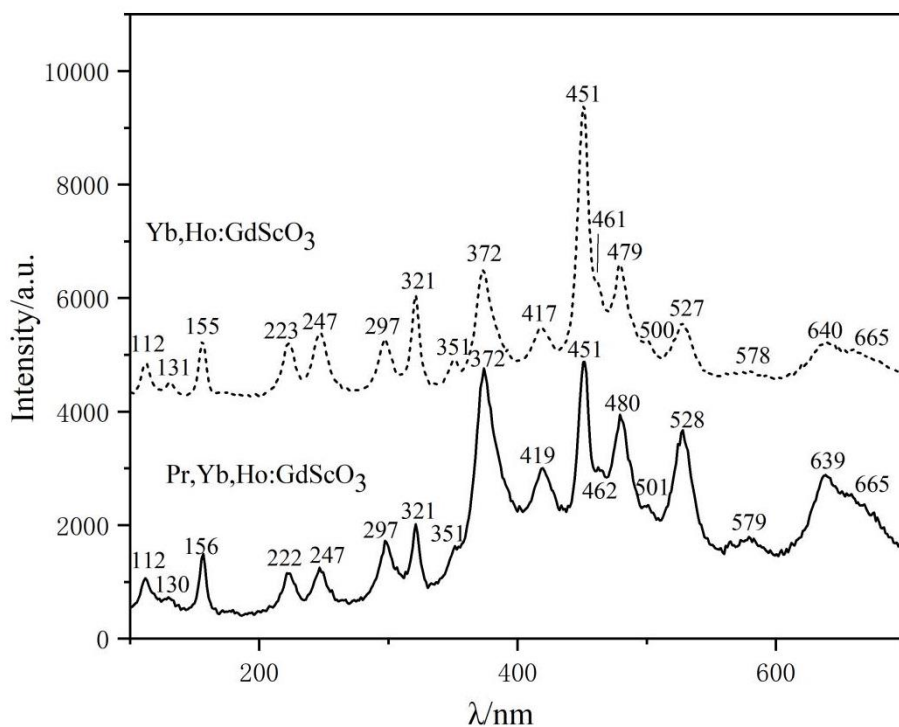


图 3 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体和Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的拉曼谱图

Fig.3 Raman Spectra of the as-grown Pr,Yb,Ho:GdScO₃ and Yb,Ho:GdScO₃ crystals

3.2 光谱性能

图 4 为室温下 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体在 250~2500 nm 范围内的透过光谱。最

强吸收带的中心在 966 nm, 来自于 $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 能级跃迁。中心波长位于 544、654 和 1155 nm 处的吸收带分别对应 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_8$ 到 ${}^5\text{F}_4$ 、 ${}^5\text{S}_2$ 、 ${}^5\text{F}_5$ 和 ${}^5\text{I}_6$ 的跃迁。中心波长位于 602、1533、1591、2376 nm 的吸收带分别对应于 Pr^{3+} 离子从基态 ${}^3\text{H}_4$ 到不同激发态 ${}^1\text{D}_2$ 、 ${}^3\text{F}_4$ 、 ${}^3\text{F}_3$ 和 ${}^3\text{H}_6$ 的跃迁。中心波长在 454 nm 的吸收带对应于 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ 和 $\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ 的跃迁, 中心波长在 490 nm 的吸收带对应于 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_3$ 和 $\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 的跃迁, 中心波长在 1962 nm 的吸收带对应于 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 和 $\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 的跃迁^[18,19]。由晶体的透过光谱计算可以得到吸收系数:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2R^2T}$$

式中, d 是样品厚度, T 为透过率, R 为折射率指数 $[(n-1)/(n+1)]^2$, 采用文献^[20]中的数据拟合得到折射率方程

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

拟合后的 $A=4.2363$, $B=61568.88259$, $C=6178.61707$, $D=1.94312 \times 10^{-9}$ 。通过以上公式计算得到 875~1025 nm 范围内 Yb^{3+} 的吸收系数, 如图 5 所示, 吸收带的半峰宽为 90 nm, 在 966、973、985 nm 处的吸收系数分别为 4.95 cm^{-1} 、 4.79 和 4.75 cm^{-1} 。吸收截面的可由下面公式计算,

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N_c}$$

其中, N_c 为晶体中 Yb^{3+} 激活离子浓度。分凝系数为 1^[21]时 Yb^{3+} 数量 $N_c = 7.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 计算得到 966、973、985 nm 处的吸收截面分别为 $0.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $0.60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 稍高于 Yb, Ho: GdScO_3 晶体在这些波长处的吸收截面。

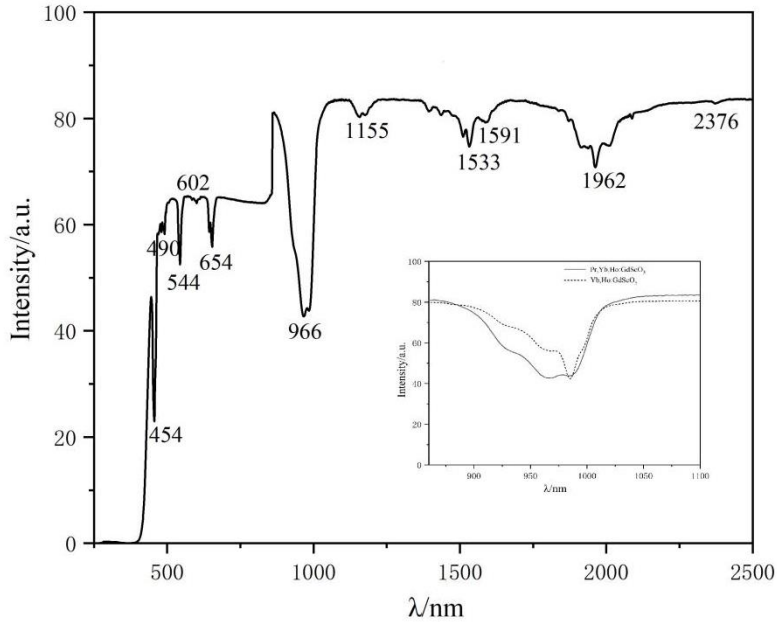


图4 Pr,Yb,Ho:GdScO₃晶体的透过光谱

Fig.4 Transmittance spectra of the as-grown Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal

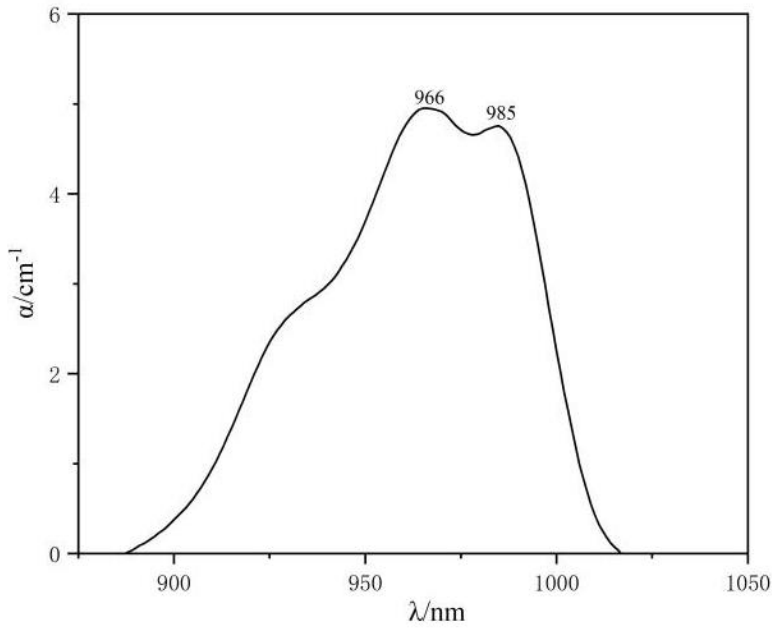


图5 Pr,Yb,Ho:GdScO₃晶体吸收光谱

Fig.5 Absorption spectra of the as-grown Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal

采用973 nm激光器作为激发光测量了Pr,Yb,Ho:GdScO₃晶体的荧光发射光谱,如图6所示,对应于Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₇能级跃迁,最强发射峰在2850 nm处,半峰宽为70 nm。Yb,Ho:GdScO₃晶体的半峰宽为32 nm, Pr³⁺掺杂后由于晶格的无序度更高导致光谱进一步展宽。

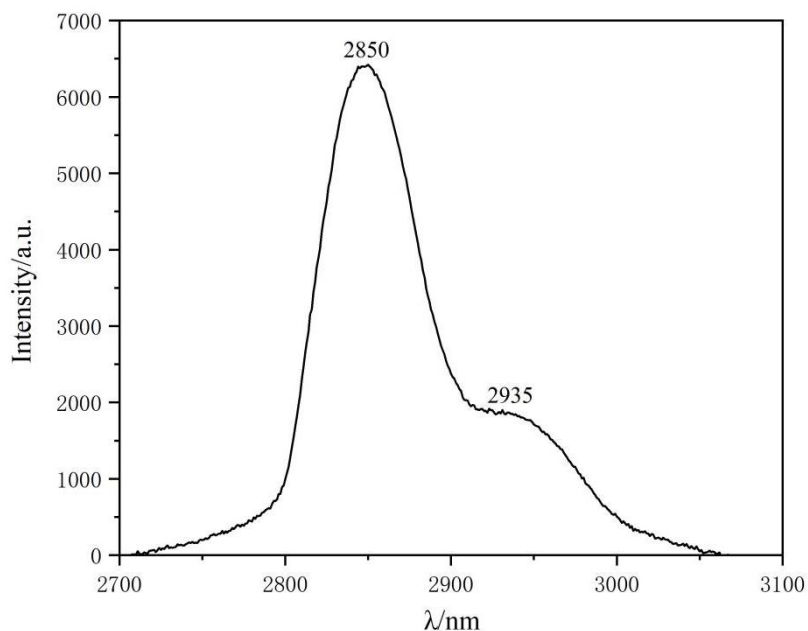


图6 Pr,Yb,Ho:GdScO₃晶体的荧光光谱

Fig.6 Emission spectra of the as-grown Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal

图 7 (a) 和 (b) 分别记录了在 975 nm 脉冲激光下 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体在 2013 nm 和 1200 nm 处荧光的衰减曲线, 衰减曲线均呈明显的单指数衰减特征, 前者对应于 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的能级跃迁, 后者对应于 $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的能级跃迁。拟合值分别为 1094 μs 和 56 μs , 与 Yb,Ho:GdScO₃ 晶体^[11]对比, 可以发现 Pr^{3+} 掺杂后晶体的激光下能级寿命明显的下降, 而激光上能级寿命仅有轻微的减小, 这主要是因为 Pr^{3+} 离子具有与激活离子 Ho^{3+} 的激光下能级 $^5\text{I}_7$ 相近的能级, 其可作为能级耦合离子, 使得 Ho^{3+} 离子与 Pr^{3+} 离子之间发生有效地能量传递。

$^2F_{7/2}$ 能级的 Yb^{3+} 吸收 975 nm 波长的泵浦光跃迁到 $^2F_{5/2}$ 能级，由于高能态不稳定一部分离子无辐射跃迁回基态时通过 ET 过程将其能量传递给临近的处于基态 5I_8 的 Ho^{3+} 离子使其跃迁到 5I_6 能级，另一部分粒子则可能通过交叉弛豫到 Ho^{3+} 离子的 5S_2 或 5F_4 能级^[10,22]。同时随着 5I_6 能级上的粒子数逐渐增多，少数粒子接收来自 Yb^{3+} 离子的激发态能量跃迁至 5S_2 或 5F_4 能级，此过程为能量上转换过程；另一部分粒子通过能量传递跃迁到 Pr^{3+} 的 $^3F_4+^3F_3$ 能级，其余大部分粒子从 5I_6 能级传递到 5I_7 或 5I_8 能级。由于 Ho^{3+} 的 5I_7 能级与 Pr^{3+} 的 $^3F_2+^3H_6$ 能级间的能量传递，可有效地抑制自终止效应，促使 Ho^{3+} 的 5I_6 能级与 5I_7 能级之间的粒子数反转，最终实现 2.7~3 μm 激光输出。在激光系统运行过程中，交叉弛豫和激发态的上转换效应都会导致 5I_6 能级粒子数量的减少，限制了向下跃迁的粒子数，从而导致激光阈值增高且转换效率降低。

图 8 是 Yb、Ho 和 Pr 之间的能量传递示意图。其中 ET₁ 表示 Ho^{3+} 离子的激光上能级 5I_6 与 Pr^{3+} 离子的 3F_4 和 3F_3 能级之间的能量传递过程，ET₂ 表示 Ho^{3+} 离子的激光下能级 5I_7 与 Pr^{3+} 离子的 3F_2 和 3H_6 能级之间的能量传递过程。 Ho^{3+} 离子与 Pr^{3+} 离子之间的能量传递效率可由下面的公式求得，

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$$

式中， τ_D 和 τ_{DA} 分别为退激活 Pr^{3+} 离子掺入前后的荧光寿命值。结合 Yb, Ho: GdScO₃ 和 Pr, Yb, Ho: GdScO₃ 晶体的荧光寿命值，我们计算得到能量传递 ET₁ 和 ET₂ 过程的效率分别为 18.9% 和 99.0%。表 1 列出了不同材料中 Ho^{3+} 离子与 Pr^{3+} 离子之间的能量传递效率，对比可以发现 Pr, Yb, Ho: GdScO₃ 晶体中 $Ho^{3+}: ^5I_7 \rightarrow Pr^{3+}: ^3F_2+^3H_6$ 之间的能量传递效率最高。以上结果再一次表明， Pr^{3+} 离子可作为退激活离子，使得激活离子 Ho^{3+} 的激光下能级寿命有较明显的下降，这有利于降低晶体的激光泵浦阈值，提高激光输出效率。

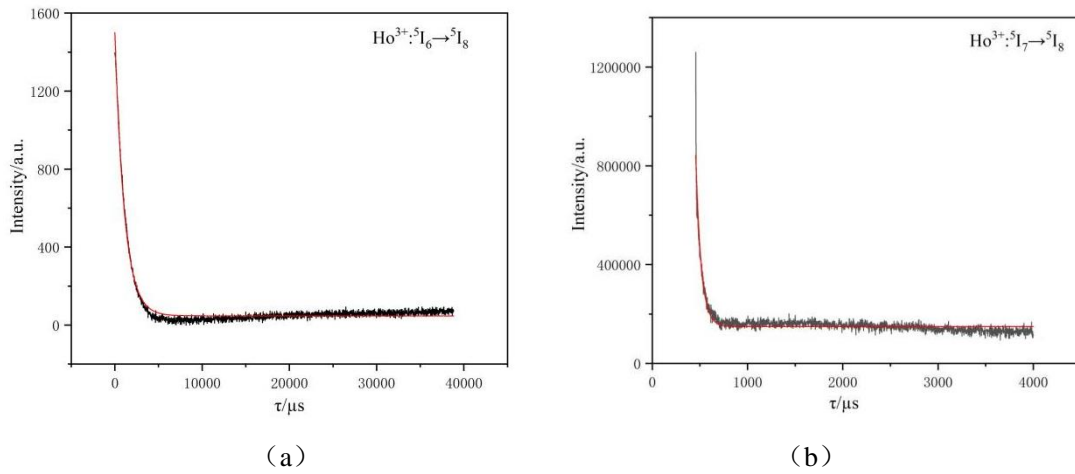


图7 Pr,Yb,Ho:GdScO₃晶体中Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₈ (a) 和⁵I₇→⁵I₈ (b) 跃迁的能级衰减曲线
Fig.7 Fluorescence decay curves of Ho³⁺:⁵I₆→⁵I₈ (a) and ⁵I₇→⁵I₈ (b) in Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal

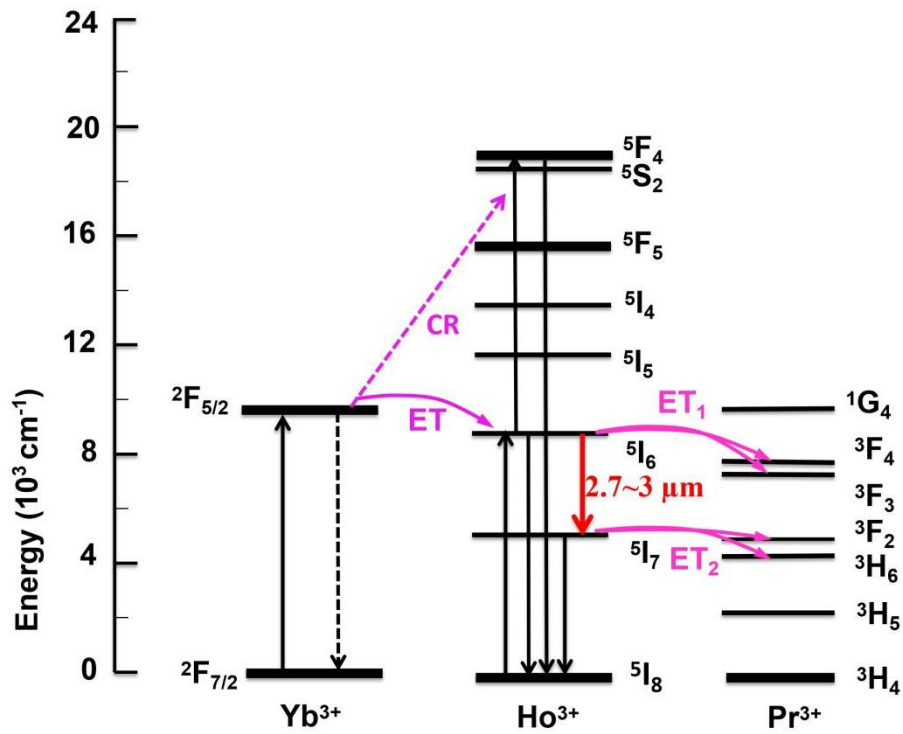


图 8 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体中 Yb³⁺、Ho³⁺与 Pr³⁺离子间的能量传递示意图

Fig.8 Diagram of energy transfer processes among Yb³⁺, Ho³⁺ and Pr³⁺ ions in the Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal

表 1 不同材料中 Ho³⁺离子与 Pr³⁺离子之间的能量传递效率

Table 1 The energy transfer efficiencies between Ho³⁺ and Pr³⁺ in different materials

材料	能量传递效率	
	Ho ³⁺ : ⁵ I ₆ →Pr ³⁺ : ³ F ₄ + ³ F ₃	Ho ³⁺ : ⁵ I ₇ →Pr ³⁺ : ³ F ₂ + ³ H ₆
0.2at%Pr,5at% Yb,1at% Ho:GdScO ₃ 晶体	18.9%	99.0%

0.2at% Pr, 5at% Yb, 1at% Ho:GYTO 晶体 ^[9]	10.26%	87.13%
0.2at% Pr, 10at% Yb, 1at% Ho:YAP 晶体 ^[10]	7.1%	85.8%
2at% Cr, 0.1at% Pr, 50at% Yb, 0.42at% Ho: GYSGG 晶体 ^[11]	13.3%	36.3%
1.03at% Pr, 2.06at% Ho:YLF 晶体 ^[12]	27.0%	92.5%
2at% Pr, 1at% Ho:Ge-Ga-Se 玻璃 ^[13]	/	82%
15at% Yb, 2at% Ho, 1at% Pr:YAG 晶体 ^[14]	/	86.4%

荧光发射截面 σ_{em} 可由 Füchtbauer - Ladenburg (F-L) 公式进行计算,

$$\sigma_{em} = \frac{\beta \lambda^5}{8\pi c n^2 \tau} \cdot \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}$$

式中, λ 为荧光发射波长; β 为荧光分支比, 此处取 $\beta = 20.7\%$ ^[8]; c 为光速 (3×10^8 m/s); n 为晶体在某一波长处对应的折射率; τ 为实验测得的激光晶体的上能级寿命; $I(\lambda)$ 为对应波长处的荧光强度。根据荧光发射光谱的数据可得, 在 2850、2935 nm 处的 σ_{em} 分别为 $3.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $1.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 与 Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的发射截面相当。

4 结 论

本文采用提拉法首次生长了 Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体, 测量了 XRD 图谱和拉曼光谱, 对其光学性能进行了测试表征。Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体最强吸收带的中心在 966 nm, 来自于 Yb³⁺:²F_{7/2} → ²F_{5/2} 能级跃迁; 计算了 Yb³⁺ 的吸收系数和截面, 在 966、973、985 nm 处的吸收截面分别为 $0.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $0.60 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 稍高于 Yb,Ho:GdScO₃ 晶体在这些波长处的吸收截面; 最强发射峰在 2850 nm 处, 半峰宽为 70 nm; 测量得到的 Ho³⁺:⁵I₆ 和 Ho³⁺:⁵I₇ 能级寿命分别为 1094 μs 、56 μs ; 与 Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的光谱参数相比, Yb³⁺ 的吸收峰和 2.7~3 μm 的发射峰半峰宽明显展宽, 与晶体无序度增加有关; 下能级寿命显著减小, 且 Ho³⁺:⁵I₇ 与 Pr³⁺:³F₂+³H₆ 能级之间的能量传递效率高达 99%, 则再一次印证了 Ho³⁺ 离子与 Pr³⁺ 离子之间可以进行有效的能量传递。综上, Pr,Yb,Ho:GdScO₃ 晶体的发光性能良好, 是一种有前景的 2.7~3 μm 激光晶体候选材料。

参考文献

[1] Hu D, Dong J, Tian J, Wang W D, Wang Q G, Xue Y Y, Xu X D, Xu J 2021

J. Lumin. **238** 118243

- [2] Arsneev P, Binert K, Svirridova R. 1972 *Phys. Status Solidi* **9** 103
- [3] Yamaji A, Kochurikhin V, Fujimoto Y, Futami Y, Yanagida T, Yokota Y, Kurosawa S, Yoshikawa A 2012 *Phys. Status Solidi C* **9** 2267
- [4] Peng F, Liu W P, Luo J Q, Sun D L, Sun G H, Zhang D M, Wang X 2018 *CrystEngComm* **20** 6291
- [5] 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(11)** 2730
- [6] 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
- [7] Li J H, Sun G H, Zhang Q L, Wang X F, Zhang D M, Liu W P, Gao J Y, Zheng L L, Han S, Chen Z, Yin S T 2022 *Acta Phys. Sin-ch Ed* **71(16)** 164206 (in Chinese) [李加红, 孙贵花, 张庆礼, 王小飞, 张德明, 刘文鹏, 高进云, 郑丽丽, 韩松, 陈照, 殷绍唐 2022 物理学报 **71(16)** 164206]
- [8] Sun G H, Zhang Q L, Li J H, Luo J Q, Wang X F, Gao J Y 2023 *J. synth. Cryst.* **52(7)** 104 (in Chinese) [孙贵花, 张庆礼, 李加红, 罗建乔, 王小飞, 高进云 2023 人工晶体学报 **52(7)** 104]
- [9] He Y, Dou R Q, Zhang H T, Liu W P, Zhang Q L, Chen Y Y, Gao Y X, Luo J Q 2020 *Infrared and Laser Engineering* **49(12)** 20201067
- [10] Zhang H L, Sun X J, Luo J Q, Fang Z Q, Zhao X Y, Cheng M J, Zhang Q L, Sun D L 2016 *J. Alloy. Compod.* **672** 223
- [11] Zhang H L, Sun D L, Luo J Q, Peng F, Fang Z Q, Zhao X Y, Quan C, Cheng M J, Zhang Q L, Yin S T 2018 *J. Lumin.* **194** 636
- [12] Peng J T, Xia H P, Wang P Y, Hu H Y, Tang L, Zhang Y P, Jiang H C, Chen B J 2013 *Optoelectron. Lett.* **9** 362
- [13] Zhu J, Dai S X, Wang X S, Shen X, Xu T F, Nie Q H 2010 *Acta Phys. Sin-ch Ed* **59(8)** 5803 (in Chinese) [朱军, 戴世勋, 王训四, 沈祥, 徐铁峰, 聂秋华 2010 物理学报 **59(8)** 5803]
- [14] Ronald W Stites, Thomas R Harris 2016 *Proc. of SPIE* **9726** 97261O-1
- [15] Chaix-Pluchery O, Sauer Dand Kreisel J 2010 *J. Phys.: Condens. Mat.* **22** 165901
- [16] LI S, FANG Q, ZHANG Y, et al. 2021 *Opt. Laser Technol.* **143** 107345
- [17] Chaix-Pluchery O, Sauer Dand Kreisel J. 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 165901

- [18] Wang Y, Li J F, You Z Y, Zhu Z J, Tu C Y 2010 *J. Alloy. Compod.* **502** 184
- [19] Zhang Y, Huang F F, Liu L W, Liu X Q, Zheng S P, Chen D P 2016 *Mater. Lett.* **167** 1
- [20] AMANYAN S N, ARSEN' EV P A, BAGDASAROV Kh S 1983 *Plenum Publishing Corporation* **38(3)** 344
- [21] Li J H, Zhang Q L, Sun G H, Gao J Y, Wang X F, Dou R Q, Ding S J, Zhang D M, Liu W P, Luo J Q, Sun Y 2022 *Chinese J. Lumin.* **43(11)** 1779 [李加红, 张庆礼, 孙贵花, 高进云, 王小飞, 窦仁勤, 丁守军, 张德明, 刘文鹏, 罗建乔, 孙 彧 2022 发光学报 **43(11)** 1779]
- [22] Yan W L, Sun Y J, Wang Z Y, Wang W, Fang S S, Huang Y X, Wang Y Q, Tu C Y, Wen H R 2021 *J. Lumin.* **236** 118067

录用稿件，非最终出版稿

Growth and spectral properties of Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystals^{*}

Sun gui hua¹⁾²⁾† Zhang qingli¹⁾²⁾ Luo jianqiao¹⁾²⁾ Wang xiaofei¹⁾²⁾ Gu changjiang¹⁾²⁾

1) (Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China)

Abstract

In order to explore and develop new crystal materials in the 2.7~3 μm band, Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal were successfully grown by the Czochralski method for the first time. X-ray diffraction measurement was performed to obtain powder diffraction data. Raman spectra were measured and the vibration peaks were identified. The transmission spectrum, emission spectrum and fluorescence lifetime of Pr,Yb,Ho:GdScO₃ crystal were also characterized. The center of the strongest absorption band is at 966 nm with the half-peak width 90 nm, which comes from the transition of Yb³⁺: $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. The absorption cross section of Yb³⁺ were calculated and the values at 966、973、985 nm are 0.62×10^{-20} , 0.60×10^{-20} and $0.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ respectively. The maximum emission peak is at 2850 nm and the half-peak width is 70 nm, the lifetimes of Ho³⁺: 5I_6 and 5I_7 were measured to be 1094 μs and 56 μs respectively, and the emission cross section at 2850 and 2935 nm were calculated to be $3.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $1.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Compared with Yb,Ho:GdScO₃ crystal, the absorption peak of Yb³⁺ and the emission peak were both broadened, which are related to the increase of crystal disorder.

The lifetime of the lower energy level decreases significantly. Furthermore, the energy transfer mechanism between Ho^{3+} and Pr^{3+} was analyzed, and the energy transfer efficiency between $\text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7$ and $\text{Pr}^{3+}:^3\text{F}_2+^3\text{H}_6$ was calculated to be 99%, which is higher than that in other materials. All the results show that Pr,Yb,Ho:GdScO_3 crystal is an excellent 2.7~3 μm laser material, and is easier to achieve laser output than Yb,Ho:GdScO_3 crystal.

Keywords: 2.7~3 μm laser; Pr,Yb,Ho:GdScO_3 crystal; Crystal growth; Optical properties

* Project supported by the the National Key Research and Development Program of China (2022YFB3605700), the Open Project of Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, China (AHL 20220 ZR04).

录用稿件，非最终出版稿