DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2025.03.013

$Tm,Ho:GdScO_3$晶体光谱参数计算

张俊蕊[1,2,3]，张庆礼[2,3*]，孙贵华[2,3]，李加红[2,3,4]，
王小飞[2,3]，窦仁勤[2,3]

（1 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院，安徽 合肥 230026；
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，光子器件与材料安徽省重点实验室，
安徽 合肥 230031；
3 先进激光技术安徽省实验室，安徽 合肥 230037；
4 中国科学技术大学研究生院科学岛分院，安徽 合肥 230031）

摘 要： 采用提拉法生长了$Tm,Ho:GdScO_3$高质量单晶，在室温下测量了晶体(100)、(010)与(001)面的透过光谱，计算了晶体的吸收系数与吸收截面，以掺杂离子浓度N与吸收振子强度f的乘积为拟合量，拟合了Tm^{3+}、Ho^{3+}共掺杂时的跃迁强度参量Ω_t，并计算自发辐射跃迁几率、辐射寿命及荧光分支比等光谱参数。研究结果表明$Tm,Ho:GdScO_3$晶体的发光性能良好。本光谱参数计算结果对其激光输出性能的研究提供了数据参考。

关 键 词： 激光技术；$Tm,Ho:GdScO_3$晶体；光谱性能；Judd-Ofelt理论

中 图 分 类 号： O433.4; TN244 **文 献 标 识 码：** A **文章编号：** 1007-5461(2025)03-00414-11

Calculation of spectral parameters of $Tm,Ho:GdScO_3$ crystal

ZHANG Junrui[1,2,3], *ZHANG Qingli*[2,3*], *Sun Guihua*[2,3], *Li Jiahong*[2,3,4],
Wang Xiaofei[2,3], *Dou Renqin*[2,3]

(1 College of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2 Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
3 Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China;
4 Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China)

Abstract: High quality single crystals of $Tm,Ho:GdScO_3$ were grown using the Czochralski method. The transmittance spectra of (100), (010) and (001) planes of the crystal were measured at room temperature, and the absorption coefficient and absorption cross-section of the crystal were calculated. The transition intensity parameters Ω_t for Tm^{3+} and Ho^{3+} co-doped crystal were fitted using the product of dopant

基金项目： 国家自然科学基金 (51172236, 51802307)，国家重点研发计划 (2022YFB3605700)，先进激光技术安徽省实验室开放研究基金 (AHL20220ZR04, AHL2021KF07)，安徽省科技重大专项 (202203a05020002)

作者简介： 张俊蕊 (1997 -)，女，山东德州人，研究生，主要从事稀土激光晶体方面的研究。E-mail: zjr217026@mail.ustc.edu.cn

导师简介： 张庆礼 (1973 -)，云南会泽人，博士，研究员，博士生导师，主要从事光学材料的晶体生长技术及发光物理方面的研究。E-mail: zql@aiofm.ac.cn

收稿日期： 2023-05-15；**修改日期：** 2023-05-18

*通信作者。

concentration N and absorption oscillator intensity f was fitted as a parameter, and the spectral parameters such as spontaneous radiation transition probability, radiative lifetime and fluorescence branching ratio were also calculated. The results show that, the Tm, Ho: $GdScO_3$ crystal has good luminescence performance, and the calculated spectral parameters provide data reference for the study of its laser output performance.

Key words: laser technique; Tm,Ho:$GdScO_3$ crystal; spectral property; Judd-Ofelt theory

0　引　言

2 μm波段激光在生物医疗、空间遥感、环境监测等领域具有重要的应用价值[1−5]。在近红外激光晶体基质中, 钪酸钆 ($GdScO_3$) 晶体是一种优良的激光基质材料, 它具有钙钛矿结构, 属正交晶系, 空间群为Pnma, 对于结构畸变具备较高的容忍度[6]。$GdScO_3$晶体的最高声子能量仅452 cm^{-1}[7], 有利于降低无辐射跃迁的损耗; 其Gd格位对称性较低, 有利于解除稀土离子4f组态内的跃迁禁戒, 提高其发光效率[8]。稀土离子Tm^{3+}、Ho^{3+}掺杂的固体激光材料是实现2 μm波段激光的主要介质之一, 因此Tm,Ho:$GdScO_3$晶体的激光可作为此波段激光的备选光源。

稀土离子在晶体中的跃迁强度及相关的光谱参数, 通常在Judd-Ofelt理论[9,10]框架下进行计算。假设多重态晶体场能级劈裂间的布居数相等, 稀土离子多重态能级间的发光跃迁强度, 通常可由三个拟合跃迁强度参量Ω_t及其中间耦合波函数来进行计算, 而Ω_t则由吸收光谱拟合。现有文献中, 仅对单一掺杂的稀土离子进行了拟合计算, 未见由双掺杂离子的吸收光谱来同时拟合两种稀土离子跃迁强度参量的报道。Hu等[11]以Ho:$GdScO_3$晶体a面吸收光谱拟合了Ho^{3+}的跃迁强度参量Ω_t, 进而计算出Ho^{3+}的自发辐射跃迁几率、荧光分支比与辐射能级寿命。Li等[12]测得了Tm:$GdScO_3$晶体<010>晶轴方向上的吸收光谱, 进行了跃迁强度参量Ω_t的拟合与计算。另外, 对于各向异性的低对称性晶体而言, 通常需要三个相互垂直方向上的吸收光谱及其相应的平均积分吸收来拟合跃迁参量, 即TPM方法[13], 相比单一方向上的吸收光谱拟合跃迁强度的方法, TPM方法更加准确, 能够在一定精度范围内避免因双轴晶体偏振吸收而产生的误差。

本文首先描述了双掺杂稀土离子的拟合方法, 然后通过三个互为垂直的方向 (晶体的a、b、c晶轴方向)上的吸收光谱, 拟合了两种稀土离子Tm^{3+}、Ho^{3+}在$GdScO_3$晶体中的跃迁强度参量Ω_t, 计算了它们的自发辐射跃迁几率、荧光分支比与荧光寿命等参数。

1　实　验

采用提拉法, 在氮气氛下, 用JGD 800单晶炉沿[100]方向生长得到Tm,Ho:$GdScO_3$单晶 (Tm 原子数分数为1.88%, Ho原子数分数为0.68%), 后放入1200 ℃氢气气氛中进行24 h恒温退火。

分别取Tm,Ho:$GdScO_3$晶体的(100)、(010)与(001)面的晶体片 (如图1所示, 晶片厚度为2 mm) 进行双面精密抛光, 使其光洁度为20/10, 平行度 < 30″。采用紫外/可见/近红外分光光度计(PerkinElmer, Lambda-950)测量非偏振透过光谱, 测量范围为250～2500 nm, 光谱分辨率为0.5 nm。选用Tm,Ho:$GdScO_3$的(100)面晶体片, 以中心波长为793 nm的半导体激光器作为激发光源。利用荧光光谱仪(Edinburgh, FLSP-920)测得其1600～2200 nm波长范围内的荧光光谱。将晶体研磨成粉末, 以光学参量振荡器(OPOTEK Opolette, 355 I OPO)为激发光源, 激发波长为 793 nm, 激发脉宽 3 μs, 测得2020 nm处Ho^{3+}的$^5I_7$能级的荧光衰减曲线, 并拟合得到荧光寿命。以上光谱测试均在室温下进行。

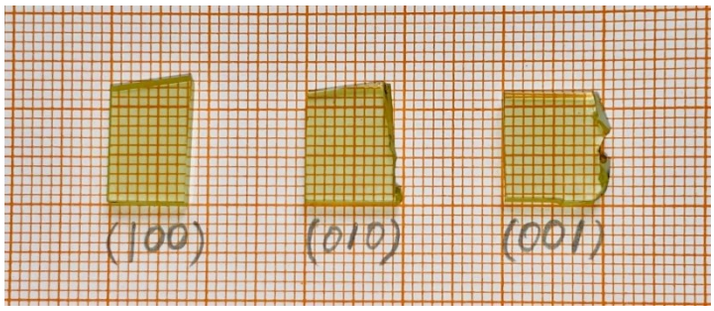

图 1 经H_2气氛退火的Tm,Ho:$GdScO_3$晶体片

Fig. 1 H_2-annealed Tm,Ho:$GdScO_3$ crystal wafers

2 结果与讨论

2.1 透过光谱与吸收光谱

Tm,Ho:$GdScO_3$晶体(100)、(010)与(001)面的非偏振透过光谱如图2所示。晶体在686、794、1738 nm处均有较强吸收峰, 它们分别对应Tm^{3+}自基态能级$^3H_6$到激发态$^3F_2$+$^3F_3$、$^3H_4$和$^3F_4$能级的跃迁。在421.5、455.0、544.0、652.5、1961.0 nm处的吸收峰, 对应Ho^{3+}自基态能级$^5I_8$到激发态$^5G_5$、$^5F_1$+$^5G_6$、$^5F_4$+$^5S_2$、$^5F_5$和$^5I_7$能级的跃迁。在1100～1300 nm范围存在Tm^{3+}与Ho^{3+}吸收谱线的重叠, 对应Tm^{3+}的$^3H_5$与Ho^{3+}的$^5I_6$能级跃迁。

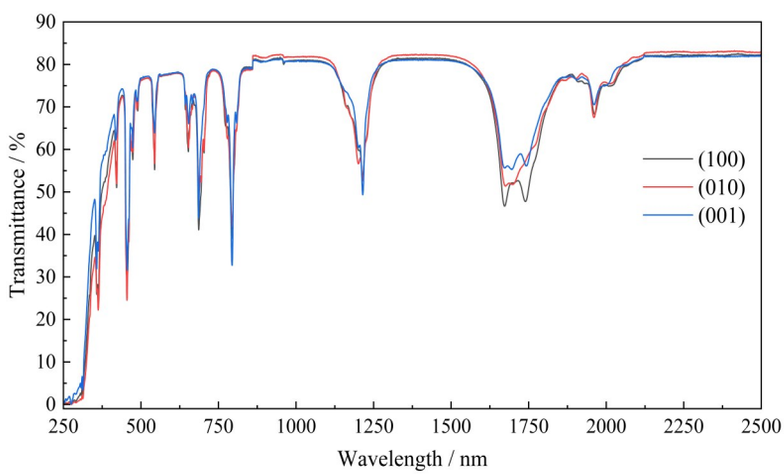

图2 Tm,Ho:$GdScO_3$晶体(100)、(010)与(001)面的非偏振透过光谱

Fig. 2 Non-polarized transmission spectra of (100), (010) and (001) planes of Tm,Ho:$GdScO_3$ crystal

图3为Tm,Ho:$GdScO_3$晶体(100)、(010)与(001)面的吸收光谱, 其吸收截面σ_{abs}可表示为

$$\sigma_{abs}=\frac{\alpha}{N}\ , \tag{1}$$

式中: α为晶体吸收系数; N为单位体积内的离子个数, Tm^{3+}与Ho^{3+}离子在样品中单位体积内的离子个数分别为3.01×10^{20} cm^{-3}、1.08×10^{20} cm^{-3}。其中, Tm^{3+}在793 nm处的吸收适配于市售成熟AlGaAs半导体激光器泵浦, 因此可选用该波段的半导体激光器作为泵浦激光光源, 793 nm处的吸收系数分别为3.69 cm^{-1} (a向)、3.33 cm^{-1} (b向)与4.54 cm^{-1} (c向), 对应吸收截面分别为1.23×10^{-20} cm^2 (a向)、1.11×10^{-20} cm^2 (b向)、1.51×10^{-20} cm^2 (c向), 沿c晶轴方向的吸收系数和吸收截面较大, 故沿此方向泵浦晶体有利于提高激光效率。

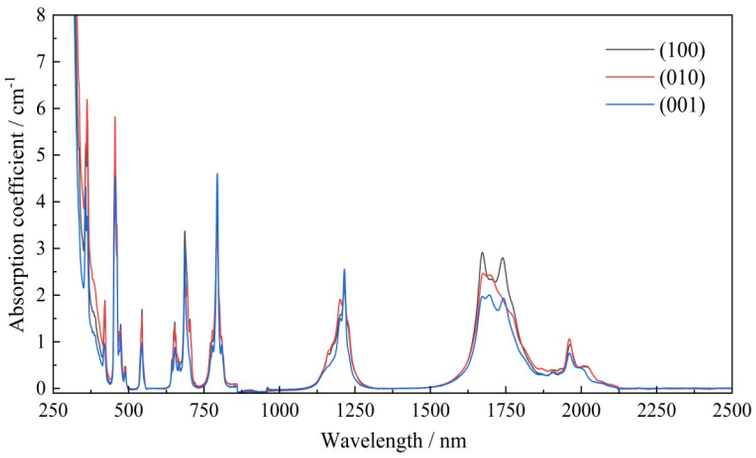

图3　Tm,Ho:$GdScO_3$晶体(100)、(010)与(001)面的吸收光谱

Fig. 3　Absorption spectra of (100), (010) and (001) planes of Tm,Ho:$GdScO_3$ crystal

2.2　双离子Judd-Ofelt参量计算

根据Judd-Ofelt理论[9,10,14], 跃迁强度参量$\Omega_t(t=2,4,6)$具有面积量纲, 包含晶体场强度、两相反宇称组态间的能级差、静态与振动诱导的电偶极子跃迁等的贡献。一般来说, 四极矩及四极矩以上的多极矩跃迁对跃迁振子强度的贡献较小, 为计算方便, 在此次计算中仅考虑电偶极 (ED) 与磁偶极 (MD) 跃迁的贡献。在实验中, 当$4f^n$稀土离子在两个J多重态间跃迁, 由吸收光谱$|[\alpha SL]J\rangle \rightarrow |[\alpha'S'L']J'\rangle$的吸收带, 可得到吸收振子强度$f^{\exp}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')$为

$$f^{\exp}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{4\varepsilon_0 mc^2}{Ne^2\bar{\lambda}^2}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda=\frac{1.12958325\times10^{14}}{N\bar{\lambda}^2}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda\ , \tag{2}$$

式中: S、L、J与S'、L'、J'分别为基态与末态能级的角动量量子数、轨道角动量量子数与自旋角动量量子数; ε_0为介电常数; m为电子质量; c为真空中光速; e为电子电荷; N为单位体积内的离子个数; λ为吸收光波长; $\alpha(\lambda)$为晶体在对应波长处的吸收系数; $\bar{\lambda}$为光谱吸收带的重心波长, $\bar{\lambda}=\int\lambda\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda\Big/\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda$; 上标exp表示实验值。

对于两种离子重叠的吸收带, $\bar{\lambda}$可视为一个重叠吸收带的重心波长, 即$\bar{\lambda}^2$为一个常数, 但由于Tm^{3+}、Ho^{3+}离子的掺杂浓度不同, 吸收光谱为两种离子吸收谱线的叠加, 因此, 拟合量为Nf更合理, 则由(2)式可得

$$Nf^{\exp}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{1.12958325\times10^{14}}{\bar{\lambda}^2}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda\ . \tag{3}$$

$\langle[\alpha SL]J|\rangle \rightarrow |[\alpha'S'L']J'\rangle$的计算振子强度$f^{\mathrm{cal}}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')$为

$$f^{\mathrm{cal}}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{8\pi^2 mc}{3n^2h(2J+1)\bar{\lambda}}\chi I(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{1.08473108\times10^{13}}{n^2(2J+1)\bar{\lambda}}\chi I(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')\ , \tag{4}$$

式中: h为普朗克常量, χ为材料校正因子, $I(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')$为$|[\alpha SL]J\rangle \rightarrow |[\alpha'S'L']J'\rangle$间磁偶极子或电偶极子跃迁谱线强度, 可分别表示为

$$I_{\mathrm{ED}}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\sum_{t=2,4,6}\Omega_t\left|\langle[\alpha SL]J\|\mathbf{U}^{(t)}\|[\alpha'S'L']J'\rangle\right|^2\ , \tag{5}$$

$$I_{\mathrm{MD}}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2\left|\left\langle[\alpha SL]J\left\|\mathbf{L}+2\mathbf{S}\right\|[\alpha'S'L']J'\right\rangle\right|^2 , \tag{6}$$

(5)式中: Ω_t即为需要拟合的跃迁强度参量,$\left|\left\langle[\alpha SL]J\left\|\mathbf{U}^{(t)}\right\|[\alpha'S'L']J'\right\rangle\right|$为张量算符$\mathbf{U}^{(t)}$的约化矩阵元, 与基质中的掺杂离子有关, 对基质不敏感, Tm^{3+}与Ho^{3+}的约化矩阵元可查表[15]得到。(6)式中$\left|\left\langle[\alpha SL]J\left\|\mathbf{L}+2\mathbf{S}\right\|[\alpha'S'L']J'\right\rangle\right|^2$可由中间耦合波函数计算。

因吸收光谱包含磁偶极子与电偶极子跃迁的共同贡献, 为方便拟合计算, 需扣除磁偶极子跃迁的贡献, 由(3)～(6)式可得

$$Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{exp}}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{1.12958325\times10^{14}}{\bar{\lambda}^2}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda-Nf_{\mathrm{MD}}=$$
$$\frac{1.12958325\times10^{14}}{\bar{\lambda}^2}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda-\frac{1.08473108\times10^{13}}{n^2(2J+1)\bar{\lambda}}N\chi_{\mathrm{MD}}I_{\mathrm{MD}}(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J') . \tag{7}$$

对于双离子掺杂, 若在一个吸收带中出现重叠, 则由(7)式计算可得吸收光谱的$Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{exp}}$, 相应的计算值$Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{cal}}$可表示为

$$Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{cal}}=\sum_{i=1,2}N_i f_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{cal}}=\frac{1.08473108\times10^{13}}{n^2\bar{\lambda}}\sum_{i=1,2}N_i\frac{\chi_i}{(2J_i+1)}\chi_i^{\mathrm{ED}}I_i^{\mathrm{ED}}(\alpha_iS_iL_iJ_i,\alpha_i'S_i'L_i'J_i') , \tag{8}$$

其中

$$I_i^{\mathrm{ED}}(\alpha_iS_iL_iJ_i,\alpha_i'S_i'L_i'J_i')=\sum_{t=2,4,6}\Omega_t\left|\left\langle[\alpha_iS_iL_i]J_i\left\|\mathbf{U}_i^{(t)}\right\|[\alpha_i'S_i'L_i']J_i'\right\rangle\right|^2 , \ (i=1,2) , \tag{9}$$

式中i表示第i种稀土离子。对所有吸收带, 有

$$\frac{\partial}{\partial\Omega_{i,t}}\sum\left(Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{cal}}-Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{exp}}\right)^2=0 \ \ (i=1,2;t=2,4,6) , \tag{10}$$

拟合上式即可确定两种稀土离子的跃迁强度参量$\Omega_{i,t}$。

在Tm,Ho:$GdScO_3$晶体的实际测量中, 采用TPM方法, 利用计算得到的平均积分吸收$\bar{\Gamma}$来代替(2)式中的$\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda$, 则平均积分吸收可表示为

$$\bar{\Gamma}=\frac{1}{3}\sum_{a,b,c}\int\alpha(\lambda)\mathrm{d}\lambda . \tag{11}$$

由此可进一步计算$\left|[\alpha SL]J\right\rangle\rightarrow\left|[\alpha'S'L']J'\right\rangle$间的自发辐射跃迁几率$A(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')$、荧光分支比$\beta(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')$与$\left|[\alpha'S'L']J'\right\rangle$态的能级寿命$\tau$, 即

$$A(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{16\pi^3e^2n^2}{3h\varepsilon_0(2J'+1)\bar{\lambda}^3}\chi I(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{7.23543091\times10^8}{(2J'+1)\bar{\lambda}^3}\chi I(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J') , \tag{12}$$

$$\beta(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')=\frac{A(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')}{\sum_{J'}A(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')} , \tag{13}$$

$$\tau=\frac{1}{\sum_{J'}A(\alpha SLJ,\alpha'S'L'J')} . \tag{14}$$

采用上述方法, 得到Tm,Ho:$GdScO_3$晶体的拟合量$Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{cal}}$、$Nf_{\mathrm{ED}}^{\mathrm{exp}}$等参数如表1所示。

表1 Tm^{3+}、Ho^{3+}离子在Tm,Ho:$GdScO_3$晶体中的计算与实验振子强度

Table 1 The calculated and experimental oscillator intensity of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in Tm,Ho:$GdScO_3$ crystal

Ground State	Terminal state	$\bar{\lambda}$/nm	$Nf_{ED}^{exp}/(10^{20}\ cm^{-3})$	f_{ED}^{exp}	$Nf_{ED}^{cal}/(10^{20}\ cm^{-3})$	f_{ED}^{cal}
Tm^{3+}: $^3H_6$ →	$^3F_4$	1720.8	14.343	4.765	13.712	4.556
	$^3H_4$	792.2	14.378	4.777	13.777	4.575
	$^3F_2 + {}^3F_3$	686.7	15.020	4.990	14.114	4.689
Ho^{3+}: $^5I_8$ →	$^5I_7$	1969.6	0.569	0.516	2.253	2.084
	$^5F_5$	655.8	6.228	5.761	4.574	4.231
	$^5F_4 + {}^5S_2$	545.2	6.009	5.559	7.831	7.245
	$^5F_3 + {}^5F_2$	475.0	8.608	7.963	5.039	4.661
	$^5G_6$	457.0	31.325	28.977	31.315	28.968
Overlapped bands	$^3H_5(Tm^{3+})$ $^5I_6(Ho^{3+})$	1202.8	4.111	-	8.519	-

Tm^{3+}、Ho^{3+}离子在$GdScO_3$晶体中的强度参量拟合结果, 以及与在其他常见晶体中的强度参量对比如表2所示。

在双离子同时拟合的过程中, 应尽可能包含谱线中能识别的所有谱峰, 较小的吸收峰也不能忽略。而对于强度较高的吸收跃迁, 则必须包含在拟合中[16], 否则会对Ω_4、Ω_6的拟合值影响较大。若忽略中高强度跃迁谱峰, Ω_t拟合值会出现负数, 甚至会出现拟合不收敛的情况。本研究最终拟合结果的相对残余误差值R=15.43%。从表1可以看出, Tm^{3+}的实验振子强度和计算振子强度符合比较好, 而Ho^{3+}的则相对差些, 这可能是因为Tm^{3+}的振子强度较Ho^{3+}强, 一起拟合时, Tm^{3+}的Nf值显著高于Ho^{3+}的。为此, 忽略Tm^{3+}谱峰, 仅对Ho^{3+}的吸收进行拟合, Ω_2、Ω_4、Ω_6所得结果为$(1.030\pm0.630)\times10^{-20}$、$(0.170\pm1.148)\times10^{-20}$、$(0.744\pm0.362)\times10^{-20}$ cm^2, 而R=16.82%, 同样无明显改善。因此, 还需要进一步研究Ho^{3+}拟合误差的原因。

一般认为: Ω_2值与晶体配位对称性有关[17], 稀土离子格位局部对称性越低, Ω_2值越高; Ω_6更依赖于4f与5d轨道的重叠积分[18]; Ω_4/Ω_6为光谱质量参数[6]。Tm,Ho:$GdScO_3$晶体中Tm^{3+}的Ω_2值略小于Tm:YAP[19]、Tm:$GdScO_3$[12]晶体, 这表明在同为正交畸变的钙钛矿结构晶体中, Tm^{3+}格位的局部对称性相似, Ho^{3+}的掺杂使得Tm^{3+}格位附近的对称性有所提高。同时, Ω_6值相对较小, 共掺下Tm^{3+}具有更低的4f与5d轨道的重叠积分。

表2 Tm^{3+}、Ho^{3+}离子在$GdScO_3$晶体中, 以及在其他晶体中的Judd-Ofelt强度参量对比

Table 2 The Judd-Ofelt intensity parameters of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions in Tm,Ho:$GdScO_3$ compared with other crystals

Crystals	$\Omega_t^{Tm^{3+}}/(10^{-20}\ cm^2)$				$\Omega_t^{Ho^{3+}}/(10^{-20}\ cm^2)$				Reference
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	
Tm:YAG	0.70	1.200	0.500	2.40	-	-	-	-	[20]
Tm:YAP	1.46	2.070	0.320	6.47	-	-	-	-	[19]
Tm:$LaAlO_3$	0.25	1.300	0.610	2.13	-	-	-	-	[21]
Tm:YVO_4	1.94	0.158	0.396	0.40	-	-	-	-	[22]
Ho:YAG	-	-	-	-	0.040	2.670	1.890	1.41	[23]
Ho:YAP	-	-	-	-	0.200	3.600	1.700	2.12	[24]

Continued

Crystals	$\Omega_t^{Tm^{3+}}/(10^{-20}\ cm^2)$				$\Omega_t^{Ho^{3+}}/(10^{-20}\ cm^2)$				Reference
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	
$Ho:LaAlO_3$	-	-	-	-	5.362	1.862	1.065	1.75	[25]
$Ho:YVO_4$	-	-	-	-	0.812	1.477	1.836	0.80	[26]
$Tm,Ho,Tb:YVO_4$	4.800	0.700	2.000	0.350	4.920	1.330	1.400	0.95	[27]
$Tm:GdScO_3$	1.554	0.892	0.622	1.434	-	-	-	-	[12]
$Ho:GdScO_3$	-	-	-	-	4.190	3.010	0.930	3.24	[11]
$Ho,Eu:GdScO_3$	-	-	-	-	4.949	5.395	2.075	2.60	[28]
$Tm,Ho:GdScO_3$	1.362	0.850	0.154	5.519	0.955	0.367	0.574	0.639	This work
	The peaks of Tm^{3+} were ignored				1.030	0.170	0.744	0.228	

对于Ho^{3+}, 对比文献[11]中单掺Ho^{3+}的$GdScO_3$晶体与文献[28]中$Ho,Eu:GdScO_3$的三参量值, 与本文计算结果相差较大, 这可能是因为: 1) 文献[11]只采用了一个方向的吸收光谱, 而本文是采用三个方向的吸收光谱来拟合跃迁强度参量Ω_t; 2) 本文采用Tm^{3+}、Ho^{3+}双离子混合拟合, 一定程度上反映了Tm^{3+}、Ho^{3+}之间存在着相互作用, 从而与Tm^{3+}或Ho^{3+}的单独拟合结果有所区别。

根据上述同时拟合双离子得到的各项参数, 可进一步计算得出Tm^{3+}、Ho^{3+}离子的自发辐射跃迁几率A、荧光分支比β与辐射能级寿命τ, 结果如表3所示。表中A_{ED}、A_{MD}分别为电偶极子自发辐射跃迁几率、磁偶极子自发辐射跃迁几率, A为$|[\alpha SL]J\rangle \rightarrow |[\alpha'S'L']J'\rangle$自发辐射跃迁几率($A_{ED}$与$A_{MD}$之和), A_{total}为$\sum_{J'} A(\alpha SLJ, \alpha'S'L'J')$即$|[\alpha SL]J\rangle$向所有下能级自发辐射跃迁几率之和。由表3可以看出, $GdScO_3$晶体中的Tm^{3+}、Ho^{3+}离子上能级的辐射能级寿命计算值较大, 特别是Ho^{3+}的$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$跃迁能级寿命为12.643 ms, 这表明从理论上而言, 晶体比较容易实现2 μm波段调Q激光输出。图4记录了2020 nm处的荧光衰减曲线, 对应于Ho^{3+}的$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$跃迁。为降低晶体样品自吸收对荧光寿命的影响, 采用粉末样品进行测量。由图4可知, 荧光衰减曲线呈明显的单指数衰减特征, 经单指数拟合得出$Tm,Ho:GdScO_3$晶体样品粉末中Ho^{3+}的$^5I_7$能级寿命为3.94 ms, 与计算值12.643 ms (单独拟合Ho^{3+}时计算辐射寿命值为11.382 ms) 寿命有较明显差别, 可能的原因是: 一方面与无辐射跃迁会加快能级衰减寿命有关, 另一方面与Ho^{3+}的实验和拟合振子强度值一致性差有关。

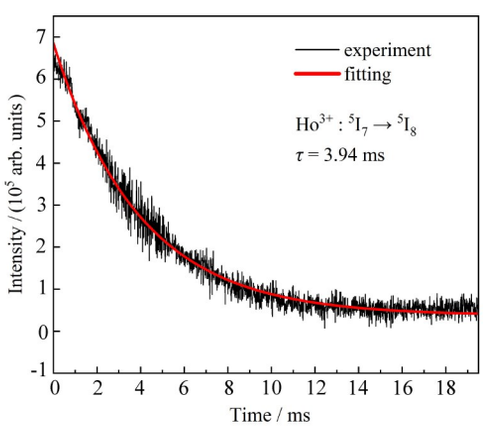

图4 $Tm,Ho:GdScO_3$粉末在2020 nm处的荧光衰减曲线

Fig. 4 Fluorescence decay curve of $Tm,Ho:GdScO_3$ powder and the fitting curve

表3 Tm,Ho:$GdScO_3$晶体的自发辐射跃迁几率、荧光分支比与辐射能级寿命的计算结果

Table 3 Calculated spontaneous radiative transition probability, fluorescence branching ratios and radiative level lifetimes in Tm,Ho: $GdScO_3$ crystal

Transition			$\bar{\lambda}$/nm	A_{ED}/s^{-1}	A_{MD}/s^{-1}	A/s^{-1}	A_{total}/s^{-1}	β/%	τ/ms
Tm^{3+}	$^3F_4\rightarrow$	$^3H_6$	1761.5	151.063	0	151.063	151.063	100	6.620
	$^3H_5\rightarrow$	$^3F_4$	4112.4	4.572	0.213	4.785	294.556	1.624	3.395
		$^3H_6$	1233.3	184.206	105.565	289.771	-	98.376	-
	$^3H_4\rightarrow$	$^3H_5$	2267.1	20.487	11.600	32.087	1158.248	2.770	0.863
		$^3F_4$	1464.4	74.500	28.187	102.687	-	8.866	-
		$^3H_6$	798.8	1023.474	0	1023.474	-	88.364	-
	$^3F_2\rightarrow$	$^3F_3$	15243.2	0.005	0.015	0.020	1337.13	0.001	0.748
		$^3H_4$	3902.0	9.106	0	9.106	-	0.681	-
		$^3H_5$	1434.0	207.977	0	207.977	-	15.554	-
		$^3F_4$	1063.2	456.315	0	456.315	-	34.126	-
		$^3H_6$	663.0	663.712	0	663.712	-	49.637	-
	$^3F_3\rightarrow$	$^3H_4$	5244.5	2.490	0.324	2.814	2419.407	0.116	0.413
		$^3H_5$	1582.9	213.804	0	213.804	-	8.837	-
		$^3F_4$	1142.9	53.560	81.483	135.042	-	5.582	-
		$^3H_6$	693.2	2067.747	0	2067.747	-	85.465	-
	$^1G_4\rightarrow$	$^3F_2$	1669.6	11.347	0	11.347	1843.435	0.458	0.403
		$^3F_3$	1504.8	41.746	4.455	46.201	-	1.864	-
		$^3H_4$	1169.3	159.888	43.329	203.217	-	8.199	-
		$^3H_5$	771.4	614.548	191.108	805.656	-	32.505	-
		$^3F_4$	649.6	177.625	15.537	193.163	-	7.793	-
		$^3H_6$	474.6	1218.95	0	1218.950	-	49.180	-
Ho^{3+}	$^5I_7\rightarrow$	$^5I_8$	1984.7	40.604	38.494	79.098	79.098	100	12.643
	$^5I_6\rightarrow$	$^5I_7$	2853.5	9.835	21.591	31.426	140.293	22.400	7.128
		$^5I_8$	1170.6	108.867	0	108.867	-	77.600	-
	$^5F_5\rightarrow$	$^5I_4$	4442.8	0.0214	0.057	0.079	1348.312	0.006	0.809
		$^5I_5$	2320.6	3.992	0.014	4.006	-	0.297	-
		$^5I_6$	1455.9	52.425	3.867	56.292	-	4.175	-
		$^5I_7$	964.0	222.570	0	222.570	-	16.507	-
		$^5I_8$	648.9	1065.365	0	1065.365	-	79.015	-
	$^5F_4\rightarrow$	$^5F_5$	3232.5	3.552	6.658	10.210	2967.231	0.344	0.337
		$^5I_4$	1871.1	13.489	0.086	13.575	-	0.458	-
		$^5I_5$	1350.8	75.583	0.306	75.889	-	2.558	-
		$^5I_6$	1003.8	118.917	0	118.917	-	4.008	-
		$^5I_7$	742.6	153.552	0	153.552	-	5.175	-
		$^5I_8$	540.4	2595.088	0	2595.088	-	87.458	-
	$^5S_2\rightarrow$	$^5F_5$	3297.1	0.192	0	0.192	2032.896	0.009	0.492
		$^5I_4$	1892.6	26.263	0	26.263	-	1.292	-
		$^5I_5$	1362.0	23.916	0	23.916	-	1.176	-

Continued

Transition		$\bar{\lambda}$/nm	A_{ED}/s^{-1}	A_{MD}/s^{-1}	A/s^{-1}	A_{total}/s^{-1}	β/%	τ/ms
	$^5I_6$	1010.0	101.043	0	101.043	-	4.970	-
	$^5I_7$	745.9	726.512	0	726.512	-	35.738	-
	$^5I_8$	542.2	1154.970	0	1154.970	-	56.814	-
$^5F_3\rightarrow$	$^5F_4$	4862.3	0.880	3.535	4.416	3178.532	0.139	0.315
	$^5S_2$	4723.1	0.039	0.344	0.383	-	0.012	-
	$^5F_5$	1941.6	11.464	0	11.464	-	0.361	-
	$^5I_4$	1351.2	80.347	0.055	80.402	-	2.530	-
	$^5I_5$	1057.1	60.023	0	60.023	-	1.888	-
	$^5I_6$	832.0	232.269	0	232.269	-	7.307	-
	$^5I_7$	644.2	788.278	0	788.278	-	24.800	-
	$^5I_8$	486.3	2001.297	0	2001.297	-	62.963	-
$^5F_2\rightarrow$	$^5F_4$	3954.5	0.841	0	0.841	2666.263	0.032	0.375
	$^5S_2$	3861.9	0.045	1.325	1.370	-	0.051	-
	$^5F_5$	1778.6	15.515	0	15.515	-	0.582	-
	$^5I_4$	1270.1	47.775	0	47.775	-	1.791	-
	$^5I_5$	1006.9	210.296	0	210.296	-	7.885	-
	$^5I_6$	800.6	335.046	0	335.046	-	12.562	-
	$^5I_7$	625.2	256.538	0	256.538	-	9.619	-
	$^5I_8$	475.4	1799.723	0	1799.723	-	67.478	-
$^5G_6\rightarrow$	$^5F_4$	2818.9	6.770	0	6.770	12355.179	0.046	0.068
	$^5S_2$	2771.6	2.115	0	2.115	-	0.014	-
	$^5F_5$	1505.8	146.078	0.434	146.512	-	0.992	-
	$^5I_4$	1124.6	0.302	0	0.302	-	0.002	-
	$^5I_5$	913.2	20.297	8.788	29.085	-	0.197	-
	$^5I_6$	740.2	120.659	128.418	249.077	-	1.687	-
	$^5I_7$	587.7	1209.423	43.333	1252.757	-	8.485	-
	$^5I_8$	453.5	13078.302	0	13078.302	-	88.576	-
$^5G_5\rightarrow$	$^5F_1$	6176.1	0.057	0	0.057	20501.425	0.001	0.154
	$^5G_6$	5513.5	0.707	0.520	1.227	-	0.019	-
	$^5K(2)_8$	3949.9	0.025	0	0.025	-	0.0004	-
	$^5F_2$	3530.5	0.606	0	0.607	-	0.009	-
	$^5F_3$	3026.1	3.773	0	3.773	-	0.058	-
	$^5F_4$	1865.3	26.345	3.565	29.910	-	0.460	-
	$^5S_2$	1844.4	2.957	0	2.957	-	0.046	-
	$^5F_5$	1182.8	124.713	249.016	373.728	-	5.752	-
	$^5I_4$	934.1	17.686	6.105	23.792	-	0.366	-
	$^5I_5$	783.5	71.452	150.334	221.786	-	3.414	-
	$^5I_6$	652.6	527.443	40.853	568.297	-	8.747	-
	$^5I_7$	531.1	3010.268	0	3010.268	-	46.333	-
	$^5I_8$	419.0	2260.624	0	2260.624	-	34.795	-

3 结　论

本研究采用提拉法生长出Tm,Ho:$GdScO_3$单晶, 测量其室温下非偏振透过光谱, 计算得到Tm^{3+}在793 nm处的吸收系数分别为3.69 cm^{-1}(*a*向)、3.33 cm^{-1}(*b*向)与4.54 cm^{-1}(*c*向), 吸收截面分别为1.23×10^{-20} cm^2 (*a*向)、1.11×10^{-20} cm^2 (*b*向)、$1.51 \times 10^{-20}$$cm^2$ (*c*向), 可适配于市售成熟AlGaAs半导体激光器泵浦。以*Nf*为拟合物理量, 用*a*、*b*、*c*轴的吸收光谱, 同时拟合Tm^{3+}、Ho^{3+}在$GdScO_3$晶体中的Judd-Ofelt自发跃迁强度参数, Tm^{3+}、Ho^{3+}的$\Omega_{2,4,6}$拟合结果分别为1.362×10^{-20}、0.850×10^{-20}、0.154×10^{-20}、0.955×10^{-20}、0.367×10^{-20}、0.574×10^{-20} cm^2、Ho^{3+}的掺杂使得Tm^{3+}格位局部对称性有所升高。根据Judd-Ofelt强度参量拟合结果, 进一步计算了自发辐射跃迁几率、荧光分支比与辐射能级寿命。为避免Tm^{3+}对*Nf*值贡献较大从而对Ho^{3+}的光谱参数拟合产生影响, 忽略Tm^{3+}谱峰, 单独拟合Ho^{3+}的光谱参数, 结果并未得到明显改善。计算结果表明, 双离子混合拟合与Tm^{3+}、Ho^{3+}单独拟合的结果有所区别, 一定程度上反映了Tm^{3+}、Ho^{3+}之间存在着相互作用。本研究对晶体的激光性能研究提供了重要的光谱数据, Ho^{3+}拟合误差的原因仍需进一步研究。

参考文献:

[1] Barry McManus J, Nelson D D, Zahniser M S. Design and performance of a dual-laser instrument for multiple isotopologues of carbon dioxide and water [J]. *Optics Express*, 2015, 23(5): 6569-6586.

[2] Jaeger C D, Nelson C P, Cilento B G, *et al*. Comparing pediatric ureteroscopy outcomes with superpulsed thulium fiber laser and low-power holmium: YAG laser [J]. *The Journal of Urology*, 2022, 208(2): 426-433.

[3] Ortner G, Rice P, Nagele U, *et al*. Tissue thermal effect during lithotripsy and tissue ablation in endourology: A systematic review of experimental studies comparing holmium and thulium lasers [J]. *World Journal of Urology*, 2023, 41(1): 1-12.

[4] Hamperl J, Geus J F, Mølster K M, *et al*. High energy parametric laser source and frequency-comb-based wavelength reference for CO_2 and water vapor DIAL in the 2 μm region: Design and pre-development experimentations [J]. *Atmosphere*, 2021, 12(3): 402.

[5] Zhang L W, Zhang Z R, Wang Q J, *et al*. A sensitive carbon monoxide sensor for industrial process control based on laser absorption spectroscopy with a 2.3 μm distributed feedback laser [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2022, 152: 106950.

[6] Peng F, Liu W P, Zhang Q L, *et al*. Growth, structure, and spectroscopic characteristics of a promising yellow laser crystal Dy: $GdScO_3$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 201: 176-181.

[7] Grover V, Shukla R, Jain D, *et al*. Complex $GdSc_{1-x}In_xO_3$ oxides: Synthesis and structure driven tunable electrical properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(11): 2186-2196.

[8] Li J H, Sun G H, Zhang Q L, *et al*. Effect of annealing atmosphere on the structure and spectral properties of $GdScO_3$ and Yb: $GdScO_3$ crystals [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(16): 164206.
李加红, 孙贵花, 张庆礼, 等. 退火气氛对$GdScO_3$和Yb:$GdScO_3$晶体的结构和光谱性质的影响 [J]. 物理学报, 2022, 71(16): 164206.

[9] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Physical Review*, 1962, 127(3): 750-761.

[10] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 37(3): 511-520.

[11] Hu D H, Dong J S, Tian J, *et al*. Crystal growth, spectral properties and Judd-Ofelt analysis of Ho:$GdScO_3$ crystal [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 238: 118243.

[12] Li Q, Dong J S, Wang Q G, *et al*. Crystal growth, spectroscopic characteristics, and Judd-Ofelt analysis of Tm:$GdScO_3$ [J]. *Optical Materials*, 2020, 109: 110298.

[13] Luo Z D, Chen X Y, Zhao T J. Judd-Ofelt parameter analysis of rare earth anisotropic crystals by three perpendicular unpolarized absorption measurements [J]. *Optics Communications*, 1997, 134(1/2/3/4/5/6): 415-422.

[14] Zhang Q L, He W, Sun D L, *et al*. Judd-Ofelt spectral theory [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(3): 329-333.
张庆礼, 何 伟, 孙敦陆, 等. Judd-Ofelt光谱分析理论 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(3): 329-333.

[15] Carnall W T, Flelds 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]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(10): 4424-4442.

[16] Liu M H, Zhang Y, Sun W B, *et al*. Study on an application manner of Judd-Ofelt theory to a phosphor material [J]. *Optical Materials*, 2020, 108: 109993.

[17] Pan Z B, Yu H H, Cong H J, *et al*. Polarized spectral properties and laser demonstration of Nd-doped $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ crystal [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(30): 7144-7149.

[18] Liu Y Y, Wang X H, Wang Y, *et al*. Crystal growth and spectroscopic analysis of Tm,Ho singly-doped and Tm/Ho co-doped $CaLaGa_3O_7$ NIR laser crystals [J]. *Optical Materials*, 2018, 75: 744-750.

[19] Lu Y L, Yang Y, Wang J, *et al*. Spectral properties of Tm: YAP laser crystal [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, 33(7): 968-972.
陆燕玲, 杨 扬, 王 俊, 等. Tm:YAP激光晶体光谱参数的计算 [J]. 中国激光, 2006, 33(7): 968-972.

[20] Weber M J, Varitimos T E, Matsinger B H. Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate [J]. *Physical Review B*, 1973, 8(1): 47-53.

[21] Dereń P J, Sztolberg D, Brzostowski B, *et al*. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of $LaAlO_3$ monocrystal doped with Tm^{3+} ions [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 178: 400-406.

[22] Song F, Guo H C, Zhang W L, *et al*. Caculation of spectroscopic properties of Tm:YVO_4 crystals [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(1): 1-4.
宋 峰, 郭红沧, 张万林, 等. Tm:YVO_4晶体的光谱参数计算 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(1): 1-4.

[23] Payne S A, Smith L K, Krupke W F. Cross sections and quantum yields of the 3 μm emission for Er^{3+} and Ho^{3+} dopants in crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(9): 4274-4279.

[24] Šulc J, Němec M, Jelínek M, *et al*. Anisotropy of spectroscopic and laser properties of Ho:YAP crystal [C]. *Solid State Lasers XXXI: Technology and Devices*, San Francisco, USA. SPIE, 2022.

[25] Dereń P J, Krupa J C. Spectroscopic properties of $LaAlO_3$ doped with Ho^{3+} [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 380(1/2): 362-367.

[26] Yang W Q, Wu M Q, Chen J K, *et al*. Calculation of spectroscopic parameters of Ho^{3+} in Ho:YVO_4 crystal [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, 21(1): 28-31.
杨文琴, 吴梅琴, 陈金铠, 等. Ho:YVO_4晶体中Ho^{3+}光谱参数的计算 [J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(1): 28-31.

[27] Huang L L, Fu Y B, Wu L N. Analysis of the laser performance of Tm^{3+}, Tb^{3+}(Ho^{3+}):YVO_4 crystals at ~1.5 μm wavelength [J]. *Chinese Physics*, 2003, 12(12): 1417-1422.

[28] Dong J S, Li J D, Wang Q G, *et al*. Crystal growth and spectroscopic analysis of Ho,Eu:GdScO3 crystal for 3 μm mid-infrared emission [J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 254: 119515.