

Ho:BaF₂ 晶体在近红外-中红外波段光谱性能分析

钱新宇¹, 王无敌¹, 郭俊尧¹, 任永春¹, 董建树¹, 王庆国¹,
唐慧丽¹, 张晨波¹, 徐晓东², 董永军³, 华伟⁴, 徐军¹

(1. 同济大学 高等研究院, 物理科学与工程学院, 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 徐州 221116; 3. 上海芯飞睿科技有限公司, 上海 300444; 4. 宁波镭晶科技有限公司, 宁波 315500)

摘要: 1~3 μm 红外激光在医疗、环境监测和高功率激光系统中具有重要应用价值, 其中 Ho³⁺ 离子因其覆盖近红外至中红外多个发射通道而受到广泛关注。本工作系统研究了 Ho:BaF₂ 晶体的结构与光谱特性, 并筛选不同发射波段的最佳掺杂浓度, 以实现高效多波段激光输出。采用温度梯度法(Temperature gradient technique, TGT)成功生长出原子比 0.5%~3.0% Ho:BaF₂ 单晶。通过一系列表征手段进行结构和组分分析, 并利用吸收光谱、荧光光谱和寿命测试表征其光谱性能。同时结合 Judd-Ofelt 理论计算辐射跃迁参数。所有晶体均呈现立方晶系, 理论掺杂浓度和实际掺杂浓度接近 1 且分布均匀。光谱分析表明, ~1.2 μm (⁵I₆→⁵I₈)和~2.05 μm (⁵I₇→⁵I₈)的最优掺杂浓度为原子比 2.0%(光谱品质因子 Q 分别为 24.29×10^{-21} 和 $67.53 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$), 而~2.85 μm (⁵I₆→⁵I₇)的最优掺杂浓度为原子比 1.0% ($Q=44.52 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$)。其中, BaF₂ 基质声子能量低(~346 cm^{-1})及抗 Ho³⁺ 离子团簇形成倾向较弱的特性使其在~2.05 μm 处获得了 $3.81 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 的最大发射截面, 性能优于 YAG、CaF₂ 等传统基质。相较于氧化物基质, BaF₂ 晶体具有更低的无辐射损耗和更强的抗浓度猝灭能力, 有助于实现更高有效掺杂浓度与稳定的多波段激光输出。Ho:BaF₂ 晶体展现出作为高效多波段红外激光增益介质的巨大潜力。

关键词: 氟化钡晶体; Ho³⁺ 离子掺杂; 中红外激光; 光谱性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0595-09

Spectroscopic Analysis of Ho:BaF₂ Crystals in the NIR to MIR Spectral Region

QIAN Xinyu¹, WANG Wudi¹, GUO Junyao¹, REN Yongchun¹, DONG Jianshu¹, WANG Qingguo¹,
TANG Huili¹, ZHANG Chenbo¹, XU Xiaodong², DONG Yongjun³, HUA Wei⁴, XU Jun¹

(1. Key Laboratory of Advanced Micro-Structured Materials, School of Physical Science and Engineering, Institute for Advanced Study, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 3. Shanghai Xinfeirui Technology Co., Ltd., Shanghai 300444, China; 4. Ningbo Leijing Technology Co., Ltd., Ningbo 315500, China)

Abstract: Infrared lasers in the 1–3 μm region are increasingly important for applications in medical treatment, atmospheric monitoring, and high-power laser systems. Holmium ions (Ho³⁺) are particularly attractive because of

收稿日期: 2025-09-02; 收到修改稿日期: 2025-10-08; 网络出版日期: 2025-11-26

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3605701, 2023YFB3507401); 国家自然科学基金(62275198, 52032009)
National Key R&D Program of China (2022YFB3605701, 2023YFB3507401); National Natural Science Foundation of China (62275198, 52032009)

作者简介: 钱新宇(1998–), 男, 博士研究生. E-mail: 894742295@qq.com

QIAN Xinyu (1998–), male, PhD candidate. E-mail: 894742295@qq.com

通信作者: 徐军, 教授. E-mail: 15503@tongji.edu.cn; 王庆国, 高级工程师. E-mail: qgwang@tongji.edu.cn

XU Jun, professor. E-mail: 15503@tongji.edu.cn; WANG Qingguo, senior engineer. E-mail: qgwang@tongji.edu.cn

their multiple emission channels covering near to mid infrared ranges. This work aims to systematically evaluate the structural and spectroscopic properties of Ho:BaF₂ crystals and determine the optimal doping concentrations for efficient multi-band laser operation. High-quality Ho:BaF₂ single crystals with concentrations of 0.5%–3.0% (in atom) were grown using the temperature gradient technique (TGT). Structural characterization was performed, while spectroscopic properties were analyzed *via* absorption, fluorescence, and lifetime measurements. Judd-Ofelt analysis was further applied to calculate radiative parameters. All samples exhibited cubic structures, with doping segregation ratios close to unity and uniform Ho³⁺ distribution. Spectroscopic evaluation revealed optimal doping concentrations of 2.0% (in atom) for ~1.2 μm (⁵I₆→⁵I₈, spectral quality factor $Q=24.29\times10^{-21}$ cm²·ms) and ~2.05 μm (⁵I₇→⁵I₈, $Q=67.53\times10^{-21}$ cm²·ms), and 1.0% (in atom) for ~2.85 μm (⁵I₆→⁵I₇, $Q=44.52\times10^{-21}$ cm²·ms). BaF₂ host, with its low phonon energy (~346 cm⁻¹) and anti-clustering characteristics, enabled enhanced emission performance, including a maximum emission cross-section of 3.81×10^{-21} cm² at ~2.05 μm. These results outperform traditional hosts such as YAG and CaF₂. Compared to oxide hosts, BaF₂ offers superior lifetime, reduced non-radiative losses, and greater resistance to concentration quenching. The findings indicate that Ho:BaF₂ supports higher effective doping levels, making it particularly promising for high-power and ultrafast laser applications. Ho:BaF₂ crystals demonstrate excellent potential as efficient, multi-wavelength infrared laser gain media.

Key words: BaF₂ crystal; Ho³⁺ doping; mid-infrared laser; spectroscopic characteristic

近年来, 1~3 μm 红外波段的激光器因其在军事对抗、医疗、大气监测及太空探测等领域的广阔应用前景而备受关注^[1-3]。目前, 该波段内主要有 Er³⁺、Dy³⁺、Tm³⁺和 Ho³⁺等几种常见的激活离子。其中 Ho³⁺离子掺杂相关研究受到了学者的广泛关注, 这是因为 Ho³⁺离子在近红外至中远红外区域内存在多个跃迁通道(图 1), 其波长分别为 1.2^[4-5]、2.05^[6]、2.85^[7-8]及 3.9 μm^[9]。除此之外, Ho³⁺离子还可以利用市面上成熟的高功率泵浦源(如 640 nm 红光激光二极管(LD)泵浦源和 Tm³⁺:1940 nm 的稀土掺杂激光器)直接泵浦, 或者通过掺入其他敏化离子通过能量传递进行泵浦, 进而实现多波段的高斜率效率与高功率激光输出^[10-12]。

随着啁啾脉冲放大系统、高次谐波太赫兹系统、高分辨分子光谱学及同步泵浦光学参量振荡器等应用对红外超快和高功率激光需求的增长^[13-15], 为 Ho³⁺

离子寻找适合的激光基质材料成为接下来研究的重点。碱土氟化物晶体 MeF₂ (Me=Ca, Sr, Ba)因低声子能量(200~300 cm⁻¹)、宽透射范围(0.13~10.00 μm)、低生长温度(<1500 °C)和可大尺寸生长(φ=440 mm)等优势, 有望成为 Ho³⁺离子掺杂的理想基质材料。

而相较于 CaF₂ 等较小阳离子半径的碱土氟化物, BaF₂ 的阳离子位点尺寸更大。这使得稀土离子 Re³⁺替代 Ba²⁺位时产生的局部晶格应变相对较小, 从而在相同工艺条件下有利于更高浓度掺杂的容纳性并可能延迟团簇化/浓度猝灭的出现^[16]。此外, 已有实验证实 BaF₂ 能容纳高浓度的稀土离子掺杂, 例如 Ce³⁺掺杂陶瓷^[17]。然而, 目前关于 Ho³⁺离子在碱土氟化物中红外波段发光的掺杂浓度优化及光谱特性的系统性研究仍较为缺乏。这是因为 BaF₂ 晶体作为一种经典的碱土氟化物, 其优异的闪烁性能在过去被广泛应用于高能物理探测领域。但其作为激光增益介质的研究起步较晚, 主要受限于其较低的机械硬度、易解理的物理特性以及对生长工艺要求苛刻等因素, 这使得高质量激光级晶体的制备与加工具有一定挑战性^[18]。近年来, 随着晶体生长技术的进步, 这些问题逐步得到改善^[19-20]。近期, 通过在 Ho:BaF₂ 晶体中共掺 Tm³⁺离子作为敏化离子实现了在 2073 nm 处最大输出功率 160 mW、斜率效率 31.0%、激光阈值 43 mW 的连续激光输出, 这也是 Ho:BaF₂ 晶体首次实现激光运转的报道^[21]。而目前 Ho:BaF₂ 晶体实现了在~2.05 μm 处连续输出功率 1.5 W, 斜率效率 29.3%, 同时实现了范围为 166 nm 的调谐激光输出, 这也是目前 Ho³⁺离子掺杂碱土氟化

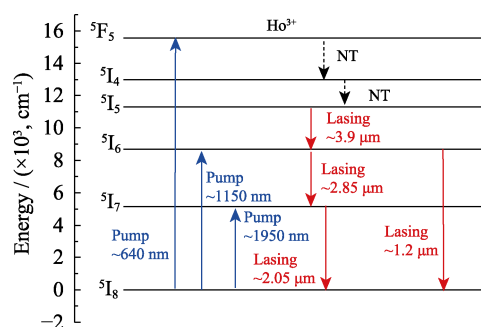


图 1 Ho³⁺离子红外波段发光的能级图

Fig. 1 Energy level diagram of Ho³⁺ ions for luminescence in the red spectral region

物在~2.05 μm 波段的最高输出功率和最宽激光调谐范围^[22]。因此, 基于 BaF₂ 晶体优秀的物理化学性质, Ho³⁺离子有望在该基质内实现更短脉冲和更高功率的激光输出。

但稀土离子的掺杂浓度是影响固体激光器与光谱性能的关键参数: 低掺杂时可保证激活离子间距大、抑制能量迁移导致的非辐射损失, 从而获得较长的寿命与高量子效率; 高掺杂可提高单位体积吸收与饱和小于需求的泵吸收, 从而在有限器件体积内提高增益, 但过高浓度会触发能量迁移、交叉弛豫与配对猝灭等过程, 导致浓度猝灭。已有研究表明, 不同体系中 Ho³⁺的“最佳掺杂浓度”并不相同, 例如在某些氧化玻璃或氧化物中最佳浓度很低, 而在低声子能量的氟化物晶体或基质中最佳浓度可相对提高^[23]。在实验研究方面, 已有报道指出在某些体系中 Ho³⁺原子比 0.5%附近为 2 μm 发射的合适浓度上限^[24], 而在 BaF₂ 等碱土氟化物基质中针对 Ho³⁺离子的最优掺杂浓度还并未有相关研究和报道。

为准确比较不同波段的最优掺杂浓度, 本研究在 1150、1950 nm 等关键波段对 Ho:BaF₂ 样品开展了系统的吸收/发射和光谱参数分析, 以量化每个波段处的最佳掺杂条件并揭示差异化的物理机制。但目前对 BaF₂ 晶体的研究多集中于闪烁体方向, 而将其作为激光增益介质的研究较少, 还未有学者对 Ho³⁺离子在 BaF₂ 晶体中各个波段所适宜的掺杂浓度和光谱参数展开系统研究和筛选。

1 实验方法

如图 2 所示, 使用温度梯度法(Temperature gradient technique, TGT)生长了不同 Ho³⁺离子掺杂浓度的高质量 BaF₂ 晶体。选用高纯度的 HoF₃ (99.99%)和 BaF₂ (99.99%)多晶粉末作为原料, 按照化学计量比 $x\%$ Ho:BaF₂ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$)精确称量各组分原料, 并在其中加入占原料总质量 1%的 PbF₂ (99.99%)粉末作为水氧去除剂。将充分研磨后的原料装入多孔石墨坩埚, 并置于炉内。随后启动机械真空泵, 将炉内真空度抽至 10 Pa(低真空状态), 接着启动分子真空泵将炉内真空度降低至小于 1×10^{-3} Pa, 并在整个晶体生长过程中全程保持真空度, 确保易挥发性杂质的排出。启动晶体生长程序, 经过 12 h 将温度提升至 1450 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 12 h 确保原料充分熔化; 然后在 1 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率下开始晶体生长, 并将目标温度设置为 1200 $^{\circ}\text{C}$; 晶体生长完成后, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率将炉温降至室温, 确保晶体热应力完全释放后取出晶体。

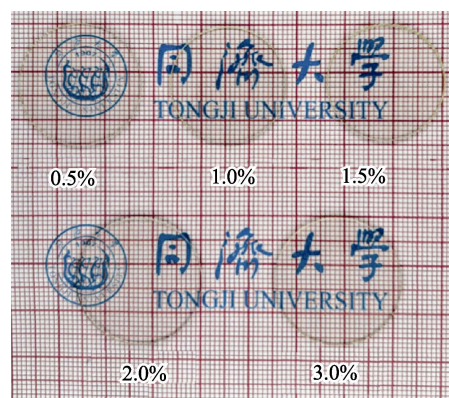


图2 多孔坩埚 TGT 生长的 Ho:BaF₂ 系列晶体

Fig. 2 Ho:BaF₂ single crystals grown by porous-crucible TGT

使用 Bruker-D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)研究晶体的结构信息。通过 Agilent-5800 型电感耦合等离子体光谱仪(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)研究晶体中各组分占比。通过 Varian 公司的 Cary 5000 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测试晶体在 400~2500 nm 范围内吸收光谱; 通过 Edinburgh 公司的 FLS1000 型荧光光谱仪测试荧光光谱和寿命衰减曲线。相关实验所使用的样品均取自晶体中部质量较高的部位进行加工和测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与组分表征

图 3 为原子比 $x\%$ Ho:BaF₂ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$)的 XRD 图谱。从图中可以看出, 晶体的各衍射峰位置均与纯 BaF₂ 晶体的标准卡片很好对应, 这表明晶体组分中不存在第二相, 晶体质量较高, 各晶体均属于立方晶系。根据样品的 XRD 结果计算得出的晶胞参数说明晶格均出现了一定程度的收缩, 通过对晶胞参数进行计算, 晶体的晶胞参数随着 Ho³⁺离子的掺杂浓度上升由 0.6195 nm 降低至 0.6187 nm。这一现象可以用 Ho³⁺离子取代 Ba²⁺离子的模型来解释。在 8 配位(C.N.=8)环境下, Ho³⁺离子的半径(~0.1015 nm)远小于 Ba²⁺离子的半径(~0.135 nm), 这种半径更小的离子取代会导致晶格常数减小。同时, 为维持晶体的电中性, 当一个高价态的 Ho³⁺离子取代一个低价态的 Ba²⁺离子时, 会引入一个间隙 F⁻离子进行电荷补偿, 该过程虽然可能引起局部微小的晶格膨胀, 但离子半径收缩效应在整体上占据主导地位^[25-26]。为了进一步验证晶格收缩, 分析 $2\theta=25^{\circ}$ 附近的最强衍射峰, 发现其衍射峰位置相较于标准样品均向大角度方向偏移。根据布拉格方程,

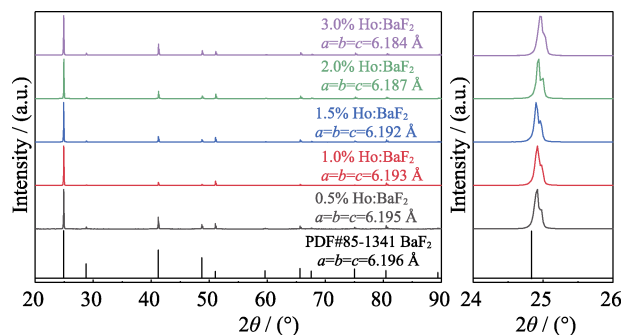


图 3 Ho:BaF₂ 晶体和 BaF₂ 晶体标准样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of Ho:BaF₂ single crystals and BaF₂ reference sample

衍射角 θ 增大会导致晶面间距 d 减小, 这直接证明了晶格的收缩, 与上述理论模型高度吻合^[27]。

如表 1 所示, 根据原子比 $x\%$ Ho:BaF₂ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$) 的 ICP-AES 检测结果, 计算得到晶体的实际原子掺杂浓度分别为 0.52%、0.91%、1.37%、1.87%和 2.73%, 各组份均与配料浓度接近, 掺杂偏析系数均接近 1。这一结果表明, 各个晶体均已取得较好的掺杂效果, Ho³⁺在 BaF₂ 基质中分布均匀, 晶体质量较高。

2.2 吸收光谱分析

在室温下测试了 Ho:BaF₂ 晶体的透过光谱, 并根据公式(1)将得到的透过率转化为吸收光谱:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303}{NL} \lg \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

式中, σ_{abs} 为吸收截面, N 为通过掺杂实际浓度计算得出的粒子数, L 为样品厚度, T 为样品透过率。计算得到的吸收光谱如图 4(a)所示, 图中展示了 Ho³⁺ 离子在 400~2200 nm 范围内的六个主要吸收带, 分别对应 Ho³⁺ 离子从基态 ⁵I₈ 能级到 ⁵G₅、⁵F₁+⁵G₆、⁵S₂+⁵F₄、⁵F₅、⁵I₆ 和 ⁵I₇ 能级的跃迁, 对应的吸收峰峰值波长分别为 416、451、535、637、1157 和 1950 nm。从图中可以看出随着浓度的增加, 相应吸

表 1 BaF₂ 晶体中 Ho³⁺ 离子掺杂实际浓度和掺杂偏析系数
Table 1 Actual concentration and doping segregation ratio of Ho³⁺ ions in BaF₂ crystals

Sample	Initial concentration/% (in atom)	Actual concentration/% (in atom)	Doping segregation ratio
1	0.5	0.52	1.04
2	1.0	0.91	0.91
3	1.5	1.37	0.91
4	2.0	1.87	0.94
5	3.0	2.73	0.91

收截面也不断增大。

结合 ICP-AES 测试结果及吸收光谱对 Ho³⁺ 离子的 ⁵I₈→⁵F₅ (637 nm)、⁵I₈→⁵I₆ (1157 nm)和 ⁵I₈→⁵I₇ (1950 nm)这三个主要的吸收带进行了分析。如图 4(b~d)和表 2 所示, 总体上, 随着 Ho³⁺掺杂浓度的增加, 吸收截面呈上升趋势, 但在个别波长处(如 1157 nm)存在轻微波动。这可能源于样品实际浓度及测量误差的影响, 原子比 3.0% Ho:BaF₂ 在这三个吸收波段处均具有较大的吸收截面, 并且还有增大的趋势, 较大的吸收截面有利于吸收更高效的对泵浦源能量。此外, 在 ⁵I₈→⁵F₅ (637 nm)和 ⁵I₈→⁵I₆ (1157 nm)吸收带的半高峰宽几乎不受 Ho³⁺离子浓度的影响, 而 ⁵I₈→⁵I₇ (1950 nm)吸收带的半高峰宽随着 Ho³⁺离子浓度增加呈现下降的趋势。

2.3 晶体的 Judd-Ofelt (J-O)理论计算

2.3.1 J-O 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$)计算

采用 J-O 方法研究 Ho:BaF₂ 晶体的辐射跃迁特性^[28-29], 得到了各个晶体的 J-O 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$), 如表 3 所示。从表中可以看出随着 Ho³⁺离子浓度的增加, Ω_2 整体呈上升趋势, 但在低浓度区间(原子比 0.5%~1.0%)存在轻微波动, 这可能与实验振子强度的不确定度及吸收带重叠效应有关。 Ω_2 增大说明随着 Ho³⁺离子掺杂浓度的增加, 晶体的离子性越强, 共价性越弱。 Ω_4/Ω_6 为光谱品质因子, 从表 3 可以看出, 浓度的变化基本没有影响晶体的光谱质量。各个晶体的光谱品质因子都达到或接近 2, 高于已报道的 Ho³⁺离子掺杂的 CYA^[30]、YAG^[31]、YAP^[32]、YLF^[33-34]、LLF^[34]、ZnWO₄^[35]和 HoAl₃(BO₃)₄^[36]等晶体, 仅略低于 Ho:GdScO₃^[37]晶体。晶体样品的实验与理论振子强度的均方差值(RMSΔS)都比较小, 表明计算结果比较合理。

2.3.2 辐射跃迁分析

通过 J-O 理论对 Ho:BaF₂ 系列晶体进行计算, 得到 Ho³⁺离子在 ⁵I₇→⁵I₈ 和 ⁵I₆→⁵I₇ 能级跃迁的辐射寿命和荧光分支比, 相关数据列于表 4。对于 ⁵I₇→⁵I₈ 跃迁获得的~2.05 μm 波段发光而言, 原子比 $x\%$ Ho:BaF₂ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$)晶体 ⁵I₇ 能级的辐射寿命分别为 22.83、20.21、18.36、17.88 和 17.07 ms。对于 ⁵I₆ 能级来说同样是原子比 0.5% Ho:BaF₂ 具有更长的辐射寿命, 达到 12.01 ms, 此浓度下 ⁵I₆→⁵I₇ 跃迁荧光分支比为 19.57%。随着掺杂浓度的升高, ⁵I₆ 和 ⁵I₇ 两能级的理论辐射寿命和 ⁵I₆→⁵I₇ 跃迁的荧光分支比均逐渐降低, 这表明更多的粒子通过 ⁵I₆→⁵I₈ 跃迁通道回到了基态 ⁵I₈ 能级, 而不是通过 ⁵I₆→⁵I₇ 跃

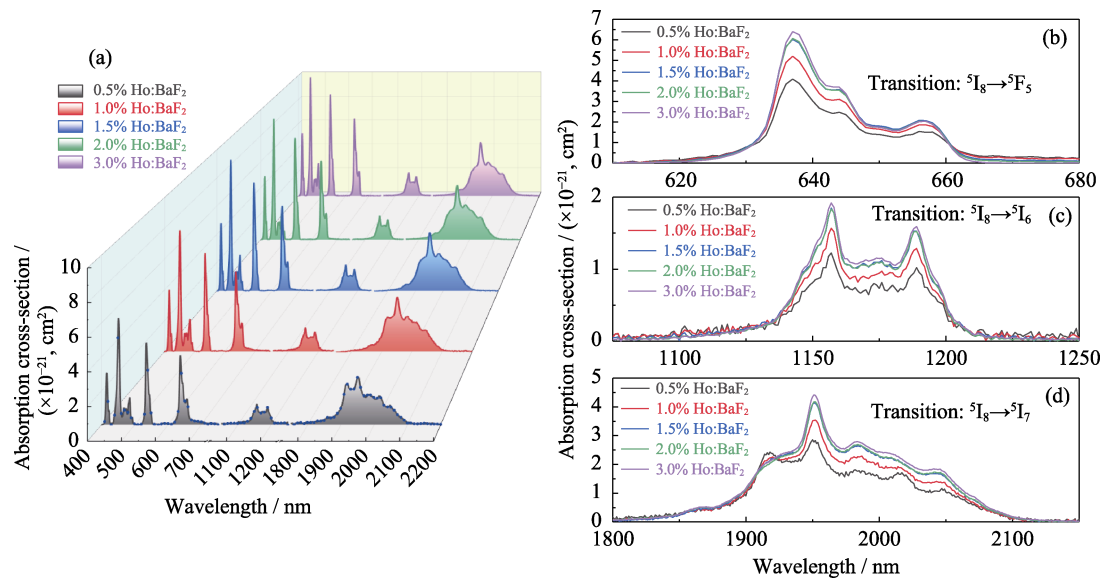


图 4 Ho:BaF₂ 晶体的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectra of the Ho:BaF₂ crystals

(a) 400–2200 nm range; (b) $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ transition; (c) $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ transition; (d) $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ transition. Colorful figures are available on website

表 2 Ho:BaF₂ 系列晶体在 637 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ 跃迁)、1157 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ 跃迁)、1950 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 跃迁)的吸收截面和半高峰宽
Table 2 Absorption cross-sections (σ_{abs}) and full width at half maximum (FWHM) of Ho:BaF₂ crystals at 637 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ transition), 1157 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ transition), and 1950 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ transition)

Gain medium	Concentration/% (in atom)	637 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$)		1157 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$)		1950 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$)	
		$\sigma_{\text{abs}}/(\times 10^{-21}, \text{cm}^2)$	FWHM/nm	$\sigma_{\text{abs}}/(\times 10^{-21}, \text{cm}^2)$	FWHM/nm	$\sigma_{\text{abs}}/(\times 10^{-21}, \text{cm}^2)$	FWHM/nm
BaF ₂	0.5	4.022	12	1.212	50	2.865	117
	1.0	5.150	12	1.572	49	3.570	112
	1.5	5.986	12	1.851	48	4.140	102
	2.0	6.041	11	1.835	48	4.181	97
	3.0	6.457	11	1.923	49	4.423	95

表 3 Ho:BaF₂ 系列晶体的 J-O 强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$)和实验与理论振子强度的均方差值(RMSAS)
Table 3 J-O intensity parameters Ω_t ($t=2, 4, 6$) and root mean square deviation (RMSAS) for experimental and theoretical oscillator strengths in Ho:BaF₂ crystals

Concentration/% (in atom)	$\Omega_2/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	$\Omega_4/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	$\Omega_6/(\times 10^{-20}, \text{cm}^2)$	Ω_4/Ω_6	RMSAS/ $(\times 10^{-21}, \text{cm}^2)$
0.5	0.482	1.792	0.904	1.983	0.469
1.0	0.459	2.178	1.088	2.001	0.476
1.5	0.533	2.493	1.251	1.993	0.457
2.0	0.506	2.554	1.303	1.961	0.430
3.0	0.559	2.697	1.391	1.938	0.427

迁通道跃迁至 $^5\text{I}_7$ 能级。因此,从荧光分支比和辐射寿命角度分析,对于拥有两个跃迁通道的 $^5\text{I}_6$ 能级来说,当 Ho^{3+} 离子掺杂浓度较低时,更有利于 $\sim 2.85\text{ }\mu\text{m}$ 发光;反之,在一定范围内提高掺杂浓度则有利于 $\sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 发光。

2.4 晶体的光谱性能

2.4.1 荧光光谱和寿命

对于 Ho^{3+} 离子在红外波段的发光来说,目前主要研究的波段是 ~ 1.2 、 ~ 2.05 和 $\sim 2.85\text{ }\mu\text{m}$, 分别对应

Ho^{3+} 离子的 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 、 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 这三个辐射跃迁通道。图 5(a~c)分别是这三波段的荧光光谱图,图 5(d, e)分别是 $^5\text{I}_7$ 和 $^5\text{I}_6$ 两个上能级的能级寿命图,荧光光谱和寿命测试所采用的泵浦源为波长 640 nm 的 LD 泵浦源。

通过 Füchtbauer-Landenburg (F-L)公式计算得到各个晶体对应的等效发射截面^[38],结果如表 4 所示。从表中数据可以看出,在本工作掺杂浓度范围内,随着 Ho^{3+} 离子掺杂浓度的增加, ~ 1.2 、 ~ 2.05 和

表 4 Ho:BaF₂ 晶体的红外波段各发射跃迁的半高峰宽(FWHM)、荧光分支比(β)、能级辐射寿命(τ_{rad})、发射截面(σ_{em})、荧光寿命(τ)和光谱品质因子(Q)

Transition	Concentration/% (in atom)	FWHM/nm	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	$\sigma_{\text{em}}/(\times 10^{-21}, \text{cm}^2)$	τ/ms	$Q/(\times 10^{-21}, \text{cm}^2 \cdot \text{ms})$
$\sim 1.2 \mu\text{m}$ ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$)	0.5	23.00	80.43	12.01	2.47	8.71	21.51
	1.0	22.90	81.95	10.16	3.01	8.05	24.23
	1.5	31.63	82.94	8.95	2.83	7.49	21.20
	2.0	24.69	83.21	8.64	3.36	7.23	24.29
	3.0	26.03	83.64	8.14	3.64	6.39	23.26
$\sim 2.05 \mu\text{m}$ ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$)	0.5	151.26	—	22.83	2.69	15.49	41.67
	1.0	147.85	—	20.21	3.11	16.27	50.60
	1.5	144.99	—	18.36	3.49	17.22	60.10
	2.0	144.45	—	17.88	3.60	18.76	67.53
	3.0	144.23	—	17.07	3.81	15.68	59.74
$\sim 2.85 \mu\text{m}$ ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$)	0.5	116.70	19.57	12.01	4.77	8.71	41.55
	1.0	115.09	18.05	10.16	5.53	8.05	44.52
	1.5	114.01	17.06	8.95	5.81	7.49	43.52
	2.0	115.53	16.79	8.64	5.61	7.23	40.56
	3.0	115.04	16.36	8.14	6.09	6.39	38.91

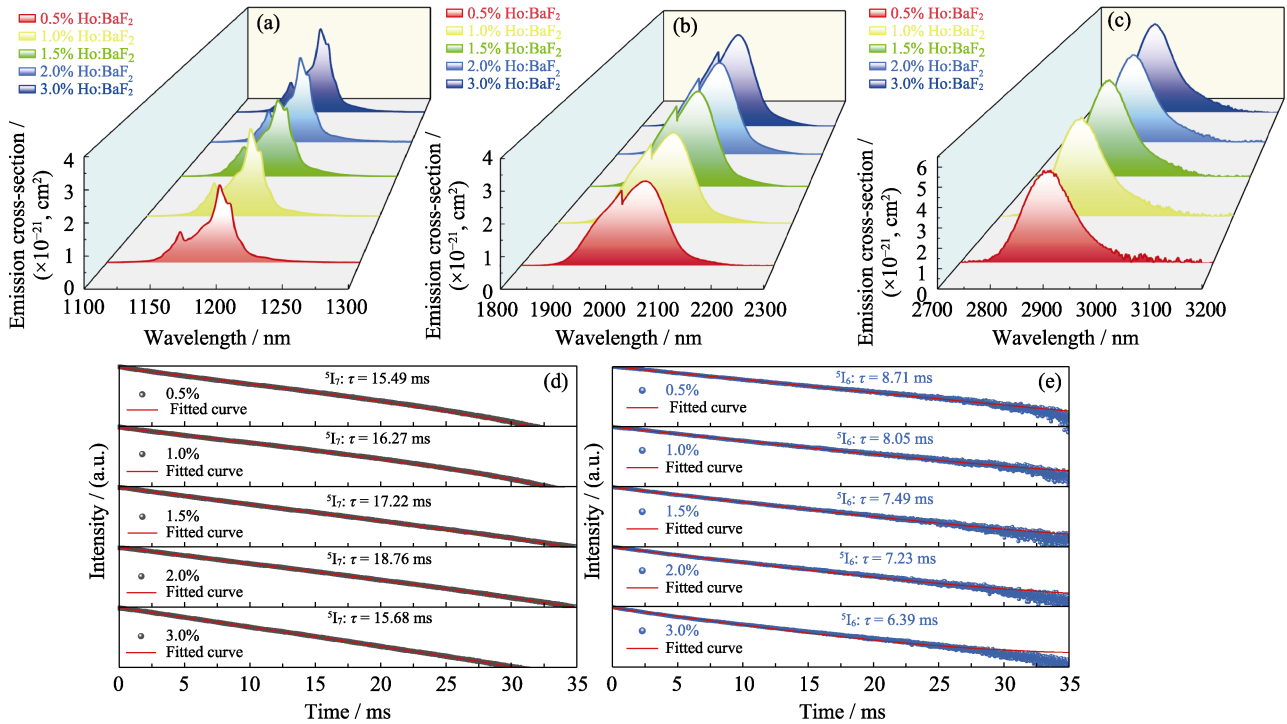


图 5 Ho:BaF₂ 晶体各红外波段的荧光光谱和各能级荧光寿命

Fig. 5 Fluorescence spectra in the infrared region and fluorescence lifetimes of the Ho:BaF₂ crystals
(a) $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ emission transition; (b) $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ emission transition; (c) $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ emission transition; (d) Lifetime of the $^5\text{I}_7$ level;
(e) Lifetime of the $^5\text{I}_6$ level. Colorful figures are available on website

$\sim 2.85 \mu\text{m}$ 波段的发射截面均呈现出增大的变化趋势, 没有表现出浓度猝灭效应, 三个波段的最大发射截面分别为 3.64×10^{-21} 、 3.81×10^{-21} 和 $6.09 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。对于原子比 1.5% Ho:BaF₂ 晶体, 其 $\sim 1.2 \mu\text{m}$ 荧光半

高峰宽达到最大的 31.63 nm, 而原子比 0.5% Ho:BaF₂ 晶体在 ~ 2.05 和 $\sim 2.85 \mu\text{m}$ 两个波段都具有最大半高峰宽, 分别达到 151.26 和 116.70 nm。在室温下测试了 Ho:BaF₂ 系列晶体 $^5\text{I}_7$ 和 $^5\text{I}_6$ 能级的荧光寿

命, 通过单指数拟合得到荧光寿命衰减曲线, 如图 5(d, e)所示, 图中横坐标衰减时间为线性坐标, 纵坐标荧光强度为指数坐标, 通过途中数据和指数拟合结果可以表明其荧光衰减过程符合单指数衰减特征。对于~2.05 μm 波段发光来说, 可以看出 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级的荧光寿命随着 Ho^{3+} 离子浓度的增加呈现先增大后减小的趋势, 原子比 2.0% Ho:BaF₂ 晶体的 $^5\text{I}_7$ 荧光寿命最大, 达到了 18.76 ms。这说明随着掺杂浓度的上升, 当原子比达到 2.0% 以上时, $[\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}]$ 离子团簇导致的浓度猝灭占据了主导作用。而且 Ho^{3+} 离子平均离子间距的进一步缩小, 进一步加速了 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7$ 能级的激发态吸收(ESA)和能量上转换, 同时相邻的 Ho^{3+} 离子之间发生交叉驰豫, 多方面因素导致 $^5\text{I}_7$ 能级的能量损失^[39-40]。而 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_6$ 能级寿命随着 Ho^{3+} 离子浓度的增加而下降, 对于~1.2 和~2.85 μm 波段发光来说, 原子比 0.5% Ho:BaF₂ 晶体的 $^5\text{I}_6$ 荧光寿命最长, 达到了 8.71 ms, 因此若要实现这两波段的激光运转, Ho^{3+} 离子掺杂浓度需要保持较低水平。尤其是对于实现~2.85 μm 波段激光输出来说, 随着掺杂浓度的升高, $^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_7$ 能级的寿命均呈缩短趋势, 但其比值 $\tau(^5\text{I}_6)/\tau(^5\text{I}_7)$ 进一步减小, 导致上能级粒子难以积累, 粒子数反转难以建立, 从而在激光跃迁过程中表现出更明显的自终止效应^[41]。

2.4.2 光谱性能比较

在激光实验中, 激光的发射阈值 I_{sat} 与光谱品质因子 Q 呈反比, 其定量表达如公式(2)所示^[42]:

$$I_{\text{sat}} = h\nu / Q \tag{2}$$

式中, $Q=\sigma_{\text{em}}(\lambda)\times\tau$ 表征激光增益介质在谐振腔内的能量损耗。 Q 越大, 表明能量损耗越低, 激光阈值相应降低^[43]。因此, 更大的发射截面 $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ 和更长的能级寿命 τ , 更有利于增益介质实现高效激光输出。表 4 和表 5 分别列举了 Ho:BaF₂ 系列晶体在红外各个波段的光谱参数以及与其他增益介质之间的对比。

首先对于~1.2 μm 波段的激光输出来说, 在 BaF₂ 晶体中最佳的掺杂浓度为原子比 2.0%。在此浓度下晶体的 Q 达到了最大的 $24.29\times10^{-21} \text{ cm}^2\cdot\text{ms}$, 远高于 YSGG 等石榴石基质^[44], 同时也高于 Ho^{3+} 离子掺杂的纳米微晶玻璃^[45]和 BaF₂ 纳米晶^[46]。其次从有利于~2.05 μm 波段的激光运转来看, 由于 BaF₂ 晶体中 Ho^{3+} 离子团簇形成倾向较弱, $^5\text{I}_7$ 能级寿命达到原子比 2.0%时才会出现较为明显的浓度猝灭现象, 同时 Ho:BaF₂ 的发射截面随浓度升高而增大, 此时 $Q=67.53\times10^{-21} \text{ cm}^2\cdot\text{ms}$, 远高于 YAG^[47]、CaF₂^[41]、

表 5 Ho:BaF₂ 晶体与其他基质晶体在红外波段的光谱性能比较

Table 5 Comparative analysis of infrared spectral characteristics in Ho:BaF₂ versus alternative gain medium

Waveband	Gain medium	τ/ms	$Q/(\times 10^{-21}, \text{cm}^2\cdot\text{ms})$	Ref.
~1.2 μm	2.0% Ho:BaF ₂	7.23	24.29	This work
	YSGG	0.643	6.43	[44]
	Nano glass	7.8	21.06	[45]
	BaF ₂ Nano crystals	2.87	17.22	[46]
~2.05 μm	2.0% Ho:BaF ₂	17.76	67.53	This work
	YAG	7.8	62.4	[47]
	CaF ₂	11.52	46.81	[41]
	CNGG	6.41	40.38	[48]
	GdScO ₃	6.13	30.04	[49]
~2.85 μm	1.0% Ho:BaF ₂	8.05	44.52	This work
	LuAG	0.13	20.15	[50]
	LLF	1.83	30.61	[51]
	PbF ₂	5.40	77.76	[52]

CNGG^[48]和 GdScO₃^[49]等基质。从表中数据可以看出原子比 1.0% Ho:BaF₂ 晶体在~2.85 μm 波段的 Q 较大, 虽然低于氟化物 PbF₂ 晶体^[52], 但是高于 LLF 晶体^[51]和氧化物 LuAG 晶体^[50]。但 PbF₂ 晶体的上能级寿命只有 5.40 ms, 这表明 PbF₂ 的 $^5\text{I}_6$ 上能级的能量储存能力较差, 同时 PbF₂ 基质还存在易潮解、熔点低、光学透过率低和抗激光损伤能力弱等性质, 因此相较于 BaF₂ 晶体来说并不适合作为 Ho^{3+} 离子在~2.85 μm 波段的激光增益介质。

综上所述, 首先相比于 YAG、CNGG 和 GdScO₃ 等氧化物基质来说, BaF₂ 的声子能量仅为~346 cm^{-1} , 更低的声子能量可以降低无辐射弛豫导致的能量损失和激光运转过程中产生的热量。其次, 相较于同为碱土氟化物的 CaF₂, BaF₂ 的阳离子半径更大, $[\text{Ho}^{3+}\text{-Ho}^{3+}]$ 团簇更不易形成, 因此 Ho^{3+} 离子可以在 BaF₂ 晶体中实现更高的有效掺杂浓度。同时, BaF₂ 以其较低的声子能量(~346 cm^{-1})和宽的光学透过窗, 在减小无辐射弛豫与实现中红外发射方面相较于纳米玻璃、纳米晶以及部分氟化物(如 PbF₂)具有明显优势^[53-55]。此外, BaF₂ 在化学稳定性与大尺寸晶体生长的可行性方面也具有实用意义。这些结果表明, Ho:BaF₂ 晶体是近红外至中红外范围内实现多波段激光输出的理想增益介质。

3 结论

本研究通过 TGT 制备了原子比 0.5%~3.0%

Ho:BaF₂ 晶体, 并通过研究各个浓度下的光谱性能筛选了 Ho³⁺ 离子在各个红外波段适宜的掺杂浓度。首先证实其具有立方晶系, Ho³⁺ 离子掺杂偏析系数接近 1 且引起晶格收缩(0.6195 nm→0.6187 nm)。光谱研究表明: ~1.2 μm (⁵I₆→⁵I₈)、~2.05 μm (⁵I₇→⁵I₈)、~2.85 μm (⁵I₆→⁵I₇) 三波段的最优浓度分别为原子比 2.0% ($Q=24.29\times10^{-21}$ cm²·ms)、原子比 2.0% ($Q=67.53\times10^{-21}$ cm²·ms) 和原子比 1.0% ($Q=44.52\times10^{-21}$ cm²·ms); 原子比 ≥ 2.0% 时, [Ho³⁺-Ho³⁺] 团簇引发的交叉弛豫导致 ⁵I₇ 能级寿命下降。BaF₂ 基质的低声子特性与不易形成 [Ho³⁺-Ho³⁺] 团簇结构等优势使其多波段性能显著优于 YAG、CaF₂ 等材料。综上所述, 本研究系统揭示了 Ho:BaF₂ 晶体在近红外至中红外波段的光谱特性及最优掺杂规律, 证实其在多波段激光输出中的潜在优势。未来研究将基于本工作所得光谱数据与能级动力学特征, 进一步探索其在高功率与超快激光系统中的可行性, 特别是结合共掺杂敏化离子策略以提升能量转移效率, 并通过离子分布与团簇行为调控优化能量存储性能, 从而拓展 BaF₂ 基质在中红外激光领域的应用潜力。

参考文献:

- [1] ARSLANOV D D, SPUNEI M, MANDON J, *et al.* Continuous-wave optical parametric oscillator based infrared spectroscopy for sensitive molecular gas sensing. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, **7**(2): 188.
- [2] GODARD A. Infrared (2–12 μm) solid-state laser sources: a review. *Comptes Rendus Physique*, 2007, **8**(10): 1100.
- [3] SCHIFF H I, MACKAY G I, BECHARA J. The use of tunable diode laser absorption spectroscopy for atmospheric measurements. *Research on Chemical Intermediates*, 1994, **20**(3): 525.
- [4] YUAN W, FANG R, XU H, *et al.* Red light pumped Ho³⁺: YLF laser at 1195.8 nm. *Optics & Laser Technology*, 2023, **167**: 109784.
- [5] WANG J, ZHU X, MA Y, *et al.* Compact CNT mode-locked Ho³⁺-doped fluoride fiber laser at 1.2 μm. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, **24**(3): 1101205.
- [6] HEMMER M, SÁNCHEZ D, JELÍNEK M, *et al.* 2-μm wavelength, high-energy Ho:YLF chirped-pulse amplifier for mid-infrared OPCPA. *Optics letters*, 2015, **40**(4): 451.
- [7] WANG S, ZHANG J, XU N, *et al.* 2.9 μm lasing from a Ho³⁺/Pr³⁺ co-doped AlF₃-based glass fiber pumped by a 1150 nm laser. *Optics Letters*, 2020, **45**(5): 1216.
- [8] REN Y, DONG J, WANG W, *et al.* Crystal growth and spectroscopic analysis of Ho, Pr: BaF₂ crystal for 3 μm mid-infrared emission. *Journal of Luminescence*, 2024, **275**: 120743.
- [9] SCHNEIDE J, CARBONNIER C, UNRAU U B. Characterization of a Ho³⁺-doped fluoride fiber laser with a 3.9-μm emission wavelength. *Applied Optics*, 1997, **36**(33): 8595.
- [10] XUE G, ZHANG B, YIN K, *et al.* All-fiber wavelength-tunable Tm/Ho-codoped laser between 1727 nm and 2030 nm. *International Symposium on High-Power Laser Systems and Applications*, Chengdu, 2014.
- [11] STONEMAN R C, ESTEROWITZ L. Intracavity-pumped 2.09-μm Ho: YAG laser. *Optics Letters*, 1992, **17**(10): 736.
- [12] NEWBURGH G A, WORD-DANIELS A, MICHAEL A, *et al.* Resonantly diode-pumped Ho³⁺: Y₂O₃ ceramic 2.1 μm laser. *Optics Express*, 2011, **19**(4): 3604.
- [13] CLERICI M, PECCIANI M, SCHMIDT B E, *et al.* Wavelength scaling of Terahertz generation by gas ionization. *Physical Review Letters*, 2013, **110**(25): 253901.
- [14] PETROV V. Frequency down-conversion of solid-state laser sources to the mid-infrared spectral range using non-oxide nonlinear crystals. *Progress in Quantum Electronics*, 2015, **42**: 1.
- [15] SMOLSKI V O, YANG H, GORELOV S D, *et al.* Coherence properties of a 2.6–7.5 μm frequency comb produced as a subharmonic of a Tm-fiber laser. *Optics Letters*, 2016, **41**(7): 1388.
- [16] PAYNE S A, CAIRD J A, CHASE L L, *et al.* Spectroscopy and gain measurements of Nd³⁺ in SrF₂ and other fluorite-structure hosts. *Journal of the Optical Society of America B*, 1991, **8**(4): 726.
- [17] CHEN X, WU Y. High concentration Ce³⁺ doped BaF₂ transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **817**: 153075.
- [18] NICOARA I, STEF M. Charge compensating defects study of YbF₃-doped BaF₂ crystals using dielectric loss. *Physica Status Solidi B*, 2016, **253**(2): 397.
- [19] KENBAYEV D, SOROKIN M V, EL-SAID A S, *et al.* Creation and stability of color centers in BaF₂ single crystals irradiated with swift ¹³²Xe ions. *Crystals*, 2025, **15**(9): 785.
- [20] ZHANG Q L, YIN S T, SUN D L, *et al.* Segregation during crystal growth from melt and absorption cross section determination by optical absorption method. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 2008, **51**(5): 481.
- [21] VESELSKÝ K, LOIKO P, EREMEEV K, *et al.* Broadly tunable continuous-wave Tm, Ho: SrF₂ and Tm, Ho: BaF₂ lasers. *Optics Letters*, 2024, **49**(19): 5631.
- [22] QIAN X, ZHANG N, WANG W, *et al.* Spectroscopic characterization and efficient tunable lasers of Ho: BaF₂ single crystals. *Chinese Optics Letters*, 2025, **23**(7): 071403.
- [23] CAO R, LU Y, TIAN Y, *et al.* 2 μm emission properties and nonresonant energy transfer of Er³⁺ and Ho³⁺ codoped silicate glasses. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37873.
- [24] ORLOVSKII Y V, BASIEV T T, PUKHOV K K, *et al.* Low-phonon BaF₂: Ho³⁺, Tm³⁺ doped crystals for 3.5–4 μm lasing. *Optical Materials*, 2010, **32**(5): 599.
- [25] 王无敌. 错离子掺杂碱土/稀土氟化物晶体生长、局域结构与发光性能研究. 上海: 同济大学博士学位论文, 2024.
- [26] HAYES W, LAMBOURN K F. Production of F and F-aggregate centres in CaF₂ and SrF₂ by irradiation. *Physica Status Solidi B*, 1973, **57**(2): 693.
- [27] MA F K, ZHANG Z, JIANG D P, *et al.* Neodymium cluster evolution in fluoride laser crystal: a combined DFT and synchrotron X-ray absorption fine structure study. *Crystal Growth & Design*, 2022, **22**(7): 4480.
- [28] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 1962, **127**(3): 750.
- [29] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**(3): 511.
- [30] YANG C, LIU J, WANG Z, *et al.* Enhanced 2.8 μm emission of Ho, Pr: CaYAlO₄ crystal. *Optical Materials*, 2024, **152**: 115407.
- [31] ŠULC J, NĚMEC M, VYHLÍDAL D, *et al.* Holmium doping concentration influence on Ho: YAG crystal spectroscopic properties. *Solid State Lasers XXX: Technology and Devices*.

- SPIE, 2021, **11664**: 105.
- [32] ŠULC J, NĚMEC M, JELÍNEK M, *et al.* Anisotropy of spectroscopic and laser properties of Ho: YAP crystal. *Solid State Lasers: Technology and Devices*. SPIE, 2022, **11980**: 74.
- [33] WALSH B M, BARNES N P, DI BARTOLO B. Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: application to Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in LiYF₄. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(5): 2772.
- [34] WALSH B M, GREW G W, BARNES N P. Energy levels and intensity parameters of Ho³⁺ ions in GdLiF₄, YLiF₄ and LuLiF₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, **17**(48): 7643.
- [35] YANG F, TU C, WANG H, *et al.* Growth and spectroscopy of ZnWO₄: Ho³⁺ crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **455**(1/2): 269.
- [36] IKONNIKOV D A, MALAKHOVSKII A V, SUKHACHEV A L, *et al.* Spectroscopic properties of HoAl₃(BO₃)₄ single crystal. *Optical Materials*, 2014, **37**: 257.
- [37] EREMEEV K, LOIKO P, ZHAO C, *et al.* Growth, spectroscopy and laser operation of Tm, Ho: GdScO₃ perovskite crystal. *Optics Express*, 2024, **32**(8): 13527.
- [38] KOLOBKOVA E, ALKHLEF A, DINH B M, *et al.* Spectral properties of Nd³⁺ ions in the new fluoride glasses with small additives of the phosphates. *Journal of Luminescence*, 2019, **206**: 523.
- [39] OSIAC E, SOKÓLSKA I, KÜCK S. Evaluation of the upconversion mechanisms in Ho³⁺-doped crystals: experiment and theoretical modeling. *Physical Review B*, 2002, **65**(23): 235119.
- [40] CAPOBIANCO J A, BOYER J C, VETRONE F, *et al.* Optical spectroscopy and upconversion studies of Ho³⁺-doped bulk and nanocrystalline Y₂O₃. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(7): 2915.
- [41] 董建树. Ho³⁺离子掺杂激光晶体的生长与光谱性能研究. 上海: 同济大学博士学位论文, 2022.
- [42] CHEN M, SHIRAKAWA A, OLAUSSON C B, *et al.* 87 W, narrow-linewidth, linearly-polarized 1178 nm photonic bandgap fiber amplifier. *Optics Express*, 2015, **23**(3): 3134.
- [43] SONG Q, ZHANG N, LIU J, *et al.* Efficient continuous wave and broad tunable lasers with the Tm:GdScO₃ crystal. *Optics Letters*, 2023, **48**(3): 640.
- [44] DIENING A, KÜCK S. Spectroscopy and diode-pumped laser oscillation of Yb³⁺, Ho³⁺-doped yttrium scandium gallium garnet. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**(9): 4063.
- [45] DRIESEN K, TIKHOMIROV V K, GÖRLLER-WALRAND C, *et al.* Transparent Ho³⁺-doped nano-glass-ceramics for efficient infrared emission. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(7): 073111.
- [46] ZHAO Z, LIU C, XIA M, *et al.* Intense ~1.2 μm emission from Ho³⁺/Y³⁺ ions co-doped oxyfluoride glass-ceramics containing BaF₂ nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **701**: 392.
- [47] PAYNE S A, CHASE L L, SMITH L K, *et al.* Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1992, **28**(11): 2619.
- [48] ZHOU Y, CHEN J, DONG L, *et al.* Growth and spectroscopic properties of Yb–Ho co-doped CNGG crystal. *Optical Materials*, 2021, **114**: 110998.
- [49] HU D, DONG J, TIAN J, *et al.* Crystal growth, spectral properties and Judd-Ofelt analysis of Ho:GdScO₃ crystal. *Journal of Luminescence*, 2021, **238**: 118243.
- [50] WANG Y H, LI Z, YIN H, *et al.* Enhanced ~3 μm mid-infrared emissions of Ho³⁺ via Yb³⁺ sensitization and Pr³⁺ deactivation in Lu₃Al₅O₁₂ crystal. *Optical Materials Express*, 2018, **8**(7): 1882.
- [51] ZHAO C C, HANG Y, ZHANG L H, *et al.* Polarized spectroscopic properties of Ho³⁺-doped LuLiF₄ single crystal for 2 μm and 2.9 μm lasers. *Optical Materials*, 2011, **33**(11): 1610.
- [52] ZHANG P X, YIN J G, ZHANG B T, *et al.* Intense 2.8 μm emission of Ho³⁺ doped PbF₂ single crystal. *Optics Letters*, 2014, **39**(13): 3942.
- [53] MISHRA A, FRECHERO M A, CARON A, *et al.* Recent progress and future directions in nanoglass materials: a deep insight into synthesis, characterization, and application. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2025, **8**: 015002.
- [54] VEBER A, LU Z, VERMILLAC M, *et al.* Nano-structured optical fibers made of glass-ceramics, and phase separated and metallic particle-containing glasses. *Fibers*, 2019, **7**(12): 105.
- [55] POPOV P A, SIDOROV A A, KUL'CHENKOV E A, *et al.* Thermal conductivity and expansion of PbF₂ single crystals. *Ionics*, 2017, **23**(1): 233.