

文章编号: 1000-7032(2022)11-1690-15

Pr³⁺离子激活的可见光激光晶体研究进展

许崇磊¹, 马凤凯^{2*}, 张 振¹, 姜大朋¹, 张中晗¹,
寇华敏¹, 陈振强², 苏良碧^{1*}, 徐 军³

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201899;
2. 暨南大学理工学院 光电工程系, 广东 广州 510632; 3. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 可见波段激光因其在激光显示、光通讯、生物医疗、工业加工等领域的特殊应用而备受关注。近年来, Pr³⁺掺杂晶体作为一类重要的可见波段激光增益介质, 已经在蓝光、绿光、橙光、红光波段实现了良好的激光输出, 并已在氟化物中实现瓦级连续(CW)激光输出。本文系统总结了掺Pr³⁺氟化物和氧化物激光晶体在可见波段的光谱特性和激光输出现状, 深入分析了激发态吸收、多声子弛豫、交叉弛豫过程对Pr³⁺可见激光输出的影响及其机制, 旨在为新型可见光激光增益介质材料的筛选提供建议和指导。最后, 总结了目前掺Pr³⁺可见激光晶体材料中仍存在的问题, 并对后续的研究方向进行了展望。

关键词: 可见光激光晶体; Pr³⁺掺杂; 激发态吸收; 交叉弛豫; 多声子弛豫

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220166

Research Progress of Pr³⁺ Activated Laser Crystals in Visible Region

XU Chong-lei¹, MA Feng-kai^{2*}, ZHANG Zhen¹, JIANG Da-peng¹, ZHANG Zhong-han¹,
KOU Hua-min¹, CHEN Zhen-qiang², SU Liang-bi^{1*}, XU Jun³

(1. State Key Laboratory of High-performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;
2. Department of Optoelectronic Engineering, College of Science & Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;
3. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)
* Corresponding Authors, E-mail: mafengkai@jnu.edu.cn; suliangbi@mail.sic.ac.cn

Abstract: Laser emission in visible spectral regions has attracted much attention due to a wide variety of domains such as material processing in industry, fluorescence microscopy in research science, wireless optical communication, holography, laser display. Recently, Pr³⁺ activated fluoride laser crystals have achieved watt-level continuous output in various visible spectral ranges for instance, cyan(³P₀→³H₄), green(³P₁→³H₅), orange(³P₀→³H₆), red(³P₀→³F₂) as well as deep red(³P₀→³F_{3,4}). In this paper, various fluoride and oxide host crystals doped with Pr³⁺ are used as the research objects, and the spectral characteristics and laser output status of the current Pr³⁺-activated laser crystals are systematically summarized. The effect of ESA (Excited state absorption), MPR (Multi-phonon relaxation), CR (Cross-relaxation) process on Pr³⁺ laser output is expected to further provide valuable guidance and suggestions for the selection of laser gain medium. Finally, the existing problems in Pr³⁺-doped laser crystal materials are pointed out, and the follow-up research

收稿日期: 2022-04-29; 修订日期: 2022-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(61925508, 61905289); 上海市“科技创新行动计划”(20511107400); 中国科学院创新交叉团队项目(JCTD-2019-12)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (61925508, 61905289); Science and Technology Development Program of Shanghai Municipality (20511107400); International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (JCTD-2019-12)

direction is prospected.

Key words: visible region laser crystal; Pr³⁺ doped; excited state absorption; cross relaxation; multi-phonon relaxation

1 引 言

可见光波段激光在激光照明显示、光通讯、生物医疗、军事、工业加工等领域具有广阔的应用前景^[1]。例如,黄光激光应用于钠导星、激光信标等领域^[2-3];绿光激光因其在水底传输的低衰减以及高的穿透性,而广泛应用于水下激光通信。另外,绿光在眼科手术、激光显示、激光雷达、精密加工等领域也有广泛的应用^[4];红光、深红光广泛应用于医学诊疗探测、激光显示、激光雷达等领域^[5]。此外,通过非线性频率变换,可以将可见光激光拓宽至紫外甚至极紫外波段。这些应用领域都急需高功率、高光束质量的可见光激光器。因此,可见波段激光一直是世界各国发展的重点方向之一^[6]。

实现可见光激光输出主要有以下几种方式:(1)半导体激光器(LD),例如,基于InGaN/GaN的LD提供紫绿激光(405~530 nm)^[7]、InGaP/InAlGaP LD产生635~690 nm的红色激光^[8]等。然而,半导体激光器在高功率输出下,容易造成光学腔面损伤等问题,一定程度上限制了其应用范围。(2)非线性光学频率变换,将红外光通过非线性频率转换的方式转化为可见波段的激光,这对于基频激光器的稳定性要求极高,同时存在系统复杂、转换效率较低等问题。需要指出的是,可以把非线性晶体和激光晶体合二为一,利用自倍频实现可见光激光输出^[9]。(3)上转换发光技术直接实现可见激光输出,然而,这种激光器大都要求在低温下工作,在室温环境下运转效率较低。(4)随着固态激光不断朝着低维化方向发展,以玻璃光纤为增益介质的可见波段光纤激光器的发展也不容忽视,由于其结构小巧、性能稳定、不易受外界干扰等优点引起了广泛关注^[10]。(5)基于LD泵浦的全固态激光器(DPSSL)直接实现可见光激光输出,具有轻便高效、结构紧凑、稳定性高等特点,是实现高功率、大能量可见光激光输出的有效手段,目前已在红光、绿光等波段实现瓦级激光输出^[11-13]。

近年来,蓝光LD和倍频光泵浦半导体激光器

(2 ω -OPSL)技术不断发展成熟,为全固态可见光激光提供了优异的泵浦源。如今,单个GaN二极管在390 nm便可以提供瓦级输出功率,采用多个LD集成,可以大幅提高激光功率。通过In的掺杂,InGaN半导体可以覆盖390~460 nm波段,甚至达到更长的波长范围。同时,另外一种泵浦源2 ω -OPSL,也称为倍频VECSEL^[14],通过腔内倍频,已能获得功率大于5 W、470~490 nm的激光输出,并且具有良好的光束质量和较窄的发射带宽。

基于蓝光LD泵浦的稀土离子掺杂激光材料得到了广泛的研究。目前,能够实现可见光激光输出的激活离子主要有Pr³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Sm³⁺等。然而,Dy³⁺、Tb³⁺的黄光激光发展较为缓慢^[15],Sm³⁺也只有毫瓦级橙光激光输出^[16]。与之相比,Pr³⁺离子激活的激光材料在绿光、红光、深红光等波段均有优异的激光性能报道,发展相对成熟^[17-18]。因此,本文系统总结了Pr³⁺激活激光晶体的光谱特性及连续激光输出表现,研究了限制Pr³⁺离子激光材料实现高效、高功率激光输出的影响因素,主要包括激发态吸收、多声子弛豫以及交叉弛豫等。面向LD泵浦全固态高效率、高功率可见光激光技术,为掺Pr³⁺可见光激光增益介质的筛选提供建议和指导。

2 Pr³⁺离子光谱特性与连续激光输出

三价Pr³⁺离子有两个电子填充在4f轨道上,其电子构型为[Xe]4f²。根据选择定则,4f²→4f²跃迁是宇称禁戒的,奇次晶场项的混入使得宇称禁戒部分破缺,进而产生4f²→4f²跃迁。在低对称性下,Pr³⁺离子吸收和发射截面可以达到10⁻¹⁹~10⁻²⁰ cm²量级,十分有利于高功率激光输出。图1(a)为Pr³⁺离子能级图,4f²基态能级为³H₄,³H₄→³P₀、³P₁、¹I₆或³P₂的基态吸收(Ground state absorption)与目前商用的蓝光LD完美匹配。从激发态回到基态,³P₀→³H₄产生蓝光发射,³P₁→³H₅产生绿光,³P₀→³H₆产生橙光,³P₀→³F₂产生红光,³P₀→³F₃产生深红光。因此,采用蓝光LD泵浦,Pr³⁺离子可以实现多个可见光波长的激光输出。需要指出的

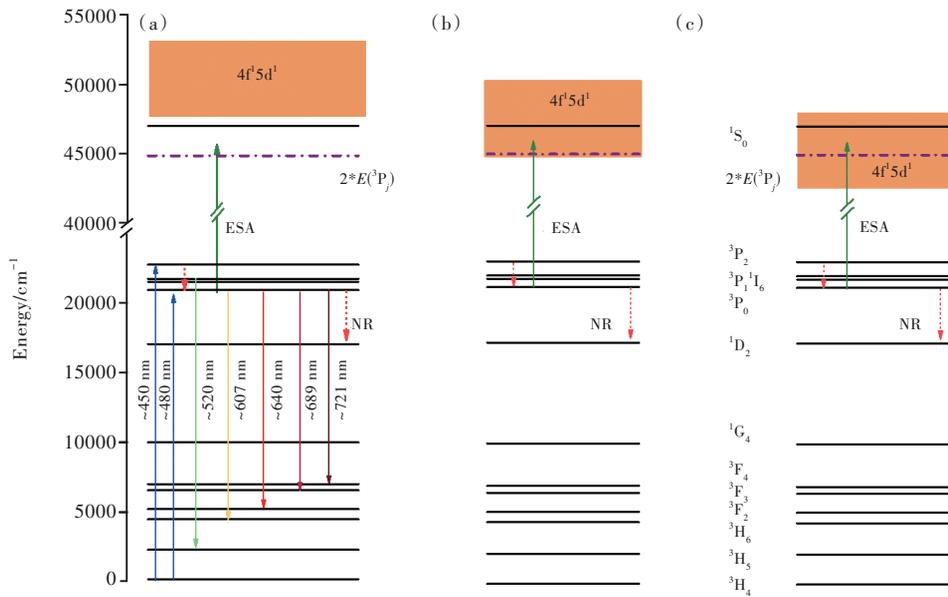


图1 Pr^{3+} 离子能级结构图。(a) $E(5d1) > 2 * E(^3P_j)$; (b) $E(5d1) \approx 2 * E(^3P_j)$; (c) $E(5d1) < 2 * E(^3P_j)$ 。

Fig.1 The energy of the $\text{Pr}^{3+}4f^5d^1$ configuration relative to the $2 * E(^3P_j)$ level. The most probable radiative transitions are indicated by the vertical arrows. (a) $E(5d1) > 2 * E(^3P_j)$. (b) $E(5d1) \approx 2 * E(^3P_j)$. (c) $E(5d1) < 2 * E(^3P_j)$.

是, 3P_0 和 3P_1 均为亚稳态能级,能级间隔较小(数百个波数),把 3P_0 和 3P_1 统称为 3P_j 。 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 3H_5 分别产生 630 nm 和 718 nm 的可见光发射。由于自旋禁戒,其跃迁强度较小,目前还未见 1D_2 能级的可见光激光报道。 1G_4 能级主要产生红外波段的发射。因此,从 1D_2 和 1G_4 能级产生的跃迁不在本文讨论范围之内。

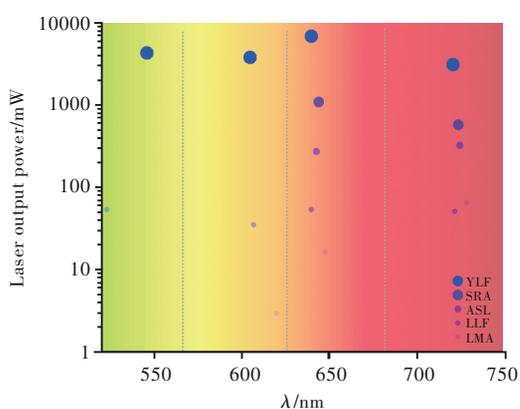
Pr^{3+} 离子 1S_0 能级位于 $\sim 46\,500\text{ cm}^{-1}$ 处^[19],如图1所示,能量较高,与5d电子第一激发态能级(最低 $4f^5d^1$ 能级或5d1能级)位置十分接近,在紫外或极紫外光激发下容易产生不同峰型特征的发射光谱^[20-21]。若5d1位于 1S_0 能级之下,发射谱将会呈现出明显的来自 $4f^5d^1$ 组态的宽带发射特征,且宽带 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁是宇称允许的。 Pr^{3+} 离子掺杂的 LiYF_4 (YLF)^[22]、 CaF_2 ^[23-24]、 BaF_2 ^[24]、 K_2YF_5 (KYF)^[25]、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)^[26]、 YAlO_3 (YAP)^[27-28],其 1S_0 能级均高于最低的 $4f^5d^1$ 能级;若 $4f^5d^1$ 组态的最低位置与 1S_0 能级位置接近,此时的发射谱呈现出宽带发射和尖峰共存的特征;若 $4f^5d^1$ 组态的最低位置位于 1S_0 能级之上,则往往会发生量子裁剪现象,即首先发生 $^1S_0 \rightarrow ^3P_j$ ($\sim 400\text{ nm}$),而后伴随 $^3P_j \rightarrow ^3F_j$ 或 3H_j 的跃迁。由于 1S_0 能级位置较高,蓝光LD激发下,即使存在激发态吸收(ESA),电子也很难被激发到 1S_0 能级,这意味着 1S_0 能级对可见光波段跃迁的影响较小。与之相比, $4f^5d^1$ 最低能级位置将会强烈地影响 Pr^{3+} 离子的可见光发射和激光输出表现。

这主要是由于5d电子裸露在外层,没有受到其他电子层的屏蔽,配位场环境对它的影响很大,不同基质中最低 $4f^5d^1$ 能级位置将发生很大变化^[29]。我们会在3.1激发态吸收部分详细论述。

Pr^{3+} 离子可见光波段的发射主要是 $^3P_j \rightarrow ^3F_j$ 或 3H_j 跃迁产生,CW激光报道结果也主要以该跃迁为主。表1总结了 Pr^{3+} 激活的激光晶体连续激光输出的最高表现,其在绿光、橙光、红光和深红光的激光输出功率如图2所示。可以看出,掺 Pr^{3+} 激光晶体在绿光、橙光、红光和深红光波段的激光输出表现存在差异,在红光波段的输出功率优于其他波段,其发射截面可以达到 10^{-19} cm^2 量级^[11,12,30-31]。另一方面,基质晶体不同,激光功率差异明显。 Pr^{3+} 离子掺杂的YLF晶体在绿光、黄光、深红光均达到了超过3 W的CW激光输出,在红光波段更是达到6.7 W^[12]。氧化物中,只有掺 Pr^{3+} 的SRA(SrAl_2O_9)晶体在红光波段实现了超过1 W的激光运转;其他晶体,如LLF、 BaY_2F_8 (BYF)、 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_9$ (LMA)、 $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{11.7}\text{O}_{19}$ (ASL)、YAP等,可见光激光功率相对较低。这一结果表明,晶体基质会显著影响 Pr^{3+} 离子可见光波段的光谱及激光性能。晶体基质如何影响 Pr^{3+} 离子光谱与激光性能还需要进一步研究。在后续讨论中,我们将分成两个部分,一是激发态吸收,二是多声子弛豫与交叉弛豫,具体阐述基质或组分对 Pr^{3+} 离子光谱和激光性能的影响机制。

表 1 Pr³⁺掺杂的各种激光晶体在可见波段的连续激光输出Tab. 1 CW laser output of various laser crystals doped with Pr³⁺ in the visible region

Crystals	$P_{\text{output}}/\text{mW}$	$P_{\text{output}}/\text{mW}$	$P_{\text{output}}/\text{mW}$	$P_{\text{output}}/\text{mW}$	Reference
	Green emission (³ P ₁ → ³ H ₅)	Orange emission (³ P ₀ → ³ H ₆)	Red emission (³ P ₀ → ³ F ₂)	Deep red emission (³ P ₀ → ³ F _{3,4})	
YLF	4 200	3 300	6 700	3 030	[1, 11-12, 31]
LLF	52.7	34.5	52.7	50	[30]
BYF	—	99	60	—	[31-32]
KYF	121	97	268	—	[33]
CaF ₂	—	—	22	—	[34]
LaF ₃	15	20	23	80	[35]
ASL	—	52	267	318	[36]
LMA	—	2.9	16	63.7	[37-38]
YAP	37	—	27.4	490	[39-41]
SRA	36	114	1 065	564	[42-43]

图 2 Pr³⁺在不同基质环境下,绿光、橙光、红光、深红光的激光输出表现。Fig.2 The laser output performance of Pr³⁺ in green, orange, red and deep red light under different matrix.

3 Pr³⁺离子可见光激光输出的影响因素

3.1 ³P_J能级激发态吸收的影响

蓝光激发下,粒子从基态 ³H₄被抽运到激光上能级 ³P_J,当泵浦功率足够高、最低 4f⁵d¹能级足够低时,会有部分粒子发生激发态吸收,从 ³P_J能级被进一步抽运到更高的 4f⁵d¹能级,从而减少激光上能级的粒子数,进而减少可获得的增益,增加激光阈值,并可能最终阻碍激光的输出^[44]。本节将详细阐述 Pr³⁺离子 ³P_J能级激发态吸收对激光输出的影响,并进一步探讨影响激发态吸收的因素。

当 Pr³⁺离子的最低 4f⁵d¹能级足够低时,极易发生激发态吸收过程。由于镧系离子的 5d 电子裸露在外,容易受到外界基质环境的影响,在不同的基质环境下,最低 4f⁵d¹能级位置差异明显,并

导致光谱性质的改变^[45-47]。因此,准确获得 Pr³⁺在不同基质晶体中最低 4f⁵d¹组态的位置对于研究激发态吸收过程至关重要。目前,直接精确计算 Pr³⁺离子的 4f⁵d¹能级位置是十分困难的,主要是由于该组态的位置取决于多种电子相互作用,包括 on-site 库伦效应、强关联和相对论效应以及共价效应、晶体场分裂、配位场效应、化学结合、配体极化和发光中心的各向异性差异等^[20]。因而,基于单电子近似的理论框架难以准确描述多电子体系(4f⁵d¹)。实验测量可以直接获得 4f⁵d¹能级,通过测量,人们获得了大量的稀土离子光谱实验结果。基于此,Dorenbos^[46-47]发现 Ce³⁺: 4f²→5d 和 Pr³⁺: 4f²→4f⁵d¹跃迁的能量差为一个常数,并且不受基质环境的影响,从而提出了能预测稀土离子最低 5d 能级位置的经验公式。Pr³⁺的最低的 4f⁵d¹位置 $E(\text{Pr}, \text{A})$ 可以用公式(1)计算:

$$\begin{aligned} E(\text{Pr}, \text{A}) &= E(\text{Ce}, \text{free}) - D(\text{A}) + \Delta E(\text{Pr}, \text{Ce}) \\ &= E(\text{Ce}, \text{A}) + 12240 \pm 750 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $E(\text{Ce}, \text{free})$ 为 Ce³⁺自由离子 5d 能级的最低能量; $D(\text{A})$ 为 Ce³⁺最低 5d 能级在基质 A 中晶体场作用下引起能级下降的值,也被称为 CFD 值(Crystal field depression),不同稀土离子 5d 能级和晶体场环境的相互作用近似相同,因此能级的下降值近似相同,与稀土离子种类无关,只取决于基质环境^[46]; $\Delta E(\text{Pr}, \text{Ce})$ 表示 Pr³⁺与 Ce³⁺在自由离子状态下最低 5d 能级的能量差。表 2 总结了 Pr³⁺在不同基质晶体中的 CFD 值^[45-48]以及最低的 4f⁵d¹能级位置。图 3 所示为 Pr³⁺在不同基质晶体中最低的 4f⁵d¹能级位置,可以看出氟化物晶体 LaF₃、YF₃、

表 2 Pr^{3+} 掺杂激光晶体的 CFD 值^[46,48]、最低 $4f^5d^1$ 能级位置 $E(5d1)$ ^[19,45-47]、平均键长 R_{av} 、电负性差值 ΔE_N

Tab. 2 CFD values of various laser crystals doped with Pr^{3+} ^[46,48], the lowest $4f^5d^1$ energy level position $E(5d1)$ ^[19,45-47], the average bond length R_{av} , electro-negativity difference ΔE_N of various laser crystals doped with Pr^{3+}

Crystals	CFD/cm ⁻¹	$E(5d1)/\text{cm}^{-1}$	R_{av}/nm	ΔE_N
LaF ₃	8 751	53 190	0.251	2.88
YF ₃	9 915	53 190	0.236	2.76
CaF ₂	16 509	45 662	0.239	2.98
SrF ₂	15 261	46 729	0.254	3.03
LLF	15 140	46 730	0.224	2.71
YLF	15 262	46 585	0.230	2.76
YAG	26 654	34 722	0.239	2.22
YAP	16 537	44 840	0.243	2.22
SRA	11 050	50 554	0.280	2.49
Lu ₂ O ₃	30 543	30 300	0.223	2.17
Y ₂ O ₃	29 732	32 042	0.231	2.22
LMA	12 303	49 277	0.276	2.34

* 表示在 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 中 Pr^{3+} 离子取代 S₆ 格位

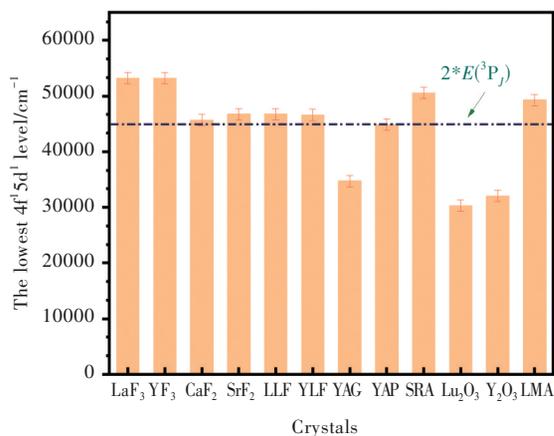


图 3 Pr^{3+} 在不同基质环境下最低的 $4f^5-4f^5d^1$ 跃迁能量与 $2^*E(^3P_j)$ 的相对位置关系

Fig.3 The energy of the lowest $4f^5-4f^5d^1$ transition and that of the $2^*E(^3P_j)$ ($\sim 45\ 000\ \text{cm}^{-1}$) in crystals

CaF₂、SrF₂、LLF、YLF 的最低 $4f^5d^1$ 能级位置高于 $2^*E(^3P_j)$ ，这意味着在泵浦波长处发生激发态吸收的概率很低，而在 YAG、Lu₂O₃、Y₂O₃ 中其最低 $4f^5d^1$ 能级位置很低，因此极易产生激发态吸收。以 Pr^{3+} 离子在 YAG 中的激发态吸收为例^[44]，经实验测量观察到了 ESA 光谱与荧光光谱重叠。从 3P_0 能级到终态 $4f^5d^1$ 的跃迁是宇称允许的，激发态吸收截面约为 $10^{-18}\ \text{cm}^2$ ，远高于增益截面。因此，强的激发态吸收完全抑制了 YAG 晶体中可见光及近紫外区域激光的输出。

图 4 总结了 Pr^{3+} 离子最低 $4f^5d^1$ 位置与各个波

段 CW 激光输出表现。从图中可以发现，当最低 $4f^5d^1$ 能级位置低于 $2^*E(^3P_j)$ 时，此时激发态吸收对激光过程的影响占据主导地位，相应地在这些基质晶体中 (YAG、Lu₂O₃、Y₂O₃) 几乎无激光输出。而在氟化物 (LLF、YLF、LaF₃) 和部分氧化物中 (SRA、LMA、YAP)，由于最低 $4f^5d^1$ 能级位置较高，激发态吸收几乎可以忽略，在绿光、红光和深红光波段均有较好的激光输出。图 5 为不同基质晶体中 Pr^{3+} 离子的最低 $4f^5d^1$ 能级位置与 3P_0 能级寿命的关系。当 $E(5d1) > 2^*E(^3P_j)$ 时，即右上角部分基质材料，此时激发态吸收的概率较低，相应地具有较长的 3P_0 能级寿命。反之，晶体的 3P_0 能级寿命较短，如 $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体。但应注意到，荧光寿命是多方因素综合作用的结果，除了激发态吸收，交叉弛豫以及无辐射跃迁等过程也会对 3P_0 能级寿命造成影响。需要指出的是，未见掺 Pr^{3+} 的 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 荧光寿命的报道，这两个晶体的数据没有包括在图 5 中。可以推测，掺 Pr^{3+} 的 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体的 3P_0 能级寿命较短。

作为掺 Pr^{3+} 晶体光谱和激光性能最重要的影响因素之一，激发态吸收的强弱决定了激光输出表现。激发态吸收与最低 $4f^5d^1$ 能级位置密切相关。接下来将会进一步讨论影响掺杂晶体中 Pr^{3+} 离子中 $4f^5d^1$ 最低能级位置的主要因素，概括起来，主要有两点：(1) 电子云扩大效应，(2) 晶体场效应。

(1) 由于自由离子的电子云在凝聚态下会发生膨胀，导致电子之间的相互作用减弱，因此这种现象被称为电子云扩大效应^[45]。它往往会造成两个能级间的能量差比在自由离子状态下的值小，即光谱线向长波方向移动，发生红移。大量的研究工作认为这种效应与中心离子及配体间的共价性有关^[49]，并将电子云扩大效应因子表示为 $\beta = 1 - kh$ ，其中 k 是与中心离子有关的参数， h 是与配位环境有关的参数。我们总结了掺 Pr^{3+} 晶体中中心离子与配体电负性差值，如图 6 所示。可以发现，随着电负性差值的增大，共价性减弱，相应的 $D(A)$ 值较小， $4f^5d^1$ 最低能级位置上移。随电负性差值减小，与氟化物相比， Pr^{3+} 离子在 YAG、Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 中的最低 $4f^5d^1$ 能级位置下移。YAP、LMA 和 SRA 的电负性差值与 YAG、Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 晶体的相差不大，但最低 $4f^5d^1$ 能级位置明显不同。除了电负性，

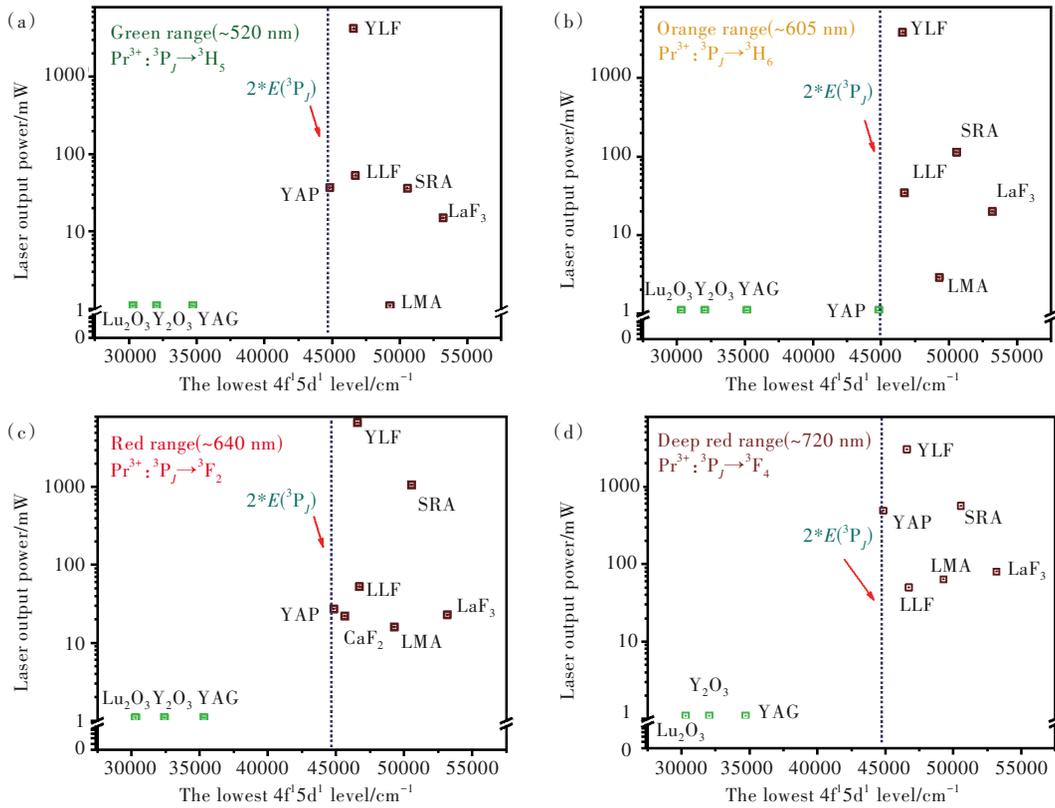


图 4 Pr³⁺在不同基质环境下最低的4f⁴5d¹能级位置与绿光(a)、橙光(b)、红光(c)、深红光(d)波段激光输出功率的相对关系。

Fig.4 The relative relationship between the position of the lowest 4f⁴5d¹ energy level of Pr³⁺ in different matrix environments and the laser output power in green light(a), orange light(b), red light(c), deep red light(d) region.

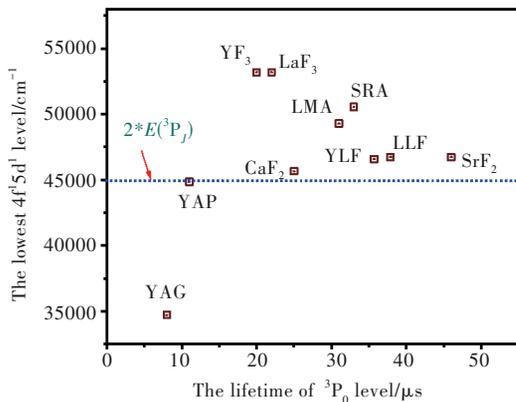


图 5 Pr³⁺在不同基质环境下最低的4f⁴5d¹位置与³P₀能级寿命的关系

Fig.5 The relationship between the lowest 4f⁴5d¹ position of Pr³⁺ in different matrix environments and the lifetime of ³P₀ energy level

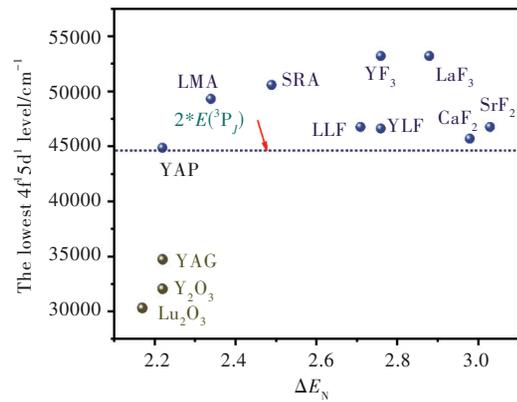


图 6 Pr³⁺在不同基质环境下最低的4f⁴5d¹位置与电负性差值的关系

Fig.6 The relationship between the lowest 4f⁴5d¹ position of Pr³⁺ in different matrix environments and the electronegativity difference of cation-ligand

有研究报道指出,配体极化效应^[50]也会贡献电子云扩大效应。(2)配位数以及中心离子与配体的平均键长和配位多面体形状等晶场效应也会影响最低4f⁴5d¹能级位置^[45,50]。强的晶体场环境会极大地增加能级劈裂,从而降低最低的4f⁴5d¹能级位置。图7为平均键长及配位数与能

级位置的关系,可以发现,配位数较大、平均键长较长时,相应的最低4f⁴5d¹能级位置就越高。例如,YAP、LMA和SRA的配位数高达12,LMA和SRA的平均键长均超过0.275 nm,大的配位数和平均键长使得YAP、LMA和SRA中的能级劈裂较小,最低4f⁴5d¹能级位置较高。这表明晶

场效应对氧化物晶体中最低 $4f^5d^1$ 能级的影响较大。尽管氟化物的配位数和平均键长普遍较

小,图 6~7 的结果显示,电子云扩大效应对氟化物中最低 $4f^5d^1$ 能级的影响占据主导地位。

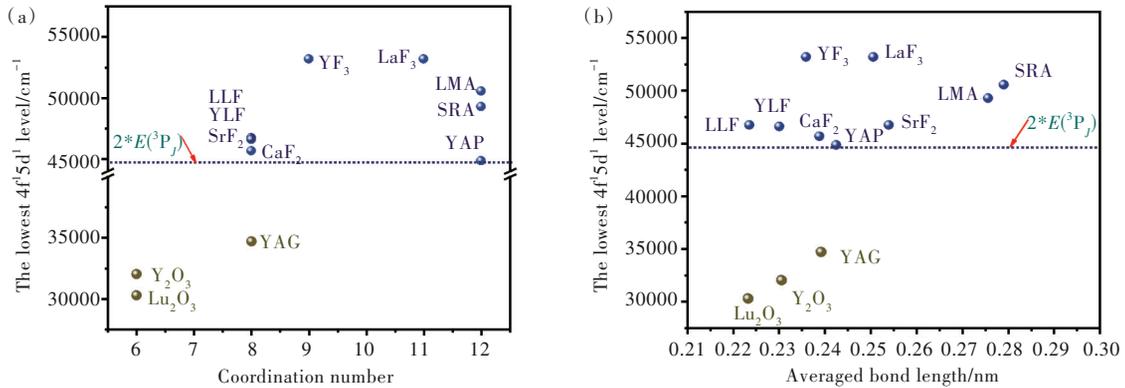


图 7 Pr^{3+} 在不同基质环境下最低的 $4f^5d^1$ 位置与配位数(a)、平均键长(b)的关系。

Fig.7 The relationship between the lowest $4f^5d^1$ position of Pr^{3+} in different matrix and coordination number(a), averaged bond length(b).

综上, Pr^{3+} 离子最低 $4f^5d^1$ 能级位置受电子云扩大效应、晶体场效应等因素的影响。因此,要实现相对较高的最低 $4f^5d^1$ 能级位置,至少需要满足两个条件:(1)基质晶体阴离子电负性要高,可以有效减弱电子云扩大效应,从而减少红移、降低 CFD 值。因此, Pr^{3+} 离子掺杂氟化物晶体的激发态吸收较弱^[51-52]。(2)大的配位数以及中心离子与配体的平均键长尽可能的长,都能有效减弱晶体场的分裂。例如,尽管 YAP 和 YAG 晶体的平均键长相近^[53],但 YAP 晶体中 Pr^{3+} 离子的配位数远高于 YAG 晶体,晶场环境较弱,使得 Pr^{3+} 离子掺杂的 YAP 晶体可以实现可见光激光输出^[39-41]。

3.2 多声子弛豫与交叉弛豫的影响

3.1 节探讨了 $^3\text{P}_j$ 能级激发态吸收对 Pr^{3+} 离子激光输出的影响。除了激发态吸收,多声子弛豫和交叉弛豫也会影响激光上能级粒子数的布局,从而影响掺 Pr^{3+} 晶体的激光输出表现。本节将阐述多声子弛豫和交叉弛豫对 Pr^{3+} 离子光谱性能的影响。

图 8 给出了激光上能级 $^3\text{P}_j$ 下转换的几个途径。(I)辐射跃迁过程;(II)多声子弛豫过程,该过程发生的几率主要取决于 $^3\text{P}_j-^1\text{D}_2$ 的能级间隙以及基质晶体的最大声子能量;(III)供体-供体(Donor-Donor 或 D-D),即 Pr^{3+} 与 Pr^{3+} 离子之间的能量迁移,在该过程中激发能量从一个 Pr^{3+} 转移到临近的 Pr^{3+} ,使临近的 Pr^{3+} 离子处于相同的激发态,该激发态能量会进一步迁移,直至传递给某种缺陷(荧光猝灭)中心^[54-55];(IV)交叉弛豫过程(Donor-Acceptor 或 D-A),其中一个粒子从高能激发态无

辐射跃迁到低能中间态,并将跃迁能量传递给另一个 Pr^{3+} 离子,使其产生基态吸收。上述四个过程,只有(I)产生可见光波段的辐射跃迁是有利的,其他三个过程均使激光上能级 $^3\text{P}_j$ 粒子数耗散,是不利的。本节将依次展开讨论(II)、(III)、(IV)过程。

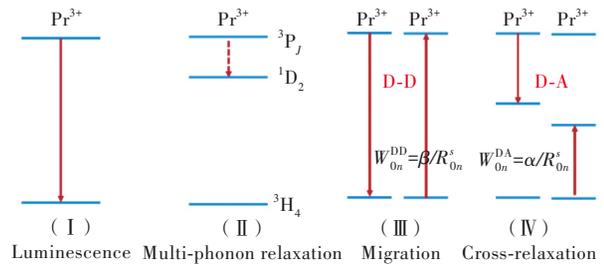


图 8 激光上能级 $^3\text{P}_j$ 四种可能的下转换过程

Fig.8 Four possible decay channels for a Pr^{3+} excited to $^3\text{P}_j$ level

首先,对于(II)过程,从激光上能级 $^3\text{P}_j$ 到 $^1\text{D}_2$ 能级的多声子弛豫的速率可以用 van Dijk 和 Schuurmans^[56-57]提出的理论模型进行评估:

$$W(0) = \beta_{el} \exp(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{\max})), \quad (2)$$

$$W_{\text{NR}}(T) = W(0)(n + 1)^p \\ = W(0) \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}} \right]^{-\frac{\Delta E}{\hbar\omega_{\max}}}, \quad (3)$$

其中, $W(0)$ 为 0 K 下多声子弛豫速率, $W_{\text{NR}}(T)$ 是温度为 T 时多声子弛豫速率^[58], β_{el} 和 α 是与基质晶体相关的常数, ΔE 为两个能级之间的能量差, $\hbar\omega_{\max}$ 是基质材料的最大声子能量。考虑到 $^3\text{P}_j$ 能级主要包括 $^3\text{P}_0$ 和 $^3\text{P}_1$ 两个能产生可见光辐射的激光上能级,两个能级间隔较小,粒子数

在其上的玻尔兹曼布居相近,且两个能级均为亚稳态能级。当满足能量(能级)匹配时,我们认为³P₀和³P₁具有相近的多声子弛豫和交叉弛豫行为。因此,本节仅讨论了³P₀能级的情形。表3给出了掺Pr³⁺激光晶体³P₀能级荧光寿命和辐射寿命、基质声子能量以及根据公式(2)、(3)计算得到的³P₀-¹D₂多声子弛豫速率。如图9所示,其中相同横坐标的点代表同一种基质晶体,可以发现,声子能量较低的氟化物基质晶体,如

YLF、LLF、YF₃、LaF₃、CaF₂,其多声子弛豫速率处于10² s⁻¹量级。与氟化物相比,部分氧化物基质材料,如YAP、SRA、LMA、ASL,其无辐射跃迁速率较高,达到了10³ s⁻¹,但仍远小于其辐射跃迁速率(~10⁴ s⁻¹)^[59]。Lu₂O₃、Y₂O₃和YAG晶体的多声子弛豫速率均超过了1×10⁴ s⁻¹,较大的无辐射跃迁速率对激光输出是不利的。因此,对于Pr³⁺掺杂基质材料的选择,需要满足低声子能量的要求,尽可能减少³P₀-¹D₂无辐射跃迁的影响^[6]。

表3 Pr³⁺掺杂晶体的掺杂浓度、最大声子能量 $\hbar\omega_{\max}$ 、³P₀能级的实验寿命 τ_{exp} 、本征辐射寿命 τ_{rad} 、晶体的辐射跃迁速率 W_{R} 、交叉弛豫速率 W_{CR} 、无辐射跃迁速率 W_{NR} 以及总跃迁速率 W

Tab.3 Doping concentration, maximum phonon energy, intrinsic radiation transition rate W_{R} , cross relaxation rate W_{CR} , non-radiative rate W_{NR} , experimental lifetime τ_{exp} , radiation lifetime τ_{rad} of ³P₀ level in various laser crystals doped with Pr³⁺

Crystals	$\hbar\omega_{\max}/\text{cm}^{-1}$	Phonon number	Doping/%	$\tau_{\text{exp}}/\mu\text{s}$	$\tau_{\text{rad}}/\mu\text{s}$	$W_{\text{R}}/(10^4 \text{ s}^{-1})$	$W_{\text{CR}}/(10^4 \text{ s}^{-1})$	$W_{\text{NR}}/(10^4 \text{ s}^{-1})$	$W/(10^4 \text{ s}^{-1})$
LaF ₃	350 ^[65]	10	0.1	22 ^[66]	48 ^[66]	2.1	2.4	0.005	4.5
YF ₃	360 ^[65]	9.7	--	20	--	--	--	0.020	5.0
CaF ₂	320 ^[67]	10.9	0.6	25 ^[68]	45 ^[69]	2.2	1.8	0.035	4.0
SrF ₂	280 ^[70]	12.5	0.2	46 ^[71]	--	--	--	0.200	2.2
LLF	430 ^[72]	8.1	0.45	37.9 ^[73]	50 ^[74]	2.0	0.6	0.021	2.6
YLF	460 ^[75]	7.6	0.65	35.7 ^[73]	50 ^[74]	2.0	0.8	0.022	2.8
YAG	865 ^[75]	4.0	0.01	8 ^[76]	--	--	--	1.30	--
YAP	570 ^[77]	6.1	0.1	10 ^[78]	18 ^[79]	5.6	4.3	0.116	10
SRA	761 ^[42]	4.6	3	33 ^[42]	38 ^[80]	2.6	0.2	0.228	3.0
Lu ₂ O ₃ *	620 ^[81]	5.6	--	--	--	--	--	5.20	--
Y ₂ O ₃ *	600	5.8	--	--	--	--	--	4.40	--
ASL	869 ^[36]	4.0	2	36.7 ^[36]	--	--	--	0.600	--
LMA	805 ^[64]	4.3	0.5	31 ^[64]	40.3 ^[64]	2.5	0.4	0.344	3.2

* 表示在 Lu₂O₃ 和 Y₂O₃ 中 Pr³⁺离子取代 S₆ 格位

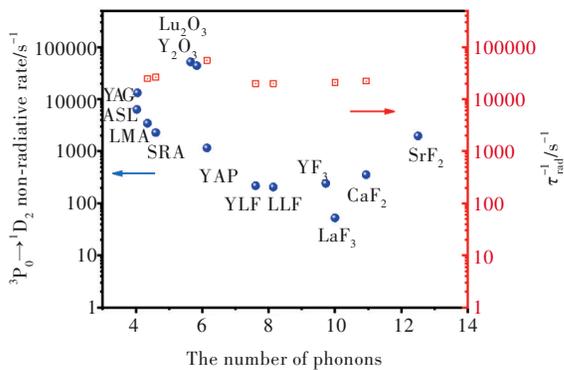


图9 Pr³⁺掺杂基质中³P₀-¹D₂多声子弛豫速率以及³P₀能级的辐射跃迁速率

Fig.9 The multi-phonon assisted nonradiative transition from ³P₀ to ¹D₂ in Pr³⁺-doped matrix, and the radiation transition rate of ³P₀ level.

(III) D-D之间的能量迁移。由于谱线的非均匀展宽,该过程并非是能量共振的^[60],需要低能量声子的参与。D-D之间的相互作用机制可以用长

程的多级相互作用模型进行描述,从被激发的“0”格位Pr³⁺离子到未被激发的临近的“n”格位Pr³⁺,其能量迁移速率可以表示为 $W_{0n}^{\text{DD}} = \beta/R_{0n}^s$, β 为能量迁移参数, R_{0n} 为两个临近的供体之间的间距, $s=6, 8, 10$ 分别代表偶极-偶极、偶极-四极、四极-四极相互作用。Selzer等^[55]研究了Pr³⁺:LaF₃,通过时间分辨的光谱窄化技术,观测到了单声子二阶过程辅助的能量迁移过程,验证了偶极-偶极相互作用机制。Holstein等^[61]从理论上研究了能量失配与D-D能量迁移速率的关系,认为单声子过程弥补能量失配的几率很小,双声子参与的过程具有更高的几率。他们从电子声子相互作用的哈密顿算符出发,应用微扰理论,讨论了小能量失配时可能起作用的三种双声子过程,分别是一阶哈密顿算符的二阶微扰(单声子二阶过程)、二阶哈密顿算符的一阶微扰(Raman过程)和有真实中间态的双声子过程(Orbach过程)。

借助时间分辨的光谱线窄化技术,人们测量了掺 Pr³⁺晶体 D-D 之间的能量迁移速率^[62],发现在低温 2 K 下的能量迁移速率约为 10³ s⁻¹[62-63]。通过后续内容,我们知道 D-A 间的能量传递速率远高于 D-D 能量迁移速率。为了便于分析,讨论 D-A 间能量传递过程中,忽略了 D-D 能量迁移的影响。前期大量的研究工作均是在忽略能量迁移的基础上进行的。对于(IV)过程,Pr³⁺离子存在多种交叉弛豫途径,如图 10 所示。³P₀和¹D₂能级可能存在 5 个交叉弛豫通道,我们主要阐述与可见光激光密切相关的³P₀能级的 3 个交叉弛豫通道。Pr³⁺离子³P₀激发态上的粒子弛豫到更低的能级¹D₂(A)、¹G₄(B)、³H₆(C),并将该部分能量转移到其他 Pr³⁺离子,使其从基态³H₄分别跃迁到³H₆(A)、¹G₄(B)、¹D₂(C)。需要注意的是,上述几个过程能量并不是严格共振的,需要一个或多个声子来弥补能量的失配。A、B、C 交叉弛豫过程会造成激光上能级³P₀大量粒子退布居,降低 Pr³⁺离子³P₀能级荧光寿命,使可见波段的荧光猝灭,严重阻碍激光输出。

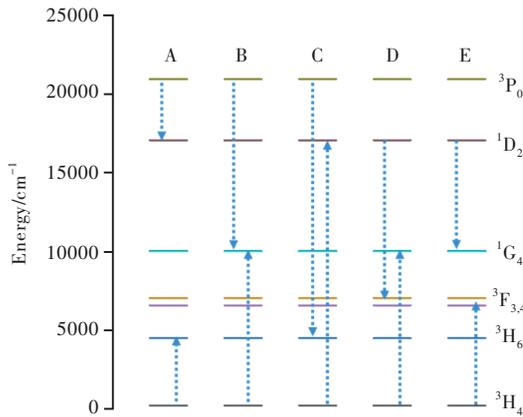


图 10 Pr³⁺中的交叉弛豫通道
Fig.10 Pr³⁺ cross relaxation channels

为了评估 D-A 交叉弛豫的影响,我们计算了掺 Pr³⁺晶体的交叉弛豫速率,其中 W_{CR}为交叉弛豫速率,τ_{exp}为³P₀能级荧光寿命,τ_{rad}为³P₀能级辐射跃迁寿命。对于激发态³P₀能级上的粒子,实验观测到的衰减速率 W(1/τ_{exp})是本征辐射跃迁速率 W_R(1/τ_{rad})、³P₀-¹D₂无辐射跃迁速率 W_{NR}(1/τ_{nr})和交叉弛豫速率 W_{CR}(1/τ_{cr})的加和,如公式(4)所述:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + W_{\text{CR}} + W_{\text{NR}} \quad (4)$$

$$W_{\text{CR}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} - W_{\text{NR}}$$

表 3 给出了计算得到的交叉弛豫速率,可以看到,LaF₃、CaF₂、YAP 等晶体的交叉弛豫速率达到了 10⁴ s⁻¹,远大于 D-D 能量迁移速率。此时,忽略 D-D 能量迁移速率是合理的。然而,SRA、LMA、LLF、YLF 晶体中 Pr³⁺离子交叉弛豫速率与 D-D 能量迁移速率均为 10³ s⁻¹量级,此时,必须要考虑 D-D 能量迁移的影响,后续会继续讨论。尽管 LaF₃、CaF₂ 和 YAP 晶体的交叉弛豫速率较大,但其辐射跃迁速率也较大,且³P₀-¹D₂多声子弛豫速率较低,因此,我们可以在 LaF₃、CaF₂ 和 YAP 晶体中实现可见光激光输出。SRA 和 LMA 晶体的交叉弛豫速率与其多声子弛豫速率(W_{NR})相当,尤其是 Pr³⁺:SRA,掺杂浓度高达 3%,其交叉弛豫速率仅为 0.2×10⁴ s⁻¹,远小于其辐射跃迁速率,这可能与 SRA 和 LMA 的配位数较大、平均键长较长以及适中的声子能量有关^[64]。YLF 和 LLF 晶体的交叉弛豫速率为(0.6~0.8)×10⁴ s⁻¹,也远低于其辐射跃迁速率,保证了其优良的激光性能。这些结果表明,声子能量、基质晶体结构、Pr³⁺离子掺杂浓度及其在晶体中的占位特征均会强烈影响交叉弛豫和多声子弛豫速率。图 11 给出了多声子弛豫和交叉弛豫速率与晶体声子能量的关系,可以看出,随声子能量增加,多声子弛豫速率增加而交叉弛豫速率降低,声子能量为 750 cm⁻¹时,两者大小相当。当晶体声子能量较小时(~350 cm⁻¹),多声子弛豫速率较低,但交叉弛豫速率过大,反而不利于激光输出。因此,晶体声子能量也不能太小,适中的声子能量可以有效平衡多声

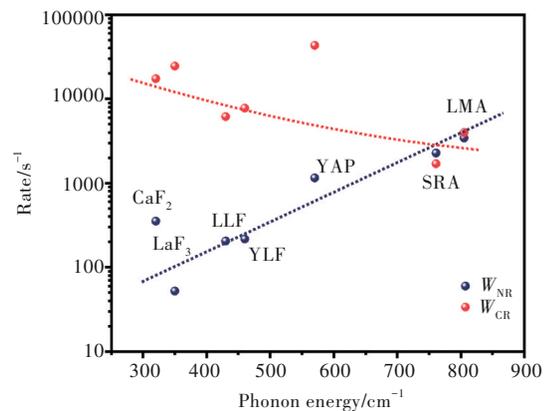


图 11 掺 Pr³⁺晶体多声子弛豫和交叉弛豫速率与基质晶体声子能量的关系

Fig.11 The multi-phonon assisted nonradiative transition from ³P₀ to ¹D₂ in Pr³⁺-doped matrix, and the cross relaxation rate of the P₀ level.

子弛豫和交叉弛豫的影响,对辐射跃迁最有利,如 Pr³⁺掺杂的 YLF、LLF、SRA 和 LMA 等晶体,其辐射跃迁效率(量子效率)都在 70% 以上。需要指出的是,Pr³⁺:YAP 晶体的交叉弛豫速率偏离了红色虚线,且 YF₃、SrF₂、YAG、Lu₂O₃、Y₂O₃ 和 ASL 晶体的数据也没有包括在内(相应 Pr³⁺掺杂浓度下晶体的³P₀能级辐射寿命未见报道)。此外,更大声子能量掺 Pr³⁺晶体的多声子弛豫和交叉弛豫速率也没有包括在内(未见文献报道),对图 11 中的演变规律还需要进一步研究。

接下来,我们将讨论主要的交叉弛豫通道及其相互作用机制。由于 Pr³⁺基态³H₄和激发态³P₀之间涉及到大量的中间态能级,并且需要吸收和发射声子来补偿能量不匹配,因此,区分出占据主导地位的交叉弛豫过程是很困难的。如前所述,由于 Pr³⁺:LaF₃晶体低温下的交叉弛豫速率远大于 D-D 能量迁移速率,通常情况下为了简化分析可以忽略 D-D 能量迁移的影响。此外,LaF₃晶体中 Pr³⁺离子的最低 4f⁵d¹能级位置较高,LaF₃的声子能量也较低,激发态吸收和³P₀-¹D₂的多声子弛豫也可以忽略。基于 Pr³⁺:LaF₃晶体,著名物理学家严懋勋教授^[82]等提出了通过合作吸收,用一个光子激发 LaF₃中两个相邻的 Pr³⁺离子,使一个离子被泵浦到³P₀能级,另一个进入到³F₂能级。因此,激发到³P₀态的离子少了一个猝灭通道,即附近被激发到³F₂的离子不能与它们交叉弛豫。通过测量这些离子相对于正常激发离子寿命的变化,推导了两个相邻离子之间的交叉弛豫速率。Hegarty 等^[83]测量了 2 K 下 20%Pr³⁺:LaF₃晶体的荧光衰减行为,观测到了交叉弛豫造成的发光猝灭,并运用 Inokuti-Hirayama(I-H)模型拟合了荧光衰减^[84],拟合得到的交叉弛豫速率为 8.9×10⁴ s⁻¹,为长程的偶极-偶极相互作用机制。进一步测量了样品 32 K 下的荧光衰减曲线,并推测出该温度下可能的交叉弛豫通道:³P₀+³H₄(1)→¹D₂(5)+³H₆(6)(图 10 中 A、C 过程)。同年,Vial 和 Buisson 等^[66]通过低温下的选择激发,研究了 Pr³⁺:LaF₃晶体不同的卫星峰对交叉弛豫的影响,认为只有距离中心离子第一近邻(0.410 nm)的 4 个 Pr³⁺和第二近邻(0.425 nm)的 2 个 Pr³⁺,以及第四近邻(0.442 nm)的 4 个 Pr³⁺对交叉弛豫有贡献,并认为³P₀+³H₄(1)→¹G₄(8)+¹G₄(9)、³P₀+³H₄(1)→¹G₄(9)+¹G₄(9)(图 10 中的 B 过程)是最可能的交叉弛豫通道,且为短程

的超交换相互作用机制。

为了进一步比较以上两种作用机制对交叉弛豫过程的影响,Morgan 和 Huber 等^[60]研究了一系列不同 Pr³⁺掺杂的 LaF₃样品 2 K 下³P₀的荧光衰减行为。图 12 给出了测试得到的荧光衰减曲线,可以发现,在衰减后期接近指数衰减,并且接近 Pr³⁺:LaF₃中的辐射寿命。采用长程的多级相互作用模型和短程的超交换相互作用进行拟合,得到的交叉弛豫速率如图 13(a)所示。可以发现两种模型拟合得到的交叉弛豫速率均随着 Pr³⁺离子浓度的增加而增大。他们进一步拟合了 $t = 0$ 时刻的衰减速率。从图 13(b)中可以看出,长程的偶极-偶极相互作用拟合结果和实验测量值存在着较大的偏差,而短程的超交换相互作用模型能够与实验测量值吻合得较好,只是在高浓度下对 PrF₃中的衰减速率比实验值低估了一倍。但超交换模型也存在一定的局限性,表现在荧光衰减前期拟合较好、而在衰减后段存在一定的偏差,这主要是由于忽略了第三近邻及其他近邻 Pr³⁺的影响。综合以上两个模型的分析结果,可以得出,在衰减前期,主要是第一、第二、第四近邻的 Pr³⁺离子间的短程超交换相互作用占据主导;在衰减后期,超交换相互作用和偶极-偶极相互作用都有贡献。因此,Pr³⁺:LaF₃的³P₀荧光猝灭并不是单一机制作用的结果,长程偶极-偶极相互作用和短程的超交换相互作用共存^[60]。

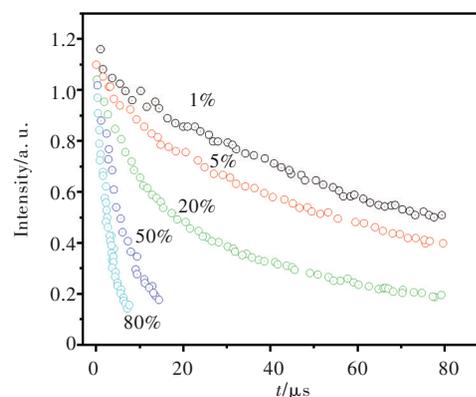


图 12 5 个不同浓度 Pr³⁺:LaF₃样品的荧光衰减^[60]

Fig.12 Fluorescence decay observed from the Pr³⁺:LaF₃ crystals^[60]

以上的讨论都是在忽略图 8 中的(Ⅲ)能量迁移过程前提下展开的。由于 D-D 之间的能量迁移速率强烈依赖于温度^[83],随温度变化该值会发生较大改变。当 D-D 间的能量迁移速率不可忽略时,测得的 Pr³⁺离子的荧光衰减行为是能量迁移

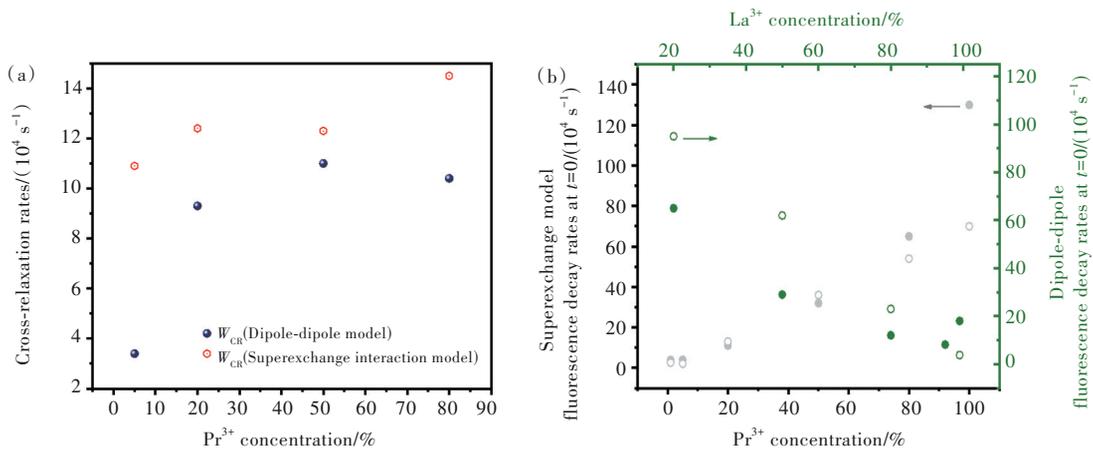


图 13 超交换相互作用及偶极-偶极相互作用模型拟合交叉弛豫速率(a)与 $t=0$ 时刻的衰减速率(b)随 Pr^{3+} 掺杂浓度的变化

Fig.13 Variation of cross relaxation rate(a) and fluorescence decay rate at $t=0$ (b) with Pr^{3+} doping concentration fitted by super-exchange and dipole-dipole interaction model

和交叉弛豫过程的叠加。在研究过程中,就需要从测得的总的能量转移特性中区分出 D-D 和 D-A 过程。Yokota-Tanimoto^[85]的扩散模型和 Bursh-stein^[54]的跳跃模型均考虑了 D-D 能量迁移的影响; Huber^[86]推导了能量传递的荧光衰减方程组,使用平均矩阵法给出了普适条件下的表达式。显然,当考虑到(III)过程时,情况复杂很多。目前,并没有相关的文献运用上述模型对 $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ 晶体的衰减行为进行拟合。

4 结论与展望

目前,稀土 Pr^{3+} 掺杂的激光晶体研究已经取得了很大的进展,以 $\text{Pr}^{3+}:\text{YLF}$ 为代表的激光晶体在绿光、橙光、红光、深红光等波段均实现了超过 3 W 的激光输出,其在红光波段的输出功率甚至达到了 6.7 W。近年来,以 SRA 为代表的氧化物基质晶体也引起了广泛的关注,已实现了超过 1 W 的激光输出。然而, Pr^{3+} 掺杂的其他基质材料的研究仍相对缓慢,无论是激光输出功率、斜效率、激光阈值均与发展成熟的 YLF 等晶体差距较大。本文概述了 Pr^{3+} 激活的激光晶体材料的研究进展,重点介绍了影响 Pr^{3+} 离子实现激光输出的限制性因素,阐述了激发态吸收、多声子弛豫和交叉弛豫等过程对光谱和激光性能的影响规律及物理机制,揭示了晶体阴阳离子电负性、配位数、平均键长、声子能量、 Pr^{3+} 离子掺杂浓度及其在晶体中的占位特征等因素与激光输出的内在联系,为新型可见光激光材料的筛选提供依据。

必须指出,已报道的 Pr^{3+} 掺杂的激光晶体材料的基质种类仍相对有限,激光性能有待提高。未来的研究中,(1)随着同步辐射光源技术的不断成熟发展,可以准确观测 Pr^{3+} 在不同基质环境下的最低 $4f^15d^1$ 组态位置,这对 Pr^{3+} 离子激发态吸收尤为关键;同时大量的实验数据表明,基质材料的晶体场环境相关的参数如配位数、中心离子 Pr^{3+} 与配体的平均键长、配位多面体的形状以及电子云扩大效应相关的参数如电负性差异都会严重影响到最低的 $4f^15d^1$ 激发态的位置。因此,后续激光晶体材料的发展可以考虑收集建立基质晶体材料数据库,基于 Dorenbos 的理论模型^[45-47]并采用机器学习进行高通量筛选,为设计 Pr^{3+} 掺杂的高效激光晶体提供一定的参考。(2)交叉弛豫过程造成的 $^3\text{P}_0$ 能级粒子数的退布居会极大地降低可见波段的发光强度,但目前具体交叉弛豫通道背后的相互作用机制仍有待进一步探讨。同时,对于掺 Pr^{3+} 晶体中的多声子弛豫和交叉弛豫速率随声子能量的演变规律也有待研究。此外,在考虑 D-D 能量迁移时,电子声子耦合机制也并没有定论。(3)不可否认,晶体生长、缺陷、热学光学特性同样也会影响激光输出表现,对于晶体特性的研究还需要进一步总结。我们相信,未来 Pr^{3+} 掺杂的激光晶体材料将会在可见激光领域占据一席之地。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220166>.

参 考 文 献:

- [1] KRÄNKEL C, MARZ AHL D T, MOGLIA F, *et al.* Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2016, 10(4): 548-568.
- [2] CASTELLANO-HERNÁNDEZ E, KALUSNIAK S, METZ P W, *et al.* Diode-pumped laser operation of Tb³⁺:LiLuF₄ in the green and yellow spectral range [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2020, 14(2): 1900229-1-7.
- [3] HUO X W, QI Y Y, ZHANG Y, *et al.* Research development of 589 nm laser for sodium laser guide stars [J]. *Opt. Laser Eng.*, 2020, 134: 106207-1-14.
- [4] YAO W C, LIU J, LI E H, *et al.* Tb, Y:SrF₂ crystal for efficient laser operation in the visible spectral region [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(4): 774-777.
- [5] TSAI C T, CHENG C H, KUO H C, *et al.* Toward high-speed visible laser lighting based optical wireless communications [J]. *Prog. Quantum Electron.*, 2019, 67: 100225-1-19.
- [6] 李纳, 刘斌, 施佼佼, 等. 可见光波段稀土激光晶体的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2019, 34(6): 573-589.
LI N, LIU B, SHI J J, *et al.* Research progress of rare-earth doped laser crystals in visible region [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2019, 34(6): 573-589. (in Chinese)
- [7] ENYA Y, YOSHIKAZUMI Y, KYONO T, *et al.* 531 nm green lasing of InGaN based laser diodes on semi-polar {20 $\bar{2}$ 1} free-standing GaN substrates [J]. *Appl. Phys. Express*, 2009, 2(8): 082101-1-3.
- [8] IMANISHI D. High-temperature operation of 640 nm wavelength high-power laser diode arrays [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, 56(3): 032702-1-5.
- [9] FANG Q N, LU D Z, YU H H, *et al.* Self-frequency-doubled vibronic yellow Yb:YCOB laser at the wavelength of 570 nm [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(5): 1002-1005.
- [10] LI W S, DU T J, LAN J L, *et al.* 716 nm deep-red passively Q-switched Pr:ZBLAN all-fiber laser using a carbon-nanotube saturable absorber [J]. *Opt. Lett.*, 2017, 42(4): 671-674.
- [11] LIN X J, JI S H, FENG Q C, *et al.* Heat-induced wavelength-switchable high-power CW orange Pr³⁺:YLF lasers [J]. *J. Lumin.*, 2022, 243: 118627.
- [12] TANAKA H, FUJITA S, KANNARI F. High-power visibly emitting Pr³⁺:YLF laser end pumped by single-emitter or fiber-coupled GaN blue laser diodes [J]. *Appl. Opt.*, 2018, 57(21): 5923-5928.
- [13] HE M M, CHEN S, NA Q X, *et al.* Watt-level Pr³⁺:YLF deep red laser pumped by a fiber-coupled blue LD module or a single-emitter blue LD [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2020, 18(1): 011405-1-5.
- [14] MANGOLD M, WITTWER V J, SIEBER O D, *et al.* VECSEL gain characterization [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(4): 4136-4148.
- [15] METZ P W, MARZ AHL D T, MAJID A, *et al.* Efficient continuous wave laser operation of Tb³⁺-doped fluoride crystals in the green and yellow spectral regions [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2016, 10(2): 335-344.
- [16] MARZ AHL D T, METZ P W, KRÄNKEL C, *et al.* Spectroscopy and laser operation of Sm³⁺-doped lithium lutetium tetrafluoride (LiLuF₄) and strontium hexaaluminate (SrAl₁₂O₁₉) [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(16): 21118-21127.
- [17] QI Y Y, ZHANG Y, HUO X W, *et al.* Analysis on the thermal effect of Pr:YLF crystal for power scaling [J]. *Opt. Eng.*, 2022, 61(4): 046108-1-15.
- [18] QI Y Y, HUO X W, BAI Z X, *et al.* High-energy, nanosecond orange laser at 604 nm based on Pr:YLF crystal at room temperature [J]. *Results Phys.*, 2021, 26: 104382-1-7.
- [19] SRIVASTAVA A M. Aspects of Pr³⁺ luminescence in solids [J]. *J. Lumin.*, 2016, 169: 445-449.
- [20] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55(5): 353-427.
- [21] 时秋峰, 王磊, 郭海洁, 等. 真空紫外光及 X 射线激发下 Pr³⁺掺杂 Ba₃La(PO₄)₃ 发光性质 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1756-1762.
SHI Q F, WANG L, GUO H J, *et al.* Luminescence properties of Pr³⁺ doped in Ba₃La(PO₄)₃ with vacuum ultraviolet and X-ray excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1756-1762. (in Chinese)
- [22] WANG D W, HUANG S H, YOU F T, *et al.* Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of Pr³⁺ in MYF₄ (M=Li, Na, and K) and LiLuF₄ [J]. *J. Lumin.*, 2007, 122-123: 450-452.

- [23] SOMMERDIJK J L, BRIL A, DE JAGER A W. Luminescence of Pr³⁺-activated fluorides [J]. *J. Lumin.*, 1974, 9(4): 288-296.
- [24] PÉDRINI C, BOUTTET D, DUJARDIN C, *et al.* Spectroscopic studies of the f→d ultraviolet transitions of Pr³⁺ in alkaline earth fluorides [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 220(6): 433-436.
- [25] MAKHOV V N, KHAIDUKOV N M, LO D, *et al.* Spectroscopic properties of Pr³⁺ luminescence in complex fluoride crystals [J]. *J. Lumin.*, 2003, 102-103: 638-643.
- [26] LEVEY C G, GLYNN T J, YEN W M. Excitation of the ¹S₀ state of Pr³⁺ in crystal hosts [J]. *J. Lumin.*, 1984, 31-32: 245-247.
- [27] GUMANSKAYA E G, KORZHIK M V, SMIRNOVA S A, *et al.* Interconfiguration luminescence of Pr³⁺ ions in Y₃Al₅O₁₂ and YAlO₃ single crystals [J]. *Opt. Spectrosc.*, 1992, 72(1): 86-88.
- [28] 赖昌, 王广川. YAlO₃晶体中 Pr³⁺的 4f²能级 [J]. *发光学报*, 2011, 32(9): 885-889.
LAI C, WANG G C. The 4f² energy levels of Pr³⁺ doped YAlO₃ crystal [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(9): 885-889. (in Chinese)
- [29] RODNYI P A, MIKHRIN S B, DORENBOS P, *et al.* The observation of photon cascade emission in Pr³⁺-doped compounds under X-ray excitation [J]. *Opt. Commun.*, 2002, 204(1-6): 237-245.
- [30] CORNACCHIA F, RICHTER A, HEUMANN E, *et al.* Visible laser emission of solid state pumped LiLuF₄: Pr³⁺ [J]. *Opt. Express*, 2007, 15(3): 992-1002.
- [31] METZ P W, HASSE K, PARISI D, *et al.* Continuous-wave Pr³⁺: BaY₂F₈ and Pr³⁺: LiYF₄ lasers in the cyan-blue spectral region [J]. *Opt. Lett.*, 2014, 39(17): 5158-5161.
- [32] SOTTILE A, PARISI D, TONELLI M. Multiple polarization orange and red laser emissions with Pr: BaY₂F₈ [J]. *Opt. Express*, 2014, 22(11): 13784-13791.
- [33] METZ P W, MÜLLER S, REICHERT F, *et al.* Wide wavelength tunability and green laser operation of diode-pumped Pr³⁺: KY₃F₁₀ [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(25): 31274-31281.
- [34] YU H, JIANG D P, TANG F, *et al.* Enhanced photoluminescence and initial red laser operation in Pr: CaF₂ crystal *via* co-doping Gd³⁺ ions [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 206: 140-142.
- [35] REICHERT F, MOGLIA F, MARZAHL D T, *et al.* Diode pumped laser operation and spectroscopy of Pr³⁺: LaF₃ [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(18): 20387-20395.
- [36] SATTAYAPORN S, LOISEAU P, AKA G, *et al.* Crystal growth, spectroscopy and laser performances of Pr³⁺: Sr_{0.7}La_{0.3}Mg_{0.3}Al_{11.7}O₁₉ (Pr: ASL) [J]. *Opt. Express*, 2018, 26(2): 1278-1289.
- [37] ZHOU S D, PAN Y X, LI N, *et al.* Spectroscopy and diode-pumped laser operation of Pr: LaMgAl₁₁O₁₉ crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 89: 14-17.
- [38] MARZAHL D T, REICHERT F, FECHNER M, *et al.* Laser operation and spectroscopy of Pr³⁺: LaMgAl₁₁O₁₉ [C]. *EPS-QEOD Europhoton Conference, Stockholm, 2012.*
- [39] FIBRICH M, JELÍNKOVÁ H, ŠULC J, *et al.* Pr: YAlO₃ microchip laser at 662 nm [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2010, 8(2): 116-119.
- [40] FIBRICH M, ŠULC J, JELÍNKOVÁ H. Pr: YAlO₃ laser generation in the green spectral range [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(23): 5024-5027.
- [41] FIBRICH M, ŠULC J, JELÍNKOVÁ H. Power-scaling of a Pr: YAlO₃ microchip laser operating at 747 nm wavelength at room temperature [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2014, 11(10): 105802-1-3.
- [42] MARZAHL D T, REICHERT F, METZ P W, *et al.* Efficient laser operation of diode-pumped Pr³⁺, Mg²⁺: SrAl₁₂O₁₉ [J]. *Appl. Phys. B*, 2014, 116(1): 109-113.
- [43] REICHERT F, CALMANO T, MÜLLER S, *et al.* Efficient visible laser operation of Pr, Mg: SrAl₁₂O₁₉ channel waveguides [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(15): 2698-2701.
- [44] CHEUNG Y M, GAYEN S K. Excited-state absorption in Pr³⁺: Y₃Al₅O₁₂ [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 49(21): 14827-14835.
- [45] DORENBOS P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. I. Fluoride compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(23): 15640-15649.
- [46] DORENBOS P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2000, 91(3-

- 4): 155-176.
- [47] DORENBOS P. The $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides [J]. *J. Lumin.*, 2000, 91(1-2): 91-106.
- [48] KALUSNIAK S, CASTELLANO-HERNÁNDEZ E, YALÇINOĞLU H, *et al.* Spectroscopic properties of Tb³⁺ as an ion for visible lasers [J]. *Appl. Phys. B*, 2022, 128(2): 33.
- [49] JORGENSEN C K. "Symbiotic" ligands, hard and soft central atoms [J]. *Inorg. Chem.*, 1964, 3(8): 1201-1202.
- [50] VAN DER KOLK E, DORENBOS P, VINK A P, *et al.* Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr³⁺ and Ce³⁺ in MSO₄ (M=Ba, Sr, and Ca) and predicting quantum splitting by Pr³⁺ in oxides and fluorides [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(19): 195129-1-12.
- [51] LAROCHE M, DOUALAN J L, GIRARD S, *et al.* Experimental and theoretical investigations of the $4f^2 \rightarrow 4f5d$ ground-state and excited-state absorption spectra of Pr³⁺ in LiYF₄ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, 17(7): 1291-1303.
- [52] LAROCHE M, BRAUD A, GIRARD S, *et al.* Spectroscopic investigations of the $4f5d$ energy levels of Pr³⁺ in fluoride crystals by excited-state absorption and two-step excitation measurements [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, 16(12): 2269-2277.
- [53] DIEHL R, BRANDT G. Crystal structure refinement of YAlO₃, a promising laser material [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1975, 10(2): 85-90.
- [54] BRUSHTEĬN A I. Hopping mechanism of energy transfer [J]. *Sov. J. Exp. Theor. Phys.*, 1972, 35(5): 882-885.
- [55] SELZER P M, HAMILTON D S, FLACH R, *et al.* Phonon-assisted energy migration in Pr³⁺:LaF₃ [J]. *J. Lumin.*, 1976, 12-13: 737-741.
- [56] SCHUURMANS M F H, VAN DIJK J M F. On radiative and non-radiative decay times in the weak coupling limit [J]. *Phys. B+C*, 1984, 123(2): 131-155.
- [57] VAN DIJK J M F, SCHUURMANS M F H. On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for $4f-4f$ transitions in rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1983, 78(9): 5317-5323.
- [58] NAIK R C, KARANJIKAR N P, RAZVI M A N. Concentration quenching of fluorescence from ¹D₂ state of Pr³⁺ in YPO₄ [J]. *J. Lumin.*, 1992, 54(3): 139-144.
- [59] VAN VLIET J P M, BLASSE G. Luminescence properties of the Pr³⁺ ion in La_{1-x}Pr_xMgAl₁₁O₁₉ [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 143(3): 221-224.
- [60] MORGAN G P, HUBER D L, YEN W M. The nature of the ³P₀ fluorescence quenching processes in LaF₃:Pr³⁺ [J]. *J. Lumin.*, 1986, 35(5): 277-287.
- [61] HOLSTEIN T, LYO S K, ORBACH R. Phonon-assisted energy transport in inhomogeneously broadened systems [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, 36(15): 891-894.
- [62] HUBER D L, HAMILTON D S, BARNETT B. Time-dependent effects in fluorescent line narrowing [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, 16(10): 4642-4650.
- [63] HAMILTON D S, SELZER P M, YEN W M. Spectral energy transfer in PrF₃, PrCl₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, 16(5): 1858-1869.
- [64] FAN H X, CHEN Y, YAN T, *et al.* Crystal growth, spectral properties and Judd-Ofelt analysis of Pr³⁺:LaMgAl₁₁O₁₉ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 767: 938-943.
- [65] WEBER M J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er³⁺ in LaF₃ [J]. *Phys. Rev.*, 1967, 157(2): 262-272.
- [66] VIAL J C, BUISSON R. Evidence for energy transfer induced by superexchange in LaF₃:Pr³⁺ [J]. *J. Physique Lett.*, 1982, 43(21): 745-753.
- [67] SONI H R, GUPTA S K, TALATI M, *et al.* Ground state and lattice dynamical study of ionic conductors CaF₂, SrF₂ and BaF₂ using density functional theory [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2011, 72(8): 934-939.
- [68] 于浩. Re(Pr, Eu, Dy):CaF₂晶体光谱与可见光激光性能研究 [D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2019.
YU H. *Investigation on Spectral Properties and Visible Laser Performance of Re(Pr, Eu, Dy) Doped Calcium Fluoride Crystals* [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2019. (in Chinese)
- [69] KHIARI S, VELAZQUEZ M, MONCORGÉ R, *et al.* Red-luminescence analysis of Pr³⁺ doped fluoride crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 451(1-2): 128-131.

- [70] PAPADOPOULOS A D, RAPTIS Y S, ANASTASSAKIS E. Raman study of SrF₂ under uniaxial stress [J]. *Solid State Commun.*, 1986, 58(9): 645-648.
- [71] YI G Q, MEI B C, LI W W, *et al.* Synthesis and luminescence characterization of Pr³⁺, Gd³⁺ co-doped SrF₂ transparent ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(1): 279-286.
- [72] REICHERT F, MOGLIA F, METZ P W, *et al.* Prospects of holmium-doped fluorides as gain media for visible solid state lasers [J]. *Opt. Mater. Express*, 2015, 5(1): 88-101.
- [73] CORNACCHIA F, DI LIETO A, TONELLI M, *et al.* Efficient visible laser emission of GaN laser diode pumped Pr-doped fluoride scheelite crystals [J]. *Opt. Express*, 2008, 16(20): 15932-15941.
- [74] BADTKE M, TANAKA H, OLLENBURG L J, *et al.* Passively Q-switched 8.5-ns Pr³⁺:YLF laser at 640 nm [J]. *Appl. Phys. B*, 2021, 127(6): 83-1-6.
- [75] MONCORGE R. Laser crystals with low phonon frequencies [J]. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2003, 28(6): 5-20.
- [76] MALTA O L, ANTIC-FIDANCEV E, LEMAITRE-BLAISE M, *et al.* Up-conversion in YAG:Pr³⁺: evidence for a step-wise photon absorption process [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 129(6): 557-561.
- [77] WEBER M J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate [J]. *Phys. Rev. B*, 1973, 8(1): 54-64.
- [78] MALINOWSKI M, GARAPON C, JOUBERT M F, *et al.* One-and two-photon spectroscopy of Pr³⁺-doped YAlO₃ crystals [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1995, 7(1): 199-211.
- [79] JU M, LIANG H, ZHU Y S, *et al.* Insights into the microstructures and energy levels of Pr³⁺-doped YAlO₃ scintillating crystals [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(7): 5107-5113.
- [80] MERKLE L D, ZANDI B, MONCORGE R, *et al.* Spectroscopy and laser operation of Pr, Mg: SrAl₁₂O₁₉ [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(4): 1849-1856.
- [81] CAPOBIANCO J A, VETRONE F, BOYER J C, *et al.* Visible upconversion of Er³⁺ doped nanocrystalline and bulk Lu₂O₃ [J]. *Opt. Mater.*, 2002, 19(2): 259-268.
- [82] YEN W M, LEVEY C G, HUANG S H, *et al.* Multiphoton and multiion effects in the spectra of Pr_{1-x}La_xF₃ [J]. *J. Lumin.*, 1981, 24-25: 659-662.
- [83] HEGARTY J, HUBER D L, YEN W M. Fluorescence quenching by cross relaxation in LaF₃:Pr³⁺ [J]. *Phys. Rev. B*, 1982, 25(9): 5638-5645.
- [84] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.
- [85] YOKOTA M, TANIMOTO O. Effects of diffusion on energy transfer by resonance [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1967, 22(3): 779-784.
- [86] HUBER D L. Fluorescence in the presence of traps [J]. *Phys. Rev. B*, 1979, 20(6): 2307-2314.



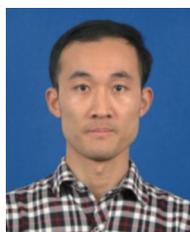
许崇磊(1996-),男,山东临沂人,硕博连读研究生,2019年于青岛科技大学获得学士学位,主要从事可见光激光晶体的研究。

E-mail: xuchonglei19@mails.ucas.ac.cn



苏良碧(1979-),男,湖北荆州人,博士,研究员,博士生导师,2005年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事激光与光学晶体材料的研究。

E-mail: suliangbi@mail.sic.ac.cn



马凤凯(1988-),男,新疆阿克苏人,博士,讲师,硕士生导师,2018年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事宽光谱超快激光晶体材料的局域结构设计性能的研究。

E-mail: mafengkai@jnu.edu.cn