

中红外宽带发射氟化铅激光晶体性能研究

张沛雄, 李真, 尹浩, 陈振强*

暨南大学理工学院光电工程系广东省晶体材料和晶体激光技术与应用工程技术研究中心, 广东 广州 510632

摘要 中红外激光在光电对抗、激光雷达、遥感探测、激光手术、光纤通信、科学研究等领域中有着非常重要的应用。中红外激光增益材料作为中红外激光器的核心工作介质, 具有举足轻重的地位。其中, 设计和生长既满足当前泵浦条件又具有高效中红外荧光发射性能的激光晶体成为了研究热点。从优化中红外发光离子光谱性能角度出发, 回顾了本课题组近年来关于新型宽带发射稀土离子掺杂氟化铅中红外激光晶体的研究结果, 以为后续研究提供一定的参考。

关键词 激光技术; 中红外激光晶体; PbF_2 晶体; $3\ \mu\text{m}$; 光谱性能

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0101011

1 引言

水分子在 $2.7\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 波段有强烈的吸收能力, 能够大大降低人体组织的创伤, 因此该波段激光被广泛应用在眼科手术、牙科治疗、激光美容等医学领域中。此外, 该波段位于分子指纹区, 对应多种分子振动能级, 在大气环境监测方面具有广泛的应用。因此, 人们致力于寻找一种在该波段具有宽带发射的中红外激光增益介质, 以获得宽带可调谐的中红外激光光源^[1-7]。

目前能够实现中红外激光输出的方式主要有两种。其一是利用非线性频率转换技术, 主要基于非线性晶体, 如周期性极化铌酸锂 (PPLN)、磷锑锌 (ZGP)、磷硅镉 (CSP) 等, 通过光参量振荡、光参量放大、差频等方式实现中红外激光的可调谐输出^[8-12]。此技术方案的发展最为成熟, 然而需要用到多种光学晶体, 系统较为复杂, 不利于小型化、集成化的商业应用。其二是直接受激辐射产生中红外激光, 主要利用光纤激光器、固体激光器等。其中, 光纤声子能量较高, 同时存在拉曼散射和受激布里渊散射, 较难直接获得高效的中红外激光输出。而激光晶体具有较高的抗损伤阈值, 声子能量较低, 是

较为理想的中红外激光增益介质。根据激活离子种类的不同, 中红外激光晶体大致可以分为两类。其一是 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 等过渡金属离子掺杂的 ZnS 、 ZnSe 晶体, 目前已经实现 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 宽带可调谐的中红外激光输出^[13-14]。然而, 这类晶体的主要问题是晶体质量不高、掺杂离子分布不均匀、缺乏成熟泵浦源, 这限制了此类激光器大规模的商业化应用。其二是直接通过商用激光二极管泵浦抽运稀土离子 (Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 等) 掺杂的激光晶体, 获得中红外激光输出。该方案结构简单, 器件较少, 成本较低, 引起了研究人员的广泛关注。

在稀土掺杂的中红外激光晶体中, Er^{3+} 离子掺杂系列晶体的研究较为成熟。例如, Dinerman 等^[15] 采用 $970\ \text{nm}$ 激光二极管泵浦 $\text{Er}^{3+}:\text{YSGG}$ 、 $\text{Er}^{3+}:\text{GGG}$ 、 $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 激光晶体, 在 $\sim 3\ \mu\text{m}$ 波段获得了中红外激光。此外, 截至目前, 研究人员已陆续在 $\text{Er}^{3+}:\text{GSGG}$ ^[16]、 $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ ^[17]、 $\text{Er}^{3+}:\text{SrF}_2$ ^[18]、 $\text{Er}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ^[19]、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{LLF}$ ^[20]、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{YLF}$ ^[21] 等晶体中获得了 $\sim 3\ \mu\text{m}$ 中红外激光输出。然而, 依然存在一些难以克服的瓶颈问题。当前能够实现 $2.7\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 波段激光输出的稀土离子有 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、和 Dy^{3+} , 相应的能级跃迁为 $\text{Er}^{3+}:$

收稿日期: 2021-08-30; 修回日期: 2021-09-24; 录用日期: 2021-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(51972149, 61935010, 51872307)、广东省重点领域研发计划(2020B090922006)

通信作者: *tzqchen@jnu.edu.cn

${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 和 $\text{Dy}^{3+}: {}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, 如图 1 所示。其中, Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的上下能级都处于激发态, 不可避免地存在严重的自终止效应, 即上能级寿命远远低于下能级寿命, 在激光运行中容易自终止, 导致效率低下、阈值高等瓶颈问题。同时, Er^{3+} 离子在 808 nm 和 980 nm 处的吸收系数较小, 无法充分吸收泵浦能量, 大大增强了

热透镜效应, 极大地限制了 Er^{3+} 离子 2.7 μm 的激光输出效率^[22]。而对于 Ho^{3+} 和 Dy^{3+} 离子, Ho^{3+} 的泵浦吸收带主要位于 1.15 μm 处, Dy^{3+} 的泵浦吸收带主要位于 1.1 μm 和 1.3 μm 处, 当前还并没有成熟的商用高功率激光二极管 (Laser Diode, LD) 泵浦源, 这严重阻碍了该类激光器的进一步发展。

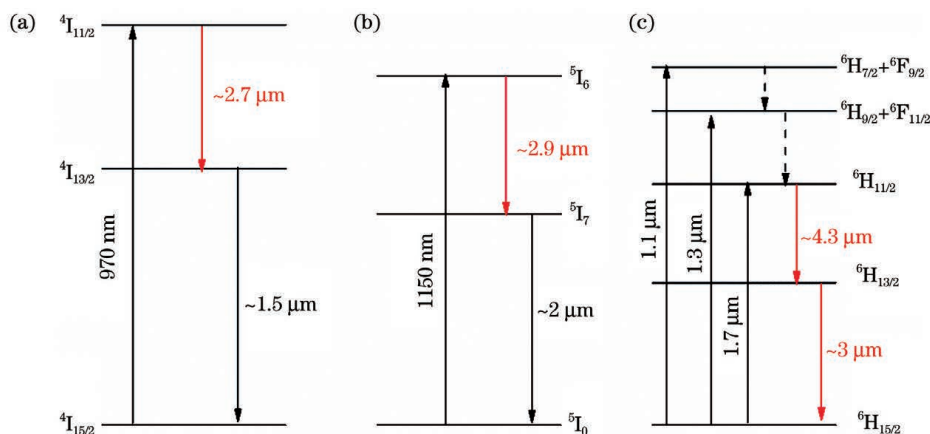


图 1 不同离子在 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段发光的简化能级图。(a) Er^{3+} ; (b) Ho^{3+} ; (c) Dy^{3+}

Fig. 1 Simplified energy level diagrams of different ions emitting in $\sim 3 \mu\text{m}$ band. (a) Er^{3+} ; (b) Ho^{3+} ; (c) Dy^{3+}

针对上述瓶颈问题, 本文从优化中红外发光离子光谱性能角度出发, 回顾了本课题组近年来关于 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 三种不同能级耦合作用体系的研究工作, 分析了影响中红外激光晶体光谱性能的因素。

2 基于 PbF_2 的宽带发射新型中红外激光晶体

激光晶体是由基质晶体材料和激活发光离子组成的, 影响其发光效率的因素自然来自于基质晶体和发光离子两方面。其中, 中红外激光处于长波波段, 与基质晶体晶格的振动能量相当, 受基质材料声子能量的影响较大, 热效应比较严重, 因此激光器的稳定性较低。同时, 辐射跃迁效率较低, 极大地影响了激光器的输出效率。因此, 基质晶体的声子能量越低, 中红外波段的荧光发光效率就会相对越高。众所周知, 氟化物晶体的声子能量比氧化物晶体的声子能量低。因此, 我们选取 PbF_2 作为激光晶体基质, 该晶体属于萤石结构立方晶系, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 晶格常数 $a=b=c=5.94 \times 10^{-10}$ m, 声子能量仅为 257 cm^{-1} ^[23], 大约是 YAG 晶体的 1/3, 有利于提高中红外波段的荧光效率。下面重点介绍

$\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 三种新型中红外激光晶体。

2.1 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$

图 2 所示为 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 离子之间的能级跃迁图^[24], 可以看出, 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中, Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子同时具有双重作用。其中, Er^{3+} 离子一方面作为激活离子, 可以在 2.7 μm 波段产生荧光发射; 另一方面, Er^{3+} 离子可以作为 Ho^{3+} 离子的敏化离子, 通过能量传递 1 (ET1) 的方式, 为 $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$ 的能级跃迁提供泵浦能量, 产生 2.9 μm 的荧光发射, 解决 Ho^{3+} 离子缺乏泵浦源的难题。而 Ho^{3+} 离子, 一方面作为激活离子, 在 2.9 μm 波段处产生荧光发射; 另一方面, 可以作为 Er^{3+} 离子的退激活离子, 通过能量传递 4 (ET4), 降低 $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$ 能级的荧光寿命, 抑制 Er^{3+} 离子的自终止瓶颈效应。而上述 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 在 3 μm 波段同时发光, 会出现明显的荧光光谱重叠现象, 有效地拓宽了该波段的荧光发射范围。更进一步地, 共掺 Pr^{3+} 离子同时作为 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的退激活离子 [分别通过能量传递 5 (ET5) 和能量传递 6 (ET6) 方式], 有效地降低了 $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$ 和 $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7$ 能级的荧光寿命, 抑制了 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的自终止瓶颈效应, 实现了增强的 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的中红外荧光发射性能。

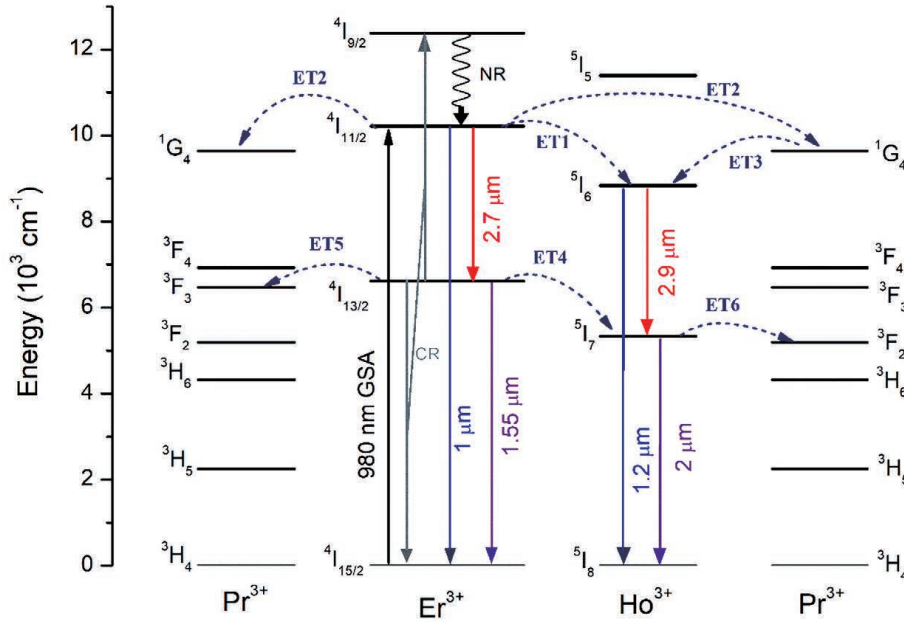


图 2 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 离子之间的能级跃迁^[24]

Fig. 2 Energy level transitions among Er^{3+} , Ho^{3+} and Pr^{3+} ions in $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystal^[24]

实验上,在 980 nm 激光二极管泵浦作用下, $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光光谱^[24] 如图 3 所示。可以看出,共掺杂 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光半峰全宽均为单掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 和 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的 2 倍左右,实现了明显的光谱拓宽。同时, $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光强度也强于单掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 和 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体,表明基于 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 离子的敏化和退激活方案是有效的,能够拓宽 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光发射光谱并增强 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光发射性能。

$\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的光谱参数如表 1 所示^[24],其中 β 为荧光分支比, τ 为荧光寿命。与单掺杂 $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体相比, Ho^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的退激活作用,使得 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Er^{3+} 离

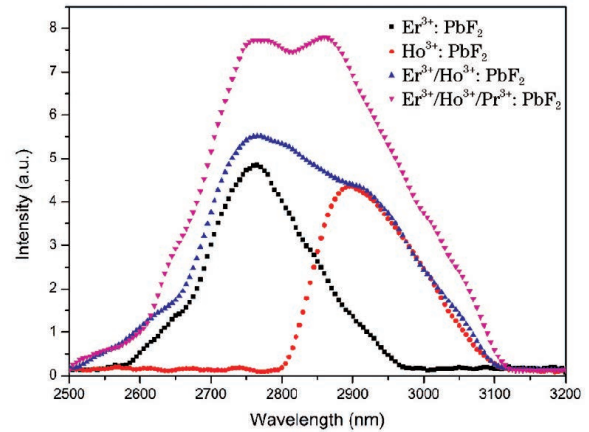


图 3 $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光光谱^[24]

Fig. 3 Fluorescence spectra of $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystals^[24]

表 1 $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的光谱参数^[24]

Table 1 Spectral parameters of $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystals^[24]

Crystal	$\beta / \%$		τ / ms			
	$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	$\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$	$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$	$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$	$\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_6$	$\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$
$\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$	14.9	—	6.03	14.30	—	—
$\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$	—	13.6	—	—	1.82	9.71
$\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$	20.1	11.5	4.85	2.36	2.13	11.60
$\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$	21.4	19.8	3.46	0.08	2.86	1.43

子的荧光分支比从 14.9% 上升到 20.1%。而随着退激活离子 Pr^{3+} 的进一步共掺, Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的荧光分支比得到进一步提升, 特别是 Ho^{3+} 离子的荧光分支比从单掺的 13.6% 提升到 19.8%。而越大的荧光分支比, 越有利于实现有效的荧光发射。上述结果表明, 相比于单掺或是双掺晶体, 三掺 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体具有更优越的中红外荧光发射性能。

为了进一步研究能级之间的相互作用, 研究者测试了上述系列晶体中 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 中红外荧光发射上下能级的荧光寿命曲线, 结果如表 1 所示。可以看出, 一方面, 与 $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体相比, 在共掺杂 Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 离子之后, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 上能级的寿命从原来的 6.03 ms 下降到 3.46 ms, 降低了 42.6%, 然而, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 下能级的寿命从原来的 14.30 ms 下降到 0.08 ms, 降低了 99.44%, 最终, 在 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中, Er^{3+} 离子上能级寿命与下能级寿命之比达到了 4300%, 形成了明显的粒子数反转, 抑制了 Er^{3+} 离子的自终止瓶颈效应; 另一方面, 与 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体相比, 在共掺杂 Er^{3+} 和 Pr^{3+} 离子之后, Ho^{3+} 离子上能级寿命与下能级寿命之比从 18.7% 上升到 200%, 实现了粒子数的有效反转, 抑制了 Ho^{3+} 离子的自终止瓶颈效应。

在 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体体系中, 利用 Er^{3+} 离子的敏化作用, 可解决 Ho^{3+} 离子缺乏泵浦

源的难题, 利用 Ho^{3+} 和 Pr^{3+} 离子的退激活作用, 可解决 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 离子的自终止效应难题, 利用 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 离子的同时高效发光, 有效拓宽了 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段的荧光发射范围。

2.2 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$

Er^{3+} 离子在 808 nm 或 980 nm 处的吸收系数较低, 存在自终止瓶颈问题, 一般情况下, 可以通过增大 Er^{3+} 离子掺杂浓度的方案进行改善^[25]。但是, 随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高, 一方面, Er^{3+} 离子的吸收效率增大, 进而泵浦能量的利用率得到提高; 另一方面, $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递上转换和交叉弛豫增强, Er^{3+} 离子的自终止瓶颈效应得到抑制^[26]。然而, 随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的提高, 晶体的热导率和光学质量大幅降低, 不利于获得高效、高光束质量的 $\sim 3 \mu\text{m}$ 激光输出。因此, 研究者更倾向于另外一种方案, 即通过共掺杂敏化离子和退激活离子的方案来解决泵浦效率低下和自终止瓶颈效应^[27-30]。

图 4 所示为 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之间的能级跃迁图^[31]。由于 Yb^{3+} 离子在 970 nm 附近有强烈的吸收, 并且 Yb^{3+} 离子 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级与 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级和 Dy^{3+} 离子 $^6\text{H}_{5/2}$ 能级间的能级差较小, 因此 Yb^{3+} 离子可以同时作为 Er^{3+} 和 Dy^{3+} 离子的敏化离子^[25]。在 970 nm 激光二极管泵浦作用下, Yb^{3+} 离子从 $^2\text{F}_{7/2}$ 基态跃迁到 $^2\text{F}_{5/2}$ 激发态, 一方面, ET1 能量传递过

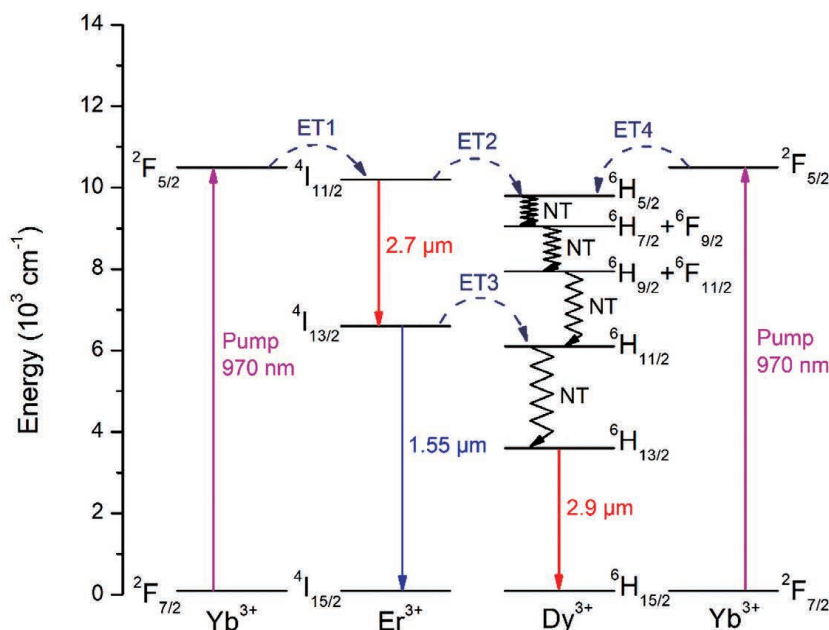


图 4 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之间的能级跃迁^[31]

Fig. 4 Energy level transitions among Yb^{3+} 、 Er^{3+} and Dy^{3+} ions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystal^[31]

程使得 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态能级的粒子数增多, 促进 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的能级跃迁; 另一方面, ET4 能量传递过程使得 Dy^{3+} 离子 $^6\text{H}_{5/2}$ 激发态能级的粒子数增多, 非辐射跃迁过程使得 Dy^{3+} 离子 $^6\text{H}_{13/2}$ 上能级的粒子数增多, 促进 $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 的能级跃迁。在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体中, Er^{3+} 和 Dy^{3+} 离子同时具有双重作用。其中, Er^{3+} 离子可以作为 $\sim 3 \mu\text{m}$ 发光的激活离子, 对应 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 能级跃迁; Er^{3+} 离子还可以作为 Dy^{3+} 离子的敏化离子, 通过 ET2 和 ET3 能量传递过程, 促进 $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 的能级跃迁, 有利于在 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段得到拓宽的荧光光谱和增强的荧光性能。而 Dy^{3+} 离子作为 $\sim 3 \mu\text{m}$ 发光的激活离子, 对应 $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 能级跃迁; Dy^{3+} 离子还可以作为 Er^{3+} 离子的退激活离子, 能够降低 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ 的能级寿命, 抑制其自终止瓶颈效应, 有利于形成粒子数反转, 进而实现 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段激光的输出。

在 970 nm 激光的激发下, 研究者测试了 $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体的中红外荧光光谱, 结果如图 5 所示^[31]。可以看出, 相比于单掺 $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ 和 $\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体, 在双掺 $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体中获得了拓宽的 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光发射光谱和增强的 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光发射性能, 特别是在 $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 波段, 发射得到明显的增强, 表明 Dy^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子具有非常显著的退激活效应。进一步地, 共掺 Yb^{3+} 离子后, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体的中红外荧光发射得到进一步的增强, 表明 Yb^{3+} 离子是有效的敏化离

子, 且能够增强泵浦吸收强度, 此时的荧光光谱的半峰全宽达到 265 nm, 有利于实现宽带可调谐的激光输出^[31]。

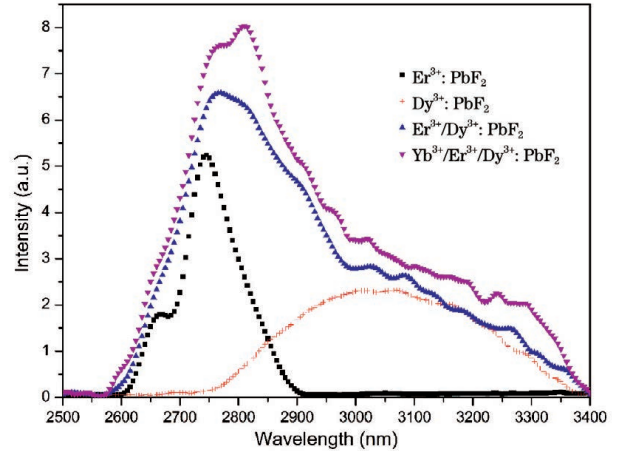


图 5 $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体的荧光光谱^[31]

Fig. 5 Fluorescence spectra of $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$, $\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$, $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ crystals^[31]

进一步地, 研究者测试了 $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体的中红外荧光发射寿命曲线, 拟合得到的荧光寿命如表 2 所示^[31]。在 $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体中共掺杂 Yb^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之后, $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的荧光分支比从原来的 14.5% 提高到 15.8%, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 上能级的寿命从原来的 6.029 ms 下降到 0.278 ms, 降低了 95.4%。然而, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 下能级的寿命从原来的 14.291 ms 下降到 0.307 ms, 降低了 97.9%。最终, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2}$ 上能级寿命与 $^4\text{I}_{13/2}$ 下能级寿命之比达到 90.55%。

表 2 $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体的光谱参数^[31]

Table 2 Spectral parameters of $\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$, $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ crystals^[31]

Crystal	$\beta(\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}) / \%$	τ / ms		$\frac{\tau(\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2})}{\tau(\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2})} / \%$
		$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2}$	$\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$	
$\text{Er}^{3+} : \text{PbF}_2$	14.5	6.029	14.291	42.19
$\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$	15.7	0.238	0.286	83.22
$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$	15.8	0.278	0.307	90.55

研究结果表明, Yb^{3+} 和 Dy^{3+} 离子的掺入, 一方面, 能够有效地解决 Er^{3+} 离子泵浦吸收效率低的问题, 增强 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光的发射强度; 另一方面, 在抑制 Er^{3+} 离子自终止瓶颈效应的同时, 能够拓宽 $\sim 3 \mu\text{m}$ 的荧光发射光谱, 表明 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体有望作为宽带可调谐激光器的候选增益介质。

2.3 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$

针对 Ho^{3+} 离子的本征吸收与商用激光二极管泵浦波长不匹配问题, 研究者在激光晶体中共掺杂 Yb^{3+} 等, Yb^{3+} 作为敏化离子使得晶体匹配商用激光二极管的泵浦波长, 提高吸收效率^[32-33]。由上述 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ 晶体可知, Dy^{3+} 可以作为

Er^{3+} 的有效退激活离子, 而针对 Ho^{3+} 离子的自终止瓶颈效应, 研究者在激光晶体中共掺杂 Dy^{3+} 离子, 降低 Ho^{3+} 离子 ${}^5\text{I}_7$ 下能级的荧光寿命, 增加粒子数的反转, 实现 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段激光的输出^[34-36]。图 6 为 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之间的能级跃迁图^[37]。在 970 nm 激光二极管泵浦作用下, Yb^{3+} 离子可以将其吸收的泵浦能量转移到 Ho^{3+} 离子的 ${}^5\text{I}_6$ 上能级 (ET1), 促进 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 的能级跃迁, 增强 Ho^{3+} 离子 2.85 μm 的荧光发射强度。同时, Yb^{3+} 离子可以利用 ET2 能量传递和非辐射跃迁过程, 增加 $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{13/2}$ 能级的粒子数, 促进 $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁的荧光

发射。在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中, Ho^{3+} 和 Dy^{3+} 离子具有双重作用。其中, Ho^{3+} 离子作为 $\sim 3 \mu\text{m}$ 发光的激活离子, 对应 $\text{Ho}^{3+}: {}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 能级跃迁; Ho^{3+} 离子可以作为 Dy^{3+} 离子的敏化离子, 通过 ET3 和 ET4 能量传递过程, 增强了 Dy^{3+} 离子 2.95 μm 的荧光发射。而 Dy^{3+} 离子作为 Ho^{3+} 离子的退激活离子, 通过能量传递 ET4, 降低了 Ho^{3+} 离子 ${}^5\text{I}_7$ 下能级的荧光寿命, 抑制了 Ho^{3+} 离子的自终止瓶颈效应; Dy^{3+} 离子作为 $\sim 3 \mu\text{m}$ 发光的激活离子, 与 Ho^{3+} 离子共同作用, 可以拓宽 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光发射光谱并增强 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光发射性能。

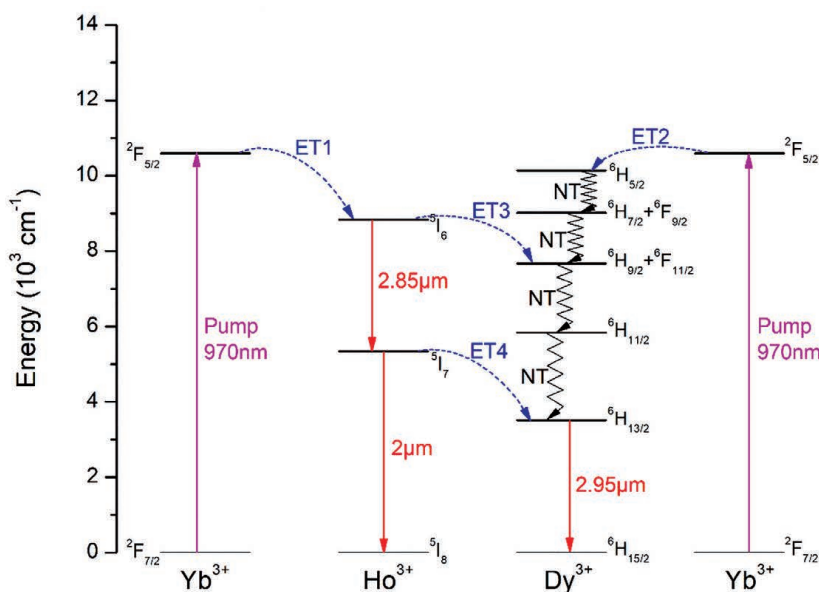


图 6 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Dy^{3+} 离子之间的能级跃迁^[37]

Fig. 6 Energy level transitions among Yb^{3+} , Ho^{3+} and Dy^{3+} ions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystal^[37]

基于 970 nm 激光的激发, 研究者测试了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的中红外荧光光谱^[37], 结果如图 7 所示。可以看出, 三个晶体都实现了明显的中红外荧光发射, 而 Ho^{3+} 和 Dy^{3+} 离子在 970 nm 波段没有本征吸收带, 这表明 Yb^{3+} 离子确实是有效的敏化离子, 能够将吸收的泵浦能量有效地传递给 Ho^{3+} 和 Dy^{3+} 离子, 从而实现红外荧光发射。此外, 也可以看到, 与单激活离子掺杂的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体相比, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光光谱强度增大了 2.5 倍, 表明 Dy^{3+} 离子对 Ho^{3+} 离子具有非常显著的退激活效应, 同时 Ho^{3+} 离子对 Dy^{3+} 离子具有有效的敏化作用, 而此时的荧光光谱的半峰全宽为 283 nm, 有望在 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段实现宽带可调谐的激光输出。

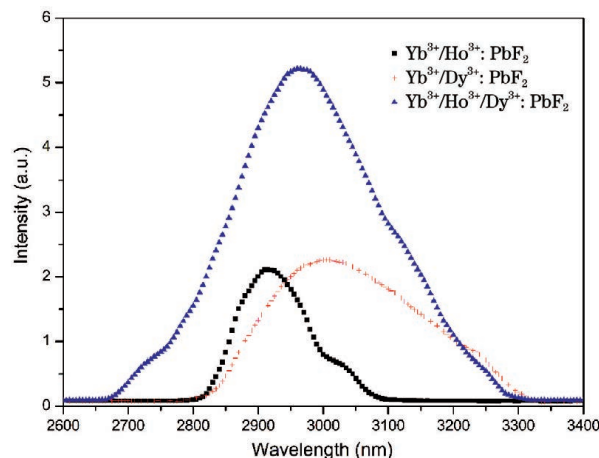


图 7 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光光谱^[37]

Fig. 7 Fluorescence spectra of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystals^[37]

同时,研究者测试了 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的荧光寿命曲线,拟合结果如表 3 所示^[37]。从表 3 可以看出,与 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体相比,利用基于 Yb^{3+} 离子敏化和 Dy^{3+} 离子退激活的调控方案,可以增大 $\text{Ho}^{3+}:\text{I}_6 \rightarrow \text{I}_7$ 跃迁的荧光分支比,荧光分支比由原来的 14.5% 提高到 15.7%。同时, Ho^{3+} 离子 I_6 上能级的寿命从原来的 2.036 ms 下降到 0.998 ms,降低

了 51.0%, Ho^{3+} 离子 I_7 下能级的寿命从原来的 4.446 ms 下降到 0.095 ms,降低了 97.9%。最终,在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体中, Ho^{3+} 离子 I_6 上能级寿命与 I_7 下能级寿命之比为 105.1%,表明 Yb^{3+} 和 Dy^{3+} 离子的掺入不仅解决了 Ho^{3+} 离子与商用激光二极管泵浦波长不匹配的问题,而且抑制了 Ho^{3+} 离子的自终止效应,更好地实现了粒子数反转。

表 3 $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体的光谱参数^[37]

Table 3 Spectral parameters of $\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ crystals^[37]

Crystal	$\beta(\text{Ho}^{3+}:\text{I}_6 \rightarrow \text{I}_7) / \%$	τ / ms		$\frac{\tau(\text{Ho}^{3+}:\text{I}_6)}{\tau(\text{Ho}^{3+}:\text{I}_7)} / \%$
		$\text{Ho}^{3+}:\text{I}_6$	$\text{Ho}^{3+}:\text{I}_7$	
$\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$	14.5	2.036	4.449	45.8
$\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{PbF}_2$	14.6	2.288	4.613	49.6
$\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$	5.7	0.998	0.095	105.1

综上所述, Yb^{3+} 和 Dy^{3+} 离子的掺入能够有效地解决 Ho^{3+} 离子缺乏有效泵浦源的问题,在抑制 Ho^{3+} 离子自终止瓶颈效应的同时,增强 $\sim 3 \mu\text{m}$ 荧光的发射强度,并且结合 Dy^{3+} 的有效发光,能够显著地拓宽 $\sim 3 \mu\text{m}$ 波段的荧光发射谱,表明 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}:\text{PbF}_2$ 晶体有望作为宽带可调谐激光器的候选增益介质。

3 结 论

以本课题组近年来关于优化稀土掺杂氟化铅中红外激光晶体光学性能的工作为例,说明了基于能级耦合理论同时实现中红外激光晶体光学性能增强和中红外激光晶体光谱拓宽的策略,这些策略可以成为优化激光晶体光学性能的一种辅助手段。然而,能级耦合存在复杂的相互作用过程,不可避免会引起不必要的负面影响,这种探索手段及相关机理还要进一步发展。另外,由于掺杂离子的掺入,晶体质量下降,因此,在优化光学性能的同时,生长高质量中红外激光晶体仍是该领域至关重要的研究方向。

参 考 文 献

[1] Lezal D, Zavadil J, Horak L, et al. Chalcogenide glasses and fibers for applications in medicine [J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4158: 124-132.
 [2] Sanghera J S, Busse L E, Aggarwal I D, et al. Infrared fibers for defense against MANPAD systems [J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5781: 7-14.

[3] Wang K, Pei B. Mid-infrared parametric oscillator with $3.76 \mu\text{m}$ output [J]. Chinese Journal of Lasers, 2000, 8: 691-693.
 王克强, 裴博. $3.76 \mu\text{m}$ 中红外激光参量振荡器 [J]. 中国激光, 2000, 8: 691-693.
 [4] Hu T, Dong B W, Luo X S, et al. Silicon photonic platforms for mid-infrared applications [Invited] [J]. Photonics Research, 2017, 5(5): 417-430.
 [5] Nie H K, Ning J, Zhang B T, et al. Recent progress of optical-superlattice-based mid-infrared optical parametric oscillators [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(5): 0501008.
 聂鸿坤, 宁建, 张百涛, 等. 光学超晶格中红外光参量振荡器研究进展 [J]. 中国激光, 2021, 48(5): 0501008.
 [6] Ma Y Y, Li X, Huang F F, et al. $2.9 \mu\text{m}$ emission properties and energy transfer mechanism in $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped tellurite glass [J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 196: 23-27.
 [7] He D B, Kang S, Zhang L Y, et al. Research and development of new neodymium laser glasses [J]. High Power Laser Science and Engineering, 2017, 5: e1.
 [8] Qu C B, Kang M Q, Xiang X J, et al. Theoretical study of $4.3 \mu\text{m}$ dual-wavelength pumped $\text{Dy}:\text{InF}_3$ high-energy mid-infrared fiber lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0801002.
 瞿崇兵, 康民强, 向祥军, 等. 双波长泵浦 $4.3 \mu\text{m}$ $\text{Dy}:\text{InF}_3$ 高能中红外光纤激光理论 [J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0801002.
 [9] Chaitanya Kumar S, Esteban-Martin A, Ideguchi T, et al. Few-cycle, broadband, mid-infrared optical

- parametric oscillator pumped by a 20-fs Ti: sapphire laser[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(5): L86-L91.
- [10] Elu U, Baudisch M, Pires H, et al. High average power and single-cycle pulses from a mid-IR optical parametric chirped pulse amplifier[J]. *Optica*, 2017, 4(9): 1024-1029.
- [11] Erny C, Moutzouris K, Biegert J, et al. Mid-infrared difference-frequency generation of ultrashort pulses tunable between $3.2\ \mu\text{m}$ and $4.8\ \mu\text{m}$ from a compact fiber source[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(9): 1138-1140.
- [12] Vasilyev S, Moskalev I S, Smolski V O, et al. Super-octave longwave mid-infrared coherent transients produced by optical rectification of few-cycle 25- μm pulses[J]. *Optica*, 2019, 6(1): 111-114.
- [13] Frolov M P, Korostelin Y V, Kozlovsky V I, et al. High-energy thermoelectrically cooled Fe: ZnSe laser tunable over $3.75\text{-}4.82\ \mu\text{m}$ [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(3): 623-626.
- [14] Kong X Y, Ke C J, Hu C F, et al. 65 mJ Fe^{2+} : ZnSe mid-infrared laser at room temperature [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(1): 0101011. 孔心怡, 柯常军, 胡呈峰, 等. 65 mJ 室温 Fe^{2+} : ZnSe 中红外激光器 [J]. *中国激光*, 2018, 45(1): 0101011.
- [15] Dinerman B J, Moulton P F. 3- μm cw laser operations in erbium-doped YSGG, GGG, and YAG [J]. *Optics Letters*, 1994, 19(15): 1143-1145.
- [16] Stoneman R C, Esterowitz L. Efficient resonantly pumped 2.8- μm Er^{3+} : GSGG laser [J]. *Optics Letters*, 1992, 17(11): 816-818.
- [17] Zhang Z, Su L B. Research progress of near 3 μm mid-infrared laser based on Er^{3+} doped single crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(8): 1361-1368. 张振, 苏良碧. 掺 Er^{3+} 晶体近 3 μm 中红外激光研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1361-1368.
- [18] Basiev T T, Orlovskii Y V, Polyachenkova M V, et al. Continuously tunable CW lasing near $2.75\ \mu\text{m}$ in diode-pumped Er^{3+} : SrF_2 and Er^{3+} : CaF_2 crystals [J]. *Quantum Electronics*, 2006, 36(7): 591-594.
- [19] Fan M, Li T, Zhao S, et al. Watt-level passively Q-switched Er: Lu_2O_3 laser at $2.84\ \mu\text{m}$ using MoS_2 [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(3): 540-543.
- [20] Nie H K, Zhang P X, Zhang B T, et al. Watt-level continuous-wave and black phosphorus passive Q-switching operation of Ho^{3+} , Pr^{3+} : LiLuF_4 bulk laser at $2.95\ \mu\text{m}$ [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, 24(5): 1-5.
- [21] Nie H, Xia H, Shi B, et al. High-efficiency watt-level continuous-wave $2.9\ \mu\text{m}$ Ho, Pr: YLF laser [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(24): 6109-6112.
- [22] Zhang P X, Li S M, Yang Y L, et al. Growth and performance optimization of mid-infrared fluoride laser crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(8): 1369-1378. 张沛雄, 李善明, 杨依伦, 等. 中红外氟化物激光晶体的生长和性能优化研究 [J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1369-1378.
- [23] Zhang P X, Yin J G, Zhang B T, et al. Intense $2.8\ \mu\text{m}$ emission of Ho^{3+} doped PbF_2 single crystal [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(13): 3942-3945.
- [24] Huang X B, Wang Y H, Zhang P X, et al. Efficiently strengthen and broaden $3\ \mu\text{m}$ fluorescence in PbF_2 crystal by $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ as co-luminescence centers and Pr^{3+} deactivation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 811: 152027.
- [25] Liu Y Y, Xia H P, Wang Y, et al. Effect of erbium concentration on spectroscopic properties of Er: $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ crystals with $2.7\ \mu\text{m}$ emission [J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 685-690.
- [26] Chen J, Sun D, Luo J, et al. Spectroscopic, diode-pumped laser properties and gamma irradiation effect on Yb, Er, Ho: GYSGG crystals [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(8): 1218-1220.
- [27] Denker B, Galagan B, Osiko V, et al. Yb^{3+} , Er^{3+} : YAG at high temperatures: energy transfer and spectroscopic properties [J]. *Optics Communications*, 2007, 271(1): 142-147.
- [28] Zhang P X, Wang R, Huang X B, et al. Sensitization and deactivation effects to Er^{3+} at $\sim 2.7\ \mu\text{m}$ mid-infrared emission by Nd^{3+} ions in $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{AlO}_3$ crystal [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 750: 147-152.
- [29] Huang F F, Wang T, Guo Y Y, et al. Positive influence of Tm^{3+} on effective Er^{3+} : $3\ \mu\text{m}$ emission in fluoride glass under 980 nm excitation [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2017, 82: 120-125.
- [30] Huang F, Liu X, Zhang Y, et al. Enhanced 2.7- and 2.84- μm emissions from diode-pumped $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped fluoride glass [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(20): 5917-5920.
- [31] Wang Y H, Zhang P X, Zhu S Q, et al. Broadened effect of Dy around $3\ \mu\text{m}$ of Yb/Er/Dy: PbF_2 crystal for broadband tunable lasers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(8): 4445-4452.
- [32] Diening A, Kück S. Spectroscopy and diode-pumped laser oscillation of Yb^{3+} , Ho^{3+} -doped yttrium scandium gallium garnet [J]. *Journal of Applied*

- Physics, 2000, 87(9): 4063-4068.
- [33] Wang Y, Li J, Zhu Z, et al. Activation effect of Ho^{3+} at 2.84 μm MIR luminescence by Yb^{3+} ions in GGG crystal [J]. Optics Letters, 2013, 38(20): 3988-3990.
- [34] Zhang H L, Sun D L, Luo J Q, et al. Growth and spectroscopic investigations of Yb, Ho : YAP and Yb, Ho, Pr : YAP laser crystals [J]. Journal of Luminescence, 2015, 158: 215-219.
- [35] Hong J Q, Zhang L H, Xu M, et al. Activation and deactivation effects to Ho^{3+} at $\sim 2.8 \mu\text{m}$ MIR emission by Yb^{3+} and Pr^{3+} ions in YAG crystal [J]. Optical Materials Express, 2016, 6(5): 1444-1450.
- [36] Zhang H L, Sun D L, Luo J Q, et al. Growth, thermal, and spectroscopic properties of a Cr, Yb, Ho, Eu : YAP laser crystal [J]. Optical Materials, 2014, 36(8): 1361-1365.
- [37] Wang Y H, Jiang C, Zhang P X, et al. Bandwidth enhancement of $\sim 3 \mu\text{m}$ emission and energy transfer mechanism in $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped PbF_2 crystal [J]. Journal of Luminescence, 2019, 212: 160-165.

Properties of Mid-Infrared Broadband Emission Lead Fluoride Laser Crystals

Zhang Peixiong, Li Zhen, Yin Hao, Chen Zhenqiang*

Guangdong Provincial Engineering Research Center of Crystal and Laser Technology, Department of Optoelectronic Engineering, College of Science & Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China

Abstract

Objective Mid-infrared (MIR) lasers, specifically broadband tunable MIR lasers operating at $\sim 3 \mu\text{m}$ have attracted much attention for numerous applications in scientific research and practical technologies such as laser microsurgery, remote sensing, atmospheric lidar measurement, wavelength division multiplexing (WDM) systems, and ultrashort pulsed lasers. It is well known that trivalent erbium (Er^{3+}), dysprosium (Dy^{3+}), and holmium (Ho^{3+}) ions are natural candidates for 2.7–3 μm lasers owing to the $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $\text{Dy}^{3+} : ^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, and $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ transitions. However, the $\sim 3 \mu\text{m}$ laser operations of Er^{3+} , Dy^{3+} , or Ho^{3+} ions cannot be obtained efficiently because of the fluorescence lifetime of the self-termination effect (i. e., fluorescence lifetimes at the upper levels are considerably shorter than fluorescence lifetimes at the lower levels, which results in self-saturation of population inversion) and the lack of an appropriate commercialized laser diodes (LDs). Therefore, in order to solve the bottleneck problem of Er^{3+} , Ho^{3+} , and Dy^{3+} ions activated mid-infrared laser crystals and obtain broadband fluorescence emission in the $\sim 3 \mu\text{m}$ band, which is beneficial to realize the broadband tunable output, we need a proper sensitizer ion with large absorption cross sections for Ho^{3+} and Dy^{3+} ions, appropriate deactivated ions with efficient depopulation of Er^{3+} and Ho^{3+} ions for population inversion, and a proper host with low phonon energy.

Methods The $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+} : \text{PbF}_2$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+} : \text{PbF}_2$ crystals are grown by the Bridgman technique. The concentrations of Yb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} and Pr^{3+} ions in the as-grown crystals are measured by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry analysis. Crystal structure identification is undertaken with an X-ray diffraction (XRD) method using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The absorption spectra are measured by a spectrometer. Spectrophotometers are used to measure the fluorescence spectra and the fluorescence decay curves. All the measurements are taken at room temperature and other conditions are kept as same as possible.

Results and Discussions For the $\text{Er}/\text{Ho}/\text{Pr} : \text{PbF}_2$ crystal, an enhanced broadband $\sim 3 \mu\text{m}$ emission with a large effective bandwidth (330 nm) pumped by a 980 nm LD is obtained (Fig. 3). Compared with the $\text{Er} : \text{PbF}_2$ and $\text{Ho} : \text{PbF}_2$ crystals, the $\text{Er}/\text{Ho}/\text{Pr} : \text{PbF}_2$ crystal presents a strong fluorescence emission intensity. It is also demonstrated that the Pr^{3+} ion is a suitable deactivated ion for Er^{3+} and Ho^{3+} ions with an efficient depopulation effect on the lower laser levels of $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2}$ and $\text{Ho}^{3+} : ^5\text{I}_7$ for enhancing the $\sim 3 \mu\text{m}$ fluorescence emission. For the $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Dy} : \text{PbF}_2$ crystal, broadened and enhanced emission with a full width at half maximum of 265 nm is obtained at $\sim 3 \mu\text{m}$ due to the fact that Er^{3+} and Dy^{3+} ions are used as the emission center at the same time (Fig. 5). For the $\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Dy} :$

PbF₂ crystal, broadband emission extending from 2600 nm to 3400 nm with a full width at half maximum of 283 nm is obtained (Fig. 7).

Conclusions The mid-infrared tunable lasers have a wide range of applications in military, medical, biological imaging, and scientific research fields. As the core working medium of mid-infrared tunable lasers, the gain medium plays an important role. In order to solve the bottleneck problem of Er³⁺, Ho³⁺, and Dy³⁺ ion activated mid-infrared laser crystals and obtain broadband fluorescence emission in the $\sim 3 \mu\text{m}$ band, which is beneficial to realize a broadband tunable output, this work proposes a relevant optical performance optimization control scheme. Based on the existence of coupling interaction between rare earth ion levels, three coupling schemes of Er³⁺/Ho³⁺/Pr³⁺: PbF₂, Yb³⁺/Er³⁺/Dy³⁺: PbF₂ and Yb³⁺/Ho³⁺/Dy³⁺: PbF₂ are proposed, and the optical properties are studied systematically. At the same time, an enhanced and widened 3 μm fluorescence emission is obtained, indicating that these kinds of crystals are expected to be gain materials for broadband tunable lasers.

Key words laser technique; mid-infrared laser crystal; PbF₂ crystal; 3 μm ; spectral performance