

# Er<sup>3+</sup>掺杂晶体绿光上转换连续波激光研究进展

楚琳琳<sup>1</sup> 李林军<sup>1,2</sup> 于晓洋<sup>1</sup> 王微<sup>1</sup> 田亮<sup>1</sup><sup>1</sup>哈尔滨理工大学测控技术与通信工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080<sup>2</sup>黑龙江工程学院, 光电子技术研究所, 黑龙江 哈尔滨 150050

**摘要** 连续波绿光激光在光数据贮存、彩色显示、医学荧光诊断和光通信等领域具有广泛的应用。上转换方式是实现连续波绿光激光的有效途径之一,近年来成为激光技术领域研究的热点。激光二极管(LD)抽运Er<sup>3+</sup>掺杂材料是获得连续波绿光激光输出的有效途径之一,具有稳定性好、荧光寿命长、对基质材料依赖性小等优点。对国内外Er<sup>3+</sup>掺杂绿光激光的研究进行了归纳与总结,讨论了稀土离子上转换发光对基质成分的依赖性,并对稀土离子绿光上转换发光的研究及其应用进行了展望。

**关键词** 材料; Er<sup>3+</sup> 掺杂; 上转换; 绿光; 连续波; 激光

中图分类号 TN 248.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.020004

## Research Progress on the Up-Conversion Continuous Wave Green Laser with the Er<sup>3+</sup> Doped Crystal

Chu Linlin<sup>1</sup> Li Linjun<sup>1,2</sup> Yu Xiaoyang<sup>1</sup> Wang Wei<sup>1</sup> Tian Liang<sup>1</sup><sup>1</sup>College of Measurement Control Tech & Communication Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China<sup>2</sup>Institute of Optoelectronic Technology, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150050, China

**Abstract** Continuous-wave green laser has been widely applied in various fields like optical data storage, color display, fluorescent diagnostic and optical communication. Up-conversion is one of the effective ways to achieve the continuous-wave green laser, which has become a hot research field of laser technology. Laser diode (LD)-pumped Er<sup>3+</sup>-doped material has the merits of good stability, long fluorescent lifetime and less dependence on the matrix material, which is suitable for obtaining a continuous-wave green laser output. The researches of the Er<sup>3+</sup>-doped green laser around the world are summarized and the dependence of up-conversion luminescence of rare earth ions on matrix material is discussed. Moreover, make an outlook for the research and application of the rare earth ion in terms of green up-conversion luminescence.

**Key words** materials; Er<sup>3+</sup> doped; up-conversion; green laser; continuous-wave; laser

**OCIS codes** 140.3500; 140.3613; 140.6810; 140.7300; 140.3460

## 1 引言

全固态激光器因具有体积小、效率高、光束质量好、可靠性高等优点,在水下通信、彩色显示和激光医疗等方面拥有良好的应用前景。全固态激光器最早起源于20世纪60年代<sup>[1]</sup>,但是由于早期受到半导体激光器热效应大、工作效率低等不利因素的限制,直到80年代后技术得到突破<sup>[2]</sup>,才逐渐成为研究和应用的热门。

全固态短波长连续波激光器中,发展速度最快、输出功率最高的是绿光激光器。全固态连续波绿光激光器被广泛地应用在海洋探测、污染检测、光电对抗医疗、激光表演等领域<sup>[3-8]</sup>。获得连续波绿光激光主要有以下

收稿日期: 2015-08-10; 收到修改稿日期: 2015-09-09; 网络出版日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(61378029)、中国博士后基金(2014M561366)、黑龙江省博士后出站启动金(LBH-Q14142)、黑龙江省教育厅项目(12541653)

作者简介: 楚琳琳(1991—),女,硕士研究生,主要从事激光光谱学和固态激光技术方面的研究。

E-mail: clinlingo@163.com

导师简介: 李林军(1978—),男,教授,硕士生导师,主要从事固态激光技术和激光光谱学方面的研究。

E-mail: lilj2013@126.com(通信联系人)

几种方法:1)在掺稀土离子的激光材料中利用上转换技术实现绿光激光输出;2)利用宽禁带半导体材料直接制作蓝绿波段的半导体激光器;3)利用非线性频率变换技术对近红外固体激光进行倍频<sup>[7]</sup>;4)以有机染料作为工作物质,对其进行激发实现连续波绿光激光输出。近年来,随着激光基质材料生长技术的提高,上转换激光性能也得到了提升,这方面的研究备受研究人员重视,上转换连续波绿光激光器的研究也成为了热点。研究人员不断地探索新的抽运机制、基质材料、稀土离子掺杂的种类和浓度,以期获得低声子能量、高机械性能、适合宽带抽运的上转换激光晶体。 $\text{Er}^{3+}$ 具有稳定性好、荧光寿命长、对基质材料依赖性小等优点,因此Er掺杂晶体在上转换连续波绿光激光输出的研究最受关注<sup>[9]</sup>。

本文在介绍 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂晶体实现上转换连续波绿光输出的运转机制的基础上,讨论了 $\text{Er}^{3+}$ 上转换绿光激光对不同基质材料的依赖性,并对 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂材料上转换绿光激光的研究及应用进行了展望。

## 2 $\text{Er}^{3+}$ 绿光上转换运转机制

上转换发光是一种反斯托克斯发光,主要通过多光子的吸收或者离子之间的能量传递等途径将长波辐射转换为短波辐射<sup>[10]</sup>。上转换现象最早是Bloembergen于1959年在对红外量子探测器(IRQC)的研究中提出的<sup>[11]</sup>。目前对上转换发光机制有多种观点,主要有:激发态吸收过程,即单离子的步进多光子吸收;直接双光子吸收、能量传递上转换、光子雪崩上转换、基态吸收等。其中,激发态吸收与能量传递上转换是重要的上转换发光过程。1979年,在 $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ 材料中发现了“光子雪崩”上转换发光<sup>[12]</sup>,由于雪崩过程需要大量的粒子数,因此在稀土离子掺杂浓度较高时才可能发生。

在上转换发光效率的研究中,一些如 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 等稀土离子,由于具有阶梯状能级结构和4f电子跃迁特性,可以产生很强可见辐射的高位态亚稳能级<sup>[13-16]</sup>,同时,这些离子具有低声子频率,其非辐射弛豫缓慢,可产生许多长寿命能级,即存在大量的中间亚稳态能级。其中稀土离子 $\text{Er}^{3+}$ 具有稳定性好、荧光寿命长、对基质材料依赖性小等优点,同时可以发出近乎蓝、绿、红的三原色光,因此被广泛应用为上转换发光的激活离子,部分成果已经获得成功应用。

上转换基质材料中 $\text{Er}^{3+}$ 的掺杂方式可分为单掺与共掺杂两种类型。单掺是指利用稀土离子中锐线型光谱的跃迁。共掺杂一般是指两种或两种以上的稀土一起掺杂。利用 $\text{Er}^{3+}$ 单掺或者利用 $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂已经在许多基质中实现上转换荧光输出。其谱线集中在 $\text{Er}^{3+}$ 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 的能级向基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁<sup>[17]</sup>。上转换荧光强度与激发光强度的关系表明,红绿上转换荧光都是双光子上转换过程<sup>[18]</sup>。下面以 $\text{Er}^{3+}$ 单掺为例,介绍 $\text{Er}^{3+}$ 上转换绿光运转机制。

$\text{Er}^{3+}$ 掺杂晶体绿光上转换机制如图1所示。使用980 nm的光源激发 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂材料,处于基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的 $\text{Er}^{3+}$ 吸收抽运光子后跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,再通过上转换过程跃迁到 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级,也就是通过二步激发 $\text{Er}^{3+}$ 到达 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级,大量处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级的 $\text{Er}^{3+}$ 弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,最后通过 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁辐射出绿光。在谐振腔的作用下,大量 $\text{Er}^{3+}$ 在 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级间跃迁,就能够实现连续波550 nm上转换激光输出。

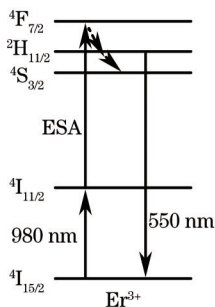


图1  $\text{Er}^{3+}$ 掺杂晶体绿光上转换机制示意图

Fig.1 Green up-conversion mechanism schematic of  $\text{Er}^{3+}$  doped crystal

## 3 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂晶体绿光上转换激光国内外研究现状

### 3.1 $\text{Er}^{3+}$ 发光研究

$\text{Er}^{3+}$ 的发光具有温度稳定性好、发光寿命长和对基质材料依赖性小等优点,被广泛应用为上转换基质的激活离子<sup>[19-20]</sup>。但上转换发光强度对基质材料、 $\text{Er}^{3+}$ 的掺杂浓度等条件很敏感,因此国内外学者在不断尝试

变化这些条件,力求获得高效率、高强度的 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂上转换发光材料。上转换发光基质材料可以分为氟化物、氧化物、氟氧化物和含硫化物几大类。其中氧化物基质材料的声子能量较大,氟化物和硫化物基质材料声子能量较小,因此氧化物基质材料发光效率不如氟化物和硫化物基质材料。但氧化物基质材料的稳定性要优于氟化物等基质材料,因此对稀土离子掺杂上转换发光基质材料的选择要兼顾声子能量和热稳定性、化学稳定性和机械性能等因素。

在 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂晶体中,氧化物和复合氧化物基质晶体由于熔点高、硬度大、物理化学性能稳定,不需要电荷补偿,是研制最多、应用最广的一类基质晶体。氧化物基质化学性质稳定、机械强度高,主要为含有过渡元素钛、锆、铈和稀土元素钐、镨、铈等的氧化物。常见的氧化物体系上转换材料有 $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{ZnWO}_4$ 、 $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 、 $\text{YVO}_4$ 等。 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{ZnWO}_4$ 和 $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 等上转换基质材料,它们的声子能量同其他氧化物基质材料相比较低,常用作激光上转换基质<sup>[21-24]</sup>。

氟化物基质由于具有声子能量低,发光效率高<sup>[25]</sup>,透光范围较宽以及良好的离子相容性成为上转换发光方面研究的热点。 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂氟化物晶体研究较多的基质材料有 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LiYF}_4$ 、 $\text{NaGdF}_4$ 和 $\text{NaYF}_4$ 等。

由于 $\text{Er}^{3+}$ 单掺氧化物基质、氟化物基质和硫化物基质等常见材料上转换发光性能都不是特别理想,因此国内外很多科研工作者开始研究 $\text{Er}^{3+}$ 和其他稀土离子共掺来提高上转换的发光效率,尤其是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺基质材料的上转换发光研究最多。在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺晶体中, $\text{Er}^{3+}$ 作为激活离子, $\text{Yb}^{3+}$ 作为敏化离子,敏化离子有效吸收激发光,通过能量传递给激活离子,最后有效提高 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺基质材料的发光效率。在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺基质材料实现绿光上转换的相关成果中,国内很多研究院所做了大量贡献,较为突出的是中国科学院福建物质结构研究所的相关研究成果。2009年,该所曾报道通过对几种实现 $1.5\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 激光输出的增益介质晶体进行相关研究,证实 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的激光晶体, $\text{Yb}^{3+}$ 作为敏化剂是十分有利于提高绿光上转换的<sup>[26]</sup>。2014年,该所又报道了在 $\text{Er}^{3+}$ 浓度固定情况下,将不同浓度的 $\text{Yb}^{3+}$ 掺入 $\text{AlON}:\text{Er}^{3+}$ 中,观察其光谱特性,结果显示在 $\text{Er}^{3+}$ 摩尔分数为1.6%时,掺入3.6%的 $\text{Yb}^{3+}$ 上转换效率最好,在样品实验过程中可观察到强烈的绿光<sup>[27]</sup>。在国外,2015年,韩国鲜文大学和墨西哥光学科学研究中心联合报道980 nm二极管激光器激发 $\text{Er}/\text{Yb}-\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷材料获得527 nm和547 nm的上转换发光<sup>[28]</sup>。目前,上转换效率最高的上转换发光材料 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 由Etchart等<sup>[29]</sup>报道,它的上转换效率比 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的效率高3~5倍,可以在较低的激发密度下实现较高的上转换发光。

综合 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂氧化物基质、氟化物基质和硫化物基质等常见材料的上转换发光性能, $\text{Er}^{3+}$ 掺杂氟化物基质材料上转换发光性能普遍较好,且很多 $\text{Er}^{3+}$ 单掺氟化物基质实现了绿光上转换连续波激光输出,如 $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 和 $\text{Er}:\text{LiLuF}_4$ 晶体都实现了绿光上转换连续波激光输出。

### 3.2 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂连续波上转换绿光激光研究现状

$\text{Er}^{3+}$ 掺杂基质的上转换激光器由于抽运机制、光源选择、环境等多方面因素的影响,实验过程中可能无法实现高功率的激光输出,但本身材料的优越性质,使其在连续波绿光波段输出方面仍具有一定潜力。国内外的研究者在低温和常温状态下都取得了一系列成果。

#### 3.2.1 低温条件下, $\text{Er}^{3+}$ 掺杂连续波上转换绿光激光器研究状况

在低温条件下,典型的绿光上转换激光研究成果如下:1989年,Tong等<sup>[30]</sup>采用染料激光器抽运 $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$

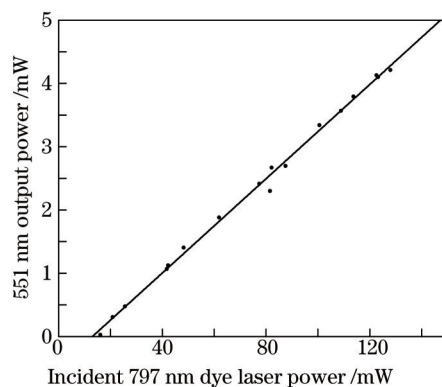


图2 797 nm 染料激光抽运 $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体在40 K时波长为551 nm上转换激光的平均输出功率

Fig.2 Average 551 nm output power of  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$  up-conversion laser against 797 nm dye-laser pump power at 40 K

晶体实现了 551 nm 的上转换光输出;在实验中,激光器的输出波长为 551 nm,运行温度为 40 K,当抽运功率为 130 mW 时,该激光器输出功率为 4.2 mW,抽运功率与输出功率关系如图 2 所示,光光转换效率为 3.2%。1989 年, Mefarlane 等<sup>[31]</sup>采用氩离子激光器抽运染料激光器,染料激光器输出波长为 791 nm,并以染料激光器作为抽运源,抽运  $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$  晶体实现了绿光上转换激光输出;在实验中获得了 2.5 mW 的 551 nm 激光输出,激光器的运行温度为 65 K。1996 年, Bahtat 等<sup>[32]</sup>报道了  $\text{Er}^{3+}$  在  $\text{TiO}_2$  中的上转换发光情况,选用输出波长为 800 nm 的钛蓝宝石激光器作为抽运源,在温度为 243 K 的条件下,  $\text{Er}^{3+}:\text{TiO}_2$  获得了 410 nm、525 nm 和 548 nm 三种波长上转换发光。

### 3.2.2 常温条件下, $\text{Er}^{3+}$ 掺杂连续波上转换绿光激光器研究状况

在常温状态下,典型的绿光波段上转换激光研究成果如下:1985 年, Antipenko 等<sup>[33]</sup>用  $\text{Er}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_3$  材料首次实现了室温下的上转换激光。2001 年, Golab 等<sup>[34]</sup>在室温下对  $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$  单晶衰变影响进行研究,在实验中分别选用中心输出波长为 808 nm 的连续波二极管激光器和输出波长为 785 nm 的脉冲运转激光器抽运  $\text{Er}^{3+}:\text{YVO}_4$  单晶,实现了 550 nm 绿光上转换,相对应的上转换光谱图如图 3 所示。

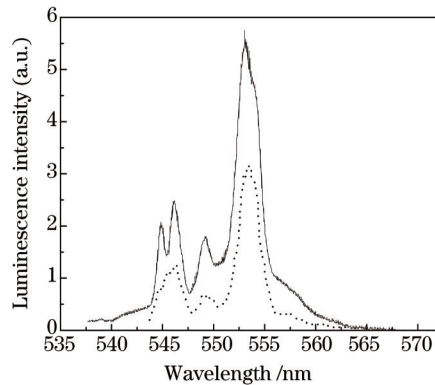


图3 室温下由 808 nm 连续波激光二极管激发(实线)和 785 nm 短脉冲(5 ns)激发(虚线)含有原子数分数为 4% Er 样本的上转换发光光谱

Fig.3 Room temperature upconverted luminescence spectra excited by continuous wave laser diode emitting at 808 nm (solid line) and by short pulse (5 ns) emitting at 785 nm—dotted line for the sample containing 4% (atom fraction) of erbium

1993 年,美国 Uniphase 公司用输出波长为 971 nm 的钛宝石抽运掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤激光器,在抽运功率为 59 mW 时,获得了 14 mW 的绿光输出,阈值抽运功率为 31 mW,斜率效率为 51%<sup>[35]</sup>;将钛宝石激光器更换为输出功率为 40 mW 的二极管组件,获得了 2.5 mW 的绿光输出,抽运功率加倍则可获得 10 mW 绿光。1994 年, Heine 等<sup>[36]</sup>进行了  $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$  晶体的绿光上转换激光研究;该课题组采用输出波长为 810 nm 的掺钛蓝宝石激光器抽运  $\text{Er}^{3+}$  掺杂原子数分数为 1% 的  $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$  晶体,实现了 40 mW 的 551 nm 绿光激光输出,激光器在室温下运行,激光器的输出耦合效率为 6.6%,相应的功率图如图 4 所示。1995 年,他们报道了  $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$  晶体在室温下采用 969 nm 抽运方式获得了 551 nm 的上转换绿光输出,输出功率达 45 mW<sup>[37]</sup>。

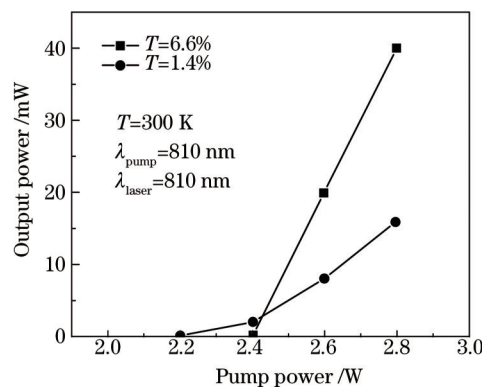


图4 掺Ti的蓝宝石激光器抽运 Er 掺杂浓度分别在 1.4%和 6.6%时 551 nm 激光的输入输出曲线(抽运功率测量无反馈)

Fig.4 Input-output curve for two different output couplings (1.4% and 6.6%) at 551 nm when pumped with a Ti:sapphire laser (The pump power is measured without feedback)



2002年, Huber等<sup>[38]</sup>又对 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 晶体上转换激光性能进行了研究, 实现了552 nm的绿光输出, 实验中选用 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂原子数分数为1%的 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 晶体作为上转换激光的工作物质, 选用钛蓝宝石激光器和二极管激光器作为抽运源, 实现8 mW的552 nm上转换绿光输出, 相应的实验原理图如图5所示。2006年, 他们进一步对 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 晶体上转换激光输出性能进行研究, 输出波长为970 nm的二极管激光器选作为 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 上转换激光器的抽运源,  $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 晶体参数不变, 选用552 nm透射率为4%的平凹镜作为激光器的输出镜, 实现了高达0.5 W的552 nm上转换绿光输出<sup>[39]</sup>, 实验原理图如图5所示, 发射光源换为二极管激光器。

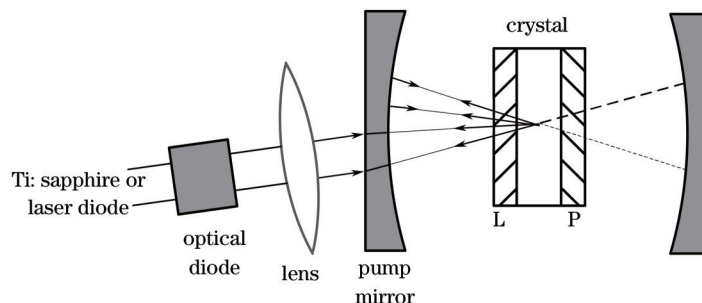


图5 实验原理图

Fig.5 Experimental schematic

2012年, 台湾国立成功大学的光子学教研室, 在室温下对掺杂 $\text{Er}^{3+}$ 的 $\text{LiLuF}_4$ 晶体进行研究, 实验中采用976 nm的光纤激光器作为抽运源, 利用带有552 nm $\pm$ 10 nm高反射涂层的 $\text{LiLuF}_4$ 晶体和反射率为96%的反射镜形成激光腔, 当低阈值条件下输入功率为8 mW时, 获得537 nm和538 nm的绿光输出, 最大功率可达320 mW, 平均上转换效率约为17%<sup>[40]</sup>。

可以看出, 上转换方法是获得绿光激光的有效途径之一。由于稀土离子的吸收和发射截面均随着温度的升高而降低, 温度升高引起无辐射弛豫几率增加, 增加了激光的阈值和激光晶体的热效应, 上转换激光的转换效率降低。因此, 相较常温条件, 在低温条件更容易实现 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂材料的连续波绿光上转换激光输出。

虽然一些晶体材料能够实现绿光上转换连续波激光输出, 但是很难实现高功率绿光上转换连续波激光输出, 主要存在以下几个方面: 1) 作为激光工作物质的大多数晶体存在缺陷。据文献报道,  $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 、 $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 、 $\text{Er}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 等常用工作物质尽管都实现了可见光波段上转换激光的连续输出, 但都或存在着诸如化学稳定性不好、机械性能不理想、热导率低、透光范围窄、稀土掺杂浓度低、声子能量高等缺点。这些缺点导致激光器阈值偏高, 从而不能显著提高可见光波段上转换激光的输出功率<sup>[35-42]</sup>; 2) 多采取二步以上的步进式激发态吸收上转换激光输出, 中间能级跃迁过程吸收能量较多, 能量损耗大, 实现激光输出困难<sup>[35-43]</sup>; 3) 激光器设计不合理, 注入的抽运功率低。上转换激光器的工作物质多采用单微片, 晶体吸收抽运功率受到限制, 从而也限制了上转换激光的输出。因此, 要想实现高功率的绿光上转换激光输出, 不但要有性能优良的激光晶体, 还要选择合适的抽运源及激光器谐振腔参数, 尽可能地减少中间能级跃迁过程的能量吸收。

## 4 总 结

目前, 国内外学者对 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂晶体绿光波段上转换研究主要有两大方面: 1) 上转换发光现象研究; 2) 绿光波段连续波上转换激光器。中心输出波长在970~980 nm的二极管激光器激发 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂激光晶体是实现上转换绿光现象的有效途径。在研究的大量 $\text{Er}^{3+}$ 单掺或共掺的晶体中,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{NaYF}_4$ 上转换发光效率最显著, 且前者的发光效率是后者的3~5倍。中心输出波长在800 nm附近和970 nm附近的二极管激光器抽运 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂激光晶体在低温或常温条件下都可实现连续波绿光上转换激光输出。近年来, 多种 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂氟化物晶体都实现了绿光上转换连续波激光输出, 其中 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 晶体在常温条件下获得高达0.5 W的552 nm连续波激光输出<sup>[39]</sup>, 可见对 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂氟化物晶体绿光上转换连续波激光研究是一种必然的趋势, 而对 $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ 晶体连续波绿光上转换激光输出的深入研究也必然成为其中的热点; 为了实现 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂氟化物晶体连续波绿光上转换激光高功率输出, 在晶体中掺入敏化离子用以提高上转换效率也将成为另一个研究热点。相较常温条件, 低温条件下抽运 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂上转换激光晶体, 光光转换效率更高、激光阈值更低, 但是在实际应用中低温运转的激光光源受到的限制较多, 研究常温运转的绿光连续波上转换

激光光源是一种必然的趋势。

### 参考文献

- 1 Newman R. Excitation of the  $\text{Nd}^{3+}$  fluorescence in  $\text{CaWO}_4$  by recombination radiation in GaAs[J]. Journal of Applied Physics, 1963, 34(2): 437.
- 2 Marshall L R, Kaz A, Burnham R L. Highly efficient TEM 00 operation of transversely diode-pumped Nd:YAG lasers[J]. Optics letters, 1992, 17(3): 186-188.
- 3 Burr K C, Tang C L, Arbore M A, *et al.*. Broadly tunable mid-infrared femtosecond optical parametric oscillator using all-solid-state-pumped periodically poled lithium niobate[J]. Optics letters, 1997, 22(19): 1458-1460.
- 4 Strössner U, Peters A, Mlynek J, *et al.*. Single-frequency continuous-wave radiation from 0.77 to 1.73  $\mu\text{m}$  generated by a green-pumped optical parametric oscillator with periodically poled  $\text{LiTaO}_3$ [J]. Optics letters, 1999, 24(22): 1602-1604.
- 5 Ye Zhisheng, Zhu Baozhong, Gao Huimin, *et al.*. Current advances in laser dermatology[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2000, 11(6): 677-680.  
叶志生, 朱宝忠, 高惠敏, 等. 激光在皮肤病学应用中的最新进展[J]. 光电子·激光, 2000, 11(6): 677-680.
- 6 Fan Jintao, Hu Minglie, Gu Chenglin, *et al.*. High power femtosecond green-pump optical parametric oscillator based on lithium triborate[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0902009.  
范锦涛, 胡明列, 顾澄琳, 等. 基于LBO的高功率飞秒绿光抽运的光学参量振荡器[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0902009.
- 7 Cai Xuwu, Yuan Zijun, Wang Li, *et al.*. Development of compact 2 kHz mJ-level 532 nm laser as laser source of lidar[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(6): 0602005.  
蔡旭武, 袁自钧, 王 礼, 等. 2 kHz毫焦耳级532 nm激光雷达紧凑型激光光源的研制[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0602005.
- 8 Hu Yonglu, Xu Wendong, Wang Chuang, *et al.*. Compact laser direct writing system[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1016003.  
胡永璐, 徐文东, 王 闯, 等. 小型激光直写光刻系统[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1016003.
- 9 Zang Jingcun, Xu Dongyong, Zou Yulin, *et al.*. Indirect sensitization upconversion luminescence and resonant energy transfer of  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{ZnWO}_4$ [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2002, 13(1): 43-45.  
臧竞存, 徐东勇, 邹玉林, 等. 钨酸锌中 $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ 间接敏化上转换和共振能量传输[J]. 光电子·激光, 2002, 13(1): 43-45.
- 10 Yang Jianhu, Dai Shixun, Jiang Zhonghong. Upconversion emission of rare earth ions and its recent developments[J]. Progress in Physics, 2003, 23(3): 284-298.  
杨建虎, 戴世勋, 姜中宏. 稀土离子的上转换发光及研究进展[J]. 物理学进展, 2003, 23(3): 284-298.
- 11 Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters[J]. Physical Review Letters, 1959, 2(3): 84-85.
- 12 Chivian J S, Case W E, Eden D D. The photon avalanche: a new phenomenon in  $\text{Pr}^{3+}$ -based infrared quantum counters[J]. Applied Physics Letters, 1979, 35(2): 124-125.
- 13 Soga K, Inoue H, Makishima A. Calculation and simulation of spectroscopic properties for rare earth ions in chloro-fluorozirconate glasses[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 2000, 274(1): 69-74.
- 14 Lin H, Pun E Y B, Liu X R.  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  glass for infrared and upconversion applications[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 2001, 283(1): 27-33.
- 15 Higuchi H, Takahashi M, Kawamoto Y, *et al.*. Optical transitions and frequency upconversion emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  glasses[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(1): 19-27.
- 16 Tsuda M, Soga K, Inoue H, *et al.*. Upconversion mechanism in  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(1): 29-37.
- 17 Xiao Siguo, Yang Xiaoliang, Liu Zhengwei. Violet upconverted luminescence in oxy-fluoride glass codoped by  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2000, 21(4): 359-362.  
肖思国, 阳效良, 刘政威.  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ 共掺杂氟氧混合物玻璃的紫色上转换发光研究[J]. 发光学报, 2000, 21(4): 359-362.
- 18 Lei Junhui, Xiao Siguo, Yan Lei, *et al.*. The upconversion mechanisms for the red and green emissions in  $\text{Er}^{3+}$  doped and  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped fluoride materials based on experiment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(9): 1382-1384.  
雷军辉, 肖思国, 闫 磊, 等.  $\text{Er}^{3+}$ 单掺,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂氟化物中红绿上转换荧光机理实验探索[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(9): 1382-1384.
- 19 Patra A, Friend C S, Kapoor R, *et al.*. Upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(8): 1909-1912.
- 20 Tsuda M, Soga K, Inoue H, *et al.*. Upconversion mechanism in  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation

- [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(1): 29–37.
- 21 Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, *et al.*. 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO–TeO<sub>2</sub> glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(10): 1752–1754.
- 22 Luo X X, Cao W H. Upconversion luminescence properties of Li<sup>+</sup>-doped ZnWO<sub>4</sub>:Yb, Er[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(8): 2078–2083.
- 23 Li Jing, Wang Jiyang, Zhang Huaijin, *et al.*. Optical properties of Er, Yb:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(3): 367–370.
- 李 静, 王继扬, 张怀金, 等. Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>晶体的光谱性质研究[J]. *人工晶体学报*, 2004, 33(3): 367–370.
- 24 Nie Qihua, Jin Zhe, Xu Tiefeng, *et al.*. Research progress of rare earth doped glasses with the blue and green upconversion fluorescence[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 25(5): 108–117.
- 聂秋华, 金 哲, 徐铁峰, 等. 蓝绿光上转换荧光输出的稀土掺杂玻璃研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(5): 108–117.
- 25 He Yunfen, Li Zhiguo, Zhu Jiqian. Development of upconversion laser materials of rare earth-doped fluoride glasses[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23(3): 85–90.
- 贺芸芬, 李志国, 朱基千. 掺稀土氟化物玻璃上转换发光材料发展概况[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23(3): 85–90.
- 26 Chen Y J, Huang J H, Lin Y F, *et al.*. Progress of 1.5~1.6 μm laser crystals[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2009, 28(11): 1359–1366.
- 27 Mingyi S U, Youfu Z, Kun W, *et al.*. Effect of Yb<sup>3+</sup> concentration on upconversion luminescence of AlON:Er<sup>3+</sup> phosphors[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(3): 227–230.
- 28 Li B, Joshi B, Kshetri Y K, *et al.*. Upconversion luminescence properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> in transparent α-Sialon ceramics[J]. *Optical Materials*, 2015, 39: 239–246.
- 29 Etchart I, Huignard A, Bérard M, *et al.*. Oxide phosphors for efficient light upconversion: Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> co-doped Ln<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> (Ln = Y, Gd)[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(19): 3989–3994.
- 30 Tong F, Risk W P, Macfarlane R M, *et al.*. 551 nm diode-laser-pumped upconversion laser[J]. *Electronics Letters*, 1989, 25(20): 1389–1391.
- 31 Mcfarlane R A. Dual wavelength visible upconversion laser[J]. *Applied Physics Letters*, 1989, 54(23): 2301–2302.
- 32 Bahtat A, Bouazaoui M, Bahtat M, *et al.*. Upconversion fluorescence spectroscopy in Er<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> planar waveguides prepared by a sol-gel process[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 1996, 202(1): 16–22.
- 33 Antipenko B M, Dumbravyanu R V, Perlin Y E, *et al.*. Spectroscopic aspects of the BaYb<sub>2</sub>F<sub>8</sub> laser medium[J]. *Optics & Spectroscopy*, 1985, 59(3): 377–380.
- 34 Golab S, Ryba R W, Dominiak D G, *et al.*. Effect of temperature on excitation energy transfer and upconversion phenomena in Er:YVO<sub>4</sub> single crystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 323(1): 288–291.
- 35 Piehler D. Upconversion process creates compact blue/green lasers[J]. *Laser Focus World*, 1993, 29(11): 95–102.
- 36 Heine F, Heumann E, Danger T, *et al.*. Green upconversion continuous wave Er<sup>3+</sup>:LiYF<sub>4</sub> laser at room temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(4): 383–384.
- 37 Heumann E, Bär S, Kretschmann H, *et al.*. Diode-pumped continuous-wave green upconversion lasing of Er<sup>3+</sup>:LiLuF<sub>4</sub> using multipass pumping[J]. *Optics letters*, 2002, 27(19): 1699–1701.
- 39 Heumann E, Bär S, Rademaker K, *et al.*. High power upconversion laser under OPS pumping[C]. *Conference on Lasers and Electro-Optics*, Optical Society of America, 2006: CThU4.
- 40 Tsao H X, Lin S T, Wang C L, *et al.*. A green upconversion laser with erbium-doped LiLuF<sub>4</sub> crystal by 976 nm fiber laser pump [J]. *International Journal of Optics and Applications*, 2012, 2(5): 72–75.
- 41 Johnson L F, Guggenheim H J. Infrared-pumped visible laser[J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 19(2): 44–47.
- 42 Heumann E, Bär S, Rademaker K, *et al.*. Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser[J]. *Applied physics letters*, 2006, 88(6): 061108.
- 43 Xu W, Zhang Z, Cao W. Excellent optical thermometry based on short-wavelength upconversion emissions in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped CaWO<sub>4</sub>[J]. *Optics letters*, 2012, 37(23): 4865–4867.

栏目编辑: 张浩佳