

稀土掺杂氟化物多波段上转换激光研究进展

黎浩¹, 崔珍珍¹, 陈卫清¹, 乔玉芳¹, 曹疆艳¹, 张明宇³, 杨玺³, 余雪¹, 余兆丰², 邱建备^{1**}, 徐旭辉^{1*}

¹昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093;

²香港理工大学应用物理系, 香港 999077;

³云南省能源研究院有限公司, 云南 昆明 650093

摘要 上转换激光具有反斯托克斯位移、单色性、较高的稳定性等特点使其在医学、投影仪、数据存储、激光头灯、激光提示器可见光通讯、显微镜以及新一代显示技术等众多领域有广泛的应用, 因此受到了广泛关注。近年来, 这一研究方向的基础研究和应用探索取得了长足的进步, 但仍存在一些问题和瓶颈。本文主要综述了稀土掺杂氟化物多波段上转换激光的研究现状, 围绕不同发射波段和不同泵浦光源两个方面, 重点综述了这一研究领域近年来的进展, 并对当前研究中存在的问题进行了总结和对未来发展前景进行了展望。

关键词 激光光学; 上转换激光; 多波段; 稀土掺杂氟化物

中图分类号 TN244

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.071601

Research Progress on Rare Earth Doped Fluoride Multiband Upconversion Laser

Li Hao¹, Cui Zhenzhen¹, Chen Weiqing¹, Qiao Yufang¹, Cao Jiangyan¹,
Zhang Mingyu³, Yang Xi³, Yu Xue¹, Yu Siu Fung², Qiu Jianbei^{1**}, Xu Xuhui^{1*}

¹Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming, Yunnan 650093, China;

²Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China;

³Yunnan Province Energy Research Institute Co. Ltd., Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract Upconversion laser has the characteristics of anti-stokes displacement, monochromatism, and high stability. It has been widely used in many fields, such as medicine, projector, data storage, laser headlamp, laser teletype visible light communication, microscope, and new generation display technology, which has gained major progress in both basic research and application exploration after more than ten years of development. But there are still problems and bottlenecks. The research status of the upconversion laser is reviewed. As for different band and different pump sources, the main progress in recent years is specifically introduced. In addition, as for this topic, the critical issues at present are commented and the future development is prospected.

Key words laser optics; upconversion laser; multiband; rare earth doped fluoride

OCIS codes 140.3613; 140.3600; 140.3380

1 引言

1971 年上转换发光技术首次被报道, 上转换发

光是由两个或两个以上的光子通过长寿命的中间能级逐步吸收而产生的, 它发出的光波长比激发光源的波长要短, 为将红外光转换为可见和紫外波段的

收稿日期: 2020-01-02; 修回日期: 2020-01-19; 录用日期: 2020-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(11664022, 61965012)、云南省后备人才项目(2017HB011)、云南省万才计划青年精英人才项目(YNWR-QNBJ-2018-295, YNWR-QNBJ-2018-325)、云南省应用基础研究优秀青年项目(2019FI001)、云南省创新团队项目基金(2019HC016)

* E-mail: xuxuh07@126.com; ** E-mail: qiu@kmust.edu.cn

激光提供了一种简单的非线性光学技术^[1]。这种类型的激光器有着广泛的应用领域,包括固态显示、水下监视、激光照明、生物成像及短波通讯等,因此上转换激光材料的研究被广泛关注^[2-10]。

到目前为止,能够实现上转换激光的材料主要包括无机量子点、有机高分子材料、半导体单晶材料和稀土掺杂上转换纳米晶等。例如,目前商用激光器以 AlGaIn、GaIn、InGaIn、AlGaAs、InGaAsP、InGaAs 等半导体材料为主得到了快速的发展和应^[11-23]。由于有机分子表现出三重态积累和光稳定性受限,半导体纳米材料容易发生俄歇复合,连续波泵浦作用下的粒子数反转减少了,从而限制了这些材料的应用^[24-26]。除此之外,钙钛矿量子点材料作为上转换激光光增益介质被广泛关注,但其长期泵浦稳定性不足,很难实际应用。然而,稀土掺杂的上转换纳米晶材料作为一种光稳定的固态非线性光增益介质,能够有效地连续吸收多个近红外光子,实现从紫外光到可见光的多波段发射。此外,稀土离子具有相对离散的能级,相应发射波长的谱线宽度比半导体材料窄得多。更为重要的是,目前已发现的可利用泵浦光源较为丰富,且实现上转换激光所需要的泵浦功率要比其他材料低几个数量级,这就大大降低了激光器的成本^[27-29]。选择合适的基质材料和掺杂离子是实现具有理想光学特性的上转换激光器的关键,氟化物基质材料具有较宽的带隙,且稳定性好,易于实现稀土离子敏化剂和激活剂如 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 等的掺杂。除此之外,氟化物基质的低声子能量,可减少无辐射跃迁所导致的能量损失,尤其是重金属氟化物基质的振动频率低,稀土离子激发态无辐射跃迁的概率小。稀土掺杂氟化物上转换材料和其他材料相比,具有发光寿命较长(通常大于 $100\ \mu\text{s}$)、饱和强度低、上转换效率高的特点,有利于实现光源泵浦作用下的粒子数反转^[30-35]。因此,近年来稀土掺杂上转换激光材料主要集中在稀土掺杂氟化物作为光增益介质的增益性能研究方面。

本文从不同波段和不同泵浦光源两个方面,介绍了近年来对稀土掺杂氟化物上转换激光的优化和应用探索,并指出了当前稀土掺杂氟化物上转换激光研究中存在的问题和未来的发展方向。

2 不同波段的上转换激光

2.1 可见光波段发射的上转换激光

可见光波段的上转换激光具有亮度高、发散角小以及单色性好等特点。目前可用于实现可见光波

段上转换激光的材料有半导体材料、稀土掺杂上转换纳米晶、钙钛矿和有机高分子材料等。其中稀土掺杂上转换激光材料凭借其较高的上转换效率、较高的光学稳定性、较低的合成成本、较高的光增益系数、发光波段可调谐等特点脱颖而出^[36]。2013年,Zhu等^[37]首次报道了利用稀土掺杂氟化物 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4$ 纳米晶实现可见光波段三基色上转换激光发射。研究表明,采用核壳(C-S)结构工艺,有利于钝化纳米晶表面缺陷,降低非辐射弛豫的能量损耗,进而大幅提升上转换纳米晶的发光效率和发光强度。传统的近红外(980 nm)连续激光作为上转换激光的泵浦光源虽然可以实现较高的发光强度,但是容易对光增益介质造成比较严重的光学损伤,同时较低的峰值功率很难实现上转换跃迁过程中粒子数反转过程。本文采用脉宽为 6 nm/10 Hz 的纳米脉冲激光器作为泵浦光源,设计了三光路脉冲系统,如图 1 所示,针对这一问题设计了一种多光路系统实现三脉冲近红外激光作为新的泵浦光源,既可以保证良好的光学增益效果,又能有效抑制连续激光造成的光学损伤。除此之外,激光腔体的设计是实现上转换激光发射的另一核心问题,为此,首先使用了一种法布里-珀罗(F-P)模式激光腔体,实现了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4$ 纳米晶的可见光波段上转换激光发射。但由于该腔体太长,无法实现激光发射的光学模式的分离,因此设计了一种瓶颈状光纤微腔,如图 2 所示。上转换纳米晶在这种光纤微腔中,通过调整泵浦功率同时实现了分别来自 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的多波段(407 nm、540 nm、655 nm)回音壁模式(WGM)激光发射。这种微腔既保证了良好的光增益效果,又能清楚地观察到沿微腔径向发射出来的激光。该研究为获得高效低价的可调谐可见光激光器,以及其在医疗、激光照明、通讯等领域的应用开辟了一条新的途径。

继 Zhu等^[37]报道了可见光波段的上转换发光后,2016年 Xu等^[38]制备了 1% Yb^{3+} 、0.25% Er^{3+} 共掺杂的 Ba_2LaF_7 微晶玻璃,并在 Ba_2LaF_7 微晶玻璃中析出上转换纳米晶,具有以下优势:1)在微晶玻璃中原位生长出 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺杂的 Ba_2LaF_7 纳米晶可以从根本上限制表面缺陷态的形成;2)通过优化后期退火条件来减少表面结构缺陷的生成;3)玻璃液具有较高的粘度,使纳米晶在生长过程中具有较低的迁移率,可抑制颗粒间的团聚过程,从而避免了颗粒间晶界的生成。此外,玻璃具有高透光

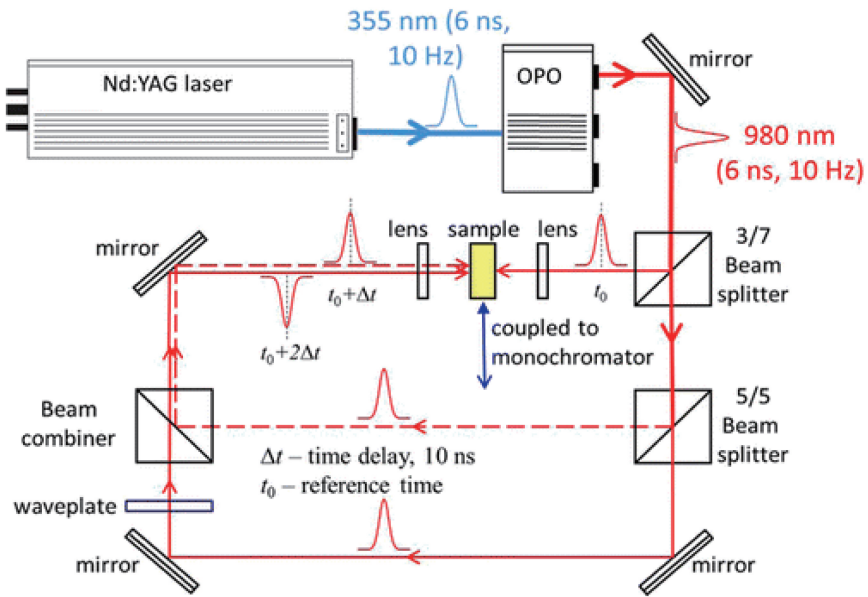


图 1 980 nm 三脉冲激励系统的实验装置^[37]

Fig. 1 Experimental setup of a 980 nm 3-pulse excitation system^[37]

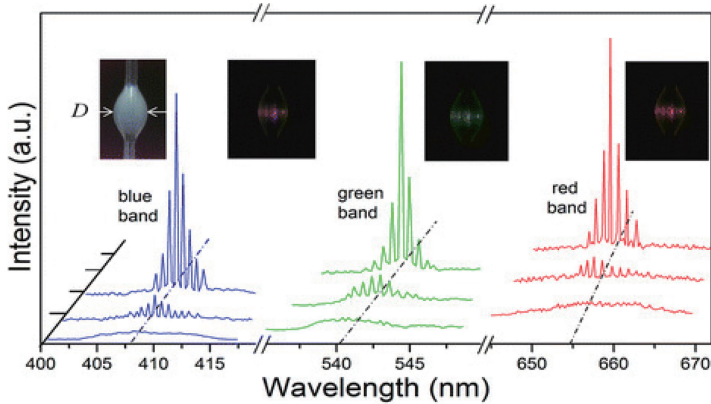


图 2 室温下的三脉冲激发方案,直径为 80 μm 的瓶状几何形状的微腔的激光光谱。插图为在不同激发功率下的微腔图像^[37]

Fig. 2 Lasing spectra of the microcavity with a bottle-like geometry of diameter equal to 80 μm under 3-pulse excitation scheme at room temperature. The insets show the images of the microcavity under different excitation powers^[37]

性和较高的可塑性,使其符合高功率泵浦激光腔体的首要条件。如图 3(a)、(b)所示,在 980 nm 脉冲泵浦激发下,通过高温下 $^4S_{3/2}$ 中间态声子辅助粒子数反转, $^2H_{11/2}$ 能级的粒子增加导致 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 强烈的辐射复合,实现 523 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 处较高的光学增益,适当调节掺杂离子的浓度,制备不同粒径的纳米晶,利用随机激光模式腔体实现在高温 (>430 K)、低阈值 (<530 nJ · cm⁻²) 下 523 nm 处的上转换随机激光发射。

研究表明,当温度从 120 K 升高到 433 K 时, $^4S_{3/2}$ 到 $^2H_{11/2}$ 能级间发生粒子数反转,523 nm 处的光增益从 5 cm⁻² 升高到 47.9 cm⁻² ($P_{cw} = 65$ mW · cm⁻²),在 433 K 时达到最大值,如图 3(c) 所示。随机分布在玻璃中的 Ba₂LaF₇ 纳米晶的高光

学增益系数为激光发射提供了有利条件。采用 980 nm 脉冲激光 (6 ns, 10 Hz) 通过柱面透镜聚焦为 30 μm × 8 mm 的光束照射在样品表面,如图 3(d) 所示,在低温 200 K 下,得到了 540 nm 处的线宽为 0.2 nm 稳定单模激光发射。而低温下 523 nm 处的光学增益很低,因此 523 nm 处的激光发射被抑制。如图 3(e) 所示,在高温 473 K 下,当泵浦功率达到阈值 530 nJ · cm⁻² 后,实现了 523 nm 处的随机激光单模发射。这表明 $^4S_{3/2}$ 中间态能级有利于实现高温下粒子数反转,同时激发功率还降低了两个数量级。以 Yb³⁺、Er³⁺ 共掺杂的 Ba₂LaF₇ 纳米晶体作为随机激光发射的增益介质, Ba₂LaF₇ 纳米晶的低声子能量和 Er³⁺ 提供了充足中间能级,有望用于制备低阈值、高转换效率的紧凑型自冷激光器。

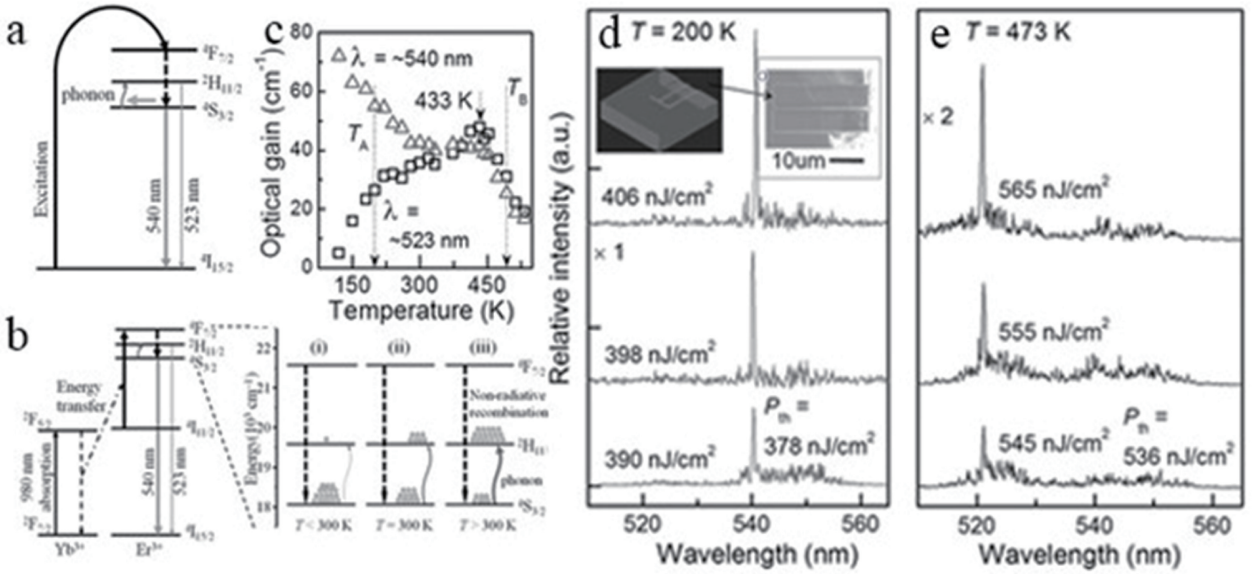


图 3 Yb³⁺、Er³⁺ 共掺杂的 Ba₂LaF₇ 纳米晶体能级图。(a) 简化模型；(b) 温度为 (i) 小于 300 K (ii) 等于 300 K (iii) 大于 300 K 时 ⁴S_{3/2} 和 ²H_{11/2} 能级间的声子辅助粒子反转；(c) 在连续泵浦功率为 65 mW·cm⁻² 下，微晶玻璃中 523 nm 和 540 nm 处的光增益与温度关系曲线图；(d) 200 K 和 (e) 473 K 下的激光光谱^[38]

Fig. 3 Energy-level diagrams of Er³⁺/Yb³⁺ codoped Ba₂LaF₇ nanocrystals. (a) Simplified model; (b) population inversion via phonon-assisted process at temperature *T* (i) < 300 K, (ii) = 300 K, and (iii) > 300 K between ⁴S_{3/2} and ²H_{11/2} states; (c) optical gain versus *T* of the glass-ceramic at emission peak wavelength λ of 523 and 540 nm at PCW = 65 mW·cm⁻²; laser spectra at temperature (d) 200 K and (e) 473 K^[38]

稀土掺杂氟化物上转换激光的研究工作中如何提高上转换发光效率从而降低激光阈值是其核心问题。无论是核壳结构还是微晶玻璃，虽然可以有效地提高上转换发光效率，但激光阈值依然保持在较高的水平。为此，等离子共振效应得以应用，在保证较高的发光效率的前提下，有效地降低了激光阈值。如 2018 年 Wang 等^[39] 将 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ 微米棒沉积在 Ag 基底上形成等离子体共振。在 980 nm 激发下，如图 4(c) 所示，等离子体激元在 450 nm、540 nm、654 nm 波段的上转换发光强度增强了 10 倍。同时，激光器的微腔呈现 WGM，如图 4 (b) 所示，三个波段的激光激发阈值均降低了 50%。

结果表明，多光子的上转换激光发射可以通过等离子体纳米结构产生强烈的电磁场实现显著的增强效应，但单粒子表面等离子体共振是典型的宽带低模态，由于内部能量迁移，具有多个窄上转换纳米颗粒 (UCNPs) 能带的光谱重叠导致单模态下输出效率较低。金属纳米粒子阵列可以克服这些挑战，与单个纳米粒子相比，金属纳米粒子阵列的耦合可以产生较窄的晶格等离子体共振 (线宽小于 5 nm) 并具有降低辐射损失和增强近场的能力。2019 年, Bravo 等^[40] 采用表面等离子体共

振技术将银纳米柱阵列与上转换纳米颗粒进行耦合，从而实现室温低阈值的连续波长上转换激光。此项工作将上转换激光阈值进一步降低，同时实现了亚波长等离子体共振的激光高稳定性。该团队首先在 Ag 纳米阵列 (直径为 80 nm, 高为 50 nm) 上涂敷 14 nm 大小的 NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ NaYF₄ 上转换纳米颗粒，进而形成厚度为 150 nm 的等离子体共振薄膜，在 980 nm 激发下实现 664 nm 的激光发射，如图 5 所示。其次，表征了低泵浦功率下与 Ag 纳米阵列耦合的上转换纳米颗粒的自发辐射强度，发现当泵浦功率超过阈值时，等离子体共振波发生受激发射，如图 5 所示。在图 6(b) 中，阈值处激光模式的线宽变窄，等离子体共振元的阈值降低到 70 W·cm⁻²，明显比其他微型激光器的阈值低了几个数量级。相比于圆柱形或球形的微腔，银纳米柱阵列与上转换纳米颗粒进行耦合形成的微腔可以使激光的发射更具有定向性和高效性。

此外，在对上转换纳米激光的稳定性进行测试中发现，其在室温下连续照射超过 6 h，激光的强度保持恒定，模式频率仅发生小于 0.15 nm 的偏移，且不出现任何的热损坏现象。相对于普通的

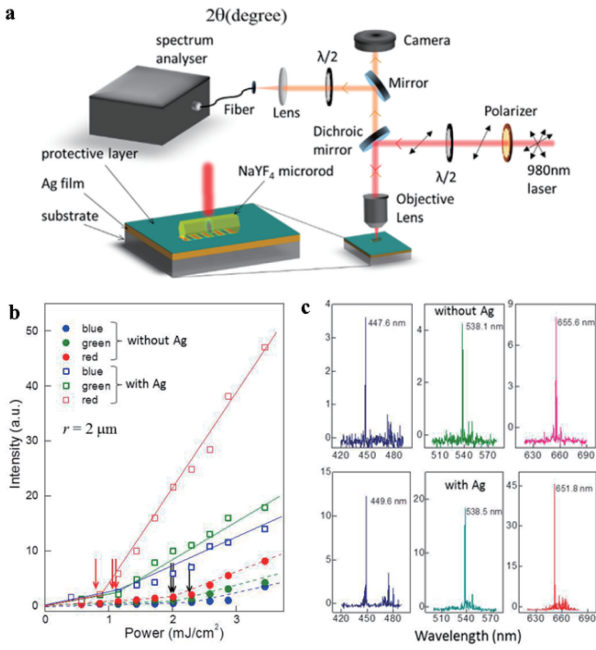


图 4 (a)等离子体光谱测试系统示意图;(b)有无 Ag 薄膜的纳米晶不同波段的发光与激发功率的关系;(c)有无 Ag 薄膜的纳米晶在相同泵浦功率 (3.5 mJ/cm²)激发下的光谱图^[39]

Fig. 4 (a) Experimental setup for the PL and lasing spectra measurement of a NaYF₄ microrod; (b) light-light curves of the hexagonal microrods with and without deposition on the Ag-coated substrate for different wavelengths; (c) corresponding emission spectra of the hexagonal microrods with and without deposition on the Ag coated substrate at the pumped power of 3.5 mJ/cm² ^[39]

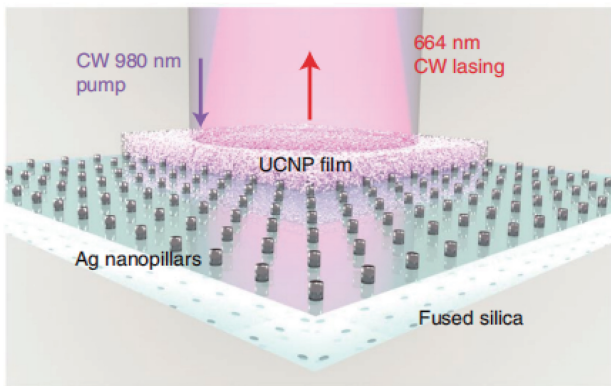


图 5 Ag 纳米柱阵列与上转换纳米颗粒进行耦合示意图^[40]

Fig. 5 Schematic diagram of upconverting nanolasing on Ag nanopillar arrays at room temperature^[40]

多光子激光系统,该固态激光系统体现了较高的稳定性。

2.2 紫外深紫外波段的上转换激光

紫外波段与可见光波段激光相比,其工作温度低、吸收率高,与物质作用时更容易产生荧光效应、光化学效应、生物效应以及光电效应^[41]。但紫外激光存在波长难调谐,跃迁能级高导致发光效率低,以及所需泵浦光源功率大等问题。研究表明,稀土掺杂氟化物可通过多光子上转换过程有效地将能量较低的红外光转换为一种可调谐的紫外激光,并通过优化纳米晶结构提高发光效率,降低上转换激光阈值。

利用稀土掺杂氟化物实现紫外和深紫外波段的上转换激光的关键是如何解决高能级跃迁问题。2016年 Chen 等^[42]报道了 NaYF₄@NaYbF₄:Tm/Gd (1/30%)@NaYF₄ 纳米晶在 5 脉冲 980 nm 的泵浦光源激发下通过 Yb³⁺ → Tm³⁺ → Gd³⁺ 的能量迁移机制,实现了 311 nm 左右的深紫外多模及单模激光发射。研究表明,这种双壳层结构纳米晶的比传统的 Yb/Tm 共掺纳米晶的发光强度提高了两个数量级,并且通过调节内壳层的厚度,能够实现有效的能量迁移进而增强上转换纳米晶的发光。如图 7(a)所示,随着内壳层厚度的增加,上转换发光强度呈现出下降的趋势,当内壳层的厚度为 1~2 nm 时,上转换发光强度达到最佳。此时既能有效地钝化纳米晶表面缺陷,又能减少能量的长距离迁移,有效提高 Yb³⁺ 到 Tm³⁺ 的能量传递效率。为了进一步优化发光性能,将这种纳米晶作为深紫外激光器的光增益介质,进行了 Gd³⁺ 的共掺研究。如图 7(b)、(c)所示,Gd³⁺ 的 32200 cm⁻¹ 的能带间隙为激发能的存储提供了充足空间,当 Gd³⁺ 掺杂浓度为 30% 时,光学增益效果达到 150 cm⁻¹。此外,通过调整激光微腔的大小可以有效地实现深紫外激光从多模发射到单模发射的转变,如图 7(d)所示,当微腔直径控制在 20 μm 时,实现了发射线宽为 0.11 nm 的单模深紫外(310.5 nm)上转换激光。这一研究为构造低成本的深紫外激光器,及其在信息技术、生物医学和生物光子学等领域的应用开创了一种新的策略。

实现上转换深紫外激光后,为进一步优化发光性能,提高发光效率,拓宽紫外激光波段,2017 年 Chen 等^[43]利用能量迁移上转换(EMU)方式在异质结构纳米晶 NaYbF₄: 40%Gd/1%Tm@NaGdF₄@CaF₂: 15%Ce 中实现 309~363 nm 波段范围内的随机激光发射,拓宽了上转换纳米材料的激光发射设计策略。在核壳纳米结构中实现 Yb³⁺ →

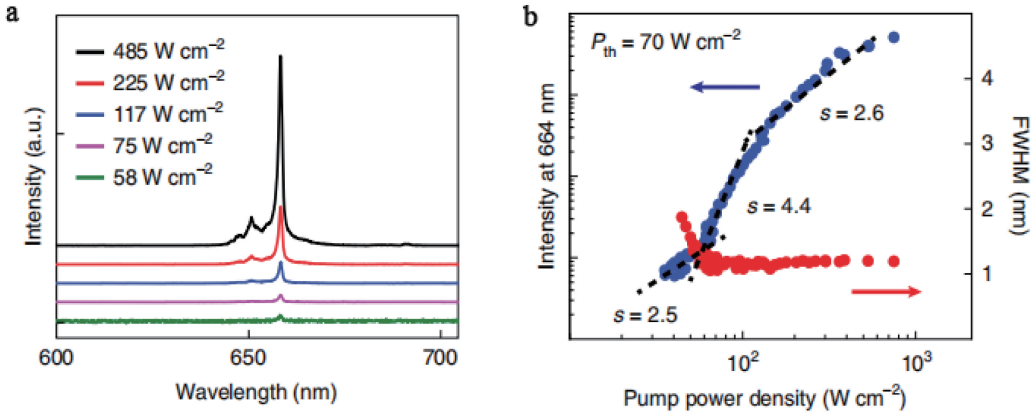


图 6 (a)不同泵浦功率下等离子体发射光谱图; (b)泵浦功率与发射峰半峰全宽和发光强度的关系图^[40]

Fig. 6 (a) Emission spectra of plasma at different pump powers; (b) relation between pump power, full width at half maximum of emission peak and luminous intensity^[40]

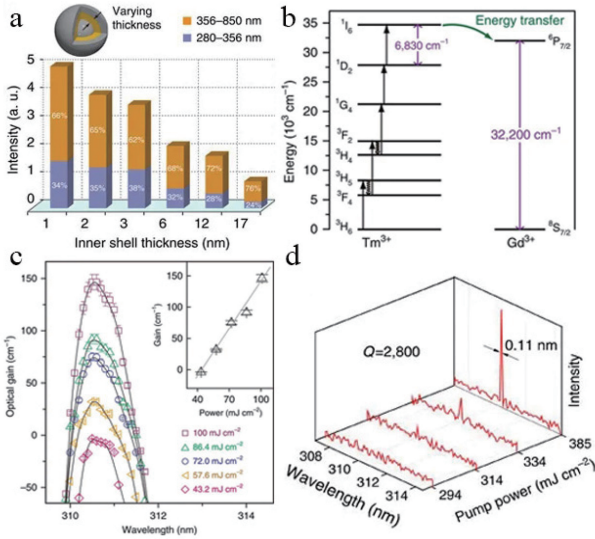


图 7 (a)上转换发射强度与内壳层厚度(1~17 nm); (b)简化的能级图,分别显示了 Tm^{3+} 和 Gd^{3+} 中的能隙; (c)纳米粒子在不同激发功率(脉冲激光)下的增益光谱。插图为在 310.5 nm 波长处的相应光学增益与泵浦功率的关系,直线是测量数据的线性回归; (d)从 $D_m = 20 \mu m$ 的腔中测得的单模激光光谱^[42]

Fig. 7 (a) Upconversion emission intensity versus inner shell thickness (1-17 nm); (b) simplified energy level diagram showing the energy gaps in Tm^{3+} and Gd^{3+} activators, respectively; (c) gain spectra of nanoparticles at different excitation powers (pulsed lasers). The inset gives the corresponding optical gain versus pump power at a wavelength of 310.5 nm. The straight line is the linear regression of the measured data; (d) single mode lasing spectra measured from a microresonator with $D_m = 20 \mu m$ ^[42]

$Tm^{3+} \rightarrow Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 能量转移,主要通过

对 $NaGdF_4$ 内壳层和 CaF_2 外壳层优化设计来调节核壳层界面的化学环境,从而调控单颗粒中镧系掺杂离子的能级排列来实现近红外激发下的 Ce^{3+} 有效紫外激光发射。

该实验制备出直径约为 22 nm 的 $NaYbF_4 : Gd/Tm @ NaGdF_4 @ CaF_2 : Ce$ 多面体异质结构纳米晶,在 980 nm 激发下,未掺杂 Ce^{3+} 的纳米颗粒在 311 nm 左右出现较强的 Gd^{3+} 发射峰,在 CaF_2 外壳层中掺杂 Ce^{3+} 之后, Gd^{3+} 发射峰呈现出以 333 nm 为中心的宽带发射(309~363nm),同时发射峰强度有所降低,如图 8(a) 所示。通过优化 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 的掺杂浓度,调节 CaF_2 外壳层厚度,使能量迁移效率达到最佳,进而实现了 Ce^{3+} 的紫外区域宽带发射。如图 8(b) 所示,将分散在去离子水中的纳米颗粒滴在石英衬底上,在 980 nm 脉冲激光(6 ns, 10 Hz)通过柱面透镜聚焦为 $60 \mu m \times 8 mm$ 的光束激发下,由于石英衬底上纳米颗粒随机组装,发射光向各个方向散射形成闭环回路来实现随机激光发射。原则上,从各个方向发出的激光可覆盖 309~363 nm 整个区域,如图 8(c) 所示。这表明了 $NaYbF_4 : 40\% Gd/1\% Tm @ NaGdF_4 @ CaF_2 : 15\% Ce$ 可实现在紫外区域(309~363 nm)的宽带可调节激光发射。

由于紫外微激光器具有较低的光学增益、微弱的光约束和较差的器件重复性,其潜在应用受到了极大限制。2019 年 Jin 等^[44] 通过 $LiYbF_4 : 1\% Tm @ LiYbF_4 @ LiLuF_4$ 核壳纳米晶增强吸收并抑制竞争性紫外辐射解决了上述局限性,首次制备出具有良好可控性和可重复性的芯片集成紫外光(UVB)微盘激光器并实现了大规模生产。

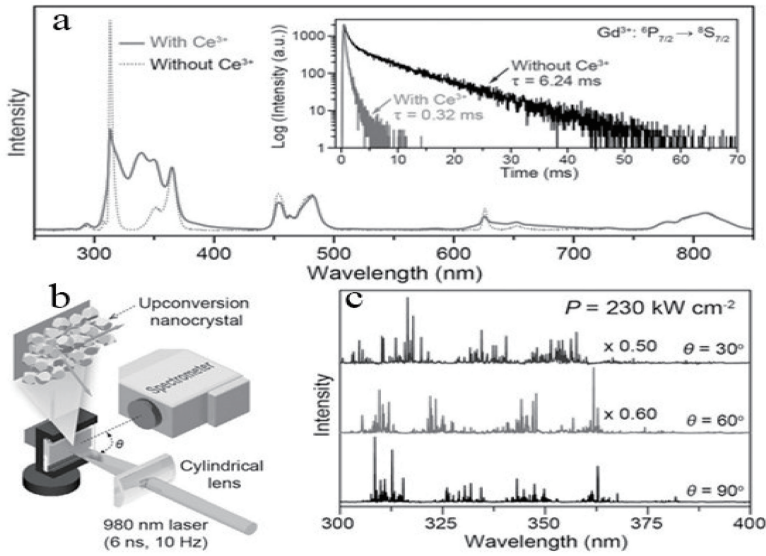


图 8 (a) $\text{NaYbF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ (40/1%)@ $\text{NaGdF}_4@\text{CaF}_2$ 和 $\text{NaYbF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ (40/1%)@ $\text{NaGdF}_4@\text{CaF}_2:\text{Ce}$ (15%) 纳米颗粒在 980 nm 激发下的上转换发射光谱。插图分别为相应样品的 Gd^{3+} 时间衰减曲线；(b) 激光发射测量简易光学装置示意图；(c) $\text{NaYbF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ (40/1%)@ $\text{NaGdF}_4@\text{CaF}_2:\text{Ce}$ (15%) 纳米颗粒在不同观测角度下的发射图谱^[43]

Fig. 8 (a) Upconversion emission spectra of the $\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ (40/1%)@ $\text{NaGdF}_4@\text{CaF}_2$ and the $\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ (40/1%)@ $\text{NaGdF}_4@\text{CaF}_2:\text{Ce}$ (15%) nanoparticles. The spectra were obtained from water dispersions of the nanoparticles by excitation at 980 nm. Inset: Time decay curves of Gd^{3+} in the corresponding samples; (b) schematic illustration of the optical setup for the measurement of lasing emissions; (c) emission spectra of the $\text{NaYbF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ (40/1%)@ $\text{NaGdF}_4@\text{CaF}_2:\text{Ce}$ (15%) nanoparticles recorded at different observation angles^[43]

UVB 微激光器有两个关键部件：光学增益介质材料和合适的激光腔体。为了提高上转换纳米晶的发光效率，设计了直径为 28 nm 的 $\text{LiYbF}_4:1\%\text{Tm}@ \text{LiYbF}_4@ \text{LiLuF}_4$ 核壳纳米晶并进一步探索在 289 nm 波段的最大 UVB 上转换发射。通常情况下， Yb^{3+} 离子比其他镧系离子在 980 nm 波长处具有更大的吸收截面，可以有效地吸收激活能。为使光增益过程最大化，通常大量掺杂 Yb^{3+} 离子以增强吸收激活能的能力，然而随着 Yb^{3+} 浓度的增加，被激发离子的非辐射衰减，上转换寿命显著降低。实验表明，当泵浦功率为 $1.67 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，制备所得的纳米晶可获得的光增益为 126 cm^{-1} 。

另一方面，为提高激光性能，设计了一种新型的基于 Ln^{3+} 的 UVB 激光发射方法。与以前的报道不同，UVB 微腔是通过裁减基板和后期旋涂来实现的，如图 9 所示，采用光刻和电感耦合等离子体 (ICP) 蚀刻工艺相结合的方法制作了厚度为 $3 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微磁盘，然后将 UCNP 和 SiO_2 的混合物旋涂到基板上，通过控制溶液浓度和旋涂速度，可以精确地控制晶体的厚度。由于膜厚远小于柱高，UCNP 组装在 SiO_2 柱顶部形成微磁盘，此外，UCNP 微盘的空腔形状较好地再现了底柱的空腔

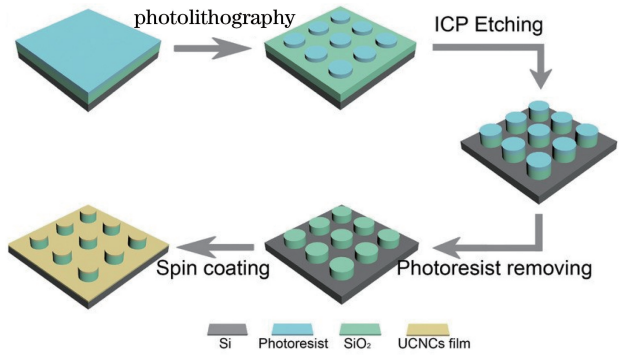


图 9 微激光阵列的典型制造工艺示意图^[44]
Fig. 9 Schematic illustration showing the typical fabrication procedures of the proposed microlaser array^[44]

形状，因此该方法也适用于任意空腔形状的微空腔。如图 10(b)~(e) 所示，通过设计直径 $60 \mu\text{m}$ 、厚度 300 nm 的微磁盘实现 289 nm 和 345 nm 处的激光发射，在不改变直径的情况下，调整厚度至 130 nm，实现了 289 nm 处的单模激光发射。这验证了抑制竞争性的深紫外辐射是进一步改进 UVB 激光器的有效途径。进一步实验证明，通过改变尺寸和 SiO_2 微柱，UVB 微型激光器的模态数可以精确控制，甚至可以实现单模工作。如图 10(a) 所示，激光峰数量随微盘直径的减小而降低，在直径为 $10 \mu\text{m}$ 、激发

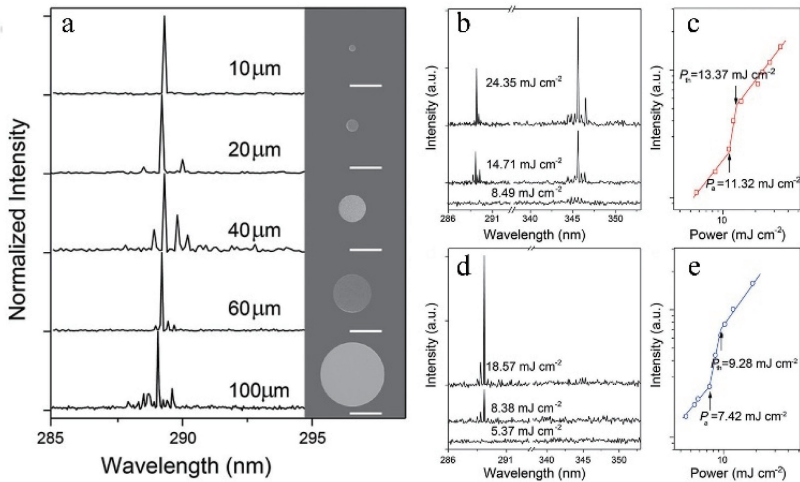


图 10 (a) 直径从 $10\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$ 的激光光谱, 右边图像为相应的 SEM 图像; (b) UCNCs 在厚度为 $300\ \text{nm}$ 微激光器上的激光发射图和 (c) 相应的输出强度与泵浦功率的关系曲线图; (d) UCNCs 在厚度为 $130\ \text{nm}$ 微激光器上的激光发射图和 (e) 相应的输出强度与泵浦功率的关系曲线图^[44]

Fig. 10 (a) Lasing spectra as a function of diameter ranging from 10 to $100\ \mu\text{m}$, and the corresponding SEM images of each microdisk on the right of the image; (b) laser emission diagram of UCNCs on a $300\ \text{nm}$ micro-laser and (c) relationship between the corresponding output intensity and pump power; (d) laser emission diagram of UCNCs on a $130\ \text{nm}$ micro-laser and (e) relationship between the corresponding output intensity and pump power^[44]

阈值为 $121.3\ \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 实现 $289\ \text{nm}$ 处的单模激光发射。这项研究将为低成本、芯片集成的 UVB 微型激光器的制备开辟一条新的道路, 在此基础上进一步改进腔体 Q 因子和材料设计, 实现连续波上转换, 可进一步推广其在遥感、光存储、灭菌、环境监测、光电探测器等领域的应用^[45]。

3 不同泵浦光源的上转换激光

3.1 近红外纳秒激光激发下的上转换激光

上转换过程需要吸收多光子实现高能态发光, 泵浦光源的选择对于稀土掺杂氟化物上转换激光的实现至关重要。近年来, 由于近红外连续激光容易对光增益介质材料造成严重的光学损伤, 且线宽较大, 峰值功率不足, 而飞秒激光线宽过窄, 导致上转换激光发光强度较弱, 研究者对近红外纳秒激光泵浦光源激发下的稀土掺杂氟化物上转换激光进行了大量的研究, 不断优化材料结构, 提高发光强度和发光效率^[36-44]。然而, 在上述纳米晶的结构优化研究中没有直接观察到原子尺度的表面修复可以改善上转换光致发光。为此, Bian 等^[46]通过湿法退火工艺 [图 11(a)] 修复了 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的表面缺陷大幅度提高了发光效率, 在脉冲 $980\ \text{nm}$ 泵浦光源激发下实现了上转换激光发射。同时, 如图 11(b)~(g) 所示, 通过畸变校正的高角度环形暗场扫描透射电镜首次在原子尺度观察到了表面缺陷的

修复。然而, 近红外 ($980\ \text{nm}$) 纳秒泵浦光源波段单一、成本较高等问题大幅限制了上转换激光器的应用范围。因此, 研究开发新的泵浦光源成为稀土掺杂氟化物上转换激光新的研究热点。

3.2 低热负荷近红外泵浦光源激发下的上转换激光

2018 年, Bravo 等^[47]设计合成了 $\text{NaYF}_4:\text{Gd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 纳米晶, 并将这种上转换纳米晶沉积在了聚苯乙烯微球的表面, 制备得到了一种回音壁模式的低阈值 ($14\ \text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 微型激光器如图 12 所示。这种微型激光器在 $1064\ \text{nm}$ 的连续泵浦光源激发下, 实现了可见光波段 ($450\ \text{nm}$) 和近红外波段 ($800\ \text{nm}$) 的激光发射。传统的稀土掺杂纳米晶在无机微腔中实现上转换激光需要很高的泵浦功率, 尤其是在微型激光器中, 由于微腔尺寸越小光损耗越严重, 通常会采用高功率 $980\ \text{nm}$ 脉冲激光作为泵浦光源。为了解决这些问题, 研究表明, 相同尺寸的有机微腔可以有效地降低光损耗, 从而实现连续波激发下的低阈值上转换激光。然而, 有机物在温度较高时容易发生热分解所以采用低热负荷的近红外 ($1064\ \text{nm}$) 连续激光作为这种微型激光器的泵浦光源。

研究表明, 纳米晶的壳层厚度对激光阈值的影响非常显著, 如图 12(d) 所示, 壳层越厚激光阈值越低。当厚度为 $(1.7 \pm 0.2)\ \text{nm}$ 时, 阈值降至

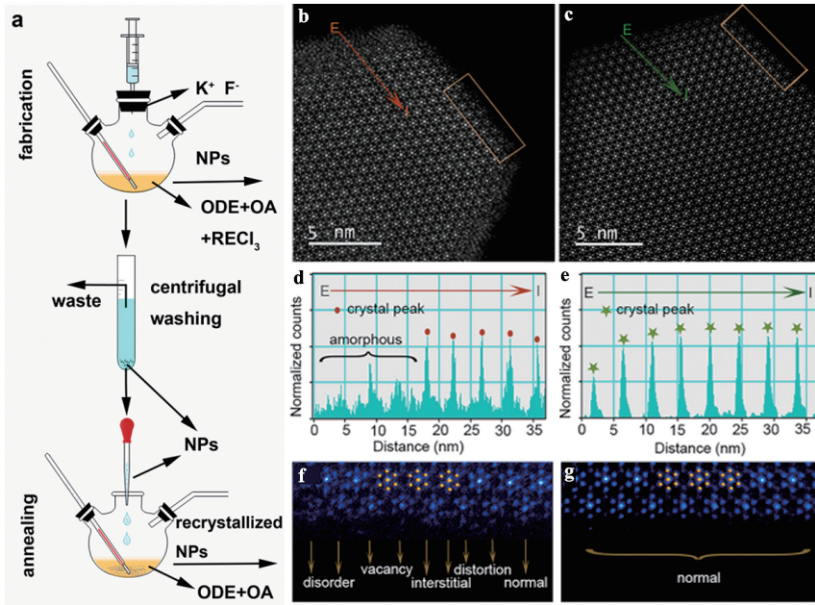


图 11 (a)湿法退火工艺示意图;(b)退火前 $\text{KLu}_2\text{F}_7:38\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 纳米晶的 HAADF-STEM 图像;(c) $240\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后纳米晶的 HAADF-STEM 图像;(d)图(b)框选区域沿橙色箭头所指方向结晶性表征;(e)图(c)框选区域绿色箭头所指方向结晶性表征;(f)图(b)框选区域放大图;(g)图(c)框选区域放大图^[46]

Fig. 11 (a) Schematic diagram of the wet chemical annealing process of $\text{KLu}_2\text{F}_7:38\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ UCNP; HAADF-STEM images of $\text{KLu}_2\text{F}_7:38\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ UCNP (b) before and (c) after annealing at $240\text{ }^\circ\text{C}$; intensity profiles recorded by scanning along the directions of the (d) orange and (e) green arrows of the UCNP as shown in Fig. (b) and (c), respectively; enlarged crystal edge structure images (f) before and (g) after annealing^[46]

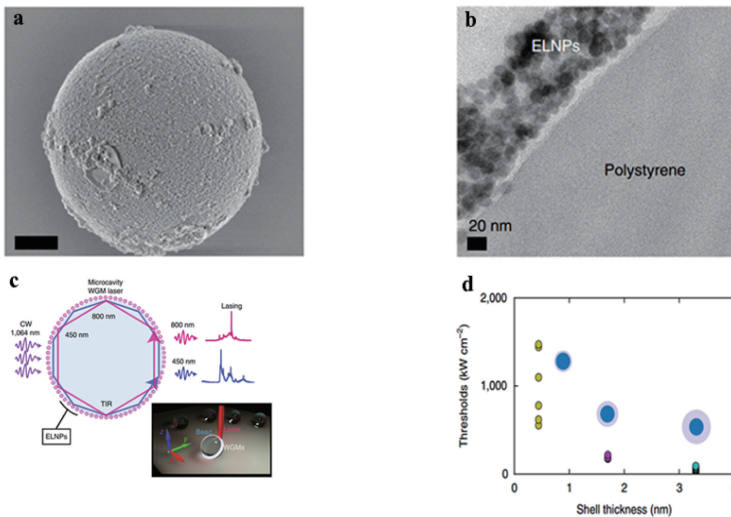


图 12 (a)直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯球表面涂覆 ELNPs 后的 SEM 图;(b)微球腔截面 TEM 图;(c)微球激光的原理图;插图:激光在微球中的运动示意图;(d) NaGdF_4 纳米晶壳层厚度对激光阈值的影响^[47]

Fig. 12 (a) Scanning electron micrograph of a $5\text{ }\mu\text{m}$ -diameter polystyrene bead coated with ELNPs; (b) transmission electron micrograph of a cross-section of the microsphere cavity; (c) schematic of excitation and lasing in microsphere. Inset: schematic of laser movement in microspheres; (d) influence of NaGdF_4 nanocrystal shell thickness on laser threshold^[47]

$200\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 当壳层厚度达到 $(3.3 \pm 0.2)\text{ nm}$ 时, 阈值降至 $50\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这种升级的微型激光器, 基于聚苯乙烯有机微球和上转换纳米晶, 易于制

造、储存和沉积, 还具有在液体和生物介质中连续工作数小时的能力, 可以立即实现新的体内成像、传感和探测测量, 为获得小型、独立的相干光源提供了可

行的解决方案。这一研究证明了特殊条件下上转换激光泵浦光源的重要性。

3.3 可见光波段泵浦光源激发下的上转换激光

传统的近红外泵浦光源激发下的上转换紫外激光已经取得了长足的发展,然而利用低成本的可见光泵浦光源得到深紫外激光的研究工作还很少报道。

2019年 Du 等^[48]使用热注射法合成了 $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8:\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}@\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 的核壳结构纳米晶,并首次在 447 nm 的蓝光激发下得到 311 nm 的深紫外上转换发光。研究表明,短波长区域内的上转换发

光来自于 Pr^{3+} 离子的双光子连续吸收过程,然后将能量转移到 Gd^{3+} 实现深紫外发光如图 13(a)和(b)所示,继而,将这种纳米晶封装到瓶颈状结构的硅胶树脂中实现激光发射。研究发现,激光腔体尺寸越大激光阈值越低,如图 13(c)所示,且光增益与激发功率成正比,每功率净光增益为 $29.5 \text{ cm} \cdot \text{MW}^{-1}$,图 13(d)证明了这些纳米晶体作为增益介质实现激光发射的可行性。该研究成果为在简化的实验装置下,通过有效的双光子上转换过程,构建小型化的蓝光激发深紫外光激光器奠定了道路。

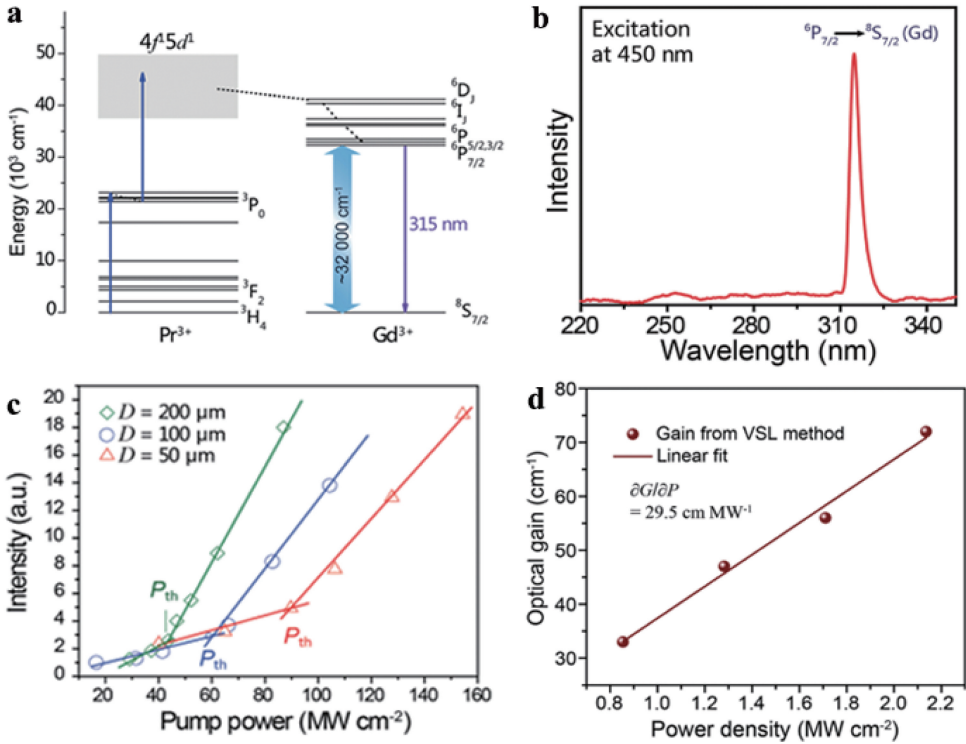


图 13 (a) $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 纳米晶体能量传递机制示意图;(b) $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8:\text{Pr}/\text{Gd}$ (1/5%) $@\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 纳米晶体在 450 nm 二极管激光激励下的上转换发射光谱;(c)在不同直径的微谐振腔中,输出强度与激励功率的关系;(d)光增益随泵浦功率的变化^[48]

Fig. 13 (a) Proposed energy transfer mechanisms showing the bluepumped upconversion process in $\text{Pr}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ codoped $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ nanocrystals; (b) upconversion emission spectrum of the $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8:\text{Pr}/\text{Gd}$ (1/5%) $@\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ nanocrystals under excitation of 450 nm diode laser; (c) output intensity versus excitation power in microresonator of various diameters; (d) corresponding optical gain versus pump power^[48]

4 结束语

综述了稀土掺杂氟化物多波段上转换激光的设计、制备工艺。以稀土掺杂氟化物微米以及纳米晶为激光增益介质分别实现 WGM、FP、随机激光模式输出,并利用包覆核壳工艺及无定型玻璃中原位析出上转换纳米晶等途径有效钝化及抑制其表面缺陷态,增强上转换转换效率及光增益,有效降低上转换激光阈值。同时,还可采用等离子体共振技术增

强上转换效率,降低激光阈值,实现高效稳定的上转换激光输出。在此基础上,通过调节掺杂稀土离子的种类和浓度,实现发射波长从深紫外到可见光多波段上转换激光输出。使稀土掺杂氟化物上转换激光广泛应用于全固态显示技术、水下监听、信息安全传输、生物医学、空气、水及食物净化等方面。然而稀土掺杂的上转换氟化物在实现上转换激光过程中仍然存在明显的问题:

1) 上转换效率低。上转换过程为反斯托克斯

过程,其多光子受激发射过程严重限制了本身转换效率,使得上转换激光的阈值仍然维持在较高的水平。需进一步提高上转换效率,降低上转换激光的阈值。

2) 稀土掺杂氟化物纳米晶的热稳定性有待提高。高功率泵浦源所带来的热效应会降低受体离子中间激发态能级的粒子数反转几率,进而影响上转换激光的性能。

3) 实现深紫外(200 ~ 260 nm)的上转换激光输出。AlGaIn 基半导体激光器作为实现微型深紫外激光器的核心技术,其成熟的制备技术被国外企业长期垄断,严重限制了深紫外激光器件在我国的应用,因而能够利用上转换纳米晶实现深紫外的发射是十分有意义的。

在今后的研究工作中,还需要针对以上几个问题进行深入研究才能使稀土掺杂上转换氟化物作为激光材料具有更广泛的应用价值。通过更深入的研究来优化稀土掺杂氟化物的上转换激光性能,进而推进稀土掺杂氟化物作为增益介质成为多波段上转换激光器最强有力的核心部件。

参 考 文 献

- [1] Johnson L F, Guggenheim H J. Infrared-pumped visible laser[J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 19(2): 44-47.
- [2] Dong H, Sun L D, Feng W, et al. Versatile spectral and lifetime multiplexing nanoplatform with excitation orthogonalized upconversion luminescence [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 3289-3297.
- [3] Rinkel T, Raj A N, Dühnen S, et al. Synthesis of 10 nm β -NaYF₄ : Yb, Er/NaYF₄ core/shell upconversion nanocrystals with 5 nm particle cores [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(3): 1164-1167.
- [4] Han S Y, Qin X, An Z F, et al. Multicolour synthesis in lanthanide-doped nanocrystals through cation exchange in water [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 1-7.
- [5] Dong H, Sun L D, Yan C H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(13): 5703-5714.
- [6] Deng R R, Qin F, Chen R F, et al. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 237-242.
- [7] Ding B B, Peng H Y, Qian H S, et al. Unique upconversion core-shell nanoparticles with tunable fluorescence synthesized by a sequential growth process[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(3): 1500649.
- [8] Wang F, Deng R R, Liu X G. Preparation of core-shell NaGdF₄ nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes[J]. *Nature Protocols*, 2014, 9(7): 1634-1644.
- [9] Fikouras A H, Schubert M, Karl M, et al. Non-obstructive intracellular nanolasers [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4817.
- [10] Liu Y W, Teitelboim A, Fernandez-Bravo A, et al. Controlled assembly of upconverting nanoparticles for low-threshold microlasers and their imaging in scattering media[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 1508-1519.
- [11] Yoshida H, Yamashita Y, Kuwabara M, et al. A 342-nm ultraviolet AlGaIn multiple-quantum-well laser diode[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(9): 551-554.
- [12] Hou C C, Chen H M, Zhang J C, et al. Near-infrared and mid-infrared semiconductor broadband light emitters [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(3): 17170.
- [13] Razeghi M. High-power laser diodes based on InGaAsP alloys[J]. *Nature*, 1994, 369(6482): 631-633.
- [14] Ponce F A, Bour D P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices[J]. *Nature*, 1997, 386(6623): 351-359.
- [15] Hulcius E. Semiconductor lasers for medical applications [J]. *Lasers for Medical Applications*, 2013: 222-250.
- [16] Susilo N, Hagedorn S, Jaeger D, et al. AlGaIn-based deep UV LEDs grown on sputtered and high temperature annealed AlN/sapphire [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(4): 041110.
- [17] Sun Y, Zhou K, Sun Q, et al. Room-temperature continuous-wave electrically injected InGaIn-based laser directly grown on Si [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(9): 595-599.
- [18] Tran B T, Hirayama H. Growth and fabrication of high external quantum efficiency AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diode grown on pattern Si substrate[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 12176.
- [19] Zhang W F, Zhu H, Yu S F, et al. Observation of lasing emission from carbon nanodots in organic solvents[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17):

- 2263-2267.
- [20] Zhu H, Zhang W F, Yu S F. Realization of lasing emission from graphene quantum dots using titanium dioxide nanoparticles as light scatterers [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5): 1797-1802.
- [21] Zhang W F, Jin L M, Yu S F, et al. Wide-bandwidth lasing from C-dot/epoxy nanocomposite Fabry-Perot cavities with ultralow threshold [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(8): 1525-1531.
- [22] Zhu H, Su S C, Yu S F, et al. Ultravioletlasing characteristics of ZnS microbelt lasers [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2013, 19(4): 1501705.
- [23] Xu X H, Zhang W F, Jin L M, et al. Random lasing in Eu^{3+} doped borate glass-ceramic embedded with Ag nanoparticles under direct three-photon excitation[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(39): 16246-16250.
- [24] Fan F J, Voznyy O, Sabatini R P, et al. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy [J]. *Nature*, 2017, 544(7648): 75-79.
- [25] Grim J Q, Christodoulou S, di Stasio F, et al. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(11): 891-895.
- [26] Samuel I D W, Turnbull G A. *Organic semiconductor lasers*[M]//*Organic semiconductors*. Berlin: Verlag Chemie, 2007.
- [27] Zhou W, Dridi M, Suh J Y, et al. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 506-511.
- [28] Haider G, Lin H I, Yadav K, et al. A highly-efficient single segment white random laser[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 11847-11859.
- [29] Schuck P J, Willets K A, Fromm D P, et al. A novel fluorophore for two-photon-excited single-molecule fluorescence[J]. *Chemical Physics*, 2005, 318(1/2): 7-11.
- [30] Carlos L D, Ferreira R A S, Bermudez and SJL ribeiro[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(5): 509-534.
- [31] Wang F, Liu X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(4): 976-989.
- [32] Gu B, Zhang Q C. Recent advances on functionalized upconversion nanoparticles for detection of small molecules and ions in biosystems [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(3): 1700609.
- [33] Wu S, Han G, Milliron D J, et al. Non-blinking and photostable upconverted luminescence from single lanthanide-doped nanocrystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(27): 10917-10921.
- [34] Haase M, Schäfer H. *Upconverting nanoparticles* [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(26): 5808-5829.
- [35] Sun L D, Wang Y F, Yan C H. Paradigms and challenges for bioapplication of rare earth upconversion luminescent nanoparticles: small size and tunable emission/excitation spectra[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4): 1001-1009.
- [36] Qiu X M. *Research on new rare earth laser materials* [D]. Shanghai: Fudan University, 2008.
仇晓明. 新型稀土激光材料的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [37] Zhu H, Chen X, Jin L M, et al. Amplified spontaneous emission and lasing from lanthanide-doped up-conversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11420-11426.
- [38] Xu X H, Zhang W F, Yang D C, et al. Phonon-assisted population inversion in lanthanide-doped upconversion Ba_2LaF_7 Nanocrystals in glass-ceramics [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(36): 8045-8050.
- [39] Wang T, Siu C K, Yu H, et al. Influence of plasmonic effect on the upconversion emission characteristics of NaYF_4 hexagonal microrods [J]. *Inorganic Chemistry: A Research Journal that Includes Bioinorganic, Catalytic, Organometallic, Solid-State, and Synthetic Chemistry and Reaction Dynamics*, 2018.
- [40] Armani D K, Kippenberg T J, Spillane S M, et al. Ultralow-threshold, continuous-wave upconverting lasing from subwavelength plasmons [J]. *Nature*, 2003, 421: 925-928.
- [41] Namakirat. *Study on growth and performance of fluoride crystals for new kind of UV tunable lasers* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2003.
那木吉拉图. 新型紫外可调谐激光材料氟化物晶体生长与性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2003.
- [42] Chen X, Jin L M, Kong W, et al. Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10304.
- [43] Chen X, Jin L M, Sun T Y, et al. Energy migration upconversion in Ce(III)-doped heterogeneous core-shell-shell nanoparticles [J]. *Small*, 2017, 13(43):

- 1701479.
- [44] Jin L M, Wu Y K, Wang Y J, et al. Mass-manufactured lanthanide-based ultraviolet B microlasers[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): 1807079.
- [45] Fernandez-Bravo A, Yao K Y, Barnard E S, et al. Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(7): 572-577.
- [46] Bian WJ, Lin Y, Wang T, et al. Direct identification of surface defects and their influence on the optical characteristics of upconversion nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3623-3628.
- [47] Fernandez-Bravo A, Yao K Y, Barnard E S, et al. Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(7): 572-577.
- [48] Du Y Y, Wang Y F, Deng Z Q, et al. Blue-pumped deep ultraviolet lasing from lanthanide-doped $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ upconversion nanocrystals [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(2): 1900968.