

激光与光电子学进展

中国光学十大进展:电子-声子耦合效应与
激光波长拓展[‡]梁飞¹, 何程², 陈延峰^{2*}, 于浩海^{1**}, 张怀金^{1***}¹山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100;²南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093

摘要 电子-声子耦合效应是拓展固体激光波长的基本原理之一。本文梳理了固体激光发展的历史,以电子-声子耦合导致的荧光展宽和可调谐激光器为主线,总结了色心激光晶体、过渡金属激光晶体、稀土激光晶体三类典型固体激光材料的发展历程和研究现状。近年来,基于多声子耦合机制的稀土激光晶体迅速发展,首次实现了突破荧光光谱的激光输出,极大地拓展了激光波长范围,为全固态可调谐激光器设计提供了新方案。同时,基于功能复合与交互作用规律,研制了一系列低成本、高集成的多声子耦合自倍频激光器,波长覆盖了青-绿-黄-橙-红光波段,满足了激光显示、激光医疗等领域的重要急需,对全固态激光技术的发展具有重要意义。

关键词 激光; 荧光; 声子; 电子跃迁; 电子-声子耦合

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232105

China's Top 10 Optical Breakthroughs: Electron-Phonon Coupling Effect
and Laser Wavelength ExtensionLiang Fei¹, He Cheng², Chen Yanfeng^{2*}, Yu Haohai^{1**}, Zhang Huaijin^{1***}¹State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100, Shandong, China;²National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210093, Jiangsu, China

Abstract Electron-phonon coupling effect is an important physical phenomenon for laser wavelength extension in solid-state laser materials. This review summarized the history of tunable solid-state lasers, namely, color-center, transition-metal, and rare-earth lasers, focusing on the spectral homogeneous broadening induced by the electron-phonon coupling effect. Recently, based on the multiphonon-coupling theory, an ultrabroadband laser emission far beyond the fluorescence spectrum was reported, thus greatly extending the available laser wavelengths. Moreover, various self-frequency doubling lasers were developed by combining the multiphonon-coupling and nonlinear-optical-conversion into one single crystal, thereby creating some low-cost and compact visible laser modules, covering the cyan-green-yellow-orange-red spectral range. These newly developed laser sources can meet the urgent demand of laser-based surgery and laser display applications, which can push and promote the rapid development of the all-solid-state laser technology.

Key words laser; fluorescence; phonon; electronic transition; electron-phonon coupling

1 引言

世界因激光而不同。作为人类创造的一种自然界不存在的光源,激光具有高亮度、高强度、单色性好、相

干性好的特点,被广泛应用于人们日常生活和重大科技设施中,被誉为“最快的刀”“最准的尺”“最亮的光”。自1960年第一台红宝石激光器发明以来^[1],激光与相关技术的发展与融合,形成了激光制造、激光通信、激

收稿日期: 2023-09-12; 修回日期: 2023-10-11; 录用日期: 2023-10-17; 网络首发日期: 2023-10-23

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3601504, 2021YFA0717800)、国家自然科学基金(52025021, 92163207, 51890863)

通信作者: *yfchen@nju.edu.cn; **haohaiyu@sdu.edu.cn; ***huaijinzhang@sdu.edu.cn

[‡] 本文为中国光学十大进展特邀综述。山东大学于浩海、张怀金团队和南京大学陈延峰团队协同攻关,首次实现基于多声子耦合的激光辐射,在远超荧光光谱的范围获得了宽波段、可调谐激光输出,相关成果入选了2022中国光学十大进展。详情请见“中国光学十大进展”官网。

光检测、激光医疗、激光核聚变点火等多个交叉技术学科,为人类认识世界和改造世界提供了一大批新工具,孕育和发展出多种类型的激光产业和系列装备,改变和重构了高端制造、信息通信、医疗诊断和国防安防等多个领域。随着新型激光器和激光新应用的持续涌现,激光技术的作用将更为突出,对提升我国在国际产业竞争能力,建设创新型国家历史任务中发挥重要作用。

激光波长决定着激光与物质相互作用的过程和效果,探索新激光晶体并满足实际应用对特定波长激光的需求,是当今国际科技竞争热点。激光晶体中激活离子的本征能级相对固定,荧光发射范围有限,传统思维认为激光仅能在这些荧光光谱范围内实现,因此决定了每种激活离子只能获得特定波长的激光。尽管已经发明了数以百计的激光材料,但是仍存在大量的光谱空白,无法直接获得激光辐射。为了拓展激光波长,目前主要借助二阶或三阶非线性光学技术,如倍频、差频、光参量振荡、受激拉曼散射等。激光发明以来,我国在非线性光学晶体和频率转换领域取得了辉煌的成就。以蒋民华先生、陈创天先生、闵乃本先生为代表的老一辈科学家,带领科研团队相继攻克了熔盐法生长 KTP 的技术难题,发明了偏硼酸钡(BBO)、三硼酸锂(LBO)和氟硼铍酸钾(KBBF)等系列“中国牌”晶体^[2-4],提出了多重准相位匹配理论并拓展了 LiNbO₃、LiTaO₃ 介电体超晶格光学应用范畴^[5-6],在国际科学界产生了广泛影响,奠定了我国在光电功能晶体材料,特别是非线性光学晶体领域的领先地位。然而,基于非线性晶体的光学频率转换技术需要引入额外的晶体元件,对晶体种类、晶体尺寸、相位匹配方向等条件有苛刻的要求,这无疑限制了激光效率和整机简易度,不能满足当前信息社会高集成、小型化的时代需求。因此,发展新波段激光波长拓展技术一直是激光领域的难点问题之一。

2 激光的物理基础与发展历史

激光的产生与量子理论的发展密切相关。1917年,爱因斯坦提出了受激辐射理论^[7],奠定了激光产生的物理基础(图 1)。即处于高能态的物质粒子受到一个能量等于两个能级之间能量差的光子的作用,将跃迁至低能态并产生第二个光子。新发出的光子

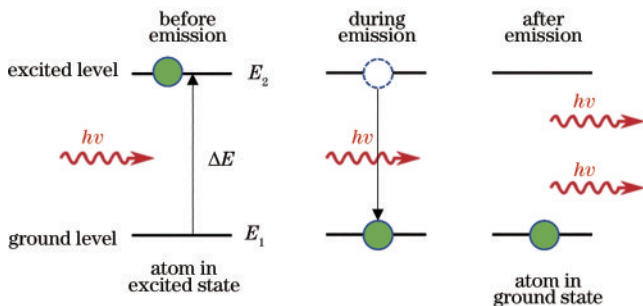


图 1 受激辐射理论示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the stimulated radiation

不仅频率与外来光子一样,而且发射方向、偏振态、相位也都一样。于是,受激辐射使得一个光子变成完全相同的两个光子。如果加以适当的谐振腔反馈,形成光振荡,那么光就可以像雪崩一样得到放大和加强,发射出激光。

基于受激辐射理论,美国科学家 Townes 等在 1954 年发明了世界上第一台微波放大器 MASER,可以发射出相干的微波辐射脉冲,工作波长为 1.5 cm^[8]。与此同时,苏联科学家 Nikolay Basov 和 Aleksandr Prokhorov 也独立研发出了他们自己的版本,可以发射连续的微波光束。1958 年, Schawlow 和 Townes^[9] 撰写了一篇理论文章,第一次在理论上预言了激光的可行性,详细地分析了在法布里-珀罗腔充当谐振腔的情况下,利用光抽运钾金属气体产生激光输出,从而建立了 Optical MASER(即后来的 LASER)的理论基础。自此,世界上多个课题组开始尝试制作可见光波段的激光器。

1960 年,美国休斯实验室的 Maiman^[1] 采用脉冲闪光灯泵浦红宝石晶体,发明了世界上第一台激光器,激光工作波长为 694.3 nm。紧随其后的两年内,第一台 He-Ne 气体激光器^[10]、第一台 GaAs 半导体激光器^[11-13] 相继被发明,人类从此进入了激光时代。随后, Nd:YAG 固体激光器^[14]、光纤激光器^[15-16]、染料激光器^[17]、准分子激光器^[18]、自由电子激光器^[19]、量子级联激光器^[20] 等多种重要的激光器陆续登上历史舞台,丰富了激光的种类和波长范围,在工业生产、科学研究和日常生活中扮演了重要的角色。进入 21 世纪,原子激光器^[21]、声子激光器^[22]、声子-光子双域激光器^[23] 等新型激光器也相继被发明,显示了激光这一传统学科旺盛的生命力。

激光波长决定了激光的光子能量,因此波长可调谐的激光器具有重要的应用价值。20 世纪 60—80 年代,可调谐染料激光器曾经一度占据舞台中央,在激光医疗、激光检测等领域获得广泛应用^[17]。染料激光器的调谐范围主要位于 400~820 nm,但对于波长大于 1 μm 的光谱区域,目前很难找到稳定的染料来制造激光器,因为在室温下染料的稳定度随着波长的增加而迅速降低。此外,染料激光器的体积较大,更换染料的成本高,部分染料还对人体健康有危害,因此发展全固态可调谐激光器就成为激光领域一个重要的研究前沿。

根据爱因斯坦的受激辐射理论,激光增益介质的发射波长是由其激活离子的电子能级决定的。通常情况下,激活离子的本征能级相对固定,荧光发射范围有限,这是激光调谐范围受限的根源,也是激光物理界的长期共识。因此,想要在激光过程中直接拓展波长,就必然涉及到电子与其他粒子(准粒子)之间的耦合效应,从而调控电子跃迁中的能量传递过程,改变出射光子的能量。其中,电子跃迁与晶格振动之间的耦合,即电子-声子耦合效应是固体物理最基本的相互作用之一,也是固体激光领域研究最为广泛的一类相互作用。

本文的重点就是总结和讨论固体可调谐激光器的理论基础、技术难点和发展现状。首先介绍电子-声子耦合效应的基本原理,分析电声耦合强度与激活离子之间的依赖关系。然后以色心激光晶体、过渡金属激光晶体、稀土激光晶体作为典型代表,讨论电子-声子耦合效应在荧光光谱展宽和激光波长拓展中的应用。最后介绍新发展的多声子耦合激光新原理,可以突破荧光限制,获得远超荧光范围的激光,并结合与非线性转换过程的功能复合,使激光波长再拓展,得到一系列可见光波段自倍频激光器,并实现应用。

3 电子-声子耦合效应与激光波长拓展

3.1 电子-声子耦合效应的物理模型

电子和晶格是构成固体的两个基本单元。晶体中原子围绕其平衡位置作微小振动,是一种最基本的运动方式。当晶体中的晶格振动(声子)与稀土离子的电子能级发生相互作用时,即可在电子跃迁过程中出现电子与声子的能量传递,这一物理过程称为电子-声子耦合效应。20世纪50年代,我国固体物理学奠基人黄昆先生对此过程进行过深入研究^[24-25],建立了晶格弛豫和多声子跃迁理论。晶格弛豫表现为每一次电子跃迁总是伴随着邻近原子位置的重新调整,基态和激发态的平衡位置并不相同,而是沿着某一方向发生了移

动。从量子力学的角度来说,这一平衡位置即为声子波函数的原点,原点的移动意味着晶格振动波函数正交性的破坏,因而在电子跃迁过程中理论上可提供任意数目声子的改变(吸收或发射)[图2(a)],而不用受到晶体对称性的限制。这是电子-声子耦合效应改变电子跃迁过程和调制荧光光子能量的理论基础^[26]。

在黄昆先生提出的晶格弛豫和多声子跃迁理论框架下,结合康登近似可以计算得到电子-声子耦合下的荧光谱线(吸收谱线)强度,表示为

$$F(E = W_{ji} + p\hbar\omega_0) = |M_{ij}|e^{-S} \left(\frac{S^p}{p!} \right), \quad (2)$$

式中: p 表示净的声子发射(或吸收)的数目; M_{ij} 表示纯电子跃迁的矩阵元; W_{ji} 表示电子态 i 和电子态 j 的能量差; $\hbar\omega_0$ 表示参与耦合的声子能量; E 是发射(或吸收)的光子能量; S 是一个无量纲的黄昆-里斯因子,用来表征材料的电子-声子耦合强度。可以看出,由于晶格弛豫过程,原本光子能量为 W_{ji} 的一条谱线变成了一系列的多声子谱线[图2(b)]。 S 因子越大,电声耦合强度越强,光谱展宽越宽。 S 的绝对值对应多声子跃迁几率最大的声子数 n ,当 $n > S$ 时,荧光谱线强度会迅速减小,直至无法观察到荧光。70多年以来,黄昆先生的理论已经在多种晶体材料的荧光光谱中得到验证^[27-28],晶格弛豫和多声子跃迁理论取得了巨大成功。

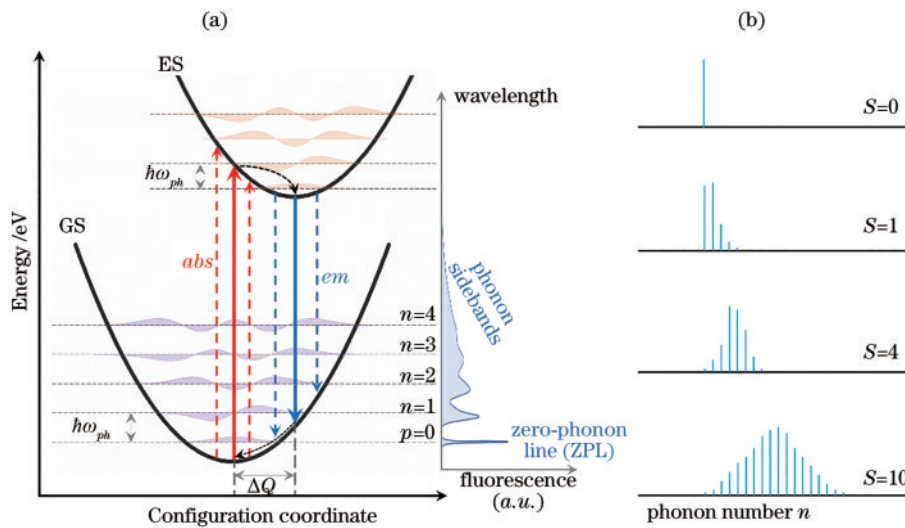


图2 电子-声子耦合激光器原理图。(a)荧光组态协调模型(n 表示声子数);(b)不同 S 因子对应的荧光线型

Fig. 2 Schematic diagram of the electron-phonon coupled laser. (a) Configuration coordination model of fluorescence (n represents the phonon number); (b) fluorescence lineshape of various S factors

3.2 电子-声子耦合效应在激光波长拓展中的应用

电子-声子耦合强度与掺杂的激活离子种类存在很强的关联。通常认为,色心激光晶体的电声耦合效应是最强的。在室温条件下,MgO晶体的F色心的 S 因子是39^[29],而LiI晶体的F色心的 S 因子可达120^[30]。过渡金属离子 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ti^{3+} 具有不饱和的 d 壳层电子, d 电子轨道可以和晶格振动产生较强的相互

作用。 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的 S 因子分别为11.25和5.14^[31-32],说明它们的电声耦合强度较大,光谱展宽效果强烈,有利于获得宽带可调谐激光输出。需要注意的是,过渡金属离子3d-3d跃迁对激活离子所处的配位环境非常敏感,强烈依赖于晶体场,3d能级与晶体场的相对分布决定了电子-声子耦合的强弱。比如红宝石($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)晶体的荧光光谱就表现为窄

带的线状发射谱。因此,不能简单地认为过渡金属离子的电子-声子耦合效应一定非常强,而是需要对不同的晶体种类和掺杂离子进行具体分析。

与过渡金属离子相比,稀土离子的 4f 电子受到外层 5s 和 5p 电子的屏蔽作用,与离子周围晶格振动的耦合作用相对较弱。因此,稀土离子 4f-4f 跃迁通常用能级图来表示,即基态和激发态的位形坐标是平行的,稀土离子的发射谱线大多比较固定,发射谱线的位置和宽度在不同基质中通常差别不大。但是在实际晶体中,特别是 f 电子较多的 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 离子,仍然需要用抛物线位形坐标来描述,此时基态和激发态的交叉点位于 ΔQ 远大于零的区域。 Yb^{3+} 通常被认为是具有最强电子-声子耦合强度的稀土激活离子,其次是 Tm^{3+} 离子。这两类离子也是目前研究最广泛的稀土可调谐激光器的激活离子。以 $\text{Yb}:\text{YCOB}$ 和 $\text{Yb}:\text{LuScO}_3$ 为例,室温下的 S 因子分别为 1.34 和 0.75。半满壳层 4f 组态的 Gd^{3+} 离子电声耦合强度更弱,室温下的 S 因子通常位于 0.05~0.2 的范围^[33]。

3.2.1 色心激光晶体

1961 年,声子参与的宽调谐激光辐射的可能性首次在色心晶体中被提出,因为色心晶体的 S 因子很大,具有很强的光谱展宽效应^[34]。同时, $F_A(\text{II})$ 和 F_2^+ 色心所发射的光子能量通常随着晶格大小的增加而减小,因此可以选择不同的基质晶体以覆盖不同的荧光范围。目前常见的卤化物色心荧光范围为 0.9~3.3 μm 。但是由于色心的不稳定性和吸湿性,直到 1965 年,才由德国斯图加特大学的 Fritz 等^[35]基于含 $F_A(\text{II})$ 色心的 $\text{Li}:\text{KCl}$ 晶体,发明了第一台色心激光器,工作温度为 70~210 K,激光波长为 2.7 μm 。随着温度的升高, $\text{Li}:\text{KCl}$ 晶体中 $F_A(\text{II})$ 色心的荧光量子效率显著下降,到室温时基本降为 0,因此难以实现室温下的激光运转。

为了稳定色心,研究人员通过掺 OH 杂质的方法,使 LiF 中的 F_2^+ 色心稳定下来,从而让色心激光器可以在室温下工作。1977 年,第一台室温色心激光器是 Gusev 等^[36]报道的 $F_2^+:\text{LiF}$ 激光器,波长调谐范围为 0.88~1.25 μm 。随后, $F_2^{++}:\text{LiF}$ 、 $F_2^{+*}:\text{LiF}$ 、 $F_3^+:\text{LiF}$ 等色心晶体在室温下的激光运转陆续被报道。1985 年, Mikirtychev 发明了蓝宝石色心激光器,激光调谐范围覆盖了 0.54~0.62 μm 、0.75~0.95 μm 、0.96~1.15 μm 三个波段,均可在室温下工作^[37-38]。同年, Rand 等^[39]发明了含有 H_3 色心的金刚石色心激光,可在室温运转,工作波长为 530 nm,激光斜效率为 13.5%。1987 年,掺 Mg^{2+} 的蓝宝石色心晶体被证明是一种性能优异的激光增益介质^[40],激光调谐范围为 500~590 nm,覆盖了绿光-黄光波段。

3.2.2 主族离子掺杂的激光材料

近年来,具有 s^2 电子结构特征的 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} 等主族离子掺杂激光材料也引起了人们的广泛关

注。主族离子掺杂的激光晶体电子-声子耦合效应较强,荧光光谱表现为宽带光谱,在某些关键波段的可调谐激光器领域有发展潜力。1981 年, Gellermann 等^[41]在低温制冷的 $\text{Tl}:\text{KCl}$ 和 $\text{Tl}:\text{KBr}$ 晶体中实现了可调谐激光输出,调谐范围分别为 1.41~1.61 μm 和 1.52~1.73 μm 。实验测量 $\text{Tl}:\text{KCl}$ 晶体的 S 因子为 1.7,平均声子能量为 3.9 meV^[42]。1986 年, Horsch 等^[43]在液氮制冷的 $\text{Pb}:\text{KMgF}_3$ 晶体中实现了 855~965 nm 的可调谐激光输出,最高输出功率 30 mW,并初步验证了室温激光运转的可行性。

Bi^{3+} 和 Te^{4+} 离子掺杂的激光增益材料发展于 21 世纪初,研究进展主要集中在光纤体系^[44-47]。2001 年, Fujimoto 等^[48]发现 Bi^{3+} 离子掺杂的石英玻璃可以发射近红外光,波长范围覆盖 1100~1600 nm,半峰全宽达到 220 nm。由于该波段位于通信波段,且缺少合适的稀土光纤材料,从而引起了激光学界极大的研究兴趣。2005 年, Dianov 等^[49]首次实现了 Bi 掺杂光纤激光的运转,激光波长 1140~1215 nm。2007 年, Khonthon 等^[50]报道了 Te 掺杂玻璃的近红外发光特性,波长范围 1100~1600 nm。2014 年, Alyshev 等^[51]实现了低温下 Te 掺杂光纤激光的运转,泵浦波长为 1064 nm 或 1085 nm,激光波长为 1.55 μm 。

3.2.3 过渡金属激光晶体

过渡金属激光晶体中的电子-声子耦合效应在激光发展的早期就受到很大关注。1963 年,美国贝尔实验室的 Johnson 等^[52]在 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 晶体中首次验证了声子参与的激光辐射,实验温度为 77 K。 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 的零声子线位于 1.53 μm ,在 1.60~1.80 μm 区域存在较强的声子边带发射。Johnson 等获得了 1.62 μm 的激光运转,并以“声子虚能级”的概念进行解释,即每一次电子跃迁伴随着同时产生一个波数为 340 cm^{-1} 的声子,从而改变出射光子能量。1964 年, McCumber^[53]命名该类型激光为 optical phonon-terminated maser,指出该类型激光晶体在宽调谐激光器领域的应用潜力,并建立了电子-声子耦合的激光理论。1966 年, Johnson 等^[54]实现了 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 可调谐激光输出,波长调谐范围为 1.62~1.80 μm ,并发现波长调谐范围与温度有很强的依赖关系,温度越高,激光波长越长。随后,在 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgO}$ 、 $\text{Ni}^{2+}:\text{KMgF}_3$ 、 $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$ 、 $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ 、 $\text{V}^{2+}:\text{MgF}_2$ 、 $\text{V}^{2+}:\text{CsCaF}_3$ 等晶体中陆续实现了类似的声子参与的激光辐射^[54-57]。但是受限于激活离子 4T_2 的激发态能级寿命随温度升高迅速减小,无辐射跃迁变强,声子参与的激光辐射无法在室温下运转,因此早期的激光实验均是在低温(20~240 K)下进行的。

20 世纪 70 年代末,以金绿宝石和钛宝石为代表的固体激光材料被发明,室温运转的可调谐固体激光器进入快速发展阶段。1979 年,美国科学家 Walling 等^[58]报道了金绿宝石的光学性质,其室温荧光范围覆盖了 625~850 nm,激光器可在室温下运转,首次实现

的可调谐激光波长为 701~794 nm。1982 年,美国林肯实验室的 Moulton^[59]发明了钛宝石激光器,荧光范围为 600~1100 nm,可支持 665~1100 nm 的可调谐激光输出。随后几年,激光学界对金绿宝石和钛宝石的研究兴趣持续高涨,激光调谐范围越来越宽,逐渐取代了传统的染料激光器,实现了产业化。1992 年, Moulton^[60]撰写了一篇经典的综述文章,使用位形坐标模型讨论电子跃迁过程中声子的吸收和发射过程,并将这一类型的固体激光器命名为“振动-电子激光(vibronic laser)”,意为 vibrational 和 electronic 的组合。

20 世纪 80、90 年代,在金绿宝石和钛宝石发展的浪潮之中,还有几类重要的激光晶体材料被发明和使用,包括 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$ 、 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCAF}$ 、 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 、 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 、 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 等。其中 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$ 和 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCAF}$ 的激光调谐范围位于 700~1000 nm 附近,与钛宝石晶体基本重合^[61-62]。由于该类晶体机械性能较差,且存在严重的俄歇上转换效应及激发态吸收,限制了激光输出功率以及长波截止边^[63]。 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 晶体的荧光光谱位于 1.2~1.7 μm ,可实现的激光调谐范围约为 1.3~1.5 μm ,晶体机械性能较好,是一类重要的激光增益介质,也是目前最常用的被动调 Q 元件之一^[64]。 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 的荧光范围为 700~1500 nm^[65],可实现的激光调谐范围为 1130~1367 nm^[66]。由于其刚好填补了钛宝石和 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 之间的波段空白,在发展初期一度受到很大关注。然而高质量橄榄石晶体的生长难度比较大,没有实现商品化,近年来鲜有关于 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 激光的突破性进展。

除了近红外波段的可调谐激光器以外,另一类具有代表性的过渡金属激光器是工作在中红外波段的 $\text{Cr}^{2+}:\text{II-VI}$ 和 $\text{Fe}^{2+}:\text{II-VI}$ 可调谐激光器,II-VI 代表 ZnS 、 ZnSe 、 CdSe 、 CdTe 等半导体晶体。早在 1967 年,该类材料的光谱特性就已经被报道,它们在中红外波段 2~5 μm 有较强的荧光发射^[67]。得益于强电子-声子耦合和丰富的电子能级,这类晶体的吸收光谱和荧光光谱都非常宽,室温量子效率高,有利于实现中红外波段的宽带可调谐激光和超快激光输出。其中 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体不存在温度猝灭现象,室温下的量子效率接近 1,发射截面约为 10^{-18} cm^2 量级,热导率几乎与钛宝石晶体相当,其优良的物理特性成为研究中红外激光材料的最佳选择。1995 年,美国劳伦斯-利弗莫尔国家实验室的 DeLoach 等^[68-69]在 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体中首次实现了波长为 2.35 μm 、斜效率为 20% 的激光输出。1999 年, Wagner 等^[70]首次实现了 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的可调谐激光输出,波长调谐范围 2138~2760 nm。目前,公开报道的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的最长激光辐射波长可达 3349 nm^[71]。

$\text{Fe}^{2+}:\text{II-VI}$ 的荧光波长覆盖了 3~5 μm ,但在 150 K 左右材料发光会出现热猝灭的现象,这也影响了 $\text{Fe}^{2+}:\text{II-VI}$ 半导体室温下激光的应用。1999 年,劳伦斯-利

弗莫尔国家实验室的 Adams 等^[72]在低温制冷的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体中实现了波长为 4.0~4.5 μm ,斜效率为 8.2% 的中红外激光输出。2004 年, Akimov 等^[73]在液氮制冷的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体中实现了 3.77~4.40 μm 的可调谐激光输出。近年来, $\text{Fe}^{2+}:\text{II-VI}$ 室温运转的激光取得了长足的进步,目前在 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 中实现了 3.6~5.15 μm ,在 $\text{Fe}^{2+}:\text{CdTe}$ 晶体中实现了 4.5~6.8 μm 的室温中红外激光输出,均代表了该类材料的最宽波长调谐范围^[74-75]。截至目前, Cr^{2+} 和 Fe^{2+} 掺杂的半导体晶体已经成为一类重要的中红外激光增益介质,相关领域的研究仍在蓬勃发展^[76-77]。

3.2.4 稀土激光晶体

相比于色心晶体和过渡金属激光晶体,稀土激光晶体由于 S 因子较小,其电子-声子耦合激光的研究进展相对缓慢。直到 1973 年,在低温 77 K 条件下,美国贝尔实验室的 Johnson 等^[78]在 $\text{Dy}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 晶体中实现了 3.022 μm 中红外受激辐射,其激光波长相比于电子能级差偏离了 5 cm^{-1} ,被认为来源于电子-声子耦合导致的光谱展宽。1974 年,第一个声子参与的稀土离子激光辐射在 $\text{Ho}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 晶体中实现。 $\text{Ho}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 晶体 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁的零声子线位于 2.05 μm ,同时在 2.171 μm 处存在一个较弱的荧光边带,其波长一直延伸到 2.3 μm 左右。根据电子能级晶体场劈裂的结果,没有与此边带相对应的电子跃迁过程,因此该边带的产生可归因于电子-声子耦合效应。随着温度升高,电子-声子耦合强度逐渐提升,声子边带的发射强度也逐渐增强。 $\text{Ho}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 晶体在室温条件下实现了 2.17 μm 的声子边带激光运转^[79]。

进入 20 世纪 90 年代,以 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 掺杂激光晶体为代表的两类可调谐激光器得到长足发展。其中, Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁属于准三能级系统,其特征波长位于 1.0~1.1 μm 。 Tm^{3+} 有两个主要发射带, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 跃迁属于三能级系统,其特征波长位于 1.9~2.1 μm ; $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 跃迁属于准四能级系统,其特征波长位于 2.2~2.3 μm 。得益于 AlGaAs 半导体激光器的功率提升,这两类激光晶体都可以采用高功率的激光二极管泵浦,装置简单,光束质量高。同时,由于 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 均具有较强的电子-声子耦合效应,其荧光光谱范围较宽,适用于宽带可调谐激光输出。当前, Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子掺杂的激光晶体是固体激光领域的研究热点,新实验结果层出不穷。 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 陶瓷激光器的调谐范围达到 992.5~1110.8 nm^[80], $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 碟片激光器的调谐范围为 987~1134.5 nm^[81]。 $\text{Tm}:\text{YAG}$ 晶体的最宽调谐范围为 1870~2180 nm^[82] 和 2304~2339 nm^[83], $\text{Tm}:\text{YLF}$ 晶体的最宽调谐范围达到 1772~2145 nm^[84] 和 2200~2460 nm^[85]。

需要特别指出是 Ce^{3+} 掺杂的激光增益材料。尽管大多数稀土离子发光都依赖于 4f-4f 电子跃迁,但在某些情况下,稀土掺杂的增益介质也可以在 4f 和 5d 壳层

之间发生电子跃迁,产生受激辐射,Ce³⁺离子便是这种较为特殊的离子。根据其外层电子排布,5d壳层的电子受到外层5s和5p电子屏蔽作用较小,从而表现出较强的电子-声子耦合强度,荧光光谱展宽。1979年,美国林肯实验室的 Ehrlich 等^[86]首次使用 Ce³⁺:LiYF₄ 晶体实现了紫外波段激光输出,激光波长为 325.5 nm。1995年,美国海军实验室的 Pinto 等^[87]在 Ce³⁺:LiSAF 和 Ce³⁺:LiCAF 中实现了 283~313 nm 和 281~315 nm 的可调谐激光输出。1999年,牛津大学的 McGonigle 等^[88]使用 Ce³⁺:LiLuF₄ 得到了波长为 309 nm 的脉冲激光输出,最大输出功率为 360 mW,斜效率为 51%,波长调谐范围为 305~333.2 nm。Ce³⁺是比较少见的可直接实现紫外激光输出的激活离子,因此一直得到激光学界的重视。特别是 Ce:LiCAF 晶体,由于其荧光光谱宽(270~320 nm),可以用 Nd:YAG 四倍频的 266 nm 激光泵浦,高质量单晶生长难度不大,也被称为紫外波段的“钛宝石”^[89]。2020年,澳大利亚麦考瑞大学的研究人员报道了在 Ce³⁺:LiCAF 晶体中实现脉冲宽度最短为 91 fs 的紫外锁模激光输出,证明了 Ce³⁺ 掺杂激光晶体在超快激光领域的潜力^[90]。

上述简要总结了电子-声子耦合效应在色心激光晶体、过渡金属激光晶体和稀土激光晶体荧光展宽和波长拓展的发展历史,也对可调谐固体激光器的发展现状进行了概括,更详细的实验数据总结在图 3 中。可以看出,当前可调谐激光器已经覆盖了从紫外到近红外,再到中红外的波段范围。其中最具代表性的当属钛宝石晶体,Ti³⁺离子与基质晶格间强的电子-声子耦合效应使晶体能级展宽,产生了较宽的吸收光谱和发射光谱,其波长调谐范围覆盖了 665~1100 nm 的可见及近红外波段。同时钛宝石具有优异的热机械性能,其较大的热导率、硬度及激光损伤阈值,有利于高功率激光输出,成为目前可调谐激光和超快激光领域的发展主流^[91]。此外,Ce³⁺:LiCAF 晶体、Yb³⁺和 Tm³⁺ 掺杂的激光晶体(或陶瓷)、Cr²⁺和 Fe²⁺ 掺杂半导体激光介质也在快速发展,为紫外、近红外和中红外领域的激光应用提供了丰富、实用、稳定的激光光源。

4 多声子耦合激光物理机制与激光波长拓展

需要指出的是,以上各种类型的激光器波长虽然已经覆盖了很宽的波段,但是其调谐范围仍处在增益介质的荧光光谱之内,无法进一步拓宽,这无疑限制了固体激光技术的进一步发展。通过研究激光晶体中电子跃迁与晶格振动的耦合规律,分析电荷、晶格、轨道等多个物理自由度在晶体中的交互关系,突破荧光光谱限制激光辐射波长的固有思维,实现荧光外激光波长拓展和精准调控,将会是一个重要的科学问题和艰巨的科学任务。

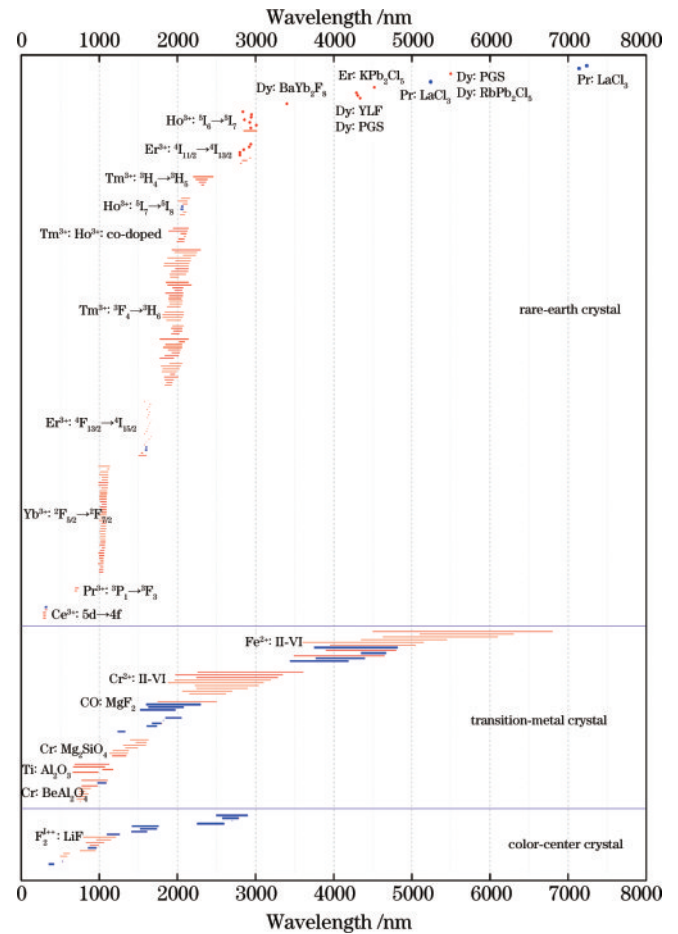


图 3 常见固体激光器的波长调谐范围比较(红色和蓝色分别表示室温和低温下的激光运转)

Fig. 3 Comparison of wavelength tuning ranges for common solid-state lasers (red and blue lines represent room-temperature and low-temperature laser operation, respectively)

4.1 多声子耦合激光物理模型

针对上述科学问题,自 2015 年开始,本课题组长期致力于电子-声子耦合下的激光过程研究。通过学习黄昆先生的多声子跃迁理论,我们认识到多声子参与的激光过程与荧光过程是不同的。虽然稀土离子的多声子荧光强度非常弱(甚至观察不到),但激光谐振时的选模作用使得参与耦合过程的声子模式数较少,因此可以大幅度增强电子-声子耦合效应,并可基于对声子数的控制,突破荧光光谱的限制,实现激光波长精准调控。这种新的激光过程称为多声子耦合激光(multiphonon-coupling laser),简称 MPC laser。

通常采用位形坐标模型(图 4)来描述这一物理过程^[92]。在常规的 vibronic laser 过程中,处于基态的电子通过吸收泵浦光子的能量跃迁至激发态,然后经过无辐射跃迁过程弛豫至激发态的能量最低处,继而向下跃迁回到基态,发射出光子,表现为强且宽的声子边带荧光。如果对这一波段的荧光发射加上谐振腔,使其周期性振荡,则当增益超过损耗时,就可以实现声子

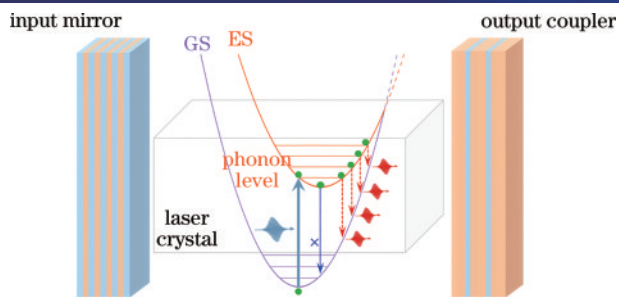


图4 多声子耦合激光物理模型

Fig. 4 Physical model of multiphonon-coupling laser

边带激光输出。此时,激光增益范围变宽,激光波长相对于零声子线发生拓展。

在 MPC laser 过程中,处于激发态的电子可以通过吸收声子的能量继续向上逐级跃迁,占据不同的电子-声子耦合能级,然后垂直跃迁至基态,发射出光子,最后再经过无辐射跃迁过程弛豫至基态的底部,重新开始下一次的光子泵浦过程。由于激发态的抛物线曲率通常比基态更小,因此随着声子级数的增加,发射光子的能量逐渐减小,整体上表现为发射声子的过程。如果对这一波段的微弱发射(甚至已经低于荧光光谱仪的探测极限)加以谐振腔产生放大,同时对零声子线和声子边带荧光抑制其激光振荡,就有希望突破荧光光谱的限制,继续拓展激光增益边界,实现荧光外的激光波长精准调控。显然,这一物理过程的极限位于基态和激发态的交叉点,此时电子将完全以无辐射跃迁的形式弛豫至基态,能量全部转换成热量,无法实现有效的激光输出。理论上,只要增益介质中电子-声子耦合效应足够强,就可以实现高效率的多声子耦合激光输出和波长拓展。可以看到,这里的“多声子耦合”机制是新物理,耦合强和高效率则是应用需求。

实验上,可实现的激光波长会受到镀膜条件、晶体损伤阈值、晶体本征红外吸收以及无辐射跃迁效应的限制。其中,晶体镀膜是实现多声子耦合激光的关键工艺。在激光实验中,需要设计镀膜条件构建高品质因子的谐振腔,抑制荧光范围内的激光振荡,放大微弱的多声子耦合过程。腔镜膜的损伤阈值应尽量高,能够支持高阶声子耦合的连续激光输出和脉冲激光输出。

4.2 Yb³⁺掺杂激光晶体的多声子耦合激光

2016年,本课题组在 Yb:YCOB 晶体中实现了声子边带激光输出,波长调谐范围为 1130~1140 nm^[93]。2022年,基于多声子耦合激光理论,结合精准的谐振腔设计,本课题组在 Yb:YCOB 晶体中首次实现了荧光光谱之外的激光输出,激光调谐范围为 1110~1465 nm (图5),最长的激光辐射波长达到 1518 nm,分别对应声子数 $n=3\sim 8$ 的多声子耦合过程^[94]。与常规的声子边带激光相比,多声子耦合过程虽然强度较低,但仍然展现出了较高的输出功率和斜效率,完全可以满足激光实际应用的需求。目前,经过长期实验优化可知:1130 nm

的最高输出功率已达到 3.95 W,斜效率为 52%^[95]; 1200 nm 的输出功率达到 2 W,斜效率为 16%;1260 nm 的最高输出功率为 0.3 W,斜效率 7.4%。对于更长的激光波长,目前也已实现毫瓦级的激光输出^[94]。这些结果说明突破荧光光谱的多声子耦合激光是完全可行的,可为新波段激光波长拓展提供新方案,相关成果入选 2022 中国光学十大进展(基础研究类)。意大利比萨大学 Toncelli 教授^[96]以“Light in the darkness”为题在 *Nature Physics* 杂志发表评论文章,评价该工作在拓展激光光谱和超快激光输出方面具有很大的潜力。

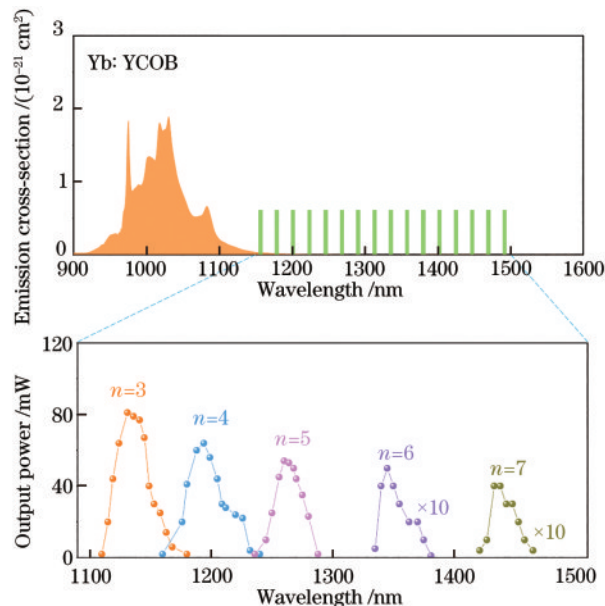


图5 Yb:YCOB 晶体中突破荧光光谱的多声子耦合激光

Fig. 5 Multiphonon-coupling laser beyond the fluorescence spectrum in Yb:YCOB crystal

激活离子位于晶格中,必然要受到晶格振动的影响,因此激光晶体中的多声子耦合过程具有普适性,有望在一系列的激光增益介质中实现多声子耦合激光输出。2023年,我们在 Yb:La₂CaB₁₀O₁₉ (Yb:LCB) 晶体和 Yb:LuScO₃ 晶体中也实现了激光波长的拓展。Yb:LCB 晶体的黄昆-里斯因子为 1.02,目前已实现 1000~1235 nm 的激光输出,最长的激光辐射波长达到 1280 nm,分别对应声子数 $n=1\sim 6$ 的多声子耦合过程^[97]。其中:1107 nm 处的最高输出功率为 1.21 W,斜效率为 17%;1162 nm 处的最高输出功率为 582 mW,斜效率为 8.4%;1235 nm 处的最高输出功率为 232 mW,斜效率为 4.7%。Yb:LuScO₃ 晶体的黄昆-里斯因子为 0.75,目前已实现 1121~1136 nm 的可调谐激光输出,最高输出功率 410 mW^[98]。值得注意的是,近期国际上已有多个课题组在 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 掺杂的激光晶体中发现了波长大幅拓展的激光辐射^[99-103],包括 Yb³⁺: (Y, Gd) AlO₃、Tm³⁺、Ho³⁺: CALGO、Tm³⁺: YScO₃、Tm³⁺: Sc₂O₃、Tm³⁺: KLu(WO₄)₂ 等,证明了多声子耦合激光的普适性和重要性。

5 多声子耦合自倍频激光器与激光波长再拓展

前面提到,非线性光学过程是拓展激光波长的重要手段。如果能够将电子-声子耦合效应与非线性光学频率转换结合起来,在一块增益介质中实现功能复合,则有望获得一种高集成、宽调谐的全固态激光器,实现激光波长再拓展。基频光的产生是多声子耦合效应的结果,倍频光则是在非中心对称的激光晶体中振荡过程中同时产生的。在这一过程中,电子-声子耦合效应不仅可以调制电子跃迁,拓展激光波长,同时也可以通过晶格弛豫,影响晶体的非线性光学过程。因此,激光振荡和频率转换是通过电子-声子耦合效应

联系在一起的,称为“多声子耦合自倍频激光”。针对当前激光显示、激光医疗对可见光波段激光器的重大需求,本课题组着力开展了多声子耦合自倍频激光器的研究,在 Yb:YCOB 和 Yb:LCB 两类晶体中实现了宽波段自倍频激光输出,波长范围覆盖了青-绿-黄-橙-红光(图 6)。目前基于单片 Yb:YCOB 晶体的 510 nm 自倍频绿光的输出功率达到 21.6 W,光-光转换效率 19%^[104-105]。目前,自倍频激光器产品已经在青岛镭视光电科技有限公司实现商品化。波长为 510 nm 的激光器已经在激光医学领域开始临床试用,用于皮肤科鲜红斑痣的光动力学治疗。波长为 545 nm 的绿光激光器在舞台表演、激光枪瞄、激光测距领域获得产业化应用,取得了显著的社会效益和经济效益。

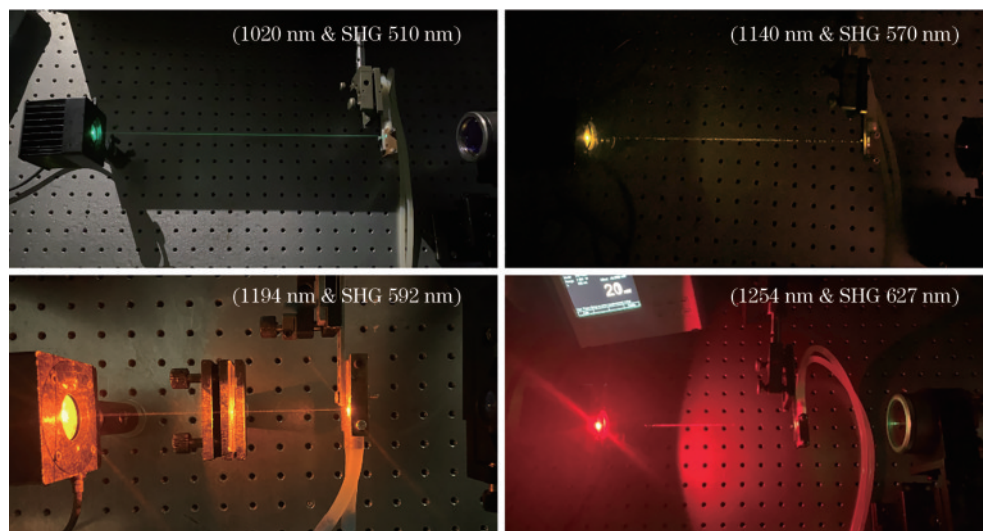


图 6 基于 Yb:YCOB 晶体的多声子耦合-自倍频激光器

Fig. 6 Multiphonon-coupling self-frequency doubling laser devices based on Yb:YCOB crystal

高集成的 570~630 nm 黄橙光激光器是当前固体激光技术领域公认的难点之一^[106]。目前传统的半导体激光器难以覆盖这一波段,而基于非线性和频技术的全固态激光器装置又过于复杂,成本高昂。多声子耦合自倍频激光器兼具高集成度和高转换效率,填补了黄橙光激光器波段空白^[93]。目前,基于单片 Yb:YCOB 晶体的自倍频黄光的输出功率达到 1.71 W,波长 570 nm^[107];自倍频橙光的输出功率达到 3.07 W,波长 591.8 nm^[108];自倍频红光的输出功率达到瓦级,波长 627 nm。多声子耦合-自倍频激光器光束质量高、功率稳定性好、成本低廉,可以满足绝大部分低功率场景下的应用需求。如有必要,更高功率的自倍频激光也可以通过激光合束的方式获得,未来在激光探照、激光钠导星、激光加工领域有重要的应用前景。

6 结 论

电子-声子耦合效应在固体激光波长拓展的发展历史中扮演了重要的角色。从最早的色心晶体开始,科学界对激光晶体中电子跃迁与晶格振动的耦合规律

进行了深入的研究,提出了评估电子-声子耦合强度的基本参数,发现了荧光光谱展宽的机制,研制了室温下稳定运转的多种激光增益介质,发展了以钛宝石、Yb³⁺:YAG、Cr²⁺:ZnSe 等为代表的宽波段、可调谐固体激光器,在现代工业生产、精密测量、激光加工、科学仪器等领域获得了广泛的应用。在此基础上,近期新发展的多声子耦合激光器突破了荧光光谱的限制,拓展了激光增益的边界,对于可调谐固体激光器的设计和发展具有指导意义。更进一步,如果将电子-声子耦合激光技术与非线性频率转换技术实现功能复合,则可将激光波长拓展至可见、紫外区,甚至中远红外、太赫兹波段,有助于发展高集成、低成本的超宽波段可调谐激光器,有望为固体激光技术带来革命性的影响。考虑到我国在非线性光学晶体领域的深厚积累和激光晶体领域的持续进步,这一目标是完全可以实现的。

参 考 文 献

- [1] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature, 1960, 187(4736): 493-494.

- [2] Chen C T, Wu B C, Jiang A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal- β -BaB₂O₄[J]. *Scientia Sinica B*, 1985, 28(3): 235-243.
- [3] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1989, 6(4): 616-621.
- [4] Chen C T, Xu Z Y, Deng D Q, et al. The vacuum ultraviolet phase-matching characteristics of nonlinear optical KBe₂BO₃F₂ crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(21): 2930-2932.
- [5] Feng J, Zhu Y Y, Ming N B. Harmonic generations in an optical Fibonacci superlattice[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(9): 5578-5582.
- [6] Zhu S N, Zhu Y Y, Ming N B. Quasi-phase-matched third-harmonic generation in a quasi-periodic optical superlattice[J]. *Science*, 1997, 278(5339): 843-846.
- [7] Einstein A. Zur quantentheorie der strahlung[J]. *Physics Z*, 1917, 18: 63-77.
- [8] Gordon J P, Zeiger H J, Townes C H. Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH₃[J]. *Physical Review*, 1954, 95(1): 282-284.
- [9] Schawlow A L, Townes C H. Infrared and optical masers [J]. *Physical Review*, 1958, 112(6): 1940-1949.
- [10] Javan A, Bennett W R, Herriott D R. Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture[J]. *Physical Review Letters*, 1961, 6(3): 106-110.
- [11] Hall R N, Fenner G E, Kingsley J D, et al. Coherent light emission from GaAs junctions[J]. *Physical Review Letters*, 1962, 9(9): 366-368.
- [12] Holonyak N, Jr, Bevacqua S F. Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions[J]. *Applied Physics Letters*, 1962, 1(4): 82-83.
- [13] Quist T M, Rediker R H, Keyes R J, et al. Semiconductor maser of GaAs[J]. *Applied Physics Letters*, 1962, 1(4): 91-92.
- [14] Geusic J E, Marcos H M, Van Uitert L G. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets[J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(10): 182-184.
- [15] Snitzer E. Optical maser action of Nd³⁺ in a Barium crown glass[J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(12): 444-446.
- [16] Koester C J, Snitzer E. Amplification in a fiber laser[J]. *Applied Optics*, 1964, 3(10): 1182-1186.
- [17] Sorokin P P, Lankard J R. Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 1966, 10(2): 162-163.
- [18] Basov N G, Danilychev V A, Popov Y M, et al. Laser operating in the vacuum region of the spectrum by excitation of liquid xenon with an electron beam[J]. *JETP Letters*, 1970 12: 329.
- [19] Deacon D A G, Elias L R, Madey J M J, et al. First operation of a free-electron laser[J]. *Physical Review Letters*, 1977, 38(16): 892-894.
- [20] Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. Quantum cascade laser[J]. *Science*, 1994, 264(5158): 553-556.
- [21] Cennini G, Ritt G, Geckeler C, et al. All-optical realization of an atom laser[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(24): 240408.
- [22] Vahala K, Herrmann M, Knünz S, et al. A phonon laser [J]. *Nature Physics*, 2009, 5(9): 682-686.
- [23] Wang N, Wen H, Alvarado Zacarias J C, et al. Laser²: a two-domain photon-phonon laser[J]. *Science Advances*, 2023, 9(26): eadg7841.
- [24] Huang K, Rhys A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in *F*-centres[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1950, 204(1078): 406-423.
- [25] Huang K. Lattice relaxation and multiphonon transitions [J]. *Contemporary Physics*, 1981, 22(6): 599-612.
- [26] 黄昆. 晶格弛豫和多声子跃迁理论[J]. *物理学进展*, 1981, 1(1): 31-85.
Huang K. Lattice relaxation and theory of multiphonon transitions[J]. *Progress in Physics*, 1981, 1(1): 31-85.
- [27] Luo J J, Wang X M, Li S R, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites[J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [28] Noffsinger J, Kioupakis E, Van de Walle C G, et al. Phonon-assisted optical absorption in silicon from first principles[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(16): 167402.
- [29] Henderson B, King R D, Stoneham A M. The temperature dependence of the F band in magnesium oxide[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1968, 1(3): 586-593.
- [30] Dawson R K, Pooley D. F band absorption in alkali halides as a function of temperature[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1969, 35(1): 95-105.
- [31] Albers P, Stark E, Huber G. Continuous-wave laser operation and quantum efficiency of titanium-doped sapphire[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1986, 3(1): 134-139.
- [32] Evans J W, Harris T R, Turner E J, et al. Re-absorption and nonradiative energy transfer in vibronic laser gain media[J]. *Optical Engineering*, 2021, 60(5): 056103.
- [33] Wang F Y, Liang F, Liu W, et al. Anion-centered polyhedron strategy for strengthening photon emission induced by electron-phonon coupling[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(9): 4071-4079.
- [34] Basiev T T, Mirov S B, Osiko V V. Room-temperature color center lasers[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, 24(6): 1052-1069.
- [35] Fritz B, Menke E. Laser effect in KCl with F_A(Li) centers [J]. *Solid State Communications*, 1965, 3(3): 61-63.
- [36] Gusev Y L, Marennikov S I, Chebotayev V P. Tunable laser via F⁺₂ and F⁻₂ colour centers in the spectral region 0.88-1.25 μ m[J]. *Applied Physics*, 1977, 14(1): 121-122.
- [37] Martynovich E F, Baryshnikov V I, Grigorov V A. Lasing in Al₂O₃ color centers at room temperature in the visible[J]. *Optics Communications*, 1985, 53(4): 257-258.
- [38] Martynovich E F, Tokarev A G, Grigorov V A. Al₂O₃ color center lasing in near infrared at 300 K[J]. *Optics Communications*, 1985, 53(4): 254-256.
- [39] Rand S C, Deshazer L G. Visible color-center laser in diamond[J]. *Optics Letters*, 1985, 10(10): 481-483.

- [40] Boiko B B, Shkadarevich A P, Zhdanov E A, et al. Lasing due to color centers in an $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ crystal[J]. Soviet Journal of Quantum Electronics, 1987, 17(5): 581-582.
- [41] Gellermann W, Luty F, Pollock C R. Optical properties and stable, broadly tunable cw laser operation of new F_A -type centers in Tl^+ -doped alkali halides[J]. Optics Communications, 1981, 39(6): 391-395.
- [42] Baldacchini G, Ciaramella E, Cremona M, et al. Zero-phonon lines in e-irradiated KCl: Tl[J]. Solid State Communications, 1992, 82(7): 493-496.
- [43] Hörsch G, Paus H J. A new color center laser on the basis of lead-doped KMgF_3 [J]. Optics Communications, 1986, 60(1/2): 69-73.
- [44] Dianov E M. Bismuth-doped optical fibers: a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers[J]. Light: Science & Applications, 2012, 1(5): e12.
- [45] Bufetov I A, Melkumov M A, Firstov S V, et al. Bi-doped optical fibers and fiber lasers[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(5): 111-125.
- [46] Thipparapu N K, Wang Y, Wang S, et al. Bi-doped fiber amplifiers and lasers[J]. Optical Materials Express, 2019, 9(6): 2446-2465.
- [47] Chen Q Q, Zhang F T, Chen Z, et al. Near-infrared luminescence property of Te-doped zinc phosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 458: 76-79.
- [48] Fujimoto Y, Nakatsuka M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40(3B): L279-L281.
- [49] Dianov E M, Dvoyrin V V, Mashinsky V M, et al. CW bismuth fibre laser[J]. Quantum Electronics, 2005, 35(12): 1083-1084.
- [50] Khonthon S, Morimoto S, Arai Y, et al. Luminescence characteristics of Te- and Bi-doped glasses and glass-ceramics[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(1340): 259-263.
- [51] Alyshev S V, Ryumkin K E, Shubin A V, et al. Fibre laser based on tellurium-doped active fibre[J]. Quantum Electronics, 2014, 44(2): 95-97.
- [52] Johnson L F, Dietz R E, Guggenheim H J. Optical maser oscillation from Ni^{2+} in MgF_2 involving simultaneous emission of phonons[J]. Physical Review Letters, 1963, 11(7): 318-320.
- [53] McCumber D E. Theory of phonon-terminated optical masers[J]. Physical Review, 1964, 134(2A): A299-A306.
- [54] Johnson L F, Guggenheim H J, Thomas R A. Phonon-terminated optical masers[J]. Physical Review, 1966, 149(1): 179-185.
- [55] Johnson L F, Dietz R E, Guggenheim H J. Spontaneous and stimulated emission from Co^{2+} ions in MgF_2 and ZnF_2 [J]. Applied Physics Letters, 1964, 5(2): 21-22.
- [56] Brauch U, Dürr U. Vibronic laser action of $\text{V}^{2+}:\text{CsCaF}_3$ [J]. Optics Communications, 1985, 55(1): 35-40.
- [57] Moulton P. An investigation of the $\text{Co}:\text{MgF}_2$ laser system [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1985, 21(10): 1582-1595.
- [58] Walling J C, Janssen H P, Morris R C, et al. Tunable-laser performance in $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ [J]. Optics Letters, 1979, 4(6): 182-183.
- [59] Moulton P. Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser [J]. Optics News, 1982, 8(6): 9.
- [60] Moulton P F. Tunable solid-state lasers[J]. Proceedings of the IEEE, 1992, 80(3): 348-364.
- [61] Demirbas U, Eggert S, Leitenstorfer A. Compact and efficient Cr:LiSAF lasers pumped by one single-spatial-mode diode: a minimal cost approach[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2012, 29(8): 1894-1903.
- [62] Demirbas U, Baali I. Power and efficiency scaling of diode pumped Cr:LiSAF lasers: 770–1110 nm tuning range and frequency doubling to 387–463 nm[J]. Optics Letters, 2015, 40(20): 4615-4618.
- [63] Demirbas U. Cr: Colquiriite Lasers: current status and challenges for further progress[J]. Progress in Quantum Electronics, 2019, 68: 100227.
- [64] Kück S, Petermann K, Pohlmann U, et al. Tunable room-temperature laser action of Cr^{4+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ [J]. Applied Physics B, 1994, 58(2): 153-156.
- [65] Petričević V, Gayen S K, Alfano R R, et al. Laser action in chromium-doped forsterite[J]. Applied Physics Letters, 1988, 52(13): 1040-1042.
- [66] Baryshevskii V G, Korzhik M V, Kimaev A E, et al. Tunable chromium forsterite laser in the near IR region [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 1990, 53(1): 675-676.
- [67] Slack G A, O'Meara B M. Infrared luminescence of Fe^{2+} in ZnS [J]. Physical Review, 1967, 163(2): 335-341.
- [68] DeLoach L, Page R, Wilke G D. Properties of transition metal-doped zinc chalcogenide crystals for tunable IR laser radiation[C]//Advanced Solid State Lasers 1995, January 30-February 2, 1995, Memphis, Tennessee, United States. Washington, DC: OSA, 1995: LM4.
- [69] DeLoach L D, Page R H, Wilke G D, et al. Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1996, 32(6): 885-895.
- [70] Wagner G J, Carrig T J, Page R H, et al. Continuous-wave broadly tunable $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser[J]. Optics Letters, 1999, 24(1): 19-21.
- [71] Sorokin E, Sorokina I T, Mirov M S, et al. Ultrabroad continuous-wave tuning of ceramic Cr:ZnSe and Cr:ZnS lasers[C]//Lasers, Sources and Related Photonic Devices, January 31-February 3, 2010, San Diego, California. Washington, DC: Optica Publishing Group, 2010: AMC2.
- [72] Adams J J, Bibeau C, Page R H, et al. 4.0-4.5- μm lasing of $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ below 180 K, a new mid-infrared laser material[J]. Optics Letters, 1999, 24(23): 1720-1722.
- [73] Akimov V A, Voronov A A, Kozlovskii V I, et al. Efficient IR $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ laser continuously tunable in the spectral range from 3.77 to 4.40 μm [J]. Quantum Electronics, 2004, 34(10): 912-914.
- [74] Fedorov V, Martyshkin D, Karki K, et al. Q-switched and gain-switched $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ lasers tunable over 3.60–5.15 μm [J]. Optics Express, 2019, 27(10): 13934-13941.
- [75] Frolov M P, Korostelin Y V, Kozlovskiy V I, et al. Tunable in the range of 4.5-6.8 μm room temperature single-crystal $\text{Fe}:\text{CdTe}$ laser pumped by $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ laser [J]. Optics Express, 2020, 28(12): 17449-17456.

- [76] Ma J, Qin Z P, Xie G Q, et al. Review of mid-infrared mode-locked laser sources in the 2.0 μm –3.5 μm spectral region[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(2): 021317.
- [77] Sennaroglu A, Morova Y. Divalent (Cr^{2+}), trivalent (Cr^{3+}), and tetravalent (Cr^{4+}) chromium ion-doped tunable solid-state lasers operating in the near and mid-infrared spectral regions[J]. Applied Physics B, 2022, 128(1): 9.
- [78] Johnson L F, Guggenheim H J. Laser emission at 3 μm from Dy^{3+} in BaY_2F_8 [J]. Applied Physics Letters, 1973, 23(2): 96-98.
- [79] Johnson L, Guggenheim H. Electronic- and phonon-terminated laser emission from Ho^{3+} in BaY_2F_8 [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1974, 10(4): 442-449.
- [80] Nakamura S, Yoshioka H, Ogawa T, et al. Broadly tunable Yb^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic laser at room temperature[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(6): 060205.
- [81] Peters R, Kränkel C, Petermann K, et al. Broadly tunable high-power $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ thin disk laser with 80% slope efficiency[J]. Optics Express, 2007, 15(11): 7075-70782.
- [82] Stoneman R C, Efficient Esterowitz L., tunable broadly, Tm laser-pumped: YAG and Tm: YSGG cw lasers[J]. Optics Letters, 1990, 15(9): 486-488.
- [83] Sudesh V, Piper J A. Spectroscopy, modeling, and laser operation of thulium-doped crystals at 2.3 μm [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2000, 36(7): 879-884.
- [84] Demirbas U, Thesinga J, Beyatli E, et al. Continuous-wave Tm: YLF laser with ultrabroad tuning (1772-2145 nm)[J]. Optics Express, 2022, 30(23): 41219-41239.
- [85] Pinto J F, Rosenblatt G H, Esterowitz L. Tm³⁺: YLF laser continuously tunable between 2.20 and 2.46 μm [J]. Optics Letters, 1994, 19(12): 883-885.
- [86] Ehrlich D J, Moulton P F, Osgood R M, Jr. Ultraviolet solid-state Ce: YLF laser at 325 nm[J]. Optics Letters, 1979, 4(6): 184-186.
- [87] Pinto J F, Esterowitz L, Quarles G J. High performance Ce³⁺: LiSrAlF₆/LiCaAlF₆ UV lasers with extended tunability [J]. Electronics Letters, 1995, 31(23): 2009-2011.
- [88] McGonigle A J S, Girard S, Coutts D W, et al. 10 kHz continuously tunable Ce: LiLuF₄ laser[J]. Electronics Letters, 1999, 35(19): 1640-1641.
- [89] Ono S, Suzuki Y, Kozeki T, et al. High-energy, all-solid-state, ultraviolet laser power-amplifier module design and its output-energy scaling principle[J]. Applied Optics, 2002, 41(36): 7556-7560.
- [90] Sharp A O. Hybrid-mode-locked Ce: LiCAF lasers[D]. Wallumattagal: Macquarie University, 2021.
- [91] 杭寅, 徐民, 张连翰, 等. 国产大尺寸钛宝石晶体助力世界最强脉冲激光放大输出[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(5): 809-811.
Hang Y, Xu M, Zhang L H, et al. Domestic large sized Ti: sapphire crystal assists the world's strongest pulsed laser amplification output[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(5): 809-811.
- [92] Blasse G. Interaction between optical centers and their surroundings: an inorganic chemist's approach[J]. Advances in Inorganic Chemistry, 1990, 35: 319-402.
- [93] 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]. Optics Letters, 2016, 41(5): 1002-1005.
- [94] Liang F, He C, Lu D Z, et al. Multiphonon-assisted lasing beyond the fluorescence spectrum[J]. Nature Physics, 2022, 18(11): 1312-1316.
- [95] Si H C, Liang F, Lu D Z, et al. Efficient direct laser generation by three-phonon-assisted transition with Yb: YCOB crystal[J]. Advanced Photonics Research, 2023, 4(6): 2300092.
- [96] Toncelli A. Light in the darkness[J]. Nature Physics, 2022, 18(11): 1271-1272.
- [97] Cheng Y L, Liang F, Lu D Z, et al. Phonon engineering in Yb: La₂CaB₁₀O₁₉ crystal for extended lasing beyond the fluorescence spectrum[J]. Light: Science & Applications, 2023, 12: 203.
- [98] Fu Y, Liang F, Lu D Z, et al. Multiphonon-assisted continuous-wave tunable vibronic laser in Yb: LuScO₃ crystal[J]. Chinese Optics Letters, 2023, 21(9): 091402.
- [99] Lin Z L, Xue W Z, Zeng H J, et al. Kerr-lens mode-locked ytterbium-activated orthoaluminate laser[J]. Optics Letters, 2022, 47(12): 3027-3030.
- [100] Loiko P, Chen W D, Wang L, et al. Multiphonon-assisted emission of rare-earth ions: towards pulse shortening in mode-locked lasers[C]//Optica Advanced Photonics Congress 2022, December 11-15, 2022, Barcelona, Spain. Washington, DC: Optica Publishing Group, 2022: AM2A.2.
- [101] Suzuki A, Kalusniak S, Ganschow S, et al. Kerr-lens mode-locked 49-fs Tm³⁺: YScO₃ single-crystal laser at 2.1 μm [J]. Optics Letters, 2023, 48(16): 4221-4224.
- [102] Suzuki A. Ultrashort pulse generation in 2- μm laser oscillators based on Tm-doped sesquioxides[D]. Tokyo: Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications, 2023.
- [103] Loiko P, Mateos X, Choi S Y, et al. Vibronic thulium laser at 2131 nm Q-switched by single-walled carbon nanotubes[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2016, 33(11): D19-D27.
- [104] Du J H, Chen X F, Yu H H, et al. High-power continuous-wave self-frequency-doubled monolithic laser[J]. Optics Letters, 2022, 47(24): 6393-6396.
- [105] Lu D Z, Fang Q N, Yu X S, et al. Power scaling of the self-frequency-doubled quasi-two-level Yb: YCOB laser with a 30% slope efficiency[J]. Optics Letters, 2019, 44(21): 5157-5160.
- [106] Thoss A. New diodepumped solid-state laser emits in the yellow region[J]. Laser Focus World, 2019, 55(12): 14-16.
- [107] 路大治, 房倩楠, 于浩海, 等. Yb: YCOB 黄光激光自倍频晶体[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 246-249.
Lu D Z, Fang Q N, Yu H H, et al. Yb: YCOB self-frequency-doubled yellow laser crystal and device[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(2): 246-249.
- [108] Si H C, Liang F, Zhou Y, et al. Monolithic 591-nm laser with cooperative multiphonon-coupling and nonlinear frequency-doubling[J]. Optics Letters, 2023, 48(18): 4913-4916.