

## 激光与光电子学进展

## 稀土掺杂碱土氟化物激光晶体的局域结构设计与应用(特邀)

苏良碧<sup>1\*</sup>, 马凤凯<sup>2,1†</sup>, 张振<sup>1</sup>, 姜大朋<sup>1</sup>, 张中晗<sup>1</sup>, 寇华敏<sup>1</sup>, 李真<sup>2</sup>, 陈振强<sup>2</sup>, 徐军<sup>3</sup><sup>1</sup>中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 201899;<sup>2</sup>暨南大学理工学院光电工程系, 广东 广州 510632;<sup>3</sup>同济大学物理科学与工程学院, 高等研究院, 上海 200092

**摘要** 当前, 超强超快激光正朝着全固态、高重复频率、新波段等方向发展, 而发展新型激光材料是其关键基础之一。稀土掺杂碱土氟化物激光晶体兼具有晶体的高热导和玻璃的宽光谱特性, 在全固态重复频率超强超快激光领域具有重要应用。本文简要概述了萤石型氟化物晶体稀土离子团簇结构的基本特征、稀土离子局域结构的演变规律, 围绕稀土掺杂碱土氟化物激光晶体的结构设计、光谱调控及激光应用, 综述了局域结构设计在探索新型宽光谱超快激光材料方面的最新研究进展, 并对其发展趋势进行展望。

**关键词** 局域格位结构; 光谱性能调控; 宽光谱超快激光; 中红外激光

中图分类号 O734+.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231362

## Local Structure Design and Application of Rare-Earth Doped Alkaline Earth Fluorite Laser Crystal (Invited)

Su Liangbi<sup>1\*</sup>, Ma Fengkai<sup>2,1†</sup>, Zhang Zhen<sup>1</sup>, Jiang Dapeng<sup>1</sup>, Zhang Zhonghan<sup>1</sup>, Kou Huamin<sup>1</sup>, Li Zhen<sup>2</sup>, Chen Zhenqiang<sup>2</sup>, Xu Jun<sup>3</sup><sup>1</sup>State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;<sup>2</sup>Department of Optoelectronic Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China;<sup>3</sup>Institute for Advanced Study, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract** Presently, the superintense and ultrafast laser technologies are developed towards all-solid-state, high-repetition-rate and new wavelength bands. As one of the most important factors, the development of new laser gain materials becomes more and more crucial. Rare-earth doped alkaline-earth fluoride laser crystals have high thermal conductivities and broad spectral bandwidths, which are very promising in generation of all-solid-state high-repetition-rate ultrafast lasers. In this work, the rare-earth cluster structure characteristics and the evolving processes and features are briefly summarized. Focusing on the structural design, spectral regulation and laser applications, the framework of local structure design for exploring new broadband ultrafast rare-earth doped alkaline-earth fluoride laser crystals is reviewed, along with the recent advances. The development trends were also prospected.

**Key words** local structure; spectral properties regulation; broadband ultrafast lasers; mid-infrared lasers

## 1 引言

自 1960 年第一台红宝石(Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)激光器诞生至今<sup>[1]</sup>, 激光材料的发展已有六十多年的历程, 一直是激光技术发展的核心和基础之一。以红宝石、Nd:YAG、Nd:YVO<sub>4</sub>、Nd:YLF、Yb:YAG、钛宝石为代表的激光

收稿日期: 2023-05-24; 修回日期: 2023-06-13; 录用日期: 2023-09-18; 网络首发日期: 2023-09-22

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3605702)、国家自然科学基金(61925508)、广东省重点领域研发计划(2020B090922006)、中科院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSBR-024)、广州市科技计划项目(202201010427)、上海市科学技术委员会项目(20520750200)、中国科学院“一带一路”国际合作项目(121631KYSB20200039)

通信作者: \*suliangbi@mail.sic.ac.cn

†共同第一作者

晶体是激光技术实现变革换代发展的核心基础<sup>[2]</sup>。“一代材料,一代器件,一代技术”,激光材料从组成、结构和形态等各方面都得到了长足的发展,从传统的激光晶体、玻璃到透明陶瓷、薄膜、平面波导、光纤、纳米晶等,实现了从三维到零维的全覆盖,推动着激光技术不断创新。同时,激光技术对新波段、高功率、短脉冲不断提出的新需求<sup>[3-8]</sup>,持续推动大尺寸、高品质、新结构激光材料探索、设计和制备技术的发展。

长期以来,通过激活离子(主要是稀土元素和过渡族金属元素)和基质晶体(包括氧化物、氟化物、氯化物、溴化物和硫化物等)的相互组合,人们获得了数以千计的激光晶体材料<sup>[9-10]</sup>。但是,具有高光学晶体质量且能够广泛应用的激光晶体为数不多<sup>[11]</sup>。由于激活离子和基质晶体的数量有限,排列组合研发模式不可持续。为了满足前沿激光技术的发展需求,近年来,研究人员提出多种调控材料光谱和激光性质的新方法,发展了一系列新型激光晶体材料。这些方法包括组分/化学基元调控,能带/缺陷工程,以及局域结构/配体工程<sup>[12-16]</sup>等。通过混合  $Y_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$  等倍半氧化物,Zheng 等<sup>[17]</sup>有效调节了  $Tm^{3+}$  离子间的能量传递及光谱特性;通过引入  $Y^{3+}$ ,Ding 等<sup>[18]</sup>获得了  $Nd:GdYNbO_4$  新型激光晶体;Xia 等<sup>[19]</sup>采用  $Mg^{2+}$  离子调整  $Si-O$  和  $Al-O$  多面体基元,进而调节铈离子发光性能;Hu 等<sup>[20-21]</sup>通过调节能带结构,实现晶体材料光谱性能的调控;Liu 等<sup>[12-16]</sup>采用配体工程调节激活离子的局域配位环境,进而调控氟化

物、氧化物等晶体材料的荧光和激光性能。这些研究工作的主要思想是通过改变激活离子的局域配位结构,调控光谱和激光性能,实现激光晶体材料的人工设计。

本文以稀土掺杂碱土氟化物激光晶体为例,从稀土离子局域结构的基本特征、团簇结构的演变规律以及局域结构设计在光谱调控与激光应用等方面,综述了局域结构设计在探索新型宽光谱超快激光晶体材料方面的最新研究进展。

## 2 $RE^{3+}:MF_2$ 晶体局域结构的基本特征

碱土氟化物  $MF_2$  ( $M=Ca, Sr, Ba$  等)为立方萤石结构,空间群  $Fm-3m$ ,阴离子  $F^-$  构成立方亚晶格结构,二价阳离子  $M^{2+}$  占据其中一半的立方亚晶格空位,另外一半空置,如图 1 所示。当三价稀土离子( $RE^{3+}$ )取代二价阳离子时,不平衡电荷由间隙  $F_i^-$  离子补偿,间隙  $F_i^-$  离子可以占据多个不等价的格位上,如稀土离子最近邻、次近邻、第三近邻,甚至远离的格位上,形成  $C_{4v}$ (四方对称)、 $C_{3v}$ (三方对称)、 $C_s$ (斜方对称)和  $O_h$ (立方对称)等单体中心。此外,三价稀土离子与带一个负电荷的间隙  $F_i^-$  离子构成电偶极子,偶极子之间相互作用并团聚,进一步降低体系能量,即单体中心头尾相连、聚集形成团簇,如二聚体、三聚体、六聚体等团簇,甚至形成团簇畴区。团簇种类丰富、稀土离子局域结构多样,非均匀展宽效应使得稀土掺杂碱土氟化物晶体具有玻璃的宽光谱特性<sup>[22-25]</sup>。

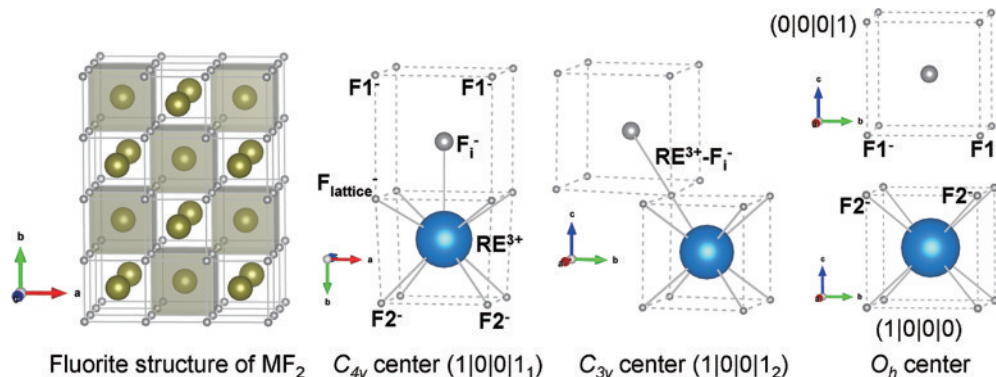


图 1  $MF_2$  萤石晶体结构<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Fluorite structure of  $MF_2$  crystal<sup>[26]</sup>

碱土氟化物中稀土离子团簇结构的研究最早可以追溯到 20 世纪 60 年代,以 Andeen、den Hartog、Kaminskii、Voronko、Cheetham、Catlow、Corish、Laval、Greis 等学者为代表,开展了深入系统的研究工作。以研究稀土离子局域结构的技术和方法,这些工作大致可以划分为三个阶段。

第一阶段,20 世纪 60~80 年代,主要以吸收和发射光谱、介电损耗谱和电子顺磁共振谱为主要手段。Andeen 等<sup>[27]</sup>和 den Hartog 等<sup>[29]</sup>采用电子自旋共振谱(ESR)和介电损耗谱发现晶体中存在  $C_{4v}$  和  $C_{3v}$  单体中心,且  $C_{4v}$  和  $C_{3v}$  的相对含量随掺杂浓度、稀土离子种类

和基质晶体的变化而改变;Kaminskii 等<sup>[30]</sup>和 Voronko 等<sup>[31]</sup>采用格位选择激发光谱技术,发现晶体中存在 L、M、N、R 等稀土离子团簇;采用中子衍射技术,Cheetham 等<sup>[32]</sup>发现团簇中存在不同取向的间隙  $F_i^-$  离子,在温度等动力学因素的影响下其取向会发生转向。

第二阶段,20 世纪 80 年代到 20 世纪末,Catlow<sup>[33-36]</sup>和 Corish 等<sup>[34-35]</sup>采用经验势计算和同步辐射 X-射线吸收谱(XAFS)研究稀土离子局域结构。他们发现碱土氟化物晶体中存在二聚体、六聚体等稀土离子团簇。Cheetham 等<sup>[32]</sup>和 Laval 等<sup>[37]</sup>认为晶体中还可能包含远超过六个稀土离子(六聚体)的巨型团

簇,且团簇中的晶格 F 离子会整体扭转,偏离立方结构。Bevan 等<sup>[38]</sup>研究了高浓度(摩尔分数约为 30%)掺杂、长时间退火稀土氟化物晶体的团簇结构,发现晶体中存在截角八面体结构,即四角反棱柱结构。

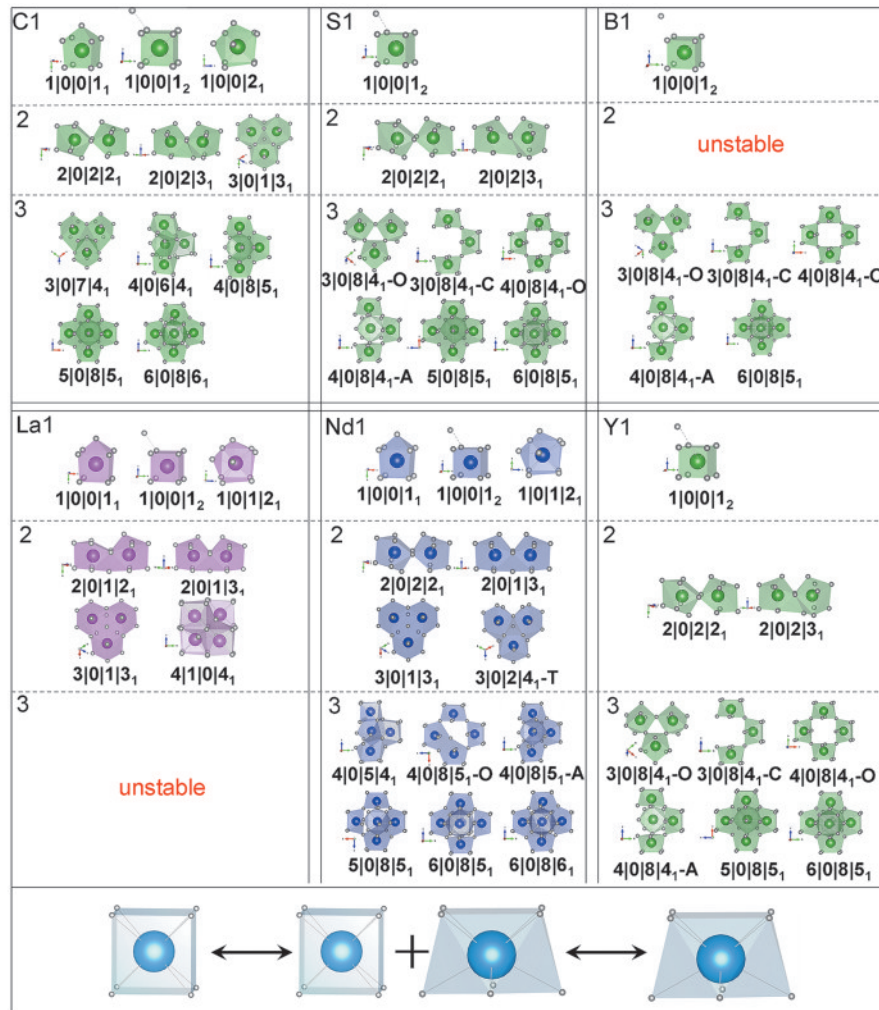
第三阶段,从 21 世纪初开始,随着高分辨电镜技术的发展,直接观测原子尺度的晶体结构成为可能。Lacroix 等<sup>[39]</sup>采用高角环形暗场像(STEM-HAADF)技术研究了 CaF<sub>2</sub> 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 离子团簇结构,发现可能存在单体、二聚体、三聚体和四聚体团簇。上述报道结果为稀土离子团簇结构的研究提供了良好的基础。需要指出的是,从已有研究结果中仍难以获得全面、准确的稀土离子团簇结构信息。

### 3 RE<sup>3+</sup>:MF<sub>2</sub> 晶体团簇结构的模拟计算与演变规律

在前人研究的基础上,中国科学院上海硅酸盐研究所的研究团队采用第一性原理计算系统研究了 CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub> 和 BaF<sub>2</sub> 晶体中 Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>~Lu<sup>3+</sup> 等稀土离子

的团簇结构<sup>[26]</sup>,并基于稀土离子团簇尺度,把团聚过程划分为四个阶段。第一阶段为单体中心(C<sub>4v</sub>、C<sub>3v</sub>、C<sub>s</sub>、O<sub>h</sub>等),第二阶段为立方亚晶格团簇(二聚体、三聚体、四聚体),第三阶段为四角反棱柱结构团簇(三聚体、四聚体、五聚体、六聚体等),第四阶段为团簇畴区。团簇畴区可以看作以第二、第三阶段团簇为基本单元、进一步聚集形成的超大团簇。图 2 给出了前三个阶段从单体到六聚体、二十余种热力学稳定的团簇结构模型,如果再考虑非平衡态(动力学)因素,稀土离子团簇结构会更加复杂,这也是几代科学家接力研究稀土掺杂碱土氟化物六十余年的原因所在。

中国科学院上海硅酸盐研究所 Ma 等进一步研究发现,稀土离子团簇结构与稀土离子种类和基质晶体密切相关,即,团簇结构特征随稀土离子和基质晶体种类变化而演变。具体表现为:从 CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub> 到 BaF<sub>2</sub>,相同稀土离子单体 C<sub>4v</sub> 中心稳定性逐渐降低,而 C<sub>3v</sub> 稳定性升高;随稀土离子半径降低,相同基质晶体单体 C<sub>4v</sub> 中心稳定性降低,而 C<sub>3v</sub> 稳定性升高。稀土离子第二、第三



C, S, and B represent the Y<sup>3+</sup> centers in CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub>; La, Nd, and Y mean the La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Y<sup>3+</sup> centers in SrF<sub>2</sub>; 1, 2, and 3 represent the first stage of monomers, second stage of cubic sublattice clusters, and third stage of square antiprism clusters, respectively

图 2 碱土氟化物晶体中稀土离子团簇结构<sup>[26]</sup>  
Fig. 2 Structure of rare earth clusters in fluorite crystal<sup>[26]</sup>

阶段团簇的相对稳定性与单体中心  $C_{4v}$  和  $C_{3v}$  的相对稳定性一致。鉴于此,他们建立了单体中心间隙  $F_i^-$  离子的占位倾向性( $C_{4v}$  和  $C_{3v}$ )与第二和第三阶段团簇相对稳定性的一一对应关系,如图 3 所示。在  $CaF_2$  晶体中,间隙  $F_i^-$  离子倾向于占据稀土离子最近邻格位,此时,第二阶段的立方亚晶格团簇稳定。在  $BaF_2$  晶体中,间隙  $F_i^-$  离子倾向于占据稀土离子次近邻格位,此时,第三阶段的四角反棱柱结构团簇稳定。在  $SrF_2$  晶体中,对于半径较大的稀土离子,间隙  $F_i^-$  离子倾向于占据最近邻格位,此时第二阶段立方亚晶格团簇稳定;对于半径较小的稀土离子,间隙  $F_i^-$  离子倾向于占据次近邻格位,此时第三阶段四角反棱柱结构团簇稳定。与此同时,中国科学技术大学 Cai 等<sup>[40]</sup>也发现了相同的  $C_{4v}$  和  $C_{3v}$  能量变化趋势,Andeen 等<sup>[27]</sup>则从实验上证实了相关变化特征。研究还发现,晶格畸变和库伦作用的相互耦合决定了间隙  $F_i^-$  离子的占位倾向性以及第二、第三阶段团簇的相对稳定性<sup>[26,40]</sup>。态密度分析进一步表明,间隙  $F_i^-$  离子与稀土离子的轨道杂化强度差异是引起  $C_{4v}$  和  $C_{3v}$  (第二和第三阶段团簇)稳定性改变的根本原因。

通过第一性原理计算,中国科学院上海硅酸盐研究所的研究团队给出了较为全面的稀土离子团簇结构信息及其特征。在此基础上,俄罗斯科学院晶体学研究所 Sulyanova 等<sup>[41]</sup>进一步分析了  $MF_2$  和  $REF_3$  晶体结构,并给出了  $MF_2$ - $REF_3$  固溶体中普适的团簇结构模型,该模型适用于从低浓度到高浓度掺杂的氟化物晶体。从孤立的单个团簇、团簇畴区、到“周期团簇结构”,上述研究结果呈现了一幅完整的稀土氟化物晶体团簇结构图像。

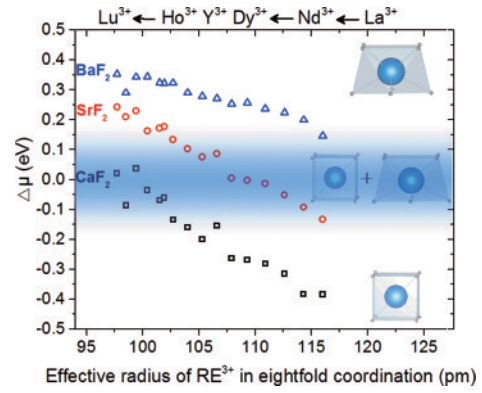


图 3  $MF_2$  晶体中稀土离子  $RE^{3+}$  的团簇结构及其特征<sup>[26]</sup>  
Fig. 3 Clusters and clustering features of  $RE^{3+}$  in  $MF_2$  crystal<sup>[26]</sup>

此外,他们又以  $Nd:MF_2$  晶体为例,深入研究了实际晶体的掺杂浓度、共掺稀土离子种类和基质晶体对稀土离子团簇结构演变的影响。Ma 等<sup>[42]</sup>首先分析了晶体中钕离子团簇结构与掺杂浓度的依赖关系。考虑到稀土离子团簇种类繁多、结构复杂,他们发展了第一性原理计算、同步辐射 X-射线吸收精细结构(XANES 和 EXAFS)、介电弛豫和光谱联立技术,并用该方法解析了  $SrF_2$  晶体中钕离子团簇随掺杂浓度的演化特征。研究发现,第一阶段的单体中心会首先出现,随掺杂浓度增加,单体中心的含量快速降低直至消失,消失的单体中心会作为基本单元转化为第二阶段的立方亚晶格团簇。当掺杂浓度约为 0.6% 时,部分立方亚晶格团簇会转变为第三阶段的四角反棱柱结构团簇。可以看出,钕离子团簇结构强烈依赖于掺杂浓度<sup>[31,42-43]</sup>,如图 4 所示。需要指出的是,即使  $Nd^{3+}$  离子的掺杂浓度高达

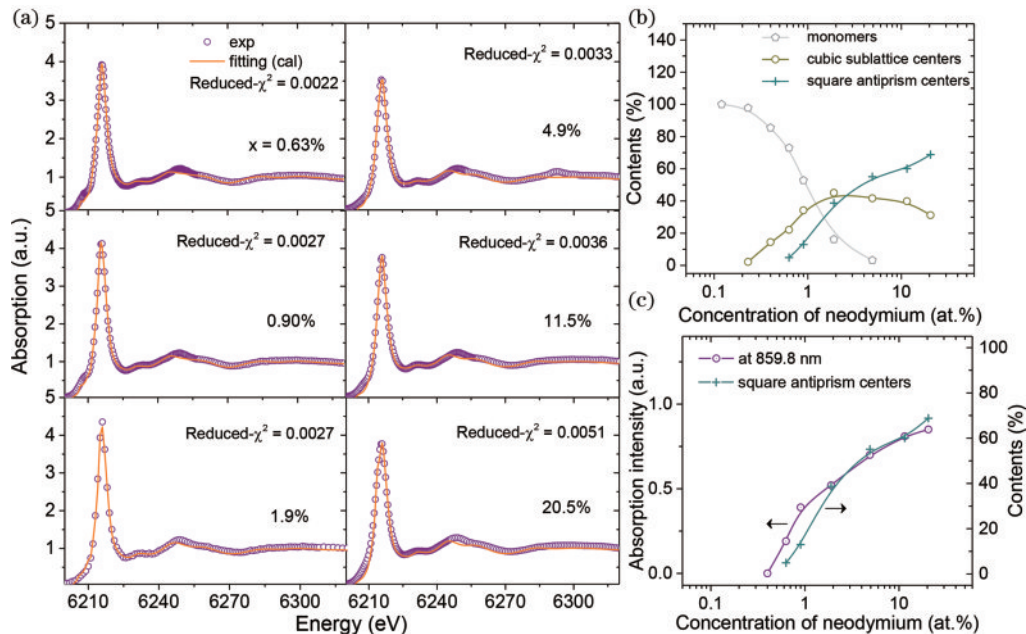


图 4  $SrF_2$  晶体中  $Nd^{3+}$  离子团簇结构随掺杂浓度的演化特征<sup>[42]</sup>。(a) XANES 谱线性组合拟合;(b) 团簇结构演变趋势;

(c) 拟合结果与吸收谱结果对比

Fig. 4 Neodymium cluster structure evolution in  $SrF_2$  crystal<sup>[42]</sup>. (a) Linear combination fitting of XANES; (b) fitted structural evolution; (c) comparison of the absorption and the fitted results<sup>[42]</sup>

20%，SrF<sub>2</sub>晶体中仍然存在近1/3的立方亚晶格团簇。即提高掺杂浓度并不能促使立方亚晶格团簇全部转变为四角反棱柱结构团簇。

如前所述，除了掺杂浓度，稀土离子种类也会影响团簇结构。该研究团队又开展了稀土离子共掺杂SrF<sub>2</sub>晶体的团簇结构研究。如果共掺的稀土离子4f电子数不为0，此时不仅需要考虑激活离子间的能量传递以及激活离子与共掺离子间可能的能量传递<sup>[44-45]</sup>，还需要考虑共掺离子与激活离子团簇结构差异带来的影响。因此，他们选择La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>和Y<sup>3+</sup>等作为共掺杂离子，并首先采用第一性原理计算研究了共掺杂情况下稀土离子混合团簇结构特征。研究发现共掺杂La<sup>3+</sup>离子可以提高SrF<sub>2</sub>晶体第二阶段立方亚

晶格团簇的稳定性，而共掺杂Gd<sup>3+</sup>和Y<sup>3+</sup>离子能显著提升第三阶段四角反棱柱结构团簇的稳定性，如图5所示。该研究结果与La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>在SrF<sub>2</sub>晶体中的团簇结构特征一致。这表明稀土离子混合团簇结构特征由掺杂的稀土离子种类及其含量决定。以此为基础，他们又解析了钕离子团簇结构随Y<sup>3+</sup>浓度的演变规律<sup>[42]</sup>。实验发现，随Y<sup>3+</sup>浓度增加，单体中心迅速降低直至消失，第二阶段立方亚晶格团簇含量短暂上升之后也迅速降低直至消失，同时，第三阶段四角反棱柱结构团簇快速增加，并最终占据主导地位，如图6所示。该研究从实验上证实Y<sup>3+</sup>离子形成四角反棱柱结构团簇的能力更强，且Y<sup>3+</sup>离子可以调制激活离子Nd<sup>3+</sup>的团簇结构。

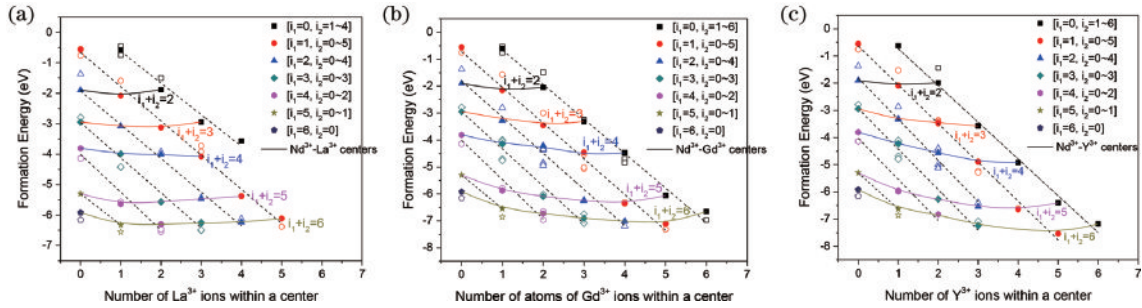


图5 SrF<sub>2</sub>晶体混合离子团簇结合能随共掺离子个数的变化曲线<sup>[19,47]</sup>。(a)[Nd<sup>3+</sup>-La<sup>3+</sup>]团簇；(b)[Nd<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup>]；(c)[Nd<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup>]团簇  
Fig. 5 Number of codopant ions dependent formation energy in SrF<sub>2</sub> crystal<sup>[19,47]</sup>. (a) [Nd<sup>3+</sup>-La<sup>3+</sup>] clusters; (b) [Nd<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup>] clusters; (c) [Nd<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup>] mixed clusters

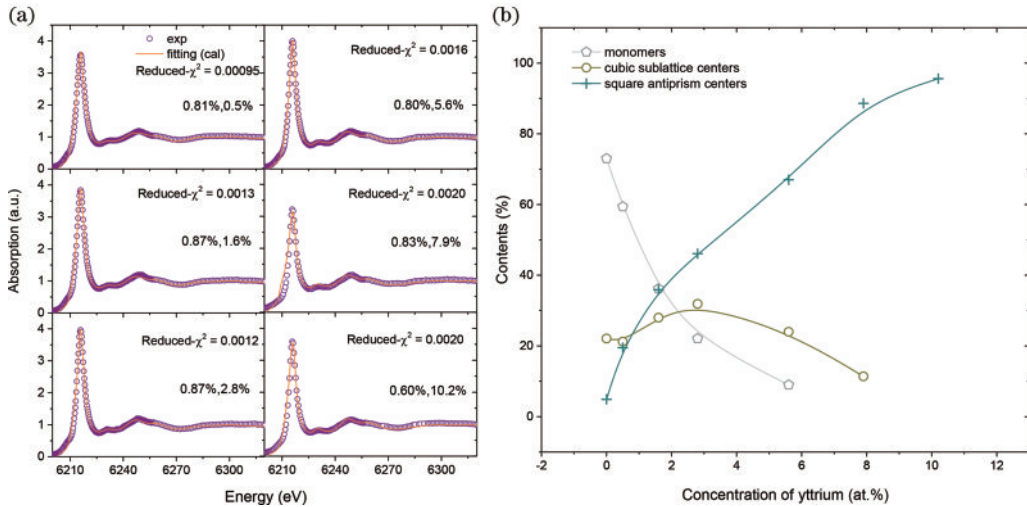


图6 SrF<sub>2</sub>晶体中[Nd<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup>]混合离子团簇结构演化特征<sup>[42]</sup>。(a)XANES线性组合拟合；(b)拟合结果  
Fig. 6 The [Nd<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup>] mixed cluster structure evolution in SrF<sub>2</sub> crystal<sup>[42]</sup>. (a) Linear combination fitting of XANES; (b) fitting results

中国科学院上海硅酸盐研究所Tang等<sup>[46]</sup>还同时研究了基质晶体对团簇结构特征的影响。他们采用混晶策略，如Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>、Ca<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>2</sub>、Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>F<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1)等。结果显示，无论是第一阶段的单体中心，还是第二、第三阶段的立方亚晶格和四角反棱柱结构团簇，其结合能均随Sr<sup>2+</sup>浓度增加呈非线性变化，且从CaF<sub>2</sub>到SrF<sub>2</sub>，Nd<sup>3+</sup>离子立方亚晶格团簇稳定性降低，而Y<sup>3+</sup>离子四角反棱柱结构团簇稳定性升高。该结果进一步揭

示，改变基质晶体，如混晶可以实现稀土离子团簇结构的非线性演变。

#### 4 RE<sup>3+</sup>:MF<sub>2</sub>晶体的结构设计、光谱调控与激光应用

上述讨论可知，稀土离子容易在氟化物晶体中形成团簇，团簇结构的演变特征与基质晶体、稀土离子种类和掺杂浓度等因素密切相关。需要指出的是，上述

结果均以间隙  $F_i^-$  离子为电荷补偿离子,改变电荷补偿离子种类,如引入  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OH^-$  等,稀土离子团簇会发生相应改变,本文不作讨论。团簇(局域)结构的改变必然会导致晶体光谱和激光性能的改变。在上述  $RE^{3+}:MF_2$  晶体团簇结构模拟计算与演变研究的基础上,中国科学院上海硅酸盐研究所的研究团队提出了激光晶体的局域结构设计策略,即通过激活离子的局域结构设计,实现激光晶体材料光谱和激光性能的调控。本节以近红外  $1\ \mu m$  波段  $Yb^{3+}:CaF_2$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Na^+:CaF_2$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $R^{3+}:CaF_2$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $R^{3+}:SrF_2$  ( $R=La, Gd, Y$  等)和中红外  $2\sim 3\ \mu m$  波段  $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$  掺杂的  $CaF_2$  和  $SrF_2$  晶体为例,简要阐述局域结构设计在探索稀土掺杂碱土氟化物激光晶体方面的应用实践和最新研究进展。

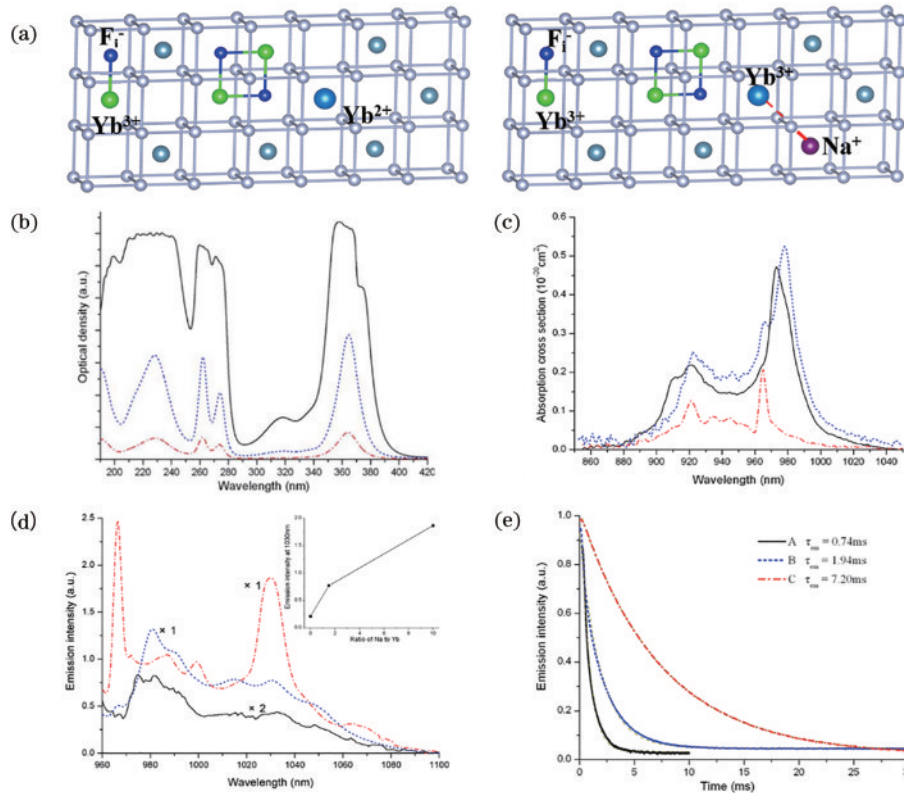
#### 4.1 $Yb^{3+}, Na^+:CaF_2$ 激光晶体

$Yb^{3+}$  离子能级结构简单,不存在激发态吸收和能量上转换,辐射量子效率接近 100%,而且具有较宽的吸收带,非常适合二极管(LD)泵浦。 $Yb$  系列激光晶体的研究推动了全固态激光技术的新发展。特别是, $Yb$  激光晶体具有宽的发射光谱,有利于产生超短脉冲激光。目前在多种  $Yb$  晶体中均实现了飞秒激光输出<sup>[48-53]</sup>。 $Yb^{3+}$  离子在萤石结构碱土氟化物晶体中会自

发聚集、形成团簇,团簇结构本身的多样性以及团簇内部结构的局域无序赋予  $Yb^{3+}$  离子极为丰富的晶格配位环境,非均匀展宽效应使  $Yb:CaF_2$  晶体在  $\sim 1\ \mu m$  处具有极宽且平坦的发射带。2004 年,法国国家科学研究中心 Lucca 等<sup>[53]</sup> 采用被动锁模的方式首次在  $Yb:CaF_2$  晶体中实现 LD 泵浦 150 fs 超短脉冲激光;随后法国强激光应用中心 Sévillano 等<sup>[54]</sup> 采用克尔透镜锁模的方式将  $Yb:CaF_2$  晶体激光脉冲推进至 48 fs。德国斯图加特大学 Wentsch 团队以及耶拿大学 Kahle 等<sup>[55-56]</sup> 分别在  $Yb:CaF_2$  晶体中实现 92 nm 宽调谐和 78% 高效率连续激光输出。

##### 4.1.1 $Yb^{3+}, Na^+:CaF_2$ 晶体的光谱特性

研究发现, $Yb^{3+}$  离子在氟化钙晶体中容易转变为二价  $Yb^{2+}$ ,这一方面降低了  $Yb^{3+}$  离子的有效掺杂浓度,同时会引发  $Yb^{3+}$  向  $Yb^{2+}$  离子的能量传递,导致  $Yb^{3+}$  离子荧光寿命和量子效率低。针对这一问题,中国科学院上海硅酸盐研究所 Su 等<sup>[57-58]</sup> 提出用一价碱金属离子(如  $Na^+$ 、 $K^+$  等离子)与  $Yb^{3+}$  离子共掺,补偿异价取代引起的电荷不平衡。他们通过优化  $Na^+$  离子的掺杂比例,显著抑制了晶体中  $Yb^{2+}$  离子的占比,极大地提高了  $Yb:CaF_2$  晶体的荧光寿命和量子效率(图 7)。特别是,由于  $Na^+$  离子的掺入形成了一种



A, B, and C represent the 2%  $Yb:CaF_2$  codoped with 0, 3%, and 20%  $Na$  ions, respectively

图 7  $Yb, Na:CaF_2$  结构与光谱性能<sup>[57,60]</sup>。(a)  $Yb$  离子所处格位结构;(b)~(e)  $Na^+$  离子对  $Yb:CaF_2$  晶体透过、吸收截面、荧光强度和寿命的影响

Fig. 7 Structure and spectral properties of  $Yb, Na:CaF_2$ <sup>[57,60]</sup>. (a) Local structures of  $Yb$  ions; (b)~(e) influence of  $Na^+$  on the transmission, absorption, emission, and decay curves of  $Yb:CaF_2$ , respectively

[Na<sup>+</sup>-Yb<sup>3+</sup>]离子对组合的新结构,进一步加宽和平滑了 Yb<sup>3+</sup> 离子的发射光谱,发射带宽增加到 78 nm<sup>[59]</sup>。同时,随着 Na<sup>+</sup> 离子掺杂浓度增加,荧光辐射强度显著增加,荧光寿命从 0.74 ms 提升至 7.2 ms,荧光量子效率提高到 90% 以上<sup>[57]</sup>。

众所周知,Yb 激光晶体的最大问题是 Yb<sup>3+</sup> 离子的三能级结构,会导致室温下存在强烈的自吸收效应。通过低温冷却形成准四能级结构,可以解决自吸收的

问题,并降低激光阈值,提高激光效率。但是,低温下 Yb 激光晶体的光谱显著变窄,不利于实现超快激光输出。Yb,Na:CaF<sub>2</sub> 具有独特的低温光谱特性,低温下仍然具有非常宽的吸收和发射带宽。如图 8 所示,温度为 110 K 时,其吸收带宽可达到 5.6 nm,为 Yb:CaF<sub>2</sub>、Yb:KGW 等晶体的 2 倍多,且发射带宽超过 30 nm<sup>[60-61]</sup>,非常有利于实现 LD 泵浦低温飞秒激光输出。

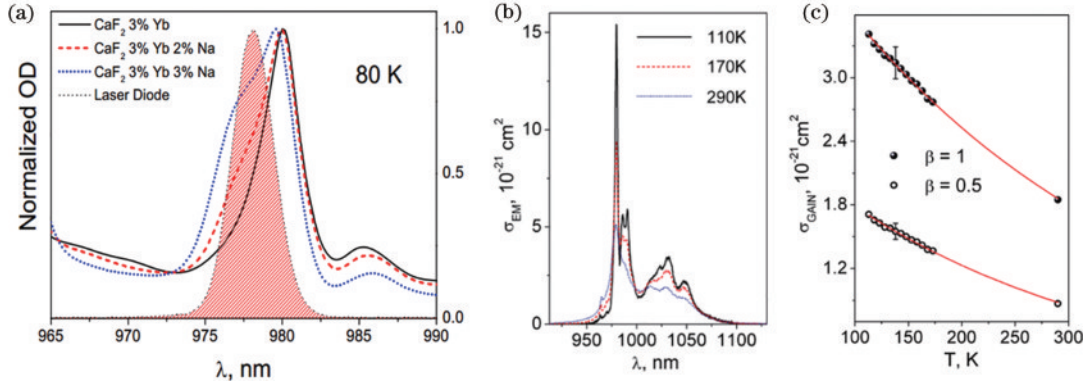


图 8 低温下 Yb,Na:CaF<sub>2</sub> 晶体光谱性能<sup>[60-61]</sup>。(a) 吸收光谱; (b) 发射截面; (c) 增益截面

Fig. 8 Low temperature spectral properties of Yb,Na:CaF<sub>2</sub><sup>[60-61]</sup>. (a) Absorption spectra; (b) emission cross section; (c) gain cross section

#### 4.1.2 Yb<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>:CaF<sub>2</sub> 晶体的激光性能与应用

基于 Yb,Na:CaF<sub>2</sub> 激光晶体,天津大学 Ge 等<sup>[62]</sup> 在室温下获得了 LD 泵浦 14.5 W 连续激光输出,激光斜效率近 64%,为同期掺 Yb 氟化物晶体最高效率。利用该晶体的吸收饱和特性,中国科学院上海硅酸盐研究所 Su 等<sup>[63]</sup> 实现了低阈值自调 Q 脉冲激光,激光阈值仅 30 mW,较 Yb:CaF<sub>2</sub> 低近 1 个数量级,同时首次实现了亚皮秒量级 Q 开关锁模脉冲激光,峰值功率 27 kW<sup>[64]</sup>,后经优化,锁模激光脉冲被压缩至 173 fs<sup>[60]</sup>。低温可以抑制晶体的自吸收、显著提升晶体的增益截面,且 Yb,Na:CaF<sub>2</sub> 在低温下仍保持宽带发射特性,非常适合低温超快激光运转。奥地利维也纳技术大学 Pugzyls 等<sup>[65]</sup> 在 80 K 温度下实现斜效率 92% 的连续激光,激光效率接近量子效率极限。进一步通过啁啾脉冲放大(CPA)获得了 173 fs、1 kHz 重复频率超快激光脉冲,单脉冲能量高达 3 mJ,当重复频率为 20 kHz 时,脉冲能量为 0.3 mJ。德国耶拿大学 Siebold 等<sup>[66]</sup> 在 POLARIS 工程中使用该类晶体,获得了单脉冲能量 197 mJ、脉宽 192 fs 的超快激光,如图 9 所示,这是首次峰值功率 1 TW 的 LD 泵浦全固态激光输出。

#### 4.2 Nd<sup>3+</sup>, R<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub>(NRCF)和 SrF<sub>2</sub>(NRSF)激光晶体

与 Yb<sup>3+</sup> 离子相比,Nd<sup>3+</sup> 离子为四能级结构,在室温下即可实现低阈值激光运转。然而,Nd 掺杂的激光材料发射带普遍较窄<sup>[2]</sup>,难以实现超快激光输出。采用玻璃基质,利用非均匀展宽效应,人们获得了宽带发射的钕玻璃激光增益介质材料,并实现了 60 fs 的超快

激光<sup>[67]</sup>。目前,人们可以制备出米级的大尺寸、高品质钕玻璃材料<sup>[68]</sup>,并在我国神光(SG)、上海超强超短激光实验装置(SULF)和美国国家点火装置(NIF)等大科学装置上获得应用。由于玻璃材料热导率较低[约为 0.6 W/(m·K)],不足以支持重复频率超快激光,中国科学院上海光学精密机械研究所 Hu 等<sup>[69]</sup> 研发了高热导的钕玻璃材料,热导率达到 1 W/(m·K),并实现了 3 min 一发的重复频率超快激光<sup>[70]</sup>,但要实现 10~100 Hz 重复频率激光仍充满挑战。与玻璃相比,晶体材料具有更高的热导率,且稀土离子在氟化物晶体中的团簇结构(多格位)引起光谱非均匀展宽,通过局域结构设计还可以进一步调控晶体的光谱和激光性能,在重复频率超快激光领域具有重要应用。本小节将阐述局域结构设计在探索掺钕氟化物激光晶体方面的最新研究进展。

##### 4.2.1 NRCF 和 NRSF 晶体的局域结构和光谱性能调控

基于以上对 RE<sup>3+</sup>:MF<sub>2</sub> 晶体团簇结构及其演变规律的理解,中国科学院上海硅酸盐研究所 Ma 等<sup>[19,71]</sup> 首先研究了 Y<sup>3+</sup> 离子对 Nd:SrF<sub>2</sub> 晶体光谱性能的影响。研究发现共掺 Y<sup>3+</sup> 离子后,晶体的峰值吸收截面从 0.5×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> 提升至 5×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>,增加了 9 倍,同时荧光强度增加了约 25 倍(图 10)。如前所述,Y<sup>3+</sup> 离子进入晶格后,一方面与 Nd<sup>3+</sup> 离子组合形成[Nd<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup>]混合团簇,Nd<sup>3+</sup> 离子之间的距离增加,交叉弛豫引起的 1.06 μm 荧光猝灭逐渐消失,另一方面,在 SrF<sub>2</sub> 晶体中

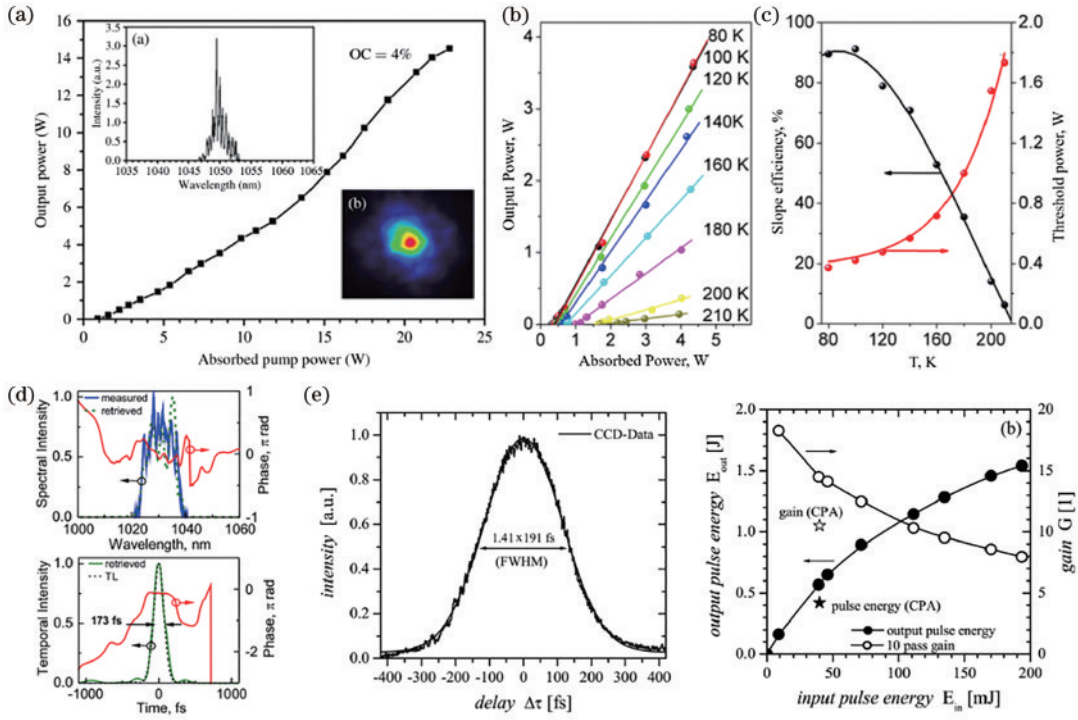


图 9 Yb,Na:CaF<sub>2</sub>晶体激光性能<sup>[60-61,66]</sup>。(a)室温连续激光;(b)(c)激光斜效率和阈值随温度的变化曲线;(d)CPA飞秒激光;(e)POLARIS装置1TW飞秒脉冲激光

Fig. 9 Laser operations realized with Yb, Na: CaF<sub>2</sub> crystal<sup>[60-61,66]</sup>. (a) CW laser operation at room temperature; (b)(c) temperature dependent slope efficiency and threshold, respectively; (d) CPA femtosecond laser; (e) 1 TW femtosecond pulse laser realized in POLARIS

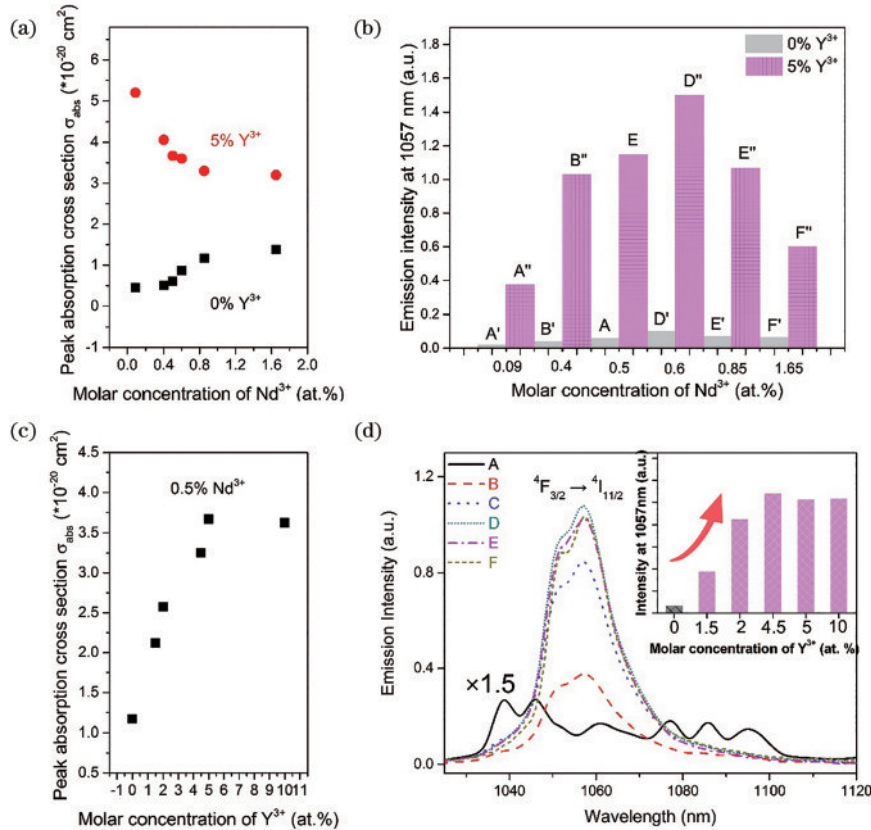


图 10 NYSF 晶体的吸收和发光光谱<sup>[19]</sup>。(a)峰值吸收截面与Nd<sup>3+</sup>浓度的关系曲线;(b)1057 nm归一化发射强度;(c)Y<sup>3+</sup>浓度与峰值吸收截面的关系曲线;(d)样品的荧光光谱

Fig. 10 Absorption and emission spectra of NYSF crystal<sup>[19]</sup>. (a) Concentration of Nd<sup>3+</sup> dependent peak absorption cross section; (b) normalized emission intensity at 1057 nm; (c) concentration of Y<sup>3+</sup> dependent peak absorption cross section; (d) emission spectra



$Y^{3+}$  离子更容易形成四角反棱柱结构团簇 (图 5、6), 在  $Y^{3+}$  离子作用下,  $Nd^{3+}$  离子立方亚晶格团簇可以全部转变为四角反棱柱结构团簇,  $Nd^{3+}$  离子第一配位壳层从高对称的立方亚晶格转变为畸变的四方对称四角反棱柱亚晶格, 4f-4f 宇称禁戒跃迁进一步解除, 受迫电偶极跃迁速率得到极大增强。

在此基础上, 他们进一步研究了  $La^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Y^{3+}$  掺杂的  $Nd:SrF_2$  和  $Nd:CaF_2$  晶体的光谱性能<sup>[72]</sup>。实验发现随共掺离子浓度增加, 晶体的吸收截面、荧光强度均大幅增加。此外, NYSF 和 NGSF ( $Nd, Gd:SrF_2$ ) 晶体的吸收截面和发射带宽随掺杂浓度的变化趋势相近, 与 NLSF ( $Nd, La:SrF_2$ ) 的明显不同。由前述讨论可

知, 在  $Y^{3+}$  和  $Gd^{3+}$  离子作用下, 晶体中倾向于形成第三阶段的四角反棱柱结构团簇, 而共掺  $La^{3+}$  离子有助于形成第二阶段的立方亚晶格团簇, 表明 NYSF 和 NGSF 晶体的团簇结构特征相近, 与 NLSF 的不同, 进而产生了不同的光谱变化特征。这意味着, 除了可以利用局域对称性调控稀土离子 4f-4f 电偶极跃迁速率, 还可以利用不同稀土离子团簇结构特征的差异调控晶体材料的发射带。通过调节晶体中立方亚晶格团簇和四角反棱柱结构团簇的比例, 以及稀土离子第一配位壳层  $F^-$  离子的迁移、旋转和扭动, 控制发光离子局域配位微环境的多样性, 进而调节晶体材料的发射谱带, 如图 11 所示。从共掺  $Y^{3+}$  到共掺  $La^{3+}$ ,  $Nd:SrF_2$  晶体的

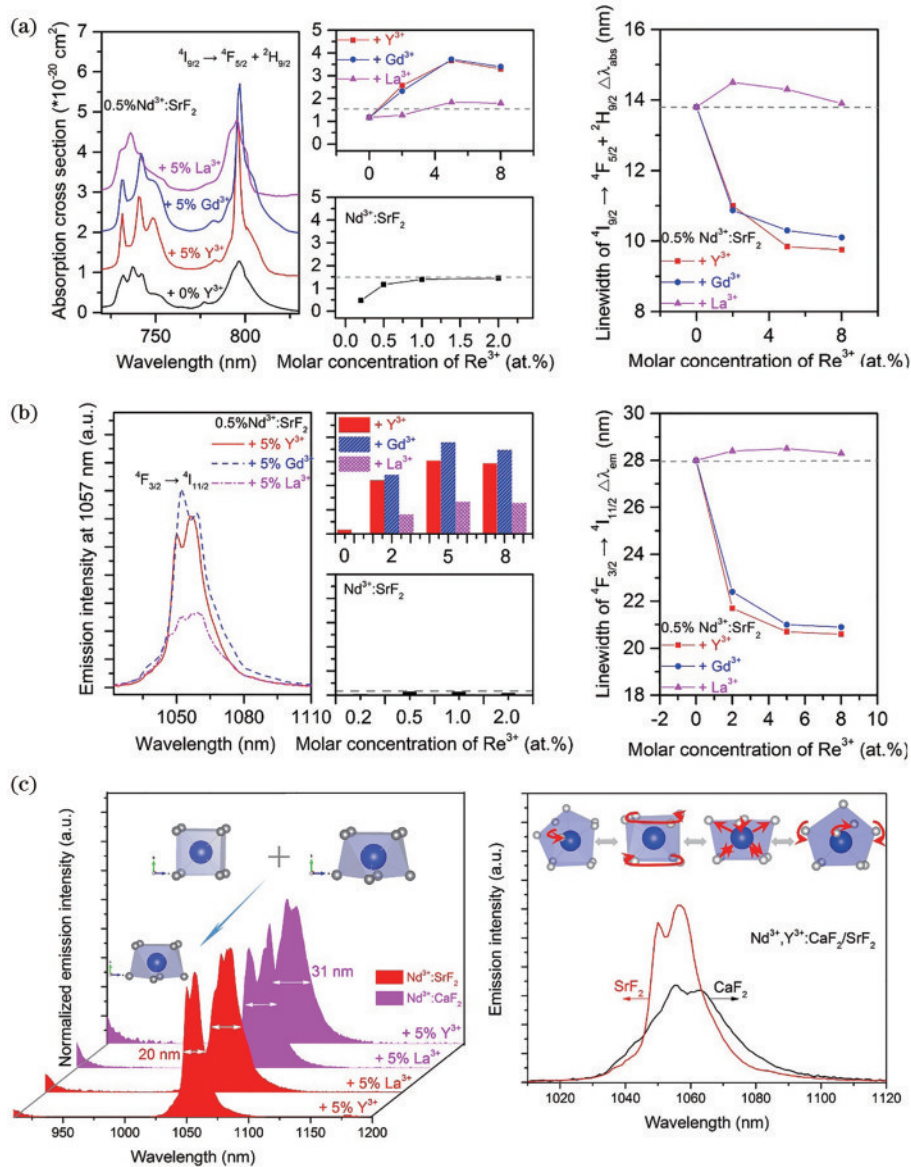


图 11 NRSF 和 NRCF 晶体的吸收和发射光谱<sup>[72]</sup>。(a)(b) NRSF 的吸收和发射光谱; (c) NRSF、NRCF 晶体的发射光谱 (立方体和四角反棱柱分别代表第二阶段的立方亚晶格团簇和第三阶段的四角反棱柱结构团簇, 红色箭头表示稀土离子第一配位壳层阴离子的运动方向)

Fig. 11 Absorption and emission spectra of NRCF and NRSF crystals<sup>[72]</sup>. (a)(b) Absorption and emission spectra of NRSF; (c) emission spectra of NRSF and NRCF (cubic and square antiprism represent the second stage and third stage of cubic and square antiprism clusters, respectively, the red arrows denote the movement directions of anions in the first shell of rare earth ions)

带宽从 20 nm 变为 28 nm, 从 NYSF 到 NYCF (Nd, Y: CaF<sub>2</sub>), 其发射带宽从 20 nm 变为 31 nm, 进一步证实了团簇结构特征差异对发射带的调控作用。

他们通过大量实验系统总结了 NRSF 和 NRCF 样品的光谱性能参数, 包括发射截面与带宽、荧光寿命和峰值发射波长, 并与其他掺钕激光材料对比, 如图 12 所示。与 Nd: YAG、Nd: YVO<sub>4</sub>, Nd: YLF、Nd: glass<sup>[73-80]</sup> 等材料相比, NRSF 和 NRCF 晶体的光谱参数可以在一定范围内连续调控, 并形成一个调控区域。该类晶体材料的峰值发射截面为 1.0~6.5×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>, 发射带宽为 18~33 nm, 荧光寿命为 200~650 μs, 峰值发射

波长为 1048~1066 nm。基于此, Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup> 等离子也被称为晶格调剂离子。通过引入晶格调剂离子, 形成局域配位场可设计的团簇结构, 实现光谱形态剪裁和性能参数调控, 改变激光晶体总量有限和光谱参数不可调控的常规认识。特别是, NRCF 和 NRSF 晶体的发射带宽远高于其他掺钕激光晶体材料, 与钕玻璃的发射带宽相当。通过局域结构设计构建了掺钕碱土氟化物“短程无序、长程有序”的特殊晶格结构, 突破了稀土激光晶体光谱线宽窄的局限性, 所研制的晶体兼具有玻璃的宽光谱和晶体的高热导特征, 非常有利于实现重复频率超快激光。

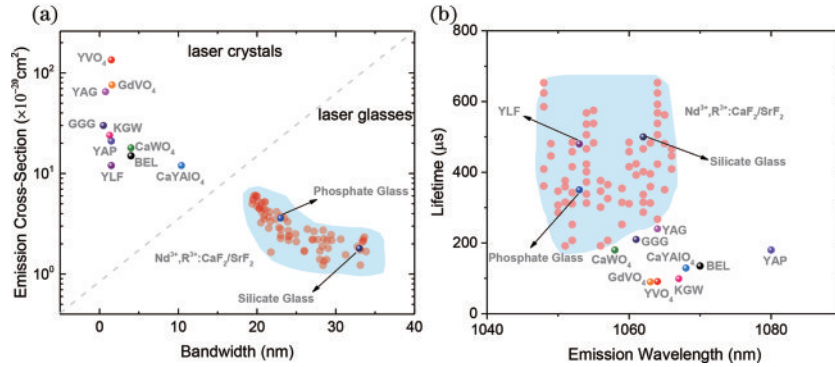


图 12 连续调控 NRSF 和 NRCF 晶体的光谱参数<sup>[42]</sup>。(a) 发射截面与带宽; (b) 荧光寿命与发射波长

Fig. 12 Continuously tunable photoluminescence parameters of NRSF and NRCF crystal<sup>[42]</sup>. (a) Emission cross section and bandwidth; (b) fluorescence lifetime and emission wavelength

#### 4.2.2 NRCF 和 NRSF 晶体的激光性能与应用

在光谱性能研究的基础上, 中国科学院上海硅酸盐研究所的研究团队又开展了 NRCF 和 NRSF 晶体激光性能研究。他们发现, 通过引入 Y<sup>3+</sup> 离子, 可以将 Nd: SrF<sub>2</sub> 晶体的斜效率从 3.8% 提升至 50.6%, 增加了约 12 倍<sup>[43, 81-82]</sup>, 与光谱性能的变化一致。尽管该值低于 Nd: YAG<sup>[83]</sup>, Nd: YVO<sub>4</sub><sup>[84]</sup> 和 Nd: YLF<sup>[85]</sup> 晶体

(65% @ 808 nm, 80% @ 880 nm), 如表 1 所示, 但该类晶体材料的一个显著特征是宽带发射。上海交通大学 Xie 和西安电子科技大学 Zhu 等分别在 NYCF 和 NYSF 晶体中实现 103 fs 和 97 fs 的超快激光<sup>[22-23]</sup>, 如图 13 所示, 这是国际上首次在掺钕晶体材料中实现百飞秒量级超快激光输出。目前, 掺钕晶体材料的最短脉冲为 79 fs<sup>[86]</sup>。

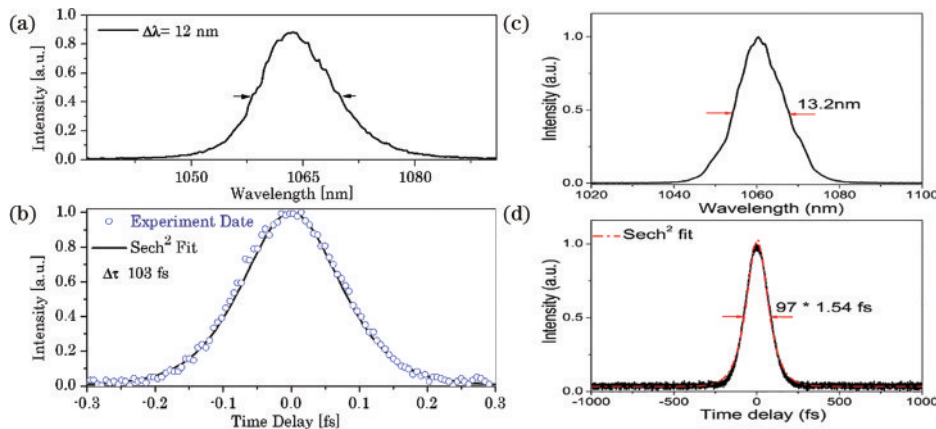


图 13 NYCF 和 NYSF 晶体锁模激光实验。(a) (b) NYCF 晶体的自相关曲线和锁模脉冲曲线<sup>[23]</sup>; (c) (d) NYSF 晶体的自相关曲线和锁模脉冲曲线<sup>[22]</sup>

Fig. 13 Mode-locked pulses with NYCF and NYSF crystal. (a) (b) Autocorrelation trace and spectrum of the mode-locked pulses in NYCF<sup>[23]</sup>; (c) (d) autocorrelation trace and spectrum of the mode-locked pulses in NYSF<sup>[22]</sup>

此外,与其他掺钕晶体材料相比,NRCF 和 NRSF 晶体还有着适中的发射截面( $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ),较长的荧光寿命( $>360 \mu\text{s}$ ),以及高的热导率[ $3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ],如表 1 所示,这些特征奠定了稀土氟化物晶体在重复频率大能量激光方面的应用潜力。中国科学院光电研究院 Tang 等<sup>[25]</sup>搭建了基于 NYCF 晶体棒的惯性约束聚变(ICF)激光驱动器,获得了 1.4 J 的激光放大输出,晶体的小信号增益为 2.7。基于 NYSF 晶体,中国科

学院上海光学精密机械研究所 Chen 等<sup>[24]</sup>搭建了 LD 泵浦啁啾脉冲放大激光系统,晶体的小信号增益为 1.9,并实现了重复频率激发放大。从图 14 可以看出,当输出能量为 1.3 mJ 时,重复频率超过了 10 Hz,当输出能量为 5 mJ 时,重复频率为 5 Hz。这些研究结果表明,掺钕碱土氟化物晶体已成为一类重要的重复频率超强超快激光增益介质材料。

表 1 掺钕激光材料的光谱和激光性能  
Table 1 Spectra and laser performance of Nd<sup>3+</sup>-doped laser materials

Laser material	Emission cross section / ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	FWHM / nm	Lifetime / $\mu\text{s}$	Thermal conductivity @ 300 K / [ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]	CW efficiency / %	Average output power / W	Ultrafast laser
Nd:YAG	65 <sup>[79]</sup>	0.8 <sup>[78]</sup>	240 <sup>[77]</sup>	13.0 <sup>[87]</sup>	76.9 (885 nm pumped) <sup>[83]</sup>	$24.6 \times 10^3$ <sup>[88]</sup>	1.7 ps <sup>[89]</sup>
Nd:YVO <sub>4</sub>	135 ( $\pi$ ) 65 ( $\sigma$ )	1.5 ( $\pi$ ) 3 ( $\sigma$ )	91	5.1 (a-axis) <sup>[74]</sup> 5.23 (c-axis)	82.7 (879 nm pumped) <sup>[84]</sup>	108 <sup>[90]</sup>	2.1 ps <sup>[91]</sup>
Nd:YLF	18 (1047 nm) 12 (1053 nm)	1.35 <sup>[80]</sup>	480 <sup>[75]</sup>	6	$>63.5$ <sup>[85]</sup>	1120 <sup>[92]</sup>	2.8 ps <sup>[93]</sup>
Nd:CYA	10.4 ( $\pi$ ) 7.5 ( $\sigma$ )	15 ( $\pi$ ) 12 ( $\sigma$ )	129 <sup>[78]</sup>	$\sim 3$ <sup>[94]</sup>	22 ( $\pi$ ) <sup>[95]</sup> 31 ( $\sigma$ )	0.375	587 fs <sup>[96]</sup>
Nd:CNGG	$\sim 5$	15	160 <sup>[97]</sup>	3.4 <sup>[98]</sup>	44.5 <sup>[99]</sup>	0.06	534 fs <sup>[100]</sup>
NYSF	5	20	360	2.4	43.5	0.102	97 fs <sup>[22]</sup>
NLSF		28	480		50.6	0.50	156 fs <sup>[101]</sup>
NYCF		30	361	2.9	39 <sup>[102]</sup>	0.089	103 fs <sup>[23]</sup>
Nd:Ca <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		27	76	1.1	12.4 <sup>[103]</sup>	0.028	79 fs <sup>[86]</sup>
N31 glass	3.8	25.8	351	0.56 <sup>[69]</sup>	32	0.13	139 fs <sup>[104]</sup>

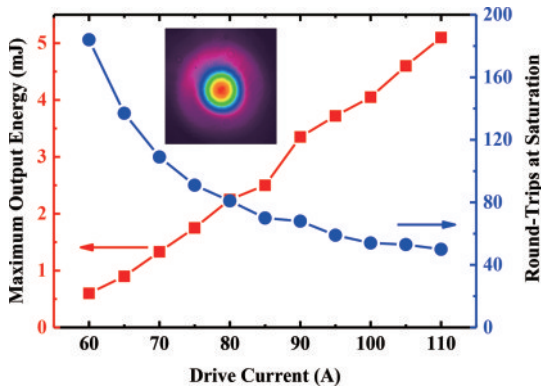


图 14 基于 NYSF 晶体的 CPA 重复频率激光放大输出<sup>[24]</sup>  
Fig. 14 CPA-based repetitive pulse amplification in NYSF crystal<sup>[24]</sup>

#### 4.2.3 NRR'CF 和 NRR'SF 晶体的光谱特性

中国科学院上海硅酸盐研究所 Li 等<sup>[105]</sup>从三种稀土离子共掺的角度探索了掺钕氟化物晶体发射带宽进一步展宽的有效途径。实验发现共掺 La<sup>3+</sup> 或 Gd<sup>3+</sup>, 晶体的发射谱峰型特征相近,在 1055 nm 处存在凹陷,而共掺 Lu<sup>3+</sup> 或 Y<sup>3+</sup>, 晶体的发射谱峰型特征相近,在 1055 nm 处向上凸起,这是由于 La<sup>3+</sup> 与 Gd<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup> 与 Y<sup>3+</sup> 在 CaF<sub>2</sub> 晶体中的团簇结构特征相近造成的。利用

这一差异,他们同时引入了团簇结构特征不同的两种晶格调剂离子 R<sup>3+</sup> 和 R'<sup>3+</sup>, 如 La<sup>3+</sup> 和 Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup> 和 Lu<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 和 Y<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 和 Lu<sup>3+</sup> 等。从图 15 可以看出,共掺两种调剂离子晶体 1055 nm 处的凹陷消失了,并略微向上凸起,形成了光滑、平坦的发射带。法国卡昂大学 Meroni 等<sup>[106-107]</sup>研究了二元、三元调剂离子共掺 Nd:CaF<sub>2</sub> 晶体的光谱性能,也证实了上述结果。表明晶体的光谱性能由两种调剂离子的团簇结构特征共同决定。即,通过两种或多种晶格调剂离子共掺可以进一步调控晶体的发射带。需要指出的是,光滑、平坦的发射带对超快激光运转十分有利。

#### 4.3 Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 中红外激光晶体

对于掺 Tm 和掺 Er 晶体,采用 LD 泵浦时激光量子亏损大(分别采用 790 nm 和 980 nm LD 泵浦时,理论 Stokes 效率为 41% 和 35%),需要借助离子间能量传递实现“单光子泵浦,双光子输出”,从而获得超越理论量子效率的激光输出<sup>[108]</sup>,如图 16 所示。要实现 Tm<sup>3+</sup> 或 Er<sup>3+</sup> 离子间高效的能量传递,通常需要高浓度掺杂,以掺 Er 晶体为例,其掺杂浓度一般高于 15%<sup>[109]</sup>,而高浓度掺杂又会使增益介质热导率下降、激光热效应增强,限制其实际工作性能。稀土离子容易在氟化物晶体中

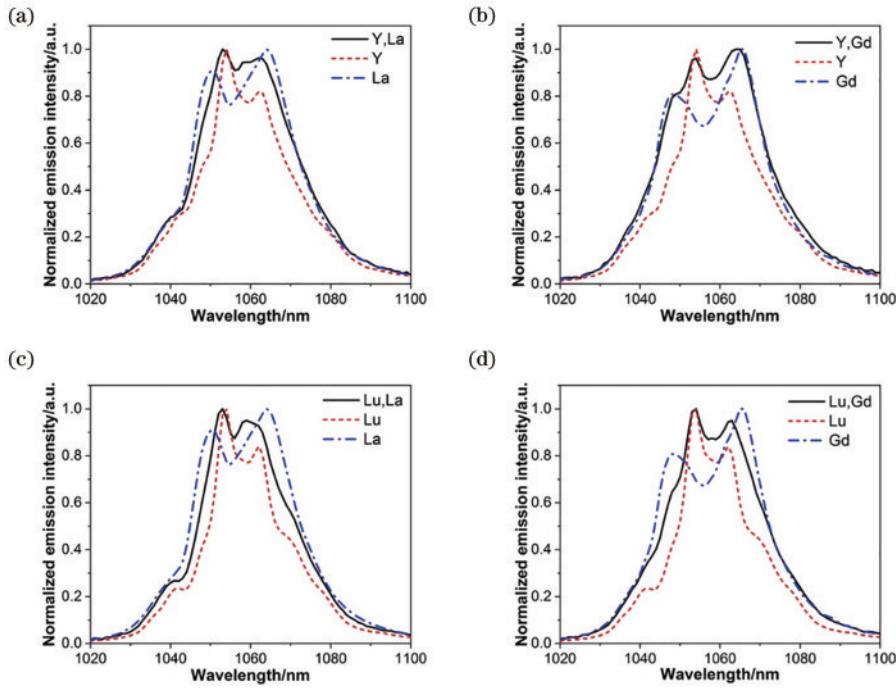


图 15 共掺一种和两种晶格调剂离子掺钇氟化物晶体的发射光谱<sup>[105]</sup>。(a)共掺 Y<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>; (b)Y<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>; (c)Lu<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>; (d)Lu<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>  
Fig. 15 Comparison of the emission spectra of crystals codoped with one and two kinds of regulators<sup>[105]</sup>. (a) Crystals doped with Y<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>; (b) Y<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>; (c) Lu<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>; (d) Lu<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>

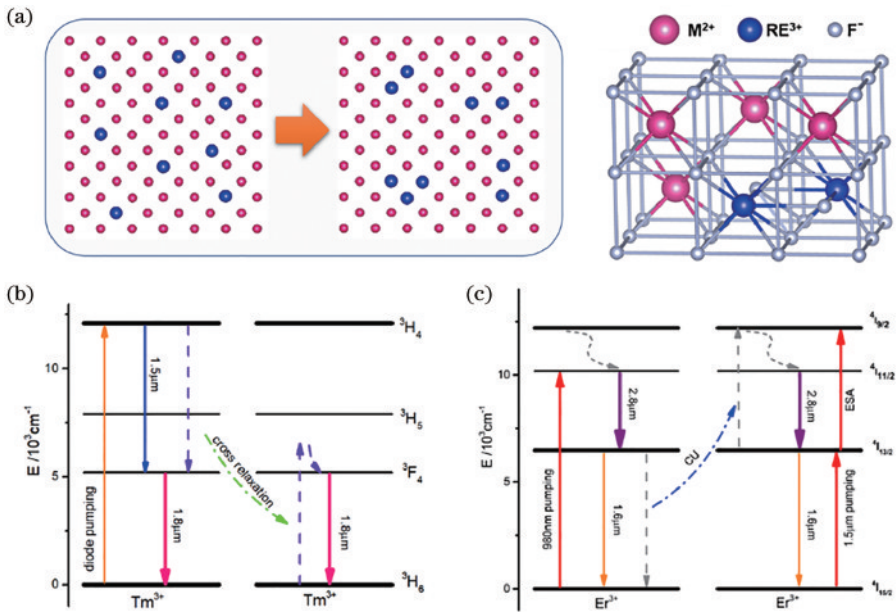


图 16 稀土离子团聚结构与能量传递<sup>[108]</sup>。(a)稀土离子团聚示意图;(b)(c)Tm<sup>3+</sup>和Er<sup>3+</sup>离子实现“单光子泵浦,双光子输出”的能量传递过程

Fig. 16 Cluster structure and the energy transfer processes<sup>[108]</sup>. (a) Aggregating of rare earth in CaF<sub>2</sub>/SrF<sub>2</sub>; (b)(c) energy transfer processes among the Tm<sup>3+</sup> and among the Er<sup>3+</sup> ions, respectively

聚集形成团簇,团聚体内部稀土离子之间的距离短,发生能量传递的概率显著增加,这对于Tm<sup>3+</sup>离子近2 μm以及Er<sup>3+</sup>离子近3 μm中红外激光极为有利。

#### 4.3.1 Tm<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub>和Tm<sup>3+</sup>:SrF<sub>2</sub>晶体的激光性能与应用

研究表明,Tm:CaF<sub>2</sub>晶体掺杂浓度仅为0.3%时,1.5 μm处荧光即发生严重猝灭[图17(a)],证明此时

Tm<sup>3+</sup>离子间已经发生强烈的交叉弛豫,有利于提升1.9 μm荧光量子效率。此外,丰富的团簇结构赋予Tm:CaF<sub>2</sub>宽且平滑的增益谱带,在1.8 μm处的有效带宽高达175 nm,有潜力实现宽带调谐和超短脉冲激光。山东师范大学Liu等<sup>[110]</sup>在Tm,La:CaF<sub>2</sub>晶体中实现高效率1.9 μm连续激光输出,激光斜效率高达67.8%,随后,中国科学院上海硅酸盐研究所Wang

等<sup>[111]</sup>又在 Tm:SrF<sub>2</sub> 晶体中获得了斜效率 81.8% 的连续激光,如图 17 和表 2 所示。尽管晶体的输出功率只有 4 W,远低于 Tm:YAG<sup>[112]</sup>、Tm:YAP<sup>[113]</sup> 和 Tm:YLF<sup>[114]</sup> 晶体,值得注意的是,80% 的斜效率已接近

200% 的理论极限。此外,利用该类晶体的宽带发射特性,他们还实现了 1840~2032 nm 近 200 nm 连续调谐激光输出,该晶体在中红外超快激光方面的研究也值得关注 and 期待。

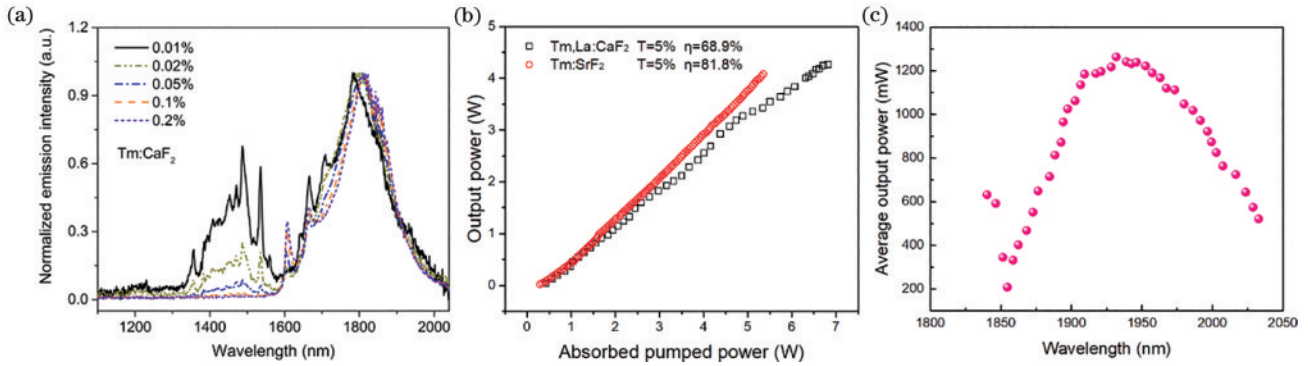


图 17 Tm:CaF<sub>2</sub> 晶体的发射光谱和激光输出<sup>[110-111]</sup>。(a) 归一化发射光谱;(b)(c) 晶体连续和宽调谐激光输出曲线

Fig. 17 Emission spectra and laser performances of Tm:CaF<sub>2</sub> crystal<sup>[110-111]</sup>. (a) Normalized emission spectra; (b)(c) continuous and widely tuned laser output curves of crystals

表 2 掺铥激光晶体材料激光性能对比<sup>[111-115]</sup>

Table 2 Comparison of the CW laser performances of Tm<sup>3+</sup>-doped laser crystal<sup>[111-115]</sup>

Crystal	Output power /W	CW efficiency /%	Quantum efficiency
Tm:BYF	0.63	37.6	0.93
Tm:YAG	100	46.3	1.20
Tm:YAP	315	63.8	
Tm:YLF	70.8	70	
Tm:LiGdF <sub>4</sub>	0.21	53.0	1.35
Tm:GSAO	3.89	53.4	1.31
Tm:LuYAG	3.70	54.6	1.39
Tm:LLF	0.29	56.0	1.43
Tm, La:CaF <sub>2</sub>	4.27	67.8	1.64
Tm:SrF <sub>2</sub>	4.08	81.8	~2.00

#### 4.3.2 Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> 和 Er<sup>3+</sup>:SrF<sub>2</sub> 晶体的激光性能与应用

掺 Er 晶体近 3 μm 激光上能级寿命显著低于下能级,需要借助能量传递减少下能级粒子数,同时增加上能级布居,进而实现稳定的粒子数反转<sup>[116]</sup>。研究表明,CaF<sub>2</sub> 晶体 Er<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 0.5% 时,Er<sup>3+</sup> 离子基本以团簇形式存在,Er<sup>3+</sup> 离子间的距离大幅缩短,因而在较低掺杂浓度下即表现出强烈的合作上转换效应<sup>[117-118]</sup>,如图 16 所示。合作上转换效应不仅有利于粒子数反转,还有利于获得突破 Stokes 效率的激光输出。山东大学 Liu 等<sup>[119]</sup>采用 LD 泵浦 Er:SrF<sub>2</sub> 晶体,在室温下实现斜效率 41% 的近 3 μm 连续激光输出,如图 18 所示,这一效率超越了 Stokes 极限,目前最高的斜效率是在 Er:YLF 晶体中实现的,如表 3 所示。随后,又在低掺杂的 Er:CaF<sub>2</sub> 晶体中获得了功率 2.32 W 连续激光<sup>[120]</sup>。中国科学院上海硅酸盐研究所 Wang 等<sup>[121]</sup>在

0.3%Er:CaF<sub>2</sub> 晶体中实现 2.8 μm 连续激光运转,且激光效率超过 20%,如表 3 所示。与 Er:YAP、Er:YSGG 和 Er:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等相比,尽管该晶体的输出功率相对较低,但其掺杂浓度降低了 1~2 个数量级,打破了 Er 离子近 3 μm 中红外激光必须高浓度掺杂的固有认知,为新型中红外激光晶体材料的发展提供了新思路。

捷克技术大学 Švejkar 等<sup>[122]</sup>利用 Er:SrF<sub>2</sub> 晶体宽带发射特性,实现了 2690~2813 nm 调谐激光,调谐范围超过 120 nm。通过共掺去激活离子 Pr<sup>3+</sup>,山东大学 Liu 等<sup>[123]</sup>在 Er,Pr:CaF<sub>2</sub> 晶体中实现 2.8 μm 自调 Q 脉冲激光输出,脉冲宽度为 718 ns,重复频率为 52 kHz,这是首次在 Er 激光材料中实现 3 μm 自调 Q 脉冲激光运转;此外,他们还在 Er:CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub> 混晶中获得 2.8 μm Q 开关锁模脉冲激光,脉冲宽度为 1.8 ns,重复频率为 136 MHz<sup>[119]</sup>。掺 Er 碱土氟化物晶体皮秒、飞秒超快激光也值得关注 and 期待。

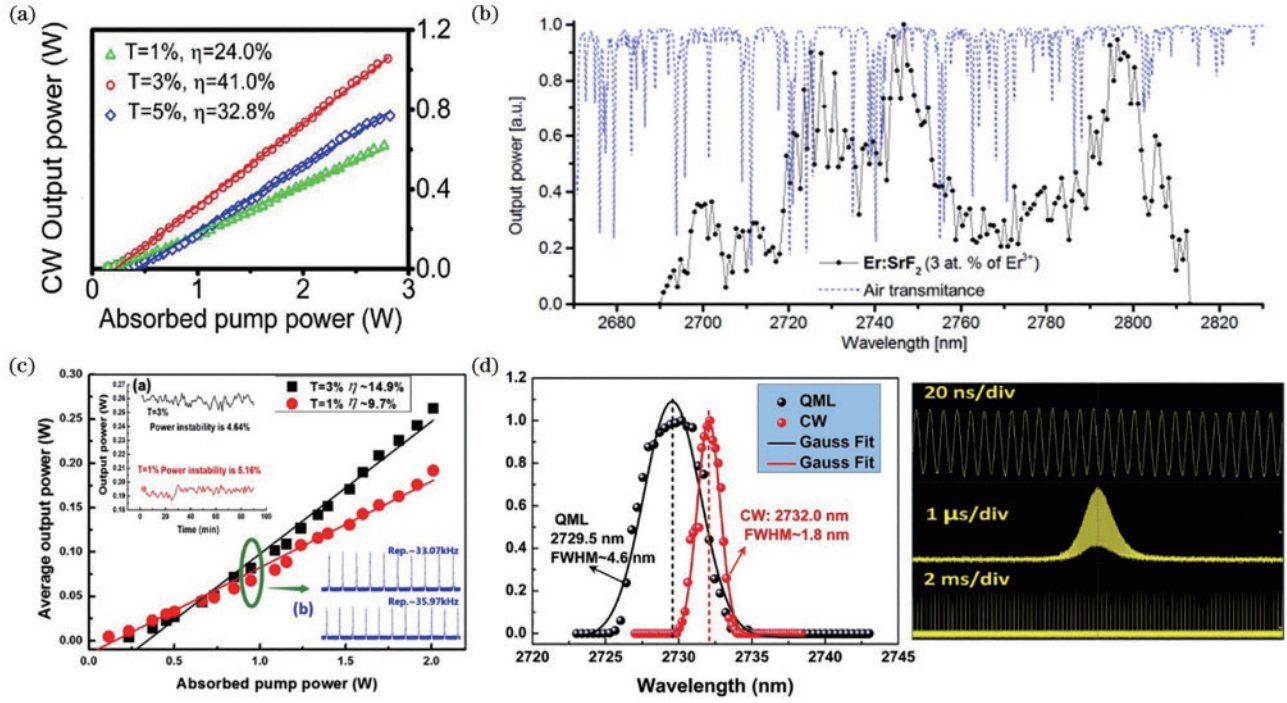


图 18 掺 Er 氟化物晶体激光运转<sup>[119,122]</sup>。(a)连续激光;(b)调谐激光;(c)(d)自调 Q 和 Q 开关锁模中红外激光

Fig. 18 Laser operation realized in Er-doped fluorite crystals<sup>[119,122]</sup>. (a) CW; (b) tunable laser; (c) (d) self Q-switched and Q-switched mode locked lasers

表 3 掺钕激光晶体材料激光性能对比<sup>[118,120-121,124-128]</sup>

Table 3 Comparison of the CW laser performances of Er<sup>3+</sup>-doped laser crystal<sup>[118,120-121,124-128]</sup>

Crystal	Doping atomic fraction / %	Output power / W	CW efficiency / %
Er:YAG	50	1.50	
Er:LiYF <sub>4</sub>	15	1.10	35
Er:LiYF <sub>4</sub>	15	0.04	50
Er:Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	5.90	27
Er:YSGG	38	1.84	11.2
Er:YSGG	35	34.9*	13.7
Er:YAP	5	6.90	33
Er:YGG	10	1.38	35.4
Er:SrF <sub>2</sub>	3	1.06	41
Er:CaF <sub>2</sub>	1.7	2.32	21.2
Er:CaF <sub>2</sub>	0.3	0.14	21.4

Note: \* means pulse laser.

## 5 结束语

稀土离子团簇结构的研究已有六十多年的历程,团簇结构的多样性、复杂性使得人们的认知逐渐由点、线扩大到面。本文简要概述了稀土离子团簇结构的基本特征及其演变规律。基于团簇结构的演变规律,提出了激活离子局域格位结构设计和控制的学术思想,并阐述了局域结构设计在探索新型宽光谱超快激光晶体材料方面的应用实践和最新研究进展。通过局域结构设计,形成激活离子局域配位场可操控的团簇结构,实现稀土掺杂氟化物晶体光谱形态剪裁和激光性能调

控,改变了激光晶体总量有限和光谱参数不可调控的常规认识,突破了稀土激光晶体光谱线宽窄的局限性,为激光材料的发展提供新思路。

尽管局域结构设计在稀土掺杂碱土氟化物激光材料方面取得了一定的进展,但对于 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd/Yb:YAG、Nd:YVO<sub>4</sub> 等激光晶体材料而言,要实现其结构设计、光谱和激光性能调控,目前还比较困难。因此局域结构设计思想需要进一步发展,涵盖更多的材料体系,使其具有普适性。此外,局域结构设计还要与材料基因工程等研发新范式相结合,利用大数据、人工智能等技术构建激光材料组成、结构和性能的构效关系,

加速新型激光材料的发掘、设计、筛选与研发。近来笔者注意到,有学者提出利用电子-声子-光子的“多子”耦合过程拓展荧光和激光波长<sup>[16]</sup>,并在 Yb:YCOB 晶体中实现 1110~1518 nm 可调谐激光输出<sup>[129]</sup>,其研究思路也值得关注和借鉴。

**致谢** 感谢上海交通大学谢国强教授、中国工程物理研究院激光聚变研究中心郑万国研究员、中国科学院上海光学精密机械研究所冷雨欣研究员、中国科学院空天信息创新研究院樊仲维研究员、山东师范大学刘杰教授在激光实验方面提供的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. *Nature*, 1960, 187(4736): 493-494.
- [2] Kaminskii A A. Laser crystals and ceramics: recent advances[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2007, 1(2): 93-177.
- [3] Norvig P, Relman D, Goldstein D, et al. 2020 visions[J]. *Nature*, 2010, 463: 26-32.
- [4] 薛艳艳, 徐晓东, 苏良碧, 等. 中红外波段激光晶体的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1347-1360.  
Xue Y Y, Xu X D, Su L B, et al. Research progress of mid-infrared laser crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(8): 1347-1360.
- [5] 李纳, 刘斌, 施佼佼, 等. 可见光波段稀土激光晶体的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(6): 573-589.  
Li N, Liu B, Shi J J, et al. Research progress of rare-earth doped laser crystals in visible region[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(6): 573-589.
- [6] 许崇磊, 马凤凯, 张振, 等. Pr<sup>3+</sup>离子激活的可见光激光晶体研究进展[J]. *发光学报*, 2022, 43(11): 1690-1704.  
Xu C L, Ma F K, Zhang Z, et al. Research progress of visible laser crystals activated by Pr<sup>3+</sup> ions[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(11): 1690-1704.
- [7] 曹伟航, 李状, 石成堃, 等. 掺 Pr<sup>3+</sup> 固体激光器研究进展概述[J]. *光电工程*, 2022, 49(4): 210364.  
Cao W H, Li Z, Shi C K, et al. Overview of research and development of Pr<sup>3+</sup> doped solid-state lasers[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2022, 49(4): 210364.
- [8] 张振, 苏良碧. 掺 Er<sup>3+</sup> 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.  
Zhang Z, Su L B. Research progress of near 3 μm mid-infrared laser based on Er<sup>3+</sup> doped single crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(8): 1361-1368.
- [9] Kaminskii A A. Modern developments in the physics of crystalline laser materials[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, 200(2): 215-296.
- [10] Wang J Y, Yu H H, Wu Y C, et al. Recent developments in functional crystals in China[J]. *Engineering*, 2015, 1(2): 192-210.
- [11] 徐军. 激光晶体材料的发展和思考[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, 43(9): 17-24.  
Xu J. Development and thinking of laser crystal materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, 43(9): 17-24.
- [12] Liu W Y, Lu D Z, Pan S L, et al. Ligand engineering for broadening infrared luminescence of Kramers ytterbium ions in disordered sesquioxides[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(7): 3704-3713.
- [13] Lin L T, Wang Y P, Lan B J, et al. Coordination geometry engineering in a doped disordered matrix for tunable optical response[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(48): 29343-29352.
- [14] Ma F K, Jiang D P, Zhang Z, et al. Tailoring the local lattice distortion of Nd<sup>3+</sup> by codoping of Y<sup>3+</sup> through first principles calculation for tuning the spectroscopic properties[J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(11): 4256-4272.
- [15] Xie G W, Fang L Z, Xia H P, et al. Effective enhancement of ~2.86 μm mid-infrared emission of Na<sub>5</sub>Y<sub>9</sub>F<sub>32</sub> single crystal co-doped Ho<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> introduced by Gd<sup>3+</sup> ions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 948: 169758.
- [16] 于浩海, 潘忠奔, 张怀金, 等. 无序激光晶体及其超快激光研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(4): 648-668, 583.  
Yu H H, Pan Z B, Zhang H J, et al. Development of disordered laser crystals and their ultrafast lasers[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(4): 648-668, 583.
- [17] Zheng L W, Wu H, Zhang L L, et al. Determination of cross-relaxation efficiency based on spectroscopy in thulium-doped rare-earth sesquioxides[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(7): 11060-11066.
- [18] Ding S J, Zhang Q L, Peng F, et al. Crystal growth, spectral properties and continuous wave laser operation of new mixed Nd: GdYNbO<sub>4</sub> laser crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 159-163.
- [19] Xia Z G, Ma C G, Molokeev M S, et al. Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the Ca<sub>2</sub>(Al<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>)O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12494-12497.
- [20] Hu C, Feng X Q, Li J, et al. Role of Y admixture in (Lu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Pr ceramic scintillators free of host luminescence[J]. *Physical Review Applied*, 2016, 6(6): 064026.
- [21] Cao W Z, Mei D J, Yang Y, et al. From CuFeS<sub>2</sub> to Ba<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>FeGe<sub>4</sub>S<sub>16</sub>: rational band gap engineering achieves large second-harmonic-generation together with high laser damage threshold[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(96): 14510-14513.
- [22] Zhu J F, Wei L, Tian W L, et al. Generation of sub-100 fs pulses from mode-locked Nd, Y: SrF<sub>2</sub> laser with enhancing SPM[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(5): 055804.
- [23] Qin Z P, Xie G Q, Ma J, et al. Generation of 103 fs mode-locked pulses by a gain linewidth-variable Nd, Y: CaF<sub>2</sub> disordered crystal[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(7): 1737-1739.
- [24] Chen J C, Peng Y J, Zhang Z X, et al. Demonstration of a diode pumped Nd, Y co-doped SrF<sub>2</sub> crystal based, high energy chirped pulse amplification laser system[J]. *Optics Communications*, 2017, 382: 201-204.
- [25] Tang X X, Qiu J S, Fan Z W, et al. Diode-pumped medium-aperture-size square Nd, Y: CaF<sub>2</sub> rod amplifier

- for Inertial Confinement Fusion laser drivers[J]. *Optical Materials*, 2016, 58: 445-448.
- [26] Ma F K, Su F, Zhou R F, et al. The defect aggregation of  $RE^{3+}$  ( $RE=Y, La\sim Lu$ ) in  $MF_2$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) fluorites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 125: 110788.
- [27] Andeen C G, Link D, Fontanella J. Cluster-associated relaxations in rare-earth-doped calcium fluoride[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(8): 3762-3767.
- [28] Andeen C G, Fontanella J J, Wintersgill M C, et al. Clustering in rare-earth-doped alkaline earth fluorides (dielectric relaxation)[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1981, 14(24): 3557-3574.
- [29] den Hartog H W, Pen K F, Meuldijk J. Defect structure and charge transport in solid solutions  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ [J]. *Physical Review B*, 1983, 28(10): 6031-6040.
- [30] Kaminskii A A, Osico V V, Prochorov A M, et al. Spectral investigation of the stimulated radiation of  $Nd^{3+}$  in  $CaF_2:YF_3$ [J]. *Physics Letters*, 1966, 22(4): 419-421.
- [31] Voronko Y K, Osiko V V, Shcherbakov I A. Investigation of the interaction of  $Nd^{3+}$  ions in  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ , and  $BaF_2$  crystals (type I) [J]. *Soviet Physics-JETP*, 1969, 28: 838-844.
- [32] Cheetham A K, Fender B F, Cooper M J. Defect structure of calcium fluoride containing excess anions I. Bragg scattering[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1971, 4(18): 3107-3121.
- [33] Catlow C R A. Defect clusters in doped fluorite crystals [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1973, 6 (4): L64-L70.
- [34] Corish J, Catlow C R A, Jacobs P W M, et al. Defect aggregation in anion-excess fluorites. dopant monomers and dimers[J]. *Physical Review B*, 1982, 25(10): 6425-6438.
- [35] Bendall P J, Catlow C R A, Corish J, et al. Defect aggregation in anion-excess fluorites II. Clusters containing more than two impurity atoms[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 51(2): 159-169.
- [36] Catlow C R A, Chadwick A V, Greaves G N, et al. Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS[J]. *Nature*, 1984, 312(5995): 601-604.
- [37] Laval J P, Frit B. Defect structure of anion-excess fluorite-related  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  solid solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1983, 49(2): 237-246.
- [38] Bevan D J M, Strähle J, Greis O. The crystal structure of tveitite, an ordered yttrifluorite mineral[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 44(1): 75-81.
- [39] Lacroix B, Genevois C, Doualan J L, et al. Direct imaging of rare-earth ion clusters in  $Yb:CaF_2$ [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(12): 125124.
- [40] Cai J J, Ma C G, Yin M. Factors influencing the structure of the complex-defects in  $AF_2:RE^{3+}$  ( $A=Ca, Sr$  and  $Ba$ ): a first-principles study[J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 250: 119058.
- [41] Sulyanova E A, Sobolev B P. The universal defect cluster architecture of fluorite-type nanostructured crystals [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(20): 3762-3769.
- [42] Ma F K, Zhang Z, Jiang D P, et al. Neodymium cluster evolution in fluorite laser crystal: a combined DFT and synchrotron X-ray absorption fine structure study[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(7): 4480-4493.
- [43] Ma F K, Jiang D P, Su L B, et al. Spectral properties and highly efficient continuous-wave laser operation in Nd-doped  $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$  crystals[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(3): 501-503.
- [44] Ma W W, Su L B, Xu X D, et al. Improved 2.79  $\mu m$  continuous-wave laser performance from a diode-end pumped Er, Pr:  $CaF_2$  crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 3370-3375.
- [45] Wang Y H, Li Z, Yin H, et al. Enhanced  $\sim 3 \mu m$  mid-infrared emissions of  $Ho^{3+}$  via  $Yb^{3+}$  sensitization and  $Pr^{3+}$  deactivation in  $Lu_3Al_5O_{12}$  crystal[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(7): 1882-1889.
- [46] Tang Q Y, Ma F K, Zhang Z, et al. Rare-earth induced nonlinear structural evolutions in fluorite solid solution crystals[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(11): 3870-3879.
- [47] Ma F K, Zhou H Q, Tang Q Y, et al. Clusters modification for tunable photoluminescence in  $Nd^{3+}:SrF_2$  crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 899: 162913.
- [48] Gao Z Y, Zhu J F, Wang J L, et al. Diode-pumped Kerr-lens mode-locked femtosecond Yb: YAG ceramic laser [C]//2015 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), August 24-28, 2015, Busan, Korea (South). New York: IEEE Press, 2016.
- [49] Pirzio F, Fregnani L, Volpi A, et al. 87 fs pulse generation in a diode-pumped semiconductor saturable absorber mirror mode-locked Yb: YLF laser[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(16): 4414-4417.
- [50] Bain F M, Lagatsky A A, Brown C T A, et al. High-power Kerr-lens mode-locked ytterbium lasers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6871: 68712L.
- [51] Akbari R, Fedorova K A, Rafailov E U, et al. Diode-pumped ultrafast Yb: KGW laser with 56 fs pulses and multi-100 kW peak power based on SESAM and Kerr-lens mode locking[J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(4): 123.
- [52] Paradis C, Modsching N, Wittwer V J, et al. Generation of 35-fs pulses from a Kerr lens mode-locked Yb:  $Lu_2O_3$  thin-disk laser[J]. *Optics Express*, 2017, 25(13): 14918-14925.
- [53] Lucca A, Debourg G, Jacquemet M, et al. High-power diode-pumped  $Yb^{3+}:CaF_2$  femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(23): 2767-2769.
- [54] Sévillano P, Machinet G, Dubrasquet R, et al. High-power sub-50 fs, Kerr-lens mode-locked Yb:  $CaF_2$  oscillator pumped by a high-brightness fiber-laser[C]//2014 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)-Laser Science to Photonic Applications, June 8-13, 2014, San Jose, CA, USA. New York: IEEE Press, 2014.
- [55] Kahle M, Körner J, Hein J, et al. Performance of a quantum defect minimized disk laser based on cryogenically cooled Yb:  $CaF_2$ [J]. *Optics & Laser Technology*, 2017,



- 92: 19-23.
- [56] Wentsch K S, Weichelt B, Günster S, et al. Yb: CaF<sub>2</sub> thin-disk laser[J]. *Optics Express*, 2014, 22(2): 1524-1532.
- [57] Su L B, Xu J, Li H J, et al. Codoping Na<sup>+</sup> to modulate the spectroscopy and photoluminescence properties of Yb<sup>3+</sup> in CaF<sub>2</sub> laser crystal[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(9): 1003-1005.
- [58] Su L B, Xu J, Li H J, et al. Sites structure and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF<sub>2</sub> laser crystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 406(1/2/3): 254-258.
- [59] Xu J, Su L B, Zhang D, et al. Thermal, spectroscopic and laser properties of Yb<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>: CaF<sub>2</sub> single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 291(1): 267-271.
- [60] Pugzlys A, Andriukaitis G, Sidorov D, et al. Spectroscopy and lasing of cryogenically cooled Yb, Na: CaF<sub>2</sub>[J]. *Applied Physics B*, 2009, 97(2): 339-350.
- [61] Pugzlys A, Sidorov D, Ali T, et al. Spectroscopic and lasing properties of cryogenically cooled Yb, Na: CaF<sub>2</sub> [C]//*Advanced Solid-State Photonics*, January 27-30, 2008, Nara, Japan. Washington, D. C.: OSA, 2008: MF4.
- [62] Ge W Q, Chai L, Yan J, et al. High power continuous-wave operation and dynamics of soliton mode-locked Yb, Na: CaF<sub>2</sub> lasers at room temperature[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2011, 47(7): 977-983.
- [63] Su L B, Xu J, Xue Y H, et al. Low-threshold diode-pumped Yb<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>: CaF<sub>2</sub> self-Q-switched laser[J]. *Optics Express*, 2005, 13(15): 5635-5640.
- [64] Du J, Liang X Y, Wang Y G, et al. 1 ps passively mode-locked laser operation of Na, Yb: CaF<sub>2</sub> crystal[J]. *Optics Express*, 2005, 13(20): 7970-7975.
- [65] Pugzlys A, Andriukaitis G, Baltuška A, et al. 1-kHz-repetition-rate millijoule femtosecond cryocooled DPSS Yb, Na: CaF<sub>2</sub> regenerative amplifier[C]//*Advanced Solid-State Photonics*, February 1-4, 2009, Denver, Colorado. Washington, D. C.: OSA, 2009: WD3.
- [66] Siebold M, Hornung M, Boedefeld R, et al. Terawatt diode-pumped Yb: CaF<sub>2</sub> laser[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(23): 2770-2772.
- [67] Aus der Au J, Kopf D, Morier-Genoud F, et al. 60-fs pulses from a diode-pumped Nd: glass laser[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(5): 307-309.
- [68] Hu L L, Chen S B, Tang J P, et al. Large aperture N31 neodymium phosphate laser glass for use in a high power laser facility[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2014, 2: e1.
- [69] He D B, Kang S A, Zhang L Y, et al. Research and development of new neodymium laser glasses[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2017, 5: e1.
- [70] 杨思达, 印定军, 甘泽彪, 等. 高能量重复频率钕玻璃激光器的热效应实验研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(9): 0901004.
- Yang S D, Yin D J, Gan Z B, et al. Thermal effect of high energy repetition rate Nd: glass laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(9): 0901004.
- [71] Ma F K, Jiang D P, Tang F, et al. Modulated photoluminescence parameters of neodymium in Sr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>F<sub>2.05</sub> laser crystal[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(9): 3231-3237.
- [72] Ma F K, Jiang D P, Su L B, et al. The codopant assisted tunable photoluminescence and highly efficient CW lasers in Nd<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub> crystal[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 219: 116911.
- [73] Iffländer R. *Laser glasses*[M]//Iffländer R. *Solid-state lasers for materials processing*. Springer series in optical sciences. Heidelberg: Springer, 2001, 77: 311-318.
- [74] Yu H H, Liu J H, Zhang H J, et al. Advances in vanadate laser crystals at a lasing wavelength of 1 micrometer[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(6): 847-864.
- [75] Barnes N P, Storm M E, Cross P L, et al. Efficiency of Nd laser materials with laser diode pumping[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(3): 558-569.
- [76] Shen H Y, Zeng R R, Zhou Y P, et al. Simultaneous multiple wavelength laser action in various neodymium host crystals[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1991, 27(10): 2315-2318.
- [77] Demidovich A A, Shkadarevich A P, Danailov M B, et al. Comparison of cw laser performance of Nd: KGW, Nd: YAG, Nd: BEL, and Nd: YVO<sub>4</sub> under laser diode pumping[J]. *Applied Physics B*, 1998, 67(1): 11-15.
- [78] Li D Z, Xu X D, Cheng S S, et al. Polarized spectral properties of Nd<sup>3+</sup> ions in CaYAlO<sub>4</sub> crystal[J]. *Applied Physics B*, 2010, 101(1): 199-205.
- [79] 李述涛, 张行愚, 王青圃, 等. 关于 Nd: YAG 晶体 R<sub>2</sub>→Y<sub>3</sub> 跃迁有效受激发射截面的讨论[J]. *激光与红外*, 2004, 34(2): 157-158.
- Li S T, Zhang X Y, Wang Q P, et al. A discussion on the effective stimulated emission cross section of R<sub>2</sub>→Y<sub>3</sub> transition of Nd: YAG crystal[J]. *Laser & Infrared*, 2004, 34(2): 157-158.
- [80] 潘淑娣. Nd: YLF 晶体特性及全固态激光器研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2007.
- Pan S D. Study on crystal characteristics of Nd: YLF and all-solid-state laser[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2007.
- [81] Zhang F, Fan X W, Liu J, et al. Dual-wavelength mode-locked operation on a novel Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub> crystal laser [J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(5): 1513-1519.
- [82] Zhang F, Liu J J, Liu J, et al. Efficient continuous-wave and 739 fs mode-locked laser on a novel Nd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>-codoped SrF<sub>2</sub> disordered crystal[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(9): 095802.
- [83] Deng W P, Yang T, Cao J P, et al. High-efficiency 1064 nm nonplanar ring oscillator Nd: YAG laser with diode pumping at 885 nm[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(7): 1562-1565.
- [84] Li X D, Yu X, Chen F, et al. Laser properties of continuous-grown Nd: GdVO<sub>4</sub>/GdVO<sub>4</sub> and Nd: YVO<sub>4</sub>/YVO<sub>4</sub> composite crystals under direct pumping[J]. *Optics Express*, 2009, 17(15): 12869-12874.
- [85] Deana A M, Wetter N U. Double-beam, mode-

- controlling diode side-pumped Nd: YLF laser with near 60% efficiency[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9342: 93420Z.
- [86] Ma J, Pan Z B, Cai H Q, et al. Sub-80 femtosecond pulses generation from a diode-pumped mode-locked Nd: Ca<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> disordered crystal laser[J]. Optics Letters, 2016, 41(7): 1384-1387.
- [87] Krennrich D, Knappe R, Henrich B, et al. A comprehensive study of Nd: YAG, Nd: YAlO<sub>3</sub>, Nd: YVO<sub>4</sub> and Nd: YGdVO<sub>4</sub> lasers operating at wavelengths of 0.9 and 1.3 μm. Part 1: cw-operation[J]. Applied Physics B, 2008, 92(2): 165-174.
- [88] Guo Y D, Peng Q J, Bo Y, et al. 24.6 kW near diffraction limit quasi-continuous-wave Nd: YAG slab laser based on a stable-unstable hybrid cavity[J]. Optics Letters, 2020, 45(5): 1136-1139.
- [89] Goodberlet J, Jacobson J, Fujimoto J G, et al. Self-starting additive-pulse mode-locked diode-pumped Nd: YAG laser[J]. Optics Letters, 1990, 15(9): 504-506.
- [90] Yan X P, Liu Q, Fu X, et al. A 108 W, 500 kHz Q-switching Nd: YVO<sub>4</sub> laser with the MOPA configuration [J]. Optics Express, 2008, 16(5): 3356-3361.
- [91] Fan Y X, He J L, Wang Y G, et al. 2-ps passively mode-locked Nd: YVO<sub>4</sub> laser using an output-coupling-type semiconductor saturable absorber mirror[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(10): 101103.
- [92] Ye Z B, Liu C, Tu B, et al. Kilowatt-level direct-‘refractive index matching liquid’-cooled Nd: YLF thin disk laser resonator[J]. Optics Express, 2016, 24(2): 1758-1772.
- [93] Keller U, Chiu T H, Ferguson J F. Self-starting and self-Q-switching dynamics of passively mode-locked Nd: YLF and Nd: YAG lasers[J]. Optics Letters, 1993, 18(3): 217-219.
- [94] 李东振. Yb/Nd 掺杂超快激光晶体的生长及性能研究 [D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2012. Li D Z. Study of growth and properties of Yb/Nd doped ultrafast laser crystals[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [95] Zhu H Y, Zhang Y C, Duan Y M, et al. Disordered Nd: CaYAlO<sub>4</sub> crystal lasing at 1069, 1080 and 1363 nm[J]. Journal of Luminescence, 2018, 195: 225-227.
- [96] Liu S D, Dong L L, Xu Y, et al. Femtosecond pulse generation with an a-cut Nd: CaYAlO<sub>4</sub> disordered crystal [J]. Applied Optics, 2016, 55(27): 7659-7662.
- [97] Agnesi A, Dell’Acqua S, Guandalini A, et al. Optical spectroscopy and diode-pumped laser performance of Nd<sup>3+</sup> in the CNGG crystal[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2001, 37(2): 304-313.
- [98] Yu Y G, Wang J Y, Zhang H J, et al. Thermal characterization of lowly Nd<sup>3+</sup> doped disordered Nd: CNGG crystal[J]. Optics Express, 2009, 17(11): 9270-9275.
- [99] Mukhopadhyay P K, Ranganathan K, George J, et al. 1.6 W of TEM<sub>00</sub> cw output at 1.06 μm from Nd: CNGG laser end-pumped by a fiber-coupled diode laser array[J]. Optics & Laser Technology, 2003, 35(3): 173-180.
- [100] Xie G Q, Qian L J, Yuan P, et al. Generation of 534 fs pulses from a passively mode-locked Nd: CLNGG-CNGG disordered crystal hybrid laser[J]. Laser Physics Letters, 2010, 7(7): 483-486.
- [101] Qin Z P, Qiao Z, Xie G Q, et al. Femtosecond and dual-wavelength picosecond operations of Nd, La: SrF<sub>2</sub> disordered crystal laser[J]. IEEE Photonics Journal, 2017, 9(2): 1502007.
- [102] Pang S Y, Ma F K, Yu H, et al. Highly efficient continuous-wave laser operation of LD-pumped Nd, Gd: CaF<sub>2</sub> and Nd, Y: CaF<sub>2</sub> crystals[J]. Laser Physics Letters, 2018, 15(5): 055802.
- [103] Pan Z B, Cong H J, Yu H H, et al. Growth, thermal properties and laser operation of Nd: Ca<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: a new disordered laser crystal[J]. Optics Express, 2013, 21(5): 6091-6100.
- [104] Agnesi A, Carrà L, Reali G. Phosphate Nd: glass materials for femtosecond pulse generation[J]. Optical Materials, 2008, 30(12): 1828-1831.
- [105] Li X H, Hao Q Q, Jiang D P, et al. Smooth and flat photoluminescence spectra of Nd<sup>3+</sup> active ions in tri-doped CaF<sub>2</sub> single crystals[J]. Optical Materials Express, 2020, 10(3): 704-714.
- [106] Meroni C. New laser amplifier materials at 1053 nm[D]. Wikipédia: Normandie Université, 2022.
- [107] Meroni C, Braud A, Doualan J L, et al. Spectroscopy and laser gain measurements of CaF<sub>2</sub>:Nd, X<sup>3+</sup>, Z<sup>3+</sup> (X, Z= Gd, La, Ce, Y, Lu, Sc) crystals for broadband lasers applications[J]. Journal of Luminescence, 2022, 252: 119336.
- [108] Pollack S A, Chang D B. Ion-pair upconversion pumped laser emission in Er<sup>3+</sup> ions in YAG, YLF, SrF<sub>2</sub>, and CaF<sub>2</sub> crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64(6): 2885-2893.
- [109] Pollnan M, Jackson S D. Erbium 3 μm fiber lasers[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2001, 7(1): 30-40.
- [110] Zhang Z, Guo X S, Wang J Y, et al. High-efficiency 2 μm continuous-wave laser in laser diode-pumped Tm<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>: CaF<sub>2</sub> single crystal[J]. Optics Letters, 2018, 43(17): 4300-4303.
- [111] Wang Y X, Liu W X, Zhang Z H, et al. Laser-diode-pumped Tm: SrF<sub>2</sub> single crystal for high efficiency CW laser operation at ~2 μm[J]. Optics Letters, 2022, 47(5): 1117-1120.
- [112] Liu P, Jin L, Liu X, et al. High efficiency Tm: YAG slab laser with hundred-watts-level output power[J]. Applied Optics, 2016, 55(10): 2498-2502.
- [113] Mao Y F, Long Q L, Gao J M, et al. 315 W, 1.94 μm, Tm: YAP Innoslab laser[J]. Laser Physics, 2023, 33(2): 025002.
- [114] Ding Y, Han L, Yao B Q, et al. High power Tm: YLF bulk laser wavelength-stabilized by two F-P etalons[J]. Optik, 2015, 126(9/10): 990-992.
- [115] Demirbas U, University A B, Thesinga J, et al. Continuous-wave Tm: YLF laser with ultrabroad tuning

- (1772-2145 nm)[J]. *Optics Express*, 2022, 30(23): 41219-41239.
- [116] Zharikov E V, Zhekov V I, Kulevskii L A, et al. Stimulated emission from  $\text{Er}^{3+}$  ions in yttrium aluminum garnet crystals at  $\lambda = 2.94 \mu\text{m}$ [J]. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1975, 4(8): 1039-1040.
- [117] Zhang Z, Wu Q H, Wang Y X, et al. Efficient 2.76  $\mu\text{m}$  continuous-wave laser in extremely lightly Er-doped  $\text{CaF}_2$  single-crystal fiber[J]. *Laser Physics Letters*, 2020, 17(8): 085801.
- [118] 张振.  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$  晶体局域结构、光谱与激光性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2021. Zhang Z. Study on local structure, spectral properties and laser performance of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$  crystals[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [119] Liu J J, Feng X Y, Fan X W, et al. Efficient continuous-wave and passive Q-switched mode-locked  $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$  lasers in the mid-infrared region[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(10): 2418-2421.
- [120] Zong M Y, Wang Y F, Zhang Z, et al. High-power 2.8  $\mu\text{m}$  lasing in a lightly-doped Er:  $\text{CaF}_2$  crystal[J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 250: 119089.
- [121] Wang Y F, Ma F K, Zhang Z, et al. Revisiting the self-termination effect of erbium based near 3  $\mu\text{m}$  mid-infrared lasers[J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 252: 119339.
- [122] Švejkar R, Šulc J, Jelinková H, et al. Diode-pumped Er:  $\text{SrF}_2$  laser tunable at 2.7  $\mu\text{m}$ [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(4): 1025-1030.
- [123] Liu J J, Fan X W, Liu J E, et al. Mid-infrared self-Q-switched Er, Pr:  $\text{CaF}_2$  diode-pumped laser[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(20): 4660-4663.
- [124] Nie H K, Wang F F, Liu J T, et al. Rare-earth ions-doped mid-infrared (2.7–3  $\mu\text{m}$ ) bulk lasers: a review[J]. *Chinese Optics Letters*, 2021, 19(9): 091407.
- [125] Wyss C, Lüthy W, Weber H P, et al. Emission properties of an optimised 2.8  $\mu\text{m}$   $\text{Er}^{3+}:\text{YLF}$  laser[J]. *Optics Communications*, 1997, 139(4/5/6): 215-218.
- [126] Ye X L, Xu X F, Ren H J, et al. Enhanced high-slope-efficiency and high-power LD side-pumped Er: YSGG laser[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(36): 9949-9954.
- [127] You L, Lu D Z, Pan Z B, et al. High-efficiency 3  $\mu\text{m}$  Er: YGG crystal lasers[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(23): 5873-5876.
- [128] Fan M Q, Li T, Zhao J, et al. Continuous wave and ReS<sub>2</sub> passively Q-switched Er:  $\text{SrF}_2$  laser at  $\sim 3 \mu\text{m}$ [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(8): 1726-1729.
- [129] Liang F, He C, Lu D Z, et al. Multiphonon-assisted lasing beyond the fluorescence spectrum[J]. *Nature Physics*, 2022, 18(11): 1312-1316.