

## Pr, R<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub>(R=Y, Gd)激光晶体光谱性能的研究

鞠强文<sup>1,2</sup>, 梅炳初<sup>1</sup>, 于浩<sup>2</sup>, 钱小波<sup>2</sup>, 王静雅<sup>2</sup>, 马凤凯<sup>2</sup>, 苏良碧<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201809)

**摘要:** 采用坩埚下降法生长了系列共掺的 Pr, Y: SrF<sub>2</sub> 和 Pr, Gd: SrF<sub>2</sub> 晶体, 研究了调剂离子对 Pr: SrF<sub>2</sub> 晶体晶胞参数和光谱性能的影响规律。研究表明, 掺杂不同种类和浓度的调剂离子可以有效提高晶体的吸收截面和发射强度。同时, 调剂离子通过改变晶体内部的团簇构型和发光中心的局域配位结构, 使 Pr, R<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub>(R=Y, Gd)晶体各峰位的发光强度变化规律不一致: 绝大部分峰位发光强度先增加到峰值后减小, 极个别变化趋势相反或发光强度基本保持不变。结合晶胞参数和荧光寿命图谱也可以证明调剂离子对晶体内部团簇和局域结构的影响。总之, 掺入调剂离子后, Pr: SrF<sub>2</sub> 晶体的光学性能更优, 尤其是共掺入 6.0at% Y<sup>3+</sup> 或 10.0at% Gd<sup>3+</sup> 后, 其光学性能达到最佳。

**关键词:** 激光材料; Pr: SrF<sub>2</sub> 晶体; 调剂离子; 光谱性能

中图分类号: O73 文献标识码: A

## Spectral Properties of Pr, R<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub>(R=Y, Gd) Laser Crystals

JU Qiang-Wen<sup>1,2</sup>, MEI Bing-Chu<sup>1</sup>, YU Hao<sup>2</sup>, QIAN Xiao-Bo<sup>2</sup>, WANG Jing-Ya<sup>2</sup>,  
MA Feng-Kai<sup>2</sup>, SU Liang-Bi<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Key Laboratory of Transparent and Opto-functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201809, China)

**Abstract:** A series of co-doped Pr, Y: SrF<sub>2</sub> and Pr, Gd: SrF<sub>2</sub> crystals were grown by the vertical Bridgman method and the influence of codoping ions on the lattice parameters and spectral properties of Pr: SrF<sub>2</sub> crystal was studied. The results show that the doping of different kinds and concentration of the regulator ions can effectively improve the crystal absorption cross-section and emission intensity. Through changing the cluster structure and the local coordination structure of the luminescent center of the crystals, the law of different peaks' emission intensities of Pr, R<sup>3+</sup>: SrF<sub>2</sub>(R=Y, Gd) crystals varies with each other. Most of the peaks' emission intensities increase firstly and then decrease, and other few peak's law is opposite or its emission intensity keeps nearly unchanged. Influence of the regulator ions on internal cluster and local structure of the crystal is testified based on the unit cell parameters and the fluorescence lifetime spectra. In general, the optical properties of Pr: SrF<sub>2</sub> crystals are improved after codoping with the regulator ions, especially with 6.0at% Y<sup>3+</sup> and 10.0at% Gd<sup>3+</sup>, which optical properties reach the best.

**Key words:** laser materials; Pr: SrF<sub>2</sub> crystal; regulator ions; spectral properties

可见光激光在高密度光学数据存储、激光打印、大屏幕彩色显示、生物医学以及海底通讯等领域具

收稿日期: 2016-12-07; 收到修改稿日期: 2017-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(61422511, 51432007); 国家重点研发计划(2016YFB0701002)

National Natural Science Foundation of China (61422511, 51432007); The National Key Research and Development Program of China (2016YFB0701002)

作者简介: 鞠强文(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: autojqw@163.com

通讯作者: 梅炳初, 教授. E-mail: bcmei@whut.edu.cn; 苏良碧, 研究员. E-mail: suliangbi@mail.sic.ac.cn

有十分广阔的应用前景<sup>[1-6]</sup>。利用蓝光 LD 泵浦  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂激光基质,是实现可见波段固体激光输出的最有效途径。这主要利用了稀土元素  $\text{Pr}^{3+}$  在可见光区域具有丰富的能级结构的特点:它可以产生包括深红(约 695~720 nm)、红(约 640 nm)、橙(约 605 nm)、蓝(约 483 nm)等波长范围的可见光,其中有些波长仅通过一次倍频就可以得到紫外光,而紫外光在生命科学、测量、高精度工业等领域有着重要的作用<sup>[7]</sup>。并且 LD 泵浦掺  $\text{Pr}^{3+}$  固体激光器具有结构紧凑、效率高和运行稳定的特点,是目前可见波段固体激光领域的研究热点。

目前,掺  $\text{Pr}^{3+}$  固体激光基质材料的研究主要集中在氧化物和氟化物上。与氧化物比较,氟化物具有透射范围宽、折射率低、吸收系数低、损伤阈值高等优点。而在众多氟化物中,  $\text{AeF}_2$  晶体( $\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  等)具有更低的声子频率、较高的热传导性和易于生长的特点<sup>[8]</sup>,可以说是为固体激光基质材料量身打造。但是至今尚未有  $\text{Pr}:\text{SrF}_2$  可见波段激光实验的报道,其原因在于  $\text{Pr}^{3+}$  掺入  $\text{SrF}_2$  后会在  $\text{Pr}^{3+}$  之间形成多种团簇结构,从而造成能级之间的交叉弛豫,降低发光中心的占比,导致浓度猝灭的出现,从而无法实现激光的抽运<sup>[5]</sup>。通过查阅其它稀土元素的文献,如  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  等并结合本实验室近年的研究成果<sup>[5, 9-10]</sup>,在  $\text{Pr}:\text{SrF}_2$  中共掺  $\text{LaF}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{YF}_3$  和  $\text{GdF}_3$  等格位结构调剂离子可以有效打破  $\text{Pr}^{3+}$  离子之间的团簇效应,从而提高晶体材料的发光强度和荧光量子效率等,这样就有可能在  $\text{Pr}:\text{SrF}_2$  晶体中实现连续可见波段的激光输出。

本实验采用坩埚下降法生长了一系列  $\text{Gd}^{3+}/\text{Y}^{3+}$  共掺的  $\text{Pr}:\text{SrF}_2$  激光晶体,并对其进行了 XRD 和光学性能的测试(吸收谱、发射谱等),总结并讨论了调剂离子对晶体光学性能以及微结构的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 原料的配制

根据设计好的摩尔配比确定所需的  $\text{SrF}_2$ 、 $\text{PrF}_3$ 、 $\text{YF}_3$  和  $\text{GdF}_3$ (纯度均为 99.99%)的质量,并称量相应单晶粉体,其中要外掺占总重量 1wt% 的  $\text{PbF}_2$ ,然后将原料整体放入混料机混合 24 h。将配置好的原料在真空手套箱中装入铂金坩埚并密封,然后封装入下降炉的伸缩装置中。

### 1.2 生长程序的设置

整体装置装配完成后开始设置升温程序,一般升温速度控制在 80~120℃/h。由于炉体和升降装置

的保温效果略差,所以控温温度要比晶体融化温度略高 60~80℃。当炉体达到晶体的熔点后开始上摇炉管,当下电偶的温度达到晶体熔点时,保温一段时间开始下降生长晶体。

本实验中装置的下降速度约为 0.8 mm/h。当晶体生长完毕,炉体开始降温,速度为 30~40℃/h,实验的生长周期约为 15~20 d。

本次生长的晶体系列为 0.6at%Pr、xat%Y:  $\text{SrF}_2$ , 0.6at%Pr 和 yat%Gd:  $\text{SrF}_2$ , 其中 x、y 的范围分别为 0.6~8、0.6~13。由于所生长晶体的尺寸较小,故本实验样品可在一炉内一次性长出,这就确保实验条件的一致性,并提高了生长实验的效率。

### 1.3 后处理部分

当炉体降到室温后取出坩埚并将晶体拿出,沿着(111)面经切割、研磨、抛光等工序加工成片状样品,进行各种性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

采用 Rigaku, D/max-IIIIC (3kw)X 射线衍射仪测定样品的晶体结构。测试条件为铜靶激发,扫描速度为 10°/min,扫描范围为 20°~80°。将实验样品研磨成粉末然后测试,把所得实验数据导入 Jade 计算各掺杂浓度的晶胞参数,结果如下图 1 所示。

从图 1 可以看出共掺  $\text{Gd}^{3+}$  与共掺  $\text{Y}^{3+}$  离子后晶胞参数的变化趋势明显不同。共掺  $\text{Gd}^{3+}$  离子后,晶胞参数先减小,并在 0.6at% 处达到极小值 0.57863 nm,随后增大并在 3.0at% 达到极大值 0.57916 nm,之后不断减小。而共掺  $\text{Y}^{3+}$  离子后晶胞参数则一直减小。调剂离子的价态相同且都进入晶胞的八面体空隙,但是对晶胞参数的影响完全不同,这主要是因为不

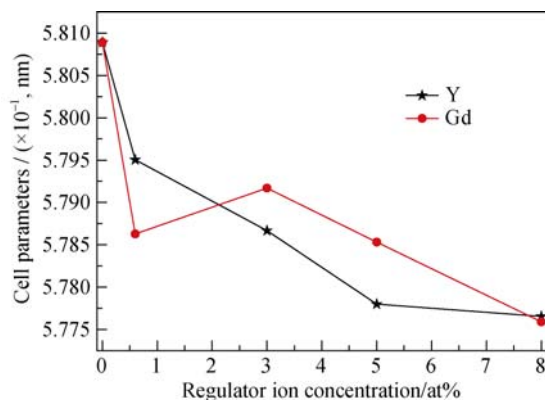


图 1  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{3+}:\text{SrF}_2$  晶体晶胞参数随调剂离子浓度的变化情况  
Fig. 1 Unit cell parameters of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{3+}:\text{SrF}_2$  crystals with different regulator ion concentrations

同元素的掺杂对发光中心团簇构型的影响不同造成的, 即  $\text{Pr}^{3+}$  离子周围局域配位结构不同。由于两种元素的核外电子数不同, 核外电子云的大小、密度、对邻近或次邻近离子的影响等也会有差异, 而当其进入八面体空隙后, 由于晶体场的影响, 进入晶胞内去平衡电荷差的  $\text{F}^-$  离子数也会不同, 其结果就是不同浓度下团簇形式不一样并导致晶胞参数变化趋势随掺杂元素的种类和浓度的不同而变化迥异。

## 2.2 吸收光谱

采用美国 Varian 公司生产的 Cary5000 紫外/可见/近红外分光光度仪测试样品的室温吸收光谱。 $\text{Pr}^{3+}$  离子的测试范围为 400~650 nm, 扫描速度为 60 nm/min。将生长出的晶体切割、精密抛光后进行室温吸收光谱测试, 其结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 前三个重叠的峰分别对应着  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0,1,2}$  的吸收跃迁, 另一个单独的峰则对应着  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  能级跃迁。从图上可以看到, 在共掺入调节离子后, 相比单掺时  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  能级 444 nm 处以及  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  能级 588 nm 处对应的峰位会出现 1~2 nm 的蓝移, 其中  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  能级会移动到 442~443 nm 处, 而  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  能级会移动到 586~587 nm 处。这是因为当晶格内引入掺杂离子后, 为平衡体系电荷守恒会引入间隙  $\text{F}^-$ ,

$\text{F}^-$  电负性极强又会造成发光中心离子即  $\text{Pr}^{3+}$  离子的离子性增强, 使得  $\text{Pr}^{3+}$  离子的电子云轨道会发生一定的压缩, 从而造成谱线的蓝移<sup>[11]</sup>。一般来讲, 稀土离子的电子轨道最外层有 5s 和 5p 轨道来保护内层 4f 电子层不受影响, 但这并不意味着一点影响都没有, 而掺杂后谱线峰位的移动就很好的说明了这一点。除此以外, 共掺 Gd 后其吸收光谱图上的前两个峰发生了明显的 Stark 效应, 这是由于调节离子  $\text{Gd}^{3+}$  与基质的固有电偶极矩共同作用, 造成  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^3\text{P}_2$  和  $^3\text{P}_1$  能级的分裂并最终表现在吸收谱上。

为了更直接地表明吸收截面与调节离子浓度之间的关系, 图 3 给出了吸收截面与共掺浓度的关系。随着  $\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 两种共掺晶体总的吸收截面的变化规律一致, 均为先快速增加而在高调节离子浓度时增速变缓, 并在某一浓度时吸收截面达到峰值随后下降, 其中掺  $\text{Y}^{3+}$  的峰值浓度为 6.0 at%, 而  $\text{Gd}^{3+}$  的峰值浓度为 10.0 at%。比较两种晶体的  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  (442~443 nm) 能级对应的吸收截面谱线, 掺  $\text{Y}^{3+}$  的 443 nm 处吸收截面的最高值为  $2.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 而掺  $\text{Gd}^{3+}$  的则为  $1.65 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  左右, 很明显同一能级跃迁下掺  $\text{Y}^{3+}$  的最大吸收截面要大于掺  $\text{Gd}^{3+}$  离子的最大吸收截面(其它 3 个波段一致)。

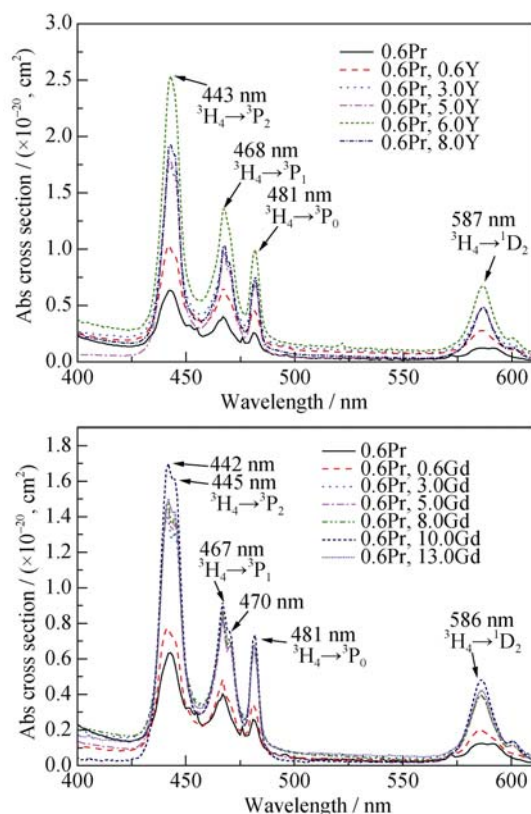


图 2 0.6at% $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  晶体室温吸收截面图

Fig. 2 Absorption cross-section-spectra of 0.6 at% $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  crystals at room temperature

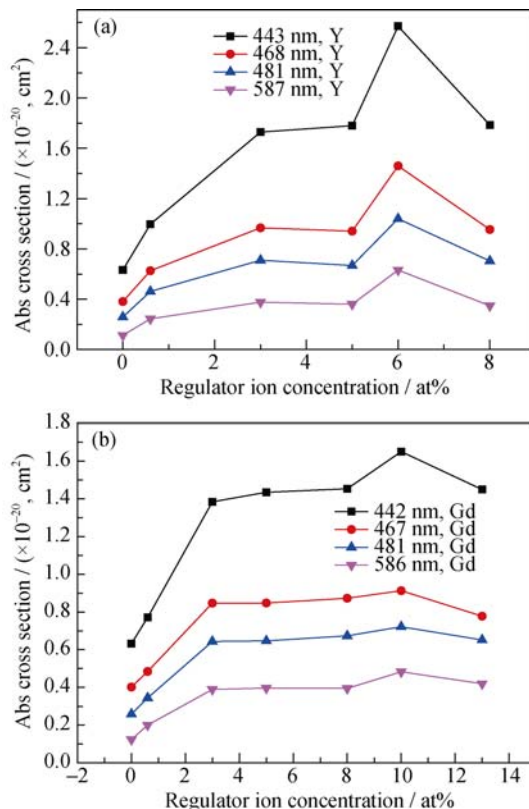


图 3 0.6at% $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  晶体室温吸收截面随调节离子浓度的变化

Fig. 3 0.6at% $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  absorption cross-section at room temperature for different regulator ion concentration



另外,共掺吸收截面相对于单掺时有了极其明显的提高主要是由于调节离子打破了团簇<sup>[12]</sup>。一般来讲,在碱土氟化物晶体中,当稀土离子进入激活离子格位结构时极易团簇,而  $\text{Pr}^{3+}$  离子团簇的起始浓度大约在  $(0.3 \sim 0.6)\text{at}\%$  左右。故当掺入调节离子后,  $[\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}]$  团簇被打破的同时形成新的  $[\text{Pr}^{3+}\text{-R}^{3+}]$  团簇,造成吸收截面的提高。当掺杂浓度过高时,由于晶格膨胀和晶场弱化的作用,基态吸收光子跃迁的能力减弱,使得吸收截面变小。

### 2.3 发射光谱

采用英国爱丁堡仪器公司生产的 FLS980 荧光光谱仪测定样品的可见光波段发射光谱。本实验采用氙灯激发,激发波段为 443 nm,监测波段为 450~750 nm。总的谱形图以及各峰位对应的能级跃迁如图 4。

为了更直观表明发射强度随调节离子浓度的关系,图 5 给出了相关曲线图。

从图 5 可以看到,共掺调节离子后样品的发射强度相对于单掺样品得到了明显的提升,并且对于大部分的峰位而言随着调节离子浓度的增加发射强度先增加到峰值随后减弱。这主要有两个原因:一个是调节离子的掺入打破了  $\text{Pr}^{3+}$  的猝灭团簇,释放

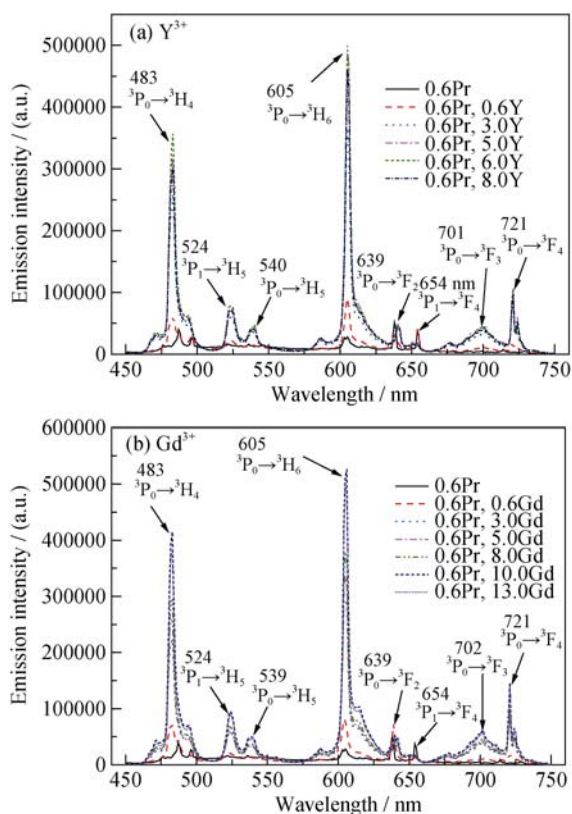


图 4 0.6at%  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  晶体室温发射光谱图

Fig. 4 Room temperature emission spectra of 0.6at%  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  crystals

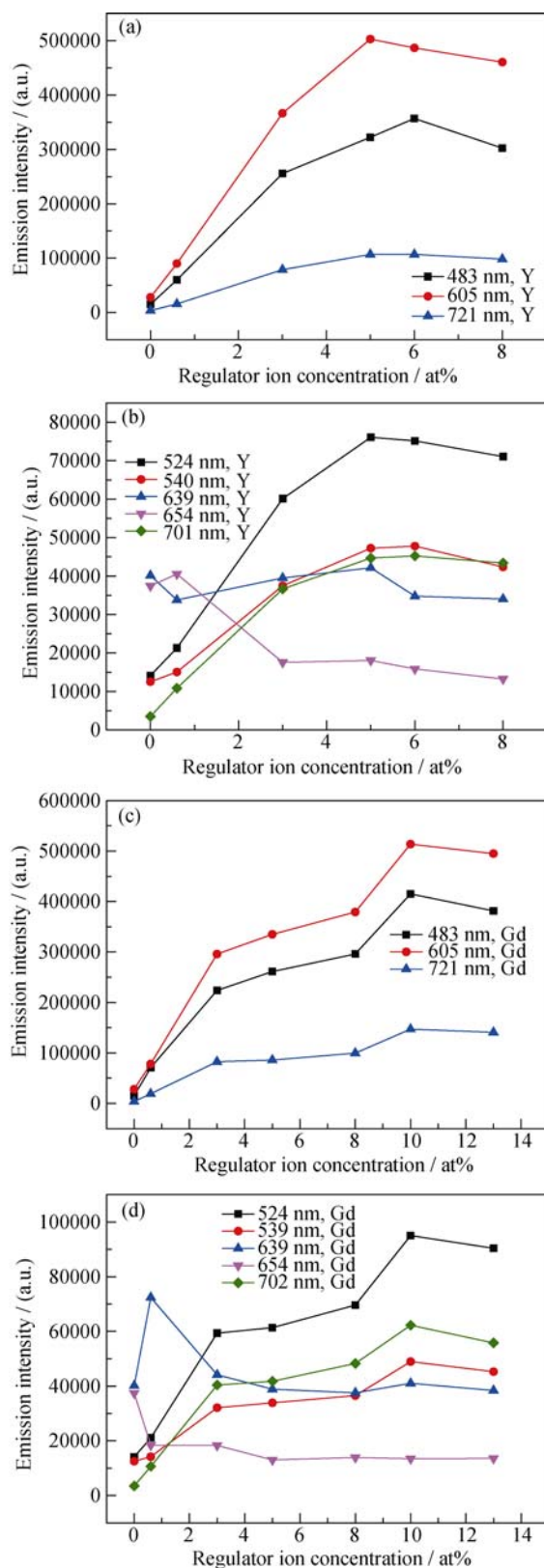


图 5 0.6at%  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  晶体室温发射强度随共掺离子浓度的变化

Fig. 5 Room temperature emission intensity of 0.6at%  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  with different regulator ion concentrations

出更多的发光中心,并降低了能量在发光中心间传递,从而提高了发射强度;另一个是调节离子浓度

的变化造成发光离子周围局域配位环境的变化, 即晶格畸变, 从而使得同一高能级向不同低能级跃迁几率发生了改变, 在同一实验条件下跃迁几率增加则对应峰的强度增加, 反之则强度降低<sup>[13]</sup>。在所有发光强度增强的谱线中, 483 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )和 721 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ )波段处的发光强度增益程度最高, 其最高可分别达到 28 倍和 40 倍的增益; 而绝对强度最高的属于 483 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )和 605 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ )波段处, 从激发激光角度来看, 这两个峰位发出激光的可能性最高。而对于 654 nm( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_4$ )波段处, 其发射强度一直随调剂离子浓度增加而减小, 这可能是因为发光离子周围局域环境的变化, 即晶格畸变导致对应能级跃迁几率的减少, 从而使得发光强度减弱。

对 524 nm( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ )、540 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ )和 701 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ )波段而言, 在单掺时这三个波段几乎为一条直线即没有对应的发射谱, 而掺杂调剂离子后出现了对应的发射峰。这是因为共掺调剂离子有打破宇称禁戒跃迁并稀释发光中心的作用, 从而使得这两处的峰得到出现, 并且强度得到明显的提升。

$\text{Y}^{3+}$ 和  $\text{Gd}^{3+}$ 都是作为调剂离子掺入, 但是两者对发射强度趋势变化的影响明显不同。掺  $\text{Y}^{3+}$ 系列中, 掺 6.0at%  $\text{Y}^{3+}$ 晶体的发射强度达到最高, 在掺  $\text{Gd}^{3+}$ 系列中, 掺 10.0at%  $\text{Gd}^{3+}$ 晶体的发射强度才到峰值。同时可以注意到在共掺  $\text{Gd}^{3+}$ 系列中, 639 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ )波段处在浓度为 0.6at%时达到了最高, 而这在共掺  $\text{Y}^{3+}$ 系列中没有出现。上述两种现象的出现与其掺入后形成的新团簇构型有关, 掺杂离子种类和浓度不同会导致团簇构型不同和  $\text{Pr}^{3+}$ 离子的局域结构不同, 从而发光情况迥异。

从图 4 可以看到 701 nm( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ )波段处的峰形的是一个大的峰包, 这与其他峰位的峰形不一致。这是因为在室温下电子-声子的相互作用导致  $\text{Pr}^{3+}$ 离子的 Stark 能级分裂加剧, 并且不同光学中心的 Stark 分裂相互重叠, 从而导致对应峰位的发射峰的宽化<sup>[14]</sup>。

综上, 调剂离子的掺入对光谱的调节作用十分明显, 一方面它提高了晶体的发光强度, 使之有利于激光激发; 另一方面不同调剂离子的种类和浓度会对晶体内部团簇类型产生不同的影响, 从而使得不同晶体的发光情况不一致, 这使得利用同一种类晶体在不同目标波长下激发激光成为可能。

## 2.4 荧光寿命

采用英国爱丁堡仪器公司生产的 FLS980 荧光光谱仪测定样品的荧光寿命, 激发波长为 443 nm,

实验结果用 Origin 拟合来确定各浓度和波长的荧光寿命。

为了获得  $\text{Pr}^{3+}$ 离子在  $\text{SrF}_2$  晶体中更多的荧光特性, 本文对不同  $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂浓度晶体中  $^3\text{P}_0$  能级的寿命进行了研究。由于稀土离子本身极易团簇,  $\text{Pr}^{3+}$ 离子在  $\text{SrF}_2$  晶体中也不例外, 所以两个  $\text{Pr}^{3+}$ 离子间平均距离很近, 极易产生能量的交叉弛豫, 这对寿命的拟合会产生一定影响<sup>[15-16]</sup>, 既出现双寿命甚至三寿命。对于  $\text{Pr}^{3+}, \text{R}^{3+}:\text{SrF}_2$  晶体的  $^3\text{P}_0$  能级而言, 一般为双寿命即长短寿命, 具体结果如图 6 所示。随着共掺浓度的增加, 两系列的长寿命总体是呈增加的趋势, 这主要是因为随着调剂离子的增多,  $\text{Pr}^{3+}$ 离子间距增大, 削弱了离子间能量的交叉弛豫现象, 故长寿命增加。对于共掺  $\text{Y}^{3+}$ 离子而言, 掺杂浓度为 6.0at%时出现了反常现象, 荧光寿命降低到 93  $\mu\text{s}$  左右。这可能是因为共掺 6.0at%时晶格畸变达到最大, 对称性最低, 而  $^3\text{P}_0$  能级跃迁速度最快所导致。由于无法从根本上打破晶体中的团簇基团, 所以短寿命一直存在且变化规律存在不确定性。

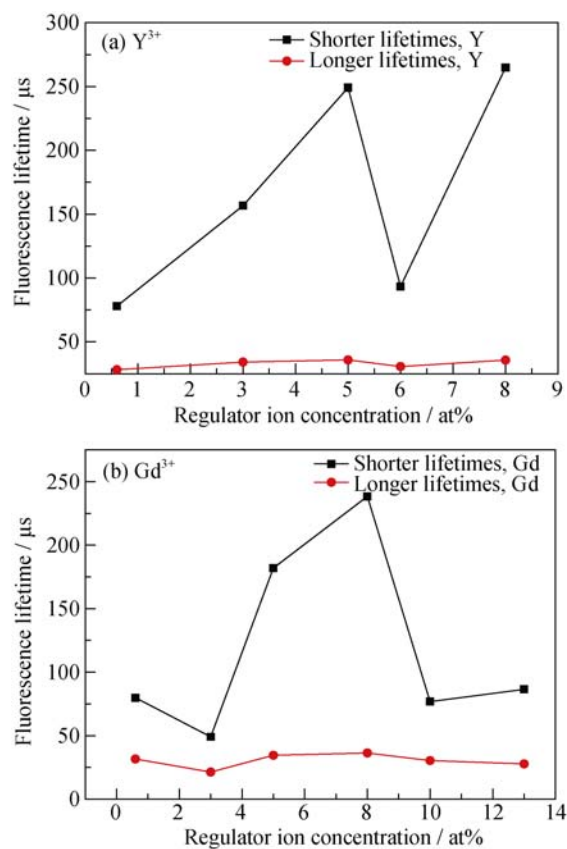


图 6 0.6at% $\text{Pr}^{3+}, \text{R}^{3+}:\text{SrF}_2$  荧光寿命随  $\text{R}^{3+}$  浓度变化

Fig. 6 Fluorescence lifetime of 0.6at% $\text{Pr}^{3+}, \text{R}^{3+}:\text{SrF}_2$  with different  $\text{R}^{3+}$  concentrations

### 3 结论

本文研究了使用坩埚下降法生长的  $0.6\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$ ) 系列晶体的 XRD、吸收谱、发射谱和荧光寿命的特性。研究表明, 随着  $\text{R}^{3+}$  种类和浓度的变化, 晶体中团簇类型也随之发生变化, 导致晶体的吸收谱、发射谱和荧光寿命与掺杂浓度的变化规律不一致。对于光谱学相关测试而言, 掺入调剂离子可以有效提高晶体的吸收截面、发射强度和发光能级的长寿命。其中, 在  $6.0\text{at}\% \text{Y}$  和  $10.0\text{at}\% \text{Gd}$  时吸收截面和绝大部分峰的发射强度均达到最大值, 而长寿命相对低掺时也得大幅提高。综合上述, 在共掺调剂离子  $\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  后,  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\text{SrF}_2$  系列晶体的光学性能更好, 具有在可见光波段实现激光输出的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] 徐 军. 激光材料科学与技术前沿. 上海: 上海交通大学出版社, 2007: 7–18.
- [2] MARTIN FIBRICH, JAN ŠULC, HELENA JELÍNKOVÁ. Pr:  $\text{YAlO}_3$  laser generation in the green spectral range. *Optics Letters*, 2013, **38**(23): 5024–5027.
- [3] FIBRICH M, JELÍNKOVÁ H, ŠULC J, *et al.* Diode-pumped Pr: YAP lasers. *Laser Physics Letters*, 2011, **8**(8): 559–568.
- [4] CORNACCHIA F, DI LIETO A, TONELLI M, *et al.* Efficient visible laser emission of GaN laser diode pumped Pr-doped fluoride scheelite crystals. *Optics Express*, 2008, **16**(20): 15932–15941.
- [5] TISSUE B M, WRIGHT J C. Site-selective laser spectroscopy of  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}^{3+}=\text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ). *Physical Review B*, 1987, **36**(18): 9781–9789.
- [6] BIRKHAHN R, GARTER M, STECKL A J. Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Pr-doped GaN on Si substrates. *Applied Physics Letters*, 1999, **74**(15): 2161–2163.
- [7] SOMESFALEAN G, ZHANG Z G, SJÖHOLM M, *et al.* All-diode-laser ultraviolet absorption spectroscopy for sulfur dioxide detection. *Applied Physics B*, 2005, **80**(8): 1021–1025.
- [8] CAMY P, DOUALAN J L, RENARD S, *et al.*  $\text{Tm}^{3+}$ :  $\text{CaF}_2$  for 1.9  $\mu\text{m}$  laser operation. *Optics Communications*, 2004, **236**(4/5/6): 395–402.
- [9] YU K VORON' KO, KAMINSKII A A, KORNIENKO L S. Investigation of stimulated emission of  $\text{CaF}_2$ - $\text{Nd}^{3+}$  (type 2) crystals at room temperature. *Soviet Phys. JEPT-USSR*, 1965, **1**(2): 39–42.
- [10] JIANG DAPENG, ZHAN YAOYU, ZHANGQIAN, *et al.* Nd, Y:  $\text{CaF}_2$  laser crystals: novel spectral properties and laser performance from a controlled local structure. *CrystEngComm*, 2015, **17**(38): 7398–7405.
- [11] WANG ZE-MIN. f-f hypersensitive transition absorption spectroscopy and its application. *Chemistry Bulletin*, 1988, **3**: 24–28.
- [12] ALIMOV O K, BASIEV T T, DOROSHENKO M E, *et al.* Investigation of  $\text{Nd}^{3+}$  ions spectroscopic and laser properties in  $\text{SrF}_2$  fluoride single crystal. *Opt. Mater.*, 2012(34): 799–802.
- [13] ZHANG FENG, BI ZHUANFANG, HUANG ANPING, *et al.* Luminescence and Judd-Ofelt analysis of the  $\text{Pr}^{3+}$  doped fluorotellurite glass. *Journal of Luminescence*, 2015, **160**: 85–89.
- [14] ALIMOV O K, DOROSHENKO M E, KONYUSHKIN V A, *et al.* Selective laser spectroscopy of  $\text{SrF}_2$  crystal doped with  $\text{Pr}^{3+}$  ions. *Quantum Electronics*, 2016, **46**(1): 68–72.
- [15] JAMALAIHAH B C, SURESH KUMAR J, MOHAN BABU A, *et al.* Optical absorption, fluorescence and decay properties of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{PbO-H}_3\text{BO}_3\text{-TiO}_2\text{-AlF}_3$  glasses. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(9): 1023–1028.
- [16] AMITAVA PATRA, RENATA REISFELD, HARRY MINTI. Influence of aluminium oxide on intensities of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  spectral transitions in Sol-Gel glasses. *Materials Letters*, 2009, **37**(6): 325–329.