掺稀土光子玻璃近中红外发光与激光

王伟超, 袁健, 陈东丹, 钱奇, 徐善辉, 杨中民, 张勤远*, 姜中宏

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室; 特种光纤材料广东省重点实验室; 光通信材料研究所, 广州 510640

* E-mail: qyzhang@scut.edu.cn; yangzm@scut.edu.cn

收稿日期: 2015-03-06; 接受日期: 2015-05-14

国家自然科学基金重点项目(批准号: U0934001)和国家杰出青年科学基金项目(批准号: 51125005, 51132004)资助

摘要 掺稀土光子玻璃在光纤通信、激光雷达、远程遥感、红外探测以及生物医疗等领域有着重要的应用前景. 目前, 所广泛采用的石英基光子玻璃存在稀土掺杂量低、发光带宽窄、声子能量大和增益系数低等本征因素, 制约着相关材料和元器件的发展. 因此, 研究和发新型光子玻璃和光纤以适应新波段尤其是近中红外材料与器件的需求非常必要. 本文概述了掺稀土光子玻璃在光纤放大器和光纤激光器中的重要应用, 归纳了实现近中红外发光与激光对稀土离子和基质材料的基本要求, 重点阐述了发射波长在 1.0, 1.5, 2.0 和 3.0 μm 波段掺稀土光子玻璃及光纤与元器件的最新研究进展, 指出了掺稀土光子玻璃近中红外发光与激光所面临的挑战, 对其未来的应用和发展方向做出了展望.

关键词

光子玻璃
光纤
近中红外发光
激光

1 引言

随着信息量的剧增, 光通信今后迫切需要开拓超大容量信息传输、超高密度信息存储和超快实时信息处理等关键技术. 目前, 所广泛应用的石英基光子玻璃存在稀土掺杂量低、发光带宽窄、声子能量大和增益系数低等本征因素制约着相关材料和元器件进一步的发展. 与石英玻璃相比, 多组分光子玻璃具备稀土掺杂量高、发光带宽宽、折射率可调、声子能量可控和发光效率高等优势, 是新一代光纤通信、激光和传感等器件的重要候选材料. 然而, 多组分光子玻璃当前尚存在一些基本科学问题亟需研究解决, 比如光子玻璃稀土高效率发光和高掺杂发光机制问题, 玻璃除杂和高质量光子玻璃光纤制备问题, 玻璃结构与性能复合机制和高增益光子玻璃设计问题等. 研究光子玻璃新材料, 解决当前存在的基本科学问

题, 将为新一代光子玻璃与元器件制造及其实用化和规模化奠定理论和方法基础^[1,2].

作为光纤放大器和平面波导的增益介质, 掺稀土光子玻璃可以直接将光信号放大而不需要经过光-电-光的转换过程, 从而使大范围长距离光纤通信成为可能. 目前, 1550 nm 波段的掺 Er^{3+} 光纤放大器(EDFA)已广泛应用于波分复用(WDM)和密集波分复用(DWDM)系统. 然而, 随着光电子技术和集成光学迅猛发展, 人们对光纤放大器从材料到器件提出了高效能、小尺寸和低成本等更高的要求, 许多新型光纤放大器应运而生. 图 1 给出了 WDM 系统中各种波段的定义和各类光纤放大器的适用范围^[3]. 可以看出, 这些非石英基光子玻璃的放大范围很宽, 其在光纤放大器上的应用极大地拓展了光纤通讯系统的传输容量.

掺稀土光子玻璃在光纤激光器领域也起着至关

引用格式: 王伟超, 袁健, 陈东丹, 等. 掺稀土光子玻璃近中红外发光与激光. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 809–824
Wang W C, Yuan J, Chen D D, et al. Recent advances in rare-earth-doped photonic glasses for near- and mid-infrared lasers (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 809–824, doi: 10.1360/N092015-00018

图1 (网络版彩图)WDM系统中的波段定义和各类光纤放大器的适用范围^[3]

重要的作用。光纤激光器因结构紧凑、高功率、高光束质量、高效率 and 较低的操作成本等特点,在许多领域较传统的固体激光器更具优势。近年来,得益于商用高功率半导体泵浦源的商业化、光纤制备技术的提高、光纤结构设计(如双包层、微结构光纤等)、包层泵浦和激光技术等快速发展,光纤激光器正逐渐向新波段、高效率以及高功率等方向蓬勃发展^[4,5]。图2给出了不同波长光纤激光器输出功率对比^[6]。可以看出,1.0 μm 掺 Yb^{3+} 光纤激光器发展较早、输出功率较高,而“人眼安全”的 2.0~3.0 μm 掺 Tm^{3+} , Ho^{3+} 和 Er^{3+} 光纤激光器在最近几年也获得了较快的发展,为其在临床医学、材料加工、大气监测以及激光泵浦等领域开辟了新的应用。

实现 1.0~3.0 μm 近中红外发光与激光的稀土离子主要有 Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} 和

图2 (网络版彩图)不同波长光纤激光器输出功率对比^[6]

Tb^{3+} 等, 获得该波段跃迁的能级间隔位于 1000~3300 cm^{-1} 。根据光谱理论, 稀土离子在某个激发态的总跃迁速率 W 等于辐射跃迁速率 W_R 和无辐射跃迁速率 W_{NR} 之和, 因此稀土离子的辐射跃迁速率主要受基质材料影响。目前所研究的基质玻璃主要有非氧化物玻璃(如氟化物玻璃、硫系玻璃等)和氧化物玻璃(如硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、碲酸盐玻璃等)两大类^[7,8]。为了获得高强度高效率的近中红外发光, 在研究中必须综合考虑以下几个关键因素: 一是材料的声子能量。低声子能量的基质可以降低稀土离子的无辐射跃迁速率。无辐射跃迁速率主要与玻璃基质最大声子能量和上下能级的能量差有关。图3给出了常见玻璃的多声子弛豫速率与上下能级能量间隙的关系^[9]。可以看出, 与硼酸盐、磷酸盐和硅酸盐玻璃相比, 硫化物、氟化物、碲酸盐和锗酸盐等玻璃体系具有较低的无辐射跃迁速率, 因此更适合作为中红外激光玻璃的基质材料。

二是材料自身在泵浦光和近中红外波段具有高的透过率和宽的红外透过范围。玻璃在近中红外波段的透过率与声子和基质玻璃耦合的强弱, 即基质玻璃的最大声子能量密切相关。基质玻璃的最大声子能量越小, 红外透过波长越大, 则透过率越大。玻璃透过范围既与玻璃的吸收边带大小和红外吸收截止边带有关, 又与玻璃中的阴阳离子键的振动频率有关。一般而言, 由离子半径较大、场强较小的阴阳离子组成的玻璃具有较宽的中红外透射范围。同时, 玻璃基质还应该具有高的化学稳定性和热稳定性、良好的拉丝性能和高的稀土离子溶解能力等。

图3 (网络版彩图)多声子弛豫速率与上下能级能量间隙的关系^[9]

对于稀土离子而言,在一般的介质中由于其寿命极短且在热平衡时绝大多数粒子处于基态,当受到光激励后跃迁到高能级的粒子很快又回到基态,因此当光激励不够强时下能级的粒子数总是远远大于上能级粒子数.为了实现粒子数反转,必须提供足够高的抽运速率从基态把粒子抽运到高能级,但是如果稀土离子在基质中存在亚稳态能级就会使粒子数反转的可能性极大增加.常见的稀土离子能级系统包括三能级和四能级.和三能级相比,四能级的激光下能级是激发态能级,在热平衡下粒子数很少,当激光上能级稍有积累就可能在两者之间实现粒子数反转,因此对光激励的能量要求比三能级低,即更容易实现粒子数反转.

在激光器中要实现激光振荡,还必须使激光增益大于激光损耗^[10].损耗主要来自激光材料和激光腔的吸收与反射.为了获得大的增益系数,激光玻璃必须具备大的吸收和发射截面以及长的荧光寿命.同时,应尽可能降低原材料中的杂质含量、玻璃光纤中的羟基含量、气泡和条纹等缺陷以及光纤制备、光纤耦合和光学谐振腔搭建等过程中引入的其他损耗.

基于以上研究背景,本文对国内外掺稀土光子玻璃尤其是光纤材料与元器件的最新研究进展进行了综述,结合本实验室的相关研究重点介绍了发射波长在 1.0 μm 的掺 Nd^{3+} 和掺 Yb^{3+} 磷酸盐光纤激光器,发射波长在 1.5 μm 的掺 Er^{3+} 磷酸盐光纤激光器,发射波长在 2.0 μm 的掺 Tm^{3+} 碲酸盐和锗酸盐光纤激光器,以及发射波长在 3.0 μm 附近的掺 Er^{3+} 和掺 Ho^{3+} 氟化物光纤激光器等,指出了掺稀土光子玻璃近中红外发光与激光所面临的挑战,对其未来的应用和发展方向做出了展望.

2 近中红外玻璃发光与激光研究进展

2.1 1.0 μm 光纤激光器: 材料和元器件

2.1.1 研究进展

1.0 μm 光纤激光器因其在光纤通信、激光制导、倍频激光和泵浦光源等领域具有广泛应用而受到持久的关注,能产生该波段激光的稀土离子主要有 Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁)和 Yb^{3+} 离子 ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁).

1961 年美国光学公司的 Snitzer^[11] 基于掺 Nd^{3+} 硅

酸盐玻璃激光器首次提出光纤激光器构想.此后, Koester 和 Snitzer^[12] 制备出世界上第一台掺 Nd^{3+} 光纤激光器和光纤放大器,成功地将预言变成现实^[13]. 1973 年 Stone 和 Burrus^[13] 展示了首台以石英为基质的掺 Nd^{3+} 光纤激光器,并以 590, 514.5 nm 染料激光器和 Ar 离子激光器为泵浦源,在室温获得 1.06 和 1.08 μm 激光输出.尽管这些早期激光器只能以脉冲模式工作,且大多采用灯泵,激光器效率非常低,但这仍是当时最显著的科学成就之一^[14]. 20 世纪 80 年代以来,美国等相继开展了大型激光器驱动的惯性约束聚变(ICF)装置研究,以解决人类共同面对的能源紧缺问题.针对高功率固体激光器开发的激光玻璃,为了解决自聚焦和电致伸缩等非线性效应所引起的破坏,需要降低玻璃非线性折射率.当光泵浦脉冲宽度缩小时,必须增大受激发射截面以提高增益.磷酸盐和氟磷酸盐玻璃能同时满足上述要求,而且比硅酸盐玻璃有较低的热光系数,能改善由光泵引起的热畸变,因而逐渐成为国内外高功率激光器的首选基质材料^[15-17].目前,国际上知名的钕玻璃制造商和激光玻璃产品主要有美国 Owens-Illinois 公司的 ED 系列硅酸盐玻璃、Kigre 公司的 Q 系列磷酸盐和氟磷酸盐玻璃、德国 Schott 公司的 LG 系列硅酸盐和磷酸盐玻璃、日本 Hoya 公司的 LHG 系列磷酸盐玻璃、俄罗斯的 KGSS 系列磷酸盐玻璃以及中科院上海光机所的 N 系列硅酸盐和磷酸盐玻璃^[18].在国内,1964 年甘福熹等人^[19] 首次在掺 Nd^{3+} 硅酸盐玻璃棒中实现了 1.06 μm 激光输出.20 世纪 90 年代为了适应神光装置的升级要求,上海光机所研制了磷酸盐激光钕玻璃,并且改进了除水、除铂工艺,形成了二步法、半连续熔炼和连续熔炼工艺^[20].

与 Nd^{3+} 离子相比, Yb^{3+} 能级结构简单,具有不易发生浓度猝灭、量子缺陷低和荧光寿命长等特点.掺 Yb^{3+} 激光玻璃被认为是下一代最具前景的激光核聚变材料之一,有望取代掺 Nd^{3+} 激光玻璃^[21].图 4 给出了 Yb^{3+} 离子典型的能级图(包含 Stark 劈裂的亚能级)以及吸收和发射截面^[22].可以看出, Yb^{3+} 存在多个泵浦波长且具有较宽的吸收光谱,因此可以通过多种波长泵浦机制获得高功率运转.此外,较宽的发射光谱在调谐以及短脉冲放大方面也具有重要应用.

1962 年 Gandy 和 Ginther^[23] 利用 Xe 灯泵浦在掺 Yb^{3+} 硅酸盐玻璃中实现了 1.0 μm 激光输出,但是受限于泵浦源,泵浦效率低,阈值功率高,并且只能在

图4 (网络版彩图)Yb³⁺离子典型的能级图(a)和吸收和发射截面(b)^[22]

低温下工作. 70年代后期, 为了改善掺Yb³⁺激光玻璃的光谱性能, 采用Yb³⁺/Nd³⁺共掺进行敏化, 但在高浓度掺杂时由于强的猝灭效应导致反向能量传递过程加剧, 因此这种方法并不十分有效. 1983年Weber等人^[24]系统探讨了Yb³⁺在氧化物、氟化物和氧氟化物等玻璃中的发光特性. 研究发现, Yb³⁺在磷酸盐玻璃中具有良好的光谱性质, 这表明磷酸盐玻璃有可能是一种较为合适的激光增益介质. 20世纪90年代, InGaAs 激光二极管(LD)的出现及商用化掀起了掺Yb³⁺激光材料的新一轮研究热潮. 英、美、日、德及瑞士等国对此进行了广泛深入的研究, 并将其视为发展高功率、高效率激光器的一个重要途径. 2004年Wang等人^[25]通过外部气相沉积技术制备出高数值孔径掺Yb³⁺双包层光纤, 输出功率高达110 W, 斜率效率接近80%. 2009年Devautour等人^[26]提出一种非化学气相沉积法制备掺Yb³⁺大纤芯光纤, 这种新的技术突破使光纤的设计更加灵活. 近年来, 中科院上海光机所等利用掺Yb³⁺玻璃光纤作为增益介质, 相继研制出1.0 μm光纤激光器, 并获得了较高的激光光束质量和输出功率, 这些激光器可用于超短脉冲的产生、放大、宽带调谐、高功率及高重复频率脉冲储能器件等^[18,27].

2.1.2 本实验室研究进展

本实验室系统地研究了多组分磷酸盐激光玻璃, 并以此为基础研制出了1.0 μm波段高功率kHz线宽主振荡功率放大(MOPA)单频光纤激光器^[28~30]. 实验

表明, 磷酸盐玻璃中Yb₂O₃的掺杂浓度可以高达6 mol%, 在1064 nm处的最高增益系数为1.32 cm⁻¹. 采用反应气氛法对玻璃进行除水, Yb³⁺离子²F_{5/2}能级的寿命从0.1增加到1.84 ms. 由于磷酸盐光纤和石英光纤在软化温度、热膨胀系数和折射率等方面差异较大, 我们设计了具有温度梯度场分布的非对称熔接工艺, 通过优化熔接参数, 获得了连接损耗0.3 dB、相对抗弯强度85%的结果^[31]. 在此基础上, 为了验证Yb³⁺掺杂磷酸盐玻璃光纤的激光输出能力, 我们制备出单模磷酸盐光纤并搭建了1.06 μm窄线宽单频光纤激光器实验平台. 该光纤的纤芯直径为5.2 μm, 数值孔径(NA)为0.13, 截止波长为960 nm. 采用截断法测量光纤在1310 nm的损耗为0.06 dB/cm. 图5给出了1.06 μm光纤激光器实验装置、激光光谱以及输出功率和泵浦功率的关系曲线, 插图图为光纤端面. 谐振腔由窄带光纤光栅(NB-FBG)、1.4 cm掺Yb³⁺磷酸盐光纤和二色镜(DM)共同构成. 其中NB-FBG的3 dB带宽为0.06 nm, 中心波长处的反射率为50%, DM在1.06 μm信号光的反射率大于99%, 对976 nm泵浦光的反射率小于2%. NB-FBG的反射带宽小于7.5 GHz, 仅支持单纵模运转, 可以实现单频输出. 激光中心波长位于1063.5 nm. 输出激光的边模抑制比(SMSR)大于75 dB, 信噪比(SNR)大于60 dB, 阈值功率为35 mW, 斜率效率为9.5%. 当抽运功率达到556 mW时, 获得了51.6 mW的最大激光功率.

为了获得1.06 μm短腔低噪声单频激光输出, 我

图5 (网络版彩图)1.06 μm光纤激光器实验装置(a); 激光光谱(b)和输出功率与泵浦功率的关系曲线(c)^[29]

插图图为光纤端面结构

们设计了新的激光实验装置^[32]. 泵浦源采用 2 个高功率 976 nm LD, 光纤长度缩短为 0.8 cm, 激光光谱如图 6(a)所示. 激光中心波长为 1063.9 nm, SNR 大于 72 dB. 图 6(a)插图给出了扫描 F-P 干涉仪在 1 个自由光谱范围(FSR_{F-P}=1.5 GHz)内的扫描结果. 通过温度控制, 激光器实现稳定的单纵模运转, 无跳模及模式竞争现象出现. 图 6(b)示出了输出功率和泵浦功率的关系曲线, 激光器的阈值约为 25 mW. 在 570 mW 泵浦功率下, 激光器的输出功率达到最大值(约 408 mW), 斜率效率为 72.7%, 实验量子效率为 93%.

激光噪声是单频光纤激光器的一个重要参数. 图 7 给出了激光器的相对强度噪声(RIN)测试谱. 从图 7 左插图可以看到在小于 230 kHz 的低频处, 噪声峰位于 -100 dB/Hz, 这归因于环境中声音或振动的影响. 当频率增加到 500 kHz 时, RIN 从 -100 降到 -120 dB/Hz. 观察到弛豫振荡峰出现在 970 kHz 处, 其值为 -112 dB/Hz. 当频率大于 1.5 MHz 时, RIN 的稳定性小于 -130 dB/Hz. 为了进一步研究光纤激光器的线宽特性, 采用零拍法测量激光器的线宽, 其零拍信号频谱如图 7 右插图所示, 测得激光器的线宽小于 7 kHz. 随后, 我们通过包层泵浦两级掺 Yb³⁺双包层偏偏光纤放大器, 有效管理放大自发辐射(ASE)与抑制受激布里渊散射(SBS), 实现了波长 1.06 μm 、功率 41 W、线宽小于 6 kHz、偏振消光比大于 22 dB 的线偏振 MOPA 单频激光输出, 其 SNR、相位噪声有所劣化、激光线宽出现了展宽现象, 但其 RIN 没有产生明显的变化^[33].

图 6 (网络版彩图)掺 Yb³⁺磷酸盐光纤激光器的激光光谱(a)和输出功率和泵浦功率的关系曲线(b)^[32]

图 7 (网络版彩图)激光器的噪声特性

左插图为<2.0 MHz 低频放大的 RIN; 右插图为零拍信号频谱图^[32]

2.2 1.5 μm 光纤激光器: 材料和元器件

2.2.1 研究进展

随着高清电视、三网融合以及网络电视等新兴业务高速发展, 当前的单信道最大传输容量已远不能满足人们日益增长的需求. 为了提高通信容量, 需要用到相干合成和激光光谱线宽窄化技术. 然而, 当线宽变窄时光纤激光器的功率降低且噪声增大, 单频性能严重劣化. 因此, 从光纤材料源头解决问题成为国际同行的共识. 基于此, 人们对掺 Er³⁺激光玻璃进行了细致研究. Er³⁺离子能级结构丰富, 其中 1540 nm 发射处于光通信低损耗窗口, 且在 800, 980 和 1480 nm 波段有非常匹配的 LD 泵浦源, 这使得它在光纤通信领域作为光放大介质而受到广泛关注. 与 Nd³⁺或 Yb³⁺离子的 1.0 μm 激光相比, 该波长激光对人眼安全, 透大气能力强, 也适合远距离测距.

自玻璃中实现激光输出后不久, 1540 nm 激光便在掺 Er³⁺硅酸盐玻璃中得以实现^[11,34]. 由于 Er³⁺在 980 nm 吸收截面较小, 因此需要引入敏化剂提高泵浦效率. 1991 年 Laporta 等人^[35]首次采用 980 nm LD 泵浦 Er³⁺/Yb³⁺共掺块状玻璃并获得了 2 mW 激光输出. 为了研究泵浦条件对激光输出性能的影响, 分别采用 960 和 980 nm Ti:Al₂O₃激光器泵浦, 实验发现当采用 980 nm 激光器泵浦时可以获得 70 mW 的最大输出功率和 21%的斜率效率. 随着研究者对 Er³⁺单掺和 Er³⁺/Yb³⁺共掺玻璃光纤激光输出性能的深入研究, 1.5 μm 光纤激光器的制备技术也日趋成熟, 知名的研究机构有美国 IPG Photonics 公司、Nufern 公司、Kigre

公司、NP Photonics 公司、Arizona 大学、法国 Teem Photonics 公司以及英国 Southampton 大学等。

在国内, 1999 年南开大学宋峰等人^[36]使用 Kigre 公司的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃作为激光增益介质, 在 969 nm LD 泵浦下获得了功率为 10.2 mW, 斜率效率为 5.3% 的 1.5 μm 激光输出。2000 年中国科学院上海光机所采用自主研发的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐微片激光器, 实现了最大输出功率 43 mW, 斜率效率 10.3% 的 1.5 μm 激光输出。但是由于共振腔镀膜参数不合适, 激光振荡阈值偏高^[37]。最近, Wang 等人^[38]首次在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐全固态单模光子晶体光纤中获得了高质量的 1.5 μm 激光输出, 输出功率为 1.6 W, 激光阈值功率为 150 mW, 斜率效率达到了 21%。

2.2.2 本实验室研究进展

在高增益掺 Er^{3+} 磷酸盐玻璃光纤与 1.5 μm 单频、高重复率锁模光纤激光器及光纤传感系统等方面, 本实验室取得了一系列进展^[33,39-42]。激光介质中的热效应是影响激光器稳定运转和输出性能的首要问题, 为此我们建立了连续泵浦下短腔 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐光纤激光器稳态工作的三维温度场分布模型^[43]。研究表明, 二维模型的热流轴向假说会引起 14.0% 的计算误差, 高浓度 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺玻璃体系应考虑上转换效应的多声子弛豫过程对激光腔引起的额外热量 (~4.2%)。此外, 空气的对流传热系数会明显影响腔内热沉积, 对流传热系数越大则腔内温度越低。在 20°C~200°C 内, 温度对 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光寿命有较大影响, 随着温度的增加 Er^{3+} 光谱形状不会发生改变, 但荧光寿命变短, 而 Er^{3+} 离子在 1535 nm 处的发射截面受温度影响很小, 变化幅度仅为 6% 左右, 约 $4 \times 10^{-26} \text{ m}^2$ 。

图 8 给出了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃光纤的增益和噪声特性^[44]。在 1535 nm 处测得光纤的单位长度增益达 5.2 dB/cm。在 1525~1565 nm, 噪声系数均低于 5.5 dB, 与商用稀土掺杂石英光纤接近。通过对掺杂浓度进一步优化, 研制出了单位长度内增益高达 12.6 dB/cm 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃光纤, 增益系数是目前商用 EDFA 石英光纤的 300 倍。我们进一步设计了 1.5 μm 全固态单频窄线宽 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐光纤激光器。谐振腔由 NB-FBG, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐光纤和 DM 共同构成。激光阈值在 80 mW 左右, 当泵浦功率大于该阈值时, 激光输出功率随泵浦功

率线性增长, 在泵浦功率为 1072 mW 时获得了 306 mW 的最大输出功率, 斜率效率为 30.9%, 实验量子效率为 58%。实验过程中没有发现输出功率饱和的现象, 这表明如果泵浦功率进一步增加输出功率有可能继续增大。进一步测试激光器运转大于 40 h 的功率稳定性, 发现保持室温 23°C 时输出功率的长期抖动小于 0.5%。通过零拍法测得激光器的线宽约为 1.6 kHz。随后, 我们利用双通道窄带布拉格光栅 (DC-NB-FBG) 在 0.7 cm 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐光纤中实现了线宽小于 3 kHz 的双波长单频激光^[45]。通过外差检波测试双波长光纤激光器得到了线宽 2.5 kHz 的 12.014 GHz 微波信号, 该激光系统有望用于对尺寸和集成性能要求严格的光纤载射频和卫星通信等。使用 1535 nm 单频激光种子源和短 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐光纤, 进行纤芯泵浦超紧凑 MOPA 单频激光实验, 获得了功率 611 mW 和线宽小于 2 kHz 的单频激光输出, 单位长度输出功率达到 150 mW/cm。使用 1560 nm 线偏振单频激光种子源和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺保偏双包层光纤进行包层泵浦一级 MOPA 单频激光实验, 研究发现: 通过有效抑制 SBS 和管理不必要耦合光, 提高了激光系统的 SBS 阈值、稳定性和可靠性。实验获得了功率 10.9 W, 线宽小于 3.5 kHz, 偏振消光比大于 24 dB, SNR 大于 70 dB 的单频激光输出^[33]。

2.3 2.0 μm 光纤激光器: 材料和元器件

2.3.1 研究进展

2.0 μm 激光被称为“人眼安全”激光, 在医疗手

图 8 (网络版彩图) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺磷酸盐玻璃光纤的增益和噪声特性^[44]

术、大气监测、激光雷达、遥感和国防安全等领域具有广泛前景. 2.0 μm 激光具有手术精度高、穿透深度浅、创面小、止血性好等优点, 可用于骨科、消化科、普外科和神经外科等^[46]. 另外, 它可对空气中 10^{-9} 量级的 CH_2O 等有害气体进行监控, 或用在相干多普勒雷达测量风切变和风速. 2.0 μm 激光还可以为 3.0~5.0 和 8.0~12.0 μm 可调谐参量振荡器提供有效的泵浦源, 而 3.0~5.0 μm 激光在石油开采、天然气管道泄漏探测和温室气体探测等领域具有重要的民用价值. 值得一提的是, 红外制导导弹探测器的响应范围也在 3.0~5.0 μm , 因而针对红外引头的光电对抗系统迫切需要该波段激光光源. 实现 2.0 μm 激光的稀土离子有 Tm^{3+} ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁) 和 Ho^{3+} ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁) 离子. Tm^{3+} 在 800 nm 附近有吸收带, 因此可以利用商用 808 nm LD 进行泵浦. 当 Tm^{3+} 掺杂浓度较高 (~5 wt%) 时, 会发生交叉弛豫过程, 使量子效率达到 200%. 和 Tm^{3+} 相比, Ho^{3+} 有很多优点, 比如受激发射截面约是 Tm^{3+} 离子的 5 倍, 荧光寿命长 (8 ms), 有利于存储, 可用于实现调 Q 激光输出, 在短脉冲运转时不易引起材料的破坏, 且 2.09 μm 的大气透过性能更佳. Ho^{3+} 最大的缺点是缺少与高功率商用泵浦源匹配的泵浦带, 因此一般需要引入敏化剂进行间接泵浦^[47].

1988 年 Hanna 等人^[48]首次在掺 Tm^{3+} 石英光纤中获得 2.0 μm 激光, 从此拉开了研究 2.0 μm 光纤激光器的序幕. 1994 年 Ghisler 等人^[49]采用 Tm^{3+} 离子敏化 Ho^{3+} 离子, 在 809 nm LD 泵浦下实现了石英光纤中 2.04 μm 激光输出. 尽管 2.0 μm 激光在石英玻璃中已经取得了巨大成功, 但是由于其声子能量较大, 导致激光效率较低, 且对于更长波长的激光来说, 其应用受到很大限制. 同时石英光纤对稀土离子的溶解力较低, 光纤增益不高, 导致光纤长度动辄数米, 对器件的小型化非常不利, 因此对于石英光纤的研究主要集中在利用化学添加剂和制备技术来提高其稀土溶解力^[6]. 近年来, 碲酸盐和锗酸盐等多组分氧化物玻璃引起了研究者的极大兴趣. 2007 年 Wu 等人^[50]和 Chen 等人^[51]在掺 Tm^{3+} 锗酸盐双包层单模光纤中实现了输出功率为 104 W 的高功率 2.0 μm 激光输出, Tm^{3+} 掺杂浓度高达 4 wt%, 光纤长度为 40 cm, 远远小于一般石英光纤的长度. 此后该课题组对掺 Ho^{3+} 锗酸盐光纤进行了研究, 实验发现当 Ho^{3+} 离子的浓度从 0.5 wt% 增加到 3 wt% 时, $^5\text{I}_7$ 能级的寿命从 5.6 ms 降低到 3.7 ms. 采用 1.9 μm 掺 Tm^{3+} 单模光纤激光器

对掺 Ho^{3+} 锗酸盐光纤进行带内泵浦, 获得了 60 mW 的 2.05 μm 单频激光, 光纤长度仅为 2 cm^[52]. 2008 年 Richards 等人^[53]在掺 Tm^{3+} 碲酸盐玻璃光纤中获得 280 mW 的 2.0 μm 激光, 斜率效率为 75.8%, 使用的光纤长度为 32 cm. 随后, 该课题组在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 双掺和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 三掺碲酸盐光纤中分别获得了 2.0 μm 激光输出, 这些系统性研究极大地丰富了碲酸盐玻璃在 2.0 μm 激光的应用^[54,55].

近年来国内在该领域的研究发展迅猛. 2008 年中国科学院上海光学精密机械研究所王孟^[56]在高掺 Tm^{3+} 氟磷酸盐玻璃光纤中获得了 17 mW 激光输出. 2010 年 Li 等人^[57]在掺 Tm^{3+} 碲钨铜双包层玻璃光纤中实现了 1.12 W 的 2.0 μm 激光, 斜率效率为 20%. 随后, 该课题组又分别在高掺 Tm^{3+} 双包层碲酸盐光纤、掺 Tm^{3+} 双包层碲酸盐-磷酸盐复合光纤以及 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲酸盐光纤中实现了 2.0 μm 激光输出^[58~60]. 此外, 徐茸茸^[61]在掺 Tm^{3+} 锗酸盐微片中实现了 364 mW 的 2.0 μm 激光输出, 斜率效率为 26%. 2014 年 Fan 等人^[62]采用 1.59 μm 光纤激光器泵浦掺 Tm^{3+} 锗酸盐光纤, 获得了 44.7 mW 的 2.0 μm 连续激光输出, 斜率效率为 26%. 采用碳纳米管被动调 Q, 获得 1.5 μs 、最大脉冲能量 110 nJ、重复频率 15~84 kHz 的脉冲激光输出.

表 1 给出了近年来锗酸盐和碲酸盐玻璃光纤 2.0 μm 激光输出的研究进展. 可以看出, 锗酸盐光纤激光最大的斜率效率略小于碲酸盐光纤, 但输出功率要远远大于后者, 这主要是因为锗酸盐光纤具有较高的抗激光损伤阈值, 因此可以利用高功率半导体泵浦源泵浦, 而碲酸盐玻璃熔点较低, 在高功率泵浦时容易破坏光纤端面, 使光纤的激光性能大大降低. 同时可以看出, 当采用稀土离子敏化时, 激光性能不仅没有得到提高, 反而大大降低, 这是因为光纤中出现了强的上转换发光, 与 2.0 μm 发光相互竞争, 造成了一部分的能量损失. 因此, 如何有效利用稀土离子敏化改善 2.0 μm 激光输出性能, 还有待进一步的深入研究探索^[54,63~65]. 更为重要的是, 未来迫切需要开发出更多与稀土离子吸收带相匹配的高功率高效率半导体激光器, 采用直接泵浦的方式获得更高的激光效率和功率.

2.3.2 本实验室研究进展

我们通过系统的理论分析和实验在自制的掺 Tm^{3+} 钒镨玻璃光纤中获得了 2.0 μm 激光输出^[68].

表 1 钽酸盐和碲酸盐玻璃光纤 2.0 μm 激光输出的研究进展^{a)}

Year	Research units	Doping ions	Host	Power	Slope efficiency(%)	Ref.
2007	NP Photonics	Tm^{3+}	Ge-Ba-Al-Na	104 W	68	[50,66]
		Tm^{3+}		280 mW	76	
2008	Leeds	$\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	Te-Zn-Na	160 mW	62	[53,55]
		$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$		60 mW	25	
		$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$		67 mW	10	
2009	NP Photonics	Ho^{3+}	Ge-Ba-Al-Na	60 mW	—	[52]
2010	SIOM	Tm^{3+}	Te-W-La	1.12 W	20	[57]
2011	SIOM	Tm^{3+}	Te-W-La	306 mW	28.9	[58]
2012	SIOM	$\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	Te-W-La	106 mW	23	[60]
2013	SCUT	Tm^{3+}	Ge-Ga-Ba	206 mW	34.8	[67]
2014	SIOM	Tm^{3+}	Ge-Pb-Ba-Zn-K	44.7 mW	26	[62]

a) SIOM 和 SCUT 分别是中国科学院上海光学精密机械研究所和华南理工大学的简称

中红外玻璃中羟基的存在会导致产生荧光淬灭,使荧光寿命和强度明显降低,同时它还会对玻璃的物理性能和光纤的损耗造成一定的影响^[69~72]。为了减小羟基对掺 Tm^{3+} 钽镓锗玻璃的影响,通过反应气氛法和在原料中引入氟化物两种方法对玻璃进行除水研究,实验发现后者能将样品中的羟基吸收系数(α_{OH^-})降至 0.09 cm^{-1} , OH^- 浓度为 $0.12 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$,此时 Tm^{3+} 离子 $^3\text{F}_4$ 能级的寿命约为 3.05 ms。制备的掺 Tm^{3+} 钽镓锗玻璃光纤在 1310 nm 的传输损耗为 4.71 dB/m,单位长度净增益系数高达 2.3 dB/cm。然后我们建立了速率方程和功率传输方程,利用 Runge-Kutta 法对光纤的激光输出性能进行理论预测。模拟结果显示:当输出腔镜反射率相同时,泵浦阈值功率与光纤长度成正比。当光纤长度相同时,泵浦阈值功率与输出腔镜反射率成反比。当光纤长度为几个厘米时,泵浦阈值功率在 15 mW 左右。当输出反射率 70% 时,激光器的斜率效率最高可达 48%。图 9 给出了掺 Tm^{3+} 钽镓锗玻璃光纤的激光输出特性。可以看出光纤激光器出现了 1952 和 1966 nm 两个峰,这是由于 Tm^{3+} 的增益带宽较大且前后腔镜采用 DM,因此激光线宽较宽(位于 3~6 nm)甚至出现多波长输出。实验获得了 22 mW 的激光输出功率,斜率效率最高为 24.4%。

我们进一步设计了 2.0 μm 单频窄线宽环形腔光纤激光器^[67]。激光器由 1568 nm 光纤激光器,1550/1950 nm WDM,掺 Tm^{3+} 钽镓锗玻璃光纤,环形器和 FBG 构成。激光中心波长为 1950.06 nm, SNR 大于 68 dB,阈值功率为 80 mW,斜率效率达 34.8%。当泵浦功率为 680 mW 时,输出功率达到 206 mW,远大于

图 9 (网络版彩图)掺 Tm^{3+} 钽镓锗玻璃光纤的激光光谱(a)和输出功率和泵浦功率的关系曲线(b)^[68]

F-P 腔的输出功率。激光线宽小于 7 kHz。通过拉紧 FBG 可获得 1949.55~1951.23 nm 调谐激光,调谐范围约为 1.7 nm。为了控制改变 FBG 张力所产生的跳模现象,将饱和吸收体光纤装配在铜管中以 0.05℃ 的精度严格控制温度。如果内置调谐滤波片或者在光纤环形腔中加入短的 F-P 腔,将有望获得更大的波长调谐范围。此外,我们还利用非线性偏振旋转(NPE)技术分别对 2.0 μm 调 Q、类噪声、孤子锁模脉冲光纤激光器进行了一系列深入研究^[73]。

同时,我们对吮吸法和旋转法制备碲钨钼玻璃光纤也进行了初步的探索^[74~76]。图 10 给出了吮吸法制备碲钨钼玻璃预制棒和旋转法制备空心玻璃管示意图。大量实验表明,当采用先快速再慢速浇注包层玻璃,然后再快速浇注纤芯玻璃,并将包层和纤芯的出料温度分别控制在 750℃ 和 780℃ 时,可以制备出 3 cm 长的具有纤芯包层结构的预制棒。将预制棒挤压

成 30 cm 长的玻璃棒后看不到微小气泡, 比较适合拉制多模光纤. 同时实验发现, 包层与纤芯的直径比在 2.4~5, 不满足单模光纤的要求. 为制备出单模光纤, 需要在预制棒外层套上一层或几层包层管增加包层与纤芯的直径比. 包层管使用旋转法制备, 如图 10(b)所示. 当包层玻璃的出料温度为 820℃, 转速为 2000 r/min 旋转约 10 s 即可获得所需的空心玻璃管. 旋转过程中需要严格控制玻璃出料温度、旋转速度和时间.

采用切断法测得掺 Tm^{3+} 碲钨钼玻璃光纤在 1310 nm 的传输损耗为 4.44 dB/m. 分析认为, 损耗的主要来源为原料和熔制过程引入的过渡金属或杂质以及玻璃存在微小缺陷等. 对光纤端面进行处理后在光学显微镜下观察, 测得包层和纤芯直径分别为 125 和 40 μm , 纤芯位于光纤正中且与包层结合良好. 图 11 给出了掺 Tm^{3+} 碲钨钼玻璃光纤的激光实验装置和同长度不同泵浦功率下的 ASE 谱. 该装置由 792 nm LD, DM, 掺 Tm^{3+} 碲钨钼玻璃光纤陶瓷插芯套管和功率计构成. 随着泵浦功率的增加, Tm^{3+} 离子的 1.45 和 1.8 μm 发光逐渐增强, 但是 1.8 μm 荧光的峰值波长几乎不变, 半高宽(FWHM)没有出现明显地窄化现象. 为了最终在碲钨钼光纤中实现 2.0 μm 激光输出, 还需对光纤和腔镜参数进一步优化.

2.4 3.0 μm 光纤激光器: 材料和元器件

2.4.1 研究进展

水分子在 3.0 μm 附近的吸收峰最强, 因此该波段光纤激光器在生物医疗等领域应用前景广泛. 此外, 3.0 μm 光纤激光器也可用于中远红外激光器的泵浦源.

图 10 (网络版彩图) (a) 吮吸法制备碲钨钼玻璃预制棒; (b) 旋转法制备空心玻璃管示意图^[76]

图 12 给出了产生 3.0 μm 激光的稀土离子能级图以及相应的泵浦和发射波长^[61]. 由于低声子能量的材料具有较大透红外截止波长, 且能有效降低稀土离子的无辐射弛豫速率, 因此 3.0 μm 激光材料的研究目前主要集中在氟化物和硫系玻璃等非氧化物玻璃中, 而 3.0 μm 激光的实现则仅局限在氟化物玻璃中^[77,78].

1988 年 Pollack 和 Robinson^[79]在掺 Er^{3+} 氟化物玻璃中首次观察到了 Er^{3+} 的 2.78 μm 脉冲激光. 然而, 由于 Er^{3+} 离子 3.0 μm 跃迁存在下能级寿命大于上能级的瓶颈, 难以实现粒子数反转, 因此限制了激光的输出功率. 为了解决这个问题, Jackson 等人^[80]在 ZBLAN 光纤中通过引入 Pr^{3+} 降低 Er^{3+} 下能级的粒子数, 从而实现了 1.7 W 的 2.7 μm 激光输出, 斜率效率为 17%. Coleman 等人^[81]细致研究了 Pr^{3+} 对 Er^{3+} 离子寿命的影响, 实验发现 Pr^{3+} 可以强烈地淬灭 Er^{3+} 离子

图 11 (网络版彩图) 掺 Tm^{3+} 碲钨钼玻璃光纤激光实验装置图(a) 和同长度不同泵浦功率下的 ASE 谱(b)

图 12 (网络版彩图) 产生 3.0 μm 激光的稀土离子能级图以及相应的泵浦和发射波长^[61]

$^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命, 而对 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级寿命几乎没有影响. 2011 年 Faucher 等人^[82]在掺 Er^{3+} 氟化物全光纤激光器中获得了 20.6 W, 斜率效率为 35.4% 的 3.0 μm 激光输出. 2013 年 Wei 等人^[83]利用石墨烯饱和吸收体, 在 ZBLAN 光纤中通过被动调 Q 获得了 2.78 μm 激光, 脉冲时间为 2.9 μs , 脉冲能量 1.67 μJ . 当光纤缩短至 2 m 时, 脉冲时间可减小至 1 μs .

国内近年来对掺 Er^{3+} 多组分氧化物玻璃的 2.7 μm 荧光特性进行了广泛的研究. 为了获得强且高效的 2.7 μm 发光, 研究者普遍通过双掺或三掺的方式对 Er^{3+} 进行敏化, 并对其发光机理和光谱参数进行了细致的讨论. 2009 年 Zhong 等人^[84]在 $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺氟氧碲酸盐玻璃中获得了 2.7 μm 荧光. 研究发现, Nd^{3+} 可以有效减少 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的粒子数布居, 同时 Er^{3+} 的上转换绿光和 1.5 μm 近红外发光得到了有效抑制. Xu 等人^[85]在 $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃中观察到了增强的 2.7 μm 荧光, 能量传递效率高达 95%. 2013 年 Wang 等人^[86]制备了高掺 Er^{3+} 氟碲酸盐玻璃, 高浓度掺杂促使 Er^{3+} 之间发生交叉弛豫过程($^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{I}_{9/2}$), 从而获得了强的 2.7 μm 中红外发光. 2014 年 Huang 等人^[87]利用 Ho^{3+} 离子猝灭 Er^{3+} 下能级来增强 Er^{3+} 的 2.7 μm 发光. 经计算 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7$ 的能量传递系数约是 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_6$ 的 24 倍, 因此 Ho^{3+} 能有效敏化 Er^{3+} 离子. 此外, Fan 等人^[88]系统研究了掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃中浓度对 2.7 和 1.5 μm 以及可见光的影响, 并采用管棒法制备了高质量掺 Er^{3+} 碲酸盐光纤. 在 980 nm LD 泵浦下, 光纤中产生了强的绿色上转换发光. 尽管目前 3.0 μm 激光的研究仍未在多组分氧化物玻璃中取得突破性进展, 但是通过仔细分析近年来 3.0 μm 发光与激光的研究发展趋势, 我们有理由相信这种新型的掺稀土光子玻璃特别是声子能量低、稀土离子掺杂量高且抗损伤阈值大的碲酸盐玻璃有望成为继氟化物玻璃之后最有前途的 3.0 μm 波段激光玻璃材料^[1,8,9,14,55,61,69,77,89].

表 2 对比了不同掺 Er^{3+} 玻璃基质的 Judd-Ofelt (J-O) 强度参数和 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的辐射特性. Tanabe 等人^[90]认为, Ω_2 值一般取决于稀土离子的局域结构、配位场的非对称性以及周围原子组成化学键的共价性, 稀土离子所处的配位场对称性越高, 共价性越弱, 则 Ω_2 值越小. 光谱品质因子 Ω_4/Ω_6 是衡量激光材料受激发射的一项重要指标, 其值越大说明该材料越有利于激活离子的辐射跃迁^[91]. 从表 2 看出, 硫系玻璃和铋酸盐玻璃的 Ω_2 值和 Ω_4/Ω_6 明显高于其他玻璃, 表明其共价性较强, 配位环境的对称性较低, 且更容易实现稀土离子的辐射跃迁. 此外, 还可以看到各类玻璃中 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的受激发射截面和辐射跃迁几率差异较大, 而荧光分支比则变化不大. 不过, 需要指出的是, J-O 参数只是对光谱性质的粗略估计, 其值会随着玻璃的具体组成和约化矩阵元的选择等因素而有所不同.

2.4.2 本实验室研究进展

我们通过组分优化和除水实验降低了掺 Er^{3+} 碲玻璃中的 OH^- 含量, 探讨了其对 Er^{3+} 离子近中红外发光的影响^[98]. 当采用 30 mol% ZnF_2 取代 ZnO 并保持 Ar 气氛时, 玻璃中的 α_{OH^-} 降为 0.25 cm^{-1} , N_{OH^-} 为 $3.03 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 图 13 给出了 980 nm LD 激发下样品在 2.7 和 1.5 μm 的荧光光谱. 可以看到随着氟化物添加剂的增加两个波段荧光都逐渐增强, 这归因于 OH^- 含量减少使 Er^{3+} 和 OH^- 之间的相互作用受到极大抑制, 进而起到增强 2.7 μm 荧光强度的作用. 同时, 2.7 μm 荧光增强使得 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的粒子数增加, 从而进一步增强了 1.5 μm 发光. 此外, 研究还发现 Ar 气氛下制备的样品发光最强, 这表明氟化物和 Ar 保护气体相结合对减少基质中的 OH^- 含量最有效. 在 980 nm LD 激发下监测 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光衰减曲线, 在 808 nm LD 激发下监测 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的荧光衰减曲线, 通过计算可知, 随着样品中 ZnF_2 含量逐渐增加至 30 mol%, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级

表 2 不同掺 Er^{3+} 玻璃的 J-O 强度参数和 $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的辐射特性

Host	$\Omega_i (10^{-20} \text{ cm}^2)$			Ω_4/Ω_6	σ_e (10^{-20} cm^2)	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	β	Ref.
	Ω_2	Ω_4	Ω_6					
Fluoride	3.08	1.46	1.69	0.86	0.92	29.04	15.89	[92]
Chalcogenide	6.37	1.41	0.73	1.93	0.66	48.4	16.6	[93]
Tellurite	3.78	1.28	0.91	1.41	0.45	38.04	17.95	[94]
Germanate	5.22	1.65	1.10	1.5	1.24	30.24	16.93	[95]
Fluorophosphate	5.14	1.02	0.91	1.12	0.66	22.16	17.63	[96]
Bismuthate	7.23	2.75	1.17	2.35	0.95	65.26	16.01	[97]

图 13 (网络版彩图)980 nm LD 激发下样品在 2.7 μm (a) 和 1.5 μm (b)的荧光光谱^[98]

的实验寿命逐渐从 2.71 增加到 5.87 ms, 而 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的实验寿命逐渐从 149 增加到 593 μs . 这主要是因为 ZnF_2 含量的增加使样品中残留的羟基不断减少, 从而减弱了 OH^- 与 $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级之间的无辐射能量传递过程. 此外, 计算得到样品 2.7 μm 的吸收和发射截面最大值分别为 0.44×10^{-20} 和 $0.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 这和 Er^{3+} 在 LiYF_4 和 YAG 晶体中的数值相当^[99,100].

此外, 我们研究了氟锆酸盐玻璃中 Ho^{3+} 的中红外荧光特性. 图 14 示出了在 980 nm LD 泵浦下, 不同 Yb_2O_3 掺杂浓度的样品近中红外和上转换荧光光谱,

可以看出 2.9, 2.0 和 1.2 μm 的近中红外发光以及 543 和 656 nm 的 2 个上转换发射峰的荧光强度均随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增大而增强, 这表明 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 之间存在有效的能量传递过程. 根据吸收和发射光谱, 计算出样品在 2.9 μm 附近的吸收截面峰值位于 2841 nm, 大小约为 $1.02 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 发射截面峰值位于 2841 nm, 大小约为 $1.16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 该数值小于 Ho^{3+} 在硫化物玻璃中的发射截面 ($2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[101]. 在 2.0 μm 附近的吸收截面峰值位于 1946 nm, 大小约为 $0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 半高宽为 100 nm, 发射截面峰值位于 2010 nm, 大小约为 $0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 半高宽为 163 nm. Ho^{3+} 在氟锆酸盐玻璃中 2.0 μm 的发射截面略大于氟化物玻璃 ($0.53 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), 但小于碲酸盐玻璃 ($0.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[102,103].

图 15 给出了在 980 nm LD 泵浦下样品的 1.2 μm ($^5\text{I}_6$ 能级) 和 2.0 μm ($^5\text{I}_7$ 能级) 荧光衰减曲线. 随着 Yb_2O_3 掺杂浓度的增加, 1.2 μm 荧光寿命从 221 快速降低到 62 μs , 这可能是因为增加 Yb^{3+} 离子浓度增强了 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_6$ 能级的上转换能量传递过程, 进而影响到 Ho^{3+} 1.2 μm 的荧光寿命. 从图 15(b) 可以看到样品的 2.0 μm 荧光寿命变化不大, 其值约为 6.5 ms. 这可能主要是因为 Yb^{3+} 对 Ho^{3+} 的能量传递主要发生在 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_6$ 能级, 所以 $^5\text{I}_7$ 能级上的粒子布居受到的影响较小.

为了深入研究 Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的能量传递过程,

图 14 (网络版彩图)980 nm LD 激发下样品的 2.9 μm (a), 2.0 μm (b), 1.2 μm (c)上转换荧光光谱^[98]

图 15 (网络版彩图)980 nm LD 泵浦下样品的 1.2 μm (a) 和 2.0 μm (b) 荧光衰减曲线^[98]

我们计算了样品中相关跃迁的吸收和发射截面以及 Yb^{3+} 的 m ($m=1, 2, 3$) 声子发射边带, 如图 16 所示. 从图中可以看出 Yb^{3+} 的受激发射截面远大于 Ho^{3+} 的吸收截面, 但是在没有声子参与时两者之间几乎没有重叠. 当有 1 个或 2 个声子参与时, Yb^{3+} 的发射边带红移, 从而与 Ho^{3+} 的吸收截面产生较大光谱重叠. 当有 3 个声子发射时, Yb^{3+} 的发射边带很小, 且与 Ho^{3+} 的吸收截面不再重叠. 进一步研究发现, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 正向能量传递基本上不需要声子参与, $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 正向能量传递主要由单声子 (76.58%) 和双声子 (19.42%) 共同辅助完成. 此外, $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 反向能量传递系数远小于正向, 说明 Yb^{3+} 能有效地将能量传递给 Ho^{3+} 离子.

图 16 (网络版彩图) Yb^{3+} 的吸收和发射截面、 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ 辐射跃迁的吸收和发射截面以及 Yb^{3+} 的 m 声子发射边带^[98]

图 17 给出了氟锆酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺体系的能级图及能量传递机理. 在 980 nm LD 激励下, Yb^{3+} 吸收 980 nm 光子并从基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁至激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级. 在声子参与下, Yb^{3+} 通过声子辅助将能量传递给临近的 Ho^{3+} , 从而使 Ho^{3+} 激发至 $^5\text{I}_6$ 能级. 处于该能级的电子一部分经过 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 跃迁发射出 2.9 μm 中红外荧光, 一部分经无辐射跃迁过程弛豫至 $^5\text{I}_7$ 能级, 随后通过 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁产生 2.0 μm 中红外光子, 另一部分经 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁发射出 1.2 μm 近红外光子. Ho^{3+} 的上转换发光是 $^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_7$ 能级的电子通过激发态吸收和 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 之间的能量传递过程被激发至 $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ 和 $^5\text{F}_5$ 较高激发态, 前两个能级的电子通过 $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁发射出 543 nm 绿光, 而 $^5\text{F}_5$ 能级的电子则通过 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁产生 656 nm 红光.

3 总结和展望

掺稀土光子玻璃作为光纤放大器和光纤激光器的核心增益介质, 在光纤通信、激光雷达、远程遥感、红外探测以及生物医疗等领域有着广阔而重要的应用前景. 目前, 所广泛采用的石英基光子玻璃存在一定的局限性, 因此很有必要研究探索新型高性能光子玻璃材料. 近年来, 各类稀土掺杂新型光子玻璃极大地拓宽了光纤放大器和光纤激光器的工作范围. 尤其是随着玻璃光纤制备技术的不断提高以及高功率商用半导体激光器、光纤结构设计(如双包层、微结构光纤等)、包层泵浦和激光技术的快速发展, 掺稀土多组分光子玻璃光纤激光器得到了长足发展, 特

图 17 (网络版彩图)氟锆酸盐玻璃中 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺体系能级图及能量传递机理^[98]

别是发射波长在 1.0 μm 的掺 Nd^{3+} 和掺 Yb^{3+} 磷酸盐光纤激光器, 发射波长在 1.5 μm 的掺 Er^{3+} 磷酸盐光纤激光器, 发射波长在 2.0 μm 的掺 Tm^{3+} 碲酸盐和锗酸盐光纤激光器, 以及发射波长在 3.0 μm 附近的掺 Er^{3+} 和掺 Ho^{3+} 氟化物光纤激光器等。

未来光纤激光器的一个重要方向是不断获取新波段、高效率以及高功率激光输出, 激光波长将由短

波长向长波长发展, 相应的基质材料则由高声子能量的石英玻璃转向较低声子能量的玻璃, 其中多组分氧化物玻璃(碲酸盐和锗酸盐等)和非氧化物玻璃(氟化物和硫系玻璃等)有望成为近中红外激光研究的重要候选材料。低损耗高增益的掺稀土多组分玻璃光纤是其发展的基础, 仍需要继续深入研究探索并寻求新的制备技术。

参考文献

- 1 Jha A, Richards B, Jose G, et al. Rare-earth ion doped TeO_2 and GeO_2 glasses as laser materials. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 1426–1491
- 2 Jiang Z H, Zhang Q Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 144–215
- 3 杨建虎, 戴世勋, 胡丽丽, 等. 光纤放大器及研究进展. *激光与光电子学进展*, 2003, 40: 33–37
- 4 Tao G M, Abouraddy A F. Multimaterial fibers. *Int J Appl Glass Sci*, 2012, 3: 349–368
- 5 Zervas M N, Codemard C A. High power fiber lasers: A review. *IEEE J Sel Top Quant*, 2014, 20: 219–241
- 6 Geng J H, Jiang S B. Fiber lasers: The 2 μm market heats up. *Opt Photon News*, 2014, 25: 34–41
- 7 唐彬. 中红外玻璃的研究现状及发展. *红外与激光工程*, 2008, 37: 311–314
- 8 Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser. *Nat Photon*, 2012, 6: 423–431
- 9 Pollnau M., Jackson S D. Mid-infrared fiber laser. Sorokina I T, Vodopyanov K L, eds. *Solid-state Mid-infrared Laser Sources*. Berlin: Springer, 2003. 219–255
- 10 泉谷澈朗. 光学玻璃与激光玻璃开发. 北京: 兵器工业出版社, 1996
- 11 Snitzer E. Proposed fibre cavities for optical masers. *J Appl Phys*, 1961, 32: 36–39
- 12 Koester C J, Snitzer E. Amplification in a fiber laser. *Appl Opt*, 1964, 3: 1182–1186
- 13 Stone J, Burrus C A. Neodymium-doped silica lasers in end-pumped fiber geometry. *Appl Phys Lett*, 1973, 23: 388–389
- 14 Digonnet M J F. Rare-earth-doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded. New York: CRC Press, 2002
- 15 Campbell J H, Suratwala T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 263&264: 318–341
- 16 Kulkarni A P, Jain S, Kamath M P, et al. Measurement of the figure of merit of indigenously developed Nd-doped phosphate laser glass rods for use in high power lasers. *Pramana J Phys*, 2014, 82: 159–163
- 17 甘福熹. 玻璃的光学和光谱性质. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- 18 胡丽丽, 姜中宏. 磷酸盐激光玻璃研究进展. *硅酸盐通报*, 2005, 5: 125–135
- 19 甘福熹, 姜中宏, 蔡英时. Nd^{3+} 激活无机玻璃态受激发射器工作物质的研究. *科学通报*, 1964, 9: 54–56
- 20 姜中宏, 杨中民. 中国激光玻璃研究进展. *中国激光*, 2010, 37: 2198–2201
- 21 董高明. Yb^{3+} 掺杂硅酸盐激光玻璃的制备及其特性分析. 硕士学位论文. 秦皇岛: 燕山大学, 2011
- 22 Zervas M N. High power ytterbium-doped fiber lasers-fundamentals and applications. *Int J Mod Phys B*, 2014, 28: 1442009
- 23 Gandy H W, Ginther R J. Simultaneous laser action of neodymium and ytterbium ions in silicate glass. *P I Radio Eng*, 1962, 50: 2114–2115
- 24 Weber M J, Lynch J, Blackburn D H, et al. Dependence of the stimulated emission cross section of Yb^{3+} on host glass composition. *IEEE Quant Electron J*, 1983, 19: 1600–1608
- 25 Wang J, Walton D T, Zenteno L A. All-glass high NA Yb-doped double-clad laser fibres made by outside-vapour deposition. *Electron Lett*, 2004, 40: 590–592
- 26 Devautour M, Roy P, Février S, et al. Nonchemical-vapor-deposition process for fabrication of highly efficient Yb-doped large core fibers. *Appl Opt*, 2009, 48: 139–142
- 27 於海武, 段文涛, 徐美健, 等. Yb 激光材料综述. *激光与光电子学进展*, 2007, 44: 30–41
- 28 杨钢锋. 掺铒磷酸盐玻璃性质及除水工艺研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2004
- 29 钱奇, 杨中民. Yb^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃光纤与 1.06 μm 单频激光器的研制. *光学学报*, 2010, 30: 1094–1099
- 30 Yang C S, Xu S H, Yang Q, et al. High OSNR watt-level single-frequency one-stage PM-MOPA fiber laser at 1083 nm. *Opt Exp*, 2014, 22: 1181–1186

- 31 杨昌盛. 异质玻璃光纤间的熔接研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2008
- 32 Xu S H, Yang Z M, Zhang W N, et al. 400 mW ultrashort cavity low-noise single-frequency Yb^{3+} -doped phosphate fiber laser. *Opt Lett*, 2011, 36: 3078–3710
- 33 杨昌盛. 高性能大功率 kHz 线宽单频光纤激光器及其倍频应用研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2015
- 34 Snitzer E, Woodcock R. $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ glass laser. *Appl Phys Lett*, 1965, 6: 45–46
- 35 Laporta P, De Silvestri S, Magni V, et al. Diode-pumped cw bulk Er: Yb: glass laser. *Opt Lett*, 1991, 16: 1952–1954
- 36 宋峰, 陈晓波, 冯衍, 等. LD 泵浦的共掺 Er^{3+} , Yb^{3+} 磷酸盐玻璃激光器. *中国激光*, 1999, 26: 790–792
- 37 胡丽丽, 柳祝平, 祁长鸿. LD 抽运实现 Er^{3+} , Yb^{3+} 共掺磷酸盐玻璃微片连续激光输出. *中国激光*, 2000, 27: 800
- 38 Wang L F, He D B, Feng S Y, et al. Yb/Er co-doped phosphate all-solid single-mode photonic crystal fiber. *Sci Rep*, 2014, 4: 06139
- 39 Xu S H, Yang Z M, Zhang Q Y, et al. Gain characteristics of Er^{3+} -doped phosphate glass fibres. *Chin Phys Lett*, 2006, 23: 633–634
- 40 Xu S H, Yang Z M, Zhang Q Y, et al. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped phosphate glass fiber with gain per unit length greater than 3.0 dB/cm. *Chin Phys Lett*, 2007, 24: 1955–1957
- 41 杨昌盛, 徐善辉, 李灿, 等. 1.5 μm 波段连续单频光纤激光器的研究进展. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 1407–1417
- 42 Wei X M, Xu S H, Huang H C, et al. Compact all-fiber ring femtosecond laser with high fundamental repetition rate. *Opt Exp*, 2012, 20: 24607–24613
- 43 Liu T, Yang Z M, Xu S H. 3-Dimensional heat analysis in short-length $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate fiber laser with upconversion. *Opt Exp*, 2009, 17: 235–247
- 44 Xu S H, Yang Z M, Liu T, et al. An efficient compact 300 mW narrow-linewidth single frequency fiber laser at 1.5 μm . *Opt Exp*, 2010, 18: 1249–1254
- 45 Mo S P, Feng Z M, Xu S H, et al. Microwave signal generation from a dual-wavelength single-frequency highly $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate fiber laser. *IEEE Photon J*, 2013, 5: 5502306
- 46 Scholle K, Lamrini S, Koopmann P, et al. 2 μm laser sources and their possible applications. Pal B, ed. *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*. Croatia: Intech, 2010
- 47 刘沛沛, 白杨, 任兆玉, 等. 2 μm 光纤激光器的研究进展. *红外与激光工程*, 2009, 38: 45–49
- 48 Hanna D C, Jauney I M, Percival R M, et al. Continuous-wave oscillation of a monomode thulium-doped fiber laser. *Electron Lett*, 1988, 28: 1222–1223
- 49 Ghisler Ch, Lüthy W, Weber H P, et al. A Tm^{3+} sensitized Ho^{3+} silica fiber laser at 2.04 μm pumped at 809 nm. *Opt Commun*, 1994, 109: 279–281
- 50 Wu J F, Yao Z D, Zong J, et al. Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser. *Opt Lett*, 2007, 32: 060638
- 51 Chen D Y, Mackenzie J I, Sahu J K, et al. High-power and ultra-efficient operation of a Tm^{3+} -doped silica fiber laser. In: *Proceedings of FWL, OSA*, 2005
- 52 Wu J F, Yao Z D, Zong J, et al. Single frequency fiber laser at 2.05 μm based on Ho-doped germanate glass fiber. *Proc SPIE*, 2009, 7195: 71951K
- 53 Richards B, Tsang Y, Binks D, et al. Efficient 2 μm Tm^{3+} -doped tellurite fiber laser. *Opt Lett*, 2008, 33: 402–404
- 54 Richards B, Tsang Y, Binks D, et al. $\sim 2 \mu\text{m}$ $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped tellurite fiber laser. *J Mater Sci Mater Electron*, 2009, 20: S317–S320
- 55 Richards B, Jha A, Tsang Y, et al. Tellurite glass lasers operating close to 2 μm . *Laser Phys Lett*, 2010, 7: 177–193
- 56 王孟. 2 μm 输出掺稀土氟磷酸盐玻璃光纤的研究. 硕士学位论文. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2009
- 57 Li K F, Zhang G, Hu L L. Watt-level $\sim 2 \mu\text{m}$ laser output in Tm^{3+} -doped tungsten tellurite glass double-cladding fiber. *Opt Lett*, 2010, 35: 4136–4138
- 58 Li K F, Hu L L, Zhang G, et al. $\sim 2 \mu\text{m}$ laser output in short length highly Tm^{3+} -doped tungsten tellurite glass double-cladding fiber. In: *Proceedings of AIOM, Istanbul*, 2011
- 59 Li K F, Fan X K, Zhang L, et al. In band pumping of Tm doped single mode tellurite composite fiber. *Proc SPIE*, 2014, 8982: 89821M
- 60 Li K F, Zhang G, Hu L L, et al. $\sim 2.1 \mu\text{m}$ Tm^{3+} - Ho^{3+} co-doped tungsten tellurite single mode fiber laser. *Proc SPIE*, 2012, 8257: 82570A
- 61 徐茸茸. 掺稀土锗酸盐玻璃光纤中红外光谱与激光性能的研究. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2012
- 62 Fan X K, Kuan P W, Li K F, et al. A 2 μm continuous wave and passively Q-switched fiber laser in thulium-doped germanate glass fibers. *Laser Phys*, 2014, 24: 085107
- 63 Eliel G S N, Kumar K U, Udo P T, et al. Spectroscopic investigation and heat generation of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ codoped aluminosilicate glasses looking for the emission at 2 μm . *J Opt Soc Am B*, 2013, 30: 1322–1328
- 64 Wang W C, Yuan J, Liu X Y, et al. An efficient 1.8 emission in Tm^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped fluoride modified germanate glasses for a

- diode-pump mid-infrared laser. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 404: 19–25
- 65 Wang W C, Yuan J, Liu X Y, et al. Spectroscopic properties and energy transfer parametes of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped fluorogermanate glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.02.023
 - 66 Jiang S B. Thulium-doped heavy metal oxide glasses for 2 μm lasers. US Patent 7298768, 2007
 - 67 He X, Xu S H, Li C, et al. 1.95 μm kHz-linewidth single-frequency fiber laser using self-developed heavily Tm^{3+} -doped germanate glass fiber. *Opt Express*, 2013, 21: 020800
 - 68 王建文. 掺铥钽镨锆酸盐玻璃光纤的研制. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2011
 - 69 岳静, 薛天锋, 李夏, 等. 中红外重金属氧化物玻璃羟基的去除研究进展. *激光与光电子学进展*, 2014, 51: 19–26
 - 70 Ebendorff-Heidepriem H, Kuan K, Oermann M R, et al. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications. *Opt Mater Express*, 2012, 2: 432–442
 - 71 Jiang X, Lousteau J, Shen S X, et al. Fluorogermanate glass with reduced content of OH^- groups for infrared fiber optics. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355: 2015–2019
 - 72 Feng X, Shi J D, Segura M, et al. Towards water-free tellurite glass fiber for 2–5 μm nonlinear applications. *Fibers*, 2013, 1: 70–81
 - 73 贺鑫. 基于 NPE 技术的 2 μm 脉冲光纤激光器. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2014
 - 74 Yuan J, Yang Q, Chen D D, et al. Compositional effect of WO_3 , MoO_3 , and P_2O_5 on Raman spectroscopy of tellurite glass for broadband and high gain Raman amplifier. *J Appl Phys*, 2012, 111: 103511
 - 75 Yuan J, Wang W C, Chen D D, et al. Enhanced 1.8 μm emission in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped tungsten tellurite glasses for a diode-pump 2.0 μm laser. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 402: 223–230
 - 76 文剑. 稀土掺杂碲酸盐玻璃及光纤的新波段光谱特性研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2013
 - 77 Zhu X S, Peyghambarian N. High-power ZBLAN glass fibers: Review and prospect. *Adv Opt Electron*, 2010, 2010: 501956
 - 78 Adam J L, Zhang X H. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2014
 - 79 Pollack S A, Robinson M. Laser emission of Er^{3+} in ZrF_4 -based fluoride glass. *Electron Lett*, 1988, 24: 320–322
 - 80 Jackson S D, King T A, Pollnau M. Diode-pumped 1.7-W erbium 3- μm fiber laser. *Opt Lett*, 1999, 24: 1133–1135
 - 81 Coleman D J, Jackson S D, Golding P S, et al. Heavy metal oxide and chalcogenide glasses as new hosts for Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ mid-IR fiber lasers. In: *Proceedings of ASSL, OSA*, 2000
 - 82 Faucher D, Bernier M, Androz G, et al. 20W passively cooled single-mode all-fiber laser at 2.8 μm . *Opt Lett*, 2011, 36: 1104–1106
 - 83 Wei C, Zhu X S, Wang F, et al. Graphene Q-switched 2.78 μm Er^{3+} -doped fluoride fiber laser. *Opt Lett*, 2013, 38: 3233–3236
 - 84 Zhong H Y, Chen B J, Ren G Z, et al. 2.7 μm emission of Nd^{3+} , Er^{3+} codoped tellurite glass. *J Appl Phys*, 2009, 106: 083114
 - 85 Xu R R, Tian Y, Hu L L, et al. Enhanced emission of 2.7 μm pumped by laser diode from $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped germanate glasses. *Opt Lett*, 2011, 36: 1173–1175
 - 86 Wang R S, Meng X W, Yin F X, et al. Heavily erbium-doped low-hydroxyl fluorotellurite glasses for 2.7 μm laser applications. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 1127–1136
 - 87 Huang F F, Li X, Liu X Q, et al. Sensitizing effect of Ho^{3+} on the Er^{3+} : 2.7 μm emission in fluoride glass. *Opt Mater*, 2014, 36: 921–925
 - 88 Fan X K, Li K F, Li X, et al. Spectroscopic properties of 2.7 μm emission in Er^{3+} doped telluride glasses and fibers. *J Alloys Compd*, 2014, 615: 475–481
 - 89 Seddon A B, Tang Z Q, Furniss D, et al. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers. *Opt Exp*, 2010, 18: 26704–26719
 - 90 Tanabe S, Ohyagi T, Soga N, et al. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in alkali-metal borate glasses. *Phys Rev B*, 1992, 46: 3305–3310
 - 91 Watekar P R, Ju S, Boo S, et al. Linear and non-linear optical properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 2446–2452
 - 92 Tian Y, Xu R R, Hu L L, et al. Spectroscopic properties and energy transfer process in Er^{3+} doped ZrF_4 -based fluoride glass for 2.7 μm laser materials. *Opt Mater*, 2011, 34: 308–312
 - 93 Lin H, Chen D Q, Yu Y L, et al. Enhanced mid-infrared emission of Er^{3+} at 2.7 μm via Nd^{3+} sensitization in chalcogenide glass. *Opt Lett*, 2011, 36: 1815–1817
 - 94 Zhang F F, Zhang W J, Juan J, et al. Enhanced 2.7 μm emission from Er^{3+} doped oxyfluoride tellurite glasses for a diode-pump mid-infrared laser. *AIP Adv*, 2014, 4: 047101
 - 95 Wei T, Tian Y, Chen F Z, et al. Mid-infrared fluorescence, energy transfer process and rate equation analysis in Er^{3+} doped germanate glass. *Sci Rep*, 2014, 4: 6060
 - 96 Tian Y, Xu R R, Zhang L Y, et al. Observation of emission from diode-pumped $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped fluorophosphates glass. *Opt Lett*, 2011,

- 36: 109–111
- 97 Guo Y Y, Li M, Hu L L, et al. Intense 2.7 μm emission and structural origin in Er^{3+} -doped bismuthate ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-GaO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) glass. *Opt Lett*, 2012, 37: 268–270
- 98 张飞飞. 掺稀土 2–3 μm 中红外氧氟玻璃发光特性研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2014
- 99 Hubert S, Meichenin D, Zhou B W, et al. Emission properties, oscillator strengths and laser parameters of Er^{3+} in LiYF_4 at 2.7 μm . *J Lumin*, 1991, 50: 7–15
- 100 Koetke, Huber G. Infrared excited-state absorption and stimulated-emission cross sections of Er^{3+} -doped crystals. *Appl Phys B*, 1995, 61: 151–158
- 101 Schweizer T, Samson B N, Hector J R, et al. Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass. *Infrared Phys Technol*, 1999, 40: 329–335
- 102 Peng B, Izumitani T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm^{3+} , Ho^{3+} and $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ doped near-infrared laser glasses, sensitized by Yb^{3+} . *Opt Mater*, 1995, 4: 797–810
- 103 Chen G X, Zhang Q Y, Yang G F, et al. Mid-infrared emission characteristic and energy transfer of Ho^{3+} -doped tellurite glass sensitized by Tm^{3+} . *J Fluoresc*, 2007, 17: 301–307

Recent advances in rare-earth-doped photonic glasses for near- and mid-infrared lasers

WANG WeiChao, YUAN Jian, CHEN DongDan, QIAN Qi, XU ShanHui, YANG ZhongMin,
ZHANG QinYuan & JIANG ZhongHong

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices; Key Laboratory of Optical fibers and Devices Guangdong; Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Rare-earth (RE) doped photonic glasses exhibit potential applications in the area of optical communication, laser lidar, remote sensing, infrared detection, and biomedical. Up to now, the widely used silica based photonic glasses encountered intrinsic limitations such as lower rare-earth doping concentration, narrower emission band, larger phonon energy, and lower gain coefficients. Therefore, it is necessary to study and develop novel photonic glasses and fibers to meet the needs of new wavelength bands, especially the near- and mid-infrared materials and devices. In this paper, the important applications of RE doped photonic glasses in optical fiber amplifiers and fiber lasers are briefly described. The basic requirements for realizing near- and mid-infrared luminescence and laser are summarized. The latest research progress in RE doped photonic glasses, fibers, and devices are reviewed with special emphasis on 1.0, 1.5, 2.0 and 3.0 μm wavelength bands. In addition, challenges, applications, and future advances of the near- and mid-infrared luminescence and laser in RE doped photonic glasses have also been dealt with.

photonic glass, optical fiber, near- and mid-infrared luminescence, laser

doi: 10.1360/N092015-00018