

## 基于钬掺杂 ZBYA 玻璃光纤的中红外激光研究

徐昌骏<sup>1</sup>, 张集权<sup>1</sup>, 刘墨<sup>1</sup>, 王顺宾<sup>1,2\*</sup>, 王鹏飞<sup>1,3\*\*</sup><sup>1</sup>哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;<sup>2</sup>山东大学海洋研究所, 山东 青岛 266237;<sup>3</sup>深圳大学光电工程学院光电子器件与系统教育部/广东省重点实验室, 广东 深圳 518060

**摘要** 与传统的 ZBLAN(ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF)玻璃相比,ZBYA(ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>)玻璃有着更加良好的热稳定性和化学稳定性。制备出 ZBYA 玻璃光纤,采用 1150 nm 拉曼光纤激光器作为泵浦源,使用 Ho<sup>3+</sup> 掺杂的 ZBYA 光纤作为增益介质实现了~2.9 μm 波长的激光输出,最大输出功率达到了 137 mW,斜率效率为 8.9%。研究结果表明 ZBYA 玻璃光纤是一种潜在的用于实现中红外波段激光的增益材料。

**关键词** 激光物理; ZBYA; Ho<sup>3+</sup> 掺杂; 中红外激光; 氟化锆基玻璃光纤

**中图分类号** TN 248

**文献标志码** A

**doi:** 10.3788/CJL202249.0101016

## 1 引言

波长为~2.9 μm 的激光在医疗、军事、环境监测以及遥感等领域有着广泛的应用,受到了越来越多的关注<sup>[1]</sup>。目前,产生中红外波段激光的激光器主要有以下几种:半导体激光器、固体激光器、自由电子激光器、化学激光器、气体激光器等<sup>[2-6]</sup>。这些激光器都各自有着不同的缺点,严重阻碍了高功率中红外激光的研究进展。光纤激光器有着光束质量好、转换效率高、易于散热和易于集成等优点,是一种高效的中红外激光产生方式。

由于石英光纤的声子能量较高(1100 cm<sup>-1</sup>),很难应用于产生及传输波长超过 2.5 μm 的光,因此中红外波段的光纤激光器往往使用低声子能量的氟化物光纤。氟化物光纤主要有氟化锆基玻璃光纤、氟化铝基玻璃光纤以及氟化铟基玻璃光纤,其中,基于氟化锆基玻璃的 ZBLAN(ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF)光纤是最成熟的一种。实现~2.9 μm 的激光通常依靠 Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 三种稀土离子。

2018 年,拉瓦尔大学的 Aydin 等<sup>[7]</sup>通过在 Er<sup>3+</sup> 掺杂的 ZBLAN 光纤上刻写光纤布拉格光栅,采用两个 980 nm 半导体激光器作为泵浦源,在 2.82 μm 处实现了 41.6 W 的激光输出,斜率效率为 22.9%。与 Er<sup>3+</sup> 离子相比,Ho<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>I<sub>6</sub>→<sup>5</sup>I<sub>7</sub> 能级跃迁过程的发射截面更靠近 3 μm,可实现更长波长的中红外激光输出。2015 年,Crawford 等<sup>[8]</sup>采用 1150 nm 的激光器泵浦 Ho<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺的双包层 ZBLAN 光纤,获得了最高输出功率为 7.2 W 的中红外激光,并且实现了 2.82~2.97 μm 波长范围的可调谐激光输出。与上述两种稀土离子相比,Dy<sup>3+</sup> 离子在 3 μm 波段有着更宽的发射截面,可实现 3 μm 以上波长的激光输出。2018 年,Majewski 等<sup>[9]</sup>在掺 Dy<sup>3+</sup> 的单包层 ZBLAN 光纤中实现了 2807~3308 nm 的可调谐激光输出,最大输出功率为 0.17 W。2019 年,Fortin 等<sup>[10]</sup>通过同带泵浦的方式泵浦 5.5 m 长的 Dy<sup>3+</sup> 掺杂 ZBLAN 光纤,在 3.24 μm 处实现了 10.1 W 的激光输出。氟化铝基玻璃光纤作为一种新型的氟化物光纤,近些年在中红外光纤激光方面

**收稿日期:** 2021-09-01; **修回日期:** 2021-09-25; **录用日期:** 2021-10-08

**基金项目:** 国家重点研发计划(2020YFA0607602)、国家自然科学基金(61935006, 62090062, 62005060, 61905048)、中央高校基础科研业务经费(3072021CF2514)、深圳市基础研究项目(JCYJ20190808173619062)、哈尔滨工程大学 111 引智项目(B13015)

**通信作者:** \*shunbinwang@hrbeu.edu.cn; \*\*pengfei.wang@tudublin.ie

得到了迅速发展<sup>[11-13]</sup>。2018 年,吉林大学的 Jia 等<sup>[11]</sup>在掺  $\text{Ho}^{3+}$  的氟化铝基玻璃光纤中实现了  $2.87 \mu\text{m}$  的中红外激光输出,由于光纤损耗较高,该光纤激光器的最高输出功率仅为  $57 \text{ mW}$ 。2020 年, Wang 等<sup>[12]</sup>通过  $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺,提高了氟化铝基玻璃光纤中  $\text{Ho}^{3+}$  离子  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  激光的性能,将输出功率增大到  $173 \text{ mW}$ ,斜率效率为  $10.4\%$ 。2021 年, Liu 等<sup>[13]</sup>在  $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  共掺氟化铝基玻璃光纤中实现了功率为  $1.13 \text{ W}$  的激光输出,并且维持了  $45 \text{ min}$  的瓦级激光输出。氟化铟基光纤的声子能量在三种氟化物玻璃光纤中最低 ( $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ ),更有利于实现中红外激光输出。2018 年, Maes 等<sup>[14]</sup>采用原子数分数为  $10\%$  的  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂商用氟化铟基玻璃光纤,在室温环境下实现了  $3.92 \mu\text{m}$  激光的输出,最高输出功率约为  $200 \text{ mW}$ 。

虽然 ZBLAN 光纤的发展已经较为成熟,但是 ZBLAN 光纤较差的热稳定性和化学稳定性对于进一步提高中红外光纤激光的输出功率是一个挑战。ZBYA 玻璃作为另一种氟化锆基玻璃,有着与 ZBLAN 玻璃相近的声子能量 ( $580 \text{ cm}^{-1}$ ),但是其抗潮解性能更好,玻璃转变温度更高<sup>[15]</sup>,这意味着 ZBYA 玻璃光纤有着更高的抗激光损伤阈值,在高功率中红外光纤激光产生中有着巨大的应用潜力。目前对于 ZBYA 玻璃光纤的报道仅仅集中在微腔激光器中,2019 年, Zhao 等<sup>[16]</sup>在掺  $\text{Tm}^{3+}$  的 ZBYA 玻璃微球中实现了  $2 \mu\text{m}$  的激光输出;2020 年,他们在  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  共掺的 ZBYA 玻璃微球中实现了  $1.5 \mu\text{m}$ 、 $1.84 \mu\text{m}$  和  $2.08 \mu\text{m}$  三波长激光输出<sup>[17]</sup>。由于 ZBYA 玻璃光纤在拉制过程中容易析晶,拉制难度较大,因此 ZBYA 玻璃光纤激光器未见报道。

本文制备出较低损耗的  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 ZBYA 玻璃光纤,在  $2.855 \mu\text{m}$  波长处实现了  $137 \text{ mW}$  的激光输出,证明 ZBYA 玻璃光纤在中红外光纤激光器中具有较大的应用潜力。

## 2 实验和结果

采用吸注法制备了单包层的 ZBYA 光纤预制棒,纤芯组分为  $50\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}7\text{AlF}_3\text{-}6.5\text{YF}_3\text{-}2\text{PbF}_2\text{-}1.5\text{HoF}_3$  (分子式前面的数字为原子数分数,单位为%,下同),包层组分为  $50\text{ZrF}_4\text{-}33\text{BaF}_2\text{-}7\text{AlF}_3\text{-}10\text{YF}_3$ 。将上述高纯原料(纯度为  $99.99\%$ )充分研磨混合后,在马弗炉中以  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  熔制  $1 \text{ h}$ ,然后在  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  的铜质模具中退火  $3 \text{ h}$  来消除玻璃中残余内应力。由于  $\text{OH}^-$  在  $\sim 3 \mu\text{m}$  波长处有很强的吸

收性,为了去除玻璃中的  $\text{OH}^-$ ,整个熔制与退火过程均在充满氮气的干燥手套箱内进行。纤芯组分玻璃在  $2000\sim 10000 \text{ nm}$  的透过光谱如图 1 所示。可以看到,在  $3 \mu\text{m}$  附近透过率没有出现明显的下降,说明玻璃制备过程中除水效果良好。

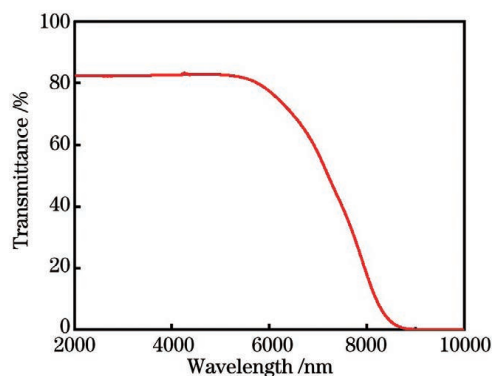


图 1 纤芯玻璃的透过率光谱

Fig. 1 Transmittance spectrum of core glass

采用差示扫描量热法(DSC)分别对纤芯和包层玻璃进行测试,结果如图 2 所示。纤芯和包层的玻璃化转变温度( $T_g$ )和析晶温度( $T_x$ )分别为  $333 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $334 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $406 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $405 \text{ }^\circ\text{C}$ 。ZBYA 玻璃的玻璃化转变温度高于 ZBLAN 玻璃 ( $\sim 269 \text{ }^\circ\text{C}$ ),因此 ZBYA 玻璃有着比 ZBLAN 玻璃更高的激光损伤阈值。为了对 ZBYA 玻璃的化学稳定性进行测试,分别对 ZBYA 玻璃和 ZBLAN 玻璃进行浸水实验,将两种玻璃在纯水中浸泡  $24 \text{ h}$  后,将其放置在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  的电炉中烘干  $12 \text{ h}$ ,之后分别对两种玻璃的透过率进行测试,结果如图 3 所示。可以看到经过长时间的浸泡以后,两种玻璃的透过率在  $\sim 3 \mu\text{m}$  与  $\sim 6 \mu\text{m}$  处均出现了明显下降,这是由玻璃水合物中  $\text{OH}^-$  以及  $\text{HOH}$  的吸收引起的<sup>[18]</sup>。值得注意的是,在长时间浸水之后,ZBLAN 玻璃在中红外波段的透过率仅不到  $10\%$ ,这表明 ZBLAN 玻璃几乎完全失透,

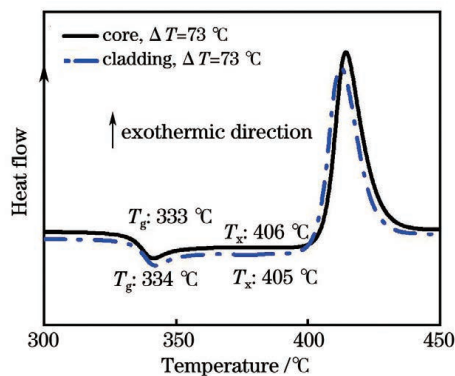


图 2 ZBYA 玻璃纤芯和包层的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves for core and cladding of ZBYA glass

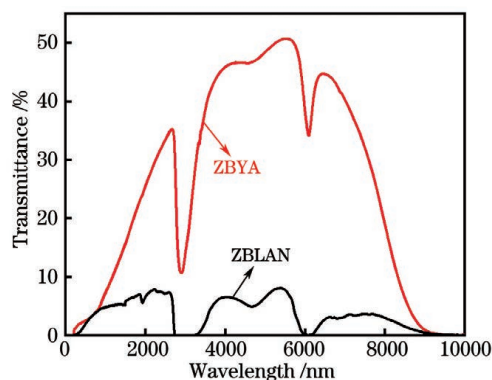


图 3 ZBYA 玻璃和 ZBLAN 玻璃浸水 24 h 后的透射率光谱

Fig. 3 Transmittance spectra of ZBYA and ZBLAN glasses after immersion in water for 24 h

而 ZBYA 玻璃的透射率最高可达 50%，比 ZBLAN 玻璃高出 4 倍，此实验结果证明了 ZBYA 玻璃对水的抵抗性更强，其化学稳定性优于 ZBLAN 玻璃。

实验中选用 1150 nm 拉曼光纤激光器作为泵浦源，1150 nm 的泵浦光可将  $\text{Ho}^{3+}$  离子从基态  $^5\text{I}_8$  能级直接激发到  $2.9 \mu\text{m}$  的激光上能级  $^5\text{I}_6$ ，通过  $^5\text{I}_6$  向  $^5\text{I}_7$  能级的辐射跃迁产生  $2.9 \mu\text{m}$  的激光。由于  $^5\text{I}_7$  能级的寿命高于  $^5\text{I}_6$  能级，因此  $\text{Ho}^{3+}$  离子中  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  发光的能级跃迁过程是一个自终止过程。为了获得  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  的激光发射，必须设法减少  $^5\text{I}_7$  能级布居的粒子数。在高掺杂浓度的条件下，主要通过以下两个过程实现：1) 激发态吸收 (ESA) 过程 ( $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_4$ )；2) 能量传递上转换 (ETU) 过程 ( $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_5, ^5\text{I}_8$ )。具体过程如图 4 所示。

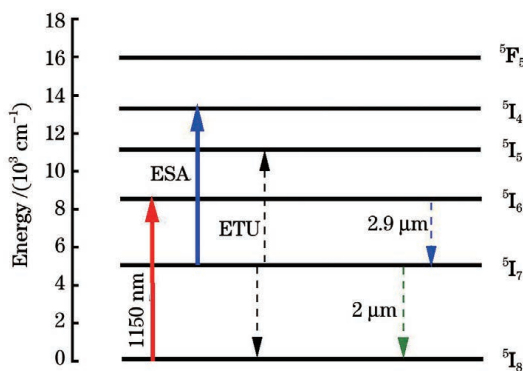


图 4  $\text{Ho}^{3+}$  离子能级图

Fig. 4 Energy level of  $\text{Ho}^{3+}$

$2.9 \mu\text{m}$  光纤激光实验装置如图 5 所示，增益介质为一段 55 cm 长的掺  $\text{Ho}^{3+}$  ZBYA 光纤，光纤截面照片见图 5 插图。纤芯和包层在  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  处的折射率分别为 1.511 和 1.499，对应的数值孔径 (NA) 为 0.19。用于实验的光纤纤芯直径为

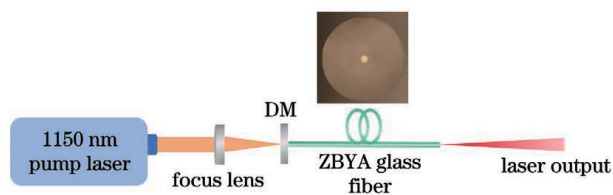


图 5 实验装置示意图，插图为 ZBYA 玻璃光纤的横截面照片

Fig. 5 Schematic of the experimental set-up, the inset shows cross-section photo of ZBYA glass fiber

$30 \mu\text{m}$ ，包层直径为  $200 \mu\text{m}$ 。采用回切法测得 ZBYA 光纤在  $1570 \text{ nm}$  处的背景损耗约为  $3 \text{ dB/m}$ 。 $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 ZBYA 光纤在  $1150 \text{ nm}$  波长处的泵浦吸收系数约为  $131.6 \text{ dB/m}$ 。1150 nm 泵浦光通过聚焦透镜耦合进入 ZBYA 光纤，耦合效率约为 80%。激光腔由二向色镜 (对  $\sim 1.15 \mu\text{m}$  波长光高透，对  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  波长光高反) 和光纤尾端的菲涅耳反射镜 (约 4%) 构成。将光纤放在刻有 V 型槽的铜板上，用于传输光纤产生的热量。

$2.9 \mu\text{m}$  激光的输出功率随泵浦功率的变化如图 6 所示。当泵浦功率达到  $97 \text{ mW}$  时，可观察到  $5.3 \text{ mW}$  的激光输出。当泵浦功率为  $1.5 \text{ W}$  时， $\sim 2.9 \mu\text{m}$  激光输出功率最高达到  $137 \text{ mW}$ ，对应的斜率效率为 8.9%。较低的斜率效率主要是由光纤较高的背景损耗 ( $3 \text{ dB/m}$ ) 导致的，并且较粗的纤芯直径导致泵浦功率密度降低，这也在一定程度上降低了激光发射的效率。当输出功率为  $137 \text{ mW}$  时，使用光谱分析仪 (OSA; YOKOGAWA AQ6377) 测量激光光谱，结果如图 7 所示。激光输出波长为  $2855 \text{ nm}$ ，半峰全宽为  $1.2 \text{ nm}$ 。

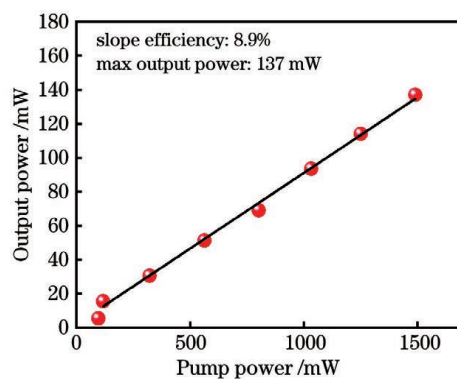


图 6 激光输出功率随泵浦功率的变化曲线

Fig. 6 Laser output power as a function of pump power

本实验还测量了输出功率为  $137 \text{ mW}$  时激光输出功率的稳定性。在测量  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  激光的输出功率时，通过在激光输出端放置滤光片 ( $2400 \text{ nm}$  长



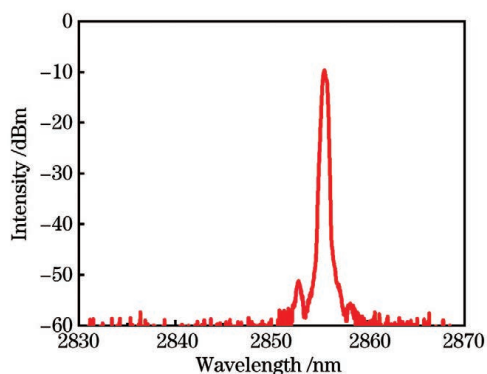


图 7 激光输出功率为 137 mW 时的激光光谱

Fig. 7 Laser spectrum at 137 mW laser output power

通滤光片)来过滤掉残余的泵浦光。激光输出功率的时间稳定性曲线如图 8 所示。在 30 min 内,激光输出功率从 137 mW 逐渐降低到 131 mW,输出功率出现了略微降低的趋势,这主要是因为激光器运行过程中逐渐累积的水分影响了  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  激光的输出功率。激光的输出功率并没有出现大范围的波动,说明  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  的激光有着较为良好的稳定性。

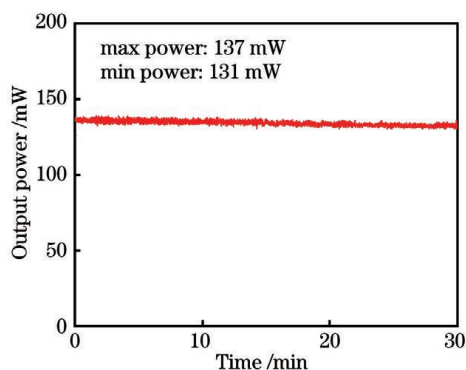


图 8 激光输出功率的时间稳定性曲线

Fig. 8 Temporal dependence of laser output power

ZBYA 玻璃光纤作为一种新型的氟化锆基玻璃光纤,目前的问题主要存在于光纤损耗方面,较大的光纤损耗导致其输出激光的效率较低,之后通过提高原材料的纯度以及优化光纤拉制工艺,有望进一步降低 ZBYA 玻璃光纤的损耗。除了降低光纤损耗之外,后续的工作还应该继续探索石英光纤与 ZBYA 玻璃光纤的熔接技术,以降低激光系统的复杂程度,提高光纤端面能够承受的泵浦功率。在未来的工作中,探索双包层 ZBYA 玻璃光纤的制备方法尤为重要。单包层光纤由于泵浦光都集中在纤芯中,纤芯承受了较大的功率密度,很容易使光纤端面受到损伤;而双包层光纤通过包层泵浦的方式,能够显著增大光纤能够承受的最大泵浦功率,从而进一

步提高激光输出功率。

### 3 结 论

本研究制备出单包层结构的  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 ZBYA 玻璃光纤,在 1150 nm 激光的泵浦下,实现了  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  的激光输出,最大输出功率为 137 mW,斜率效率为 8.9%。此结果表明 ZBYA 玻璃光纤是一种潜在的用于实现中红外光纤激光输出的增益介质。

### 参 考 文 献

- [1] Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(7): 423-431.
- [2] Peng Y C, Zhao X W, Shang Y. Progress of the mid-infrared quantum-cascade lasers [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2007, 44(9): 845-852.  
彭英才, 赵新为, 尚勇. 中红外量子级联激光器的研究进展 [J]. *微纳电子技术*, 2007, 44(9): 845-852.
- [3] Zhang L M, Zhou S H, Zhao H, et al. Introduction of  $\text{Fe}^{2+}$  doped mid-infrared solid-state laser [J]. *Laser and Infrared*, 2012, 42(4): 360-364.  
张利明, 周寿桓, 赵鸿, 等.  $\text{Fe}^{2+}$  中红外固体激光器技术综述 [J]. *激光与红外*, 2012, 42(4): 360-364.
- [4] Beck M, Hofstetter D, Aellen T, et al. Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature [J]. *Science*, 2002, 295(5553): 301-305.
- [5] Pollnan M. The route toward a diode-pumped 1-W erbium 3  $\mu\text{m}$  fiber laser [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1997, 33(11): 1982-1990.
- [6] Spencer D J, Beggs J A, Mirels H. Small-scale cw HF (DF) chemical laser [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(3): 1206-1211.
- [7] Aydin Y O, Fortin V, Vallée R, et al. Towards power scaling of 2.8  $\mu\text{m}$  fiber lasers [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(18): 4542-4545.
- [8] Crawford S, Hudson D D, Jackson S D. High-power broadly tunable 3- $\mu\text{m}$  fiber laser for the measurement of optical fiber loss [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2015, 7(3): 1-9.
- [9] Majewski M R, Woodward R I, Jackson S D. Dysprosium-doped ZBLAN fiber laser tunable from 2.8  $\mu\text{m}$  to 3.4  $\mu\text{m}$ , pumped at 1.7  $\mu\text{m}$  [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(5): 971-974.
- [10] Fortin V, Jobin F, Larose M, et al. 10-W-level monolithic dysprosium-doped fiber laser at 3.24  $\mu\text{m}$  [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(3): 491-494.
- [11] Jia S J, Jia Z X, Yao C F, et al.  $\text{Ho}^{3+}$  doped

- fluoroaluminate glass fibers for 2.9  $\mu\text{m}$  lasing[J]. *Laser Physics*, 2018, 28(1): 015802.
- [12] Wang S B, Zhang J Q, Xu N N, et al. 2.9  $\mu\text{m}$  lasing from a  $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  co-doped  $\text{AlF}_3$ -based glass fiber pumped by a 1150 nm laser[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(5): 1216-1219.
- [13] Liu M, Zhang J Q, Xu N N, et al. Room-temperature watt-level and tunable  $\sim 3 \mu\text{m}$  lasers in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  co-doped  $\text{AlF}_3$ -based glass fiber[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(10): 2417-2420.
- [14] Maes F, Fortin V, Poulain S, et al. Room-temperature fiber laser at 3.92  $\mu\text{m}$ [J]. *Optica*, 2018, 5(7): 761-764.
- [15] Zhao H Y, Wang R C, Wang X, et al. Intense mid-infrared emission at 3.9  $\mu\text{m}$  in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped ZBYA glasses for potential use as a fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(15): 4272-4275.
- [16] Zhao H Y, Li A Z, Yi Y T, et al. A  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{YF}_3$ - $\text{AlF}_3$  glass microsphere laser in the 2.0  $\mu\text{m}$  wavelength region[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 212: 207-211.
- [17] Zhao H Y, Yi Y T, Wang X, et al. Triple-wavelength lasing at 1.50  $\mu\text{m}$ , 1.84  $\mu\text{m}$  and 2.08  $\mu\text{m}$  in a  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped fluorozirconate glass microsphere [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 219: 116889.
- [18] Hanna D C. Fluorideglass fiber optics[J]. *Journal of Modern Optics*, 1991, 38(11): 2332-2333.

## Midinfrared Laser in $\text{Ho}^{3+}$ -Doped ZBYA Glass Fiber

Xu Changjun<sup>1</sup>, Zhang Jiquan<sup>1</sup>, Liu Mo<sup>1</sup>, Wang Shunbin<sup>1,2\*</sup>, Wang Pengfei<sup>1,3\*\*</sup>

<sup>1</sup> College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, Heilongjiang 150001, China;

<sup>2</sup> Institute of Marine Science and Technology, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China;

<sup>3</sup> Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China

### Abstract

**Objective** The midinfrared (MIR) lasers at  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  have been attracting increasing attention owing to their considerable applications in surgery, military, environmental monitoring, remote sensing, and nonlinear optics. In many ways, fiber laser has unique advantages for achieving MIR laser. In the past few decades, zirconium fluoride glass fiber, represented by ZBLAN ( $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{NaF}$ ), has been widely used in MIR fiber lasers. However, the poor thermal and chemical stabilities of ZBLAN fibers pose a challenge to achieve higher power MIR lasers. Therefore, in this study, we fabricated ZBYA ( $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{YF}_3$ - $\text{AlF}_3$ ) glass fiber, which is more stable than the ZBLAN fiber, and the  $\text{Ho}^{3+}$ -doped ZBYA fiber was used as the gain medium to achieve a 2.9- $\mu\text{m}$  MIR laser under 1150-nm pump. This result indicated that ZBYA glass fiber is a potential gain medium material for MIR fiber lasers.

**Methods** In this work, the ZBYA glass with low water content was prepared and polished. The transmittance spectrum in the range of 2000–10000 nm of ZBYA glass was measured using Perkin-Elmer Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer (Fig. 1). Differential scanning calorimetry was used to measure the thermal properties of the core and cladding glass at a heating rate of 10 K/min using a Netzsch STA449F5 analyzer (Fig. 2). By comparing the transmittance changes of the ZBYA glass and ZBLAN glass after soaking them in water for a long period (24 h), it is demonstrated that ZBYA glass has higher chemical stability (Fig. 3). Then, we created the  $\text{Ho}^{3+}$ -doped ZBYA glass fiber and constructed a laser system with ZBYA fiber, an 1150-nm fiber laser, a focus lens, and a dichroic mirror (Fig. 5). An output power of  $\sim 2.9 \mu\text{m}$  was measured using a power detector, and the laser spectrum was observed with an optical spectrum analyzer (YOKOGAWA AQ6377) (Figs. 6 and 7).

**Results and Discussions** The transition temperature ( $T_g$ ) and crystallization temperature of core and cladding glass are 333  $^\circ\text{C}$  and 334  $^\circ\text{C}$  and 406  $^\circ\text{C}$  and 405  $^\circ\text{C}$ , respectively (Fig. 2). The  $T_g$  of ZBYA glass is considerably higher than that of ZBLAN glass, indicating that ZBYA glass has a higher laser damage threshold. After soaking in water for 24 h, the transmittance of ZBYA glass was considerably higher than that of ZBLAN glass, demonstrating that ZBYA glass has superior chemical stability (Fig. 3). For  $\sim 2.9\text{-}\mu\text{m}$  laser system, a  $\sim 2.9\text{-}\mu\text{m}$  laser output is observed when the pump power is 97 mW. The highest output power is 137 mW, the corresponding pump power is 1.5 W, and the slope efficiency is 8.9%. The reason for the slope efficiency being far lower than the Stokes

efficiency limit in the experiment is mainly owing to the high background loss of ZBYA fiber (3 dB/m) and the large core diameter (30  $\mu\text{m}$ ). The center wavelength of laser output is 2855 nm, and the full width at half maxima is 1.2 nm. As shown in Fig. 8, the stability of the laser output power is monitored. In 30 min, the laser output power gradually decreases from 137 mW to 131 mW. The gradual accumulation of hydroxyl groups at the fiber's end during laser operation results in a 2.9- $\mu\text{m}$  reduction in laser power; additionally, the laser power does not fluctuate sharply.

**Conclusions** In this study, ZBYA glass is prepared and tested and its better thermal and chemical stabilities are demonstrated. Accordingly, we fabricate the  $\text{Ho}^{3+}$ -doped ZBYA glass fiber and achieve a  $\sim 2.9\text{-}\mu\text{m}$  laser. The maximum output power is 137 mW, and the slope efficiency is 8.9%. Currently, the background of fiber is still high owing to the purity of raw materials; however, by optimizing the preparation process to reduce fiber loss, it is expected to achieve higher output power and slope efficiency. Furthermore, silica fiber and ZBYA fiber's fusion splicing technology should be investigated to reduce the complexity of laser systems. The future work should focus on the preparation of double-cladding fibers to increase the maximum pump power and obtain higher power output.

**Key words** laser physics; ZBYA;  $\text{Ho}^{3+}$  doping; mid-infrared laser;  $\text{ZrF}_4$ -based glass fiber