

中红外重金属氧化物玻璃羟基的去除研究进展

岳静^{1,2} 薛天锋¹ 李夏^{1,2} 廖梅松¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 重金属氧化物玻璃中—OH的存在对玻璃光学性质产生干扰影响,使玻璃在中红外波段产生较大损耗。玻璃除水是制作中红外玻璃的关键环节。讨论了羟基对重金属氧化物玻璃的光学、光谱学及光纤性质的影响,总结了近年来出现的中红外重金属氧化物玻璃除水方法(反应气氛除水法、鼓泡法、引入氟化物、氯化物除水等),对比分析了不同方法的除水效果和研究进展,对今后中红外重金属氧化物玻璃除水技术的现状与发展趋势进行了概括。

关键词 材料;中红外重金属氧化物玻璃;羟基影响;低羟基含量;除水工艺

中图分类号 TN244 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/LOP51.090002

Research Progress of Dehydration Techniques in Mid-Infrared Heavy Metal Oxide Glass

Yue Jing^{1,2} Xue Tianfeng¹ Li Xia^{1,2} Liao Meisong¹

¹R&D Center of High Power Laser Component, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The existence of —OH in the heavy oxide glasses leads to enormous loss in mid-infrared region due to worsening optical properties. Thus, removal of water in glass especially for mid-infrared application is a critical step. The effect of hydroxyl groups on the optical, spectroscopic and the optical fiber properties of the mid-infrared heavy metal oxide glass is discussed, the widely used dehydration techniques in recent years (reaction atmosphere process, budding dry gas, fluoride dehydration, chloride dehydration, etc.) are reviewed, their dehydration effects and the research progress are presented, and the status and the development direction of dehydration techniques in mid-infrared heavy oxide glasses are summarized.

Key words materials; mid-infrared heavy oxide glass; effect of hydroxyl groups; low hydroxyl group content; dehydration techniques

OCIS codes 160.4670; 160.4330; 160.5690; 140.3380

1 引言

中红外波段(2~5 μm)广泛应用于医疗^[1-2]、遥感探测^[3]、环境监测^[4-5]、天文^[6-7]等领域。这些领域对激光光源提出了高功率、稳定、紧凑的要求。高效、稳定的中红外激光光源一直是激光领域的研究热点。光纤激光器与固体激光器相比具有紧凑、经济、高效的优点^[8]。近年来,中红外光纤激光技术已进入快速发展阶段。

基于光纤非线性的中红外激光光源,如光纤超连续谱光源^[9]、拉曼光纤激光器^[10]具有相干性好、亮度高、效率高、稳定的优点。氟化物、碲酸盐及硫系玻璃在中红外波段透过性好(碲酸盐为0.3~6 μm ,氟锆酸盐为0.3~7 μm),具有较大的非线性系数(如碲酸盐为 $5.9 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}^{[11]}$ 、Ge-Se-As为 $10.2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}^{[12]}$)。这些材料已应用在超连续谱光源^[13-14]、拉曼光纤激光器^[15]上,但材料在中红外波段存在的—OH损耗大大降低了以上介质材料在3~4 μm 波段的透过性能。

收稿日期: 2014-03-05; 收到修改稿日期: 2014-04-08; 网络出版日期: 2014-08-06

作者简介: 岳静(1990—),女,硕士研究生,主要从事氟碲酸盐微结构光纤方面的研究。E-mail: 08jiniaban@163.com

导师简介: 廖梅松(1974—),男,博士,研究员,主要从事中红外光纤、光子晶体光纤等方面的研究。

E-mail: liaomeisong@siom.ac.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

利用稀土离子掺杂到重金属氧化物玻璃中得到的稀土掺杂重金属氧化物玻璃光纤,可应用于中红外光纤激光器。目前已经实现了 Tm^{3+} 掺杂锗酸盐^[16]、碲酸盐^[17]玻璃 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 激光输出。同时锗酸盐^[18]、碲酸盐^[19-20]中 Er^{3+} 的 $2.7\ \mu\text{m}$ 发光也被广泛研究。但由于 $-\text{OH}$ 在中红外波段具有较强的吸收现象,导致 $2.7\ \mu\text{m}$ 的发光容易产生荧光淬灭,这是实现重金属氧化物玻璃中 $2.7\ \mu\text{m}$ 激光输出的一大障碍。

可以看出,目前新型中红外基质材料的研究主要集中在氟化物、硫系及重金属氧化物玻璃上。作为制作中红外激光器的基质材料,氟化物玻璃损耗小,声子能量低^[21],但其热稳定性、机械性能差,成光纤性能差^[22]。硫系玻璃具有较大的非线性系数,但其激光损伤阈值低^[23-24],稀土掺杂浓度低,限制了其中红外增益介质方面的应用。重金属氧化物玻璃具有其独特的优势,用于非线性光纤时,具有大的非线性折射率,较大的非线性损伤阈值^[25],用于稀土掺杂光纤激光器时,稀土掺杂浓度高,声子能量低(其非线性系数高问题可以通过大模场结构设计来解决^[26]),并且热稳定性、机械性能好,因此成为制作中红外光纤激光器的理想材料。但由于氧化物玻璃中 $-\text{OH}$ 的存在,使材料出现较大的羟基吸收,降低了其作为有源与无源光纤的性能,使氧化物玻璃需要进行除羟基工作。

2 $-\text{OH}$ 对玻璃性能的影响

2.1 $-\text{OH}$ 对玻璃物理性质的影响

通常所说的玻璃除水是指除去玻璃中的羟基。这是由于在水的作用下,玻璃结构中的网络发生水解,由此产生 $-\text{OH}$ 。这种现象使玻璃网络结构弱化^[27],线膨胀系数、对称性降低,影响使用寿命。 $-\text{OH}$ 对于重金属氧化物玻璃物理性质的影响尚无相关报道,但可以借鉴针对石英玻璃在这方面的研究。Kitamura等^[28]测试了石英玻璃中羟基含量对玻璃折射率常数的影响,发现 $-\text{OH}$ 含量增加,折射率温度系数降低。

2.2 $-\text{OH}$ 对发光光谱性质的影响

影响发光的因素有激发光功率、稀土离子淬灭、声子能量等^[29-31]。这里主要阐述 $-\text{OH}$ 的影响。 $-\text{OH}$ 基团的基本振动频率为 $2700\sim 3700\ \text{cm}^{-1}$,比玻璃中其他结合键振动频率要高得多,促使稀土离子从激发态通过无辐射跃迁,到达基态,导致产生荧光淬灭,使荧光寿命和强度明显降低。 $-\text{OH}$ 在中红外波段具有很强的吸收现象,这使得 $-\text{OH}$ 的声子淬灭作用更加突出。

Gebavi等^[32]在掺 Tm^{3+} 的碲氟玻璃中,发现玻璃中 $-\text{OH}$ 含量减少后,即使增加 Tm^{3+} 的浓度,由于 $-\text{OH}$ 与 Tm^{3+} 结成的淬灭团减少,发光效率也会增加。孙杰等^[33]研究了一 $-\text{OH}$ 对 Er^{3+} 掺杂 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中红外荧光特性的影响,认为 $-\text{OH}$ 通过单声子淬灭机制直接参与了 Er^{3+} 在 ${}^4\text{I}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{13/2}$ 能级间的无辐射跃迁,使得 $-\text{OH}$ 与 Er^{3+} 之间的相互作用急剧增大。羟基含量降低之后,由于单声子协助荧光淬灭能量转移的高效性,残存的少量 $-\text{OH}$ 仍会对 Er^{3+} $2.85\ \mu\text{m}$ 处荧光产生严重的影响。图1和图2分别是一 $-\text{OH}$ 含量降低前后荧光强度与荧光寿命的变化^[33]。

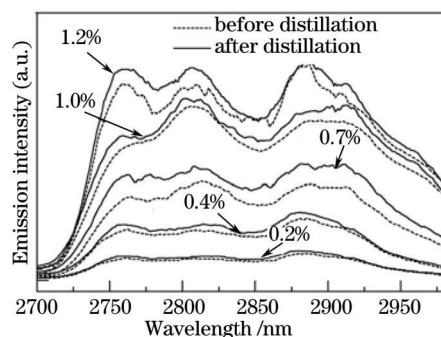


图1 800 nm LD抽运下 Er^{3+} 掺杂GGSI玻璃蒸馏提纯前后的 $2.85\ \mu\text{m}$ 中红外荧光光谱(掺杂浓度为质量分数)

Fig.1 $2.85\ \mu\text{m}$ middle-infrared emission spectra of Er^{3+} -doped GGSI glasses pumped by 800 nm LD before and after distillation (doping concentration is represented in mass fraction)

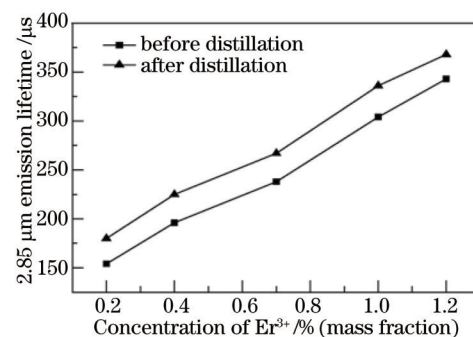


图2 不同 Er^{3+} 离子掺杂浓度的GGSI玻璃蒸馏提纯前后 $2.85\ \mu\text{m}$ 处荧光寿命曲线

Fig.2 Dependence of $2.85\ \mu\text{m}$ emission lifetime on the Er^{3+} ion concentration in GGSI glasses before and after distillation

2.3 羟基对光纤在中红外波段的损耗的影响

水在氧化物玻璃基质中通常以一OH形式存在,玻璃组分的改变会影响吸收峰位置与大小^[34]。由于在 2880 cm^{-1} 附近存在最强的吸收带,因此通常以 2880 cm^{-1} 附近吸收系数 α_{OH} 的大小表征羟基浓度大小:

$$\alpha_{\text{OH}} = -\frac{1}{l} \ln \frac{T}{T_0}, \quad (1)$$

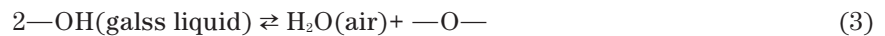
式中 l 为玻璃样品厚度, T_0 为玻璃基质的透射率, T 为 2880 cm^{-1} 处透射率。根据文献[35],

$$\alpha_{\text{dB}} = -\frac{10}{l} \lg \frac{P_T}{P_0} = 4.343\alpha, \quad (2)$$

式中 P_0 为输入功率, P_T 为输出功率, α_{dB} 为光纤损耗, α 为羟基衰减系数。若 α_{OH} 为 2 cm^{-1} ,即为光纤带来约为 10^3 dB/m 的损耗,使中红外材料的使用效率大大降低,因此有必要对玻璃进行除水。近年来出现了一系列除水方法,需要对这些方法进行总结概括,以得到更好的除水工艺。

3 去除—OH的方法

玻璃中的水(羟基)的来源主要是原料中存在的水分子,包括自由水和结合水,这些水分子在玻璃熔制过程中会通过可逆反应



生成羟基进入玻璃液中;连接在吸水性材料中金属离子周围的羟基,会以羟基的形式进入玻璃结构中;在玻璃熔制过程中,玻璃液中的羟基与大气周围的水也会不断发生可逆反应(3),因此熔炉气氛周围的水分子会进入玻璃中,形成羟基。因此,玻璃除水是通过控制可逆反应的平衡度,使反应尽可能向生成水的方向进行,除水的思路也是从减少—OH的来源、减少—OH的生成入手。

3.1 调节熔制条件

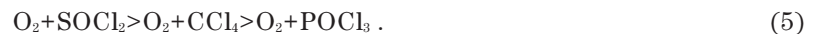
玻璃的熔化是一个吸热过程,温度升高有助于粘度的降低,加速气泡的运动,促使水分子的逸出。因此提高玻璃熔制温度成为一种传统的除水方法,其除水效果也在实际的玻璃生产中得到证实。另一种方法是延长熔制时间,直至反应(3)达到化学反应平衡。这两种方法都会受到熔炉腐蚀以及组分挥发的影响,除水效果必定会受到限制。这两种方法可以将 α_{OH} 降到 10 cm^{-1} 左右。

3.2 反应气氛除水法

反应气氛除水法(RAP)是指在玻璃熔制的过程中通入干燥气体鼓泡,由载气体带入除水剂,除水剂与玻璃基质中的一OH发生反应,产生—O—键,而 H^+ 以氢化物的形式逸出。常用的除水剂包括 Cl_2 、 CCl_4 、 SOCl_2 、 POCl_3 、 SF_6 等。载气体一般有高纯氧气、氮气、氩气等。以氯化物为例,反应机理为



从上可知,一般含电负性较强元素、可与—OH发生反应、夺取 H^+ 的物质可以作为除水剂。姜淳等^[36]认为在磷酸盐体系中, CCl_4 、 SOCl_2 和 POCl_3 三种除水剂的除水速率为



杨钢锋等^[37]的研究结果表明由鼓泡气体带入的除水剂是玻璃除水的主要动力;在通气的最初阶段,除水速率最快,提高除水温度、增大通气流量均有助于提高除水效率,且反应速率大小取决于—OH与 CCl_4 形成偶遇对概率的大小。

3.3 鼓泡法

鼓泡法是指在玻璃熔制过程中,将干燥的高纯氧气通入玻璃液中,使玻璃液中水的气压降低,使反应(3)向右进行,达到减少羟基的目的。也有人鼓入干燥的氮气,但这易使玻璃产生气泡,且不易去除。通氧的方法简单安全,可以将 α_{OH} 降到 1 cm^{-1} 左右。对于硅酸盐玻璃可以得到很好的效果^[38],但对于重金属氧化物玻璃,鼓泡法除水后吸收系数依然很强。于春雷等^[39]在磷酸盐玻璃中通氧 15 min 后,将羟基吸收系数降到 2 cm^{-1} ,继续增加通气时间,除水效果变化不明显。

在玻璃熔制过程中,使用搅拌的方法不仅可以使玻璃更加均匀,还有除羟基的作用。Wang等^[40]对比了搅拌和通入 O_2 和 CCl_4 等除水工艺的除水效果,发现单纯的搅拌并不能很好地降低羟基的含量,在通入 O_2 和 CCl_4 的同时进行搅拌,得到的 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—ZnO—TeO}_2\text{—AlF}_3\text{—PbF}_2\text{—ZrF}_4$ 玻璃, α_{OH} 达到 1.07 cm^{-1} 。应该强调的是

除水反应是一种化学平衡反应,搅拌作用可以使通氧的效果更明显。Ebendorff-Heidepriem 等^[41]使用高度纯净的无水环境熔制碲酸盐玻璃,在通入干燥气体的同时,每 15 min 将玻璃液搅拌 5~10 s,如此反复 9 次,得到 $\alpha_{\text{OH}}=0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。

3.4 制备卤素复合物

3.4.1 引入氟化物实验

加入氟化物除水,是近年来研究的热点。 F^- 比 O^{2-} 具有更大的电负性,与 H^+ 结合的趋势更大。因此在玻璃中, F^- 和 $-\text{OH}$ 发生如下反应:



任国仲等^[42]发现在亚碲酸盐玻璃中加入 ZnF_2 能有效地降低 $-\text{OH}$ 的浓度, $-\text{OH}$ 基团的浓度为 $0.017 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (α_{OH} 约为 0.1 cm^{-1}),是在空气中制备样品的 1/15。中国科学院西安光学精密机械研究所 Lin 等^[43]首次报道了无水玻璃体系,其制作的 $60\text{TeO}_2-30\text{ZnF}_2-10\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃在 $0.38\sim 6.1 \mu\text{m}$ 处没有出现 $-\text{OH}$ 吸收带(图 3)。Jiang 等^[44]等在 $56\text{GeO}_2-9\text{Na}_2\text{O}-4\text{Ga}_2\text{O}_3-31\text{PbF}_2$ 体系中发现,氟化物含量增加时,需要延长熔制时间使氟化物反应更充分。熔制 6 h 后,在 $3.1 \mu\text{m}$ 处 $\alpha_{\text{OH}}=0.006 \text{ cm}^{-1}$,通入氧气也被验证有较好的降低羟基的效果。

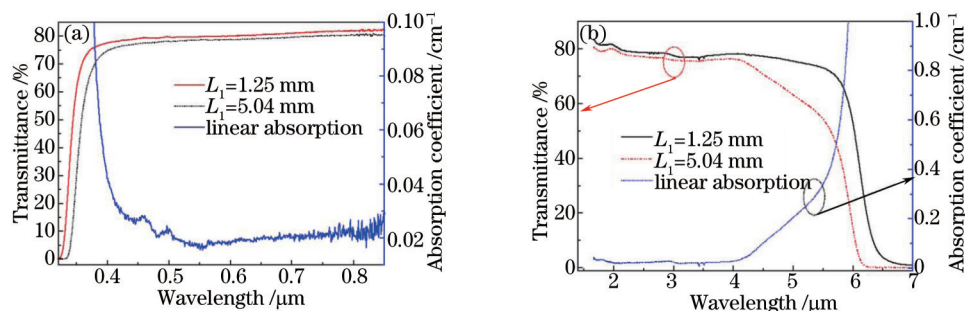


图 3 TZNF-30 玻璃的透过和吸收光谱(红线)。(a) 紫外-可见;(b) 中红外

Fig.3 Transmission and absorption spectra of TZNF-30 glass (in red).

(a) UV - VIS spectra; (b) mid-IR spectra

氧化物玻璃中加入氟化物已被多次证实能够降低羟基含量^[45-47],并且能够不同程度地降低声子能量,提高发光效率^[48-49]。一般情况下,随着氟含量的增加,羟基吸收系数减小。但加入过多,也会引起网络结构破坏严重,使吸收系数增加^[50]。

氟的引入使原来的玻璃体系性质发生变化。在碲酸盐玻璃中,随着氟含量的增加,玻璃转化温度 T_g 下降^[44,51-52],折射率基本上呈现线性下降趋势^[51],但由于玻璃组分不同, ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$, T_x 为玻璃析晶起始温度) 呈现不同的趋势。Zhan 等^[53]制备的 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 共掺的 $60\text{TeO}_2-30\text{ZnF}_2-10\text{NaF}$ 玻璃,其 ΔT 为 $149 \text{ }^\circ\text{C}$,比 $75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-5\text{Na}_2\text{CO}_3$ 玻璃($105 \text{ }^\circ\text{C}$)高,前者的成光纤性能增强。在 TZN 玻璃体系中,使用 ZnF_2 代替 ZnO 可以较好地提高玻璃的透射率^[51,54]。玻璃性质的变化往往伴随着玻璃结构的变化。Massera 等^[55]认为氟的引入会增加 $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ 的数量,引起网络结构的松弛,使 T_g 点下降;Liao 等^[50]认为 TeO_4 向 $\text{Te}(\text{O},\text{F})_{3+1}$ 、 $\text{Te}(\text{O},\text{F})_3$ 发生转变后, $\text{Te}(\text{O},\text{F})_3/\text{Te}(\text{O},\text{F})_{3+1}$ 的 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 键强度比未加氟化物玻璃 $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ 中 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 键强度高。

在氟化物除水过程中,氟的引入使原玻璃带有了氟化物玻璃的性质,可以预测新的玻璃体系析晶风险增加,成光纤性能降低。因此许多氟化物引入后,选择适宜的浓度及玻璃组分是下一步需要研究的重点。

3.4.2 引入氯化物

氟化物易与玻璃体系中的其他金属离子反应,且 F^- 移动速率大,新的玻璃析晶倾向大,加入电负性更小的氯化物成为一种新思路。Van Uitert 等^[56]通过理论计算,得出 ZnCl_2 玻璃在 $3.5\sim 4 \mu\text{m}$ 范围内,吸收、散射和材料色散都很小,过渡金属杂质和羟基引起的吸收损耗也很弱。Feng 等^[57]制作了 $60\text{TeO}_2-20\text{PbO}-20\text{PbCl}_2$ 玻璃,红外透射结果显示 $-\text{OH}$ 引起的透射损耗在 $3.4 \mu\text{m}$ 处为 0.17 cm^{-1} ,残留 $-\text{OH}$ 达到 10^{-6} 量级,非线性折射率为 $5.0 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$,比硅酸盐的非线性折射率大 20 倍。

表 1 为不同除水工艺的效果对比。

表1 不同除水方法的结果对比

Table 1 Results of different dehydration techniques

Dehydration technique	Glass	Key Procedures	Absorption coefficient $\alpha_{OH} / \text{cm}^{-1}$	Region
Budding oxygen	Te-Zn-La ^[39]	Dry O ₂ budding for 15 min	1.58	Shanghai, China
	Na-Ca-Si ^[38] (comparison with the dehydration effect of mid-infrared heavy metal oxide glass)	Wet mixed raw materials, dry gas flow	10 ⁻⁶	Japan
	Te-W-La-Bi ^[58]	High-purity raw materials, purified O ₂ atmosphere, dry O ₂ budding, fluorinating chemical reagent	0.001~0.002	Russia
Reaction atmosphere process	Nb ₂ O ₅ -ZnO-TeO ₂ -AlF ₃ -PbF ₂ -ZrF ₄ ^[40]	Stirring, dry O ₂ + CCl ₄ bubbling for 2 h	1.07	Xi'an, China
Stirring with budding oxygen	Te-Zn-Na-La ^[41]	Dry atmosphere, dry O ₂ budding, stirring for 9 times	0.1	Australia
Fluoride dehydration	56GeO ₂ -9Na ₂ O-4Ga ₂ O ₃ -31PbF ₂ ^[59]	Dried raw materials, dry atmosphere, O ₂ budding, fluoride dehydration	0.012	UK
	60TeO ₂ -30ZnF ₂ -10Na ₂ O ^[43]	Physical and chemical dehydration technique of materials, ultradry O ₂ atmosphere, fluoride dehydration	-OH free	Xi'an, China
Chloride dehydration	60TeO ₂ -20PbO-20PbCl ₂ ^[57]	Ultradry atmosphere, O ₂ +N ₂ budding, chloride dehydration	0.17	UK

4 结 论

玻璃除水的研究由来已久,要获得超低的羟基含量,必须认识羟基的来源,即原料中所含有的自由水、结构水、结晶水;原料中也会有吸水性原料,和水分子结合生成羟基,例如NaOH、Al(OH)₃所带有的羟基;在玻璃熔制过程中,还可能会生成羟基。结合羟基来源,玻璃的除水需要从两方面进行。

1) 减少-OH的引入。要求有精密、连续的干燥设备,通过物理、化学方法,如高温干燥塔和硅胶、浓硫酸干燥剂环境等,将原料进行深度干燥,减少羟基的引入。

2) 减少-OH的生成。首先要有超干燥的玻璃合成环境。玻璃中的羟基含量与周围气氛中的含水量密切相关,干燥的熔制环境至关重要。前面提到的通氧、RAP及引入氟化物等方法,都需要干燥的环境,使反应(3)尽可能向右进行,羟基生成水分子逸出。Dorofeev等^[58]在硅室超干环境中合成的67.7TeO₂-22.45WO₃-37.85La₂O₃-2Bi₂O₃玻璃体系,吸收系数达到0.001~0.002 cm⁻¹。通氧搅拌方法连续多次,也获得

了较好的效果^[41]。其次,在玻璃熔制过程中,通过化学反应减少—OH的存在,如反应气氛除水法,在玻璃中引入氟、氯化物。也有将原料和 $\text{NH}_4\text{F-HF}$ 混合,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 45 min ,再通入氧气,发现也能有效减少羟基含量^[55]。

传统的提高温度、延长时间等手段不能满足目前对于特种玻璃的需求。目前最广泛应用的是鼓入氧气法和气氛除水法。若要达到普通激光玻璃的羟基含量要求,一般需要足够长的反应时间,但超过一定时间就会达到除水极限。对于羟基吸收系数要求低的材料,单独通氧不能满足其性能要求。引入氟化物,会使羟基系数有很大改善,但氟化物的引入会影响原玻璃体系的机械性能、物理性质等。氯化物的引入研究并不充分,对玻璃性质、结构的影响需要进一步的研究。

除水过程受多重因素影响,单一的某一种方法并不能满足光学功能玻璃低羟基含量的要求,需要递进式多级除水措施,除水工艺要向精密设计、多层次除水的方向发展。

参 考 文 献

- 1 Angela B Seddon. Potential for using mid-infrared light for non-invasive, early-detection of skin cancers in vivo[C]. SPIE, 2013, 8576: 85760V.
- 2 Moinuddin Hassan, Xin Tan, Elissa Welle, *et al.*. Fiber-optic Fourier transform infrared spectroscopy for remote label-free sensing of medical device surface contamination[J]. Rev Sci Instrum, 2013, 84(5): 053101-053104.
- 3 Christoph A Hecker, Thomas E L Smith, Beatriz Ribeiro da Luz, *et al.*. Thermal Infrared Spectroscopy in the Laboratory and Field in Support of Land Surface Remote Sensing[M]. Thermal Infrared Remote Sensing, 2013, 17: 43-67.
- 4 William Green, Bart Kuyken, Xiaoping Liu, *et al.*. Mid-infrared silicon photonics[C]. Optical Fiber Communication Conference, 2013. OTh4I.7.
- 5 Conghe Song. Optical remote sensing of forest leaf area index and biomass[J]. Progress in Physical Geography, 2013, 37(1): 98-113.
- 6 Marta M Sewilo, B Whitney, M Meade, *et al.*. The mid-infrared view of star formation regions in the outer galaxy[C]. American Astronomical Society Meeting #222, #313.09, 2013.
- 7 J D T Smith, B T Draine, D A Dale, *et al.*. The mid-infrared spectrum of star-forming galaxies: Global properties of polycyclic aromatic hydrocarbon emission [J]. The Astrophysical Journal, 2007, 656(2): 770-791.
- 8 Li Pingxue, Yang Chun, Yao Yifei, *et al.*. Research process of 980 nm fiber laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(10): 100001.
李平雪, 杨 春, 姚毅飞, 等. 980 nm 光纤激光器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(10): 100001.
- 9 Zhang Bin, Yang Weiqiang, Hou Jing, *et al.*. All-fiber mid-infrared supercontinuum source from $1.9\text{ }\mu\text{m}$ to $4.3\text{ }\mu\text{m}$ [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1102013.
张 斌, 杨未强, 侯 静, 等. $1.9\text{--}4.3\text{ }\mu\text{m}$ 全光纤中红外超连续谱光源[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1102013.
- 10 Qin Zujun, Zhou Xiaojun, Wu Haocheng. Experimental investigation on multiwavelength Raman fiber laser at 1550 nm [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(s1): s100207.
秦祖军, 周晓军, 伍浩成. 1550 nm 波段多波长拉曼光纤激光器实验研究[J]. 光学学报, 2010, 30(s1): s100207.
- 11 Meisong Liao, Chitrarekha Chaudhari, Guanshi Qin, *et al.*. Tellurite microstructure fibers with small hexagonal core for supercontinuum generation[J]. Opt Express, 2009, 17(14): 12174-12182.
- 12 F Smektala, C Quemard, L Leneindre, *et al.*. Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 239(1): 139-142.
- 13 A M Heidt, J H V Price, C Baskiotis, *et al.*. Mid-infrared ZBLAN fiber supercontinuum source using picosecond diode-pumping at $2\text{ }\mu\text{m}$ [J]. Opt Express, 2013, 21(20): 24281-24287.
- 14 P Domachuk, N A Wolchover, M Cronin-Golomb, *et al.*. Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs[J]. Opt Express, 2008, 16(10): 7161-7168.
- 15 M Bernier, V Fortin, N Caron, *et al.*. Mid-infrared chalcogenide glass Raman fiber laser[J]. Opt Lett, 2013, 38(2): 127-129.
- 16 Xin He, Shanhui Xu, Can Li, *et al.*. $1.95\text{ }\mu\text{m}$ kHz-linewidth single-frequency fiber laser using self-developed heavily Tm^{3+} -doped germanate glass fiber[J]. Opt Express, 2013, 21(18): 20800-20805.
- 17 Pei-Wen Kuan, Kefeng Li, Guang Zhang, *et al.*. Compact broadband amplified spontaneous emission in Tm^{3+} -doped

- tungsten tellurite glass double-cladding single-mode fiber[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(6): 723-728.
- 18 Guoying Zhao, Ying Tian, Huiyan Fan, *et al.*. Efficient 2.7- μm emission in Er^{3+} -doped bismuth germanate glass pumped by 980-nm laser diode[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(9): 091601.
- 19 Shan Guan, Ying Tian, Yanyan Guo, *et al.*. Spectroscopic properties and energy transfer processes in $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped tellurite glass for 2.7- μm laser materials[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(7): 071603.
- 20 Fan Xiaokang, Wang Xin, Li Xia, *et al.*. 2.7 μm fluorescence and energy transfer process in Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped tellurite glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0116001.
范小康, 王欣, 李夏, 等. Er^{3+} 单掺与 $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的2.7 μm 光谱性质及能量转移过程[J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0116001.
- 21 D W Hewak, R S Deol, J Wang, *et al.*. Low phonon-energy glasses for efficient 1.3 μm optical fibre amplifiers[J]. *Electron Lett*, 1993, 29(2): 237-239.
- 22 Fuxi Gan. Optical properties of fluoride glasses: A review[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 184: 9-20.
- 23 M D O' Donnell, Kathleen Richardson, R Stolen, *et al.*. Tellurite and fluorotellurite glasses for fiberoptic Raman amplifiers: Glass characterization, optical properties, Raman gain, preliminary fiberization, and fiber characterization [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1448-1457.
- 24 Benjamin J Eggleton, Barry Luther-Davies, Kathleen Richardson. Chalcogenide photonics[J]. *Nat Photonics*, 2011, 5(3): 141-148.
- 25 Guillaume Guery. Elaboration and Optimization of Tellurite-Based Materials for Raman Gain Application[D]. Clemson: Clemson University, 2013. 7-39.
- 26 Adrian Carter, Bryce N Samson, Kanishka Tankala, *et al.*. Damage mechanisms in components for fiber lasers and amplifiers[C]. SPIE, 2004.5647: 561-571.
- 27 N I Min'ko, V V Varavin. Effect of water on the structure and properties of glass (Review)[J]. *Glass and Ceramics*, 2007, 64(3-4): 71-74.
- 28 N Kitamura, K Fukumi, J Nishii, *et al.*. Effect of hydroxyl impurity on temperature coefficient of refractive index of synthetic silica glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355(45-47): 2216-2219.
- 29 H A Hoppe, H Lutz, P Morys, *et al.*. Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_6\text{N}_8$: Fluorescence, thermoluminescence, and upconversion[J]. *J Phys Chem Solids*, 2000, 61(12): 2001-2006.
- 30 W Fan, L Htein, B H Kim, *et al.*. Upconversion luminescence in bismuth-doped germano-silicate glass optical fiber[J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 54: 376-379.
- 31 C Perez-Rodriguez, M H Imanieh, L L Martin, *et al.*. Study of the focusing effect of silica microspheres on the upconversion of Er^{3+} - Yb^{3+} codoped glass ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 576: 363-368.
- 32 Hrvoje Gebavi, Stefano Taccheo, Rolindes Balda, *et al.*. The effect of ZnF_2 on the near-infrared luminescence from thulium doped tellurite glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(12-13): 1497-1500.
- 33 Sun Jie, Nie Qihua, Dai Shixun, *et al.*. Effect of OH^- content on mid-infrared emission properties in Er^{3+} -doped Ge-Ga-S-CsI glasses[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(8): 836-840.
孙杰, 聂秋华, 戴世勋, 等. OH^- 对 Er^{3+} 掺杂Ge-Ga-S-CsI玻璃中红外荧光特性的影响[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(8): 836-840.
- 34 Giovanna Navarra, I Iliopoulos, V Militello, *et al.*. OH^- -related infrared absorption bands in oxide glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(21): 1796-1800.
- 35 Govind Agrawal. Applications of Nonlinear Fiber Optics[M]. Jia Dongfang, Yu Zhenhong (trans.). Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2002.
阿戈沃. 非线性光纤光学原理及应用[M]. 贾东方, 余震虹(译). 北京: 电子工业出版社, 2002.
- 36 Jiang Chun, Zhang Junzhou, Zhuo Dunshui. Investigation on removal of OH group in $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system phosphate laser glasses by means of RAP method[J]. *Chinese J Lasers*, 1996, 23(2): 182-186.
姜淳, 张俊洲, 卓敦水. $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统磷酸盐激光玻璃RAP法除水的研究[J]. *中国激光*, 1996, 23(2): 182-186.
- 37 Yang GangFeng, Zhao Sanyin, Deng Zaide, *et al.*. Removal of OH groups in Er^{3+} -doped phosphate glasses by reactive atmosphere process[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(5): 1083-1088.
杨钢锋, 赵三银, 邓再德, 等. 掺铒磷酸盐玻璃反应气氛法除水的研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(5): 1083-1088.

- 38 Shiro Takahashi, S Shibata, Mituho Yasu. Low loss and low OH content soda-lime-silica glass fibre[J]. *Electron Lett*, 1978, 14(5): 151-152.
- 39 Yu Chunlei, Dai Shixun, Zhou Gang, *et al.*. Influence of OH⁻ on the spectral properties in Er³⁺-doped tellurite glass[J]. *Science in China Ser E Engineering & Materials Science*, 2005, 35(9): 924-933.
于春雷, 戴世勋, 周刚, 等. OH⁻对掺铒碲酸盐玻璃光谱性质的影响[J]. *中国科学 E 辑*, 2005, 35(9): 924-933.
- 40 P F Wang, W N Li, B Peng, *et al.*. Effect of dehydration techniques on the fluorescence spectral features and OH absorption of heavy metals containing fluoride tellurite glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(4): 788-793.
- 41 H Ebandorff-Heidepriem, K Kuan, M R Oermann, *et al.*. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications[J]. *Opt Mater Express*, 2012, 2(4): 432-442.
- 42 Ren Guozhong, Chen Baojiu, Yang Yanmin, *et al.*. Effect of hydroxyl on the up-conversion luminescence of Er³⁺-doped oxyfluoride tellurite glasses [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2006, 27(3): 325-330.
任国仲, 陈宝玖, 杨艳民, 等. OH⁻对 Er³⁺掺杂的亚碲酸盐氟氧化物玻璃上转换发光的影响[J]. *发光学报*, 2006, 27(3): 325-330.
- 43 A X Lin, A Rysanyanskiy, J Toulouse. Fabrication and characterization of a water-free mid-infrared fluorotellurite glass[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(5): 740-742.
- 44 Xin Jiang, Joris Lousteau, Shaoxiong Shen, *et al.*. Fluorogermanate glass with reduced content of OH⁻ groups for infrared fiber optics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355(37): 2015-2019.
- 45 Wu Jialu, Zhang Junjie, Lai Yangqiong, *et al.*. Properties of structure and mid-infrared transmission in TeO₂-ZnCl₂-BaO-NaF glass system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(2): 277-282.
吴家禄, 张军杰, 赖杨琼, 等. TeO₂-ZnCl₂-BaO-NaF 玻璃系统的结构及中红外透过特性的研究[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(2): 277-282.
- 46 Virginie Nazabal, S Todoroki, A Nukui, *et al.*. Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: Thermal analysis, structural organization and spectral properties[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 325(1): 85-102.
- 47 Jiang Xiaoping, Yang Zhongmin, Feng Zhouming. OH⁻ removal and its effect on the fluorescent properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped barium gallogermanate glass[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(2): 243-246.
江小平, 杨中民, 冯洲明. OH⁻对掺 Er³⁺/Yb³⁺ 钡镓锗玻璃发光的影响及除水研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(2): 243-246.
- 48 A Miguel, M Al-Saleh, J Azkargorta, *et al.*. Spectroscopic properties of Er³⁺-doped fluorotellurite glasses[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(11): 2039-2044.
- 49 B Zhou, L L Tao, C Y Y Chan, *et al.*. Intense near-infrared emission of 1.23 μm in erbium-doped low-phonon-energy fluorotellurite glass[J]. *Spectrosc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr*, 2013, 111: 49-53.
- 50 Guihua Liao, Qiuping Chen, Jianjun Xing, *et al.*. Preparation and characterization of new fluorotellurite glasses for photonics application[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355(7): 447-452.
- 51 M D O'Donnell, C A Miller, D Furniss, *et al.*. Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 331(1-3): 48-57.
- 52 Hrvoje Gebavi, Stefano Taccheo, Rolindes Balda, *et al.*. The effect of ZnF₂ on the near-infrared luminescence from thulium doped tellurite glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(12): 1497-1500.
- 53 Huan Zhan, Aidong Zhang, Jianli He, *et al.*. 1.23 μm emission of Er/Pr-doped water-free fluorotellurite glasses[J]. *Appl Opt*, 2013, 52(28): 7002-7006.
- 54 I Savelii, F Desevedavy, J C Jules, *et al.*. Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(8): 1595-1599.
- 55 J Massera, A Haldeman, J Jackson, *et al.*. Processing of tellurite-based glass with low OH content[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(1): 71-77.
- 56 L G Van Uitert, S H Wemple. ZnCl₂ glass: A potential ultralow-loss optical fiber material[J]. *Appl Phys Lett*, 1978, 33(1): 57-59.
- 57 Xian Feng, Jindan Shi, Martha Segura, *et al.*. Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5 μm mid-infrared nonlinear applications[J]. *Opt Express*, 2013, 21(16): 18949-18954.
- 58 V V Dorofeev, A N Moiseev, M F Churbanov, *et al.*. High-purity TeO₂-WO₃-La₂O₃, Bi₂O₃ glasses for fiber-optics[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(12): 1911-1915.
- 59 Jiang Xin, J Lousteau, A Jha. Raw materials purification for the development of high performance infrared transmitting germanate glass fibres[J]. *Glass Technol*, 2009, 50(6): 315-318.