

激光二极管直接抽运中红外固体激光材料综述

彭雅珮^{1,2} 姜本学¹ 范金太¹ 袁新强¹ 张龙¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 利用激光二极管(LD)直接抽运稀土离子或过渡金属离子的方式产生中红外激光可以大幅度降低系统的复杂程度,提高效率。而找到合适的基质材料和离子能级结构是实现LD直接抽运产生中红外激光的关键。总结了相关研究进展和发展方向,主要包括高功率、高效率、激光二极管直接抽运的过渡金属离子掺杂II-VI族材料激光器和稀土离子掺杂晶体、玻璃、光纤、陶瓷等材料的固态激光器,这些激光器的输出涵盖了2~5 μm 波段,具有结构简单、成本低等优点。其中过渡金属离子掺杂II-VI族化合物,如Cr:ZnSe/ZnS,具有吸收和发射截面大、室温量子效率高、激发态吸收小等优点;而稀土离子掺杂材料,如Er³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺:玻璃,具有能级丰富,可多波长抽运获得多波长发光等优点。通过对稀土离子在不同基质材料中晶格场结构能级调控有望实现波长可控的中红外激光输出。

关键词 激光器;中红外固体激光器;过渡金属离子;稀土离子;II-VI族材料

中图分类号 TN248.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.020001

Review of in Mid-Infrared Laser Materials Directly Pumped by Laser-Diode

Peng Yapei^{1,2} Jiang Benxue¹ Fan Jintai¹ Yuan Xinqiang¹ Zhang Long¹

¹Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

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

Abstract Directly pumping rare-earth ions or transition metal ions doped laser materials can greatly reduce the complexity of laser system and improve the efficiency. Searching a suitable substrate material and ion energy level structure is key factor to realize the mid-infrared laser directly pumped by laser-diode (LD). Recently research progresses in mid-infrared solid-state laser of laboratory are introduced. This paper includes experimental research on the high power, high efficiency, LD direct pumping transition-metal ions doped II-VI materials laser and rare-earth ions doped crystals, glasses, fibers, and ceramics laser. Those lasers are featuring simple structure and low cost and covering 2~5 μm range wavelength. Cr²⁺-doped ZnSe and ZnS, featuring large absorption and emission cross-section, high quantum efficiency at room temperature and very low excited state absorption, are the most popular candidate. Er³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺-doped glasses possess rich energy level to emission multi-wavelength. By controlling the structure of rare-earth ions lattice field in different materials, it can realize tunable mid-infrared laser output.

Key words lasers; mid-infrared solid state laser, transition-metal ions, rare-earth ions, II-VI materials

OCIS codes 160.5690; 300.6340; 140.3380; 160.6990

1 引言

2~5 μm 波段对大气有着良好的透射率,被称为“大气窗口区”;同时在该波段内很多生物分子都有特征吸收,因而被称为“分子指纹区”;这使得2~5 μm 波段激光在军用和民用方面都显示出了巨大的潜力。军事领域的应用如激光制导、红外对抗、保密空间通信和卫星通讯等;民用如遥感探测、有毒气体(CO, CH₄, HBr

收稿日期: 2014-08-18; 收到修改稿日期: 2014-09-03; 网络出版日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(61378069,51102257,51302284)、上海市启明星计划(14QB1400900,14QB1402100)

作者简介: 彭雅珮(1988—),女,博士研究生,主要从事中红外激光陶瓷方面的研究。E-mail: mimi04849@gmail.com

导师简介: 张龙(1973—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事中红外激光材料方面的研究。

E-mail: lzhang@siom.ac.cn(通信联系人)

等)的痕量检测、精密光谱分析等。

在环境和大气科学研究方面,由于多种分子,例如 CO_2 、 CH_4 和 O_2 等气体分子的主要吸收峰一般处于红外和中红外波段,以红外乃至中红外波段高功率可调谐超短脉冲激光作为非线性激光雷达也已成为目前相应学科研究的热点和前沿。例如,近 $3\ \mu\text{m}$ 波段正好包含了大气的主要成分 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 N_2O 等的吸收峰,使其可以应用于大气环境监测^[1]。例如对于正面临的全球气候变暖,可以通过对大气中 CO_2 的检测了解具体的温室气体分布状况。与此同时也可以利用对 CO_2 、 H_2O 的观测来分析气象变化、大气云图等。由于近 $3\ \mu\text{m}$ 波段对这些大气成分所具有的识别频率,可以以此获得更精准的大气动态信息,并且相比于传统的探测方式,激光探测更为便捷简单^[2]。

同样,在生物医疗方面,2~5 μm 中红外激光也越来越重要。例如,在过去的十几年间,有越来越多对于表现生命体征气体的研究,尤其是由人体排放易挥发的标识疾病的气体格外引人注目,对呼吸排放气体的定量分析提供给人健康状况的重要信息,因为对呼吸气体的测量不会侵犯身体,对呼吸的取样和分析对比于通过血样对新陈代谢的测量更加具有优势,目前的呼吸测试包括分析氮氧化物(用于诊断呼吸道发炎)和分析 CO_2 (用于识别是否被大肠杆菌所感染)。考虑到吸收峰,可以用近 $3\ \mu\text{m}$ 的激光器采用光谱分析的方法来诊断,这种激光光谱分析呼吸的方式最主要的优点是能在线测量,在线测量不用像离线测量那样需要收集呼吸气体,而是实时测量呼吸排放的气体即可。在线测量可以避免测量样品在收集时的污染,并且能够实时地提供反馈信息实现高效率。此外,在快速的在线测量时可以获得不同呼吸阶段的浓度信息。另外,如正在使用的钬激光,由于 H_2O 对该波段的强吸收,近 $3\ \mu\text{m}$ 波段可以用于人体的组织切割和缝合手术,相比于传统的手术刀,激光手术的精度更高,可将光仅仅聚焦于癌细胞而不伤害其他正常细胞^[2]。

更为重要的是在阿秒科学和强场高次谐波研究这一目前国际上最新最前沿的科学研究领域,由于较长波长的激光驱动脉冲有更高的有质动力势,可以驱动产生更高能量的光子,因此利用较长波长的红外乃至中红外超短超强激光脉冲与物质相互作用,可以拓展产生高次谐波(HHG)的截止频率,产生更高能量和更短波长的紫外甚至X射线波段光子,在水窗口波段X射线激光乃至更短波长激光等前沿研究领域具有重要意义^[3]。同时考虑到由于激光驱动脉冲波长的增加,导致渡越时间的增加,由于电子波包的量子散射机制而降低高次谐波的产生效率,因此2~3 μm 的中红外高功率超短脉冲激光被认为是与物质相互作用,产生宽带高能X波段高次谐波的理想光源,也是进一步获得单个紫外和X波段阿秒脉冲激光光源的理想驱动源,在阿秒物理研究和产生“水窗”波段X射线相干辐射等前沿应用研究中具有极其重要的研究意义^[4]。

目前实现2~5 μm 中红外固体激光的主要方式有以下几种^[5],如图1所示。

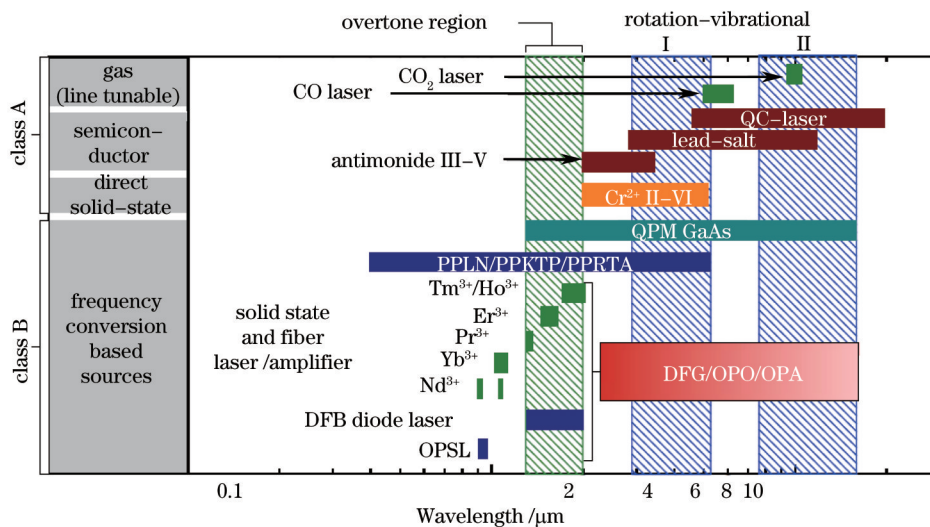


图1 中红外激光源与覆盖波长

Fig.1 Laser sources and typical wavelength coverage of mid-infrared laser

1) 频率转换:采用差频(DFG)、光学参量振荡(OPO)、光学参量放大(OPA)技术通过频率转换将短波调谐到中红外波长,例如采用 ZnGeP_2 或 AgGaSe_2 等红外晶体通过非线性频率变换技术实现;

2) 铽基异质结激光器:采用 InGaAsSb、InAs/(In)GaSb 等铽化物材料直接制作中红外波段的半导体激光器;

3) 量子级联技术:通过设计的量子阱导带激发态子能级电子共振跃迁到基态释放能量,并利用所发射光子的隧穿传递实现中红外波段激光的输出;

4) 稀土离子(RE^{3+})掺杂的低声子能量光纤玻璃或晶体:如 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂的晶体或光纤等;

5) 过渡金属离子掺杂的 II-VI 材料,例如 Cr、Co、Fe 掺杂的 ZnS、ZnSe 陶瓷。

以上方法均存在着一系列问题,比如频率转换不可避免地存在着系统复杂、能量损耗等问题;铽基异质结激光器在波长大于 $2\ \mu m$ 时效率降低;量子级联技术本身技术难度大、设备复杂;稀土离子掺杂材料的激光波长较为单一,且调谐范围窄。过渡金属离子掺杂的 II-VI 材料目前效率还较低,输出功率较小。然而,依靠离子(稀土离子和过渡金属离子)能级跃迁产生中红外激光的方式由于可以实现半导体激光器(LD)直接抽运,将大幅度降低系统的复杂程度,提高效率,一直是各国科学家研究的热点。过渡金属离子掺杂的 II-VI 材料发射波长涵盖整个 $2\sim 5\ \mu m$ 中红外波段,具有宽吸收发射带宽,低声子能量,弱电-声耦合作用和低无辐射跃迁,有望突破目前钛宝石超快激光和中红外激光需要倍频(SHG)、光学参量放大(OPA)等非线性方法而造成系统繁杂的“瓶颈”,实现 LD 直接抽运的超快中红外激光输出。但目前高质量材料的设计与获得是过渡金属离子掺杂的 II-VI 材料面临的主要问题。稀土离子(Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 等)掺杂的玻璃、晶体、光纤在中红外波段具有丰富的激光通道,可以实现多波长输出。目前稀土离子在中红外激光应用中面临的主要问题是:1) 激光通道一般位于 RE^{3+} 的两个激发态之间,尽管属于四能级机制,但大多数是自终止的,即激光下能级寿命远长于上能级。因此,大多数 $3\sim 5\ \mu m$ 激光必须在短脉冲抽运条件下才能运转,否则将形成激光下能级阻塞;2) $3\sim 5\ \mu m$ 激光通道的荧光分支比一般较小(小于 10%);3) 缺少理想的基质晶体;4) 发光波长相对较少,不能实现全部中红外波长的全覆盖。因此针对 LD 直接抽运产生中红外激光的需求设计、调控、制备合适的中红外固体激光材料是目前急需解决的关键,将大大推动 $2\sim 5\ \mu m$ 中红外激光的快速发展。

表 1 列出了几种不同稀土离子和过渡金属离子掺杂基质的光谱参数,可以看出如 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{2+} 等过渡金属离子的吸收和发射带宽都在数百到数千纳米尺度,而 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 等稀土离子的吸收和发射带宽仅为数个纳米尺度^[6-14]。利用过渡金属离子的光谱宽带有望实现超快激光输出。本文主要聚焦在过渡金属离子和稀土离子掺杂的低声子能量激光晶体、陶瓷和玻璃等增益介质上。

表 1 几种不同稀土离子和过渡金属离子光谱参数

Table 1 Spectral parameters of several rare-earth ions and transition-metal ions

	Cr^{2+}		Fe^{2+}		Ti^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}/Ho^{3+}		
	ZnS ^[6]	ZnSe ^[6]	ZnSe ^[7]	CdMnTe ^[7]	Sapphire ^[8]		YAG ^[9-10]	Fluoride glass ^[11]	YAG ^[12]
Absorption									
$\sigma_{ab}/(10^{-20}cm^2)$	100	110	97	52	6.5	0.17	0.8	0.75	0.57
λ_{ab}/nm	1690	1770	3100	3600	500	970	980	780	788
$\Delta\lambda_{ab}/nm$	350	350	1370	1910	110		50	40	40
Emission									
$\sigma_{em}/(10^{-20}cm^2)$	140	130	250	140	45	2.6	0.94	0.98	1.03
λ_{em}/nm	2350	2450	4350	5760	780	2937	2700	2098	2100
$\Delta\lambda_{em}/nm$	820	860	1610	1400	180		100	190	190
$\tau_{rad}/\mu s$	5.7	5.5	35	75	3.2	7800	9400	9800	7100
$\tau_{RT}/\mu s$	4.3	5.4	0.37	0.1~0.2		6900		7800	
$\eta(\tau_{RT}/\tau_{rad})$	0.8	~1	0.01	~ 10^{-3}				0.79	

2 中红外发光离子跃迁机理

发光是物质在热辐射之外以光的形式发射出多余的能量,因此任何物质的发光过程都将伴随着物质内部的能量转移变化,即当原子从高能态跃迁至低能态并以光辐射的形式释放能量时,物质即发光。发光的材料一般由基质材料和发光激活离子组成,有时一些发光材料内还同时具有改善发光性能的敏化离子。发

光的基质材料可以是气体、液体、固体(晶体、玻璃、高分子等)材料,发光的激活离子则可以是各种可能产生发光的离子,如过渡金属离子或稀土离子等。过渡金属离子和稀土离子由于含有不饱和的电子层(d层和f层),因此在近紫外至中红外光谱区域有吸收带。早期掺过渡元素的玻璃主要用作颜色玻璃和滤光玻璃,而20世纪60年代后由于掺入稀土离子的玻璃能发光至产生激光,因此作为激光介质材料而得到广泛的研究和快速的发展。

2.1 稀土离子

稀土离子具有独特的4f电子结构,而4f电子层受外层5s²和5p⁶电子层的屏蔽而受配位场影响较小,在玻璃中仍保持与自由离子基本相同的类线性光谱,因此稀土离子有别于其他发光激活离子而广泛应用于新型光功能玻璃的激活离子和敏化离子。

在元素周期表中,稀土元素主要包含15种镧系元素,分别从原子序数为57的镧(La)到原子序数为71的镱(Lu),加上位于IIIB族元素原子序数为21的钪(Sc)及原子序数为39的钇(Y)。由于Sc的化学性质与其他16个元素的化学性质差别较大,所以通常所说的稀土元素指除Sc以外的16个元素^[15-17]。稀土离子具有多重激发态能级,表现出丰富的可跃迁的电子能级和长寿命的激发态电子能级,因此可产生紫外-可见-红外很宽的光谱范围内的吸收和辐射^[18-20]。因此稀土离子的光学性质有别于其他发光离子,在基质材料中仍然保持与自由离子(原子)基本相同的类线性光谱特性,因而被广泛地作为激活离子和敏化离子。

稀土离子具有独特的4f电子层,受外层的5s²和5p⁶满电子层屏蔽,受外界电场、磁场及配位场等的影响小,使得稀土离子具有复杂的类线性光谱。因此研究玻璃中稀土离子的发光性质,主要是研究稀土离子内4f电子层的能级特征和运动状态。稀土离子在固体中通常以三价形式存在,在可见光或红外光区域所观察到的跃迁属于4fⁿ组态内的跃迁。镧系元素的原子的电子组态有两种:[Xe]4fⁿ6s²和[Xe]4fⁿ⁻¹5d¹6s², n=1, 2, 3, ..., 14(其中[Xe]: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶),而三价镧系离子的电子组态为:[Xe]4fⁿ⁻¹5s²5p⁶6s⁰。由于全空、全满和半满的电子轨道状态比较稳定,因此Gd³⁺、La³⁺和Lu³⁺的基态电子组态比较稳定,难以发生f-f电子受激跃迁而获得荧光。具有4f¹⁻¹³组态的稀土离子4f电子层结构不稳定,电子可在7个4f轨道上分布,具有丰富的电子能级从而可产生多种波长的发射光谱^[21-24]。

稀土离子的光谱是由一系列波长确定的线光谱组成,与离子所处的能级相对应。离子能级间跃迁产生的每一条谱线对应不同能级跃迁产生的光子能量、波长和波数。每个能级可用原子的量子数L、S和J表示为光谱项^{2S+1}L、光谱支项^{2S+1}L_J及微观状态等符号表示。在玻璃中,稀土离子的能级分裂大部分属于斯塔克分裂,能级分裂的数量取决于局域电场的数量,即在玻璃中的位置。图2为Er³⁺离子的4f¹¹电子组态的部分能级分裂情况示意图。

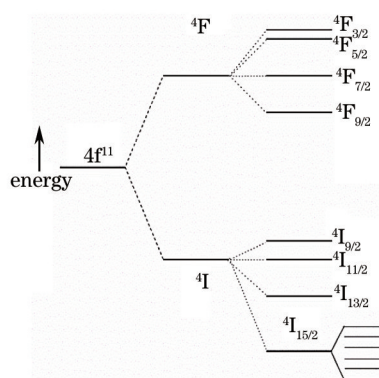


图2 Er³⁺离子的4f¹¹电子组态的部分能级分裂情况示意图

Fig.2 Schematic diagram of energy level splitting of 4f¹¹electron configuration in Er³⁺ ions

尽管在不同基质中稀土离子4fⁿ⁻¹组态的能级位置会因局域环境的不同而有所差别,但这种差别通常仅为几百个波数以内。图3为部分常用稀土离子4fⁿ组态的能级图,图中的能级位置由吸收光谱获得^[20,23]。基态能级设为0,各能级所示能量为该能级和基态能级之间的能级差,单位为波数(cm⁻¹),如Er³⁺离子⁴I_{13/2}能级为6600 cm⁻¹。从图3中可以看出,除Ce、Gd和Yb离子外的稀土离子均具有丰富的能级结构,且大多数稀土离子都可获得多波长的发光。目前已报道的获得中红外发光的稀土离子有:Er³⁺(2.7 μm和3.45 μm)、Tm³⁺

(2.3 μm)、 Ho^{3+} (2.81、3.22和3.95 μm)和 Dy^{3+} (2.86 μm)等。

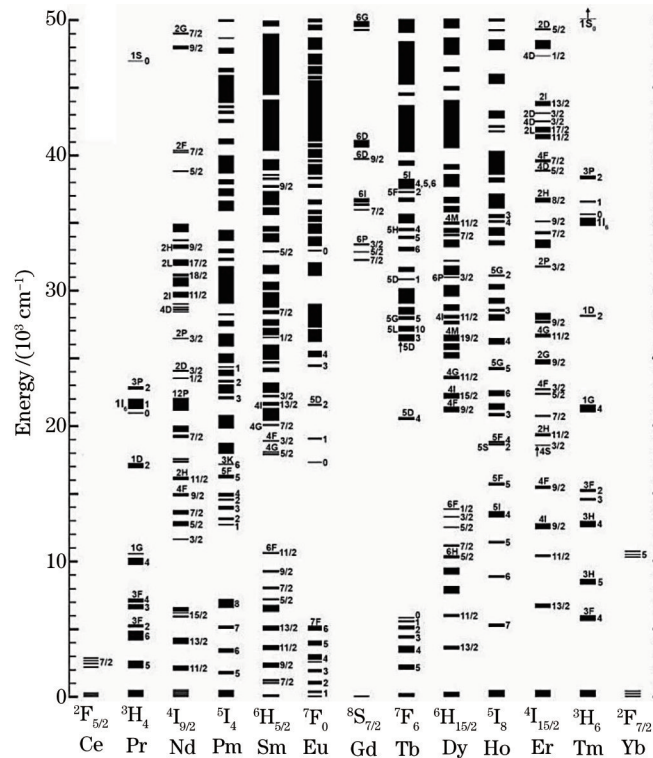


图3 部分稀土离子能级图

Fig.3 Simplified Dieke diagram

Tm^{3+} 离子能级丰富(部分能级结构图如图4所示),可由多波长抽运光抽运并获得多个波长的发光^[25]。 Tm^{3+} 离子拥有较短的上能级寿命,大约为250 μs ,是 Er^{3+} 离子上能级寿命的约1/40。另外, Tm^{3+} 离子有一个很明显的优势就是其激光斜率效率可以超过斯托克斯的限制(42%),可以通过优化激光输出耦合器和减少共振腔损耗来达到高的激光斜率效率。 Tm^{3+} 离子具有荧光寿命长、量子效率高等优点,且 Tm^{3+} 离子在790 nm附近拥有强吸收,能良好地与商用激光二极管匹配^[26]。 Tm^{3+} 离子之间的交叉弛豫能量转移是一个非辐射过程,单激发 $\text{Tm}^{3+}{}^3\text{H}_4$ 下能级粒子产生两个 $\text{Tm}^{3+}{}^3\text{F}_4$ 上能级粒子,即在2 μm 激光运行范围, Tm^{3+} 离子最大量子效率可达到200%^[27]。在高浓度 Tm^{3+} 离子掺杂时,能有效抑制1.47 μm 的发光,从而得到较好的1.8 μm 发射。 Tm^{3+} 离子拥有所有稀土离子中最宽广的波长调整范围,这说明了可以利用 Tm^{3+} 离子实现可调超短脉冲激光输出。相较于其他三价稀土离子, Tm^{3+} 离子掺杂的激光器拥有在1.8~2.1 μm 之间广大的连续可调频谱范围。而2.3 μm 发光产生于 Tm^{3+} 离子的 ${}^3\text{H}_4$ 能级到 ${}^3\text{H}_5$ 能级的跃迁,同时伴随着无辐射跃迁至 ${}^3\text{F}_4$ 能级的过程。在氟化物玻璃中, ${}^3\text{H}_4$ 能级的寿命(1.5 ms)远小于 ${}^3\text{H}_5$ 能级的寿命(6.8 ms),而 ${}^3\text{F}_4$ 能级粒子数的积累则更不利于2.3 μm 发光的产生。1989年,首次由Allen等^[28]利用790 nm光抽运 Tm^{3+} 离子掺杂ZBLAN光纤获得2.3 μm 激光输出,输出功率为1 mW,斜率效率为10%。同年,Allain等^[29]在676 nm(200 mW)抽运 Tm^{3+} 离子掺杂ZBLAN光纤中获得可调谐的输出功率为2.2 mW的2.3 μm 激光输出,调谐范围为2.2~2.5 μm 。2008年,英国Leeds大学的Richards等^[30]就是使用了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的石英光纤激光器当做抽运源来研究 Tm^{3+} 掺杂碲酸盐光纤激光输出。2010年,El-Agmy等^[24]在 Tm^{3+} 离子掺杂ZBLAN光纤中获得最大功率为150 mW的激光输出,斜率效率为7.8%,且并未出现输出饱和现象。关于 Tm^{3+} 离子掺杂ZBLAN光纤产生2 μm 激光性质的研究直到近几年才有大幅度突破^[31-33]。而在2014年,已经实现约100 W的 Tm^{3+} 离子掺杂光纤激光输出,斜率效率为42%^[34]。除了在ZBLAN光纤中实现激光输出外,单频 Tm^{3+} 离子掺杂光纤激光器也达到1 kW、110 ns的2 μm 激光输出^[35]。

基于 Er^{3+} 离子 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级到 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 能级的跃迁发光(2.7 μm),1967年,首次报道在LiYF晶体中获得荧光光谱(Er^{3+} 离子的能级结构图如图5所示)^[36-37]。在氟化物光纤中使用抽运光为476.5 nm,获得 Er^{3+} 离子2.7 μm 激

光输出^[38-39]。之后,Allain等^[40]首次在Er³⁺离子掺杂ZBLAN光纤中获得由476.5 nm抽运的2.7 μm单模激光输出,输出功率为250 μW,线宽小于2 nm。随后Pollnau等^[41-48]大量且系统研究了Er³⁺离子在ZBLAN光纤中的2.7 μm激光输出。随着光纤质量的提高及抽运技术的发展(由791 nm转变为使用975 nm激发光源),Er³⁺离子在ZBLAN光纤中的输出功率从一开始的毫瓦级提升至最大功率24 W^[47,49-52]。关于高Er³⁺离子掺杂ZBLAN光纤还有待进一步的研究,以解决光纤中热光效应和易析晶现象的问题,利用大模场面积或多芯ZBLAN光纤有可能获得百瓦级的2.7 μm激光输出^[53]。

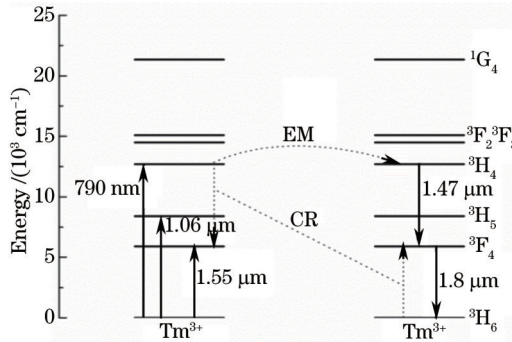
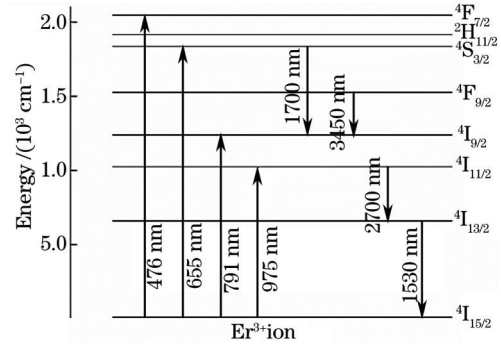
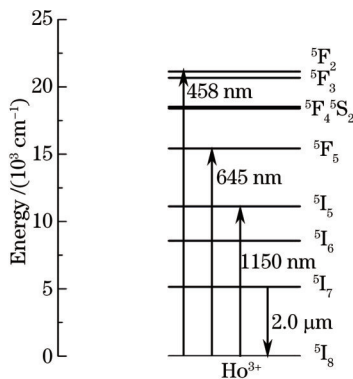
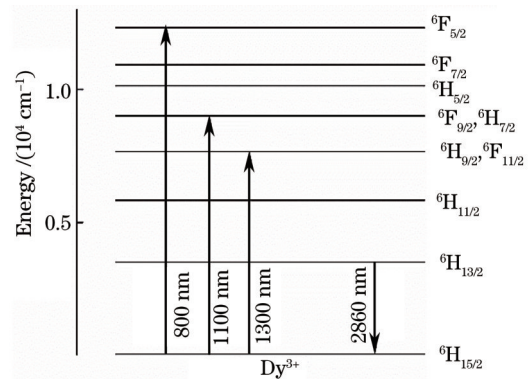
图4 Tm³⁺离子能级结构图Fig.4 Energy level structure of Tm³⁺ ions图5 Er³⁺离子能级结构图Fig.5 Energy level structure of Er³⁺ ions

图6为Ho³⁺离子的能级结构图,利用1.1 μm抽运光通过⁵I₆→⁵I₇的能级跃迁获得2.9 μm的荧光输出;利用532 nm抽运光通过⁵S₂,⁵F₄→⁵F₅能级的跃迁获得3.22 μm的荧光;利用890 nm抽运光通过⁵I₆→⁵I₆的能级跃迁获得3.95 μm的荧光。由于⁵I₆能级寿命(3.5 ms)远小于⁵I₇能级寿命(12 ms),2.9 μm荧光的辐射跃迁为自终止跃迁,难以获得激光输出。1990年,Wetenkamp等^[54]首次在ZBLAN光纤中获得2.9 μm的激光输出,当抽运光为640 nm时,输出最大功率为10 mW,斜率效率为3%~4%;当抽运光为750 nm时,输出最大功率为0.8 mW,斜率效率为1%。级联激光可将激活的Ho³⁺离子(⁵I₆能级)依次跃迁至⁵I₇、⁵I₈能级,通过共振转移⁵I₇能级粒子数以提高2.9 μm发光效率^[55-57]。在波长为1150 nm的拉曼光纤激光器的抽运下可获得最大功率为3 W、斜率效率为65%的激光输出。另外,可通过稀土离子共掺的方式降低2 μm激光输出,如共掺的Pr³⁺离子可将Ho³⁺:⁵I₇能级的能量转移至Pr³⁺:³F₂能级,迅速降低Ho³⁺:⁵I₇能级粒子数,抑制2 μm激光输出^[28,58-60]。近期研究发现,基于Ho³⁺离子⁵I₇→⁵I₆能级的激发态吸收(ESA)现象,在1175 nm的拉曼抽运光激发下,Ho³⁺离子单掺ZBLAN光纤在不产生2 μm激光的同时仍可稳定产生2.9 μm激光输出^[61-62]。其次,Ho³⁺离子掺杂ZBLAN光纤在532 nm的Nd:YAG激光器抽运下可获得11 mW的中心波长为3.22 μm的激光输出,斜率效率为2.8%^[29]。Ho³⁺离子掺杂ZBLAN光纤在640 nm抽运光条件下可获得最大11 mW的中心波长为3.95 μm的激光输出^[63-64]。

Dy³⁺离子可通过⁶H_{13/2}→⁶H_{15/2}能级间的跃迁获得2.9 μm激光输出,Dy³⁺离子的能级结构图如图7所示。关于Dy³⁺离子的2.9 μm激光输出的报道较少。2003年,Jackson首次在ZBLAN光纤中报道了Dy³⁺离子由

图6 Ho³⁺离子能级结构图Fig.6 Energy level structure of Ho³⁺ ions图7 Dy³⁺离子能级结构图Fig.7 Energy level structure of Dy³⁺ ions

1100 nm Yb³⁺离子掺杂石英光纤激光器抽运的2.9 μm激光输出,最大输出功率为275 mW,斜率效率为4.5%。此后,抽运光源更换为输出波长为1300 nm的Nd:YAG激光器时,获得最大输出功率为180 mW,斜率效率为45%的2.9 μm激光输出^[65]。Dy³⁺离子的2.9 μm激光输出还有一些其他的相关报道^[65-67]。

2.2 过渡金属离子

过渡金属元素 Cr、Co、Fe、Ni 位于元素周期表的第四周期,具有不饱和的 d 壳层电子,次外层电子构型为 3dⁿ(0<n<10)。Sugano 等^[68]根据 d 层电子和晶格场研究过渡金属离子的晶场劈裂情况,Cr²⁺、Co²⁺、Fe²⁺和 Ni²⁺离子的能级在晶场的作用下一般劈裂为两能级或三能级。Fazzio 等^[69]进一步计算得到了 TM²⁺在 ZnS 和 ZnSe 中详细的能级结构,如图 8 所示。

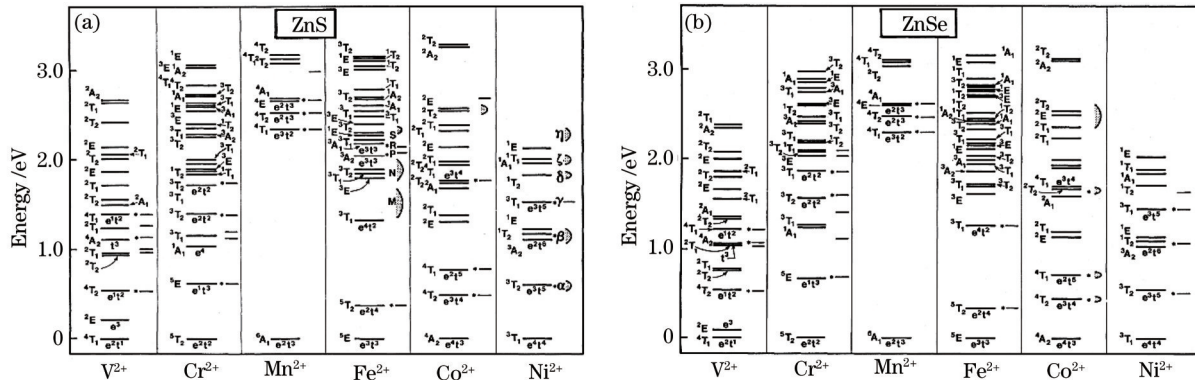


图 8 过渡金属离子的 3d 电子在(a)ZnS 和(b)ZnSe 中的能级结构

Fig.8 Calculated multiplet structures for 3d impurities in (a) ZnS and (b) ZnSe

尽管多种 TM²⁺离子在 II-VI 族化合物中的发光波长都在中红外波段,但不同离子的发光特性也不尽相同。主要从以下几个方面进行区分:

1) 室温量子效率 η_{RT}

由于非辐射跃迁的影响,大多数中红外激光材料无法实现室温下的连续激光输出。除基质因素外, TM²⁺离子的分裂能级间的跃迁特性也决定着材料的发光性能。理想的中红外激光介质要求当温度升高时上能级寿命不会因为非辐射跃迁几率增大而出现明显的下降,室温下的量子效率能保持在较高的水平上。

2) 吸收截面 σ_{abs} 和发射截面 σ_{em}

吸收截面越大,意味着掺杂离子对抽运光的吸收几率会增大,上能级储能能力强,同样的掺杂浓度条件下所需要的抽运能量更小。发射截面大意味激光介质的增益系数大,抽运阈值低。

3) 激发态吸收 ESA

当激活离子在抽运源的作用下由基态变为激发态时,在激发态能级的进一步吸收跃迁会造成上能级粒子数减少,抽运效率下降;同时更高能级的存在会增大材料非辐射跃迁的几率,降低材料的发光效率。

对目前常见的过渡金属离子(Cr²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺)的发光特性进行筛选,概述如下:

a) Ni²⁺(3d⁸)

Ni²⁺在 ZnSe 中的发光特性如图 9 所示。3 个主要的吸收带分别对应 ³T₁(F)到 ³T₂(F)、³A₂(F)、³T₁(P)的跃迁。实验只在极低的温度(20 K)下检测到了 Ni:ZnSe 的发光。即便在很低的温度(100 K)下 Ni 也会发生强烈的浓度猝灭现象,使得该材料不太可能在室温下运转实现激光输出。

b) Co²⁺(3d⁷)

Co²⁺在 ZnSe 中的吸收和荧光光谱如图 10 所示。Co²⁺的基态能级 ⁴F 分裂为 ⁴T₁(F)、⁴T₂(F)、⁴A₂(F)。最低能量的吸收和发射发生在 ⁴T₂(F)和 ⁴A₂(F)之间(2.6~3.2 μm)。但由于这两个能级之间的跃迁是对称性禁阻的^[70],所以吸收和发射截面都非常小(4×10⁻²⁰~8×10⁻²⁰ cm²)。两个短波长的强吸收带发生在 ⁴T₁(P)→⁴A₂(F)(0.7 μm)和 ⁴T(F)→⁴A₂(F)(1.4~2 μm)。⁴T₂(F)的激发态吸收(ESA)较为严重。

低温观察到 ⁴T₂ 的能级寿命为 1 ms 左右^[71],而 200 K 以上非辐射衰减严重。这是由于最低能级跃迁禁阻,导致上能级寿命延长,非辐射过程参与的可能性增大所致。室温下 Co 掺杂的量子效率为 8%~25%。

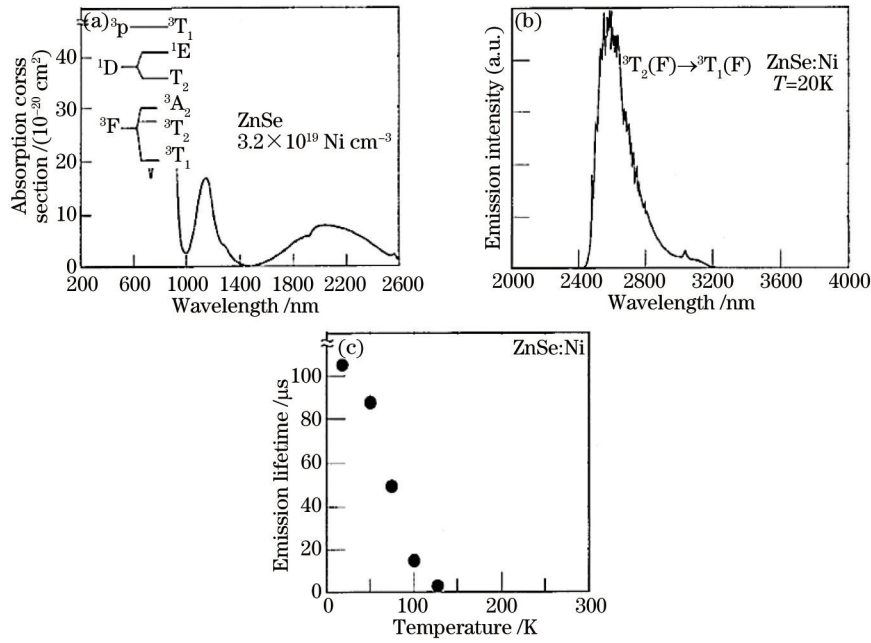


图9 Ni²⁺:ZnSe的发光特性。(a) 吸收截面光谱; (b) 发射光谱; (c) 不同温度下的寿命
Fig.9 Spectral characteristics of Ni²⁺:ZnSe. (a) Absorption cross section; (b) emission spectrum; (c) temperature dependent lifetime

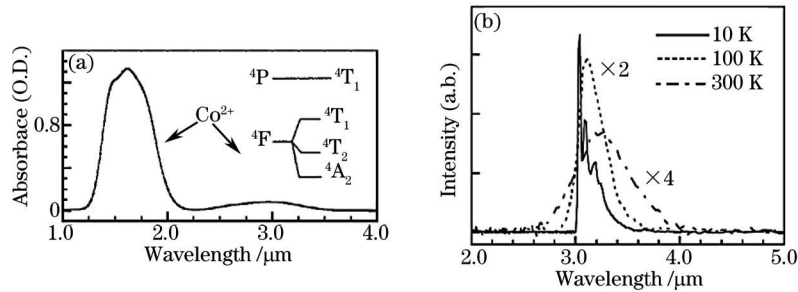


图10 Co²⁺:ZnSe的发光特性。(a) 能级结构、室温下吸收光谱; (b) 不同温度下荧光光谱
Fig.10 Spectral characteristics of Co²⁺:ZnSe. (a) Energy level structure and absorption spectrum at room temperature; (b) emission spectra in different temperatures

c) Fe²⁺(3d⁶)

3dⁿ 的光谱特性与 3d⁽¹⁰⁻ⁿ⁾ 类似, 因此 Fe²⁺ 的光谱特性与 Cr²⁺ 类似(3d⁴)。Fe²⁺ 在 ZnS/ZnSe 中的吸收峰值在 3 μm 附近, 发射带波长覆盖了 3~5 μm。但其寿命-温度曲线表明在 150 K 左右材料发光出现了热猝灭的现象, 这也影响了其室温下激光的应用(见图 11)。室温下(300 K)Fe 在 ZnSe 中的荧光寿命仅约为 370 ns。

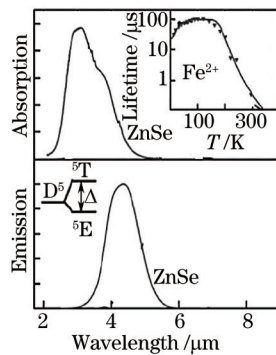


图 11 Fe²⁺:ZnSe 的光谱特性
Fig.11 Spectral characteristics of Fe²⁺:ZnSe

d) $\text{Cr}^{2+}(\text{3d}^4)$

Cr^{2+} 掺杂的ZnS/ZnSe是中红外激光材料发展历史上的一个重要突破。 $\text{Cr}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 具有一系列重要的特性,例如:几乎不存在温度猝灭现象,其室温下量子效率接近1;材料的吸收和发射截面约 10^{-18} cm^2 ,比常见的Nd:YAG晶体高了两个数量级;激发态吸收接近0等。其优良的发光特性成为研究中红外激光材料的最佳入门选择。

$\text{Cr}^{2+}(\text{3d}^4)$ 离子晶场强度低,从 ${}^5\text{T}_2$ 态至 ${}^5\text{E}$ 态是唯一被允许的吸收跃迁, ${}^5\text{E}$ 是最低的激发能级,这种结构决定了不存在任何的ESA和频率上转换。该掺杂晶体的吸收谱在 $1.7\sim 1.9 \mu\text{m}$,发射谱在 $2\sim 3 \mu\text{m}$ 范围,由于中红外波段的输出,因此在科学研究、医学、工业等领域有重要的应用,例如光谱学、半导体学、激光外科、遥感、微量气体检测等。 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 是掺杂二价铬的典型激光晶体,其热导率约为 $70\times 10^{-6} \text{ K}^{-1[72]}$,几乎与掺钛蓝宝石激光晶体相当,并具有较强的发射截面($1.8\times 10^{-18} \text{ cm}^2$),生长技术比较成熟,是一种实用性较强的可调谐激光介质,到目前为止已经实现了锁模^[73]、调Q^[74]、连续^[74-77]等多种形式的激光运转,表2给出了该晶体与掺钛蓝宝石激光晶体的性能对比。表3给出了ZnSe及ZnS晶体的物理特性参数。另外,表4为 Cr^{2+} 离子掺杂激光晶体的光谱性质比较。

表2 Cr:ZnSe与钛蓝宝石激光晶体性能对比

Table 2 Performance comparison of Cr:ZnSe and Ti-sapphire laser crystal

Crystal	$\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$
Transition level	${}^2\text{E}\rightarrow\text{T}_2$	${}^3\text{E}\rightarrow\text{T}_2$
Lifetime / μs	3	10
Emission wavelength /nm	800	2300
Linewidth	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	4300
	$\Delta\lambda / \text{nm}$	300
	$\Delta\lambda/\lambda / \text{nm}$	0.38
$\sigma_{\text{abs}} / (10^{-20} \text{ cm}^2)$	6.5	87
$I_{\text{sat}} / (\text{kW}/\text{cm}^2)$	2000	14

表3 ZnSe及ZnS晶体物理性质的比较

Table 3 Comparison of physical properties in ZnSe and ZnS

	Band gap energy /eV	Thermal conductivity /(W/mK)	Thermal shock coefficient /($\text{W}/\text{m}^{1/2}$)	Thermal lens coefficient $dn/dt / (10^{-6} \text{ K}^{-1})$
ZnSe	2.83	19	5.3	70
ZnS	3.84 ^[78]	27 ^[79]	7.1 ^[72]	46 ^[72]

表4 Cr^{2+} 掺杂离子激光晶体的光谱性质比较Table 4 Comparison of basic properties in Cr^{2+} ions doped laser crystals

	$\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$	$\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$	$\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$	$\text{Cr}^{2+}:\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$	$\text{Cr}^{2+}:\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$
$\sigma_{\text{em}} / (10^{-19} \text{ cm}^2)$	18	14	18	27	
$\lambda_{\text{em}} / \mu\text{m}$	1.6~3	1.6~3	1.8~3	2.515(peak value)	2.1~3.50
$\tau / \mu\text{s}$	6	4.5	6	1.4	4.8±0.3
$\sigma_{\text{abs}} / (10^{-19} \text{ cm}^2)$	9		30		
$\lambda_{\text{abs}} / \mu\text{m}$	1.4~2.3	1.4~2.2	1.9~2.3	1.5~2.3	1.5~2.3
$\lambda_{\text{abspeak}} / \mu\text{m}$	1.8 ^[77]	1.67 ^[80]	1.9 ^[81]	1.9 ^[82]	1.9 ^[83]

Cr^{2+} 的能级结构中, ${}^5\text{T}_2$ 和 ${}^5\text{E}$ 两个能级对激光跃迁起决定性作用。这两个能级与寄主材料点阵耦合,从而形成了宽波段高效率的四能级激光系统^[84]。因为 Cr^{2+} 离子激发态能级来源于最外层3d能级电子,能级活动不会被 Cr^{2+} 离子的其他电子屏蔽,并强烈地耦合到ZnS/ZnSe的晶格点阵中。各能级的耦合过程并不相同,因为各个能级的波函数是不同的。这种效果造成了热平衡条件下 Cr^{2+} 离子周围连接长度根据离子所处电子能级不同而变化。热平衡条件下, ${}^5\text{T}_2$ 和 ${}^5\text{E}$ 能级之间结构对等有很大的不同,使得辐射跃迁在高电子能级上终止,在室温下被有效地清空。高振动能级态很快返回热平衡状态,这是典型的四能级结构,高效率,低阈值。振动耦合

产生了极宽的吸收带和发射带,半峰全宽大于400 nm。这在实际的激光应用中具有以下优势:

1) 抽运源的可选择范围广。在1400~2100 nm的波段范围内,可用作 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 抽运源的激光源有 $\text{Co}:\text{MgF}_2$ ^[85](1.6~2.1 μm)、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 激光器^[86-87](1.9~2.1 μm)、Er光纤^[88](约为1.6 μm)、InGaAsP/InP 半导体激光器^[89](1.6~1.9 μm)等,如图12所示;

2) 超宽的发射带宽结合适当的荧光寿命,使得 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 非常适合于飞秒超短脉冲激光输出($\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 的时间带宽积分别为0.335^[90]和0.46^[73]);

3) 可调谐输出波段范围大(约为1000 nm),通过在激光腔体中插入 CaF_2 棱镜等手段即可实现在2000~3000 nm波段范围内进行选择性的激光波长输出;

4) 宽的吸收带以及接近零的激发态吸收(IESA)使 $\text{Cr}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 可用作为一系列激光介质的被动调Q可饱和吸收体,如 $\text{Ho}:\text{YAG}$ (2.08 μm)^[91]、Er玻璃(1540 nm)^[92]、Er:YAG(1645 nm)^[93]等。

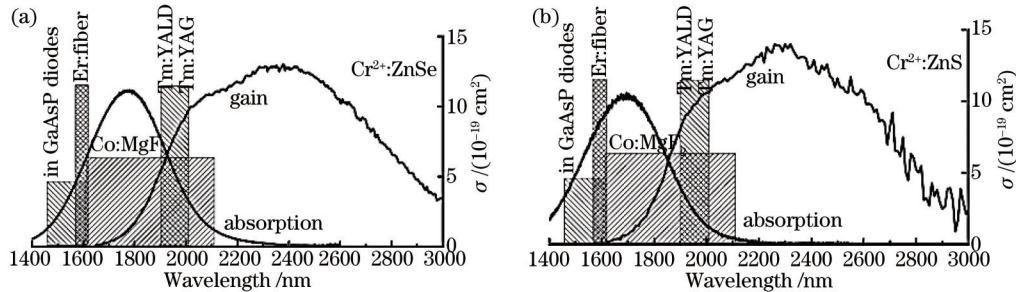


图12 (a) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 和(b) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的吸收和发射截面及可选择的抽运源种类

Fig.12 (a) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ and (b) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ absorption and emission cross-section and alternative types of pump sources

对 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 荧光寿命的研究,众多的研究结果不尽相同。早期的研究结果^[94-95]报道 Cr^{2+} 在 ZnSe 中的寿命约几个微秒,并且到室温时仍保持不变,这种情况在中红外激光材料中并不多见,被认为是由于 ZnSe 低的声子能量所造成的。De Loach等^[96]首次直接测定了荧光寿命 τ 。深入的研究发现 Cr^{2+} 离子的荧光寿命存在温度依赖关系 $\tau(T)$,并且随温度出现反常上升现象,从5 μs (4 K)升高到8 μs (300 K)。对 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 的研究得出相似的结果,不同的是 Cr^{2+} 在 ZnS 中的荧光寿命相对较短,并且在200 K以上出现较明显的温度猝灭现象,这是因为 ZnS 较高的声子能量所致,如图13所示。

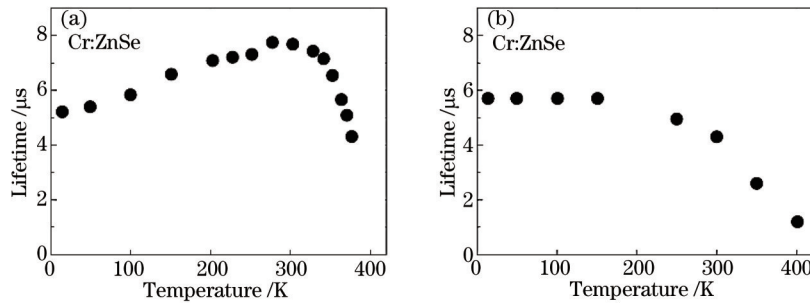


图13 (a) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 和(b) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 中的荧光寿命与温度的关系

Fig.13 Temperature dependence of fluorescence lifetime of (a) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ and (b) $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$

除温度外, Cr^{2+} 在 ZnS/ZnSe 中的荧光寿命与掺杂浓度的关系也存在较大的分歧。Burger等^[97]总结对比前人的研究成果认为 Cr^{2+} 在 ZnSe 中只有当浓度高于 10^{19} atom/ cm^3 时才会出现明显的浓度猝灭现象[见图14(a)]。Sennaroglu等^[98]则给出了不同的结果,即使在较低的浓度下, Cr^{2+} 的发光强度和效率随温度上升也只呈现出单调下降的趋势[图14(b)、(c)]。可以确定的是, Cr^{2+} 在材料的吸收和发射谱的重叠所导致的发光离子的再吸收现象是 Cr^{2+} 在 ZnS/ZnSe 中出现浓度猝灭的重要原因^[99]。而相对于 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, Cr^{2+} 在 ZnS 中的吸收和发射带均向短波方向偏移。这是由于 ZnS 的禁带宽度较大,晶体场原因所造成的 Cr^{2+} 离子的能级劈裂相对于 ZnSe 更宽。

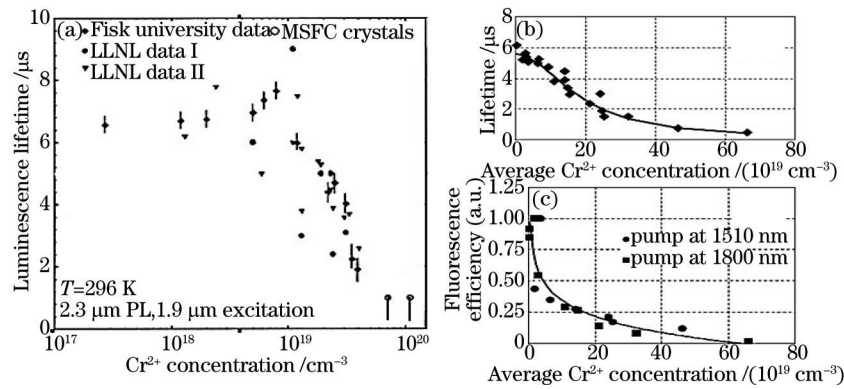


图 14 不同研究结果所报道的 Cr^{2+} 在 ZnSe 中发光的浓度淬灭现象。(a) Burger *et al.*^[97]; (b),(c) Sennaroglu *et al.*^[98]

Fig.14 Concentration quenching phenomena of luminescence in $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ in different reported results.

(a) Burger *et al.*^[97]; (b),(c) Sennaroglu *et al.*^[98]

3 中红外激光增益介质的现状和发展趋势

1958年,由Schawlow等^[100]提出了第一篇讨论有关红外固体激光器技术可行性的文章。晶体激光器在激光历史上扮演了重要的角色,特别是中红外激光器。事实上,自从1960年Maiman等^[101-102]提出的世界上第一台红宝石激光器诞生($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)开始,铬离子掺杂蓝宝石基质材料已经在激光设备中扮演了一个关键角色。固体激光技术便得到极速发展。激光技术的发展促使了激光材料被大量地研究,许多固体激光材料被相继研发出来。具有讽刺意味的是,第一篇投稿到Physical Review Letters题为“红宝石激光器”的文章被拒绝了,但最后却成功发表在Nature上^[101]。其中,最具代表性的固体激光器为钛蓝宝石激光器($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 或Ti:S),特色为其可调带宽超过中心波长的一半。钛宝石激光器打开了在科学研究、感测和医疗应用上可调和超短激光的新领域。当前,Ti:S是最广泛使用的可调固态激光器。

1962年,Kiss等^[103]成功研制出另一个中红外系统,掺掺杂氟化钙晶体,输出2.36 μm 激光。这种激光器经由氙灯抽运,可以实现脉冲和连续波模式运转^[103-104]。白光光源也被用来抽运在氦气冷却下的掺掺杂氟化钙晶体^[105]。这种材料的另一个有趣的特点是随着激光输出运转, Dy^{2+} 离子的价态转变为 Dy^{3+} 离子,缓慢减少活性离子 Dy^{2+} 的浓度。除了这种负面效应外,目前这是唯一对于2.3 μm 水窗口波长范围内的激光可操作方法,具有引人注目的应用。

中红外激光材料的激活离子可分为4组:过渡金属(如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{2+}),二价和三价镧系元素(Tm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+}),镧系元素(U^{3+}),F-centers。为了扩大离子的吸收抽运带宽,提高激光效率,Voron'ko等^[106]建议使用一种新的基质,一个混合无序系统(固溶体)。这个概念进一步成功地用于开发可调和超短脉冲激光。这种方法使得从一个窄带的稀土产生离子飞秒脉冲成为可能^[107]。

第一个可调连续波固体激光器是基于二价3d过渡金属离子。在1963年贝尔实验室Johnson等^[108]演示了氟化物基质中镍和钴离子的激光运转情况。闪光灯抽运 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 基质,激光运转约在1.6 μm 。一年后同一作者团队完成了 $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$ 和 $\text{Co}^{2+}:\text{ZnF}_2$ 在波长范围1.75 μm 和2.16 μm 的激光输出^[109]。同时, Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子的激光输出在其他基质中也有报导^[100-101]。然而,所有这些介质的缺点都是具有低的有效发射截面。同时 Ni^{2+} 掺杂晶体存在激发态吸收,而解决方法是需要冷却晶体来增加上激光能级寿命。因此,为了激光输出,所有的这些激光都需要低温冷却。这在一定程度上阻碍了这些激光器的商业发展。激光抽运的出现允许抽运能量聚焦注入激光增益介质,对于低发射截面能部分补偿。使用激光抽运在 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 掺杂 MgF_2 中已实现连续激光输出^[112-113],之后又实现了室温下运转。

产生中红外激光的另一种重要的激活离子是 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Er^{3+} 等稀土离子,发射的中红外激光光谱区域在1.6、2、3 μm 附近。这些离子的发光波长较窄,无法像过渡金属离子那样实现宽的调谐。早期 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂晶体的开拓性工作可追溯到1962年,Johnson等^[114-115]报道了激光操作在 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 掺杂的 CaWO_4 晶体的2 μm 激光输出以及在相同晶体掺杂 Er^{3+} 离子实现1.6 μm 波段激光输出^[116]。

在过去的二十年中国态激光领域的发展是由很多因素推动的。其中包括二极管抽运的发明^[117],推动了

紧凑、室温、连续可调和超短脉冲钛蓝宝石激光器的发展^[118], Tm^{3+} 掺杂晶体($\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$ 、 $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ 、 $\text{Tm}^{3+}:\text{YVO}_4$ 和 $\text{Tm}^{3+}:\text{YSGG}$)提供可调连续波在 1.86 μm 和 2.3 μm 之间的发光^[119-120]和掺杂 Er^{3+} 离子的晶体可以在 2.7~2.9 μm 波长范围内运作,在医学应用方面是非常有意义的。Huber 等^[121-122]第一个报道室温激光二极管抽运的 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂石榴石激光器。从 Er 掺杂介质中可以获得短到 40 ps 的脉冲^[123]和从 Tm^{3+} 掺杂混合石榴石中获得了 25 ps 的短脉冲^[124]。

然而,当谈到可调谐性和超短脉冲生成,当然应该优先考虑到新型的电子振动材料: TM^{2+} 掺杂 II-VI 化合物,这个想法是在 1990 年代中期由劳伦斯利弗莫尔实验室的科学家小组率先提出^[125-126]。灵感来源于一个事实:中红外激光源运转在“分子指纹区”2~15 μm 光谱范围之间,此分子光谱学在非侵入式医学诊断、工业过程控制、大气遥感、环境监测、红外对抗、弹药处理和自由空间通信等相关应用上需求量很大。且这类型的激光器允许大功率室温连续波运转^[60]可调范围在 2~5 μm 之间,调谐范围可超过 1000 nm。

3.1 稀土离子掺杂玻璃

石英玻璃的研究起步较早,早已形成一套非常成熟的制备工艺。而且石英玻璃光纤具备物理化学性能好、抗激光损伤阈值高、光纤损耗低和较易获得高功率激光输出等特点,2 μm 石英玻璃光纤最先受到科研人员的关注。1994 年,瑞士 Bern 大学 Ghisler 等^[127]首次利用 800 nm 染料激光器和 809 nm AlGaAs 激光二极管对 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺石英光纤进行抽运,获得 2.04 μm 激光输出, Tm^{3+} 离子掺杂浓度达 2×10^{-3} 。1993 年, Myslinski 等^[128]发表了声光调 Q 系统的掺 Tm^{3+} 石英光纤激光器,使用纤芯直径为 5 μm 的 Tm^{3+} 掺杂石英光纤,掺杂粒子数分数浓度只有 250×10^{-4} ,当使用 790 nm 低能量激光二极管抽运时,产生峰值能量为 4 W、重复频率为 4 kHz 的脉冲输出。2009 年, Moulton 等^[129]在 Tm^{3+} 掺杂石英光纤中实现了高达 300 W 的单模激光输出,中心波长在 2040 nm,斜率效率为 64.5%,同时实现了 885 W 的多模激光输出,斜率效率为 49.2%。2014 年,实现了 Tm^{3+} 双包层石英光纤激光器,最大输出功率为 70 mW^[130]。尽管 2 μm 发光波段已经接近石英玻璃的透过极限,但使用 MCVD 法制得的 Ho^{3+} 离子掺杂石英玻璃光纤,用 Yb^{3+} 石英光纤激光器 1.1 μm 抽运^[131-132],或用激光二极管直接抽运,均能获得 2.1 μm 激光输出。2014 年, Ho^{3+} 离子掺杂光纤经由 1150 nm 的拉曼光纤激光抽运,实现高能量被动 Q 开关激光输出,最大平均输出能量为 16.1 W,脉冲持续时间在 1.6~0.72 μs ^[133]。

氟化物玻璃具有较低的声子能量(540 cm^{-1})、在紫外-中红外极为宽广的波段区域有良好透射率、无辐射跃迁几率小、稀土离子掺杂浓度高、折射率低、非线性系数小等优点。因此,氟化物玻璃早在 20 世纪 70 年代便成为中红外发光基质材料等相关领域的研究热点。1992 年, Percival 等^[134]研究了 Tm^{3+} 离子掺杂氟化物光纤激光器,获得了 1.82~2.31 μm 波长的连续波激光输出。2001 年, Jackson^[135]在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 ZBLAN 光纤中,获得 2.05 μm 激光输出,斜率效率为 36%,输出功率达 8.8 W。2008 年, Eichhorn^[136]团队在 $\text{Tm}^{3+}:\text{ZBLAN}$ 光纤中,获得 1.94 μm 激光输出,输出功率为 25 W,斜率效率为 49%。另外,2013 年 Er^{3+} 离子掺杂 ZBLAN 光纤还实现了 Q 开关的 2.78 μm 激光输出^[137]。2013 年, Ho^{3+} 离子掺杂 ZBLAN 光纤实现半导体饱和吸收镜被动 Q 开关激光器,斜率效率达 12.1%,脉冲宽度为 1.68 μs ^[138]。2014 年,实现 LD 抽运瓦级单模 Er^{3+} 离子掺杂氟化物双包层光纤激光器,斜率效率为 17%,最大输出功率为 0.98 W^[139]。

锆酸盐玻璃作为稀土离子掺杂的激光介质材料,具有较宽的荧光谱宽和较高的稀土离子溶解度,且有较好的热稳定性和化学耐久性、声子能量较硅酸盐玻璃低(900 cm^{-1})、红外透过范围宽(6 μm)、制备工艺简单、成玻性能好等优点。2006 年,美国 NP Photonics 公司 Wu 等^[140]首次研发出 Tm^{3+} 掺杂锆酸盐玻璃光纤,2 μm 激光输出功率为 20 mW,斜率效率为 58%,量子效率高达 180%。2007 年,该团队又制备了 Tm^{3+} 掺杂锆酸盐玻璃的双包层单模光纤激光器,获得 1.9 μm 激光输出,输出功率为 104 W^[141]。2007 年, Geng 等^[142]首次报道了采用 Tm^{3+} 掺杂锆酸盐玻璃光纤的 2 μm 单频光纤激光器,实验中单模锆酸盐玻璃 Tm_2O_3 的掺杂浓度为 5%,数值孔径为 0.15,纤芯直径为 7 μm ,纤壳直径 125 μm ,在 LD 抽运功率为 190 mW 时,获得最大输出能量大于 50 mW。2010 年, Fusari 等^[143]在 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺磷酸盐和掺 Tm^{3+} 锆酸盐块体玻璃当中实现连续激光和飞秒锁模激光的输出, $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺磷酸盐在 2012 nm 实现 74 mW 连续激光输出和脉冲持续时间 630 fs、平均输出功率 38 mW 的飞秒脉冲输出;掺 Tm^{3+} 锆酸盐玻璃在 1944 nm 实现 190 mW 连续激光输出和 1997 nm、410 fs、84 mW、222 MHz 的飞秒脉冲输出。2011 年, Shi 等^[144]发表了利用高掺杂 Tm^{3+} 锆酸盐玻璃光

纤制作 2 μm 单频 Q 开关光纤激光器,产生了脉宽为 80 ns、重复频率为 20 kHz、脉冲能量为 220 μJ 的短脉冲激光。2012 年,美国 NP Photonics 公司 Fang 等^[145]率先报道了高功率高能量 2 μm 单频纳秒脉冲光纤激光器,利用大纤芯 Tm^{3+} 掺杂锗酸盐玻璃光纤,获得最大平均功率为 16 W、单频脉宽为 15 ns 的脉冲输出。2014 年也在 Tm^{3+} 离子掺杂锗酸盐玻璃光纤中实现被动 Q 开关和连续波激光输出,连续波激光斜率效率为 26%,被动 Q 开关产生 1.5 μs 脉冲激光^[146]。

碲酸盐玻璃是一种新型非晶态材料,具有声子能量低(750 cm^{-1})、熔制温度低($800\text{ }^\circ\text{C}$)、折射率高(2)、介电常数高、析晶稳定性高、掺杂浓度高、三阶非线性大、红外透过强等优点,是理想的 2 μm 激光基质材料。2008 年,英国 Leeds 大学 Richards 等^[147]首次报道了使用 32 cm 长单掺 Tm^{3+} 碲酸盐光纤获得 1.88~1.99 μm 激光输出,斜率效率达 76%。同年,该团队再一次报道了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃光纤脉冲激光输出,输出激光的脉冲能量为 0.65 μJ ,脉冲宽度为 160 ns^[148]。2010 年,中国科学院上海光学精密机械研究所研制出高功率掺 Tm^{3+} 碲酸盐双包层玻璃光纤激光器,中心波长为 1.93 μm ,输出功率高达 1.12 W,斜率效率为 20%^[149];2012 年,该课题组又实现了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲酸盐单模光纤 2 μm 激光输出,输出功率达 494 mW,斜率效率为 26%^[150]。

3.2 稀土离子掺杂晶体

稀土离子能级丰富,多种稀土离子(Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 等)在 2~5 μm 发光。相对于玻璃基质,晶体中稀土离子能级的斯塔克分裂较小,具有较高的效率。1962 年,贝尔实验室的研究人员分别在 Tm^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子掺杂的 CaWO_4 晶体中观察到 1.91 μm ^[114]和 2.06 μm ^[115]的受激辐射。1964 年,他们用钨灯抽运 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 多掺的 YAG($\text{Y}_{1.25}\text{Er}_{1.5}\text{Tm}_{0.2}\text{Ho}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_{12}$),在液氮温度下(77 K)得到了 2.1 μm 的激光输出^[151]。1971 年,Sanders Associates 的 Chicklis 等^[152]用闪光氙灯抽运 Ho^{3+} 掺杂 YLF ($\text{LiY}_{0.416}\text{Er}_{0.5}\text{Tm}_{0.067}\text{Ho}_{0.017}\text{F}_4$) 实现了 2.1 μm 激光的脉冲输出。由于 YLF 的声子能量较 YAG 低,非辐射弛豫导致的能量损失较少,此外激光工作于脉冲模式,减少了晶体内的热积累,因此实现了 2.1 μm 激光的室温下输出,从而使 2.0 μm 激光器向实用化更进一步。但是由于稀土离子在晶体中的吸收带较窄,虽然在实验中使用多种稀土离子掺杂使吸收带展宽,在钨灯或氙灯连续光源的抽运下,激光效率依然很低。1986 年汉堡大学的研究人员使用 647.1 nm 的氦激光器抽运 Cr^{3+} ,通过 $\text{Cr}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 与 $\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 之间的能量转移,在 $\text{Cr}^{3+}-\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 三掺的 YSAG 和 YSGG 中获得了室温下的 2.1 μm 的激光输出^[153]。由于实验中使用了激光抽运,激光的效率获得较大的提高,斜率效率达到 15%。到 20 世纪 80 年代,随着 LD 的发明,特别是波长为 800 nm 左右的 LD 的研制成功,LD 抽运使 2.0 μm 激光的效率得到进一步的提高,并使红外激光器的结构更紧凑,体积更小。1987 年,斯坦福大学的 Fan 等^[154]第一次使用 781 nm 的 LD 抽运 $\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 双掺的 YAG,在室温下得到了 2.1 μm 的激光输出,斜率效率达 19%。之后以 LD 抽运 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 掺杂的各种不同的晶体获得室温下 2.0 μm 的激光输出渐成主流^[155-162]。2006 年,NASA Langley 研究中心的研究人员在 $\text{Tm}^{3+}-\text{Ho}^{3+}:\text{LuLF}$ 中实现了 2.06 μm 的脉冲激光输出,并将单脉冲输出能量提高到 1 J^[163]。

2.7~2.9 μm 发光主要由 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{11/2}\rightarrow^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁产生。1967 年,美国 Huphes 研究实验室的 Robinson 等^[164]研究了 $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 双掺的 CaF_2 在 2.69 μm 和 1.86 μm 的输出与温度的关系,首次获得 2.7 μm 波段的相关受激发射,开启了 Er^{3+} 掺杂晶体的中红外激光输出研究。1983 年,前苏联首次报道了 $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 中的 2.7 μm 连续激光输出^[165]。之后在 Er^{3+} 掺杂的各种晶体如 GGG、YSGG^[166],YLF^[167]、 BaYF_3 ^[168-169]和 CaF_2 ^[170]等晶体中均实现了 2.7 μm 波段的激光输出。激光增益介质材料被扩展的同时,激光的输出功率也得到不断的提高。2001 年,研究人员使用多个 LD 采用侧面抽运的方式,在 $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 中获得功率大于 3 W、重复频率为 100 Hz 的激光输出^[171]。

由于较长波长光子来自于较小能量间隔的能级之间的跃迁。小的能量间隔很容易被声子所跨越,导致激光上能级的粒子经声子参与的非辐射过程弛豫至下能级,导致荧光淬灭。大于 3 μm 波长的稀土离子掺杂晶体的研究主要集中在氟化物和氯化物晶体上。1979 年,Esterowitz 等采用级联方式在 $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$ 中获得 3.9 μm 的激光输出。Barnes 和 Allen 使用 1.73 mm 的 $\text{Er}^{3+}:\text{YLF}$ 抽运 $\text{Dy}^{3+}:\text{YLF}$ 获得了 4.34 μm 的激光输出,将激光输出波长往更长波长推进。Bowman 等在利用 $\text{Pr}:\text{LaCl}_3$ 的能量上转化过程,在 2 μm $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$ 激光的抽运下获得了 7.2 μm 的激光输出,是目前稀土离子掺杂晶体里获得的最长的激光输出。

3.3 过渡金属离子掺杂 II-VI 族材料

而最早发现掺杂 Cr^{2+} 的 II-VI 族复合物材料可以用作是激光的增益介质是在上世纪的 60 年代。当时

1996年,美国的 Lawrence Livermore 国家实验室的 DeLoach 等^[96],通过测量晶体的吸收谱和发射谱,并且经过一系列的实验操作,首先成功地验证了掺杂 Cr^{2+} 的硫化物($\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 、 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$)可以在 $\text{Co}:\text{MgF}_2$ 激光的抽运下,产生波长为 $2.35 \mu\text{m}$ 的激光,最大的斜效率可以接近 20%,从而证明了其优异的光学性质。1999年, Podlipensky 等^[92]以金属 Cr 粉为原料,采用高温热扩散法成功地向 ZnSe 晶体扩散了 Cr^{2+} 离子,掺杂水平达到 $3.3 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$,制备的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体在 1776 nm 峰值处的吸收系数为 30 cm^{-1} 以上, 2500 nm 处的吸收系数小于 0.3 cm^{-1} 。Wagner 等^[172]报道了第一个可调谐全固态连续光 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光器,平均输出功率达到 250 mW ,阈值最低 140 mW ,斜率效率达到 63%,调谐范围 $2138\sim 2760 \text{ nm}$,峰值波长在 2550 nm 。2002年, Sorokina 等^[76]研制出 Cr^{2+} 离子掺杂的 ZnS 单晶和多晶激光器,激光器在室温下斜度效率大于 70%,连续输出功率为 2 W ,脉冲输出功率为 11 W ,调谐范围大于 1000 nm 。2004年, Carrig 等^[173]采用调 Q 的 $\text{Tm}^{3+}:\text{YALO}$ 激光器作为抽运源获得了最高 18.5 W 的脉冲平均输出功率。近年来,随着高质量 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 材料的研制成功以及 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光器的改进, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光器的输出功率有了突飞猛进的发展。2007年 Mirov 等^[174]侧向抽运平行六面体 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体,室温下获得最大 2.7 W 的连续输出功率,峰值波长为 $2.5 \mu\text{m}$,光-光转换效率达到 39%。Moskalev 等^[175]在 2009 年成功研制了最大连续输出功率达到 12.5 W 的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光器,抽运功率为 29 W ,斜度效率为 43.5%。Berry 等^[176]在 2010 年利用主振功率放大器实现 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 14 W 的连续波输出,这是目前为止报道的室温条件下中红外波段 CW 输出的最大功率。

2002年, Mirov 等^[177]在室温下完成了用掺铒光纤激光器抽运,采用外部球形腔结构和微片结构 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器的实验研究,这是第一台被报道的连续波输出的微片 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器,其输出波长为 2320 nm ,最大可获得输出功率 63 mW ,其斜效率为 53%。2002年, Sorokina 等^[178]报道了第一台连续波可调谐激光输出,采用 $\text{Co}:\text{MgF}_2$ 抽运的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 首次实现连续可调 $2.3 \mu\text{m}$ 激光输出,采用折叠“V”型腔结构,获得输出功率超过 100 mW ,其斜率效率约 16%。同年, Sorokina 等^[179]报道了在室温下,波长可调谐范围超过 700 nm 带宽的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器。该激光器采用了 LD 抽运的铒激光器来作为抽运源,分别采用单端抽运和双端抽运进行实验,结果在辐射激光波长为 $2.35 \mu\text{m}$ 下最高可以获得 0.7 W 的线性偏振光,斜率效率可以达到 40%。2006年, Sorokina 等^[180]又报道了第一个锁模输出的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器。该激光器采用掺铒光纤激光器抽运,利用基于半导体饱和吸收镜的 InAs/GaSb 来进行被动锁模。其激光波长在 $2.45 \mu\text{m}$ 左右,产生脉宽约为 1.1 ps 的脉冲激光。2009年, Moskalev 等^[175]采用用铒光纤激光器作为抽运源,第一次成功地完成了 10 W 量级连续输出的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器,输出波长在 2380 nm 附近。并且该激光器输出波长可以在 $1940\sim 2780 \text{ nm}$ 范围内调节, 2380 nm 处,激光器的斜率效率为 43%。2010年, Sorokin 等^[181]采用掺铒光纤激光器抽运的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器,采用分光棱镜调节波长的方式,实现了极宽宽带内的波长可调节,波长区域可以覆盖 $1962\sim 3195 \text{ nm}$ 之间的任何波长,且输出线宽小于 10 GHz 。2012年, Sorokin 等^[182]又第一次报道了克尔透镜锁模输出的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 激光器。在平均输出功率为 550 mW 的条件下,得到了最短脉宽为 69 fs ,脉冲能量为 3.7 nJ 的自锁模激光输出。输出波长在 $2.39 \mu\text{m}$ 周围,并且有着约为 193 nm 的光谱宽度。经过十几年的发展, $\text{TM}^{2+}:\text{II-VI}$ 激光水平不断提高,最新报道的 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 激光输出都已经超过了 10 W ^[175]。低温下 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 实现了 180 mW ,斜率效率 56% 的输出^[183]。

由于 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}/\text{ZnSe}$ 超宽的发射带宽(1000 nm)及高的增益系数,是产生飞秒脉冲激光的理想途径,该领域也成为近些年来研究热点。2000年, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 首次实现 4.4 ps 脉冲输出^[73]。2006年, Sorokina 等^[184]利用量子阱技术在 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 中实现了 80 fs 激光输出。2013年 SPIE 会议报道了 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 实现 70 fs 激光输出的结果,平均功率超过 1 W ^[90],已经向实用化阶段迈进。

1988年以来, Angert 等首先用 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 应用于固体激光器,实现了被动调 Q 输出之后,国内外许多研究人员对这种激光器技术进行了研究,被动调 Q 激光器进入了蓬勃发展的阶段。2003年, Mond 等使用 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 作为可饱和吸收体,对 $\text{Tm}:\text{YAG}$ 激光器进行了被动调 Q 的实验研究。他们采用折叠腔的形式,使用透射率为 8% 的输出镜,并且将可饱和吸收体放置在靠近输出镜的位置,采用最大功率为 16 W 、中心波长为 785 nm 的 LD 抽运。最终得到的脉冲光脉宽在 300 ns 左右,最高重复频率接近 40 kHz ,峰值功率超过了 1 kW 。2012年, Segura 等^[185]报道了采用 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 晶体作为可饱和吸收体,采用 LD 抽运、单脉冲能量达到 $145 \mu\text{J}$ 的 $\text{Tm}:\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ 被动调 Q 运转的激光器。激光重复频率达到 2.7 kHz 时得到最大平均输出功率 0.39 W ,脉冲宽度在 $25\sim 30 \text{ ns}$ 之

间,峰值功率达到6 kW。2012年,Faoro等^[186]报道了用Cr²⁺:ZnS晶体作可饱和吸收体的被动调Q运转Tm:YLF固体激光器。得到了最大脉冲能量为0.9 mJ,峰值功率达到65 kW,脉冲宽度基本在14 ns左右,是当时1.9 μm波段,Tm掺杂激光器被动调Q的最高值。2012年,Yu等^[187]用Cr²⁺:ZnS插入到Tm:LiLuF₄激光器谐振腔之中,实验产生了波长在1.9 μm附近的被动调Q激光输出,连续波输出的斜效率达到54.8%。调Q脉冲的极限脉宽达到了7.6 ns,大的脉冲能量和峰值功率分别达到了1.26 mJ和166 kW。2012年,Zhang等^[188]报道了Tm,Ho:YLF被动调Q运转的激光器,也采用Cr²⁺:ZnS晶体作为被动调Q元件,将晶体分别放置在离输出镜距离不同的位置,测量其脉宽、重复频率、能量等参数,进行比对和分析。在远离输出镜的位置和靠近输出镜的位置分别得到了4 μs和1.25 μs的脉宽。随着抽运功率的增加。脉冲重复频率从1.6 kHz增加到了2.4 kHz。

另外,激光运转过程中产生的热量对激光的功率水平及激光材料都至关重要,采用波导及光纤结构可以很好地控制光束质量及热透镜效应。有报道掺杂浓度为 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的Cr²⁺:ZnS波导材料,7 μm厚的薄膜通过脉冲激光沉积(PLD)沉积在蓝宝石衬底上,激光阈值约为0.11 J/cm²^[189]。2013年,Macdonald等^[190]报道了Cr:ZnSe波导激光器,最大输出功率为18.5 mW。同年,Macdonald等^[191]改善了Cr²⁺:ZnSe波导结构制备工艺,获得最大输出功率为285 mW,斜率效率为45%。同年,Berry等^[192]又发表了一篇研究Cr²⁺:ZnSe波导激光器的报道,最大输出功率高达1.7 W。

但遗憾的是,目前II-VI体系光纤材料的发展相对缓慢。2010年报道的Cr²⁺:ZnSe/As₂S₃光纤长度为2~20 m,直径为170~300 μm,在2~3 μm的光学损耗约为3 dB/m^[193],但只有得到荧光输出,并没有激光输出的结果,而到目前为止,仍然没有相关的II-VI族光纤激光输出,所以未来有希望进一步地探讨II-VI光纤激光的实现与应用。

4 结 论

中远红外激光在遥感、光雷达、仿真、保密空间通信、卫星通信和医疗等方面有着重要的应用。过渡金属离子掺杂的II-VI材料发射波长涵盖整个中红外波段,具有宽吸收发射带宽,低声子能量,弱电-声耦合作用和低无辐射跃迁,有望突破目前钛宝石超快激光和中红外激光需要SHG、OPA等非线性方法而造成器件繁杂的“瓶颈”,实现LD直接抽运的超快中红外激光输出。目前高质量材料的设计与获得是过渡金属离子掺杂的II-VI材料面临的主要问题。稀土离子(Er³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺、Dy³⁺等)掺杂的玻璃、晶体、光纤在中红外波段具有丰富的激光通道,可以实现多波长输出。目前稀土离子在中红外激光应用中面临的主要问题是:1)激光通道一般位于RE³⁺的两个激发态之间,尽管属于四能级机制,但大多数是自终止的,即激光下能级寿命远长于上能级。因此,大多数3~5 μm激光必须在短脉冲抽运条件下才能运转,否则将形成激光下能级阻塞;2)3~5 μm激光通道的荧光分支比一般的较小(小于10%);3)缺少理想的基质晶体;4)发光波长相对较少,不能实现全部中红外波长的全覆盖。因此针对LD直接抽运产生中红外激光的需求设计、调控、制备合适的中红外固体激光材料是目前急需解决的关键,将大大推动中红外激光的快速发展。

文中主要研究了中红外波段LD直接抽运过渡金属离子和稀土掺杂的激光晶体、陶瓷、玻璃光纤,而声子能量低、发射带宽宽的过渡金属离子掺杂ZnS/ZnSe为基质的激光陶瓷,将更适用于中红外超快激光的产生。针对这类激光陶瓷的制备尚需要更多的探索和研究。另外,针对更长红外波段(5~10 μm)激光输出,激光陶瓷也具有重要的发展潜力,这方面的研究将是未来LD直接抽运中红外固体激光材料的重点发展方向之一。

参 考 文 献

- 1 Wang Ying, Luo Zhengqian, Xiong Fengfu, *et al.*. Numerical optimization of 3~5 μm mid-infrared ZBLAN fiber Raman lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(6): 061405.
王莹, 罗正钱, 熊凤福, 等. 数值优化3~5 μm中红外ZBLAN光纤拉曼激光器的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(6): 061405.
- 2 M Ebrahim-Zadeh, I T Sorokina. *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*[M]. Springer, 2005.
- 3 P B Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(13): 1994~1997.
- 4 V S Yakovlev, M Ivanov, F Krausz. Enhanced phase-matching for generation of soft X-ray harmonics and attosecond pulses in atomic gases[J]. *Opt Express*, 2007, 15(23): 15351~15364.
- 5 A Godard, *Infrared (2~12 mm) solid-state laser sources: a review*[J]. *C R Physique*, 2007, 8: 1100~1128.
- 6 S Mirov, V Fedorov, I Moskalev, *et al.*. *Frontiers of mid-infrared lasers based on transition metal doped II-VI*

- semiconductors[J]. J Luminescence, 2013, 133: 268–275.
- 7 S Mirov, V Fedorov, I Moskalev, *et al.*. Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-IR laser materials[J]. Laser & Photon Rev, 2010, 4: 21–41.
- 8 I T Sorokina. Cr²⁺-doped II - VI materials for lasers and nonlinear optics[J]. Opt Mater, 2004, 26(4): 395–412.
- 9 Huang Lilei. The optical properties of Ce³⁺, Er³⁺ codoped YAG crystal[J]. J China Institute of Metrology, 1998, 1: 15–18.
黄莉蕾. YAG:Ce, Er 晶体的光学性能[J]. 中国计量学院学报, 1998, 1: 15–18.
- 10 Bao Liangbi, Ye Bing. Study of Er:YAG laser and its applications[J]. J Hefei University of Thchnology, 2001, 24: 23–27.
鲍良弼, 叶 兵. Er:YAG 激光器及其应用研究[J]. 合肥工业大学学报, 2001, 24: 23–27.
- 11 F F Huang, Y Y Ma, W W Li, *et al.*. 2.7 μm emssion of high thermally and chemically durable glasses based on AlF₃[J]. Sci Rep, 2014, 4: 3607.
- 12 T Y Fan, G Huber, R L Byer, *et al.*. Spectroscopy and diode laser-pumped operation of Tm, Ho-YAG[J]. IEEE J Quantum Electronics, 1988, 24(6): 924–933.
- 13 N P Barnes, E D Filer, F L Naranjo, *et al.*. Spectroscopic and lasing properties of Ho:Tm:LuAG[J]. Opt Lett, 1993, 18(9): 708–710.
- 14 K Scholle, E Heumann, G Huber. Single mode Tm and Tm:Ho:LuAG lasers for LIDAR applications[J]. Laser Physics Lett, 2004, 1(6): 285–290.
- 15 R Reisfeld, C Jorgensen. Excited State Phenomena in Vitreous Materials[M]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1987, 9: 1–91.
- 16 S H Liu. Electronic Structure of Rare Earth Metals[M]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1978, 1: 233–335.
- 17 B J Beaudry, Jr K A. Gschneidner, Preparation and Basic Properties of the Rare Earth Metals[M]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1978, 1: 173–232.
- 18 Xia Shangda. Research progress on theory of rare-earth luminescence and spectroscopy[J]. Chinese J Luminescence, 2007, 28(4): 465–478.
夏上达. 稀土发光和光谱理论的研究进展[J]. 发光学报, 2007, 28(4): 465–478.
- 19 Jiang Zhonghong. New Light Function of Glass[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
姜中宏. 新型光功能玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- 20 G C Ferrari, M Ferrari. Photoluminescence of rare-earth-doped glasses[J]. Rivista Del Nuovo Cimento, 2005, 28(12): 10010–10062.
- 21 Yin Min, Wen Jun, Duan Changkui. Transition selection rules of rare-earth in optical materials[J]. Chinese J Luminescence, 2011, 32(7): 643–649.
尹 民, 闻 君, 段昌奎. 稀土离子激活发光材料中能级跃迁的选择定则[J]. 发光学报, 2011, 32(7): 643–649.
- 22 Xu Xurong, Su Mianzeng. Luminescence and Luminescence Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
徐叙稼, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 23 Gan Fuxi. Optics and Optical Properties of Glass[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1991.
干福熹. 玻璃的光学和光谱性质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- 24 R M El-Agmy, N M Al-Hosiny. 2.31 μm laser under up-conversion pumping at 1.064 μm in Tm³⁺:ZBLAN fibre lasers [J]. Electron Lett, 2010, 46(13): 1248–1249.
- 25 W T Carnall, P R Fields, K Rajnak. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. 1. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺[J]. J Chem Phys, 1968, 49(10): 4424–4442.
- 26 K Zhao, L X Yu, B Q Yao, *et al.*. Room temperature diode-pumped 1875.1 nm Tm:GdVO₄ laser[J]. Laser Physics, 2012, 22(4): 664–667.
- 27 B Walsh, N Barnes, D Reichle, *et al.*. Optical properties of Tm³⁺ ions in alkali germanate glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(50–51): 5344–5352.
- 28 R Allen, L Esterowitz, CW diode pumped 2.3 μm fiber laser[J]. Appl Phys Lett, 1989, 55(8): 721–722.
- 29 J Y Allain, M Monerie, H Poignant. Tunable CW lasing around 0.82, 1.48, 1.88, and 2.35 μm in thulium-doped fluorozirconate fibre[J]. Electron Lett, 1989, 25(24): 1660–1662.
- 30 B Richards, Y Tsang, D Binks, *et al.*. Efficient 2 μm Tm³⁺ doped tellurite fiber laser[J]. Opt Lett, 2008, 33(4): 402–404.
- 31 J N Carter, R G Smart, A C Tropper, *et al.*. Thulium-doped fluorozirconate fibre lasers[J]. J Non-Cryst Solids, 1992, 140: 10–15.
- 32 H Ebendorff-Heidepriem, D G Lancaster, K Kuan, *et al.*. Extruded fluoride fiber for 2.3 μm laser application[C]. 2011 International Quantum Electronics Conference (IQEC) and Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), 2011. 621.
- 33 F J Mcleavey, B D Macraith, J O'Gorman, *et al.*. Tunable and efficient diode-pumped Tm³⁺-doped fluoride fiber laser for hydrocarbon gas sensing[J]. Fiber and Integrated Optics, 1997, 16: 355–368.
- 34 Xiong Wang, Pu Zhou, Hanwei Zhang, *et al.*. 100 W-level Tm-doped fiber laser pumped by 1173 nm Raman fiber lasers [J]. Opt Lett, 2014, 39(5): 4329–4331.
- 35 Erik Lucas, Laurent Lombard, Yves Jaouen, *et al.*. 1 kW peak power, 110 ns single-frequency thulium doped fiber

- amplifier at 2050 nm[J]. *Appl Opt*, 2014, 53(20): 4413–4419.
- 36 D F de Sousa, L F C Zonetti, M J V Bell, *et al.*. On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er^{3+} and Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminate glasses[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(7): 908–910.
- 37 G J Kintz, R Allen, L Esterowitz. CW and pulsed 2.8 μm laser emission from diode-pumped $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ at room temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 50: 1553–1555.
- 38 M C Brierley, P W France. Continuous wave lasing at 2.7 μm in an erbium doped fluorozirconate fibre[J]. *Electron Lett*, 1988, 24(15): 935–937.
- 39 S A Pollack, M Robinson. Laser emission of Er^{3+} in ZrF_4 -based fluoride glass[J]. *Electron Lett*, 1988, 24(6): 320–322.
- 40 J Y Allain, M Monerie, H Poignant. Erbium-doped fluorozirconate single-mode fibre lasing at 2.71 μm [J]. *Electron Lett*, 1989, 25(1): 28–29.
- 41 M Pollnau, S D Jackson. Mid-Infrared Coherent Sources and Applications: Advances in Mid-Infrared Fiber Lasers[M]. M Ebrahim-Zadeh and I.T. Sorokina (Eds.) Barcelona, 2008. 315–346.
- 42 M Pollnau. Analysis of heat generation and thermal lensing in Erbium 3 μm lasers[J]. *IEEE J Quant Electron*, 2003, 39(2): 350–357.
- 43 M Pollnau, S D Jackson. Energy recycling versus lifetime quenching in erbium-doped 3 μm fiber laser[J]. *IEEE J Quant Electron*, 2002, 38(2): 162–169.
- 44 M Pollnau, S D Jackson. Erbium 3 μm fiber lasers[J]. *IEEE J Selected Topics in Quantum Electron*, 2001, 7(1): 30–40.
- 45 P S Golding, S D Jackson, T A King, *et al.*. Energy transfer processes in Er^{3+} -doped and Er^{3+} , Pr^{3+} -codoped ZBLAN glasses[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(2): 856–864.
- 46 S D Jackson, T A King, M Pollnau. Diode-pumped 1.7-W erbium 3- μm fiber laser[J]. *Opt Lett*, 1999, 24(16): 1133–1135.
- 47 M Pollnau, C Ghisler, G Bunea, *et al.*. 150 mW unsaturated output power at 3 μm from a single-mode-fiber erbium cascade laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(26): 3564–3566.
- 48 S D Jackson, M Pollnau, J Li. Diode pumped erbium cascade fiber lasers[J]. *IEEE J Quant Electron*, 2011, 47(4): 471–478.
- 49 S Tokita, M Murakami, S Shimizu, *et al.*. Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er:ZBLAN fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2009, 34(20): 3062–3064.
- 50 X Zhu, R Jain. 10-W-level diode pumped compact 2.78 μm ZBLAN fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2007, 32(1): 26–28.
- 51 J Li, S D Jackson. Theoretical study and optimization of a high power mid-infrared erbium-doped ZBLAN fibre laser [J]. *Chin Phys B*, 2011, 20(3): 034205.
- 52 D Faucher, M Bernier, G Androz, *et al.*. 20 W passively cooled single-mode all-fiber laser at 2.8 μm [J]. *Opt Lett*, 2011, 36(7): 1104–1106.
- 53 Yanlong Shen, Ke Huang, Feng Zhu, *et al.*. Laser diode-pumped watt-level single mode heavily erbium-doped mid-infrared fiber laser[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, 43(3): 0314002.
- 54 L Wetenkamp. Efficient cw operation of a 2.9 μm Ho^{3+} doped fluorozirconate fibre laser pumped at 640 nm[J]. *Electron Lett*, 1990, 26(13): 883–884.
- 55 S D Jackson. Mid infrared holmium fiber lasers[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 2006, 42(2): 187–191.
- 56 T Sumiyoshi, H Sekita. Dual-wavelength continuous-wave cascade oscillation at 3 and 2 μm with a holmium-doped fluoride-glass fiber laser[J]. *Opt Lett*, 1998, 23(23): 1837–1839.
- 57 J Li, T Hu, S D Jackson. Dual wavelength Q-switched cascade laser[J]. *Opt Lett*, 2012, 37(12): 2208–2210.
- 58 S D Jackson. Single-transverse-mode 2.5 W holmium-doped fluoride fiber laser operating at 2.86 μm [J]. *Opt Lett*, 2004, 29(4): 334–336.
- 59 T Hu, D D Hudson, S D Jackson. Actively Q-switched 2.9 μm $\text{Ho}^{3+}\text{Pr}^{3+}$ doped fluoride fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2012, 37(16): 2145–2146.
- 60 D Hudson, E Magi, L Gomes, *et al.*. 1 W diode-pumped tunable Ho^{3+} , Pr^{3+} -doped fluoride glass fibre laser[J]. *Electron Lett*, 2011, 47(17): 985–986.
- 61 D V Talavera, E B Mejía. Holmium-doped fluoride fiber laser at 2950 nm pumped at 1175 nm[J]. *Laser Phys*, 2006, 16(3): 436–440.
- 62 S D Jackson. Singly Ho^{3+} doped fluoride fibre laser operating at 2.92 μm [J]. *Electron Lett*, 2004, 40(22): 1400–1401.
- 63 J Schneider. Fluoride fibre laser operating at 3.9 μm [J]. *Electron Lett*, 1995, 31(15): 1250–1251.
- 64 J Schneider. Properties of a fluoride fiber laser operating at 3.9 μm [C]. *SPIE*, 1996, 2841: 230–236.
- 65 Y Tsang, A E El-Taher, T A King, *et al.*. Efficient 2.96 μm dysprosium-doped fluoride fibre laser pumped with a Nd:YAG laser operating at 1.3 μm [J]. *Opt Express*, 2006, 14(2): 678–685.
- 66 M Jayasimhadri, L R Moorthy, K Kojima, *et al.*. Optical properties of Dy^{3+} ions in alkali tellurofluorophosphate glasses for laser materials[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2006, 39: 635–641.
- 67 Y Tsang, A E El-Taher. Efficient lasing at near 3 μm by a Dy-doped ZBLAN fiber laser pumped at 1.1 μm by an Yb fiber laser[J]. *Laser Phys Lett*, 2011, 8(11): 818–822.
- 68 S Sugano, Tanabe, H Kamimura. Multiples of Transition-Metal Ions in Crystal[M]. New York: Academic Press, 1970.

- 69 A Fazio, M J Caldas, A Zunger. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3d-impurities in heteropolar semiconductors[J]. Phys Rev B, 1984, 30(6): 3430.
- 70 H A Weakliem. Optical spectra of Ni²⁺, Co²⁺, and Cu²⁺ in tetrahedral sites in crystals[J]. J Chem Phys, 1962, 36: 2117-2140.
- 71 P Koidl, O F Schirmer, U Kaufmann. Near-infrared absorption of Co²⁺ in ZnS: Weak Jahn-Teller coupling in the ⁴T₂ and ⁴T₁ states[J]. Phys Rev B, 1973, 8: 4926-4934.
- 72 L D DeLoach, R H Page, G D Wilke, *et al.* Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media[J]. IEEE J Quantum Electron, 1996, 32(6): 885-895.
- 73 T J Carrig, G J Wagner. Alphan Sennaroglu, *et al.* Mode-locked Cr²⁺:ZnSe laser[J]. Opt Lett, 2000, 25(3): 168-170.
- 74 I T Sorokina, E Sorokin, A D Lieto, *et al.* Efficient broadly tunable continuous-wave Cr²⁺:ZnSe laser[J]. J Opt Soc Am B, 2001, 18(7): 926-930.
- 75 S B Mirov, V V Fedorov, K Graham, *et al.* Erbium fiber laser-pumped continuous-wave microchip Cr²⁺:ZnS and Cr²⁺:ZnSe laser[J]. Opt Lett, 2002, 27: 909-911.
- 76 I T Sorokina, E Sorokin, S Mirov, *et al.* Broadly tunable compact continuous-wave Cr²⁺:ZnS laser[J]. Opt Lett, 2002, 27(12): 1040-1042.
- 77 E Sorokin, I T Sorokina. Tunable diode-pumped continuous-wave Cr²⁺:ZnSe laser[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(18): 3289-3291.
- 78 B Segall, T F Marple, B Physics. Chemistry of II-IV Compounds[M]. Aven M, Prener J. S. (Eds.) New York: Wiley, 1967. 319-381.
- 79 G A Slack. Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe²⁺ impurities[J]. Phys Rev B, 1972, 6: 3791-3800.
- 80 I T Sorokina, E Sorokin, S Mirov, *et al.* Continuous-wave tunable Cr²⁺:ZnS laser[J]. Appl Phys B, 2002, 74(6): 607-611.
- 81 J McKay, K L Schepler, G C Catella. Efficient grating-tuned mid-infrared Cr²⁺:CdSe laser[J]. Opt Lett, 1999, 24(2): 1575-1577.
- 82 U Hömmerich, X Wu, V R Davis, *et al.* Demonstration of room temperature laser action at 2.5 μm from Cr²⁺:Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te [J]. Opt Lett, 1997, 22(15): 1180-1182.
- 83 U Hömmerich. Study of the environment of Cr in ZnSe using excited X-ray absorption fine structure and optical spectroscopy[J]. J Lumin, 2000, 87-89: 1143-1145.
- 84 S I Klokishner, B S Tsukerblat, O S Reu, *et al.* Jahn - Teller vibronic coupling in CdSe doped with Cr²⁺ ions[J]. Opt Mater, 2005, 27(8): 1445-1450.
- 85 I T Sorokina, E Sorokin, A Di Lieto, *et al.* Efficient broadly tunable continuous-wave Cr²⁺:ZnSe laser[J]. J Opt Soc Am B, 2001, 18: 926-930.
- 86 G J Wagner, T J Carrig, R H Page, *et al.* Continuous-wave broadly tunable Cr²⁺:ZnSe laser[J]. Opt Lett, 1999, 24(1): 19-21.
- 87 A V Podlipensky, V G Shcherbitsky, N V Kuleshov, *et al.* Efficient laser operation and continuous-wave diode pumping of Cr²⁺:ZnSe single crystals[J]. Appl Phys B, 2001, 72(2): 253-255.
- 88 M Mond, D Albrecht, H M Kretschmann, *et al.* Er doped fiber amplifier pumped Cr²⁺:ZnSe laser[J]. Phys Stat Sol (a), 2001, 188(4): R3-R5.
- 89 M Mond, D Albrecht, E Heumann, *et al.* 1.9- μm and 2.0- μm laser diode pumping of Cr²⁺:ZnSe and Cr²⁺:CdMnTe[J]. Opt Lett, 2002, 27(12): 1034-1036.
- 90 E Sorokin, N Tolstik, I T Sorokina. 1 Watt femtosecond mid-IR Cr:ZnS laser[C]. SPIE, 2013, 8599: 859916.
- 91 Z Y Chen, B Q Yao, Y Q Du, *et al.* A Cr:ZnS saturable absorber for a Tm:YLF pumped passively Q-switched Ho:YAG laser[J]. Laser Phys Lett, 2013, 10(10): 105001.
- 92 A V Podlipensky, V G Shcherbitsky, N V Kuleshov, *et al.* Cr²⁺:ZnSe and Co²⁺:ZnSe saturable-absorber Q switches for 1.54- μm Er:glass lasers[J]. Opt Lett, 1999, 24(14): 960-962.
- 93 R D Stultz, V Leyva, K Spariosu. Short pulse, high-repetition rate, passively Q-switched Er:yttrium-aluminum-garnet laser at 1.6 microns[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(24): 241118.
- 94 R Renz, H J Schulz. Temperature dependence of the lifetime of excited states for 3d transition element centers in II-VI crystals[J]. J Lumin, 1981, 24/25: 221-224.
- 95 G Goetz, H J Schulz. Decay of internal luminescence transitions of 3d impurities in II-VI compounds- recent experiments and refined interpretations[J]. J Lumin, 1988, 40/41: 415-416.
- 96 L D DeLoach, R H Page, G D Wilke, *et al.* Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media[J]. IEEE J Quantum Electron, 1996, 32(6): 885-895.
- 97 A Burger, K Chattopadhyay, J O Ndap, *et al.* Preparation conditions of chromium doped ZnSe and their infrared luminescence properties[J]. J Crystal Growth, 2001, 225(2-4): 249-256.
- 98 A Sennaroglu, U Demirbas, A Kurt, *et al.* Concentration dependence of fluorescence and lasing efficiency in Cr²⁺:ZnSe lasers[J]. Opt Mater, 2007, 29: 703-708.
- 99 V E Kisel, V G Shcherbitsky, N V Kuleshov, *et al.* Luminescence lifetime measurements in diffusion doped Cr:ZnSe[C]. ECLEO, 2003.

- 100 A L Schawlow, C H Townes. Infrared and optical masers[J]. Phys Rev, 1958, 112(6): 1940–1949.
- 101 T H Maiman. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature, 1960, 187: 493–494.
- 102 T H Maiman, R H Hoskins, I H D'Haenens, *et al.*. Spectroscopy and stimulated emission in ruby[J]. Phys Rev, 1960, 123: 1151.
- 103 Z J Kiss, R C Duncan. Pulsed and continuous optical maser action in $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ [C]. Proc IRE, 1962, 50: 1531–1532.
- 104 A Yariv. Continuous operation of a $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ optical maser[C]. Proc IRE, 1962, 50: 1699.
- 105 A A Kaminskii, L S Kornienko, A M Prokhorov. Continuous solar laser using Dy^{2+} in CaF_2 [J]. Dokl Akad Nauk SSSR, 1965, 161: 1063–1064.
- 106 Y K Voron'ko, A A Kaminskii, V V Osiko, *et al.*. A new type of crystal for optically pumped lasers[J]. Izv Akad Nauk SSSR, Neorg Mater 1966, 2: 1161–1170. [English transl. Inorg. Mater. (USSR) 991–998 (1966)].
- 107 E Sorokin, M H Ober, I Sorokina, *et al.*. Femtosecond solid-state lasers using Nd^{3+} -doped mixed scandium garnets[J]. J Opt Soc Am B, 1993, 10(8): 1436–1442.
- 108 L F Johnson, R E Dietz, H J Guggenheim. Optical maser oscillation from Ni^{2+} in MgF_2 involving simultaneous emission of phonons[J]. Phys Rev Lett, 1963, 11(7): 318–320.
- 109 L F Johnson, R E Dietz, H J Guggenheim. Spontaneous and stimulated emission from Co^{2+} ions in MgF_2 and ZnF_2 [J]. Appl Phys Lett, 1964, 5(2): 21–22.
- 110 L F Johnson, H J Guggenheim, R A Thomas. Phonon terminated optical masers[J]. Phys Rev, 1966, 149(1): 179–185.
- 111 L F Johnson, H J Guggenheim, D H Bahnck. Phonon terminated laser emission from Ni^{2+} ions in KMgF_3 [J]. Opt Lett, 1983, 8(7): 371–373.
- 112 P F Moulton, A Mooradian. Broadly tunable CW operation of Ni:MgF_2 and Co:MgF_2 lasers[J]. Appl Phys Lett, 1971, 35(11): 838–840.
- 113 P F Moulton, A Mooradian, T B Reed. Efficient CW optically pumped Ni:MgF_2 laser[J]. Opt Lett, 1978, 3: 164–166.
- 114 L F Johnson, G D Boyd, K Nassau. Optical maser characteristics of Ho^{3+} in CaWO_4 [C]. Proc IRE, 1962, 50: 87.
- 115 L F Johnson, G D Boyd, K Nassau. Optical maser characteristics of Tm^{3+} in CaWO_4 [C]. Proc IRE, 1962, 50: 86.
- 116 Z J Kiss, R C Duncan. Optical maser action in $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$ [C]. Proc IRE, 1962, 50: 1531.
- 117 R L Byer. Diode laser-pumped solid-state lasers[J]. Science, 1988, 239: 742.
- 118 P F Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Opt Soc Am B, 1986, 3(1): 125–133.
- 119 J R C Stoneman, L Esterowitz. Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG CW lasers[J]. Opt Lett, 1990, 15(9): 486–488.
- 120 J F Pinto, L Esterowitz, G H Rosenblatt. $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ laser continuously tunable between 2.20 and 2.46 μm [J]. Opt Lett, 1994, 19(12): 883–885.
- 121 G Huber, E W Duczynski, K Petermann. Laser pumping of Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} -doped garnet lasers at room temperature[J]. IEEE J Quantum Electron, 1988, 24(5): 920–923.
- 122 T Y Fan, G Huber, R L Byer, *et al.*. Spectroscopy and diode laser-pumped operation of Tm , Ho:YAG [J]. IEEE J Quantum Electron, 1988, 24(6): 924–933.
- 123 K L Vodop'yanov, L A Kulevskii, P P Pashinin, *et al.*. Bandwidth-limited picosecond pulses from a $\text{YSGG:Cr}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ laser ($\lambda = 2.79 \mu\text{m}$) with active mode locking[J]. Kvant Elektron, 1987, 14:1219–24 [English transl Sov J Quantum Electron, 17, 776–779 (1987)].
- 124 E Sorokin, I T Sorokina, A Unterhuber, *et al.*. A novel CW tunable and mode-locked 2 μm Cr , Tm , Ho:YSGG:GSAG laser[J]. OSA Trends Opt. Photonics 1998, 19: 197–200.
- 125 R H Page, L D DeLoach, G D Wilke, *et al.*. Cr^{2+} -doped II – VI crystals: new widely tunable, room-temperature mid-IR lasers[C]. Proc IEEE 8th Lasers and Electro-Optics Society 1995, 449–450.
- 126 R H Page, K I Schaffers, L D DeLoach, *et al.*. Cr^{2+} -doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers[J]. IEEE J Quantum Electron, 1997, 33(4): 609–619.
- 127 C Ghisler, W Luthy, H P Weber, *et al.*. A Tm^{3+} sensitized Ho^{3+} silica fibre laser at 2.04 μm pumped at 809 nm[J]. Opt Commun, 1994, 109(3–4): 279–281.
- 128 P Myslinski, J Chrostowski, J A K Koningstein, *et al.*. Self-mode locking in a Q-switched erbium-doped fiber laser[J]. Appl Opt, 1993, 32(3): 286–290.
- 129 P F Moulton, G A Rines, E V Slobodatchikov, *et al.*. Tm -doped fiber lasers: fundamentals and power scaling[J]. J Selected Topics in Quantum Electronics, 2009, 15(1): 85–92.
- 130 Xueqiang Liu, Xin Wang, Longfei Wang, *et al.*. Realization of 2 μm laser output in Tm^{3+} -doped lead silicate double cladding fiber[J]. Materials Letters, 2014, 125(15): 12–14.
- 131 S D Jackson. 2.7- μm Ho^{3+} -doped silica fibre laser pumped at 1100 nm and operating at 2.1 μm [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2003, 76(7): 793–795.
- 132 A S Kurkov, E M Dianov, O I Mcdvedkov, *et al.*. Efficient silica-based Ho^{3+} fibre laser for 2 μm spectral region pumped at 1.15 μm [J]. Electron Lett, 2000, 36(12): 1015–1016.
- 133 Xiong Wang, Pu Zhou, Yu Miao, *et al.*. High power, compact, passively Q-switched Ho -doped fiber laser tandem

- pumped by a 1150 nm Raman fiber laser[J]. *Laser Phys Lett*, 2014, 11(9): 095101.
- 134 R M Percival, D Szebesta, S T Davey. Highly efficient and tunable operation of two colour Tm-doped fluoride fiber laser[J]. *Electron Lett*, 1992, 28(7): 671-673.
- 135 S D Jackson. 8.8 W diode-cladding-pumped Tm³⁺, Ho³⁺-doped fluoride fibre laser[J]. *Electron Lett*, 2001, 37(13): 821-822.
- 136 M Eichhorn, S D Jackson. Comparative study of continuous wave Tm³⁺-doped silica and fluoride fiber laser[J]. *Applied Physics B*, 2008, 90(1): 35-41.
- 137 X Zhu, N Peyghambarian. High-power ZBLAN glass fiber lasers: review and prospect[J]. *Advances in Optoelectronics*, 2010, 2010: 501956.
- 138 Jianfeng Li, Hongyu Luo, Yulian He, *et al.*. Semiconductor saturable absorber mirror passively Q-switched 2.97 μm fluoride fiber laser[J]. *Laser Phys Lett*, 2014, 11(6): 065102.
- 139 Chen Wei, Xiushan Zhu, Wang F, *et al.*. Graphene Q-switched 2.78 μm Er³⁺-doped fluoride fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2013, 38(17): 3233-3236.
- 140 J Wu, S Jiang, T Luo, *et al.*. Efficient thulium-doped 2- μm germanate fiber laser[J]. *Photon Technol Lett*, 2006, 18(2): 334-336.
- 141 J Wu, Z Yao, J Zong, *et al.*. Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2007, 32(6): 638-640.
- 142 J Geng, J Wu, S Jiang, *et al.*. Efficient operation of diode-pumped single-frequency thulium-doped fiber lasers near 2 μm [J]. *Opt Lett*, 2007, 32(4): 355-357.
- 143 F Fusari, R R Thomson, G Jose, *et al.*. Ultrafast laser inscribed Tm³⁺:germanate glass waveguide laser at 1.9 μm [C]. CLEO/QELS, 2010. CTuU5.
- 144 W Shi, E B Petersen, N Moor, *et al.*. Single frequency actively Q-switched 2 μm fiber laser by using highly Tm-doped germanate fiber[C]. CLEO. 2011, CThDD6.
- 145 Q Fang, W Shi, K Kieu, *et al.*. High power and high energy monolithic single frequency 2 μm nanosecond pulsed fiber laser by using large core Tm-doped germanate fibers experiment and modeling[J]. *Opt Express*, 2012, 20(15): 16410-16420.
- 146 Xiaokang Fan, Peiwen Kuan, Kefeng Li, *et al.*. A 2 μm continuous wave and passively Q-switched fiber laser in thulium-doped germanate glass fibers[J]. *Laser Phys*, 2014, 24: 085107.
- 147 B Richards, Y Tsang, D Binks, *et al.*. Efficient 2 μm Tm³⁺-doped tellurite fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(4): 402-404.
- 148 Y Tsang, B Richards, D Binks, *et al.*. Tm³⁺/Ho³⁺ codoped tellurite fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(11): 1282-1284.
- 149 K Li, G Zhang, L Hu. Watt-level 2 μm laser output in Tm³⁺-doped tungsten tellurite glass double-cladding fiber[J]. *Opt Lett*, 2010, 35(24): 4136-4138.
- 150 K Li, G Zhang, X Wang, *et al.*. Tm³⁺ and Tm³⁺-Ho³⁺ co-doped tungsten tellurite single mode fiber laser[J]. *Opt Express*, 2012, 20(9): 10115-10121.
- 151 L F Johnson, J E Geusic, L G Van Uitert. Efficient, high-power coherent emission from Ho³⁺ ions in yttrium aluminum garnet, assisted by energy transfer[J]. *Appl Phys Lett*, 1966, 8(8): 200-202.
- 152 E P Chicklis, C S Naiman, R C Folweiler, *et al.*. High-efficiency room-temperature 2.06 μm laser using sensitized Ho³⁺:YLF[J]. *Appl Phys Lett*, 1971, 19(4): 119-121.
- 153 E W Duczynski, G Huber, V G Ostroumov, *et al.*. CW double cross pumping of the ⁵I₇-⁵I₈ laser transition in Ho³⁺ doped garnets[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(23): 1562-1563.
- 154 T Y Fan, G Huber, R L Byer, *et al.*. Continuous-wave operation at 2.1 μm of a diode-laser-pumped, Tm-sensitized Ho:Y₃Al₅O₁₂ laser at 300 K[J]. *Opt Lett*, 1987, 12(9): 678-680.
- 155 T Y Fan, G Huber, R L Byer, *et al.*. Spectroscopy and diode laser-pumped operation of Tm,Ho:YAG[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1988, 24(6): 924-933.
- 156 H Hemmati. 2.07- μm CW diode-laser-pumped Tm, Ho:YLiF₄ room-temperature laser[J]. *Opt Lett*, 1989, 14(9): 435-437.
- 157 B T McGuckin, R T Menzies. Efficient CW diode-pumped Tm, Ho:YLF laser with tunability near 2.067 μm [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1992, 28(4): 1025-1028.
- 158 C Li, R Moncorgé, J C Souriau, *et al.*. Efficient 2.05 μm room temperature Y₂SiO₅:Tm³⁺ CW laser[J]. *Opt Commun*, 1993, 101(5-6): 356-360.
- 159 K Ohta, H Saito, M Obara. Spectroscopic characterization of Tm³⁺:YVO₄ crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm[J]. *J Appl Phys*, 1993, 73(7): 3149-3152.
- 160 T Rothacher, W Lüthy, H P Weber. Diode pumping and laser properties of Yb:Ho:YAG[J]. *Opt Commun*, 1998, 155(1-3): 68-72.
- 161 C P Wyss, W Luthy, H P Weber, *et al.*. A diode-pumped 1.4-W Tm³⁺:GdVO₄ microchip laser at 1.9 μm [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1998, 34(12): 2380-2382.
- 162 B Q Yao, L L Zheng, X M Duan, *et al.*. Diode-pumped room-temperature continuous wave Tm³⁺ doped Lu₂SiO₅ laser[J]. *Laser Phys Lett*, 2008, 5(10): 714-718.
- 163 J Yu, B C Trieu, E A Modlin, *et al.*. 1 J/pulse Q-switched 2 μm solid-state laser[J]. *Opt Lett*, 2006, 31(4): 462-464.
- 164 M Robinson, D P Devor. Thermal switching of laser emission of Er³⁺ at 2.69 μm and Tm³⁺ at 1.86 μm in mixed

- crystals of $\text{CaF}_2:\text{ErF}_3:\text{TmF}_3$ [J]. Appl Phys Lett, 1967, 10(5): 167–170.
- 165 K S Bagdasarov, V I Zhekor, V A Lobacher, *et al.*. Steady-state emission from a $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ laser ($\lambda = 2.94 \mu\text{m}$, $T=300\text{ K}$) [J]. Soviet J Quantum Electron, 1983, 13(2): 262.
- 166 B J Dinerman, P F Moulton. 3- μm cw laser operations in erbium-doped YSGG, GGG, and YAG[J]. Opt Lett, 1994, 19(15): 1143–1145.
- 167 M Pollnau, R Spring, S Wittwer, *et al.*. Investigations on the slope efficiency of a pulsed 2.8- μm $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ laser[J]. J Opt Soc Am B, 1997, 14(4): 974–978.
- 168 H J Eichler, J Findeisen, L Baining, *et al.*. Highly efficient diode-pumped 3- μm $\text{Er}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ laser[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1997, 3(1): 90–94.
- 169 M Pollnau, W Lüthy, H P Weber, *et al.*. Investigation of diode-pumped 2.8- μm laser performance in $\text{Er}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ [J]. Opt Lett, 1996, 21(1): 48–50.
- 170 C Labbe, J L Doualan, P Camy, *et al.*. The 2.8 μm laser properties of Er^{3+} doped CaF_2 crystals[J]. Opt Commun, 2002, 209(1–3): 193–199.
- 171 C Ziolk, H Ernst, G F Will, *et al.*. High-repetition-rate, high-average-power, diode-pumped 2.94 μm $\text{Er}:\text{YAG}$ laser [J]. Opt Lett, 2001, 26(9): 599–601.
- 172 G J Wagner, T J Carrig. Power scaling of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ lasers[J]. OSA Advanced Solid-State Lasers, 2001, 506.
- 173 T J Carrig, G J Wagner, W J Alford, *et al.*. Chromium-doped chalcogenide lasers[C]. SPIE, 2004, 5460: 74–83.
- 174 S B Mirov, V V Fedorov, I S Moskalev, *et al.*. Recent progress in transition-metal doped II–VI mid-IR lasers[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2007, 13: 810–822.
- 175 I S Moskalev, V V Fedorov, S B Mirov. 10-Watt, pure continuous-wave, polycrystalline $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ laser[J]. Opt Express, 2009, 17(4): 2048–2056.
- 176 P A Berry, K L Schepler. High-power, widely-tunable $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ oscillator power amplifier systems[J]. Opt Express, 2010, 18(14): 15062–15072.
- 177 S B Mirov, V V Fedorov, K Graham, *et al.*. Erbium fiber laser-pumped continuous-wave microchip $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ lasers [J]. Opt Lett, 2002, 27(11): 909–911.
- 178 I T Sorokina, E Sorokin, S Mirov, *et al.*. Continuous-wave tunable $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ laser[J]. Appl Phys B, 2002, 74(6): 607–611.
- 179 Irina T Sorokina, E Sorokin, S Mirov, *et al.*. Broadly tunable compact continuous-wave $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ laser[J]. Opt Lett, 2002, 27(12): 1040–1042.
- 180 Irina T Sorokina, E Sorokin, T J Carrig, *et al.*. A SESAM passively mode-locked $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ laser[C]. OSA/ASSP, 2006.
- 181 E Sorokin, I T Sorokina, M S Mirov, *et al.*. Ultrabroad continuous-wave tuning of ceramic $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ and $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ lasers[C]. OSA/ASSP/LACSEA/LS&C, 2010.
- 182 E Sorokin, N Tolstik, I T Sorokina. Kerr-lens mode-locked $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ laser[C]. Lasers, Sources, and Related Photonic Devices Technical Digest, 2012.
- 183 A A Voronov, V I Kozlovsky, Y V Korostelin, *et al.*. A continuous-wave $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser[J]. Quantum Electron, 2008, 38 (12): 1113.
- 184 I T Sorokina, E Sorokin, T Carrig. Femtosecond pulse generation from a SESAM mode-locked $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ Laser[C]. CLEO/QELS, 2006.
- 185 M Segura, M Kadankov, X Mateos, *et al.*. Passive Q-switching of the diode pumped $\text{Tm}^{3+}:\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ laser near 2- μm with $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ saturable absorbers[J]. Opt Express, 2012, 20(S2): A3394–A3340.
- 186 R Faoro, M Kadankov, D Parisi, *et al.*. Passively Q-switched $\text{Tm}:\text{YLF}$ laser[J]. Opt Lett, 2012, 37(9): 1517–1519.
- 187 H Yu, V Petrov, U Griebner, *et al.*. Compact passively Q-switched diode-pumped $\text{Tm}:\text{LiLuF}_4$ laser with 1.26 mJ output energy[J]. Opt Lett, 2012, 37(13): 2544–2546.
- 188 X Zhang, X Bao, L Li, *et al.*. Laser diode end-pumped passively Q-switched $\text{Tm},\text{Ho}:\text{YLF}$ laser with $\text{Cr}:\text{ZnS}$ as a saturable absorber[J]. Opt Commun, 2012, 285: 2122–2127.
- 189 J E Williams, V V Fedorov, D V Martyshkin, *et al.*. Mid-IR laser oscillation in $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ planar waveguide[J]. Opt Express, 2010, 18(25): 25999.
- 190 J R Macdonald, S J Beecher, P A Berry, *et al.*. Compact mid-infrared $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ channel waveguide laser[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(16): 161110.
- 191 J R Macdonald, S J Beecher, P A Berry, *et al.*. Efficient mid-infrared $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ channel waveguide laser operating at 2486 nm[J]. Opt Lett, 2013, 38(13): 2194–2196.
- 192 P A Berry, J R Macdonald, S J Beecher, *et al.*. Fabrication and power scaling of a 1.7 W $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ waveguide laser[J]. Opt Mater Express, 2013, 3(9): 1250–1258.
- 193 R A Mironov, E V Karaksina, V O Zabezhailov, *et al.*. Mid-IR luminescence of $\text{Cr}^{2+}:\text{II-VI}$ crystals in chalcogenide glass fibres[J]. Quantum Electron, 2010, 40(9): 828–829.