

# 稀土掺杂硫系光纤中红外发光的研究进展

刘自军<sup>1,2</sup>, 卞俊轶<sup>1,2</sup>, 黄炎<sup>1,2</sup>, 徐铁峰<sup>1,2</sup>, 王训四<sup>1,2</sup>, 戴世勋<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211;

<sup>2</sup>宁波大学浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211

**摘要** 中红外激光覆盖了许多分子吸收特征谱线,在军事遥感测距、环境监测、大气通信、生物工程、医疗、加工等领域有着重要的应用价值和广阔的发展前景。利用稀土掺杂硫系玻璃光纤制备光纤激光器是直接获得 3~5  $\mu\text{m}$  波段中红外激光的有效途径。综述了国内外稀土掺杂硫系光纤的最新研究进展以及硫系光纤掺杂的主要问题,讨论了中红外硫系玻璃光纤发展中存在的难点,对中红外稀土掺杂硫系玻璃光纤的研究方向和发展前景进行了展望。

**关键词** 材料; 硫系玻璃光纤; 稀土掺杂; 中红外激光

中图分类号 TN213 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.020003

## Research Progress on Rare Earth Ions Doped Chalcogenide Fiber for Mid-Infrared Luminescence

Liu Zijun<sup>1,2</sup>, Bian Junyi<sup>1,2</sup>, Huang Yan<sup>1,2</sup>, Xu Tiefeng<sup>1,2</sup>, Wang Xunsi<sup>1,2</sup>, Dai Shixun<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Infrared Materials and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Photoelectric Detection Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

**Abstract** The mid-infrared laser has the important application value and broad development prospects in military sensing range, environmental monitoring, atmospheric communication, biotechnology, medical, processing, and other fields because of its spectral coverage over many characteristic lines of molecular absorption. As for luminescence emission from the rare earth ions in chalcogenide glass fiber, it is an effective way to directly obtain mid-infrared lasing in the region of 3-5  $\mu\text{m}$ . The latest progress of rare earth ions doped chalcogenide fibers and the main doping problems of chalcogenide fibers are reviewed, the current challenges in the development of mid-infrared chalcogenide glass fiber are discussed, and the research directions and development trends of the rare earth doped mid-infrared chalcogenide glass fibers are prospected.

**Key words** materials; chalcogenide glass fiber; rare-earth doping; mid-infrared laser

**OCIS codes** 160.3380; 060.2390; 160.5690; 160.2540

## 1 引言

目前,市场上缺少成熟有效的 3  $\mu\text{m}$  以上波段的中红外激光光源。在过去的几十年里,中红外固体激光技术日渐发展成熟,但仍存在热效应累积造成的工作物质损伤、热透镜效应破坏光束质量、激光器功率提高受限等问题<sup>[1-2]</sup>。与传统的固体和气体激光器相比,光纤激光器具有光束质量好、体积小、转换效率高、散热效果好等优点。

收稿日期: 2016-09-02; 收到修改稿日期: 2016-10-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61605095)、浙江省自然科学基金(LQ15F050003)、宁波市自然科学基金(2015A610038)、宁波大学校科研基金(xkx11433,XYL15012)、宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 刘自军(1986—),男,博士,讲师,主要从事光功能玻璃材料及光纤器件方面的研究。

E-mail: liuzijun@nbu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

光纤激光器发展迅猛,激光功率更是呈指数增长,单根连续激光功率已超过10 kW,然而在波长方面并没有突破性的进展,在很多波段仍没有有效的激光光源,特别是中红外波段<sup>[3]</sup>。目前已获得的波长在3 μm附近的光纤激光器主要是以氟化物光纤为主,输出波长均未达到4 μm。掺铒氟化物双包层 Er:ZrF<sub>4</sub>BaF<sub>2</sub>LaF<sub>3</sub>AlF<sub>3</sub>NaF(ZBLAN)光纤在室温条件下可实现2.8 μm激光连续输出<sup>[4]</sup>,而要通过ZBLAN光纤获得3.95 μm激光输出仍需要使用特殊低温环境来降低多声子弛豫无辐射跃迁几率。玻璃的红外透射性能由声子能量决定,ZBLAN玻璃是性能最优异的氟化物玻璃之一,其声子能量为565 cm<sup>-1</sup>,允许的能级跃迁宽度大于2825 cm<sup>-1</sup>,即常温下激光的最长工作波长是3.5 μm。目前能在4 μm以上波段透光的玻璃光纤只有声子能量在200~350 cm<sup>-1</sup>的硫系玻璃光纤。硫系玻璃具有优良的中红外光学透射性能、极高的线性和非线性折射率<sup>[5]</sup>,作为基质更适合产生3 μm以上波段的光纤激光。Jackson<sup>[3]</sup>认为稀土掺杂硫系光纤是未来光纤激光器的研究重点。

目前,关于硫系光纤及稀土掺杂研究主要是以S基和Se基玻璃基质为主。2016年,北京工业大学采用热蒸镀法,在石英基底上成功制备了含不同化学组分的Ge<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Se<sub>1-x-y</sub>(x、y、1-x-y分别指对应成分的组分)硫系玻璃薄膜,并对其拉曼光谱进行了测量<sup>[6]</sup>。虽然Te基的红外透射光谱区最长,但热稳定性太差,很难控制光纤。硫系光纤除了具有无辐射跃迁几率低、激发态寿命长、量子效率高的优点外,还具有可使偶极子振荡强度增大的高折射率(大于2.3)特性。根据Judd-Ofelt理论可知,较大的偶极子振荡强度可使稀土离子周围产生强局域电场,从而诱发较大的受激发射截面。以上特点使硫系玻璃中的稀土离子吸收率和受激发射截面均比硅酸盐玻璃中的高2.5倍,辐射跃迁几率高5倍,多声子弛豫速率低2/3,这证明了硫系玻璃是一种理想的中红外发光稀土掺杂用基质玻璃材料<sup>[7]</sup>。因此,国际上一致认为稀土掺杂硫系光纤是制备中红外光纤激光器的最佳光纤材料之一。Hu等<sup>[8]</sup>报道了关于3~5 μm波段光纤放大器的研究,获得了最高达25 dB的小信号增益,使中红外硫系光纤激光器的研制又向前迈进了一大步。本文总结了近年来国内外中红外波段稀土掺杂硫系光纤的研究进展及存在的问题,对稀土掺杂硫系光纤的未来研究发展进行了展望。

## 2 稀土离子中红外发光特性

由于基质玻璃配位场的作用,3d层电子与配位离子之间会发生相互作用,使其具有很宽的光谱线宽和较小的受激发射截面,因而绝大多数3d过渡族金属离子在玻璃中实现激光输出的可能性很小。而稀土离子电子构型一般为[Xe]4f<sup>0~14</sup>5d<sup>0~1</sup>6s<sup>2</sup>,三价离子的4f电子被外层的5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>满电子层屏蔽,使未充满的4f层电子在玻璃中仍能保持与自由电子相似的尖锐发射光谱特性,从而容易获得较窄的荧光和较大的受激发射截面。稀土离子拥有众多的特征电子能级,在适当能量抽运下,电子会被激发到高能级,并随之衰减到较低能级,产生许多特异的光学性能。稀土离子掺杂材料,如Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>等掺杂玻璃,均具有能级丰富、可多波长抽运获得多波长发光等优点<sup>[9]</sup>。镧系离子掺杂的透明光学材料如光纤放大器和激光玻璃等都得到了广泛应用,这些光电功能材料的基质大多为氧化物或氟化物。镧系离子在基质中的发光效率与基质声子的能量大小有关。稀土离子掺杂硫系玻璃与氟化物玻璃相比,前者化学和机械稳定性优势显著。相较于其他氧化物玻璃,硫系玻璃凭借其较低的声子能量(200~350 cm<sup>-1</sup>),使得稀土离子在其中的多声子弛豫率显著减小,具有高辐射跃迁率,是一种很好的稀土掺杂中红外发光基质材料<sup>[10]</sup>。到目前为止,在室温条件下,能获得波长大于3 μm中红外荧光的稀土离子掺杂无机玻璃基质材料主要是硫系玻璃,所涉及的稀土离子有Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>等。图1为稀土离子在不同基质玻璃中的光谱范围。

光纤中三能级和四能级稀土离子的受激跃迁增益为<sup>[11]</sup>

$$g(L) = -\sigma_a N_0 \eta_s L + (1 + \gamma_s) \frac{\sigma_e \tau}{h\nu_p} \frac{P_{abs}}{A} \frac{F}{\eta_p} \xi, \quad (1)$$

式中 $\sigma_a$ 为吸收截面积, $N_0$ 为掺杂浓度, $\eta_s$ 为信号光与掺杂区域重叠面积, $L$ 为光纤长度, $\gamma_s$ 为吸收截面积与发射截面积的比值, $\sigma_e$ 为受激发射截面积, $\tau$ 为激发态寿命, $h\nu_p$ 为抽运光子能量, $P_{abs}$ 为光纤吸收的总抽运功率, $A$ 为光纤纤芯面积, $F$ 为信号光与掺杂区域的重叠面积, $\eta_p$ 为抽运光与掺杂区域的重叠面积, $\xi$ 为修正项。可以看出,增益 $g(L)$ 正比于受激发射截面与荧光寿命的乘积,因此将激光品质因子 $\sigma_e \tau$ 作为评价稀土掺杂硫系光纤激光性能的参数。表1给出了硫系玻璃中发光波长在3 μm附近及以上的稀土离子跃迁特

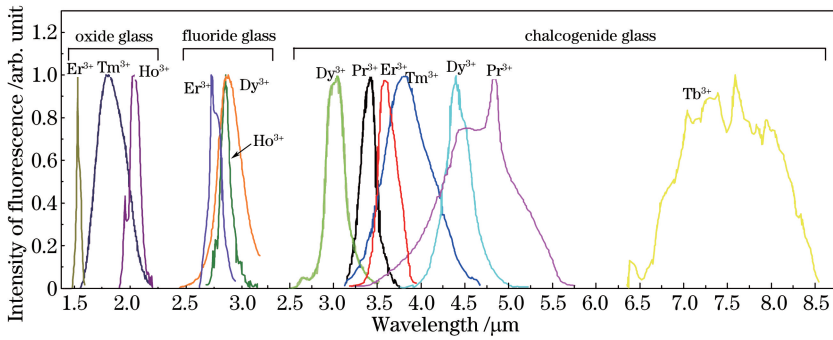


图1 不同基质玻璃中荧光光谱对比图

Fig. 1 Comparison among fluorescence spectra in different glass substrates

性,计算了各稀土离子不同波长对应的激光品质因子。在石英光纤中,  $\text{Yb}^{3+}$  离子激光品质因子只有  $0.6 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$ , 比硫系玻璃中各稀土离子的激光品质因子小两个数量级<sup>[11]</sup>。因此,硫系稀土掺杂光纤没有实现激光输出的主要原因是光纤损耗太大。理论模拟显示,在光纤损耗小于  $1 \text{ dB/m}$  时,  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂的硫系光纤能够获得  $4.5 \mu\text{m}$  的激光输出,斜率效率为  $0.16$ 。

根据表1,稀土离子  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  具有最大的激光品质因子,由(1)式可知其增益系数最大,最有可能实现中红外激光输出,特别是  $\text{Pr}^{3+}$  离子  ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  跃迁具有最大的荧光分支比(100%)。另外,激光上下能级的寿命也是影响激光产生的重要因素:上能级寿命太长时激光品质因子较大且上能级的辐射几率很小,而较短的上能级寿命会使材料不能存储较大的能量,甚至不能形成粒子数反转;激光下能级的寿命越短越好,以便及时清空下能级粒子数,保持较大的粒子数反转( $\Delta n$ )。对  $\text{Dy}^{3+}$  离子  ${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  跃迁,下能级荧光寿命较长,为  $8.79 \text{ ms}$ ,需采用级联激光的形式将下能级  ${}^6\text{H}_{13/2}$  的粒子抽空;对  $\text{Pr}^{3+}$  离子  ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  跃迁,下能级靠近基态形成准四能级系统,不存在下能级粒子数积累的瓶颈。

表1 不同稀土离子中红外荧光跃迁特性

Table 1 Characteristics of mid-infrared fluorescence transitions in different rare earth ions

Dopant	Transition	Pump wavelength / $\mu\text{m}$	Emission wavelength / $\mu\text{m}$	Spontaneous emission coefficient / $\text{s}^{-1}$	Branching ratio / %	Stimulated		Laser quality factor / $(10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{s})$	Ref.
						emission cross section / $(10^{-20} \text{ cm}^2)$	Lifetime / ms		
$\text{Pr}^{3+}$	${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$		4.815	54.5	100	8.56	18.34	156.99	[12]
	${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	2.020	4.619	66.8	45.50	8.89	14.97	133.08	
	${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$		3.537	139.5	12.60	6.39	7.17	45.82	
$\text{Er}^{3+}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	0.804	4.530	8.0	0.80	0.88	125.00	110.00	[13]
	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$		3.452						
$\text{Ho}^{3+}$	${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$	0.900	2.815	104.0	17.40	1.93	9.62	18.57	[14]
	${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$		3.867	43.0	10.50	2.84	23.25	66.03	
$\text{Tb}^{3+}$	${}^7\text{F}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	2.950	7.500	169.5	8.76	7.59	5.90	44.78	[15]
	${}^7\text{F}_5 \rightarrow {}^7\text{F}_6$		5.010	84.7	-	10.80	11.80	127.44	
$\text{Tm}^{3+}$	${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	0.800	3.800	32.0	0.04	1.97	31.25	61.56	[16]
$\text{Dy}^{3+}$	${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	0.810	4.380	29.8	9.30	3.24	33.50	108.54	[17]
	${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$		2.860	113.8	100	2.25	8.79	19.78	

### 3 硫系稀土掺杂光纤发光输出研究情况

国内外学者综合考虑稀土掺杂能力和光纤拉制的问题,对热稳定性好且掺杂能力较强的  $\text{AsS}$ 、 $\text{GeAsGaS}(\text{Se})$ 、 $\text{GeGaS}$  等硫系玻璃组分进行了大量的研究。Ohishi 等<sup>[18]</sup> 成功研制出了  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂  $\text{As}_2\text{S}_3$  玻璃光纤作为增益介质的  $1.31 \mu\text{m}$  光纤放大器,并测得该放大器在抽运光波长为  $1.0 \mu\text{m}$  时的损耗为  $0.48 \text{ dB/m}$ ,在激发光波长为  $1.31 \mu\text{m}$  时的损耗为  $0.17 \text{ dB/m}$ 。Mori 等<sup>[19]</sup> 在  $\text{Nd}^{3+}:\text{GeAsGaSbS}/\text{GeAsS}$  纤芯/包层光纤中首次

观察到了 $1.083\ \mu\text{m}$ 波长处的光学放大现象,当抽运功率为 $180\ \text{mW}$ 时,最大内部增益为 $6.8\ \text{dB}$ 。Samson等<sup>[20]</sup>首次制作出了工作波长为 $1080\ \text{nm}$ 、以 $850\ \text{nm}$ 钛蓝宝石激光器为抽运源的 $\text{Nd}^{3+}:\text{GaLaS}$ 光纤激光器。

硫系掺杂光纤已在近红外波段获得光纤放大和激光输出,在中红外波段的研究主要集中在光纤荧光输出,关于光纤激光输出的研究鲜有报道。Schweizer等<sup>[21]</sup>利用掺 $\text{Er}^{3+}$ 的 $70\text{Ga}_2\text{S}_3:30\text{La}_2\text{S}_3$ ( $70\%$ 、 $30\%$ 分别指对应组分的原子数分数)硫系光纤实现了 $3.6\ \mu\text{m}$ 波段的中红外荧光输出。Shaw等<sup>[22]</sup>将掺 $\text{Pr}^{3+}$ 的硫系光纤产生的 $3.5\sim 5.5\ \mu\text{m}$ 红外光源成功地应用到了红外视景仿真系统中。Moizan等<sup>[13]</sup>利用质量分数为 $1\times 10^{-3}$ 的 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂 $\text{GeGaSbS}$ 玻璃拉制的光纤,实现了 $4.5\ \mu\text{m}$ 的荧光输出。Sojka等<sup>[23]</sup>研究了掺杂 $\text{Pr}^{3+}$ 的 $\text{GeAsGaSe}$ 芯包结构硫系光纤的中红外荧光发射特性,并在 $1550\ \text{nm}$ 激光抽运的作用下获得了 $3.5\sim 5.5\ \mu\text{m}$ 中红外波段的荧光输出。Tan等<sup>[24]</sup>报道了 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂 $\text{GeAsGaSe}$ 光纤在 $3.5\sim 5.5\ \mu\text{m}$ 波段处的中红外发光特性。Hu等<sup>[8]</sup>报道了 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂 $\text{GeAsGaSe}$ 光纤的放大特性,实现了 $4.0, 4.5, 5.0\ \mu\text{m}$ 信号的光纤放大输出;采用 $2\ \mu\text{m}$ 反向抽运方式, $4.5\ \mu\text{m}$ 波段处抽运光/信号光转化效率达到 $45\%$ ;其放大实验系统、放大斜率效率及放大信号的荧光谱如图2所示。

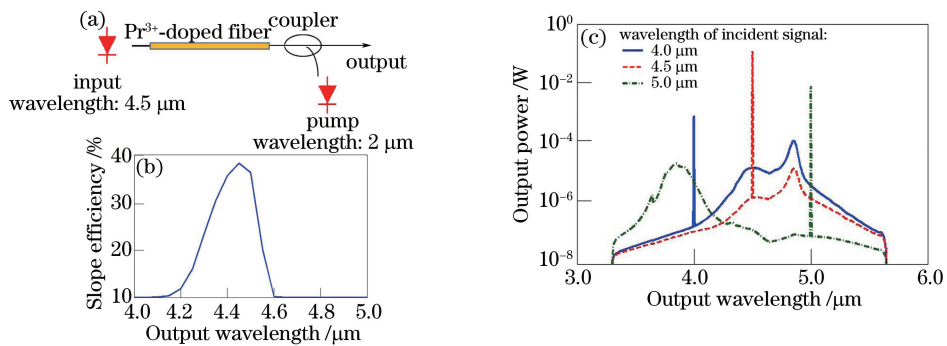


图2 (a)  $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂硫系光纤放大系统示意图;(b)输出波长为 $4.0\sim 5.0\ \mu\text{m}$ 的斜率效率;(c)不同输出波长的荧光输出光谱

Fig. 2 (a) Schematic diagram of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped chalcogenide glass fiber amplifier; (b) variation of slope efficiency with output wavelength of  $4.0\sim 5.0\ \mu\text{m}$ ; (c) fluorescence spectra at different output wavelengths

因为稀土掺杂硫系光纤总体损耗太高,不能获得有效净增益输出,国内关于硫系光纤稀土离子中红外荧光输出的研究鲜有报道。表2为已报道的部分稀土掺杂硫系玻璃获得的 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 中红外荧光的相关数据。从表中可以看出,稀土离子掺杂硫系玻璃基质是以硫族玻璃为主,主要包括 $\text{GaGaS}$ 、 $\text{GaGaSbS}$ 、 $\text{GeAsS}$ 、 $\text{GaLaS}$ 、 $\text{GeAsSe}$ 、 $\text{GeGaAsSe}$ 、 $\text{GaAsS}$ 玻璃体系。

表2 已报道的稀土掺杂硫系光纤中红外发光数据

Table 2 Reported data of mid-infrared emission of rare earth ions doped chalcogenide fibers

Host glass	Rare earth ions	Rare earth ions mass fraction / $10^{-6}$	Transition temperature / $^{\circ}\text{C}$	Output wavelength / $\mu\text{m}$	Life time / ms	Comment	Ref.
$\text{GeAsGaSe}$	$\text{Pr}^{3+}$	1000		4.0/4.5/5.0		Amplifier	[8]
$\text{Ge}_{16.5}\text{Ga}_3\text{As}_{16}\text{Se}_{64.5}$	$\text{Pr}^{3+}$	500	226	3.50-6.00	7.80	Emission spectrum	[25]
$\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{39.2}\text{S}_{60}$	$\text{Tm}^{3+}$	10000	193	1.20	0.68	Emission spectrum	[26]
				1.40	0.12		
				1.80			
$\text{GeAsInSe}$	$\text{Pr}^{3+}$	500		3.50-6.00		Fiber loss spectrum	[27]
$\text{GeGaAsSe}$	$\text{Pr}^{3+}$	500		1.70	0.27	Absorption emission	[23]
				4.50-5.00	11.50		
$\text{GeAsInSe}$	$\text{Pr}^{3+}$	500		4.70	10.10	Emission spectrum	[28]
		1000			9.00		



续表 2

Host glass	Rare earth ions	Rare earth ions mass fraction / $10^{-6}$	Transition temperature / $^{\circ}\text{C}$	Output wavelength / $\mu\text{m}$	Life time / ms	Comment	Ref.
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	$\text{Dy}^{3+}$	500—10000		4.20—4.50	2.30	Emission spectrum	[29]
	$\text{Pr}^{3+}$	500—10000		3.50—5.50			
$\text{Ge}_{16.5}\text{Ga}_3\text{As}_{16}\text{Se}_{64.5}$	$\text{Dy}^{3+}$	1000—2000		4.60	2.20	Emission spectrum	[30]
	$\text{Pr}^{3+}$	500—1500		4.89	2.70		
	$\text{Tb}^{3+}$	500—1500		7.50	5.90		
$\text{GeGaAsSe}$	$\text{Dy}^{3+}$	$3 \times 10^{19} *$		4.60		Modeling	[31]
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	$\text{Er}^{3+}$	10000		4.50—4.65		Modeling	[32]
$\text{GeGaAsSe}$	$\text{Dy}^{3+}$	$7 \times 10^{19} / \text{cm}^{-3} *$		4.20—4.70		Modeling	[33]
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	$\text{Er}^{3+}$	1000	300	4.50	0.72	Emission spectrum	[13]
$\text{GeGaAsSe}$	$\text{Pr}^{3+}$	200				Fiber loss spectrum	[34]
	$\text{Dy}^{3+}$	200					
Selenide	$\text{Dy}^{3+}$			About 4.50		Fiber loss spectrum	[35]
Selenide	$\text{Pr}^{3+}$	750		3.50—5.50		Emission spectrum	[36]
$70\text{Ga}_2\text{S}_3 : 30\text{La}_2\text{S}_3 (\text{O}_3)$	$\text{Er}^{3+}$	$1.57\% **$		3.62/4.53	0.10/0.59	Emission spectrum	[37]

\* means ion concentration, \*\* means mole fraction

## 4 存在的问题与展望

稀土掺杂硫系光纤是目前实现中红外光纤激光的理想增益介质,但目前国内外只有少数关于中红外光纤放大的报道,关于在硫系稀土掺杂光纤中实现中红外激光输出的研究鲜有报道。目前主要存在以下的问题。

### 1) 基质损耗过高

在硫系玻璃发展过程中,纯度及缺陷问题一直是研究难点。微量的 C、H、O 等会引起硫系玻璃红外区域损耗显著增加,比如:  $\text{O}^{2+}$  杂质容易与金属性更强的稀土元素结合,形成高声子能量的 RE-O-M 键;  $\text{GeGaAsSe}:\text{Pr}^{3+}$  玻璃在  $3.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$  ( $2857 \sim 1818 \text{ cm}^{-1}$ ) 处发光,而三个 RE-O-As 或两个 RE-O-Ge 键的声子能量已使声子能量分别达到  $2307 \text{ cm}^{-1}$  和  $2532 \text{ cm}^{-1}$ ,引起极大的无辐射跃迁。而  $\text{H}^+$  与基质成键后 ( $\text{SeH}$ 、 $\text{SH}$ ),本征吸收峰位于中红外波段 ( $4.0 \mu\text{m}$  和  $4.5 \mu\text{m}$ ),对中红外波段  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  的荧光强度影响更大。

目前,对于硫系玻璃的提纯主要采用蒸馏配合化学反应的方式。去除 O 杂质,采用 Mg、Al 与 O 进行强还原反应,形成难挥发的金属氧化物。去除 H 杂质,通常采用  $\text{TeCl}_4$  与  $\text{H}^+$  进行反应,以 HCl 气体的形式排除,但  $\text{TeCl}_4$  本身非常容易潮解而引入杂质,导致除氢效果不佳。目前,一些课题组借鉴石英光纤预制棒沉积过程中去除羟基的方法,采用氯气,利用 H-Cl 结合能大于 Se-H 和 S-H 结合能的机理去除 H 杂质。

在稀土掺杂硫系玻璃中引入适量的 Ga 能够极大地提高稀土溶解度,但 Ga 具有非常低的饱和蒸汽压,传统的提纯方式几乎不可能实现 Ga 的提纯。因此,很多研究通过引入 Ga 提高稀土的掺杂能力,但这牺牲了光纤的损耗特性。最新研究是利用  $\text{GaI}_3$  的歧化反应和  $\text{GaI}_3$ 、 $\text{GaI}$  的易挥发性来降低提纯反应的温度,达到了提纯的效果,其可逆反应式为



国外领先的研究机构如美国海军实验室,已经可以通过特殊的提纯工艺将 Ge 基硫系光纤的损耗降低到几分贝每米,实验结果已接近实用要求。除此之外,高掺杂浓度含 Ga 玻璃基质的提纯技术也有了很大进

展。Snopatin 等<sup>[38]</sup>利用歧化反应获得了高纯度的 GaGeAsSe 玻璃,使其成为一种极具应用前景的中红外光纤激光器增益介质材料。

## 2) 制备工艺不成熟

硫系玻璃光纤的制备研究仍处于发展阶段,其中预制棒的制备是主要瓶颈。不同于石英光纤采用气相化学沉积法制备超高纯预制棒,硫系玻璃是通过块体硫系玻璃加工制备预制棒。国外个别课题组进行了利用化学气相沉积制备硫系光纤预制棒<sup>[39]</sup>,通过改变氢化物和氯化物原料的种类和比例来分别沉积光纤包层和芯层,一次性制备出预制棒。此工艺优点在于过渡金属和硅杂质的质量分数极低, $1 \times 10^{-5} \% \sim 3 \times 10^{-5} \%$ ,但反应残留的氢和氧含量非常高,且很难除去。此外,S、Se、Te、As 具有很强的挥发性,沉积效率很低;As-As、S-S、Se-Se 同极键和 As-S、As-Se 异极键之间具有相近的结合能,使得玻璃中化学键缺陷非常多。但对于薄膜的制备,化学气相沉积是一种比较有效的方法,能够获得低损耗薄膜/波导。

目前,制备芯/包结构硫系光纤的主流工艺为双坩埚法、管内浇筑法、套管法以及挤压法等<sup>[40-44]</sup>,光子晶体光纤制备主要采用打孔法、排丝法、浇筑成型法等<sup>[45-49]</sup>。这些制备方法都有各自的优缺点,双坩埚法是多组分玻璃光纤的传统制备方法,对硫系玻璃来说双坩埚拉丝过程加热温度过高,超过绝大多数硫系玻璃的析晶温度;管内浇筑法避免了二次加工污染,但浇筑的芯径呈锥形分布。套管法中玻璃内孔光学加工及界面气泡去除工艺比较困难;挤压法是经过二次加热挤压过程使微晶及应力变大,能够保证芯/包比,减少芯包界面缺陷。本课题组利用挤压法制备了光纤预制棒,拉制的  $As_2S_3$  光纤损耗已低于  $1 \text{ dB/m}$ <sup>[46]</sup>,但稀土掺杂光纤损耗难以达到这一量级。

光纤基质损耗和光纤结构损耗是硫系稀土掺杂光纤产生激光输出的最大障碍。Sanghera 等<sup>[11]</sup>根据粒子数方程和传输方程对掺杂质量分数为  $3.58 \times 10^{-3}$  的  $Dy^{3+}$  掺杂 GeAsGaSe 光纤中红外激光输出特性进行了模拟,掺杂光纤产生激光的最高损耗不大于  $5 \text{ dB/m}$ 。因此,光纤激光器中增益光纤的掺杂浓度不要太高,目前可实现高功率输出的石英光纤激光器使用的光纤掺杂质量分数也仅需  $10^{-4}$ ,而硫系玻璃的掺杂质量分数普遍能够达到  $5 \times 10^{-4}$  以上,完全满足掺杂浓度的要求。

## 5 结束语

稀土掺杂硫系光纤激光器仍处于发展中,还存在一些关键性的问题亟待解决。在中红外波段,相比于稀土掺杂氧化物以及氟化物光纤,稀土掺杂硫系光纤有着不可替代的优势,高折射率、低声子能量以及高荧光寿命等特点使其在中红外波段具有非常广阔的应用前景。相比于近红外波段,中红外波段光纤在遥感、测距、环境检测等各个领域有着更广泛的应用。利用高纯度低损耗的硫系玻璃光纤及中红外光纤激光器来实现稳定的激光输出是今后研究的主要方向。

## 参 考 文 献

- [1] Sorokina I T, Vodopyanov K L. Solid-state mid-infrared laser sources[M]. New York: Springer, 2003: 1-408.
- [2] Guo Haitao, Lu Min, Tao Guangming, *et al.* Research progress of rare earth ions doped chalcogenide glasses for mid-infrared luminescence[J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2009, 37(12): 2150-2156.  
郭海涛, 陆敏, 陶光明, 等. 中红外发光稀土掺杂硫系玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2150-2156.
- [3] Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser[J]. Nature Photonics, 2012, 6(7): 423-431.
- [4] Shen Yanlong, Huang Ke, Zhou Songqing, *et al.* 10 W-level high efficiency single-mode mid-infrared  $2.8 \mu\text{m}$  fiber laser[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(5): 0502008.  
沈炎龙, 黄珂, 周松青, 等. 10 W 级高效率单模中红外  $2.8 \mu\text{m}$  光纤激光器[J]. 中国激光, 2015, 42(5): 0502008.
- [5] Xu Hang, Dai Shixun, Zhang Peiqing, *et al.* Research progress in chalcogenide glass Raman fiber lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(3): 030004.  
徐航, 戴世勋, 张培晴, 等. 硫系拉曼光纤激光器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(3): 030004.
- [6] Li Chenghan, Wang Li, Gan Yulin, *et al.* Structural analysis of  $Ge_x As_y Se_{1-x-y}$  chalcogenide glass thin-films by Raman spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(2): 023101.  
李成汉, 王丽, 甘渝林, 等.  $Ge_x As_y Se_{1-x-y}$  硫系玻璃薄膜拉曼光谱分析[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(2):

- 023101.
- [7] Ye C C, Hewak D W, Hempstead M, *et al.* Spectral properties of Er<sup>3+</sup>-doped gallium lanthanum sulphide glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 208(1-2): 56-63.
- [8] Hu J, Menyuk C R, Wei C, *et al.* Highly efficient cascaded amplification using Pr<sup>3+</sup>-doped mid-infrared chalcogenide fiber amplifiers[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(16): 3687-3690.
- [9] Peng Yapei, Jiang Benxue, Fan Jintai, *et al.* Review of mid-infrared laser materials directly pumped by laser-diode[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(2): 020001.  
彭雅珮, 姜本学, 范金太, 等. 激光二极管直接抽运中红外固体激光材料综述[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(2): 020001.
- [10] Layne C B, Weber M J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass[J]. *Physical Review B: Condens Matter*, 1977, 16(7): 3259-3261.
- [11] Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D. Chalcogenide glass-fiber-based mid-IR sources and applications[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, 15(1): 114-119.
- [12] Lu C, Guo H, Xu Y, *et al.* Mid-infrared emissions of Pr<sup>3+</sup>-doped GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdI<sub>2</sub> chalcogenide glasses[J]. *Material Research Bulletin*, 2014, 60: 391-396.
- [13] Moizan V, Nazabal V, Troles J, *et al.* Er<sup>3+</sup>-doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy[J]. *Optical Material*, 2008, 31(1): 39-46.
- [14] Zhu Jun, Dai Shixun, Peng Bo, *et al.* Mid-infrared emission properties of Ho<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-S-CsI glasses[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(5): 546-550.  
朱 军, 戴世勋, 彭 波, 等. Ho<sup>3+</sup> 掺杂 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中红外发光性能研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(5): 546-550.
- [15] Tang Z, Zhu H, Beres-Pawlik E, *et al.* Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(11): 1632-1640.
- [16] Zhang Pengjun, Dai Shixun, Peng Bo, *et al.* Near- and mid-infrared spectroscopic properties of Tm<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-S-CsI glasses[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(2): 554-559.  
张鹏君, 戴世勋, 彭 波, 等. Tm<sup>3+</sup> 离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃近红外及中红外发光特性研究[J]. *中国激光*, 2010, 37(2): 554-559.
- [17] Dai Shixun, Peng Bo, Le Fangda, *et al.* Mid-infrared emission properties of Dy<sup>3+</sup>-doped Ge-Ga-S-CsI glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(5): 3547-3553.  
戴世勋, 彭 波, 乐放达, 等. Dy<sup>3+</sup> 掺杂 Ge-Ga-S-CsI 玻璃中红外发光特性研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(5): 3547-3553.
- [18] Ohishi Y, Mori A, Kanamori T, *et al.* Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulfide chalcogenide fiber for 1.3 μm fiber amplifiers[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(1): 13-15.
- [19] Mori A, Ohishi Y, Kanamori T, *et al.* Optical amplification with neodymium-doped chalcogenide glass fiber[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(10): 1230-1232.
- [20] Samson B N, Schweizer T, Moore R C, *et al.* Neodymiumdoped chalcogenide glass fibre laser[C]. *Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO/Pacific Rim*, 1997: 51-52.
- [21] Schweizer T, Brady D, and Hewak D W. Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulphide glass fibres for mid-infrared laser applications[J]. *Optics Express*, 1997, 1(4): 102-107.
- [22] Shaw L B, Schaafsma D T, Cole B J, *et al.* Rare-earth-doped glass fibers as infrared sources for IRSS[C]. *SPIE*, 1998, 3368: 42-47.
- [23] Sójka L, Tang Z, Furniss D, *et al.* Broadband, mid-infrared emission from Pr<sup>3+</sup> doped GeAsGaSe chalcogenide fiber, optically clad[J]. *Optical Material*, 2014, 36(6): 1076-1082.
- [24] Tang Z, Furniss D, Fay M, *et al.* Mid-infrared photoluminescence in small-core fiber of praseodymium-ion doped selenide-based chalcogenide glass[J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(4): 870-886.
- [25] Galstyan A, Messaddeq S, Fortin V, *et al.* Tm<sup>3+</sup> doped Ga-As-S chalcogenide glasses and fibers [J]. *Optical Materials*, 2015, 47: 518-523.
- [26] Furniss D, Sakr H, Tang Z, *et al.* Development of praseodymium-doped, selenide chalcogenide glass, step-index fibre

- towards mid-infrared fibre lasers[C]. 2014 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 2014: 1-4.
- [27] Sakr H, Furniss D, Tang Z, *et al.* Superior photoluminescence (PL) of Pr<sup>3+</sup>-In, compared to Pr<sup>3+</sup>-Ga, selenide-chalcogenide bulk glasses and PL of optically-clad fiber[J]. *Optics Express*, 2014, 22(18): 21236-21252.
- [28] Charpentier F, Starecki F, Doualan J L, *et al.* Mid-IR luminescence of Dy<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>S(Se)<sub>65</sub> bulk glasses and fibers[J]. *Materials Letters*, 2013, 101(1): 21-24.
- [29] Sójka Ł, Tang Z, Zhu H, *et al.* Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(11): 1632-1640.
- [30] Sujecki S, Sójka L, Beres-Pawlik E, *et al.* Modelling of a simple Dy<sup>3+</sup> doped chalcogenide glass fibre laser for mid-infrared light generation[J]. *Optical Quantum Electronics*, 2010, 42(2): 69-79.
- [31] Prudenzano F, Mescia L, Allegretti L A, *et al.* Design of Er<sup>3+</sup>-doped chalcogenide glass laser for MID-IR application [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(18-21): 1145-1148.
- [32] Quimby R S, Shaw L B, Sanghera J S, *et al.* Modeling of cascade lasing in Dy: Chalcogenide glass fiber laser with efficient output at 4.5 μm[J]. *Photonics Technology Letters IEEE*, 2008, 20(2): 123-125.
- [33] Cole B, Sanghera J, Shaw B, *et al.* Low phonon energy glass and fiber doped with a rare earth: US6128429A[P]. 2000-10-03.
- [34] Aggarwal I D, Sanghera J S. Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2002, 4(3): 251-274.
- [35] Sanghera J S, Aggarwal I D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: A review [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 256-257: 6-16.
- [36] Schweizer T, Brady D, Hewak D W. Fabrication and spectroscopy of erbium doped gallium lanthanum sulphide glass fibres for mid-infrared laser applications[J]. *Optics Express*, 1997, 1(4): 102-107.
- [37] Shiryayev V S, Velmuzhov A P, Tang Z Q, *et al.* Preparation of high purity glasses in the Ga-Ge-As-Se system[J]. *Optical Materials*, 2014, 37: 18-23.
- [38] Snopatin G E, Shiryayev V S, Plotnichenko V G, *et al.* High-purity chalcogenide glasses for fiber optics[J]. *Inorganic Materials*, 2009, 45(13): 1439-1460.
- [39] Sanghera J S, Busse L E, Aggarwal I D. Effect of scattering centers on the optical loss of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass fibers in the infrared[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(10): 4885-4891.
- [40] Sanghera J S, Aggarwal I D, Busse L E, *et al.* Development of low-loss IR transmitting chalcogenide glass fibers[C]. *SPIE*, 1995, 2396: 71-77.
- [41] Zhang X H, Ma H L, Fonteneau G, *et al.* Improvement of tellurium halide glasses for IR fiber optics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 140: 47-51.
- [42] Furniss D, Seddon A B. Towards monomode proportioned fibreoptic preforms by extrusion[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 256-257: 232-236.
- [43] Sun Y N, Dai S X, Zhang P Q, *et al.* Fabrication and characterization of multimaterial chalcogenide glass fiber tapers with high numerical apertures[J]. *Optics Express*, 2015, 23(18): 23472-23483.
- [44] Yang Z, Luo T, Jiang S, *et al.* Single-mode low-loss optical fibers for long-wave infrared transmission[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(20): 3360-3362.
- [45] El-Amraoui M, Gadret G, Jules J C, *et al.* Microstructured chalcogenide optical fibers from As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass: Towards new IR broadband sources[J]. *Optics Express*, 2010, 18(25): 26655-26665.
- [46] Monro T M, West Y D, Hewak D W, *et al.* Chalcogenide holey fibres[J]. *Electronics Letters*, 2000, 36(24): 1998-2000.
- [47] Brilland L, Smektala F, Renversez G, *et al.* Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass[J]. *Optics Express*, 2006, 14(3): 1280-1285.
- [48] Coulombier Q, Brilland L, Houizot P, *et al.* Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers[J]. *Optics Express*, 2010, 18(9): 9107-9112.
- [49] Tang J, Liu S, Zhu Q, *et al.* As<sub>40</sub>S<sub>59</sub>Se<sub>1</sub>/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> step index fiber for 1-5 μm supercontinuum generation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 450: 61-65.