

面向 2~3 μm 光纤激光应用的稀土掺杂 氟磷酸盐玻璃光纤的研究进展

田颖*, 徐时清**, 黄飞飞, 张军杰

中国计量大学光电材料与器件研究院, 浙江 杭州 310018

摘要 2~3 μm 光纤激光在军事、传感、通信、生物医疗和环境监测等领域具有非常广阔的应用前景。利用稀土掺杂氟磷酸盐玻璃制备光纤是直接获得 2~3 μm 光纤激光的有效途径。本研究综述了国内外面向 2~3 μm 光纤激光应用的稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤的研究概况, 指出了研究中存在的问题, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 光纤光学; 2~3 μm 激光; 稀土离子; 氟磷酸盐玻璃

中图分类号 TN213; TN253

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.170608

Research Progress of Rare Earth Doped Fluorophosphate Glass Fiber for 2-3 μm Fiber Laser Application

Tian Ying*, Xu Shiqing**, Huang Feifei, Zhang Junjie

Institute of Optoelectronic Materials and Devices, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract Fiber lasers with 2-3 μm center wavelength have broad application prospects in the military, sensing, communication, biomedical, and environmental monitoring fields. The use of the rare earth doped fluorophosphate glass to prepare optical fiber is an effective method for directly fabricating 2-3 μm fiber lasers. The current research progress of rare earth doped fluorophosphate glass fibers for 2-3 μm fiber laser application is reviewed. In addition, the development and current challenges associated with rare earth doped fluorophosphate glass fiber are explored.

Key words fiber optics; 2-3 μm laser; rare earth ions; fluorophosphate glass

OCIS codes 060.2310; 140.3070; 160.2750

1 面向 2~3 μm 光纤激光应用的 玻璃光纤研究概况

近年来, 2~3 μm 激光材料受到国内外研究者的广泛关注和高度重视^[1-4]。波长在 2~3 μm 的激光, 具有大气穿透能力强, 保密性好, 对人眼极为安全, 以及覆盖许多有毒有害气体吸收带等诸多优点, 在军事、传感、通信、生物医疗和环境监测等领域都具有非常广阔的应用前景, 因此开发出可在 2~3 μm 波段获得激光的增益材料具有重要的意义^[5-9]。与传统的固体和气体激光器相比, 稀土离子掺杂光纤激光器具有效率高、损耗低、稳定性好、散

热快、小型化和易集成等优势, 亟待开展研究^[10-11]。

以硅酸盐基质为主的光纤激光研究较为成熟, 2007 年, Jackson 等^[12]利用包层泵浦的 Tm^{3+} - Ho^{3+} (铥-铒) 掺杂硅酸盐光纤获得了 83 W 高功率激光输出。采用双向 793 nm 激光泵浦, 当泵浦功率达到 12 W 阈值时, 最大斜率效率为 42%。激光输出波长为 2.105 μm , 光束质量稳健。但光纤激光功率的进一步放大受到光纤末端的热失效限制。2012 年, Hemming 等^[13]利用 1.95 μm 激光泵浦 Ho^{3+} 掺杂硅酸盐光纤, 获得了高达 140 W 的 2.14 μm 激光输出, 斜率效率为 55%。并搭建在 2.14 μm 光谱

收稿日期: 2019-05-21; 修回日期: 2019-06-24; 录用日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(61775205, 51872270)

* E-mail: tianyingcjl@163.com; ** E-mail: shiqingxu75@163.com

区域光束质量优、功率拓展性好的高效激光光源。然而,受石英材料红外截止波长的限制(小于 $2.2\ \mu\text{m}$),其应用主要集中在可见及近红外波段^[4]。

近年来,多种新型非石英基稀土掺杂玻璃光纤的出现推动了 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 波段光纤激光的研究,其中包括重金属氧化物玻璃、硫系玻璃、氟化物玻璃和氟磷酸盐玻璃等^[14-17]。重金属氧化物玻璃,如碲酸盐玻璃和锗酸盐玻璃,凭借较低的声子能量和高的发射截面,成为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 激光玻璃光纤材料的研究热点。2016年,Kuan等^[18]研制了 Ho^{3+} 高掺杂的单模铅锗酸盐玻璃光纤,在 $1.94\ \mu\text{m}$ 激光泵浦下,在 $2\ \text{cm}$ 长的激活光纤中实现了超过 $600\ \text{mW}$ 的 $2.04\ \mu\text{m}$ 激光输出,斜率效率为 34.9% 。2016年,Li等^[19]研制了 $\text{Nd}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ (钕/铈)掺杂的钨碲酸盐玻璃光纤, $795\ \text{nm}$ 激光泵浦下,在 $5\ \text{cm}$ 长的光纤中于中心波长为 $2.052\ \mu\text{m}$ 处获得了 $12\ \text{mW}$ 的最大输出功率,斜率效率为 11.2% 。但是重金属氧化物玻璃羟基难以去除且成本相对较高^[14]。

硫系玻璃较氟化物玻璃声子能量低,有利于降低稀土离子的多声子无辐射弛豫速率以提高发光效率。2015年,Hu等^[20]理论研究了 Pr^{3+} (镨)掺杂中红外硫系光纤放大器。使用中红外光纤放大器时,泵浦产生的 $2\ \mu\text{m}$ 激光功率,其中有 45% 的能量会转化为 $4.5\ \mu\text{m}$ 的激光,这比中红外超连续谱的转化效率(约为 25%)高。所报道的中红外光纤放大器可以和量子级联激光器配合使用,以获得一个可调节、高功率的中红外光源。但是硫系玻璃制备条件苛刻,在高质量提纯、大尺寸制备以及光纤控制等方面的严苛要求制约着硫系玻璃及光纤的发展^[15]。

氟化物玻璃光纤凭借良好的光学性能和稀土离子溶解度高等优点,受到广泛的关注。2008年,Eichhorn等^[21]研制了 Tm^{3+} 掺杂ZBLAN光纤,在 $25\ \text{W}$ 的 $792\ \text{nm}$ 激光泵浦下,获得了最高为 $20\ \text{W}$ 的 $1.94\ \mu\text{m}$ 激光输出,斜率效率为 49% 。但较差的化学稳定性等因素限制了它的应用^[16]。氟磷酸盐玻璃综合了氟化物玻璃和磷酸盐玻璃的优点,适量磷酸盐的引入提高了玻璃的热稳定性和化学稳定性,同时还保留了氟化物玻璃良好的光学特性,并且氟磷酸盐玻璃成分可调性大、稀土离子掺杂浓度高、成本相对较低,是一种比较理想的获得 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 激光输出的光纤材料^[17]。

本文介绍了近年来国内外面向 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 波段光纤激光的稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤的研究进展,指出了存在的问题,并对其发展前景进行了展望。

2 面向 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 波段的稀土离子的激光特性

稀土离子的特征电子能级丰富多样,在适当能量的抽运下,电子会被激发到高能级,并随之衰减到较低能级,其电子跃迁能够产生紫外波段、可见波段、近红外至中红外等波段的吸收及辐射。

Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 可作为各种不同基质中获得 $2\ \mu\text{m}$ 激光的激活离子,人们已经对其进行了大量的研究。掺杂 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的 $2\ \mu\text{m}$ 光纤激光器是作为紧凑高效的全固态激光源的强有力的候选者。利用 Tm^{3+} 离子实现 $2\ \mu\text{m}$ 激光输出,大致有三种抽运波长,分别为近 $800\ \text{nm}$ 的钛宝石激光器或激光二极管(LD),近 $1.06\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器或者掺杂 Yb^{3+} (镱)光纤激光器,以及近 $1.55\ \mu\text{m}$ 的 Er^{3+} (铒)掺杂光纤激光器。其中采用最多的泵浦源为 $800\ \text{nm}$ LD。 $800\ \text{nm}$ LD是一种单模的半导体激光器,其输出功率一般在 $10\sim 100\ \text{mW}$,其工作温度为 $-10\sim 50\ ^\circ\text{C}$,发射出的 $800\ \text{nm}$ 激光可以被 Tm^{3+} 离子吸收并激发出 $2\ \mu\text{m}$ 的中红外光。如美国的NP Photonics公司^[22]利用 $800\ \text{nm}$ LD泵浦,在 Tm 掺杂的锗酸盐玻璃光纤中获得中心波长在 $1.9\ \mu\text{m}$ 处的激光。英国南安普顿大学的Hanna等^[23]通过 $1.064\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 抽运 Tm 单掺石英光纤,获得了中心波长在 $2.038\ \mu\text{m}$,功率为 $51\ \text{mW}$ 的激光输出,斜率效率为 30% 。由于这两个波长的激光器产品相对比较成熟且能提供高的泵浦功率,所以常用来作为抽运源。随着 Er^{3+} 掺杂光纤激光器的发展, $1.55\ \mu\text{m}$ 的激光器作为抽运源也开始投入使用。英国利兹大学的Richards等^[24]研究的 Tm^{3+} 掺杂的碲酸盐玻璃光纤就是利用 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的石英光纤激光器作为抽运源。

与 Tm^{3+} 离子相比, Ho^{3+} 离子受激发射截面大(约为 Tm^{3+} 离子的5倍),荧光寿命长($8\ \text{ms}$),大气透射性能更优,是较为理想的激活离子^[25]。对 Ho^{3+} 离子而言,由于其亚稳态寿命很长,适合制作脉冲激光器。但是 Ho^{3+} 离子缺乏有效的吸收带,无法由商业化的 $800\ \text{nm}$ 或 $980\ \text{nm}$ 半导体激光器有效泵浦,因此,经常通过共掺其他敏化离子来吸收泵浦能量,实现荧光输出。采用比较多的是共掺 Tm^{3+} 离子, $\text{Tm}^{3+}:\text{F}_4$ 能级的能量转移给 $\text{Ho}^{3+}:\text{I}_7$ 能级的效率比较高,最终由 $\text{Ho}^{3+}:\text{I}_7\rightarrow\text{I}_8$ 跃迁实现 $2\ \mu\text{m}$ 荧光输出。特别是 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子的掺杂浓度达到一个合适比时,能量转移效率可以达到

90%^[26]。Oh等^[27]首次报道在820 nm钛宝石激光器泵浦的Tm³⁺/Ho³⁺共掺杂石英光纤中实现了2 μm连续激光输出,实验的斜率效率为4.2%,最大输出功率为12.5 mW。Jackson等^[28]采用中心波长在975 nm的LD泵浦Yb³⁺/Ho³⁺共掺杂石英光纤,获得了850 mW的2.1 μm激光输出,斜率效率为12.5%。

目前已报道的可在3 μm波段发光的稀土离子包括Er³⁺、Dy³⁺(镝)、Ho³⁺、Tm³⁺等离子,如图1所示^[17]。根据Er³⁺离子能级结构,其⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁中心波长位于2.7 μm附近,可利用中心波长在980 nm或800 nm的LD商用激光器激发Er³⁺离子实现3 μm波段荧光输出^[29]。Dy³⁺离子具有丰富的能级结构,其中⁶H_{11/2}→⁶H_{13/2}和⁶H_{13/2}→⁶H_{15/2}能级跃迁中心波长分别位于4.3 μm和2.9 μm,可利用商用InGaAs激光器将Dy³⁺离子从基态⁶H_{15/2}能级激发至⁶F_{5/2}能级,通过无辐射和辐射跃迁至⁶H_{11/2}和⁶H_{13/2}能级后实现中红外辐射跃迁^[30-31]。Ho³⁺离子的⁵I₆→⁵I₇跃迁中心波长位于2.9 μm^[32]。Tm³⁺离子的³H₄→³H₅跃迁中心波长位于2.3 μm^[33]。2009年,Tokita等^[34]采用975 nm激光泵浦Er³⁺掺杂ZBLAN光纤获得了3 μm激光,输出功率为24 W,泵浦光和输出光的转化效率为14.5%。2011年,Li等^[35]采用1.15 μm激光泵浦Ho³⁺掺杂ZBLAN光纤获得了激光,在3.002 μm处激光最大输出功率为0.77 W,斜率效率达到12.4%。2018年,Majewski等^[36]采用1.7 μm激光泵浦Dy³⁺掺杂ZBLAN光纤获得了激光,在2.8~

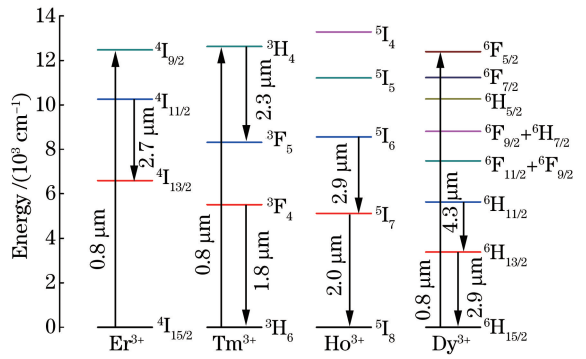


图1 面向2~3 μm光纤激光的稀土离子能级跃迁^[17]

Fig. 1 Rare earth ion level transition for 2-3 μm fiber laser^[17]
 3.4 μm光谱范围内激光波长连续可调,输出范围长达573 nm。最大输出激光功率为170 mW,斜率效率为21%。

3 氟磷酸盐激光玻璃光纤研究概况

研究表明可用于2~3 μm波段的激光玻璃光纤需要有良好的光学均匀性、较高的激光损伤阈值、合适的声子能量、较高的稀土离子溶解度、2~3 μm波段的高透过率、大受激发射截面、长稀土离子荧光寿命,以及优良光纤机械性能优良、低损耗等性能。通过在氟化物玻璃系统中引入偏磷酸盐组分制备的氟磷酸盐玻璃可以同时具备上述特性^[37]。此外,氟磷酸盐玻璃成分大范围可调性使其一系列光学性质具有可调性,其应用范围非常广泛。表1列出了氟磷酸盐玻璃的物化性质^[38],并与常用的硅酸盐玻璃相关参数进行了比较,表中化学稳定性是指样品在一定温度的水溶液或酸溶液中进行侵蚀溶解后的表面失重。

表1 氟磷酸盐玻璃与硅酸盐玻璃的物理、化学和光学性能比较^[38]

Table 1 Comparison of physical, chemical and optical properties of fluorophosphate glass and silicate glass^[38]

Parameter	Value			
	Fluorophosphate glass		Silicate glass	
	LG-760	LG-810	LSG-91H	LG-660
Density / (g · cm ⁻³)	2.60	3.19	2.81	2.60
Young's modulus / (10 ³ N · mm ⁻²)	53.7	75.3	87.2	69.4
Poisson's ratio	0.267	0.275	0.237	0.233
Thermal expansion coefficient(20-300 °C)	138	165	—	122
Thermal conductivity / (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	0.67	1.06	1.04	1.05
Chemical stability (50 °C, water) / (mg · cm ⁻² · d ⁻¹)	0.15	0.46	—	0.01
Chemical stability (50 °C, 0.05 mol/L H ₂ SO ₄) / (mg · cm ⁻² · d ⁻¹)	1.9	72.5	—	0.08
Abbe coefficient	68.5	91.0	56.56	58.2
Nonlinear refractive index / (10 ⁻¹⁸ m ² · W ⁻¹)	1.04	0.52	1.58	1.34
Refractive index temperature coefficient @ 20-40 °C / (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	-6.8	-7.7	1.6	1.1

由表 1 可以看出,与硅酸盐玻璃相比,氟磷酸盐玻璃的密度变化范围较大,这与氟磷玻璃组成成分的可调整范围较大有关。通常情况下,氟磷玻璃的色散较低,其阿贝系数明显高于硅酸盐玻璃。阿贝系数越高,色散越小,损耗越小。因此氟磷酸盐玻璃在光纤信号传输中具有潜在优势。氟磷酸盐玻璃的另一个特点是其非线性折射率较低。在强激光作用下,材料将产生显著的非线性效应,从而导致光束自动聚集成线状(自聚焦效应),使局部光强过大引起材料损伤^[39]。氟磷酸盐玻璃的自聚焦效应较弱,受其负面影响较小^[40]。此外,氟磷酸盐玻璃具有较大的负折射率温度系数。众所周知,玻璃的导热性能较差,在泵浦过程中激光玻璃容易受热膨胀引起谐振腔光程长度的改变。利用氟磷酸盐玻璃的负折射率温度系数这一性质,适当调整配方使因热膨胀引起的光程改变和因折射率变化引起的光程改变互相抵消,可以获得光程不随温度改变的氟磷酸盐激光玻璃^[41]。

氟磷酸盐玻璃光纤的另一个优点是,它的数值孔径容易做得比石英光纤大(大于 0.3),从而提高将入射光耦合进光纤的量子效率^[42]。氟磷酸盐玻璃的低折射率以及与氟化物玻璃相容的化学和机械性质使其可以作为以氟化物玻璃为纤芯的光纤包层玻璃材料^[43]。在玻璃的制备上,氟磷酸盐玻璃比氟化物玻璃更容易制备。因此氟磷酸盐玻璃在中红外光纤领域有其潜在的应用价值,适合作为光纤激光器产生激光的工作物质。

由于氟磷酸盐玻璃和光纤的优势,国内外学者对此进行了广泛研究。美国罗德岛大学的 Bastien 等^[44]将氟磷酸盐玻璃的 EDFA(掺铒光纤放大器)和铝硅酸盐玻璃的 EDFA 作了对比研究,在 800 nm 双向泵浦下,在 C 波段前者的小信号增益比后者要高 4 dB。1992 年,日本 Hoya 公司的 Ishikawa 等^[45]采用氟磷钽玻璃光纤激光器,在 C 波段获得了 10 mW 功率的输出,在另一个低损耗通信窗口 1.32 μm 波段获得了 3.4 dB 的增益。当前,国际上新型超短脉冲激光玻璃光纤的研究焦点已集中到氟磷酸盐玻璃光纤上,并且已经取得了比较满意的研究成果。德国 Jena 大学对掺 Yb³⁺ 氟磷玻璃光纤研究较多,他们在掺 Yb³⁺ 高功率超短脉冲氟磷玻璃的研究上取得了很大进展,有些研究成果已进入实用化阶段。如 1997 年, Petrov 等^[46]采用钛宝石激光泵浦氟磷玻璃实现了超短脉冲激光输出, Yb³⁺ 的掺杂浓度为 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 玻璃的荧光寿命为 1.2 ms,

峰值吸收截面为 1.8 pm^2 , 最大发射截面为 1.10 pm^2 。采用波长为 940 nm、功率为 3 W 的钛宝石激光器泵浦厚度为 4 mm 的玻璃,获得了平均功率为 250 mW 的超短脉冲激光输出,泵浦阈值为 150 mW,激光发射波长为 1.035 μm ,脉冲宽度为 228 fs,发射波长有效线宽为 10.4 nm。Jena 大学的 Ehrt 等^[47]制备了氟化物与偏磷酸盐不同配比下的一系列玻璃,发现其光谱性能参数也随之改变,荧光寿命为 1.1~2.0 ms,输出激光功率范围为 100~400 mW。Zhang 等^[48]制备了掺 Yb³⁺ 的氟磷酸盐玻璃,荧光寿命为 2.3 ms,发射截面高达 0.84 pm^2 ,利用 976 nm 半导体激光器泵浦激发 2 mm 厚的氟磷玻璃,获得了 230 mW 的连续激光输出。Mix 等^[49]用 943 nm 波长的钛宝石激光器激发 4 mm 厚的氟磷玻璃,最终获得了超过 400 mW 的连续激光输出。Jena 大学的光学和量子研究所研究的 POLARIS 激光系统中采用掺 Yb³⁺ 的氟磷酸盐玻璃作为四级放大系统中的增益介质,获得了将近 1 pW 的激光峰值功率^[50]。

在上转换研究方面, Rolli 等^[51]研究了 Er³⁺ 在氟磷玻璃中的绿上转换发光机制,结果表明氟磷玻璃在适宜的泵浦条件下也是一种良好的可见光上转换材料。近年来还研制了氟磷酸盐微晶玻璃, Zheng 等^[52]在氟磷酸盐玻璃中析出了 Nd³⁺: SrAlF₅ 纳米晶,由于合适的局域环境以及纳米晶的散射, Nd³⁺ 的近红外荧光和荧光寿命显著延长。国内外学者对氟磷酸盐玻璃结构也进行了大量研究,比如 Galleani 等^[53]利用固体核磁共振光谱研究了氟磷酸盐玻璃结构,并建立了结构和发光性能的联系。Zhang 等^[54]研究了能级劈裂对 Yb³⁺ 掺杂氟磷酸盐玻璃的近红外激光性能的影响。Hu 等^[55]指出氟磷酸盐玻璃在高能物理方面有着重要的应用。Yao 等^[56]指出氟磷酸盐玻璃可用作闪烁玻璃,其中 Gd³⁺(钆)和 Ce³⁺(铈)离子之间的能量传递在闪烁机制中发挥着重要的作用。

4 面向 2~3 μm 波段氟磷酸盐激光玻璃光纤的研究进展

面向 2~3 μm 波段的稀土掺杂氟磷酸盐激光玻璃光纤的研究目前主要集中在提高发光效率,提升玻璃各项性能,完善预制棒制备工艺,以及降低光纤损耗等方面。

4.1 共掺稀土提高发光效率

合适的共掺稀土体系可将敏化离子优良的泵浦

吸收特性与发光离子的优势有机结合起来,有效提高 2~3 μm 玻璃光纤发光效率及发射截面。2009年, Yi等^[57]研究了 Ho^{3+} 在 2.0 μm 处的发射性质以及氟磷酸盐玻璃中 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的能量转移机制。测得的发射光谱表明,在 980 nm 激光二极管激发下,获得了 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的跃迁。计算了 Judd-Ofelt 强度参数 (Ω)、自发跃迁概率 (A_{rad})、辐射寿命 (τ_r)、吸收截面 (σ_a)、受激发射截面 (σ_e) 和受激发射峰半峰全宽与受激发射截面峰值的乘积 ($\omega_{1/2} \times \sigma_{\text{epeak}}$)。所得结果表明, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 三掺的氟磷酸盐玻璃可以获得 2.0 μm 荧光输出。2011年, Tian等^[58]研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺的氟磷酸盐玻璃,利用 Pr^{3+} 离子的 $^3\text{F}_{3,4}$ 能级来削减 Er^{3+} : $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的能量,可以加速 Er^{3+} 离子的 2.7 μm 发光的上下能级粒子数反转,有利于 2.7 μm 荧光的获得。 $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺的氟磷酸盐玻璃 2.7 μm 荧光的发射截面为 $6.57 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 高于已报道的氟化物玻璃。2012年, Tian等^[59]研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的氟磷玻璃,利用 Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子,可以吸收 980 nm LD 的能量,从中获得了中心波长在 1.8 μm 的荧光。 Yb^{3+} 离子在氟磷酸盐玻璃中可以有效地敏化 Tm^{3+} 离子,其能量传递效率可达 46.3%。还通过 Förster-Dexter 理论以及 Yokota-Tanimoto 理论计算了 Yb^{3+} 离子敏化 Tm^{3+} 离子的微观能量传递系数。差示扫描量热法 (DSC) 结果表明, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的氟磷玻璃的开始析晶温度与玻璃转变温度的差值 (ΔT) 高达 164 $^{\circ}\text{C}$, 热稳定性好。2013年, 本课题组^[60]研究了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 掺杂的氟磷酸玻璃,利用 Tm^{3+} 离子吸收 800 nm LD 的能量,转化给 Ho^{3+} 离子和 Pr^{3+} 离子,获得了 2 μm 的荧光。还根据 Förster-Dexter 理论计算了 Ho^{3+} 离子和 Pr^{3+} 离子之间的大能量传递系数。

4.2 调控玻璃结构改善发光特性

氟磷酸盐玻璃中氧化物能提高玻璃的物化性能和热稳定性,但也使玻璃的最大声子能量增加,使多声子无辐射弛豫速率升高,从而使 2~3 μm 发光效率降低。如何控制玻璃内氧化物和氟化物的含量,平衡玻璃的光学和物化等性能,以及研究声子能量对发光性能的影响,也成为重要的研究方向。2015年,本课题组^[61]制备了掺杂有不同 Tm^{3+} 浓度的氟磷酸盐玻璃,详细分析了 $J-O$ 参数和辐射特性。制备的玻璃具有高的有效发射带宽 (230 nm), 发射截面 ($5.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 和增益系数

(0.97 cm^{-1})。研究了声子能量对 Tm^{3+} 能量传递和发光的影响,当 Tm^{3+} 浓度固定为 6% (摩尔分数) 时,可以获得最佳的 1.8 μm 荧光输出。结果表明,制备的氟磷酸盐玻璃具有良好的 2 μm 激光玻璃的特性。2019年, Sun等^[1]研究了不同 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量的氟磷酸盐玻璃,研究发现,少量 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 的引入可以连接氟化物的端基并加强玻璃网络结构,但过量的 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 引入会形成与玻璃内部网络不相容的 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 基团。最终发现, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量为 20% (摩尔分数) 的 Tm^{3+} 掺杂氟磷酸盐玻璃既有较好的热稳定性和稳定的玻璃网络结构,又有 $3.045 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{ms}$ 的高增益指标和 0.406 ms 的长荧光寿命。所制备的改性的氟磷酸盐玻璃可作为 2 μm 激光光纤放大器良好的增益介质。

稀土离子在基质中容易受到羟基和浓度猝灭的影响,如何调控玻璃结构和稀土离子局域环境来减弱羟基和浓度猝灭的影响,实现高掺杂和高效发光,是近年来研究者们关注的另一个问题。2012年, Tian等^[62]研究了 $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 双掺的氟磷玻璃,玻璃中 OH^- (羟基) 质量浓度仅为 26.4 mg/L, 远低于已报道的其他玻璃。并且红外透过性能良好。有效减弱了 OH^- 对氟磷酸盐玻璃中红外发光的猝灭,在 808 nm LD 泵浦条件下,获得了较强的 2.9 μm 的荧光输出。通过荧光光谱和荧光衰减曲线等验证了 Tm^{3+} : $^3\text{F}_4$ 能级可以将能量传递给 Dy^{3+} : $^6\text{H}_{11/2}$ 能级的结论,并计算得到能量转移效率为 52.73%, 这个过程对 2.9 μm 荧光有重要意义。2014年, 本课题组^[63]使用较好的熔制工艺和完备的退火处理制备了低 $\text{OH}^-/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的氟磷酸盐玻璃。利用 980 nm LD 泵浦,获得了 2 μm 的荧光。根据红外透射光谱的分析, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的氟磷酸盐玻璃可以实现高红外透射率 (82%) 和低 OH^- 质量浓度 (16.7 mg/L), 有效避免了 OH^- 强烈猝灭中红外荧光的现象,当用传统的 980 nm LD 泵浦时,可观察到强烈的 2 μm 激光发射。基于测量的吸收光谱,已经进行了 Judd-Ofelt 参数和辐射特性的全面计算。 Ho^{3+} : $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 的预测自发跃迁概率、发射截面和增益系数分别可达到 74.11 s^{-1} , $4.53 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 0.8 cm^{-1} 。此外,还计算并讨论了从 Yb^{3+} 到 Ho^{3+} 的能量传递系数。结果表明,制备的 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺的氟磷酸盐玻璃是高效 2 μm 激光增益介质的良好候选者。2018年,本课题组^[2]通过高温熔融法合成了掺有 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的氟磷酸盐玻璃。通过优化 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的比例调控稀土离

子局域环境,使 Er^{3+} 的敏化作用达到最佳,也使 Ho^{3+} 的配位环境达到最优。使用市售的 980 nm LD,在 $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂玻璃中成功地获得了约 2 μm 荧光的强烈发射,没有明显的猝灭。结合 Ho^{3+} 的 2 μm 荧光行为,以及 Er^{3+} 的 1.55 μm 发射光谱及其他实验结果,计算并讨论了 Er^{3+} 到 Ho^{3+} 不同能级的能量转移机制。结果表明,具有优异光谱性质的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂氟磷酸盐玻璃是制备 2 μm 固体激光器的合适材料。

4.3 优化光纤制备工艺获得激光输出

氟磷酸盐玻璃光纤的制备研究仍处于发展阶段,工艺不成熟。优化预制棒的制备工艺和光纤的拉丝工艺,降低光纤损耗,获得激光输出,是研究者们当前着力解决的难题。比如中国科学院上海光学精密机械研究所王孟^[64]利用改良的浇筑方法制备了掺 4% (摩尔分数) Tm^{3+} 的氟磷酸盐玻璃预制棒,通过严格控制炉膛温度、送料速度和牵引速度等拉制氟磷酸盐玻璃光纤,并测试了单掺 Tm^{3+} 的氟磷酸盐玻璃光纤的激光性能,其测试光路示意图如图 2 所示。测试采用 792 nm 激光器抽运,利用两块平面镜作为腔镜构成谐振腔,前一块在 792 nm 处高透过、1.8 μm 处高反射,后一块在 792 nm 处高反射、1.8 μm 处透过率达 95%。谐振腔中出来的 1.8 μm 激光通过滤光片后输入到功率探测计中测试激光强度,最终获得了毫瓦量级的 1.8 μm 激光输出。因此选择单掺 4% (摩尔分数) 的 Tm^{3+} 的氟磷酸盐玻璃光纤体系可获得 1.8 μm 激光输出。

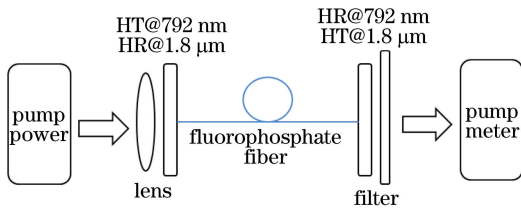


图 2 氟磷酸盐玻璃光纤的激光测试光路图^[64]

Fig. 2 Laser test diagram of fluorophosphate glass fiber^[64]

2~3 μm 波段稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤的研究起步较晚,表 2 为已报道的部分稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤获得的 2~3 μm 中红外荧光的相关数据。

5 存在的问题与展望

稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤是目前实现 2~3 μm 光纤激光的理想增益介质,但目前国内外只有少数关于氟磷酸盐玻璃 2~3 μm 发光特性的报道,关于在稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤中实现 2~

表 2 面向 2~3 μm 光纤激光的氟磷酸盐玻璃的研究结果

Table 2 Results of fluorophosphate glass for 2-3 μm fiber laser

Dopant	Pump / nm	Emission / μm	Transition	Reference
$\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	980	2.0	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	[2]
$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	980	2.0	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	[57]
$\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$	980	2.7	$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	[58]
$\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	980	1.8	$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	[59]
Tm^{3+}	800	1.8	$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	[61]
$\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	800	2.9	$^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$	[62]
$\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	980	2.0	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$	[63]

3 μm 激光输出的研究鲜有报道。目前主要存在以下的问题:当氟磷酸盐玻璃中磷酸盐组分含量过高时,声子能量偏高,不利于发光;而单纯通过增加氟化物的含量对氟磷酸盐玻璃进行低声子能量改良,又会影响氟磷酸盐玻璃的物化性能。因此,需要继续调整优化玻璃的配方,以解决组分配比所引发的对立性能的矛盾。氟磷酸盐玻璃光纤的制备研究仍处于发展阶段,工艺不成熟。铂金残留、 OH^- 残留等问题也需要进一步解决,以降低损耗。

6 结束语

稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤仍处于发展中,还存在一些关键性的问题亟待解决。在 2~3 μm 中红外波段,相比于稀土掺杂氧化物玻璃以及氟化物玻璃光纤,稀土掺杂氟磷酸盐玻璃光纤有着不可替代的优势,较大的受激发射截面、低色散及较好的红外透过特性等特点使其在 2~3 μm 中红外波段具有非常广阔的应用前景。相比于近红外波段,2~3 μm 中红外波段光纤在遥感、军事、测距、环境监测和医疗等各个领域有着更广泛的应用。利用低损耗高效率的氟磷酸盐玻璃光纤来实现稳定的 2~3 μm 激光输出是今后的主要研究方向。

参 考 文 献

- [1] Sun X, She J B, Li X H, *et al.* Effect of $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ addition on the optical properties of Tm^{3+} -doped fluorophosphate glasses [J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(3): 1233-1245.
- [2] Gao X Y, Tian Y, Liu Q H, *et al.* Efficient 2 μm emission and energy transfer mechanism of Ho^{3+} doped fluorophosphate glass sensitized by Er^{3+} ions [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 91: 200-

- 205.
- [3] Qi F W, Huang F F, Wang T, *et al.* Influence of Tm^{3+} ions on the amplification of $\text{Ho}^{3+} : {}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ transition in fluoride glass modified by $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ for applications in mid-infrared optics[J]. Chinese Optics Letters, 2017, 15(5): 051604.
- [4] Moskalev I S, Fedorov V V, Mirov S B. Tunable, single-frequency, and multi-watt continuous-wave $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ lasers [J]. Optics Express, 2008, 16(6): 4145-4153.
- [5] Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser [J]. Nature Photonics, 2012, 6(7): 423-431.
- [6] Zlatanovic S, Park J S, Moro S, *et al.* Mid-infrared wavelength conversion in silicon waveguides using ultracompact telecom-band-derived pump source [J]. Nature Photonics, 2010, 4(8): 561-564.
- [7] Petersen C R, Møller U, Kubat I, *et al.* Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4-13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre [J]. Nature Photonics, 2014, 8(11): 830-834.
- [8] Gauthier J C, Fortin V, Carrée J Y, *et al.* Mid-IR supercontinuum from 2.4 to 5.4 μm in a low-loss fluoroindate fiber [J]. Optics Letters, 2016, 41(8): 1756-1759.
- [9] Huang K, Gan J W, Zeng J, *et al.* Observation of spectral mode splitting in a pump-enhanced ring cavity for mid-infrared generation [J]. Optics Express, 2019, 27(8): 11766-11775.
- [10] Zu Y Q, Zhang C, Wu Y J, *et al.* Graphene oxide for diode-pumped $\text{Tm} : \text{YLF}$ passively Q-switched laser at 2 μm [J]. Chinese Optics Letters, 2018, 16(2): 020013.
- [11] Ren Y, Qin Z P, Xie G Q, *et al.* 2 μm mode-locking laser performances of sol-gel-fabricated large-core Tm-doped silica fiber [J]. Chinese Optics Letters, 2018, 16(2): 020020.
- [12] Jackson S D, Sabella A, Hemming A, *et al.* High-power 83 W holmium-doped silica fiber laser operating with high beam quality [J]. Optics Letters, 2007, 32(3): 241-243.
- [13] Hemming A, Bennetts S, Simakov N, *et al.* Development of resonantly cladding-pumped holmium-doped fibre lasers [J]. Proceedings of SPIE, 2012, 8237: 82371J.
- [14] Jha A, Richards B, Jose G, *et al.* Rare-earth ion doped TeO_2 and GeO_2 glasses as laser materials [J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(8): 1426-1491.
- [15] Lin C G, Rüssel C, Dai S X. Chalcogenide glass-ceramics: functional design and crystallization mechanism [J]. Progress in Materials Science, 2018, 93: 1-44.
- [16] Huang F F, Liu X Q, Hu L L, *et al.* Optical properties and energy transfer processes of $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped fluorotellurite glass under 1550 nm excitation for 2.0 μm applications [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(3): 033106.
- [17] Tian Y. Spectroscopic properties of mid-infrared emissions in rare-earth ions doped fluorophosphate glass [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
田颖. 掺稀土氟磷酸盐玻璃中红外发光特性的研究 [D]. 上海: 中国科学院大学, 2012.
- [18] Kuan P W, Fan X K, Li X, *et al.* High-power 2.04 μm laser in an ultra-compact Ho-doped lead germanate fiber [J]. Optics Letters, 2016, 41(13): 2899-2902.
- [19] Li L X, Wang W C, Zhang C F, *et al.* 2.0 μm $\text{Nd}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped tungsten tellurite fiber laser [J]. Optical Materials Express, 2016, 6(9): 2904-2914.
- [20] Hu J, Menyuk C R, Wei C L, *et al.* Highly efficient cascaded amplification using Pr^{3+} -doped mid-infrared chalcogenide fiber amplifiers [J]. Optics Letters, 2015, 40(16): 3687-3690.
- [21] Eichhorn M, Jackson S D. Comparative study of continuous wave Tm^{3+} -doped silica and fluoride fiber lasers [J]. Applied Physics B, 2008, 90(1): 35-41.
- [22] Wu J F, Yao Z D, Zong J, *et al.* Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser [J]. Optics Letters, 2007, 32(6): 638-640.
- [23] Hanna D C, McCarthy M J, Perry I R, *et al.* Efficient high-power continuous-wave operation of monomode Tm-doped fibre laser at 2 μm pumped by Nd : YAG laser at 1.064 μm [J]. Electronics Letters, 1989, 25(20): 1365-1366.
- [24] Richards B D O, Evans C A, Ikonić Z, *et al.* Numerical rate equation modelling of a 1.61 μm pumped ~ 2 μm Tm^{3+} -doped tellurite fibre laser [J]. Proceedings of SPIE, 2008, 6998: 69981T.
- [25] Feng Y T, Meng J Q, Chen W B. Research development of eye-safe all-solid-state lasers [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2007, 44(10): 33-38.
冯宇彤, 孟俊清, 陈卫标. 人眼安全全固态激光器研

- 究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2007, 44(10): 33-38.
- [26] Peng B, Izumitani T. Optical properties, fluorescence mechanisms and energy transfer in Tm^{3+} , Ho^{3+} and Tm^{3+} - Ho^{3+} doped near-infrared laser glasses, sensitized by Yb^{3+} [J]. Optical Materials, 1995, 4(6): 797-810.
- [27] Oh K, Morse T F, Kilian A, *et al.* Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium-doped silica fiber laser [J]. Optics Letters, 1994, 19(4): 278-280.
- [28] Jackson S D, Mossman S. Diode-cladding-pumped Yb^{3+} , Ho^{3+} -doped silica fiber laser operating at 2.1 μm [J]. Applied Optics, 2003, 42(18): 3546-3549.
- [29] Pollnan M, Jackson S D. Erbium 3- μm fiber lasers [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2001, 7(1): 30-40.
- [30] Tsang Y H, El-Taher A E, King T A, *et al.* Efficient 2.96 micron dysprosium-doped ZBLAN fibre laser pumped at 1.3 micron [J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6190: 61900J.
- [31] Schweizer T, Hewak D W, Samson B N, *et al.* Spectroscopic data of the 1.8-, 2.9-, and 4.3- μm transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass [J]. Optics Letters, 1996, 21(19): 1594-1596.
- [32] Pollnau M, Jackson S D. Advances in mid-infrared fiber lasers [M] // Ebrahim-Zadeh M, Sorokina I T. Mid-infrared coherent sources and applications. Dordrecht: Springer, 2008: 315-346.
- [33] Smart R G, Carter J N, Tropper A C, *et al.* Continuous-wave oscillation of Tm^{3+} -doped fluorozirconate fibre lasers at around 1.47 μm , 1.9 μm and 2.3 μm when pumped at 790 nm [J]. Optics Communications, 1991, 82(5/6): 563-570.
- [34] Tokita S, Murakami M, Shimizu S, *et al.* Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er : ZBLAN fiber laser [J]. Optics Letters, 2009, 34(20): 3062-3064.
- [35] Li J F, Hudson D D, Jackson S D. High-power diode-pumped fiber laser operating at 3 μm [J]. Optics Letters, 2011, 36(18): 3642-3644.
- [36] Majewski M R, Woodward R I, Jackson S D. Dysprosium-doped ZBLAN fiber laser tunable from 2.8 μm to 3.4 μm , pumped at 1.7 μm [J]. Optics Letters, 2018, 43(5): 971-974.
- [37] Zhang J J, He D B, Duan Z C, *et al.* Progress of applied study on fluorophosphates glasses [J]. Laser & Optronics Progress, 2005, 42(7): 12-16, 41.
- 张军杰, 何冬兵, 段忠超, 等. 氟磷酸盐玻璃的应用研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2005, 42(7): 12-16, 41.
- [38] Weber M J. Oxide and halide laser glasses [J]. NASA STI/Recon Technical Report N, 1982: 8324854.
- [39] Bliss E, Hunt J, Renard P, *et al.* Effects of nonlinear propagation on laser focusing properties [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1976, 12(7): 402-406.
- [40] Stokowski S E, Martin W E, Yarema S M. Optical and lasing properties of fluorophosphate glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980, 40(1/2/3): 481-487.
- [41] Liao M S. Spectroscopic characteristics of rare earth ions doped fluorophosphate glass [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2007. 廖梅松. 稀土掺杂氟磷玻璃的光谱性质 [D]. 上海: 中国科学院大学, 2007.
- [42] Zhang L Y. The study of spectroscopic and laser properties of Yb^{3+} , Er^{3+} doped fluorophosphate glass [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2005. 张丽艳. Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂氟磷酸盐玻璃光谱和激光性质的研究 [D]. 上海: 中国科学院大学, 2005.
- [43] Jiang Z H. New optical functional 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.
- [44] Bastien S P, Sunak H R D. Analysis of the performance expected in fluorophosphate erbium-doped fiber amplifiers with the 800 nm pump band [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 1991, 3(12): 1088-1091.
- [45] Ishikawa E, Aoki H, Yamashita T, *et al.* Laser emission and amplification at 1.3 μm in neodymium-doped fluorophosphate fibres [J]. Electronics Letters, 1992, 28(16): 1497-1499.
- [46] Petrov V, Griebner U, Ehrtd D, *et al.* Femtosecond self mode locking of Yb : fluoride phosphate glass laser [J]. Optics Letters, 1997, 22(6): 408-410.
- [47] Ehrtd D, Toepfer T. Preparation, structure, and properties of Yb^{3+} FP laser glass [J]. Proceedings of SPIE, 2000, 4102: 95-105.
- [48] Zhang L Y, Leng Y X, Zhang J J, *et al.* Yb^{3+} -doped fluorophosphate glass with high cross section and lifetime [J]. Journal of Materials Science &

- Technology, 2010, 26(10): 921-924.
- [49] Mix E, Heumann E, Huber G, *et al.* Efficient CW-laser operation of Yb-doped fluoride phosphate glass at room temperature [C] // Advanced Solid State Lasers 1995, January 30, 1995, Memphis, TN, USA. Washington, D. C.: OSA, 1995: YL3.
- [50] Hornung M, Bödefeld R, Siebold M, *et al.* Temporal pulse control of a multi-10 TW diode-pumped Yb : glass laser[J]. Applied Physics B, 2010, 101(1/2): 93-102.
- [51] Rolli R, Chiasera A, Montagna M, *et al.* Rare-earth-activated fluoride and tellurite glasses: optical and spectroscopic properties [J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4282: 109-122.
- [52] Zheng R L, Wang J L, Zhang L L, *et al.* Preparation and properties of Nd³⁺ : SrAlF₅ nanocrystals embedded fluorophosphate transparent glass-ceramic with long fluorescence lifetime [J]. Applied Physics A, 2016, 122(7): 709.
- [53] Galleani G, Santagneli S H, Messaddeq Y, *et al.* Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: structural foundations of their luminescence properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(32): 21612-21624.
- [54] Zhang L Y, Xue T F, He D B, *et al.* Influence of Stark splitting levels on the lasing performance of Yb³⁺ in phosphate and fluorophosphate glasses [J]. Optics Express, 2015, 23(2): 1505-1511.
- [55] Hu C, Margaryan A, Margaryan A, *et al.* Alkali-free Ce-doped and co-doped fluorophosphate glasses for future HEP experiments [J/OL]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2018 [2019-04-30]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900218317777>.
- [56] Yao Y X, Liu L W, Zhang Y, *et al.* Optical properties of Ce³⁺ doped fluorophosphates scintillation glasses[J]. Optical Materials, 2016, 51: 94-97.
- [57] Yi L X, Wang M, Feng S Y, *et al.* Emissions properties of Ho³⁺ : ⁵I₇ → ⁵I₈ transition sensitized by Er³⁺ and Yb³⁺ in fluorophosphate glasses[J]. Optical Materials, 2009, 31(11): 1586-1590.
- [58] Tian Y, Xu R R, Zhang L Y, *et al.* Observation of 2.7 μm emission from diode-pumped Er³⁺/Pr³⁺-codoped fluorophosphate glass [J]. Optics Letters, 2011, 36(2): 109-111.
- [59] Tian Y, Xu R R, Hu L L, *et al.* Mid-infrared luminescence and energy transfer of Tm³⁺/Yb³⁺ doped fluorophosphate glass[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(1): 340-345.
- [60] Tian Y, Zhang J J, Jing X F, *et al.* Synthesis and spectroscopic characterization of Ho³⁺/Tm³⁺/Pr³⁺ doped fluorophosphate glass[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(3): 866-870.
- [61] Li R B, Tian C, Tian Y, *et al.* Mid-infrared emission properties and energy transfer evaluation in Tm³⁺ doped fluorophosphate glasses [J]. Journal of Luminescence, 2015, 162: 58-62.
- [62] Tian Y, Xu R R, Hu L L, *et al.* Synthesis and infrared photoluminescence around 2.9 μm from Dy³⁺/Tm³⁺ codoped fluorophosphate glass [J]. Materials Letters, 2012, 69: 72-75.
- [63] Chen H F, Chen F Z, Wei T, *et al.* Ho³⁺ doped fluorophosphate glasses sensitized by Yb³⁺ for efficient 2 μm laser applications [J]. Optics Communications, 2014, 321: 183-188.
- [64] Wang M. Investigation on 2 μm rare earth ions doped fluorophosphate glass and fiber [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2009. 王孟. 2 μm 输出掺稀土氟磷酸盐玻璃光纤的研究 [D]. 上海: 中国科学院大学, 2009.