

# 基于稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃材料的 固体激光器研究进展

欧阳天昶<sup>1</sup>, 董国平<sup>1\*</sup>, 邱建荣<sup>2</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;

<sup>2</sup>浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

**摘要** 氟氧化物微晶玻璃兼具了氟化物玻璃稀土掺杂浓度高、声子能量低和氧化物玻璃化学性质稳定、机械强度高、易于制备的特点,是一种性能非常优异的稀土离子掺杂基质,在高效率、新波段激光器领域具有良好的应用前景。目前对稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃的研究主要集中在发光机理和发光性能上,而利用其实现激光输出的研究工作尚处于起步阶段。本文归纳了使用稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃材料实现了激光输出的研究工作,主要从氟氧化物微晶玻璃光纤激光器、随机激光器和回音壁激光器三个方面进行综述,对稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃用作固体激光增益介质的优、劣势进行深入的分析 and 讨论,总结了这种材料用于制备固体激光器的技术要点,并展望了未来的发展方向。

**关键词** 材料; 氟氧化物; 微晶玻璃; 固体激光器; 光纤激光器; 回音壁模式激光器; 随机激光器

中图分类号 TQ171

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.071608

## Research Progress in Solid-State Lasers Based on Rare Earth Ion-doped Oxyfluoride Glass Ceramics

Ouyang Tianchang<sup>1</sup>, Dong Guoping<sup>1\*</sup>, Qiu Jianrong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology,  
Guangzhou, Guangdong 510640, China;

<sup>2</sup> College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

**Abstract** Combining the advantages of oxide glass and fluoride crystal, the oxyfluoride glass ceramic introduces a low phonon energy filed into stable amorphous glass, making it an excellent matric material for rare earth ions to radiate. Hence, the oxyfluoride glass ceramic has a unique and important application in the field of high-efficiency and high-power lasers. At present, researches on rare earth ion-doped oxyfluoride glass ceramics are mainly focused on their luminescent mechanism. Furthermore, using excellent materials to achieve laser output is still in its infancy. This study introduces the research progress in solid-state lasers based on rare earth ion-doped oxyfluoride glass ceramics, including fiber lasers, whispering gallery mode lasers, and random lasers. In addition, the advantages and disadvantages of rare earth ion-doped glass ceramic applied as gain medium of solid-state lasers are analyzed and discussed. The technical points of this material for solid-state lasers are summarized, and the future development direction is prospected.

**Key words** materials; oxyfluoride; glass ceramics; solid-state lasers; fiber lasers; whispering gallery mode lasers; random lasers

**OCIS codes** 060.2290; 060.4370; 060.2270

## 1 引言

激光是一种具有非常优异的单色性、方向性和

相干性的新型光源,在国防军事、科学研究及工业制造等领域都有广泛的应用。美国科学家梅曼于 1960 年 7 月成功制备出世界上第一台红宝石固态

收稿日期: 2020-01-02; 修回日期: 2020-02-24; 录用日期: 2020-03-17

\* E-mail: dgp@scut.edu.cn

激光器<sup>[1]</sup>。此后,激光技术日新月异,研究者在不同激光材料中实现了各种各样的激光输出。其中,以稀土离子为激活离子的激光工作物质具有非常重要的地位。稀土元素的原子具有未填满的受到外界屏蔽的4f5d电子组态,这一特殊的电子层结构,使其具有丰富的电子能级和长寿命激发态,可以产生多种多样的辐射吸收和发射,从而成为一种非常重要的激活离子。

玻璃是最常用的稀土离子掺杂基质材料之一,早在1961年科研人员就已经用掺铈的硅酸盐玻璃实现了激光输出。发展到如今,稀土离子掺杂的激光玻璃已经是最成熟、最常用的激光工作物质之一。然而,氧化物玻璃的声子能量过高,可掺杂的稀土浓度较低,导致光转换效率不高。尤其是稀土离子可见波段和中红外波段的辐射跃迁非常依赖于基质的低声子能量环境,导致至今尚未在稀土离子掺杂氧化物玻璃中实现这两个波段激光输出。氟化物玻璃和一些晶体具有很低的声子能量,是优良的稀土离子掺杂基质。然而氟化物玻璃制备难度大、化学性能不稳定、力学性能差;晶体材料制备周期长、难以获得大尺寸样品。诸多问题都阻碍了稀土离子掺杂固体激光器的进一步发展。而在氟氧化物微晶玻璃中,将稀土离子掺杂到氟化物微晶中,保证了高掺杂浓度和低声子能量的环境;氟化物晶体又被连续的氧化物玻璃相包裹着,保证了良好的化学稳定性和力学性能。这类综合了氧化物和氟化物性能的材料在激光材料领域有良好的应用前景。目前对稀土离子掺杂氟化物微晶玻璃材料的研究主要集中在基础研究方面,将其作为激光材料的研究并不多,其原因主要是微晶玻璃材料在制备成激光器件的过程中尚存在诸多技术难点,若控制不得当,势必会造成损耗增大而无法实现激光输出。本文主要归纳在稀土离子掺杂氟化物微晶玻璃中实现激光输出的研究进展,总结出用微晶玻璃制备不同类型激光器时需要注意的技术要点。

## 2 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃

固体玻璃是由玻璃熔体淬冷制备而成的非晶态材料,具有近程有序、远程无序的结构特征,具有各向同性、介稳性强、无固定熔点,以及性质变化的连续性、可逆性等特点。玻璃处于介稳状态是因为在玻璃熔体急剧冷却的过程中,玻璃黏度快速增大,质点来不及形成规则排列,系统不是处于内能最低值处。利用玻璃的介稳性,可在一定条件下诱导玻璃

析出晶体,从而获得微晶玻璃。微晶玻璃兼具了晶体和玻璃的性能,具有膨胀系数低、机械强度高、耐热冲击性能优良等特点,且制备工艺简单,容易制成大尺寸样品。同时,在晶体形成的过程中,部分稀土离子会进入晶体中获得强晶体场配位环境<sup>[2]</sup>,非辐射弛豫被抑制。因此,设计合理的掺杂微晶玻璃比原始玻璃具有更高的发光效率。

氟氧化物微晶玻璃是一种光学性能优异的微晶玻璃,其在连续的氧化物玻璃相中均匀分散着氟化物微晶,常见的有 $\text{LaF}_3$ <sup>[3]</sup>、 $\text{GaF}_2$ <sup>[4]</sup>、 $\text{NaYF}_4$ <sup>[5]</sup>等晶体。这些晶体都具有非常低的声子能量,且结构上利于稀土离子的进入。以 $\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 $\text{NaYF}_4$ 微晶玻璃为例, $\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{Y}^{3+}$ 价态相同,半径接近,在析出 $\text{NaYF}_4$ 微晶的过程中, $\text{Er}^{3+}$ 可替代 $\text{Y}^{3+}$ 进入晶体,因此稀土离子会富集在低声子能量的氟化物微晶中,非辐射弛豫被抑制,发光效率得到极大的提高。同时,微晶玻璃中的氟化物微晶尺寸非常小,一般在十几到几十纳米范围内,被连续的氧化物玻璃相包裹着,保证了微晶玻璃的高化学稳定性、高机械强度和高透明性。综合以上优点,设计合理的氟氧化物微晶玻璃兼具了氧化物和氟化物的优良性能,是非常优异的稀土离子掺杂基质,其在新型激光材料领域有较好的应用前景。

## 3 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃固体激光器

目前对稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃的研究主要集中在发光机理和发光性能上,而利用其实现激光输出的研究工作尚处于起步阶段。本文归纳了到目前为止用稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃实现激光输出的研究工作,主要从氟氧化物微晶玻璃光纤激光器、随机激光器和回音壁激光器三个方面进行综述,对稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃用作固体激光增益介质的优、劣势进行深入的分析 and 讨论。

### 3.1 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤激光器

光纤激光器是一种非常重要的激光器,具有光束质量好、转换效率高、散热快、稳定性强等优点,在国防军事、科学研究及工业制造等领域获得了广泛应用<sup>[6-7]</sup>。目前大多数增益光纤是以稀土离子掺杂的氧化物玻璃作为基质材料。氧化物玻璃具有较高的声子能量,导致激活离子易产生非辐射弛豫,发光效率低,这限制了光纤激光转换效率的进一步提高。新开发的低声子能量玻璃(氟化物、硫系化合物等)具有较高的发光效率,但是它们的热力学稳定性和力学

性能差,且制备工艺复杂,在高功率光纤激光器件上的应用受限。稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤综合了氧化物和氟化物玻璃光纤的优良性能,是一类非常有希望用于解决上述问题的增益光纤<sup>[8]</sup>。

制备高质量的微晶玻璃光纤的关键是要避免光纤拉制过程中晶体的不可控析出。早在 21 世纪初康宁公司的 Samson 等<sup>[9]</sup>首次采用双坩埚法拉制出氟硅酸盐玻璃光纤。如图 1(a)所示,将稀土掺杂的纤芯玻璃熔体倒入内坩埚模具,而包层玻璃熔体倒入外坩埚模具。将模具加热到一定温度,两种玻璃熔体一起流下,并在模具下端出口处形成光纤的芯包结构,快速拉制成要求尺寸的前驱体光纤,然后将前驱体光纤在合适的析晶温度下热处理,纤芯析出氟化物微晶<sup>[10]</sup>。采用双坩埚法拉制光纤时,掺杂的纤芯玻璃处于熔融状态,活化能较高,不易析晶,再由后续的热处理步骤控制晶体在纤芯中可控析出,可获得性能较好的微晶玻璃光纤。然而这种方法的工艺较复杂,且对玻璃的成纤性要求非常高,不具备通用性。管棒法是拉制光纤最常用的方法。然而,用管棒法制备微晶玻璃光纤时,前驱体纤芯玻璃需要再一次经历加热软化的过程,由于玻璃的热力学介稳性,在软化拉丝温度下拉制光纤时前驱体纤芯

玻璃具有很强的析晶趋势,而且在这种情况下析晶过程无法控制,晶体快速析出并长大,从而引入严重的散射与损耗。图 1(b)和图 1(c)所示为 Fang 等<sup>[11]</sup>用管棒法制备前驱体纤芯玻璃棒时在软化拉丝温度下拉丝前后的玻璃棒,晶体在拉丝过程中不可控析出,拉丝区域由透明变成乳白,光纤损耗极大,无法应用到实际生产中。近年来邱建荣课题组对微晶玻璃光纤的制备做了很多系统性的工作。在参考前人工作<sup>[12]</sup>的基础上,邱建荣课题组<sup>[4,13]</sup>提出一种新的微晶玻璃制备工艺——管内熔融法(melt-in-tube)。如图 1(d)所示,该方法的关键在于选择合适的包层与纤芯玻璃材料,使得光纤拉制温度下包层处于软化状态,而纤芯处于熔融状态;然后快速拉丝,纤芯玻璃迅速冷却,并越过析晶区形成固体玻璃,从而避免光纤拉制时的不可控析晶;再将拉制完成的光纤在适当的热处理温度进行处理,有效控制了晶核形成和晶体生长,在光纤中析出粒径可控的晶体。图 1(e)是邱建荣课题组<sup>[13]</sup>用管内熔融法制备的前驱体光纤端面照片,光纤具有良好的芯包结构,其拉曼光谱[图 1(f)]显示拉制光纤时纤芯未析晶,经后期热处理可控析出晶体,成功制备出性能优良且可产生倍频效果的  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  微晶玻璃光纤。

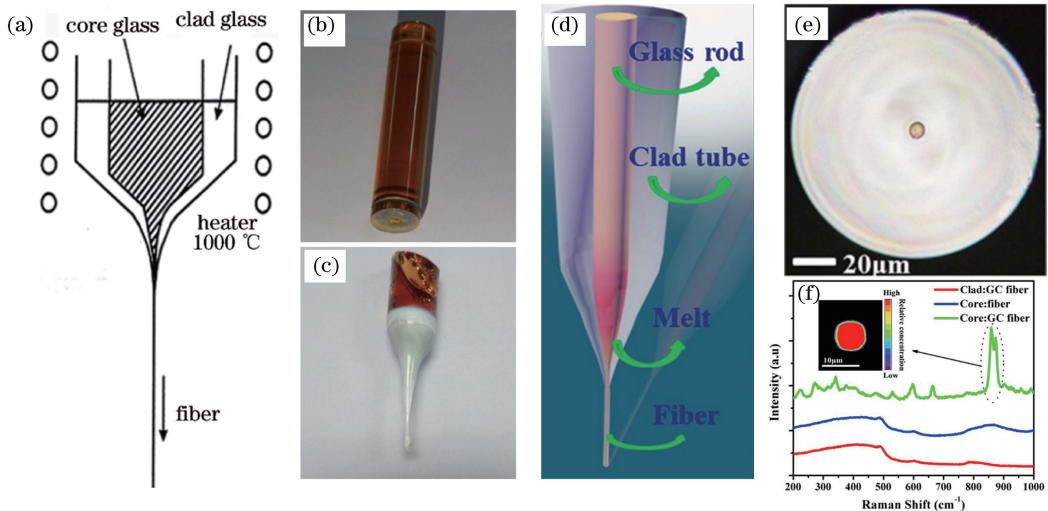


图 1 双坩埚法、管棒法、管内熔融法制备微晶玻璃光纤<sup>[10-11,13]</sup>。(a)双坩埚法示意图;(b)(c)管棒法制备微晶玻璃光纤时拉丝前、后玻璃棒;(d)管内熔融法示意图;(e)(f)管内熔融法制备的微晶玻璃光纤端面照片及热处理前后的拉曼光谱

Fig. 1 Rare earth ion-doped glass ceramic fibers fabricated by double crucible method, rod-in-tube method, and melt-in-tube method<sup>[10-11,13]</sup>. (a) Schematic of double crucible method; (b)(c) photos of a glass rod before and after drawing process by rod-in-tube method; (d) schematic of melt-in-tube method; (e)(f) cross section of a glass fiber made by melt-in-tube method and corresponding Raman spectra

管内熔融法可用于拉制多种体系的稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤。Kang 等<sup>[14]</sup>应用管内熔融法拉制出了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺可控析出  $\text{KYF}_4$  晶体

的微晶玻璃光纤,并实现了  $1.5 \mu\text{m}$  波段激光输出。其透射电子显微镜(TEM)测试结果[图 2(a)~(d)]显示, $\text{KYF}_4$  纳米晶均匀分散在纤芯玻璃基质中,且

随着热处理温度由 470 °C 升高至 500 °C 时,晶体平均粒径由 14.2 nm 增大到 26.8 nm。这个过程会产生两个互相矛盾的效果。一是越来越多的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  替代  $\text{Y}^{3+}$  进入低声子能量的氟化物晶体中,非辐射弛豫被抑制,发光效率增强[图 2(e)];二是晶体引起的散射效应增强,光纤损耗增大[图 2(f)]。当热处理温度较低时,增益的提高起主

要作用,输出激光的效率提高;而热处理温度过高时,光纤损耗的迅速增加造成输出激光效率降低[图 2(g)]。综合以上两种影响因素,在 980 nm 激光泵浦下,经 480 °C 热处理后的微晶玻璃光纤可实现最高效率的激光输出。此实验也证明了在有效控制氟氧化物微晶玻璃的散射效应后,微晶玻璃比前驱体玻璃更适合用作激光材料。

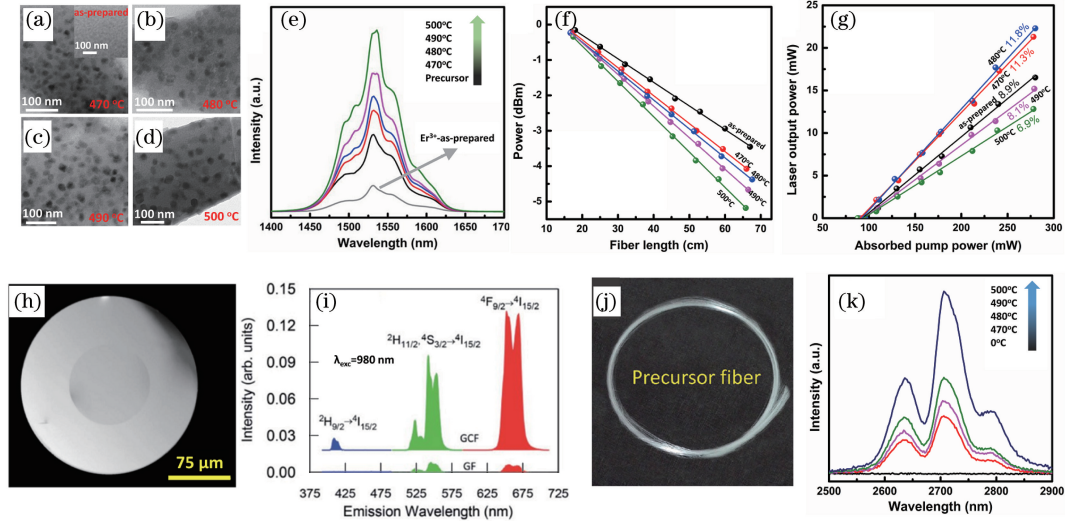


图 2 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤的光学性能<sup>[14,17-18]</sup>。(a)~(d)不同温度热处理后的微晶玻璃光纤 TEM 图;(e)  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺玻璃和  $\text{Er}^{3+}$  单掺玻璃 1.53  $\mu\text{m}$  波段的发射光谱;(f)前驱体光纤和不同温度热处理后的微晶玻璃光纤损耗;(g)前驱体光纤和不同温度热处理后的微晶玻璃光纤输出激光的斜率效率;(h)(i)  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{NaLuF}_4$  体系微晶玻璃光纤端面照片及上转换发光光谱;(j)(k)  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{NaYF}_4$  体系微晶玻璃光纤照片及中红外 2.7  $\mu\text{m}$  波段发光光谱

Fig. 2 Optical performance of rare earth ion-doped oxyfluoride glass ceramic fibers<sup>[14,17-18]</sup>. (a)–(d) TEM images of the glass ceramic fibers heat-treated at different temperatures; (e) 1.53  $\mu\text{m}$  near-infrared (NIR) emission spectra of  $\text{Er}^{3+}$  singly and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped samples; (f) cutback measurement of the precursor glass fibers and glass ceramic fibers heat-treated at different temperatures; (g) laser output power as a function of absorbed pump power for the lasers based on the as-prepared glass fiber and GC fibers heat-treated at different temperatures; (h)(i) cross section of the  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{NaLuF}_4$  oxyfluoride glass ceramic fiber and the corresponding up-conversion emission; (j)(k) photo of the  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{NaYF}_4$  oxyfluoride glass ceramic fiber and the corresponding mid-infrared emission

由于稀土离子在可见和中红外波段的发光极其依赖于低声子能量的环境<sup>[15]</sup>,且氧化物玻璃中  $\text{OH}^-$  较难除去,中红外波段的光损耗较大<sup>[16]</sup>,目前稀土离子掺杂的可见和中红外波段光纤激光只能在氟化物玻璃光纤中实现。氟氧化物微晶玻璃光纤是一种有可能突破目前技术瓶颈的材料。如图 2(h)、(i)所示,Gorni 等<sup>[17]</sup>制备的  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的前驱体光纤在可见波段几乎无辐射跃迁,而经过热处理纤芯中析出的  $\alpha\text{-NaLuF}_4$  晶体为  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  提供了低声子能量的环境,非辐射弛豫被抑制,在 980 nm 激光泵浦下微晶玻璃光纤可实现较强的上转换荧光输出。如图 2(j)、(k)所示,Kang 等<sup>[18]</sup>研究了  $\text{Er}^{3+}$

掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤在中红外波段的荧光特性,发现热处理析晶后的光纤在 2.7  $\mu\text{m}$  波段的发光强度远高于前驱体光纤,且随着热处理温度的升高,进入  $\text{NaYF}_4$  晶体中  $\text{Er}^{3+}$  越多,发光强度越大。目前已在稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤中实现了较强的可见波段和中红外波段荧光输出,但由于微晶玻璃光纤的损耗较大,还未见实现这两个波段激光输出的报道。

虽然多项研究表明微晶玻璃是一种性能更加优异的光增益材料,但是目前制备微晶玻璃光纤的损耗过大,制约了其应用。主要原因有以下三点:1)常用的管内熔融法虽能有效抑制光纤拉制过程的异常

析晶,但纤芯和包层的玻璃组分差异较大,热力学性能不匹配,使得光纤产生较大的应力,从而导致损耗增大;2)此方法要求拉制光纤时纤芯玻璃处于熔融状态,这种状态下易熔蚀芯包界面,导致界面损耗增大;3)在玻璃相中析出晶体会造成散射损耗增加。因此,进一步改进拉丝工艺,调控微晶玻璃显微结构,拓展新结构是未来微晶玻璃光纤领域的重要研究课题。

### 3.2 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃回音壁模式激光器

回音壁模式光学谐振腔是通过全反射的方式将光限制在环形腔内并沿着赤道面绕行,具有很高的品质因子和很小的模式体积,可以极大增强光物质相互作用<sup>[19-21]</sup>。得益于这些优异的特性,回音壁模式微腔在低阈值微型激光器<sup>[22-23]</sup>、滤波器<sup>[24]</sup>、光学传感<sup>[25-26]</sup>等领域都有较好的应用前景。当回音壁微腔被用作激光谐振腔时,腔内的能量密度可以达到很高,从而实现超低阈值的激光输出<sup>[27-29]</sup>。

稀土离子掺杂玻璃是最早用于实现回音壁模式激光器的材料之一。20世纪90年代科研人员就已

经用  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的玻璃微球腔实现了近红外波段激光输出<sup>[29]</sup>。此后在不同稀土离子掺杂、不同体系的玻璃回音壁微腔中实现激光输出的报道更是屡见不鲜<sup>[30-32]</sup>。然而,微晶玻璃回音壁激光器却鲜有报道。早在2013年Zhu等<sup>[33]</sup>就已经将  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的核壳结构  $\text{NaYF}_4$  纳米晶作为增益介质实现了上转换可见波段激光输出。如图3(a)所示,研究者将制备好的纳米晶与硅树脂混合均匀(纳米晶的质量分数为3.6%),然后蘸在拉细的石英光纤上,硅树脂的表面张力作用会使其自动形成回音壁微瓶,在脉冲光的泵浦下可在红、绿、蓝三个波段上实现激光输出。2018年Fernandez-Bravo等<sup>[34]</sup>在直径为  $5\ \mu\text{m}$  的聚乙烯微球上吸附一层  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4@ \text{NaGdF}_4$  核壳结构纳米晶[图3(b)]。这种微腔在1064 nm连续激光泵浦下实现了蓝、红两个波段的上转换激光输出[图3(c)、(d)]。上述两项研究都是将稀土离子掺杂氟化物微晶与回音壁微腔结合实现激光输出,这种结构与微晶玻璃很相似,对于微晶玻璃回音壁微腔的研究具有很重要的参考价值。2019年Ouyang等<sup>[35]</sup>通过调控玻璃组分,设计了玻

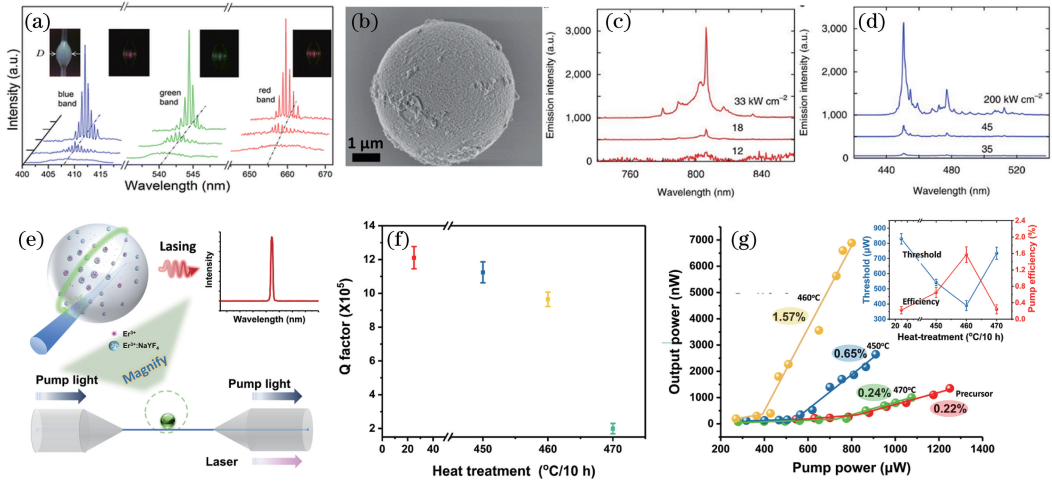


图3 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃回音壁激光器研究进展<sup>[33-35]</sup>。(a)氟化物微晶掺杂硅树脂微瓶腔激光光谱,插图为不同激励功率下的微腔结构;(b)表面包裹  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂氟化物纳米颗粒的聚乙烯微球扫描电镜图;(c)(d)微球腔在红光和蓝光波段的激光光谱;(e)稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃微球腔图;(f)前驱体微球腔及不同温度热处理后的微晶玻璃微球腔的Q值;(g)不同微球腔输出激光的斜率效率,插图为激光阈值、斜率效率与微腔热处理条件的关系

Fig. 3 Research progress in whispering gallery mode lasers with rare earth ions-doped oxyfluoride glass ceramic microcavities<sup>[33-35]</sup>. (a) Lasing spectra of the microcavity with a bottle-like geometry, the insets show the images of the microcavity under different excitation power; (b) scanning electron micrograph of a polystyrene bead coated with  $\text{Tm}^{3+}$  doped fluoride nanocrystals; (c)(d) the corresponding red and blue emission spectra for pump laser intensities below, near and above the lasing threshold; (e) schematic demonstration of lasing in NGC microsphere cavities; (f) influence of heat-treatment on Q factors; (g) microcavity output power at  $1.5\ \mu\text{m}$  as a function of pump intensity, the inset shows the influence of heat-treatment on the laser threshold and the pump efficiency

玻璃基质与析出的微晶折射率匹配的氟氧化物微晶玻璃,并用其制备微晶玻璃微球腔。其结构示意图见图 3(e)。由于微晶相与玻璃相的折射率相差较小,散射损耗较低,获得的微晶玻璃微球具有较高的品质因子( $>10^5$ )。随着热处理温度的升高,晶体长大,散射损耗增加,导致微球腔的品质因子快速下降[图 3(f)],不利于激光输出。同时,温度升高的过程中,更多的  $\text{Er}^{3+}$  富集在低声子能量的  $\text{NaYF}_4$  晶体中,非辐射弛豫被抑制,发光效率不断增强。因此,在这两个因素的共同作用下,激光的输出效率随热处理温度升高先增高后降低,而激光阈值的变化趋势恰好相反[图 3(g)]。实验中测得  $460\text{ }^\circ\text{C}$  热处理温度下的微晶玻璃微球腔实现了最高效率的激光输出,比前驱体玻璃高 7 倍。此实验也进一步证明氟氧化物微晶玻璃有可能成为一种性能优良的新型激光材料。降低散射损耗是制备高品质因子微晶玻璃微球腔并实现高效率激光输出的关键,主要可以从减小微晶相和玻璃相的折射率差以及控制散射相(微晶相)的尺寸及尺寸分布两个方面着手。通过改善熔制玻璃和制备微腔的工艺,进一步提高品质因子,稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃回音壁微腔有望用于实现可见波段和中红外波段激光输出。

### 3.3 稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃随机激光器

随机激光器是利用介质中存在的散射形成光学反馈从而实现激光输出的激光器<sup>[36-39]</sup>。介质中的散射体可为随机激光器提供散射、增益或同时提供增益及散射<sup>[39]</sup>。目前已经在固体粉末、半导体粉末、悬浮散射颗粒的染料液体、光子晶体、稀土掺杂纳米粉末、量子点、生物组织等材料中实现随机激光输出<sup>[40-43]</sup>。随机激光器在传感、生物医疗、成像照明等领域有非常好的应用前景<sup>[44-45]</sup>。微晶玻璃中包含一定数量的可以产生散射作用的晶相,是一种可用于实现随机激光输出的优异材料。纳米晶体随机分布在玻璃基质中,局域的纳米晶体群的散射作用可以形成光学反馈,当增益足够时,可实现激光输出。2015 年, Xu 等<sup>[46]</sup> 第一次报道了在微晶玻璃中实现随机激光输出,他们制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $65\text{B}_2\text{O}_3-27\text{Na}_2\text{O}-8\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{Eu}_2\text{O}_3-x\text{Ag}_2\text{O}$  ( $x=0,0.1,0.15,0.2,0.25,0.35,0.5, y=0.1,0.15,0.175,0.2,0.25$ ) 体系玻璃,热处理后可析出纳米级单晶 Ag 颗粒[图 4(a)]。Ag 颗粒的折射率较高,可作为散射体,局域的 Ag 颗粒群可以提供光反馈作用,产生光振

荡,使激活离子  $\text{Eu}^{3+}$  在  $1179\text{ nm}$  的飞秒激光泵浦下实现了上转化随机激光输出[图 4(b)]。散射效应是产生随机激光的必要条件,因此,不同于前两种激光器,微晶玻璃的散射损耗目前并没有表现出限制微晶玻璃随机激光器发展的趋势。

2016 年, Xu 等<sup>[47]</sup> 将稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃用于实现随机激光输出。他们制备了  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的  $50\text{SiO}_2-10\text{AlF}_3-5\text{TiO}_2-30\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-x\text{ErF}_3-1\text{YbF}_3$  体系玻璃。X 射线衍射(XRD)测试结果证明了在适当的热处理温度下可析出  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  纳米晶[图 4(c)]。由于  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{La}^{3+}$  的价态一致,离子半径相近,在形成  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  纳米晶时,  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  会富集进入低声子能量的  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  纳米晶中,抑制非辐射弛豫,提高发光效率。在这个体系的微晶玻璃随机激光器中,富集激活离子的  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  纳米晶不仅起散射体的作用,也是增益的主要来源。该体系微晶玻璃在  $980\text{ nm}$  脉冲光的泵浦下实现了上转换随机激光输出,且激光性能受温度的影响,低温时  $523\text{ nm}$  波段的激光被抑制[图 4(d)、(e)],这是因为低温会限制  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^2\text{H}_{11/2}$  能级的粒子数,使其较难发生粒子数反转。

稀土离子掺杂  $\text{NaLnF}_4$  (Ln 可表示 Gd、Y、Lu) 体系微晶玻璃是近年来研究得最成熟的氟氧化物微晶玻璃,其具有高发光效率和高透过率,应用范围广阔。然而,由于  $\text{NaLnF}_4$  微晶的折射率较低,颗粒间的散射效应较弱,所以较难形成满足随机激光的光振荡。2018 年 Li 等<sup>[48]</sup> 制备了  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺的  $\text{NaYF}_4$  体系微晶玻璃,用  $980\text{ nm}$  脉冲光作为泵浦源,在晶体富集的区域探测到上转换绿光波段随机激光信号[图 4(f)]。晶体富集区域增益较强,且散射效应也较强,有利于实现激光振荡。激光斜率效率曲线及探测的区域如图 4(g) 所示。此实验证明了稀土离子掺杂  $\text{NaLnF}_4$  (Ln 可表示 Gd、Y、Lu) 体系微晶玻璃也可用于制备随机激光器。与前两种激光器不同,微晶玻璃随机激光器需要利用玻璃相中局域的纳米晶群的散射作用产生光学振荡,微晶玻璃的散射损耗不再是制约其发展的绝对不利因素。鉴于目前的技术,进一步降低微晶玻璃光纤激光器及回音壁激光器的损耗仍十分困难,微晶玻璃随机激光器具有得天独厚的优势,有望在微晶玻璃激光材料研究领域发挥重要的作用。

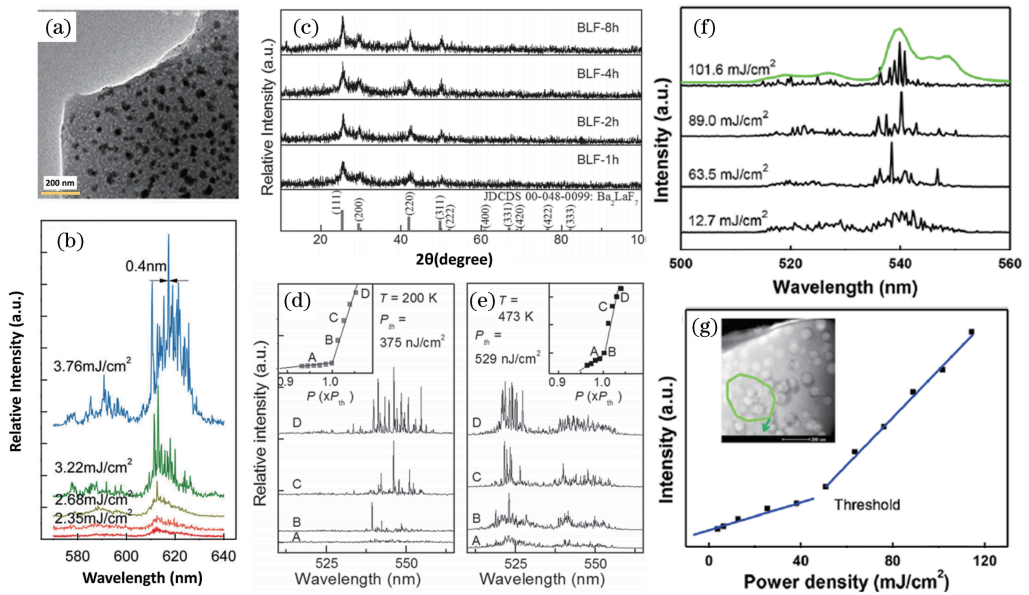


图4 微晶玻璃随机激光器的研究进展<sup>[45-47]</sup>。(a)(b)可析出Ag纳米晶的微晶玻璃透射电镜图及在脉冲激光泵浦下输出上转换激光光谱;(c)Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>体系微晶玻璃XRD图谱;(d)(e)分别在200K和473K测试温度下Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub>微晶玻璃输出的随机激光光谱;(f)(g)在脉冲激光泵浦下Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺β-NaYF<sub>4</sub>体系微晶玻璃输出的随机激光光谱和斜率效率曲线,插图是激光测试时选取的晶体富集区域

Fig. 4 Research progress in random lasers with rare earth ions-doped oxyfluoride glass ceramics<sup>[45-47]</sup>. (a) (b) TEM image of the glass ceramic film with Ag nanoparticles and the corresponding random lasers emission spectrum pumped by a pulsed laser; (c) XRD patterns of the glass ceramic with Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub> nanocrystals heat-treated at different temperatures; (d)(e) random lasing spectra of the glass ceramic with Ba<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub> nanocrystals under 980 nm-pulsed excitation at 200 K and 473 K, respectively; (f) (g) up-conversion random lasing spectra of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped glass ceramics with β-NaYF<sub>4</sub> nanocrystals under 980 nm-pulsed laser excitation and corresponding light-light curve, the inset shows the area of random laser oscillation, where is enriched in β-NaYF<sub>4</sub> nanocrystals

## 4 结束语

氟氧化物微晶玻璃综合了氧化物玻璃良好的化学稳定性和力学性能以及氟化物低声子能量的特性,是一种非常优异的稀土离子掺杂基质材料,在高功率、新波段激光器领域有较好的应用前景。本文归纳了稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃用作激光材料的研究进展,分析总结了微晶玻璃用于制备不同固体激光器的技术要点。对于微晶玻璃光纤激光器的制备,常用的管内熔融法虽能有效抑制控制光纤过程中的异常析晶,但也会引入应力过大、芯包界面熔蚀等缺陷,导致光纤损耗增大,同时微晶的析出也不可避免地产生散射损耗。目前制备的微晶玻璃光纤的损耗远远大于商用增益光纤而无法实现高效率的激光输出。因此,进一步改进拉丝工艺,调控微晶玻璃显微结构,拓展新结构是未来微晶玻璃光纤领域重要的研究课题。对于微晶玻璃回音壁激光器的制备,散射效应增加会导致微腔品质因子呈指数下降,因此需要尽可能降低微晶玻璃的散射效应,这可

以通过控制析出晶体的大小和降低晶体与基质的折射率差两种方法解决。而对于随机激光器,玻璃基质中析出的晶体恰好可以作为散射体,局域的散射体群可以形成光学反馈,从而产生激光,因此晶体尺寸及晶体与基质的折射率差不能太小。目前,相较于商用的玻璃固体激光器,微晶玻璃固体激光器还处于研究阶段。许多学者的研究已经证实,微晶玻璃用于固体激光器有巨大的应用价值。相信未来通过对工艺的不断探索与优化,可以灵活控制微晶玻璃中的散射,改善微晶玻璃激光器件的制备工艺,微晶玻璃固体激光器的应用进程将得到进一步推动。

## 参考文献

- [1] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. Nature, 1960, 187(4736): 493-494.
- [2] Yu X C, Song F, Wang W T, et al. Comparison of optical parameters and luminescence between Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped phosphate glass ceramics and precursor glasses [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104

- (11): 113105.
- [3] Chen Z, Cui W T, Kang S L, et al. Fast-slow red upconversion fluorescence modulation from  $\text{Ho}^{3+}$ -doped glass ceramics upon two-wavelength excitation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5 (3): 1600554.
- [4] Peng W C, Fang Z J, Ma Z J, et al. Enhanced upconversion emission in crystallization-controllable glass-ceramic fiber containing  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27 (40): 405203.
- [5] Wei T, Tian Y, Tian C, et al. 2.7  $\mu\text{m}$  emissions in  $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$  embedded aluminosilicate glass ceramics [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (1): 1332-1338.
- [6] Chen H, Jin C, Huang B, et al. Integrated cladding-pumped multicore few-mode erbium-doped fibre amplifier for space-division-multiplexed communications [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10 (8): 529-533.
- [7] van Uden R G H, Correa R A, Lopez E A, et al. Ultra-high-density spatial Division multiplexing with a few-mode multicore fibre [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 865-870.
- [8] Wu G B, Fan S H, Zhang Y H, et al. 27  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$  nanocrystals embedded oxyfluoride glass ceramics [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(16): 3071-3074.
- [9] Samson B N, Tick P A, Borrelli N F. Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier [J]. *Optics Letters*, 2001, 26(3): 145-147.
- [10] Fang Z J, Zheng S P, Guan B O, et al. Research progress in glass ceramic fibers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170609. 方再金, 郑书培, 关柏鹤, 等. 微晶玻璃光纤的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170609.
- [11] Fang Z J, Zheng S P, Peng W C, et al.  $\text{Ni}^{2+}$  doped glass ceramic fiber fabricated by melt-in-tube method and successive heat treatment [J]. *Optics Express*, 2015, 23(22): 28258-28263.
- [12] Ballato J, Snitzer E. Fabrication of fibers with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications [J]. *Applied Optics*, 1995, 34 (30): 6848-6854.
- [13] Fang Z J, Xiao X S, Wang X, et al. Glass-ceramic optical fiber containing  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  nanocrystals for frequency conversion of lasers [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44456.
- [14] Kang S L, Huang Z P, Lin W, et al. Enhanced single-mode fiber laser emission by nanocrystallization of oxyfluoride glass-ceramic cores [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7 (17): 5155-5162.
- [15] Fan J T, Yuan X Q, Li R H, et al. Intense photoluminescence at 2.7  $\mu\text{m}$  in transparent  $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ -fluorophosphate glass microcomposite [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(22): 4347-4349.
- [16] Xu R R, Tian Y, Hu L L, et al. Enhanced emission of 2.7  $\mu\text{m}$  pumped by laser diode from  $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped germanate glasses [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(7): 1173-1175.
- [17] Gorni G, Velázquez J J, Kochanowicz M, et al. Tunable upconversion emission in  $\text{NaLuF}_4$ -glass-ceramic fibers doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(54): 31699-31707.
- [18] Kang S L, Fang Z J, Huang X J, et al. Precisely controllable fabrication of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass ceramic fibers: novel mid-infrared fiber laser materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5 (18): 4549-4556.
- [19] He L N, Özdemir Ş K, Yang L. Whispering gallery microcavity lasers [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 60-82.
- [20] Chiasera A, Dumeige Y, Féron P, et al. Spherical whispering-gallery-mode microresonators [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(3): 457-482.
- [21] Yang S C, Wang Y, Sun H D. Advances and prospects for whispering gallery mode microcavities [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(9): 1136-1162.
- [22] Jiang X F, Xiao Y F, Zou C L, et al. Highly unidirectional emission and ultralow-threshold lasing from on-chip ultrahigh-Q microcavities [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(35): OP260-OP264.
- [23] Tang B, Dong H X, Sun L X, et al. Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres [J]. *ACS Nano*, 2017, 11 (11): 10681-10688.
- [24] Rokhsari H, Vahala K J. Ultralow loss, High Q, four port resonant couplers for quantum optics and photonics [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92 (25): 253905.
- [25] Avino S, Krause A, Zullo R, et al. Direct sensing in liquids using whispering-gallery-mode droplet resonators [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2



- (12): 1155-1159.
- [26] Li B B, Clements W R, Yu X C, et al. Single nanoparticle detection using split-mode microcavity Raman lasers [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(41): 14657-14662.
- [27] Bashar S B, Wu C X, Suja M, et al. Electrically pumped whispering gallery mode lasing from Au/ZnO microwire Schottky junction [J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(12): 2063-2067.
- [28] Du M C, Liu Q Q, Lang M, et al. Research progress and application of cell lasers [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(12): 120001.  
杜梦聪, 刘倩倩, Marion Lang, 等. 细胞激光器研究进展及应用综述 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(12): 120001.
- [29] Sandoghdar V, Treussart F, Hare J, et al. Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser [J]. Physical Review A, 1996, 54(3): R1777-R1780.
- [30] Maker A J, Armani A M. Nanowatt threshold, alumina sensitized neodymium laser integrated on silicon [J]. Optics Express, 2013, 21(22): 27238-27245.
- [31] Mehrabani S, Armani A M. Blue upconversion laser based on thulium-doped silica microcavity [J]. Optics Letters, 2013, 38(21): 4346-4349.
- [32] Dong C H, Yang Y, Shen Y L, et al. Observation of microlaser with Er-doped phosphate glass coated microsphere pumped by 780 nm [J]. Optics Communications, 2010, 283(24): 5117-5120.
- [33] Zhu H, Chen X, Jin L M, et al. Amplified spontaneous emission and lasing from lanthanide-doped up-conversion nanocrystals [J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 11420-11426.
- [34] Fernandez-Bravo A, Yao K Y, Barnard E S, et al. Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers [J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(7): 572-577.
- [35] Ouyang T C, Kang S L, Zhang Z S, et al. Microlaser output from rare-earth ion-doped nanocrystal-in-glass microcavities [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(21): 1900197.
- [36] Lawandy N M, Balachandran R M, Gomes A S L, et al. Laser action in strongly scattering media [J]. Nature, 1994, 368(6470): 436-438.
- [37] Wiersma D S. Disordered photonics [J]. Nature Photonics, 2013, 7(3): 188-196.
- [38] Cao H. Random lasers: development, features and applications [J]. Optics and Photonics News, 2005, 16(1): 24-29.
- [39] Luan F, Gu B B, Gomes A S L, et al. Lasing in nanocomposite random media [J]. Nano Today, 2015, 10(2): 168-192.
- [40] Song Q H, Xiao S M, Xu Z B, et al. Random lasing in bone tissue [J]. Optics Letters, 2010, 35(9): 1425-1427.
- [41] Baudouin Q, Mercadier N, Guarrera V, et al. A cold-atom random laser [J]. Nature Physics, 2013, 9(6): 357-360.
- [42] García P, Sapienza R, Blanco, et al. Photonic glass: a novel random material for light [J]. Advanced Materials, 2007, 19(18): 2597-2602.
- [43] Hsu H C, Wu C Y, Hsieh W F. Stimulated emission and lasing of random-growth oriented ZnO nanowires [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(6): 064315.
- [44] Redding B, Choma M A, Cao H. Speckle-free laser imaging using random laser illumination [J]. Nature Photonics, 2012, 6(6): 355-359.
- [45] Ma R, Rao Y J, Zhang W L, et al. Multimode random fiber laser for speckle-free imaging [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2019, 25(1): 1-6.
- [46] Xu X H, Zhang W F, Jin L M, et al. Random lasing in  $\text{Eu}^{3+}$  doped borate glass-ceramic embedded with Ag nanoparticles under direct three-photon excitation [J]. Nanoscale, 2015, 7(39): 16246-16250.
- [47] Xu X H, Zhang W F, Yang D C, et al. Phonon-assisted population inversion in lanthanide-doped upconversion  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  nanocrystals in glass-ceramics [J]. Advanced Materials, 2016, 28(36): 8045-8050.
- [48] Li X Y, Chen D Q, Huang F, et al. Phase-selective nanocrystallization of  $\text{NaLnF}_4$  in aluminosilicate glass for random laser and 940 nm LED-excitabile upconverted luminescence [J]. Laser & Photonics Reviews, 2018, 12(7): 1800030.