

中红外氟钬基玻璃及光纤激光器最新研究进展 (特邀)

王瑞聪, 张 志, 徐昌骏, 王顺宾, 贾世杰, 王鹏飞*

(哈尔滨工程大学 纤维集成光学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 3~5 μm 波段包含了大气的传输窗口和许多气体分子的吸收带, 因而 3~5 μm 中红外光纤激光器在大气遥感、生物医学、材料加工等领域具有广阔的应用前景。近年来, 中红外光纤激光器的输出波长不断向长波长扩展, 而实现中红外光纤激光输出的关键在于增益光纤材料的选择。氟钬基玻璃具有较宽的中红外透过窗口和较低的声子能量, 因而氟钬基玻璃可以作为增益光纤材料应用于中红外光纤激光器领域。文中综述了从 20 世纪 80 年代至今, 稀土离子掺杂氟钬基玻璃及氟钬基光纤激光器的代表性研究成果, 回顾了氟钬基玻璃组分和玻璃结构的研究历程, 介绍了氟钬基光纤的制备工艺, 简述了稀土离子掺杂氟钬基玻璃和稀土离子掺杂氟钬基光纤激光器的最新研究进展。2018 年, 加拿大拉瓦尔大学的 Maes 等人利用 Ho^{3+} 掺杂氟钬基光纤作为增益介质, 在中红外光纤激光器研究领域取得突破性进展, 在室温下获得了输出功率接近 200 mW 的 3.92 μm 光纤激光输出。最近, 利用 1150 nm 激光作为泵浦源以及自研的 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺杂氟钬基光纤作为增益介质, 实现了 ~2.9 μm 波段中红外光纤激光输出, 其最大输出功率为 1.075 W, 相应斜率效率为 17.6%。未来, 通过制备双层氟钬基光纤和氟钬基光纤光栅, 有望搭建全光纤化中红外光纤激光器, 实现更高功率的 3~4 μm 波段中红外光纤激光输出。

关键词: 中红外激光; 氟钬基玻璃; 氟钬基光纤; Ho^{3+} 掺杂

中图分类号: TN248 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230149

0 引言

光纤激光器^[1-2]具有光束质量好、光-光转换效率高、散热特性好、结构紧凑和可靠性高等特点, 目前光纤激光器的输出波长不断向中红外波段扩展。中红外波段 (3~5 μm) 包含了大气的传输窗口和很多气体分子的吸收带, 因而中红外光纤激光器在大气遥感^[3]、生物医学^[4]、材料加工^[5]等领域具有重要的研究价值和广阔的发展前景。而影响中红外光纤激光产生的重要因素是光纤基质材料的声子能量, 基质材料声子能量越小, 稀土离子多声子弛豫速率越小, 则有利于激光上下能级粒子数反转^[6]。重金属氟化物玻璃具有较低的声子能量, 因而可以作为光纤基质材料应用于中红外光纤激光器领域。1981 年, Ohsawa^[7]等人

提出了一种新组分氟钬基玻璃 ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$, ZBLAN), 其最大声子能量为 580 cm^{-1} ^[8], ZBLAN 玻璃逐渐成为研究最广泛的重金属氟化物玻璃。稀土离子掺杂 ZBLAN 光纤可以作为增益光纤应用于 2.8~3.9 μm 光纤激光器的研究^[9-11], 然而, ZBLAN 光纤损耗在波长大于 3.8 μm 时呈指数型增加。考虑到光纤损耗和多声子弛豫速率对中红外光纤激光器的影响, 利用稀土离子掺杂氟钬基光纤作为增益介质, 在室温条件下难以实现波长大于 3.8 μm 的中红外激光输出^[11]。随着对长波长中红外光纤激光器的需求的不断增加, 探索更低声子能量的氟化物玻璃具有重要的研究意义。

ZBLAN 玻璃光纤由于其稳定的玻璃组分、较低

收稿日期: 2023-01-01; 修订日期: 2023-02-10

基金项目: 国家自然科学基金 (61905048, 61935006, 62005060, 62005061, 62090062); 黑龙江省自然科学基金 (LH2020F029, LH2020F030); 国家重点研发计划 (2020YFA0607602); 深圳市基础研究项目 (JCYJ20190808140805488, JCYJ20190808173619062); 哈尔滨工程大学 111 引智项目 (B13015); 中央高校基础科研业务经费 (3072021CF2514, 3072021CF2533)

作者简介: 王瑞聪, 女, 博士生, 主要从事中红外光学玻璃材料和光纤激光等方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 王鹏飞, 男, 教授, 博士, 主要从事中红外光学玻璃材料和光纤激光等方面的研究。

的声子能量和较宽的中红外透过范围而在中红外光纤激光领域迅速发展。传统的 ZBLAN 玻璃的声子能量约为 580 cm^{-1} , InF_3 基玻璃由于其更低的声子能量 (510 cm^{-1}) 吸引了研究人员的关注。 InF_3 基玻璃具有比 ZBLAN 玻璃更长的红外截止波长, 此外 InF_3 基玻璃中掺杂的稀土离子具有更低的无辐射弛豫速率和更长的荧光寿命, 并且 InF_3 基玻璃在 $3.8\text{ }\mu\text{m}$ 及以上波段具有更低的传输损耗, 因而在中红外光纤激光器领域展现出更加广阔的应用前景。但是, 由于 InF_3 基玻璃机械性能较差, 使得迄今为止低损耗 InF_3 基光纤的制备仍然充满挑战。

文中介绍了氟钨基玻璃和氟钨基光纤的制备工艺, 综述了稀土离子掺杂氟钨基玻璃和氟钨基光纤激光器的最新研究进展, 并对稀土离子掺杂氟钨基光纤激光器的发展前景进行了展望。

1 氟钨基玻璃研究进展

1.1 氟钨基玻璃组分

1983 年, Videau J^[12] 等人系统地研究了三元体系 ($\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$) 氟钨基玻璃的形成过程并对氟钨基玻璃的主要物理性质进行了表征。随后, 科研人员发现在 ZBLAN 玻璃中加入少量 InF_3 可以提高氟钨基玻璃的抗析晶能力^[13]。此外, 在一些氟化物玻璃体系中引入 InF_3 也可以提高玻璃稳定性。例如, 三元氟化物玻璃 ($\text{ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2$) 的厚度只有 2~3 mm, 而 InF_3 的引入可使玻璃样品厚度增加至 10 mm^[14]。玻璃样品的稳定性和抗析晶能力均有明显提高, 并且玻璃样品的中红外透过范围也明显增大。

1996 年, Maze^[15] 等人报道了一种氟钨基玻璃组分的优化方法, 即在稳定的氟钨基玻璃体系中, InF_3 、 ZnF_2 和 MF_2 ($M = \text{Ba, Sr, Ca}$ 或 Pb) 的质量和不应低于总质量的 70%, 而 CdF_2 和 MgF_2 可作为稳定剂引入玻璃体系中以提高玻璃稳定性, 其质量约为总质量的 20%。此外, InF_3 可以被 GaF_3 部分取代, ZnF_2 可以被 MnF_2 部分取代, 该取代过程可以单独或同时进行, 结果表明玻璃稳定性均有明显提高。需要注意的是, Mn 的引入会降低玻璃样品在紫外波段的透过率, 玻璃样品会变黄。1997 年, 研究人员提出在二元体系 ($\text{InF}_3\text{-BaF}_2$) 中引入 MgF_2 或 GaF_3 均可以提高玻璃稳定性, 其中, MgF_2 的引入可以提高玻璃的抗析晶能

力, 但是会使氟钨基玻璃的中红外截止波长向短波长移动, 而 GaF_3 的引入会导致玻璃声子能量的提高^[16]。同年, A. Boutarfaia^[17] 等人在三元体系 ($\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$) 氟钨基玻璃的基础上, 通过改变各组分含量, 提高了氟钨基玻璃稳定性。由于氟钨基玻璃的化学键较弱, In^{3+} 离子的场强与稀土离子的场强非常相似, 因此, 稀土离子容易引入玻璃网络结构中。研究表明, 当稀土离子浓度小于 3 mol% 时可以明显提高玻璃的抗析晶能力^[18]。当氟钨基玻璃组分中添加一定浓度的 ThF_4 时, 玻璃稳定性有所提高, 但是 ThF_4 具有天然的放射性使其不适合引入氟钨基玻璃组分中^[19]。

“混淆原理”认为增加玻璃组分数量有利于提高玻璃的抗析晶能力^[20]。研究发现, SrF_2 、 ZnF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 YF_3 、 PbF_2 和 GaF_3 引入玻璃体系中均可以提高氟钨基玻璃的稳定性^[14, 21-22], 其中提高玻璃稳定性的能力大小为: $\text{Ga} > \text{Mg} > \text{Cd} > \text{Y} > \text{Zr} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Gd}$ ^[23]。然而, 较高浓度三价阳离子的添加会增加玻璃的基本振动能量, 从而增加玻璃的声子能量。而玻璃折射率取决于组分中阳离子的极化率, 阳离子的极化率越高, 玻璃的折射率越高。目前, 研究最广泛的氟钨基玻璃体系为 $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-ZnF}_2\text{-MF}_n$ ($M = \text{Na, Ca, Mg, Cd, Pb, Gd, Y, Zr}$)。

综上所述, 氟钨基玻璃组分的设计应综合考虑各阳离子的特性和应用需求, 从而尽可能地平衡玻璃的稳定性和功能性。氟钨基玻璃的制备应在保证玻璃稳定性的基础上, 不断优化稳定剂组分及含量, 以探索出较低声子能量、较好稳定性的氟钨基玻璃。

1.2 氟钨基玻璃结构

目前, 关于氟钨基玻璃结构的报道非常少, 这是由于氟钨基玻璃体系缺乏固定的结构单元, 从而限制了氟钨基玻璃结构的研究。然而, 在设计玻璃组分和优化玻璃性能的过程中, 对玻璃结构的研究是非常重要的。

通常认为玻璃中原子的配位环境与相应的晶体材料中原子的配位环境相似^[24]。Mastelaro^[25] 等人利用扩展 X 射线吸收精细结构谱 (Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy, EXAFS) 和拉曼光谱研究了 $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ 和 $\text{InF}_3\text{-SrF}_2$ 二元体系的玻璃结构, 提出了该玻璃结构主要由 $[\text{InF}_6]^{3-}$ 八面体构建。其中, $[\text{InF}_6]^{3-}$ 八面体的顶点通过 F 原子连接, 周围的阳离子 (Ba^{2+} 离

子或 Sr^{2+} 离子) 不参与网络结构的构建。改变玻璃中二价阳离子 (Ba^{2+} 离子或 Sr^{2+} 离子) 的浓度时, In 原子的第一邻位数 ($N_{\text{InF}}=6$) 和 In-F 键的键长 ($R_{\text{InF}}=0.205 \text{ nm}$) 几乎不变。

Zhu^[26] 等人通过 EXAFS 和 X 射线衍射技术 (X-ray diffraction, XRD) 研究了玻璃组分为 15 InF_3 -20 GaF_3 -20 PbF_2 -15 ZnF_2 -20 CdF_2 -10 SnF_2 的玻璃结构。在玻璃结构中, Ga 原子与 In 原子作用类似^[27], 且比 In 原子更稳定, 这是由于 Ga 原子为六配位并可以参与玻璃网络结构的构建。因此, GaF_3 可以作为稳定剂引入氟钨基玻璃中。通过红外和核磁共振光谱对 GaF_3 基玻璃和 InF_3 基玻璃结构进行了分析研究, 图 1(a) 所示为 GaF_3 基玻璃结构, 图 1(b) 所示为 InF_3 基玻璃结构。 GaF_3 基玻璃由 $[\text{GaF}_6]^{3-}$ 八面体构成, InF_3 基玻璃由 $[\text{InF}_6]^{3-}$ 八面体构成, 两者通过不同的方式连接。 $[\text{InF}_6]^{3-}$ 八面体的连接方式还取决于添加剂的性质和数量, 例如, Li^+ 离子的引入会降低氟钨基玻璃中八面体的连通性^[28], 而 Bi^{3+} 离子的引入也会降低 $[\text{InF}_6]^{3-}$ 八面体的连接度^[29]。

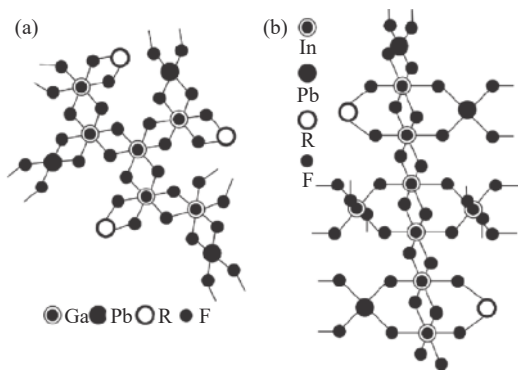


图 1 (a) GaF_3 基和 (b) InF_3 基玻璃结构图^[27]

Fig.1 Structure of (a) GaF_3 -based and (b) InF_3 -based glasses^[27]

Zhang Longfei^[30] 等人利用拉曼光谱研究了氟钨基玻璃在高温下的结构变化。图 2(a) 所示为不同温度下氟钨基玻璃的拉曼光谱, 图 (b) 所示为弯曲振动 (Fnb-In-Fnb , δFnb) 与对称伸缩振动 (Symmetric Stretching of Fnb , SSFnb) 的积分面积之比, δFnb 与 SSFnb 的积分面积之比可以反映 δFnb 和 SSFnb 的含量。高频和低频拉曼峰分别对应于非桥接式 F 原子的对称拉伸振动和非桥接式 F 原子的弯曲振动^[31]。随着温度的升高, 两个拉曼峰均向较低频率移动, 这是由于

在高温条件下 In-F 键热膨胀引起的。随着温度的升高, 非桥接 F 原子的拉伸振动强度变得很弱, 而弯曲振动变得更强, δFnb 与 SSFnb 的积分面积之比不断增大, 这表明了非桥接 F 原子的数量增加, 即玻璃结构中 $[\text{InF}_6]^{3-}$ 八面体发生解离。此外, 当温度降为室温时拉曼峰又会恢复到原来的状态, 说明了在低于 T_g 的温度条件下, 氟钨基玻璃结构的变化是可逆的。

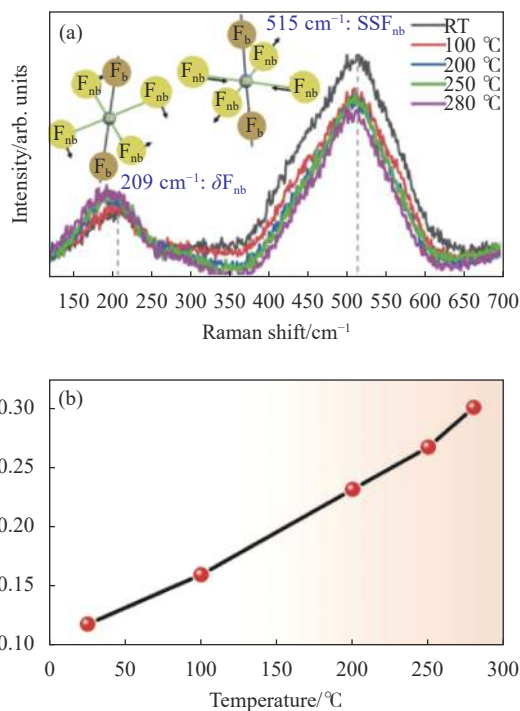


图 2 (a) 不同温度下氟钨基玻璃的拉曼光谱, 图中的插图是 $[\text{InF}_6]^{3-}$ 振动单元; (b) δFnb 和 SSFnb 的积分面积之比^[30]

Fig.2 (a) Raman spectroscopy under different temperatures, the insets in the figure are the $[\text{InF}_6]^{3-}$ vibration units; (b) The ratio of integral areas of δFnb and SSFnb ^[30]

1.3 氟钨基玻璃发光性质

近年来, 关于氟钨基玻璃中红外发光特性的研究吸引了研究人员的广泛关注。2016 年, L. Gomes^[32] 等人系统地研究了 Ho^{3+} 掺杂 InF_3 基玻璃中 $\sim 3.9 \mu\text{m}$ 荧光发射过程, 分析了 $\sim 3.9 \mu\text{m}$ 荧光的基本光谱特性, 提出了 Ho^{3+} 掺杂 InF_3 基玻璃光纤有望作为增益光纤应用于 $\sim 3.9 \mu\text{m}$ 中红外光纤激光器领域。然而, Ho^{3+} 离子的 $\sim 3.9 \mu\text{m} (^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6)$ 辐射跃迁过程是自终止过程, 其下能级 $^5\text{I}_6$ 能级寿命 (4.8 ms) 大于上能级 $^5\text{I}_5$ 能级寿命 (13 μs)^[32], 难以实现粒子数反转。通常引入共掺杂的稀土离子削弱下能级寿命, 有利于实现粒子数反转。

因此,提出并制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ^[33]、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ^[34]、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ^[35] 共掺杂的氟钬基玻璃,引入共掺稀土离子后实现了 $\sim 3.9 \mu\text{m}$ 荧光发射的增强,为增益光纤提供了新的稀土离子掺杂思路。由于 Ho^{3+} 离子能级结构的限制,无法使用传统的商用激光器作为泵浦源,笔者团队提出并制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺杂的氟钬基玻璃,在传统商用 808 nm 激光二极管的泵浦下实现了 $\sim 3.9 \mu\text{m}$ 的荧光发射^[36]。

2021 年,笔者制备了 Er^{3+} 离子掺杂氟钬基玻璃,获得了较强的 $\sim 3.5 \mu\text{m}$ 荧光发射,并计算分析了 $\sim 3.5 \mu\text{m}$ 荧光的基本光谱特性^[37]。同年,何蕙宇^[38] 等人在 Er^{3+} 掺杂氟钬基光纤中获得了 $\sim 3.3 \mu\text{m}$ 的荧光发射,提出了 Er^{3+} 离子掺杂氟钬基光纤有望作为增益光纤应用于中红外光纤激光器的研究。

随后,何蕙宇等人^[39] 制备了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 离子共掺杂的氟钬基玻璃,报道了 $2.7\sim 4.2 \mu\text{m}$ 的宽带荧光发射,为 Pr^{3+} 离子掺杂光纤在中红外光纤激光器领域的应用研究奠定了基础。

Matthew R. Majewski^[40] 等人制备了 Dy^{3+} 离子掺杂的氟钬基玻璃,获得了中心波长为 $4.3 \mu\text{m}$ 的荧光发射,并进一步验证了稀土离子掺杂氟钬基光纤中的多声子弛豫速率较小。这是迄今为止在氟化物玻璃中获得的最长波长荧光,为探索更长波长的中红外光纤激光器提供了研究方向。

综上所述,稀土离子掺杂氟钬基玻璃在中红外波段玻璃发光领域具有重要的研究价值和广阔的发展前景,稀土离子掺杂氟钬基玻璃光纤可作为增益光纤应用于中红外光纤激光器领域的研究。

2 氟钬基玻璃光纤的制备

氟化物光纤在 $2.6\sim 3.5 \mu\text{m}$ 波段的理论传输损耗约为 10^{-3} dB/km ^[28],然而,在实验室环境下制备得到的氟化物光纤,其损耗远大于理论值,这是由于原料纯度和制备工艺的限制。近年来,SpaceX 公司在太空微重力环境下制备了一种几乎没有损耗的氟化物光纤。太空的微重力环境可以有效地抑制熔体组分对流过程,从而限制了熔体成核和玻璃中的微晶生长,同时在熔体凝固过程中不利于析晶过程的发生,有利于低损耗光纤的制备。而在重力环境下,熔体组分对流过程和析晶过程将难以避免,进一步说明了低损耗

氟化物光纤的制备极其困难^[41]。Yoshiki Nishida^[42] 等人提出并制备了一种组分为 $\text{InF}_3\text{-GaF}_3\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-YF}_3\text{-LaF}_3$ 的氟钬基玻璃光纤,该光纤在 $3.36 \mu\text{m}$ 处损耗约为 43 dB/km 。目前,商用的氟钬基光纤损耗在 $3.5 \mu\text{m}$ 波段低于 0.01 dB/m ,但是在实验室环境下所制备的氟钬基光纤损耗仍然较高。因此,探索低损耗氟钬基光纤的制备工艺是非常必要的。

在高温条件下, InF_3 易与水蒸气发生水解反应,生成氢氧化物或氧化物而使玻璃失透,不利于低损耗氟化物光纤的制备。目前,反应气氛法被广泛应用于氟钬基玻璃的制备过程中,该工艺利用 CCl_4 、 SF_6 、 NF_3 等反应气体与玻璃液中的羟基 (OH^- 离子) 反应,以降低玻璃中羟基含量。

此外,玻璃在熔融过程中产生的氧化物杂质也会影响氟钬基玻璃的性能。通过加入氟化氢铵可以有效地使氧化物杂质氟化,氟化氢铵分解可生成 NH_3 和 HF 。其中, NF_3 可作为反应气体与玻璃液中的羟基反应, HF 可以为熔融的玻璃液提供氟化物气氛保护,并促使氧化物杂质向氟化物转变。在高温条件下,氟化氢铵容易水解,在低温条件下,氟化氢铵与氟钬基玻璃之间的反应效果更好。因此,氟化氢铵的最佳反应温度范围为 $200\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[28]。

氟钬基光纤的制备方法主要采用吸注法与棒管法相结合的方法。首先,探索了纤芯和包层玻璃组分,并表征了玻璃基本物理性质。利用传统的熔融淬火法制备了氟钬基包层玻璃和纤芯玻璃,其中所使用的原料均为无水纯氟化物试剂。图 3(a) 所示为氟钬基包层和纤芯玻璃的差示扫描量热 (Differential scanning calorimetry, DSC) 曲线,图 3(b) 所示为氟钬基包层和纤芯玻璃的和折射率曲线。其中纤芯和包层玻璃的玻璃转变温度 T_g 约为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$,开始析晶温度 T_x 约为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = T_x - T_g$ 可以用于表征玻璃稳定性,约为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$,表明了氟钬基包层和纤芯玻璃具有相似的玻璃转变温度、较好的热稳定性和优异的成纤能力。纤芯和包层玻璃具有合适的折射率差,在 1690 nm 处氟钬基光纤数值孔径约为 0.33 。

氟钬基光纤预制棒的制备流程为:首先,将预制棒模具放入 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 预热的马弗炉中预热 2 h 。然后,取出预热过的模具,将熔融的包层玻璃液缓慢倒入预制棒模具中,紧接着在包层玻璃液未完全凝固前倒入

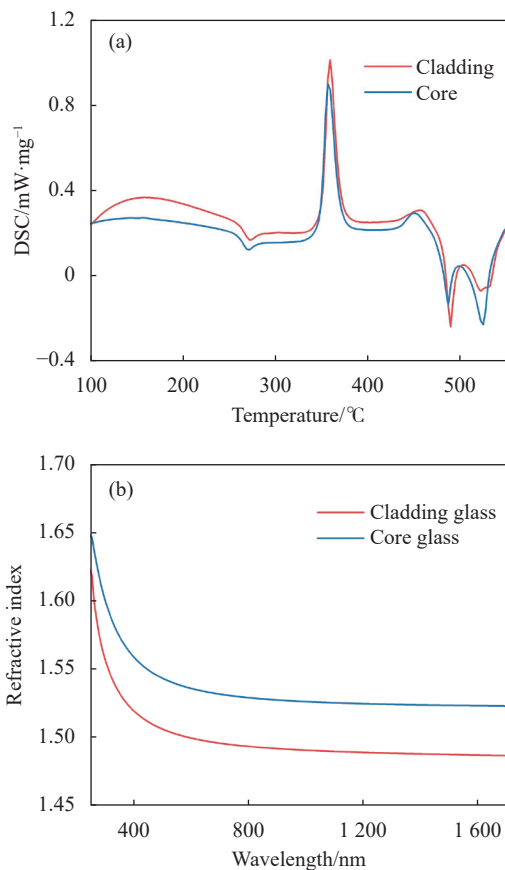


图 3 氟钨基玻璃的 (a) DSC 曲线和 (b) 折射率曲线

Fig.3 (a) DSC and (b) refractive index dispersion of fluoroindate glasses

熔融的纤芯玻璃液。由于液体表面张力作用导致包层玻璃液中心略向下收缩形成圆孔,从而吸引纤芯玻璃液进入其中,形成预制棒结构。为了避免光纤预制棒中出现大量气泡,在浇注过程中需将预制棒模具倾倒一定角度缓慢浇注。最后,将预制棒放入 245 °C 的马弗炉中退火 5 h,随后自然冷却至室温,小心取出模具得到预制棒样品。为了减少玻璃中 OH⁻含量,所有制备过程均在充满氮气的干燥手套箱中进行。使用研磨抛光机对光纤预制棒侧表面进行抛光,干燥后用于后续光纤的拉制。

使用吸注法制备得到的光纤预制棒,其纤芯直径较大,难以实现单模光纤的拉制。为了实现单模光纤的制备,需要将光纤预制棒先拉制成 3 mm 直径的细棒,随后,使用管棒法将细棒放入氟钨基玻璃管中进行二次拉制。使用具有相似玻璃转变温度的氟钨基玻璃管作为氟钨基光纤的套管,实现对光纤表面的保护和纤芯包层直径比的调控,使用管棒法拉制得到单模光纤。

未来,仍然需要进一步优化原料纯度和制备工艺来降低光纤的吸收损耗和散射损耗,以实现低损耗氟化物光纤的制备。通过控制原材料的纯度可以降低 InF₃ 基光纤中杂质引起的吸收损耗;通过控制反应气氛可以降低玻璃中的 OH⁻离子含量;通过优化光纤的拉制工艺可以降低 InF₃ 基光纤散射损耗,光纤的稳定拉制可以减小光纤直径不均匀和光纤缺陷导致的散射损耗,促进了低损耗光纤的拉制。

3 氟钨基光纤激光器研究进展

近年来,光纤激光器的输出波长不断向中红外波段扩展,而可以实现 3~5 μm 波段中红外光纤激光输出的稀土离子主要有 Er³⁺离子、Dy³⁺离子和 Ho³⁺离子,光纤基质材料通常选择研究最广泛的 ZBLAN 光纤。但是,由于 ZBLAN 光纤损耗在波长大于 3.8 μm 时呈指数增加,难以在室温条件下实现更长波长的激光输出。因此,文中选择了具有更低声子能量的氟钨基光纤作为主要研究对象,并综述了近年来氟钨基光纤激光器的研究进展。

Dy³⁺离子掺杂的光纤激光器可以实现 ~3 μm (⁶H_{13/2}→⁶H_{15/2}) 激光。2018 年, Majewski M. R.^[40] 等人利用 30 cm 长的 Dy³⁺离子掺杂氟钨基光纤作为增益光纤,使用 1700 nm 激光器作为泵浦源,获得了 2945 nm 中红外光纤激光输出,其斜率效率为 14%。图 4(a) 所示为 Dy³⁺离子掺杂氟化物光纤的能级图,图 4(b) 所示为光纤激光器的实验示意图。

Ho³⁺离子掺杂的光纤激光器可以实现 ~3 μm (⁵I₆→⁵I₇) 激光。Ho³⁺离子具有与 Er³⁺离子相似的能级结构,但是 Ho³⁺离子~3 μm 激光具有其自身的优势:Ho³⁺离子具有实现更长波长激光的潜力;Ho³⁺离子具有更长的泵浦波长(1150 nm),使得其斯托克斯效率极限更大;Ho³⁺离子有更少的激发态吸收过程,有利于获得更高功率的激光输出。但是,由于⁵I₆→⁵I₇跃迁过程为自终止过程,~3 μm 激光下能级寿命(12 ms)大于激光上能级寿命(3.5 ms)^[43],难以实现粒子数反转。因此,通常采用共掺稀土离子或级联跃迁的方法消除下能级布居数以实现高效率、高功率的~3 μm 激光。2018 年,贾世杰^[44]等人利用 92 cm 长的 Ho³⁺离子掺杂氟钨基光纤作为增益介质,使用 1120 nm 激光器作为泵浦源,获得了 2875 nm 中红外光纤激光输

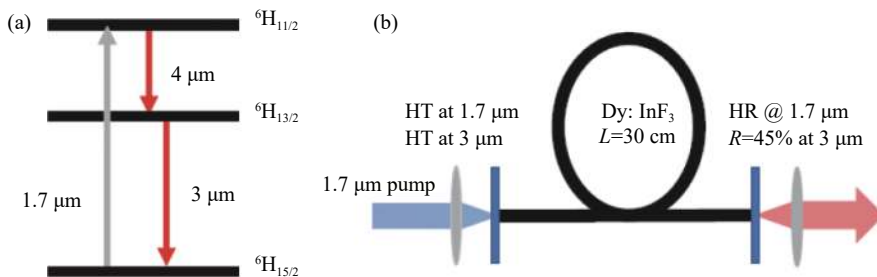


图 4 (a) 光纤激光器的 Dy³⁺ 离子能级图和 (b) 实验示意图^[40]

Fig.4 (a) Simplified energy level diagram of Dy³⁺ ions and (b) experimental schematic of fiber laser^[40]

出,其最大输出功率为 54.5 mW,斜率效率为 6%。在此基础上,通过优化泵浦源和稀土离子掺杂方式,使用 Ho³⁺/Pr³⁺离子共掺杂氟铟基光纤作为增益光纤,使用 1150 nm 激光器作为泵浦源,获得了~2.9 μm 中红

外光纤输出,其最大输出功率为 1.075 W,相应的斜率效率为 17.6%。图 5 为~2.9 μm 光纤激光器装置图和泵浦功率与输出功率的函数关系图。

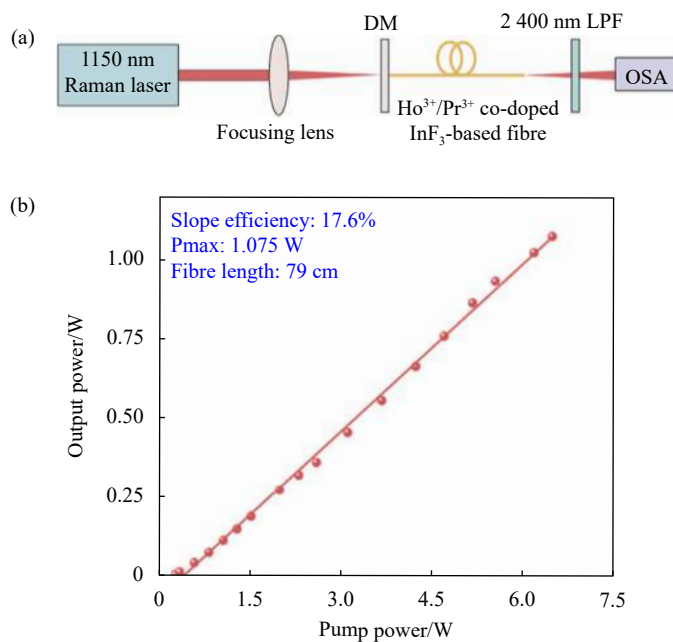


图 5 (a) ~2.9 μm 光纤激光器装置图和 (b) 泵浦功率与输出功率的函数关系图

Fig.5 (a) Diagram of the ~2.9 μm fiber laser setup and (b) diagram of pump power as a function of output power

Ho³⁺离子掺杂的光纤激光器可以实现~3.9 μm (⁵I₅→⁵I₆) 激光。2018 年,拉瓦尔大学的 Frédéric Maes^[45] 等人利用 10 mol% 的 Ho³⁺离子掺杂 InF₃ 基双包层光纤 (Le Verre Fluoré) 作为增益光纤,使用 888 nm 激光器作为泵浦源,在室温条件下搭建了 3.92 μm 光纤激光器,其最大输出功率为 197 mW,斜率效率为 10.2%。图 6(a) 所示为 888 nm 激光器泵浦下 Ho³⁺离子掺杂氟铟基光纤的能级图,图 6(b) 为 Ho³⁺离子掺杂氟铟基光纤激光器的实验装置图。由于系统产热导

致端面损伤,限制了输出功率的进一步提高。

近年来,随着 InF₃ 基光纤的不断发展,使用氟铟基光纤作为增益光纤的中红外光纤激光器的研究仍然进展缓慢,这主要归因于低损耗氟铟基光纤的制备困难、光纤端面损伤限制了功率的进一步提高和长波长中红外激光的产生困难。制备低损耗氟铟基光纤的技术难点在于:各组分氟化物原料纯度的限制;玻璃制备过程易引入杂质;光纤拉制过程环境影响较大,并且氟铟基光纤易与空气中的水蒸气发生反应,

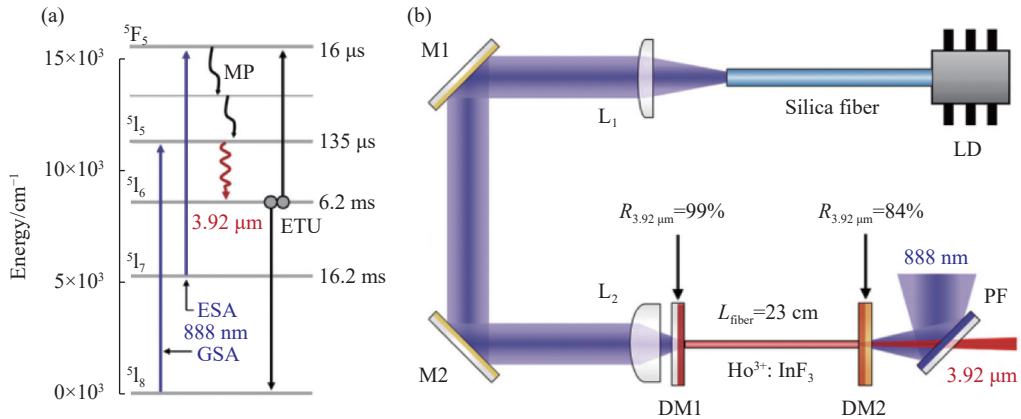


图 6 (a) Ho³⁺离子掺杂 InF₃ 基光纤的能级图及相关辐射跃迁机制; (b) 室温下 3.92 μm 光纤激光器的实验装置图^[45]

Fig.6 (a) Energy level diagram of the Ho³⁺: InF₃ system with relevant physical processes; (b) Experimental setup of the room-temperature fiber laser at 3.92 μm^[45]

难以实现稳定控制。稀土离子掺杂光纤激光器输出波长越长,其多声子弛豫速率越大,且通常激光上能级寿命较短,因而长波长中红外激光的产生极其困难。此外,中红外激光波长和近红外泵浦光波长之间的量子缺陷通常非常大,导致斯托克斯效率较低,进一步限制了中红外激光的输出效率。

针对目前限制中红外激光发展的主要困难,可以通过在手套箱中拉制光纤,以减少光纤拉制过程中的环境影响,有利于实现低损耗光纤的制备;探索双包层氟钽基光纤的稳定组分和制备工艺,进一步提高光纤端面抗激光损伤阈值,有利于实现高功率中红外光纤激光器;通过优化光纤稀土离子掺杂方式和掺杂浓度,有利于实现高效率的中红外激光输出;通过探索全光纤化系统,有利于避免环境影响,提高光纤激光器的稳定性。

因此,利用稀土离子掺杂氟钽基双包层光纤作为增益光纤,搭建中红外光纤激光器并不断优化中红外激光输出性能具有重要的研究意义,但是仍充满挑战。

4 结论与展望

文中介绍了氟钽基玻璃的组分和结构的研究历程,分析得出氟钽基玻璃组分设计需要综合考虑各阳离子的特性和应用的需求,而氟钽基玻璃结构主要由 [InF₆]³⁻八面体构成。简述了稀土离子掺杂氟钽基玻璃发光特性的最新研究进展,介绍了低损耗氟钽基光纤的制备方法,综述了稀土离子掺杂氟钽基光纤激光器的最新研究进展。目前常见的应用于 3~5 μm 中红

外光纤激光器的稀土离子主要有 Er³⁺离子、Dy³⁺离子和 Ho³⁺离子,而 Ho³⁺离子掺杂氟钽基光纤可作为增益介质应用于最长波长的~3.9 μm 光纤激光器,且在室温条件下仅可使用 Ho³⁺离子掺杂氟钽基光纤作为增益光纤,表明了氟钽基光纤在中红外光纤器领域的重要研究意义。

在此研究基础上,未来可以从以下方面进一步优化中红外光纤激光器的输出性能:通过探索双包层氟钽基玻璃组分和双包层光纤制备工艺,制备得到较低损耗双包层氟钽基光纤,使用稀土离子掺杂双包层氟钽基光纤作为增益光纤有利于提高光纤激光器的抗激光损伤阈值,从而获得更高功率的中红外激光;通过优化氟钽基光纤中稀土离子掺杂浓度和稀土离子掺杂方式,有利于获得更高效率的中红外激光;利用光纤熔接技术和飞秒激光刻写光纤布拉格光栅技术搭建全光纤化光纤激光器,可以减少环境对光纤激光器的影响,进一步优化中红外光纤激光器的输出性能,有利于构建更高功率、更高效率的中红外光纤激光器。

参考文献:

[1] Geng J, Wang Q, Jiang S. 2 μm fiber laser sources and their applications[C]// Proc of SPIE, 2011, 8164: 816409.
 [2] Wang P, Wang X, Guo H, et al. Mid-Infrared Fluoride and Chalcogenide Glasses and Fibers[M]. Berlin: Springer, 2022.
 [3] Walsh B, Lee H, Barnes N. Mid infrared lasers for remote sensing applications [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 169:

- 400-405.
- [4] Waynant R, Ilev I, Gannot I. Mid-infrared laser applications in medicine and biology [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2001, 359(1780): 635-644.
- [5] Pang D, Li Y, Wang Q. Dynamics of mid-infrared femtosecond laser resonant ablation [J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2014, 115(4): 1181-1185.
- [6] Jackson S. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(7): 423-431.
- [7] Ohsawa K, Shibata T, Nakamura K, et al. Fluorozirconate glasses for infrared transmitting optical fibers [C]//Proceedings of the 7th European Conference on Optical Communication (ECOC), 1981.
- [8] Gu X, Li Y, Yang C, et al. Research on Er³⁺: ZBLAN fiber laser based on composite F-P cavity [J]. *Optoelectronics Letters*, 2020, 16(3): 176-180.
- [9] Jackson S. Single-transverse-mode 2.5 W holmium-doped fluoride fiber laser operating at 2.86 μm [J]. *Optics Letters*, 2004, 29(4): 334-336.
- [10] Qin Z, Xie G, Ma J, et al. Mid-infrared Er: ZBLAN fiber laser reaching 3.68 μm wavelength [J]. *Chinese Optics Letters*, 2017, 15(11): 111402.
- [11] Schneider J, Carbonnier C, Unrau U. Characterization of a Ho³⁺-doped fluoride fiber laser with a 3.9 μm emission wavelength [J]. *Applied Optics*, 1997, 36(33): 8595.
- [12] Videau J, Dubois B. Indium fluoride glasses [J]. *Mechanics-Physics, Chemistry, Sciences of the Universe, Earth Sciences*, 1983, 297(6): 483-485.
- [13] Wetenkamp L, Westendorf T, West G, et al. The effect of small composition changes on the refractive index and material dispersion in zblan heavy-metal fluoride glass [J]. *Materials Science Forum*, 1991, 32-33: 471-476.
- [14] Messaddeq Y, Poulain M. Stabilizing effect of indium in divalent fluoride glasses [J]. *Materials Science Forum*, 1991, 67-68: 161-168.
- [15] Maze G, Poulain M, Carre J, et al. Fluorinated glasses [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1996, 78(2): 206-207.
- [16] Soufiane A, Messaddeq Y, Poulain M, et al. Stabilization of fluoroindate glasses by magnesium fluoride [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 213-214: 85-89.
- [17] Boutarfaia A, Poulain M, Poulain M, et al. Fluoroindate glasses based on the InF₃-BaF₂-YF₃ system [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 213-214: 36-39.
- [18] Zhang G, Poulain M. Influence of rare-earth ions on fluorogallate glass formation and properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 275-277: 15-20.
- [19] Bouaggad A, Fonteneau G, Lucas J. New zirconium free multicomponent fluoride glasses [J]. *Materials Research Bulletin*, 1987, 22(5): 685-689.
- [20] Greer A. Confusion by design [J]. *Nature*, 1993, 366(6453): 303-304.
- [21] Poulain M. Trivalent fluoride glasses [J]. *Materials Science Forum*, 1988, 32-33: 137-141.
- [22] Videau J, Dance J, Portier J, et al. Etude de verres à base de InF₃ [J]. *Revue de Chimie Minérale*, 1986, 23(6): 789-795.
- [23] Dong D, Bo Z, Zhu J, et al. Study of properties of InF₃-based glasses containing different valent fluorides [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 204(3): 260-264.
- [24] Cooper A. W. H. Zachariassen - the melody lingers on [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, 49(1): 1-17.
- [25] Mastelaro V, Ribeiro S, Messaddeq Y, et al. EXAFS and Raman spectroscopy study of binary indium fluoride glasses [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(13): 3441-3446.
- [26] Zhu J, Li Z, Liu T, et al. EXAFS study of 20 GaF₃-15 InF₃-20 CdF₂-15 ZnF₂-20 PbF₂-10 SnF₂ glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(12): 1182-1184.
- [27] Bakhvalov S, Petrova E, Livshits A, et al. IR and NMR studies of the structure of glasses based on gallium and indium trifluorides [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 1998, 39(5): 651-659.
- [28] Zhang L, Guan F, Zhang L, et al. Next generation mid-infrared fiber: fluoroindate glass fiber [J]. *Optical Materials Express*, 2022, 12(4): 1683-1707.
- [29] Ignatieva L, Surovtsev N, Merkulov E, et al. InF₃-based bismuth-containing glasses [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 57(2): 139-145.
- [30] Zhang L, Jiang Y, Wang Z, et al. Performance and structure evolution of fluoroindate glass at high temperatures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(3): 2001-2009.
- [31] Almeida R, Pereira J, Messaddeq Y, et al. Vibrational spectra and structure of fluoroindate glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 161: 105-108.
- [32] Gomes L, Fortin V, Bernier M, et al. The basic spectroscopic parameters of Ho³⁺-doped fluoroindate glass for emission at 3.9 μm [J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 618-626.
- [33] Wang R, Zhao H, Zhang M, et al. Enhancement mechanisms of Tm³⁺ codoping on 2 μm emission in Ho³⁺ doped fluoroindate glasses under 888 nm laser excitation [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6973-6977.

- [34] Zhang Z, Wang R, Liu M, et al. Enhanced 3.9 μm emission from diode pumped $\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped fluorindate glasses [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(9): 2031-2034.
- [35] Zhang Z, Cheng Z, Wang R, et al. Deactivation effects of Tb^{3+} on Ho^{3+} emission in fluorindate glasses for 3.9 μm laser applications [J]. *Ceramics International*, 2022, 49(8): 12772-12778.
- [36] Wang R, Zhang J, Zhao H, et al. 3.9 μm emission and energy transfer in ultra-low OH^- , $\text{Ho}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped fluorindate glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 225: 117363.
- [37] Wang P, Zhang J, Zhang J, et al. 3.5 μm emission in Er^{3+} doped fluorindate glasses under 635 nm laser excitation [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 237: 118200.
- [38] He H, Jia Z, Wang T, et al. Intense emission at $\sim 3.3 \mu\text{m}$ from Er^{3+} -doped fluorindate glass fiber [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(5): 1057-1060.
- [39] He H, Jia Z, Ohishi Y, et al. Efficient $\sim 4 \mu\text{m}$ emission from $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluorindate glass [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(22): 5607-5610.
- [40] Majewski M, Woodward R, Carreé J-Y, et al. Emission beyond 4 μm and mid-infrared lasing in a dysprosium-doped indium fluoride (InF_3) fiber [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(8): 1926-1929.
- [41] Yu Zhixuan, Ji Jiawen, Wang Gong. Preliminary study on mechanism and feasibility of manufacturing ultra-low loss optical fiber in space [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(15): 1516018. (in Chinese)
- [42] Nishida Y, Kanamori T, Sakamoto T, et al. Development of PbF_2 - GaF_3 - InF_3 - ZnF_2 - YF_3 - LaF_3 glass for use as a 1.3 μm Pr^{3+} -doped fiber amplifier host [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 221(2): 238-244.
- [43] Lancaster D, Gross S, Ebendorff H, et al. Efficient 2.9 μm fluorozirconate glass waveguide chip laser [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(14): 2588-2591.
- [44] Jia S, Jia Z, Yao C, et al. 2875 nm lasing from Ho^{3+} -doped fluorindate glass fibers [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2018, 30(4): 323-326.
- [45] Maes F, Fortin V, Poulain S, et al. Room-temperature fiber laser at 3.92 μm [J]. *Optica*, 2018, 5(7): 761-764.

Recent research advances of mid-infrared fluorindate glass and fiber lasers (*invited*)

Wang Ruicong, Zhang Zhi, Xu Changjun, Wang Shunbin, Jia Shijie, Wang Pengfei*

(Key Lab of In-Fiber Integrated Optics of Ministry of Education of China, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract:

Significance The 3-5 μm mid-infrared band contains the atmospheric transmission window and the molecular fingerprint area, and has important research significance and development prospects in the fields of remote sensing, national defense, biomedicine and materials processing. Fiber lasers have good beam quality, high light-to-light conversion efficiency, good heat dissipation characteristics, compact structure and high reliability. The output wavelength of fiber lasers is currently expanding to the mid-infrared band, however, the phonon energy of the glass matrix is an important factor affecting the generation of mid-infrared lasers. The lower the phonon energy of the matrix material, the lower the multi-phonon relaxation rate of the rare-earth ions, thus promoting the radiation transition process. Heavy metal fluoride glasses demonstrate great potential for applications in mid-infrared fiber lasers due to their relatively low phonon energy, wide mid-infrared transmission window, high solubility of rare earth ions and high thresholds of laser damage resistance. With the increasing demand for 3-5 μm laser sources in the mid-infrared band, the development of a relatively low phonon energy fluoride glass is essential.

The most extensively investigated fluoride fibers are fluorozirconate fibers such as ZBLAN fibers. In recent years, it has attracted interest as researchers have found that fluorindate glasses have lower phonon energy, superior physical and chemical stability compared to fluorozirconate glasses. The relatively wide mid-infrared

transmission window and low theoretical loss of fluoroindate fibers indicate that fluoroindate fibers have important research significance in the field of mid-infrared fiber lasers.

Progress This paper first introduces the research progress of fluoroindate glasses, including the investigation of the components, structure and luminescence properties of fluoroindate glasses. It is shown that the design of fluoroindate glass components is very complex and requires comprehensive consideration of the properties of each cation and application requirements. The structure of fluoroindate glasses is analyzed to be mainly composed of $[\text{InF}_6]^{3-}$ octahedra. It is introduced the main rare earth ions that can achieve 3-5 μm mid-infrared fluorescence in fluoroindate glasses are Er^{3+} ions, Dy^{3+} ions, Ho^{3+} ions and Pr^{3+} ions, indicating that fluoroindate glasses are the promising gain material to achieve mid-infrared fiber lasers.

Subsequently, the preparation of low-loss fluoroindate fibers is presented, laying the foundation for the establishment of mid-infrared fluoroindate fiber lasers. The research advances in fluoroindate fiber lasers are presented. The rare earth ions that can achieve 3-5 μm mid-infrared lasers in fluoroindate fibers are Er^{3+} ions, Dy^{3+} ions and Ho^{3+} ions, in which the $\sim 3.9 \mu\text{m}$ laser of Ho^{3+} ions is the longest wavelength laser achievable in fluoride fibers, and the $\sim 3.9 \mu\text{m}$ laser has been achieved only in fluoroindate fibers at room temperature so far, indicating that fluoroindate fibers are the potential mid-infrared fiber lasers.

Conclusions and Prospects This paper reviews the latest research advances in the components and structures of fluoroindate glasses, presents the research advances of the luminescence properties of fluoroindate glasses. The preparation of low-loss fluoroindate fibers is presented, laying the foundation for the establishment of mid-infrared fluoroindate fiber lasers. The research advances of fluoroindate fiber lasers is reviewed, showing that fluoroindate fibers are the most promising material to achieve mid-infrared fiber laser.

The preparation of low loss double cladding fluoroindate fibers can be achieved in the future by investigating the double cladding fluoroindate glass components and the double cladding fiber drawing process, which is conducive to achieving high power mid-infrared laser output. The output performance of the mid-infrared fiber laser can be further optimized by adjusting the rare-earth ion doping concentration of the fluoroindate fiber and constructing an all-fiber laser system to reduce the influence of the environment on the fiber laser system, thus achieving high power and high efficiency mid-infrared laser output.

Key words: mid-infrared laser; fluoroindate glass; fluoroindate fiber; Ho^{3+} doped

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (61905048, 61935006, 62005060, 62005061, 62090062); Heilongjiang Provincial Natural Science Foundation of China (LH2020F029, LH2020F030); National Key Research and Development Program of China (2020YFA0607602); Shenzhen Basic Research Foundation (JCYJ20190808140805488, JCYJ20190808173619062); 111Project (B13015); Fundamental Research Funds for the Central Universities (3072021CF2514, 3072021CF2533)