

中红外氟化物玻璃光纤研究进展

刘瑞特^{1,2}, 姜益光^{1,2}, 张龙飞^{1,2}, 周志明^{1,2}, 张 龙^{1,2}

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 中红外 2~5 μm 波段在气体检测、航天航空、红外对抗、医疗手术等领域具有广泛的应用, 由此开展了大量中红外材料的研究。相较于其他中红外材料, 柔性可多向传输的氟化物玻璃光纤由于低的声子能量和优异的中红外光谱性能, 受到广泛关注。基于此, 本文系统介绍了不同氟化物玻璃光纤(如氟锆酸盐玻璃光纤、氟钽酸盐玻璃光纤、氟铝酸盐玻璃光纤等)的研究现状和存在问题, 展示了氟化物玻璃光纤中普遍研究的各类组分的结构、物化性能、光谱性能等, 重点介绍了激光领域中氟化物玻璃光纤基于不同稀土离子掺杂实现的不同波段的光纤激光器和覆盖不同波长范围的超连续谱光源, 并对氟化物玻璃光纤的研究方向和制备工艺探索进行了展望。

关键词: 中红外; 氟化物; 玻璃光纤

中图分类号: TN244 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1085-15

网络出版时间: 2022-03-21



Mid-Infrared Fluoride Glass Fibers – A Short Review

LIU Ruite^{1,2}, JIANG Yiguang^{1,2}, ZHANG Longfei^{1,2}, ZHOU Zhiming^{1,2}, ZHANG Long^{1,2}

(1. Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Materials for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The mid-infrared band has a wide range of applications in the fields of gas detection, aerospace, countermeasures, medical surgery, etc.. As a result, a large number of mid-infrared materials are investigated. Compared with other mid-infrared materials, fluoride glass fibers have attracted much attention due to its ability of flexible multidirectional transmission, low phonon energy and excellent mid-infrared spectral performance. As a consequence, we introduced the research status and problems of different fluoride glass fibers such as fluorozirconate glass fiber, fluoindinate glass fiber and fluoroaluminate glass fiber. We represented the inside structure, physical and chemical properties, and spectral properties between various glass components. We highlighted the fiber lasers in different wavelengths and supercontinuum laser sources covering different wavelength bands based on various rare-earth ions doping fluoride glass fiber. In addition, we also prospected the future research direction and preparation process of fluoride glass fiber.

Keywords: mid-infrared; fluoride; glass fibers

随着科学技术的发展, 人类对光的研究日趋深入。从短波长的 X 光用于 CT 人体医学成像, 到可见光波段的发光二极管(LED)、有机发光二极管

(OLED) 数字显示屏, 再到长波段的无线电微波通讯, 人类对整个光谱存在不同程度的研究和应用, 助力高精尖科学技术的快速发展。在对整个光谱的

收稿日期: 2021-11-29。 修订日期: 2021-12-28。

基金项目: 国家自然科学基金(52002358); 上海市自然科学基金(19YF1453300); 浮法玻璃先进技术国家重点实验室开放项目(2020KF03)。

第一作者: 刘瑞特(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 姜益光(1991—), 博士, 副研究员。

张 龙(1974—), 博士, 研究员。

Received date: 2021-11-29. Revised date: 2021-12-28.

First author: LIU Ruite (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 312802163@qq.com

Correspondent author: JIANG Yiguang (1991—), male, Ph.D., Associate Professor;

ZHANG Long (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangyiguang@siom.ac.cn; lzhang@siom.ac.cn

研究中, 中红外波段(2~5 μm)覆盖 O—H、C—H、N—H 等键的指纹吸收峰和高温火焰辐射波段, 在环境气体检测、航天航空、红外对抗、火焰气体探测、高能激光武器、医疗激光手术等领域应用广泛^[1-8]。例如: C—H 键吸收峰波段激光可用于石油开采平台、西气东输管道的甲烷气体泄漏检测和有机高分子材料的高效激光切割; N—H 键吸收峰波段激光可用于工业生产中有毒气体的监控, 实现废气无污染排放; O—H 键吸收峰为最重要的水吸收峰, 其波段激光可用于大气水汽检测、眼科激光手术、医疗外科激光手术刀等。此外, 国防战机尾焰温度在 530 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 辐射出~3.6 μm 的中红外光, 红外制导导弹可针对性地检测并跟踪此波段的光, 从而实现跟踪打击。因此, 中波红外不仅关乎科技发展, 也涉及民生需求和国防安全, 具有重要意义。

一代材料, 一代器件, 一代技术。中红外材料决定了中波红外技术的发展。传统中红外材料主要包括: 晶体、玻璃、陶瓷和光纤。中红外光纤相较于晶体、陶瓷和块体玻璃, 具有柔性、质量小等特点, 能够实现小尺寸光纤激光器等器件的制备和激光手术刀等民生医疗产品的生产, 快速成为中红外材料领域的研究热点。

为了实现中红外发射和传输, 玻璃光纤必须具备低的声子能量。声子能量可以理解玻璃光纤中化学键的振动能量, 若振动能量与光波相近或相同, 会导致共振吸收降低红外透过性能。玻璃光纤的振动频率可以通过式(1)计算:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1)$$

其中: ν 为本征振动频率; f 为力学常数(表征为化学键变更长度的阻力); μ 为玻璃光纤中阴阳离子的折合质量。折合质量 μ 由式(2)得到:

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} \quad (2)$$

其中: M_a , M_b 分别为阴阳离子的相对分子质量。

通过式(1)和式(2)可知, 降低声子能量意味着要增大折合质量和降低力学常数(弱共价键)^[3]。增大折合质量需要使用重金属, 降低力学常数可以使用 S、F 元素和周期数较大的元素, 如 Al、Ge、Ga、Te、In 等元素。因此, 目前中红外玻璃光纤仅有重金属氧化物光纤、硫系光纤和重金属氟化物光纤 3 类, 其中, 氧化物玻璃光纤的成玻璃性能好, 但是声子能量较高, 中红外本征损耗较大; 硫系玻璃光纤红外透过性好, 非线性系数大, 但激光损伤阈值较低,

无法应用于高功率激光领域; 氟化物玻璃光纤中红外损耗低, 稀土离子溶解度高, 激光损伤阈值高, 成为目前中红外玻璃光纤领域的研究热点。

本文综述了近年来被广泛研究的氟化物玻璃及光纤, 如氟锆玻璃光纤、氟铝玻璃光纤和氟铟玻璃光纤在制备、光谱、激光、器件等上的研究进展, 并对其发展前景做出展望。

1 中红外氟化物玻璃分类

氟化物玻璃具有低的声子能量、优异的中红外透过性能、高的稀土离子溶解度等优点, 是重要的中红外光纤前驱体玻璃材料。最先使用的氟化物玻璃为 BeF_2 , 但其在空气中容易潮解且具备较大的生物毒性, 导致应用受到限制。Tran^[9]等指出重金属氟化物玻璃由 Poulain 等在 1974 年发现, 并成功研制了成玻璃特性较好和当时化学稳定性最好的氟锆酸盐玻璃体系。虽然后续进行了大量的重金属氟化物(HMF)玻璃研究, 发现了许多可行的元素和组分, 大部分工作仍然聚焦在氟锆酸盐玻璃上。目前广泛研究的氟化物玻璃有以 ZrF_4 为基础的 ZBLAN 玻璃、 InF_3 为基础的氟铟玻璃和 AlF_3 为基础的氟铝玻璃, 具备各自的优点和特性。表 1 介绍了几种经典的氟化物玻璃组分。

2 氟化物玻璃光纤

石英玻璃光纤的声子能量高, 在 2 μm 以后本征损耗极大, 无法进行中红外波段的传输和激光输出。因此, 具有低声子能量的氟化物玻璃光纤成为了填补石英玻璃光纤不足的新型光纤。目前氟化物玻璃光纤的研究主要集中在氟锆玻璃光纤、氟铟玻璃光纤和氟铝玻璃光纤上^[18-23], 部分已成功实现光纤激光器的研制^[24]。

3 氟锆玻璃及光纤

氟锆酸盐玻璃是目前研究最热门的玻璃, 是以 ZrF_4 为主要成分的玻璃体系, 其红外吸收边可达~7 μm , 具有很高的红外透过性能^[25-26]。 ZrF_4 作为玻璃网络形成体本身并不能形成玻璃, 但在加入了 BaF_2 作为玻璃网络改性剂, 加入稀土元素(La)、碱金属元素(如 Na)和少量 AlF_3 作为玻璃稳定剂后即可形成稳定的玻璃体系^[9]。由此, 获得了目前最经典的组分: $53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$, 也就是 ZBLAN 玻璃^[27]。测试表明 ZBLAN 玻璃具有低的声子能量(550 cm^{-1})、高的稀土溶解度、高的激

表 1 氟化物玻璃的经典组分
Table 1 Classical components of fluoride glass

Type of glass	Classic glass components	Ref.
Fluorozirconate glass	53ZrF ₄ -20BaF ₂ -4LaF ₃ -3AlF ₃ -20NaF (ZBLAN)	[3,10-11]
	ZrF ₄ -MF ₂ -LaF ₃ -NaF(M = Ba, Pb)	[12]
	ZrF ₄ -BiF ₃ -BaF ₂	[13]
Fluoroindate glass	20GaF ₃ -15InF ₃ -20CdF ₂ -15ZnF ₂ -20PbF ₂ -10SnF ₂	[14]
	InF ₃ -BaF ₂ -MF _n	[91]
	InF ₃ -BaF ₂ -YF ₃	[91]
	InF ₃ -BaF ₂ -YF ₃ -SrF ₂	[92]
	PbF ₂ -ZnF ₂ -GaF ₃ -YF ₃ -AlF ₃ (PZG)	[93]
	PbF ₂ -BaF ₂ -InF ₃ -YF ₃ -AlF ₃ -SrF ₂ (PBI)	[93]
	InF ₃ -ZnF ₂ -BaF ₂ -GaF ₃ -PbF ₂ -NaCl-SrF ₂ -CaF ₂	[94]
Fluoroaluminate glass	35AlF ₃ -10BaF ₂ -10SrF ₂ -20CaF ₂ -10MgF ₂ -15YF ₃	[15-16]
	12.3BaF ₂ -12.3SrF ₂ -12.3CaF ₂ -12.3MgF ₂ -36AlF ₃ -12.3YF ₃ -2.5LaF ₃	[17]

光损伤阈值、较高的断裂韧性、较好的化学和热稳定性,能够稳定地拉制成光纤,可作为高功率中红外激光器的增益介质。通常玻璃的密度和折射率与组分元素质量相关,研究发现 Pb 少量替代 Zr 可以增大玻璃的折射率, Hf 部分替代 Zr 可以降低玻璃的折射率^[10, 28-29]。通过调控玻璃的替代组分改变折射率,可以用于制备特定数值孔径的 ZBLAN 光纤。

ZBLAN 光纤在 2~4 μm 处的本征损耗低至 0.001~0.010 dB/km,相较于石英光纤的理论损耗低 1 个数量级,因此一经问世便引起全球的关注,希望研制出超低损耗的 ZBLAN 光纤用于超远距离的红外光纤通讯^[24]。ZBLAN 光纤中的损耗主要来源于氟化物微晶、氧化物颗粒、气泡、羟基吸收、杂质金属吸收等,其中氧化物颗粒主要为 ZrO₂,来自 ZrF₄ 水合物在高温形成的非化学计量的氟氧化锆;氟化物微晶来自于玻璃析晶,主要与玻璃元素组成、成型工艺、杂质析晶中心等有关;羟基吸收是由于原材料和气氛中的水在熔制、浇铸、拉制光纤等步骤中引入,从而导致~2.7 μm 处的强吸收;杂质金属主要通过原料引入,具有特定吸收峰的金属杂质会极大增加光纤的吸收损耗^[30]。由此可知,ZBLAN 光纤损耗主要来源于原料中的杂质和熔制气氛中水的引入。因此,低损耗 ZBLAN 光纤的制备研究主要集中在原料纯化和除水工艺上^[31-36]。基于此,研究工作者在氟化物原材料纯化和除水上做了大量研究。

Chen 和 Dunn 在 1987 年进行了氟化物玻璃原材料中 ZrF₄ 的杂质表征和除水研究,结果表明 ZrF₄·H₂O 水合物在远低于 ZrF₄ 升华温度下处理,无法完全除氧而生成非化学计量的氟氧化锆,但在高

于 ZrF₄ 的升华温度下处理,经过脱水和升华可以获得不含水或氟氧化物的纯净单斜晶 ZrF₄ 原材料^[37]。Saad 和 Poulain 在 1995 年进行了氟化物玻璃除水研究,并报道了一种溶胶-凝胶工艺用于合成无水氟化物玻璃。对比于传统的熔融法制备氟化物玻璃,该方法是通过氟化玻璃组成的阳离子醇盐制备的湿氧化物凝胶,并在干燥气氛中熔融获得大块样品。研究表明,该方法制备的氟化物玻璃样品没有明显的羟基吸收峰^[11]。事实上,这种方法是利用 HF 气体作为氟化剂,工艺复杂且腐蚀严重,需要昂贵的氟化装置^[33]。因此,大部分研究还是采用高纯无水氟化物原料在手套箱中熔融获得。

ZBLAN 光纤由于组分复杂、短料性和易挥发,截止 20 世纪 90 年代中期仍未能实现超低损耗 ZBLAN 光纤制备,其最低损耗相较于石英光纤仍高 1~2 个数量级。因此,对超低损耗 ZBLAN 光纤的集中研究热潮也逐渐退去。Saad^[33, 38]报道 ZBLAN 光纤实现的最低损耗为 1986 年 Kanamori 和 Sakaguchi 报道的 0.7 dB/km,长度为 30 m 的光纤,后续对低损耗 ZBLAN 光纤制备工艺的研究鲜有报道。现阶段,美、法、日三国均实现了 ZBLAN 光纤的商用化,可以在中短距离实现应用。国内中科院上海光学精密机械研究所姜益光等成功制备了 50~140 dB/km 的 ZBLAN 多模光纤,与国外最优水平还存在明显差距^[39-40]。随着光子晶体光纤的问世,也给低损耗 ZBLAN 光纤的制备提供了一种新途径。2019 年 Zhang 等设计了一种基于 ZBLAN 玻璃的高双折射率和低本征损耗的氟化物光子晶体光纤。光纤呈方形结构,使用了 4 圈椭圆形气孔和靠近纤芯的 2 个不同的椭圆形气孔,以增强双折射^[41]。遗憾的是,研究仅限于理论模拟而未成功拉制出光纤,

但从理论角度证明了该方向的可行性。

在低损耗氟锆玻璃光纤制备热潮退去后, 针对氟锆玻璃光纤的稀土掺杂引起广泛关注。氟锆玻璃相较于石英玻璃具有高的稀土离子溶解度和低声子能量带来的高光-光转化效率, 以 ZBLAN 玻璃光纤为基底的稀土掺杂研究有了很大的进展^[42–52]。掺杂稀土离子的 ZBLAN 光纤作为增益光纤, 已经广泛用于可见光和中红外光纤激光器等领域。

在 ZBLAN 增益光纤中, 实现可见光发射的激活离子主要有 Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 等, 可用于产生蓝、绿、黄等激光。例如: Sanders 等在 Tm^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤中实现了 106 mW 的 482 nm 蓝色上转换激光输出, 斜效率达到 30%^[53]。由于 Tm^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤上转换蓝光激光发射的输出功率限制在百毫瓦水平, Qin 等建立了一套理论基础的数值模拟, 研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺对上转换发光的影响, 并报道了实现瓦级蓝色光纤激光器的最佳参数, 包括光纤长度、纤芯直径和耦合镜反射率, 为高功率蓝色上转换光纤激光器的设计提供了理论基础^[54]。在此基础上, Baney 等^[55]在 ZBLAN 光纤中通过 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺, 利用 Yb^{3+} 作为敏化剂提高对泵浦光的吸收效率, 并采用 718、635 nm 和 605 nm 高透的耦合镜抑制发光, 在 865 nm 波长泵浦下成功同时实现 520 nm 和 490 nm 蓝绿上转换激光, 总功率为 1.4 mW。在黄光激光方面, 主要通过 Dy^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤实现。Amin 等利用 445 nm GaN 激光二极管作为泵浦源, 在 0.6 m 的 Dy^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤中实现 575 nm 黄光输出, 其激光阈值为 7.0 mW, 最大斜效率为 2.3%。此外, 进一步研究了光纤长度和激光阈值之间的关系, 发现光纤长度缩短到 5.95 m 后, 其激光阈值升高至 28 mW, 斜效率降低至 0.7%^[56–57]。因此, 合适的光纤长度对可见激光的输出至关重要。

在 ZBLAN 增益光纤中, 实现中红外发射的激活离子主要有 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 等^[58–65]。众所周知, Ho^{3+} 的 $\sim 3 \mu\text{m}$ 激光发射过程属于类四能级系统, $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ 的跃迁过程为基态吸收(GSA), 在吸收 1 100 nm 泵浦光后, 发生 $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ 的能级跃迁实现 $\sim 2 840 \text{ nm}$ 的激光输出。由于下能级 $^5I_7$ 的寿命大于上能级 $^5I_6$ 的寿命, 因此通常采用 Pr^{3+} 共掺降低下能级 $^5I_7$ 的布居数, 防止激光发生自终止。Wei 等使用单壁碳纳米管(SWCNT)作为可饱和吸收体(SA), 在 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺 ZBLAN 光纤中实现了稳定的被动锁模脉冲激光输出, 最大平均输出功率为 126.6 mW, 输出中心波长在 2 836.2 nm 至 2 906.2 nm 范围内连续

可调谐^[63]。

另一方面, Dy^{3+} 同样可吸收 1 100 nm 的泵浦光实现 $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 的能级跃迁, 并经过多次非辐射跃迁至 $^6H_{13/2}$, 最终实现 $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 的 2 900 nm 激光发射。Tsang 等采用 1 088 nm 的 Yb^{3+} 掺杂石英光纤激光器, 通过优化输出耦合器的反射率, 在 Dy^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤中实现了 $\sim 3 \mu\text{m}$ 激光输出, 其功率为 90 mW, 斜效率为 23%^[66]。Luo 等使用 1.1 μm 自制 Yb^{3+} 掺杂石英光纤调 Q 激光器泵浦 Dy^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤, 实现了最高功率 218.6 mW 的激光输出, 输出波长在 2 800 $\sim$ 3 095 nm 范围内稳定可调谐^[67]。

Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤是研究最为成熟的中红外增益光纤, 已经广泛用于 $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 光纤激光器的研制, 在中红外高功率脉冲光纤激光器和高功率连续(CW)光纤激光器领域不断取得进展^[68–72]。例如: Du 等使用 OPO/OPA 技术获得泵浦光, 在纤芯直径为 70 μm , 长度为 0.8 m, 6% (摩尔分数) Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤中获得了 60.3 kW 峰值功率的 $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 脉冲激光输出, 是迄今为止 $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 中红外光纤激光器实现的最高脉冲峰值功率^[73]。Aydin 等在 ZBLAN 光纤端面刻印 Bragg 光栅, 并在光纤输出端口熔接 AlF_3 基多模光纤端帽, 通过双向泵浦, 在 6.5 m 长 7% Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤中获得了 41.6 W 的最高平均输出功率, 在 20 W 的平均输出功率下可实现超过 7 h 的稳定运行, 这是目前国际上 $\sim 2.8 \mu\text{m}$ 光纤激光器中实现的最高连续激光输出^[74]。

而国内对 Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤激光器的研究起步较晚, 目前实现的最高功率输出同国际还有很大的差距。2016 年, Shen 等使用 SESAM (半导体可饱和吸收镜)被动调 Q, 使用 6% (摩尔分数) Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤获得了 21.9 W 最大脉冲激光功率^[75]。次年, 他们使用主动调 Q, 分别使用保护金镜和闪耀光栅做全反射镜进行实验。在使用闪耀光栅做反射镜时, 获得了脉宽为 92.6 ns, 输出功率为 1.5 W, 脉冲能量为 0.15 mJ, 峰值功率为 1.6 kW 的高功率脉冲激光输出, 这是国内目前 $\sim 2.7 \mu\text{m}$ 光纤激光器最高的峰值功率输出^[76]。2021 年 7 月郭春雨使用 7% (摩尔分数) Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤, 端面刻印光纤 Bragg 光栅, 获得了全光纤结构的 20 W 连续输出 2.8 μm 光纤激光器, 是目前国内连续输出功率最高的中红外光纤激光器^[77]。

在高功率 Er^{3+} 掺杂 ZBLAN 光纤激光器中, 随着激光器运行时间的增加, 会导致光纤不断积累热

量,造成增益性能和红外透过率降低等现象。为了避免激光器发生热效应,Tokita 等研究了水冷铝板降温技术,实现 2 770~2 880 nm 的连续宽调谐光纤激光器,获得了 11 W 的最大输出功率^[78];次年,他们修改了水冷装置,使用声光调制器(AOM)调 Q 获得了 12.4 W 输出功率的 2.8 μm 调 Q 光纤激光器,平均峰值功率为 0.9 kW^[79]。

ZBLAN 光纤除了作为增益介质产生高功率中红外激光输出之外,也因其适中的非线性系数而被应用于中红外超连续谱光源的产生。在光纤中产生超连续谱主要是基于光纤的自相位调制(SPM)和受激 Raman 散射,并且由于泵浦脉冲的强度范围而变得平滑,从而获取覆盖超宽波长范围的平坦连续激光输出。可见~2.6 μm 的超连续谱在非线性石英光纤中已经成功实现,为了获得更宽的光谱,需要介质具备中红外低损耗的特性,ZBLAN 光纤成为目前产生中红外超连续谱的主选非线性光纤,研究主要面向更宽的覆盖范围和更高的输出功率^[80-82]。

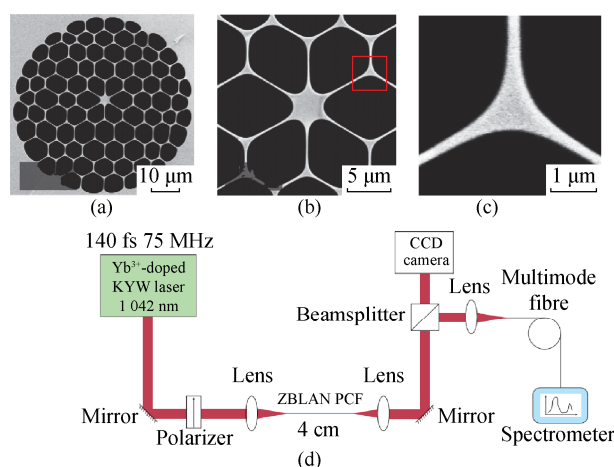
Xia 等使用放大的纳秒二极管脉冲激光,第 1 次在 ZBLAN 光纤中实现了中红外超连续谱,覆盖范围为 0.8~4.5 μm ,平均功率 23 mW,转换效率超过 50%,长波长边缘受限于 ZBLAN 光纤的损耗^[83]。在 2009 年,他们采用全光纤结构,在~1 542 nm 激光二极管泵浦下,在 ZBLAN 非线性光纤中产生了最高平均功率为 10.5 W,覆盖范围为 0.8~4 μm 的超连续光谱,其转换效率达到 30%,且具有良好的机械性能^[84]。2014 年,Liu 等利用铥掺杂单模光纤(TDF)主振荡器功率放大器(MOPA)放大皮秒脉冲激光,然后通过铥掺杂光纤放大器(TDFA)进一步放大泵浦功率,最终获得了平均功率为 21.8 W,覆盖光谱范围为 1.9~3.8 μm 的超连续激光输出,为当时平均功率最高的中红外超连续激光输出^[85]。

为了获得更高的耦合效率,降低光路损耗和实验成本,Zheng 等通过石英光纤与 ZBLAN 非线性光纤的低损耗熔接,实现了最高输出功率 10.67 W,光谱覆盖范围为 1.9~4.1 μm 中红外超连续激光输出,为第 1 个基于热熔接石英光纤和氟化物光纤的大功率集成紧凑型全光纤中红外超连续谱光源^[86]。这种利用低损耗熔接技术形成的紧凑型结构为获得更高的输出功率指明了一条途径。2019 年,Yang 等通过低损耗熔接 ZBLAN 光纤和 TDFA 尾纤,移除了模场适配器(MFA),将平均输出功率提高至 30 W,光谱覆盖范围为 1.85~3.41 μm ,为目前实现

的最高平均功率超连续谱光源^[87]。

虽然中红外超连续谱在功率提升和光谱展宽方面得到了快速发展,但仍存在光谱平坦度差、泵浦能量过剩、长期功率稳定性较低等问题。Xia 等通过 Tm 掺杂光纤激光器泵浦单模 ZBLAN 光纤实现了 1.9~4 μm 高稳定性中红外超连续激光输出。这项工作成功解决了泵浦能量过剩的问题,改善了光谱平坦程度,其 2.1~3.5 μm 波段内的光谱波动小于 0.09 dB。此外,他们采用低损耗熔接技术,将平均输出功率提升至 5.4 W,且熔接位置未出现明显热效应,中红外超连续谱光源 2 h 功率稳定性的测量均方根(RMS)值低至 0.03%^[88]。

在使用传统的阶跃型光纤产生超连续谱的研究外,在 ZBLAN 光子晶体光纤(PCF)中也成功产生了中红外超连续谱。Jiang 等使用堆叠和拉伸技术成功制造了一款高空气填充率小芯径纳米级结构的 ZBLAN 光子晶体光纤(如图 1)。该光纤通过内部具体结构设计控制色散,在 1 042 nm 泵浦下获得了多个超连续光谱,紫外延伸至 200 nm,红外延伸至 2 500 nm,总体获得了长期稳定、高亮度的 200~2 500 nm 宽带超连续谱光源^[89]。



KYW: KY(WO₄)₂; CCD: charge-coupled device.

图 1 测量和计算了 ZBLAN PCF 参数和超连续谱产生的实验装置。(a-c) ZBLAN PCF 横截面的 SEM 照片,三角形包层间隙的直径为~1 μm ,可用于产生超连续谱;(d)在高度非线性 ZBLAN PCF 中产生超连续谱的实验装置^[89]

Fig. 1 Measured and calculated ZBLAN PCF parameters and experimental set-up for supercontinuum generation. (a-c) SEM images of the cross-section of the ZBLAN PCF. The triangular cladding interstices have a diameter of ~1 μm , and can be used for supercontinuum generation. (d) Experimental set-up for supercontinuum generation in a highly nonlinear ZBLAN PCF. CCD, charge-coupled device^[89]

总体来说, ZBLAN 光纤作为增益介质和非线性光纤在可见及中红外激光器和超连续谱光源方面取得了系列重要研究成果。然而, 由于热效应、高浓度掺杂导致的析晶、高损耗、泵浦源匮乏等问题, 导致 ZBLAN 光纤激光器和超连续谱光源的稳定性、功率和造价都无法满足大面积商用推广的要求。因此, 还需对 ZBLAN 光纤进行深入系统的研究。

4 氟铟玻璃及光纤

氟铟玻璃是以 InF_3 为主要成分的玻璃系统^[90], 组分复杂, 涉及多个重金属氟化物和稀土元素, 可以形成三元($\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$ ^[91]、 $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-MF}_n$ (其中 MF_n 为二氟化物或三氟化物)^[91]、四元($\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3\text{-SrF}_2$ ^[92]、五元($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-GaF}_3\text{-YF}_3\text{-AlF}_3$ (PZG)^[93]、六元($\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-YF}_3\text{-AlF}_3\text{-SrF}_2$ (PBI)^[93])乃至更多元($\text{InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-GaF}_3\text{-PbF}_2\text{-NaCl-SrF}_2\text{-CaF}_2$ ^[94])的玻璃体系, 原子折合质量大, 形成玻璃的键强较弱。因此, 氟铟玻璃具有目前氟化物玻璃中最低的声子能量($\sim 510\text{ cm}^{-1}$), 红外截止边 $>8\text{ }\mu\text{m}$ 。但是, 氟铟玻璃由于较为松散的玻璃结构, 相对于 ZBLAN 玻璃更容易受到水的侵蚀, 并且更容易析晶。因此, 在对氟铟玻璃的研究中很大一部分集中在高稳定不析晶组分的探究上。

玻璃的热稳定性通常使用 $\Delta T=T_x-T_g$ 进行初步评估, ΔT 越大玻璃的热稳定性越高, 其中 T_x 为玻璃的析晶温度, T_g 为玻璃化转变温度, 一般认为只有当 $\Delta T\geq 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的时候才适合拉制光纤^[95]。为了研制出能够稳定拉制光纤的氟铟玻璃, 已经对氟铟玻璃的多元组分进行了相应的研究。Soufiane 等在 $\text{InF}_3\text{-BaF}_2$ 二元系统中分别掺杂 GaF_3 和 MgF_2 研究其对玻璃热稳定性的影响。研究发现 Mg 可以提高氟铟玻璃的热稳定性。基于此, 获得了成玻璃特性优异的三元($47.5\text{InF}_3\text{-}37.5\text{BaF}_2\text{-}15\text{MgF}_2$)氟铟玻璃体系^[95], 其 ΔT 高达 $96\text{ }^\circ\text{C}$ 。

为了获得能够浇铸大块样品和拉制光纤的高稳定性氟铟玻璃, 科研工作者做了大量探索性工作。Boutarfaia 等在 $\text{InF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2$ 经典玻璃组成的基础上, 通过 NaF 、 CdF_2 、 PbF_2 等部分取代 BaF_2 、 SrF_2 等组成来优化玻璃特性^[92]。研究表明 Na 、 Cd 和特定浓度 Pb 的掺入增加了玻璃的成玻璃特性。之后, 他们利用 GaF_3 作为改性剂, 发现玻璃的失透率、密度和折射率均降低, 确定 GaF_3 可以作为稳定剂提升氟铟玻璃的成玻璃特性^[96]。在进行经典氟铟玻璃

组分中掺杂形成多元组分的研究之外, 也存在对 In 离子的取代研究。Ignatieva 等使用 Bi 部分取代 In , 降低了玻璃化转变温度和结晶温度, 并增加了热稳定性和折射率^[91]。之后, 他们在 $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2$ 玻璃组分中使用 BiF_3 部分取代 BaF_2 和 InF_3 , 获得组分为 $29.98\text{InF}_3\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}0.02\text{EuF}_3$ 的玻璃系统, ΔT 高达 $110.7\text{ }^\circ\text{C}$, 并且 Bi 的掺杂增强了 Eu^{3+} 的光致发光^[97]。因此, 在氟铟玻璃改性中, Bi 、 Ga 、 Mg 、 Na 、 Cd 、 Pb 等元素可以提升玻璃的热稳定性并调控玻璃的折射率, 常用于光纤纤芯和包层的设计制造。

相较于 ZBLAN 光纤, 氟铟光纤的研究开展较晚, 截止 2012 年才实现 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 波段范围内损耗 45 dB/km 商用光纤的开发。由于光纤损耗主要来源于散射和吸收, 2013 年 Bei 等系统分析了导致氟铟玻璃光纤散射损耗的原因, 并通过优化熔融工艺、预制棒制备流程和光纤制造条件, 抑制预制棒和光纤结晶, 降低了光纤的散射损耗。研究表明, 在降低光纤散射损耗的基础上, 通过升华蒸馏技术获得低杂质含量的纯净原料还可以降低光纤吸收损耗, 两者结合有望进一步降低氟铟光纤的损耗^[98]。

在实现了低损耗氟铟光纤的开发后, 高质量稀土掺杂氟铟光纤性能的研究也陆续开展^[99], 具体包括氟铟玻璃光纤中稀土离子的发光性质表征^[100–104]、高转换效率可见光波段激光^[105]和更长波长中红外激光输出^[106–109]以及覆盖范围进一步向红外扩展的超连续谱光源^[110]的研究。2018 年, Jia 等采用管棒法制备了基于 $\text{InF}_3\text{-GaF}_3\text{-ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YF}_3\text{-LiF-PbF}_2$ 玻璃 Ho^{3+} 掺杂氟铟酸盐光纤 (FIGFs), 实验采用 $1\text{ }120\text{ nm}$ 光纤激光器作为泵浦源、 92 cm 长的 Ho^{3+} 掺杂氟铟光纤作为增益介质, 获得了最大输出功率为 54.5 mW , 斜效率为 6% 的 $2\text{ }875\text{ nm}$ 激光发射^[111]。

比 ZBLAN 光纤声子能量更低的 InF_3 光纤不仅能够实现 $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的激光输出, 更是获得 $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 更长波长激光输出的关键材料。2016 年 Fortin 等研究了 Ho^{3+} 掺杂 InF_3 光纤中 $^5I_5\rightarrow^5I_6$ 的跃迁过程。他们通过 $1\text{ }982\text{ nm}$ 和 $1\text{ }150\text{ nm}$ 的泵浦源分别进行 $^5I_7$ 和 $^5I_6$ 能级的激发, 并通过能量上转换过程填充激光上能级 $^5I_5$, 在速率方程模拟中实现了粒子数反转^[112]。次年, 他们对 $^5I_5\rightarrow^5I_6$ 的跃迁过程进行了更细致的分析, 分别在 Ho^{3+} 掺杂浓度为 2% 、 4% 和 10% 的 InF_3 玻璃光纤中通过数值模拟分析了激发态吸收 (ESA) 和交叉

浓度淬灭对 $3.9\ \mu\text{m}$ 跃迁的影响, 计算表明在掺杂浓度在 2% 至 10% 范围内可以实现 $\sim 3.9\ \mu\text{m}$ 的激光发射^[113]。2018 年, Frédéric 等通过在氟钨玻璃光纤中重掺 10% 的 Ho^{3+} 来增强能量上转换(ETU)和激发态吸收(ESA), 成功实现 $\sim 3.9\ \mu\text{m}$ 的激光发射,

过程如图 2 所示^[114]。同年, Matthew 等在 InF_3 光纤中掺杂 Dy^{3+} , 利用 $1.7\ \mu\text{m}$ 泵浦, 并配合 ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 的 $3\ \mu\text{m}$ 级联发射来消除 $4\ \mu\text{m}$ 下能级的布居数, 成功在室温下观测到了 $4.1\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 的荧光发射, 是目前基于氟化物玻璃光纤的最长波长发射^[115]。

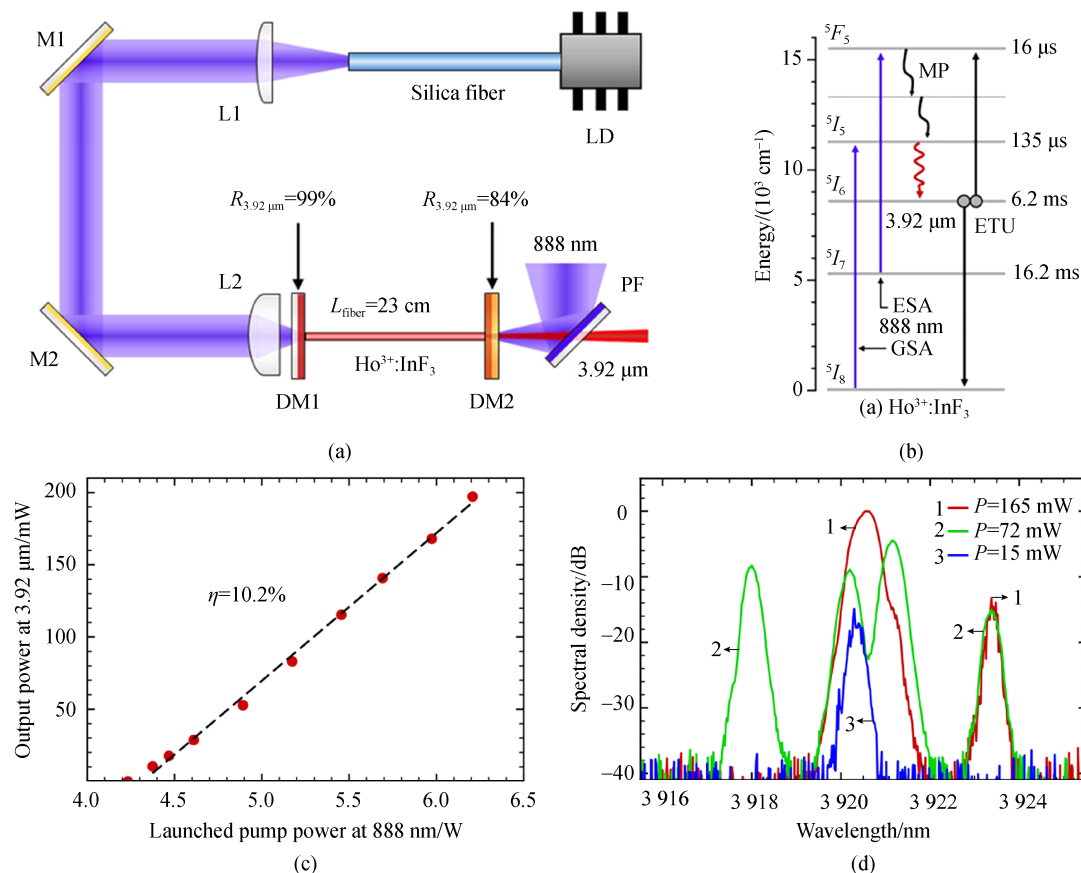


图 2 (a) $3.92\ \mu\text{m}$ 室温光纤激光器的实验装置; (b) $\text{Ho}^{3+}:\text{InF}_3$ 系统与相关物理过程的能级图; (c) 相对于发射泵功率, $3.92\ \mu\text{m}$ 处的输出功率; (d) $\text{Ho}^{3+}:\text{InF}_3$ 光纤激光器在不同输出功率下的光谱^[114]

Fig. 2 (a) Experimental setup of the room-temperature fiber laser at $3.92\ \mu\text{m}$. (b) Energy level diagram of the $\text{Ho}^{3+}:\text{InF}_3$ system with relevant physical processes. (c) Output power at $3.92\ \mu\text{m}$ with respect to the launched pump power. (d) Spectrum of the $\text{Ho}^{3+}:\text{InF}_3$ fiber laser for different output powers^[114]

为了实现高功率 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 激光发射, 2021 年 Matthew 等对 Dy^{3+} 掺杂氟钨玻璃进行了数值模拟, 计算表明 ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 能级跃迁有望实现超过 $4\ \mu\text{m}$ 的激光发射。关键在于 $640\ \mu\text{s}$ 的下能级寿命远高于 $1.25\ \mu\text{s}$ 的上能级寿命, 虽然可以实现 $4.4\ \mu\text{m}$ 和 $3.3\ \mu\text{m}$ 的级联发射来降低下能级粒子数, 却会限制 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 激光发射的功率。为寻求高功率的 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 发射, 他们研究了脉冲泵浦与增益切换结合的方案, 并使用 Tb^{3+} 共掺 Dy^{3+} 来降低下能级布居数。模拟计算得出, 提高此系统的平均功率可以实现 Watt 级的 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 激光输出^[116]。2021 年, 哈尔滨工程大学 Zhang 等采用 Eu^{3+} 共掺杂 Ho^{3+} , 证明 Eu^{3+} 可以使激光下能级 $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$ 的粒子数减少, 而对激光上能级

$\text{Ho}^{3+}: {}^5I_5$ 的粒子数几乎没有影响, 从而实现更大的粒子数反转, 增强 $3.9\ \mu\text{m}$ 的发射强度^[117]。

更低声子能量氟钨玻璃光纤除了掺杂稀土离子用于更长波长激光的输出外, 还被应用于更宽红外覆盖的超连续谱光源研究中。2014 年, Swiderski 等采用 $1.55\ \mu\text{m}$ 光纤主振荡功率放大器(MOPA)系统, 在氟钨光纤中首次实现了 Watt 级超连续谱, 覆盖光谱范围 $1\sim 3.05\ \mu\text{m}$, 平均功率高达 $2.09\ \text{W}$, 斜效率为 27.8% 。光纤在每天数小时、为期 1 周的测试下没有发生明显损坏, 表明该系统具有高的稳定性和使用寿命^[118]。2018 年, Yang 等基于石英光纤和 InF_3 光纤之间的低损耗熔接技术(熔接损耗低至 $0.07\ \text{dB}$), 分别实现了转换效率 59.5% , 平均功率

1.35 W 的 $1.5\sim 5.2\ \mu\text{m}$ 超连续谱激光输出和转换效率 63.3%，平均功率 4.06 W 的 $1.9\sim 5.1\ \mu\text{m}$ 超连续谱激光输出^[119]。基于已经实现的 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 氟钒中红外超连续谱光源，Yang 等还进行了功率的进一步研究，在保证覆盖波长尽量宽的前提下获得了 10 W 级的中红外超连续谱，转换效率达到 66.5%^[120]。2020 年，Yang 等再一次实现覆盖范围 $1.9\sim 4.9\ \mu\text{m}$ 11.8 W 的中红外超连续谱激光输出，其中波长超过 $3.8\ \mu\text{m}$ 的部分平均功率高达 2.18 W^[121]。同年，Scurria 等利用 Tm^{3+} 掺杂石英光纤激光器泵浦，在氟钒光纤中实现了平均输出功率 7 W、红外截止波长 $\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 的超连续谱，但是光谱不够平坦，输出功率在波长 $\sim 3.5\ \mu\text{m}$ 以上快速降低^[122]。

为了在提高超连续光谱输出功率的基础上保持较宽的红外覆盖范围，2018 年，Francis 等通过串联氟钒光纤和 As_2S_3 硫系光纤，由基于掺铒光纤放大器和掺铊光纤放大器的全光纤激光源泵浦，实现了 $1.4\sim 6.4\ \mu\text{m}$ 的高平坦度超连续谱光源，平均功率可达 200 mW^[123]。2020 年，Swiderski 等采用自制的光谱范围 $1.9\sim 2.7\ \mu\text{m}$ 、平均输出功率 6.15 W 的光纤激光系统作为泵浦源，在氟钒光纤中实现了平均功率为 2.95 W，波长覆盖范围 $1.9\sim 5.13\ \mu\text{m}$ 的超连续谱光谱，通过级联 As_2S_3 硫系光纤，成功将截止波长拓宽至 $5.58\ \mu\text{m}$ ($5\ 580\ \text{nm}$) (见图 3)^[124]。

综上可知，氟钒玻璃光纤的研究主要集中在更宽波长覆盖范围的中红外超连续谱光源的开发上。虽然理论上氟钒玻璃光纤可以实现超过 $4\ \mu\text{m}$ 的中红外激光发射，却少有这方面的报道，目前仅实现了 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 的荧光发射，对更长波长的中红外激光发射还有待研究。

5 氟铝玻璃及光纤

氟铝玻璃是以 AlF_3 为主要成分的玻璃，经典组分为 $\text{AYF}(\text{AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-YF}_3)$ ，具备低声子能量($\sim 630\ \text{cm}^{-1}$)、低折射率等特点，红外截止边可达 $\sim 6\ \mu\text{m}$ ，玻璃化转变温度高，化学稳定性优异^[125]。2014 年 Huang 等对组分为 $40\text{AlF}_3\text{-}15\text{YF}_3\text{-}15\text{CaF}_2\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}10\text{SrF}_2\text{-}10\text{MgF}_2\text{-}1\text{ErF}_3$ 的氟铝玻璃和 ZBLAN 玻璃进行了耐水性测试^[126]。在 $98\ ^\circ\text{C}$ 水浴 5 h 后比较质量损失发现 ZBLAN 玻璃的质量损失百分比是氟铝玻璃的 30 倍；在蒸馏水中保持 24 h 后 ZBLAN 玻璃表层腐蚀变白，并且红外透过性能大幅下降，并在 $2.7\ \mu\text{m}$ 处出现明显的水吸收峰，而氟铝玻璃的透过性能变化不大，证明氟铝玻璃的化学

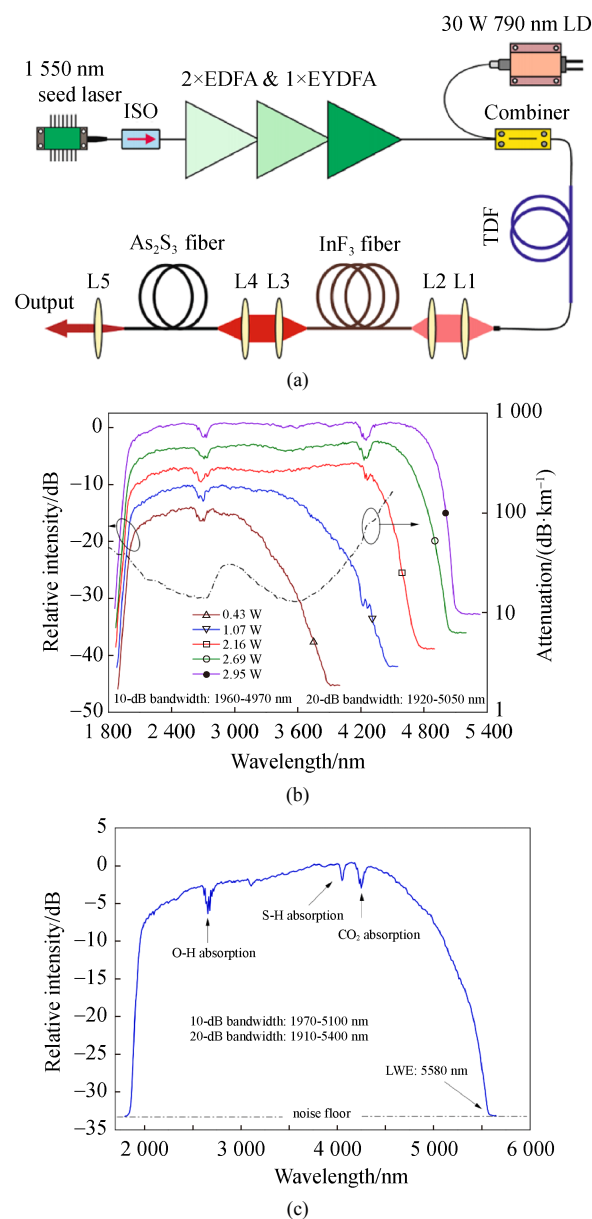


图 3 (a) 在级联 InF_3 和 As_2S_3 光纤中产生 SC 的实验装置；(b) 在不同输出功率水平下记录的 SC 光谱的光谱演变；(c) 在 InF_3 和 As_2S_3 光纤级联后测量的 SC 光谱

Fig. 3 (a) Experimental setup for SC generation in cascaded InF_3 and As_2S_3 fibers. (b) Spectral evolution of the SC spectrum recorded at different output power levels. (c) SC spectrum measured after the cascade of InF_3 and As_2S_3 fibers

稳定性远优于 ZBLAN 玻璃。但是，氟铝玻璃的料性相较于 ZBLAN 玻璃和氟钒玻璃更短，制备过程中更容易析晶，很难获得能够稳定低损耗拉制光纤的氟铝玻璃体系^[127–130]。

由于氟铝玻璃优异的化学稳定性、高的玻璃化转变温度和高的稀土溶解度，是非常优异的激光增益材料。现阶段，科研工作者已经进行了大量稀土掺杂氟铝玻璃的光谱性能研究^[131–137]。Zhang 等研

究了稀土在氟铝玻璃中的上转换行为, 比较了 ZBLAN、AYF 和 AZF(MgF₂-CaF₂-SrF₂-BaF₂-YF₃-AlF₃-ZrF₄)₃ 种玻璃中 Er³⁺ 上转换强度。他们发现在 800 nm 激发下, 可以获得强的 525、552 nm 和 667 nm 上转换发光, 并且荧光强度随着声子能量的增加依次在 ZBLAN、AZF、AYF 玻璃中减弱^[138]。在此基础上, 他们还研究了 Tm³⁺ 与 Yb³⁺ 共掺的氟铝玻璃的能量转移和上转换发光、Tm³⁺ 单掺的红外光谱和上转换性质^[139-140]。

此外, Zhou 等对氟铝玻璃的中红外光谱性能进行了系统研究。他们通过 Yb³⁺ 掺杂实现 Ho³⁺ 敏化, 在 AlF₃-50RF₂-(15-x)YF₃-2YbF₃-xHoF₃ (RF₂ = MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂; x=0.2, 0.5, 1, 2) 玻璃体系中成功获得了 ~2.85 μm 强的中红外发射^[141]。此后, Zhang 等采用熔融淬火法在经典的 ABYPM 氟铝玻璃组分中进行了 ErF₃ 取代 YF₃ 的系列掺杂研究实验(从 0.1% 到 20%), 在 638 nm 泵浦下, 在 1%~18%Er³⁺

掺杂样品中成功观察到了 3.5 μm 的中红外发射(如图 4)^[142]。上述工作有效证明氟铝玻璃可以作为中红外固态激光器的增益材料。

除了块状氟铝玻璃, 科研工作者也成功控制了稀土掺杂的氟铝玻璃光纤, 其损耗在 ~100 dB/km, 并成功实现激光输出。例如: Naftaly 和 Jha 研究了新型 Nd³⁺ 掺杂氟铝玻璃光纤, 用于 1.3 μm 波段的光纤放大器^[143]。哈尔滨工程大学 Jia 等基于 AlF₃-BaF₂-YF₃-PbF₂-MgF₂-CaF₂ 制备了 Ho³⁺ 掺杂氟铝玻璃光纤, 在 1 120 nm 泵浦下获得了 2 868 nm 的激光输出, 最大输出功率为 57 mW (如图 5)^[144]。2020 年, Zhang 等使用熔融淬火法制备了纤芯组分为 30AlF₃-10BaF₂-19CaF₂-7.3YF₃-12.5SrF₂-3.5MgF₂-3LiF-10ZrF₄-2.5PbF₂-2HoF₃-0.2PrF₃, 包层组分为 30AlF₃-10BaF₂-20CaF₂-10.5YF₃-13SrF₂-3.5MgF₂-3LiF-10ZrF₄ 的 Ho³⁺/Pr³⁺ 共掺光纤预制棒, 并在氮气环境中拉制成直径为 ~240 μm 的氟铝玻璃光纤, 在 1 150 nm

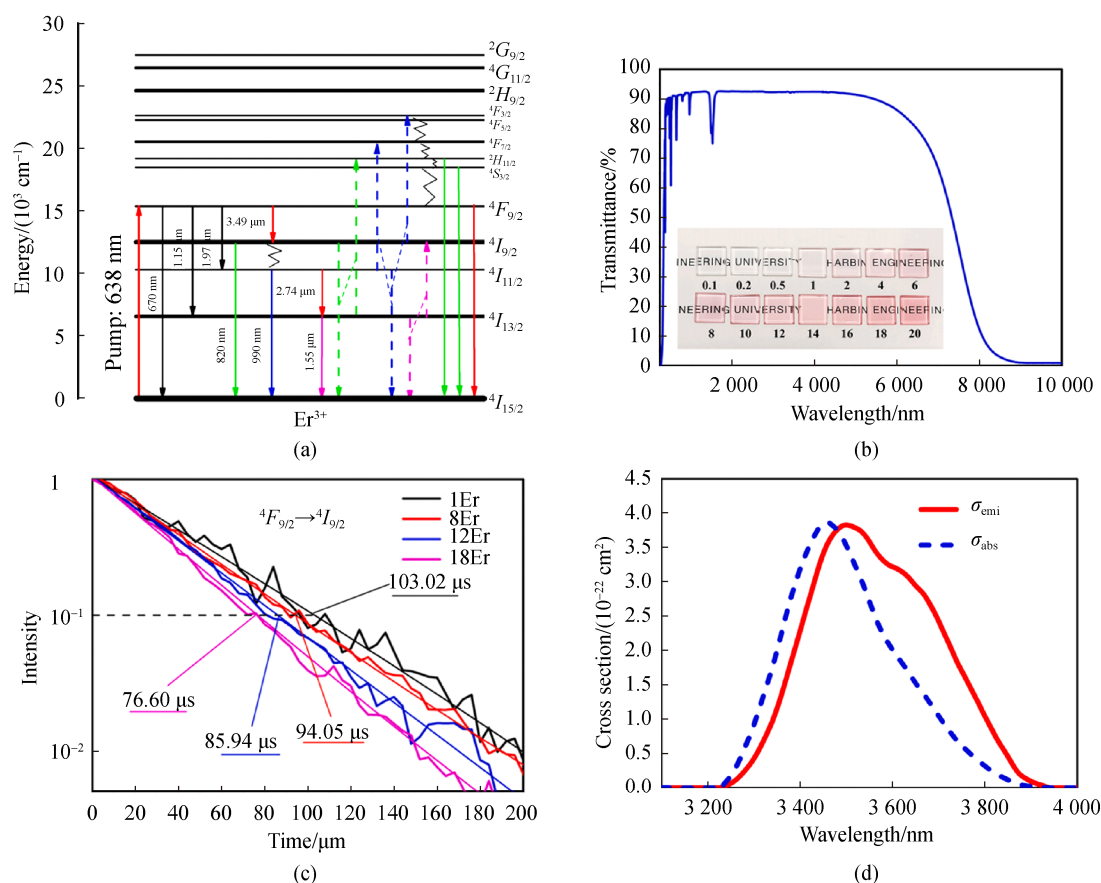


图 4 (a) Er³⁺ 在氟铝酸盐玻璃中的能量传递机制; (b) 1% Er³⁺ 掺杂的氟铝酸盐玻璃样品的透射光谱(250–10 000 nm)。插图: 各种氟铝酸盐玻璃样品的照片, 其 Er³⁺ 浓度以粗体表示; (c) 3.5 μm 不同浓度的荧光寿命; 平滑的线条代表拟合; (d) 计算的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 在 1% Er³⁺ 掺杂的氟铝酸盐玻璃中的发射和吸收截面^[142]

Fig. 4 (a) Energy transfer mechanisms of Er³⁺ in fluoroaluminate glass. (b) Transmittance spectrum (250–10 000 nm) of the 1% Er³⁺-doped fluoroaluminate glass sample. Inset: A photograph of the various fluoroaluminate glass samples with their Er³⁺ concentration noted in bold. (c) 3.5 μm fluorescence lifetimes for different concentrations; smooth lines represent fit. (d) Calculated emission and absorption cross sections of $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ in the 1% Er³⁺-doped fluoroaluminate glass^[142]

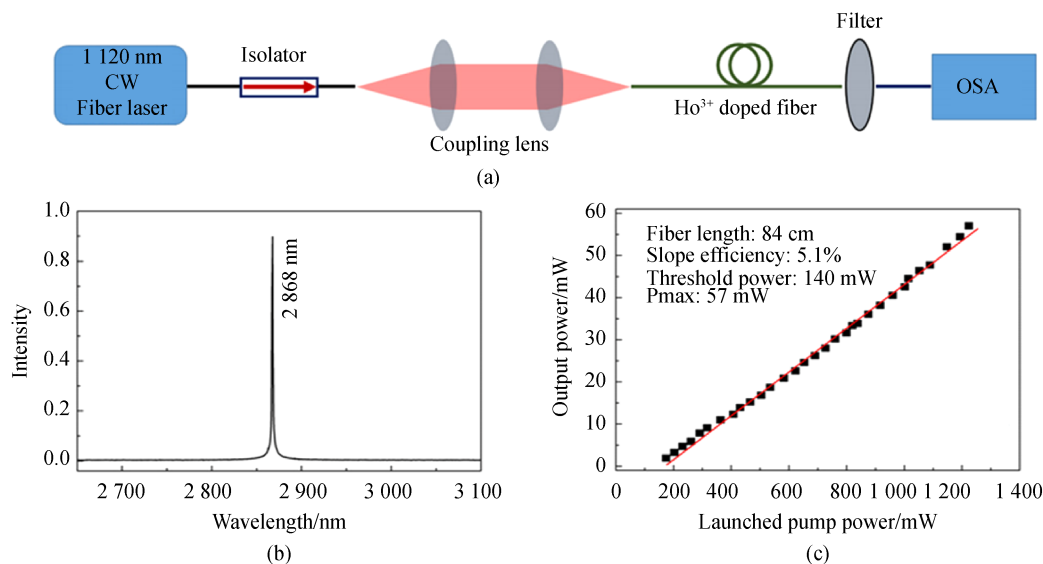


图 5 (a) 2.868 nm 光纤激光器实验装置示意图; (b) 2.868 nm 激光器的光谱, 发射泵浦功率为 1.224 mW; (c) ~2.868 nm 激光的输出功率与 84 cm 长 Ho³⁺掺杂 FAGF 的发射泵浦功率的函数关系^[144]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the experimental setup for the 2.868 nm fiber laser. (b) Spectrum of the 2.868 nm laser with the launched pump power of 1.224 mW. (c) Output power of ~2.868 nm laser as a function of the launched pump power for 84 cm-long Ho³⁺-doped FAGF^[144]

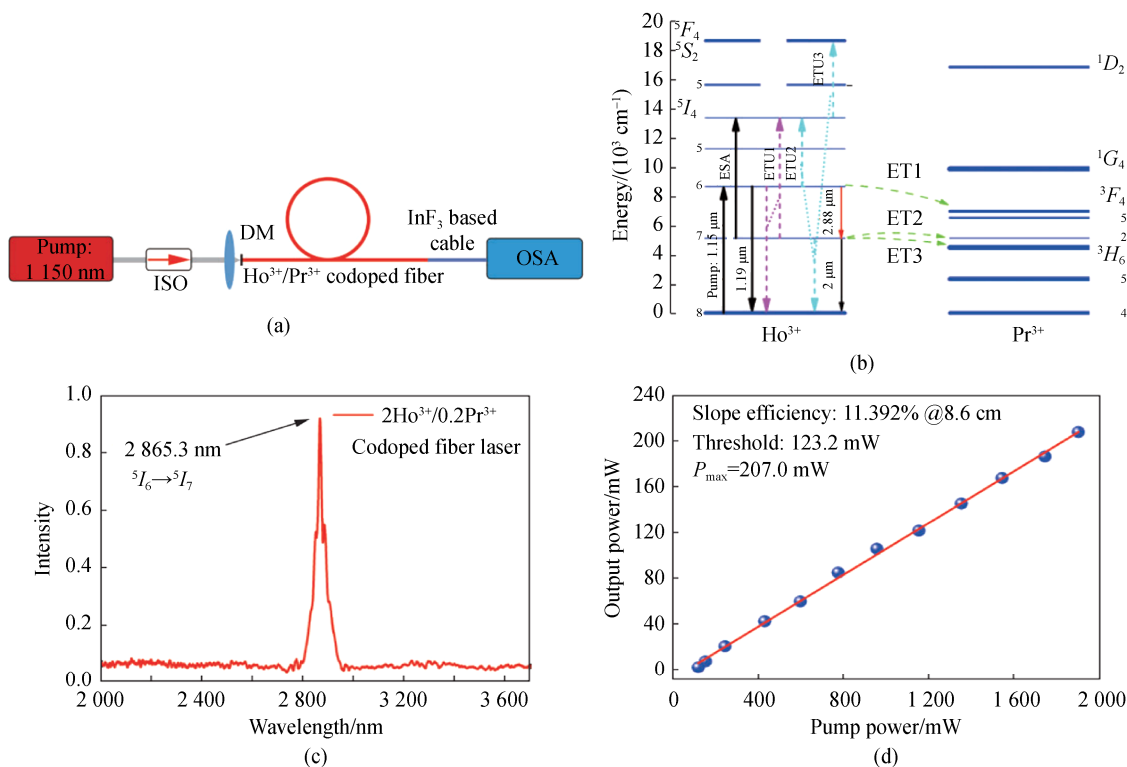


图 6 (a) Ho³⁺/Pr³⁺共掺氟化铝基玻璃光纤~2.9 μm 激光装置原理图; (b) Ho³⁺/Pr³⁺共掺氟化铝基玻璃样品的发光机理; (c) 2.865.3 nm 激光光谱图; (d) 8.6 cm 长光纤的激光输出功率和泵浦功率的关系^[145]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the experimental setup for the ~2.9 μm Ho³⁺/Pr³⁺ codoped fluoroaluminate glass fiber laser. (b) Emitting mechanism of Ho³⁺/Pr³⁺ codoped fluoroaluminate glass samples. (c) Spectrum of the 2.865.3 nm laser. (d) Laser output power as a function of the pump power in an 8.6 cm long fiber^[145]

泵浦下成功获得最高功率 207 mW 的 2.865.3 nm 激光输出(如图 6)^[145]。次年,他们利用 Nd³⁺敏化 Ho³⁺, 在 808 nm 的泵浦下观察到强烈的 3.9 μm 发射, 当

Nd³⁺:Ho³⁺掺杂浓度比为 1:2 时效果最好^[146]。总体来说, 氟铝玻璃高的析晶倾向导致氟铝玻璃光纤的研究较少, 但是氟铝玻璃光纤同样是一种优秀的

中红外基质材料,可以用于产生中红外激光发射和中红外超连续谱光源。因此,稳定制备低损耗氟铝玻璃光纤将成为未来重点研究方向。

6 总结和展望

氟化物玻璃光纤具有低的声子能量和优异的中红外光谱性能,作为激光增益和非线性介质,可以实现中红外激光和超连续谱光源的产生。此外,氟化物玻璃光纤具有低的损耗和高的损伤阈值,能够实现可见到中红外激光和光信号的有效传输。因此,氟化物玻璃光纤有望广泛应用于生物医学、红外对抗、气体监控、光纤激光、红外成像等方面,具有巨大的国防和民用价值。因此,发展中红外氟化物玻璃及光纤具有重要意义。

然而,相较于石英光纤,氟化物玻璃光纤存在不可避免的缺点,如繁琐复杂的制作工艺、昂贵的原材料、与理论相差过大的实际传输损耗、较差的成玻璃性能和化学稳定性等。因此,在氟化物玻璃光纤后续发展中,应集中于高效且低成本的超低损耗制备工艺探索、高稳定性玻璃新组分研究、高浓度稀土离子掺杂研究、异质光纤低损耗熔接技术等上。

在目前的器件研究方面,需基于现有商用氟化物光纤开发功率更大、覆盖范围更宽、量子转换效率更高的光纤激光器和超连续谱光源,做到氟化物玻璃光纤器件的小型化、高效化和全面化,为医疗、航天航空、国防安全等领域提供安全可靠的器件。

参考文献:

- [1] STUART A D. Some applications of infrared optical sensing[J]. *Sensors Actuators B Chem*, 1993, 11(1-3): 185-193.
- [2] GOYA K, MORI A, TOKITA S, et al. Broadband mid-infrared amplified spontaneous emission from Er/Dy co-doped fluoride fiber with a simple diode-pumped configuration[J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 5432.
- [3] 唐彬, 王政, 范有余, 等. 中红外玻璃的研究现状及发展[A]. 中国宇航学会光电技术专业委员会. 2008年激光探测、制导与对抗技术研讨会论文集[C]//中国宇航学会光电技术专业委员会: 中国宇航学会光电技术专业委员会, 2008:4.
TANG Bin, WANG Zhen, FAN Youyu, et al. Research status and development of mid-infrared glass[A]. *Chinese Astronautical Society Optoelectronic Technology Professional Committee. 2008 Laser Detection, Guidance and Countermeasure Technology Symposium Proceedings (in Chinese)[C]//Optoelectronic Technology Professional Committee of Chinese Astronautical Society: Optoelectronic Technology of China Astronautical Society Technical Professional Committee*, 2008: 4.
- [4] POLLNAN M. The route toward a diode-pumped 1-W erbium 3- μm fiber laser[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1997, 33(11): 1982-1990.
- [5] RICHARDS, BILLY D, JHA A. Oxide glasses for mid-infrared lasers[J]. *Laser Technol Defense Security VII*, 2011, 8039: 1372-1381.
- [6] TIAN Ying, WEI Tao, JING Xufeng, et al. Enhanced 2.7- and 2.9- μm emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ doped fluoride glasses sensitized by Pr^{3+} ions[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 76: 67-71.
- [7] ZHOU Lingfeng, YE Renguang, HUANG Feifei, et al. Long lifetime of dual rare earth active centers in novel multi-component fluoride glasses for mid-infrared laser applications[J]. *Infr Phys Technol*, 2020, 105: 103189.
- [8] POULAIN M. Advanced glasses[J]. *Annales Chim Sci Matér*, 2003, 28(2): 87-94.
- [9] TRAN D, SIGEL G, BENDOW B. Heavy metal fluoride glasses and fibers: A review[J]. *J Lightwave Technol*, 1984, 2(5): 566-586.
- [10] SEN R, CASPARY R, KOWALSKY W. Optimisation of melting and casting conditions for Zr-fluoride based glasses[J]. *Opt Mater*, 2007, 29(8): 1035-1040.
- [11] SAAD M, POULAIN M. Fluoride glass synthesis by sol-gel process[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 184: 352-355.
- [12] BABITSYNA A A, EMEL'YANOVA T A, FEDOROV V A. Glass formation in the $\text{ZrF}_4\text{-MF}_2\text{-LaF}_3\text{-NaF}$ (M - Ba, Pb) systems[J]. *J Inorg Mater*, 2009, 45: 308.
- [13] MERKULOV E B, GONCHARUK V K, YAROSHENKO R M. Glass formation in the fluoride system $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$ [J]. *Glass Phys Chem*, 2019, 39: 240-243.
- [14] 朱基千, 李志国, 唐高, 等. $20\text{GaF}_3\text{-15InF}_3\text{-20CdF}_2\text{-15ZnF}_2\text{-20PbF}_2\text{-10SnF}_2$ 玻璃析晶动力学研究[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2005, (12): 1656-1659.
ZHU Jiqian, LI Zhiguo, TANG Gao, et al. *J Tongji Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese)*, 2005(12): 1656-1659.
- [15] 张龙, 张军杰, 祁长鸿, 等. 稀土离子掺杂的 AlF_3 基氟化物玻璃[J]. *物理学报*, 2000, (8): 1620-1626.
ZHANG Long, ZHANG Junjie, QI Changhong, et al. *Acta Phys Sin (in Chinese)*, 2000(8): 1620-1626.
- [16] 袁新强, 范有余, 冯际田, 等. 透红外含碲氟铝基玻璃的激光损伤阈值[J]. *强激光与粒子束*, 2005(10): 55-58.
YUAN Xingqiang, FAN Youyu, FENG Jitian, et al. *High Power Laser Particle Beam (in Chinese)*, 2005(10): 55-58.
- [17] FEDOROV V D, SAKHAROV V V, BOUTARFAIA A, et al. Kinetics of isothermal crystallization of fluoride glasses[J]. *Non-cryst Solids*, 2001, 284(1-3): 79-84.
- [18] PISARSKI W A. Spectroscopic study of Eu^{3+} ions in heavy metal fluoride and oxide glasses[J]. *Phys Status Solidi (b)*, 2005, 242(14): 2910-2918.
- [19] HAMMER P, RIZZATO A P, SANTILLI C V, et al. Improvement of the chemical resistance of zirconium fluoride glasses coated with a Tiron modified tin oxide layer prepared by the sol-gel process[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(32-35): 3653-3658.
- [20] TIAN Ying, XU Rongrong, HU Lili, et al. 2.7 μm fluorescence radiative dynamics and energy transfer between Er^{3+} and Tm^{3+} ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation[J]. *Quant Spectr Radiat Transfer*, 2012, 113(1): 87-95.
- [21] KOZAK M M, GOEBEL D, CASPARY R, et al. Spectroscopic properties of thulium-doped zirconium fluoride and indium fluoride glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(24-26): 2009-2021.
- [22] WOJCIECH A. PISARSKI. Spectroscopic analysis of praseodymium and erbium ions in heavy metal fluoride and oxide glasses[J]. *Molecular Structure*, 744-747: 473-479.
- [23] WANG Jie, GAN Fuxi, QI Changhong. The emission characteristics of Nd^{3+} -doped fluoride glass fiber[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 184: 234-239.

- [24] MOHAMMED SAAD. Heavy metal fluoride glass fibers and their applications[C]//Proc. SPIE 8307, Passive Components and Fiber-Based Devices VIII, 2011.
- [25] KAVUN V Y, VOIT E I, YAROSHENKO M, et al. Structure and ion mobility in glasses in the $\text{BiF}_3\text{-PbF}_2\text{-ZrF}_4$ systems studied by Raman and NMR spectroscopy[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 401: 224–231.
- [26] SANTOS F A, DELBEN J R J, DELBEN A A S T, et al. Thermal stability and crystallization behavior of TiO_2 doped ZBLAN glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(15): 2907–2910.
- [27] 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). 1.1–1–1.1–4, 1981.
- [28] BABITSYNA A A, EMEL'YANOV T A, ZHUKOV E G, et al. Glass formation in the fluoro-zirconate systems containing lead fluoride[J]. *Glass Phys Chem*, 33, 2007, 545–549.
- [29] XUE Tianfeng, HUANG Chunlei, WANG Longfei, et al. Er^{3+} -doped fluoro-zirconate glass modified by PbF_2 with high stimulated emission cross-section[J]. *Opt Mater*, 2018, 77: 117–121.
- [30] SAKAGUCHI S, TAKAHASHI S. Low-loss fluoride optical fibers for midinfrared optical communication[J]. *Lightwave Technol*, 1987, 5(9): 1219–1228.
- [31] MARKUS P H, RICHARD I E, WENDY M. PATTERSON. Synthesis of ultrapure ZBLAN glass for laser refrigeration[C]//Proc. SPIE 6907, Laser Refrigeration of Solids, 69070A, 2008.
- [32] GORNI G, JOSE J V, JADRA M, et al. Transparent glass-ceramics produced by sol-gel: A suitable alternative for photonic materials[J]. *Materials*, 2018, 11(2): 212.
- [33] SAAD M. High purity fluoride glass synthesis: A review[C]//Proc. SPIE 7228, Laser Refrigeration of Solids II, 72280G, 2009.
- [34] TIKHOMIROV V K, FURNISS D, SEDDON A B. Fabrication and characterization of nanoscale, Er^{3+} -doped, ultratransparent oxy-fluoride glass ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1937.
- [35] LOUSTEAU J, FURNISS D, ARRAND H F, et al. Fabrication of heavy metal fluoride glass, optical planar waveguides by hot-spin casting[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(32): 3877–3886.
- [36] PHEBUS B, GETMAN B, KILEY S, et al. Preparation and analysis of Eu^{3+} - and Eu^{2+} -doped ZBLAN and ZBLALi fluoro-zirconate glasses[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(35/36): 2631–2638.
- [37] CHEN W, DUNN B, SHLICHTA P, et al. Fluoride glass starting materials: Characterization and effects of thermal treatment[J]. *Mater Sci Lett*, 1987, 6: 1164–1166.
- [38] SAAD M. Fluoride glass fiber: State of the art[C]//Proc. SPIE 7316, Fiber Optic Sensors and Applications VI, 73160N, 2009.
- [39] 姜益光, 管枫, 袁新强, 等. 氟化物中红外光纤[A]. 中国稀土学会光电材料与器件专业委员会、中国计量大学. 第二届全国光电材料与器件学术研讨会摘要集[C]//中国稀土学会光电材料与器件专业委员会、中国计量大学: 中国稀土学会, 2021: 1.
- JIANG Yiguang, GUAN Feng, YUAN Xingqiang, et al. Fluoride mid-infrared optical fiber[A]. China Rare Earth Society Optoelectronic Materials and Devices Professional Committee, China Jiliang University (China Jiliang University). Abstract Collection of the Second National Optoelectronic Materials and Devices Symposium (in Chinese)[C]//China Rare Earth Society Optoelectronics Professional Committee of Materials and Devices, China Jiliang University: China Rare Earth Society, 2021: 1.
- [40] 姜益光, 袁新强, 张龙. 中红外全氟化物玻璃光纤的制备研究[A]. 中国硅酸盐学会特种玻璃分会(CCS)、中国科学院上海光学精密机械研究所(SIOM). 第十届中国功能玻璃学术研讨会暨新型光电子材料国际论坛会议摘要集[C]//中国硅酸盐学会特种玻璃分会(CCS)、中国科学院上海光学精密机械研究所(SIOM): 中国硅酸盐学会, 2018: 1.
- JIANG Yiguang, YUAN Xingqiang, ZHANG Long. Research on the preparation of mid-infrared perfluoride glass fiber[A]. Special Glass Branch of Chinese Ceramic Society (CCS), Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics (SIOM), Chinese Academy of Sciences. The 10th China Functional Glass Symposium and New Optoelectronics Abstracts of International Forum on Materials (in Chinese)[C]//Special Glass Branch of Chinese Ceramic Society (CCS), Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics (SIOM), Chinese Academy of Sciences: Chinese Ceramic Society, 2018: 1.
- [41] ZHANG Yaping, SONG Peng, XIA Wei, et al. A low-loss and high birefringence fluoride photonic crystal fiber in near infrared band[J]. *Optik*, 2019, 185: 772–776.
- [42] PABLICK C, JOHNSON J A, SCHWEIZER S. Crystallization studies on rare-earth co-doped fluoro-zirconate-based glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 371/372: 33–36.
- [43] SHINN M D, SIBLEY W A, DREXHAGE M G, et al. Optical transitions of Er^{3+} ions in fluoro-zirconate glass[J]. *Phys Rev B*, 1983, 27(11): 6635–6648.
- [44] 张军杰, 张龙, 胡和方, 等. Dy^{3+} 掺杂的氟锆酸盐玻璃的光谱性质[J]. *发光学报*, 1999(3): 224–229.
- ZHANG Junjie, ZHANG Long, HU Hefang, et al. *Acta Lumin* (in Chinese), 1999(3): 224–229.
- [45] HUANG Feifei, GUO Yanyan, MA Yaoyao, et al. Highly Er^{3+} -doped ZrF_4 -based fluoride glasses for 2.7 μm laser materials[J]. *Appl Opt*, 2013, 52: 1399–1403.
- [46] KWAŚN M, MIERCZYK Y Z, STĘPIEŃ R, et al. Nd^{3+} -, Er^{3+} - and Pr^{3+} -doped fluoride glasses for laser applications[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 300–301: 341–347.
- [47] PÉRON O, DUVERGER-ARFUSO C, JESTIN Y, et al. Enhanced spectroscopic properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -activated fluoride glass-ceramics planar waveguides[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(9): 1288–1291.
- [48] TIAN Ying, ZHANG Junjie, JING Xufeng, et al. Intense mid-infrared emissions and energy transfer dynamics in $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped fluoride glass[J]. *J Lumin*, 2013, 138: 94–97.
- [49] HUANG Feifei, WANG Tao, GUO Yanyan, et al. Positive influence of Tm^{3+} on effective Er^{3+} : 3 μm emission in fluoride glass under 980nm excitation[J]. *Infr Phys Technol*, 2017, 82: 120–125.
- [50] BOGDANOV V K, BOOTH D J, GIBBS W E K. Population dynamics in Er^{3+} -doped fluoride glasses[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(20): 5107.
- [51] KAM C H, BUDDHU S. Red to blue upconversion luminescence in Tm^{3+} doped $\text{ZrF}_4\text{-ZnF}_2\text{-AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$ optical glass[J]. *Microelectron J*, 2003, 34(9): 849–854.
- [52] LIAO X, JIANG X, YANG Q, et al. Spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Co-doped ZBLAN glasses and fibers[J]. *Materials*, 2017, 10(5): 486.
- [53] SANDERS S, WAARTS R G, MEHUIS D G, et al. Laser diode pumped 106 mW blue upconversion fiber laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67, 1815.
- [54] QIN G, HUANG S, FENG Y, et al. Power scaling of Tm^{3+} doped ZBLAN blue upconversion fiber lasers: modeling and experiments[J]. *Appl Phys B*, 2006, 82: 65–70.
- [55] BANEY D M, RANKIN G, CHANG K W. Simultaneous blue and green upconversion lasing in a laser-diode-pumped $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped fluoride fiber laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 1662.

- [56] AMIN M Z, MAJEWSKI M R, JACKSON S D. GaN laser diode pumped dysprosium doped ZBLAN fibre laser for yellow emission[C]//Proc. SPIE 11200, AOS Australian Conference on Optical Fibre Technology (ACOFT) and Australian Conference on Optics, Lasers, and Spectroscopy (ACOLS), 2019.
- [57] AMIN M Z, MAJEWSKI M R, JACKSON S D. Yellow emission from dysprosium-doped ZBLAN fiber laser[C]//Proc. SPIE 11260, Fiber Lasers XVII: Technology and Systems, 112601K, 2020.
- [58] ZHU Xiushan, ZONG Jie, KORT WIERSMA, et al. Watt-level short-length holmium-doped ZBLAN fiber lasers at 12 μm [J]. Opt Lett, 2014, 39(6): 1533.
- [59] ZHU Xiushan, ZONG Jie, ANDY MILLER, et al. Single-frequency Ho^{3+} -doped ZBLAN fiber laser at 1200 nm[J]. Opt Lett, 2012, 37: 4185–4187.
- [60] JACKSON S D. Single-transverse-mode 2.5-W holmium-doped fluoride fiber laser operating at 2.86 μm [J]. Opt Lett, 2004, 29: 334–336.
- [61] YUEN H TSANG, ATALLA E. EL-TAHER, TERENCE A KING, et al. Efficient 2.96 μm dysprosium-doped fluoride fibre laser pumped with a Nd: YAG laser operating at 1.3 μm [J]. Opt Express, 2006, 14: 678–685.
- [62] GORJAN M, ROK PETKOVŠEK, MARKO MARINČEK, et al. High-power pulsed diode-pumped Er: ZBLAN fiber laser[J]. Opt Lett, 2011, 36: 1923–1925.
- [63] HUDSON D D, WILLIAMS R J, WITHFORD M J, et al. Single-frequency fiber laser operating at 2.9 μm [J]. Opt Lett, 2013, 38: 2388–2390.
- [64] JACKSON S D. Continuous wave 2.9 μm dysprosium-doped fluoride fiber laser[J]. Appl Phys Lett, 2013, 83: 1316.
- [65] WEI Chen, LYU Yanjia, LI Qingru, et al. Wideband tunable, carbon nanotube mode-locked fiber laser emitting at wavelengths around 3 μm [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2019, 31(11): 869–872.
- [66] TSANG Y H, EL-TAHER A E. Efficient lasing at near 3 μm by a Dy-doped ZBLAN fiber laser pumped at $\sim 1.1 \mu\text{m}$ by an Yb fiber laser[J]. Laser Phys Lett, 2011(8): 818.
- [67] LUO Hongyu, XU Yao, LI Jianfeng, et al. Gain-switched dysprosium fiber laser tunable from 2.8 to 3.1 μm [J]. Opt Express, 2019, 27: 27151–27158.
- [68] ZHU G, ZHU X, NORWOO R A, et al. Experimental and Numerical Investigations on Q-Switched Laser-Seeded Fiber MOPA at 2.8 μm [J]. J Lightwave Technol, 2014, 32(23): 4553–4557.
- [69] WAN Peng, YANG Lihmei, BAI Shuang, et al. High energy 3 μm ultrafast pulsed fiber laser[J]. Opt Express, 2015, 23: 9527–9532.
- [70] 沈炎龙, 王屹山, 湛鸿伟, 等. 高平均功率连续锁模中红外光纤激光器[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 290–291.
SHEN Yanlong, WANG Yishan, ZHEN Hongwei, et al. China Laser (in Chinese), 2018, 45(6): 290–291.
- [71] SOJKA L, PAJEWSKI L, LAMRINI S, et al. Experimental investigation of actively Q-Switched Er^{3+} : ZBLAN fiber laser operating at around 2.8 μm [J]. Sensors, 2020, 20(16): 4642.
- [72] ZHANG X, LI W, LI J, et al. Mid-infrared all-fiber gain-switched pulsed laser at 3 μm [J]. Opto-Electron Adv, 2020, 3(5): 10.
- [73] DU Weizhi, XIAO Xuan, CUI Yifan, et al. Demonstration of 0.67-mJ and 10-ns high-energy pulses at 2.72 μm from large core Er: ZBLAN fiber amplifiers[J]. Opt Lett, 2020, 45: 5538–5541.
- [74] AYDIN Y O, FORTIN V, VALLÉE R, et al. Towards power scaling of 2.8 μm fiber lasers[J]. Opt Lett, 2018, 43: 4542–4545.
- [75] SHEN Y, WANG Y, LUAN K. et al. Watt-level passively Q-switched heavily Er^{3+} -doped ZBLAN fiber laser with a semiconductor saturable absorber mirror[J]. Sci Rep, 2016, 6(1).
- [76] SHEN Y, WANG Y, LUAN K. et al. High peak power actively Q-switched mid-infrared fiber lasers at 3 μm [J]. Appl Phys B, 2017, 123: 105.
- [77] 郭春雨, 董繁龙, 沈鹏生, 等. 20 W 中红外 2.8 μm 全光纤激光器研究[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 211–212.
GUO Chunyu, DONG Fanlong, SHENG Pengsheng, et al. China Laser (in Chinese), 2021, 48(14): 211–212.
- [78] TOKITA S, HIROKANE M, MURAKAMI M, et al. Stable 10 W Er: ZBLAN fiber laser operating at 2.71–2.88 μm [J]. Opt Lett, 2010, 35: 3943–3945.
- [79] TOKITA S, MURAKAMI M, SHIMIZU S, et al. 12 WQ-switched Er:ZBLAN fiber laser at 2.8 μm [J]. Opt Lett, 2011, 36: 2812–2814.
- [80] REZVANI S A, OGAWA K, FUJI T. Highly coherent multi-octave polarization-maintained supercontinuum generation solely based on ZBLAN fibers[J]. Opt Express, 2020, 28: 29918–29926.
- [81] MOSELUND P M, PETERSEN C, DUPONT S, et al. Supercontinuum: broad as a lamp, bright as a laser, now in the mid-infrared[C]//Proc. SPIE 8381, Laser Technology for Defense and Security VIII, 83811A, 2012.
- [82] AGGER C, PETERSEN C, DUPONT S, et al. Supercontinuum generation in ZBLAN fibers-detailed comparison between measurement and simulation[J]. Opt Soc Am B, 2012, 29: 635–645.
- [83] XIA C, KUMAR M, KULKARNI O P, et al. Mid-infrared supercontinuum generation to 4.5 μm in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping[J]. Opt Lett, 2006, 31: 2553–2555.
- [84] XIA C, XU Z, ISLAM M N, et al. 10.5 W Time-averaged power Mid-IR supercontinuum generation extending beyond 4 μm with direct pulse pattern modulation[J]. IEEE J Selected Topics Quantum Electron, 2009, 15(2): 422–434.
- [85] LIU Kun, LIU Jiang, SHI Hongxing, et al. High power mid-infrared supercontinuum generation in a single-mode ZBLAN fiber with up to 21.8 W average output power[J]. Opt Express, 2014, 22: 24384–24391.
- [86] ZHENG Zhijian, OUYANG Deqin, ZHAO Junqing, et al. Scaling all-fiber mid-infrared supercontinuum up to 10 W-level based on thermal-spliced silica fiber and ZBLAN fiber[J]. Photon Res, 2016, 4: 135–139.
- [87] YANG L, WU T, ZHANG B, et al. 30-W Supercontinuum Generation in ZBLAN Fiber[C]//18th International Conference on Optical Communications and Networks (ICOON), 2019.
- [88] XIA Kai, YANG Lingling, YAN Bin, et al. Watt-level ultra-flattened mid-infrared supercontinuum with high power stability generation in an all-fiber structured Tm-doped fiber amplifier pumped ZBLAN single-mode fiber[J]. Opt Laser Technol, 2020, 127: 106204.
- [89] JIANG X, JOLY N Y, FINGERM A A, et al.[J]. Nat Photon, 2015, 9(2): 133–139.
- [90] 胡庆. 稀土掺杂氟化钡基玻璃的制备及 3 μm 发光性质研究[D]. 吉林大学, 2020.
Hu Qing. Preparation of rare-earth-doped indium fluoride-based glass and study of 3 μm luminescence properties(in Chinese, dissertation). Jilin: Jilin University, 2020.
- [91] IGNATIEVA L N, MERKULOV E B, STREMOUSOVA E A. et al. Effect of bismuth trifluoride on the characteristics of fluorindate glasses: The $\text{InF}_3\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$ system[J]. Russ J Inorg Chem, 2006, 51: 1641–1645.
- [92] BOUTARFAIA A, POULAIN M. Composition adjustments in Fluorindate glasses[J]. J Mater Chem, 2000, 10: 937–939.

- [93] JESTIN Y, LE SAUZE A, BOULARD B, et al. Viscosity matching of new $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--GaF}_3$ based fluoride glasses and ZBLAN for high NA optical fiber[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 320(1–3): 231–237.
- [94] AKELLA A, DOWNING E A, LAMBERTUS HESSELINK. New fluorindate glass compositions[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 213–214: 1–5.
- [95] SOUFIANE A, MESSADDEQ Y, POULAIN M, et al. Stabilization of fluorindate glasses by magnesium fluoride[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 213–214: 85–89.
- [96] BOUTARFAIA A, POULAIN M. Fluoride glasses in the $\text{InF}_3\text{--GaF}_3\text{--YF}_3\text{--PbF}_2\text{--CaF}_2\text{--ZnF}_2$ system[J]. *J Phys Chem Solids*, 2002, 63(11): 2129–2133.
- [97] IGNATIEVA L N, SUROVTSEV N V, MERKULOV E B, et al. InF_3 -based bismuth-containing glasses[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2012, 57: 139–145.
- [98] BEI J F, MONRO T M, HEMMING A, et al. Reduction of scattering loss in fluorindate glass fibers[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(9): 1285–1301.
- [99] SAAD M. Indium fluoride glass fibers[C]//Proc. SPIE 8275, Laser Refrigeration of Solids V, 82750D, 2012.
- [100] PISARSKA J, SLCZOK M, ZELECHOWER M, et al. Some properties of InF_3 -based fluoride glasses doped with Tm^{3+} and $\text{Tm}^{3+}\text{--Tb}^{3+}$ ions[C]//Proc. SPIE 5028, Optical Fibers and Their Applications VIII, 2003.
- [101] PISARSKI W A, PISARSKA J, RYBA-ROMANOWSKI W. Judd-Ofelt analysis and emission properties of Eu^{3+} ions in fluorindate glasses[C]//Proc. SPIE 5028, Optical Fibers and Their Applications VIII, 2003.
- [102] PISARSKA J. IR transmission and emission spectra of erbium ions in fluorindate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 345–346: 382–385.
- [103] ZHANG Q Y, YANG G F, BUDDHUDU S, et al. UV-blue upconverted emission from Nd^{3+} -doped InF_3 -based heavy-metal fluoride glasses for blue upconversion fibre laser[J]. *Chin Phys Lett*, 2005, 22: 715.
- [104] FINLEY M F, MURTAGH M T, GEORGE H, et al. Development of Er^{3+} -doped heavy-metal fluoride glasses for WDM broadband applications[C]//Proc. SPIE 3416, Infrared Glass Optical Fibers and Their Applications, 1998.
- [105] 王英剑, 林凤英, 胡和方. 氟化铟基玻璃中 Er^{3+} 离子光谱性质的研究[J]. *光学学报*, 1997(2): 29–34.
WANG Yingjian, LING Fengyin, HU Hefang. *J Opt (in Chinese)*, 1997(2): 29–34
- [106] BERROU A, KIELECK C, EICHHORN M. Mid-infrared lasing from Ho^{3+} in bulk InF_3 glass[J]. *Opt Lett*, 2015, 40: 1699–1701.
- [107] WANG Ruicong, ZHANG Jiquan, ZHA Haiyan, et al. 3.9 μm emission and energy transfer in ultra-low OH^- , Ho^{3+} / Nd^{3+} co-doped fluorindate glasses[J]. *J Lumin*, 2020, 225: 117363.
- [108] ZHOU F, LI J, LUO H, et al. Numerical analysis of 3.92 μm dual-wavelength pumped heavily-holmium-doped fluorindate fiber lasers[J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39(2): 633–645.
- [109] WANG Pengfei, ZHANG Jie, ZHANG Jiquan, et al. 3.5 μm emission in Er^{3+} doped fluorindate glasses under 635 nm laser excitation[J]. *J Lumin*, 2021, 237: 118200.
- [110] YEHOUESSI J P, SÉBASTIEN V, CARREE J Y, et al. 3 W Mid-IR supercontinuum extended up to 4.6 μm based on an all-PM thulium doped fiber gain-switch laser seeding an InF_3 fiber[C]//Proc. SPIE 10902, Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices XVIII, 2019.
- [111] JIA Shijie, JIA Zhixu, YAO Chuanfei, et al. 2875 nm lasing from Ho^{3+} -doped fluorindate glass fibers[J]. *Photon Technol Lett*, 2018, 30(4): 323–326.
- [112] GOMES L, FORTIN V, BERNIER M, et al. The basic spectroscopic parameters of Ho^{3+} -doped fluorindate glass for emission at 3.9 μm [J]. *Opt Mater*, 2016, 60: 618–626.
- [113] GOMES L, FORTIN V, BERNIER M, et al. Excited state absorption and energy transfer in Ho^{3+} -doped indium fluoride glass[J]. *Opt Mater*, 2017, 66: 519–526.
- [114] MAES F, FORTIN V, POULAIN S, et al. Room-temperature fiber laser at 3.92 μm [J]. *Optica*, 2018, 5: 761–764.
- [115] MAJEWSKI M R, WOODWARD R I, CARREÉ J Y, et al. Emission beyond 4 μm and mid-infrared lasing in a dysprosium-doped indium fluoride (InF_3) fiber[J]. *Opt Lett*, 2018, 43: 1926–1929.
- [116] MAJEWSKI M R, JACKSON S D. Numerical Design of 4 μm -class dysprosium fluoride fiber lasers[J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39(15): 5103–5110.
- [117] ZHANG Zhi, WANG Ruicong, LIU Mo, et al. Enhanced 3.9 μm emission from diode pumped $\text{Ho}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped fluorindate glasses[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(9): 2031–2034.
- [118] SWIDERSKI J, THEBERGE F, MICHALSKA M, et al. High average power supercontinuum generation in a fluorindate fiber[J]. *Laser Phys Lett*, 2014, 11(1): 015106.
- [119] YANG Linyong, ZHANG Bin, JIN Donghuan, et al. All-fiberized, multi-watt 2–5 μm supercontinuum laser source based on fluorindate fiber with record conversion efficiency[J]. *Opt Lett*, 2018, 43: 5206–5209.
- [120] WU T, YANG L, DOU Z, et al. Ultra-efficient, 10-watt-level mid-infrared supercontinuum generation in fluorindate fiber[J]. *Opt Lett*, 2019, 44: 2378–2381.
- [121] HOU Jing, YANG Linyong, ZHANG Bin, et al. High-power mid-infrared supercontinuum generation in a fluorindate fiber with over 2 W power beyond 3.8 μm [J]. *Opt Express*, 2020, 28: 14973–14979.
- [122] SCURRIA G, MANEK-HNNINGER I, CARRÉE J Y, et al. 7 W mid-infrared supercontinuum generation up to 4.7 μm in an indium-fluoride optical fiber pumped by a high-peak power thulium-doped fiber single-oscillator[J]. *Opt Express*, 2020, 28: 7672–7677.
- [123] THÉBERGE F, BÉRUBÉ N, POULAIN S, et al. Infrared supercontinuum generated in concatenated InF_3 and As_2Se_3 fibers[J]. *Opt Express*, 2018, 26: 13952–13960.
- [124] SWIDERSKI J, GRZES P. High-power mid-IR supercontinuum generation in fluorindate and arsenic sulfide fibers pumped by a broadband 1.9–2.7 μm all-fiber laser source[J]. *Opt Laser Technol*, 2021, 141: 107178.
- [125] FRISCHAT G H, HUEBER B, RAMDOHR B. Chemical stability of ZrF_4 and AlF_3 -based heavy metal fluoride glasses in water[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 284(1–3): 105–109.
- [126] HUANG F, MA Y, LI W, et al. 2.7 μm emission of high thermally and chemically durable glasses based on AlF_3 [J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 3607.
- [127] MAZUKI A, JHA A. Effect of Pb-ions on the kinetics of devitrification and viscosities of AlF_3 -based glasses for waveguide fabrication[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353(13–15): 1283–1286.
- [128] TIKHOMIROV V K, ROLLI R, MONTAGNA M, et al. Efficient visible up-conversion emission in Pr^{3+} - and Er^{3+} -doped aluminum fluorophosphate glasses[C]//Proc. SPIE 3942, Rare-Earth-Doped

- Materials and Devices IV, 2000.
- [129] BABITSYNA A A, EMEL'YANOVA T A, ZHUKOV E G. et al. Glass formation in the fluorozirconate systems containing lead fluoride[J]. *Glass Phys Chem*, 2007, 33: 545–549.
- [130] NISHIBU S, YONEZAWA S, TAKASHIMA M. Preparation and optical properties of $\text{HoF}_3\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(14/15): 1239–1245.
- [131] MALLIK A, PAL B. Studies on preparation and property evaluation of some Tm^{3+} -ion doped oxyfluorophosphate glasses[J]. *Mater Sci Eng: B*, 2014, 179: 77–83.
- [132] HAMDY Y M, BAHAMMAM S, ABD E A S, et al. Spectroscopic properties and luminescence behavior of γ -irradiated Sm^{3+} doped oxy-fluoride phosphate glasses[J]. *Physics*, 2017, 7: 1223–1229.
- [133] KLINKOV V A, SEMENCHA A V, BABKINA A N, et al. Theoretical and experimental behavior of optical properties of Er^{3+} doped fluoroaluminate glasses[J]. *Mater Res Bull*, 2021, 141: 111352.
- [134] QIA Fangwei, HUANG Feifei, ZHOU Lingfeng, et al. Low-hydroxy $\text{Dy}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped fluoride glass for broadband 2.9 μm luminescence properties[J]. *J Lumin*, 2017, 190: 392–396.
- [135] NAFTALY M, BATCHELOR C, JHA A. Pr^{3+} -doped fluoride glass for a 589 nm fibre laser[J]. *J Lumin*, 2000, 91(3–4): 133–138.
- [136] ROLLI R, RONCHIN S, MONTAGNA M, et al. Yellow-to-blue frequency upconversion in Pr^{3+} -doped aluminium fluoride glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 280(1–3): 269–276.
- [137] FUJIMOTO Y, ISHII O, YAMAZAKI M. 575 nm laser oscillation in Dy^{3+} -doped waterproof fluoro-aluminate glass fiber pumped by violet GaN laser diodes[C]//Proc. SPIE 7912, Solid State Lasers XX: Technology and Devices, 2011.
- [138] 张龙, 张军杰, 祁长鸿, 等. 800 nm激发下 AlF_3 基氟化物玻璃中高掺杂 Er^{3+} 的上转换光谱性质[J]. *光学学报*, 1999(12): 1689–1693.
- ZHANG Long, ZHANG Junjie, QI Changhong, et al. *Acta Opt Sin* (in Chinese), 1999(12): 1689–1693.
- [139] 张龙, 张军杰, 祁长鸿, 等. Tm^{3+} , Yb^{3+} 共掺的氟铝基玻璃的能量传递与上转换发光[J]. *中国激光*, 2000(5): 459–465.
- ZHANG Long, ZHANG Junjie, QI Changhong, et al. *China Laser* (in Chinese), 2000(5): 459–465.
- [140] 张龙, 祁长鸿, 林凤英, 等. Tm^{3+} 离子掺杂氟铝酸盐玻璃红外及上转换光谱性质[J]. *光学学报*, 2002(2): 233–237.
- ZHANG Long, QI Changhong, LING Fengying, et al. *Acta Opt Sin* (in Chinese), 2002(2): 233–237.
- [141] ZHOU Beier, WEI Tao, CAI Muzhi, et al. Analysis on energy transfer process of Ho^{3+} doped fluoroaluminate glass sensitized by Yb^{3+} for mid-infrared 2.85 μm emission[J]. *J Quant Spectr Radiat Transfer*, 2014, 149: 41–50.
- [142] ZHANG Jiquan, WANG Ruicong, WANG Xin, et al. Efficient 3.5 μm mid-infrared emission in heavily Er^{3+} -doped fluoroaluminate glasses and its emission mechanism[J]. *J Lum*, 2021, 238: 118301.
- [143] NAFTALY M, JHA A. Nd^{3+} -doped fluoroaluminate glasses for a 1.3 μm amplifier[J]. *J App Phys*, 2000, 87: 2098.
- [144] ZHANG Jiquan, LIU Xing, XU Nianian, et al. Ho^{3+} doped fluoroaluminate glass fibers for 2.9 μm lasing[J]. *Laser Phys*, 2018, 28, 015802.
- [145] 张集权, 刘墨, 许念念, 等. $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺氟化铝基玻璃光纤 2.86 μm 激光性能研究(特邀)[J]. *红外与激光工程*, 2020, 49(12): 190–195.
- ZHANG Jiquan, LIU Mo, XU Niannian, et al. *Infr Laser Eng* (in Chinese), 2020, 49(12): 190–195.
- [146] ZHANG Jiquan, ZHAO Haiyan, WANG Ruicong, et al. 3.9 μm emission in Nd^{3+} sensitized Ho^{3+} doped fluoroaluminate glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 46(9): 2031–2034.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



刘瑞特, 硕士研究生, 本科毕业于天津大学精密仪器与光电子工程学院, 硕士就读于中科院上海光学精密机械研究所。目前研究方向为高浓度 Er^{3+} 离子掺杂 ZBLAN 玻璃光纤及相关器件研究。



姜益光, 博士, 中科院上海光机所副研究员, 硕士研究生导师, 长期致力于低声子氟化物光功能材料的应用研究, 以第一/通信作者身份在 *Mater. Design.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, *Opt. Lett.* 等期刊上发表 SCI 论文 16 篇, 博士论文获中国硅酸盐学会优秀博士学位论文提名奖。入选中国科协“青年人才托举工程”、中科院“青促会”, 上海市“超级博士后”和“扬帆计划”、上海光机所“卓越尚光青年创新人才”等。获上海市技术发明一等奖、中科院院长奖、宝钢奖、国奖、上海市优秀毕业生等。



张龙, 博士, 中科院上海光机所副所长、研究员、博士研究生导师, “杰青”和“卓青”获得者, 一直致力于红外光学材料及元件研究, 多项研究成果打破国际封锁, 并实现多项应用。目前, 担任多个本领域重要国际学术机构/会议/期刊的委员会成员、理事以及 Guest Editor。同时, 兼任多个相关领域国家级专家组成员。获上海市技术发明一等奖(第一完成人)、上海市青年科技杰出贡献奖、美国陶瓷学会“硅酸盐技术创新领袖奖”等。