掺铒氟硫磷酸盐高增益激光光纤

肖永宝, 邝路东, 王伟超*, 姬瑶, 张勤远*, 姜中宏

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 广州 510640

* 联系人, E-mail: wangweichao@scut.edu.cn; qyzhang@scut.edu.cn

2021-11-10 收稿, 2021-12-21 修回, 2021-12-30 接受, 2022-01-11 网络版发表

国家自然科学基金(52130201, U1830203)和广东省珠江人才计划创新研究团队项目(2017BT01X137)资助

摘要 光纤激光器是大功率激光、空间激光通信、引力波探测、地球磁力探测等国家安全与科学前沿领域的迫切和重大需求. 稀土离子掺杂的高增益玻璃光纤是光纤激光器的核心工作介质. 氟硫磷酸盐(fluoro-sulfo-phosphate, FSP)激光玻璃具有稀土溶解度高、受激发射截面大、光学光谱性质优异等特点, 是高增益激光光纤的潜在候选. 本文从玻璃形成区、玻璃结构与性质关系、掺稀土玻璃发光与激光角度系统研究了 $\text{AlF}_3\text{-R}_2\text{SO}_4\text{-RPO}_3/\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)系列新型FSP玻璃. 结果表明, 热力学方法有助于简便快速地确定玻璃形成区, 为该类新型激光玻璃设计提供指导. 通过固体核磁共振谱、拉曼光谱、差示扫描量热分析、耐久性实验等揭示了 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 能够提高FSP玻璃的结构聚合度和阴阳离子相互作用强度, 从而增强玻璃的抗析晶稳定性和化学耐久性等, 为大尺寸玻璃制备和光纤拉制奠定基础. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺FSP激光玻璃典型的 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁($\sim 1.5 \mu\text{m}$)的荧光寿命为 $5.9\sim 7.5 \text{ ms}$, 发射截面为 $8.5\times 10^{-21}\sim 9.0\times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 光谱品质因子最高为 $6.4\times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}$, 饱和强度最低为 $1.0\times 10^7 \text{ W/m}^2$, 优于部分掺铒磷酸盐、氟磷酸盐激光玻璃. 通过组分优化, 本文制备了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺FSP单模光纤, 峰值增益达 $4.7 \text{ dB/cm}@1535 \text{ nm}$. 基于该光纤实现了阈值约为 50 mW 、斜率效率为 11.3% 的光纤激光.

关键词 光纤激光, 激光玻璃, 氟硫磷酸盐玻璃, 玻璃性质, 玻璃结构

光纤激光器具有光束质量好、工作稳定性高、结构紧凑、环境适应性强等优势, 在光通信、激光雷达、智能制造、国防军工等领域有着广阔的应用前景^[1,2]. 掺稀土玻璃光纤是光纤激光器的核心, 高掺杂高增益光纤材料则是发展高功率、高重频、窄线宽等高性能光纤激光的关键^[3,4]. 然而, 商用石英玻璃光纤与稀土离子存在分相区, 导致稀土掺杂量较低($\sim 10^{19} \text{ ions/cm}^3$)、增益系数小, 难以满足应用要求. 探索兼具高增益和优异理化性质的激光玻璃是解决该问题的有效途径. 磷酸盐激光玻璃具有稀土掺杂量高($\sim 10^{21} \text{ ions/cm}^3$)、受激发射截面大等特点^[5], 是高增益光纤的潜在候选材料. 采用掺杂磷酸盐光纤可以将增益介质的长

度从原来的数米甚至数十米缩短到厘米量级, 并且能够实现吉赫兹(GHz)重复频率的超短脉冲激光和接近衍射极限的窄线宽激光^[6]. 将磷酸盐和氟化物共熔可以获得氟磷酸盐(fluorophosphate, FP)玻璃. 由于 F^- 的极化作用小于 O^{2-} , 因此FP玻璃结合了磷酸盐玻璃优势的同时具有更低的非线性折射率和色散以及负折射率温度系数, 从而减弱高功率激光运转过程引起的自聚焦效应, 降低自损伤风险并提高光束质量^[7]. 在FP玻璃基础上进一步引入硫酸盐可以制备氟硫磷酸盐(fluoro-sulfo-phosphate, FSP)玻璃^[8,9]. 硫酸根的对称性和氧极化率高于磷酸根, 并且硫酸盐($\sim 990 \text{ cm}^{-1}$)和氟化物($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$)的最大声子能量远低于磷酸盐($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$).

引用格式: 肖永宝, 邝路东, 王伟超, 等. 掺铒氟硫磷酸盐高增益激光光纤. 科学通报, 2022, 67: 1012–1020

Xiao Y B, Kuang L D, Wang W C, et al. Erbium-doped fluoro-sulfo-phosphate high-gain laser fiber (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1012–1020, doi: 10.1360/TB-2021-1171

因此,硫酸根和氟离子能够调控稀土离子的局域环境,增强辐射跃迁性能。据报道,掺稀土FSP激光玻璃的发射截面可达磷酸盐和FP激光玻璃的2倍^[9]。此外,FSP激光玻璃的多阴离子环境有利于激活离子实现宽带发光,在超短脉冲和可调谐激光方面具有应用前景。目前,关于FSP激光玻璃的研究主要集中在玻璃组分拓展、性质与结构表征和稀土掺杂光谱特性等方面^[8,9],鲜有关于FSP玻璃光纤增益特性及激光性能的报道。

本文系统研究了 $\text{AlF}_3\text{-R}_2\text{SO}_4\text{-RPO}_3/\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)系列新型FSP玻璃,探讨了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺FSP激光玻璃 $\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的光学光谱特性。进一步通过组分优化,研制了高增益FSP激光光纤,实现了光纤激光。

1 实验

(i) 实验原料。原料采用 RPO_3 ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\geq 99\%$, 上海太洋科技有限公司)、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ($\geq 99\%$, 上海太洋科技有限公司)、 AlF_3 (99.9%, Aladdin)、 R_2SO_4 (99.9%, Aladdin)、 YbF_3 (99.99%, Aladdin)和 ErF_3 (99.99%, Aladdin)。

(ii) 玻璃样品制备。成玻区实验样品制备方法如下:按配比称取20 g配合料,混合均匀后转移至加盖的刚玉坩埚,于 $850\sim 1150^\circ\text{C}$ 熔制30 min,然后浇注于室温下的钢模具,通过肉眼观察其透过性考察是否成玻。基于成玻区设计了FSP基质玻璃和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (敏化剂)共掺FSP玻璃($\text{Er}/\text{Yb}\text{-FSP}$)的组分,其摩尔配比分别为 $15\text{AlF}_3\text{-}15\text{R}_2\text{SO}_4\text{-}70\text{RPO}_3/70\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (分别表示为 RFSP 和 RZnFSP)、 $15\text{AlF}_3\text{-}15\text{R}_2\text{SO}_4\text{-}67.5\text{RPO}_3/67.5\text{ZnPO}_3\text{-}1.5\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$ ($\text{Er}/\text{Yb}\text{-RFSP}$ 、 $\text{Er}/\text{Yb}\text{-RZnFSP}$)。称取20 g配合料混合均匀后转移至加盖的白金坩埚,于 1000°C 熔制30 min。然后将熔体浇注于预热至 330°C 的石墨模具,保温3 h后以 $8\sim 10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率冷却至室温。样品切割至约2 mm厚度并抛光以备测试。样品中 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 粒子数密度分别为 $0.93\times 10^{20}\sim 1.72\times 10^{20}$ 和 $1.40\times 10^{20}\sim 2.58\times 10^{20}\ \text{ions}/\text{cm}^3$,与玻璃中阳离子相对原子质量呈反相关。

(iii) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺FSP单模光纤($\text{FSP}\text{-EYDF}$)的制备。包层和芯层玻璃的摩尔配比分别为 $35.5(\text{AlF}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4)\text{-}64.5(\text{KPO}_3\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2)$ 和 $37.5(\text{AlF}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4)\text{-}60(\text{KPO}_3\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2)\text{-}1\text{ErF}_3\text{-}1.5\text{YbF}_3$ 。将均匀混合的原料置于加盖的白金坩埚,于 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 熔制。待原料熔化形成熔体,向熔体底部持续通入干燥氧气(流速为

$0.2\ \text{L}/\text{min}$, 时间为2 h),随后在熔体上方持续通干燥氧气形成气氛保护,继续熔制4 h,然后将熔体浇注到预热至 320°C 的石墨模具中,保温5 h后,以 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率冷却至室温。实验当天的空气相对湿度为25%。均匀退火的玻璃坯料通过加工获得芯层和包层直径比例为1:16.5玻璃棒,经钻孔、组合获得光纤预制棒,于超净室内使用拉丝塔在 580°C 操作温度下拉制了外径为 $125\ \mu\text{m}$ 的单模光纤。 Er^{3+} 在芯层玻璃坯料中 $\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的荧光寿命为10.3 ms,拉制光纤后寿命为7.7 ms。

(iv) FSP基质玻璃表征手段。采用拉曼光谱仪(Renishaw in Via, Gloucestershire, 英国)测试基团振动谱,采用核磁共振仪(AVANCE III HD 400, Bruker, 瑞士)测试 ^{31}P 固体核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)谱。利用同步热分析仪(STA 449F3 Jupiter, Netzsch, 德国)测试样品在空气气氛中的差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)曲线,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。以无水乙醇为浸没液,基于阿基米德浮力原理测定玻璃的密度,误差为 $\pm 0.005\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。用配备Berkovich型(三棱锥)金刚石压头的纳米压痕仪(TTX-NHT3, Aton Paar, 奥地利)测量玻璃的荷载-位移曲线,测试过程以 $10\ \text{mN}/\text{min}$ 速率加载至5 mN,稳压5 s后,以 $10\ \text{mN}/\text{min}$ 的速率卸载,结合Oliver-Pharr方法计算样品的硬度和弹性模量^[10]。采用棱镜耦合仪(Metricon model 2010/M, Metricon corporation, 美国)测定样品的折射率,配备输出波长分别为488、589、632.8、655、1309和1533 nm的连续激光器,测试误差为 ± 0.0005 。将抛光样品浸没在 95°C 去离子水中10 h,测定其单位时间、单位表面积质量溶解量即溶解速率($\text{g}/(\text{cm}^2\ \text{h})$)以表征玻璃的耐久性。

(v) $\text{Er}/\text{Yb}\text{-FSP}$ 玻璃表征手段。吸收光谱通过Lambda 900 UV/VIS/NIR型(Perkin-Elmer, 美国)分光光度计测试,精度为1 nm。采用Jobin-Yvon Triax 320型(Horiba, 日本)光谱仪测试 $\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 发射光谱,精度为1 nm;以976 nm半导体激光器(laser diode, LD)为激发光源,配备InGaAs探测器。将波形发生器(TFG3051C, Tektronix Inc., 美国)与976 nm LD连接产生脉冲激光作为激发光源,将示波器(TDS3012C, Tektronix Inc., 美国)与探头连接监测样品的荧光寿命。

(vi) 光纤激光实验。用长度为4.2 cm的 $\text{FSP}\text{-EYDF}$ 搭建光纤放大器和光纤激光器,实验装置如图1所示。泵浦源为976 nm LD(LC96Z580-76, II-VI Photonics, 美国),波分复用器(wavelength-division multiplexer,

图1 (网络版彩色) 光纤放大器(a)和光纤激光器(b)光路图
Figure 1 (Color online) Experimental setups of fiber amplifier (a) and fiber laser (b)

WDM; 光林科技有限公司, 中国)工作波长为 1550 ± 30 nm. 增益测试使用的信号光源为本单位自制的1530~1560 nm波段可调谐光纤激光, 功率计型号为S122C(Thorlabs, 美国). 光隔离器(isolator, ISO; 光林科技有限公司)的工作波长为 1550 ± 20 nm, 二色镜DF1和DF2镀在标准通信光纤SMF-28e端面, 其在1500~1600 nm的反射率分别为99%和85%, 在976 nm处反射率均<5%.

2 结果与讨论

2.1 FSP玻璃形成区

玻璃形成区通常位于网络形成体含量较高的低共熔点附近^[11], 因此可以根据热力学原理计算低共熔点进而预测玻璃形成区. 当化合物A、B共熔且不形成第3种物质, 固液两相达到平衡时, 描述液相线温度的表达式为^[12]

$$T = \frac{(\Delta H_{fA} - \Delta H_{fB})x_B - \Delta H_{fA}}{2.3Rx_B^2 + \left(\frac{\Delta H_{fA}}{T_A} - \frac{\Delta H_{fB}}{T_B} - 2.3R\right)x_B - 0.1181R - \frac{\Delta H_{fA}}{T_A}}, \quad (1)$$

式中, x_B 为化合物B的摩尔分数, T_A 和 T_B 为化合物A与B的熔点, ΔH_{fA} 和 ΔH_{fB} 为熔化热, R 为气体常数. 求解式(1)的极小值即获得低共熔点组分和温度的计算值.

在室温空气气氛淬冷条件下, RZnFSP体系仅有Zn(PO_3)₂能够单独成玻, 由此推测成玻区位于Zn(PO_3)₂含量较高的低共熔点附近. 相图数据表明, Zn(PO_3)₂-R₂SO₄和Zn(PO_3)₂-AlF₃体系不存在中间态化合物, 因此直接计算其低共熔点 $e(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-R}_2\text{SO}_4)$ 和 $e(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3)$. 在二元低共熔点加入第三组分, 可能形成新的低共熔点, 因而将 $e(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-R}_2\text{SO}_4)$ 和 $e(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3)$ 看

作准化合物, 与Zn(PO_3)₂构成三角形, 计算两两之间的低共熔点, 所围成区域即RZnFSP体系的理论成玻区, 如图2所示.

基于理论成玻区, 通过少量试验快速确定了实验成玻区. 二者区域位置较为一致, 实验成玻区范围大于理论成玻区. 误差主要来自3方面: (1) 形成区预测主要依据热力学计算, 而玻璃形成受到热力学和动力学因素的共同影响; (2) 为简化预测, 用浓度近似代替活度; (3) 理论成玻区通常为相对容易形成玻璃的低共熔多组分区域, 而实际成玻区与原料、熔制温度、坩埚等实验条件密切相关. 与RFSP体系相比, RZnFSP体系实际成玻区扩大约30%. 等摩尔含量的Zn(PO_3)₂中, 网络形成体P₂O₅相对含量为RPO₃的2倍, 此外Zn²⁺的电负性约为R⁺的2倍, Zn²⁺可以作为网络中间体提高结构交联度, 而R⁺属于网络外体主要发挥积聚作用. 换言之, FSP玻璃中引入Zn(PO_3)₂有利于提高成玻能力.

2.2 FSP玻璃的结构

图3给出了玻璃的拉曼光谱和³¹P固体核磁谱. 以NaFSP玻璃为例, 其拉曼光谱在992和1156 cm⁻¹附近呈现2个较强的特征峰, 分别归因于硫酸根SO₄²⁻($\nu(\text{SO}_4^{2-})$)和磷酸盐长链中O-P-O键($\nu_s(\text{PO}_2^-)$)的伸缩振动^[8]. 686和751 cm⁻¹附近的振动带源于桥氧键P-O-P的伸缩振动 $\nu_s(\text{P-O-P})$, 前者对应长链结构, 后者对应短链结构或磷酸盐二聚体^[8]. 354 cm⁻¹附近较弱的振动带源自P-O键的弯曲振动 $\delta(\text{P-O})$. 1112和1271 cm⁻¹附近的峰信号分别对应正磷酸根Q⁰($\nu(\text{PO}_4^{3-})$)(Qⁿ($n=0, 1, 2, 3$), n 表示磷氧四面体的桥氧数目)、磷酸盐二聚体Q¹($\nu(\text{PO}_3^{2-})$)和P=O键 $\nu(\text{P=O})$ 的伸缩振动. 455、548和624 cm⁻¹附近振动带则分别归因于SO₄²⁻、[AlF₂O_{6-z}]基团和Al-F键的伸缩振动^[8]. 当Zn(PO_3)₂取代NaPO₃, 对应Q²基团即698和1162 cm⁻¹附近的振动带相对强度显著增强, 表明Q²基团相对数量增加, 即结构聚合度提高. 此外, Q²基团振动信号向高波数方向移动表明振动所需能量增大, 即基团相互作用增强. 对应SO₄²⁻振动即986 cm⁻¹附近的信号峰呈宽化和相对强度降低的趋势, 可能与硫酸根相对数量减少以及高场强Zn²⁺的引入导致硫酸根振动对称性降低有关.

FSP玻璃³¹P固体核磁谱与拟合结果如图3(b)所示, 拟合优度(R^2)检验>0.99. 3.6、-4.6和-14.4 ppm(parts per million)附近的峰信号分别对应Q⁰、Q¹和Q²基团^[14]. 峰面积相对百分比与基团相对含量呈正相关. NaFSP和

图2 RZnFSP体系理论(实线区域)与实验(点划线区域)成玻区。虚线区域为RFSP体系实验成玻区^[12]。样品均在室温下钢模中(空气气氛)淬火,冷却速率约30~50°C/s^[13]

Figure 2 Calculated (enclosed by solid lines) and experimental (enclosed by dash-dot lines) glass-forming regions (GFRs) in RZnFSP systems. The areas enclosed by short-dash lines are the experimental GFRs of RFSP systems^[12]. The samples are quenched in steel model at room temperature in air with an approximate cooling rate of 30–50°C/s^[13]

图3 FSP玻璃的拉曼光谱(a)和³¹P固体核磁谱与拟合结果(b)

Figure 3 Raman spectra (a) and ³¹P NMR spectra with deconvolution components (b) of FSP glasses

KFSP玻璃的核磁谱出现Q⁰信号, 相对含量约为3.0%。RZnFSP玻璃核磁谱无明显Q⁰信号, 其Q²基团相对含量比RFSP玻璃提高约30%, 表明RZnFSP玻璃Q²基团相对含量更高, 结构聚合度更高。上述结果与拉曼光谱分析结果一致。

用Zn(PO₃)₂替代RPO₃, Zn²⁺和网络形成体P₂O₅相对含量增加, 而网络外体R⁺含量减少, 网络形成体含量增加导致结构聚合度提高。此外, Zn元素多项物理参数强于R元素^[15–17], Zn的相对原子质量分别约为Li、Na、K的10、3和1.7倍, 电负性约为Li、Na、K的1.7、1.8和2.0倍, Zn²⁺的场强约为Li⁺、Na⁺、K⁺的1.9、2.3和3.3倍, 即Zn²⁺与O²⁻或F⁻的相互作用强度大于R⁺与上述阴

离子的作用。因此, 用Zn(PO₃)₂替代RPO₃能够增强玻璃结构中的阴阳离子相互作用。玻璃结构聚合度提升和离子基团相互作用增强有利于改善玻璃的理化性质。

2.3 FSP玻璃的理化性质

图4(a)展示了FSP玻璃的DSC曲线。RFSP玻璃的抗析晶稳定性参数ΔT^[18](ΔT=T_x-T_g, T_x为初始析晶温度, T_g为玻璃化转变温度)仅为100°C左右, LiZnFSP玻璃的ΔT为148°C, 比RFSP玻璃提高约50%, 而NaZnFSP和KZnFSP玻璃无明显析晶峰信号, 表明其抗析晶稳定性更加优异。当Zn(PO₃)₂替代RPO₃, 玻璃结构聚合度提升和相互作用增强共同导致熔体黏度与无序度增大, 相

图4 (网络版彩色)FSP玻璃的DSC曲线(a)、力学性质(b)、光学性质(c)和溶解速率(d)

Figure 4 (Color online) DSC curves (a), mechanical properties (b), optical properties (c), and dissolution rates (d) of FSP glasses

对长程的结构运动如原子重排更加困难,阻碍玻璃析晶,因此初始析晶温度提高或者不析晶。简之, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 能够增强FSP玻璃的抗析晶稳定性,有利于大尺寸样品制备和光纤拉制。

图4(b)给出了FSP玻璃的力学性质。RZnFSP玻璃的密度(ρ)为2.950~3.046 g/cm^3 ,比RFSP玻璃(2.580~2.647 g/cm^3)提高约15%,与磷酸盐激光玻璃LiKAIP相当^[19]。LiFSP与LiZnFSP玻璃的弹性模量(E^*)相当,比LiKAIP玻璃高约20%。NaZnFSP和KZnFSP玻璃的弹性模量则比相应的RFSP玻璃高30%和40%,分别比LiKAIP玻璃低约10%和20%。当 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 替代 RPO_3 ,相对分子质量显著提升。此外,玻璃的微观相互作用(如阴阳离子相互作用)强度和结构聚合度提高,因而玻璃的密度、弹性模量、硬度(HV_{IT})等宏观力学性质提高。

图4(c)给出了FSP玻璃的光学性质。其对波长 λ 为488、589、632.8、655、1309和1533 nm激光的折射率 n 分别为1.4853~1.5653、1.4817~1.5596、1.4798~1.5566、1.4794~1.5554、1.4719~1.5548和1.4709~1.5448。采用柯西色散公式拟合实验数据^[20]:

$$n(\lambda) = a + b/\lambda^2 + c/\lambda^4, \quad (2)$$

式中, a 、 b 、 c 为常数,拟合优度 >0.99 。根据拟合结果计算氢光谱F线(486.1 nm)、氢光谱C线(656.3 nm)和氢光谱d线(587.6 nm)对应的折射率,分别表示为 n_F 、 n_C 和 n_d ;进而计算玻璃的阿贝数 v_d ^[20]:

$$v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C). \quad (3)$$

玻璃的非线性折射率 n_2 通过下列经验式估算^[21]:

$$n_2 = \frac{68(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2 \times 10^{-13}}{v_d \{1.517 + [(n_d^2 + 2)(n_d + 1)v_d] / (6n_d)\}}. \quad (4)$$

当 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 替代 RPO_3 ,玻璃的折射率和非线性折射率略有增加、阿贝数降低。 Zn^{2+} 的质量、场强和电负性均高于 R^+ ,可提高玻璃的密度和离子极化率,引起折射率和非线性折射率增加。FSP玻璃的 n_2 值 $<1.6 \times 10^{-13}$ esu(esu为静电单位制, electrostatic unit),在整个无机玻璃家族(0.5×10^{-13} ~ 25×10^{-13} esu)处于较低水平。相比于RFSP玻璃, RZnFSP玻璃的阿贝数略有降低,表明色散增大,与 Zn^{2+} 电负性高和极化力强相关。

图4(d)给出了FSP玻璃的溶解速率. RZnFSP玻璃的溶解速率为 $6.58 \times 10^{-5} \sim 9.88 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ h})$, 比RFSP玻璃低1~4个数量级, 达到与磷酸盐激光玻璃LiKALP ($5.20 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ h})$)^[19]相当的水平. 溶解速率与键强呈反相关. Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Zn^{2+} 的场强分别为0.23、0.19、0.13、0.43, 它们与FSP玻璃中 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子的作用强度大小为 $\text{Zn}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, 因此玻璃的溶解速率大小排序为 $\text{LiZnFSP} < \text{NaZnFSP} < \text{KZnFSP} < \text{LiFSP} < \text{NaFSP} < \text{KFSP}$. 溶解速率小表明化学耐久性优异, 有利于激光玻璃或光纤长期稳定工作.

2.4 Er/Yb-FSP激光玻璃~1.5 μm 光谱特性

图5(a)给出了Er/Yb-FSP玻璃的吸收光谱, 中心波长位于365、378、407、451、488、521、548、651、801和1535 nm的吸收峰分别对应 Er^{3+} 从基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到激发态能级 $^2\text{K}_{15/2} + ^4\text{G}_{9/2}$ 、 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^2\text{G}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{F}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 的吸收过程. 977 nm附近的吸收带则对应了 Er^{3+} 从 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级和 Yb^{3+} 从 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级的过程. 二者吸收谱重叠表明, 能级能量相当, 有利于发生能量传递, 且 Yb^{3+} 吸收系数比 Er^{3+} 高约1个数量级, 因而常用

Yb^{3+} 作为敏化剂提高泵浦光吸收效率, 增强 Er^{3+} 发射强度^[22]. Er/Yb-FSP玻璃的吸收系数与稀土浓度呈正相关. 图5(b), (c)展示了Er/Yb-FSP玻璃~1.5 μm 归一化发射光谱和荧光寿命, 荧光半高宽为 $\text{Er/Yb-LiFSP} > \text{Er/Yb-NaFSP} > \text{Er/Yb-KFSP} > \text{Er/Yb-LiZnFSP} > \text{Er/Yb-NaZnFSP} > \text{Er/Yb-KZnFSP}$. 荧光寿命呈单指数衰减, 其平均值为5.9~7.5 ms.

基于实验数据评估了Er/Yb-FSP玻璃~1.5 μm 的光谱参数. 其有效线宽($\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int I(\lambda) d\lambda / I_{\text{max}}$, I 表示发射光谱强度, I_{max} 为发射光谱强度最大值, λ 表示波长)为49.1~62.8 nm, 介于掺铈磷酸盐(50.6 nm)^[23]和氟磷酸盐玻璃(67.2 nm)^[24]之间. Er/Yb-FSP玻璃的荧光寿命 τ_{exp} 为5.9~7.5 ms, 大于掺铈碲硼酸盐(3.4 ms)^[25]和氟磷酸盐(3.9 ms)玻璃. 此外, Er/Yb-FSP玻璃的峰值发射截面 $\sigma_e(\lambda_e)$ 为 $8.5 \times 10^{-21} \sim 9.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 大于掺铈碲硼酸盐($5.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)、磷酸盐($6.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)和氟磷酸盐($4.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)玻璃. Er/Yb-FSP玻璃的光谱品质因子($\text{FOM} = \sigma_e(\lambda_e) \tau_{\text{exp}}$)为 $5.0 \times 10^{-23} \sim 6.4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}$, 远高于掺铈碲硼酸盐($1.9 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}$)、磷酸盐($4.1 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}$)和氟磷酸盐($1.7 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}$)玻璃.

图 5 (网络版彩色)Er/Yb-FSP玻璃的吸收光谱(a)、~1.5 μm 发射光谱(b)和荧光寿命(c)

Figure 5 (Color online) Absorption spectra (a), ~1.5 μm emission spectra (b) and decay curves (c) of Er/Yb-FSP glasses

激光阈值对应的泵浦功率与饱和强度 I_s 呈正相关,与光谱品质因子成反比. 三能级系统 I_s 表达式如下^[26]:

$$I_s = \frac{hc}{2\lambda\sigma_e\tau_{\text{exp}}}, \quad (5)$$

式中, hc/λ 为光子能量. Er/Yb-FSP玻璃的 I_s 值为 $1.0 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^7 \text{ W/m}^2$, 约为掺铈硼酸盐($3.3 \times 10^7 \text{ W/m}^2$)和氟磷酸盐玻璃($3.8 \times 10^7 \text{ W/m}^2$)的30%, 略低于掺铈磷酸盐玻璃($1.6 \times 10^7 \text{ W/m}^2$). 这表明基于Er/Yb-FSP玻璃的激光泵浦阈值较低, 易实现激光运转, 有利于降低残余泵浦光引起的热效应等负面影响. 简而言之, Er/Yb-FSP玻璃 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 的光谱参数优于部分掺铈硼酸盐、磷酸盐和氟磷酸盐激光玻璃.

上述研究结果表明, RFSP玻璃体系的 ΔT 仅为 100°C 左右, 而RZnFSP体系 ΔT 可达 150°C 或更高, 即 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 体系更有利于制备大尺寸玻璃坯料和拉制光纤. 此外, RZnFSP玻璃的溶解速率比RFSP玻璃低1~4个数量级, 表明FSP玻璃中添加 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 能够显著提高其耐久性. 然而, 实验发现, RZnFSP体系熔制过程可能由于黏度过大, 难以消除熔体中的气泡, 不利于制备均匀的玻璃和光纤, 而RFSP体系黏度较低, 易于制备均匀、无气泡的玻璃. 从稀土发光的角度, 在玻璃中引入半径较大的离子有利于提高稀土离子发生能量传递的临界距离, 降低浓度猝灭几率. 综上所述, 选择KFSP玻璃为基质, 引入 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 增强其抗析晶稳定性和化学耐久性, 并且用熔点较低的 Na_2SO_4 (884°C)代替熔点较高的 K_2SO_4 (1069°C)以降低熔制温度, 减少熔制过程中玻璃组分因温度过高导致的分解或者挥发损耗. 因此, 最终确定用于光纤制备的玻璃体系为 $\text{AlF}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-}$

$\text{KPO}_3\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$.

2.5 Er/Yb-FSP光纤激光

图6(a)给出了FSP-EYDF的增益特性. 当泵浦功率为250 mW时, 增益达到饱和. 受 Er^{3+} 辐射跃迁特性的影响, FSP-EYDF 1535 nm的饱和增益为19.7 dB, 比1550 nm的饱和增益(14.5 dB)高约35%. FSP-EYDF的峰值增益系数为4.7 dB/cm@1535 nm, 高于同等掺杂浓度的磷酸盐光纤(4.2 dB/cm@1535 nm, 1%(mol) Er^{3+} /2%(mol) Yb^{3+})^[27]. 基于本实验研制的FSP-EYDF, 实现了1535 nm的光纤激光(图6(b)), 泵浦阈值约为50 mW, 斜率效率为11.3%.

3 结论

本文从玻璃形成区、玻璃结构与性质关系和掺稀土玻璃发光与激光角度系统研究了 $\text{AlF}_3\text{-R}_2\text{SO}_4\text{-RPO}_3/\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 系列新型FSP激光玻璃. 结果表明, 热力学计算预测方法有助于简便快速地确定玻璃形成区, 为探索新型激光玻璃和设计玻璃组分提供指导. $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 能够提高FSP玻璃结构聚合度和阴阳离子相互作用强度, 从而增强玻璃的抗析晶稳定性和化学耐久性. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺FSP激光玻璃 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 的光谱参数, 如荧光寿命、发射截面、光谱品质因子、饱和强度等, 优于部分掺铈磷酸盐、氟磷酸盐激光玻璃. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺FSP单模光纤峰值增益可达4.7 dB/cm@1535 nm, 其光纤激光斜率效率为11.3%. 高增益FSP光纤有望成为超窄线宽单频光纤激光器、超高重频飞秒光纤激光器等核心工作介质候选材料.

图6 (网络版彩色)净增益(a)和1535 nm激光输出功率(b)随泵浦功率变化趋势. 增益光纤长度为4.2 cm

Figure 6 (Color online) Dependence of net gain (a) and laser output power at 1535 nm (b) on pump power. The gain fiber is 4.2 cm in length

参考文献

- 1 Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser. *Nat Photon*, 2012, 6: 423–431
- 2 Wang W C, Zhou B, Xu S H, et al. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers. *Prog Mater Sci*, 2019, 101: 90–171
- 3 Zhang X M, Hu D X, Xu D P, et al. Physical limitations of high-power, high-energy lasers (in Chinese). *Chin J Laser*, 2021, 48: 1–21 [张小民, 胡东霞, 许党朋, 等. 浅论强激光系统的物理受限问题. *中国激光*, 2021, 48: 1–21]
- 4 Yang Z M, Li C, Xu S H, et al. *Single-Frequency Fiber Lasers*. Singapore: Springer, 2019
- 5 Zhang L, Hu L, Jiang S. Progress in Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} doped laser glasses at Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics. *Int J Appl Glass Sci*, 2018, 9: 90–98
- 6 Yang C S, Xu S H, Li C, et al. Research progress of 1.5 μm -band CW single-frequency fiber laser (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 1407–1417 [杨昌盛, 徐善辉, 李灿, 等. 1.5 μm 波段连续单频光纤激光器的研究进展. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 1407–1417]
- 7 Jiang Z H. *New Optical Functional Glass* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2008 [姜中宏. 新型光功能玻璃. 北京: 化学工业出版社, 2008]
- 8 Le Q H, Palenta T, Benzine O, et al. Formation, structure and properties of fluoro-sulfo-phosphate poly-anionic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 477: 58–72
- 9 Kumar G A, Martinez A, Rosa E D L. Stimulated emission and radiative properties of Nd^{3+} ions in barium fluorophosphate glass containing sulphate. *J Lumin*, 2002, 99: 141–148
- 10 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res*, 1992, 7: 1564–1583
- 11 Jiang Z H, Zhang Q Y. The formation of glass: A quantitative perspective. *Sci China Mater*, 2015, 58: 378–425
- 12 Xiao Y B, Wang W C, Yang X L, et al. Prediction of glass forming regions in mixed-anion phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 500: 302–309
- 13 Birnie D P, Dyar M D. Cooling rate calculations for silicate glasses. *J Geophys Res-Solid Earth Planets*, 1986, 91: 509–513
- 14 Bradtmüller H, Zhang L, de Araujo C C, et al. Structural studies of $\text{NaPO}_3\text{-AlF}_3$ glasses by high-resolution double-resonance nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 21579–21588
- 15 Meija J, Coplen T B, Berglund M, et al. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*, 2016, 88: 265–291
- 16 Allred A L. Electronegativity values from thermochemical data. *J Inorg Nucl Chem*, 1961, 17: 215–221
- 17 Vogel W. *Glass Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1994
- 18 Ersundu A E, Çelikkilek M, Solak N, et al. Glass formation area and characterization studies in the $\text{CdO-WO}_3\text{-TeO}_2$ ternary system. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31: 2775–2781
- 19 Jiang S, Myers M, Peyghambarian N. Er^{3+} doped phosphate glasses and lasers. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 239: 143–148
- 20 Capper P, Arthur W, Safa K. *Optical Properties of Materials and Their Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2020
- 21 Boling N, Glass A, Owyong A. Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids. *IEEE J Quantum Electron*, 1978, 14: 601–608
- 22 Nian S, Zhang Y, Cao W, et al. Optical properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth calcium borate glass system for NIR lasers and fiber amplifiers. *J Lumin*, 2018, 194: 440–445
- 23 Zhang B, Zhao Z, Gong Y, et al. Concentration effect of germanium dioxide on the spectroscopic properties and laser performance of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate glasses. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2020, 9: 126004
- 24 Kolobkova E, Alkhlef A, Kuzmenko N, et al. NIR and visible luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluorophosphate glasses with small additives of phosphates. *J Lumin*, 2021, 235: 118033
- 25 Annapoorani K, Maheshvaran K, ArunKumar S, et al. Structural and spectroscopic behavior of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped lithium telluroborate glasses. *Physica B*, 2015, 457: 66–77
- 26 Hodgson N, Weber H. *Laser Resonators and Beam Propagation: Fundamentals, Advanced Concepts and Applications*. Berlin: Springer, 2005
- 27 Xu S H, Yang Z M, Feng M F, et al. Efficient fibre amplifiers based on a highly $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped phosphate glass-fibre. *Chin Phys Lett*, 2009, 26: 047806
- 28 Averbuch-Pouchot M, Martin C, Rakotomahanina-Rolaisoa M, et al. Mise au point sur les systemes $\text{KPO}_3\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{KPO}_3\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$. Donnees cristallographiques sur $\text{ZnNa}(\text{PO}_3)_3$. *Bull Soc Fr Mineral Cristallogr*, 1970, 93: 282–286
- 29 Ye D L, Hu J H. *Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Compounds* (in Chinese). Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002 [叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 2002]
- 30 Fuseya G, Sugihara C, Nagao N, et al. Measurements of the freezing points in the system cryolite-sodium fluoride-alumina. *J Electrochem Soc Jpn*, 1950, 18: 65–67

Summary for “掺铒氟硫磷酸盐高增益激光光纤”

Erbium-doped fluoro-sulfo-phosphate high-gain laser fiber

Yongbao Xiao, Ludong Kuang, Weichao Wang^{*}, Yao Ji, Qinyuan Zhang^{*} & Zhonghong Jiang*Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*^{*} Corresponding authors, E-mail: wangweichao@scut.edu.cn; qyzhang@scut.edu.cn

Fiber lasers (FLs) with excellent beam quality, high reliability and compact structure are urgently demanded in the fields of national security and scientific research, such as high-power laser, free-space optical communication, and gravitational wave detection. These applications rely on rare-earth-doped high-gain glass fibers, which play critical roles in FLs. However, the rare earth solubility of commercial silica glass ($\sim 10^{19}$ ions/cm³) is restricted by its rigid structures. Thus, the active fiber fabricated by silica glass typically has low gain, which becomes a challenge for developing high-performance FLs. Phosphate-based glass is a promising candidate because it has higher solubility of rare earth ($\sim 10^{21}$ ions/cm³) and larger emission cross-section compared with silica glass. By incorporating fluoride and sulfate into phosphate matrix, the fluoro-sulfo-phosphate (FSP) glass that combines the favorable spectroscopic properties of fluoride and sulfate glasses with the advantages of phosphate glass can be derived. The addition of fluoride reduces the linear and nonlinear refractive indices of phosphate glass, which is advantageous for operating FLs. The maximum phonon energies of fluoride (~ 500 cm⁻¹) and sulfate (~ 990 cm⁻¹) are lower than that of phosphate (~ 1200 cm⁻¹). Therefore, sulfate and fluoride ions can tailor the local structures of rare earth and enhance radiative transition probability, leading to increased optical gain. Herein, this work systemically investigated the FSP glasses with the compositions of R₂SO₄-AlF₃-RPO₃/Zn(PO₃)₂ (R=Li, Na, K). Their glass-forming regions were determined under the guidance of thermodynamic calculation method. The dependence of properties on structure of the FSP glass was analyzed by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR), Raman spectra, differential scanning calorimetry (DSC), durability test, etc. Then the luminescent properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped FSP laser glasses were characterized. Optimized laser glass was fabricated into high-gain fibers and an FL has been demonstrated.

The results illustrate that the glass-forming regions of FSP systems can be quickly determined based on the thermodynamic calculation, which provides an effective and predictive method for designing novel laser glasses. Incorporating Zn(PO₃)₂ into FSP glass can enhance the interactions between cations and anions and increase the polymerization degree of glass structure, resulting in improved anti-crystallization ability and chemical durability, which is beneficial for preparing large-scale samples and drawing fibers. The Er³⁺/Yb³⁺ co-doped FSP laser glasses show excellent spectroscopic properties at ~ 1.5 μ m, which exhibit longer lifetime (5.9–7.5 ms), larger emission cross section (8.5×10^{-21} – 9.0×10^{-21} cm²) and lower saturation intensity (1.0×10^7 W m⁻²) than some phosphate, fluorophosphate and telluroborate laser glasses. Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fiber based on FSP glass shows a net gain of 4.7 dB/cm@1535 nm. An FL with a threshold of ~ 50 mW and a slope efficiency of 11.3% has been demonstrated based on such fiber. Considering its high gain characteristics, the narrow-line-width single-frequency FL and high-repetition-rate ultrafast FL are expected to be realized further.

fiber laser, laser glass, fluoro-sulfo-phosphate glass, glass property, glass structuredoi: [10.1360/TB-2021-1171](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1171)