

〈综述与评论〉

中红外光源研究进展

陈长水, 赵向阳, 徐磊, 胡辉, 刘颂豪

(华南师范大学 信息光电子科技学院, 广东 广州 510006)

摘要: 3~5 μm 中红外激光处于大气的窗口波段, 在光谱学、遥感、医疗、环保及军事等诸多领域都有重要的应用价值和前景。因此对该波段激光器的研究是目前国际上的热门课题。简要介绍了3种产生中红外激光的方法, 分别为: 基于非线性理论技术、量子级联技术以及晶体掺杂离子技术, 并分别指出了它们的发展趋势。

关键词: 中红外光源; 光参量振荡器; 量子级联激光器; 激光陶瓷

中图分类号: TN212 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2015)08-0625-10

Evolution of Mid-infrared Optical Source

CHEN Chang-shui, ZHAO Xiang-yang, XU Lei, HU Hui, LIU Song-hao

(School of Information and Photoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: 3-5 μm mid-infrared wave band is in the atmosphere window, which has lots of promising applications on the spectroscopy, remote sensing, medical treatment, environmental protection and military affairs. So, it has been a hot topic around the world to research the lasers at this wave band. In this paper, we describe three ways to get the mid-infrared lasers: technology based on nonlinear theory, quantum cascade technology and doping ions in crystal technology. At last, we point out the trends of their developments respectively.

Key words: mid-infrared source, OPO, quantum cascade lasers, laser ceramics

0 引言

目前, 产生中红外激光的方法主要有非线性技术、半导体技术以及晶体掺杂离子技术。固体激光器输出波长受到掺杂离子的限制, 多数在1~2 μm 范围内, 而最有效的波段为1~1.54 μm, 因此常用光参量振荡器(OPO)产生1.5 μm以上波段激光。要获得全固体化高效可调谐中红外激光输出, 除了开发非线性好、高功率的中红外非线性晶体(如ZGP)以外, 还应积极开展有效泵浦源的开发; 在中红外激光发展中, 半导体激光器由于体积小、效率高等优点一直受到研究人员的高度重视, 过去, 中红外半导体激光器电光效率低, 室温下通常约为百分之几, 妨碍了许多潜在应用。随着量子级联激光器(QCL)的全新设计和革新技术开发, 使中红外波段的军用系统尺寸、质量、性能以及成本方面得到极大的改善; 晶体中掺杂

离子的方法是在增益介质中掺杂不同的杂质, 利用杂质离子相应的能级跃迁来实现中红外波段的激光输出, 从而产生中红外光源。其中, 尤其是随着激光透明陶瓷技术的不断突破, 使得掺杂离子方法受到越来越多的关注。

1 非线性方法产生中红外激光

自1961年P. A. Franken及其同事观测到红宝石激光在石英晶体内的光倍频现象以来^[1], 各种非线性光学现象被大量地发现, 非线性光学已成为现代量子电子学领域中不断发展着的一个重要分支, 同时非线性光学器件也成为扩展已有激光波长范围的重要手段, 尤其是在中红外波段。在非线性领域中获得中红外波段激光的主要方法有: CO₂激光倍频技术和光学参量振荡器(OPO)技术。但两者的技术难题都是转化效率不高。2008年Haim Suchowski等人把绝热理

收稿日期: 2015-06-23; 修订日期: 2015-07-17。

作者简介: 陈长水(1969-), 男, 博士、研究员, 博士生导师, 主要研究方向: 中红外光源技术与应用、激光医学、纳米光学等。E-mail: cschen@aiofm.ac.cn。

通讯作者: 刘颂豪, 男, 中国科学院院士, 主要从事光学与光学应用研究。E-mail: liush@scnu.edu.cn。

基金项目: 广州市科技攻关项目, 编号: 2014J4100028; 广东省科技计划项目, 编号: 2014A010103023; 中国科学院环境光学技术重点实验室开放基金, 编号: 2005DP173065-2013-04。

论引入非线性频率变化后频率转换效率和频谱宽度得到很大的提高和增大^[2-3]。

1.1 CO₂激光倍频技术和光学参量振荡器(OPO)技术

激光倍频技术在激光问世第2年被发现,理论基础是激光在非线性晶体中传播产生的频率变换效应。1970年W. B. Gandrud和R. L. Abrams利用Te晶体首次实现了CO₂激光倍频,但由于材料的限制,其有倍频效率低、损伤阈值低的缺点。然而对于高质量的倍频晶体,需要满足非线性光学系数大,对基波和谐波

的光学吸收系数小,相位匹配允许角大,热导率大等条件。CO₂激光倍频国内外的进展如表1所示。

光学参量振荡(OPO)与CO₂激光倍频类似也是利用晶体的非线性光学效应。泵浦光入射到非线性晶体上,由于晶体的非线性极化场,在满足相位匹配下,将产生闲频光和信号光。OPO同样对晶体的要求很高,目前适应OPO的中红外非线性晶体要考虑下面几个要素,较宽的中红外透明区,大的非线性系数,较好的相位匹配。最常用的中红外非线性晶体为KTA晶体,LiNbO₃晶体,周期极化铌酸锂晶体,ZGP晶体。光学参量振荡(OPO)国内外的进展如表2所示。

表1 CO₂激光倍频技术进展 Table 1 The progress of CO₂ laser frequency doubling technology

时间	单位	泵浦参数	晶体	输出指标
2000	Sanders, A Lockheed Martin Company, USA	波长9.27 μm, 脉宽10 ns 功率11.8W	AgGaSe ₂	波长4.6 μm, 功率3.05W
2004	中科院安徽光机所	波长9.23~10.65 μm 泵浦功率8.7 kW/cm ²	AgGaSe ₂	波长5.3 μm, 输出功率2.1 μW
2005	Burdwan University, India	波长9.2~10.78 μm 脉冲宽度160 μm, 连续波	GaSe:In GaSe:S	GaSe:S 倍频转换率是GaSe:S转换率的1.5倍
2009	中科院长春光机所	波长9.3 μm, 单脉冲, 脉宽80 ns	AgGaSe ₂	输出能量12.9 mJ, 转换效率8%
2010	Air Force Research Laboratory, USA	波长9.2~9.63 μm, 连续脉冲	OPGaAs	倍频功率1.91 mW
2012	中科院长春光机所	波长9.3 μm, 单脉冲能量1 J	7块长为12 mm的ZnGeP ₂ 晶体组成的平行阵列	单脉冲运作:输出能量197 mJ, 转化率3.4%, 最大功率20.3W, 转换效率1.4%
2014	中国科学院电子学研究所	波长9.26~10.73 μm	GaSa倍频晶体	4.63~5.37 μm波段内得到了效率大于4%的倍频输出

表2 光学参量振荡(OPO)国内外进展 Table 2 The progress of OPO technology

时间	单位或人	泵浦源	非线性晶体	输出波长, 能量等
2008	French-German Research Institute of Saint-Louis, France	Tm:YAG, 2.013 μm 4 mJ, 80 ns	ZnGeP ₂ , 长16 mm	信号光3.59~3.61 μm和闲频光5.57 μm脉宽53 ns, 斜效率61%
2009	华中科技大学	调Q Nd:YAG, 1.064 μm, 8.15 W, 10 kHz	双PPMgLN, 长40 mm	闲频光2.789~4.957 μm光光转换效率27.4%
2010	ICFO, Spain	掺Yb光纤激光器, 1.064 μm, 16 W, 81.8 MHz, 20.8 ps	MgO:PPLN, 长50 mm 单谐振温度调谐	信号光1.43~1.63 μm 闲频光3.06~4.16 μm 总功率11 W 闲频光最大功率4.9, 斜效率31%
2011	中国工程物理研究院	KTP-OPO, 2.1 μm, 15 W, 8 kHz	ZnGeP ₂	输出功率为5.7 W 斜效率46.6% 信号光4.10 μm, 4.32 μm
2012	KMLabs Inc, USA	掺Yb ANDi光纤, 1.04 μm, 13 nJ	MgO ₂ :PPLN	信号光1.59 μm 闲频光3.006 μm 光光转化效率37%
2014 ^[4]	Hai-Yong Zhu	调Q Nd:YAlO ₃ , 波长1.08 μm	RbTiOPO ₄ (RTP)	信号光1.65 μm 闲频光3.13 μm 转化效率12.9%

1.2 绝热过程非线性频率转换技术

光学参量振荡(OPO)与CO₂激光倍频主要的缺点还是转换效率不高,为了提高效率,2008年Haim Suchowski等人第一次在理论上提出了绝热过程非线性频率转换,该过程很大地提高了转换效率^[2]。紧接着2009年他们在试验上证实了绝热理论的可能性,2010年,该实验室等人利用绝热频率转换技术,在实验上第一次实现了利用温度调制激光上绝热频率转换过程^[5]。绝热过程的非线性频率转换理论源于类比量子力学中的原子布局中快速绝热通道机制。在三波混频中类比二能级原子快速绝热布局理论,在绝热条件下理论上实现了100%的转化^[6]。

绝热频率转换理论研究经历了以下几个发展阶段:

2008年以色列Tel Aviv大学Haim Suchowski等人在文献[3]中提出了用几何形式表示和频的产生过程,又类比原子布局中快速绝热通道技术机制提出了获得高效能量转化以及大的宽带响应的绝热转化方案。而且提出了绝热约束条件,在实验上得到宽带响应范围为140 nm的高效和频转换。这是首次提出了用绝热方案解决频率转化。之后他们做出了进一步研究在实验上证明了绝热频率转换方案的优越性,该方案在和频产生过程中能得到几乎完全的频率转换,且响应带宽比传统的转换方案大两个数量级。文中具体研究了晶体温度,泵浦强度,晶体长度,入射光场的频率,以及入射角等参量对绝热和频转换过程的影响^[7]。2012年以后由于绝热的发展,绝热级联三波混频过程得以提出^[8]。上述实验室等人在理论上类比受激拉曼绝热通道技术提出来暗态消除下两个级联情况下的频率高效转化,在数值模拟上得到了证实^[9]。

2010年,该大学利用绝热频率转换技术^[5],在实验上第一次实现了利用温度调制激光上转换过程。他们在55 mm长的线性腔中放置了一块预先设计好的KTiOPO₄晶体,并利用脉宽为5.5 ns重复频率为10 kHz的Nd:YAG激光器作为光参量振荡器的泵浦光

源,产生信号光和闲频光分别为 $\lambda_s=1543\sim1596$ nm和 $\lambda_i=3197\sim3433$ nm。与此同时,利用泵浦光与产生的信号光进一步和频,并产生了 $\lambda_{\text{SF}}=629.92\sim638.58$ nm的光波。在整个调谐过程中,泵浦光到和频光转换效率为2.7%~3.9%,红光调谐范围超过了6.22 nm(630.9 nm~637.1 nm)。第2年在实验上实现了由近红外超短脉冲(~ 790 nm)向蓝光区域(~ 450 nm)和中红外(~ 3.15 μm)光谱区域的转化,转化带宽上升到15 THz,转化效率约为50%,但是实验结果和理想情况下的完全转换还有一定的差距,但比传统的方法有很大的提高^[10]。

2012年,美国Jeffrey Moses等人重新设计了啁啾光栅,在2 mm的啁啾KTP光栅中,利用绝热差频技术,实现了由信号光(600~760 nm)到闲频光(1405~2800 nm)的高效绝热转化,其转化效率接近100%^[11]。图1为该实验的实验装置图。

国内绝热方法起步于2010年,Ren Liqing等人对绝热和频过程做出了进一步研究,用叠加场的形式得到了严格的绝热评判标准而不是简单的类比二能级原子布局系统。得到了当绝热条件不满足的情况下绝热过程在叠加场中是怎么样发生的,和频率转换宽度与晶体长度之间的关系^[12]。

2013年华南师范大学的陈长水小组用绝热差频的方法使用掺杂MgO的LiNbO₃的晶体模拟出近红外(~ 1064 nm)到中红外(~ 3.53 μm)近100%的转化^[13]。在上面的基础上该小组接着在理论上通过受激拉曼绝热原理演示了两个级联过程中不含有效的中间频率的波长转化。并详细地讨论了相位失配下光学受激拉曼绝热通道的转化效率问题^[14]。2014年他们用3个级联差频方法,数值模拟产生了3800 nm的激光,并且在理论上实现了近100%的转化^[15]。

2 量子级联产生中红外光

与其他激光器相比较,半导体激光二极管由于体积小、重量轻、寿命长等特点,一直以来都是研究的

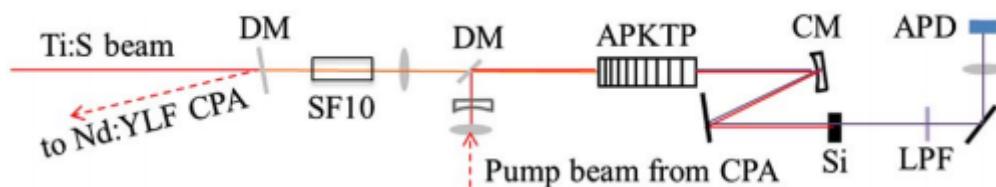


图1 实验装置: DM: 分光镜, SF10: 8 cm 长 SF10 棱镜, CM: 准直镜, Si: 1 cm 长 Si 棱镜, LPF: 长通滤波器, APD: PbSe 放大光电二极管

Fig.1 Experimental setup: DM:dichroicmirror, SF10:8cm SF10 prism, CM collimating mirror, Si:1cm Si prism, LPF:long pass filter, APD: PbSe amplified photodiode.

热点。量子级联激光器是基于导带子带间电子跃迁和声子共振辅助隧穿实现粒子数反转。利用分子束外延(MBE)技术生长超薄层半导体材料而对其电子能级、波函数及能带结构实施的量子工程,使人们能够在远大于原子尺度的介观尺度(1~100 nm)上观察到量子现象,其发明是超晶格、量子阱波函数能带工程与单原子层分子束外延及界面质量控制相结合的成功典范。

自1971年,Kazarinov和Suris提出通过强电场下多量子阱中量子化的电子态之间实现光放大的原创概念^[16],1994年第一台量子级联激光器发明^[17],之后各大研究机构开展了该项目的研究,其中具有代表性的包括美国贝尔实验室^[17-18]、美国哈佛大学^[19]、美国西北大学^[20-21]、瑞士苏黎世大学^[22-23]等,中国的有中国科学院上海微系统与信息技术研究所^[24],中国科学院半导体研究所^[25]等。

量子级联激光器的理论研究经历了以下几个发展阶段:

1994年,贝尔实验室发明的第一台量子级联激光器有源区采用耦合三阱单声子共振隧穿斜跃迁机制,注入区采用递变超晶格,工作在10 K温度下输出功率8 mW^[17],第二年,该实验室又提出了耦合三阱垂

直跃迁有源区结构,注入区采用递变超晶格,提高了跃迁几率从而获得更大的增益^[18],在1996年,贝尔实验室又把漏斗注入机制引入到量子级联激光器中,使得电子被驱赶到有源区的激发态上,首次采用热阻更低的材料作为波导层、包覆层和等离子增强层^[23],1997年,贝尔实验室提出了超晶格有源区结构,利用电子在微带内快速弛豫实现粒子数反转^[26]。

2002年,Faist小组提出了耦合四阱、束缚态到连续态子能级跃迁、双声子共振隧穿有源区的新结构。采用该结构研制出第一个室温连续工作中红外量子级联激光器,是量子级联激光器从实验室到实际应用的关键性跨越^[22],图2所示为1994年-2002年相对应的居于代表性的导带结构示意图。

2007年,Faist小组首次报道了室温连续工作、外腔宽调谐量子级联激光器,激射波长可以从7.96 μm调节到8.84 μm,峰值功率为20 mW^[27]。

2009年,J. P. Commín等实现了应变补偿的In_{0.7}Ga_{0.3}As/AlAs_{0.8}Sb_{0.2} QCL,波长3.7 μm,300 K温度时功率2.6 W,400 K功率1 W,阈值电流密度分别为3.3 kA/cm²和8.2 kA/cm²^[28]。同年,哈佛大学工程和应力科学学院研究人员报道了InP基的In_{0.67}Ga_{0.33}As/Al_{0.64}In_{0.36}As QCLs结构,利用金属有机

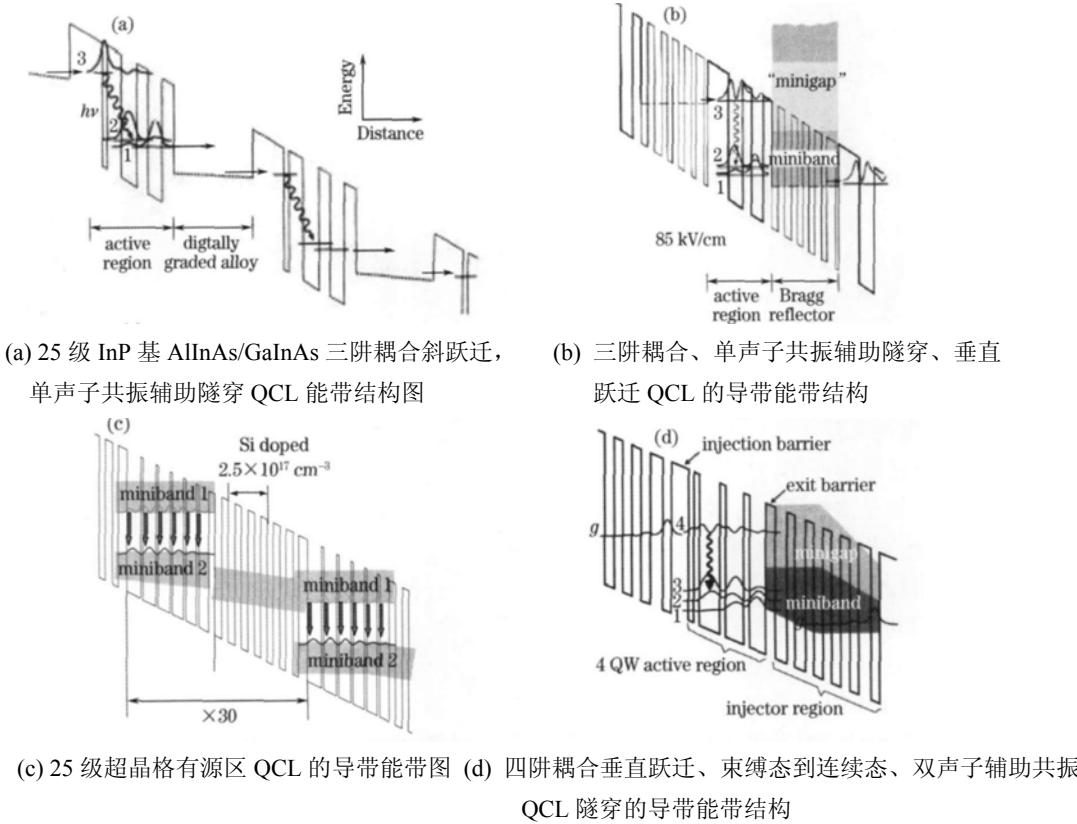


图2 量子级联激光器有源核工作层理论与设计发展过程的代表性导带能带结构示意图

Fig.2 A representative QCL coupled-well active region design: the schematic conduction band diagrams depict one stage of the QCL active core under an applied electric field

物化学气相沉积法,其导带能带如图3,室温下(300 K)连续波激发出单面激发功率3 W的4.6 μm激光,采用了五阱结构有源区掩埋异质结构,非共振腔提取方法,转换效率12.7%, $J_{th}=0.86 \text{ kA/cm}^2$ ^[29]。

在2011年美国西北大学Razeghi小组报道了激射波长为4.9 μm的法布里-珀罗量子级联激光器,气源分子束外延法生长的QCL晶体,室温工作阈值电流密度1.43 kA/cm²,脉冲电光效率27%,连续波电光效率21%,连续波单面输出功率最高为5.1 W^[20]。

2014年6月,美国西北大学报道了基于应力平衡的复合量子阱Al_{0.63}In_{0.37}As/Ga_{0.35}In_{0.65}As/Ga_{0.47}In_{0.53}As材料的量子级联激光器,激射波长为5.2 μm,6.7 μm,8.2 μm,9.1 μm和11 μm,实现了同一个设计模板改变波长的目的,如图4,而且转换效率和输出功率对应5.2 μm,6.7 μm,8.2 μm,9.1 μm,11 μm分别为18.4%,15.7%,15.4%,13.2%,4.8%和11.47 W,7.12 W,7.03 W,5.76 W,2.25 W。该项目得到美国国土安全科学与技术理事会支持^[21]。

我国中远红外量子级联激光器的研究工作几乎和国际同步,开始于1995年,主要的研究小组是中国科学院半导体研究所的刘峰奇、王占国小组^[24]以及中国科学院上海微系统和信息研究所张永刚、李爱珍小组^[25]。

中国科学院半导体研究所于2000年采用应变补偿结构量子级联激光器实现了3.5 μm的激射,从2004年开始,陆续实现了5.5 μm,7.8 μm,9.75 μm,10 μm和11.2 μm的法布里-珀罗量子级联激光器,还制备

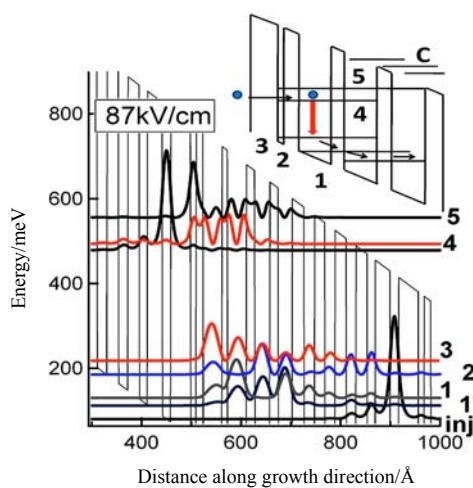


图3 基于非共振提取原理设计的激射波长4.6 μm

QCLs结构能带图,插图为与双声子共振设计相应的能带图

Fig.3 (Color onliner) Band diagram of a QCL structure designed based on nonresonant extraction principle for light emission at 4.6 μm. Inset shows a schematic of a band diagram corresponding to two phonon design approach

出了5.5 μm,7.8 μm的分布反馈量子级联激光器;中国科学院上海微系统和信息研究所于1998年报道了国内第一个量子级联激光器,并与2004年报道了我国第一个中红外分布反馈量子级联激光器,近几年还分别成功研制出了低阈值电流密度的室温脉冲分布反馈量子级联激光器^[30]。

3 晶体掺杂方法产生中红外激光

在增益介质中掺杂不同的杂质,利用杂质相应的能级跃迁来实现中红外波段的激光输出是实现中红外光源的另一个重要方法。掺杂离子技术一开始使用的增益介质都是单晶或者玻璃,然而由于它们具有热导率低、掺杂浓度低等缺点,严重限制了其光束质量和输出功率。因此,近年来人们逐渐将目光转向了多晶材料的透明激光陶瓷。本章主要介绍两种掺杂:稀土离子(Tm, Ho, Er)掺杂和过渡金属(Cr, Fe)掺杂。同时增益介质也会从单晶介绍到激光陶瓷。

3.1 掺杂稀土离子(Tm, Ho, Er)

掺Tm的中红外光源主要波段在2 μm左右,是由粒子从³H₄跃迁到³H₆激发辐射产生。其能级跃迁示意图和近年来的研究进展如图5和表3所示^[31-35]。

掺Ho的中红外光源主要波段在2.1 μm左右,由粒子从⁵I₇跃迁到⁵I₈激发辐射产生。能级跃迁示意图和近年来的研究进展如图6和表4所示^[36-40]。

掺Er的中红外光源主要波段在2.8 μm左右,由粒子从⁴I_{11/2}跃迁到⁴I_{13/2}激发辐射产生。能级跃迁示

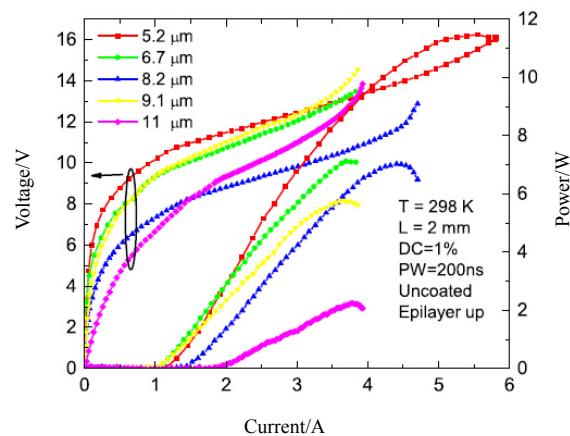


图4 多波长输出QCL室温各激发波长对应的电压-电流特性和电流-输出能量曲线

Fig.4 Operation of double-channel processed QCLs emitting at 5.2 μm, 6.7 μm, 8.2 μm, 9.1 μm, and 11 μm, respectively, at RT

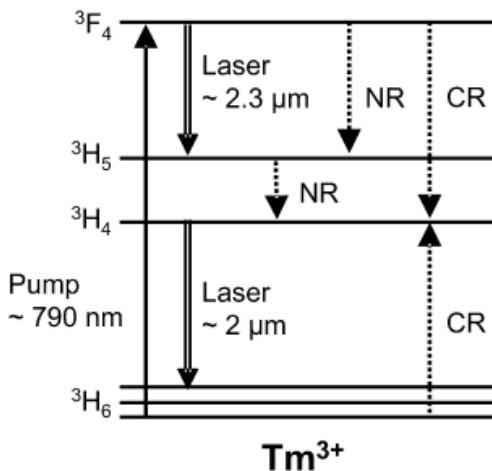


图 5 Tm³⁺ 离子能级跃迁示意图

Fig.5 The diagram of Tm³⁺ ion transition energy level

表 3 掺 Tm 激光近年来的研究进展

Table 3 The research progress of Tm laser

材料	波长/μm	输出功率/能量	时间
Tm:二氧化硅光纤	2.030	112 W (峰值)	2007
Tm:YAP	1.988	344 mW	2010
Tm:YAG	2.010	38 mW	2012
Tm:CLNGG	2.013	0.65 W	2012
Tm:YAG	2.07	267 W (峰值)	2014

意图和近年来的研究进展如图 7 和表 5 所示^[41-44]。

通过表 1、表 2、表 3 可以看出，用于掺杂稀土离子的增益介质种类越来越丰富，并且由最初的单一离子掺杂发展到了多种离子共同掺杂的掺杂技术。同时，随着光纤掺杂技术的不断突破，光纤作为增益介质的应用也会越来越广。

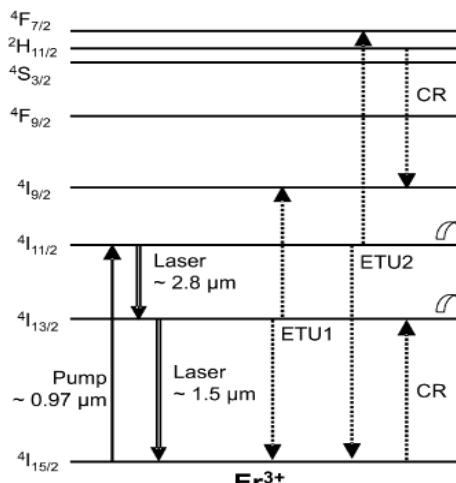


图 7 Er³⁺ 离子能级跃迁示意图

Fig.7 The diagram of Er³⁺ ion transition energy level

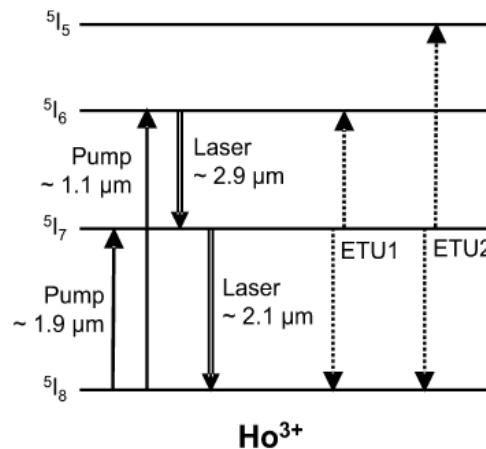


图 6 Ho³⁺ 离子能级跃迁示意图

Fig.6 The diagram of Ho³⁺ ion transition energy level

表 4 掺 Ho³⁺ 激光近年来的研究进展

Table 4 The research progress of lasers doped Ho³⁺

材料	波长/μm	输出功率/能量	时间
Ho,Tm:LuLF	2.053	1.1 J/脉冲, 2 Hz	2006
Ho:YAG	2.097	18.6 W	2010
Tm, Ho:YAlO ₃	2.044	9.3 W	2011
Ho:YAG	2.097	103 W (峰值)	2012
Tm, Ho:LuLiF	2.069	381 mW	2013

表 5 掺 Er³⁺ 激光近年来的研究进展

Table 5 The research progress of lasers doped Er³⁺

材料	波长/μm	输出功率/能量	时间
Er:ZBLAN 光纤	2.78	9 W	2007
Er:ZBLAN 光纤	3	24 W	2009
Er:YSGG	2.797	55 mJ/脉冲	2011
Er:YAG	2.936	32 mJ/脉冲	2011
Er:Lu ₂ O ₃	2.7	50 mW	2014

3.2 掺杂过渡金属 (Cr, Fe)

近些年来，掺过渡金属激光器因增益带宽宽（可达中心波长 50%），并且在中红外波段具有强而宽的吸收和发射带宽（如图 8、图 9 所示），逐渐成为中红外激光技术研究的一个热点^[45]。

掺 Cr³⁺ 和 Fe²⁺ 近年来的进展如表 6^[46-51] 和表 7^[52-57] 所示。

通过表 6、表 7 可以看出，掺 Cr³⁺ 激光的波段主要在 2.4 μm 左右，掺 Fe²⁺ 激光的波段可实现 4 μm 左右的激光输出。

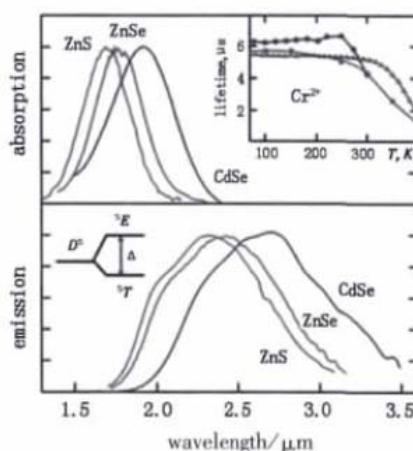


图 8 掺 Cr³⁺晶体常温下的吸收和发射曲线
(右上角嵌入的是 Cr³⁺离子在 ZnS (圆)
ZnSe (三角) 和 CdSe 晶体内的寿命曲线)

Fig.8 The absorption and emission curves of crystal doped Cr³⁺, at RT, the inset describe the lifetime of Cr³⁺ in ZnS(circle), ZnSe(triangle) and CdSe crystal

表 6 掺 Cr³⁺激光器进展

Table 6 The progress of the lasers doped Cr³⁺

材料	波长/μm	输出功率/能量	时间
Cr:ZnSe	2.35	18.5 W	2005
Cr:ZnS	2.3	0.5 W	2010
Cr:ZnSe	2.475	0.35 W	2011
Cr:ZnSe	2.4	200 mW	2011
Cr:ZnSe	2.3	160 mW	2012
Cr:ZnSe	2.4	3.7 W	2012

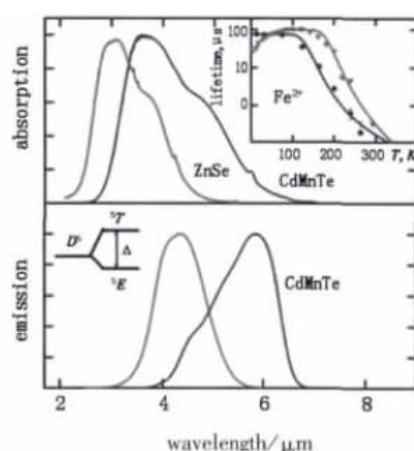


图 9 掺 Fe²⁺晶体常温下的吸收和发射曲线
(右上角嵌入的是 Fe²⁺离子在 ZnSe (三
角)) 和 CdMnTe 晶体内的寿命曲线

Fig.9 The absorption and emission curves of crystal doped Fe²⁺ at RT, the inset describe the lifetime of Fe²⁺ in ZnSe (triangle) and CdSe crystal

表 7 掺 Fe²⁺激光器进展

Table 7 The progress of the lasers doped Fe²⁺

材料	波长/μm	输出功率/能量	时间
Fe:ZnS	3.85	68 kW (峰值)	2011
Fe:ZnSe	2.3	0.25 MW (峰值)	2011
Fe:ZnSe	4.1	2.5 W	2013
Fe:ZnSe	4.1	2.8 kW (峰值)	2013
Fe:ZnSe	4.065	515 mW	2014
Fe:ZnSe	4.1	0.6 W	2014

3.3 激光陶瓷

上述介绍的固体激光器增益介质通常是单晶或玻璃。然而随着科学技术的发展,对高功率固体激光器的需求越来越迫切。但单晶和玻璃具有热导率低、掺杂浓度低等缺点,严重限制了其光束质量和输出功率。因此人们逐渐将目光转向了多晶材料的透明激光陶瓷。透明激光陶瓷具有很多玻璃和单晶所不具备的优点:和玻璃相比,透明激光陶瓷单色性好、结构组成更为理想、热导率高而且可承受更高的辐射功率;和单晶相比,透明激光陶瓷不仅有与单晶相似的物理化学性质和光谱特性,并且还具有掺杂浓度高、掺杂均匀性好、烧结温度低、周期短、成本低、质量可控性强、形状自由度大而且可以实现多层多功能等鲜明的优点,成为了最有发展前景的固体激光增益介质^[58]。

激光陶瓷的研究经历了以下几个发展阶段:

1959 年美国通用电气公司首先打破了陶瓷不透光的概念,制备出了透光性的氧化铝陶瓷。透明陶瓷

最早应用在制备高压钠灯上,钠蒸汽在高温下具有很强的腐蚀性,普通的玻璃灯管无法承受,但是透明陶瓷具有很好的抗高温,抗腐蚀性可以很好地满足制备高压钠灯的需要^[59]。

1964 年, Hatch 等人通过真空热压烧结法制备出 Dy:CaF₂透明陶瓷,在液氮条件下首次实现了激光震荡,并且其震荡阈值与单晶相似,开创了应用透明陶瓷产生激光的先河^[60]。

20 世纪七八十年代透明陶瓷的发展相对来说比较缓慢,这主要因为当时没有高透明陶瓷制备出来。其中 1972-1973 年 Greskovich 等人用化学共沉淀法制备出了半透明的陶瓷材料^[61]; 1984 年荷兰飞利浦实验室的 Dewith 等人提出应用透明陶瓷多晶体代替激光单晶^[62],开启了透明陶瓷挑战激光单晶地位的序幕; 1990 年 Sekitea 和 Haneda 报道了掺杂不同稀土离子的 YAG 透明陶瓷的发光光谱^[63]。

1995年, I. Kesue首次制备出高透明的Nd:YAG透明陶瓷, 并获得了斜率效率为28%的激光输出^[64], 其后, 日本Krosaki和大阪理工大学组成的联合小组通过改进烧结工艺制备出了机械强度、热导率都要比钕玻璃好的多的Nd:YAG透明陶瓷且二极管泵浦阈值比YAG单晶大不到一倍, 开启了透明陶瓷作为激光材料高速发展的新阶段。

1998年, Konoshima公司利用纳米技术制备出直径约10 nm的掺钕YAG粉体, 采用真空无压烧结法制备出高透明Nd:YAG陶瓷。其吸收光谱、发射光谱、荧光寿命几乎与Nd:YAG单晶相同, 某些性能还由于单晶^[65]。

2000年到2011年间, Nd:YAG陶瓷激光器的输出功率不断提高。从88 W提高到110 W, 最终实现了最高功率为几万瓦的输出^[66]。

陶瓷激光器在中红外激光方面近年来的发展如表8^[67-77]所示。

由表8可以看出, 激光陶瓷在中红外的应用越来越广泛。在单晶和玻璃中可以掺杂的离子几乎都可以在激光陶瓷中实现掺杂。这为实现更高功率的中红外光源提供了一个很好的改进方向。

4 总结和展望

由于用光学倍频和OPO产生中红外光源要求严格的相位匹配且转化效率低, 所以实验上难以得到高功率的中红外光源。但是绝热频率变换的出现使得转化效率大大提高, 且不需要精确的相位匹配。不仅如

此, 实验参量的微小改变, 例如, 温度的波动, 入射光角度不能精确匹配, 以及晶体极化周期的误差都不会对输出光效率产生较大影响。绝热频率变换还打破了超短脉冲转化带宽与高转化效率不能同时得到满足的限制, 为高效宽带脉冲转化带来了极大希望。

量子级联激光器虽然应用广泛, 但由于其罕见的复杂结构和浩繁的生长层次是对分子束外延生长技术极限的挑战; 其较大的阈值电流密度还影响着实用化进程, 其致命的弱点是散热性能较差, 但是该类激光器向微型化发展其前景看好。人工微结构的设计和加工制作技术的提高孕育出新型光电子器件, 又衍生出深层次的物理问题, 新型半导体激光器的发展趋势是更小的尺寸、更低的功耗和更高的集成度, 电光转换效率和输出功率不断提高到达数瓦级或更高功率, 同一个模板上连续多波段可调谐输出等。

在单晶或玻璃中掺杂稀土离子和金属元素虽然可以产生中红外光源, 但由于其本身的热导率低、掺杂浓度低等特点, 限制了其输出功率和光束质量。随着激光陶瓷技术的不断进步, 激光陶瓷在产生中红外波段光源方面的应用也会越来越广, 并且有望取代单晶实现高功率全固态中红外激光器。

致谢

本实验室的研究课题受到广州市科技攻关项目(2014J4100028), 广东省科技计划项目(2014A010103023), 中国科学院环境光学技术重点实验室开放基金(2005DP173065-2013-04)的支持。

表8 陶瓷中红外激光近年来进展

Table 8 The progress of mid-infrared ceramic laser

材料	波长/μm	输出功率/能量	时间
Tm:YAG	2.007	2.11 W	2012
Tm:YAG	1.84~2.17	6.05 W	2012
Ho:YAG	2.91	1.95 W	2010
Ho ³⁺ :Y2O ₃	2.12	2.5 W	2011
Ho:YAP	2.118	10.9 W	2009
Er ³⁺ :Y2O ₃	2.7	1.6 W	2010
Er ³⁺ :Y2O ₃	2.71	380 mW	2010
Er:Lu2O ₃	2.7	611 mW	2014
Cr ²⁺ :ZnS	2.4	10 W	2009
Cr ²⁺ :ZnSe	2.2~2.3	60 mW	2014
Fe:ZnSe	4.3	4.7 mJ	2011
Fe:ZnSe	4.37	3.6 mJ	2011

参考文献:

- [1] Franken P A, Hill A E, Peters Peters C W, et al. Generation of optical Harmonics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**(4): 118-119.
- [2] Haim Suchowski, Dan Oron, Ady Arie. Generation and adiabatic frequency conversion[J]. *Phys. Rev. A.*, 2008, **78**: 063821.
- [3] 谭改娟, 谢冀江, 张来明. 中波红外激光技术最新进展[J]. 中国光学, 2013, **4**(6): 502-512.
- [4] Zhu Hai-Yong, Duan Y M, Wang H Y, et al. Compact Nd: YAlO₃/RbTiOPO₄ based intra-cavity optical parametric oscillator emit at 1.65 and 3.13 μm [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2015, **21**(1): 1 -5.
- [5] Porat G, Suchowski H, Yaron Silberberg, et al. Tunable upconverted optical parametric oscillator with intracavity adiabatic sum-frequency generation[J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(10): 1590-1592.
- [6] Haim Suchowski, Gil Porat, Arie A, et al. Adiabatic processes in frequency conversion [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2014, **8**(3): 333-367.
- [7] Suchowski H, Prabhudesai V, Dan Oron, et al. Robust adiabatic sum frequency conversion [J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(15): 12731-12740.
- [8] Gil Porat, Ady Arie. Efficient broadband frequency conversion via simultaneous adiabatic three wave mixing processes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**: 151108(doi: 10.1063/1.4802597).
- [9] Gil Porat, Ady Arie. Efficient two-process frequency conversion through a dark intermediate state[J]. *Opt. Soc. Am. B*, 2012, **29**(10): 2901-2909.
- [10] Suchowski H, Bruner B D, Ganany-Padowicz A, et al. Adiabatic frequency conversion of ultrafast pulses[J]. *Appl. Phys. B*, 2011, **105**(4): 697-702.
- [11] Jeffrey Moses, Haim Suchowski, Franz X Kärtner, et al. Fully efficient adiabatic frequency conversion of broadband Ti: sapphire oscillator pulses[J]. *Opt. Lett.*, 2012, **37**(9): 1589-1591.
- [12] Ren Liqing, Li Yongfang, Li Baihong, et al. Adiabatic and diabatic process of sum frequency conversion[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(19): 20428-20428.
- [13] Wei Junxiong, Chen Changshui. Efficient frequency conversion by amplitude modulation[J]. *Optics Communications*, 2013, **311**: 380-384.
- [14] Cheng Changshui. High-efficiency cascaded wavelength conversion based on adiabatic evolution[J]. *Physical Review A*, 2013, **88**: 023806.
- [15] Sun Chao, Chen Changshui, Wei Junxiong , et al. Efficient three-process frequency conversion based on straddling stimulated Raman adiabatic passage[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2014(6): 6100607.
- [16] Kazarinov R F, Suris R A. Possibility of the amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice[J]. *Sov. Phys. Semicond.*, 1971, **5**(4): 707-709.
- [17] Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. Quantum cascade laser[J]. *Science*, 1994, **5158** (264): 553 -556.
- [18] Faist J, Capasso F, Sirtori C, et al. Vertical transition quantum cascade laser with Bragg confined excited state[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(5): 538-540.
- [19] Commin J P, Revin D G. High performance, high temperature $\lambda \approx 3.7 \mu\text{m}$ InGaAs/AlAs(Sb) quantum cascade lasers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**: 111113.
- [20] Bai Y, Bandyopadhyay N, Tsao S, et al. Room temperature quantum cascade lasers with 27% wall plug efficiency[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**: 181102-1-4.
- [21] Band N, Bai Y, Slivken S. High power operation of $\lambda=5.2\sim 11 \mu\text{m}$ strain balanced quantum cascade lasers based on the same material composition[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**: 071106.
- [22] Beck M, HofstetterD, Aellen T, et al. Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature[J]. *Science*, 2002, **295**: 301- 305.
- [23] Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. High power mid-infrared($2\sim 5 \mu\text{m}$) quantum cascade laser operating above room temperature[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 26-28.
- [24] Liu Fengqi, Wang Zhanguo. Infrared quantum cascade lasers[J]. *Physics*, 2001, **30**(10): 596 -601.
- [25] Li Aizhen. The invention and advancement on unipolar quantum cascade lasers[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, **37**(9): 2213- 2220.
- [26] Scamarcio G, Capasso F, Sirtori C, et al. High-power infrared (8 μm wavelength) superlattice laser[J]. *Science*, 1997, **276**: 773-778.
- [27] Mohan A, Wittmann A, Hugi A, et al. Room-temperature continuous-wave operation of an external-cavity quantum cascade lasers [J]. *Optics Lett.*, 2007, **32**(19): 2792 -2794.
- [28] Maulini R, Dunayevskiy I, Lyakh A, et al. Widely tunable high-power external cavity quantum cascade laser operating in continuous-wave at room temperature[J]. *Electronics Letters*, 2009, **45**(2): 107-108.
- [29] Lyakh A, Maulini R, Tsekoun, et al. 3 W continuous-wave room temperature single-facet emission from quantum cascade lasers based on nonresonant extraction design approach[J]. *Appl. Phy. Lett.*, 2009, **95**: 141113.
- [30] 宋淑芳, 邢伟荣. 量子级联激光器的原理及研究进展[J]. 激光与红外, 2013(9): 972-976.
- [31] Lancaster D G, Sabella A, Alex Hemming, et al. Power-scalable thulium and holmium fiber lasers pumped by 793 nm diode lasers[J]. *Advanced Solid-State Photonics*, 2007: doi: 10.1364/ASSP.2007.WE5.
- [32] Li J, Yang S H, Zhang H Y, et al. Diode-pumped room temperature single frequency Tm:YAP laser[J]. *Laser Phys. Lett.*, 2010(7): 203-205.
- [33] Wang Q, Teng H, Zou Y W, et al. Graphene on SiC as a Qswitcher for a 2 μm laser[J]. *Opt. Lett.*, 2012, **37**: 395- 397.
- [34] Feng T L, Zhao S Z, Yang K J, et al. Diode-pumped continuous-wave tunable and graphene Q-switched Tm:LSO laser[J]. *Opt. Express*, 2013, **21**: 24665-24673 .
- [35] Niu Yanxiong, Wang Caili, Liu Wenwen, et al. Theoretical model predictions and experimental results for a wavelength switchable Tm:YAG laser[J]. *Applied Optics*, 2014, **53**: 4359-4362.
- [36] Yu J, Trieu B C, Modlin E A, et al. 1 J/pulse Q-switched 2 μm solid-state laser[J]. *Opt. Lett.*, 2006, **31**: 462-464.
- [37] Mu X D, Meissner H, Lee H-C. High-efficiency high-power 2.097 μm Ho:YAG laser pumped mid-infrared ZGP optical parametric oscillation[J]. *Laser Technology for Defense and Security*, 2010, **7686**: 76860T1-76860T7.
- [38] Li L J, Yao B Q, Qin J P, et al. High power and efficiency of a 2044-nmc-cut Tm, Ho:YAlO₃ laser[J]. *Laser Physics*, 2011, **21**: 489-492.
- [39] Shen Ying-Jie, Yao Bao-Quan, Duan Xiao-Ming, et al. 103 W in-band dual-end-pumped Ho:YAG laser[J]. *Optics Letters*, 2012, **37**: 3558 -3560.

- [40] Zhang Xinlu, Yu Long, Zhang Su, et al. Diode-pumped continuous wave and passively Q-switched Tm, Ho:LLF laser at 2 μm [J]. *Optics Express*, 2013, **21**: 12629-12634.
- [41] Zhu X, Jain R. 10-W-level diode-pumped compact 2.78 μm ZBLAN fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2007, **32**: 26-28.
- [42] Arbabzadah Emma, Chard Simon, Hemmel Amrania, et al. Comparison of a diode pumped Er:YSGG and Er:YAG laser in the bounce geometry at the 3 μm transition[J]. *Optics Express*, 2011, **19**: 25860-25865.
- [43] Shigeki Tokita, Masanao Murakamiet, Seiji Shimizu, et al. Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er:ZBLAN fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**: 3062-3064.
- [44] Wang Li, Huang Haitao, Shen Deyuan, et al. Room temperature continuous-wave laser performance of LD pumped Er:Lu₂O₃ and Er:Y₂O₃ ceramic at 2.7 μm [J]. *Optics Express*, 2014, **22**(16): doi: 10.1364/OE.22.019495.
- [45] 刘尊洋, 卞进田, 邵立. 中红外激光技术研究进展[J]. 激光与红外, 2013, **43**: 853-858.
- [46] Coluccelli N, Cassinero M, Laporta P, et al. 100 kHz linewidth Cr²⁺: ZnSe ring laser tunable from 2.12 to 2.58 μm [J]. *Optics Letters*, 2012, **37**: 5088-5090.
- [47] Slobodchikov E, Moulton P. 1-GW-peak-power, Cr: ZnSe laser[C]// *Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2011: doi: 10.1364/CLEO_SI.2011.PDPA10.
- [48] Mirov S B, Fedorov V, Moskalev I S, et al. Progress in Cr²⁺ and Fe²⁺ doped mid-ir laser materials[J]. *Laser Photon. Rev.*, 2010(4): 21-41.
- [49] Fedorov V V, Moskalev I S, Mirov M S, et al. Energy scaling of nanosecond gain-switched Cr²⁺: ZnSe lasers[C]// *Proc. of SPIE on Solid State Lasers: Technology and Devices*, 2011, **7912**: 79121E.
- [50] Wagner G J, Schober A M, Bennett G T, et al. Multi-Watt broadly-tunable diode-pumped Cr: ZnSe laser[C/OL]// *Lasers Electro-Opt.*, 2012: doi: 10.1364/CLEO_SI.2012.CTu2D.2.
- [51] Zekel A, Wagner G, Sullivan A, et al. High-brightness, rapidly-tunable Cr:ZnSe lasers[C]// *Adv. Solid-State Photon.*, 2005: doi: 10.1364/ASSP.2005.MD2.
- [52] Myoung N, Martyshkin D V, Fedorov V V, et al. Energy scaling of 4.3 μm room temperature Fe:ZnSe laser[J]. *Opt. Lett.*, 2011, **36**: 94-96.
- [53] Velikanov S D, Danilov V P, Zakharov N G, et al. Fe²⁺: ZnSe laser pumped by a nonchain electric-discharge HF laser at room temperature[J]. *Quantum Electron.*, 2014, **44**: 141-144.
- [54] Mirov S B, Fedorov V V, Martyshkin D V, et al. Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II-VI materials and lasers[J]. *Optical Materials Express*, 2011(1): 898-910.
- [55] Frolov M P, Korostelin Y V, Kozlovsky V I, et al. Study of a 2-J pulsed Fe: ZnSe 4 μm laser[J]. *Laser Phys. Lett.*, 2013(10): 125001-125007.
- [56] Evans J W, Berry P A, Schepler K L. A passively Q-switched, CW-pumped Fe:ZnSe Laser[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2014, **50**: 204-209.
- [57] Kozlovsky V I, Korostelin Y V, Aleksandr I Landman, et al. Pulsed Fe²⁺: ZnS laser continuously tunable in the wavelength range of 3.49-4.65 μm [J]. *Quantum Electron.*, 2011, **41**(1): doi: 10.1070/QE2011v04ln01ABEH014451.
- [58] 罗婷, 顾幸勇, 吴军明. 高红外发射率建筑陶瓷玻化砖的研制[J]. 红外技术, 2008, **30**(7): 421-424.
- [59] Coble R L. Preparation of transparent ceramic Al₂O₃[J]. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1959, **38**: 507.
- [60] Hatch S E, Parsons W F, Weagley R J. Hot pressed polycrystalline CaF₂:Dy²⁺ laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **5**(8): 153.
- [61] Greskovich C, Chernoch J P. Polycrystalline ceramic laser[J]. *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**: 4599-4606.
- [62] Mulder C A, With G De. Translucent YAG ceramics electronic microscopy characterization[J]. *Solid State Ionics*, 1985, **16**: 81-86.
- [63] Sekita M, Haneda, Yanagitani T. Induced emission cross section of Nd:YAG ceramic[J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(1): 453-458.
- [64] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4): 1033-1040.
- [65] Ikegami T, Mori T, Yajima Y. Fabrication of transparent Yttria ceramics through the synthesis of Yttrium Hydroxide at low temperature and doping by sulfate ions[J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1999, **107**: 297-299.
- [66] Jasbinder Sanghera, Woohong Kim, Guillermo Villalobos, et al. Ceramic laser materials: past and present[J]. *Optical Materials*, 2013, **35**: 693-699.
- [67] Yuwan Zou, Zhiyi Wei, Wang Qing, et al. High-efficiency diode-pumped Tm:YAG ceramic laser[J]. *Optical Materials*, 2012, **35**: 804-806.
- [68] Gao W L, J Ma G, Xie Q, et al. Highly efficient 2 μm Tm:YAG ceramic laser[J]. *Optics Letters*, 2012, **37**: 1076-1078.
- [69] Zhang W X, Zhou J, Liu W B, et al. Fabrication, properties and laser performance of Ho:YAG transparent ceramic[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **506**: 745-748.
- [70] Newburgh G A, Akil Word-Daniels, Arocksiamy Michael, et al. Resonantly diode-pumped Ho³⁺:Y₂O₃ ceramic 2.1 μm laser[J]. *Optics Express*, 2011(19): 3604-3611.
- [71] 王忆锋, 黄炎. 光谱蓝移或红移的工程可行性分析[J]. 红外技术, 2008, **30**(5): 286-288.
- [72] Sanamyan T, Simmons J, Dubinskii M. Efficient Cryo-Cooled 2.7 μm Er³⁺-doped Y₂O₃ ceramic laser diode-pumped at 974 nm[C]// *Lasers and Electro-Optics (CLEO) and Quantum Electronics and Laser Science Conference*, 2010: 1-2.
- [73] Sanamyan T, Simmons J, Dubinskii M. Er³⁺-doped Y₂O₃ ceramic laser at \sim 2.7 μm with direct diode pumping of the upper laser level[J]. *Laser Physics Letters*, 2010(7): 206-209.
- [74] Moskalev I S, Fedorov V V, Mirov S B. High energy/average power lasers and intense beam applications[J]. *Solid State Lasers XVIII: Technology and Devices*, **6874**: 687402-1-687402-16.
- [75] 史衍丽. 第三代红外探测器的发展与选择[J]. 红外技术, 2013, **35**(1): 1-8.
- [76] 管浩, 程俊华, 焦宝祥. Ca_{1-x}A_xMnO₃ (A=La, Bi) 陶瓷的制备和红外辐射性能[J]. 红外技术, 2013, **35**(1): 16-20.
- [77] Vasilyev Sergey, Mirov Mike, Gapontsev Valentin. Kerr-lens mode-locked femtosecond polycrystalline Cr²⁺: ZnS and Cr²⁺: ZnSe lasers[J]. *Optics Express*, 2014, **22**: 5118-5123.