基于高频等离子体熔融技术制备镱铝共掺石英玻璃

王 超^{1,2} 周桂耀^{1,2,3,4} 韩 颖^{1,2} 夏长明⁴ 赵原源^{1,2}

1 燕山大学信息科学与工程学院,河北 秦皇岛 066004

² 燕山大学河北省特种光纤与光纤传感重点实验室,河北 秦皇岛 066004

3 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北 秦皇岛 066004

4 华南师范大学微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广东 广州 510006 🧳

摘要 利用高频等离子体粉末熔融技术成功制备出镱铝共掺石英玻璃,并对其相关机理和工艺进行研究,解决了 镱铝共掺石英玻璃熔点高、难以制备的难题。该技术为拉制大尺寸和多芯掺杂光子晶体光纤提供可能,并可实现 多种稀土离子单掺或共掺。通过采用辅助加热和在氧气气氛下熔融,实现了镱铝共掺石英玻璃内气泡的排除,抑 制了镱离子的还原。以此玻璃为纤芯利用堆积-拉丝技术拉制的镱铝共掺光子晶体光纤在 1200 nm 波长处的背景 损耗值小于 0.25 dB/m,并且以此光纤为增益介质搭建的激光系统得到了激光输出。测试结果表明该技术制备的 镱铝共掺石英玻璃具有非常好的光学特性。

关键词 材料;稀土掺杂材料; 镱铝共掺石英玻璃;高频等离子体;粉末熔融技术 中图分类号 TN244 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201441.0606001

Yb³⁺/Al³⁺ Co-Doped Silica Glass Prepared by Melting Technology Based on High-Frequency Plasma

Wang Chao^{1,2} Zhou Guiyao^{1,2,3,4} Han Ying^{1,2} Xia Changming⁴ Zhao Yuanyuan^{1,2} ⁽¹⁾ School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Heibei 066004, China ² The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Yanshan University,

Qinhuangdao, Hebei 066004, China

³ State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

⁴ Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, South China Normal University, Guangzhou Guangdong 510006, China

Abstract In order to solve the problem, such as high melting point of Yb^{3+}/Al^{3+} co-doped silica glass and being difficult to be prepared, the Yb^{3+}/Al^{3+} co-doped silica glass is prepared by the powder melting technology based on the high-frequency plasma and the related theory and technology are researched. The technology provides the possibility to fabricate very large and multicore rare earth doped photonic crystal fiber (PCF), and single or multiple kinds of rare earth ion doping can be realized. The bubble in the glass is eliminated and the reduction of Yb^{3+} ion is inhibited by adding auxiliary heating device and using oxygen as the melting atmosphere, respectively. The Yb^{3+}/Al^{3+} co-doped PCF is drawn by the stack and draw technology using the glass as the PCF core. The background attenuation value of the PCF at 1200 nm is less than 0.25 dB/m, and the laser is emitted in the laser system by using the PCF as the gain medium. The test results indicate that the Yb^{3+}/Al^{3+} co-doped silica glass prepared by the technology has good optical properties.

收稿日期: 2013-11-08; 收到修改稿日期: 2014-01-13

基金项目:国家 973 计划(2010CB327604)、国家自然科学基金(60637010,61205084)、河北省自然科学基金(F2012203114,F2012203122,F2014203194)、广东省自然科学基金(S2013040015665)、河北省高等学校科学技术研究项目 (QN20131044)、燕山大学青年教师自主研究计划课题(13LGB017)

作者简介:王 超(1985—),男,博士研究生,主要从事稀土掺杂石英玻璃及光子晶体光纤制备及测试等方面的研究。 E-mail: wangchao_198504@sina.com

导师简介:周桂耀(1973—),男,教授,博士生导师,主要从事特种光纤方面的研究。 E-mail: zguiyao@163.com(通信联系人) $\label{eq:keywords} {materials; rare earth doped materials; Yb^{3+}/Al^{3+} \mbox{ co-doped silica glass; high-frequency plasma; powder melting technology}$

OCIS codes 160.2750; 160.5690; 160.2290

1 引 言

近年来,稀土掺杂高功率光纤激光器和脉冲光 纤激光器已引起越来越多的关注^[1-4]。由于镱离子 能级结构简单,不存在激发态吸收和交叉弛豫现象, 同时还有吸收带和发射带宽,荧光寿命长以及抽运 与激光波长间的量子缺陷小等特点,使 Yb³⁺成为重 要激光稀土离子之一^[5]。与多组分玻璃(也称软玻 璃)相比,石英玻璃由于其光学损耗低,热膨胀系数 低,高温抵抗力优良,机械强度高以及化学特性稳定 等优点,能很好的满足超大功率光纤激光器的需求。

对于高功率光纤激光器和放大器,要求稀土掺 杂光纤具有大的纤芯直径和高的掺杂浓度等,但是 现在通用的制作方法是采用改进化学气相沉积联合 溶液掺杂技术,该技术使纤芯几何尺寸与掺杂种类 等方面受到明显的限制^[6-8]。为了克服这些限制以 提高活性光纤的性能,国际上先后提出了纳米颗粒 直接沉积、粉末烧结和原子层沉积等新技术,通过使 用高频等离子体粉末熔融技术来制备镱铝共掺石英 玻璃所涉及的相关机理和工艺尚没有详细介 绍^[9-11]。

为此本文介绍了用于制备镱铝共掺石英玻璃的 高频等离子体粉末熔融技术,并分析了此技术制备 镱铝共掺石英玻璃遇到的技术难题以及相应的解决 办法。对制备出的镱铝共掺石英玻璃的光谱特性和 以此玻璃为纤芯拉制的镱铝共掺光子晶体光纤 (PCF)进行了测试和分析。

2 实验方法

制备镱铝共掺石英玻璃所用的掺杂粉末是以六 水氯化铝、六水氯化镱和纯二氧化硅为原料通过使 用溶液混合掺杂法制备的。其过程为先把六水氯化 镱和六水氯化铝粉末放入蒸馏水中,然后使用磁力 搅拌器搅拌使之成为均一透明的溶液,按预先设计 好的配方准确称量二氧化硅粉末,并分批次加入二 氧化硅粉末,在此过程中几次加入水,使悬浊液始终 处于搅拌状态,待水分即将蒸干时,停止加热和搅 拌。将半干燥的粉末放入烘箱中进行烘干,其烘箱 温度保持在100℃~150℃之间,缓慢加热有利于 水分的蒸发,同时也能有效的避免粉末的团聚。最 后将干燥好的镱铝共掺粉末送入等离子体将其烧结 成镱铝共掺石英玻璃砣,其再经过热成型或切割加 工等被制作成各种所需要的形状和尺寸,以用作 PCF 的纤芯。

3 结果与讨论

高频等离子体熔融是 20 世纪 60 年代发展起来 的高温技术,这种等离子火焰温度比一般温度高很 多,内核温度可达 15000 K,平均温度 4000 K~ 5000 K。实验中所使用的高频等离子体频率为 10 MHz, 功率为 100 kW, 其产生方式为电感耦合。 电感耦合等离子发生器是一个高频变压器,其初级 绕组由线圈组成,线圈两端加高频电压使线圈中产 生交变电流,因而产生磁场,由此感生的涡旋电流产 生热量加热气体,使气体温度迅速升高形成高频等 离子体,并以射流(等离子体火焰)形式喷出石英管 外,高频放电过程中同时存在电场激发和磁场激发 两种方式。高频等离子体高温熔融优势在于温度场 较均匀、无电极污染和气氛纯净。制备的掺杂石英 玻璃,其纯度高且几乎不含有羟基。但是使用高频 等离子体制备镱铝共掺石英玻璃时,其对使用的原 料尺寸和气体组成等方面都有很严格的要求。

3.1 原料纯度和颗粒尺寸选择

杂质对石英玻璃的黏度有很大影响,随着金属杂质离子的增加,石英玻璃的粘度降低,还会增加处于激发态的 Yb³⁺离子把能量转移到杂质上的概率, 从而降低玻璃中 Yb³⁺离子的荧光效率和荧光寿命。 因此,使用的二氧化硅、六水氯化镱和六水氯化铝粉 末的纯度分别为 99.9999%、99.99%和 99.99%。

原料在高温加热下的熔解过程可分为两个阶段,先是颗粒表面发生熔解,然后熔解的原料自颗粒 表面向熔体扩散,其扩散系数与熔体粘度直接相 关,粘度越小,扩散、熔解速度越快^[12]。并且颗粒熔 化速度与其粒径有关^[12]

$$\mathbf{r} = K_1 r_0^3, \qquad (1)$$

式中 τ 为颗粒熔化时间,单位 min;r₀ 为颗粒半径, 单位 cm;K₁ 为与玻璃组成及实验温度有关的系数。 (1)式表明,原料颗粒粒径及熔体粘度愈小,其完全 熔化所需时间愈短。但是对于高频等离子体制备工 艺而言,尺寸过小的原料将会无规则漂浮在反应器 中,无法完成匀速持续的送料,从而无法进行等离子 体高温熔融;而对于尺寸过大的原料,易由于熔化不 完全而在玻璃中形成颗粒缺陷,因此很难满足掺杂 玻璃微观均匀性的要求。因此,经过反复实验,选择 了颗粒尺寸为200~300目范围内的原料。

3.2 气泡排出及 Yb³⁺离子还原的抑制

存在于玻璃中的气泡主要以圆球和椭圆形为主 的气态不均匀体,大小从数微米至几十微米甚至更 大尺度。气泡的形成主要是由于:1)原料间会充满 气体,高温熔融过程中原料粉末经过烧结、液化以及 逐步排出粉末间隙中的气体。当原料粉末经过等离 子体火炬的高温区时,其会熔化成为高粘度的 SiO₂ 熔体,之后高粘度的熔体到达石英玻璃基座的低温 区时,粉末仍处于烧结排气阶段,但当经过高温区 而成为熔体的粉末再次到达低温区,把原有粉末的 气体出口封住时,颗粒间隙中的气体则不能及时排 出;2)原料中的水分在高温下形成水蒸气;3)原料中 的少量结晶水在高温条件下分解产生气体,如 图1(a)。通过调整送料速度,使原料匀速缓慢的下 降,可有效的增加气泡排出的时间,减少玻璃中的气 泡。但是玻璃中还会存在少量因气体不能及时排出 而形成的气泡,因此必须在石英玻璃基座底部及周 围增加辅助加热装置,形成高温保温区,延长玻璃处 于熔融状态的时间,这样才能更加有效排出残留的 少量气泡,如图1(b);同时也能有效的减少因不同 时下料而在玻璃中形成的层状结构和玻璃中存在的 应力。



图 1 在不同条件下制备的镱铝共掺石英玻璃。(a)没有经过辅助加热;(b)经过辅助加热

 $\label{eq:Fig.1} Fig. 1 \ Yb^{3+} \, / \, Al^{3+} \ \text{co-doped silica glass prepared under different conditions.} \ \text{(a) Without auxiliary heating;}$

(b) with auxiliary heating

镱离子不稳定,一般以+3 价态存在,但 Yb³⁺ 在加热以及还原的条件下时,其会变为 Yb²⁺,同时, Yb²⁺能在更高的温度和氧化的条件下被氧化为 Yb³⁺。Yb²⁺的存在会降低荧光寿命和激光效率,以 及会在可见光波段引起额外的吸收^[13]。其特点表 现在含有 Yb²⁺石英玻璃的颜色呈现浅黄色或深黄, 如图 2^[14]。Yb³⁺离子是否被还原依赖于掺杂石英 玻璃原材料的熔融环境,通过使用氧气作为熔融气 氛,可制作出无色的和 Yb³⁺不变价的镱铝共掺石英 玻璃^[15]。



图 2 掺有 Yb²⁺的石英玻璃,玻璃略显浅黄色 Fig. 2 Yb²⁺-doped silica glass, and the appearance looks light yellow

3.3 玻璃的光学特性

Yb³⁺的电子构型为4f¹³,有两个电子态,即基态 (²F_{7/2})和激发态(²F_{5/2}),石英玻璃是光纤最普通的 材料,当Yb³⁺掺入石英等基质材料后,由于基质材 料中电场分布不均匀,会引入声子加宽和明显的斯 塔克(stark)效应,光谱性能由基态的四个子能级和 激发态的三个子能级之间的跃迁所决定^[16-17]。 图 3为使用卤钨灯作为光源而测得的镱铝共掺石英 玻璃的吸收谱。在 800~1100 nm 的波长范围内, 观察到 Yb³⁺ 典型的吸收谱,其中宽而低的吸收次峰 位于 915 nm,窄而且高的吸收主峰位于 976 nm。 图 4 为使用中心波长为 976 nm 的激光二极管(LD) 激光器为抽运源测得的镱铝共掺石英玻璃的发射 谱。在室温下,由于强烈的均匀和非均匀展宽使得 石英玻璃中的 Yb³⁺ 在子能级之间的跃迁不能完全 清晰地分开,因此它的发射谱在 900~1200 nm 的 波长范围内是连续谱,在 1034 nm 波长处出现了明 显的荧光主峰。





$$\sigma_{\rm abs} = \frac{2.303 \, \log \lfloor I_0(\lambda) / I(\lambda) \rfloor}{Nl}, \qquad (2)$$

式中 N 为 Yb³⁺ 的离子浓度,l 为样品厚度(mm), $I_0(\lambda)$ 为入射光强度, $I(\lambda)$ 为透过厚度为 l 样品后的光强。

将吸收截面 σ_{abs} 在整个吸收带内进行积分,就可 以得到掺 Yb³⁺激光玻璃的积分吸收截面 Σ_{abs}

$$\sum_{abs} = \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda, \qquad (3)$$

自发辐射概率 A_{rad}

$$A_{\rm rad} = \frac{32\pi c}{3\bar{\lambda}^4} n^2 \sum_{\rm abs},\qquad (4)$$

式中 $\bar{\lambda}$ 为吸收带的平均波长,一般为主吸收峰波长, *n*为 $\bar{\lambda}$ 所对应的折射率,*c*为光速。

荧光寿命 Tf 可由自发辐射跃迁概率 Arad算出

$$\tau_{\rm f} = \frac{1}{A_{\rm rad}},\tag{5}$$

根据 Mccumber^[18]理论,根据吸收截面可以计算出 Yb³⁺离子在玻璃中的受激发射截面。Yb³⁺离子的 受激发射截面 σ_{emi}可表示为

$$\sigma_{\rm emi} = \sigma_{\rm abs}(\lambda) (Z_1/Z_u) \exp[(\Delta E_{z1} - hc\lambda^{-1})/kT],$$
(6)

式中 E_{z1} 表示零线能量,即激发态² $F_{5/2}$ 和基态² $F_{7/2}$ 两能级的最低 Stark 能量差。h 为普朗克常量,c 为光速,k 为玻尔兹曼常量,T 表示温度,取室温25 °C; Z_u 和 Z_1 分别为激光上下能级的配分函数,室温 25 °C时, Z_1/Z_u 近似为 Yb³⁺离子自发辐射跃迁基 态能级和激发态能级简并度之比 4:3。

制备的镱铝共掺石英玻璃 SiO₂、Al₂O₃、YbO₃ 的质量分数分别为 95.8%、3.6%、0.6%,样品长度 为 10 mm,使用阿贝折射仪测试玻璃样品的折射率 为 1.521。对样品经过 X 射线荧光分析可知,其 Yb₂O₃ 的质量分数为 0.585%。经计算可得,在 976 nm抽运波长的吸收截面和受激发射截面分别 为1.03 pm²和1.38 pm²,荧光寿命为0.48 ms,与 其他掺Yb³⁺玻璃的对应参数值相近,并通过堆积-拉丝技术以此掺镱石英玻璃为纤芯拉制成镱铝共掺 PCF^[19-22]。图5为通过截断法测得的镱铝共掺 PCF的损耗谱(插图为使用镱铝共掺玻璃棒作为 PCF 纤芯而拉制的光纤端面图),Yb³⁺离子在 915 nm和 976 nm 波长处的平均吸收值分别为 7.80 dB/m和10.20 dB/m。光纤在1200 nm 波长 处的背景损耗值小于0.25 dB/m。除此之外,还观 察到两个明显的吸收峰,分别位于1390 nm 和 2235 nm处,其是由OH⁻⁻吸收造成的,同时以此光 纤为增益介质搭建的激光系统得到了激光输出^[15]。 这表明制备的玻璃具有很好的光学特性。



图 5 镱铝共掺 PCF 的损耗谱和 PCF 的端面图(插图)

Fig. 5 Attenuation spectrum of $Yb^{3+}\,/Al^{3+}$ co-doped photonic crystal fiber (PCF), and the cross section of the PCF (illustration)

4 结 论

利用高频等离子体粉末熔融技术制备了镱铝共 掺石英玻璃。通过增加辅助加热装置能使气泡有效 的排出,并且使用氧气作为熔融气氛能有效的抑制 Yb³⁺离子的还原。在波长 976 nm 的吸收截面和受 激发射截面分别为 1.03 pm² 和 1.38 pm² 时,荧光 寿命为 0.48 ms,与其他掺 Yb³⁺玻璃的对应参数值 相近,用此玻璃为纤芯拉制的镱铝共掺 PCF 在 1200 nm 波长处的背景损耗小于 0.25 dB/m,并且 以此光纤为增益介质搭建的激光系统得到了激光输 出,表明镱铝共掺石英玻璃具有非常好的光学特性。 这也证明了高频等离子体粉末熔融技术将为拉制高 功率光纤激光器用光纤提供了潜在的可能。

参考文献

1 Zheng Chao, Zhang Haitao, Yan Ping, *et al.*. Low repetition rate broadband high energy and peak power nanosecond pulsed

Yb-doped fiber amplifier[J]. Optics & Laser Technology, 2013, 49: 284-287.

- 2 Wei Tao, Tan Zhiying, Li Jianfeng, *et al.*. Theoretical and experimental study of the pump pulse width optimization of the Yb-doped fiber amplifier[J]. Optik, 2013, 124(16): 2459 – 2462.
- 3 C Zheng, H T Zhang, W Y Cheng, et al., 11-mJ pulse energy wideband Yb-doped fiber laser [J]. Opt Commun, 2012, 285 (17): 3623-3626.
- 4 C Larsen, M Giesberts, S Nyga, et al.. Gain-switched all-fiber laser with narrow bandwidth[J]. Optics Express, 2013, 21(10): 12302-12308.
- 5 J Le Person, V Nazabal, R Balda, *et al.*. Optical properties of Yb³⁺ ions in halogeno-sulphide glasses[J]. Opt Mater, 2005, 27 (11): 1748-1753.
- 6 V Petit, E H Sekiya, T Okazaki, *et al.*. Improvement of Yb³⁺ doped optical fiber preforms by using MCVD method[C]. SPIE, 2008, 6998, 69980A.
- 7 Li Wentao, Zhou Qinling, Chen Danping, et al.. Research progress of Yb-doped large-mode area silica glass optical fiber and its application in high-power fiber lasers [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(2): 020005.

李文涛,周秦岭,陈丹平,等.大模场 Yb 石英玻璃光纤研究进展及其在大功率光纤激光器中的应用[J].激光与光电子进展,2013,50(2):020005.

- 8 Li Wentao, Zhou Qinling, Zhang Lei, *et al.*. Watt-level Ybdoped silica glass fiber laser with a core made by sol-gel method [J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(9): 091601.
- 9 Joona J Koponen, Laeticia Petit, Teemu Kokki, *et al.*. Progress in direct nanoparticle deposition for the development of the next generation fiber lasers[J]. Optical Engineering, 2011, 50(11): 111605.
- 10 Martin Leich, Florian Just, Andreas Langner, *et al.*. Highly efficient Yb-doped silica fibers prepared by powder sinter technology[J]. Optics Letter, 2011, 36(9): 1557-1559.
- 11 Joan J Montiel i Ponsoda, Lars Norin, Changgeng Ye, et al.. Ytterbium-doped fibers fabricated with atomic layer deposition method[J]. Optics Express, 2012, 20(22): 25085-25095.
- Northwest college of light industry. Glass Technology [M]. Beijing: Light industry press, 1982. 246. 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 轻工业出版, 1982. 246.
- 13 J Kirchhof, S Unger, A Schwuchow, et al.. Materials for high-

power fiber lasers [J]. J Non-Cryst Solids, 2006, 352(23): 2399-2403.

- 14 A Langner, G Schötz, M Such, *et al.*. A new material for high power laser fibers[C]. SPIE, 2008, 6873: 687311.
- 15 Wang Chao, Zhou Guiyao, Liu Hongzhan, et al.. Properties of non-bridging oxygen hole centers defects in Yb³⁺/Al³⁺ Co-doped photonic crystal fiber by using powder melting technology[J]. J Lightwave Technol, 2013, 31(17): 2864-2868.
- 16 D C Hanna, R M Percival, I R Perry, *et al.*. An ytterbiumdoped monomode fiber laser: broadly tunable operation from 1. 010 μ m to 1. 162 μ m and three-level operation at 974 nm[J]. Journal of Modern Optics, 1990, 37(4): 517-525.
- 17 H M Pask, R J Carman, D C Hanna, *et al.*. Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2 μ m region[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1995, 1 (1): 2–13.
- 18 Mccumber D E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra[J]. Physical Review, 1964, 136(4A): A954-A957.
- 19 Han Ying, Hou Lantian, Xia Changming, *et al.*. Investigation on the fabrication and luminescence characteristics of Yb³⁺ and Al³⁺ co-doped silicate glasses[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60 (5): 054212.

韩 颖,侯蓝田,夏长明,等. 镱铝共掺石英玻璃的制备及其发 光特性的研究[J].物理学报,2011,60(5):054242.

20 Dong Shirui, Hou Lantian, Jin Taotao, et al.. Investigation on the fabrication and spectrum properties of Yb³⁺-doped silicate laser glasses[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29 (9): 2485-2488. 董世蕊,侯蓝田,靳涛涛,等. 掺镱硅酸盐激光玻璃的制备与光

當特性分析[J].光谱学与光谱分析,2009,29(9):2485-2488.

- 21 Li Weinan, Ding Guanglei, Lu Min, et al.. Investigation on spectrum properties of Yb³⁺-doped laser glasses [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(10): 1781-1784.
 李玮楠,丁广雷,陆 敏,等. 掺 Yb³⁺激光玻璃光谱特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1781-1784.
- 22 Wu Qingqing, Xu Feng, Zhang Guiju, *et al.*. Spectrum and ion-exchange properties of ytterbium-doped lithium silicate glass[J].
 Acta Optica Sinica, 2012, 32(9): 0916004.

吴青青,许 峰,张桂菊,等. 掺镱锂硅酸盐的光谱及离子交换 特性分析[J]. 光学学报,2012,32(9):0916004.

栏目编辑:张浩佳