

1018 nm 同带泵浦用 Yb³⁺ 掺杂石英光纤光谱性能研究董贺贺^{1,2}, 王世凯^{2*}, 王中跃^{1**}, 于春雷^{2***}, 邵冲云², 韦玮¹, 胡丽丽²¹南京邮电大学电子与光学工程、微电子学院, 江苏 南京 210023;²中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术实验室, 上海 201800

摘要 采用溶胶-凝胶法结合纳米粉体高温烧结工艺制备了 Yb-Al、Yb-Al-P 和 Yb-P 三个体系共掺石英玻璃, 系统探究了 Al³⁺ 和 P⁵⁺ 的含量变化对掺 Yb³⁺ 石英玻璃在 1018 nm 处吸收和荧光性能的影响规律。通过对比不同掺杂体系在 1018 nm 处的光谱性能发现, 随着 P⁵⁺ 掺杂浓度的提高, 1030 nm 附近的荧光次峰蓝移至 1018 nm 附近, Yb-P 掺杂石英玻璃系列样品在 1018 nm 处的归一化荧光强度明显优于其他系列。利用 Raman 光谱结合超低温电子顺磁共振(EPR, 4 K)从原子尺度上对 Yb³⁺ 的配位环境进行了精确解析。Al³⁺ 和 P⁵⁺ 的引入使得 Yb³⁺ 的配位环境迥异, 这与 Al³⁺、P⁵⁺ 对 Yb³⁺ 在 1018 nm 处光谱性质的影响规律相符。

关键词 材料; 掺 Yb³⁺ 石英玻璃; 1018 nm 同带泵浦; 光谱性能; 稀土离子局域环境

中图分类号 TB321

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1103001

1 引言

Yb³⁺ 掺杂石英光纤激光器(YDFL)因具有宽的吸收谱、增益带宽和调谐范围等特性而在工业加工、医疗和国防等领域具有广阔的应用前景^[1-5]。Yb³⁺ 掺杂石英光纤单纤的极限输出功率高达 36 kW, 而同带泵浦结构是其达到输出极限的有效保障^[6]。作为高功率激光器的高效泵浦源, 1018 nm 同带泵浦结构相比传统的 915 nm 或 975 nm 二极管激光泵浦源具有光束质量好、亮度高、量子亏损小等优点。此外, 同带泵浦结构还可以有效抑制高阶模增益, 有利于激光器单模输出^[7-8]。

IPG Photonics 于 2011 年展示了 1070 nm 输出波段功率达 10 kW 的单模光纤激光器, 该激光器采用的是 1018 nm 同带泵浦技术^[9]。然而, 1018 nm YDFL 的输出功率受限于 1018 nm 信号与放大自发辐射(ASE)模式之间的竞争, 因此其效率相较于该系统的理论效率偏低较多, 这在很大程度上归因于增益光纤的选取。传统的 Yb³⁺ 掺杂石英光纤在 1018 nm 处的吸收与荧光强度较弱, 使得激光系统的整体转换效率较低, 限制了 1018 nm 同带泵浦技

术的进一步发展。为了提高激光系统的整体转换效率, 两个关键核心光纤急需进行优化改进, 即用于 976 nm LD 泵浦产生 1018 nm 激光的 Yb³⁺ 掺杂石英光纤(同带泵浦光纤)和用于吸收 1018 nm 泵浦光的 Yb³⁺ 掺杂石英光纤(同带增益光纤)。对于同带泵浦光纤, 需要提高 1018 nm 处的荧光强度, 而对于同带增益光纤, 则需要提高 1018 nm 处的吸收强度; 因此, 在 Yb³⁺ 掺杂石英玻璃中引入共掺剂来改变 Yb³⁺ 的配位环境, 从而提高 Yb³⁺ 在 1018 nm 波段处的吸收和荧光性能, 是提高同带泵浦 Yb³⁺ 掺杂石英光纤激光系统整体转换效率的关键。

目前, 国际上有关 Yb³⁺ 掺杂石英玻璃在 1018 nm 波段处光谱性能的研究还鲜有报道^[10], 国防科技大学的赵国民课题组和武汉光电国家研究中心的李进延课题组进行了相关研究工作。董小林、赵国民等采用商用掺镱石英光纤作为增益光纤, 该光纤对 1018 nm 激光的光-光转换效率为 64%^[11]; 谢璐、李进延等采用共掺杂方法获得了高性能的 1018 nm 掺镱石英光纤, 光纤的发射次峰蓝移至 1021 nm, 1018 nm 激光的光-光转换效率可达到 68%^[12]。本研究团队采用溶胶-凝胶法结合纳米粉

收稿日期: 2020-09-22; 修回日期: 2020-10-23; 录用日期: 2020-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(61775224)

*E-mail: woshiwsk@163.com; **E-mail: zywang@njupt.edu.cn; ***E-mail: sdyellcy@163.com

体烧结技术成功制备了 Yb-Al 双掺、Yb-Al-P 三掺、Yb-P 双掺石英玻璃,系统研究了 Al^{3+} 和 P^{5+} 的含量变化对 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃在 1018 nm 处吸收和荧光性能的影响规律;然后结合 Raman 光谱、超低温电子顺磁共振谱(EPR, 4 K)等,从玻璃的结构和稀土离子配位环境等角度探究了微观结构对光谱性能的影响机理,为 1018 nm 同带泵浦技术所需的两种 Yb^{3+} 掺杂石英光纤的优化改进提供重要的参

考依据。

2 实验部分

2.1 样品制备

本研究团队设计了三个系列的 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃配方,即 Yb-Al 双掺(YA)系列、Yb-Al-P 三掺(YAP)系列和 Yb-P 双掺(YP)系列。玻璃样品的组成和制造工艺流程分别见表 1 和图 1。

表 1 三个系列 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃样品的理论组分

Table 1 Mean composition of three series of Yb^{3+} -doped silica glass samples

Yb^{3+} -doped silica glass sample	Molar fraction/%				
	Yb_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	
YA series	YA2	0.1	2	99.9	
	YA4	0.1	4	95.9	
	YA16	0.1	16	83.9	
YAP series	YAP0.25	0.1	4	1	94.9
	YAP1	0.1	4	4	91.9
	YAP2	0.1	4	8	87.9
YP series	YP8	0.1		8	91.9
	YP10	0.1		10	89.9
	YP12	0.1		12	87.9

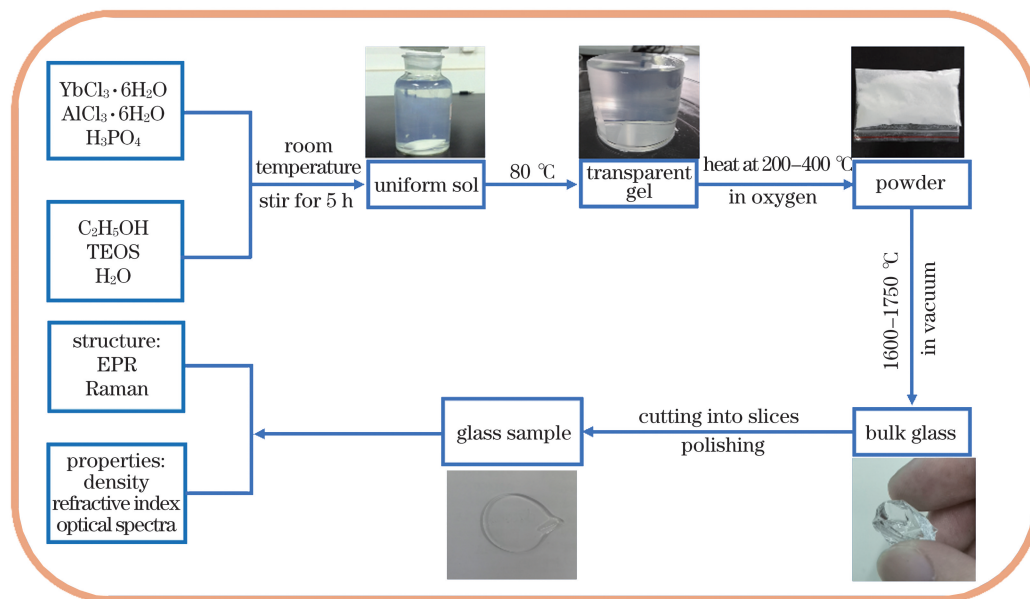


图 1 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃的制备过程

Fig. 1 Preparation process of Yb^{3+} -doped silica glass samples

实验以 AR 级纯度的 TEOS、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为前驱体,用纯水来维持水解反应。所有前驱体均在 30 °C 下混合后搅拌,形成均匀的掺杂溶胶;然后将溶胶在 200 ~ 400 °C 的氧气气氛下进行热处理,充分去除残留有

有机物和水分;再将所得干凝胶粉末在真空状态下熔炼 2 h,熔炼温度为 1600 ~ 1750 °C,得到透明块体玻璃;最后将块体玻璃切割抛光成 2 mm 厚的玻璃圆片(用于光谱测试),并研磨约 200 mg 的玻璃粉末用于 ERP 测试。

2.2 测试表征方法

采用 ICAP 6300 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)仪测定掺杂样品中 Al、P 和 Yb 的含量(样品中 Al、Yb 组分的实际含量与理论计算值相近,而 P 组分含量由于 P 在高温烧结过程中挥发而略低于理论值)。吸收光谱采用 Perkin Elmer Lambda 950 型分光光度仪进行测试,波长范围为 190~1200 nm,扫描步长为 1 nm。荧光光谱采用 FLS920 型荧光光谱仪进行测试,采用波长为 896 nm 的氙灯作为激发光源,扫描步长 1 nm。

玻璃样品的红外吸收光谱采用 Nicolet 6700 型 Fourier 转换红外光谱仪进行测试,该光谱仪的分辨率为 1.0 cm^{-1} ,扫描 32 次。Raman 光谱采用 Horiba LabRAM HR Evolution 型 Raman 光谱仪进行测试,波数范围为 $200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$,激发波长为 633 nm。样品的 2D-HYSCORE 谱采用瑞士 Bruker 公司的

E580 脉冲 EPR 探测器进行测试,测试温度为 4 K。

3 结果与讨论

3.1 1018 nm 光谱性能分析

图 2(a)、(b)为 YA 系列玻璃样品的吸收光谱和荧光光谱,插图分别为 1018 nm 处吸收光谱和荧光光谱的强度变化。从图 2(a)中可以看到:随着 Al^{3+} 掺杂浓度不断增加,YA 系列样品在 915 nm 附近的吸收次峰出现明显红移,1018 nm 处吸收光谱的强度有所提升;相比其他 YA 样品,YA16 样品在 1018 nm 处的吸收强度最大。从图 2(b)中可以看到:随着 Al^{3+} 掺杂浓度的增加,1020 nm 附近的荧光次峰出现蓝移,且 1018 nm 处的荧光强度呈现下降趋势,YA2 样品在 1018 nm 处的荧光强度最大。这主要是由于 Al^{3+} 的大量引入大大加剧了 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} , Yb^{3+} 数量减少,因此 Yb^{3+} 的荧光性能降低^[13-14]。

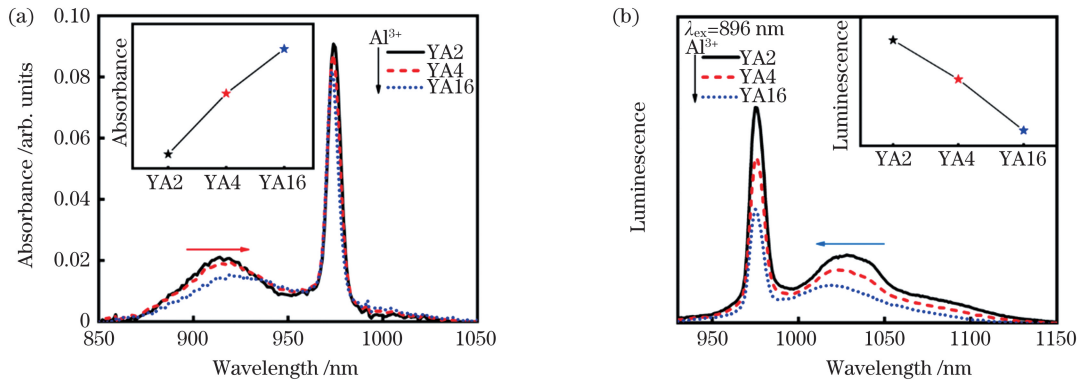


图 2 YA 系列样品的吸收光谱和荧光光谱,插图分别为样品在 1018 nm 处的吸收强度和荧光强度。(a)吸收光谱;(b)荧光光谱

Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of YA series samples, the insets are absorption and fluorescence intensities at 1018 nm, respectively. (a) Absorption spectra; (b) fluorescence spectra

图 3(a)、(b)分别为 YAP 系列玻璃样品的吸收光谱和荧光光谱。当掺杂离子 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质

的量比 $R_{\text{PA}} \leq 1$ 时,样品的吸收性能和荧光性能均比较相近;当 $R_{\text{PA}} \geq 1$ 时,样品的整体光谱性能明显

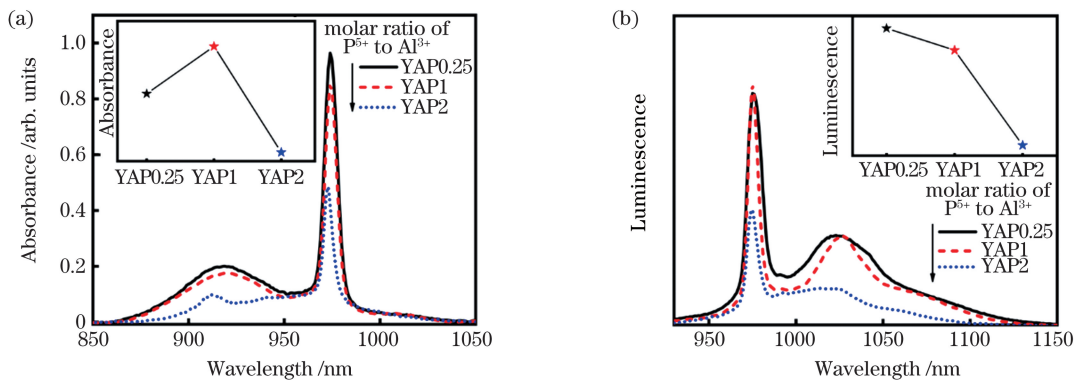


图 3 YAP 系列样品的吸收光谱和荧光光谱,插图分别为 1018 nm 处的吸收强度和荧光强度。(a)吸收光谱;(b)荧光光谱

Fig. 3 Absorption and fluorescence spectra of YAP series samples, the insets are absorption and fluorescence intensities at 1018 nm, respectively. (a) Absorption spectra; (b) fluorescence spectra

变差^[13-17]。随着 R_{PA} 增大, 1018 nm 处的吸收强度呈现先上升后下降的趋势, 在 $R_{PA} = 1$ 时吸收性能最好; 而 1018 nm 处的荧光强度随 R_{PA} 的增大呈逐渐下降的趋势, 这主要是 P^{5+} 的大量引入导致稀土离子局域环境突变造成的^[15]。

图 4(a)、(b) 分别为 YP 系列玻璃样品的吸收光谱和荧光光谱。随着 P^{5+} 掺杂含量的增加, 1018 nm

处的吸收强度和荧光强度均呈下降趋势, 造成这种现象的原因与 YAP 系列样品吸收强度和荧光强度下降的原因类似。其中, YP8 的吸收强度和荧光强度均高于其他 YP 样品, 这是因为随着 P^{5+} 的引入, 各样品中 Yb^{3+} 的 Stark 能级劈裂出现差异, 导致 YP 系列样品的荧光次峰出现了不同程度的蓝移, 而 YP8 样品的荧光次峰刚好位于 1018 nm 处。

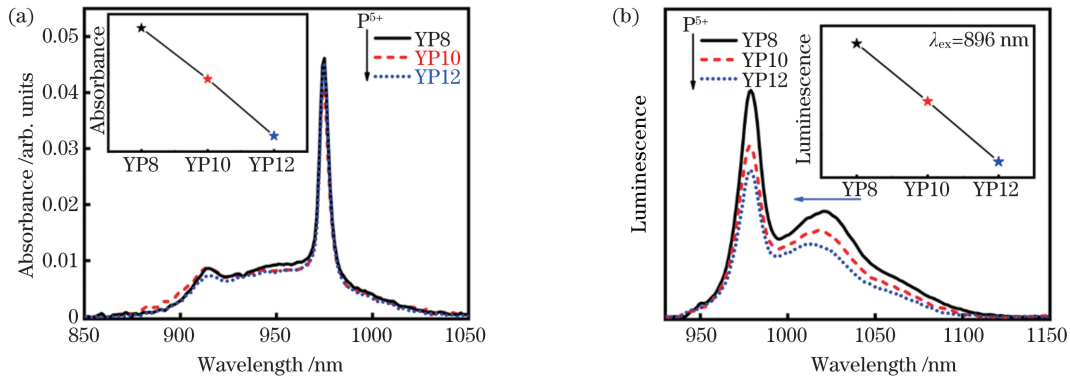


图 4 YP 系列样品的吸收光谱和荧光光谱, 插图分别为 1018 nm 处的吸收强度和荧光强度。
Fig. 4 Absorption and fluorescence spectra of YP series samples, the insets are absorption and fluorescence intensities at 1018 nm, respectively. (a) Absorption spectra; (b) fluorescence spectra

玻璃基质中 Yb^{3+} 的 Stark 劈裂在低温或者室温下无明显差异, 因此可直接对常温状态下 Yb^{3+} 的吸收光谱和荧光光谱进行 Lorentz 分峰拟合^[18]。图 5(a)、(b) 分别给出了 YA2 样品经 Lorentz 分峰拟合后的吸收谱线和荧光谱线, 其中主图中的实线和虚线分别代表测量谱线和拟合谱线。通常情

况下, 石英玻璃基质中 Yb^{3+} 的吸收光谱中存在 3 个谱线峰, 荧光光谱中存在 4 个谱线峰, 分别对应 Yb^{3+} 在不同 Stark 能级间的跃迁。图 5 中的插图将 Yb^{3+} 激发态 $^2F_{5/2}$ 的 Stark 分裂能级标示为能级 5、6、7, 将基态 $^2F_{7/2}$ 的 Stark 分裂能级标示为能级 1、2、3、4。

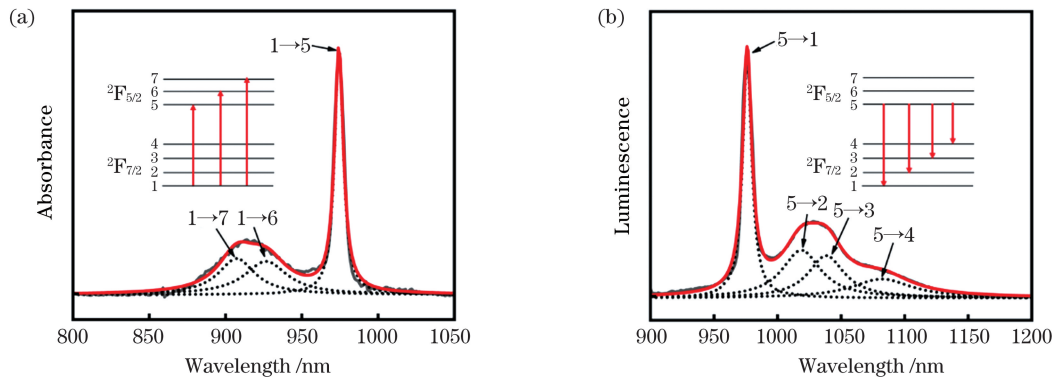


图 5 YA2 玻璃样品的吸收谱线和荧光谱线(洛伦兹分峰拟合后)。(a) 吸收谱线; (b) 荧光谱线
Fig. 5 Absorption and fluorescence spectral lines of YA2 glass sample (after Lorentz fitting). (a) Absorption spectral line; (b) fluorescence spectral line

表 2 中给出了不同系列样品中 Yb^{3+} 的 Stark 跃迁能量以及晶体场强度参数 N_J 和非对称性 α 。

Yb^{3+} 的局域晶体场强度参数 N_J 的计算公式为^[19]

$$N_J = \Delta_{7/2} / 0.245, \quad (1)$$

式中: $\Delta_{7/2}$ 为基态 $^2F_{7/2}$ 的最大 Stark 分裂能级的能量。

非对称性 α 的计算公式为^[20]

$$\alpha = (E_6 - E_5) / [E_7 - (E_5 + E_6) / 2], \quad (2)$$

式中: E_i ($i = 5, 6, 7$) 为 i 能级的能量。

表 2 不同系列玻璃样品中 Yb³⁺ 的 Stark 跃迁能量以及晶体场强度参数 N_J 和非对称性 α

Table 2 Yb³⁺ Stark transition energies, scalar crystal-field parameters N_J and asymmetry degree α in different series of glass samples

Yb ³⁺ -doped silica glasses sample	Stark energy / cm ⁻¹							N _J	α	
	E ₇	E ₆	E ₅	E ₄	E ₃	E ₂	E ₁			
YA series	YA2	11022	10793	10263	1021	632	447	0	4167	1.07
	YA4	10990	10737	10266	996	618	433	0	4065	0.96
	YA16	10968	10682	10273	906	575	381	0	3698	0.83
YAP series	YAP0.25	11021	10773	10264	996	502	420	0	4060	1.01
	YAP1	10998	10750	10264	973	523	519	0	3971	0.98
	YAP2	10959	10499	10278	843	518	285	0	3440	0.39
YP series	YP8	10950	10538	10255	799	484	323	0	3261	0.52
	YP10	10938	10535	10254	774	490	328	0	3159	0.50
	YP12	10935	10528	10258	769	505	331	0	3138	0.48

随着 Al³⁺ 掺杂含量的增加, YA 系列样品上能级 ²F_{5/2} 的最大 Stark 劈裂值(E₇ - E₅)从 759 cm⁻¹ 降低至 695 cm⁻¹, 降低了约 8.4%, 下能级 ²F_{7/2} 的最大 Stark 劈裂值(E₄ - E₁)从 1021 cm⁻¹ 降至 906 cm⁻¹, 降低了约 11.3%, 这解释了 YA 系列样品吸收光谱红移和荧光光谱蓝移的现象。同理, YP 系列样品下能级 ²F_{7/2} 的最大 Stark 劈裂值从 799 cm⁻¹ 降为 769 cm⁻¹, 降低了约 3.8%, 解释了 YP 系列样品荧光光谱蓝移的现象。

Yb³⁺ 的辐射跃迁主要取决于 Yb³⁺ 局域环境的对称性。随着共掺材料(Al³⁺、P⁵⁺/Al³⁺、P⁵⁺)掺杂含量的提升, Yb³⁺ 局域晶体场强参数和非对称性降低, 说明 Yb³⁺ 的局域配位环境发生了明显变化。

虽然高浓度 P⁵⁺ 掺杂样品整体的吸收光谱和荧光光谱下降, 但吸收光谱和荧光光谱次峰的衰减程度要远低于主峰, 即 YP 系列样品在 1018 nm 处的

归一化吸收强度和荧光强度均优于 YA 和 YAP 系列样品。图 6 分别为 YA、YAP、YP 系列最优吸收样品(YA2、YAP1、YP8)和最优荧光样品(YA2、YAP0.25、YP8)在 1018 nm 处归一化光谱强度的比较。

如图 6(a)所示, 与另外两种系列样品相比, YP 系列样品的吸收光谱发生了明显变化, 这种变化可以用 Stark 能级劈裂的差异性来解释。关于图 6(b)中所示的 1030 nm 附近的荧光次峰, 共掺材料对其蓝移的影响程度按从大到小排序为 P⁵⁺、P⁵⁺/Al³⁺ 和 Al³⁺。共掺材料对 1018 nm 处吸收光谱的影响程度按从大到小排序为 P⁵⁺、P⁵⁺/Al³⁺ 和 Al³⁺, 对 1018 nm 处荧光光谱的影响程度按从大到小排序为 P⁵⁺、P⁵⁺/Al³⁺、Al³⁺, 这表明 YP 系列样品在 1018 nm 处的归一化荧光强度明显优于 YAP 和 YA 系列样品。

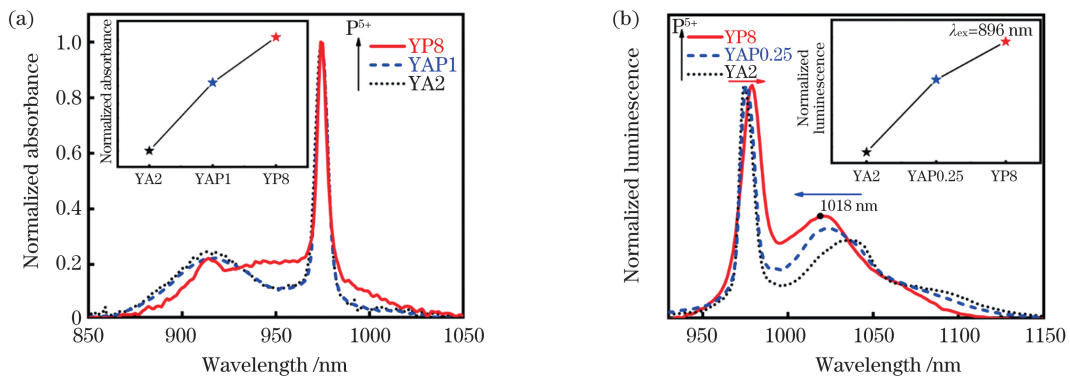


图 6 三个系列最优样品在 1018 nm 处归一化光谱强度的比较。(a)吸收光谱;(b)荧光光谱

Fig. 4 Normalized spectral intensity of three series of optimal samples at 1018 nm. (a) Absorption spectra; (b) fluorescence spectra

3.2 不同掺杂石英玻璃的微观结构分析

图 7 为 YA 和 YP 系列样品的拉曼光谱,表 3 为石英玻璃基质中的 Raman 峰位归属^[21]。图 7(a) 为 YA 系列样品的 Raman 光谱,可以看出,不同掺杂浓度样品峰型的变化主要体现在 800 cm^{-1} 附近,这主要归因于 Si—O—Si 键的弯曲振动^[22]。在 YA 系列样品中,随着掺杂 Al^{3+} 含量的增加, 800 cm^{-1} 附近的振动逐渐减弱,表明 Si—O—Al 连接逐渐取代 Si—O—Si 连接。本课题组许文斌、王璠等曾报道过 YAP 系列石英玻璃的 Raman 光谱会在 $1000\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现 $[\text{AlPO}_4]$ 的振动峰,当 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质的量之比大于 1 时, $[\text{AlPO}_4]$ 的振动峰会更明显;同时由于 P^{5+} 含量过

高, 1320 cm^{-1} 处的 P=O 伸缩振动峰逐渐增强,此处不再详细分析^[16]。

图 7(b) 为 YP 系列样品 (YP8、YP10、YP12) 的 Raman 光谱(激发波长 λ_{ex} 为 633 nm),可以看出,不同掺杂浓度样品 Raman 光谱峰型的变化主要体现在 1140 cm^{-1} 和 1320 cm^{-1} 处。其中, 1140 cm^{-1} 处的振动峰归因于 P—O—P 和 Si—O—P 的伸缩振动总和, 1320 cm^{-1} 处的振动峰归因于 P=O 的伸缩振动。随着掺杂含量逐渐增加,P=O 的伸缩振动不断增强,说明越来越多的 P^{5+} 进入了玻璃网络构成体。随着 P^{5+} 掺杂浓度的增加, 1140 cm^{-1} 处的振动加强,表明 P—O—P 和 Si—O—P 连接逐渐取代了 Si—O—Si 连接。

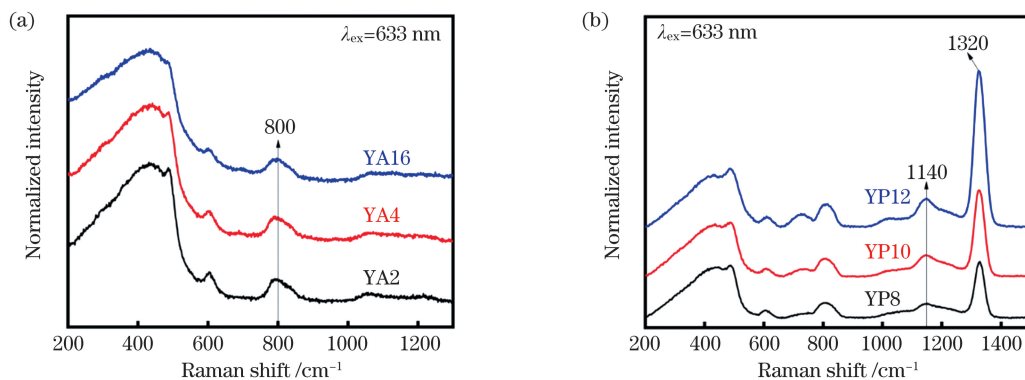


图 7 YA 和 YP 系列样品的 Raman 光谱。(a) YA 系列样品;(b) YP 系列样品

Fig. 7 Raman spectra of YA and YP series samples. (a) YA series samples; (b) YP series samples

表 3 石英玻璃基质中的 Raman 峰位归属

Table 3 Raman peak position in the quartz glass matrix

Raman shift / cm^{-1}	Vibration
430	Si—O—Si bond symmetric stretching vibration
483	Structural defect of plane quaternion ring
603	Planar ternary ring structural defect
800	Si—O—Si bond bending vibrations
1065,1200	Si—O—Si antisymmetric stretching vibration (silica glass)
1320	P=O stretching vibration
1000–1250	Stretching vibration of Si—O—Si, Si—O—P, P—O—P, P—O—Al, and Si—O—Al

为了能够从原子尺度上更加精确地解析 Yb^{3+} 的配位环境,本团队对 YA 和 YP 系列样品进行超低温电子顺磁共振(EPR 4K)研究。图 8 是 YA 和 YP 样品在 600 mT 磁场下的 2D-HYSCORE 图谱。从图 8(a) 中可以看出,在对角线上有两个信号峰,频率分别为 4.2 MHz 和 5.6 MHz ,分别对应²⁹Si 和²⁷Al 在 600 mT 磁场下的 Larmor 频率。这说明 YA2 样品中稀土离子的次近邻主要是 Si 原子和 Al

原子,且²⁹Si 的信号强度明显弱于²⁷Al 信号,进一步说明稀土离子处在“富铝”环境中, Yb—O—Si 连接逐渐被 Yb—O—Al 连接替代,有效提高了 Yb^{3+} 的溶解度和局域环境非对称性^[23-24]。

对于 YAP 系列石英玻璃而言,本课题组的许文斌等在研究 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 共掺石英玻璃的 2D-HYSCORE 图谱时发现:当 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质的量之比小于 1 时,在稀土离子次近邻处探测到

了 P 原子和 Al 原子信号, 这表明大部分 Yb-O-Si 连接被 Yb-O-Al 和 Yb-O-P 连接替代; 而当 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质的量之比大于等于 1 时, 仅探测到了 P 原子信号, 这表明大部分 Yb-O-Si 和 Yb-O-Al 连接被 Yb-O-P 连接替代, 同时表明 P 原子对稀土离子的包裹作用要远强于 Al 原子^[25]。

图 8(b) 是 YP8 样品的 2D-HYSCORE 图谱, 可以看出在对角线上仅存一个信号峰, 频率为 8.6 MHz, 对应 ^{31}P 在 600 mT 磁场下的 Larmor 频率。这说明稀土离子处在“富磷”的环境中, 即大部分 Yb-O-Si 连接被 Yb-O-P 连接替代。当

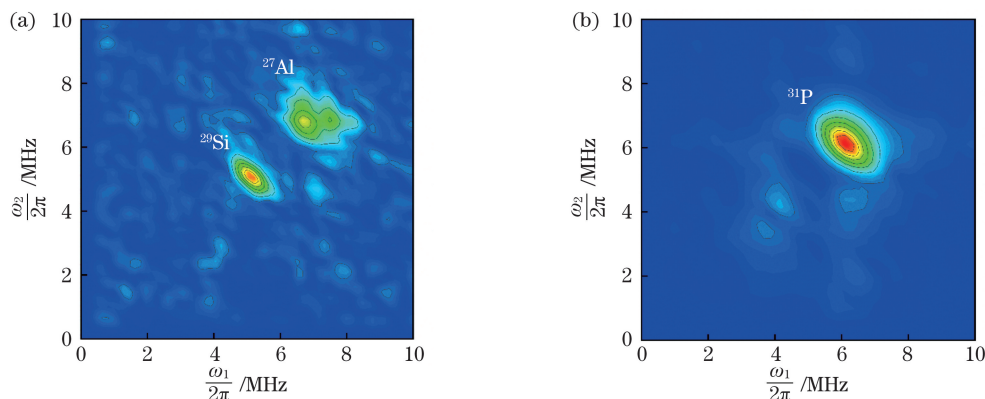


图 8 YA2 和 YP8 样品的 2D-HYSCORE 光谱。(a) YA2 样品; (b) YP8 样品

Fig. 8 2D-HYSCORE spectra of YA2 and YP8 samples. (a) YA2 sample; (b) YP8 sample

4 结 论

在 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃体系中, 提高 Al^{3+} 掺杂浓度会导致 915 nm 附近的吸收次峰红移, 增强 1018 nm 处的吸收。结合本课题组前期得到的 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃在 976 nm 处的荧光性能^[13-16, 25]可知: 提高 P^{5+}/Al^{3+} 掺杂浓度会导致整体光学性能下降, 且当 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质的量之比大于 1 时, 光学性能降低明显; 提高 P^{5+} 的掺杂浓度会导致 1030 nm 处的荧光次峰蓝移, 当掺杂 P^{5+} 的物质的量分数为 8% 时, 荧光次峰蓝移至 1018 nm 附近; 1018 nm 处的吸收强度和荧光强度随 P^{5+} 掺杂浓度的增加呈下降趋势。不同系列最优样品归一化光谱性能的横向比较结果显示, YP 系列样品在 1018 nm 处的归一化荧光强度要明显优于其他两个系列样品。

共掺材料可有效提高 Yb^{3+} 的溶解度, 避免其团聚。在 YA 系列样品中, 稀土离子处于“富铝”环境中, Yb-O-Si 连接逐渐被 Yb-O-Al 连接替代。在 YAP 系列样品中, 当 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质的量之比小于 1 时, 大部分 Yb-O-Si 连接被 Yb-O-

P^{5+} 作为网络形成体时, 情况与 Al^{3+} 不同。P 和 O 可以构成 $[PO_4]$ 四面体, 其中有一个键是双键, 双键的另一端没有其他离子, 这个通过双键与 P 连接的氧原子称为非桥氧。 Yb^{3+} 作为网络修饰体填充于玻璃网格中, 使得非桥氧数量增多, 同时增大了稀土离子局域环境的非对称性, 这种结构可以提高 Yb^{3+} 的溶解度, 有效避免其团聚^[26-28]。

由上述分析可以发现, 在不同的掺杂体系中, Yb^{3+} 的配位环境截然不同: Yb-Al 体系中的 Yb^{3+} 处于“富铝”环境中, 而 Yb-P 体系中的 Yb^{3+} 处于“富磷”环境中。这是不同系统中的 Yb^{3+} 在 1018 nm 处的光谱性能出现极大差异的原因。

Al 和 Yb-O-P 连接替代; 当 P^{5+} 与 Al^{3+} 的物质的量之比大于等于 1 时, 大部分 Yb-O-Si 和 Yb-O-Al 连接被 Yb-O-P 连接替代, 表明 P^{5+} 对稀土离子的包裹性优于 Al^{3+} , 即 P^{5+} 对稀土离子的溶解度大于 Al^{3+} 。在 YP 系列样品中, 稀土离子处于“富磷”环境中, 大部分 Yb-O-Si 连接被 Yb-O-P 连接替代。这是因为 Yb^{3+} 在 Yb-Al、Yb-Al-P 和 Yb-P 共掺石英玻璃中的配位环境截然不同, 所以三个体系中的 Yb^{3+} 在 1018 nm 处的光谱性能迥异。

参 考 文 献

- [1] Zou X, Toratani H. Evaluation of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped glasses [J]. Physical Review B, 1995, 52(22): 15889-15897.
- [2] Wang J H, Chen G, Zhang L, et al. High-efficiency fiber laser at 1018 nm using Yb-doped phosphosilicate fiber [J]. Applied Optics, 2012, 51(29): 7130-7133.
- [3] Li X W, Yu C L, Hu L L, et al. 2.2 kW narrow-linewidth single-mode laser output using homemade 25/400 μm Yb-doped double cladding fiber [J]. Acta

- Optica Sinica, 2019, 39(6): 0636001.
- 李学文, 于春雷, 胡丽丽, 等. 国产 25/400 μm 掺镱双包层光纤实现 2.2 kW 窄线宽单模激光输出[J]. 光学学报, 2019, 39(6): 0636001.
- [4] Gao C, Dai J Y, Li F Y, et al. Homemade 10-kW ytterbium-doped aluminophosphosilicate fiber for tandem pumping [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0315001.
- 高聪, 代江云, 李峰云, 等. 自研万瓦级同带泵浦掺镱石英玻璃光纤[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0315001.
- [5] Chen J Z, Xia H D, Lu R G, et al. Physical methods for diagnosing photodarkening performance of Yb-doped fibers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(10): 100002.
- 陈进湛, 夏汉定, 陆荣国, 等. 掺镱光纤光致暗化性能的物理诊断方法[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(10): 100002.
- [6] Dawson J W, Messerly M J, Beach R J, et al. Analysis of the scalability of diffraction-limited fiber lasers and amplifiers to high average power [J]. Optics Express, 2008, 16(17): 13240-13266.
- [7] Xie Z X, Shi C D, Sheng Q, et al. A single-frequency 1064-nm Yb³⁺-doped fiber laser tandem-pumped at 1018 nm [J]. Optics Communications, 2020, 461: 125262.
- [8] Hua Y, Liu W, Hemmer M, et al. 87-W 1018-nm Yb-fiber ultrafast seeding source for cryogenic Yb: yttrium lithium fluoride amplifier[J]. Optics Letters, 2018, 43(8): 1686-1689.
- [9] O'Connor M, Gapontsev V, Fomin V, et al. Power scaling of SM fiber lasers toward 10 kW [C] // Conference on Laser and Electro-Optics. Washington D.C.: OSA Publishing, 2009: CThA3.
- [10] Richardson D J, Nilsson J, Clarkson W A, et al. High power fiber lasers: current status and future perspectives [invited] [J]. JOSA B, 2010, 27(11): B63-B92.
- [11] Xiao H, Leng J Y, Zhang H W, et al. High-power 1018 nm ytterbium-doped fiber laser and its application in tandem pump [J]. Applied Optics, 2015, 54(27): 8166-8169.
- [12] Wang Y B, Chen G, Xie L, et al. Experimental research of high performance fiber and fiber laser at 1018 nm [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(6): 064210.
- 王一礴, 陈瑰, 谢璐, 等. 高性能 1018 nm 光纤及激光器实验研究[J]. 物理学报, 2013, 62(6): 064210.
- [13] Shao C Y, Xie F H, Wang F, et al. UV absorption bands and its relevance to local structures of ytterbium ions in Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺-doped silica glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 512: 53-59.
- [14] Wang S, Lou F, Yu C, et al. Influence of Al³⁺ and P⁵⁺ ion contents on the valence state of Yb³⁺ ions and the dispersion effect of Al³⁺ and P⁵⁺ ions on Yb³⁺ ions in silica glass[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(22): 4406-4414.
- [15] Shao C Y, Ren J J, Wang F, et al. Origin of radiation-induced darkening in Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺-doped silica glasses: effect of the P/Al ratio [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(10): 2809-2820.
- [16] Wang F, Shao C Y, Yu C L, et al. Effect of AlPO₄ joint concentration on optical properties and radiation hardening performance of Yb-doped Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ glass[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125(17): 173104.
- [17] Xu W B, Ren J J, Shao C Y, et al. Effect of P⁵⁺ on spectroscopy and structure of Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺ co-doped silica glass [J]. Journal of Luminescence, 2015, 167: 8-15.
- [18] Zhang L Y, Xue T F, He D B, et al. Influence of Stark splitting levels on the lasing performance of Yb³⁺ in phosphate and fluorophosphate glasses[J]. Optics Express, 2015, 23(2): 1505-1511.
- [19] Auzel F. On the maximum splitting of the (2F7/2) ground state in Yb³⁺-doped solid state laser materials [J]. Journal of Luminescence, 2001, 93(2): 129-135.
- [20] Robinson C C, Fournier J T. Co-ordination of Yb³⁺ in phosphate, silicate, and germanate glasses [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1970, 31(5): 895-904.
- [21] Kosinski S G, Krol D M, Duncan T M, et al. Raman and NMR spectroscopy of SiO₂ glasses CO-doped with Al₂O₃ and P₂O₅ [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 105(1/2): 45-52.
- [22] Shimodaira N, Saito K, Ikushima A J, et al. Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperatures[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(6): 3522-3525.
- [23] Guo M T, Shao C Y, Shi F, et al. Effect of thermal annealing on structures and properties of Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺ co-doped silica glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 522: 119563.
- [24] Saitoh A, Matsuishi S, Se-Weon C, et al. Elucidation of codoping effects on the solubility enhancement of Er³⁺ in SiO₂ glass: striking difference between Al and P codoping [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(15): 7617-7620.

- [25] Xu W B, Wang M, Zhang L, et al. Effect of P^{5+}/Al^{3+} molar ratio on structure and spectroscopic properties of $Nd^{3+}/Al^{3+}/P^{5+}$ co-doped silica glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 432: 285-291.
- [26] Midilli Y, Efunbajo O B, Şimşek B, et al. 1018 nm Yb-doped high-power fiber laser pumped by broadband pump sources around 915 nm with output power above 100 W [J]. *Applied Optics*, 2017, 56 (25): 7225-7229.
- [27] Okazaki T, Sekiya E H, Saito K, et al. P concentration dependence of local structure around Yb^{3+} ions and optical properties in Yb-P-doped silica glasses [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58(6): 062001.
- [28] Sun S H, Jia B N, Hu H C, et al. Geometric and optical properties of cluster model of Yb-doped silica optical fiber [J]. *Journal of Cluster Science*, 2019, 30 (5): 1205-1210.

Spectral Performance of Yb^{3+} -Doped Silica Fiber for 1018 nm Tandem-Pumping Technology

Dong Hehe^{1,2}, Wang Shikai^{2*}, Wang Zhongyue^{1**}, Yu Chunlei^{2***}, Shao Chongyun², Wei Wei¹, Hu Lili²

¹ College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

² The R & D Center for High Power Laser Components, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract

Objective Compared with the traditional pump light source of 915 nm or 975 nm diode lasers, the 1018 nm Yb^{3+} -doped fiber laser (YDFL) with a tandem-pumping structure is a high-efficiency pump light source for high-power lasers and offers the advantages of excellent beam quality, high brightness, and low quantum loss. However, the output power of the 1018 nm YDFL is severely limited by the competition between the 1018 nm signal and the amplified spontaneous emission (ASE) mode. Consequently, the efficiency of the 1018 nm fiber laser is significantly lower than the theoretical efficiency of the system, which is mainly attributed to the selection of the gain fiber. The absorption and fluorescence intensity of the traditional Yb^{3+} -doped silica fiber at 1018 nm are weak, which reduces the overall conversion efficiency of the laser system and limits the further development of 1018 nm tandem-pumping technology. To improve the overall conversion efficiency of the laser system, two key materials— Yb^{3+} -doped silica fiber generating 1018 nm laser light using 976 nm laser diode (LD) pumping and another Yb^{3+} -doped silica fiber for absorbing the 1018 nm pump light—must be optimized urgently. For the former, the fluorescence at 1018 nm must be increased, whereas for the latter, the absorption at 1018 nm must be increased. Therefore, improving the absorption and fluorescence of Yb^{3+} ions at 1018 nm by introducing codopants into the Yb^{3+} -doped silica glass to change the coordination environment of Yb^{3+} ions is the key to improving the overall conversion efficiency of tandem-pumped silica-based YDFL systems.

Methods Herein, Yb-Al (YA) double-doped, Yb-Al-P (YAP) triple-doped, and Yb-P (YP) double-doped silica glasses were prepared using the sol-gel method combined with nanopowder sintering technology. The influence of Al and P codoping on the spectral characteristics of 1018 nm silica glass was systematically studied. By analyzing the difference in the Stark energy level splitting of Yb^{3+} ions for different doping systems of silica glass, the influence of different codoping on the 1018 nm spectral performance was explained. Moreover, Raman spectroscopy and ultralow temperature (4 K) electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy were combined to explore the influencing mechanism from the perspectives of glass structures and rare earth ion coordination environments.

Results and Discussions Currently, the spectral properties of the Yb^{3+} -doped multicomponent glass have been extensively studied; however, the spectral properties of the Yb^{3+} -doped silica glass at 1018 nm have rarely been reported. Here, the change rule of the spectral characteristics of silica glass at 1018 nm in three codoped systems of YA, YAP, and YP (Fig. 2, Fig. 3, and Fig. 4, respectively) were systematically studied. Furthermore, the reasons

for the influence of different codoping on the 1018 nm fluorescence were explained based on the difference in the Stark energy level splitting of Yb^{3+} ions (Table 2). Additionally, by comparing the normalized spectral properties of the best samples in different doping systems, the absorption and fluorescence intensities of the YP series at 1018 nm were found to be better than those of the YA and YAP series (Fig. 6). Moreover, Raman spectroscopy and ultralow temperature electron paramagnetic resonance spectroscopy were combined to prove the influence of Yb^{3+} microenvironments on the spectral performance (Fig. 7 and Fig. 8).

Conclusions In the Yb^{3+} -doped silica glass system, increasing the doping content of Al^{3+} induced the red shift of the absorption subpeak near 915 nm and enhanced the absorption at 1018 nm. Increasing the doping concentration of $\text{P}^{5+}/\text{Al}^{3+}$ decreased the overall optical performance, which was significantly reduced when the molar ratio of P^{5+} to $\text{Al}^{3+} > 1$. Increasing the P^{5+} -ion doping content induced the blue shift of the fluorescence subpeak near 1030 nm. When the P^{5+} -ion doping concentration (molar fraction) was 8%, the fluorescence subpeak blue shifted to 1018 nm. Moreover, the absorption and fluorescence intensities of Yb^{3+} ions at 1018 nm decreased as the P^{5+} -ion doping content further increased. By comparing the normalized spectra of the best samples from different series, the normalized fluorescence intensity of YP series at 1018 nm was significantly better than those of the other two series. In the YA series, rare earth ions were in an “Al-rich” environment and Yb-O-Si connections were gradually replaced by Yb-O-Al connections. In the YAP series, most Yb-O-Si connections were replaced by Yb-O-Al and Yb-O-P connections when the molar ratio of P^{5+} to $\text{Al}^{3+} < 1$, while most Yb-O-Si and Yb-O-Al connections were replaced by Yb-O-P connections when the molar ratio of P^{5+} to $\text{Al}^{3+} \geq 1$. This indicates that the encapsulation of P^{5+} by rare earth ions was better than that of Al^{3+} , i. e., the solubility of P^{5+} in rare earth ions was greater than that of Al^{3+} . In the YP series, rare earth ions were in a “P-rich” environment and most Yb-O-Si connections were replaced by Yb-O-P connections. This is because the coordination environment of Yb^{3+} ions in the codoping silica glass systems of YA, YAP, and YP was completely different, resulting in different spectral characteristics of Yb^{3+} in these three systems at 1018 nm.

Key words materials; Yb^{3+} -doped silica glass; 1018 nm tandem pumping; spectral performance; rare earth ion local environment

OCIS codes 160.2290; 160.3380; 160.4760