

稀土掺杂石英光纤预制棒制备工艺最新进展

刘 双^{1,2} 陈丹平¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所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 随着光纤激光器输出功率不断提高,高功率激光光纤的制备在工艺上要求更大尺寸的芯棒和对稀土掺杂光纤预制棒折射率分布更精确的控制。然而,多数现有的稀土掺杂石英光纤预制棒制备工艺是在通信光纤制备工艺的基础上发展而来的,其局限性逐步显现,因而迫切需要发展新工艺来制备高功率激光光纤预制棒。对一些制备稀土掺杂石英光纤预制棒的新工艺进行了介绍,并详细讨论了各工艺的优缺点。

关键词 激光器;石英光纤;预制棒制备;大模场面积;光子晶体光纤

中图分类号 TN244 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.110001

Recent Progress on Fabrication Technique of Rare Earth Doped Silica Fiber Preform

Liu Shuang^{1,2} Chen Danping¹

(¹ Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract With increasing output power of fiber lasers, the fabrication of high power laser fiber requires larger sized core rod and more precise control of the refractive index profile of rare earth doped fiber preforms. However, most of the existing preparation techniques of rare earth doped silica fiber preforms are based on the processes which were used to produce communication fibers and their limitations have gradually emerged. Therefore, it is urgent to develop new techniques to fabricate high power laser fiber preforms. In this paper, some newly developed preparation processes of rare earth doped silica fiber preform are elaborated, and then their advantages and shortcomings are discussed in detail.

Key words lasers; silica fiber; preform fabrication; large mode area; photonic crystal fiber

OCIS codes 060.2280; 060.2340; 060.5295; 140.3510

1 引言

随着半导体激光器及光纤材料制备工艺的发展,各种用途的光纤激光器纷纷面世。光纤激光器是第三代激光器,其出现是激光器发展历史上重要的里程碑。与其他固态激光器相比,光纤激光器具有光束质量优异、散热良好、增益高、激光阈值低、可调谐参数多、吸收和发射带宽宽、体积小以及可与其他光纤设备良好兼容等诸多优点,因此,其一出现便受到广泛关注。自1988年Snitzer等^[1]首次提出包层抽运光纤激光器以来,包层抽运技术成功地解决了将多模抽运光耦合到单模光纤纤芯的低效率问题,已被广泛地应用到光纤激光器和光纤放大器等领域,光纤激光器的输出功率也因之有了飞跃性的增长。

高速发展的激光切割、焊接等工业加工及高能激光武器等应用,对光纤激光器提出了更高的要求:一方

收稿日期: 2013-05-21; **收到修改稿日期**: 2013-06-27; **网络出版日期**: 2013-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51272262)

作者简介: 刘 双(1989—),男,博士研究生,主要从事特种玻璃和光子晶体光纤制备及性能等方面的研究。

E-mail: licorice113@163.com

导师简介: 陈丹平(1960—),男,研究员,主要从事稀土掺杂玻璃和光纤等方面的研究。

E-mail: d-chen@mail.siom.ac.cn(通信联系人)

面要求更高的输出功率,另一方面还要求输出的激光的模式尽可能接近单模,即要求输出的激光具备高亮度——这是因为高亮度的激光光斑具有更高的能量密度,工作效能更高。然而,高功率、高亮度的光纤激光器同时也带来了光纤材料的激光损伤和非线性效应的新问题。采用大芯径的激光光纤可以显著降低高功率下运转时纤芯的光功率密度,从而能够明显改善激光损伤的问题;对于非线性效应,除了激光光纤应具有更大的芯径以降低功率密度外,还应具有尽可能短的长度以减小非线性作用距离。同时,为了保证足够的激光增益,短光纤应该同时具有足够高的稀土掺杂浓度。

在这一背景下,1996年 Taverner 等^[2]首次提出大模场面积(LMA)的概念。大模场面积光纤通常是指具有较大的模场面积以及单模传输特性的光纤。这种光纤通常具有较大尺寸的纤芯,高功率下运转时纤芯的光功率密度较传统光纤小,因而具有较弱的非线性效应和较高的损伤阈值。但传统结构的大芯径光纤由于无法获得足够低的包层/纤芯折射率差,因而较难实现单模输出^[3]。为解决这一问题,1998年 Knight 等^[4]在大模场光纤的基础上提出了大模场面积光子晶体光纤(LMA-PCF)的设想。光子晶体光纤(PCF)具有在维持大模场面积的同时保持无截止单模的优越特性。采用大模场设计的光子晶体光纤融合了传统大模场光纤和光子晶体光纤的优势,有效地解决了传统大模场光纤激光器面临的大模场面积与单模传输的矛盾,因而受到相关研究人员的青睐^[5-7]。

然而,有源的稀土掺杂光子晶体光纤的制备,尤其是至为关键的稀土掺杂芯棒的制备,决定了这一优秀设计能否最终实用化。目前,稀土掺杂光子晶体光纤的制备工艺面临的挑战主要包括:将稀土离子按一定浓度均匀地掺杂进玻璃中,同时制备一定尺寸、与设计预期一致、具有优异光学质量的掺杂芯棒等。

本文对现有的一些制备稀土掺杂、主要是 Yb^{3+} 掺杂的光子晶体光纤预制棒的工艺进行了介绍,包括改进型化学气相沉积(MCVD)、外部气相沉积(OVD)、直接纳米粒子沉积(DND)、溶胶-凝胶法和粉末烧结工艺等,并详细讨论了各工艺的优缺点。

2 光纤预制棒制备工艺

2.1 改进型化学气相沉积工艺

MCVD 结合溶液掺杂法的工艺^[8]是目前商用的制备稀土掺杂光纤预制棒的最主要工艺。所谓溶液掺杂法是将内壁沉积有疏松 SiO_2 层的石英沉积管从沉积车床取下,竖直浸泡在含有稀土掺杂离子和共掺杂离子的溶液中,经过 1 h 或更长一段时间后,掺杂离子进入疏松芯层。然后将沉积管装回沉积车床,经过干燥、烧结、缩棒等处理,最终得到实心的光纤预制棒。该工艺源自于通信光纤预制棒的制造技术,可制得低损耗、光学质量优异的光纤预制棒,同时因其简便性和灵活性而被广泛用于稀土掺杂光纤预制棒的制造。

然而,与通信光纤通常传输低能光信号不同,用于高功率激光的光纤通常需要更大的纤芯/包层比和复杂得多的结构。尤其是随着大模场等光纤设计的出现,对制备光纤预制棒的工艺提出了更多、更新、更高的要求,如更大尺寸的芯棒、更高的掺杂浓度、更复杂并精确可控的掺杂浓度(折射率)分布、更小的折射率差和更低的芯层数值孔径(NA)等。气相掺杂工艺中用到的稀土离子的氯化物要在高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下才能具有足够的蒸气压以参与气相沉积过程,且物料在输送过程中容易发生凝结,对工艺设备的要求很高。所以,熔液掺杂法是目前 MCVD 工艺中实现稀土掺杂的主要方法。但是,传统 MCVD 结合溶液掺杂法的工艺制备的芯径和包层的折射率差大于 10^{-3} ,这对于应用在近红外波段的光纤意味着,欲实现单模运转则芯径必须小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。另外,受预制棒的缺陷率随沉积层数增加而增大以及氢氧焰加热能力不足等问题限制,传统的 MCVD 结合溶液掺杂法的工艺在制备具有大尺寸芯部的非单模用途预制棒时亦面临着很大的挑战,一般仅用于制备沉积层数 2~4 层的光纤^[9]。

稀土螯合物在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右就具有比较高的蒸气压,相比于稀土离子的氯化物,产生气相的设备较简单,同时在传输过程中不易发生凝结,因而可实现与 SiCl_4 的共沉积。印度中央玻璃与陶瓷研究所的 Saha 等^[10]采用芬兰 Nextrom 公司的包含有气相掺杂物输送单元的 MCVD 工艺设备来制备稀土掺杂石英光纤预制棒(图 1)。通过这一气相输送单元,以氦气为载气,将加热成为气体的稀土螯合物及 AlCl_3 等物质输送至反应沉积区,与另一管道中输送过来的 SiCl_4 等用于形成玻璃的物质气体同时反应沉积到沉积管内壁上,实现掺杂。

该工艺中,为得到均匀的掺杂,最为关键的是沉积管头部的带状燃烧器的温度。若温度过高,稀土化合

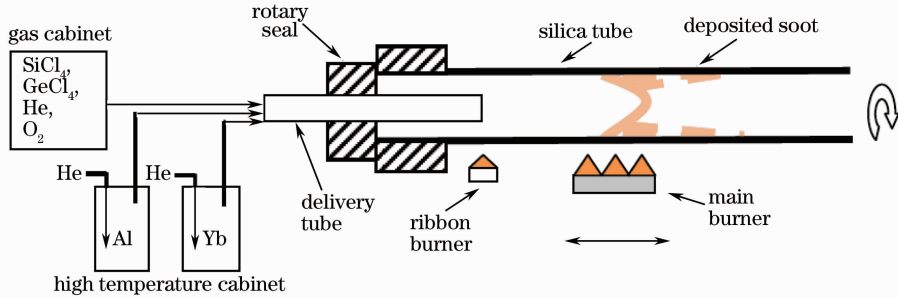


图1 带有气相输送单元的 MCVD 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MCVD system with vapor phase delivery unit

物会在到达反应沉积区之前就发生分解,进而以不可控的行为在反应沉积区沉积,还有可能在输送管内发生碳沉积。若温度过低,稀土化合物会在尚未到达带状燃烧器前就在输送管内发生冷凝、重结晶等,影响反应区的沉积效果。通过对工艺过程的优化,该工艺可以沉积 30 多层芯层,制备直径 10.5~11.1 mm、长度最大为 400 mm 的预制棒和 Yb_2O_3 最高掺杂浓度为 1.5% (物质的量分数) 的均匀掺杂(预制棒头尾两端的掺杂浓度波动为 4%~7%) 光纤。

南安普顿大学光电子研究中心(ORC)的 Webb 等^[9-11]提出在线溶液掺杂技术以替代 MCVD 工艺中的传统溶液掺杂技术来制备稀土掺杂光纤预制棒。该工艺与传统的溶液掺杂技术类似,但其不需要将沉积有疏松层的沉积管从车床上拿下,而是在沉积完疏松层后,从沉积管尾部通入一根细管,直接将含有掺杂物质的溶液输送至沉积管中实现掺杂(图 2)。这根输送细管一端与蠕动泵相连,可以根据疏松层的厚度调整溶液的输送速度。待疏松层被完全浸透后,撤去输送管。接下来,经过干燥、烧结、缩棒等处理,最后得到稀土掺杂预制棒。

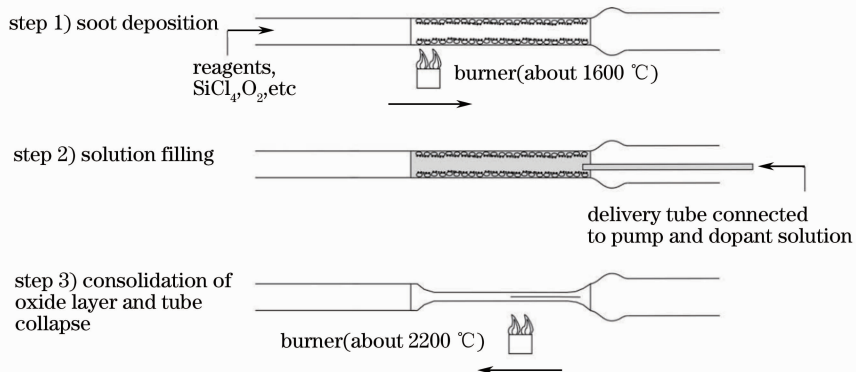


图2 MCVD 在线溶液掺杂工艺

Fig. 2 Schematic of MCVD *in-situ* solution doping process

与传统的溶液掺杂法相比,在线溶液掺杂工艺中沉积管在溶液浸泡过程中并未被完全填满,但与传统溶液掺杂中沉积管是竖向放置的不同,该工艺中沉积管的横向放置方式使得疏松层表面在掺杂物质的溶液的输送管被撤去后仍保留有一层掺杂溶液,这些残留的溶液在后面的干燥过程中挥发,保证了芯部的掺杂浓度。采用该工艺制备的 Yb 掺杂浓度为 1.07% (质量分数) 的 Yb/Al 共掺光纤预制棒的芯部数值孔径为 0.17 (对应的折射率差约为 0.01), 折射率波动约 5×10^{-4} 。拉制成双包层石英光纤后测得其 1285 nm 处的背景损耗为 38 dB/km, 采用 3.5 m 长的该光纤最大获得 13.7 W 激光输出, 对应的斜率效率为 79%。通过向内包层掺入 Al, 还制得了光纤芯部数值孔径为 0.07、内包层数值孔径为 0.12、Yb 掺杂浓度为 1.82% (质量分数) 的光纤, 获得的最大激光功率约为 11 W, 对应的斜率效率为 88%。

同为南安普顿大学光电子研究中心的 Boyland 等^[12-13]提出另一种替代传统溶液掺杂技术的工艺,即化学坩埚沉积法(CIC)。该方法基于制造低浓度稀土掺杂通信光纤的镧系螯合物气相掺杂工艺^[14]进行改进,不同于原有工艺中复杂的外部稀土螯合物加热及传输系统,该工艺在 MCVD 沉积管内部通过一个与加热源相连接的玻璃坩埚(图 3),对沉积管内盛有螯合物的坩埚加热,并通过反馈回路精确控制坩埚温度在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围内,保证

掺杂物质均匀、稳定地挥发。同时通入氦气作为载气,将气相螯合物传输至反应区,气态的玻璃形成物质与螯合物气体同时沉积在玻璃基质管内壁,实现掺杂。螯合物与气态的玻璃形成物质在反应区之前是隔离开的,且整个过程中沉积管保持旋转。最后经过干燥、烧结、缩棒等处理,得到稀土掺杂光纤预制棒。

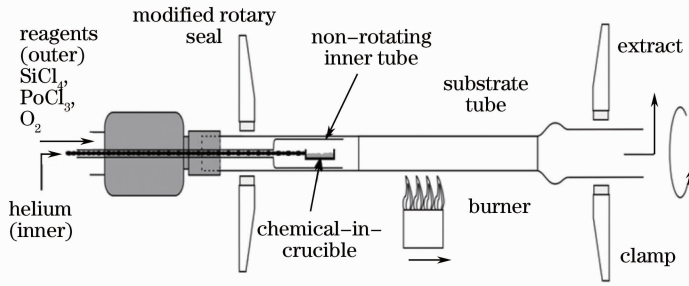


图3 化学坩埚法制备 MCVD 预制棒示意图

Fig. 3 Schematic of CIC technique for MCVD preform fabrication

在 MCVD 化学坩埚沉积工艺中,稀土掺杂物直接在沉积车床上的沉积管的内部靠近沉积区处加热,有利于增加沿套管长度方向掺杂物质的均匀性。另外,稀土离子和共掺杂离子与二氧化硅沉积物同时沉积在玻璃基质管内壁上,有利于改善稀土离子的团簇聚集现象。采用该工艺制备的掺 Al 无源石英光纤预制棒的数值孔径为 0.28~0.31,折射率波动小于 10%;拉制成芯径/外径为 10/125 μm 的光纤后,测得其 1285 nm 处的背景损耗最低为 16 dB/km。制备的 Yb 掺杂浓度最高为 2.06% (质量分数) 的 Yb/Al/P 共掺光纤,其 1285 nm 处的背景损耗随 Yb 浓度不同在 30~70 dB/km 波动。采用制备的 Yb 掺杂浓度为 2% (质量分数)、D 形内包层结构的双包层光纤进行激光测试,最大获得 200 W 的激光输出,对应的斜率效率为 72%。

除上述两种方法之外,也有一些研究人员基于 MCVD 工艺提出了其他的一些改进措施,包括将氢氧焰加热改为窄温区的特殊石墨炉加热方法^[15]以消除氢氧焰引入羟基的影响,以及一些针对传统溶液掺杂方法的改进,如原子层沉积法^[16]以及其他气相掺杂法^[10]等,但这些基于 MCVD 的工艺仍然难以制备具有高光学质量、高均匀性和大尺寸的稀土离子掺杂光纤预制棒。

在 MCVD 工艺中,沉积的疏松层的孔隙度难以精确调控,稀土掺杂依赖于稀土离子在疏松芯层中的扩散过程,这些都使得对掺杂浓度(折射率)均匀性的精确控制不易实现。另一方面,石英玻璃是一种导热性很差的材料,制备的预制棒直径很大时,很难保证从预制棒的外表面到芯部的温度是均匀的。同时,稀土离子在高温软化的玻璃中存在由低温部位向高温部位迁移的趋势,因而直径过大的稀土掺杂预制棒容易出现掺杂浓度不均匀的现象。所有这些问题在将 MCVD 工艺应用在制造对折射率要求更加苛刻的复杂结构激光光纤,如大模场面积光子晶体光纤等时愈发凸显,严重限制了 MCVD 工艺在大模场面积激光光纤的制备方面的应用。再加上 MCVD 制备大尺寸稀土离子掺杂芯棒的效率低、周期长,成本高,因此,迫切需要开发其他芯棒制造工艺以满足高功率激光光纤技术发展的需要。

2.2 外部气相沉积工艺

美国 Corning 公司开发的 OVD 制备稀土掺杂石英芯棒的工艺^[17]以氧气作为载气,将含有 Yb、Al 的气相前驱物(Yb、Al 的金属有机螯合物)输送至烧嘴,使其在氢氧焰处发生水解反应生成粉尘微粒并沉积在基棒(通常为 Al_2O_3 陶瓷或者高纯石墨材质)上。而后移除基棒,将带有中心孔的疏松棒体放入高温炉内进行纯化、烧结处理,最终得到无气泡的透明的实心玻璃棒,即芯棒。整个工艺的示意图如图 4 所示。

作为基于火焰水解反应机理的工艺的一种[另外一种是轴向气相沉积(VAD)],相较于传统的 MCVD 结合溶液掺杂法工艺,OVD 工艺中所有的沉积物料,包括掺杂物质,均是以气态人工合成的,整个沉积过程不涉及非人工合成物料,因而最终制得的预制棒中杂质含量低,再加上芯层 OH^- 的含量可以控制在很低的水平(低于 10^{-8}),故沉积的芯层和包层的损耗较低(分别为 3 dB/km 左右和 10 dB/km 以下)。掺杂离子与玻璃形成物质同时沉积在基棒上,降低了掺杂离子发生团簇的可能,因而该工艺可以在实现较高浓度的掺杂的同时不致引起 Yb^{3+} 量子效率的降低和光纤背景损耗的增大。MCVD 工艺中所使用的沉积管多为无掺杂的纯石英玻璃管,因而 MCVD 工艺制得的预制棒的包层折射率无法调控。而 OVD 工艺中芯层和包层的成

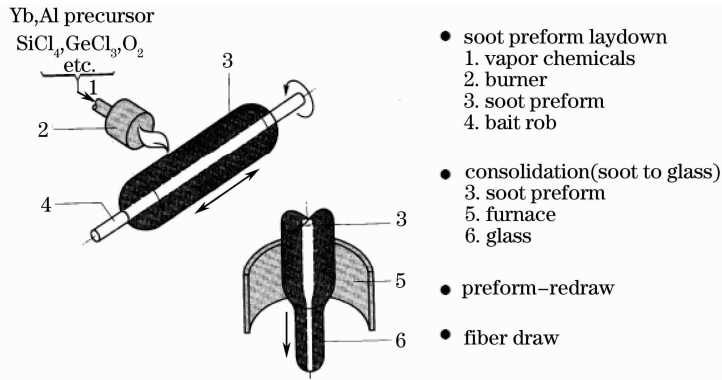


图4 OVD工艺示意图

Fig. 4 Schematic of the OVD process

分均可灵活调控,易于实现预期的折射率分布,可以制得具有较低芯层数值孔径的预制棒。另外,OVD工艺的沉积是中心对称的,光纤的几何尺寸精度高,可制得低损耗、高强度的光纤预制棒。整个OVD工艺过程中不存在作为沉积套管的石英管,没有沉积管尺寸限制,通过多层沉积,可以制造大尺寸预制棒。生产出的大型预制棒可重达2~3 kg,甚至更重,可供拉制成100~200 km或更长的光纤。根据目前的报道,采用OVD工艺制备的具有低芯层NA(小于0.05)、高包层NA(大于0.32)的“全玻璃”结构(即包层亦由玻璃组成)的双包层光纤已实现斜率效率为82%、最大功率高于80 W的激光输出。

OVD工艺的不足之处是设备复杂、昂贵,并且在基棒移除时会导致预制棒中心部位折射率分布紊乱进而引起光纤传输性能降低等。

2.3 纳米粒子直接掺杂

美国nLIGHT公司的Simo等^[18-19]开发出类似OVD技术的纳米粒子直接沉积工艺。如图5所示,DND工艺与OVD工艺的不同主要在于,DND工艺是分别通过两个烧嘴注入稀土化合物和其他共掺杂化合物等原子化的液体物料以及SiCl₄等气体物料至氢氧焰处,物料在氢氧焰作用下发生反应,部分反应物以颗粒的形式直接沉积在基棒上。注入两个烧嘴的物料的量通过计算机进行实时精确控制。

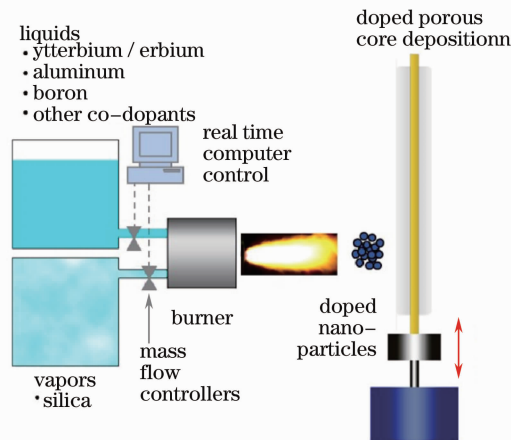


图5 DND工艺示意图

Fig. 5 Schematic of DND process

沉积过程完成后,移去基棒,在高温炉内进行干燥、清洁、烧结和缩棒,得到实心的芯棒。最后在芯棒外套上圆形或者其他特定形状的石英套管,热处理即得到预制棒。目前,采用DND工艺制备的已经商用化的Yb1200-20/400DC光纤[Yb掺杂浓度为0.12%(质量分数),芯层NA为0.07,芯径为20 μm]在920 nm抽运下已实现最大450 W的输出功率,对应的斜率效率为69%。

DND工艺与MCVD工艺相比,只需一次操作即可完成掺杂,掺杂物质和其他用于调节折射率的物质与形成玻璃基质的颗粒同时沉积在基棒上,是直接的掺杂方法,保证了预制棒的材料均匀性(径向掺杂浓度波

动低于 5%),抑制了掺杂离子团簇的沉积。沉积颗粒通过蒸发-冷凝过程形成,为纳米尺度(从 10 nm 至 100 nm 可调),远较 MCVD 工艺沉积颗粒的微米尺度为小且粒径分布窄(± 15 nm),能够精确调控每一沉积层,可以制备具有高均匀性、高掺杂浓度、高光学质量和良好工艺稳定性的预制棒。还可以通过对该工艺进行调整,将其应用于制备矩形等异形预制棒。另外,该工艺通过对送入反应区的气体和液体原料的稳定性和可靠性的控制,以及对沉积颗粒粒径分布的影响因素如气体和液体的流量、气体流速等的研究,可以实现对沉积颗粒粒径分布和折射率分布的控制的改进。该工艺还适于制备大芯径且对折射率、掺杂浓度和预制棒外形等参数有严苛要求的预制棒,如局部掺杂纤芯光纤^[20]等。

然而,由于火焰处生成的纳米颗粒仅有部分最终被玻璃化,因而该工艺效率不够高,制备一定尺寸的预制棒耗时较长。另外,该工艺同 OVD 工艺一样,设备比较复杂和昂贵。

2.4 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是指将金属有机化合物或无机化合物经过水解缩聚过程逐渐凝胶化以及经过必要的热处理,最终得到氧化物或其他固体化合物的工艺方法。传统的溶胶凝胶法制备稀土掺杂预制棒的工艺一般是先采用浸渍提拉法在玻璃管的内壁形成一层含稀土掺杂离子的溶胶膜,经后续热处理等步骤最终制得稀土掺杂预制棒^[21]。这种工艺最初多用于制备 Nd^{3+} 掺杂的玻璃。2007 年,瑞士伯尔尼大学的 Pedrazza 等^[22]首次发表了将溶胶凝胶法用于制备 Yb/Al 共掺石英光纤并实现激光输出的结果。其具体制备工艺是先将正硅酸乙酯(TEOS)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、去离子水及无水乙醇混合得到 $\text{Yb}_1\text{Al}_{10}(\text{SiO}_2)_{89}$ 溶胶。然后采用类似传统 MCVD 溶液掺杂法的工艺,将经过清洁处理的石英管浸泡在制备的溶胶里,经过多个浸泡、玻璃化循环步骤和烧结、缩棒等热处理,最后得到 Yb/Al 掺杂的石英玻璃棒。

溶胶凝胶制备稀土掺杂石英预制棒的工艺过程中,掺杂离子是以液相的形式引入液相的,因而可以实现多种掺杂离子、高浓度、分子水平均匀的掺杂。另外,溶胶凝胶法工艺使得在较低温度下(远低于一般工艺所要求的 2000 °C 甚至更高)制备掺杂石英玻璃棒成为可能,大大降低了制备成本。

2012 年,伯尔尼大学的 Etissa 等^[21]提出另外一种溶胶凝胶法制备稀土掺杂石英预制棒的工艺。这种工艺的第一步仍然采用与传统溶胶凝胶法类似的工艺制备含有稀土离子的 SiO_2 溶胶。与传统溶胶凝胶工艺不同的是,制备的掺杂溶胶直接在 70 °C~150 °C 下凝胶化,然后经过干燥、去除残留有机物、烧结等若干热处理步骤后得到多孔的掺杂凝胶材料。接着,将制备的掺杂的凝胶材料球磨后用 CO_2 激光器熔融制成透明的掺杂小球(粒径约 250 μm)。最后,将制备的掺杂小球放在一端封闭的石英管中烧结得到稀土掺杂石英预制棒。

相比传统溶胶凝胶法,这种工艺由于多孔的掺杂凝胶材料极易吸附空气中的水分等杂质,因而最终制得的掺杂石英预制棒的背景损耗较高(350 dB/km)。另外,溶胶凝胶工艺中引入的有机物不易彻底除去,若在制得的预制棒中残留碳元素,则有可能使部分 Yb 元素以 Yb^{2+} 的形式存在,而 Yb^{2+} 会导致光致暗化效应显著增加并影响最终成品激光运转的长期稳定性。

2013 年,法国里尔第一大学的 Assaad 等^[23]将通过溶胶凝胶法制得的透明的多孔二氧化硅棒体^[24]在 Yb 的乙醇溶液中浸泡以实现稀土掺杂并制得直径 1.5 cm、长度 7 cm 的 Yb 掺杂石英玻璃棒。在制得的掺杂玻璃棒中心直径 14 mm 的区域上测得 Yb 的浓度为 0.25% \pm 0.03%(质量分数),折射率波动低于 1.1×10^{-5} ,1200 nm 处测得的芯部损耗约为 40 dB/km。采用堆拉法制备的光子晶体光纤获得了最大为 230 mW 的 1034 nm 激光输出功率,对应的斜率效率为 73.5%。该方法能够制备 Yb 均匀掺杂的较大尺寸的石英玻璃棒,但目前报道的输出的激光功率太低,这有可能是因为该工艺未能较好地除去块体玻璃中残留的碳所致。因而,这种方法成熟应用于制备稀土掺杂石英玻璃棒及光子晶体光纤预制棒尚有待进一步的优化。

2.5 粉末烧结工艺及石英砂玻璃化工艺

2008 年,德国 Heraeus 公司的 Langner 等^[25-29]提出通过烧结掺杂高纯 SiO_2 颗粒来制备块体稀土掺杂石英玻璃的工艺(图 6)。首先,将采用化学气相沉积法合成的高纯的多孔的 SiO_2 纳米颗粒分散在超纯水和氨溶液中得到触变性的悬浮溶液。接着,向悬浮溶液中继续加入含稀土化合物和共掺化合物的水溶液并控制溶液的 pH 值,使掺杂化合物发生水解反应后以氢氧化物的形式吸附在 SiO_2 颗粒表面。然后,通过旋转蒸发仪蒸发悬浮液并经过干燥、纯化及一些后续处理,由掺杂的 SiO_2 悬浮溶液制得含有掺杂离子的多孔 SiO_2 颗粒。该步骤中,多孔 SiO_2 颗粒的大小至关重要。他们认为初始颗粒的大小在 10~50 nm 和烧结处

理前的含有开口气孔的颗粒的大小在 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 是合适的。将得到的掺杂 SiO_2 颗粒用等静压成型的方法制成预制棒,经过干燥和 $900\ \text{C}$ 氯气处理后,再进行预烧结以得到具有一定致密程度的预制棒。最后,采用气氛烧结炉将预烧结的预制棒玻璃化,制得均匀、无气泡的 Yb 掺杂石英玻璃棒。经过钻孔、研磨抛光等机械加工和表面化学处理等步骤后,即可得到 Yb 掺杂石英玻璃预制棒成品。

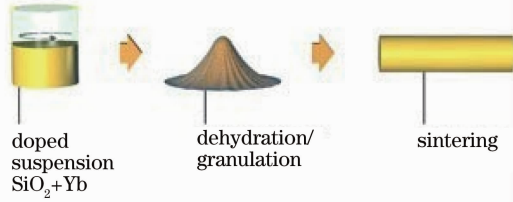


图 6 粉末烧结工艺示意图

Fig. 6 Powder Sintering Technique

图 7 为含有掺杂离子的 SiO_2 颗粒和最终制得的 Yb 掺杂石英芯棒。目前,采用该工艺制备的超大模场面积(XLMA)单根光纤最大输出功率已经超过 $5\ \text{kW}$,且在 $4\ \text{kW}$ 功率下运转 $1700\ \text{h}$ 的输出功率稳定性实验表明该光纤具有良好的光致暗化性能(每工作 $500\ \text{h}$,功率下降约 5%)^[28]。

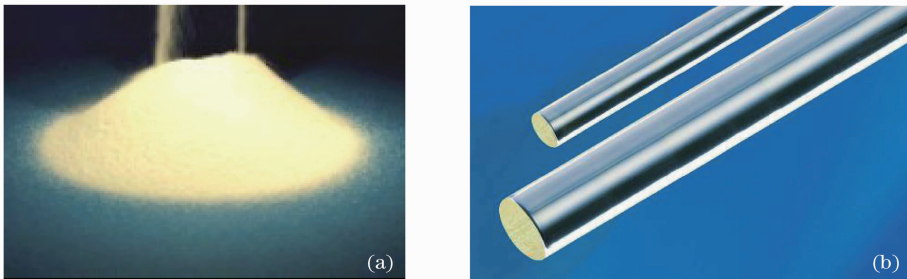


图 7 (a) 掺杂 SiO_2 颗粒和(b)最终制得的掺杂石英棒

Fig. 7 (a) Yb-doped granule and (b) Yb-doped rods

不同于 MCVD 等直接沉积的工艺,采用粉末烧结工艺制备的 SiO_2 颗粒是均匀地分散在悬浮液中的,并未直接在管内进行沉积,因而最终制得的掺杂石英棒不受外部包层管的限制,可以直接用作有源纤芯,且能够容易地加工成各种形状的芯棒,如正方形、六角形、八边形等,可以满足单/双/多包层光纤、多芯光纤、光子晶体光纤等诸多复杂光纤设计的制备要求。采用粉末烧结工艺可以制得 Yb_2O_3 浓度高达 0.25% (物质的量分数,相当于 1.5% Yb) 的芯棒,并可实现对掺杂浓度的精确控制(图 8),因而制得的掺杂石英玻璃棒具有非常好的可重复性。高度均匀的掺杂又保证了芯棒折射率的均匀性,易于实现严格的阶跃型折射率分布。由于粉末烧结法工艺过程中的物料均为人工化学合成,可严格控制过程中的污染源,因而制得的掺杂石英棒的

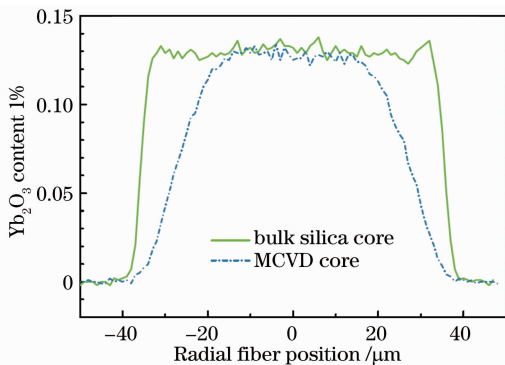


图 8 粉末烧结工艺和 MCVD 工艺制备光纤 Yb_2O_3 浓度分布图

Fig. 8 Distribution of Yb_2O_3 in two fiber cores

based on powder sintering technique and MCVD process

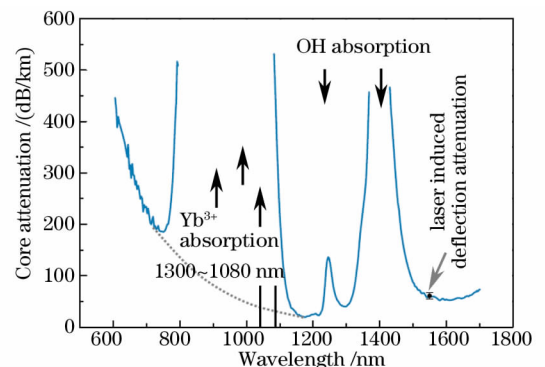


图 9 粉末烧结法制备的光纤的纤芯损耗谱

Fig. 9 Core attenuation of fiber fabricated through powder sintering technique

还具有很高的纯净度,利于获得较低的背景损耗(图 9,1200 nm 处的损耗低于 20 dB/km)。

通过对烧结过程的优化,粉末烧结工艺可以获得具有低 Yb^{2+} 含量、低缺陷率、无气泡的大尺寸芯棒(直径大于等于 15 mm,长度大于等于 150 mm)。这样的大尺寸有源芯棒使超大模场面积光纤设计成为可能。对 XLMA 设计而言,在激活离子数量一定的情况,掺杂芯径越大,所需要的掺杂浓度就越低,从而与掺杂浓度相关的光子暗化效应就会得到明显的改善,也就更利于热量的管理,这对光纤激光器获得稳定的、高质量的高功率激光输出是十分有利的。另外,粉末烧结法结合等离子体外部沉积技术(POD),先在 Yb 掺杂石英芯棒外表面沉积一层石英玻璃,然后再沉积一层低折射率的掺氟石英玻璃即可制得全玻璃双包层光纤预制棒,这种方法克服了传统的聚合物外包层难以承受光纤在高功率激光运转时产生的高温的弊端,在高功率激光光纤预制棒,尤其是一些特殊形状预制棒的制备上独具优势。

2009 年,法国的 Devautour 等^[30]开发了另一种石英砂烧结法制备稀土掺杂石英预制棒的工艺。首先,在纯石英玻璃管中填充由溶液掺杂法制得的 Yb/Al 共掺杂石英砂(石英砂大小约 $0.125 \mu\text{m}^3$)。将这根石英管(内层管),置于更粗的石英管(外层管)中,二者之间的空隙用较大颗粒的(约 $3.4 \times 10^6 \mu\text{m}^3$)未掺杂的石英砂填充(图 10)。移除内层管后,将整个结构在通入清洁气体的条件下加热到 $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ 使石英砂玻璃化,最终得到的致密的预制棒。

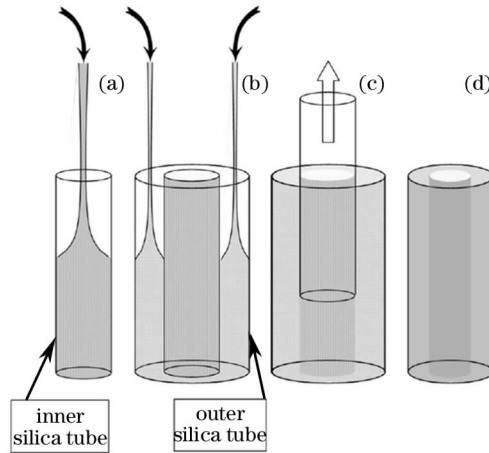


图 10 石英砂玻璃化工艺

Fig. 10 Schematic of granulated silica method

该工艺可以很方便地调整各部分材料的化学组份以获得期望的纤芯与包层的折射率差;再加上结构排布上的灵活性,该工艺尤其适于制造多种复杂结构设计的光纤,如多芯光纤、微结构光纤等。与 MCVD 工艺需要多层沉积来制备大芯径预制棒不同,颗粒石英工艺的简单性使其可以克服 MCVD 工艺多层沉积带来的折射率不均匀的问题。另外,采用该工艺制备大芯径预制棒所需要的时间与最终制得的掺杂芯部的尺寸无关,因而可以快速地制得所需的大芯径预制棒(在整个 MCVD 工艺中,制备掺杂芯部耗时最多)。但该工艺尚无法有效消除杂质,尤其是在高浓度稀土掺杂的情况下,这些杂质可能会导致预制棒芯部在光纤拉制过程中发生析晶。同时,若石英砂的粒径过小,则其中的吸附水和羟基很难排除,最终得到的烧结棒中会存在大量的气泡;若粒径过大,又难以保证烧结棒的亚微观均匀性。目前,采用该工艺制得的光纤的背景损耗较高(约 800 dB/km)。

2.6 国内进展

国内,在稀土离子掺杂预制棒的制备上亦有相关研究人员开展了一些探索工作并取得了一定进展。

2008 年,复旦大学 Li 等^[31]发表了将含掺杂离子的溶胶通过浸渍提拉-快速退火法掺杂到石英基质中制备 Yb 掺杂浓度为 1.43%(质量分数)的石英光纤,并在 1053 nm 实现 106 mW 激光输出(斜率效率为 88.4%)的结果。

2011 年,燕山大学韩颖等^[32]提出利用熔融法来制备 Yb 掺杂石英玻璃。该方法是将高纯的 SiO_2 粉末(粒度约 $1 \mu\text{m}$)分批次加入含有掺杂离子的乙醇溶液中,充分搅拌浸泡后,蒸发水分得到干燥的、含有掺杂离子的石英粉末。随后在氧化气氛下于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下进一步脱水,最后在高温氧化气氛下熔融得到掺杂石

英玻璃块,切割加工后得到掺杂光子晶体光纤用芯棒。Xia 等^[33]也报道了类似的工艺。刘建涛等^[34]采用类似工艺(以接近 3000 °C 的等离子体炉作为熔融石英玻璃的设备)制得了 Yb 掺杂石英玻璃并实现荧光输出。这种工艺的流程非常简单,但是,要在 2000 °C 甚至更高的高温下满足氧化气氛的条件在加热工艺上难度非常大,并且这种工艺采用的粉末的粒度较大(约 1 μm),采用高温熔融的方法来实现稀土掺杂很可能导致稀土离子团簇引起玻璃分相,进而带来玻璃损耗增加和发光效率降低等问题。

2012 年,中国科学院上海光学精密机械研究所刘少俊等^[35-38]采用溶胶凝胶法制备均匀 Yb³⁺ 掺杂石英芯棒,其 OH 含量最低仅为 9.6×10^{-6} ,荧光寿命最高可达 960 μs 。采用该掺杂芯棒制备的光子晶体光纤实现了最大 32 W 的激光输出,对应的斜率效率为 49%。

最后,为方便对照,将各制备工艺制备的光纤及其激光实验结果汇总如表 1 所列,其中 Sol-gel 为溶胶凝胶法, Powder sintering technology 为粉末烧结法。

表 1 各工艺制备光纤汇总表

Table 1 Summary of fibers fabricated through various processes

Process	Fiber geometry / μm	Yb concentration, core /cladding NA	Background loss /dB/km	Maximum power /W	Slope efficiency /%
Conventional MCVD	50/850	3.7×10^{-3} , 0.06/0.48	—	2100	74
<i>In-situ</i> doping method	—	1.07×10^{-2} 0.17/0.49	38 (1285 nm)	13.7	79
	27/400	1.85×10^{-2} 0.07/0.49	—	~11	88
Chemical-in-crucible method	10/125	2.06×10^{-2} —	30~70 (1285 nm)	—	84
	40/400	2.0×10^{-2} —	30~70 (1285 nm)	200	72
OVD	30/350	1.0539×10^{-2} 0.05/0.32	1 (1310 nm)	—	82
DND	20/400	1.2×10^{-3} 0.07/0.46	10 (1300 nm)	450	69
Sol-gel	PCF	2.5×10^{-3} —	40 (1200 nm)	0.23	74
Powder sintering technology	100/1000	1.5×10^{-2} 0.12/0.26	20 (1200 nm)	5000	26*

* Wall-plug efficiency

3 结束语

本文介绍了国内外现有的一些制备稀土石英掺杂光纤预制棒的工艺,并详细讨论了各工艺的优缺点。

MCVD 结合溶液掺杂法的工艺是目前最为成熟的、商业化的工艺,但在对高功率光纤激光器的应用需求日益增长,尤其是大模场面积光子晶体光纤因其优异的单模特性受到科研人员青睐的背景下,这种工艺显然已经难以适应新型大模场面积高功率激光光纤的制备要求。虽然也有诸多研究人员在为改进 MCVD 工艺而努力,但效果并不十分理想。

以 Heraeus 公司为代表,新近发展起来的粉末烧结或石英砂掺杂工艺能够较好地克服传统 MCVD 工艺的一些不足,如难以实现非常均匀的掺杂浓度分布和大尺寸的稀土掺杂石英玻璃的制备等。自 2008 年报道以来,利用这种工艺已经能够制备出性能优异的稀土掺杂双层光纤,并成功实现高达 5kW 的激光输出。因此,粉末烧结工艺可能是未来制备均匀稀土掺杂石英玻璃预制棒的备选工艺之一。然而,目前粉末烧结工艺在制备有源石英光子晶体光纤方面的结果仍然较少,更多的报道是集中在普通双层光纤的制备上。大模场光子晶体光纤在光束质量上相对普通双层光纤有着明显的优势。同时,这种新型结构的光纤对掺杂

石英玻璃与纯石英玻璃的折射率差的要求非常苛刻,依照现有的工艺,尚不能有效地解决这一问题。这可能是粉末烧结工艺应用于稀土掺杂大模场石英光子晶体光纤的报道仍然较少的原因之一。不过,随着对稀土掺杂光纤预制棒的制备工艺,尤其是芯棒的制备工艺中涉及的宏、微观过程及其机理的更深入的研究,伴随着对现有工艺的进一步优化和新工艺的出现,这些工艺上的问题将得到较好的解决,大模场面积光子晶体光纤也将高功率光纤激光器及其应用方面发挥更大的作用。

参 考 文 献

- 1 E Snitzer, H Po, F Hakimi, *et al.*. Double clad, offset core Nd fiber laser[C]. Optical Fiber Sensors, 1988, PD5.
- 2 D Taverner, A Galvanauskas, D Harter, *et al.*. Generation of high-energy pulses using a large-mode-area erbium-doped fiber amplifier[C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, 1996. 496—497.
- 3 Lou Qihong, Zhou Jun, Zhang Haibo, *et al.*. Recent progress of large core fiber lasers[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(9): 2235—2241.
楼祺洪, 周 军, 张海波, 等. 大芯径光纤激光器的新进展[J]. 中国激光, 2010, 37(9): 2235—2241.
- 4 J C Knight, T A Birks, R F Cregan, *et al.*. Large mode area photonic crystal fibre[J]. Electron Lett, 1998, 34(13): 1347—1348.
- 5 Zhou Qinling, Lu Xingqiang, Zhang Guang, *et al.*. Mode characteristics of a large mode area flattened-mode photonic crystal fiber[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(5): 1497—1500.
周秦岭, 卢兴强, 张 光, 等. 大模面积平顶模场光子晶体光纤模式分析[J]. 光学学报, 2010, 30(5): 1497—1500.
- 6 Feng Suyu, Wang Meng, Yu Chunlei, *et al.*. 260 μm core single-mode ultra-large mode area photonic crystal fiber[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0205004.
冯素雅, 王 孟, 于春雷, 等. 260 μm 芯径超大模场光子晶体光纤实现准单模传输[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0205004.
- 7 Yi Changshen, Zhang Peiqing, Dai Shixun, *et al.*. Research progress of large-mode area photonic crystal fibers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(10): 100001.
易昌申, 张培晴, 戴世勋, 等. 大模场光子晶体光纤研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(10): 100001.
- 8 J E Townsend, S B Poole, D N Payne. Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibres[J]. Electron Lett, 1987, 23(7): 329—331.
- 9 A S Webb, A J Boyland, R J Standish, *et al.*. MCVD *in-situ* solution doping process for the fabrication of complex design large core rare-earth doped fibers[J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356(18-19): 848—851.
- 10 M Saha, A Pal, R Sen. Vapor phase chelate delivery technique for fabrication of rare earth doped optical fiber[C]. International Conference on Fibre Optics and Photonics, 2012, TPo. 12.
- 11 A S Webb, A J Boyland, R J Standish, *et al.*. *In-situ* solution doping technique for novel geometry rare-earth doped fiber fabrication[C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, 2010. JTud35.
- 12 A J Boyland, A S Webb, S Yoo, *et al.*. Optical fiber fabrication using novel gas-phase deposition technique[J]. J Lightwave Technol, 2011, 29(6): 912—915.
- 13 A J Boyland, A S Webb, M P Kalita, *et al.*. Rare earth doped optical fiber fabrication using novel gas phase deposition technique[C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, 2010. CThV7.
- 14 R P Tumminelli, B C Mccollum, E Snitzer. Fabrication of high-concentration rare-earth doped optical fibers using chelates [J]. J Lightwave Technology, 1990, 8(11): 1680—1683.
- 15 A A Malinin, A S Zlenko, U G Akhmetshin, *et al.*. Furnace chemical vapor deposition (FCVD) method for special optical fibers fabrication[C]. SPIE, 2011, 7934: 793418.
- 16 J J Montiel i Ponsoda, L Norin, C Ye, *et al.*. Ytterbium-doped fibers fabricated with atomic layer deposition method[J]. Opt Express, 2012, 20(22): 25085—25095.
- 17 J Wang, S Gray, D T Walton, *et al.*. Advanced vapor-doping, all-glass double-clad fibers[C]. SPIE, 2008, 6890: 689006.
- 18 T Simo, S Mikko, K Joona, *et al.*. The potential of direct nanoparticle deposition for the next generation of optical fibers [C]. SPIE, 2006, 6116: 61160G.
- 19 J J Koponen, L Petit, T Kokki, *et al.*. Progress in direct nanoparticle deposition for the development of the next generation fiber lasers[J]. Opt Eng, 2011, 50(11): 111605.
- 20 C Ye, J J Koponen, T Kokki, *et al.*. Confined-doped ytterbium fibers for beam quality improvement: fabrication and performance[C]. SPIE, 2012, 8237: 823737.
- 21 D Etissa, M Neff, S Pilz, *et al.*. Rare earth doped optical fiber fabrication by standard and sol-gel derived granulated oxides [C]. SPIE, 2012, 8426: 84261I.
- 22 U Pedrazza, V Romano, W Luthy. $\text{Yb}^{3+} : \text{Al}^{3+}$: sol-gel silica glass fiber laser[J]. Opt Mater, 2007, 29(7): 905—907.
- 23 B Assaad, H E Hamzaoui, I Fsaifes, *et al.*. A pure silica ytterbium-doped sol-gel-based fiber laser[J]. Laser Phys Lett, 2013, 10(5): 055106.

- 24 H E Hamzaoui, L Courthéoux, V N Nguyen, *et al.*. From porous silica xerogels to bulk optical glasses; the control of densification[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121(1-2): 83–88.
- 25 A Langner, G Schötz, M Such, *et al.*. A new material for high power laser fibers[C]. *SPIE*, 2008, 6873: 687311.
- 26 A Langner, M Such, G Schötz, *et al.*. Development, manufacturing and lasing behavior of Yb-doped ultra large mode area fibers based on Yb-doped fused bulk silica[C]. *SPIE*, 2010, 7580: 75802X.
- 27 M Leich, F Just, A Langner, *et al.*. Highly efficient Yb-doped silica fibers prepared by powder sinter technology[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(9): 1557–1559.
- 28 A Langner, M Such, G Schötz, *et al.*. Design evolution, long term performance and application tests of extra large mode area (XLMA) fiber lasers[C]. *SPIE*, 2013, 8601: 86010G.
- 29 A Langner, T Kayser, G Schötz, *et al.*. Method for Producing Doped Quartz Glass[P]. *U S Patent*, 20100251771A1, 2010-10-07.
- 30 M Devautour, P Roy, S Férier, *et al.*. Nonchemical-vapor-deposition process for fabrication of highly efficient Yb-doped large core fibers[J]. *Appl Opt*, 2009, 48(31): G139–G142.
- 31 Y Li, J Huang, Y Li, *et al.*. Optical properties and laser output of heavily Yb-doped fiber prepared by sol-gel method and DC-RTA technique[J]. *J Lightwave Technol*, 2008, 26(18): 3256–3260.
- 32 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): 054212.
- 33 C Xia, G Zhou, L Hou, *et al.*. Preparation of Yb³⁺-doped silica-based glass for high power laser applications[C]. *Conference on Electronic and Mechanical Engineering and Information Technology*, 2011, 2: 816–819.
- 34 Liu Jiantao, Zhou Guiyao, Xia Changming. Fabrication of Yb³⁺/Al³⁺ co-doped large-mode-area photonic crystal fiber based on powder sintering technology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, 42(5): 552–554.
刘建涛, 周桂耀, 夏长明. 基于粉末烧结技术制备镱铝共掺大模场面积光子晶体光纤[J]. *光子学报*, 2013, 42(5): 552–554.
- 35 Liu Shaojun. Investigation on Fabrication and Spectroscopic Properties of Yb³⁺-Doped Silica Glass and PCF Fiber by Sol-Gel Method[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2012.
刘少俊. 溶胶-凝胶法制备掺镱石英玻璃和光子晶体光纤的研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2012.
- 36 Shaojun Liu, Haiyuan Li, Yongxing Tang, *et al.*. Fabrication and spectroscopic properties of Yb³⁺-doped silica glasses using the sol-gel method[J]. *Chin Opt Lett*, 2012, 10(8): 081601.
- 37 S Wang, Z Li, C Yu, *et al.*. Fabrication and laser behaviors of Yb³⁺ doped silica large mode area photonic crystal fiber prepared by sol-gel method[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(9): 1752–1755.
- 38 W Li, Q Zhou, L Zhang, *et al.*. Watt-level ytterbium-doped silica glass fiber laser with a core made by sol-gel method[J]. *Chin Opt Lett*, 2013, 11(9): 091601.