

文章编号:1004-4213(2010)05-0820-3

## 掺镱石英光纤预制棒的制备与表征\*

冯高锋, 吴钧, 潘晋, 张立永<sup>†</sup>

(浙江富通光纤技术有限公司, 浙江 富阳 311422)

**摘要:**采用改进化学汽相沉积结合溶液掺杂法制备了掺镱石英光纤预制棒, 并研究了不同镱掺杂浓度下的吸收光谱和发光光谱. 吸收光谱和发光光谱的强度随着  $\text{YbCl}_3$  溶液浓度的增大而增强. 在不产生失透的前提下, 得到预制棒芯层能够掺杂的  $\text{YbCl}_3$  溶液最大浓度为 0.057 mol/L.

**关键词:**掺镱光纤预制棒; 改进化学汽相沉积工艺; 溶液掺杂; 吸收光谱; 发光光谱

中图分类号: TN244

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103905.0820

### 0 引言

近年来, 随着掺镱光纤激光器输出功率的突破, 再加上其光束质量好、结构紧凑、易于集成等诸多优点, 它不但在激光打标、激光切割和激光焊接等工业激光领域已占据了相当的市场份额, 更在医疗、军事等诸多领域存在巨大的潜在应用优势. 而未来掺镱光纤激光器性能提升仍将依赖于光纤的设计与制备工艺的不断进步, 对于掺镱光纤未来研究趋势是进一步提高镱离子的浓度和分散性, 以提高其功率、降低其阈值、使其结构更紧凑、光束质量更好. 因此, 研究掺镱光纤的设计方法和制备工艺意义重大.

掺镱光纤是制作高功率光纤激光器的关键部件. 掺镱光纤需要高浓度掺杂从而有效吸收抽运光. 高浓度掺杂还可以减小光纤长度抑制非线性效应. 然而纯石英光纤中高浓度掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  容易发生团簇, 甚至使预制棒芯部出现析晶, 从而使预制棒的芯部呈白色不透明状, 严重影响光纤的传输特性. 研究发现纯石英光纤中掺入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup> 和  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>[2]</sup> 可以增加  $\text{Yb}^{3+}$  的溶解度.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂不仅能够有效减少  $\text{Yb}^{3+}$  团簇<sup>[3]</sup>, 抑制磷的挥发, 还能够优化光谱性能<sup>[4]</sup>. 同时共掺  $\text{P}_2\text{O}_5$  可以大大减小高功率光纤激光器的光暗化效应<sup>[5-7]</sup>.

本文采用改进化学汽相沉积 (Modified Chemical Vapor Deposition, MCVD) 结合溶液掺杂法制备出了掺镱的石英光纤预制棒, 研究了镱掺杂浓度对吸收光谱和发光光谱的影响, 为制备性能更优化的高功率光纤激光器用掺镱光纤奠定了基础.

### 1 掺镱光纤预制棒的制备

掺镱光纤预制棒采用 MCVD 工艺结合溶液掺

杂法制备. 为了提高  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂浓度, 在  $\text{SiO}_2$  中掺入  $\text{P}_2\text{O}_5$  形成疏松芯层. 当  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量超过 5 mol% 时, 沉积过程中疏松层孔隙容易闭合, 因此制备含磷的疏松芯层时, 需要采用反向沉积和预烧结技术<sup>[2]</sup>. 反向沉积即氢氧焰喷灯移动的方向与反应气体的流向相反. 具体制备过程为: 1) 隔离层沉积. 将清洗好的长度为 400 mm 的沉积管安装到精确校直的同轴旋转卡盘上, 对其进行抛光, 去除表面杂质. 然后用常规方法沉积多层隔离层, 以防止沉积管中的杂质扩散到芯层中. 2) 芯层沉积. 降低温度, 沉积疏松芯层. 通过调节  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{POCl}_3$  的气体流量来控制芯层的组分及折射率. 芯层沉积的关键是控制好疏松层的孔隙度与均匀度, 以提高掺杂离子的浓度和均匀度. 3) 溶液浸泡. 取下沉积管, 倒入配制好的溶液, 使  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  均匀地吸附在疏松芯层上, 浸泡溶液的配比见表 1, 其中  $\text{YbCl}_3$  和  $\text{AlCl}_3$  的浓度均为 1 mol/L. 4) 脱水玻璃化. 沉积管用  $\text{N}_2$  吹 30 min, 然后逐步升高温度至 1 000 °C 同时通入  $\text{Cl}_2$  等进行脱水干燥, 充分去除疏松层中含有的水份. 干燥之后, 升温至 1 600 °C 玻璃化. 5) 缩棒. 最后在 2 200 °C 下尽可能快地熔缩成透明的预制棒, 以防止磷的挥发, 减小折射率中心凹陷.

表 1 浸泡溶液的配比

Table 1 Mixture ratio of the doping solution

Sample	$\text{YbCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{Yb}^{3+} : \text{Al}^{3+}$
a	2 mL	100 mL	1 : 50
b	4 mL	100 mL	1 : 25
c	6 mL	100 mL	1 : 16.7

预制棒经切割, 抛光用于光学测试. 所得样品的直径为 17 mm, 厚度为 10 mm, 端面粗糙度为 10 nm. 吸收光谱采用 Jasco V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪测量, 测试时用掩模覆盖预制棒端面, 只露出芯层让光透过. 近红外荧光光谱采用 ZOLIX SBP300 光谱仪, InGaAs 作为探测器 (1 000 ~

<sup>†</sup> Tel: 0571-63322262

Email: pfzly@fso.com.cn

收稿日期: 2009-10-10

修回日期: 2009-12-02

1 800 nm), 980 nm 半导体激光器作为激发光源.

## 2 结果与讨论

$\text{Yb}^{3+}$  电子构型为  $4f^{13}$ , 有两个电子态, 即基态 ( $^2F_{7/2}$ ) 和激发态 ( $^2F_{5/2}$ ), 在配位场作用下产生 Stark 分裂, 光谱性能由基态  $^2F_{7/2}$  的四个子能级和激发态  $^2F_{5/2}$  的三个子能级之间的跃迁所决定,  $\text{Yb}^{3+}$  的能级结构见图 1. 图 2 为 a、b 和 c 三个样品在 850~1 100 nm 的吸收光谱. 为了便于比较, 对三个样品在 1 100 nm 处的吸收谱强度进行了归一化处理. 液氮温度下,  $^4F_{5/2}$  分裂为 3 个 Stark 能级, 可以观察到三个明显的峰, 而在常温下激发态的三个 Stark 能级只有一个被分开, 因此其吸收光谱只有两个明显的峰. 吸收谱峰位与掺镱磷酸盐玻璃的峰位接近<sup>[8]</sup>. 从图 2 中可以看到, 峰值 974 nm 处的吸收峰高而窄, 对应于能级 a 到能级 e 的跃迁, 峰值 918 nm 处的吸收峰低而宽, 对应于能级 a 到能级 f 和 g 的跃迁. 随着  $\text{YbCl}_3$  溶液浓度的增大, 对应的  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收谱的强度也增大. 说明预制棒通过溶液浸泡吸附在疏松层上的  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度随溶液浓度的增大而增大.

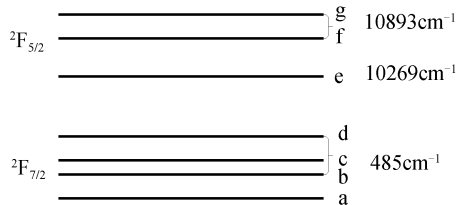


图 1  $\text{Yb}^{3+}$  的能级结构图

Fig. 1 Energy level scheme of  $\text{Yb}^{3+}$

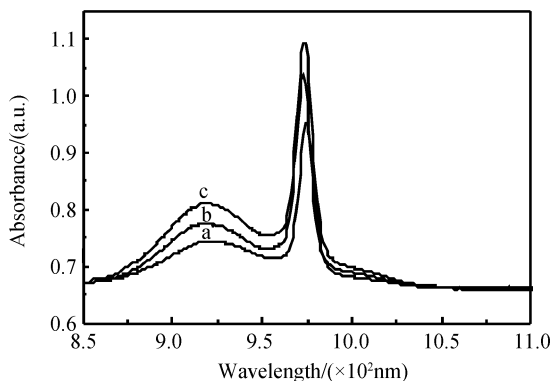


图 2  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂石英光纤预制棒的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of  $\text{Yb}^{3+}$  doped silica glass preforms

图 3 为 a、b 和 c 三个样品在 980 nm 波长激光激发下的发光光谱. 为了便于比较, 对三个样品在 1 150 nm 处的发光谱强度进行了归一化处理. 在室温下, 由于强烈的均匀和非均匀展宽使得石英预制棒中的  $\text{Yb}^{3+}$  在子能级之间的跃迁不能完全清晰地分开, 因此它的发光光谱是 950~1 150 nm 的连续谱. 发光光谱同样存在两个峰, 由于发光光谱的抽运

波长为 980 nm, 峰值 979 nm 处发射峰是由抽运源引起的. 峰值 1 022 nm 处的发射峰对应于能级 e 到能级 b、c 和 d 的跃迁<sup>[9]</sup>, 半高宽大于 50 nm, 并且一直往长波方向延伸到 1 120 nm, 表明可以实现可调谐激光输出. 根据文献<sup>[10]</sup>的报道, 若采用 915 nm 抽运, 976 nm 处也存在一个发射峰, 对应于能级 e 到能级 a 的辐射跃迁, 半高宽约为 10 nm. 采用该抽运方案,  $\text{Yb}^{3+}$  在 976 nm 处吸收峰和发射峰重叠, 从而会引起较强的荧光再吸收效应. 当荧光产生时, 对短波长 976 nm 的荧光产生较强的吸收, 而对长波长 1 022 nm 的荧光的吸收较小. 浓度越大, 再吸收效应越强. 因此对于高功率掺镱石英光纤激光的运转, 主要考虑 1 022 nm 峰的发光.

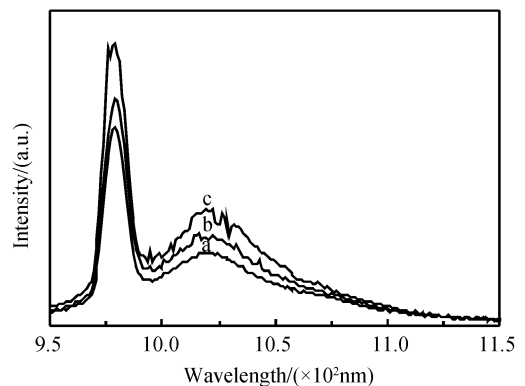


图 3  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂石英光纤预制棒在 980 nm 波长激光激发下的发光光谱

Fig. 3 Emission spectra of  $\text{Yb}^{3+}$  doped silica glass preforms excited at 980 nm

从图 3 中可以看到, 随着  $\text{YbCl}_3$  溶液浓度的增大,  $\text{Yb}^{3+}$  的发光谱的强度也增大, 没有发现浓度淬灭现象. 但当继续增大溶液浓度, 预制棒的芯层就会失透. 因此在不产生失透的前提下, 样品 c 是该组分芯层能够掺杂的  $\text{YbCl}_3$  溶液的最大浓度, 即 0.057 mol/L.

图 4 为样品 c 轴向上 100 mm, 150 mm 和 200 mm 处各截取一段 10 mm 厚样品测试所得到的发光光

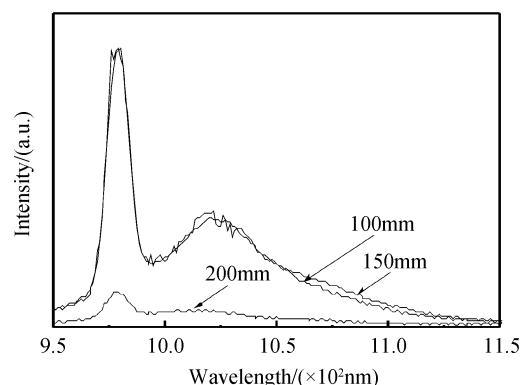


图 4 样品 c 轴向上不同位置处的发光光谱

Fig. 4 Emission spectra of sample c at various longitudinal positions

谱.从图4可以看到,100 mm和150 mm处样品的发光谱强度相当,而200 mm处样品的发光谱强度明显降低.这是由于200 mm处样品靠近预制棒沉积的头部,受到“入口锥度”的影响,疏松芯层沉积层较薄,容易烧结,导致溶液浸泡时进入疏松层的Yb<sup>3+</sup>浓度较低.因此在沉积芯层时应尽量减小锥口的长度,以保证轴向上Yb<sup>3+</sup>掺杂浓度的均匀性.

当980 nm抽运光聚焦到高浓度掺杂的预制棒芯层时,用肉眼可以观察到绿色的上转换荧光.Nakazawa等人<sup>[11]</sup>早在1970年就在实验中发现了Yb<sup>3+</sup>的上转换荧光发射.具体过程为:Yb\*(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) + Yb\*(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) → Yb(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) + Yb(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) + hν.两个同时处于激发态的Yb<sup>3+</sup>可以相互耦合并同时退激发到基态,形成上转换荧光发射.发射光子能量是单离子发光能量的两倍.实验中观察到的绿色荧光就是由高浓度掺杂时Yb<sup>3+</sup>合作上转换发光引起的.Yb<sup>3+</sup>为简单的二能级结构,理论上不存在浓度淬灭效应,但当浓度足够大时,就会产生合作上转换荧光发射,这将导致高功率光纤激光器量子效率的下降.

### 3 结论

采用MCVD结合溶液掺杂法制备了掺镱石英光纤预制棒.随着YbCl<sub>3</sub>溶液浓度的增大,掺镱预制棒的吸收光谱和发光光谱的强度都随之增大.在不产生失透的前提下,得到预制棒芯层能够掺杂的YbCl<sub>3</sub>溶液最大浓度为0.057 mol/L.

**致谢:**感谢中科院上海光机所陈丹平研究员和张强博士在发光和吸收测试上给予的帮助.

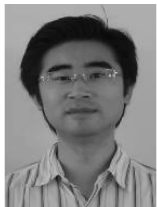
## Fabrication and Characterization of Yb<sup>3+</sup> Doped Silica Glass Preforms

FENG Gao-feng, WU Jun, PAN Jin, ZHANG Li-yong

(Zhejiang Futong Optical Fibre Technologies Co., Ltd, Fuyang, Zhejiang 311422, China)

**Abstract:** Yb<sup>3+</sup> doped silica glass preforms are fabricated by MCVD process combined with the solution doping technique. Absorption and emission spectra of preforms with various Yb<sup>3+</sup> concentrations are investigated. The intensities of absorption and emission increase with increasing of solution concentrations of YbCl<sub>3</sub>. The maximum YbCl<sub>3</sub> solution concentration can be doped into core layer of preform without compromising vitrification is 0.057 mol/L.

**Key words:** Yb<sup>3+</sup> doped fiber preforms; MCVD process; Solution doping; Absorption spectra; Emission spectra



**FENG Gao-feng** was born in 1982. He received the M. S. degree from Zhejiang University in 2007. Now he works as an R&D Engineer, and his research interests focus on photonic materials and optical fiber communication technologies.

### 参考文献

- [1] POOLE S B. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped optical fibre by a solution-doping technique[C]. *ECOC'88*, 1988, **292**:433-436.
- [2] VIENNE G G, CAPLEN J E, DONG L, *et al.* Fabrication and Characterization of Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup> phosphosilicate fibers for lasers[J]. *J Lightwave Technol*, 1998, **16**(11):1990-2001.
- [3] PETIT V, OKAZAKI T, SEKIYA E H, *et al.* Characterization of Yb<sup>3+</sup> clusters in silica glass preforms[J]. *Opt Mater*, 2008, **31**:300-305.
- [4] QIAO Yan-bo, WEN Lei, WU Bo-tao, *et al.* Preparation and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb-Al-codoped high silica glasses[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, **107**:488-491.
- [5] SHUBIN A V, YASHKOV M V, MELKUMOV M A, *et al.* Photodarkening of aluminosilicate and phosphosilicate Yb-doped fibers[C]. *Conf Digest of CLEO Europe EQEC*, 2007, CJ3-1-THU.
- [6] UNGER S, SCHWUCHOW A, JETSCHKE S, *et al.* Optical properties of Yb-doped laser fibers in dependence on codopants and preparation conditions[C]. *SPIE*, 2008, **6890**:689016-1-689016-11.
- [7] ZHU Zong-jiu, XU Li-xin, MAO Qing-he, *et al.* Photodarkening in ytterbium-doped fiber with high doping concentration[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(1):26-29. 朱宗玖, 许立新, 毛庆和, 等. 高掺杂浓度掺镱光纤的光子暗化效应[J]. *光子学报*, 2007, **36**(1):26-29.
- [8] KURKOV A S. Oscillation spectral range of Yb-doped fiber lasers[J]. *Laser Phys Lett*, 2006, **4**(2):93-102.
- [9] PASK H M, CARMAN R J, HANNA D C, *et al.* Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2 μm region[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 1995, **1**(1):2-13.
- [10] PETIT V, SEKIYA E H, OKAZAKI T, *et al.* Improvement of Yb<sup>3+</sup> doped optical fiber preforms by using MCVD method[C]. *SPIE*, 2008, **6998**:6998A-1-6998A-8.
- [11] NAKAZAWA E, SHIONOYA S. Cooperative luminescence in YbPO<sub>4</sub>[J]. *Phys Rev Lett*, 1970, **25**(25):1710-1712.