

Fabrication of Er/Bi Co-Doped Silica Preforms with a Broadband Infrared Emission

Jindong Wu^{1,2*}, Xingkun Wu³

¹Shenzhen Optical Fiber Sensing Engineering Technology R&D Center, Shenzhen

²T&S Communications Co., Ltd., Shenzhen

³State Key Laboratory of Modern Optical Instruments, Zhejiang University, Hangzhou

Email: *wjd369@sohu.com

Received: Feb. 24th, 2014; revised: Mar. 2nd, 2014; accepted: Mar. 9th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The modified chemical vapor deposition (MCVD) combining solution doping method is applied to the fabrication of erbium and bismuth-doped Silica preforms. Erbium and bismuth co-doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ preforms with near-infrared broadband luminous are realized. The characteristic spectra of preforms are experimentally investigated, and the common luminous phenomenon of erbium and bismuth is observed. The experimental results are of instructive significance for developing new optical fiber materials of wideband amplification and the prepared erbium and bismuth-doped optical fiber preforms are expected to be used for the study on the new amplifier with 1.3 μm window and S wave band.

Keywords

Modified Chemical Vapor Deposition; Solute Doping;
Common Luminous Phenomenon of Erbium and Bismuth; Near-Infrared Broadband Luminescence

宽带发光铒铋共掺石英预制棒的制备

吴金东^{1,2*}, 吴兴坤³

¹深圳市光纤传感工程研究开发技术中心, 深圳

*通讯作者。

²深圳太辰光通信股份有限公司，深圳

³浙江大学现代光学仪器国家重点实验室，杭州

Email: wjd369@sohu.com

收稿日期：2014年2月24日；修回日期：2014年3月2日；录用日期：2014年3月9日

摘要

采用MCVD结合溶液掺杂技术制备了铒铋共掺的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 光纤预制棒，测试其吸收和发射光谱，观测到铒铋宽带共同发光现象，该结果对于开发新型宽带放大光纤材料有指导意义，所得到的预制棒可望用于1.3 μm 窗口和S波段新型光纤放大器的研究。

关键词

MCVD；溶液掺杂；铒铋共发光；宽带发光

1. 引言

研制具有更宽增益带宽的光放大器，寻找具有超宽带的新型近红外发光材料已成为光纤研究领域的一个热点。稀土掺杂的石英光纤，如掺铒光纤，是目前应用最多的一类有源光纤，通过改变掺杂光纤基质材料类型来提高信号增益范围和光谱特性是拓展掺铒光纤增益带宽一种方法，这方面的研究已经有大量的成果报道，如碲酸盐光纤[1]-[4]，铋硅酸盐光纤[5] [6]，掺共磷的石英光纤[7] [8]，铋酸盐掺铒光纤[9] [10]。由于铋基玻璃本身对铒是一种良好的掺杂基质，铒在铋酸盐玻璃中可以有高达 26,000 ppm 的浓度而不出现淬灭，在开发 L 波段放大器，铋基掺铒光纤显示出诱人的前景。近来，铋掺杂玻璃和掺铋石英光纤[11] [12]表现的超宽带光学性能表明它是一种非常有前途的潜在超宽带光放大材料，它们很有可能成功解决目前稀土离子掺杂光纤放大器和拉曼光纤放大器所面临的放大带宽不足和多波长激发的缺点，而开发出新型宽带光纤放大器与调谐激光器。

掺杂在 SiO_2 玻璃中的 Bi 离子具有超宽带的近红外发光，可以实现 1200~1300 nm 附近的增益与激光输出，而 Er 的增益在 1550 nm 波段，那么将 Bi 和 Er 两种激活离子共掺杂在一起得到的新型光纤材料，通过共掺效应对荧光效率的提高和荧光带宽的增加起到积极作用，有望获得更理想的增益效果。目前，有关铒铋共掺的石英玻璃光纤的研究和报道尚不多见，鉴于这些情况，本文开展了铒铋共掺杂石英光纤预制棒的探索工作，获得了一些有价值的实验数据和结果。

2. 铒铋共掺杂石英预制棒制备实验

我们在成功制备超宽带发光的铋掺杂石英光纤的基础上，采用 MCVD 工艺结合溶液掺杂法制备了铒铋共掺杂 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 预制棒。制作的过程和工艺条件具体描述如下：1) 内包层沉积，用常规方法沉积多层组成为 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-F}$ 的内包层，以防止沉积管中的杂质扩散到芯层中；通过调节 GeO_2 和 F 的掺入比例，使内包层的折射率与纯 SiO_2 的折射率基本相当，成为准匹配包层结构；2) 疏松芯层沉积，采用反向沉积和预烧结办法沉积多孔疏松层，以控制好 Soot 层的孔隙度与均匀度。通过调节 SiCl_4 ， GeCl_4 和 POCl_3 的载气体流量来控制芯层基底玻璃材料的组分及折射率；3) 溶液浸泡，取下沉积管，注入配制好的 $\text{ErCl}_3 + \text{BiCl}_3 + \text{AlCl}_3$ 溶液，使 $\text{Er}^{3+}/\text{Bi}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 均匀地吸附在疏松芯层上。本论文实验配制了三组掺杂溶液，编号与 ErCl_3 、 BiCl_3 和 AlCl_3 的浓度对应为：1#(0.05M, 0.2M, 1.2M)，2#(0.05M, 0.4M, 1.2M)，3#(0.05M,

0.6M, 1.2M) ; 在常温下用以上干燥, 1000°C左右, 1800°C将疏松层在 2200°C快速地, 肉眼可以看出含有 Er 特征的绿色发光; 4) 脱水烧结, 沉积管重新安装到车床, 在低温下用 O₂、He、N₂ 混合气体吹约 30 分钟以上干燥, 再通入 Cl₂ 同时逐步升高温度至 1000 °C 左右进行脱水干燥, 充分去除疏松层中含有的水分和羟基。干燥之后的沉积管通入一定比例的 O₂/He 气体, 在 1800 °C 将疏松层烧结透明; 5) 沉积管塌缩成棒, 继续通入一定比例的 O₂/He 气体, 增大氢氧火焰在 2200 °C 快速地将沉积管熔缩成透明的预制棒。图 1 是沉积管塌缩过程的照片, 沉积管塌缩时呈现出的颜色与掺铋石英光纤制作中不一样[11] [12], 肉眼可以从沉积管的发光看出含有 Er 特征的绿色发光。

将制得的铒铋共掺杂 SiO₂-Al₂O₃-GeO₂ 预制棒切割为 1 cm 厚度的切片, 两面抛光用于光学测试。预制棒切片的近红外荧光光谱测试采用 Zolix SBP300 荧光光谱仪(Zolix Corp., Beijing, China), 以 InGaAs 作为探测器(850~1700 nm), 405 nm、532 nm 和 800 nm 激光器作为激发光源。其吸收光谱采用 Lambda 900 光谱仪测量, 获得相关测试数据。

3. 结果与讨论

3.1. 铒铋共掺杂石英预制棒的吸收光谱

图 2 为预制棒切片芯层的吸收光谱, 从图中可以看出, 样品在 200~300 nm 具有强的吸收, 在 300~1600 nm 共有 9 个吸收峰, 分别为 330 nm, 370 nm, 440 nm, 510 nm, 650 nm, 820 nm, 900 nm, 980 nm, 1530 nm 附近。吸收峰与文献中的铋和铒离子的吸收特征峰相近[9] [11] [12], 可以归于铋和铒的吸收, 说明铋和铒离子共存于样品预制棒的芯层中。

3.2. 铒铋共掺杂石英预制棒的发射光谱

铒铋共掺杂预制棒切片在 405 nm、532 nm 光激发下, 芯层呈现不同的颜色, 如图 3 所示, 在 405 nm 光激发下, 1#样品呈现为粉红色, 在 532 nm 光激发下为红色。图 4 为预制棒切片在 405 nm 光激发下的



Figure 1. The fabrication process photo of fabrication of Er/Bi co-doped silica preform

图 1. 铒铋共掺杂石英预制棒制作过程照片

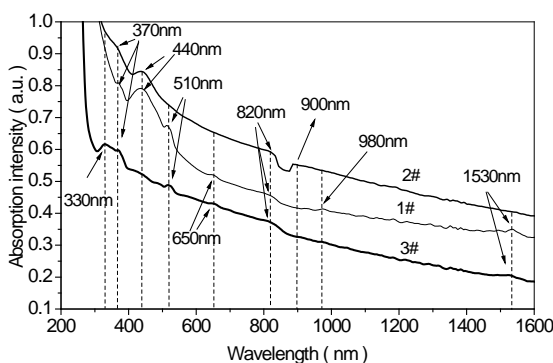


Figure 2. Absorption spectra of the preforms

图 2. 预制棒切片芯层的吸收光谱

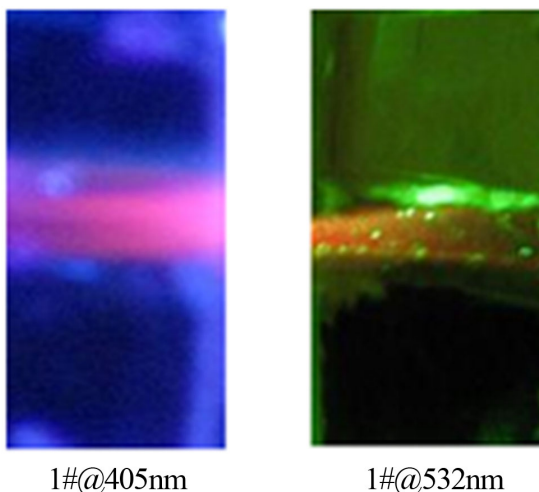


Figure 3. Visible light pictures of Er/Bi co-doped silica preform excited by 405,532 nm

图 3. 铒铋共掺杂石英预制棒在 405,532 nm 激发下的可见光照片

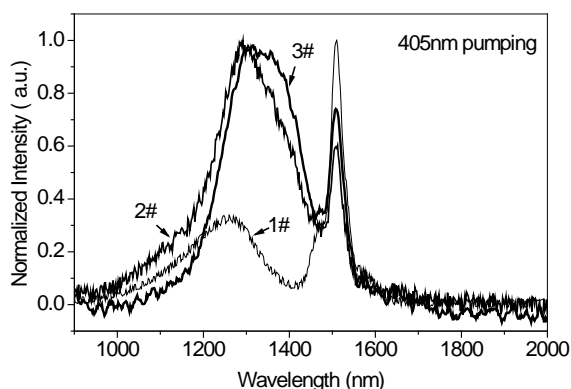


Figure 4. Luminescence spectra of the preforms excited at 405 nm

图 4. 预制棒切片在 405 nm 光激发下的归一化近红外发射光谱

归一化近红外发射光谱，样品具有两个位于 1300 nm 和 1500 nm 波长附近区域发射峰，为讨论方便，本文分别以 B 峰和 E 峰代表。1300 nm 附近的 B 发射峰宽，1500 nm 附近的 E 峰尖而窄。参考相关文献[11][12]，可以进行推断，所观测的近红外发射光谱归属于铒铋共同发光，B 发射峰可归于铋离子发光，E 发射峰归于铒离子发光。1, 2, 3#样品的发射曲线各有特征，从归一化谱线的最高峰对比分析，1#的主峰为 E 峰，位于 1510 nm 附近，2#, 3#则 B 峰为主峰，从图 4 可以看出，B 峰相对于 E 峰的强度呈一定规律变化，从 1#至 3#，B 峰相对增强，E 峰相对减弱；2#和 3#样品中 B 峰半高宽基本不变，约为 200 nm，且 B 峰中心波长从 1318 nm 红移至 1335 nm 附近，3#样品 B 峰的头部分较为平坦。我们还注意到，在 1400~1490 nm 波长范围，由于 2#和 3#中铋离子发光增强，铒和铋共同发光结果形成一段较为平坦的增益区域，如图 5 所示，这对于开发增益平坦的 S 波段的放大器有潜在意义。

图 6(a)为预制棒切片在 532 nm 光激发下的归一化近红外发射光谱，从图中可以看出，发射光谱也具有位于 1300 nm 和 1500 nm 波长区域的 B 和 E 两个发射峰。我们注意到，在 532 nm 光激发下，E 峰均较 B 峰强，成为主发射峰。三个样品的 E 峰较为相似，而 B 峰出现明显差异，1#和 3#的 B 峰相对较弱，

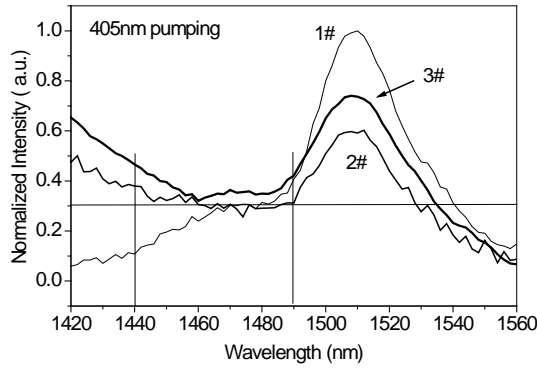


Figure 5. Luminescence spectra of the performs with gain flatness area excited at 405 nm
图 5. 405 nm 光激发下近红外发射光谱的增益平坦区域

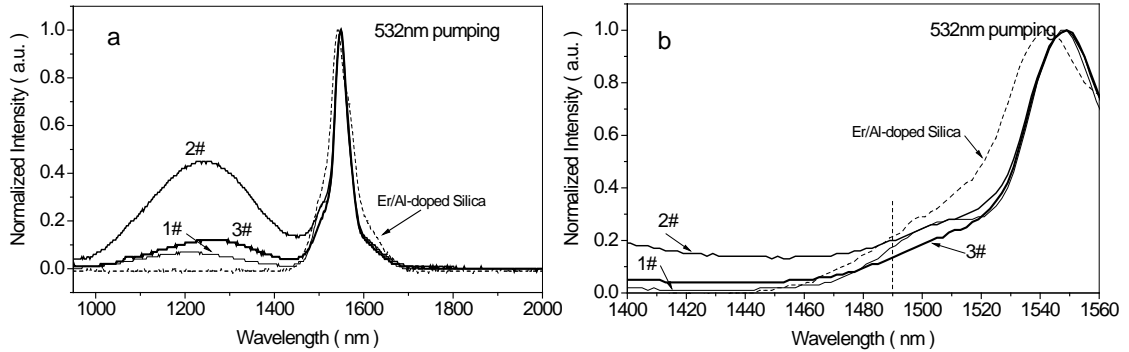


Figure 6. Luminescence spectra of the performs excited at 532 nm (a) and gain flatness area (b)
图 6. 预制棒切片在 532 nm 光激发下的归一化近红外发射光谱和局部平坦区

2#B 峰相对较强，其峰位在 1250 nm 附近(FWHM 约为 270 nm)。与常规掺铒预制棒在 532 nm 光激发下的发射谱线相比，样品的谱线变窄。在 1440~1490 nm 波长范围，2#出现一段较为平坦的增益区域，如图 6(b)所示，这对于开发 S 波段放大器有潜在意义。

图 7 为预制棒切片在 800 nm 光激发下的归一化近红外发射光谱，从图 7 可以看出，同样具有位于 1300 nm 和 1500 nm 波长附近区域的 B 和 E 两个发射峰，E 峰 B 峰的相对强弱发生变化。1#、3#样品中，E 峰相近均为主发射峰，B 峰则较宽，1#B 峰较 3#B 峰弱(位于 1380 nm)。2#的 B 峰较强，峰位位于 1370 nm (FWHM 约为 150 nm)，E 峰较弱。与常规掺铒预制棒在 800 nm 激发下的发射谱线相比，样品的 E 峰谱线变窄。在 1440~1490 nm 波长范围，2#和 3#出现一段较为平坦的增益区域，3#更明显，如图 6(b)所示，这对于开发增益平坦的 S 波段的放大器有潜在意义。

我们同时注意到，在 405、532 和 800 nm 光激发下，B 峰谱线与 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 单独掺杂铒的行为存在差异[11]-[14]，说明共掺杂的铒对铒的发光行为可能产生了某种影响，如配位场引起跃迁能级变化[15][16]，具体细节和发光机理还有待进一步的实验观测和分析。从本文初步的实验观察结果可以看，铒的发光行为与激发波长有关，在 405 nm 光激发下，3#样品在 1.3 μm 窗口的发射曲线特征说明 3#样品将是开发 1.3 μm 窗口放大器的理想候选材料。2#和 3#样品在 405、532 和 800 nm 光激发下出现的近 50 nm 的增益平坦区域，应归于铒和铋共同发光的结果，说明 2#和 3#可作为开发 S 波段的新型放大器的新材料；若进一步研究铒铋掺杂的组成比例和工艺条件，调节 B 峰的位置，以及 B 峰与 E 峰的相对强度，有望制作出超宽带近红外发光的新型光纤材料，以满足 1.3 μm 窗口和 S 波段的新型放大器的研究。由于时间和实

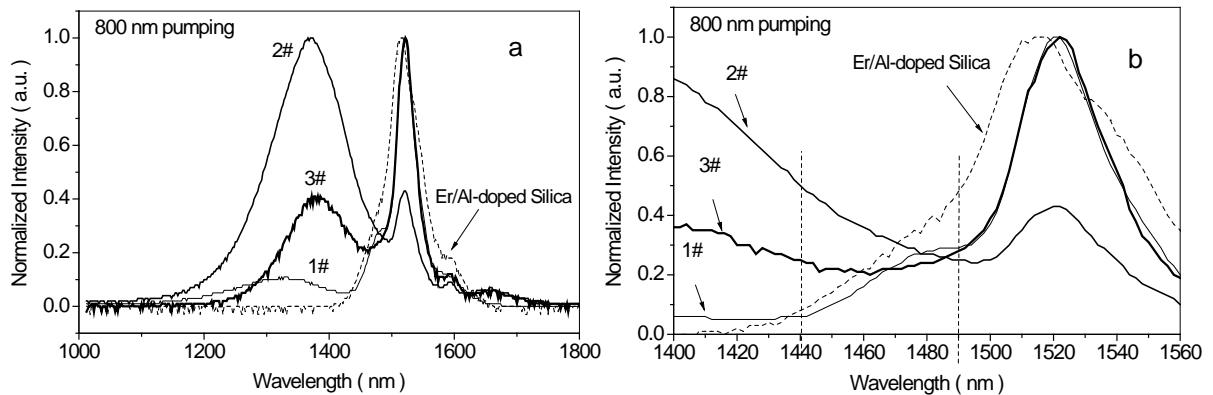


Figure 7. Luminescence spectra of the preforms excited at 800 nm (a) and gain flatness area (b)

图 7. 预制棒切片在 800 nm 光激发下的归一化近红外发射光谱和局部平坦区

验条件的限制，所得到的预制棒样品尚未拉制成为光纤进行研究，在本文完成之际，相关实验工作还在进行中，研究结果我们将在后续论文中予以报道。

4. 结论

本文在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 材料系中，采用 MCVD 和溶液掺杂工艺进行了铒铋共掺石英预制棒的制作实验，得到铒铋共掺的光纤预制棒，经过吸收和发射光谱测试，观测到铒铋宽带共同发光的现象，初步实验结果对于开发新型宽带放大光纤材料有指导意义，所得到的预制棒可望用于 1.3 μm 窗口和 S 波段新型放大器的研究。

参考文献 (References)

- [1] Mori, A., Sakamoto, T., Kokayashi, K., et al. (2001) 1.58 μm broad-band Erbium-doped tellurite fiber amplifier. *Journal of Lightwave Technology*, **20**, 822-827.
- [2] 周亚训, 王大刚, 杨高波, 陈芬 (2010) 掺 Er^{3+} 碲硼酸盐玻璃 1.53 μm 波段荧光强度提高研究. *光电子·激光*, **7**, 1031-1035.
- [3] 吴昭君, 孙江亭, 张家骅, 骆永石, 吕树臣, 等 (2008) 新型掺铒碲酸盐玻璃光谱性质和热稳定性研究. *光电子·激光*, **8**, 1067-1071.
- [4] 周大成, 王荣飞, 宋志国, 尹兆益, 杨正文, 邱建备 (2010) $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃中近红外超宽带发光性质. *硅酸盐学报*, **11**, 2115-2128.
- [5] Qian, Q., Wang, Y., Zhang, Q.Y., et al. (2008) Spectroscopic properties of Er^{3+} -Doped $\text{Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 1981-1984.
- [6] 王琰, 钱奇, 杨钢锋, 张勤远, 姜中宏 (2007) 掺铒铋硅酸盐玻璃光谱性质的研究. In: *中国硅酸盐学会特种玻璃分会第三届全国特种玻璃会议论文集*.
- [7] Seneschal, K., Jiang, S., Luo, T., et al. (2001) Er^{3+} -doped alkaline free phosphate glasses for optical fiber amplifiers. *Proceedings of SPIE*, **4282**, 93-100.
- [8] Tanaka, S., Imai, K., Yazaki, T. and Tanaka, H. (2002) Ultra-wideband L-band EDFA using phosphorus co-doped silica-fiber. *Proceedings of OFC'02*, 458-459.
- [9] 盖娜, 周亚训, 戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华 (2008) 掺铒铋基玻璃的荧光俘获和浓度猝灭效应研究. *光电工程*, **10**, 58-62.
- [10] 贾相华, 吕树臣 (2007) Er^{3+} 及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃光谱性质研究. *物理学报*, **8**, 4971-4976.
- [11] Wu, J.D., Chen, D.P., Wu, X.K. and Qiu, J.R. (2011) Ultra-broad near-infrared emission of Bi-doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ optical fibers. *Chinese Optics Letters*, **9**, 071601.
- [12] 吴金东, 陈丹平, 卢卫民, 张立永, 吴兴坤, 邱建荣 (2011) 近红外宽带发光掺铋石英光纤的研制. *光学学报*, **4**, 0406003.

- [13] 赵鹤玲, 夏海平 (2012) Bi 离子掺杂 $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-X}$ 玻璃的近红外宽带发光特性研究. *光电子.激光*, **1**, 106-110.
- [14] Bufetov, I.A., Firstov, S.V., Khopin, V.F., et al. (2008) Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300 - 1470 nm. *Optics Letters*, **33**, 2227-2229.
- [15] Peng, M., Zollfrank, C. and Wondraczek, L. (2009) Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 285106.
- [16] Qiu, J., Peng, M., Ren, J., et al. (2008) Novel Bi-doped glasses for broadband optical amplification. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 1235.