

掺镱石英玻璃的光学光谱和结构特性

王 璠¹, 董贺贺¹, 郭梦婷¹, 邵冲云¹, 于春雷^{1,2}, 胡丽丽^{1,2}

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 国科大杭州高等研究院, 杭州 310024)

摘 要: 掺镱石英光纤是高功率光纤激光器的核心元件, 其纤芯材料是掺镱石英玻璃。掺镱石英光纤的性能与掺镱石英玻璃纤芯材料的性质密切相关。本文总结了应用溶胶-凝胶法结合高温粉末烧结的方法制备系列 Al、P、F、B、Ce 共掺杂的掺镱石英玻璃, 以及不同共掺元素对掺镱石英玻璃的光学、光谱及结构的影响等方面的进展, 为优化掺镱石英光纤的激光性能提供了参考, 并指出未来应将重点关注掺镱石英玻璃微观结构与掺镱石英光纤激光性能之间的关联。

关键词: 掺镱石英玻璃; 光学性质; 光谱性质; 玻璃结构

中图分类号: TN244 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0991-15

网络出版时间: 2022-03-21

Optical, Spectroscopic and Structural Properties of Yb³⁺-Doped Silica GlassesWANG Fan¹, DONG Hehe¹, GUO Mengting¹, SHAO Chongyun¹, YU Chunlei^{1,2}, HU Lili^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

Abstract: Yb³⁺-doped silica fiber is a key component of high power fiber laser and its core material is Yb³⁺-doped silica glass. The performance of Yb³⁺-doped silica fiber is closely related to the properties of core material. This paper reviews our research progress on Yb³⁺-doped silica glass co-doped with Al, P, F, B and Ce fabricated by a sol-gel method and subsequent high-temperature sintering and effect of co-doping elements on the optical, spectroscopic and structural properties of Yb³⁺-doped silica glass, to provide a reference for optimizing the laser performance of Yb³⁺-doped silica fiber. More researches should focus on the relationship between properties of optical fiber and structure of Yb³⁺-doped silica glass in the future.

Keywords: ytterbium doped silica glass; optical properties; spectroscopic properties; glass structure

相比于传统固体激光器, 高功率光纤激光器具有结构紧凑、电光转换效率高、光束质量好、易于散热等优势, 在先进制造、国防、科研、医疗等众多领域有着重要的应用前景, 是进入 21 世纪以来国际上激光技术领域研究和应用的热点。由于镱离子具有能级结构简单、上能级寿命长、量子效率高等优点, 目前高功率光纤激光器输出功率最高、应用最广的是高功率掺镱光纤激光器。国内外相继报道了单纤实现连续激光输出功率大于 20 kW 的结果^[1-2]。相比国外, 国内高功率光纤激光器研究起

步较晚, 但近些年也得到了快速发展。为获得优异的掺镱光纤激光器性能, 必须优化掺镱石英光纤的性能。因此, 有必要系统研究掺镱石英光纤的纤芯材料——掺镱石英玻璃的性能。众所周知, 相比多组分玻璃, 石英玻璃具有牢固的网络结构, 稀土离子在其中的溶解度很低, 为实现较高浓度和分散性较好的稀土离子掺杂, 必须在掺稀土离子的同时共掺其它元素, 如 Al, P, F, B 等。因此, 有必要研究这些共掺元素对掺镱石英玻璃性质的影响。

收稿日期: 2021-12-01。 修订日期: 2021-12-23。

基金项目: 国家自然科学基金(61875216); 上海市扬帆计划(20YF1455300)。

第一作者: 王 璠(1992—), 男, 博士。

通信作者: 胡丽丽(1963—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2021-12-01. Revised date: 2021-12-23.

First author: WANG Fan (1992—), male, Ph.D.

E-mail: wangfan@siom.ac.cn

Correspondent author: HU Lili (1963—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hulili@siom.ac.cn

早在 1986 年 Arai^[3]报道了采用 PCVD 方法制备的 Nd/Al 和 Nd/P 共掺石英玻璃的光谱性质与结构。1988 年 Kosinski^[4]报道了采用 MCVD 和凝胶及高温熔制的不同 P、Al 含量的石英玻璃及硅酸盐玻璃, 用 Raman 和核磁共振谱研究了上述玻璃的结构。1989 年 Digiovanni^[5]采用 MCVD 方法制备了不同 Al、P 含量相当的石英玻璃, 并研究了成分对玻璃的折射率、密度和热膨胀系数的影响。2007 年 Pedrazza^[6]首次采用溶胶方法制备了 Yb/Al 共掺的 SiO₂ 溶胶液, 用浸镀的方法在石英管上镀制了 Yb/Al 共掺的 SiO₂, 高温塌缩制得预制棒, 拉制的光纤获得了斜率效率 73%、最高 34.2 mW 的激光输出。2008 年 Unger^[7]采用 MCVD 方法制备的预制棒和拉制的光纤研究了成分对 Yb/Al/P 共掺石英玻璃中 Yb 的光谱性质影响。Okazaki^[8]采用 MCVD 方法制备了 Yb/P 共掺的石英玻璃, 用 EXAFS 方法研究了 P 含量对 Yb 离子局域环境的影响。但已有研究受限于掺镜石英光纤预制棒纤芯尺寸小(通常小于 2 mm), 较少系统研究掺镜石英玻璃性能和结构的报道。本研究小组自 2011 年以来采用自主研发的溶胶凝胶结合高温粉末烧结的方法, 系统研究了 Al, P, F, B, Ce 等共掺成分对掺镜石英玻璃的性能与

结构的影响^[9–19], 本文介绍了近年来对掺镜石英玻璃光学、光谱和结构研究的进展, 分析了掺杂组分对掺镜石英玻璃的折射率、光谱性能和玻璃结构的影响。

1 掺镜石英玻璃制备

采用溶胶凝胶结合高温粉末烧结的方法制备了共掺 Al、P、F、B、Ce 的掺镜石英玻璃, 其制备流程主要分为 3 步。首先通过溶胶凝胶法制备含掺杂元素的二氧化硅干凝胶粉体, 然后在氧气气氛下对粉体除水除碳, 最后在高温真空条件下, 将粉末烧结成块体玻璃, 详细制备过程见文献^[20]。

2 掺杂元素对石英玻璃折射率的影响

在包层固定为纯石英玻璃的前提下, 掺镜石英光纤的纤芯数值孔径与纤芯玻璃折射率大小密切相关。因此, 有必要研究掺杂元素对石英玻璃折射率的影响规律。采用上述溶胶凝胶结合高温粉末烧结的方法, 制备了不同 Yb、Al、P、B、AlPO₄ 含量和 F/Si 质量比的石英玻璃, 获得了这些掺杂离子对石英玻璃折射率的影响规律, 结果见图 1a~图 1f 所示。

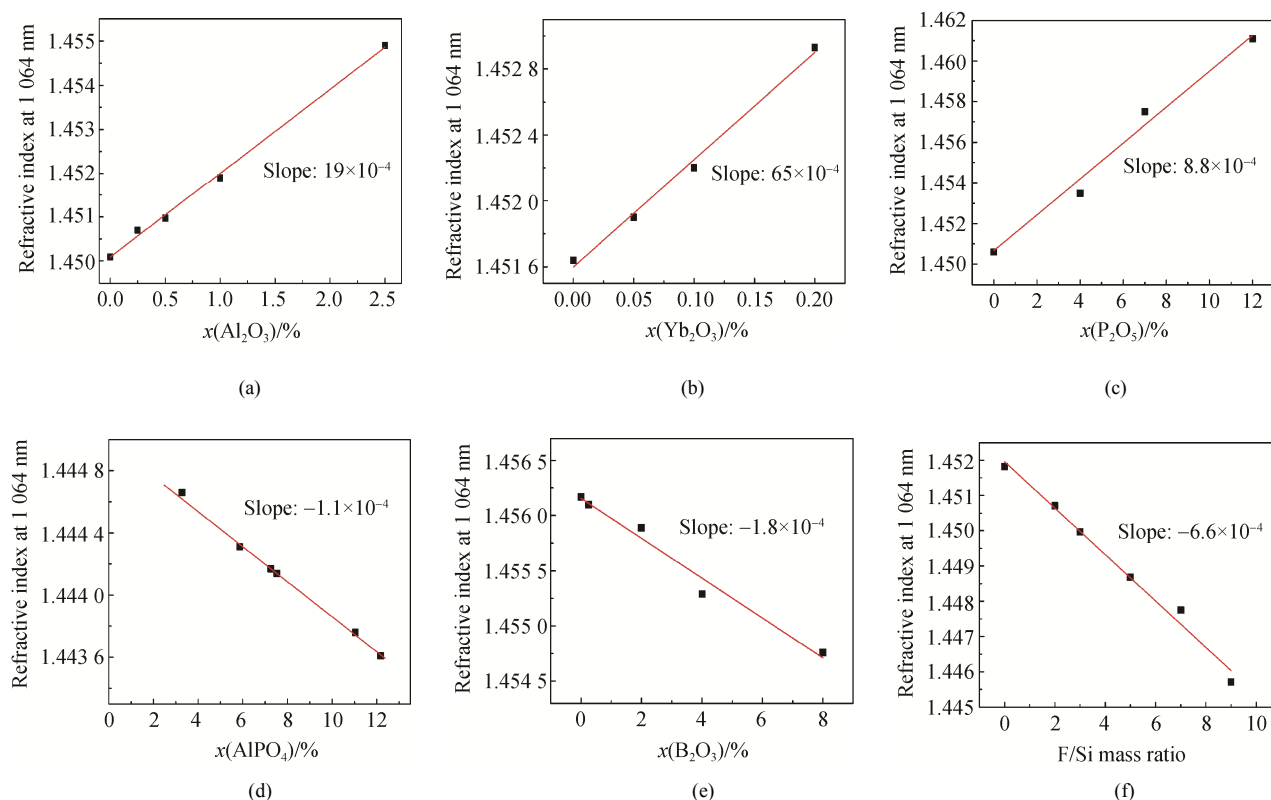


图 1 石英玻璃折射率随 Yb、Al、P、AlPO₄、B 含量(摩尔分数)和 F/Si 质量比的变化

Fig. 1 Refractive index versus Yb, Al, P, AlPO₄, B content (mole fraction x) and F/Si mass ratio

由图 1a~图 1c 可见, Yb、Al、P 的单独引入都会提高石英玻璃的折射率, 其中 Yb 对石英玻璃折射率的提高幅度最大, 每摩尔 Yb_2O_3 对石英玻璃折射率的增值为 65.0×10^{-4} ; 其次为 Al, 每摩尔 Al_2O_3 对石英玻璃折射率的增值为 19.0×10^{-4} ; 增幅较小的为 P, 每摩尔 P_2O_5 对石英玻璃折射率的增值为 8.8×10^{-4} 。值得注意的是, 在 Al/P 共掺的石英玻璃中, 其折射率在 P/Al 比为 1 时出现极小值。这是由于 Al 和 P 形成了 AlPO_4 基团, 随着 AlPO_4 含量的增加, 玻璃折射率下降, 每摩尔 AlPO_4 使石英玻璃折射率降低 1.1×10^{-4} (图 1d)。B 和 F 的引入也会降低石英玻璃折射率, 如图 1e 和图 1f 所示, 随着前驱体中 B_2O_3 含量和 F/Si 质量比的增加, 石英玻璃折射率线性下降。以上掺杂元素对石英玻璃折射率的影响规律为开展掺铈石英光纤的组分设计提供了

依据。

3 掺杂元素对铈离子光谱性能的影响

虽然 Yb^{3+} 能级结构简单, 但其发光性能仍旧受到局域环境的影响。图 2 为 Yb^{3+} 在纯石英玻璃 (玻璃成分: $0.05\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}99.95\text{SiO}_2$, 摩尔比, 编号 SY) 中的吸收和发射光谱^[10]。 Yb^{3+} 的吸收谱由位于 915 nm 处的宽峰和 976 nm 处的尖峰构成。掺铈石英光纤激光器常用泵浦波长为 915 nm 和 976 nm。915 nm 处的 Yb^{3+} 吸收截面小, 但是吸收系数随波长变化不明显。976 nm 处吸收截面大, 但吸收系数随波长变化大, 对泵源的波长稳定性要求高。976 nm 处的主吸收峰对应于基态 $^2F_{7/2}$ 到激发态 $^2F_{5/2}$ 的零声子跃迁 $1 \rightarrow 5$, 915 nm 的宽吸收带覆盖 $1 \rightarrow (6, 7)$ 跃迁, 该吸收带可以

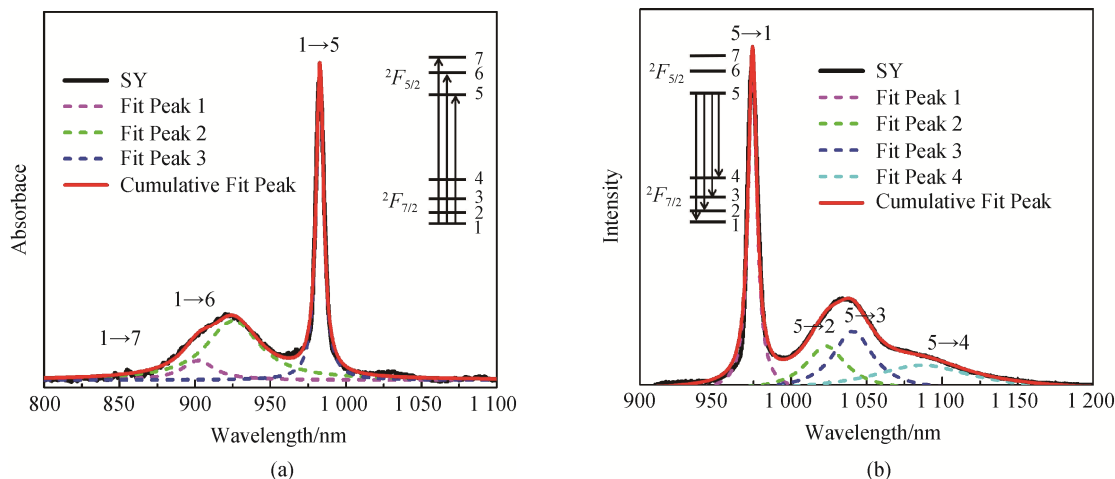


图 2 Yb^{3+} 在纯石英玻璃中的 (a) 吸收和 (b) 发射光谱^[10]
Fig. 2 (a) Absorption and (b) emission spectra of Yb^{3+} in pure silica glass^[10]

通过 Lorentz 分峰拟合出 $1 \rightarrow 6$ 和 $1 \rightarrow 7$ 对应的跃迁峰, 见图 2a。图 2b 为 SY 样品中 Yb^{3+} 的发射光谱, 它由位于 976 nm 处的尖峰和 1 030 nm 处的宽峰组成。976 nm 处的主发射峰对应于零声子线 $5 \rightarrow 1$ 跃迁, 1 030 nm 的宽发射带覆盖 $5 \rightarrow (2, 3, 4)$ 跃迁。一般 Yb 掺杂石英光纤的激光波长位于 1 030 nm 附近。

许文彬研究了前驱体中不同 F/Si 质量比对 $\text{Yb}/\text{Al}/\text{F}$ 共掺石英玻璃的光谱性质的影响^[11], 得出如图 3 所示吸收和发射截面随 F/Si 质量比的变化规律。当 F/Si 质量比为 9 时玻璃中 F 含量最高, 此时吸收和发射截面均为最低值。随玻璃中 F 含量逐渐增加, 977 nm 吸收截面从 2.82 pm^2 降低到 2.41 pm^2 。1 020 nm 的发射截面从 0.69 pm^2 降低到 0.58 pm^2 。

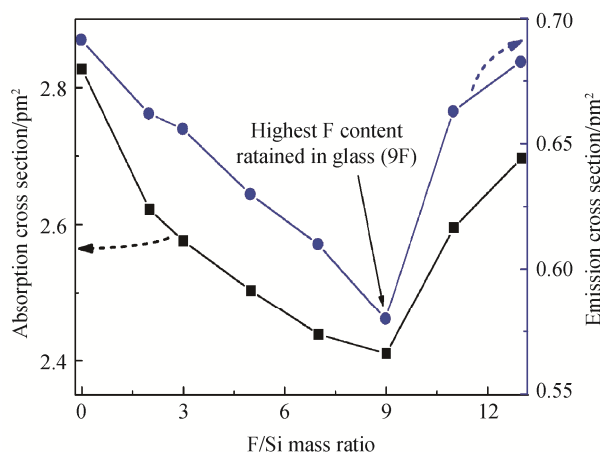


图 3 $\text{Yb}/\text{Al}/\text{F}$ 共掺石英玻璃中 Yb^{3+} 离子吸收和发射截面随 F/Si 质量比的变化^[11]

Fig. 3 Absorption and emission cross sections of Yb^{3+} in $\text{Yb}/\text{Al}/\text{F}$ co-doped silica glass versus the F/Si mass ratio^[11]

郭梦婷研究了 Yb/Al/B 共掺石英玻璃中 B 含量对 Yb^{3+} 离子光谱性能的影响^[12], 玻璃的配方组成见表 1。如图 4 所示, 当 B_2O_3 摩尔分数小于 2% 时, 吸收和发射截面都随 B 含量上升而下降。在 B_2O_3 摩尔含量大于 2% 后, Yb^{3+} 的吸收(σ_{abs})和发射截面(σ_{em})基本不随 B 含量变化。 Yb^{3+} 荧光寿命(τ)随 B_2O_3 含量增加有所增加。位于 ~ 915 nm 的吸收肩峰随 B 含量增加发生红移, 位于 $\sim 1\,020$ nm 发光次峰随 B

表 1 Yb/Al/B 共掺石英玻璃的配方组成

Table 1 Theoretical compositions (in mole x) of Yb/Al/B co-doped silica glass					x/%
Samples	YbAB0	YbAB2.5	YbAB20	YbAB40	YbAB80
Yb_2O_3	0.1	0.10	0.1	0.1	0.1
Al_2O_3	6.0	6.00	6.0	6.0	6.0
B_2O_3	0	0.25	2.0	4.0	8.0
SiO_2	93.9	93.65	91.9	89.9	85.9

x is molar fraction.

含量增加发生蓝移。表明镱离子的上下能级 Stark 分裂幅度均随 B 含量的增加在减小。

董贺贺进一步研究了 Yb/Al(编号 YA), Yb/P(编号 YP), Yb/Al/P(编号 YAP)共掺 3 个系列的掺镱石英玻璃的光谱性质随共掺成分的变化规律^[13], 所制备的玻璃成分如表 2 所示。全部样品中 Yb_2O_3 浓度均固定为 0.1%。它们的吸收和发光谱见图 5。YA 和 YAP 系列玻璃的吸收主峰位于 974 nm, 发光主峰位于 976 nm。YP 系列玻璃的吸收和发光主峰分别位于 975 nm 和 978 nm, 较 YA 和 YAP 系列玻璃的主峰略有红移。在 YA 系列玻璃中, 随 Al_2O_3 含量增加, 吸收和发光强度均呈现先增加后减弱的趋势。在 YAP 系列玻璃中, P/Al 比小于 1 的玻璃吸收和发光谱与 P/Al 比大于 1 的玻璃有明显区别。在 YP 系列玻璃中, 随 P_2O_5 含量增加, 玻璃的吸收谱变化不大, 但发光强度呈现明显减弱的趋势, 并且发光次峰蓝移。

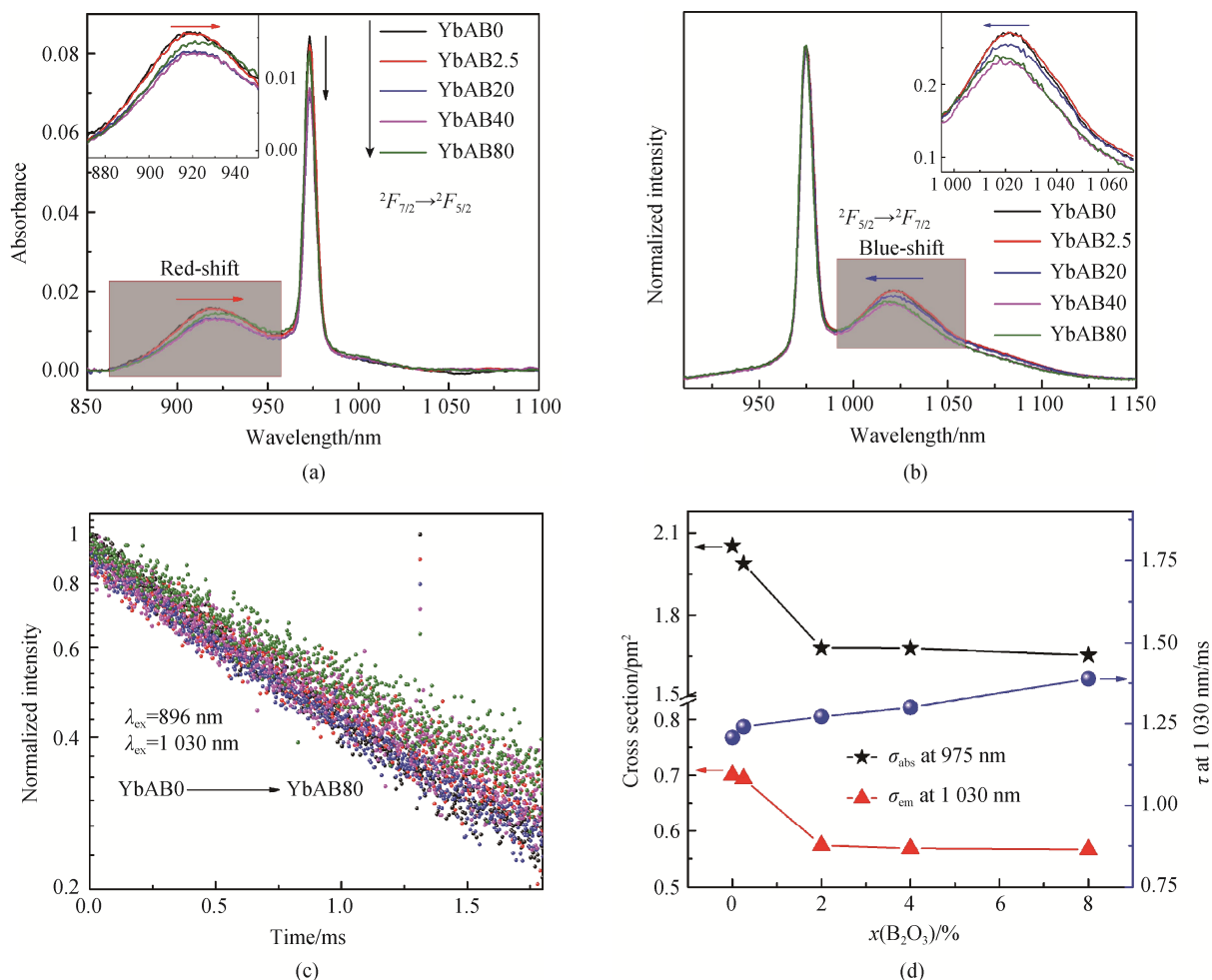
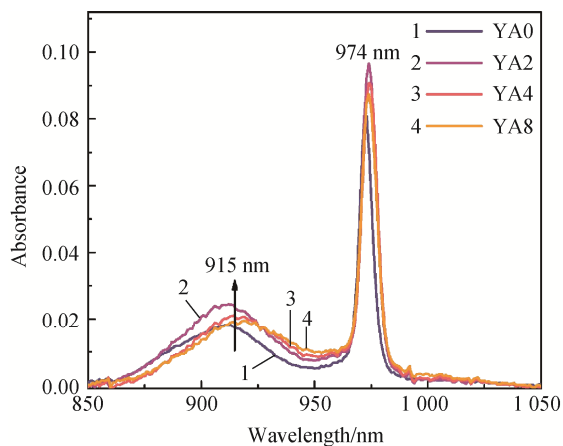


图 4 Yb/Al/B 共掺石英玻璃中 Yb^{3+} 离子的(a)吸收谱和(b)归一化发光谱, (c)荧光寿命衰减曲线以及(d)吸收和发射截面、荧光寿命随 B_2O_3 含量的变化^[12]

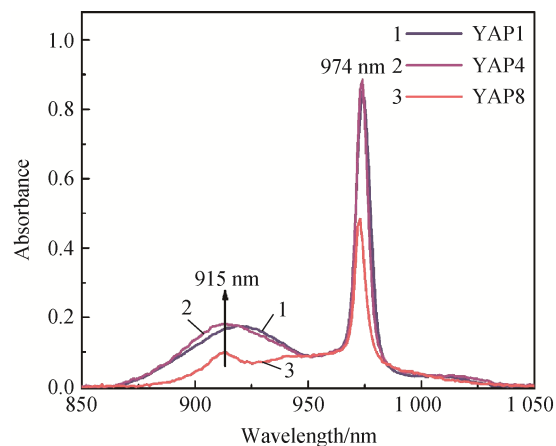
Fig. 4 (a) Absorption spectra, (b) normalized emission spectra, (c) fluorescence decay curves and (d) absorption and emission cross sections and fluorescence lifetimes of Yb^{3+} in Yb/Al/B co-doped silica glass versus B_2O_3 content^[12]

表 2 Yb/Al, Yb/Al/P 和 Yb/P 共掺石英玻璃样品的配方组成

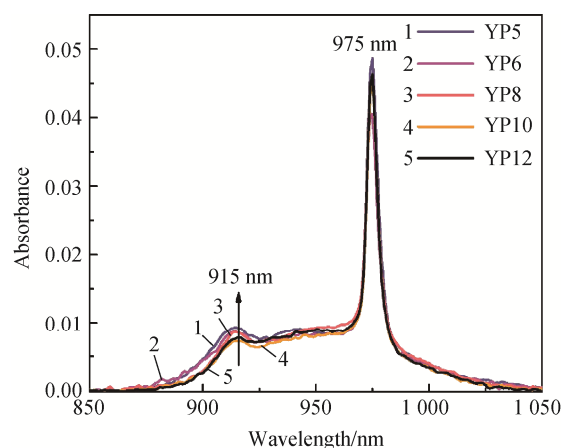
Table 2 Theoretical compositions of Yb/Al, Yb/Al/P and Yb/P co-doped silica glass samples												$x/\%$
Samples	YA0	YA2	YA4	YA8	YAP1	YAP4	YAP8	YP5	YP6	YP8	YP10	YP12
Yb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	0	2.0	4.0	8.0	4.0	4.0	4.0					
P ₂ O ₅					1.0	4.0	8.0	5.0	6.0	8.0	10.0	12.0
SiO ₂	99.9	97.9	95.9	91.9	94.9	91.9	87.9	94.9	93.9	91.9	89.9	87.9



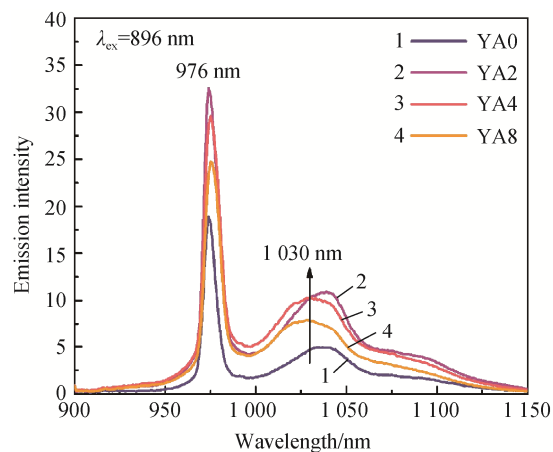
(a)



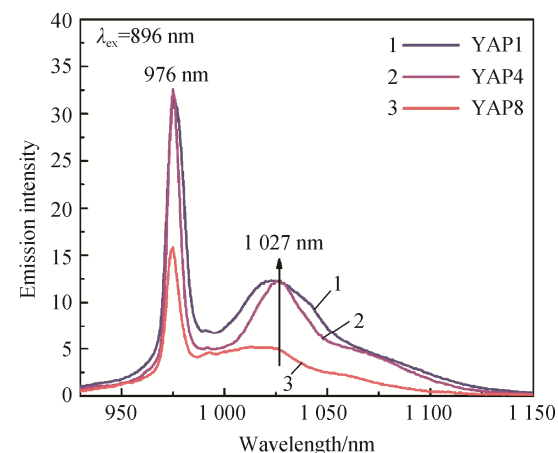
(b)



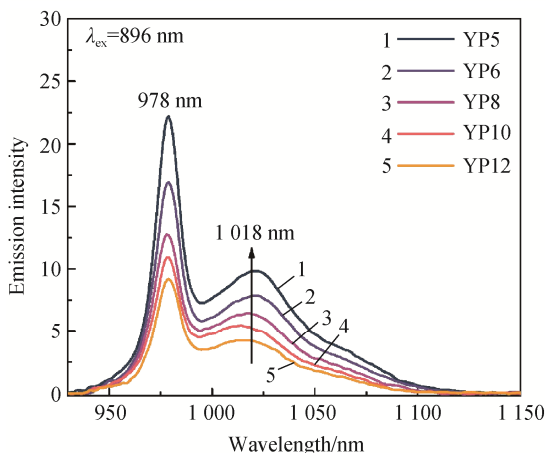
(c)



(d)



(e)



(f)

图 5 Yb/Al, Yb/P, Yb/Al/P 共掺石英玻璃的吸收和发光谱^[13]Fig. 5 Absorption and emission spectra of Yb/Al, Yb/P and Yb/Al/P co-doped silica glasses^[13]

许文彬对比了不同 P/Al 摩尔比的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃中 Yb³⁺ 离子的吸收和发射截面^[14]。如图 6 所示,可以看出在 P/Al 摩尔比为 1 时,吸收和发射截面均发生了显著变化。P/Al 摩尔比大于 1 时,Yb³⁺ 的吸收和发射截面显著下降。

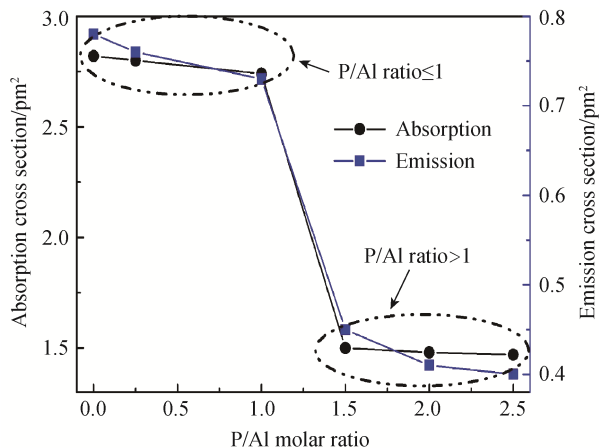


图 6 Yb/Al/P 共掺石英玻璃中 P/Al 摩尔比对 Yb³⁺ 离子吸收和发射截面的影响^[14]

Fig. 6 Absorption and emission cross sections of Yb³⁺ in Yb/Al/P co-doped silica glass versus the P/Al molar ratio^[14]

4 掺杂元素对玻璃结构的影响

掺镜石英玻璃的结构对其光学和离子光谱性

质有重要影响。此外,掺镜石英玻璃的结构对影响掺镜石英光纤的暗化性能的色心也有决定性影响。应用 Raman 光谱和 NMR 手段可以研究掺杂元素的种类和含量对石英玻璃结构的影响。EPR 可以分析判断 Yb³⁺ 离子近邻的元素分布和玻璃中的色心。

邵冲云制备了表 3 所示 Yb/Al/Ce/F 共掺的石英玻璃,系统研究了 F/Si 质量比对玻璃结构的影响规律^[15],揭示了随 F/Si 质量比的增加,石英玻璃结构的演变过程。

图 7a 和图 7b 分别是 ¹⁹F 和 ²⁷Al 的 MAS-NMR 谱。¹⁹F 的 MAS-NMR 谱可以分解成 2 个 Gauss 峰,分别位于 -137 和 -146 处。根据 Youngman 等的研究^[21–22],F 以 2 种方式进入 SiO₂ 网络,其中 -146 信号对应 [SiO_{3/2}F] 基团, -137 的信号对应 [SiO_{4/2}F] 基团。²⁷Al 的 MAS-NMR 谱包含 3 个非对称性共振峰,分别位于 50、25 和 4 处,它们分别对应 4、5、6 配位铝(分别表示为 Al^{IV}、Al^V 和 Al^{VI})。Al^V 和 Al^{VI} 随着 F 含量增加而增加,而玻璃中总的 Al 含量保持不变。这说明 Al^{IV} 随着 F 含量的增加而减少。张龙等^[23]在 F 掺杂的磷酸铝玻璃中也观察到 Al^V 和 Al^{VI} 随着 F 含量增加而增加,²⁷Al{¹⁹F}REDOR 测试表明这是由于 F—Al 直接成键导致高配位铝的含量增加。

表 3 Yb/Al/Ce/F 共掺石英玻璃的配方组成和测试含量

Table 3 Theoretical compositions and tested contents in Yb/Al/Ce/F co-doped silica glass

Samples	Theoretical compositions				Tested contents			
	w(Al)/%	w(Yb)/%	w(Ce)/%	F/Si mass ratio	w(Al)/%	w(Yb)/%	w(Ce)/%	w(F)/%
YACF0	0.89	0.57	0.23	0	0.86	0.49	0.20	0.00
YACF2	0.89	0.57	0.23	2	0.77	0.49	0.19	0.44
YACF4	0.89	0.57	0.23	4	0.81	0.48	0.18	0.85
YACF8	0.89	0.57	0.23	8	0.82	0.49	0.18	1.10

w is mass fraction.

图 7c 为 F 含量变化对 Raman 光谱的影响。随着 F 含量增加,在 Raman 光谱的 937 cm⁻¹ 处均出现微弱的振动峰,且强度逐渐增强,该峰归属于 F—Si 键的伸缩振动。此外,Raman 光谱在 490 cm⁻¹ 和 606 cm⁻¹ 处的振动峰分别对应平面四元环(D₁)和平面三元环(D₂)结构,它们的强度随着 F 含量的增加逐渐下降。

图 7d 为 F 含量变化对红外吸收光谱 2 260 cm⁻¹ 振动带的影响。采用一个指数函数扣除 YACF0 样品的红外吸收曲线背景,将剩余部分分解成 2 个 Gauss 峰 II 和 III,其中 Gauss 峰 III 即为目标数据。这个峰对应 Si—O—Si 的不对称伸缩振动,它的峰

位大小与 Si—O—Si 键角大小成正比,它的半高宽与 Si—O—Si 键角分布成正比。

图 7e 为 F 含量变化对图 7d 中 Gauss 峰—III 的峰位和半高宽的影响。根据 Gauss 峰 III 的峰位计算得到的玻璃假想温度 T_f 也示于图 7e。 T_f 与 Gauss 峰 III 的峰位 ν 成反比,可根据以下公式进行计算^[24]:

$$\nu = 2\,228.64 + (43\,809.21 / T_f)$$

从图 7e 可以看出,随着 F 含量增加,2 260 cm⁻¹ 带的峰位向高波数移动,但它的半高宽逐渐减小,说明随 F 含量增加, Si—O—Si 平均键角增大,但 Si—O—Si 键角的分布范围变小,示意图如图 7f 所示。

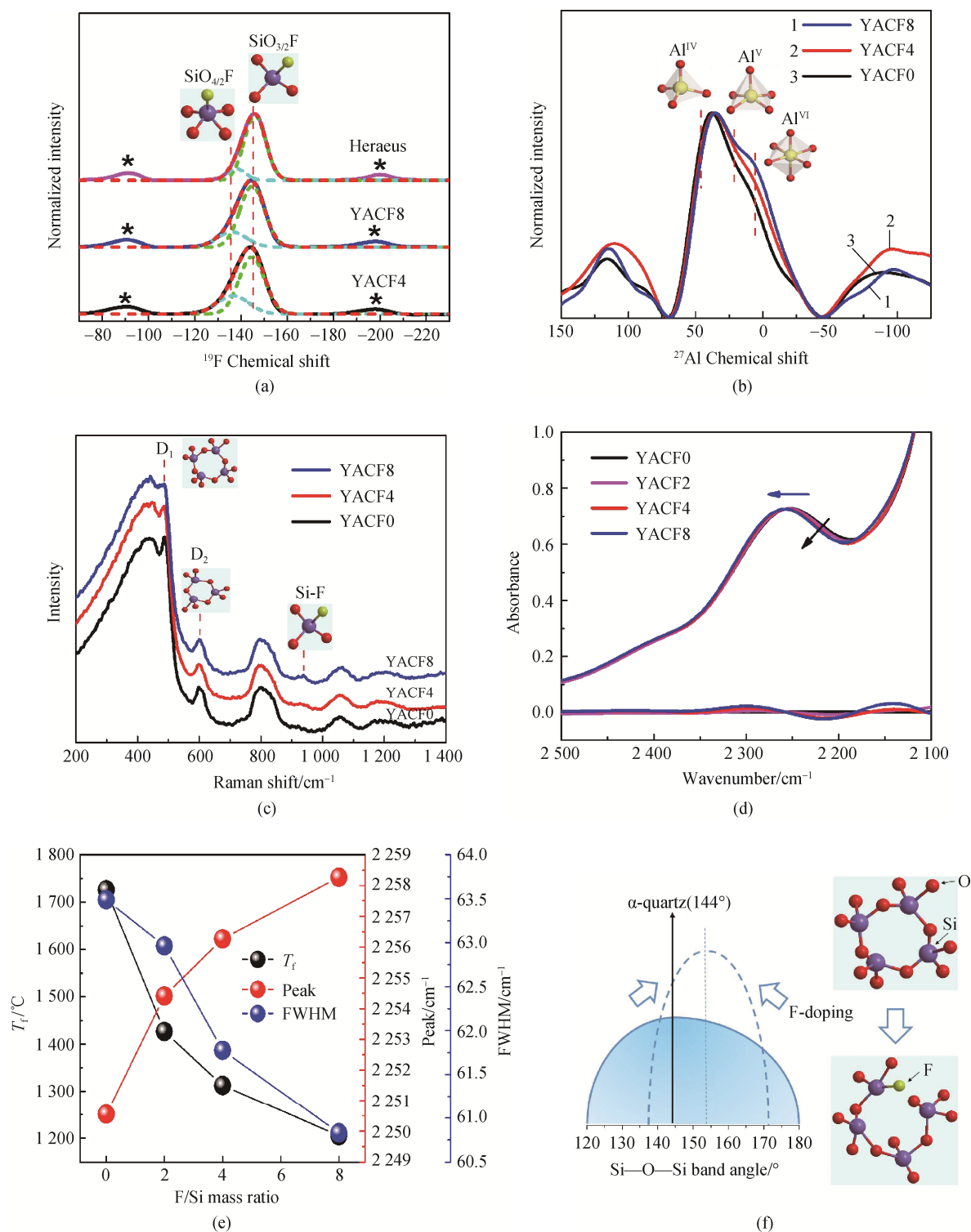


图 7 Yb/Al/Ce/F 共掺石英玻璃的(a) ^{19}F 和(b) ^{27}Al 的 MAS NMR 谱;(c) Raman 光谱和(d) 红外吸收谱;(e) 根据(d)图中 2260 cm^{-1} 处吸收峰计算得到的假想温度(T_f), 峰位和半高宽;(f) Si—O—Si 键角分布示意图^[15]

Fig. 7 (a) ^{19}F and (b) ^{27}Al MAS NMR spectra; (c) Raman spectra and (d) FTIR spectra; (e) Fictive temperature (T_f), peak position and FWHM determined by 2260 cm^{-1} band in (d); (f) Schematic illustration of Si—O—Si bond angle distribution^[15]

图 8 为 YACF8 玻璃样品的二维 HYSORE 谱。核自旋 I 不等于 0 的原子核称为磁性核。在 HYSORE 谱中, 磁性核的拉莫频率 ν_n 与核的旋磁比 γ_n 及外加磁场 B_0 成正比, 即 $\nu_n = B_0 \gamma_n / 2\pi$ 。在 450 mT

磁场下, 位于 3.8、5.0 和 18.0 MHz 处的共振峰分别对应磁性核 ^{29}Si (自然丰度 $N_A = 4.68\%$, 核自旋 $I = 1/2$)、 ^{27}Al ($N_A = 100\%$, $I = 5/2$)、 ^{19}F ($N_A = 100\%$, $I = 1/2$) 的 Larmor 频率。所有的共振峰都只出现在(++)象限,

且沿对角线分布。没有观察到非对角线的共振峰。这说明磁性核 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{19}F 与 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 的未成对电子只满足弱耦合相互作用。即所有磁性核都不与 Yb^{3+} 离子直接成键。它们应该位于 Yb^{3+} 离子的第 2 壳层甚至是更远的距离(4~8 Å)。位于 Yb^{3+} 第 1 壳层的氧没有被观察到, 原因是磁性 $^{17}\text{O}(N_A=0.038\%, I=5/2)$ 的自然丰度太低。

在 Yb^{3+} 掺杂的氟硼玻璃和氟磷玻璃的 HYSCORE 谱中, 可以观察到 2 种类型的 ^{19}F 信号: 一种是只出现在对角线区域的共振信号(与本文类似), 对应 Yb^{3+} 与 F^- 只存在弱耦合相互作用; 另一种是出现在非对角线区域的一对共振峰, 它们的连线与对角相互垂直且到对角线的距离相等。Easyspin 模拟证实该信号来自于 Yb^{3+} 与 F^- 的强耦合相互作用, 即 $\text{Yb}-\text{F}$ 成键。图 8 中没有观察到这种信号, 主要原因可能是样品中氟含量偏低(1.1%, 质量分数)。

根据以上 Raman 谱、红外吸收谱、NMR 和脉

冲 EPR 研究结果, 图 9a 和图 9b 分别给出 YACF0 和 YACF8 玻璃样品的结构示意图。

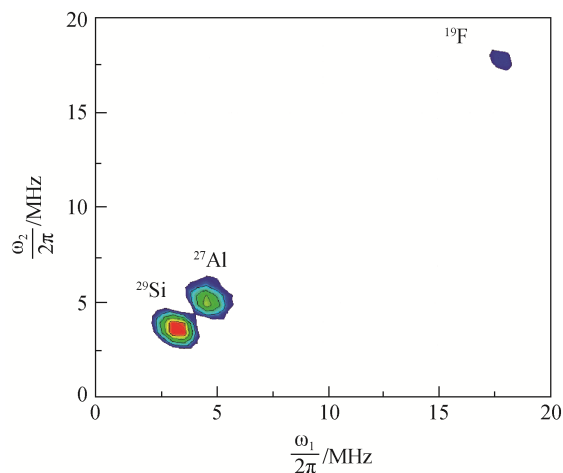


图 8 F/Si 质量比为 8 的 Yb/Al/Ce/F 共掺石英玻璃的二维 HYSCORE 谱^[15]

Fig. 8 2D-HYSCORE spectrum of Yb/Al/Ce/F co-doped silica glass with F/Si mass ratio of 8^[15]

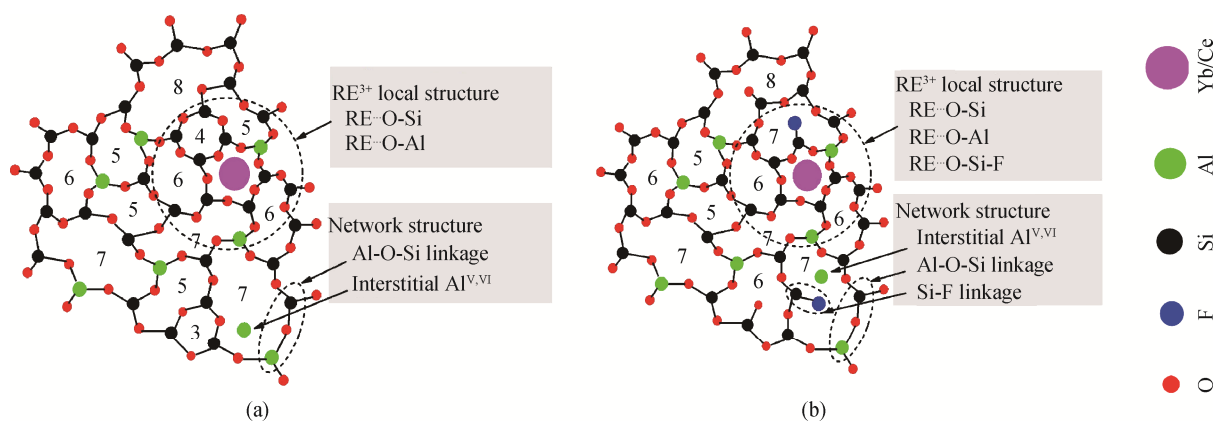


图 9 (a) YACF0 和(b) YACF8 玻璃样品的结构示意图^[15]

Fig. 9 Schematic diagram of glass structure in YACF0 and YACF8 glass samples^[15]

郭梦婷研究了 900 °C 退火对 $4\text{Al}_2\text{O}_3-0.1\text{Yb}_2\text{O}_3-95.9\text{SiO}_2$ 组分的石英玻璃结构与性质的影响^[16]。图 10a 汇总了红外光谱和假想温度的数据, 随着退火时间延长, 玻璃的假想温度降低, $2\,260\text{ cm}^{-1}$ 红外峰的半高宽下降, 并且这一红外峰发生蓝移。图 10b 的 Raman 光谱结果显示随着退火时间延长, 玻璃中硅氧平面四元环(D_1)和三元环(D_2)结构均减少。图 11 的 NMR 结果显示玻璃中存在 4、5、6 配位铝, 并且退火前后铝的配位数变化不大。因此, 900 °C 退火主要引起硅氧平面四元环和三元环结构的减少, 从而使得退火后 Yb^{3+} 离子局域环境对称性下降, Yb^{3+} 离子的发射截面有所降低。

许文彬研究了表 4 所示不同 P/Al 比的 Yb/Al/P

共掺玻璃(编号 AP)的结构与光谱性质的关系^[14]。图 12 可见 P/Al 摩尔比等于 1 的样品 AP3 中, 出现了 $1\,000\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ 位置代表 AlPO_4 基团的 Raman 峰。当 P/Al 比大于 1 时, 玻璃的 Raman 谱 $1\,000\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ 峰强度明显减弱, 同时出现了 $1\,320\text{ cm}^{-1}$ 的 P=O 键。图 13 给出了固定 P/Al 比为 1 改变 Yb^{3+} 离子浓度的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃(编号 AY)的 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{31}P 的 NMR 谱, 以及它们随 Yb^{3+} 离子浓度的变化情况, 可以看到只有 ^{31}P 的 NMR 峰宽度随 Yb^{3+} 的增加从 2 192 Hz 增加到 3 213 Hz, 并且峰位也发生了明显变化。表明顺磁性的 Yb^{3+} 离子对 P^{5+} 的显著影响。可以推断 P^{5+} 处在 Yb^{3+} 离子的次近邻。

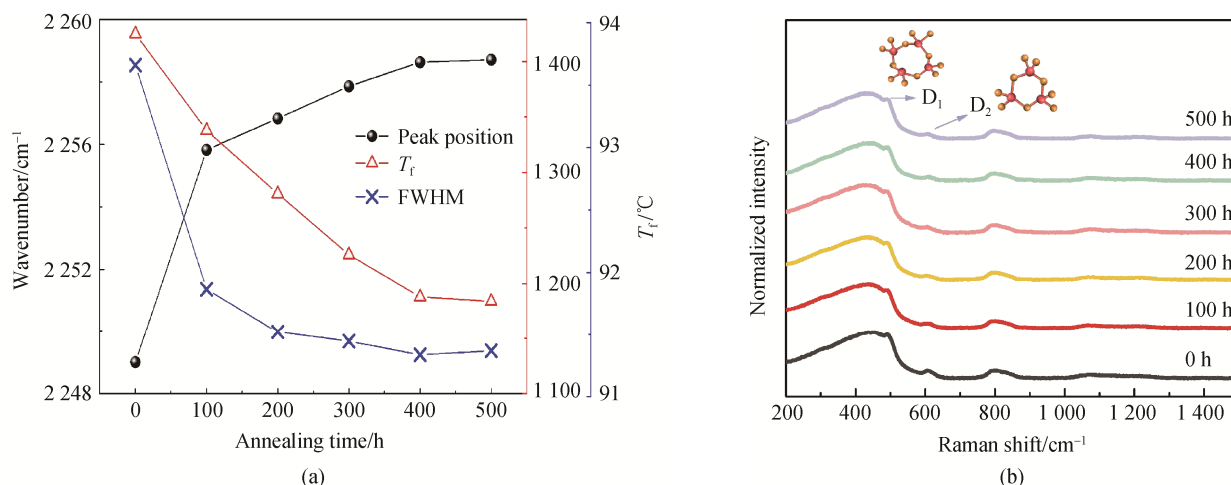


图 10 Yb/Al 共掺石英玻璃中(a)红外吸收峰位、半高宽、假想温度和(b)拉曼光谱随 900 °C 退火时间的变化^[16]

Fig. 10 (a) Peak position and FWHM of the 2260 cm⁻¹ band in IR absorption and T_f and (b) Raman spectra of Yb/Al co-doped silica glass versus annealing time at 900 °C^[16]

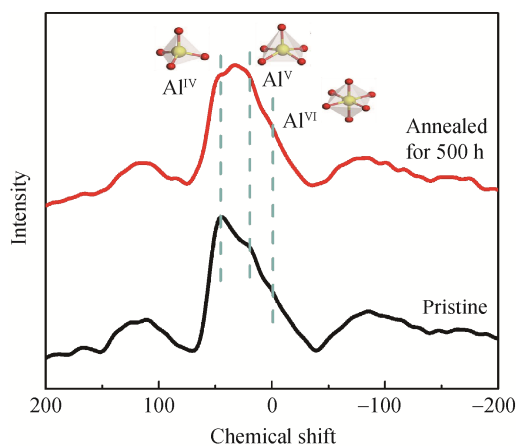


图 11 900 °C 退火前后 Yb/Al 共掺石英玻璃 ²⁷Al 的 MAS-NMR 谱^[16]

Fig. 11 ²⁷Al MAS-NMR spectra for the pristine and annealed Yb/Al co-doped silica glass^[16]

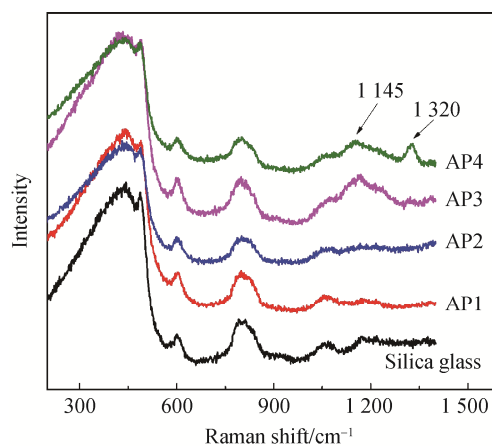


图 12 不同 P/Al 摩尔比的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃 Raman 光谱^[14]

Fig. 12 Raman spectra of Yb/Al/P co-doped silica glass with different P/Al molar ratios^[14]

表 4 不同 P/Al 比和不同 Yb 含量的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃的配方组成

Table 4 Theoretical compositions in Yb/Al/P co-doped silica glass with different P/Al molar ratios and Yb content

Samples		x/%				Mole ratio of P/Al
		Yb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	
AP	AP1	0.1	4	0	95.9	0
	AP2	0.1	4	1	94.9	0.25
	AP3	0.1	4	4	91.9	1.00
	AP4	0.1	4	6	89.9	1.50
AY	AY1	0	4	4	92.0	1.00
	AY2	0.1	4	4	91.95	1.00
	AY3=AP3	0.1	4	4	91.9	1.00
	AY4	0.2	4	4	91.8	1.00

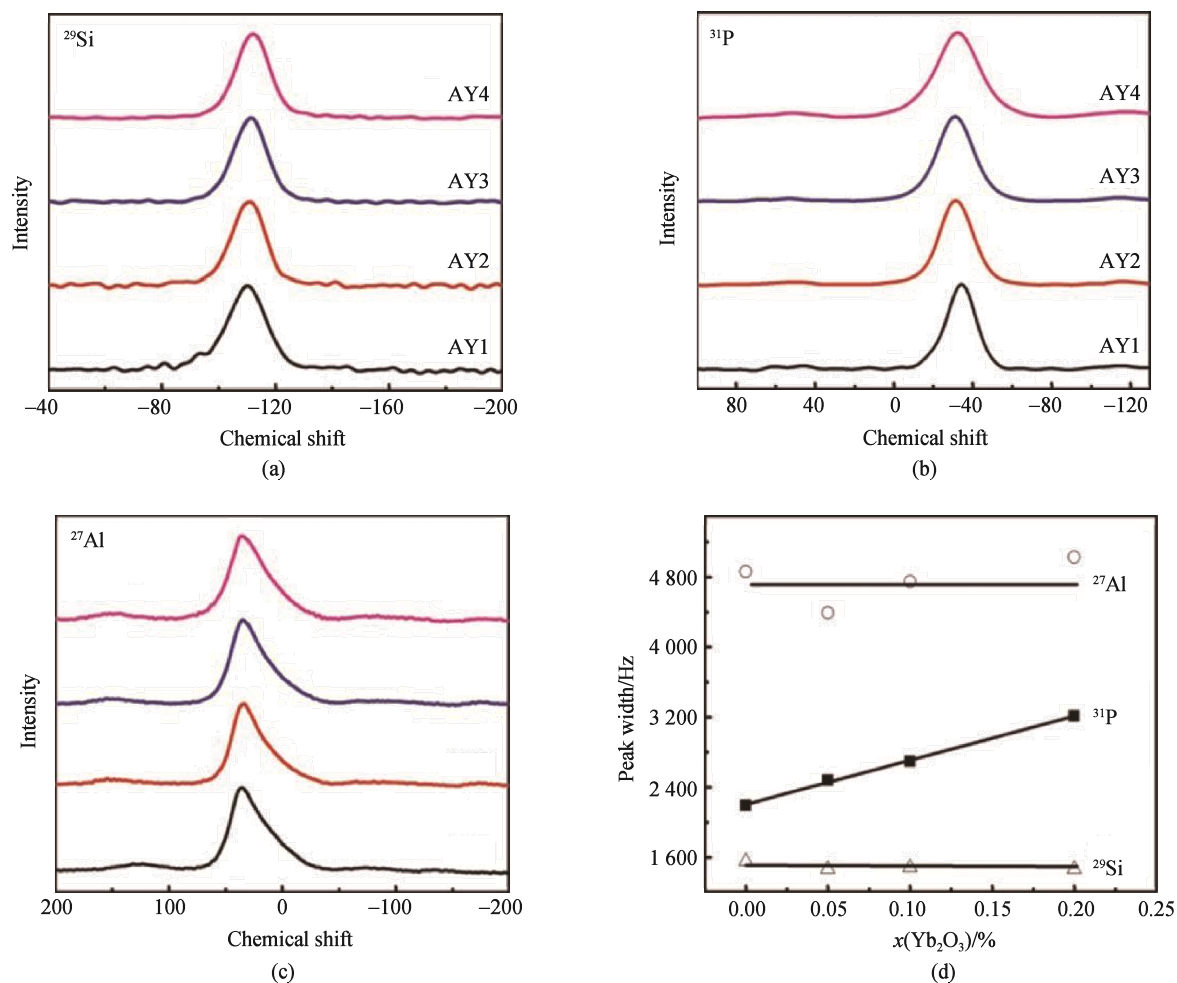


图 13 P/Al 摩尔比为 1 的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃的(a) ^{29}Si , (b) ^{31}P , (c) ^{27}Al 的 NMR 谱及(d)峰宽随 Yb 含量的变化^[14]

图 13 (a) ^{29}Si , (b) ^{31}P and (c) ^{27}Al MAS NMR spectra of Yb/Al/P co-doped silica glass with P/Al molar ratio of 1 and (d) peak widths versus Yb content^[14]

邵冲云研究了表 5 所示不同成分石英玻璃的紫外透过特性和结构之间的关系^[17]。图 14 给出了 Yb 单掺(编号 SY), Yb/Al(编号 SYA2)、Yb/P(编号 SYP)及 Yb/Al/P(编

号 SYAP)共掺石英玻璃样品的二维 HYSORE 谱, 表明 Yb^{3+} 的次近邻元素随成分变化发生了很大改变。同时玻璃的紫外吸收谱也因成分和结构发生了变化。

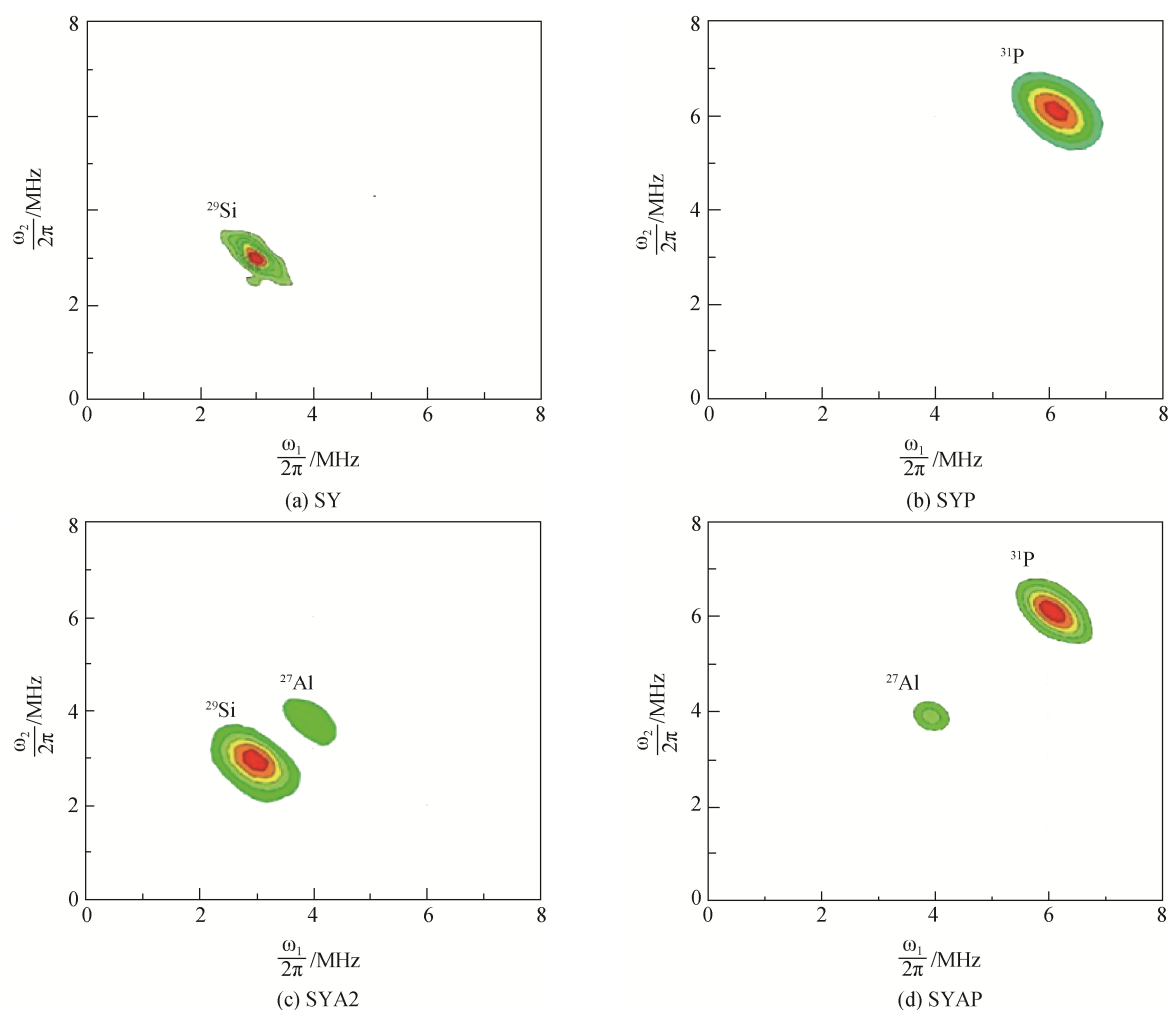
表 5 Yb 单掺、Yb/Al、Yb/P 及 Yb/Al/P 共掺石英玻璃的配方组成和测试含量

Table 5 Theoretical compositions and tested contents in Yb-doped and Yb/Al co-doped, Yb/P co-doped and Yb/Al/P co-doped silica glass

Sample	Theoretical composition w/%			Tested content w/%			
	Yb	Al	P	Yb	Al	P	Si
SY	0.29	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	99.74
SYA2	0.56	3.48	0.00	0.50	3.32	0.00	96.18
SYP	0.54	0.00	3.90	0.53	0.18	3.70	95.59
SYAP	0.50	3.15	7.23	0.49	3.17	6.80	89.54

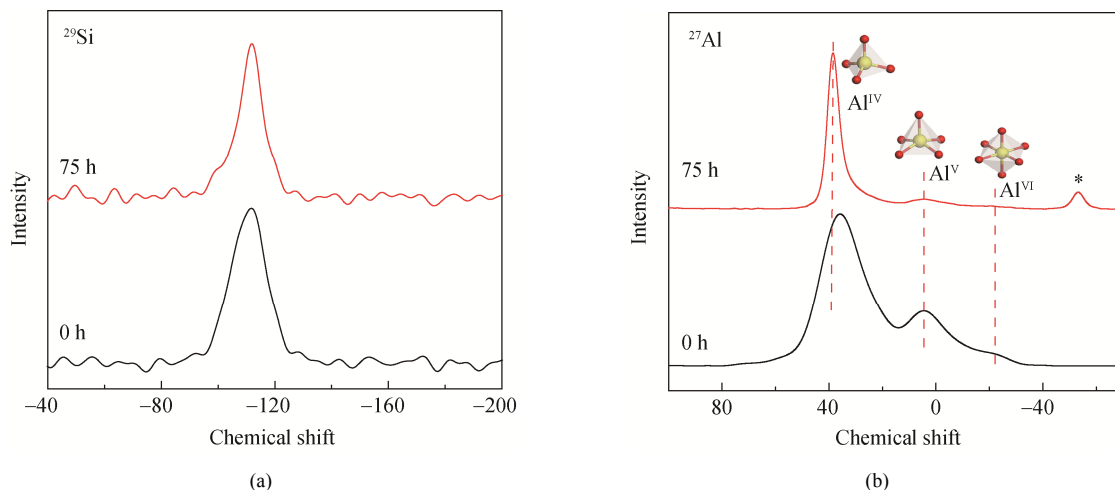
郭梦婷研究了 850 °C 退火对 $0.1\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}6\text{P}_2\text{O}_5\text{--}89.9\text{SiO}_2$ 玻璃结构的影响^[18]。图 15 的 NMR 结果表明随着退火时间的延长, ^{29}Si 的 NMR 谱变化不大, 但 ^{27}Al 和 ^{31}P 的 NMR 谱发生严重窄化, 其

中 5 配位和 6 配位铝随退火时间延长大幅减少, 4 配位铝增加。退火后磷的配位数也主要集中为 4 配位。图 16 的 2D-HYSORE 谱表明退火后 Yb^{3+} 次近邻的 Al 元素明显增加。

图 14 不同掺杂元素的石英玻璃样品在 350 mT 磁场条件下的二维 HYSCORE 谱^[17]Fig. 14 2D-HYSCORE spectra of silica glass samples with different co-dopants at a magnetic field of 350 mT^[17]

郭梦婷系统研究了热历史对 F/Si 质量比为 1% 的 Yb/Al/P/F 共掺石英玻璃 ($0.12\text{Yb}_2\text{O}_3-3.2\text{Al}_2\text{O}_3-2.7\text{P}_2\text{O}_5-93.98\text{SiO}_2$, 编号 YbAPF0.85) 的结构和折射率的影响^[19]。为模拟光纤制备过程, 该玻璃样品经历了原始(Pristine)、退火(An)、高温急冷(FireP)和再退火(FireP-An) 4 种热历史。图 17 中 Raman 光谱表明退火

后 YbAPF0.85 玻璃的平面四元环(D_1)和三元环(D_2)结构减少。高温急冷后 D_1 和 D_2 含量增多, 此外 300 cm^{-1} 处的 Raman 峰减弱至与 Si-O-Si 弯曲振动峰完全重合, $1\,000\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰蓝移, 说明高温急冷后 YbAPF0.85 玻璃中的 Al-O-P 键的含量低于原始和退火样品, 但 P-O-Si 键的含量高于原始和退火样品。



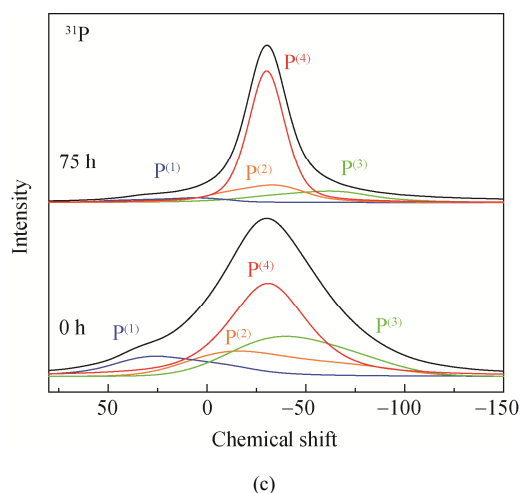


图 15 原始和 850 °C 退火 75 h 的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃的(a) ^{29}Si , (b) ^{27}Al 和(c) ^{31}P 核磁谱^[18]
Fig. 15 (a) ^{29}Si , (b) ^{27}Al , and (c) ^{31}P NMR spectra of pristine and annealed Yb/Al/P co-doped silica glass at 850 °C for 75 h^[18]

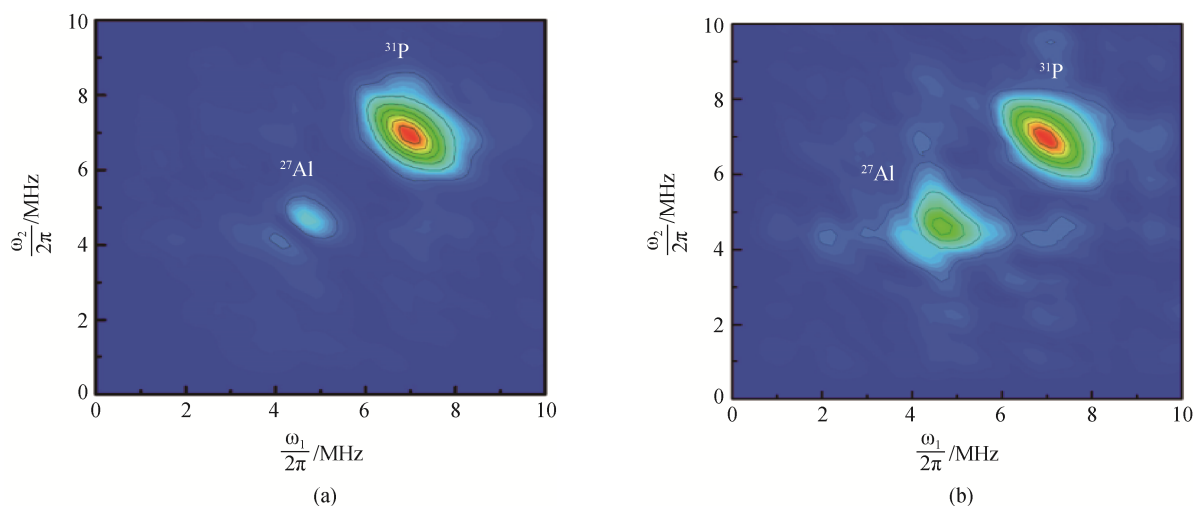


图 16 400 mT 磁场下测试的 Yb/Al/P 共掺石英玻璃(a)退火前和(b)退火后 2D-HYSCORE 谱^[18]
Fig. 16 2D-HYSCORE spectra of (a) pristine and (b) annealed Yb/Al/P co-doped silica glasses at the magnetic field of 400 mT^[18]

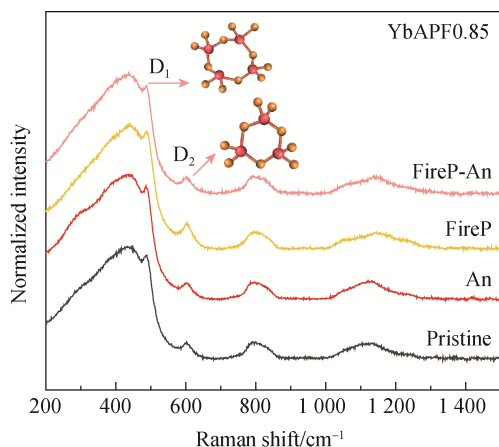


图 17 不同热历史 YbAPF0.85 玻璃的归一化 Raman 光谱^[19]
Fig. 17 Normalized Raman spectra of YbAPF0.85 glasses with different thermal histories^[19]

图 18 的核磁共振谱说明当 F 掺杂量较低时, F

的配位环境与热历史无关。但 ^{27}Al 、 ^{31}P 和 ^{29}Si 的配位情况与热历史密切相关。退火后, ^{27}Al 和 ^{31}P 明显窄化, 而 ^{29}Si NMR 谱变化不大。高温急冷后, Al^{IV} 向 Al^{V} 转变, ^{29}Si 的少量 Q^4 向 $\text{Q}^3_{1\text{Al}}$ 结构转变。说明高温急冷后样品中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键被破坏, 并形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键。

根据 $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR、 $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$ REAPDOR 和 ^{31}P DQ-DRENAR 核磁共振结果, 将 ^{31}P NMR 谱进行去卷积处理, 如图 19 所示。原始 YbAPF0.85 玻璃中, 位于 -14、-30、-39 和 -47 化学位移处的信号分别归属于 $P^{(3)}_{(2\text{Al}, 1\text{Si})}$ 、 $P^{(4)}_{(4\text{Al}, 0\text{Si})}$ 、 $P^{(4)}_{(3\text{Al}, 1\text{Si})}$ 和 $P^{(4)}_{(2\text{Al}, 2\text{Si})}$ 结构。 $P^{(4)}_{(4\text{Al}, 0\text{Si})}$ 结构的相对含量与热历史密切相关。退火导致玻璃中 $P^{(4)}_{(4\text{Al}, 0\text{Si})}$ 结构的相对含量增多, $P^{(4)}_{(3\text{Al}, 1\text{Si})}$ 和 $P^{(4)}_{(2\text{Al}, 2\text{Si})}$ 结构的相对含量减少。高温急冷后, 上述结构变化相反。所有 NMR 结果说

明在 YbAPF0.85 样品中, Al 倾向于与 PO_4 结构相连形成被硅氧网络包裹的 AlPO_4 基团, AlPO_4 基团通过 Al—O—Si 和 P—O—Si 键与硅氧网络相连。在 AlPO_4 基团中, 每个 Al 与 4 个 P 成键, Al 以 4 配位形式存在。而在 AlPO_4 基团与硅氧网络的边界处, Al 与 Si 成键, Al 以五配位形式存在。退火处理主要导致

AlPO_4 基团在长程范围内向有序方向转变。而高温急冷会解聚 AlPO_4 基团, 形成 Al—O—Si 和 P—O—Si 键, 并且促进 AlPO_4 基团与硅氧网络的连接。对高温急冷 YbAPF0.85 样品进行后退火处理, 发现 Al—O—Si 和 P—O—Si 键断裂形成 AlPO_4 基团, 即玻璃的结构朝着原始玻璃的结构转变。

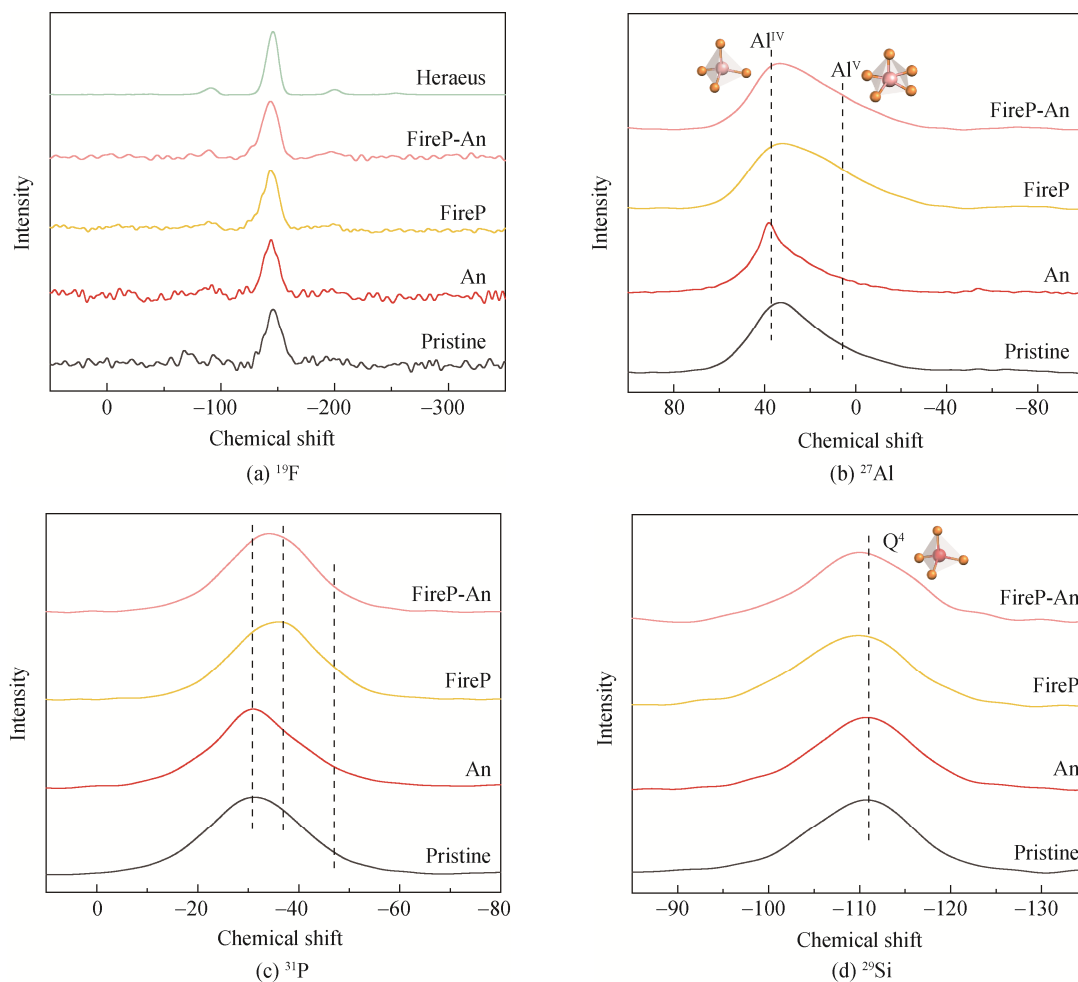
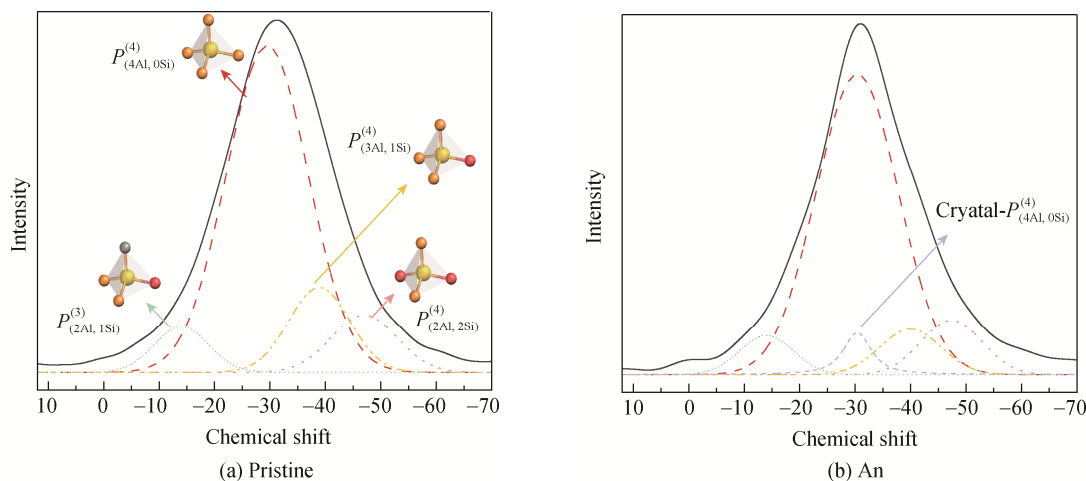
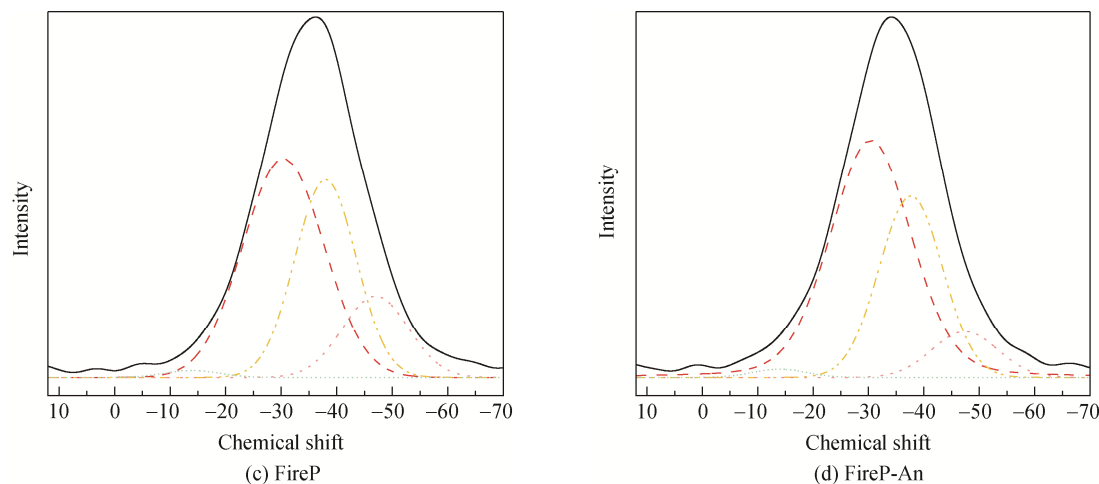


图 18 不同热历史 YbAPF0.85 玻璃的(a) ^{19}F 、(b) ^{27}Al 、(c) ^{31}P 和(d) ^{29}Si MAS NMR 谱^[19]
Fig. 18 (a) ^{19}F , (b) ^{27}Al , (c) ^{31}P and (d) ^{29}Si MAS NMR spectra of YbAPF0.85 glass with different thermal histories^[19]



图 19 不同热历史玻璃样品的 ^{31}P 的 MAS-NMR 谱去卷积结果^[19]Fig. 19 Deconvolution of ^{31}P MAS NMR spectra of glass samples with different thermal histories^[19]

5 总结

采用溶胶凝胶结合高温粉末烧结法制备块体掺镱石英玻璃，系统研究了 Yb、Al、P、F、B、Ce 掺杂石英玻璃的光学、光谱及结构性质，总结了石英玻璃折射率随着 Yb、Al、P、 AlPO_4 、B、F 掺杂含量的变化规律。重点探讨了石英玻璃中 Yb^{3+} 离子吸收和发射光谱、荧光寿命随不同掺杂成分的变化。同时，采用 Raman 和红外光谱、核磁共振、电子顺磁共振等结构表征手段，研究了不同组分和热历史对玻璃网络结构和稀土离子局域环境的影响，为研制高性能掺镱石英光纤提供了参考。当前，探讨玻璃结构与光纤性能之间联系的研究较少，未来将重点关注掺镱石英玻璃微观结构与掺镱石英光纤激光性能之间的关联。

致谢：感谢任进军研究员在核磁共振测试分析中的指导和帮助。感谢参与过本项目的刘少俊、李志兰、许文彬、王雪、楼风光、王世凯等。

参考文献:

- [1] SHINER B. The impact of fiber laser technology on the world wide material processing market[C]. Proceedings of the CLEO: 2013, San Jose, California, Optical Society of America.
- [2] 林傲祥, 肖起榕, 倪力, 等. 国产 YDF 有源光纤实现单纤 20 kW 激光输出[J]. 中国激光, 2021, 48(9): 0916003.
LIN Aoxiang, XIAO Qirong, NI Li, et al. Chin Laser(in Chinese), 2021, 48(9): 0916003.
- [3] ARAI K, NAMIKAWA H, KUMATA K, et al. Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass[J]. J Appl Phys, 1986, 59(10): 3430–3436.
- [4] KOSINSKI S G, KROL D M, DUNCAN T M, et al. Raman and NMR spectroscopy of SiO_2 glasses co-doped with Al_2O_3 and P_2O_5 [J]. J Non-Cryst Solids, 1988, 105(1): 45–52.
- [5] DIGIOVANNI D J, MACCHESNEY J B, KOMETANI T Y. Structure and properties of silica containing aluminum and phosphorus near the AlPO_4 join[J]. J Non-Cryst Solids, 1989, 113(1): 58–64.
- [6] PEDRAZZA U, ROMANO V, LÜTHY W. $\text{Yb}^{3+}:\text{Al}^{3+}$:sol-gel silica glass fiber laser[J]. Opt Mater, 2007, 29(7): 905–907.
- [7] UNGER S, SCHWUCHOW A, JETSCHKE S, et al. Optical properties of Yb-doped laser fibers in dependence on codopants and preparation conditions[C]// Proc. SPIE 6890, Optical Components and Materials V, 689016 (2008).
- [8] OKAZAKI T, SEKIYA E H, SAITO K. P concentration dependence of local structure around Yb^{3+} ions and optical properties in Yb–P-doped silica glasses[J]. Jpn J Appl Phys, 2019, 58(6): 062001.
- [9] LIU S, LI H, TANG Y, et al. Fabrication and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped silica glasses using the sol-gel method[J]. Chin Opt Lett, 2012, 10(8): 081601.
- [10] 邵冲云. 掺 Yb^{3+} 石英玻璃的结构、光谱与耐辐照性能及辐致暗化机理研究[D]. 中国科学院大学, 2019.
SHAO Chongyun. Study on structure, spectrum, radiation resistance and radiation-induced darkening mechanism of Yb^{3+} -doped silica glass (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [11] XU W, YU C, WANG S, et al. Effects of F^- on the optical and spectroscopic properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ -co-doped silica glass[J]. Opt Mater, 2015, 42(2): 45–50.
- [12] GUO M, SHAO C, ZHANG Y, et al. Effect of B_2O_3 addition on structure and properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{B}^{3+}$ -co-doped silica glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(8): 4275–4285.
- [13] DONG H, WANG Z, SHAO C, et al. Effect of co-dopants on the spectral property of Yb^{3+} doped silica glasses at 1018 nm[J]. Opt Mater, 2021, 111761.
- [14] XU W, REN J, SHAO C, et al. Effect of P^{5+} on spectroscopy and structure of $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ co-doped silica glass[J]. J Lumin, 2015, 167: 8–15.
- [15] 邵冲云, 王璠, 郭梦婷, 等. $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{F}^-$ 掺杂石英玻璃的结构

- 与性质[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 1–12.
- SHAO Chongyun, WANG Fan, Guo Mengting, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 1–12.
- [16] 郭梦婷, 邵冲云, 王璠, 等. 结构弛豫对 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺石英玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1499–1506.
- GUO Mengting, SHAO Chongyun, WANG Fan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1499–1506.
- [17] SHAO C, XIE F, WANG F, et al. UV absorption bands and its relevance to local structures of ytterbium ions in $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -doped silica glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 512: 53–59.
- [18] GUO M, SHAO C, SHI F, et al. Effect of thermal annealing on structures and properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ co-doped silica glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 522: 119563.
- [19] GUO M, WANG S, ZHAO T, et al. Structural origin of thermally induced refractive index changes in $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}/\text{F}^{-}$ -co-doped silica glass[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(10): 5016–5029.
- [20] WANG F, HU L, XU W, et al. Manipulating refractive index, homogeneity and spectroscopy of Yb^{3+} -doped silica-core glass towards high-power large mode area photonic crystal fiber lasers[J]. Opt Express, 2017, 25(21): 25960–25969.
- [21] YOUNGMAN R E, SEN S. Structural role of fluorine in amorphous silica[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 349: 10–15.
- [22] YOUNGMAN R E, SEN S. The nature of fluorine in amorphous silica [J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 337(2): 182–186.
- [23] ZHANG L, DE ARAUJO C C, ECKERT H. Structural role of fluoride in aluminophosphate sol-gel glasses: high-resolution double-resonance NMR studies[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(35): 10402–10412.
- [24] AGARWAL A, DAVIS K M, TOMOZAWA M. A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1995, 185(1): 191–198.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王璠, 上海光机所特别研究助理。2014 年本科毕业于浙江大学材料系, 2019 年从中科院上海光机所取得博士学位。主要研究方向为溶胶凝胶法制备稀土掺杂石英玻璃及光纤。



胡丽丽, 中国科学院上海光机所研究员, 中国硅酸盐学会特种玻璃分会理事长。先后从事玻璃析晶动力学、光学玻璃结构、溶胶凝胶法制备光学薄膜和激光染料掺杂块体材料、大尺寸激光钕玻璃制备工艺、掺镱激光玻璃、掺铒磷酸盐激光玻璃、稀土掺杂特种光纤的研究工作, 承担国家自然科学基金、中国科学院重要方向性项目和国家重大专项。其领衔的“大尺寸高性能磷酸盐激光钕玻璃批量制造关键技术及应用”项目获得 2017 年度国家技术发明奖二等奖。