

## 溶胶-凝胶法制备 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂石英光纤纤芯的研究

楼风光<sup>1,2</sup>, 王世凯<sup>1,2</sup>, 王 孟<sup>1</sup>, 冯素雅<sup>1</sup>, 于春雷<sup>1</sup>, 胡丽丽<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 以正硅酸乙酯、氯化铝和氯化镱为前驱体, 用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂石英光纤纤芯。采用 ICP-AES 分析发现: 碱催化的掺杂硅凝胶上下层组分存在较大差异, 酸催化条件能够消除组分差异。将酸催化溶胶经凝胶化、热处理、玻璃化、光学加工, 获得了  $\phi 2.5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的芯棒。测试 2 mm 厚芯棒玻璃的光谱和荧光寿命, 1020 nm 的荧光寿命为 896  $\mu\text{s}$ , 羟基含量为  $0.4 \times 10^{-6}$ , 并通过显微拉曼光谱分析玻璃结构。采用管棒法制备预制棒, 2000 $^{\circ}\text{C}$  高温拉制了  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂单包层石英光纤。用光纤折射率分布测试仪测得纤芯折射率波动  $\Delta n$  小于  $2 \times 10^{-4}$ , 表明纤芯具有良好的光学均匀性。本研究结果提供了一种大模场掺镱石英光纤纤芯材料的制备方法, 并为溶胶-凝胶法制备均匀多组分材料的研究提供了理论参考。

**关 键 词:** 溶胶-凝胶法;  $\text{SiO}_2$  粉体; 均匀性;  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英玻璃纤芯;  $\text{Yb}^{3+}$  光谱性质

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Sol-Gel Derived $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ Co-doped Silica Fiber Core

LOU Feng-Guang<sup>1,2</sup>, WANG Shi-Kai<sup>1,2</sup>, WANG-Meng<sup>1</sup>, Feng Su-Ya<sup>1</sup>, YU Chun-Lei<sup>1</sup>, HU Li-Li<sup>1</sup>

(1. 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:** Using TEOS,  $\text{YbCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  as precursors,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped silica fiber core glass was fabricated by Sol-Gel method. ICP-AES tests showed that the compositions of the gel derived from base catalyzed sol were not uniform. The composition inhomogeneity of the gel was eliminated by acid catalyzed sol. The  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped silica core glass with 2.5 mm in diameter and 50 mm in length was obtained after heat-treatment, melting and polishing. The absorption, infrared transmission and fluorescence spectra were measured with glass slice at 2 mm thickness. The fluorescent lifetime centered at 1020 nm was 896  $\mu\text{s}$ , and the Hydroxyl radical ( $-\text{OH}$ ) content was  $0.4 \times 10^{-6}$ . The glass structures from acid and base catalyzed sols were analyzed by micro Raman spectroscopy. Fiber preform was fabricated by rod-in-tube technique with the obtained core glass. The  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped single cladding silica fiber was drawn at 2000 $^{\circ}\text{C}$ . Its optical homogeneity was evaluated by the refractive index profiler. Refractive index difference ( $\Delta n$ ) in fiber core area was less than  $2 \times 10^{-4}$ . This work can supply homogeneous and large size core glass for large mode PCF and large mode cladding fiber. And it can provide reference for preparation of homogeneous multi-component optical material by the Sol-Gel method.

**Key words:** Sol-Gel method;  $\text{SiO}_2$  powder; homogeneity;  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  co-doped silica glass fiber core; spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ion

收稿日期: 2013-07-01; 收到修改稿日期: 2013-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(60937003) National Natural Science Foundation of China(60937003)

作者简介: 楼风光(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: loufengguang@126.com

通讯作者: 胡丽丽, 研究员. E-mail: hulili@siom.ac.cn

溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)是以无机盐或有机盐作为前驱体,在催化剂作用下,经水解和缩聚反应生成溶胶,陈化后得到凝胶,凝胶再经过热处理可得到粉体、薄膜、纤维等材料。与固相掺杂相比,溶胶-凝胶法可以实现多种元素分子水平的均匀掺杂,它在制备多组分材料中具有独特优势<sup>[1-2]</sup>。

掺  $\text{Yb}^{3+}$  石英玻璃光纤是高功率光纤激光器的核心材料<sup>[3-7]</sup>。工业加工应用既要求高功率,又要求降低光纤的单位面积激光承载功率,减少非线性效应和激光损伤,因此高功率激光光纤正在朝着大模场光纤的方向发展。

石英玻璃在高温下粘度很高,不同组分难以相互扩散,因而传统将不同氧化物粉体混合熔融-急冷得到的玻璃难以满足光纤材料的均匀性要求。目前普遍采用改进的化学气相沉积(MCVD)和溶液浸渍相结合的方法<sup>[8-11]</sup>制备稀土掺杂石英光纤芯棒,该法首先在石英管内壁沉积  $\text{SiO}_2$  疏松体,再用含掺杂离子的溶液浸渍。MCVD 法制备小芯径光纤具有优势,但随着沉积次数增多,光纤均匀性会变差,因而较难获得大尺寸、高质量纤芯。

溶胶-凝胶法制备掺杂石英光纤是在溶胶状态均匀混合掺杂元素,然后经凝胶化、脱羟基、脱碳得到掺杂的  $\text{SiO}_2$  粉体,再经熔融-急冷得到掺杂的  $\text{SiO}_2$  玻璃。芯棒玻璃加工后制成不同结构的光纤预制棒,拉成光纤<sup>[12]</sup>。溶胶-凝胶法既克服了传统熔融工艺不同固相组分间扩散不均匀的缺点,又突破了 MCVD 对光纤芯径的限制。因此,它在制备稀土掺杂大芯径石英光纤方面具有一定的优势。

正硅酸乙酯的水解缩聚反应催化剂有酸和碱两种,催化机理各不相同<sup>[13]</sup>,溶胶和凝胶性状有很大区别。本课题组前期<sup>[12]</sup>采用碱催化溶胶制备掺杂石英玻璃,组分扩散很不均匀。多组分溶胶中各组分水解和缩聚速率不同,容易产生微观尺度的分相,这一点已经得到实验证实<sup>[14-15]</sup>。Huling 等<sup>[14]</sup>在透射电镜下观察到铝硅凝胶中存在纳米尺度富硅相和富铝相。Hsueh 等<sup>[15]</sup>在透射电镜下观察到 Zr-Ti 凝胶中 Zr 相的不均匀分布。这些工作都是针对纳米尺度分相展开的。1972 年,Levene 等<sup>[16]</sup>测试过凝胶的宏观均匀性,在  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  凝胶不同部位取样,发现不同部位凝胶组分基本相同,之后很少有人对这一结果产生怀疑,也很少有关于酸、碱催化对凝胶组成均匀性影响的报道。

作者在实验中发现,按文献[12]的方法,从碱催化的溶胶液出发,得到的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  共掺氧化硅多组分凝胶不同部位的元素组成存在很大的差别。

本工作用胶体动力学的相关理论分析了不均匀产生的原因,并通过改进溶胶制备工艺,制备了组成均匀的凝胶,最终得到发光性能和光学均匀性良好的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英玻璃。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

本实验所用化学试剂主要有:正硅酸乙酯(电子纯,天津科密欧试剂);无水乙醇(电子纯,天津科密欧试剂);氨水(分析纯,天津科密欧试剂);盐酸(分析纯,天津科密欧试剂);去离子水;六水合三氯化铽(分析纯,阿拉丁试剂);六水合氯化铝(分析纯,阿拉丁试剂);微孔滤膜(50 nm,上海名列化工科技)。

### 1.2 碱催化掺杂硅溶胶-凝胶制备<sup>[12]</sup>

用氨水作催化剂,将正硅酸乙酯、去离子水依次加入溶剂乙醇中。回流除去溶胶中的氨,得到淡蓝色透明纯硅溶胶,  $\text{pH}=6.8$ ,用激光粒径分布仪(Nano-ZS)测得溶胶中位粒径为 10 nm。将一定比例的  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  依次加入溶胶中(氯化铽、氯化铝与正硅酸乙酯的摩尔比为 0.2:4:95.8),室温下搅拌、静置,得到掺杂碱催化硅溶胶。用激光粒径分布仪(Nano-ZS)测得溶胶中位粒径为 100 nm。

将溶胶在室温下敞口放置,随着溶剂的蒸发逐渐变为凝胶。

### 1.3 酸催化掺杂硅溶胶-凝胶的制备

采用上述相同的正硅酸乙酯、氯化铝、氯化铽配比,用盐酸替代氨水作为催化剂,密封搅拌、室温静置,得到无色透明的酸催化掺杂硅溶胶。

溶胶在室温下敞口放置,随着溶剂的蒸发失去流动性成为凝胶。

### 1.4 光纤制备工艺流程

凝胶经脱碳、除水得到  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英粉体,1750℃真空熔融得到掺杂石英玻璃,加工成棒( $\phi 2.5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ),外套圆形纯石英管,制成光纤预制棒,在拉丝塔 2000℃拉制单包层掺杂石英光纤。

### 1.5 成分、结构及光谱测试与表征

采用型号为 ICAP 6300 的电感耦合等离子体原子发射光谱(以下简称 ICP)分析凝胶各部位的元素组成,凝胶在 120℃热处理 5 h 以避免水和乙醇带来的误差。用英国 Renishaw 公司 Invia 型号的显微拉曼光谱仪分析玻璃结构。玻璃样品的吸收光谱用 Pekin-Elmer 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测试,测试波长范围为 190~1200 nm;荧光光谱由英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 型荧光光谱测

试, 所用激发源为 896 nm 的激光二极管。 $\text{Yb}^{3+}$  离子 1020 nm 的荧光寿命也在 FLS920 型光谱仪上测试, 所用激发波长为 980 nm 的 LD 脉冲光源。用美国 Photon Kinetics 公司的 S14 型号光纤折射率分布测试仪测试光纤芯部折射率分布和光学均匀性。玻璃的红外透过光谱用 Thermo Nicolet 公司 Nexus FTIR 型红外光谱仪测定, 通过测定羟基引起的吸收系数来计算玻璃中羟基的含量。

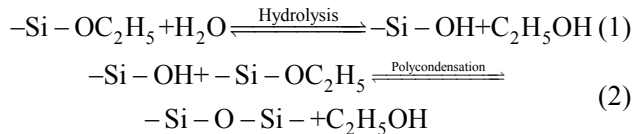
## 2 结果与讨论

### 2.1 碱催化硅溶胶及凝胶性能

在厚为 20 mm 的碱催化凝胶上层和底层分别取样, 120℃ 保温 5 h, 除去样品中的乙醇和水, ICP 测试结果如表 1 所示, 可以看到凝胶上层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量大约是下层的 1.5 倍, 凝胶中出现了宏观的组成不均匀性。

取敞口 20 h 的碱催化溶胶, 用 50 nm 微孔滤膜滤出大尺寸胶粒。剩余清液烘干后, 和过滤物分别 120℃ 保温 5 h, 除去取样样品中的水和乙醇。ICP 测试结果如表 2 所示。过滤物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量较清液中少, 这表明溶胶颗粒与周围液相中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量不同。

TEOS 水解缩聚反应可以表示为(1)、(2)式:



碱催化为水解反应提供亲核的  $\text{OH}^-$ , 使  $\text{Si}-\text{OH}$  失去质子而形成  $\text{Si}-\text{O}^-$ 。水解反应主要是  $\text{OH}^-$  对  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  基团的亲核取代反应。反应开始时  $\text{Si}-\text{OH}$  浓度较小, 缩聚反应缓慢。醇盐水解活性随着其分子中  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  基团减少而增大, 随着反应进行, 醇盐很快水解生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , 进一步缩聚生成具有高交

联度三维网络结构的氧化硅胶粒<sup>[13]</sup>。碱催化硅溶胶为颗粒型溶胶, 胶粒之间通过静电斥力达到平衡。

当  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{YbCl}_3$  加入纯硅溶胶后, 一部分  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  吸附  $\text{SiO}_2$  胶体粒子形成大颗粒胶粒, 而另一部分则游离于乙醇溶剂中( $\text{AlCl}_3$  和  $\text{YbCl}_3$  易溶于乙醇), 即溶胶由胶粒相和液相组成, 胶粒相为含  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂离子的  $\text{SiO}_2$  胶粒(colloid), 尺寸为数十纳米;液相由  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  离子和少量未聚合  $\text{SiO}_2$ 、乙醇、 $\text{H}_2\text{O}$  组成。由表 2 可知, 液相中掺杂元素  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  含量为胶粒中的近两倍。

在凝胶化过程中, 随着溶剂乙醇的蒸发, 颗粒之间距离变小, 通过热运动碰撞的机会增大, 于是颗粒长大, 当颗粒之间的静电斥力不足以克服本身重力作用时, 颗粒聚沉, 初始时聚沉的是大颗粒。因此表 1 中碱催化凝胶的下层与表 2 中过滤物中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量接近。在溶剂蒸发的过程中, 液相中  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  会与小颗粒聚合, 逐渐长大为大颗粒, 这些颗粒也随之沉积于初始沉淀物之上, 最后形成了碱催化凝胶样品。因此, 凝胶上层组成更接近溶胶液相组成。由于凝胶化过程中粒子扩散效应, 使得凝胶样品的上层、下层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的差别比溶胶中胶粒相与液相中的要小。

### 2.2 酸催化硅溶胶及凝胶性能

表 3 是 80 h 凝胶化得到的掺杂酸凝胶样品表层和底层样品的 ICP 测试结果, 酸催化的掺杂硅凝胶上下层元素组成基本相同。

与碱催化机理不同, 酸催化条件下, 主要进行  $\text{H}^+$  的亲电取代反应, 醇盐水解活性随着分子中的  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  基团的减少而减小, 缩聚反应发生在  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  完全水解为  $\text{Si}(\text{OH})_4$  之前, 容易形成一维的链状结构<sup>[13]</sup>。对于酸催化溶胶, 形成了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  一维链, 而不是三维溶胶颗粒。随着溶剂的蒸发, 整体形成果冻状凝胶, 没有出现碱催化形成的不均匀凝胶。

### 2.3 玻璃表面显微拉曼分析

上述碱催化和酸催化制备的凝胶样品经除水、脱碳、脱氯离子等工序后, 得到  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2$  粉末。在石墨坩锅中, 1750℃ 真空熔融得到透明无气泡的掺杂石英玻璃。经抛光得到 2 mm 厚的玻璃样

表 1 碱催化凝胶上层和底层掺杂物含量

Table 1 Doping oxide contents of the base catalyzed gel in the upper layer and the bottom layer

	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$
Upper layer	0.49	2.32
Bottom layer	0.31	1.58

表 2 碱催化溶胶清液和过滤物中掺杂物含量

Table 2 Doping oxide contents of the base catalyzed sol in the upper clear liquid and the filtered colloid

	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$
Upper clear liquid	0.43	2.51
Filtered colloid	0.25	1.32

表 3 酸催化凝胶上层和底层掺杂物含量

Table 3 Doping oxide contents of the acid catalyzed gel in the upper layer and the bottom layer

	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$
Upper layer	0.37	1.89
Bottom layer	0.36	1.87

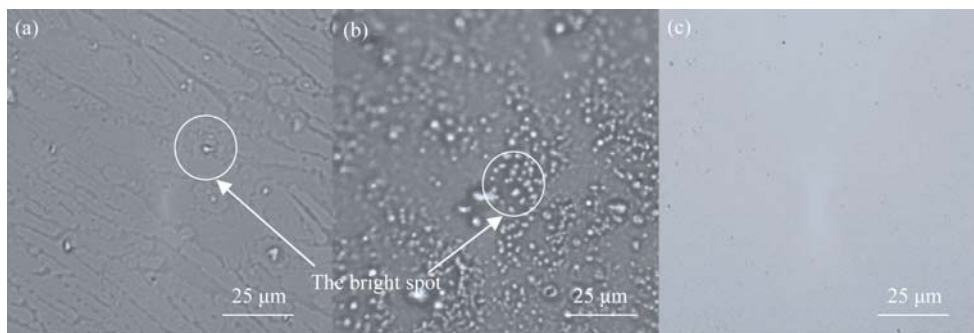


图 1 掺杂石英玻璃和纯石英玻璃的表面显微形貌

Fig. 1 Surface morphologies of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  doped silica glasses and pure silica glass

(a)  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  doped silica glass via acid catalyzed sol; (b)  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  doped silica glass via base catalyzed sol; (c) Pure silica glass

品。图 1(a)、(b)分别是酸催化和碱催化得到的掺杂石英玻璃的低倍光学显微形貌, 图 1(c)为纯石英玻璃经相同抛光后的低倍光学显微形貌。

从图 1 可以看到, 经相同抛光处理, 纯石英有少量抛光缺陷, 表面没有亮点(图 1(c)), 而碱催化工艺得到的玻璃表面(图 1(b))密布着大小不同的亮点, 酸催化工艺得到的玻璃有少量亮点(图 1(a)), 亮点直径为  $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。为了分析亮点处与基体玻璃的结构, 在高倍镜下找到亮点(图 2 插图所示), 将显微拉曼光谱仪的激光光斑分别聚焦到亮点处和基体玻璃, 采集拉曼散射信息。激光光斑聚焦于玻璃基体时, 拉曼光谱如图 2(b)所示, 与纯石英玻璃的拉曼光谱相同<sup>[17]</sup>,  $450$ 、 $490$ 、 $600$ 、 $800\ \text{cm}^{-1}$ 附近的四个特征峰为  $\text{SiO}_2$  的本征振动峰。在图 2(a)亮点的显微拉曼

光谱中, 除石英玻璃的本征振动峰以外, 在  $1000\sim 1200\ \text{cm}^{-1}$  处出现了附加的拉曼散射峰。由文献[18]分析,  $1000\sim 1200\ \text{cm}^{-1}$  的峰可能是 Q3 结构(含一个非桥氧和三个桥氧的  $\text{Si-O}$  四面体)或者  $\text{Si-O-Al}$  键的伸缩振动引起。加入  $\text{Al}^{3+}$  会破坏  $\text{SiO}_2$  的四面体结构, 从而增大出现非桥氧的可能性。因而, Q3 和  $\text{Si-O-Al}$  键都能表明该亮点处存在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会引起石英玻璃折射率的增大, 对比图 2(a)和(b), 可以推测亮点处  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量相对较高, 即亮点处为富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。基体玻璃中也掺有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 却没有出现  $1000\sim 1200\ \text{cm}^{-1}$  范围的拉曼峰, 这可能是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相对含量较低。

碱催化工艺在凝胶化过程中会引起组分的不均匀, 导致玻璃中出现较多的富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。比较图 1(a)、(b)和表 1、表 3 数据, 与碱催化相比, 酸催化工艺克服了凝胶化过程的分层现象, 得到了成分均匀性较好的掺杂石英玻璃。

## 2.4 掺镱石英玻璃的光谱性质、折射率分布

从酸催化溶胶制备的芯棒中抛光加工成  $2\ \text{mm}$  厚玻璃片, 测量其吸收光谱和荧光光谱分别如图 3(a)、(b)所示。图 3(a)中吸收主峰在  $976\ \text{nm}$ , 图 3(b)中荧光主峰在  $976\ \text{nm}$ , 次峰在  $1020\ \text{nm}$ , 与文献[19]报道一致。荧光次峰  $1020\ \text{nm}$  处的荧光寿命为  $896\ \mu\text{s}$ 。

羟基是玻璃中稀土离子发光的强淬灭剂, 溶胶-凝胶法作为一种湿化学方法, 所制备玻璃羟基含量往往达到  $1\times 10^{-5}$ <sup>[12]</sup>, 除碳和除羟基是溶胶-凝胶法制备石英玻璃的一个工艺难题, 本实验工艺中主要通过以下三个步骤较为彻底地去除碳和羟基: 第一步, 溶胶制备过程, 通过控制水和乙醇含量, 搅拌速度, 水解温度、时间等工艺参数, 让正硅酸乙酯充分水解, 使得  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  基团在水解过程中得到初步释放; 第二步, 干凝胶在氧化气氛中热处理, 结合优化的后续热处理工艺, 残余  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  在高温下氧

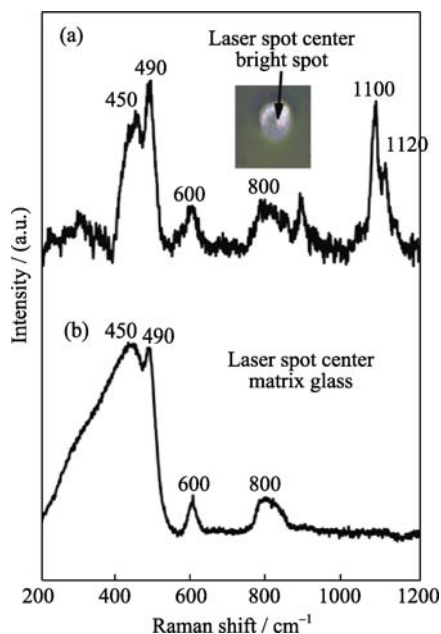


图 2 溶胶-凝胶法制备  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英玻璃的显微拉曼光谱  
Fig. 2 Micro-Raman spectra of the Sol-Gel derived  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  doped silica glass

Laser spot centered at (a) bright spot; (b) matrix glass, laser with wavelength of  $488\ \text{nm}$  was used

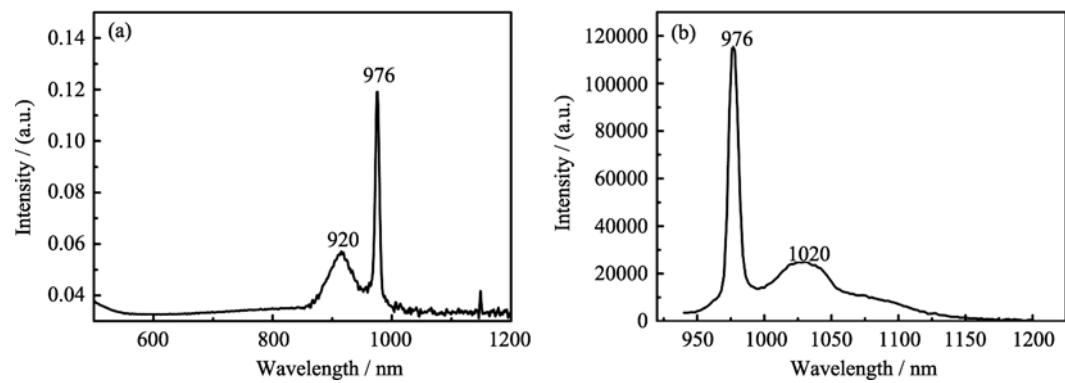


图 3 酸催化溶胶制备的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英玻璃的吸收光谱(a)和荧光光谱(b)  
Fig. 3 Absorption (a) and fluorescence spectra (b) of  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  doped silica glass from acid catalyzed sol

化除去; 第三步, 高真空条件熔融, 炉膛中水的蒸汽压极低, 少量顽固羟基更容易溢出。

上述玻璃的红外透过谱如图 4 所示, 石英玻璃的羟基吸收峰在  $3600\text{ cm}^{-1}$  附近, 羟基含量可由式(3)计算<sup>[12]</sup>:

$$C_{\text{OH}} = \frac{M_{\text{OH}}}{\varepsilon \times \rho} \times \frac{1}{l} \times \lg \frac{T_0}{T} \quad (3)$$

$M_{\text{OH}}$  是羟基的摩尔质量;  $\rho$  是玻璃样品的密度;  $\varepsilon$  是消光系数, 这里取常数  $77.5\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ; 上述玻璃在  $3600\text{ cm}^{-1}$  没有明显的吸收, 计算得玻璃中羟基含量约为  $0.4 \times 10^{-6}$ 。表 4 是不同方法制备的  $\text{Yb}$  石英芯棒的羟基含量以及荧光寿命。可以看到, 采用溶胶-凝胶法制备的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  共掺石英玻璃具有良好的发光性能和较低的羟基含量。

表 4 不同方法制备的掺  $\text{Yb}^{3+}$  石英芯棒羟基含量和荧光寿命  
Table 4 Hydroxyl radical ( $-\text{OH}$ ) content and fluorescent lifetime of  $\text{Yb}^{3+}$  doped silica glass derived from different methods

Parameter	This work	MCVD <sup>[19-20]</sup>	Heraeus <sup>[21]</sup>
$C_{-\text{OH}}$	$0.4 \times 10^{-6}$	$0.5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
$\tau$	896 $\mu\text{s}$	600–900 $\mu\text{s}$	–

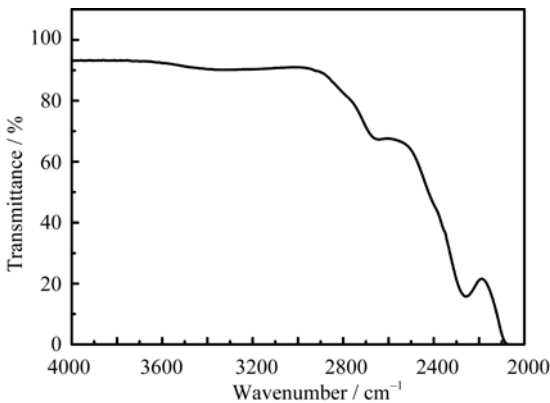


图 4 酸催化溶胶制备的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英玻璃的红外透过谱  
Fig. 4 Infrared transmission spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  doped silica glass from acid catalyzed sol

## 2.5 光纤制备及折射率分布测试

酸催化工艺获得的粉末熔融得到的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  共掺石英玻璃, 经光学加工成尺寸为  $\phi 2.5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  的芯棒, 并用稀释的  $\text{HF}$  酸清洗芯棒的加工表面。采用套管法拉制成外径为  $125\text{ }\mu\text{m}$  的单包层石英光纤。测量得其芯部折射率分布如图 5。可以看到, 芯部最大折射率差  $\Delta n$  在  $2 \times 10^{-4}$  以内。该光学均匀性与 MCVD 法制备的小芯径光纤在同一个数量级<sup>[22]</sup>。表明该方法可以制备光学均匀性与 MCVD 相当的较大尺寸芯棒玻璃。

## 3 结论

1) 采用 ICP-AES 分析对比了碱催化和酸催化制备的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂氧化硅凝胶的成分, 发现碱催化硅溶胶在凝胶化过程中会出现掺杂离子的分层现象。通过酸催化方法得到了均匀掺杂  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子的氧化硅凝胶;

2) 采用显微拉曼光谱法分析对比了碱催化和酸催化制备的掺杂石英玻璃的结构, 发现酸催化工

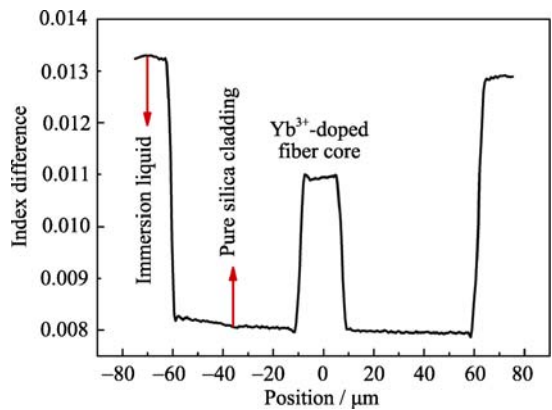


图 5 酸催化工艺制备的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英光纤折射率分布  
Fig. 5 Refractive index profile of single cladding silica fiber with  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  doped silica with core glass from acid catalyzed sol

艺得到的玻璃中富铝相较碱催化工艺大大减少;

3) 采用酸催化工艺, 通过优化的凝胶化和粉体热处理工艺, 制备的  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  掺杂石英玻璃具有良好的光谱性质, 其 1020 nm 的荧光寿命为 896  $\mu\text{s}$ , 羟基含量约为  $0.4 \times 10^{-6}$ ;

4) 采用酸催化工艺获得的尺寸为  $\phi 2.5 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  掺杂石英玻璃作为芯棒, 纯石英玻璃作为包层, 利用管棒法制备了一单包层预制棒, 高温拉制了掺  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  单包层石英光纤。其芯部折射率波动  $\Delta n$  小于  $2 \times 10^{-4}$ 。表明该方法可以制备光学均匀性与 MCVD 相当的较大尺寸芯棒玻璃。

**致谢:** 本工作 ICP 成分测试、拉曼测试得到了本所徐永春助理研究员、周秦岭副研究员的大力支持, 在此表示感谢。同时感谢陈丹平研究员对本工作的有益建议。

#### 参考文献:

- [1] MASUDA N., KAWASHITA M., KOKUBO T. Antibacterial activity of silver-doped silica glass microspheres prepared by a Sol-Gel method. *Journal of Biomedical Materials*, 2007, **83B(1)**: 114–120.
- [2] KAWASHITA M., TODA S., KIM H M., *et al.* Preparation of antibacterial silver-doped silica glass microspheres. *Journal of Biomedical Materials*, 2003, **66A(2)**: 266–274.
- [3] JEONG Y., SAHU J K., PAYNE D N., *et al.* Multi-kilowatt single-mode ytterbium-doped large-core fiber laser. *J. Opt. Soc. Korea*, 2009, **13(4)**: 416–422.
- [4] WIRTH C., SCHMIDT O., KLINER A., *et al.* High-power tandem pumped fiber amplifier with an output power of 2.9 kW. *Opt. Lett.*, 2011, **36(16)**: 3061–3063.
- [5] JEONG Y., SAHU J K., PAYNE D N., *et al.* Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-wave output power. *Optics Express*, 2004, **12(25)**: 6088–6092.
- [6] HANNA D C., PERCIVAL R M., PERRY I R., *et al.* An ytterbium-doped monomode fiber laser - broadly tunable operation from 1.010  $\mu\text{m}$  to 1.162  $\mu\text{m}$  and 3-level operation at 974 nm. *Journal of Modern Optics*, 1990, **37(4)**: 517–525.
- [7] XIAO H., ZHOU P., WANG X L., *et al.* High power 1018 nm monolithic  $\text{Yb}^{3+}$ -doped fiber laser and amplifier. *Laser Physics Letters*, 2012, **9(10)**: 748–753.
- [8] TANG F Z., MCNAMARA P., BARTON G W., *et al.* Multiple solution-doping in optical fibre fabrication-I-Aluminium doping. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354(10)**: 927–937.
- [9] TANG F Z., MCNAMARA P., BARTON G W., *et al.* Multiple solution-doping in optical fibre fabrication-II-Rare-earth and aluminium co-doping. *J. Non-Cryst Solids*, 2008, **354(15)**: 1582–1590.
- [10] TANG F Z., MCNAMARA P., BARTON G W., *et al.* Microscale inhomogeneities in aluminum solution-doping of silica-based optical fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90(1)**: 23–28.
- [11] TANG F Z., MCNAMARA P., BARTON G W., *et al.* Nanoscale characterization of silica soots and aluminium solution doping in optical fibre fabrication. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352(36)**: 3799–3807.
- [12] 刘少俊. 溶胶凝胶法制备掺铽石英玻璃和光子晶体光纤的研究. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所硕士论文, 2012.
- [13] KNIGHT C T G., KIRKPATRICK R J., OLDFIELD E. Two-dimensional Si-29 nuclear magnetic-resonance spectroscopic study of chemical-exchange pathways in potassium silicate solutions. *Journal of Magnetic Resonance*, 1988, **78(1)**: 31–40.
- [14] HULING J C., MESSING G L. Hybrid gels for homoepitactic nucleation of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72(9)**: 1725–1729.
- [15] HSUEH C C., MECARTNEY M L. Microstructural development and electrical-properties of Sol-Gel prepared lead zirconate-titanate thin-films. *Journal of Materials Research*, 1991, **6(10)**: 2208–2217.
- [16] LEVENE L., THOMAS M L. Process of Converting Metalorganic Compounds And High Purity Products Obtained Therefrom. US3640093, July 22, 1969.
- [17] DESCHAMPS T., MARTINET C., Champagnon B. Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure: In-situ Raman study. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, **355(18)**: 1095–1098.
- [18] CHAH K., BOIZOT B., REYNARD B. Micro-Raman and EPR studies of beta-radiation damages in aluminosilicate glass. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, **19(1)**: 337–341.
- [19] KIRCHHOF J., UNGER S., SCHWUCHOW A., *et al.* Materials for high-power fiber lasers. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352(23)**: 2399–2403.
- [20] MELKOUMOV M A. Ytterbium Lasers Based on  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped Fibers. 30th European Conference on Optical Communication. ECOC, 2004: 792–793.
- [21] LANGNER ANDREAS, SCHOETZ GERHARD, SUCH MARIO, *et al.* A New Material for High Power Laser Fibers. Proc. of SPIE, 2008: U157–U165.
- [22] SEKIYA E H., BARUA P., SAITO K. Fabrication of Yb-doped silica glass through the modification of MCVD process. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354(42)**: 4737–4742.