

基于溶胶-凝胶和激光熔融法制备掺镱石英玻璃

梁婉婷 候峙云 周桂耀 夏长明 张卫 韦乐峰 刘建涛

Investigation on Yb³⁺-doped silica glass using sol-gel method and laser melting technology

Liang Wan-Ting Hou Zhi-Yun Zhou Gui-Yao Xia Chang-Ming Zhang Wei Wei Le-Feng Liu Jian-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 178107 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178107

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178107>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉末高速压制成形过程中的应力波分析

[The pressure wave analysis in high velocity compaction process](#)

物理学报.2011, 60(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.128101>

钨铁矿型 MnNb₂O₆ 的熔盐法合成、钒掺杂与磁性研究

[Molten salt synthesis, V-doped and magnetic properties of columbite MnNb₂O₆](#)

物理学报.2011, 60(4): 048101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.048101>

Nb/SnO₂ 复合薄膜的制备、结构及光电性能

[Preparation and structure and optical-electrical properties of the Nb/SnO₂ composite thin film](#)

物理学报.2011, 60(3): 038203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.038203>

基于溶胶-凝胶和激光熔融法制备掺镱石英玻璃*

梁婉婷 侯峙云[†] 周桂耀 夏长明 张卫 韦乐峰 刘建涛

(华南师范大学, 广州市特种光纤光子器件与应用重点实验室, 广州 510006)

(2016年4月11日收到; 2016年6月15日收到修改稿)

掺镱石英玻璃是研究高功率光纤激光器用增益光纤的核心材料. 本文采用正硅酸乙酯 TEOS, AlCl_3 , $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体的溶胶-凝胶法制备掺杂石英粉体, 利用激光烧结技术制备出高纯镱离子掺杂石英玻璃. 实验测试结果表明: 通过控制高温处理时合理的温度制度, 可有效地排除干凝胶的水分和有机物, 制备出的玻璃样品没有出现析晶现象, 并表现出良好的光学特性. 这些实验结果对未来拉制高性能镱离子掺杂光纤, 以及研制高功率激光器都具有重要意义.

关键词: 稀土掺杂石英玻璃, Yb^{3+} 掺杂, 溶胶-凝胶法, 激光熔融

PACS: 81.20.Ev, 82.33.Ln, 83.80.Ab

DOI: 10.7498/aps.65.178107

1 引言

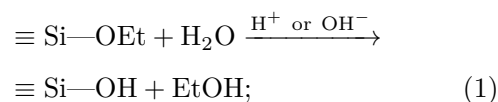
掺镱石英玻璃可作为固体激光器的核心元件, 近年来成为激光材料领域的重点研究对象. 在各种稀土元素中, Yb^{3+} 离子拥有能级结构简单, 能量转换效率高, 荧光寿命较长等优点, 被认为是最有前途的下一代激光核聚变的激光材料. 掺 Yb^{3+} 石英玻璃作为纤芯材料, 被广泛应用于制备大模场双包层光纤^[1,2]. 目前, 一般采用氧化物粉体混合熔融法^[3]、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 和溶液浸渍相结合的方法等^[4,5] 来制备掺杂玻璃. 其中, 改进的化学气相沉积法 (modified chemical vapor deposition, MCVD) 是比较常用的方法, 其在获得小芯径光纤方面具有优势, 但掺杂浓度较低, 掺杂种类较少, 难以制成大芯径光纤, 而且随着沉积次数增多, 也很难保证玻璃材料的均匀性^[6]. 近几年的研究表明, 非化学气相沉积法 (non chemical vapor deposition, Non-CVD) 可有效地解决传统工艺遇到的问题. 因此, 采用 Non-CVD 法制备大芯径, 高掺杂浓度, 折射率均匀分布的稀土掺杂光纤受到了广泛的关注.

溶胶-凝胶工艺能够很好地解决材料不均匀性等问题^[7-10]. 该法利用液体化学试剂为原料, 在液相下均匀混合, 经过水解、缩合反应, 由溶胶变为凝胶. 将干凝胶进行热处理, 排除羟基和有机物, 便可得到掺杂的 SiO_2 粉体. 由于整个反应在液相中进行, 制备出的石英玻璃能达到分子水平的均匀性. 结合激光熔融法, 将掺杂的 SiO_2 粉体熔融成掺杂石英玻璃. 本文将溶胶-凝胶法制备的均匀 Yb_2O_3 掺杂的 SiO_2 混合粉末通过激光熔炼的技术, 制备出 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃, 并研究其多种物理参数和特性, 对未来研究高功率激光材料具有很好的借鉴意义.

2 实验方法

溶胶-凝胶法的反应机理^[11] 为:

水解反应

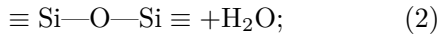


脱水缩聚

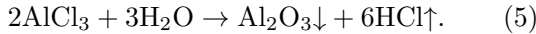
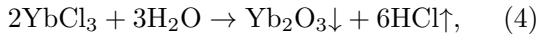
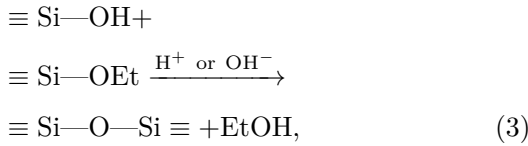


* 国家自然科学基金 (批准号: 61377100, 61575066) 和广东省自然基金 (批准号: 2014030313428) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: houzhuyun@163.com



脱醇缩聚



根据上述反应机理, 量取适当体积的正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇、去离子水和氢氧化氨 (mol% = 1 : 34 : 2 : 0.6), 依次倒入烧杯中, 搅拌均匀后密封, 在室温下静置陈化数日, 形成淡蓝色溶胶. 将溶胶回流, 以除去氨气. 再加入适量的 AlCl_3 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Si}_2\text{O}_3$ mol% = 0.2 : 1.5 : 98.3), 室温搅拌至充分混合, 形成掺杂的硅溶胶. 将其倒入烧杯中, 80 °C 水浴加热形成干凝胶. 把干凝胶移入刚玉坩埚内, 放入马弗炉内, 缓慢升温至 1000 °C 并保温 1 h, 以除去多余水分和有机物.

高温处理后的干凝胶被磨成粉末, 采用本课题组设计研发的波长为 10.6 μm 的 CO_2 激光系统熔融, 烧结成玻璃^[12]. 掺杂粉末在 O_2 运载下, 通过粉末输送装置运送到基棒顶端 (熔融区), 并在激光作用下快速熔融成玻璃态. 激光系统的可调节功率范围为 200—800 W, 根据所需玻璃尺寸调节功率, 以获得合适的线功率密度, 保证熔融区域的温度达到石英玻璃的熔融温度 2000 °C 左右.

高温处理后的干凝胶被研磨成粉末, 采用德国 NETZSCH STA 449C 型同步分析仪测量 DSC-TG 曲线, 以 30 °C/min 的速度, 测量范围是 28—1000 °C. 玻璃样品被研磨成 1.6 mm 的薄片. 利用阿基米德排水法测量玻璃密度. 玻璃折射率由上海申光仪器有限公司的 WAY-2W 型阿贝折射仪测量. 采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对玻璃进行 X 射线衍射分析, 测量范围 10°—90°. 采用美国 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪测量 FRIR 红外光谱. 吸收光谱, 采用的是 ZHW-3000 型宽带光源作为光源, 美国 Ocean Optics 公司的 Maya2000-PRO 型紫外-可见光纤光谱仪记录光谱采集数据. 荧光光谱的测量, 采用的是中心波长为 976 nm 的半导体激光器作为光源, 同样采用 Maya2000-PRO 型光纤光谱仪记录光谱数据.

根据测量的吸收光谱, 吸收截面 (σ_{abs}) 可应用 Beer-Lambert 公式计算^[13]:

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2.303 \log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right]}{Nl}, \quad (6)$$

式中, $I_0(\lambda)$ 为入射光强度, $I(\lambda)$ 为入射光经过样品之后的强度, N 为镱离子浓度 (iron/cm^3), l 为样品厚度.

积分吸收截面

$$\sum_{\text{abs}} = \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda. \quad (7)$$

发射截面采用 Reciprocity method 进行计算^[14]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{emi}}(\lambda) = &\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \left(\frac{Z_1}{Z_u} \right) \\ &\times \exp \left(\frac{\Delta E_{z1} - hc\lambda^{-1}}{KT} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

式中, Z_1 , Z_u 分别为上下能级的配分函数, 室温下 Z_1/Z_u 近似等于镱离子自发辐射跃迁的基态能级与激发态能级简并度之比 4 : 3; E_{z1} 为零线能量, 即 Yb^{3+} 基态 $^2\text{F}_{5/2}$ 和激发态 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级的最低 Stark 能级的能量差; h 为普朗克常量; K 为玻尔兹曼常数; T 为温度.

荧光寿命 τ 与自发辐射概率 A_{rad} 呈倒数关系:

$$\tau = \frac{1}{A_{\text{rad}}}, \quad (9)$$

$$A_{\text{rad}} = \frac{32\pi c}{3\lambda^4} n^2 \sum_{\text{abs}}, \quad (10)$$

式中, $\bar{\lambda}$ 为吸收带的平均波长, n 为 $\bar{\lambda}$ 所对应的折射率, c 为真空中的光速.

3 实验结果与分析

3.1 干凝胶的差热分析

图 1 为通过德国 NETZSCH STA 449C 型同步分析仪对高温处理后干凝胶测量的 DSC-TG 曲线. 由图 1 可见, 在 170 °C 附近, 出现一明显的吸热峰, 这是由于水分蒸发的结果. 在 400 和 520 °C 附近出现放热峰, 对应的是有机物的分解. 在 150—200 °C 之间, 干凝胶体积收缩, 失重较快, 随后趋于不变, 总体失重约 20%. 在热处理过程中发现升温速度不宜过快, 而且应在 500 °C 附近保温一段时间, 更有利于水分和有机物充分排出.

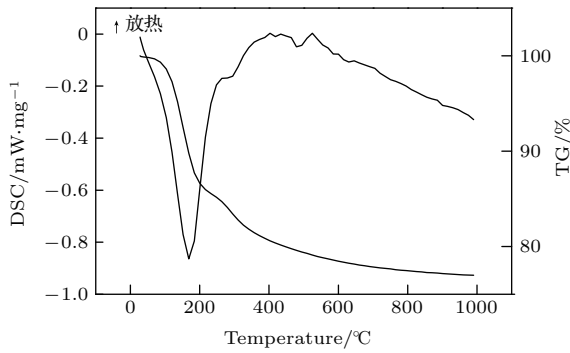


图1 高温处理后干凝胶的DSC-TG图
Fig. 1. DSC-TG curve of xerogel after high temperature treatment.

3.2 高温处理前后凝胶的红外光谱

图2为高温处理前后的干凝胶的红外透过光谱, 黑线和红线分别代表高温处理前、后的干凝胶, 两个样品的热变化曲线趋势基本一致, 在 790 cm^{-1} 附近的峰是由 Si—O—Si 对称振动引起的. 1042 cm^{-1} 附近的峰对应的是 Si—O—Si 的反对称振动峰, 而对于同样方法制备的纯石英玻璃, 该振动峰应出现在 1080 cm^{-1} 处, 发生偏移的原因是 Al 的加入, 使得 Si—O—Si 的反对称伸缩振动向低频方向移动. 在 1630 和 3400 cm^{-1} 附近的峰是 OH^- 的特征峰^[15]. 由图2可见, 凝胶经过高温处理后, 在 3400 cm^{-1} 处的峰明显变弱, 说明 OH^- 含量显著减少. 相关报道称, 增加 Al_2O_3 浓度可以降低羟基含量, 若同时掺入 P 和 Al, 则效果更加显著^[16].

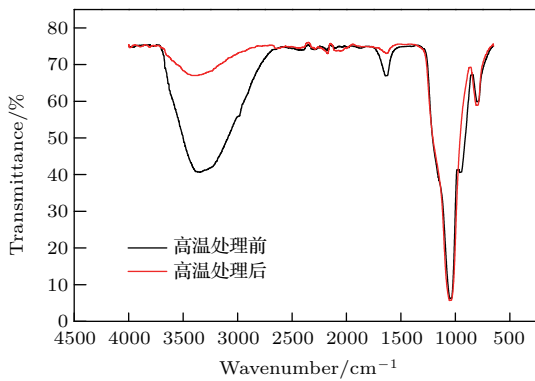


图2 (网刊彩色) 高温处理前后干凝胶的红外光谱
Fig. 2. (color online) FTIR spectra of xerogel before and after high temperature treatment.

3.3 玻璃的 XRD 分析

掺 Yb^{3+} 石英玻璃的 XRD 图如图3所示, 表明采用溶胶-凝胶法结合激光熔融成功制备出的掺镜

石英玻璃, 并无析晶.

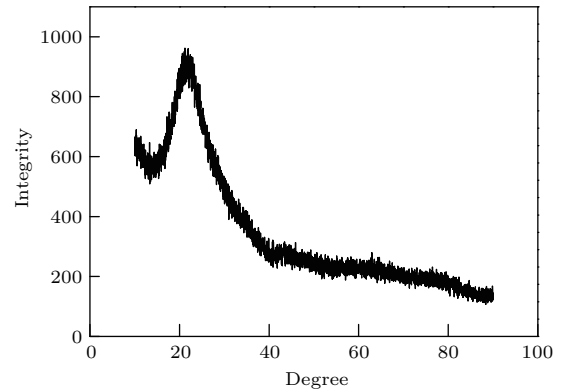


图3 掺 Yb^{3+} 石英玻璃的 XRD 图
Fig. 3. X-ray detection pattern of Yb^{3+} -doped silica glass.

3.4 玻璃的光谱性质

图4为掺 Yb^{3+} 石英玻璃的吸收光谱, 吸收主峰和次峰分别位于 975 和 920 nm . 分别对应于 $^2\text{F}_{7/2}$ 最低 Stark 能级向 $^2\text{F}_{5/2}$ 最低 Stark 能级的跃迁和基态 a 能级向激发态的能级 f 和能级 g 的跃迁. 图5为掺 Yb^{3+} 石英玻璃的荧光光谱. 当 976 nm 的激光入射到掺 Yb^{3+} 石英玻璃上时, 样品在近红外波段产生了宽而强的荧光峰, 位于 1007 nm 附近, 对应的是原子从 $^2\text{F}_{5/2}$ 最低 Stark 能级 e 向 $^2\text{F}_{7/2}$ 的 b, c, d 能级的跃迁. Yb^{3+} 在石英基质中的能级结构如图6.

采用阿基米德法测量出的玻璃密度为 2.409 g/cm^3 , 阿贝折射仪测得折射率为 1.462 . 计算得出的光谱参数列于表1. 相关参数表明, 本实验所制备出的掺镜石英玻璃具有较长的荧光寿命, 光学性能良好.

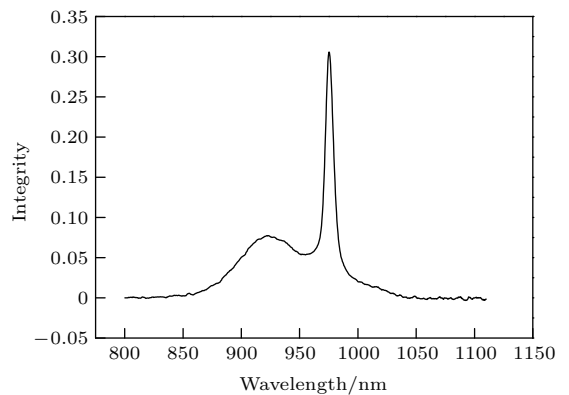


图4 掺 Yb^{3+} 石英玻璃的吸收光谱
Fig. 4. Absorption spectrum of Yb^{3+} -doped silica glass..

表 1 掺 Yb³⁺ 石英玻璃的光谱参数
Table 1. Spectral parameters of Yb³⁺ silica glass.

$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	n	λ_p / nm	$\sigma_{\text{abs}} / \text{pm}^2$	$\lambda_{\text{emi}} / \text{nm}$	$\sigma_{\text{emi}} / \text{pm}^2$	τ / ms	$\sigma_{\text{emi}} \times \tau / \text{pm}^2 \times \mu\text{m}$
2.409	1.462	975	1.10	1007	0.54	0.88	0.48

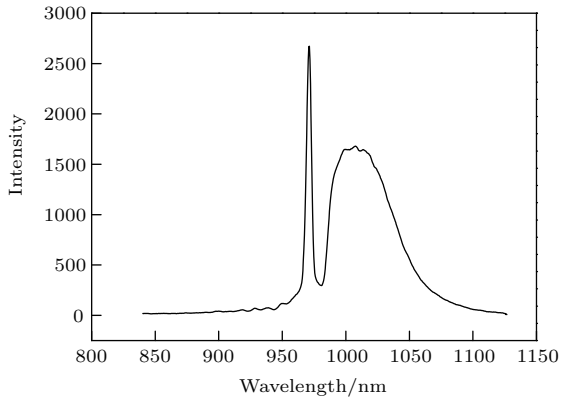


图 5 掺 Yb³⁺ 石英玻璃的荧光光谱

Fig. 5. Fluorescence spectrum of Yb³⁺-doped silica glass..

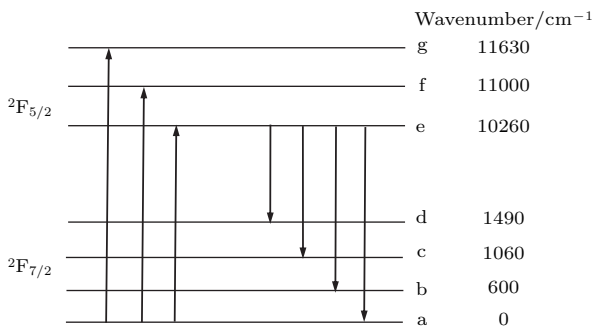


图 6 Yb³⁺ 在石英基质中的能级结构图

Fig. 6. The energy level diagram of Yb³⁺ in silica substrate.

4 结 论

本文报道了用溶胶-凝胶法结合激光烧结, 制备掺镱石英玻璃成分为 0.2 Yb₂O₃-1.5 Al₂O₃-98.3 Si₂O₃ (mol%) 的方法. 通过对高温处理前后凝胶的红外光谱分析, 说明高温处理后可有效排除凝胶中的 OH. XRD 分析说明该玻璃为无定型物质, 没有析晶现象. 制备的掺镱玻璃在 975 nm 处吸收截面 σ_{abs} 为 1.1 pm², 1007 nm 处的发射截面 σ_{emi} 为 0.54 pm², 荧光寿命 τ 为 0.88 ms, 增益系数 $\sigma_{\text{emi}} \times \tau$ 为 0.48 pm² × μm. 溶胶-凝胶法结合激光熔融工艺

所制备出的掺镱石英玻璃具备优良的性能, 在高功率激光器等研究领域拥有良好的发展前景.

参考文献

- [1] Bouillet J, Zaouter Y, Desmarchelier R, Cazaux M, Salin F, Saby J, Bello-Doua R, Cormier E 2008 *Opt. Express* **16** 17891
- [2] Paul M C, Upadhyaya B N, Das S, Dhar A, Pal M, Kher S, Dasgupta K, Bhadra S K, Sen R 2010 *Opt. Commun.* **283** 1039
- [3] Liu J T, Zhou G Y, Xia C M 2013 *Acta Phot. Sin.* **42** 552 (in Chinese) [刘建涛, 周桂耀, 夏长明 2013 光子学报 **42** 552]
- [4] Zhang M H 2012 *M.S. Thesis* (Heilongjiang: Harbin Engineering University) (in Chinese) [张明慧 2012 硕士学位论文 (黑龙江: 哈尔滨工程大学)]
- [5] Liu S, Chen D P 2013 *Laser Opt. Prog.* **50** 11001 (in Chinese) [刘双, 陈丹平 2013 激光与光电子学进展 **50** 11001]
- [6] Sekiya E H, Barua P, Saito K, Ikushima A J 2008 *J. Non-cryst. Solids* **354** 4737
- [7] Wang S K, Li Z L, Yu C L, Wang M, Feng S Y, Zhou Q L, Chen D P, Hu L L 2013 *Opt. Mater.* **35** 1752
- [8] Hamzaoui H E, Bouzaoui M, Capoen B 2015 *J. Mol. Struct.* **1009** 77
- [9] Etissa D, Pilz S, Ryser M, Romano V 2012 *Proc. SPIE* 8426
- [10] Toki M, Miyashita S, Takeuchi T, Kanbe S, Kochi A 1998 *J. Non-cryst. Solids* **100** 479
- [11] Buckley A M, Greenblatt M 1994 *J. Chem. Educ.* **71** 599
- [12] Zhang W, Wu J L, Zhou G Y, Xia C M, Liu J T, Tian H C, Liang W T, Hou Z Y 2016 *Laser Phys.* **26** 1
- [13] Payne S A, Chase L L, Smith L K, Kway W L 1992 *Quantum Electron.* **28** 2619
- [14] Zou X L, Toratani H 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15889
- [15] Skoog D A, West D M (translated by Jin Q H) 1987 *Principles of Instrumental Analysis* (Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers) p150 (in Chinese) [Skoog D A, West D M 著 (金钦汉译) 1987 仪器分析原理 (上海: 上海科技出版社) p150]
- [16] Liu S J, Li H Y, Tang Y X, Hu L L 2012 *Chin. Opt. Lett.* **10** 1

Investigation on Yb³⁺-doped silica glass using sol-gel method and laser melting technology*

Liang Wan-Ting Hou Zhi-Yun[†] Zhou Gui-Yao Xia Chang-Ming Zhang Wei
Wei Le-Feng Liu Jian-Tao

(Guangzhou Key Laboratory for Special Fiber Photonic Devices and Applications, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China)

(Received 11 April 2016; revised manuscript received 15 June 2016)

Abstract

Rare earth doped silica glass can be used as the central material of optical fiber, which can be applied to the fiber laser. It becomes a focus in the field of laser materials. Compared with different kinds of rare earth elements, ytterbium is regarded as a promising laser nuclear fusion material due to its simple level structure, strong energy conversion efficiency, long fluorescent lifetime, etc. Nowadays, the usual fabrication method of optical fiber preform is the chemical vapor deposition (CVD). However, the preform made by CVD has low doping concentration, few kinds of doping elements, low homogeneity and hard-to-make into optical fiber of large core diameter. To solve these problems, a noble method, which is called non-chemical vapor deposition (Non-CVD), is developed. Sol-Gel method is a kind of Non-CVD, which can perfectly solve the inhomogeneity in material. The glass has harmonious component since the whole process is at a liquid level.

Sol-Gel method is a liquid phase synthesis method. The raw materials, including TEOS, absolute ethyl alcohol, ammonium hydroxide and deionized water, are uniformly mixed and become gel from sol through the hydrolysis and condensation. AlCl₃ and YbCl₃·6H₂O are also added as the dopants. After that, heat the gel and let the hydroxyl and organic release, then we will be able to obtain the SiO₂-doped powder. Combining with the laser melting technology, the ytterbium doped silica glass is made.

It is known from the DSC-TG curve of xerogel that during the heating process, water and organic are expelled from the system. It needs a holding period at 500 °C to ensure that the water and organic are expelled adequately. Moreover, the FTIR spectrum shows that after high temperature treatment the OH⁻ concentration in the xerogel decreases dramatically.

The physical and spectrum properties of ytterbium doped silica glass are also tested. The Yb-doped silica glass which shows the amorphous state has good optical properties. The absorption spectrum and fluorescence spectrum demonstrate the typical absorption peak and emission peak of Yb³⁺, respectively. The density and refractive index of the glass are 2.409 g/cm³ and 1.462, respectively. The fluorescence lifetime (τ) of the silica glass is 0.88 ms, the corresponding emission cross-section (σ_{emi}) is 0.54 pm², and the gain coefficient ($\sigma_{\text{emi}} \times \tau$) is 0.48 pm² × μm.

In conclusion, the Yb-doped silica glass is successfully prepared by the Sol-Gel method combined with laser melting technology, which possesses good physical and optical properties. This work is meaningful for preparing high-performance Yb-doped fiber, and even for developing the high power laser.

Keywords: rare-earth-doped silica glass, Yb³⁺-doped, sol-gel method, laser melting

PACS: 81.20.Ev, 82.33.Ln, 83.80.Ab

DOI: 10.7498/aps.65.178107

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61377100, 61575066) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2014030313428).

[†] Corresponding author. E-mail: houzhiyun@163.com