

基于玻璃分相技术的大芯径掺镱光纤及其激光研究

褚应波¹, 刘永光¹, 刘长波², 戴能利¹, 杨旅云¹, 李进延^{1*}

¹华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;

²武汉长进激光技术有限公司, 湖北 武汉 430074

摘要 报道了一种基于玻璃分相技术制备大尺寸(直径为 3 mm, 长度为 270 mm)掺镱(Yb³⁺)石英玻璃芯棒, 进而制备大芯径(纤芯直径为 80 μm, 外包层直径为 400 μm)掺 Yb³⁺ 双包层光纤的新技术。实验测试了光纤的折射率剖面、Yb³⁺ 吸收谱以及背景损耗, 并演示了其激光性能。结果表明: 该光纤的纤芯折射率分布均匀, 数值孔径约为 0.065; Yb³⁺ 的掺杂浓度(质量分数)为 1.22%, 在 976 nm 处的吸收系数为 6.5 dB/m, 在 793 nm 处的背景损耗为 0.03 dB/m; 基于主控振荡器的功率放大器结构, 光纤在 976 nm 半导体激光器抽运下实现了 1080 nm 激光输出, 光纤长度为 2.5 m, 斜率效率达到 78%, 最大激光输出功率为 300 W。玻璃分相技术为制备大尺寸、高均匀性有源石英玻璃芯棒提供了新的技术路径, 在制备大芯径高掺杂光纤及具有复杂纤芯结构的有源光纤方面具有巨大潜力。

关键词 光纤光学; 掺镱光纤; 玻璃分相技术; 纳米多孔石英玻璃

中图分类号 TN244

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1201005

Extra-Large-Core Yb³⁺ Doped Fiber and Its Laser Research Based on Glass Phase-Separation Technique

Chu Yingbo¹, Liu Yongguang¹, Liu Changbo², Dai Nengli¹, Yang Lüyun¹, Li Jinyan^{1*}

¹Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology,

Wuhan, Hubei 430074, China;

²Wuhan Changjin Laser Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract A novel technique, for the fabrication of large size Yb³⁺ doped silica glass rod with a diameter of 3 mm and a length of 270 mm and thus a large-core double-clad fiber with a diameter of 80 μm and an outer cladding layer diameter of 400 μm by the glass phase-separation technology, is reported. The refractive index profile, Yb³⁺ absorption spectrum and background loss are experimentally tested, and the laser performances are also demonstrated. The results show that the refractive index distributes uniformly within the active fiber core of this fiber and the numerical aperture is about 0.065. The doping concentration of Yb³⁺ (mass fraction) is 1.22%, the absorption coefficient at 976 nm is 6.5 dB/m, and the background loss at 793 nm is 0.03 dB/m. Based on the power amplifier structure of the master oscillator, the lasing output at 1080 nm is realized for this fiber when pumped by a diode laser at 976 nm, where the fiber length is 2.5 m, the slope efficiency is 78%, and the maximum laser output power is 300 W. The glass phase-separation technique provides a novel technique route to fabricate the active silica glass core rods with large size and high uniformity, which has a high potential in the fabrication of heavily doped extra-large-core fibers and active fibers with a complex core structure.

Key words fiber optics; Yb³⁺ doped fiber; glass phase-separation technique; nanoporous silica glass

OCIS codes 060.3510; 060.2290; 060.2280

1 引言

光纤激光器具有稳定性高、成本低、转换效率

高、散热性好、耦合效率高、寿命长以及结构紧凑等优点, 在工业加工、高速光通信、医疗、国防等领域有着重要的应用价值^[1-4]。近年来, 随着技术的发展,

收稿日期: 2018-06-28; 修回日期: 2018-08-06; 录用日期: 2018-08-09

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1102201)、国家自然科学基金(61575075)、中国博士后科学基金(2017M612450)

* E-mail: ljy@hust.edu.cn

光纤激光器正在许多应用领域替代二氧化碳激光器和其他固体激光器,从而推动全球激光产业不断向前发展。然而,光纤激光器的关键核心器件——有源光纤却无法承受越来越高的输出功率。受激拉曼散射、受激布里渊散射和自相位调制等非线性效应严重抑制了光纤激光器输出功率的进一步提高^[5-6]。

针对以上问题,国内外学者从光纤结构和增益介质等方面展开了大量研究^[7-8]。在光纤结构方面,研究发现大芯径短光纤不仅可以有效地抑制光纤中的非线性效应,提高非线性阈值,还能降低纤芯功率密度,提高光纤的损伤阈值。在增益介质方面,为了克服因光纤长度的减小对光纤功率的影响,必须提高光纤掺杂浓度,并且光纤有源区域需均匀掺杂。国内外学者系统研究了磷酸盐玻璃光纤^[7]、碲酸盐玻璃光纤^[8]和氟化物玻璃光纤^[9]等。基于这些基质的光纤均能够实现高浓度稀土离子掺杂,且未出现明显的团簇,从而实现高增益。但是,这些非石英基质材料自身具有力学性能差、背景损耗大、热稳定性差和兼容性差等缺点。石英玻璃基质以其物化性能稳定、力学性能好、光学性能优良和热稳定性好等优点,成为各类光纤的首选基质材料。

由此可见,研究石英基质高掺杂的大芯径短光纤是提高光纤激光器输出功率的关键。现有基于石英基质有源光纤的制备主要采用改进的化学气相沉积(MCVD)。由于MCVD技术沉积的疏松层中非桥氧较少,无法满足稀土离子高配位数的要求,所以高浓度掺杂时,稀土离子只能共享有限的非桥氧,从而形成团簇,导致浓度淬灭或玻璃失透^[10-12]。另外,MCVD工艺沉积的疏松层二氧化硅(SiO_2)颗粒较大且不均匀,孔道尺寸从纳米级到微米级不等,对稀土离子的吸附能力不均匀,因此制备的光纤纤芯的折射率均匀性较差^[13-14]。因此,传统MCVD技术很难制备剖面均匀的大芯径高掺杂石英光纤^[15]。国内外相关研究机构从多方面研究了MCVD结合气相掺杂法制备有源光纤^[14,16],并取得了很多有意义的成果,揭示了稀土离子团簇的部分规律。然而,由于MCVD工艺复杂、不容易控制,且具有对温度要求较高、重复性差等特点,因此该方法在高掺杂、高均匀性光纤制备方面无法取得实质性的突破。德国贺利氏公司和耶拿大学光子技术中心采用粉末烧结法制备 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃芯棒,并成功制备了大芯径石英光纤^[17-18]。粉末烧结法可以制备 Yb^{3+} 分布均匀、折射率起伏控制在 10^{-4} 量级的大芯径光纤。中国科学院上海光学精密机械研究所采用溶胶-凝

胶法制备了 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒^[19]。这些制备技术都能制备掺杂石英光纤,但都无法很好地平衡高掺杂、大芯径及均匀性之间的关系。

基于玻璃分相技术制备的介孔石英玻璃作为有源光纤材料,具有潜在的优异性能,据此对基于纳米多孔石英玻璃的稀土离子掺杂石英光纤进行了大量研究。这些研究主要集中在稀土离子团簇的形成机制及调控、稀土离子之间的能量传递以及利用纳米多孔石英玻璃制备高掺杂大芯径有源光纤等方面。研究表明,稀土离子或过渡金属离子在石英玻璃中是否容易形成团簇主要取决于玻璃基质中的非桥氧数量以及共掺离子对团簇的调控等。玻璃基质中的非桥氧数量取决于多孔疏松层的 SiO_2 形貌及疏松层结构。纳米多孔石英玻璃的特点^[20]包括:1)孔径的范围一般为1~50 nm;2)纳米孔表面分布着大量非桥氧;3)比表面积超过 $250 \text{ m}^2/\text{g}$,可容纳高浓度的稀土离子。多孔玻璃的纳米级孔结构从物理上限制了稀土离子团簇的尺寸,通过调节纳米多孔玻璃孔尺寸和孔分布,可以对离子团簇进行调控,使得同核活性离子之间的能量传递受到抑制,从而减少了浓度消光。采用离子共掺技术可进一步分散稀土离子,对离子团簇进行分割则可以进一步提高稀土离子的含量^[21-23]。因此,纳米多孔石英玻璃能够实现高浓度掺杂,且不易产生团簇,在制备高浓度掺杂石英玻璃光纤方面具有很大的潜力。

本文详细报道了一种基于玻璃分相技术制备大尺寸(直径为3 mm,长度为270 mm)掺杂石英玻璃棒并拉制大芯径(纤芯直径为 $80 \mu\text{m}$,外包层直径为 $400 \mu\text{m}$)掺杂光纤的新方法,研究了掺 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒及其光纤的光学特性,并基于主控振荡器的功率放大器(MOPA)结构演示了光纤的激光性能。

2 实验制备

制备掺 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒的方法如图1所示,具体步骤为:

1) 将高纯度的 SiO_2 (质量分数为58.6%)、硼酸(质量分数为36%)、氢氧化铝(质量分数为4.2%)和氯化钠(质量分数为1.2%)充分混合,用铂金坩埚在 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下熔制尺寸为 $50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 的钠硼硅酸盐玻璃。将熔制好的钠硼硅酸盐玻璃机械加工成直径为3.5 mm、长度为300 mm的玻璃棒。

2) 将玻璃棒置于 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中进行热处理分相,经过24~48 h将钠硼硅酸盐玻璃分成

不同的、相互连通的两相。一相为富硼相,其主要成分为钠硼等元素及过渡金属元素等,易溶于盐酸、硝酸等热酸;另一相为富硅相,其主要成分为 SiO_2 玻璃,不溶于除氢氟酸以外的其他酸。将分相后的玻璃棒浸泡在热的稀盐酸中,24~96 h 后易溶于酸的钠硼相、过渡金属离子以及杂质浸出,只剩下不溶于盐酸的 SiO_2 骨架。通过控制玻璃组分以及分相、酸处理等过程中的参数,可使纳米多孔石英玻璃的孔径在 0.4~1000 nm 范围内自由调节^[24]。

3) 对前期得到的纳米多孔石英玻璃棒进行液相掺杂,将纳米多孔石英玻璃棒浸泡在含 Yb^{3+} 和 Al^{3+} 溶液中 0.5~3 h,将浸泡后的纳米多孔石英玻璃棒在高纯度氦气(He)、氧气(O_2)、氯气(Cl_2)的混

合气流环境中缓慢加热到 1500 °C 进行除水,并将多孔玻璃棒进行烧结。

通气的作用主要包括:1) 除水,置换残留氢氧根,以降低纤芯背景损耗;2) 除去气孔中的残留气体,以利于烧结。烧结后的掺 Yb^{3+} 玻璃棒直径约为 3 mm,长度约为 270 mm。烧结完成后,形成了完全透明的密实掺杂石英玻璃棒。

拉制掺 Yb^{3+} 双包层石英光纤的步骤为:1) 将制备好的掺 Yb^{3+} 石英玻璃棒置于加工好的八边形套管内,采用管棒法制备光纤预制棒,并将其置于拉丝塔上;2) 在约 2000 °C 下进行拉丝,拉丝速率约为 11 m/min;3) 涂覆低折射率涂层和高折射率保护层,最终制成掺 Yb^{3+} 双包层石英光纤(图 1)。

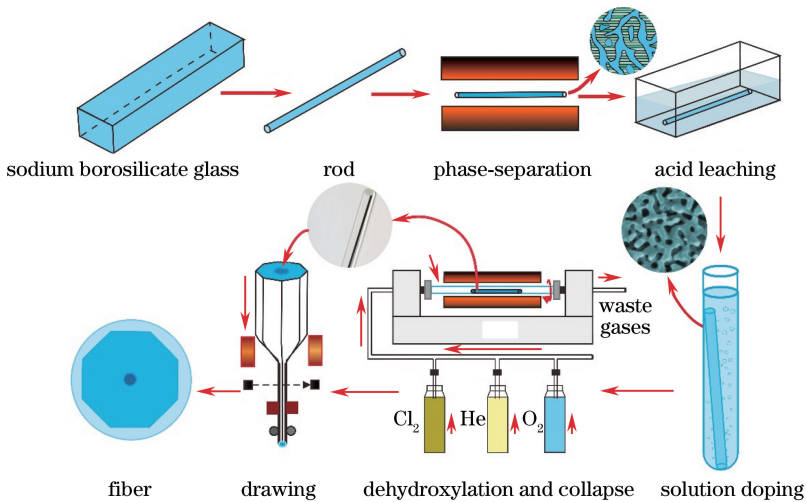


图 1 基于玻璃分相技术制备大芯径有源光纤流程图

Fig. 1 Flow chart of fabrication of extra-large-core active fiber based on glass phase-separation technique

3 分析与讨论

掺 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒实物图如图 2(a) 所示,其直径为 3 mm,长度为 270 mm。图 2(b) 为掺 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒的吸收谱,从图中可以看出,976 nm 和 915 nm 处有两个明显的吸收峰,这主要归因于 Yb^{3+} 的吸收。

光纤中的羟基(OH^-)含量是衡量光纤性能的一个重要指标。光纤中的 OH^- 不仅会影响材料基本的物化性能、增加光纤损耗,而且会降低光纤的激光性能。因此,在芯棒的制备过程中,除 OH^- 过程至关重要。为了减少纤芯中 OH^- 的含量,搭建了一个脱 OH^- 烧结系统(图 1)。该系统中,高纯度 Cl_2 、 He 、 O_2 的混合气体以特定的流速通过系统的恒温加热区,用于去除芯棒中的 OH^- 。 He 被用于物理脱水,可有效地除去吸附在纳米多孔石英玻璃

棒孔道的内表面的水分子。 Cl_2 用于化学法除 OH^- ,去除以 Si-OH 形式残留的 OH^- 基团。通过改变纳米多孔石英玻璃棒不同烧结阶段 He 、 O_2 和 Cl_2 的比例和流速,可尽量除净芯棒中残留的 OH^- ,减小 OH^- 对光纤激光性能的影响^[25]。通过傅里叶转换红外 (FTIR) 光谱法得到芯棒在 2725 nm 位置处没有明显的吸收,且芯棒中 OH^- 含量极低,如图 2(c) 所示^[26]。为了验证掺 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒是否有结晶现象,对芯棒进行了 XRD 测试,结果如图 2(d) 所示。从图中可以看出,除了 20° 位置处有一个石英玻璃的大包络峰,其他位置没有明显的析晶峰,这证明所制备的石英芯棒经过烧结以及各种热处理后,没有出现析晶等缺陷,非常适用于有源光纤的纤芯材料。

利用制备的掺 Yb^{3+} 石英玻璃芯棒并采用管棒法,制备了一根掺 Yb^{3+} 光纤。光纤纤芯直径为

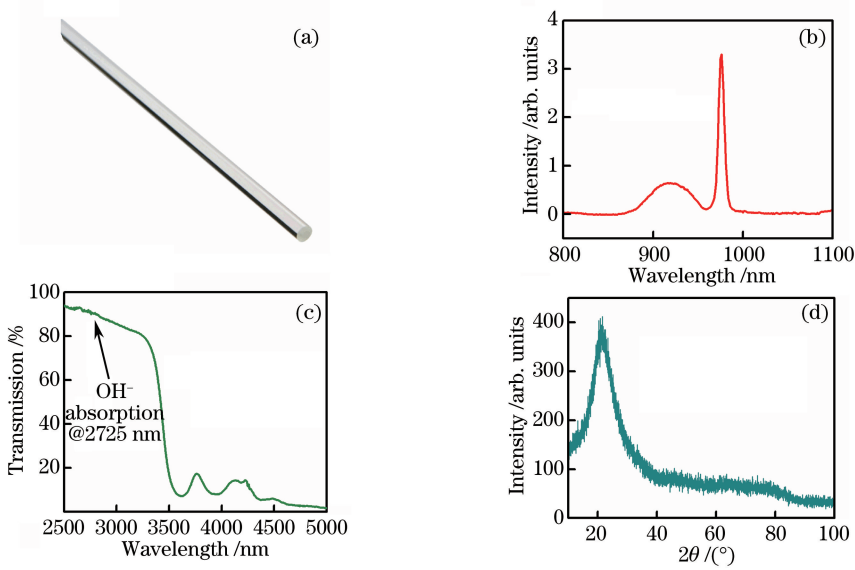


图 2 掺 Yb³⁺ 石英玻璃芯棒性能表征图。(a) 芯棒实物图；(b) 吸收谱；(c) FTIR 谱；(d) XRD 谱
 Fig. 2 Property characterization of Yb³⁺ doped silica glass rod. (a) Photograph of sintered silica rod; (b) absorption spectrum; (c) FTIR spectrum; (d) XRD spectrum

80 μm、外包层直径为 400 μm，其截面图如图 3 中插图所示。所制备光纤的端面由内到外依次为 Yb³⁺ 掺杂的石英玻璃纤芯、八边形石英内包层、低折射率涂料和保护层。烧结后的掺杂纳米多孔石英玻璃棒只作为光纤纤芯区域。八边形石英内包层可以有效减少螺旋光，从而提高抽运光的吸收效率。光纤纤芯中 Yb³⁺ 的质量分数为 1.22%，Al³⁺ 的质量分数为 1.609%。用截断法测得光纤在 976 nm 处的吸收系数为 6.5 dB/m，在 793 nm 处的背景损耗为 0.03 dB/m。光纤的折射率剖面如图 3 所示。从图中可以看出整个纤芯横截面折射率比较平整，没有出现光纤中经常出现的折射率中心凹陷现象，说明整个多孔玻璃芯棒的掺杂均匀性较高。通过计算得到纤芯数值孔径为 0.065。在传统的 MCVD 技术中，SiO₂ 颗粒一层一层地沉积在反应管的内壁，并形成疏松层。通过液相掺杂以后，反应管和疏松层被加热到足够高的温度，以便将其烧实为一个密实透明的棒子。在高温烧结过程中，疏松层内壁稀土离子的高温挥发导致光纤纤芯折射率剖面往往存在中心凹陷。通过腐蚀处理也会使折射率剖面冒尖或者凹陷，很难控制。纳米多孔石英玻璃中分布着纳米级均匀连通的孔道，从空间上阻碍了稀土离子的进一步团簇。纳米多孔石英玻璃孔径分布均匀，使得其对稀土离子的吸附能力比较均匀，因此光纤的折射率分布也比较均匀^[27]。在制备高功率光纤激光器方面，由于可以实现稀土离子在纳米多孔石英玻璃中的高浓度均匀掺杂，纳米多孔石英玻璃很有可

能成为一种非常有前景的光纤激光材料。

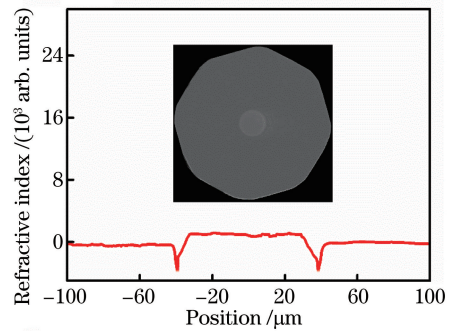


图 3 掺 Yb³⁺ 光纤折射率剖面图
 (插图: 掺 Yb³⁺ 光纤的截面图)

Fig. 3 Refractive index profile of Yb³⁺ doped fiber
 (inset: sectional view of Yb³⁺ doped fiber)

为了演示基于纳米多孔石英玻璃的大芯径掺 Yb³⁺ 光纤的激光性能，搭建了一个 MOPA 结构光纤激光器系统。激光器结构如图 4 (a) 所示。图 4(a) 中 1 为输出功率为 50 W、输出波长为 1080 nm 的种子源；2 为半导体抽运源，可将 Yb³⁺ 由基态抽运到激发态；3 为光纤合束器，可将抽运光和种子光合束并注入有源光纤；4 为基于纳米多孔玻璃制备的纤芯直径为 80 μm、外包层直径为 400 μm 的掺 Yb³⁺ 光纤；5 为端帽，可避免激光直接反射导致的器件损坏；6 为 45° 双色片，该双色卡对 1080 nm 激光高反 (HR)，对 976 nm 抽运光高透 (HT)；7 为功率计，用于测量输出的激光功率；8 为光谱仪，用于记录输出激光的光谱。光纤的最佳长

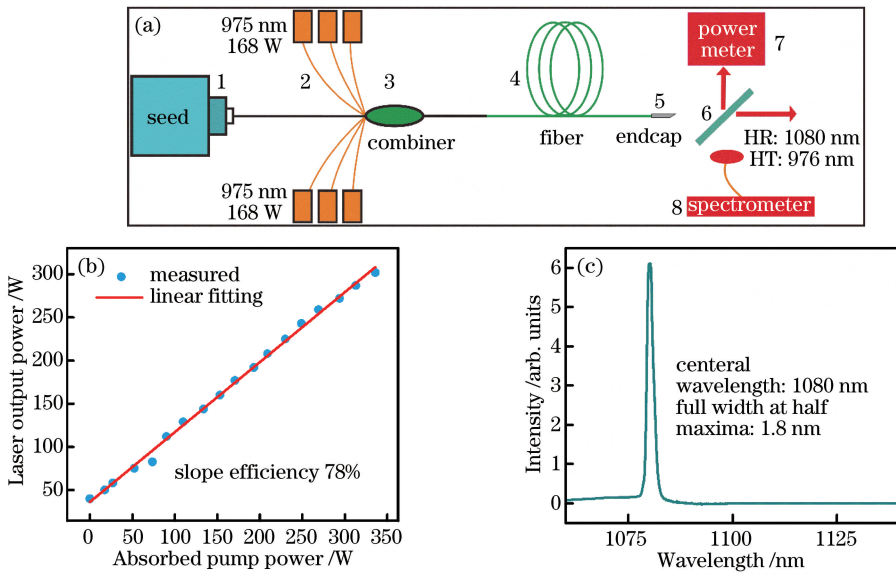


图 4 (a)掺 Yb³⁺ 光纤 MOPA 测试系统示意图;(b)掺 Yb³⁺ 双包层光纤激光斜率效率;(c)掺 Yb³⁺ 光纤激光光谱图
Fig. 4 (a) Schematic of Yb³⁺ doped all-fiber MOPA test system; (b) slope efficiency of Yb³⁺ doped double-clad fiber laser; (c) spectrum of Yb³⁺ doped fiber laser

度为 2.5 m, 输出波长为 1080 nm。实验过程中, 随着激光器抽运功率的增加, 并未发现明显的自发辐射和饱和吸收现象。受限于抽运源, 该激光器的最大输出功率为 300 W, 测量得到其斜率效率达到 78%, 结果如图 4(b) 所示。图 4(c) 为激光器的输出光谱。基于玻璃分相技术, 可以制备形状和尺寸灵活的纳米多孔石英玻璃, 进而可制备掺杂均匀的石英玻璃。所提方法与现有的 MCVD 工艺形成互补, 为制备具有大芯径复杂纤芯结构的有源光纤提供了一种新的技术路径。

4 结 论

报道了一种基于玻璃分相技术制备大尺寸掺 Yb³⁺ 石英芯棒的新技术, 并成功拉制出纤芯直径为 80 μm、外包层直径为 400 μm 的双包层光纤。光纤折射率剖面图显示纤芯具有非常好的均匀性。光纤纤芯中 Yb³⁺ 的含量为 1.22%, 光纤在 976 nm 处的吸收系数为 6.5 dB/m, 793 nm 处的背景损耗为 0.03 dB/m。基于 MOPA 结构, 在 976 nm 抽运下实现了 1080 nm 激光输出, 斜率效率达到了 78%, 最大输出功率达到 300 W。基于玻璃分相技术制备的大尺寸有源石英玻璃芯棒可为制备高掺杂、高均匀性、大芯径、复杂纤芯结构的光纤提供新方法。

参 考 文 献

[1] Jeong Y, Sahu J K, Payne D N, *et al.* Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-

wave output power [J]. *Optics Express*, 2004, 12 (25): 6088-6092.

[2] Zhao G Z, Xiao X S, Meng F, *et al.* An all-polarization-maintaining repetition-tunable erbium-doped passively mode-locked fiber laser [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(10): 104205.

[3] Xu S Q, Yang Z M, Dai S X, *et al.* Spectral properties of erbium-doped heavy metal oxyfluoride silicate glasses for broadband amplification [J]. *Chinese Physics Letters*, 2003, 12(9): 997-1000.

[4] Wang Y B, Chen G, Xie L, *et al.* Experimental research of high performance fiber and fiber laser at 1018 nm [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(6): 064210.

王一礴, 陈瑰, 谢璐, 等. 高性能 1018 nm 光纤及激光器实验研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(6): 064210.

[5] Limpert J, Schreiber T, Nolte S, *et al.* High-power air-clad large-mode-area photonic crystal fiber laser [J]. *Optics Express*, 2003, 11(7): 818-823.

[6] Xie L, Chen G, Wang Y B, *et al.* Ytterbium doped silica fiber laser at 1018 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(7): 0714002.

谢璐, 陈瑰, 王一礴, 等. 1018 nm 掺镱光纤激光器 [J]. *光学学报*, 2013, 33(7): 0714002.

[7] Schülzgen A, Li L, Temyanko V L, *et al.* Single-frequency fiber oscillator with watt-level output power using photonic crystal phosphate glass fiber [J]. *Optics Express*, 2006, 14(16): 7087-7092.

[8] Lin A, Zhang A, Bushong E J, *et al.* Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications [J]. *Optics express*, 2009, 17(19):

- 16716-16721.
- [9] Jackson S D. High-power and highly efficient diode-cladding-pumped holmium-doped fluoride fiber laser operating at $2.94 \mu\text{m}$ [J]. *Optics letters*, 2009, 34(15): 2327-2329.
- [10] Dhar A, Paul M C, Pal M, *et al.* Characterization of porous core layer for controlling rare earth incorporation in optical fiber [J]. *Optics Express*, 2006, 14(20): 9006-9015.
- [11] Yi Y Q, Tian H S, Ning D. Study of the influence of the deposition temperature by using the MCVD technique on the rare earth ion concentration of active fiber[J]. *Optical Communication Technology*, 2007, 31(1): 60-61.
衣永青, 田海生, 宁鼎. MCVD 工艺沉积温度对有源光纤掺杂浓度的影响研究[J]. *光通信技术*, 2007, 31(1): 60-61.
- [12] Wang Y B, Li J Y. Status and development tendency of high power ytterbium doped fibers [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(2): 0201009.
王一礴, 李进延. 高功率掺镱光纤的现状与发展趋势[J]. *中国激光*, 2017, 44(2): 0201009.
- [13] Tang F Z, McNamara P, Barton G W, *et al.* Microscale inhomogeneities in aluminum solution-doping of silica-based optical fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(1): 23-28.
- [14] Dhar A, Paul M C, Pal M, *et al.* An improved method of controlling rare earth incorporation in optical fiber[J]. *Optics Communications*, 2007, 277(2): 329-334.
- [15] Dhar A, Pal A, Paul M C, *et al.* The mechanism of rare earth incorporation in solution doping process [J]. *Optics Express*, 2008, 16(17): 12835-12846.
- [16] Monteil A, Chaussedent S, Alombert-Goget G, *et al.* Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 348: 44-50.
- [17] Langner A, Schötz G, Such M, *et al.* A new material for high-power laser fibers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6873: 687311.
- [18] Langner A, Such M, Schötz G, *et al.* New developments in high power fiber lasers based on alternative materials[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 7914: 79141U.
- [19] Xu W, Lin Z, Wang M, *et al.* $50 \mu\text{m}$ core diameter $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{F}^{-}$ codoped silica fiber with $M^2 < 1.1$ beam quality[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(3): 504-507.
- [20] Chen D, Miyoshi H, Akai T, *et al.* Colorless transparent fluorescence material: sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(23): 231908.
- [21] Yang L Y, Yamashita M, Akai T. Green and red high-silica luminous glass suitable for near-ultraviolet excitation[J]. *Optics Express*, 2009, 17(8): 6688-6695.
- [22] Liu Z, Dai N, Luan H, *et al.* Enhanced green luminescence in Ce-Tb-Ca codoped sintered porous glass [J]. *Optics Express*, 2010, 18(20): 21138-21146.
- [23] Chu Y, Yang Y, Liao L, *et al.* Enhanced green upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped silica fiber based on glass phase-separated method [J]. *Applied Physics A*, 2015, 120(4): 1315-1322.
- [24] Enke D, Janowski F, Schwieger W. Porous glasses in the 21st century: a short review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 60(1/2/3): 19-30.
- [25] Dvoyrin V V, Mashinsky V M, Bulatov L I, *et al.* Bismuth-doped-glass optical fibers: a new active medium for lasers and amplifiers[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(20): 2966-2968.
- [26] Humbach O, Fabian H, Grzesik U, *et al.* Analysis of OH absorption bands in synthetic silica[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 203: 19-26.
- [27] Yang L Y, Dai N L, Liu Z J, *et al.* Tailoring of clusters of active ions in sintered nanoporous silica glass for white light luminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6274-6279.