

激光与光电子学进展

磷硅酸盐发光玻璃及光纤研究进展

王苏钰, 刘子畅, 罗成西, 张东辰, 苏魏全, 杨旅云*

华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074

摘要 随着对发光材料在理论和技术方面的深入研究, 发光材料已经被广泛应用于白光 LED 照明、光学成像、光存储、光通信、光纤激光等领域。近年来, 研究发现引入磷元素作为共掺元素所制备的发光材料在光学性能方面展现出独特的优势, 磷元素成为突破众多发光材料发光性能瓶颈的关键因素。本文对磷硅酸盐发光玻璃的制备方法及其光学特性进行了综述, 介绍了几种主流的发光材料制备方法及其掺磷技术, 以及各种发光离子在 P^{5+} 的配位环境下的光谱特性, 展现出磷硅酸盐发光玻璃及光纤在光通信及光纤激光等领域极大的优势, 最后对多种掺磷有源特种光纤的应用前景进行了展望。

关键词 发光材料; 发光玻璃; 磷硅酸盐玻璃; 有源光纤

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP223259

Research Progress of Phosphosilicate Glass and Optical Fiber

Wang Suyu, Liu Zichang, Luo Chengxi, Zhang Dongchen, Su WeiQuan, Yang Lüyun*

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, Hubei, China

Abstract Since the in-depth research on the theory and technology of luminescent materials, luminescent materials have been widely used in white LED lighting, optical imaging, optical storage, optical communication, optical fiber laser, and other fields. In recent years, it has been found that the luminescent materials prepared by introducing phosphorus as co-doped elements show unique advantages in optical properties, which has become the key factor to solve the bottleneck of luminescent properties of many luminescent materials. In this paper, the preparation methods and optical properties of phosphosilicate luminescent glass was reviewed. Several mainstream preparation methods of luminescent materials and their phosphorus doping technology were introduced, as well as the spectral characteristics of various luminescent ions in the coordination environment of P^{5+} , which shows the great advantages of phosphosilicate luminescent glass and optical fiber in the fields of optical communication and optical fiber laser. Finally, the application prospect of a variety of phosphorus doped active special optical fibers is prospected.

Key words luminescent materials; luminescent glass; phosphosilicate glass; active optical fiber

1 引言

自 1960 年以来, 三价的稀土离子发光光谱学和晶体场理论都取得了极大程度的进步, 基于此, 具有不同发光特性的发光材料被广泛研究和应用于集成照明、光通信及高能激光等领域。发光材料的基质玻璃众多, 对于块状发光玻璃而言, 大部分是以多组分氧化物玻璃作为基质, 如由 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 等组成的硅酸盐玻璃, 这种多组分玻璃非桥氧数量较多, 稀土离子的溶解度较高, 因此制备出的白光发光玻璃以及三基色发

光玻璃通过与蓝紫外 LED 芯片结合, 可应用于新型照明光源领域^[1-3]。磷酸盐玻璃对稀土离子的溶解度高, 声子能量适中且光谱性能好, 被广泛应用于高能激光玻璃介质, 通过掺杂 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 等稀土离子实现 1053 nm、1535 nm、1010 nm 三种不同波段的激光输出, 从而满足激光核聚变、激光测距、激光武器、波导放大以及超短脉冲激光等方面的应用^[4-8]。此外, 近年来可实现中红外发光的硫系稀土掺杂玻璃也受到极大关注, 由于硫系玻璃的基质声子能量低, 稀土离子发生多声子弛豫几率较低, 因而稀土离子在该玻璃基质中有

收稿日期: 2022-12-07; 修回日期: 2022-12-28; 录用日期: 2023-01-13; 网络首发日期: 2023-02-07

通信作者: *luyunyang@gmail.com

较高的辐射跃迁几率,并且硫系玻璃的红外透过窗口宽,故有望通过硫系玻璃实现高功率中红外激光输出^[9-10]。在几种常见的发光材料玻璃基质中,磷酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃稀土离子溶解度较高,但是玻璃本身的机械性能和化学稳定性较差。氟磷酸盐玻璃虽然非线性折射率低、增益系数高,但制备工艺较为复杂且容易析晶,与这些发光材料相比,石英玻璃虽然存在着稀土溶解度低以及发光强度较弱的问题,限制了发光材料强度的提高,但是石英玻璃具有较强的机械性能、光学性能和良好的物理化学稳定性,加之石英的背景损耗极低且热力学性能优异,即使材料的发光强度一般,增益系数低但仍然可以达到理想的应用效果。从应用角度来看,从光纤诞生至今,石英玻璃光纤,包括通信光纤、高能激光特种光纤,都是以石英玻璃为基质材料的。近年来,随着高效的耦合器以及无源器件技术水平的提升,以及传统的石英玻璃材料稀土离子掺杂量少、抗光子暗化性能弱等缺点,石英玻璃光纤在某些特定的应用环境以及高功率光纤激光器的应用中很难实现高效稳定长久的运转。另一方面,随着5G时代的到来,现代通信信息容量呈爆炸式增长,这无疑对通信光纤的信息容量提出了更高的要求,但是传统的石英光纤中稀土离子配位环境单一,极大程度地限制了稀土离子的发光性能。因此,如何在石英基质优异的物理化学性质与磷酸盐玻璃卓越的发光性能之间找到平衡,成为解决发光玻璃及光纤性能瓶颈的关键。

在石英基质中引入金属氧化物形成的硅酸盐玻璃,由于硅氧四面体的完整性和对称性被破坏,玻璃网络中出现大量非桥氧,从而极大地抑制了稀土离子团簇现象,并且对发光强度也有一定程度的增强。基于此,在制备发光玻璃时引入磷作为共掺元素制备出磷硅酸盐玻璃,既可以提高稀土离子在玻璃中的溶解度,又可以极大地改善发光玻璃的光学性能。本文主要介绍了磷硅酸盐发光玻璃材料在光学方面的最新研究进展,包括本研究团队的部分研究内容,希望可以促进发光材料的研究发展,同时为磷硅酸盐发光材料在光学领域的实际应用提供基础和技术支撑。

2 磷硅酸盐发光玻璃及光纤的制备方法

2.1 改进后的化学气相沉积法

化学气相沉积法(MCVD)技术又称改进的化学气相沉积法,最早由美国AT&T贝尔实验室与英国南安普敦大学的研究人员于1970年提出^[11],经过多年完善与发展,现已成为高质量光纤预制棒的生产方法之一。基于MCVD技术制备光纤预制棒的步骤大致为:反应管的清洗与抛光、阻挡包层/包层的沉积与烧结、芯层沉积、溶液掺杂、干燥除水、烧结玻璃化、缩棒。

MCVD掺杂技术主要有液相掺杂法和气相掺杂法两种。液相掺杂法是指通过溶液掺杂的方式掺杂,

早在1992年,悉尼大学的Carter等^[12]以 H_3PO_4 为溶剂在溶液掺杂阶段掺磷,制备了 P_2O_5 摩尔分数17% (质量分数33%)无分相、无析晶的磷硅酸盐光纤。1995年,悉尼新南威尔士大学的Wu等采用MCVD技术结合溶液掺杂法成功制备出 P_2O_5 质量分数14%的掺铈波导。但由于溶液掺杂会导致磷酸盐相与硅酸盐相的结合不良,造成较大的背景损耗,目前此技术已较少采用。气相掺杂技术是指在芯层沉积阶段通入 $POCl_3$,通过控制沉积的温度和温区的宽度来制备掺磷光纤预制棒。但是磷的掺入大大降低了 SiO_2 沉积层的软化温度,随着磷含量的增加,沉积层性质向磷硅酸盐玻璃转变,由于石英反应管与掺磷沉积层热膨胀温度系数的差异,以及MCVD技术缩棒过程中高温下磷的挥发及扩散性,制备出磷含量径向轴向分布均匀、折射率中心无凹陷的高掺磷光纤预制棒自MCVD技术诞生以来都是国内外学者研究的难点和重点之一。1997年南安普敦大学的Vienne等^[13-14]提出了预缩棒技术,这种技术能一定程度上减弱最后反应管塌缩过程中由于高温导致的磷的扩散与挥发,避免预制棒出现中心折射率凹陷问题,从而制备出磷含量径向轴向分布均匀的高掺磷光纤预制棒。对于常规硅酸盐多孔层的沉积,一般采用正向沉积技术保持燃烧器行进方向与反应物传输方向一致。2005年,印度中央陶瓷研究所的Pal等^[15]使用正向沉积技术与反向沉积技术分别制备了稀土离子掺杂预制棒,实验发现使用反向沉积技术时预制棒芯层厚度、数值孔径(NA)、掺杂剂掺杂效率均要高于正向沉积技术。2010年,俄罗斯科学院的Abramov等^[16]研究发现正向沉积与反向沉积时燃烧器产生热区不同,对预制棒掺磷含量径向分布存在影响,实验中通过缩短反向沉积的热区范围提高了磷的沉积效率和含量,从而使得预制棒掺磷轴向分布均匀。除此之外,烧结玻璃化阶段以及缩棒对磷的掺杂效率也至关重要。烧结玻璃化过程,烧结过程中火焰移动速率以及烧结气氛对掺磷的含量和均匀性也有影响。最后一个阶段为缩棒过程,此过程中反应管被加热至2000℃以上进而呈现低黏度状态,此时,高温致使磷高度挥发而引起预制棒径向分布不均产生凹陷。对此2004年,耶拿大学的Krichhof等^[17]研究发现,减小缩棒过程中的气体流量时磷掺杂量提高,同时发现在烧结过程与缩棒过程之间沉积一层“保护层”时磷掺杂量提高。2018年,俄罗斯科学院Lipatov等^[18]在缩棒过程中持续通入较少的 $POCl_3$ 、 O_2 气体,将反应管内径缩至1~2 mm后,采用反向缩棒方法进行缩棒,得到了磷含量分布均匀,折射率剖面无凹陷的光纤预制棒。图1^[19]为MCVD制备掺磷光纤预制棒剖面及相应光纤折射率分布。

总之,目前使用MCVD技术制备磷含量径向轴向分布均匀、折射率中心无凹陷的高掺磷光纤预制棒主要受到两方面的制约:1)复合磷硅酸盐玻璃的热膨胀

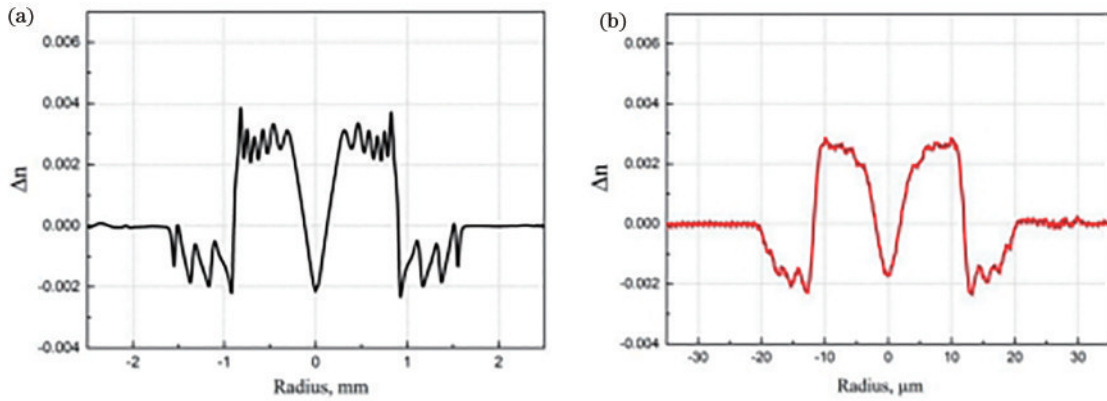


图1 MCVD制备掺磷光纤预制棒剖面及相应光纤折射率分布^[19]

Fig. 1 Profile and refractive index distribution of phosphorus doped fiber preforms prepared by MCVD^[19]

系数随 P_2O_5 含量增加而增大,最终限制了预制棒中的 P_2O_5 含量,因为沉积层和硅衬管(反应管)之间热膨胀系数不匹配所产生的应力也会导致预制棒的自发断裂;2)磷在高温下表现出的挥发及扩散性。解决方案表现为两种技术思路:1)减少乃至避免磷的过度挥发与扩散;2)对磷挥发扩散造成的损失进行补偿。

2.2 高温熔融法

高温熔融法是最传统的一种制备玻璃的方法,该方法将混合好的玻璃原料通过高温加热、搅拌、澄清,最终得到成分均匀、没有明显杂质、缺陷和气泡的玻璃液,这个阶段称为玻璃的熔制。高温熔融的玻璃液经模具成型,随后退火,最终得到特定形状的玻璃制品。

基于高温熔融法制备磷硅酸盐发光玻璃时,由于玻璃原料 P_2O_5 等具有高温易挥发的特性,所以玻璃的熔制过程极其复杂。首先需要将含有稀土发光离子和 P_2O_5 及 SiO_2 等玻璃原料粉末混合均匀,在高温加热的过程中,无机盐类玻璃原料开始大量分解产生少量的液相,随着温度的升高液相组分不断增大,最终所有组分全部转化为液相,但是此时玻璃液中的组分分布很不均匀,黏度也较大,且由于含磷无机盐分解会产生气体,因此在玻璃液中也存在大量的气泡,需要在高温熔融状态搅拌辅助从而消除气泡,最终得到均匀澄清的磷硅酸盐发光玻璃。

2.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是一种湿化学反应方法,即将液体试剂或者粉末试剂溶解在溶剂中作为原料。原料在溶剂中均匀混合并发生反应,生成稳定的溶胶体系,溶胶粒子尺寸分布在 $1\sim 100$ nm,并且溶胶粒子通过布朗运动保持长期稳定悬浮。经过一段时间的放置,同时也受到环境温度、化学反应及电化学反应平衡的影响,该体系会失去一部分的溶剂,体系黏度增大,从而转变成具有一定机械强度的固体凝胶^[20]。

基于溶胶凝胶法制备磷硅酸盐发光玻璃是通过将溶解有发光离子以及含磷的化合物的前驱体溶液经过水解反应和缩合反应后形成溶胶,而后通过改变体系

的温度、酸碱度辅助聚合反应的发生形成由纳米孔和聚合链相互连接而成的结实网络凝胶,再对凝胶进行陈化、干燥、预烧结热处理、高温烧结等工艺的处理就可以得到密实的磷硅酸盐发光玻璃。最后通过机械冷加工的方式得到目标尺寸和形状的发光玻璃。溶胶凝胶法制备掺杂石英玻璃光纤只需要将致密化后的块状玻璃加工成与套管尺寸相匹配的玻璃棒,采用套管法直接拉制即可。与传统的制备方法相比,尤其是在多组分玻璃制备方面,溶胶凝胶法制备出的玻璃均匀性较好,且均匀度在原子分子量级。溶胶凝胶法相较于传统的制备方式的烧结温度低 $400\sim 500$ °C。此外,溶胶凝胶法制备流程简单,比表面积较大,可大大减少玻璃结晶分相等过程。

2.4 熔融玻璃分相法

20世纪30年代美国康宁公司提出了通过硼硅酸盐玻璃分相来制备多孔高硅氧玻璃的方法。钠硼硅酸盐玻璃在合适的组分范围内很容易产生旋节分解分相,并且分相的程度及大小可控,此外高硼硅酸盐玻璃化学稳定性较差,易被酸溶解,因此从技术路线上非常适合用于制备多孔高硅氧玻璃^[21]。

基于熔融玻璃分相技术制备磷硅酸盐发光玻璃主要分为两步:1)先制备出具有纳米孔道的多孔高硅氧玻璃,将熔制好的硼硅酸盐玻璃置于 $500\sim 650$ °C 环境下进行分相,得到具有不相混溶的富硼相和富硅相,随后将分相好的玻璃在热酸中洗涤 $10\sim 24$ h,在此过程中玻璃中的富硼相会在热酸中逐渐溶解,留下硅相形成具有纳米级孔道结构的 SiO_2 骨架,最后将骨架中残留的液相烘干即可得到多孔高硅氧玻璃;2)对多孔高硅氧玻璃进行液相掺杂,将制备好的多孔高硅氧玻璃浸泡在溶解有含磷化合物及发光离子的溶液中,利用毛细效应将目标掺杂离子引入多孔玻璃的孔道中,最后将掺杂后的多孔玻璃置于 1000 °C 以上的环境中烧结,目标离子会随着多孔结构的塌缩与玻璃键合留在玻璃结构中,最终得到致密化后的磷硅酸盐发光玻璃,如图 2^[22] 所示。发光玻璃经冷加工配合管棒法即可拉

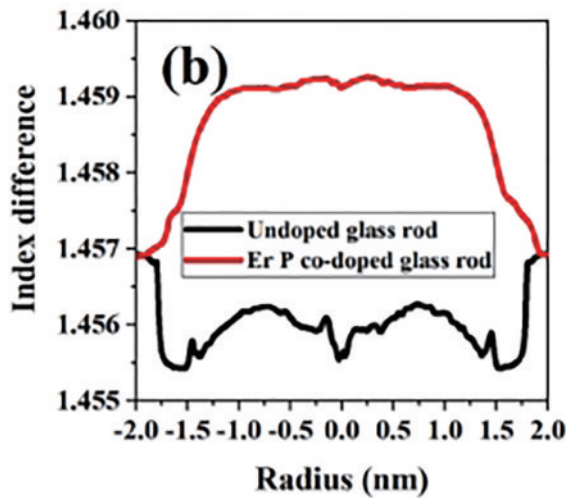


图2 玻璃相分离技术制备掺磷多孔玻璃预制棒折射率剖面^[22]
Fig. 2 Refractive index profiles of phosphorus doped perform by glass phase separation technology^[22]

制得到磷硅酸盐发光玻璃光纤。

传统的高温熔融法制备玻璃时完整的硅氧四面体结构难以破坏,掺杂的发光离子只能以团簇的形式共享玻璃中有限的非桥氧从而满足配位需求。多孔玻璃具有较大的比表面积(100~600 m²/g连续可调),以及孔道内丰富的非桥氧,既能提高玻璃的发光离子掺杂浓度,又能起到均匀分散稀土离子避免团簇的效果。此外,基于多孔玻璃制备发光玻璃方法简单,掺杂方式易于操作,且在高温烧结时可根据不同的需求在烧结时通入氮气、氢气或氧气等,营造惰性或者氧化还原的气氛以控制目标离子的价态。此外,也可在溶液中加入共掺离子用以调控目标离子的发光,由于共掺离子和目标离子被限制在纳米级的孔道中产生局部配位环境,共掺离子对目标离子的影响更为明显。

3 磷硅酸盐玻璃的结构及光学性能

磷是玻璃中的网络形成体元素,P与O原子构成磷氧四面体[PO₄],与硅氧四面体[SiO₄]相比[PO₄]四面体的四条键中有一条磷氧双键(=P=O),因此在磷酸盐玻璃中每个[PO₄]四面体只能与3个[PO₄]四面体顶角相连形成三维玻璃网络结构,玻璃网络的连接程度与完整程度明显弱于由4个顶点连接的[SiO₄]四

面体组成的硅酸盐玻璃。为了寻求光学性能与物理化学性质稳定的平衡,人们开始对磷硅酸盐玻璃中磷的结构特性及其物理化学性质进行了研究。

1989年,美国的Digiovanni等^[23]通过改进后的化学气相沉积法制备了一系列SiO₂含量在78%~100%,Al₂O₃、P₂O₅摩尔比在0.5~2之间变化的玻璃预制棒并对这种材料的折射率、密度及热膨胀系数等方面进行了研究。结果表明,虽然P₂O₅在二氧化硅体系中是可以混溶的,但是随着P₂O₅的加入,每个P⁵⁺都会形成磷氧双键(P=O),从而破坏了SiO₂原有的三维结构,并且每个P⁵⁺阳离子都会形成一个非桥氧,进而提高稀土离子的溶解度。除此之外,Al₂O₃与P₂O₅同时存在于SiO₂玻璃体系中时,Al-P-SiO₂三元玻璃的性质并不像SiO₂与GeO₂混合的理想体那样性质随组分线性变化,由于Al₂O₃与P₂O₅在二氧化硅体系中混合时优先形成一种结构与SiO₂相似的AlPO₄,因此在纯SiO₂玻璃中逐渐用AlPO₄替换SiO₂,折射率逐渐减小,并且随着AlPO₄的加入,密度及热膨胀系数均降低。当该三元材料体系中Al:P关系为1:1时,折射率最低,且此时SiO₂含量越高折射率越高,而在富磷或富铝体系中,在相同Al:P的情况下,SiO₂含量越低,折射率越高。对比拉曼光谱可以发现:当玻璃体系中只有铝没有磷时,样品的拉曼光谱与纯石英拉曼光谱一致,随着磷的加入拉曼光谱中会在1200 cm⁻¹处出现微弱的AlPO₄的拉曼峰;当P:Al=2时,可观测到拉曼光谱中存在明显的AlPO₄拉曼峰而位于1326 cm⁻¹的磷氧双键(P=O)的拉曼峰较弱;当玻璃中只存在P而没有Al时,拉曼光谱中只能观测到较强的P=O拉曼峰。由此说明,当玻璃体系中同时存在铝和磷时,它们优先结合形成AlPO₄,而只有在P/Al过量的情况下,P⁵⁺会以P=O双键的形式存在于玻璃中。

3.1 磷酸盐玻璃中Er³⁺发光性能的研究

铝磷共掺三元玻璃体系(P₂O₅-Al₂O₃-SiO₂)中,当玻璃体系中的Al₂O₃与P₂O₅等比例掺杂时,Al³⁺离子会与P⁵⁺离子结合形成与Si—O—Si键类似的Al—O—P键,此时玻璃的折射率比纯石英折射率还要低,近年来很多研究团队对这种结构对发光玻璃的影响也进行了大量研究。2009年俄罗斯科学院光纤光学研究中心

表1 不同磷硅酸盐玻璃制备方法的归纳与优劣比较

Table 1 Summary and comparison of advantages and disadvantages of different preparation methods of phosphosilicate glass

Preparation method	Doping level	Doping method	Performance	Technology maturity
Modified chemical vapor deposition	High	Gas phase doping/liquid phase doping	Central dip	Mature
High temperature melting method	Low	-	Crystallization	Mature
Sol gel method	High	Liquid phase doping	Doping uniformity	Not mature
Glass phase separation method	High	Liquid phase doping	Doping uniformity and no crystallization	Not mature

Likhachev 等^[24]基于 MCVD 方法制备了一系列掺 Er-PAS(P_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2) 光纤预制棒, 通过将不同组分的 PAS 玻璃吸收、发射光谱与铝硅酸盐、磷硅酸盐玻璃对比发现: 富铝的 PAS 玻璃吸收、发射光谱与铝硅酸盐玻璃相似; 富磷的 PAS 玻璃吸收、发射光谱与磷硅酸盐玻璃相似。他们认为, 这是由于 PAS 光纤中存在的 SiO_2 - $AlPO_4$ 结构与纯 SiO_2 结构相似, 所以对于 PAS 光纤的性质取决于 P/Al 中较多的一方。并且, PAS 发光玻璃中可以容纳更多的 Er^{3+} 而不会发生团簇, 影响泵浦转换效率, 其原因并不是该结构中存在的非桥氧, 而是 PAS 玻璃中的 Al^{3+} 与 P^{5+} , 他们在烧结后形成 Al—O—P 键, 该键具有很强的极性, 所以大量的 Al—O—P 键形成后会包围 Er^{3+} 从而屏蔽了 Er^{3+} 与其他阳离子的接触, 降低了 Er^{3+} 团簇的可能性。2020 年中国科学院上海光学精密机械研究所 Shao 等^[25]通过溶胶凝胶法对 Er/Yb/P/Al 共掺玻璃光谱性质与 Al/P 关系进行了深入的研究。结果表明, Er^{3+} 离子的光谱性质取决于其周围的配位环境: 当 P/Al < 1 时, Er^{3+} 离子主要被 Si 和 Al 包围, Er^{3+} 离子在 1.5 μm 处的吸收谱范围和荧光谱范围较宽; 当 P/Al > 1 时, Er^{3+} 离子主要被 Si 和 P 包围, Er^{3+} 离子在 1.5 μm 处的吸收谱范围和荧光谱范围较窄。

在铒离子发光效率方面, 受荧光猝灭效应的影响, 单掺铒的发光玻璃增益效率已经无法满足高功率激光发展的需求。 Er^{3+} 离子在 980 nm 的吸收截面较小, 但 Yb^{3+} 离子在 980 nm 有着较大的吸收截面, 因此 Yb^{3+} 离子可以作为敏化剂将能量传递给 Er^{3+} , 促进 Er^{3+} 粒子数反转的过程, 进而提高泵浦光利用效率, 获得较高的增益。但是, Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子产生能量传递的同时也会存在 Er^{3+} 离子向 Yb^{3+} 离子的反向能量传递效应以及 Yb^{3+} 离子的发光效应, 在产生 1.5 μm 发光的同时引入 Yb^{3+} 离子在 1030 nm 处产生寄生荧光, 而 Yb^{3+} 离子的寄生荧光也成为影响泵浦转换效率的主要限制因素。1996 年, 英国南安普敦大学的 Vienne 等^[26]通过采用 MCVD 方法制备了铒镱共掺磷酸盐玻璃, 并发现磷酸盐玻璃中存在大量的 P=O 双键, 而 P=O 双键具有高声子能量的特性, 有效降低了 Er^{3+} 离子 $^4I_{13/2}$ 能级寿命, 大部分被激发到 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 离子还未来得及与 Yb^{3+} 离子发生能量传递就以无辐射跃迁的方式跃迁至 $^4I_{11/2}$ 能级进而返回基态产生 1.5 μm 发光。结果表明, P=O 在铒镱共掺发光玻璃中可以起到抑制处于激发态的 Er^{3+} 离子向 Yb^{3+} 离子的能量传递, 有效提高泵浦转换效率。

纯石英玻璃的稀土离子溶解度只有 $(600\sim 1000)\times 10^{-6}$, 且 Er^{3+} 离子的增益带宽仅有 38~40 nm, 为了满足现代光通信容量大的需求, 具有高增益、宽增益带宽、高量子效率的发光玻璃材料成为研究的重点。纳米多孔玻璃因具有很大的比表面积, 以及孔道内壁

非常丰富的非桥氧键, 可以为稀土离子提供充分的配位环境而被备受关注。2006 年, 陈丹平等采用纳米多孔玻璃对 Er^{3+} 进行掺杂, 得到了发光带宽 50 nm、量子效率 78% 的低羟基掺铒发光石英玻璃。近年来, 华中科技大学杨旅云团队使用多孔玻璃制备了一系列掺铒磷以及铒镱磷共掺石英玻璃, 并对其发光性能进行了深入的研究^[27-28]。基于纳米多孔石英玻璃内独特的局部离子配位环境, P^{5+} 的引入也增加了 Er^{3+} 离子周围配位场的不对称性, 导致 Er^{3+} 能级 Stark 分裂而引起 Er^{3+} 离子的荧光半峰全宽(FWHM) 拓宽, 基于该方法制备的铒磷共掺石英玻璃发光带宽最宽可达 69 nm。同样地, 由于 Yb^{3+} 离子的加入, 再一次增加了 Er^{3+} 离子周围局部配位环境的不对称性, 更加剧了 Er^{3+} 能级的 Stark 分裂, 基于纳米多孔玻璃制备的铒镱磷共掺石英玻璃发光带宽拓展至 72 nm。除此之外, 通过对比不同浓度磷掺杂的 Er^{3+} 离子发光的中心波长位置发现, 随着磷浓度的增加, Er^{3+} 离子的荧光峰峰值位置由 1534 nm 逐渐向长波方向移动并最长可位移至 1543 nm, 这也是由于掺磷后玻璃中出现了许多比 Si—O—Si 键极性更强的 $[PO_4]^{3-}$ 磷氧四面体基团, 这些基团围绕在 Er^{3+} 离子周围, 改变了 Er^{3+} 离子周围电子云分布从而监测到了荧光峰位置红移的现象。并且由于 Yb^{3+} 离子和 P^{5+} 的引入, Er^{3+} 红外发光明显增强, 而且随着磷的浓度的提高, Yb^{3+} 离子在 1030 nm 处的寄生荧光逐渐减弱并被抑制在较低水平, 这使得掺铒玻璃及铒镱共掺发光材料作为 C-band 光放大以及 L-band 光放大都有着不错的应用前景。

3.2 磷酸盐玻璃中 Yb^{3+} 发光性能的研究

Yb^{3+} 离子吸收带宽(800~1064 nm)、发射带宽(970~1200 nm)较宽, 且在 970~1064 nm 存在吸收发射谱的重叠部分, 因此在 Yb^{3+} 离子激发时可以避免多光子弛豫以及激发态吸收的影响, 因其吸收波长与发射波长接近、量子效率高特点, 非常适合应用于高能激光玻璃及光纤。

2014 年中国科学院上海光学精密机械研究所 Wang 等^[29]通过溶胶凝胶法研究了磷酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子的氧化还原状态, 并结合光学碱度理论对其进行了解释。通过分析这些石英玻璃中 Yb^{2+} 离子的吸收光谱、激发光谱、荧光光谱以及 Yb^{4d} 的 X 射线光电子能谱(XPS)总结了 P^{5+} 在 Yb^{3+} 离子的氧化还原中所起的作用: 1) 加入 P^{5+} 后玻璃的光学碱度会下降, 使得玻璃中的 OHCs 失去电子的能力降低, 从而减小了 Yb^{3+} 得电子变为 Yb^{2+} 的几率; 2) P^{5+} 更倾向于处于较低的氧化态, 故会发生反应 $P^{5+} + Yb^{2+} \rightarrow P^{4+} + Yb^{3+}$ 。除此之外, P^{5+} 浓度的增加也会导致 Yb^{3+} 的近红外荧光减弱, 过量的 P^{5+} 会严重影响 Yb^{3+} 的红外发光。实验中同样验证了 P^{5+} 对稀土离子具有分散作用的说法, 在高浓度 Yb^{3+} 掺杂的情况下, 由于 Yb^{3+} 离子与 Yb^{3+} 之间距离较近, 很容易发生协同上转换产生中心波长为 502 nm 的

绿光,但是相同 Yb^{3+} 浓度下随着 P^{5+} 浓度的增加,协同上转换发光强度逐渐减弱并当 P_2O_5 摩尔分数为 9% 时几乎监测不到协同上转换发光,充分验证了 P^{5+} 具有分散稀土离子的作用。2015 年,该团队 Xu 等^[30]通过对镱铝磷共掺的石英玻璃的光谱性质进行了研究,通过对比玻璃的吸收、发射截面发现:当 $\text{P}/\text{Al} < 1$ 时,该结构玻璃的吸收发射截面是 $\text{P}/\text{Al} > 1.5$ 时的 2 倍,并且由于 $\text{P}-\text{O}-\text{Al}$ 键的存在, Yb^{3+} 的不对称度较高,此时 Yb^{3+} 对应的吸收和发射峰的 FWHM 均较宽;当结构中主要存在 $\text{P}=\text{O}$ 时, Yb^{3+} 离子的不对称度较低,故吸收和发射峰的 FWHM 也较窄。

3.3 磷酸盐玻璃中铋离子发光性能的研究

自 Murata 首次发现超宽带近红外发光现象以来,掺铋发光玻璃在光纤激光和光通信方面的应用都取得了巨大突破。由于铋离子发光波段包括了常见的稀土离子发光波长不覆盖的 1150~1500 nm 以及 1600~1800 nm,且该范围均处于石英光纤的低损耗区域且目前没有非常有效的放大器,所以掺铋发光玻璃及光纤的近红外发光发挥着极其重要的作用。但是受电子结构的影响,价电子不受静电屏蔽,因此铋离子的发光很容易受玻璃配位环境的影响。因此不同的玻璃基质中存在不同的铋的有效中心(BAC),玻璃也显现出不同的近红外光谱。目前大多数 BAC 已被用于实现不同目标波段的激光及光放大应用。

掺铋磷酸盐玻璃是一种常见的可以使铋离子具有较强红外发光的基质玻璃材料,其典型的激发波长为 460 nm,在 460 nm 泵浦光激发下可观测到强烈的红外发光现象,其中心波长位于 1200 nm 且荧光半峰全宽为 300 nm。值得一提的是,这种强烈的红外发光波长覆盖了石英玻璃玻璃光纤的低损耗区域,尤其是位于第二光传输窗口,有望填补该波段暂无有效光纤放大器的空白。近年来,针对多组分掺磷基质下对铋离子近红外发光的研究有很多,如在 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 玻璃体系中,铋离子经过 808 nm 的泵浦激发,监测到较为强烈的中心波长位于 1250 nm,荧光半峰全宽达 250 nm 的近红外发光现象,这种超宽带现象的出现主要是铋离子从 $3p^0$ 到 $3p^2$ 的转变引起的^[31]。2021 年,华中科技大学杨旅云团队采用玻璃分相技术基于纳米多孔玻璃对铋的价态进行调控,提出磷的引入可以诱导玻璃发生相分离从而促进玻璃中铋的还原^[32],在这种玻璃基质中出现了两个 BAC,当用 980 nm 激光泵浦时中心波长在 700 nm 处会产生一个上转换 BAC,另外中心波长在 1797 nm 处也会有一个覆盖 S+C+L+U 波段的近红外 BAC。此外,掺铋激光近几年也在迅速发展。2007 年,法国的 Razdobreev 等用 MCVD 方法制备出了铋掺杂 Si-Al-Ge-P 组分的玻璃光纤,在 1150~1225 nm 范围内实现了波长可调谐的激光输出,且激光的斜效率达到 24%,掺铋磷酸盐玻璃不但在可调谐光纤激光器方面的研究飞速进展,而且在可调谐激光输出波

长方面的功率及效率也得到了提升。

4 稀土掺杂磷酸盐玻璃光纤的应用

4.1 高功率掺铋光纤激光器

随着工作时间的增加,高功率光纤激光器由于光纤损耗增大而引起激光器输出功率降低的现象称为光子暗化现象。研究表明,光子暗化现象会降低掺铋光纤激光器的输出功率,减少 Yb^{3+} 离子的荧光寿命,并且光纤的附加损耗随着工作时间的增加而增加,导致激光系统的抽运效率降低。并且,当量子亏损与光子暗化同时存在时,光纤中的热负载会加剧,导致模式不稳定阈值降低。目前,抑制光子暗化的方法主要有光漂白、热漂白、载氢以及共掺离子等,但是,不论光漂白还是热漂白,复杂的漂白设备很难与激光器进行集成,而通过载氢来消除光子暗化现象效果只是暂时的,并不能实现永久消除,因此通过对光纤组分的裁剪从根本上抑制光子暗化效应才是最简单有效的办法。

俄罗斯科学院光纤光学研究中心近年来在研制高功率掺铋光纤激光器及抑制光子暗化方面进行了大量的研究^[33-34],通过对掺铋铝硅酸盐与磷酸盐中的光子暗化现象进行比较,发现磷酸盐光纤的光暗化时间常数比铝硅酸盐光纤高 10~100 倍,如图 3 所示。并且,提出了光暗化的程度很大程度取决于 Yb^{3+} 激光上能级粒子数(N_2)与 Yb^{3+} 的掺杂浓度(N)的比值(n_2)。在铝硅酸盐光纤中只有在开始的 0.5~10 min 内 n_2 维持在 0.9 左右,而在磷酸盐光纤中,即使 150 min 后 n_2 依然维持在 0.9 左右,可见磷酸盐玻璃光纤是铝硅酸盐玻璃光纤良好的替代品,尤其是其有更多的上能级粒子数。

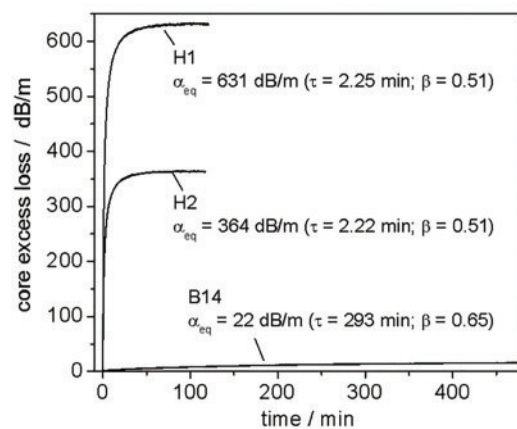


图 3 磷酸盐玻璃光纤 B14 与铝硅酸盐玻璃光纤 H1、H2 光致暗化曲线图^[33]

Fig. 3 Photodarkening curve of phosphosilicate glass fiber B14 and aluminosilicate glass fiber H1 and H2^[33]

2008 年,美国斯坦福大学的 Lee 等^[35]基于 MCVD 方法制备了磷酸盐光纤与铝硅酸盐光纤,通过对比光纤纤芯附加损耗发现,磷酸盐光纤的抗光子暗化

能力明显强于铝硅酸盐光纤,并且总结出在制备光纤时坍塌的气体氛围不同,光纤的激光效率也有不同。常用的氧气/氯气氛围下坍塌的磷酸盐玻璃光纤激光效率明显低于铝硅酸盐玻璃光纤,但是在氦气环境中坍塌得到的磷酸盐玻璃光纤与铝硅酸盐玻璃光纤激光效率大致相同。并且,由于 P^{5+} 相较于 Al^{3+} 能更有效地减少 Yb^{2+} 从而增强光纤的抗光子暗化能力。2009 年俄罗斯科学院光纤研究中心^[36]对 P/Al 的比例对光纤光子暗化的影响进行了研究,随着 P/Al 比例从 0 逐渐增大, Yb^{3+} 的吸收和发射特性表现出从二元玻璃体系 Al-Si 到 P-Si 的转变;随着 P/Al 共掺中磷含量的增加光子暗化产生的损耗逐渐变小,当磷掺杂量趋于过量时,光子暗化产生损耗依然保持在较低水平但光纤激光性能也有所降低,只有当 P:Al=1:1 时光纤的激光性能最佳。2008 年美国斯坦福大学的 Lee 等^[37]通过对这两种

体系光纤的测试也验证了这个观点,磷酸盐玻璃光纤即使泵浦 1000 min 仍然未见有明显的光子暗化现象出现,而对于采用包括 MCVD、DND 等不同制备方法制备的玻璃光纤,在较短的泵浦时间内都出现了光子暗化现象。 Yb^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃光纤由 975 nm 泵浦 1000 min 在 660 nm 处仍未观察到光子暗化现象,且平均反转粒子数达 49%,相较于高掺铝的石英光纤在高于其 6 倍的 Yb^{3+} 浓度下仍未观察到光子暗化现象。2021 年,Engholm 等^[38]从本质上分析了高浓度掺铝会导致光暗化的原因,提出高浓度掺铝降低了 Yb^{3+} 离子和附近氧离子之间的相互作用强度,导致在整个可见光谱范围内存在明显的附加损耗。2022 年 Bobkov 等^[39]首次实现了在磷酸盐玻璃基质中 Yb^{3+} 为最高掺杂浓度,且无任何荧光猝灭、光子暗化现象,如图 4^[40]所示。

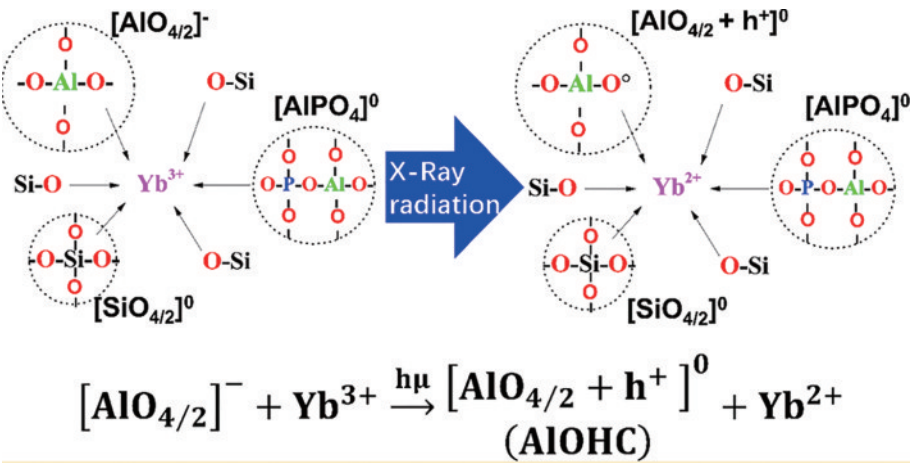


图 4 P/Al<1 时辐射致暗机理图^[40]

Fig. 4 Radiation darkening mechanism diagram when P is less than Al^[40]

近年来,随着掺镱光纤的广泛应用,一些极端的应用环境如太空、加速器以及核装置等对掺镱光纤的抗极端环境能力提出了新的要求,而这些环境的突出特点是辐照较强,同样地,经过辐照后的掺镱光纤 Yb^{3+} 荧光寿命降低,材料中色心的浓度增加,可见光区域吸收变强,从而导致光纤热负载升高影响光纤的发光效率和运行的稳定性。

2007 年,英国南安普敦大学的 Yoo 等^[41]首次对暗化的机理进行了研究,实验中他们通过对比辐照前后光纤的吸收光谱发现在 220 nm 处的吸收在辐照后出现明显增强,并提出 Yb/ODC 的双光子吸收中心位于 220 nm 附近,被释放的电子被原子空位缺陷捕获形成色心缺陷从而导致暗化的发生。为了解释掺磷影响暗化形成的机理,2018 年中国科学院上海光学精密机械研究所 Shao 等^[40]采用溶胶凝胶法制备出一系列 P/Al 比值从 0 到 2 的镱铝磷共掺石英玻璃,通过辐照的方法提出了色心的形成机理以及玻璃的结构模型与 P/Al 比值的关。研究发现,在辐照过程中,捕获电子中心 ($Yb^{2+}/Si-E'/Al-E'$) 和捕获空穴中心 ($Al-OHC/$

P—OHC) 总是成对产生。其中, Yb^{2+} 离子和氧缺陷中心 ($Al-OHC/P-OHC$) 是导致辐射暗化 (RD) 效应的主要原因。 Yb^{2+} 离子和氧缺陷中心的产生高度依赖于 Yb^{3+} 离子的局部配位环境和玻璃网状结构,即取决于 P/Al 比例。当 P/Al<1 时, Yb^{3+} 离子主要被电中性的 $[SiO_{4/2}]^0$ 和电负性的 $[AlO_{4/2}]^-$ 基团包围,这有利于通过 Yb^{3+} 通过 $[AlO_{4/2}]^-$ 基团得电子生成 Yb^{2+} 和 Al—OHC 对;当 P/Al=1, Yb^{3+} 离子主要处于电中性 $[AlPO_4]^0$ 基团配位环境中,与 SiO_2 网络非常相似,在一定程度上抑制了 Yb^{2+} 和 Al—OHC 对的产生;当 P/Al>1 时,因为 Yb^{3+} 周围的铝和磷优先形成 $AlPO_4$ 基团,而多余的磷形成电中性的 $[PO_{5/2}]^0$ 和电负性的 $[PO_{6/2}]^-$ 基团作为 P—O—P 键包围在 Yb^{3+} 周围,并通过键合作用与 Yb^{3+} 形成 Yb—O—P 键,从而有效抑制 Al—OHC 和 Yb^{2+} 对的产生,最终有效抑制辐射暗化效应的产生。这种暗化产生的机理也给光致暗化提供了一定的参考价值。除此之外,2022 年土耳其国家纳米研究中心的 Tekgöl 等^[42]发现,辐射诱导形成的色心缺陷很大程度上依赖于光纤本身稀土离子的掺杂量以

及 P_2O_5 相对于 Al_2O_3 的过量情况。

此外,稀土掺杂的石英光纤热光系数远高于包层的纯石英,随着激光功率的增强,光纤温度上升将导致光纤纤芯产生热致折射率光栅、热透镜等效应,影响纤芯的数值孔径,最终使得输出激光模式变差。通常的稀土掺杂物及共掺剂铝的热光系数为正,所以需要引入一种热光系数为负的共掺剂来平衡,研究

表明,磷元素热光系数为负值,适合用来平衡常规掺杂物的热光系数,从而克服热光系数不平衡而产生的模式不稳定效应。总而言之,磷硅酸盐玻璃光纤在保证良好的激光性能的情况下,既能有效抑制光子暗化现象,又能一定程度上缓解高能激光由于热光效应产生的负面影响,非常适合作为高能光纤激光的增益介质。

表 2 近年来国内外通过掺磷改善暗化的研究进展

Table 2 Research progress of improving darkening by phosphorus doping in recent years

Year	Researcher	Conclusion	Reference
2004	Zhou Q L	Silicate glass is more prone to darkening than phosphate glass	[43]
2006	Lee Y W	The solubility of rare earth ions in phosphate glass is higher	[44]
2007	Shubin A V	Yb doped phosphorosilicate glass fiber has stronger resist darkening ability than Yb doped aluminosilicate	[36]
2008	Jetschke S	Oxygen defects are not easily produced in phosphate glass, and the probability of color center formation is small	[45]
2008	Lee Y W	Rare earth ions are more soluble in phosphate glass	[37]
2011	Likhachev M E	Phosphate glass has great solubility of rare earth ions	[35]
2012	Deschamps T	Phosphate has higher electron transfer absorption band and is easier to improve the solubility of rare earth ions	[46]
2020	Liu R	It is verified that Ce doping can significantly improve the photon darkening of Yb doped fiber It is proposed that the suppression mechanism of photon darkening in Yb/Ce/P co doped aluminosilicate fiber is the synergistic suppression of doping components	[47]
2020	Liu B	With the increase of P/Al ratio, the Yb—O—P bond is gradually replaced by the Yb—O—Al bond, which improves the photon darkening, but the excessive phosphorus will also lead to the generation of new defects in the fiber	[48]

4.2 L-band 掺铒光纤放大器

在传统的光纤光缆通信应用中,由于光信号在光缆中传输存在着衰减,往往需要在光缆的传输方向上连接电再生放大器从而通过光电转化实现光信号的放大及补偿。但是,电放大的速率慢且成本高,极大地限制了光通信的传输容量及传输质量的提升。1987年,第一个能实现 $1.5\ \mu\text{m}$ 光放大的单模掺铒光纤放大被研制出来,这种无需经过传统的光电转化即可实现光信号放大的光放大器极大地促进了全球光通信的发展。但是,随着万物互联以及移动通信技术的发展,人们对光通信容量的需求也越来越大,传统的商用掺铒光纤放大器的放大带宽已经不能满足这些技术应用的需求。目前,可提升光通信容量的方法很多,相较于严苛的色散管理技术以及存在复用极限的波分复用技术,通过拓宽掺铒光纤放大器的放大带宽,从根本上增大光纤的通信带宽是解决这一问题最简单有效的途径。

1990年,英国 Massicott 等发现,如果将掺铒光纤的长度控制在一定长度,即可使铒离子的粒子反转数稳定在较低水平(约 0.4),从而实现 L 波段的光放大,增益范围在 $1570\sim 1610\ \text{nm}$,增益大于 25 dB,相较于 C-band 跃迁发光,L-band 跃迁发光处于 Er^{3+} 离子发光

带尾且吸收系数较小。但是由于其本征增益谱较为平坦,增益起伏在 1 dB 内有效带宽可达 30 nm。然而,目前常规的 L-band 铒纤增益带宽为 $1575\sim 1610\ \text{nm}$,已经远远不能满足现代通信容量的需求。而 L-band 增益拓宽的主要阻碍因素是信号光激发态吸收 (SESA),即 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 的吸收跃迁,其吸收中心位于 1690 nm, L-band 的长波极限刚好处于 SESA 的吸收短波极限,所以,要想实现 L-band 带宽拓展就需要通过对光纤组分的裁剪实现 SESA 吸收波长的短波极限向长波方向移动。1998 年日本 Kakui 等^[49]对不同磷铝比例掺杂下铒纤在 $1.58\ \mu\text{m}$ 的放大特性进行了研究,通过对比单掺铝、铝磷共掺 (Al 质量分数 2%, P 质量分数 5%)、铝磷共掺 (Al 质量分数 0.5%, P 质量分数 8%) 三种组分的光纤受激发射、激发态吸收截面以及增益光谱发现, P/Al 比例越高,激发态吸收的短波极限越靠近长波方同时受激发射的发光带尾也越向长波方向拓展,从而使得高 P/Al 比例的掺铒光纤增益光谱增益带宽较宽,长短波极限分别为 1564 nm 和 1620 nm。2003 年丹麦朗讯公司 Ellison 等^[50]对铝镧掺杂石英光纤与铝磷镧掺杂石英光纤 L-band 光放大特性进行了比较,铝镧掺杂 L-band 石英光纤增益带宽为 49 nm ($1564\sim 1613\ \text{nm}$),而铝磷镧掺杂 L-band 石英光

纤增益带宽为 59 nm (1563~1622 nm),长波极限可拓展至 1622 nm,增益波动(G_{\max}/G_{\min})小于 25%,并且该光纤与标准的通信光纤熔接损耗仅有 0.15 dB@1550 nm,如图 5 所示。2021 年华南理工大学 Chen 等^[51]采用 MCVD 方法成功制备出钕共掺磷硅酸盐

玻璃光纤,该光纤成功将 L-band 的放大长波极限拓宽至 1623 nm,通过 -3.7 dBm 的信号光和 720 mW 的 1480 nm 泵浦光实现了 20 dB 增益且长波极限拓宽至 1623 nm。

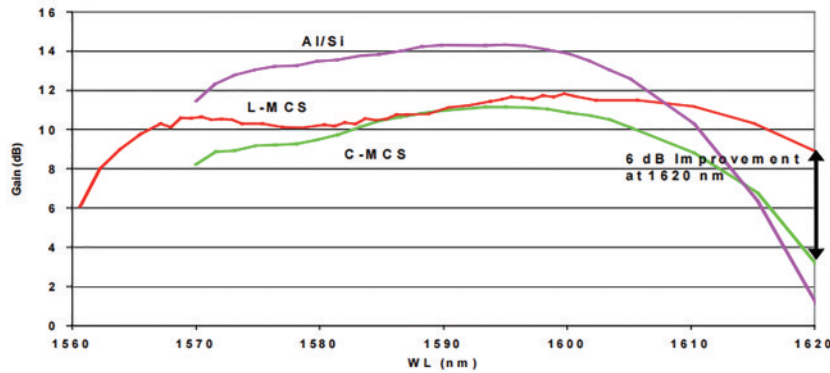


图 5 不同玻璃基质的钕纤增益谱^[50]

Fig. 5 Erbium fiber gain spectra of different glass substrates^[50]

由此可见,掺钕磷硅酸盐玻璃光纤对于 L-band 光放大的增益带宽以及拓展增益极限都有极大的优势且与纯石英通信光纤熔接损耗小,为解决目前光通信方面传输容量小提供了一种切实可行的途径。

5 结束语

本文通过介绍几种主流的发光玻璃制备方法及其掺磷技术,着重分析了目前常用的化学气相沉积法在制备高磷掺杂含量、轴向均匀以及折射率剖面平整无凹陷的光纤预制棒时遇到的挑战,并总结出几种较为有效的改善方法。此外,相较于主流的 MCVD 制备方法,溶胶凝胶法和基于玻璃分相技术获得的多孔玻璃液相掺磷技术可大大减少磷的扩散及挥发,无论是对于磷硅酸盐发光玻璃的外形、尺寸还是磷的掺杂量及掺杂的均匀性方面都有着卓越的表现,值得一提的是,利用多孔玻璃具有较大的表面积以及极强的吸附能力,在制备发光材料时可容纳大量的发光离子而不产生团簇现象,因此可有效解决由于发光离子掺杂浓度低而导致的增益带宽不足、发光效率过低等问题。目前,针对光通信和高能激光等领域,磷硅酸盐发光玻璃因其玻璃网络中丰富的 P=O 双键以及在发光离子周围形成的局域配位环境,有效提高了发光离子的发光效率,在有源光纤应用方面更是避免了掺钕光纤在长时间高功率运行时出现的光子暗化现象,此外,还有效拓宽了掺钕 L-band 光纤增益带宽,为增加通信容量提供了一种行之有效的方法。总而言之,磷硅酸盐发光玻璃在光功能玻璃方面展现出了优异的光学性能,并有很大潜力成为解决发光领域瓶颈问题的关键材料。后续需要针对磷硅酸盐玻璃的制备方法进行优化,解决化学气相沉积法制备过程中存在的问题,同时逐渐完善多孔玻璃技术以及溶胶凝胶技术路线,争取为制

备高质量的磷硅酸盐玻璃提供更多的技术思路。

参 考 文 献

- [1] 刘自军,杨旅云,戴能利,等.长波紫外激发下的三基色发光玻璃[J].物理学报,2011,60(4):047806.
Liu Z J, Yang L Y, Dai N L, et al. Tri-color luminescence glass under long-wavelength ultraviolet excitation[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(4): 047806.
- [2] Zhou Z H, Liu W, Yan H Z, et al. Nonlinear thermal emission and visible thermometry[J]. Advanced Photonics, 2022, 4(4): 045001.
- [3] Zou J H, Hong J F, Zhao Z, et al. 3.6 W compact all-fiber Pr³⁺-doped green laser at 521 nm[J]. Advanced Photonics, 2022, 4(5): 056001.
- [4] 徐美君,杜念娟.磷酸盐玻璃国内外发展概况[J].建材世界,2009,30(3):53-57.
Xu M J, Du N J. Phosphate glass development at home and abroad[J]. The World of Building Materials, 2009, 30(3): 53-57.
- [5] Fang J C, Hu J B, Zhong Y N, et al. 3D waveguide device for few-mode multi-core fiber optical communications [J]. Photonics Research, 2022, 10(12): 2677-2685.
- [6] Tian J D, Wang Z H, Xiao Q R, et al. On the initiation of fiber fuse damage in high-power ytterbium-doped fiber lasers[J]. Photonics Research, 2022, 10(11): 2513-2525.
- [7] Yu L P, Liang J H, Huang S T, et al. Generation of single solitons tunable from 3 to 3.8 μm in cascaded Er³⁺-doped and Dy³⁺-doped fluoride fiber amplifiers[J]. Photonics Research, 2022, 10(9): 2140-2146.
- [8] Ye J, Ma X Y, Zhang Y, et al. Revealing the dynamics of intensity fluctuation transfer in a random Raman fiber laser[J]. Photonics Research, 2022, 10(3): 618-627.
- [9] Gan F X. Structure, properties and applications of chalcogenide glasses: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 140: 184-193.

- [10] Wang F, Slivken S, Razeghi M. Harmonic injection locking of high-power mid-infrared quantum cascade lasers[J]. *Photonics Research*, 2021, 9(6): 1078-1083.
- [11] MacChesney J B, O'Connor P B, Presby H M. A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fibers[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1974, 62(9): 1280-1281.
- [12] Carter A L G, Poole S B, Sceats M G. Flash-condensation technique for the fabrication of high-phosphorus-content rare-earth-doped fibres[J]. *Electronics Letters*, 1992, 28(21): 2009-2011.
- [13] Vienne G. Fabrication and characterisation of ytterbium-erbium codoped phosphosilicate fibres for optical amplifiers and lasers[EB/OL]. (1997-09-01) [2022-10-08]. <https://www.semanticscholar.org/paper/Fabrication-and-characterisation-of-codoped-fibres-Vienne/22f91b3884fe13ac779daffa43a02b006fc80453>.
- [14] Krichhof J, Unger S, Grau L, et al. A new MCVD technique for increased efficiency of dopant incorporation in optical fibre fabrication[J]. *Crystal Research and Technology*, 1990, 25(2): K29-K34.
- [15] Pal M, Sen R, Paul M C, et al. Investigation of the deposition of porous layers by the MCVD method for the preparation of rare-earth doped cores of optical fibres[J]. *Optics Communications*, 2005, 254(1/2/3): 88-95.
- [16] Abramov A N, Bubnov M M, Vechkanov N N, et al. Fabrication of heavily Er_2O_3 doped aluminophosphosilicate glass fibers[J]. *Inorganic Materials*, 2010, 46(4): 439-444.
- [17] Kirchhof J, Unger S, Schwuchow A, et al. Spatial distribution effects and laser efficiency in Er/Yb-doped fibers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5350: 222-233.
- [18] Lipatov D S, Guryanov A N, Yashkov M V, et al. Fabrication of Yb_2O_3 - Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 optical fibers with a perfect step-index profile by the MCVD process[J]. *Inorganic Materials*, 2018, 54(3): 276-282.
- [19] Zhang Z X, Jiang Z W, Peng J G, et al. Fabrication and characterization of Er^{3+} : Yb^{3+} Co-doped phosphosilicate fibers[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(5): 485-488.
- [20] 刘宇. 溶胶凝胶法制备掺杂硅酸盐激光玻璃及其性能分析[D]. 北京: 北京工业大学, 2020.
Liu Y. Preparation of doped silicate laser glass by sol gel method and its performance analysis[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2020.
- [21] 刘自军. 掺稀土硅酸盐玻璃发光特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
Liu Z J. Study on luminescence characteristics of rare earth doped silicate glass[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [22] Liu Y G, Wang S Y, Zhang D C, et al. Broadband luminescence at 1.5 μm of Er P co-doped high silica glass by nanoporous doping technology[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 575: 121206.
- [23] Digiovanni D J, MacChesney J B, Kometani T Y. Structure and properties of silica containing aluminum and phosphorus near the AlPO_4 join[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 113(1): 58-64.
- [24] Likhachev M E, Bubnov M M, Zotov K V, et al. Effect of the AlPO_4 join on the pump-to-signal conversion efficiency in heavily Er-doped fibers[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(21): 3355-3357.
- [25] Shao C Y, Wang F, Jiao Y, et al. Relationship between glass structure and spectroscopic properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ -doped silica glasses[J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(5): 1169-1181.
- [26] Vienne G G, Brocklesby W S, Brown R S, et al. Role of aluminum in ytterbium-erbium codoped phosphoaluminosilicate optical fibers[J]. *Optical Fiber Technology*, 1996, 2(4): 387-393.
- [27] Wang S Y, Liu Y G, Zhang D C, et al. Tailoring of communication band luminescence for super broadband optical amplifier based on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ co-doped nanoporous silica glass[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 18913-18919.
- [28] Liu Y G, Wang S Y, Zhang D C, et al. Broadband luminescence at 1.5 μm of Er P co-doped high silica glass by nanoporous doping technology[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 575: 121206.
- [29] Wang S, Lou F, Yu C, et al. Influence of Al^{3+} and P^{5+} ion contents on the valence state of Yb^{3+} ions and the dispersion effect of Al^{3+} and P^{5+} ions on Yb^{3+} ions in silica glass[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(22): 4406-4414.
- [30] Xu W B, Ren J J, Shao C Y, 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]. *Journal of Luminescence*, 2015, 167: 8-15.
- [31] Cao J K, Xue Y F, Peng J, et al. Enhanced NIR photoemission from Bi-doped aluminoborate glasses via topological tailoring of glass structure[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 102(4): 1710-1719.
- [32] Zhang D C, Wang S Y, Liu Y G, et al. Regulation of bismuth valence in nano-porous silica glass for near infrared ultra-wideband optical amplification[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(23): 32619-32625.
- [33] Unger S, Schwuchow A, Jetschke S, et al. Optical properties of Yb-doped laser fibers in dependence on codopants and preparation conditions[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6890: 689016.
- [34] Unger S, Schwuchow A, Jetschke S, et al. Influence of aluminum-phosphorus codoping on optical properties of ytterbium-doped laser fibers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7212: 72121B.
- [35] Lee Y W, Sinha S, Dignonnet M, et al. Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb^{3+} -doped phosphate fibres[J]. *Electronics Letters*, 2008, 44(1): 14-16.
- [36] Shubin A V, Yashkov M V, Melkumov M A, et al. Photodarkening of aluminosilicate and phosphosilicate Yb-doped fibers[C]//2007 European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference, June 17-22, 2007, Munich, Germany. New York: IEEE Press, 2007.
- [37] Lee Y W, Sinha S, Dignonnet M J F, et al. Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb^{3+} -doped

- phosphate fibres[J]. *Electronics Letters*, 2008, 44(1): 14-16.
- [38] Engholm M, Tuggle M, Kucera C, et al. On the origin of photodarkening resistance in Yb-doped silica fibers with high aluminum concentration[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(1): 115-126.
- [39] Bobkov K K, Mikhailov E K, Zaushitsyna T S, et al. Properties of silica based optical fibers doped with an ultra-high ytterbium concentration[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2022, 40(18): 6230-6239.
- [40] Shao C Y, Ren J J, Wang F, et al. Origin of radiation-induced darkening in Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺-doped silica glasses: effect of the P/Al ratio[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(10): 2809-2820.
- [41] Yoo S, Basu C, Boyland A J, et al. Photodarkening in Yb-doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(12): 1626-1628.
- [42] Tekgöl E K, Midilli Y, Çamiçi H C, et al. Effects of gamma radiation on Yb-doped Al-P-silicate optical fibers [J]. *Applied Physics B*, 2022, 128(9): 170.
- [43] Zhou Q L, Xu L, Liu L Y, et al. Study on the laser-induced darkening in Nd-doped laser glasses[J]. *Optical Materials*, 2004, 25(3): 313-319.
- [44] Lee Y W, Sinha S, Dignonnet M F, et al. 20 W single-mode Yb³⁺-doped phosphate fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(22): 3255-3257.
- [45] Jetschke S, Unger S, Schwuchow A, et al. Efficient Yb laser fibers with low photodarkening by optimization of the core composition[J]. *Optics Express*, 2008, 16(20): 15540-15545.
- [46] Deschamps T, Ollier N, Vezin H, et al. Clusters dissolution of Yb³⁺ in codoped SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ glass fiber and its relevance to photodarkening[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(1): 014503.
- [47] 刘锐. 高功率光纤激光器用掺镱光纤的设计、制备和性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- Liu R. Design, Fabrication and performance of ytterbium doped fiber for high power fiber lasers[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.
- [48] 刘波. 掺镱光纤光子暗化效应研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020.
- Liu B. Study on photon darkening effect of Yb-doped fiber[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2020.
- [49] Kakui M, Kashiwada T, Nishimura M. Optical amplification characteristics around 1.58 μm of silica-based erbium-doped fibers containing phosphorous/alumina as Codopants[C]//*Optical Amplifiers and Their Applications 1998*, July 27, 2006, Vail, Colorado, United States. Washington, D. C.: Optica Publishing Group, 2006: AB2.
- [50] Ellison A J G, Goforth D E, Samson B N, et al. Extending the L-band to 1620 nm using MCS fiber[C]//*Optical Fiber Communication Conference and Exhibit. Technical Digest Postconference Edition (IEEE Cat. 01CH37171)*, March 17-22, 2001, Anaheim, CA, USA. New York: IEEE Press, 2003: TuA2.
- [51] Chen Y, Lou Y, Gu Z M, et al. Extending the L-band amplification to 1623 nm using Er/Yb/P co-doped phosphosilicate fiber[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(23): 5834-5837.