

凝胶老化对镱铝共掺 SiO₂ 粉晶化和光谱性能的影响

尹圣楠^{1,2}, 杨 科^{1,2}, 韩 帅^{1,2}, 周秦岭¹, 许文彬^{1,2}, 王 璠^{1,2}, 胡丽丽¹, 陈丹平¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800;

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 采用 SiCl₄ 水解法制备了镱铝共掺石英光纤纤芯原料粉, 在 O₂ 氛围下 1100 °C 烧结除羟基处理后, 原料粉析出了 α-石英相。对镱铝共掺硅酸凝胶进行了常温老化和高压釜高温高压老化处理。测试结果表明, 老化处理有效地抑制了镱铝共掺石英玻璃原料粉的析晶行为, Yb³⁺ 的荧光强度和荧光寿命得到提高, 说明高压釜处理可缩短老化处理时间并提高荧光性能, 是制备镱铝共掺石英玻璃原料粉的重要工艺。

关键词 材料; 抑制析晶; 凝胶老化; Yb³⁺/Al³⁺ 共掺石英玻璃原料粉

中图分类号 TN244 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0816001

Influences of Gel Aging on Crystallization and Spectroscopic Property of Yb³⁺/Al³⁺ Co-Doped SiO₂ Powders

Yin Shengnan^{1,2}, Yang Ke^{1,2}, Han Shuai^{1,2}, Zhou Qinling¹, Xu Wenbin^{1,2},
Wang Fan^{1,2}, Hu Lili¹, Chen Danping¹

¹Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Raw material powders of Yb³⁺/Al³⁺ co-doped silica fiber core are fabricated with the SiCl₄ hydrolysis method, and the α-silica phase is precipitated after the sintering treatment of removing hydroxyl at 1100 °C under the atmosphere of O₂. The Yb³⁺/Al³⁺ co-doped silicic acid gels are treated by the normal temperature aging and the high-temperature high-pressure aging in an autoclave. The test results show that the aging treatment can effectively suppress the crystallization of Yb³⁺/Al³⁺ co-doped silica glass raw material powders and the fluorescence intensity and lifetime of Yb³⁺ are enhanced. It is validated that the autoclave treatment can shorten the aging time and enhance the fluorescence property, which is an important process of preparing Yb³⁺/Al³⁺ co-doped silica glass raw material powders.

Key words materials; inhibition of crystallization; gel aging; Yb³⁺/Al³⁺ co-doped silica glass powder

OCIS codes 160.2290; 160.2750; 300.6340; 300.6560

1 引 言

光纤激光器具有结构紧凑、光学质量高、性能稳定、能量转换效率高、使用方便等优点, 高功率、高光度的光纤激光器在科学研究、工业、医疗和国防等领域有着广泛的应用^[1-2]。为了提高光纤的非线性和激光损伤阈值, 大模场光纤成为重要的发展方向^[3-4]。

对于稀土掺杂光纤激光器而言, 纤芯预制棒的制备一直都是核心技术^[5-6]。目前, 传统的工艺主要是改进的化学气相沉积法(MCVD)^[7-8], 但这种工艺难以制备纤芯区折射率起伏在 10⁻⁴ 量级、数值孔径低于 0.06、芯径大于 30 μm 的大模场光纤^[9]。为了克服 MCVD 的缺点, 国际上不断出现新的制备技术, 如纳米粒子直

收稿日期: 2016-12-30; 收到修改稿日期: 2017-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(51272262, 61405215)

作者简介: 尹圣楠(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事光学玻璃方面的研究。E-mail: ysnan22@siom.ac.cn

导师简介: 陈丹平(1960—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事光学玻璃方面的研究。

E-mail: d-chen@mail.siom.ac.cn (通信联系人)

接沉积法、管外气相沉积法、轴向气相沉积法、溶胶-凝胶法等^[10-12]。其中,德国 Heraeus 公司研发的制备大尺寸稀土掺杂石英玻璃棒的烧结法具有明显优势,制备的单纤已实现超过 5 kW 的稳定输出^[13-14]。

烧结法制备稀土掺杂石英玻璃棒的主要工艺过程是用 SiCl_4 水解法制备稀土掺杂石英玻璃原料粉,将掺杂的玻璃原料粉造粒、高温烧结成玻璃棒^[15]。采用熔融法制备石英玻璃,高温和玻璃熔融液的低粘度提高了稀土离子的迁移活性^[16]。稀土离子半径较大,很难进入玻璃结构网络,容易形成分相和团簇,吸收激发光后产生交叉弛豫,使发光效率和吸收激发光的能力降低。这是导致高功率时光纤产生上转换发光、光子暗化、光散射、光纤发热和模式场不稳定等的主要原因^[17]。解决稀土在石英玻璃中的分相,目前有两个比较有效的方法,一是共掺铝离子来提高稀土离子在玻璃结构中的分散程度^[18-19],二是采用烧结法制备稀土掺杂石英玻璃。烧结法的温度远低于熔融法的,玻璃粘度高,稀土离子迁移能力低,玻璃难以产生分相。

虽然非晶态的石英粉有非常好的高温稳定性,但在 1200~1600 °C 温度范围内容易析晶,特别是共掺入铝和稀土离子时,其高温稳定性会明显下降。玻璃是非等比化合物,在其形成范围内组成连续可调^[20]。但晶体是等比化合物,其组成固定。若稀土掺杂石英粉产生析晶,则会造成局部稀土离子浓度过高,后续烧结和熔融很难再将稀土均匀分散。粉末烧结法制备工艺在低于 1100 °C 时,慢速升温排除粉末间的气体等,之后快速升温到 1750 °C 左右将粉体烧结成透明玻璃棒。如果能控制粉体在 1100 °C 长时间烧结不析晶,就可能有效抑制整个烧结过程中的析晶程度,同时也不需要将原料粉熔化,降低了烧结温度,减小了玻璃分相倾向。

采用溶胶-凝胶法和 SiCl_4 水解法均容易制备得到非晶态的稀土掺杂石英粉,但由于溶胶-凝胶法难以去除残留碳,因此本文选择 SiCl_4 水解法制备稀土掺杂原料,通过老化工艺来抑制稀土掺杂石英玻璃原料粉在高温烧结过程中的析晶,提高了石英玻璃原料粉的高温稳定性。

2 实验方法

2.1 实验原料

本实验所用化学试剂主要有: SiCl_4 (优级纯,阿拉丁试剂),去离子水, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (优级纯,阿拉丁试剂), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (优级纯,阿拉丁试剂)。

2.2 样品制备

表 1 列出了每个样品的玻璃组分。根据表 1 配方计算称量 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并将其溶解于去离子水中。在室温和磁力搅拌条件下,用 O_2 将 SiCl_4 带入到上述水溶液中,进行水解反应,得到掺杂的硅酸凝胶。将 4#、5#、6#、7# 制备所得凝胶分别常温静置老化处理 0, 18, 25, 46 d。将 8#、9# 制备所得凝胶进行高压釜 90 °C 高温高压老化处理 24 h 和 48 h。将 1#~9# 的凝胶加热烘干后置于通 O_2 的管制炉中进行 1100 °C、2 h 除羟基及造粒处理,得到石英玻璃原料粉。表 2 为电感耦合等离子体(ICP)原子发射光谱测试所得老化处理前后样品的掺杂物含量,可以看出,老化处理前后样品的掺杂物含量变化甚微。

表 1 老化处理的技术参数及 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂石英玻璃原料粉组分

Table 1 Technical parameters of aging treatment and compositions of $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ -doped silica glass powders

Sample No.	Mole fraction / %			Technical parameter
	Yb_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	
1 #	-	-	100.0	-
2 #	0.1	-	99.9	-
3 #	-	1.0	99.0	-
4 #	0.1	1.0	98.9	-
5 #	0.1	1.0	98.9	18 d at 25 °C
6 #	0.1	1.0	98.9	25 d at 25 °C
7 #	0.1	1.0	98.9	46 d at 25 °C
8 #	0.1	1.0	98.9	24 h in autoclave (90 °C)
9 #	0.1	1.0	98.9	48 h in autoclave (90 °C)

表 2 老化处理前后样品掺杂物含量

Table 2 Doping contents of samples before and after aging treatment

Situation	Mass fraction / %	
	Yb ³⁺	Al ³⁺
Before aging treatment	0.63	0.99
After aging treatment	0.60	0.95

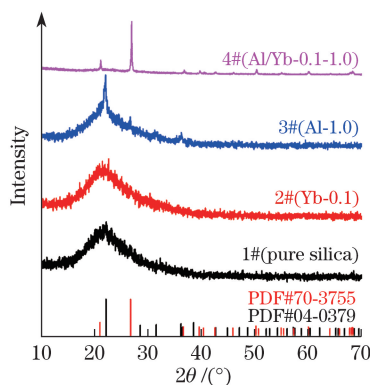
2.3 测试及表征

采用美国 Thermo Fisher 公司生产的型号为 ICAP 6300 的 ICP 原子发射光谱仪分析石英玻璃原料粉的元素组成。采用荷兰 PANalytical 公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析玻璃原料粉的析晶状况。采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus FTIR 型红外光谱仪分析玻璃原料粉的结构。荧光光谱和 Yb³⁺ 在 1020 nm 处的荧光寿命由英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 型荧光光谱仪测试, 荧光光谱测试所用激发源为 915 nm 激光器, 荧光寿命测试采用激发波长为 915 nm 的半导体脉冲光源。

3 结果与讨论

3.1 Al³⁺/Yb³⁺ 掺杂对石英玻璃原料粉晶化性能的影响

Al³⁺ 单掺、Yb³⁺ 单掺和 Al³⁺/Yb³⁺ 共掺对石英玻璃原料粉晶化性能的影响如图 1 所示。1# 样品是利用 SiCl₄ 水解法制备所得的纯 SiO₂, 经过 1100 °C 高温处理后其 XRD 图是一个散射峰包, 微观结构为非晶态。2# 样品为 Yb³⁺ 单掺石英玻璃原料粉, Yb³⁺ 的引入没有对 XRD 产生影响, 微观结构仍为非晶态。这是因为少量的 Yb³⁺ 可被石英玻璃分散, 无法形成异相形核点, 所以对石英玻璃原料粉的晶化性能无影响。3# 样品为 Al³⁺ 单掺石英玻璃原料粉, 在制备过程中, SiCl₄ 的大量水解使得溶液呈强酸性, Al 来不及完全取代 Si 的位置形成 Si—O—Al, 大部分只能以 Al³⁺ 的形式存在于凝胶中, 干燥后转化为 Al₂O₃ 成为异相成核点; 又由于 SiCl₄ 水解制备所得的 SiO₂ 颗粒粒度较小, 表面能较大, 更容易在 1100 °C 氧化气氛下析晶^[21], 因此在 XRD 图中可以看出明显的衍射峰。其中衍射角 2θ 为 22° 的衍射峰与 α-石英的标准粉末衍射数据文件 (PDF) 卡片 (PDF # 04-0379) 完全吻合, 而 2θ 为 26.6° 的衍射峰与 α-石英的标准 PDF 卡 (PDF # 70-3755) 完全吻合。由于非晶态 SiO₂ 的结构与晶体 α-石英的结构近似, 因此析出 α-石英的趋势更为明显^[22], 但一小部分 Al³⁺ 已取代了 Si 的位置, 改变了 SiO₂ 的内部结构, 致使析出部分 α-石英相。4# 样品为 Al³⁺/Yb³⁺ 共掺石英玻璃原料粉, 其衍射峰与 α-石英的标准 PDF 卡 (PDF # 70-3755) 完全一致。这是因为在制备过程中, 由于 SiCl₄ 水解速度过快, 凝胶局部形成了纯 SiO₂ 的团簇体, 这对于 Al³⁺/Yb³⁺ 共掺的硅酸凝胶来说又是一个异相成核点, Al³⁺ 和 Yb³⁺ 同时加入促使稀土离子成为 Al³⁺ 结构的一部分, 改变了非晶态 SiO₂ 原先的结构, 使粉体更易于析出 α-石英相。如何抑制 Al³⁺/Yb³⁺ 共掺石英玻璃原料粉在烧结过程中的析晶成为了研究的主要内容。

图 1 1100 °C 烧结 2 h 后 Al³⁺/Yb³⁺ 掺杂的石英玻璃原料粉 XRD 图Fig. 1 XRD patterns of Al³⁺/Yb³⁺-doped silica glass powders after sintering at 1100 °C for 2 h

3.2 老化处理对石英玻璃原料粉晶化性能的影响

对老化处理过的石英玻璃原料粉进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,随着老化处理时间的增加,镱铝共掺石英玻璃原料粉的析晶行为得到抑制,静置 25 d 后已出现明显的非晶散射峰包,而静置 46 d 后的 α -石英相析晶峰已几乎消失。这说明溶胶发生凝胶以后,凝胶的性质及组分并没有完全固定下来,凝胶中存在大量的断键和因水解过快而产生的纯 SiO_2 团簇体。在老化处理过程中, Al^{3+} 和 Yb^{3+} 通过扩散进入到纯 SiO_2 结构中,致使其组分向凝胶组分不断逼近,异相成核点逐渐消失。同时它们与凝胶中大量存在的断键连接,形成固定的网状骨架结构, Al^{3+} 作为网络调整剂,使 Yb^{3+} 均匀填充在无规则网络的间隙中间。

长时间静置虽然可以抑制 $\text{Al}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺石英玻璃原料粉的析晶,但是周期太长,不利于未来的规模化生产。为此,本文采用高温高压的方法来缩短老化时间。图 2(b)所示为对掺杂硅酸凝胶进行高压釜高温高压老化处理 24 h 和 48 h 后所得石英玻璃原料粉的 XRD 图。图中 8# 样品的析晶峰强度与 6# 样品的类似,9# 样品的析晶峰强度与 7# 样品的相似,说明采用高压釜处理可以将老化时间由 46 d 降到 2 d。在高温高压下, Al^{3+} 和 Yb^{3+} 更容易扩散进入到纯 SiO_2 结构中,大量存在的断键也能更快地连接形成固定的网状骨架结构,大大缩短了常温老化的时间,效果更优。

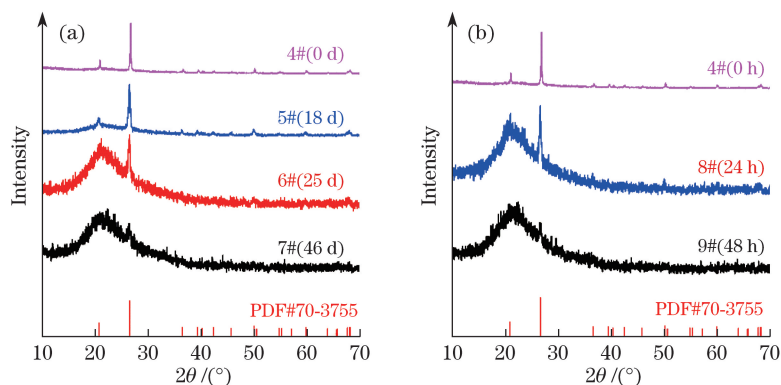


图 2 1100 °C 烧结 2 h 后石英玻璃原料粉的 XRD 图。(a) 25 °C 老化处理后;(b) 90 °C 高压釜老化处理后

Fig. 2 XRD patterns of silica glass powders after sintering at 1100 °C for 2 h. (a) After aging treatment at 25 °C; (b) after aging treatment in autoclave at 90 °C

3.3 老化处理对石英玻璃原料粉红外透射光谱的影响

镱铝共掺硅酸凝胶在经过 0, 18, 25, 46 d 的常温老化后,所得掺杂石英玻璃原料粉的红外透射光谱如图 3(a)所示。其中 470 cm^{-1} 左右对应的 Si—O 弯曲振动吸收峰和 1096 cm^{-1} 左右出现的 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰的峰型和峰位均没有变化^[23]。而存在明显析晶行为的 4# 和 5# 样品的红外透射光谱在 781 cm^{-1} 和 798 cm^{-1} 左右出现发生分裂的 Si—O—Si 对称伸缩振动峰。析晶行为得到有效抑制的 6# 和 7# 样品的红外透射光谱合成为波数约为 800 cm^{-1} 的一个较宽的峰,如图 3(a)插图 B 处所示。另外,在图 3(a)的插图 A 处,与 4# 和 5# 样品相比,6# 和 7# 样品的红外透射光谱在 516 cm^{-1} 附近代表 α -石英特征的吸收峰也消失了^[24]。该规律在文献^[25]中得到验证,析晶样品与析晶行为得到有效抑制的样品的红外图谱与文献中的红外图谱基本一致。李建军等^[24]也提到,在红外光谱中,非晶态 SiO_2 的 Si—O 键的伸缩振动峰为单峰,内部质点 SiO_2 有序排列的石英晶体的红外谱带若出现分裂,则说明存在 α -石英的晶体结构。

同样,经过高压釜高温高压老化处理后的 8# 和 9# 样品也得到上述规律,样品的红外透射光谱在 800 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 对称伸缩振动单峰, 516 cm^{-1} 附近的吸收峰消失,如图 3(b)所示。故红外光谱也可以进一步表征石英玻璃原料粉的晶化性能,但敏感度不及 XRD 的。

3.4 老化处理对石英玻璃原料粉荧光光谱的影响

图 4 所示为老化处理后所得掺杂石英玻璃原料粉的荧光发光光谱。由图 4(a)可知,在常温条件下,随着老化处理时间的增加,所得石英玻璃原料粉在 915 nm 光激发下的荧光发光强度一直增强,其中 7# 样品

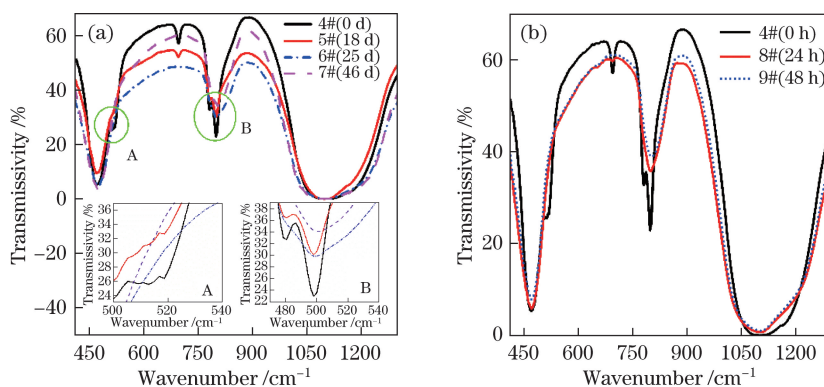


图 3 1100 °C 烧结 2 h 后石英玻璃原料粉的红外透射光谱。(a) 25 °C 老化处理后;(b) 90 °C 高压釜老化处理后
Fig. 3 Infrared transmission spectra of silica glass powders after sintering at 1100 °C for 2 h.

(a) After aging treatment at 25 °C ; (b) after aging treatment in autoclave at 90 °C

的发光强度明显大于 6# 样品的。在图 4(b)中,随着高压釜老化处理时间的增加,荧光发光强度也明显增强,其中 8# 样品的荧光发光强度已高于 7# 样品的,说明高压釜处理不仅能缩短老化处理的时间,还能大大提高样品的荧光发光强度。根据 XRD 和红外光谱等测试结果可以认为,在老化处理过程中,Al³⁺ 和 Yb³⁺ 通过扩散进入到纯 SiO₂ 结构中,与凝胶中大量存在的断键连接,Yb³⁺ 被均匀分散在无规则网络的间隙中间,提高了分散度,导致 Yb³⁺ 间的交叉弛豫减少,发光强度增强。

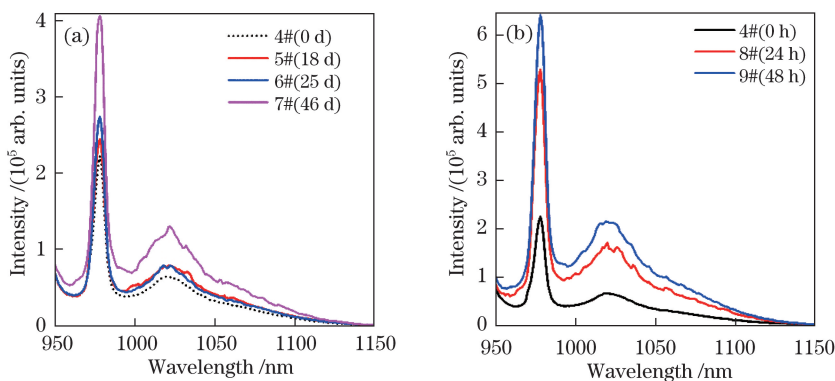


图 4 1100 °C 烧结 2 h 后石英玻璃原料粉的荧光发光光谱。(a) 25 °C 老化处理后;(b) 90 °C 高压釜老化处理后
Fig. 4 Fluorescence spectra of silica glass powders after sintering at 1100 °C for 2 h. (a) After aging treatment at 25 °C ;

(b) after aging treatment in autoclave at 90 °C

3.5 老化处理对石英玻璃原料粉荧光寿命的影响

图 5 所示为 915 nm 激发下不同样品在 1020 nm 处的发光衰减时间曲线。Yb³⁺ 的荧光随时间呈单指数衰减,通过单指数拟合得到的荧光寿命见表 3。结合图 5 和表 3 可以得出,在常温条件下,随着老化时间的增加,荧光寿命呈延长趋势,其原因为反应初期凝胶中存在浓度偏析,局部 Yb³⁺ 含量过高,产生荧光猝灭。随着老化时间的增加,Yb³⁺ 通过扩散得以均匀分布,抑制了荧光猝灭。高压釜高温高压处理后的石英玻璃原料粉的荧光寿命均比常温老化处理后样品的高,说明高压釜处理不仅能缩短老化处理的时间,还能有效延长样品的荧光寿命。

表 3 1100 °C 烧结 2 h 后石英玻璃原料粉的荧光寿命

Table 3 Fluorescence lifetimes of silica glass powders after sintering at 1100 °C for 2 h

Sample No.	4 #	5 #	6 #	7 #	8 #	9 #
Lifetime / μ s	660	518	703	742	782	767

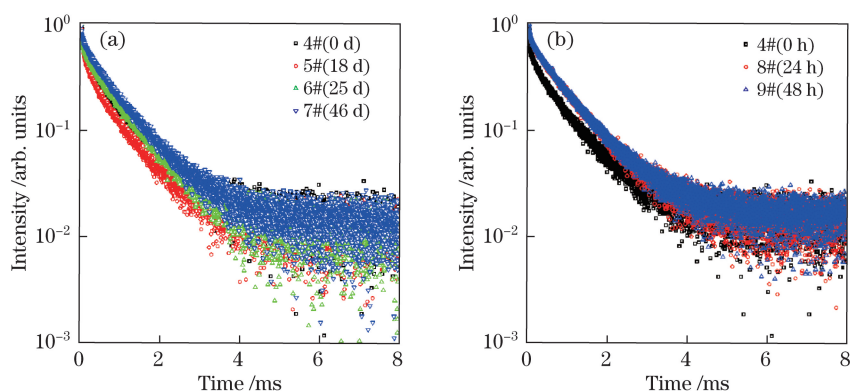


图 5 1100 °C 烧结 2 h 后石英玻璃原料粉的荧光寿命曲线。(a) 25 °C 老化处理后;(b) 90 °C 高压釜老化处理后

Fig. 5 Fluorescence lifetime curves of silica glass powders after sintering at 1100 °C for 2 h.

(a) After aging treatment at 25 °C; (b) after aging treatment in autoclave at 90 °C

4 结 论

采用 SiCl_4 水解法制备了镱铝共掺石英光纤纤芯原料粉,对硅酸凝胶进行了常温老化和高压釜高温高压老化处理,得到以下结论:

1) 采用 SiCl_4 水解法制备的纯 SiO_2 在 O_2 氛围下 1100 °C 烧结处理后仍为非晶态, Al^{3+} 掺杂样品析出 α -石英和 α -方石英相,析出 α -方石英相的趋势更明显, $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 的共掺样品析出 α -石英相;

2) 硅酸凝胶经老化处理后,镱铝共掺石英玻璃原料粉的析晶行为得到抑制,处理时间越长,效果越明显,并且高压釜能大大减少老化处理的时间;

3) 荧光光谱法分析结果表明,老化处理后 Yb^{3+} 在石英玻璃结构中的分散性增加,有效地提高了 Yb^{3+} 的荧光强度和荧光寿命,且高压釜处理后的样品效果更佳;

4) 硅酸凝胶经老化处理、高温除羟基处理后,所得镱铝共掺石英玻璃原料粉为非晶态,其组分连续可调, Yb^{3+} 均匀分散在 SiO_2 结构中,减少了 Yb^{3+} 间的交叉弛豫,提高了荧光性能;

5) 考虑到生产周期,高压釜老化处理成为制备镱铝共掺石英玻璃原料粉的重要工艺。

致 谢 本工作中的 ICP 成分测试得到了中国科学院上海光学精密机械研究所的徐永春高级实验师的大力支持,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Leich M, Just F, Langner A, *et al.* Highly efficient Yb-doped silica fibers prepared by powder sinter technology[J]. Optics Letters, 2011, 36(9): 1557-1559.
- [2] Schötz G, Just F, Leich M, *et al.* New developments in high power fiber lasers based on alternative materials[C]. SPIE, 2011, 7914: 79141U.
- [3] 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.
- [4] Schötz G, Reichel V, Leich M, *et al.* Comparison of silica-based materials and fibers in side- and end-pumped fiber lasers[C]. SPIE, 2009, 7195: 71950Q.
- [5] Li W T, Chen D P, Zhou Q L, *et al.* Watt-level output rectangular-core neodymium-doped silicate glass fiber laser[J]. Chinese Optics Letters, 2016, 14(1): 53-55.
- [6] Liu S, Zheng S P, Zheng Y K, *et al.* Radiation-induced change of OH content in Yb-doped silica glass[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(6): 5-8.
- [7] Poole S B, Payne D N, Mears R J, *et al.* Fabrication and characterization of low-loss optical fibers containing rare-earth ions[J]. Journal of Lightwave Technology, 1986, 4(7): 870-876.
- [8] Sekiya E H, Barua P, Saito K, *et al.* Fabrication of Yb-doped silica glass through the modification of MCVD process[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(42): 4737-4742.

- [9] 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.
- [10] Tammela S, Söderlund M, Koponen J, *et al.* The potential of direct nanoparticle deposition for the next generation of optical fibers[C]. *SPIE*, 2006, 6116: 61160G.
- [11] Wang J, Gray S, Walton D T, *et al.* Advanced vapor-doping all-glass double-clad fibers[C]. *SPIE*, 2008, 6890: 689006.
- [12] Hamzaoui H E, Bigot L, Bouwmans G, *et al.* From molecular precursors in solution to microstructured optical fiber: a sol-gel polymeric route[J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(2): 234-242.
- [13] Langner A, Kayser T, Schötz G, *et al.* Method for producing doped quartz glass: US20100251771A1[P]. 2010-10-07.
- [14] Schötz G, Just F, Leich M, *et al.* Design evolution, long term performance and application tests of extra large mode area (XLMA) fiber lasers[C]. *SPIE*, 2013, 8601: 86010G.
- [15] Langner A, Schötz G, Such M, *et al.* A new material for high-power laser fibers[C]. *SPIE*, 2008, 6873: 687311.
- [16] Chen Danping. Preparation and fluorescence properties of high silica luminescent glasses[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(s1): 78-85.
陈丹平. 高硅氧发光玻璃的制备及其荧光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(s1): 78-85.
- [17] Nakazawa E, Shionoya S. Cooperative luminescence in YbPO_4 [J]. *Physical Review Letters*, 1970, 25(25): 1710-1712.
- [18] Kim Y H, Paek U C, Han W T. Fiber length dependence of phase change induced by laser-diode pumping in Yb^{3+} - Al^{3+} co-doped optical fibers[J]. *Photonics Technology Letters*, 2002, 14(12): 1710-1712.
- [19] 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(6): 44-50.
- [20] Gan Fuxi. Optical glass[M]. Beijing: Science Press, 1985: 20-26.
干福熹. 光学玻璃[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 20-26.
- [21] Wen Guangwu. Crystallization kinetics of different morphologies of fused silica glass[J]. *Materials Science & Technology*, 2001, 9(1): 1-5.
温广武. 不同形态石英玻璃的析晶动力学研究[J]. *材料科学与工艺*, 2001, 9(1): 1-5.
- [22] Lu Peiwen. Inorganic material science foundation: silicate physical chemistry[M]. Wuhan: Wuhan Industry University Press, 1996: 99-101.
陆佩文. 无机材料科学基础: 硅酸盐物理化学[M]. 武汉工业大学出版社, 1996: 99-101.
- [23] 庞久寅, 王春鹏, 储富祥, 等. 水解法制备纳米二氧化硅和表征[J]. *胶体与聚合物*, 2007, 25(3): 12-14.
- [24] Li Jianjun, Liu Xiaowei, Wang yue, *et al.* Infrared spectral features of SiO_2 with different crystallinity and their implications[J]. *Infrared*, 2010, 31(12): 31-35.
李建军, 刘晓伟, 王 岳, 等. 不同结晶程度 SiO_2 的红外光谱特征及其意义[J]. *红外*, 2010, 31(12): 31-35.
- [25] Chen Hesheng, Sun Zhenya, Shao Jingchang. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(4): 934-937.
陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(4): 934-937.