



胡丽丽 等·著

# 稀土掺杂 石英光纤及应用

RARE EARTH DOPED  
SILICA FIBER AND ITS  
APPLICATIONS



 上海科学技术出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 稀土掺杂石英光纤及应用

胡丽丽 等著

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

稀土掺杂石英光纤及应用 / 胡丽丽等著. -- 上海 :  
上海科学技术出版社, 2023. 1  
ISBN 978-7-5478-6007-6

I. ①稀… II. ①胡… III. ①稀土族—掺杂—石英—  
光导纤维 IV. ①TQ342

中国版本图书馆CIP数据核字(2022)第215385号

---

稀土掺杂石英光纤及应用

胡丽丽 等著

上海世纪出版(集团)有限公司 出版、发行  
上海科学技术出版社

(上海市闵行区号景路159弄A座9F-10F)  
邮政编码 201101 www.sstp.cn

印刷

开本 787×1092 1/16 印张 26.5

字数: 650 千字

2023年1月第1版 2023年1月第1次印刷

ISBN 978-7-5478-6007-6/TQ·15

定价: 300.00 元

---

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题, 请向工厂联系调换

## 内容提要

本书以中国科学院上海光学精密机械研究所胡丽丽研究员团队多年来的研究积累和相关创新成果为素材,对其进行梳理总结,内容涉及稀土掺杂石英玻璃及光纤的发展历史、成分、结构、性质、制备工艺及其应用等。全书综合国内外同行的研究报告,把稀土掺杂石英玻璃及光纤的最新研究成果全面、系统地介绍给读者。全书共计9章,第1章系统介绍石英玻璃的结构和性质;第2章阐述掺镱石英玻璃的性质和结构,解析镱离子局域结构与镱离子光谱性质的关联性;第3章阐述稀土掺杂石英光纤的制备方法和性能表征方法;第4、第5章分别介绍掺镱包层结构和大模场微结构光纤的特点及应用;第6、第7章分别介绍1.5  $\mu\text{m}$  波段掺铒石英光纤以及2  $\mu\text{m}$  波段掺铥、钬石英光纤的最新研究进展及应用;第8章介绍掺钕石英光纤的研究进展,着重阐述最新的0.9  $\mu\text{m}$  波段的激光应用进展;第9章面向空间环境光纤激光器的应用需求,阐述耐辐照稀土掺杂石英光纤的制备及应用技术进展。

本书是国内首部系统介绍稀土掺杂石英玻璃及光纤的专业性图书:一方面突出应用导向的基础研究,具有原创性、前沿性和引领性;另一方面创作团队科研实力突出,胡丽丽研究员和团队长期从事激光玻璃、激光光纤基础研究及其制备技术研发,在稀土掺杂石英玻璃及光纤研究领域取得了大量创新性成果,为国产高功率光纤激光器提供了核心元件支撑,相关指标或国内领先或优于国外同类产品,打破了国外长期的技术封锁与垄断。因而本书学术价值较高,社会效益巨大。

本书读者对象较广,涵盖科研院所和高等院校从事光学、光子学、激光光纤及激光器研发的技术人员与广大师生,以及光纤激光器和激光光纤、激光材料行业的从业人员。

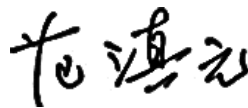
# 序一

光纤激光器因具有结构紧凑、转换效率高、光束质量高、高可靠性、易操作维护、热管理方便等优点,已成为广泛应用于激光制造、医疗、国防和科学研究等领域的主流激光器。

光纤激光器的发展和应用,离不开作为增益介质和传光介质的光纤材料的技术进步。20世纪70年代超低损耗光纤的出现,开启了光纤通信时代的到来;80年代钕、铒稀土掺杂石英光纤的研发成功,导致了EDFA在现代光网的广泛应用并发挥出重要作用;90年代以来双包层结构光纤和微结构光纤的开拓,更是带动了光纤激光器从低功率光源快速迈向高效高功率激光行列,从而很大地拓宽了应用范围。

新结构稀土掺杂石英玻璃光纤日益成为推动光纤激光器发展的不可或缺的核心部件。针对发展需求,近10多年来,胡丽丽研究团队植根于中国科学院上海光学精密机械研究所深厚的激光材料研发底蕴,从基础研究出发,系统研究了稀土掺杂石英玻璃光纤的材料性能、光纤结构及制备工艺等全链路科学技术问题,在国内率先突破了万瓦级高功率大模场掺镱激光光纤批量制备技术及应用。

胡丽丽研究团队编著的《稀土掺杂石英光纤及应用》一书是国内首部从材料角度出发系统介绍稀土掺杂石英光纤及应用的专业性图书,全面总结了稀土掺杂石英光纤的特性及其在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 波段光纤激光器应用的最新进展,提出了存在的问题,展望了未来的发展。该书可为科研院所和高等院校从事相关领域的科研技术人员与广大师生以及企业行业的技术人员,提供有价值的参考。



中国工程院院士

## 序二

自 20 世纪 60 年代初 E. Snitzer 发明光纤激光器以来,稀土掺杂石英光纤作为光纤激光器和放大器的核心元件成为信息和能量的重要载体,在通信、智能制造、测量传感、医疗、军事等领域发挥了重要作用。

中国科学院上海光学精密机械研究所长期从事激光材料及大型高功率激光器的研究工作。近 10 多年来,在稀土掺杂激光玻璃长期研究积累的基础上,胡丽丽老师团队根据国内高功率光纤激光器对稀土掺杂石英光纤国产化的迫切需求,开展了系统的稀土掺杂石英光纤的研究工作。他们应用溶胶凝胶结合高温烧结方法制备稀土掺杂石英玻璃,系统研究了稀土掺杂石英玻璃成分、结构与性能的相互关系,开发了  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  等稀土离子掺杂石英光纤,并成功实现了高功率大模场掺镱石英光纤批量制备及应用。

《稀土掺杂石英光纤及应用》一书全面总结了团队在稀土掺杂石英光纤研究方面取得的最新研究成果,是首部系统介绍稀土掺杂石英光纤及应用的专业图书。该书可为国内科研院所、高等院校的科研人员和广大师生以及激光光纤和光纤激光器的从业人员,提供有关稀土掺杂石英光纤的基础理论、设计开发、制备工艺技术及性能检测等全方位的信息,相信读者一定能从中得到很多启发。



美国光学学会会士  
美国陶瓷学会会士  
世界陶瓷科学院院士

# 前 言

自 1961 年 E. Snitzer 首次提出光纤激光器的概念以来,光纤激光器经历了从最初的研究阶段,到 20 世纪 80 年代以掺铒光纤放大器为主的发展及光通信应用的开端,再到 20 世纪 90 年代末以来以掺镱光纤激光器为代表的快速发展和应用普及阶段。光纤激光器因其结构紧凑、墙插效率高、光束质量高、高可靠性、易操作维护、受环境因素影响小等优点,已广泛应用于先进制造、通信、测量传感、医疗、国防和科学研究等领域。

稀土掺杂石英光纤是光纤激光器和放大器的核心元件,伴随着光纤激光器和放大器的发展,稀土掺杂石英光纤的激光波长从最初的  $1\ \mu\text{m}$  扩展到现在的可见光到  $2\ \mu\text{m}$ ,单纤输出功率从最初的毫瓦级发展到现在的单模万瓦级,光纤结构从最初的双包层过渡到三包层以及微结构光纤。其制备技术也得到快速发展。

众所周知,自 1970 年美国康宁公司采用 MCVD 技术首次获得  $20\ \text{dB/km}$  低损耗石英光纤以来,1985 年英国南安普顿大学采用 MCVD 技术成功研制了低损耗掺铒和掺铒石英光纤,开启了掺铒光纤放大器在光通信领域的应用。1988 年 E. Snitzer 首次提出双包层掺铒石英光纤结构,使得光纤激光器亮度和功率的大幅提升成为可能。1999 年国际上首次实现掺镱石英光纤激光器百瓦输出功率的突破,在随后的十余年伴随着激光二极管的发展,掺镱石英光纤激光器实现了单纤单模万瓦激光输出。2000 年英国巴斯大学首次报道了掺镱光子晶体光纤的研究结果,2003 年德国耶拿大学首次用大模场掺镱光子晶体光纤实现高平均功率激光输出,为高峰值功率脉冲光纤激光器提供了增益光纤的解决方案。稀土掺杂石英光纤的不断研发,不仅推动了光纤激光器与放大器在光通信和测量传感领域的应用,同时极大地推进了以掺镱光纤激光器为代表的高功率光纤激光器在工业加工、医疗、军事领域的应用步伐。目前稀土掺杂石英光纤已经成为通信光纤放大器、高功率和工业光纤激光器不可或缺的增益材料。

迄今为止,包含稀土掺杂石英光纤专业知识内容的中文专著主要有:姜中宏主编的《新型光功能玻璃》(化学工业出版社,2008 年)、楼祺洪编著的《高功率光纤激光器及其应用》(中国科学技术大学出版社,2009 年)、闫大鹏编著的《工业光纤激光器》(华中科技大学出版社,2022 年)、王廷云编著的《特种光纤与光纤通信》(上海科学技术出版社,2016 年)。这四部专著分别侧重光功能玻璃、高功率光纤激光器、工业光纤激光器、通信用特种光纤。此外,杨中民等编著的《复合玻璃光纤》(华南理工大学出版社,2021 年)专门介绍了多组分玻璃以及纳米晶、晶体、半导体、金属及有机材料与玻璃复合的新型光纤。鉴于稀土掺杂石英光纤在光纤激光器和放大器中的重要性,迫切需要有一本专门介绍稀土掺杂石英光纤及应用的书籍,帮助大家系统了解稀土掺杂石英光纤的最新研究开发及应用进展。

本书以中国科学院上海光学精密机械研究所胡丽丽研究员团队 10 多年来在稀土掺杂石英光纤方面的研究积累和相关创新成果为素材,适当综合国内外同行的研究报道,详细介绍了

稀土掺杂石英光纤的纤芯玻璃成分、性质与结构、稀土掺杂石英光纤设计及制备、参数测量、光纤性质及应用,力图把稀土掺杂石英光纤及应用的最新研究成果全面、系统地介绍给读者。全书共计9章,第1章系统介绍石英玻璃基本性质和稀土掺杂石英光纤的概况;第2章重点阐述掺镱石英玻璃的性质和结构,解析镱离子局域结构与镱离子光谱性质的关联性;第3章重点阐述稀土掺杂石英光纤的制备方法和性能表征方法;第4章和第5章分别介绍掺镱包层结构和大模场微结构光纤的结构、性能及应用;第6章介绍 $1.5\mu\text{m}$ 波段应用的掺铒石英光纤最新研究进展及应用;第7章介绍 $2\mu\text{m}$ 波段应用的掺铥、钬石英光纤最新研究进展及应用;第8章着重围绕 $0.9\mu\text{m}$ 波段和 $1\mu\text{m}$ 波段可调谐激光的应用,介绍掺铈和镱铈共掺石英光纤的最新研究进展;第9章面向空间环境光纤激光器的应用需求,着重阐述耐辐照稀土掺杂石英光纤及应用。

本书作者主要来自中国科学院上海光学精密机械研究所,全书由胡丽丽负责统稿、定稿;邵冲云负责收集书稿,并与编写作者及审稿专家联络。参与本书编写的作者分工如下:胡丽丽、邵冲云编写第1章,郭梦婷、邵冲云编写第2章,王世凯、王孟、楼风光编写第3章,于春雷、张磊编写第4章,王孟、冯素雅编写第5章,张磊、王璠、焦艳编写第6章,王璠、王雪编写第7章,王亚飞、王世凯、陈应刚、林治全编写第8章,邵冲云、于春雷编写第9章。

中国科学院上海光学精密机械研究所陈丹平研究员和叶锡生研究员对本书所有章节进行了审阅并提出了宝贵的修改指导意见,上海科学技术出版社精心组织了本书的编辑和出版工作。在此一并向他们表示衷心的感谢。

本书是国内首部从材料角度出发系统介绍稀土掺杂石英光纤及应用的专业性图书,可为科研院所和高等院校从事光学、光子学、激光光纤及激光器研发的科研技术人员与广大师生,以及光纤激光器和放大器、激光光纤、激光材料行业的技术人员提供重要参考。由于时间和专业知识的局限性,书中难免有不足之处,希望读者提出宝贵意见,以便我们不断改进提高。

作者

# 目 录

## 第 1 章 石英玻璃和稀土掺杂石英光纤

1.1	石英玻璃的形成和种类 .....	1
1.1.1	石英玻璃的形成 .....	1
1.1.2	石英玻璃的种类 .....	3
1.2	石英玻璃的结构 .....	4
1.3	石英玻璃的热学性质 .....	12
1.3.1	玻璃转变温度 .....	12
1.3.2	热膨胀系数 .....	13
1.3.3	黏度 .....	14
1.3.4	热导率 .....	16
1.3.5	析晶 .....	17
1.4	石英玻璃的力学性质 .....	18
1.5	石英玻璃的光学性质 .....	21
1.5.1	折射率和色散 .....	21
1.5.2	吸收和透过光谱 .....	26
1.5.3	散射和损耗 .....	27
1.5.4	石英玻璃的光弹性系数 .....	28
1.6	石英玻璃的耐辐照性质 .....	29
1.6.1	石英玻璃的辐照效应 .....	29
1.6.2	耐宇宙射线辐照 .....	31
1.6.3	抗脉冲激光损伤 .....	33
1.7	稀土掺杂石英光纤 .....	36
1.7.1	稀土离子的发光性质 .....	36
1.7.2	稀土掺杂石英光纤的发展 .....	38
	参考文献 .....	41

## 第 2 章 掺镱石英玻璃的性质与结构

2.1 镱离子的能级结构及其光谱性质	45
2.1.1 镱离子的能级	45
2.1.2 镱离子的光谱性质	46
2.1.3 镱离子的光谱理论计算	48
2.2 掺镱石英玻璃成分-结构-性质之间的关系	49
2.2.1 掺镱石英玻璃的制备	49
2.2.2 共掺元素对掺镱石英玻璃物理性质的影响	50
2.2.3 共掺元素对掺镱石英玻璃光谱性质的影响	52
2.2.4 共掺元素对石英玻璃网络结构和 $\text{Yb}^{3+}$ 局域结构的影响	62
2.3 掺镱石英玻璃热历史-结构-性质之间的关系	78
2.3.1 热历史对掺镱石英玻璃结构和折射率的影响	78
2.3.2 热历史对掺镱石英玻璃光谱性质的影响	97
参考文献	105

## 第 3 章 稀土掺杂石英光纤的制备及性能表征

3.1 化学气相沉积法制备稀土掺杂石英光纤预制棒	112
3.1.1 改进的化学气相沉积法	112
3.1.2 外部气相沉积法和轴向气相沉积法	122
3.1.3 直接的纳米颗粒沉积法	122
3.2 非化学气相沉积法制备稀土掺杂石英光纤预制棒	123
3.2.1 多孔玻璃分相法	123
3.2.2 活性粉末烧结法	125
3.2.3 溶胶凝胶法结合高温烧结技术	128
3.2.4 其他非 MCVD 制备技术	134
3.3 稀土掺杂石英光纤的拉制和性能表征	136
3.3.1 稀土掺杂石英光纤的拉制	136
3.3.2 稀土掺杂石英光纤的性能表征	139
参考文献	143

## 第 4 章 掺镱大模场包层结构石英光纤及应用

4.1 掺镱大模场包层光纤的结构和特性	146
4.1.1 双包层结构光纤	147
4.1.2 内包层形状对光纤性能的影响	148

4.1.3	多包层光纤结构	149
4.1.4	新型结构掺镱大模场包层光纤	151
<b>4.2</b>	<b>影响掺镱大模场包层光纤性能的主要因素</b>	<b>163</b>
4.2.1	纤芯组分	163
4.2.2	非线性效应	165
4.2.3	光子暗化效应	165
4.2.4	模式不稳定性	166
4.2.5	光纤涂覆层可靠性	167
4.2.6	温升对掺镱光纤的影响	167
<b>4.3</b>	<b>掺镱大模场包层光纤的组分设计原则</b>	<b>169</b>
<b>4.4</b>	<b>掺镱大模场包层光纤的光学设计</b>	<b>170</b>
4.4.1	千瓦级掺镱大模场光纤纤芯折射率分布设计	171
4.4.2	万瓦级高亮度光纤纤芯折射率分布设计	172
4.4.3	万瓦级多模光纤纤芯折射率分布设计	174
<b>4.5</b>	<b>掺镱大模场包层光纤的重要应用</b>	<b>175</b>
4.5.1	掺镱大模场光纤在高功率窄线宽光纤激光器方面的应用	175
4.5.2	掺镱大模场光纤在 1018 nm 激光器方面的应用	181
4.5.3	掺镱大模场光纤在 980 nm 光纤激光器方面的应用	182
4.5.4	掺镱大模场光纤在工业激光器领域的应用	182
	参考文献	186

## 第 5 章 掺镱大模场石英光子晶体光纤及应用

<b>5.1</b>	<b>掺镱大模场石英光子晶体光纤分类及其研究进展</b>	<b>192</b>
5.1.1	掺镱大模场光子晶体光纤的分类	192
5.1.2	掺镱大模场光子晶体光纤的研究进展	195
<b>5.2</b>	<b>掺镱大模场光子晶体光纤的制备与性能</b>	<b>198</b>
5.2.1	光纤制备	198
5.2.2	光纤性能	205
<b>5.3</b>	<b>空气孔结构掺镱大模场光子晶体光纤的处理</b>	<b>214</b>
5.3.1	端面处理	214
5.3.2	光纤耦合	217
5.3.3	端面损伤	220
<b>5.4</b>	<b>掺镱大模场光子晶体光纤的激光性能及应用</b>	<b>221</b>
5.4.1	空气孔结构大模场光子晶体光纤的激光性能	221
5.4.2	全固态掺镱光子晶体光纤的激光特性	229
5.4.3	掺镱大模场光子晶体光纤的应用	234
	参考文献	237

## 第 6 章 掺铒石英光纤及应用

6.1	铒离子能级结构 .....	243
6.1.1	铒离子能级结构与掺铒石英玻璃吸收光谱 .....	243
6.1.2	铒离子 1.5 $\mu\text{m}$ 波段激光能级的斯塔克分裂 .....	244
6.1.3	铒离子 1.5 $\mu\text{m}$ 波段光谱特性 .....	246
6.2	掺铒石英玻璃的性质和结构 .....	248
6.2.1	铝掺杂对掺铒石英玻璃结构和性质的影响 .....	248
6.2.2	磷掺杂对掺铒石英玻璃结构和性质的影响 .....	252
6.3	掺铒石英光纤的增益放大特性 .....	257
6.3.1	三能级近似下的速率方程 .....	257
6.3.2	小信号增益与饱和区增益 .....	259
6.3.3	谱线展宽与光谱烧孔效应 .....	260
6.3.4	激发态吸收 .....	262
6.3.5	上转换与团簇效应 .....	263
6.3.6	增益谱随温度的变化 .....	266
6.3.7	重叠因子与部分掺杂效应 .....	268
6.4	掺铒光纤在光通信中的应用 .....	269
6.4.1	掺铒石英光纤放大器的增益和噪声特性 .....	269
6.4.2	掺铒石英光纤放大器 .....	272
6.4.3	L 波段掺铒光纤 .....	274
6.5	掺铒高功率激光光纤和激光器 .....	275
6.5.1	高功率铒镱共掺光纤 .....	276
6.5.2	同带泵浦的掺铒光纤激光器或放大器 .....	281
6.5.3	980 nm 泵浦的掺铒光纤激光器 .....	283
6.5.4	掺铒 1.5 $\mu\text{m}$ 波段光纤激光面临的挑战 .....	284
	参考文献 .....	284

## 第 7 章 2 $\mu\text{m}$ 波段稀土掺杂石英光纤及应用

7.1	铥离子和钬离子在石英玻璃中的能级结构 .....	290
7.1.1	铥离子的能级结构 .....	290
7.1.2	钬离子的能级结构 .....	292
7.2	掺铥石英玻璃的光谱性质和结构 .....	293
7.2.1	$\text{Tm}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 掺杂石英玻璃的 2 $\mu\text{m}$ 波段光谱性质 .....	293
7.2.2	$\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 比对高浓度掺铥石英玻璃结构和光谱性质的影响 .....	296
7.2.3	$\text{La}^{3+}$ 与 $\text{Y}^{3+}$ 对高浓度掺铥石英玻璃结构和光谱性质的影响 .....	300

7.3 掺钽石英玻璃的光谱性质和结构 .....	302
7.3.1 不同 $\text{Al}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 比掺杂石英玻璃的结构和光谱性质 .....	302
7.3.2 高浓度 $\text{Ho}^{3+}$ 与镧/钇铝共掺石英玻璃结构与光谱性质 .....	307
7.4 掺铊石英光纤及光纤激光器 .....	309
7.4.1 掺铊石英光纤的研究进展 .....	309
7.4.2 掺铊石英光纤面临的挑战 .....	311
7.4.3 掺铊光纤激光器的发展历程 .....	313
7.5 掺钬石英光纤及光纤激光器 .....	317
7.5.1 掺钬石英光纤的研究进展 .....	317
7.5.2 掺钬石英光纤面临的挑战 .....	318
7.5.3 掺钬光纤激光器的发展历程 .....	321
7.6 铊钬共掺石英光纤及光纤激光器 .....	322
7.6.1 铊钬共掺石英光纤及光纤激光器的发展历程 .....	322
7.6.2 铊钬共掺石英光纤面临的挑战 .....	323
7.7 2 m 波段光纤激光器的应用 .....	325
参考文献 .....	327

## 第 8 章 新型掺钷和钷镱共掺石英光纤及应用

8.1 掺钷石英玻璃的光谱性质 .....	335
8.1.1 钷离子的能级结构及光谱 .....	335
8.1.2 钷离子的光谱参数计算 .....	337
8.1.3 共掺剂对钷掺杂石英玻璃结构和光谱性质的影响 .....	340
8.2 掺钷石英光纤 0.9 $\mu\text{m}$ 及 1.3 $\mu\text{m}$ 波段激光性能及应用 .....	344
8.2.1 掺钷石英玻璃及光纤 0.9 $\mu\text{m}$ 发光增强技术 .....	344
8.2.2 掺钷石英光纤 0.9 $\mu\text{m}$ 波段连续及脉冲激光 .....	348
8.2.3 掺钷石英光纤 1.3 $\mu\text{m}$ 波段激光器及放大器 .....	352
8.3 钷镱共掺光纤激光特性及应用 .....	353
8.3.1 钷镱共掺的速率方程 .....	354
8.3.2 钷镱共掺石英光纤的激光特性 .....	359
8.3.3 钷镱共掺石英光纤双波长激光输出及应用 .....	366
参考文献 .....	368

## 第 9 章 耐辐照稀土掺杂石英光纤及其应用

9.1 稀土掺杂石英光纤在太空中的应用及挑战 .....	372
9.1.1 太空辐照环境 .....	372
9.1.2 石英光纤在太空中的应用和挑战 .....	375

<b>9.2</b>	<b>稀土掺杂石英光纤辐致暗化机理</b>	376
9.2.1	电离辐射与石英玻璃的相互作用	376
9.2.2	辐射诱导稀土离子变价和氧空穴色心形成	378
9.2.3	掺杂石英玻璃中常见点缺陷	382
<b>9.3</b>	<b>稀土掺杂石英光纤耐辐照特性的影响因素</b>	385
9.3.1	光纤参数	385
9.3.2	辐照环境参数	387
9.3.3	激光器结构参数	388
<b>9.4</b>	<b>提高稀土掺杂石英光纤耐辐照特性的方法</b>	389
9.4.1	组分优化	389
9.4.2	预处理	392
9.4.3	后处理	397
9.4.4	系统优化	398
	参考文献	401
<b>索引</b>		407

## 第 1 章

# 石英玻璃和稀土掺杂石英光纤

石英玻璃具有优异的机械、热学、光学和稳定性能,被广泛应用于半导体制造、化工冶炼、电光源、光伏行业、航空航天、精密光学仪器、大型激光装置、光通信和光纤激光器等。稀土掺杂石英光纤是光纤激光器的核心元件,它通常由掺稀土石英玻璃纤芯和纯石英内包层,以及环氧树脂外包层组成。石英玻璃是稀土掺杂石英光纤的重要组成部分。为研制高性能稀土掺杂石英光纤,有必要首先系统了解石英玻璃的结构和性能。

石英玻璃理论上是指由氧化硅这一单一化合物组成的非晶态物质。但不同制备方法得到的石英玻璃其化学组成和性能有所不同,除以氧化硅作为主体成分外,由于制备工艺方法不同,石英玻璃中还可能含有 ppm(百万分之一,  $10^{-6}$ )量级的碱金属离子、羟基、氯离子等杂质。

石英玻璃结构是由硅氧四面体以顶角方式连接组成的三维连续无规则网络。石英玻璃的性质主要取决于其结构,任何引起石英玻璃结构变化的外因如温度、压力、掺杂或杂质元素等都会引起石英玻璃性质变化。本章首先重点介绍石英玻璃的形成和种类、结构、热学性质、力学性质、光学性质、耐辐照及激光损伤特性;在此基础上,简单介绍稀土离子发光性质和稀土掺杂石英光纤的发展历程。

## 1.1 石英玻璃的形成和种类

### 1.1.1 石英玻璃的形成

从热力学角度定义石英玻璃的形成,石英玻璃是一种从方石英熔点温度以上的熔体冷却形成的固态玻璃。如图 1-1 所示,玻璃的形成经历了高温熔体的过冷、冻结两个过程。玻璃转变可以从热力学性质如焓、自由能和体积随温度呈现分段式变化的特点加以描述。这些量的一阶微分是非连续的。上述热力学性质的转折点或一阶微分的断点对应的温度称为玻璃转变温度。玻璃转变过程与冷却速度密切相关:冷却速度越快,其玻璃转变温度越高( $T_{gf}$ );反之,冷却速度越慢,其玻璃转变温

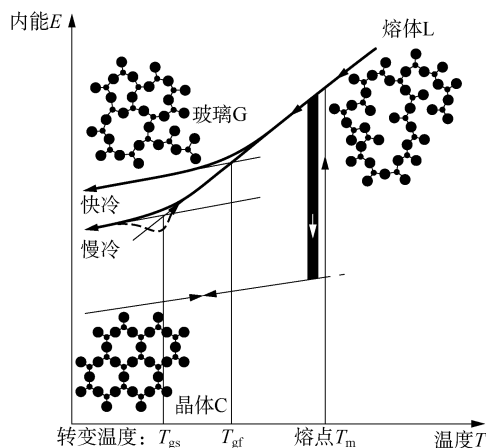


图 1-1 物质的内能  $E$  与温度  $T$  的关系  
(根据文献[1]改编)

度越低( $T_{gs}$ )。将玻璃转变温度定义为冷却速度为 10 K/s 时对应的转变温度。

Angell 等<sup>[2]</sup>将液体从高温冷却形成玻璃的能力进行了强与弱(脆性)的分类。氧化硅和氧化锗的液体被定义强的玻璃形成体。液体的脆性可以用  $\lg(\eta)$  与  $T_g/T$  曲线在玻璃转变温度对应的斜率  $m$  表示: $m$  值越大则脆性越大, $m$  值越小则是强的玻璃形成体。石英玻璃熔体的  $m$  值约为 20,脆性液体的  $m$  值通常大于这个值。如图 1-2 所示,在玻璃转变温度以上很大温度范围,它们黏度的对数值与  $T_g/T$  值呈线性或近似线性关系。而脆性液体的黏度对数值与  $T_g/T$  值则偏离线性区域。图 1-2 显示了玻璃转变温度前后不同化合物的热容与  $T/T_g$  的关系,可以看出强的玻璃形成体在  $T_g$  温度附近其热容变化较小,而脆性液体在  $T_g$  温度前后热容变化远大于强的玻璃形成体。

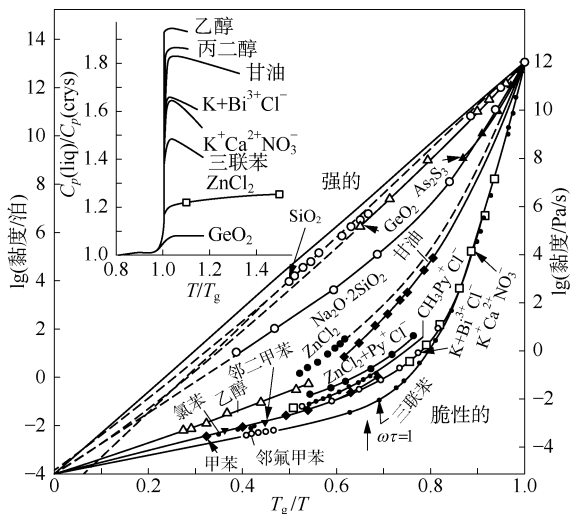


图 1-2 黏度对数值与  $T_g/T$  的对应关系,左上角插图是不同物质的热容值与  $T/T_g$  的关系<sup>[2]</sup>

由于石英玻璃硅氧四面体 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 顶点相连形成三维网络的结构特点,其转变温度较高。Richet 和 Bottinga 用量热法测量到石英玻璃最高的玻璃转变温度为 1480 K(升温速度为 20 K/min)<sup>[3]</sup>,这也是最高的玻璃转变温度。但是采用常规的差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)曲线较难准确测试出石英玻璃的玻璃转变温度。这主要是因为,石英玻璃由高温液相冷却形成玻璃的过程中其结构变化较小,仅仅发生硅氧四面体 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 的键长和键角变化。因此与普通玻璃相比,石英玻璃的玻璃化转变过程其构型熵变化较小,相应地构型焓也较小。

Yue 等<sup>[4]</sup>采用测量热容的方式评估石英玻璃的玻璃转变温度。如图 1-3 所示,测量升温过程中热容随温度的变化,可以看到在玻璃转变温度附近热容出现一个随温度升高快速增加的拐点。此拐点处温度就是石英玻璃的转变温度。但即便如此,Yue 认为石英玻璃的玻璃转变温度仍旧很难准确测量,其一是由于石英玻璃中的杂质含量对其玻璃转变温度影响很大,其二是由于采用量热法测试石英玻璃的玻璃转变温度往往会受到升温-降温循环次数的影响。仅含 1 ppm 羟基( $\text{OH}^-$ )的石英玻璃经历的升温-降温循环次数越多,玻璃转变温度( $T_g$ )越低。温度  $T_g$  从第 1 次循环测试的 1434 K 降低到第 11 次循环测试的 1320 K,下降了 114 K。这主要是因为,在升温-降温的循环过程中,石英

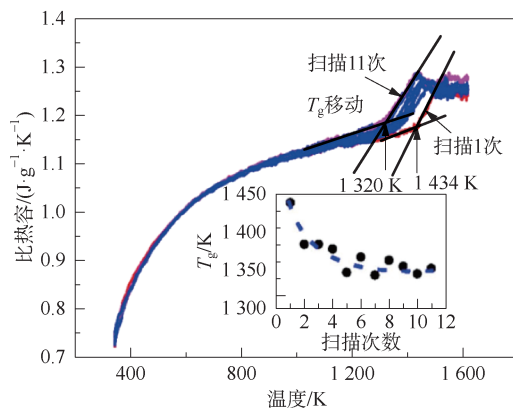


图 1-3 石英玻璃的热容温度曲线与 DSC 升温过程扫描测试次数的关系(右下角插图表示表观玻璃转变温度  $T_g$  随 DSC 升温过程扫描次数的变化规律)<sup>[4]</sup>

玻璃发生了向平衡态的结构弛豫。在重复的升温-降温测量过程中,  $T_g$  降低意味着石英玻璃中  $[\text{SiO}_{4/2}]$  四面体结构基团之间的键合减弱。从拓扑约束理论来讲,  $T_g$  下降意味着石英玻璃中的拓扑约束随升温-降温循环过程的进行而下降。石英玻璃的  $T_g$  随升温-降温差热测量循环次数下降是其独有的反常行为, 这与常规的硅酸盐玻璃有很大不同。普通硅酸盐玻璃的  $T_g$  不会随差热测量次数发生变化。Yue 认为, 为获得准确的石英玻璃  $T_g$  温度, 需要排除羟基和差热循环测量次数的影响, 准确测试一系列不同羟基含量的石英玻璃, 外推获得零羟基含量的石英玻璃  $T_g$ 。另外, 需要测量不同差热循环次数的  $T_g$  温度, 外推获得零循环测温次数的  $T_g$  [4]。当然, 也可以测量石英玻璃的黏度温度曲线, 从  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{S}$  的黏度对应温度确定其  $T_g$ ; 但是, 这需要非常高的黏度测量温度。

石英熔体可以在大范围的冷却速度下形成玻璃态的主要原因, 是硅氧的键合强度较大, 并且  $[\text{SiO}_{4/2}]$  四面体呈现空间以顶角相连形成环状的三维结构。

### 1.1.2 石英玻璃的种类

根据制备方法不同可将石英玻璃分为以下四类:

#### 1) I类石英玻璃

由天然水晶粉原料在真空或惰性气氛下制备的石英玻璃称为 I 类石英玻璃。I 类石英玻璃含有少量的 Al(100 ppm)、Na(4 ppm)、 $\text{OH}^-$  (5 ppm 以内)。石英玻璃的真空电熔工艺是指将水晶粉装入石墨坩埚内, 采用真空电熔炉在  $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \sim 10 \text{ Pa}$  真空度下熔炼石英玻璃。采用真空电熔工艺, 可以生产低羟基含量、直径 1.8 m、厚度 650 mm 的石英玻璃。该工艺所生产石英玻璃的主要缺陷是气泡和结石。为减少真空电熔石英玻璃中的缺陷, 继而发展了石英玻璃的二次法熔炼工艺。二次法熔炼是指采用电熔石英玻璃锭或管材进行二次加热, 形成所需的石英玻璃棒、管或板材。二次法熔炼的加热方式一般为中频感应加热。

#### 2) II类石英玻璃

由天然水晶粉用氢氧焰加热方法制备的石英玻璃称为 II 类石英玻璃。II 类石英玻璃含有  $150 \sim 400 \text{ ppm}$  的  $\text{OH}^-$ 。II 类石英玻璃的制备采用氢气和氧气作为能源, 水晶粉为原料, 利用特殊设计的燃烧器, 在专用设备上熔制而成。该工艺早期用来制备透明石英玻璃管和坩埚, 可用于制备透明石英玻璃碗。工艺过程如下: 采用  $100 \sim 200$  目的天然水晶粉为原料, 送入氢氧燃烧器中, 喷洒在石英玻璃靶托上, 靶面不断旋转并与燃烧器保持恒定距离, 使得粉料被熔化形成石英玻璃。该工艺制备的石英玻璃气泡少; 如果原料质量好, 可以制备光学级石英玻璃。此外, 也可以采用等离子体火焰替代氢氧焰对水晶粉进行加热, 制备低羟基含量的 II 类石英玻璃。

#### 3) III类石英玻璃

由  $\text{SiCl}_4$  在氢氧焰加热条件下水解获得的石英玻璃称为 III 类石英玻璃。III 类石英玻璃约含  $1000 \text{ ppm}$  的  $\text{OH}^-$ 、 $100 \text{ ppm}$  的  $\text{Cl}^-$ , 但其不含金属离子杂质。典型代表为 Corning HPFS 7980 牌号的石英玻璃。III 类石英玻璃采用氢氧焰化学气相沉积方法制备, 其基本原理如下: 利用载气将气化后的  $\text{SiCl}_4$  送入燃气室, 在氢氧焰的作用下,  $\text{SiCl}_4$  发生氧化, 形成不定形的氧化硅, 沉积于旋转的高温靶材上。之后经过高温加热工艺形成石英玻璃。

#### 4) IV类石英玻璃

由  $\text{SiCl}_4$  在等离子体火焰加热条件下形成的石英玻璃称为 IV 类石英玻璃。IV 类石英玻璃