



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

掺 Yb³⁺石英玻璃的结构、光谱与耐辐照性能及辐致暗化机理研究

作者姓名: 邵冲云

指导教师: 胡丽丽 研究员

中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 材料学

培养单位: 中国科学院上海光学精密机械研究所

2019 年 6 月

**Study on structure, spectrum, radiation resistance and
radiation-induced darkening mechanism of Yb³⁺-doped silica
glasses**

**A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Materials Science**

By

Chongyun Shao

Supervisor: Professor Lili Hu

**Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics
Chinese Academy of Sciences**

June 2019

中国科学院上海光学精密机械研究所

博士学位论文

论文题目 掺 Yb^{3+} 石英玻璃的结构、光谱和

耐辐照性能及辐致暗化机理研究

专 业 材料学

研究生姓名 邵冲云

导师姓名 胡丽丽研究员

研究生入学时间 2016 年 8 月

2019 年 5 月 24 日

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：邵坤云
日期：2019年6月6日

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：邵坤云
日期：2019年6月6日

导师签名：胡明
日期：2019.6.5

摘要

掺镱(Yb^{3+})石英光纤激光器具有重量轻、体积小、电光转换效率高、峰值功率高、线宽窄等优势,在空间通讯、激光雷达、太空垃圾处理、机载激光武器等方面具有重要应用价值。然而,激光器在执行太空任务时,将面临恶劣的粒子辐射(如质子、电子、X射线和 γ 射线)。粒子辐射会导致激光器内有源光纤的损耗急剧增加,激光斜率效率大幅下降,严重时甚至没有激光输出,这种现象称为辐致暗化效应。本论文以掺 Yb^{3+} 石英光纤的辐致暗化机理研究为主线。以掺 Yb^{3+} 石英玻璃为主要研究对象。采用溶胶凝胶(Sol-Gel)结合真空烧结法制备含不同共掺元素(Al、P、F、Ce)的掺 Yb^{3+} 石英玻璃;在不同温度、不同气氛下对掺 Yb^{3+} 石英玻璃进行热退火预处理,目的是改变玻璃的假想温度(T_f);采用193 nm准分子激光器、X射线、 γ 射线作为辐照源。系统研究玻璃组分和假想温度对辐射前后掺 Yb^{3+} 石英玻璃光谱性质的影响,并结合电子顺磁共振(EPR)、固态核磁共振(NMR)等现代结构研究手段从原子级结构、缺陷的演变角度揭示其影响机理。目的是获得优化的玻璃组分和预处理方案;建立辐射诱导缺陷产生与湮灭模型;为研制高性能、耐辐射的掺 Yb^{3+} 石英光纤提供理论依据和解决方案。在上述玻璃研究基础上,采用改进的化学气相沉积(MCVD)法结合高温拉丝工艺成功制备出一种双包层20/400 μm 规格的超强抗辐射掺 Yb^{3+} 石英光纤,并比较研究了这种光纤辐射前后的激光性能。

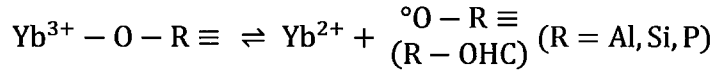
本论文包含六章:第一章和第二章为介绍部分,主要介绍了课题的研究背景、研究现状、相关理论基础及实验方法。第三章至第五章为本论文的主要研究内容。第六章对全文进行总结和展望。下面简要介绍各个章节的主要内容:

第一章介绍了耐辐射光纤的研究背景,影响光纤辐射敏感性的因素,提高光纤抗辐射特性的方法,以及光纤出现辐致暗化的机理。针对现有有源光纤的辐致暗化机理研究不足,提出本论文的研究思路和研究内容。

第二章介绍纯石英和 Al^{3+} 、 P^{3+} 、F单掺石英玻璃的网络结构及辐射诱导缺陷;EPR和NMR基本理论;玻璃和光纤样品的制备方法、处理条件、及测试表征方

法。

第三章系统研究了铝、磷单掺或共掺对掺 Yb³⁺石英玻璃结构、光谱性质和耐辐照性质的影响。研究表明掺 Yb³⁺石英玻璃的紫外吸收主要起源于 O²⁻→Yb³⁺ 电荷迁移 (CT) 跃迁。CT 吸收的位置与 Yb³⁺ 的局部结构有关。吸收峰位于 6.3、5.8、5.2 eV 处的 CT 带分别对应 Yb-O-P、Yb-O-Si、Yb-O-Al 连接。激发 CT 带导致 Yb²⁺ 离子和氧空穴色心 (OHC) 产生, 相应的化学方程式可以表示为:



P/Al 共掺比例对掺 Yb³⁺石英玻璃的结构和辐射诱导色心有显著的影响。当 P/Al<1 时, Yb³⁺ 主要配位于 [SiO_{4/2}]⁰ 和 [AlO_{4/2}]⁻ 基团。Yb³⁺ 和 [AlO_{4/2}]⁻ 在辐射过程中分别俘获电子和空穴导致 Yb²⁺ 和 Al-OHC 色心; 当 P/Al>1 时, Yb³⁺ 主要配位于 [O=P-O_{3/2}]⁰ (即 P⁽³⁾ 基团)。P⁽³⁾ 基团的 P=O 双键在辐射过程中容易被电离破坏导致磷相关色心 (P₁, P₂, P-OHC) 形成。当 P/Al=1 时, Yb³⁺ 主要配位于 [AlPO₄]⁰ 基团。[AlPO₄]⁰ 在辐射过程中不易得失电子。因此, 铝和磷等掺在一定程度上可以提高掺 Yb³⁺石英玻璃的抗辐照性能。

第四章系统研究了退火温度、退火气氛、氟含量对掺 Yb³⁺石英玻璃结构、光谱性质和耐辐照性质的影响。研究表明平面三元环 (D₂) 和平面四元环 (D₁) 是形成 Si-E' 和 NBOHC 色心的前驱体, 四配位铝 (Al^{IV}) 是形成 Al-OHC 色心的前驱体。当 Yb³⁺ 单掺石英玻璃结构弛豫到达平衡态时, 玻璃的假想温度 (T_f) 等于退火温度。T_f 越小, Yb³⁺ 单掺石英玻璃中 D₁ 和 D₂ 基团越少, 抗辐照性能越好。氢气气氛下退火可以促进 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺ 三掺石英玻璃发生结构弛豫, 降低 D₁、D₂ 和 Al^{IV} 基团含量, 增加低价态稀土离子 (Ce³⁺、Yb²⁺) 含量, 显著提高玻璃的抗辐照性能。共掺氟也可以促进 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 四掺石英玻璃发生结构弛豫, 降低 D₁、D₂ 和 Al^{IV} 基团含量, 提高玻璃的抗辐照性能。

第五章研究了辐射条件、纤芯组分、预处理方法对掺 Yb³⁺石英光纤耐辐照性质的影响。研究结果表明掺 Yb³⁺石英光纤的辐射诱导损耗 (RIA) 对辐射总剂量和剂量率非常敏感, 但对辐射源的类型 (X 或 γ 射线) 不敏感。在相同辐射条件下, Yb³⁺/Al³⁺/F 共掺石英光纤的 RIA 值随着 P⁵⁺ 和 Ce³⁺ 的加入逐渐降低。载氢 (H₂) 和载氘 (D₂) 都可以显著提高掺 Yb³⁺石英光纤的耐辐照性能, 但缺点是

H₂ 或 D₂ 分子易扩散到光纤外, 导致光纤的抗辐射性能失效。对 MCVD 法制备的预制棒在氩气气氛下热退火预处理, 可以显著提高掺 Yb³⁺石英光纤的抗辐射性能, 且不会对辐射前光纤的损耗和激光斜率效率产生明显的负面影响。700 Gy 伽马辐照后, 该光纤的激光效率仅下降 28% (72%→52%)。该光纤的抗辐射性能完全可以满足激光器在地球同步轨道上工作 7 年的总剂量要求 (≤500 Gy)。

第六章是对全文工作的总结。指出本论文的创新点和不足之处, 并给出后续研究建议。

关键词: 掺 Yb³⁺石英玻璃, 结构与缺陷, 耐辐射光纤, 光谱和激光性能, 结构弛豫

Abstract

Ytterbium-doped silica fiber (YDF) laser is a very appealing technology to implement space communication, laser radar, space trash disposal and space laser weapon, owing to its reduced weight, size, high electronic-optic efficiency, high peak power combined with narrow pulse width. However, the YDF will suffer from a harsh ionizing radiation (such as proton, electron, X- and γ -ray) during their space mission. The radiation-induced darkening (RD) effect can lead to an obvious increase in fiber loss and a drastic decrease in laser slope efficiency, and even no laser output in severe cases. This dissertation is focused on the mechanism research of RD in YDF. The ytterbium doped silica glasses (YDGs) co-doped with different elements (Al, P, Ce, F et al.) were the main research objects and prepared by using sol-gel combining high temperature sintering method. The fictive temperature (T_f) of YDG was changed by thermal annealing pre-treatment at different temperatures and atmospheres. The effects of glass compositions and T_f on the spectral properties of YDGs before and after radiation were systematically studied. The RD mechanism will be revealed from the dynamic evolutions of atomic level micro-structures and defects by combining the pulsed and continuous wave (CW) electron paramagnetic resonance (EPR), solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) and other modern structural research methods. The aim is to obtain the optimum glass composition and pretreatment scheme, to establish the radiation induced defect generation and annihilation model, and to provide theoretical basis and solution for the development of YDF with high laser performance and high radiation resistance. Based on these researches, a super radiation-resistive double cladding YDF with 20 μm core and 400 μm inner cladding diameters was successfully prepared by modified chemical vapor deposition (MCVD) combined with high temperature drawing. And the laser behaviors of this YDF before and after gamma radiation will be compared.

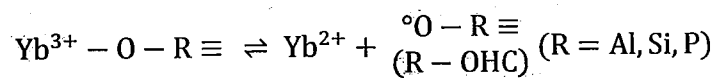
This dissertation is constituted by six chapters. Chapter I is literature review.

Chapter II is theoretical basis and experimental methods. Chapters III, IV and V are the main research contents of this dissertation. The summarizes and prospects are given in Chapter VI. The main contents of each chapter are as follows:

In Chapter I, the literature review introduces the research background of radiation-resistant optical fibers, the factors affecting the radiation sensitivity of optical fibers, the methods to improve the radiation resistance of optical fibers, and the mechanism of RD in optical fibers. Based on the drawbacks of available RD mechanism in active fibers, the research ideas and primary research content of this dissertation are put forward.

In Chapter II, the network structure and radiation induced defects in pure silica glass, Al^{3+} , P^{5+} , F^- single-doped silica glasses are presented. The basic theories of EPR and NMR are introduced. The preparation methods, treatment conditions and characterization methods of glass and optical fiber samples are described.

In Chapter III, the effects of single-doping or co-doping of aluminum and phosphorus on the structure, spectral properties and radiation resistance of YDGs were systematically studied. The results show that the ultraviolet absorption of YDGs primarily originates from the charge-transfer (CT) transition from O^{2-} to Yb^{3+} . The location of CT absorption is associated with the local structure of Yb^{3+} ions. The CT bands located at 6.3, 5.8 and 5.2 eV correspond to Yb-O-P, Yb-O-Si and Yb-O-Al linkages, respectively. Excitation to CT bands results in the formation of Yb^{2+} ions and oxygen hole centers (OHCs) pairs. The corresponding chemical reaction can be expressed as follows:



The structure and radiation induced color centers of YDGs are significantly affected by the P/Al co-doping ratio. When $\text{P/Al} < 1$, Yb^{3+} ions are primarily surrounded by $[\text{SiO}_{4/2}]^0$ and $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ groups, Yb^{3+} and $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ capture electron and hole during radiation, respectively, leading to the formations of Yb^{2+} and Al-OHC color centers; when $\text{P/Al} > 1$, Yb^{3+} ions are primarily surrounded by $[\text{O}=\text{PO}_{3/2}]^0$ (that

is P⁽³⁾ groups). The P=O double bond in P⁽³⁾ group is easily ionized during radiation, resulting in the formation of phosphorus-related color centers (P₁, P₂, P-OHC); when P/Al=1, Yb³⁺ ions are only surrounded by [AlPO₄]⁰ groups. [AlPO₄]⁰ is difficult to gain and lose electrons during radiation. Therefore, the radiation resistance of YDG can be improved to some extent by co-doping aluminum and phosphorus.

In Chapter IV, the effects of annealing temperature, annealing atmosphere and fluorine content on the structure, spectral properties and radiation resistance of YDGs were systematically studied. The results show that planar three-ring (D₂) and planar four-ring (D₁) are the precursors of Si-E' and NBOHC, the four-coordinated aluminum (Al^{IV}) is the precursor of Al-OHC. When the structure relaxation of Yb³⁺-single doped silica glass reaches equilibrium state, the fictive temperature (T_f) of glass equals to its annealing temperature. The smaller T_f, the less D₁ and D₂ groups and the better radiation resistance in Yb³⁺-single doped silica glass. Annealing in hydrogen atmosphere can promote the structural relaxation, reduce the content of D₁, D₂ and Al^{IV} groups, increase the content of low-valent rare earth ions (Ce³⁺, Yb²⁺), and significantly improve the radiation resistance of Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺-doped silica glasses. Co-doping with fluorine can also promote the structural relaxation, reduce the content of D₁, D₂ and Al^{IV} groups, and improve the radiation resistance of Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F⁻-doped silica glasses.

In Chapter V, the effects of radiation conditions, core compositions and pre-treatment methods on the radiation resistance of YDFs were systematically studied. The results show that the radiation induced loss (RIA) in YDF is very sensitive to the total dose and dose rate of radiation, but not sensitive to the type of radiation source (X- or γ-ray). Under the same radiation conditions, the RIA values in Yb³⁺/Al³⁺/F⁻ co-doped silica fibers decrease step by step with the addition of P⁵⁺ and Ce³⁺. Loading with hydrogen (H₂) and deuterium (D₂) can significantly improve the radiation resistance of YDFs, but the disadvantage is that H₂ or D₂ molecules can easily diffuse out of the fibers, leading to the failure of the radiation resistance of the

fibers. The thermal annealing in D₂ atmosphere for the YDF preform prepared by MCVD can significantly improve the radiation resistance of YDF, and has no obvious negative impact on the optical loss and laser slope efficiency in non-radiated YDF. After 700 Gy γ -radiation, the laser slope efficiency of this fiber decreases by only 28% (72% $\rightarrow$ 52%). The radiation resistance of this fiber can fully meet the total dose requirement for the YDF laser serving in geosynchronous orbit for seven years (< 500 Gy).

In Chapter VI, the main experimental results, innovations and insufficiencies of this dissertation are summarized. The suggestions for future research are given.

Key words: Yb³⁺-doped silica glass, structure and defects, radiation resistant optical fibers, spectrum and laser properties, structural relaxation

目 录

第 1 章 文献综述.....	1
1.1 课题来源.....	1
1.2 耐辐射光纤研究背景.....	1
1.2.1 太空辐射环境.....	1
1.2.2 有源光纤在太空中的应用及挑战.....	3
1.2.3 课题研究的目的和意义.....	3
1.3 耐辐射光纤的研究进展.....	3
1.3.1 影响光纤耐辐射特性的因素.....	3
1.3.2 提高光纤耐辐射性能的方法.....	10
1.3.3 光纤辐致暗化的机理研究.....	15
1.4 本文的研究思路和研究内容.....	19
第 2 章 理论基础和实验方法.....	21
2.1 石英玻璃的结构和缺陷.....	21
2.1.1 石英玻璃的结构.....	21
2.1.2 石英玻璃中的缺陷.....	32
2.2 磁共振基本理论.....	44
2.2.1 核磁共振基本理论.....	44
2.2.2 电子顺磁共振基本理论.....	52
2.3 实验方法.....	58
2.3.1 样品制备.....	58
2.3.2 样品处理.....	60
2.3.3 样品测试.....	62
第 3 章 Al^{3+} 、 P^{5+} 掺杂对掺 Yb^{3+} 石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响.....	66
3.1 Al^{3+} 、 P^{5+} 单掺对 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响.....	67
3.1.1 Al^{3+} 、 P^{5+} 单掺对 Yb^{3+} 离子局部结构的影响.....	67
3.1.2 Al^{3+} 、 P^{5+} 单掺对掺 Yb^{3+} 石英玻璃光谱性质的影响.....	72
3.1.3 Al^{3+} 、 P^{5+} 、 Yb^{3+} 掺杂对石英玻璃耐辐射性能的影响.....	78
3.1.4 辐射引入的 $\text{Yb}^{3+/2+}$ 离子价态变化与其局部结构的关系.....	90
3.2 P/Al 共掺比例对掺 Yb^{3+} 石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响.....	93

3.2.1 P/Al 比对掺 Yb ³⁺ 石英玻璃结构的影响	93
3.2.2 P/Al 比对掺 Yb ³⁺ 石英玻璃光谱和耐辐射性能的影响	95
3.2.3 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /P ⁵⁺ 掺杂石英玻璃结构与耐辐射性质之间的关系	101
3.3 本章小结	105
第 4 章 热退火和氟含量对掺 Yb ³⁺ 石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响	108
4.1 退火温度对 Yb ³⁺ 单掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响	109
4.1.1 退火温度对 Yb ³⁺ 单掺石英玻璃光谱和耐辐射性质的影响	109
4.1.2 退火温度对 Yb ³⁺ 单掺石英玻璃网络结构的影响	112
4.1.3 Yb ³⁺ 单掺石英玻璃的结构、光谱与耐辐射性质之间的关系	114
4.2 退火气氛对 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ 共掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响	118
4.2.1 退火气氛对 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ 共掺石英玻璃光谱和耐辐射性质的影响	118
4.2.2 退火气氛对 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ 共掺石英玻璃网络结构的影响	120
4.2.3 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ 共掺石英玻璃结构与耐辐射性质之间的关系	123
4.3 氟含量对 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ /F 共掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响	124
4.3.1 氟含量对 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ /F 共掺石英玻璃光学、光谱及耐辐射性质的影响	125
4.3.2 氟含量对 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ /F 共掺石英玻璃结构的影响	128
4.3.3 Yb ³⁺ /Al ³⁺ /Ce ³⁺ /F 共掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质之间的关系	132
4.4 本章小结	133
第 5 章 掺 Yb ³⁺ 石英光纤的耐辐射性能研究	135
5.1 掺 Yb ³⁺ 石英光纤耐辐射性能的影响因素	135
5.1.1 辐射条件对掺 Yb ³⁺ 石英光纤耐辐射性能的影响	135
5.1.2 纤芯组分对掺 Yb ³⁺ 石英光纤耐辐射性能的影响	137
5.2 预处理对掺 Yb ³⁺ 石英光纤激光和耐辐射性能的影响	139
5.2.1 载氢和载氘对掺 Yb ³⁺ 石英光纤激光和耐辐射性能的影响	139
5.2.2 氢气气氛下热退火对掺 Yb ³⁺ 石英光纤激光和耐辐射性能的影响	141
5.2.3 氘气气氛下热退火对掺 Yb ³⁺ 石英光纤激光和耐辐射性能的影响	143
5.3 本章小结	145
第 6 章 结论与展望	147

6.1 结论.....	147
6.2 主要创新点.....	150
6.3 不足之处和下一步研究建议.....	150
参考文献.....	152
致 谢.....	167
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	169

图 目 录

图 1.1 低地轨道 (LEO)、中地轨道 (Van Allen)、同步轨道 (GSO) 示意图	2
图 1.2 影响光纤耐辐射特性的三大因素	4
图 1.3 实芯全内反射型微结构光纤 (TIR-MOF) [12] (a) 和空芯光子带隙型微结构光纤 (HC-PBGF) [13] (b) 的横截面示意图, (c) 脉冲 X 射线对 TIR-MOF 和双包层光纤 (DCOF) 的影响 [12], (d) 伽马辐射对 DCOF 和 HC-PBGF 的影响 [13]	5
图 1.4 杂质元素 (OH 和 Cl) [15] (a) 和掺杂元素 (Ge、P、Er/Al) [16] (b) 对双包层光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响	6
图 1.5 拉丝速度 (a) 和拉丝温度 (b) 对光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响 [19]	7
图 1.6 (a) 伽马和质子辐射对 Er ³⁺ /Al ³⁺ 共掺光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响 [16]; (b) 稳态伽马射线和瞬态 X 射线对无源光纤 RIA 的影响 [21]	8
图 1.7 (a) 总剂量和剂量率对氟单掺石英光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响, (b) 温度对磷单掺石英光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响	9
图 1.8 玻璃组分对光纤辐射诱导损耗 (RIA) 谱的影响 [9]	11
图 1.9 (a) 碳涂覆层-空气孔包层 (HACC) 光纤横截面; (b) HACC 光纤载氙和锁氙示意图; (c) 载氙 (HACCwD2) 和未载氙 (HACCwoD2) HACC 光纤及抗辐射的丙烯酸酯涂层光纤 (RTAC) 的辐射诱导损耗对比 [41,43]	13
图 1.10 (a) 实验与模拟结果对比, 模拟光纤长度 (b) 泵浦结构 (c) 对掺 Er ³⁺ 光纤放大器 (EDFA) 增益的影响, (d) 实验对比伽马辐射对优化 (6 m, 双向泵浦) 和未优化 (8 m, 同向泵浦) 的 EDFA 增益的影响	15
图 1.11 不同类型的粒子辐射诱导纯石英光纤产生色心的示意图	17
图 2.1 (a) 石英晶体, (b) 石英玻璃, (c) 硅酸盐玻璃结构示意图	21
图 2.2 石英玻璃中 [SiO _{4/2}] 四面体结构单元 [75] (a), Si-O-Si 键角分布 [72] (b), 平面环结构示意图 [73] (c), 环结构分布密度 [74] (d)	22
图 2.3 石英玻璃中平面 2~6 元环结构示意图 [76]	23
图 2.4 单个 Si-O-Si 键形成能与 <Si-O-Si> 键角的关系 [76]	24
图 2.5 假想温度 (T _f) 为 1500°C (a) 和 1000°C (b) 的石英玻璃 Raman 光谱, (c) T _f 对石英玻璃六个 Raman 特征振动峰频率的影响 [83]	26
图 2.6 石英玻璃傅里叶变换红外 (FTIR) 反射谱 (a) 和透射谱 (b), FTIR 反射谱 (c, e) 和透射谱 (d, f) 峰值随退火时间 (c, d) 和退火温度 (e, f) 的变化	28
图 2.7 Al ₂ O ₃ 含量变化对 ²⁷ Al MAS NMR [85] (a), ²⁷ Al MQMAS-NMR [85] (b), 密度和折射率, 图片改编自文献 [86] (c) 的影响	29

图 2.8 ^{29}Si (a), ^{27}Al (b) MAS NMR [87], ^{31}P static NMR [87] (c), (d) Raman 光谱[88], (e) P 单掺和 Al-P 等掺石英玻璃结构示意图[88].....	30
图 2.9 氟单掺石英玻璃中 ^{19}F (a)和 ^{29}Si (b)的 MAS-NMR 谱[89,90], (c) $^{19}\text{F} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CPMAS-NMR 谱[89,90], (d) 不同氟含量掺杂石英玻璃的 Raman 光谱[91].....	31
图 2.10 纯石英玻璃的光学损耗谱[92]	32
图 2.11 石英玻璃中弗兰克缺陷结构模型[93]:	34
图 2.12 石英玻璃中悬挂键缺陷结构模型[93]	36
图 2.13 自捕获空穴中心 (STH) 的两种结构模型[57]	38
图 2.14 磷单掺石英玻璃中磷相关缺陷结构模型[101].....	39
图 2.15 纯石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱 (a) 和 CW-EPR (b) 谱.....	40
图 2.16 铝单掺石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱 (a) 和 CW-EPR (b) 谱....	41
图 2.17 磷单掺石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱 (a) 和 CW-EPR (b) 谱....	41
图 2.18 $I=1/2$ 核的 Zeeman 能级示意图.....	45
图 2.19 (a) 磷酸盐玻璃中不同 Q 基团的 static NMR 谱, 立方对称 (b), 轴对称 (c), 斜方对称结构 (d) 中磁性核的 static NMR 谱	47
图 2.20 魔角旋转 (MAS) 示意图.....	50
图 2.21 铝硅酸玻璃中 ^{27}Al MAS-NMR (a) 和 ^{27}Al MQMAS-NMR 谱 (b)	51
图 2.22 (a) $S=1/2$ 电子的塞曼能级, (b) CW-EPR 吸收谱和一阶微分谱	53
图 2.23 立方对称 (a)、轴对称 (b、c)、斜方对称 (d) 结构中未成对电子的 g 张量, 其中谱线 I 为共振吸收谱, 谱线 II 为一阶微分谱.....	54
图 2.24 未成对电子位于 $^{11}\text{H}(I=1/2)$ 和 $^{12}\text{H}(I=1)$ 核的 CW-EPR 模拟谱, 假定 ^{11}H 和 ^{12}H 的自然丰度均为 50%.....	56
图 2.25 3P-ESEEM 技术的脉冲序列 (a) 和基本原理 (b-e) [123]	57
图 2.26 2D-HYSCORE 示意图.....	58
图 2.27 载气和抽真空装置	60
图 2.28 (a) X 射线辐照源 (MultiRad 160), (b) ^{60}Co 伽马辐射源, (c) 丙氨酸剂量片 (E2044562)	61
图 2.29 紫外辐照实验装置	62
图 2.30 实验室已购买的 NMR (a) 和 EPR (b) 谱仪实物图	65
图 3.1 (a) Yb^{3+} 离子在自旋轨道耦合、晶体场、磁场作用下的能级图; (b) Yb^{3+} 在不同玻璃中的回波扫场谱 (EDFS)	69
图 3.2 样品 SY (a)、SYA2 (b)、AG (c)、SYAP2 (d)、SYP (e) 和 AG (f)	

的 HYSCORE 谱图, 磁场强度 $B_0 = 3500$ G, 脉冲间隔时间 $\tau = 136$ ns	71
图 3.3 样品 SYA2 在不同磁场 B_0 下的 3P-ESEEM 和 HYSCORE 谱图	72
图 3.4 样品 AG、SY、SYA2、SYP、PG 的归一化吸收 (a、d) 和发光谱 (b、e), 及其荧光寿命 (e、f) 对比	73
图 3.5 样品 SY 吸收 (a) 和发射谱 (b) 的洛伦兹分峰, AG、SYA2、SY、SYP、PG 五个样品的 Stark 劈裂能级 (c), 非对称性程度和晶体场强度参数 (d) ...	75
图 3.6 Yb ³⁺ 和 Yb ²⁺ 离子的能级图	76
图 3.7 (a) 真空紫外吸收光谱, (b) Yb ²⁺ 离子吸收谱, SY (c), SYA2 (d), SYP (e) SYAP2 (f) 样品真空紫外吸收谱高斯分峰	77
图 3.8 样品 SYA2、SY、SYP 和 SYAP2 的 CT 跃迁位形坐标示意图	78
图 3.9 样品 SY (a), SYA2 (b), SYP (c), S (d), SA (e), SP (f) 的紫外激发荧光光谱随辐射时间 (0、5、20、60、100 min) 的变化	80
图 3.10 不含 Yb ³⁺ 的 S、SA、SP 样品 (a), 含 Yb ³⁺ 的 SY、SYA2 和 SYP 样品 (b) 的辐射诱导吸收 (RIA) 谱, (c) 是 SY、SYA2 和 SYP 样品的 RIA 谱在近红外波段的放大图, (d) Yb ²⁺ 离子吸收谱的高斯分峰	81
图 3.11 样品 S (a) 和 SY (b) 辐射诱导吸收 (RIA) 谱的高斯分峰, 辐射过的 S 样品 CW-EPR 谱 Easyspin 去卷积	83
图 3.12 SA 样品辐射诱导吸收 (RIA) 谱的高斯分峰, 辐射过的 SA 样品 CW-EPR 谱 Easyspin 去卷积	85
图 3.13 SP 样品辐射诱导吸收 (RIA) 谱的高斯分峰, 辐射过的 SP 样品 CW-EPR 谱 Easyspin 去卷积	86
图 3.14 (a) SY 和 SYA2 样品的 ²⁹ Si MAS NMR 谱, (b) SYA2 样品的 ²⁷ Al MAS NMR 谱, (c) SYP 样品的 ³¹ P static NMR 谱	90
图 3.15 紫外激光诱导掺 Yb ³⁺ 石英玻璃产生色心的模型图	92
图 3.16 不同 P/Al 共掺比例石英玻璃的 ²⁷ Al MAS NMR 谱 (a)、 ³¹ P static NMR 谱 (b)、Raman 散射谱 (c)、折射率和密度 (d)	94
图 3.17 不同掺 Yb ³⁺ 石英玻璃的回波扫场谱 (a) 和 HYSCORE 投影, 磁场强度 $B_0 = 3500$ G, 脉冲间隔时间 $\tau = 136$ ns (b)	95
图 3.18 未辐射样品中 Yb ³⁺ 的吸收光谱 (a), 发射光谱 (b), 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命值 (c)。(d) 辐射诱导吸收谱。Yb ³⁺ 辐射前后的发射谱 (e) 和荧光寿命值 (f) 对比	97
图 3.19 (a) 辐射诱导吸收谱在近红外波段的放大, (b) 未辐射样品中 Yb ³⁺ 离子的低温 CW-EPR 谱 (10 K), SYAP0 (c) 和 SYAP2 (d) 样品中 Yb ³⁺ 辐射前后的低温 CW-EPR 谱 (10 K) 对比	99
图 3.20 样品 SA (a) SP (b) 的辐射诱导吸收谱高斯分峰拟合, 室温 CW-EPR	

(c) 及其局部放大图 (d)	101
图 3.21 不同剂量 X 射线辐射过的 SYAP2 样品的原始 Raman 谱 (a) 和扣除基线并在 800 cm^{-1} 归一化过的 Raman 谱 (b)。图 3.18 (a) 中插图是辐射过的 SP 和 SYAP2 样品的发射谱.....	103
图 3.22 X 射线诱导磷相关缺陷形成的示意图.....	104
图 4.1 退火温度对 Yb^{3+} 单掺石英玻璃吸收 (a) 和发射光谱 (b), 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命值的影响 (c)	110
图 4.2 1200°C 退火样品吸收 (a) 和发射谱 (b) 的洛伦兹分峰, Yb^{3+} 的 Stark 能级 (c), 及其周围晶体场强度参数和非对称性程度 (d) 随退火温度的变化..	111
图 4.3 退火温度对 Yb^{3+} 单掺石英玻璃 RIA 谱 (a) 和各种缺陷积分吸收面积 (f) 的影响。 1200°C (b)、 1100°C (c)、 1000°C (d)、 900°C (e) 退火样品 RIA 谱的高斯分峰.....	112
图 4.4 退火温度对 Yb^{3+} 单掺石英玻璃 Raman (a), FTIR 吸收谱 (b), 2300 cm^{-1} 高斯峰 III (c) 及其峰位、半高宽和假想温度 (d) 的影响.....	114
图 4.5 (a) 假想温度 (T_f) 为 1200°C 和 900°C 的石英玻璃中 $\langle\text{Si-O-Si}\rangle$ 键角分布示意图, 平面四元环 (b) 和平面三元环 (c) 的结构示意图.....	115
图 4.6 $T_f = 1200^\circ\text{C}$ (a) $T_f = 900^\circ\text{C}$ (b) Yb^{3+} 单掺石英玻璃的结构示意图.....	117
图 4.7 平面三元环 (a) 平面四元环 (b) 在辐射过程中演变成色心的示意图	118
图 4.8 未辐照样品的吸收光谱 (a), Yb^{3+} 发射谱 (b), Yb^{3+} 在 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命 (c), 紫外激发荧光光谱 (d), 辐射诱导吸收谱 (e), 辐照样品的室温 CW-EPR 谱 (f)	120
图 4.9 退火气氛对 FTIR 吸收谱 (a), 2300 cm^{-1} 高斯峰 III (b) 及其峰位、半高宽和玻璃假想温度 (c) 的影响.....	121
图 4.10 (a) FTIR 透过谱, (b) Raman 散射谱, (c) ^{27}Al MAS-NMR, (d) ^{29}Si MAS-NMR	122
图 4.11 平面三元环 (a), 平面四元环 (b), 四配位铝 (c) 在辐射和氢气退火过程中的结构演变示意图.....	124
图 4.12 (a) YACF8 样品中 Yb、Al、Ce、F 四种元素的 EPMA 线扫描, (b) 折射率和玻璃中实际 F 含量随 F/Si 质量比的变化.....	126
图 4.13 氟含量对 YACF 系列玻璃吸收 (a) 和发射 (b) 光谱, 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命 (c), Yb^{3+} 的 Stark 劈裂能级 (d), 及其周围晶体场强度和非对称性程度的影响 (e)	127
图 4.14 (a) 辐射诱导吸收 (RIA) 谱, (b) Al 单掺玻璃 RIA 谱高斯分峰, (c) 辐射样品的室温 CW-EPR 谱.....	128

图 4.15 氟含量对 Raman 光谱 (a), KBr 压片样品的 FTIR 光谱 (b), ¹⁹ F (c) 和 ²⁷ Al (d) MAS-NMR 谱, 玻璃样品的 FTIR 吸收光谱 (e), 2300 cm ⁻¹ 高斯峰 III 的峰位、半高宽、假想温度 (T _f) 的影响	130
图 4.16 (a) 回波扫场谱 (EDFS), (b) YACF8 的 HYSORE 谱	131
图 4.17 YACF0 (a) 和 YACF8 (b) 样品的结构示意图	132
图 5.1 总剂量 (a), 剂量率 (b), 射线源 (c) 对 YAPF 光纤损耗谱的影响 ..	137
图 5.2 有源光纤和无源光纤辐射后的损耗谱	137
图 5.3 YAF (a, d), YAPF (b, e), YAPFC1 (e, f) 光纤辐射前后的损耗谱(a-c)和斜率效率(d-f)	138
图 5.4 辐射后的 YAPF 光纤在激光损伤前 (a) 和损伤后 (b) 的光纤端面	139
图 5.5 激光斜率效率 (a, d), 辐照前光纤损耗 (b, e), 辐照后光纤损耗 (c, f)	140
图 5.6 载氢 YAPF 光纤透过谱随时间的演变, 插图为载体氢光纤在 1240 nm 处氢气吸收峰归一化强度随时间的演变.....	141
图 5.7 原始 (P) 和氢气退火 (HT) 光纤的激光斜率效率 (a, c) 和损耗谱(b, d)	143
图 5.8 原始 (P) 和氖气退火 (DT) 光纤的激光斜率效率 (a, c) 和损耗谱(b, d)	145

表 目 录

表 1.1 太空中卫星所在的三个轨道对应的高度、辐射环境及用途	2
表 2.1 石英玻璃中 n 元环中<Si-O-Si>键角和总的 Si-O-Si 键形成能 ^[76]	25
表 2.2 石英玻璃中常见点缺陷的结构模型、光谱和 CW-EPR 谱特征值.....	42
表 2.3 溶胶凝胶实验所用化学试剂	59
表 3.1 玻璃组分、理论和测试的 P/Al 摩尔比 (in mol%)	67
表 3.2 真空紫外吸收谱的高斯分峰结果 (in eV).....	78
表 3.3 不同样品中的俘获电子色心 (TECCs) 和俘获空穴色心 (THCCs)	84
表 3.4 辐射诱导缺陷的 RIA 和 CW-EPR 谱特征值.....	88
表 3.5 不同元素掺杂石英玻璃辐射引入的主要俘获电子 (TECCs) 和俘获空穴 (THCCs) 色心的类别及其吸收峰	105
表 4.1 石英玻璃中 n 元环中<Si-O-Si>键角和总的 Si-O-Si 键形成能 ^[76,77]	116
表 4.2 玻璃的理论组分 (in mol%) 和实际组分 (in wt%)	125
表 5.1 掺 Yb ³⁺ 石英光纤的纤芯组分 (in ppm)	135

第1章 文献综述

1.1 课题来源

本课题来源于中科院上海光机所自主部署课题“高亮度耐辐照掺镱大模场光纤的研制”，以及国家自然科学基金（NSFC）面上项目“面向空间应用多重场效应下的高功率 Yb 石英光纤耐辐照机理研究”，项目编号：61875216。

1.2 耐辐射光纤研究背景

1.2.1 太空辐射环境

太空是一个微重力、高真空、温差大（ $\pm 200^{\circ}\text{C}$ ）、强辐射的复杂环境。其中粒子强辐照对光学和电学器件的影响最为严重。太空中的粒子主要包含带电粒子、不带电粒子（主要是中子）和电磁辐射三大类。其中带电粒子包含质子（氢核）、 α 离子（氦核）、正负电子及其它重离子。电磁辐射包括 γ -射线、X-射线、紫外线、可见光、红外辐射、太赫兹辐射、微波和无线电波等。不同粒子的穿透能力差异非常大：质子、中子、 α 离子和其它重离子束电离能力强，但穿透能力弱，仅一张纸即可将其屏蔽。高能电子束可以穿透毫米级别的铝板，但电离能力弱。高能电磁辐射的穿透能力极强，尤其是 X 射线和 γ 射线。研究表明 10 mm 厚的铅板也仅能屏蔽掉 80%左右的 γ -射线。因此，高能电磁辐射是太空中影响光纤耐辐射性能的最主要因素。

表 1.1 总结了太空中低地轨道（LEO）、中地轨道（MEO）和同步轨道（GSO）的高度、辐射环境及用途。图 1.1 是这三个轨道在太空中的空间分布示意图。表 1.1 中总剂量指在太空舱屏蔽条件下服役 7 年的累积辐射剂量，该数据来源于美国国家航空航天局（NASA）^[1]。剂量率根据最大辐射剂量除以时间得到。辐射剂量是指单位物质接收电离辐射的平均能量，单位是戈瑞（Gy）或拉德（rad）， $1\text{ Gy}=1\text{ J/kg}=100\text{ rad}$ 。由于南大西洋异常区上空的磁场比其它地方弱 30-50%，让更多来自外太空的粒子束得以穿透，因此在低地轨道（LEO）运转的卫星经过此区域时会遭受更多的粒子辐照。

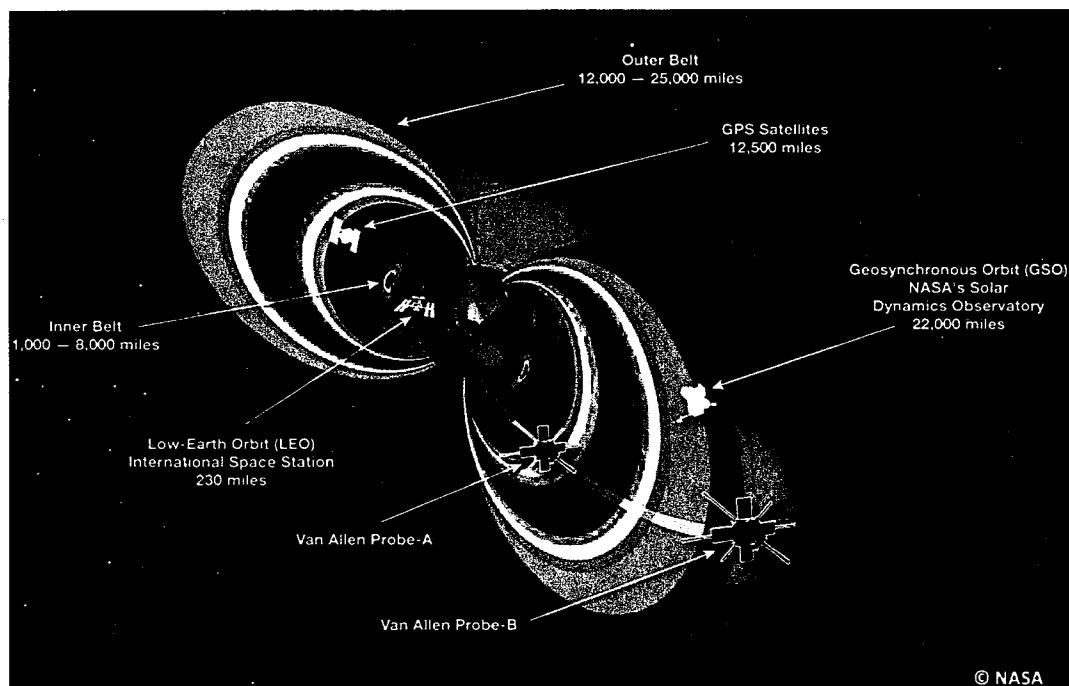


图 1.1 低地轨道（LEO）、中地轨道（Van Allen）、同步轨道（GSO）示意图（图片来自网络）

Figure 1.1 Schematic diagram of Low Earth Orbit (LEO), Van Allen radiation belt and Geostationary Orbit (GSO)

表 1.1 太空中卫星所在的三个轨道对应的高度、辐射环境及用途^[1]

Table 1.1 The altitude, radiation environment and uses of the three orbits of satellites in space

轨道	高度 (km)	剂量率 (rad/min)	总剂量 (krad)	辐射带	用途
Low Earth Orbit (LEO)	< 2000	< 0.027	5-10	南大西洋异常区	地球观测卫星
Medium Earth Orbit (MEO)	2000~36000	< 0.272	10-100	范艾伦辐射带	导航系统卫星
Geostationary (GSO)	Orbit 36000	~ 0.135	~ 50	银河宇宙射线	通讯卫星

1.2.2 有源光纤在太空中的应用及挑战

近年来,“墨子号”量子通讯卫星等空间激光通讯系统和我国空间站的建设对空间应用的激光器提出了迫切需求。稀土掺杂石英光纤激光器具有重量轻、体积小、电光转换效率高等优势,在空间激光通讯、激光雷达、太空垃圾处理、光纤陀螺及军事等方面有重要应用价值。然而,太空环境中存在大量辐射源,稀土掺杂光纤受到诸如 γ -射线、质子、中子等高能粒子束辐照会导致光纤损耗急剧增加,激光性能大幅下降,严重时甚至没有激光输出。这一现象称为辐致暗化(radiation-induced darkening, RD)效应。如何有效解决面向空间应用的激光光纤的RD是国内外研究者共同面临的难题。此外,RD产生的机理目前尚不明确。

1.2.3 课题研究的目的和意义

本课题将系统研究玻璃组分和预处理对掺 Yb^{3+} 石英玻璃及光纤耐辐射特性的影响,探明辐致暗化机理。目的是获得优化的纤芯成分和预处理方案,为研制面向空间应用的高性能掺 Yb^{3+} 石英光纤提供理论依据,建立掺 Yb^{3+} 石英光纤辐致暗化的预测模型。

1.3 耐辐射光纤的研究进展

20世纪70年代,美国海军实验室的E. J. Friebele等人^[2-5]最先采用 γ -射线辐照非稀土掺杂的石英光纤,对光纤辐致损耗的起源、影响因素及其解决办法开展了大量的研究工作。21世纪以来,以法国圣太田大学的Sylvain Girard等人^[6-8]、俄罗斯科学院的M. E. Likhachev等人^[9,10]以及美国亚利桑那大学的Fox, Brian P.等人^[11]为代表的研究人员对稀土(Er、Er/Yb、Yb)掺杂石英光纤的耐辐射行为开展了研究。研究内容主要包含三个方面:(1)影响光纤耐辐射特性的因素;(2)提高光纤耐辐射性能的方法;(3)光纤辐致暗化的机理。以下分别做简要介绍:

1.3.1 影响光纤耐辐射特性的因素

图1.2汇总了影响光纤耐辐射特性的三大主要因素:光纤参数、环境约束、应用参数。其中光纤参数是影响光纤耐辐射特性的最主要因素,它包含光纤的纤芯、包层及涂覆层成分、光纤的光学几何参数、光纤的制备工艺三方面。环境约

束包含辐射粒子的种类、总剂量和剂量率、环境温度三个方面。应用参数包括光纤泵浦结构、泵浦波长和功率、光纤长度、光纤预处理五个方面。以下分别做简要介绍：

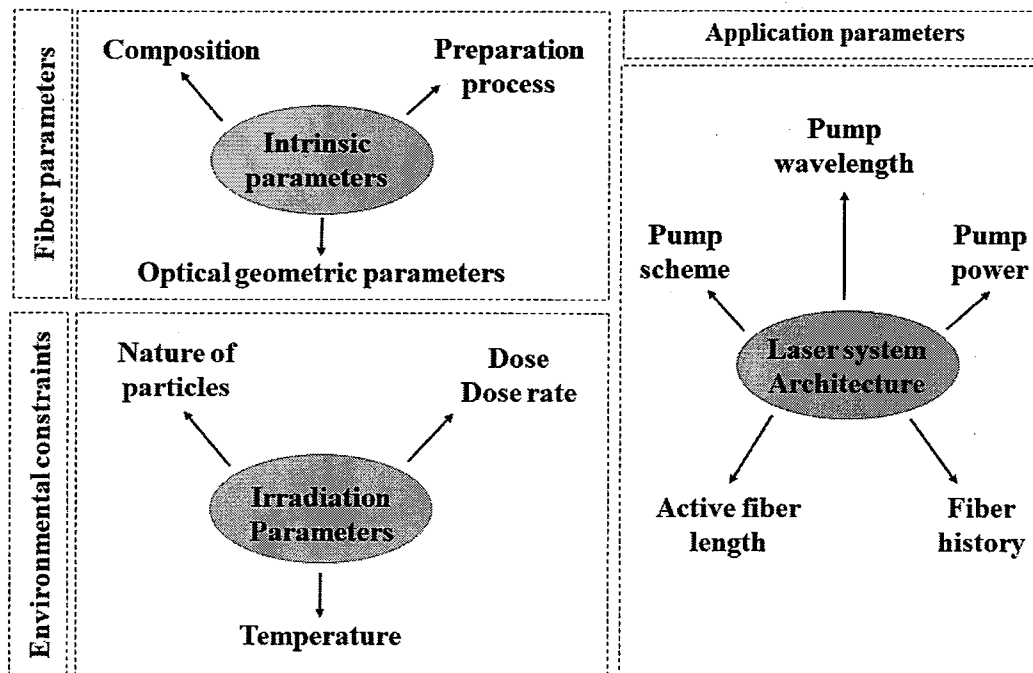


图 1.2 影响光纤耐辐射特性的三大因素（图片根据文献^[6]总结得出）

Figure 1.2 Three factors affecting the radiation resistance of optical fibers

1.3.1.1 光纤参数

研究表明光纤结构对光纤的耐辐射特性有很大影响^[12,13]。图 1.3 (a) (b) 分别是实芯全反射型微结构光纤 (TIR-MOF)^[12]和空芯光子带隙型微结构光纤 (HC-PBGF)^[13]的横截面示意图。

图 1.3 (c) 是两款 TIR-MOF 与传统的双包层光纤 (DCOF) 在瞬态脉冲 X 射线辐照下的诱导损耗谱 (RIA)^[12]。可以看出纯石英制备 (F300) 的 TIR-MOF1 比纯石英芯的 DCOF 的 RIA 强度低一倍以上，比 Ge 掺杂或 P 掺杂的 DCOF 光纤的 RIA 强度低一个数量级。且采用掺 F 石英玻璃 (F320) 制备的 TIR-MOF2 的 RIA 强度可以进一步降低。

图 1.3 (d) 在线对比了纯石英制备的 HC-PBGF 和 DCOF 光纤的 RIA 强度

随 γ 射线辐射剂量的变化^[13]。当辐射剂量达到 940 kGy 时, HC-PBGF (2.1 dB/km) 比 DCOF (210 dB/km) 的 RIA 强度低两个数量级。由此可以看出, HC-PBGF 在制备耐辐射光纤方面具有无可比拟的优势。然而, 由于 HC-PBGF 的纤芯为空气孔, 该光纤结构不能用于制备有源激光光纤。

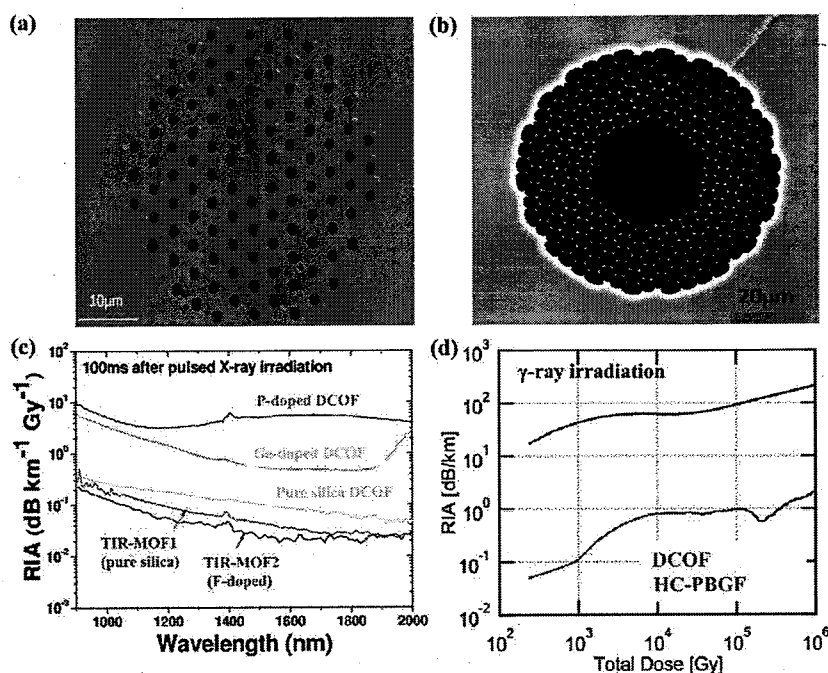


图 1.3 实芯全内反射型微结构光纤 (TIR-MOF)^[12] (a) 和空芯光子带隙型微结构光纤 (HC-PBGF)^[13] (b) 的横截面示意图, (c) 脉冲 X 射线对 TIR-MOF 和双包层光纤 (DCOF) 的影响^[12], (d) 伽马辐射对 DCOF 和 HC-PBGF 的影响^[13]

Figure 1.3 Cross-sectional diagrams of solid-core total internal reflection microstructural fibers (TIR-MOF) (a) and hollow-core photonic bandgap fibers (HC-PBGF) (b), (c) the effects of pulsed X-ray radiation on TIR-MOF and double-clad fibers (DCOF), (d) the effects of gamma radiation on DCOF and HC-PBGF

光纤的纤芯和包层成分及涂覆层材料都会影响光纤的耐辐射特性。其中纤芯成分对光纤的耐辐射特性影响最大。为了调控纤芯折射率或增加稀土 (RE) 离子在石英玻璃中的溶解度, 芯玻璃通常需要共掺 Ge、Al、P、F、RE 等元素。这些共掺元素在辐射过程中会形成相应色心导致石英光纤的损耗急剧增加, 如图

1.3 (c) 所示。辐射诱导掺杂石英玻璃形成的 Si、Al、P 相关色心将在本文第 2.1 节介绍。Ge 相关色心可以参考文献^[14]。F 和 RE 相关色心目前鲜有报道。

图 1.4 (a) 和 (b) 分别是纤芯中的杂质元素 (OH 和 Cl) 和掺杂元素 (Ge、P、Er/Al) 对石英光纤耐辐射性能的影响。从图 1.4 (a) 可以看出, Cl 和 OH 含量最低的光纤耐辐射性能最好。随着 OH 含量增加, 光纤在 650 nm 处的辐射诱导损耗增加。这是由于 =Si-OH 是形成 NBOHC 缺陷的前驱体。随着 Cl 含量增加, Cl 相关的色心 (吸收峰约为 350 nm) 的形成导致光纤的辐射诱导损耗急剧增加^[15]。从图 1.4 (b) 可以看出, 纯石英光纤的耐辐射性能最好, Er/Al 共掺光纤的耐辐射性能最差, P 单掺和 Ge 单掺光纤的耐辐射性能介于两者之间^[16]。

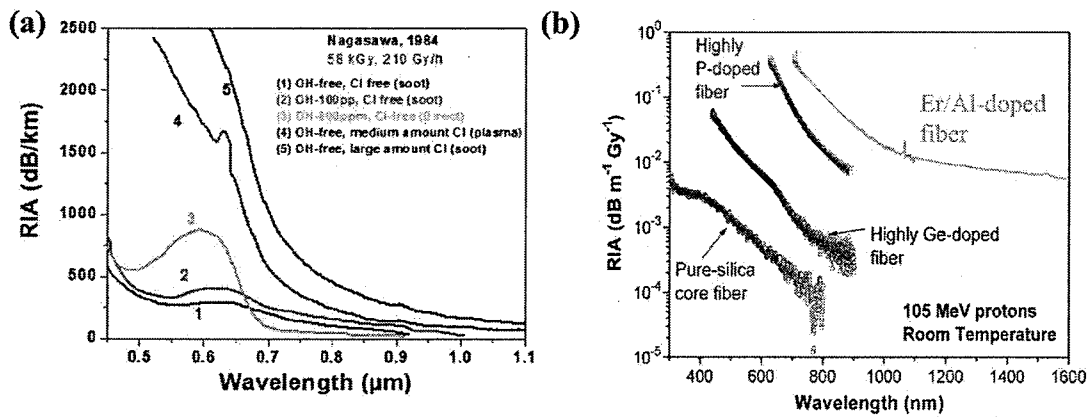


图 1.4 杂质元素 (OH 和 Cl) ^[15] (a) 和掺杂元素 (Ge、P、Er/Al) ^[16] (b) 对双包层光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响

Figure 1.4 Effects of impurity elements (OH and Cl) (a) and doped elements (Ge, P, Er/Al) (b) on radiation-induced loss in double-clad optical fibers

光纤的包层成分和涂覆层材料在一定程度上也会影响光纤的耐辐射性能。研究表明采用掺氟石英玻璃作为外包层可以提高纯石英芯光纤的耐辐射性能。聚酰亚胺涂层光纤比丙烯酸酯涂层光纤具有更好的抗辐射性能^[17]。此外, 丙烯酸酯涂层在辐射过程中释放出 H^+ 或 H_2 并向光纤包层和纤芯扩散, H^+ 或 H_2 与 SiO_2 反应生成 OH, 导致光纤在 1.39 μm 处的损耗增加^[18]。

光纤的制备工艺也是影响光纤耐辐射特性的重要因素。如图 1.5 所示, 日本 NTT 电气通信实验室的 H. Hanafusa 等人^[19]在 1986 年最早报道了拉丝工艺参数

对光纤耐辐射性能的影响。研究表明光纤的辐射诱导损耗谱随着拉丝速度的增加（图 1.5a）和拉丝温度的下降（图 1.5b）而降低。这个结果被认为与拉丝引入的缺陷和光纤假想温度变化有关^[19]。S. Girard 等人^[20]研究发现降低预制棒沉积温度和拉丝张力在一定程度上可以降低脉冲 X 射线诱导锗硅酸盐光纤在 1310 和 1550 nm 处的瞬态诱导损耗。

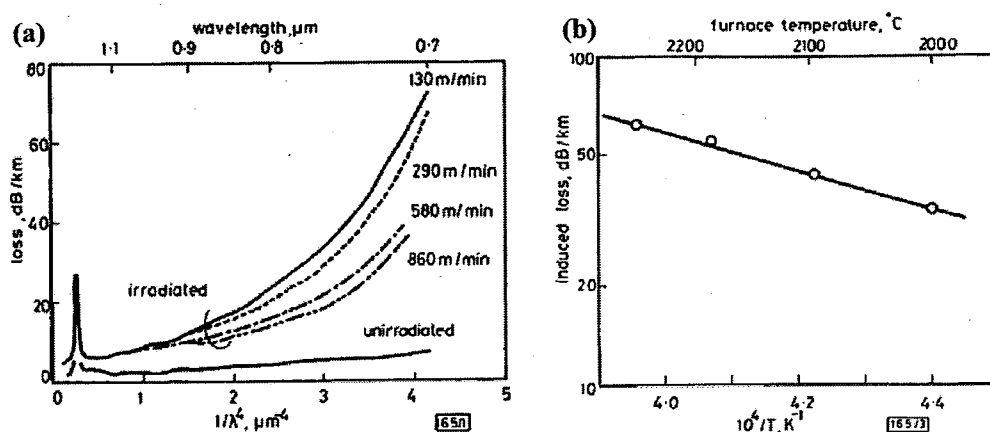


图 1.5 拉丝速度 (a) 和拉丝温度 (b) 对光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响^[19]

Figure 1.5 Effects of drawing speed (a) and drawing temperature (b) on radiation resistance of optical fibers

1.3.1.2 环境约束

环境约束包含辐射粒子的种类（质子、中子、电子、X、 γ 射线等）、辐射模式（脉冲或连续辐射）总剂量和剂量率、环境温度四个方面。

如图 1.6 (a) 所示，50 MeV 和 105 MeV 的质子及 γ 射线对 $\text{Er}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺石英光纤辐射诱导损耗谱的影响基本保持一致。说明两种类型的射线诱导光纤形成的色心种类和浓度基本一致^[16]。

如图 1.6 (b) 所示，稳态伽马射线和瞬态 X-射线对 Ge 掺杂和 N 掺杂纤芯光纤的辐射诱导损耗谱的影响基本一致^[21]。然而，稳态和瞬态辐射对纯石英光纤的辐射诱导损耗谱的影响差别很大。主要原因在于 STH 色心在瞬态辐射中起主要作用，而 NBOHC 色心在稳态辐射中占主导作用^[22]。

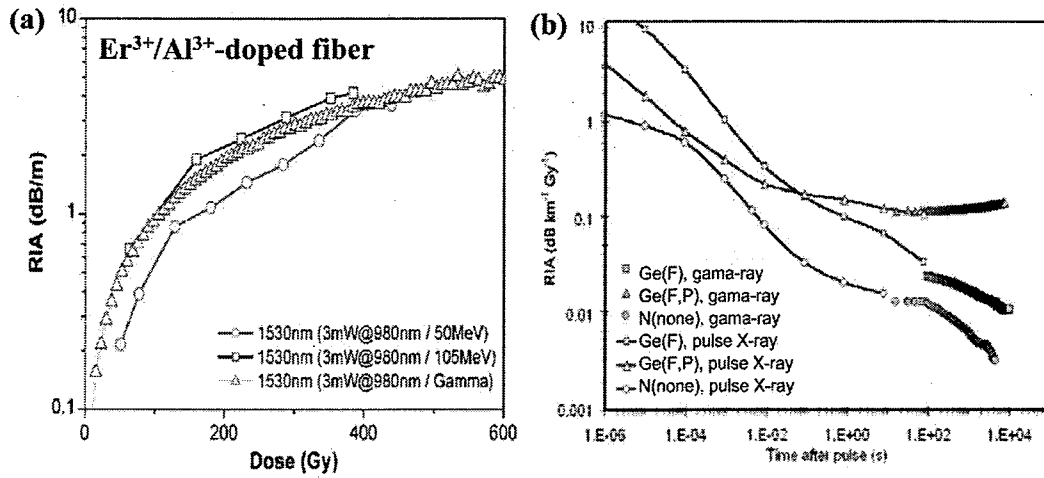


图 1.6 (a) 伽马和质子辐射对 Er³⁺/Al³⁺共掺光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响^[16]; (b) 稳态伽马射线和瞬态 X 射线对无源光纤 RIA 的影响^[21]

Figure 1.6 (a) Effects of gamma and proton radiation on radiation-induced attenuation (RIA) of Er³⁺/Al³⁺ co-doped fibers; (b) Effects of steady gamma rays and transient X-rays on RIA of passive fibers

如图 1.7 (a) 所示, 在总剂量保持一定时, 氟掺杂石英光纤在 1310 nm 处的辐射诱导损耗谱随剂量率增加而增加, 随信号光功率(10 μ w $\rightarrow$ 350 μ w)和波长(1310 nm $\rightarrow$ 1500 nm)的增加而下降^[23]。

如图 1.7 (b) 所示, 当辐射剂量率(5 Gy/s)和总剂量(1 kGy)保持一致时, 磷掺杂石英光纤的辐射诱导损耗谱随环境温度的增加而下降^[24]。

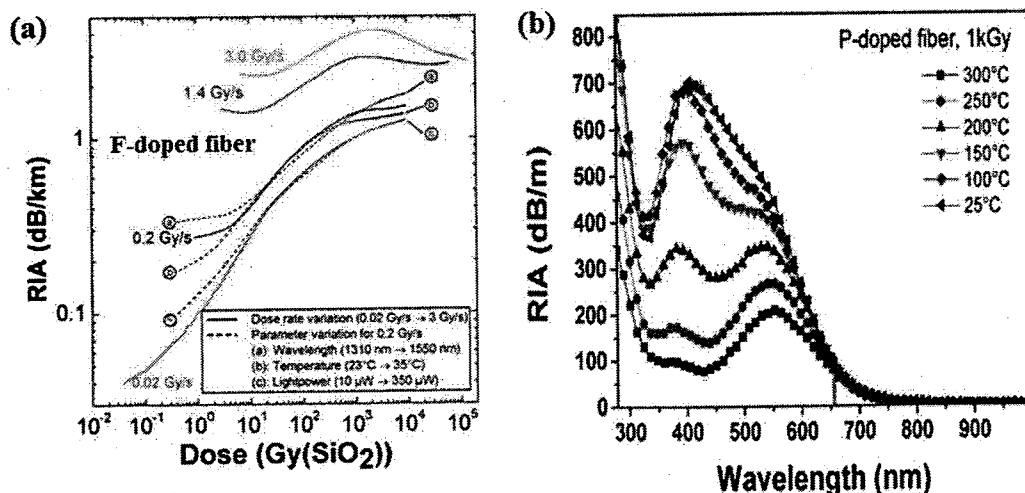


图 1.7 (a) 总剂量和剂量率对氟单掺石英光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响^[23], (b) 温度对磷单掺石英光纤辐射诱导损耗 (RIA) 的影响^[24]

Figure 1.7 (a) Effects of total dose and dose rate on radiation-induced attenuation (RIA) of fluorine-doped silica fibers, (b) Effects of temperature on RIA of phosphorus-doped silica fibers

1.3.1.3 应用参数

应用参数包括光纤泵浦结构、光纤长度、泵浦光波长和功率、光纤预处理五个方面。法国 A. Ladaci 等人^[25]研究表明采用粒子群算法优化掺 Er^{3+} 光纤放大器的各项参数 (如光纤长度、光纤泵浦结构等) 可进一步提高光纤放大器的耐辐射性能。通常来说, 泵浦光的波长越短、泵浦功率越高, 它对辐射诱导色心的漂白效率就越高。俄罗斯科学院的 K. V. Zotov 等人^[26]研究表明 980 nm 比 1480 nm 激光对辐致暗化后的掺 Er^{3+} 光纤具有更高的漂白效率, 并认为采用 980 nm 激光泵浦掺 Er^{3+} 光纤在一定程度上可以抑制辐致暗化效应。

光纤的辐照历史和热处理历史都会影响光纤的耐辐射特性。美国海军实验室的 D. L. Griscom^[27]于 1996 年最早发现采用超大剂量率 ($>1 \text{ MGy}$) 的伽马射线对纯石英芯光纤进行预辐射处理, 可以提高光纤的耐辐射性能。A. Yeniay 等人^[28]研究表明采用 γ 射线预辐射结合退火 (165°C) 处理可以提高 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂光纤耐辐射性能。

1.3.2 提高光纤耐辐射性能的方法

提高光纤耐辐射性能的方法主要包含四方面内容：1) 组分优化；2) 预处理；3) 漂白处理；4) 系统优化。以下分别做简要介绍：

1.3.2.1 组分优化

组分优化主要是指纤芯玻璃组分优化。Al、P、Ge、F 等共掺元素主要用来调控纤芯折射率和提高稀土离子在 SiO₂ 玻璃中的溶解度。然而这些共掺元素会导致光纤的抗辐射性能急剧下降。因此，纤芯组分优化主要可以从以下三个方面着手：

1) 降低共掺剂浓度。法国蒙彼利埃第二大学与 Draka Comteq BV 公司合作研发出一种新的稀土离子掺杂技术——纳米颗粒掺杂技术^[29-31]。与传统的 MCVD 溶液浸泡法掺杂相比，纳米颗粒掺杂技术在保证 Er³⁺离子不发生浓度淬灭前提下，可以尽可能降低 Al 或 P 等共掺剂的掺杂浓度，甚至可以不掺杂 Al 或 P 等辐照敏感元素。因此，采用这样方法制备的光纤往往具有很好的抗辐射性能。

2) 优化共掺元素比例。如图 1.8 所示，俄罗斯科学院的 M.E. Likhachev 等人^[9]系统研究了 Er、Al、P、AlPO₄、Ge 以不同形式单掺和混掺对石英光纤耐辐射性能的影响。研究表明 Er/Al 双掺光纤(9#)抗辐射性能最差，Er-AlPO₄-Ge 共掺光纤(6#)的抗辐射性能最好。法国巴黎第十大学的 B. H Babu 等人^[32]研究表明 Ge/Er 共掺光纤的耐辐射性能远优于 Ge/Al/Er 共掺光纤。

3) 共掺变价离子 Ce^{3+/4+}。法国 ixbule 公司研究表明，共掺 Ce^{3+/4+}对掺 Er³⁺石英光纤的激光性能影响不大，且能明显提高光纤的抗辐射性能^[33-35]。本文作者^[36]研究表明 Ce³⁺通过俘获空穴变成 Ce⁴⁺抑制空穴型色心产生，Ce⁴⁺通过捕获电子抑制变成 Ce³⁺抑制电子型色心产生。华中科技大学刘晓霞等人^[37]研究表明 Ce^{3+/4+}可以促进暗化后的掺 Yb³⁺光纤漂白。然而，共掺 Ce^{3+/4+}会增大纤芯折射率（数值孔径），降低激光光束质量。

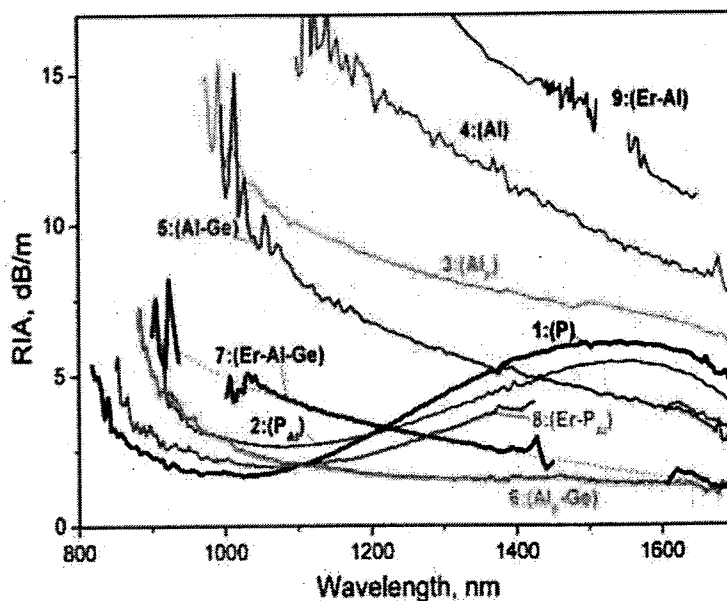


图 1.8 玻璃组分对光纤辐射诱导损耗 (RIA) 谱的影响^[9]

Figure 1.8 Effect of glass compositions on radiation-induced attenuation of fibers

1.3.2.2 预处理

预处理包含预载气、预辐照、预退火三个方面，以下分别做简要介绍：

(1) 1967 年，美国科学家就发现预载氢处理可以提高玻璃的抗辐射性能^[38]。1985 年，日本科学家证实预载氢处理可以提高纯石英光纤的抗辐射性能^[39]。2007 年，俄罗斯的 K. V. Zotov 等人^[10,40]首次证实载氢可以提高有源光纤的抗辐射性能。但同时也存在三个问题：① H_2 以分子形式进入光纤，在太空等真空条件下容易溢出光纤，导致光纤抗辐射性能失效。尽管采用密封性的碳涂覆或金属涂覆层可以解决 H_2 外溢问题，但工艺复杂。而且密封涂层光纤载氢需要更高的温度和压力^[10,41]；② H_2 分子带来的吸收损耗会降低有源光纤的激光斜率效率^[10]；③ 载氢导致高分子涂覆光纤的力学性能下降^[42]。

为解决以上三个问题，法国圣太田大学的 S. Girard 等人^[41,43]设计了一种新的光纤结构（命名为 HACC），纤芯掺杂 Er、Al、Ge、Ce 四种元素，包层有六个空气孔，涂覆层是密封的碳涂覆层，如图 1.9 (a) 所示。在低温下通过空气孔进行载氘，然后在光纤两端熔接上密闭的导光光纤，这样可以阻止 D_2 气外溢出光纤，如图 1.9 (b) 所示。研究表明这种 HACC 光纤的气体溢出速率比普通商

用光纤（命名为 RTAC）低 100 倍以上，且 HACC 光纤的辐射诱导损耗比 RTAC 光纤低 20 倍以上，如图 1.9（c）所示。

（2）1996 年，美国海军实验室的 D. L. Griscom 等人^[27,44]研究表明采用大剂量 γ 射线（>1 MGy）预辐射结合光漂白处理，可以提高纯石英光纤的抗辐射性能。2013 年，美国 Photon-X LLC 公司的 A. Yenyay 等人研究表明采用 γ 射线预辐射结合热退火处理可以提高 Yb³⁺/Er³⁺共掺光纤的耐辐射性能。值得指出的是，不论是光漂白还是热漂白都不能使辐射过的光纤损耗恢复到原始状态。

（3）2001 年，日本科学与技术振兴事业团的 H. Hosono 等人^[45]对纯石英玻璃进行变温（1400/1200/1100/900℃）热退火处理，目的是改变玻璃的假想温度。结果表明降低纯石英玻璃假想温度可以显著提高玻璃的耐辐射性能。2016 年，法国巴黎第十大学的 B. H. Babu 等人^[46]在不同温度（900/1000/1100/1200/1300℃）对 Er³⁺单掺石英光纤预制棒进行热退火以改变其假想温度，发现降低预制棒假想温度能有效提高其耐辐射性能。

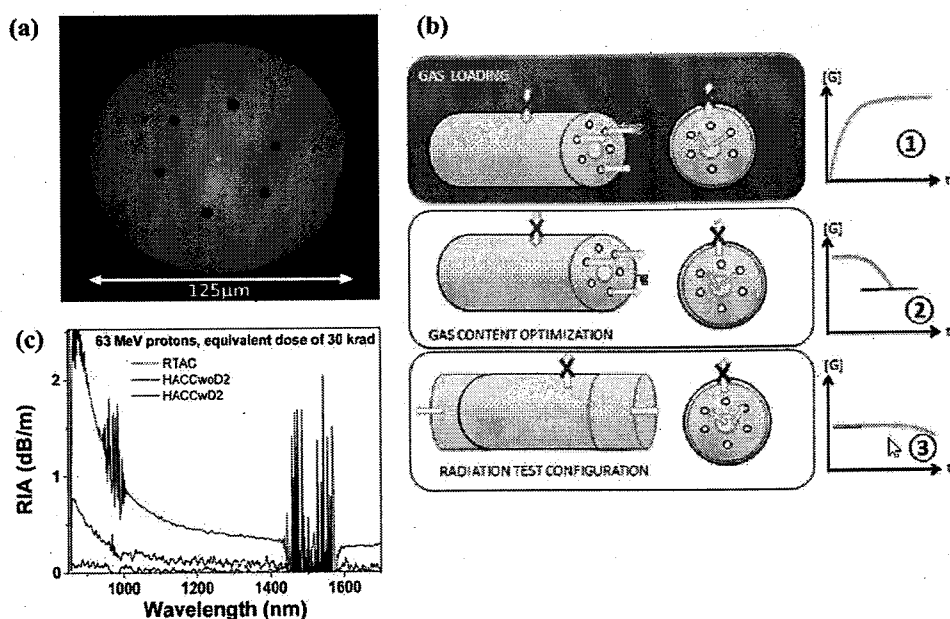


图 1.9 (a) 碳涂覆层-空气孔包层 (HACC) 光纤横截面; (b) HACC 光纤载氘和锁氘示意图; (c) 载氘 (HACCwD2) 和未载氘 (HACCwoD2) HACC 光纤及抗辐射的丙烯酸酯涂层光纤 (RTAC) 的辐射诱导损耗对比^[41,43]

Figure 1.9 (a) Cross section of hole-assisted carbon coated (HACC) optical fibers; (b) schematic diagram of deuterium-loaded and deuterium-locked HACC optical fibers; (c) Comparison of radiation-induced attenuation among HACC optical fibers loading with (HACCwD2) and without (HACCwoD2) D₂ and radiation tolerant acrylate coated (RTAC)

1.3.2.3 漂白处理

漂白处理包含光漂白和热漂白两种方式，以下分别作简要介绍：

(1) 光漂白。1981 年，美国海军实验室的 E. J. Friebele 等人^[47]研究表明采用 0.85 μm 的半导体激光器泵浦 γ 射线辐射过的光纤可以观察到光纤的辐射诱导损耗随着时间推移逐渐下降，这种现象称为光漂白。且泵浦功率越高，漂白效果越好。华中科技大学的邢颖滨等人以掺 Tm 石英光纤为研究对象，2015 年报道了采用 793 nm 半导体 (LD) 激光器可以部分 (72.5%) 漂白掺 Tm 光纤的辐射诱导损耗，并对漂白机理进行了讨论^[48,49]。2018 年，最新研究结果表明对掺 Tm

光纤进行载氙预处理可以将漂白效果提高到 96%以上^[50,51]。

(2) 热漂白。在一定温度范围内, 升高温度会导致光纤的辐照诱导损耗下降, 甚至完全恢复到辐射前的水平, 这种现象称为热漂白。1997 年, 美国普林斯顿大学的 A. T. Ramsey 等人^[52]研究表明加热可以漂白辐射后的石英光纤, 且温度越高漂白效果越好。研究表明, 当温度升高到 625 °C 时, 可完全漂白已暗化的掺 Yb³⁺光纤^[53]。然而, 高温热漂白对普通双包层光纤的涂覆层提出了一个非常大的挑战。

1.3.2.4 系统优化

法国里昂大学的 A. Ladaci 等人^[25,54-56]采用基于粒子群算法和速率方程的计算机编码模拟掺 Er³⁺光纤放大器 (EDFA) 的各项参数 (如光纤芯径、光纤长度、光路设计方案、信号光功率、泵浦波长等) 对 EDFA 在辐射环境中放大特性 (如增益、噪声系数) 的影响, 并与实验结果相对照。结果表明实验结果与模拟结果的误差小于 10%, 如图 1.10 (a) 所示。模拟结果表明对于未辐射 EDFA, 最优光纤长度为 8 m, 随着辐射剂量增加最优光纤长度应相应缩短, 当辐射剂量为 300 krad 时, 最优光纤长度为 6 m, 如图 1.10 (b) 所示。模拟结果表明双向泵浦对 EDFA 的辐致暗化影响最小, 同向泵浦效果次之, 反向泵浦对 EDFA 的辐致暗化影响最大, 如图 1.10 (c) 所示。图 1.10 (d) 实验对比伽马辐射对优化 (6 m, 双向泵浦) 和未优化 (8 m, 同向泵浦) 的 EDFA 增益的影响。当辐射剂量为 300 krad 时, 优化的 EDFA 增益仅下降 3 dB, 而未优化 EDFA 增益下降 10 dB。俄罗斯科学院的 K. V. Zotov 等人^[26]研究表明 980 nm 比 1480 nm 激光对辐致暗化后的掺 Er³⁺光纤具有更高的漂白效率, 并认为采用 980 nm 激光泵浦掺 Er³⁺光纤在一定程度上可以抑制辐致暗化效应。

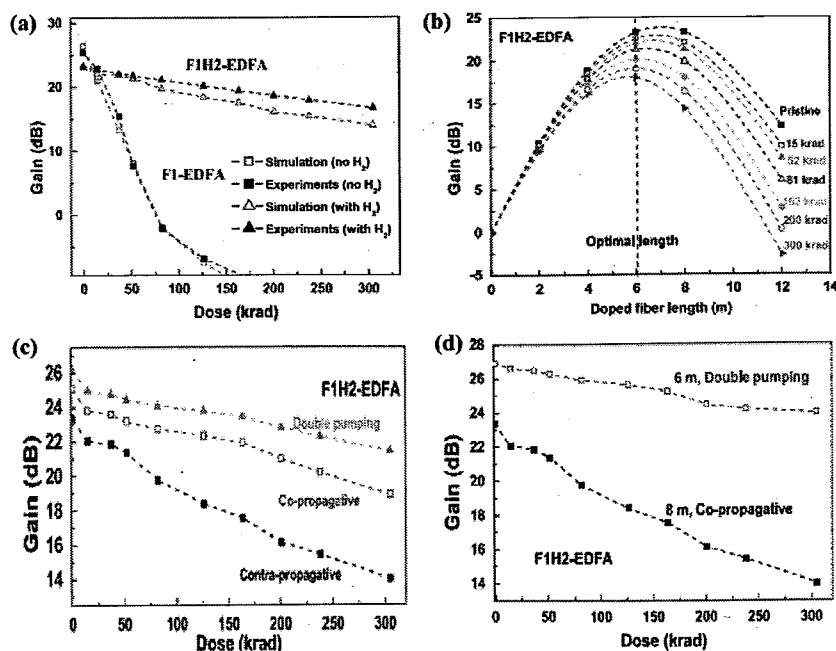


图 1.10 (a) 实验与模拟结果对比, 模拟光纤长度 (b) 泵浦结构 (c) 对掺 Er^{3+} 光纤放大器 (EDFA) 增益的影响, (d) 实验对比伽马辐射对优化 (6 m, 双向泵浦) 和未优化 (8 m, 同向泵浦) 的 EDFA 增益的影响^[25]

Figure 1.10 (a) Comparison of experiment and simulation results. Simulation results about optical fiber length (b) pumping structure (c) on the gain of Er^{3+} -doped fiber amplifier (EDFA) under radiation. (d) Experiment result about EDFA gain variation under radiation of optimized (6 m, double pumping) and un-optimized (8 m, co-propagative) optical fibers.

1.3.3 光纤辐致暗化的机理研究

1.3.3.1 无源光纤辐致暗化的机理研究

粒子辐射与物质的相互作用包含弹性碰撞和非弹性碰撞。弹性碰撞是指粒子与物质碰撞前后, 只改变入射粒子的方向, 不改变动能。实际上, 发生完全弹性碰撞的概率很低, 通常不予考虑。非弹性碰撞是指粒子与物质碰撞前后, 不仅改变了入射粒子的方向, 而且在碰撞过程中还有动能损失。当入射粒子与原子核发生非弹性碰撞时, 入射粒子损失的动能转移给原子核, 可能导致原子核移位, 产生弗兰克缺陷, 即间隙原子与原子空位对。当入射粒子与核外电子发生非弹性碰

撞时,入射粒子损失的动能转移给电子,使电子被激发或电离。如果电子获得的能量仅使它从低能级跃迁至高能级,该过程称为激发;如果电子获得的能量足够大使它脱离原子核束缚成为自由电子,该过程称为电离。

美国海军实验室的 D. L. Griscom 等人^[57-60]系统研究了不同类型的粒子辐射对非稀土掺杂石英光纤(无源光纤)的影响,并从微观和宏观尺度对其影响机理进行了探究。

从微观尺度看,粒子辐射对石英光纤的影响主要包含两个方面^[6,59]: (1) 原子移位(atom displacement or knock on); (2) 电离破坏(ionization or radiolysis)。

图 1.11 给出不同类型的粒子辐射诱导纯石英光纤产生色心的示意图^[57,59]。色心的产生主要包括五个阶段: (1) 粒子辐射阶段; (2) 产生原子移位和电子空穴对阶段,该过程通常是瞬态的(prompt occurrences)。该过程能否发生主要取决于粒子束能量。对石英玻璃来说,使氧原子和硅原子发生原子移位的能量阈值分别 10 eV 和 18 eV,通常氧空位缺陷比硅空位缺陷要多得多^[6]。高纯 SiO₂ 玻璃禁带宽度约为 8 eV,当电子从价带跃迁至导带时,分别在价带和导带产生一个空穴和电子^[61]。因此,纯石英玻璃产生电子-空穴的能量阈值为 8 eV。由于紫外光的能量通常低于 8 eV,故只能产生光致分解缺陷(photolytic defects); (3) 激发态弛豫和复合阶段。原子移位导致间隙原子和原子空位产生,即弗兰克缺陷。间隙原子与原子空位复合导致弗兰克缺陷湮灭。电子-空穴对可以通过辐射跃迁和非辐射跃迁两种方式复合,前者产生发光信号,后者将能量转化成热传递给晶格。

(4) 载流子俘获、缺陷形成。没有复合的空穴和电子分别可以在价带和导带自由移动,称为载流子。载流子可能被 SiO₂ 玻璃中各种格位(如辐解缺陷、预先存在缺陷、杂质等格位)俘获,导致载流子缺陷形成。(5) 扩散限制反应(diffusion limited reaction)。辐致分解碎片(如 H⁰) 在扩散过程中有可能被各种格位俘获形成稳定的缺陷,或者自身通过二聚反应形成 H₂。杂质离子、原子移位缺陷、以及二聚反应生成物(如 H₂) 在扩散过程中有可能进一步发生反应。自俘获缺陷是一种亚稳态缺陷,它可以被自由扩散离子(如 H⁺) 的电荷补偿成为稳定缺陷。此外,间隙原子和原子空位可以通过扩散和集聚形成胶体(colloids)和气泡(bubbles)。

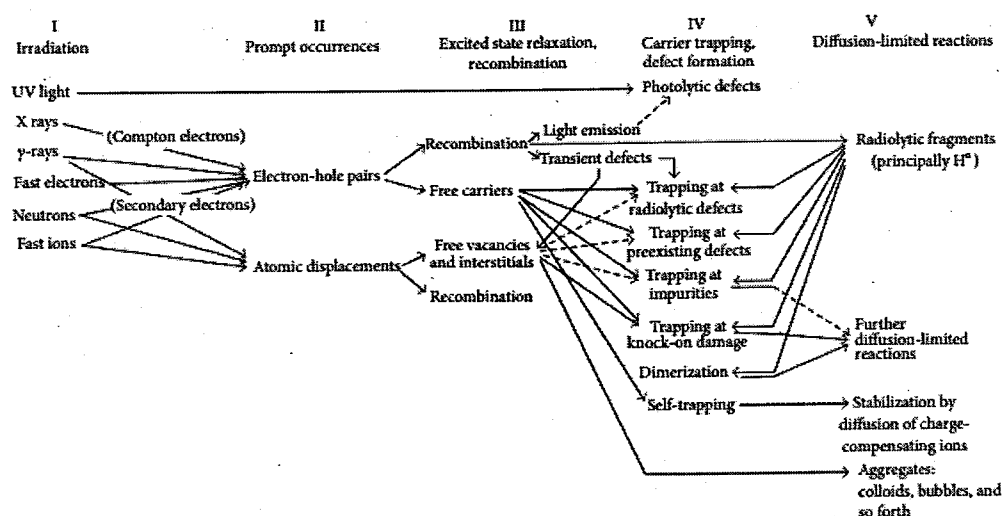


图 1.11 不同类型的粒子辐射诱导纯石英光纤产生色心的示意图^[57,59]

Figure 1.11 A schematic diagram of color center generation in pure silica fibers induced by different types of ionizing radiation

从宏观尺度看，粒子辐射对纯石英光纤的影响主要包含以下四个方面^[6,59]：

(1) 辐射引入的损耗 (Radiation-Induced Attenuation, RIA)。色心的形成导致光纤的 RIA 急剧增加，严重影响光纤的导光和激光性能；(2) 辐射引入的发光 (Radiation-induced emission, RIE)。RIE 包含色心的发光和切伦科夫发光 (Cerenkov emission)。这些不受欢迎的发光信号同样会影响光纤的导光和激光性能；(3) 辐射引入的折射率变化 (Radiation-induced refractive index change, RIRIC)。大剂量粒子辐射通常使光纤的折射率和密度增加，且增加值与纤芯和包层掺杂元素有关。RIRIC 使得光纤数值孔径发生改变，进而影响光纤模式；(4) 辐射引入的涂覆层降解 (Radiation-induced coating degradation, RICD)。大剂量粒子辐射使得光纤涂覆层的高分子链断裂 (即降解)。具体表现为涂覆层变黄变脆，降低光纤的机械强度，增加涂覆层与内包层的界面损耗。值得指出的是，RIE、RIRIC、RICD 通常在大剂量辐射条件 ($\sim$ MGy) 下才明显。在太空等小剂量辐射环境 (<1 KGy) 中，RIA 是影响光纤性能的最主要因素。

1.3.3.2 有源光纤辐致暗化的机理研究

与无源光纤相比，有源光纤的辐射敏感性远高于无源光纤。S. Girard 等人^[62]

研究表明,在相同辐射条件下 (~10 Krad),稀土掺杂石英光纤的辐射诱导损耗 (~1 dB/m @ 1.57 μm) 约为纯石英光纤辐射诱导损耗 (~1 dB/km @ 1.57 μm) 的 1000 倍。

然而,有源光纤辐致暗化的机理目前尚不明确。为了增加稀土离子在石英基质中的溶解度和调控纤芯折射率,有源光纤纤芯通常需要引入多种共掺离子,如 Al³⁺、P⁵⁺、Ge⁴⁺、F 等。M. E. Likhachev 等人^[9]研究表明掺 Er³⁺石英光纤的辐射诱导损耗与共掺离子的选择和及其共掺比例有关。德国 Menlo Systems GmbH 公司的 M. Lezius 等人^[63]研究表明 Er³⁺离子浓度变化并不会明显增加光纤在近红外波段的辐射诱导损耗,并推测引起稀土掺杂石英光纤辐射诱导损耗急剧增加的主要原因是形成了与共掺剂(如 Ge、Al、P 等)相关的色心,但没有报道色心的本质和形成机理。日本的 T. Arai 等人^[64]采用连续波电子顺磁共振(CW-EPR)和光学吸收谱研究表明铝氧空穴色心(Al-OHC)是导致 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英光纤产生辐致暗化效应的主要原因。但 Al-OHC 色心的形成机理没有报道。法国巴黎理工学院的 Deschamps 等人^[65]采用光学吸收、拉曼(Raman)、CW-EPR 等手段研究表明在 Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺共掺光纤预制棒中,Al-OHC 色心浓度随 P/Al 共掺比例的增加而下降,并推测 AlPO₄ 结构在抑制 Al-OHC 色心形成过程中扮演重要角色。B. P. Fox 等人^[66]研究表明,Yb³⁺/Er³⁺共掺光纤比 Er³⁺单掺光纤具有更好的抗辐射性能。其原因被推测与 Yb³⁺离子易发生价态变化(Yb³⁺→Yb²⁺)有关。N. Ollier 等人^[67]采用在线荧光光谱测试表明 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英光纤在辐射过程中有部分 Yb³⁺被还原为 Yb²⁺,并由此推测 Yb²⁺离子在辐致暗化过程中扮演重要角色。然而 Yb²⁺离子的形成机理没有报道。

在早期研究基础上,本文作者系统研究了在 Yb³⁺单掺、Yb³⁺/Al³⁺双掺、Yb³⁺/P⁵⁺双掺、Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺三掺且 P/Al 比变化的石英玻璃及光纤中,辐射诱导色心的本质、前驱体、及形成机理^[68,69]。此外,本文作者还系统研究了假想温度(T_f)对 Yb³⁺单掺、Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺三掺、Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 四掺石英玻璃的网络结构和辐射诱导色心的影响及其机理^[36,70]。

1.4 本文的研究思路和研究内容

掺铈石英光纤(YDF)激光器在空间通讯、太空垃圾处理、机载激光武器等方面有重要应用价值。然而,太空粒子辐射会使得YDF出现辐致暗化(RD)效应。如何在最大限度地减少对YDF光纤激光性能影响的前提下,有效解决YDF光纤的RD效应是国内外研究者共同面临的难题。

有源光纤的RD效应本质上是色心形成的结果。然而,有源光纤中色心的本质、前驱体、及形成机理目前尚不明确。已有的研究表明色心的吸收和发光大多位于紫外-可见波段。众所周知瑞利散射的强度与光波长的四次方成反比。受瑞利散射的影响,光纤在紫外可见波段的吸收损耗难以准确获取。特别是辐射后的有源光纤损耗通常大于1 dB/m,这种光纤在600 nm以下的吸收损耗在OSA光谱仪上通常已经饱和。

此外,光纤的纤芯太细(μm 级别),不便于取样用于结构、缺陷分析测试。已有研究表明纤芯成分对YDF的激光和耐辐射性能起决定性作用。为获取纤芯材料,通过需要采用机械手段剥除涂覆层,然后采用HF酸腐蚀包层玻璃。实验过程相当繁琐。即便是以MCVD方法制备的YDF预制棒为研究对象,也需要对玻璃包层进行机械去除,实验过程同样繁琐。

基于以上分析,本文将以揭示YDF光纤RD机理为主要研究目标。以掺 Yb^{3+} 石英玻璃(YDG)为主要研究对象。采用193 nm ArF激光器、X射线、 γ 射线作为辐照源。系统研究玻璃组分和假想温度对YDG辐射前后光谱性质的影响,并采用EPR和NMR等现代结构分析手段,从原子级结构、缺陷的演变等微观尺度揭示其影响机理。为研制高性能、耐辐射的YDF提供理论依据和解决方案。

相应地,本文的主要研究内容如下:

(1) 采用Sol-Gel法结合真空烧结制备 Al^{3+} 单掺、 P^{5+} 单掺、 Yb^{3+} 单掺、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 双掺、 $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 双掺、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 三掺石英玻璃;采用脉冲EPR、固态NMR、Raman等手段研究铝、磷单掺或共掺对 Yb^{3+} 局部结构和玻璃网络结构的影响;通过对比研究辐射前后掺 Yb^{3+} 石英玻璃光谱性质变化来评估玻璃的耐辐射性能;采用辐射诱导吸收(RIA)谱结合高斯分峰和CW-EPR谱结合Easyspin模拟,研究辐射诱导色心的类别和浓度。基于以上研究,建立玻璃组分-结构-性

质之间的关系；获得优化的玻璃成分。

(2) 通过改变退火温度、退火气氛、氟含量来改变掺 Yb^{3+} 石英玻璃的假想温度 (T_f)。 T_f 通过 FTIR 测试并结合相应公式计算得到。采用 Raman、FTIR 和 NMR 等手段系统研究 T_f 对掺 Yb^{3+} 石英玻璃网络结构的影响；采用光谱手段结合晶体场强度和非对称性计算系统研究 T_f 对 Yb^{3+} 离子吸收和发光性质的影响；采用辐射诱导吸收 (RIA) 谱和 CW-EPR 谱来研究辐射诱导色心的类别和浓度。基于以上研究，建立玻璃假想温度-结构-性质之间的关系；获得优化的预处理方案。

(3) 在玻璃研究基础上，采用 MCVD 法结合高温拉丝制备掺 Yb^{3+} 石英光纤，系统研究辐射条件、纤芯成分、预处理方法对掺 Yb^{3+} 石英光纤激光和耐辐射性质的影响。选取优化的纤芯组分和预处理方案，成功制备出一款 20/400 μm 规格双包层的超强抗辐射掺 Yb^{3+} 石英光纤。

第2章 理论基础和实验方法

2.1 石英玻璃的结构和缺陷

2.1.1 石英玻璃的结构

2.1.1.1 纯石英玻璃的结构

图 2.1 (a)、(b)、(c) 分别是石英晶体、石英玻璃、硅酸盐玻璃的网络结构示意图。其中，石英晶体结构具有周期性和平移对称性。石英玻璃结构是连续的无规则网络。硅酸盐玻璃的三维空间网络结构发生解聚，主要原因是碱金属氧化物提供的氧使得玻璃中 Si/O 比发生变化所致。

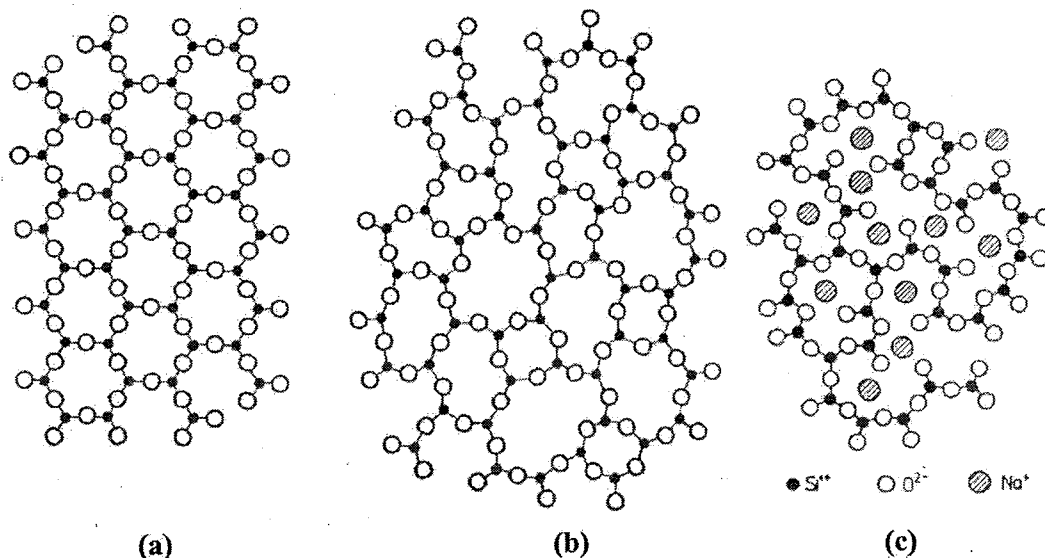


图 2.1 (a) 石英晶体, (b) 石英玻璃, (c) 硅酸盐玻璃结构示意图 (图片来自网络)

Figure 2.1 Schematic structures of SiO_2 crystal (a), SiO_2 glass (b), silicate glass (c)

如图 2.2(a)所示, 石英晶体、石英玻璃和硅酸盐玻璃的结构单元都是 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 四面体, Si 原子位于四面体中心, O 原子位于四个顶角。 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 四面体之间以共顶角的方式相连形成三维网络结构。在每个 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 四面体中, $\langle \text{O-Si-O} \rangle$ 之间的键角 $\Phi=109^\circ 28'$, Si-O 之间的键长 $d_1=1.6 \text{ \AA}$, O-O 之间的距离 $d_2=2.62 \text{ \AA}^{[71]}$ 。

如图 2.2 (b) 所示, 核磁共振 (实线)、X 射线衍射 (圆点)、空间位阻模型

计算(虚线)均表明,在石英玻璃和硅酸盐玻璃中<Si-O-Si>之间的键角在 120-180° 之间变化,中心值约为 145°。而在石英晶体中<Si-O-Si>之间的键角相对固定在 144°,因此石英晶体以[SiO_{4/2}]四面体为单位呈排列有序的六元环结构^[72],见图 2.1 (a)。

图 2.2 (c) 是石英玻璃的平面环结构示意图^[73]。由于<Si-O-Si>键角变化,导致石英玻璃以[SiO_{4/2}]四面体为单位呈排列无序的 3~9 元环结构。

图 2.2 (d) 是石英玻璃中 3~9 元环结构的分布概率,该结果采用最短路径分析模型计算得到^[74]。

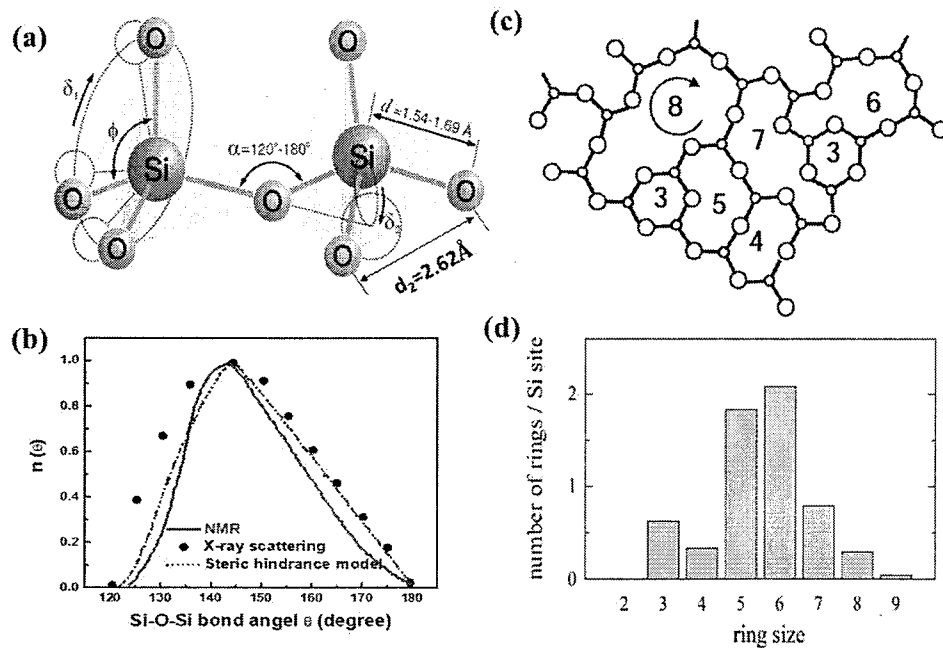


图 2.2 石英玻璃中[SiO_{4/2}]四面体结构单元^[75] (a), Si-O-Si 键角分布^[72] (b), 平面环结构示意图^[73] (c), 环结构分布密度^[74] (d)

Figure 2.2 [SiO_{4/2}] unit (a), bond angle distribution (b), plane ring structure (c) and ring structure density (d) in silica glass

图 2.3 (a-e) 分布是石英玻璃中平面 2~6 元环结构示意图^[76], 及<O-Si-O>键角和<Si-O-Si>键角(分布记为 ϕ 和 θ) 变化。<O-Si-O>键角 $\Phi = 109.5^\circ$ 固定不变, <Si-O-Si>键角 θ 值随环结构单元的增加而增加。

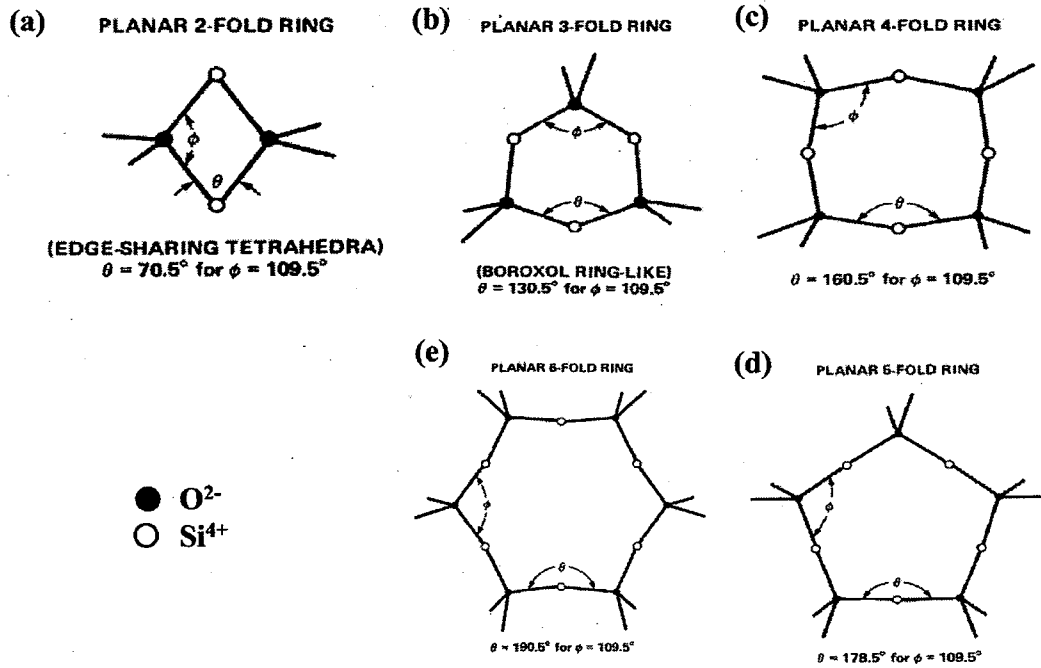


图 2.3 石英玻璃中平面 2~6 元环结构示意图^[76]

Figure 2.3 Schematic diagram of planar 2~6 ring structure in silica glass

图 2.4 是一个 Si-O-Si 键形成能与 $\langle Si-O-Si \rangle$ 键角的关系^[76,77]。该结果由 Newton 等人^[78]采用从头算自洽场分子轨道方法计算得到。每个平面环结构的形成能 $E_n = n \Delta E(\theta_n)$ ，其中 n 为环结构中 $[SiO_4]_{/2}$ 四面体的数量， θ_n 为平面 n 元环中 $\langle Si-O-Si \rangle$ 键角。

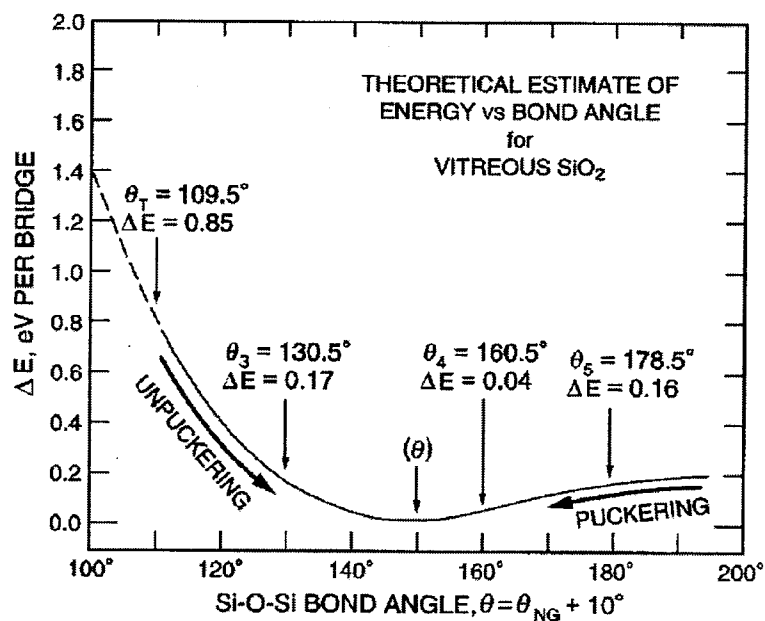


图 2.4 单个 Si-O-Si 键形成能与<Si-O-Si>键角的关系^[76]

Figure 2.4 The relationship between the formation energy of a Si-O-Si bond and the bond angle of <Si-O-Si>

表 2.1 列出石英玻璃中 n 元环的形成能。从表 2.1 中可以看出, 平面四元环的形成能最小, 平面三元环次之。形成能越小, 其结构越稳定。研究表明, 在石英玻璃中平面四元环和平面三元环浓度之和的占比往往大于 1%。平面 4~9 环结构可以通过扭曲环平面成非平面结构的方式大大降低它们的形成能。但平面二元环和三元环结构不能通过扭曲环平面的方式降低它们的形成能。由于平面二元环极其不稳定, 它存在的概率极小。平面三元环和四元环可以通过断键形成更大的环, 然后扭曲成非平面结构的方式来降低它们的形成能^[76,77]。

表 2.1 石英玻璃中 n 元环中 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 键角和总的 Si-O-Si 键形成能^[76]Table 2.1 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ angle and total formation energy of Si-O-Si bond of n -ring structure in silica glass

n 元环	$\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 键角 θ_n	形成能 E_n
2	70.5°	$>5 \text{ eV}$
3	130.5°	0.51 eV
4	160.5°	0.16 eV
5	178.5°	0.80 eV
6	190.5°	1.08 eV

研究表明石英玻璃中 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 键角分布、环结构分布、物化性质（如密度和折射率等）与石英玻璃的热历史有关系^[79]。玻璃作为一种亚稳态物质，其原子排布在一定温度条件下向着稳态物质原子排布结构缓慢演变的过程称为结构弛豫。正是由于这个原因，玻璃的物化性质与其热历史有很大关系。当玻璃淬冷到室温后，它的物化性质与玻璃转变温度与软化温度范围内 ($T_g \sim T_s$) 某一温度点的性质相当。Tool^[80] 将这一温度点定义为假想温度 (Fictive temperature, T_f)。玻璃的 T_f 通常用差示扫描量热仪 (DSC) 来测定^[81]。然而由于石英玻璃的比热在玻璃转变区的变化非常小，因此 DSC 方法不适应于测定石英玻璃假想温度。可以采用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱测定石英玻璃的假想温度^[82]。

图 2.5 (a) (b) 分布是假想温度分别为 1500 和 1000°C 石英玻璃的 Raman 光谱^[83]。其中 430 cm^{-1} (ω_1)、 800 cm^{-1} (ω_3)、 1065 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} (ω_4) 分别对应 Si-O-Si 对称伸缩振动(ω_1)、弯曲振动(ω_3)和反对称伸缩振动(ω_4)，它们的振动频率与 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 键角分布有关， 483 cm^{-1} (D_1) 和 603 cm^{-1} (D_2) 振动峰分别对应平面四元环和平面三元环结构。可以看到 D_1 和 D_2 振动峰强度随假想温度下降而下降。

图 2.5 (c) 汇总了假想温度变化对石英玻璃中 ω_1 、 ω_3 、 ω_4 、 D_1 和 D_2 六个特征振动峰频率的影响^[83]。可以看到 D_1 和 D_2 的振动频率与假想温度无关。随着假

想温度增加, ω_1 和 ω_3 向低波数移动, ω_4 向高波数移动。研究表明 ω_1 、 ω_3 、 ω_4 与 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 平均键角 θ 有关, 可以用以下三个

公式描述^[83]:

$$\omega_1^2 = (\alpha/m_o)(1 + \cos\theta) \quad (2-1)$$

$$\omega_3^2 = (\alpha/m_o)(1 + \cos\theta) + (4\alpha/3m_{si}) \quad (2-2)$$

$$\omega_4^2 = (\alpha/m_o)(1 - \cos\theta) + (4\alpha/3m_{si}) \quad (2-3)$$

式中 ω_i ($i=1,3,4$) 是三个 Raman 振动峰的角频率 (单位为 rad/sec), m_o 和 m_{si} 指 O 和 Si 的摩尔质量, 常数 $\alpha = 545 \text{ N/m}$ 指 Si-O 键伸缩力常数。

如果 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 平均键角 $\theta \approx 145^\circ$ 变化很小, 它的变化量 $\Delta\theta$ 可以采用以上三式的微分形式来描述:

$$\Delta\omega_i = \pm(\alpha/m_o)\sin\theta\Delta\theta/(2\omega_i) \quad (2-4)$$

当 $i=4$ 时, 取正号, 当 $i=1$ 或 3 时取负号。

结合图 2.5 (c) 和式 (2-4) 可知, $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 平均键角 θ 随假想温度下降而增大。计算结果表明, 当假想温度从 1500°C 降低到 1000°C 时, 石英玻璃中 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 平均键角 θ 增加了 2 度^[83]。

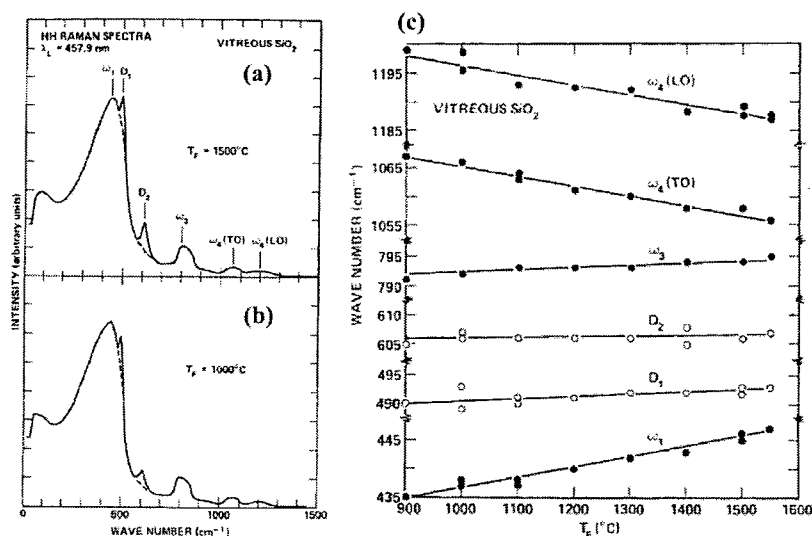


图 2.5 假想温度 (T_f) 为 1500°C (a) 和 1000°C (b) 的石英玻璃 Raman 光谱, (c) T_f 对石英玻璃六个 Raman 特征振动峰频率的影响^[83]

Figure 2.5 Raman spectra of silica glasses at fictive temperatures (T_f) of 1500°C (a) and 1000°C (b), (c) effect of T_f on the frequencies of six Raman peaks of silica glasses

图 2.6 显示了假想温度对石英玻璃傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱的影响^[82]。在石英玻璃的 FTIR 反射谱中, 1125 cm^{-1} 对应 Si-O-Si 键伸缩振动。在石英玻璃的 FTIR 吸收谱中 2260 cm^{-1} 对应 Si-O-Si 键伸缩振动的第一倍频。因此, 1125 cm^{-1} 反射带和 2260 cm^{-1} 吸收带的频率都与 <Si-O-Si> 键角分布有关, 可以用来计算玻璃的假想温度。

图 2.6(a) 和 (b) 分别是 1200°C 退火对原始假想温度分布为 1100°C 和 1300°C 的纯石英玻璃 1125 cm^{-1} 反射带和 2260 cm^{-1} 吸收带的频率。可以看到, 30 min 热退火后这两个带的频率都趋于稳定, 说明这时玻璃的 <Si-O-Si> 键角分布已趋于稳定, 玻璃的假想温度约为 1200°C。

图 2.6 (c) 和 (d) 分别是 1125 cm^{-1} 反射带和 2260 cm^{-1} 吸收带的频率随退火温度的变化。假设退火后石英玻璃的假想温度 (T_f) 与退火温度相等, 通过线性拟合, 可以得出以下关系式:

$$\nu_{1125} = 1114.51 + (11603.51/T_f) \quad (2-5)$$

$$\nu_{2260} = 2228.64 + (43809.21/T_f) \quad (2-6)$$

式中, ν_{1125} 和 ν_{2260} 分别代表 1125 cm^{-1} 反射带和 2260 cm^{-1} 吸收带的振动频率, T_f 为玻璃的假想温度。

Agarwal 等人^[82]研究表明 1125 cm^{-1} 反射带和 1100 cm^{-1} 吸收带之间存在如下关系:

$$\nu_{1100} = 1.362 + 0.978 * \nu_{1125} \quad (2-7)$$

根据 Devine 等人^[84]的研究 1100 cm^{-1} 红外吸收带与石英玻璃结构中 <Si-O-Si> 平均键角 θ 值存在如下关系:

$$\nu_{1100} = a * \sqrt{\frac{2}{m_o} (\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2})} \quad (2-8)$$

式中 m_o 为氧原子摩尔质量, $\alpha=600 \text{ N/m}$ 、 $\beta=100 \text{ N/m}$ 、 $a=5.305 \times 10^{-12} \text{ s/cm}$ 均为常数。计算结果表明当石英玻璃的假想温度从 1400°C 降低到 950°C, 石英玻璃中 <Si-O-Si> 平均键角 θ 增加了 1.3 度^[82]。

配位铝为主。

图 2.7 (c) 是 Al_2O_3 含量变化对石英玻璃密度和折射率的影响^[86]。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.6 \text{ wt}\%$ 时, 玻璃的密度和折射率随 Al_2O_3 含量的增加而下降。这主要是因为四配位铝 $[\text{AlO}_{4/2}]$ 取代了四配位硅 $[\text{SiO}_{4/2}]$, $[\text{AlO}_{4/2}]$ 比 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 具有更大尺寸和更小重量。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.6 \text{ wt}\%$ 时, 玻璃的密度和折射率随 Al_2O_3 含量的增加而增加。这与五、六配位铝的出现有关。五、六配位铝主要占据石英玻璃的间隙位置使得石英玻璃变致密。

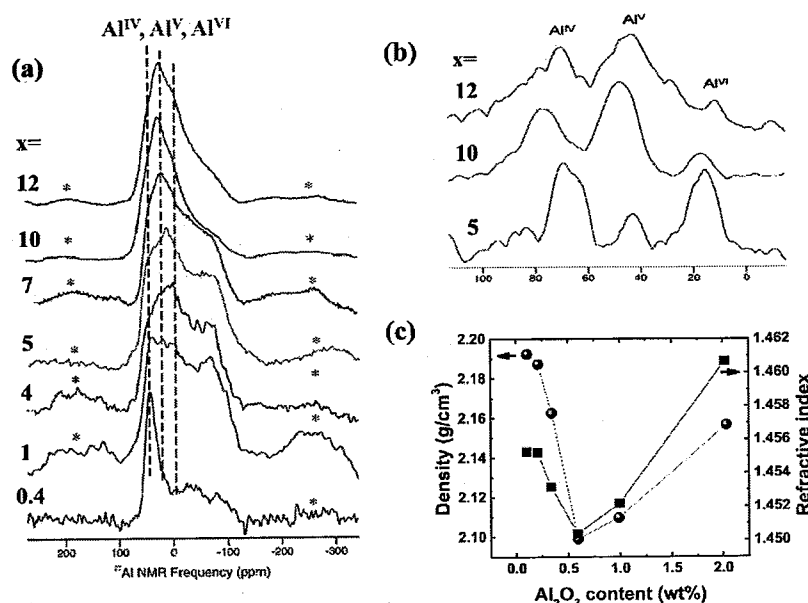


图 2.7 Al_2O_3 含量变化对 ^{27}Al MAS NMR^[85] (a), ^{27}Al MQMAS-NMR^[85] (b), 密度和折射率, 图片改编自文献^[86] (c) 的影响

Figure 2.7 Effects of Al_2O_3 content change on ^{27}Al MAS NMR (a), ^{27}Al MQMAS-NMR (b), density and refractive index (c)

图 2.8 (a) (b) 分别是 ^{29}Si 、 ^{27}Al 的 MAS-NMR 谱^[87]。图 2.8 (c) 是 ^{31}P 的 static NMR 谱^[87]。玻璃组分为 $x\text{Al}_2\text{O}_3-(30-x)\text{P}_2\text{O}_5-70\text{SiO}_2$ (in wt%, $x=2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0, 27.5$)。随着 Al/P 比增加, ^{29}Si 的化学位移逐渐增加。这说明 Si 的局部环境逐渐从 Si-O-Al 向 Si-O-P 转变。当 $\text{Al}/\text{P} \approx 1$ 时(即 $x=17.5$), 玻璃中主要以 Al^{IV} 和 $\text{P}^{(4)}$ 为主, $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR 和 $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$ REAPDOR 测试表明, 这时 Al 和 P 相互连接形成 AlPO_4 结构。Al/P>1 时, Al 和 P 优先形成 AlPO_4

结构, 过量的铝以 Al^{IV}、Al^V、Al^{VI} 三种形式与硅连接。Al/P<1 时, Al^{IV} 和 P⁽⁴⁾ 相互连接形成 AlPO₄ 结构。Al^V、Al^{VI} 主要位于 P⁽²⁾ 周围补偿 P⁽²⁾ 结构单元的正电荷。过量的磷以 P⁽³⁾ 结构单元与硅相连接。

图 2.8 (d) 是纯石英玻璃、25Al₂O₃-25P₂O₅-50SiO₂ 玻璃 (AlP5)、 α -AlPO₄ 晶体、 α -SiO₂ 晶体的 Raman 光谱^[88]。 α -AlPO₄ 晶体样品在 1108 cm⁻¹ 处的尖峰与 P-O-Al 振动有关。在 AlP5 玻璃样品中 1000-1250 cm⁻¹ 的宽峰包含了 P-O-Al、Si-O-Si、Si-O-Al、Si-O-P 的振动。但该峰主要起源于 P-O-Al 的振动, 峰的展宽与玻璃的无定型结构有关。因此, 该振动峰可以用来表征 AlPO₄ 结构。

图 2.8 (e) 是 P 单掺和 Al-P 等掺石英玻璃的结构示意图^[89]。在 P 单掺石英玻璃中磷主要以 P⁽³⁾ 结构与硅相连。在 Al-P 等掺石英玻璃中, Al 和 P 优先形成 AlPO₄ 结构。

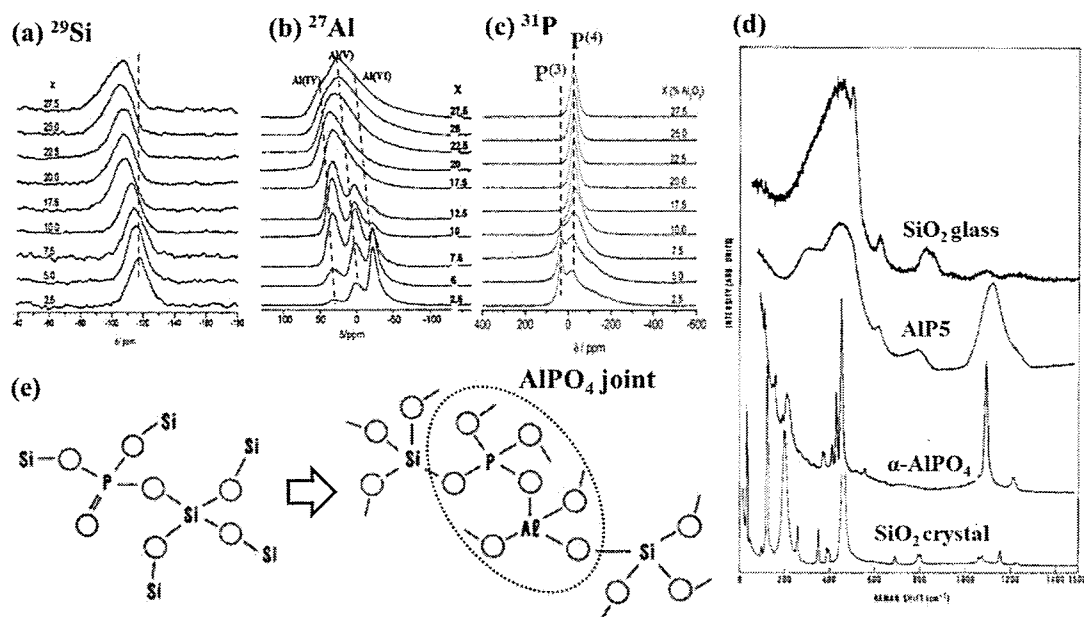


图 2.8 ²⁹Si (a), ²⁷Al (b) MAS NMR ^[87], ³¹P static NMR ^[87] (c), (d) Raman 光谱^[88], (e)

P 单掺和 Al-P 等掺石英玻璃结构示意图^[88]

Figure 2.8 ²⁹Si (a), ²⁷Al (b) MAS NMR, ³¹P static NMR (c), Raman (d) spectra.

(e) Schematic structure of P single-doped and Al-P co-doped glasses

图 2.9 (a) (b) 分别 ¹⁹F 和 ²⁹Si 的 MAS-NMR 谱^[89,90]。图 2.9 (c) 是 ¹⁹F→²⁹Si CPMAS-NMR 谱^[89,90]。样品是 3wt % F 单掺石英玻璃。研究表明 ¹⁹F

MAS-NMR 在化学位移为-137 和-146 ppm 处的共振信号分别对应 $\text{SiO}_{4/2}\text{F}$ 和 $\text{SiO}_{3/2}\text{F}$ 基团, 两者的相对含量分别为 16%和 84%。 ^{29}Si MAS-NMR 和 $^{19}\text{F} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CPMAS-NMR 在化学位移为-103 和-125 ppm 处的共振信号分别对应 $\text{SiO}_{4/2}\text{F}$ 和 $\text{SiO}_{3/2}\text{F}$ 基团, -112 ppm 处的共振信号对应 Q^4 基团。

图 2.9 (d) 是不同 F 含量掺杂石英玻璃的 Raman 谱^[91]。随着 F 含量增加, 945 cm^{-1} 处振动峰强度逐渐增加, 该信号对应 F-Si 键的伸缩振动。 495 cm^{-1} (D_1) 和 606 cm^{-1} (D_2) 处振动峰强度随 F 含量增加逐渐下降, 说明四元环 (D_1) 和三元环 (D_2) 结构随 F 含量增加而减少。

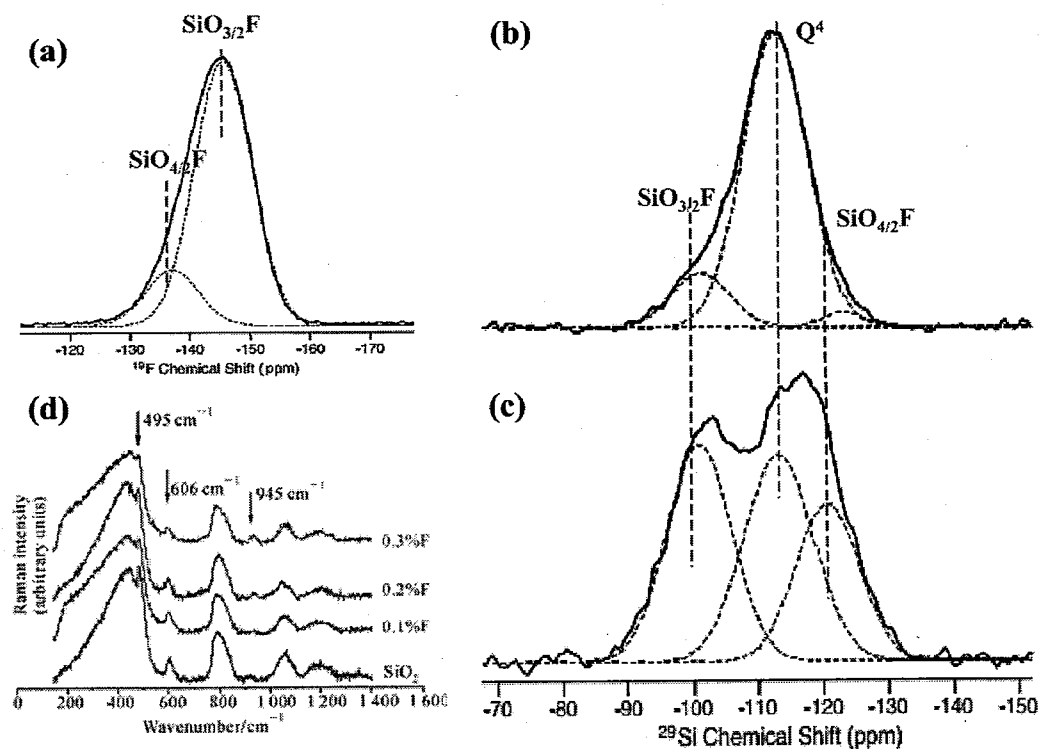


图 2.9 氟单掺石英玻璃中 ^{19}F (a) 和 ^{29}Si (b) 的 MAS-NMR 谱^[89,90], (c) $^{19}\text{F} \rightarrow ^{29}\text{Si}$

CPMAS-NMR 谱^[89,90], (d) 不同氟含量掺杂石英玻璃的 Raman 光谱^[91]

Figure 2.9 ^{19}F (a), ^{29}Si (b) MAS-NMR, $^{19}\text{F} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CPMAS-NMR (c), and Raman (d) spectra

in fluorine-doped silica glasses

2.1.2 石英玻璃中的缺陷

2.1.2.1 石英玻璃的光学损耗

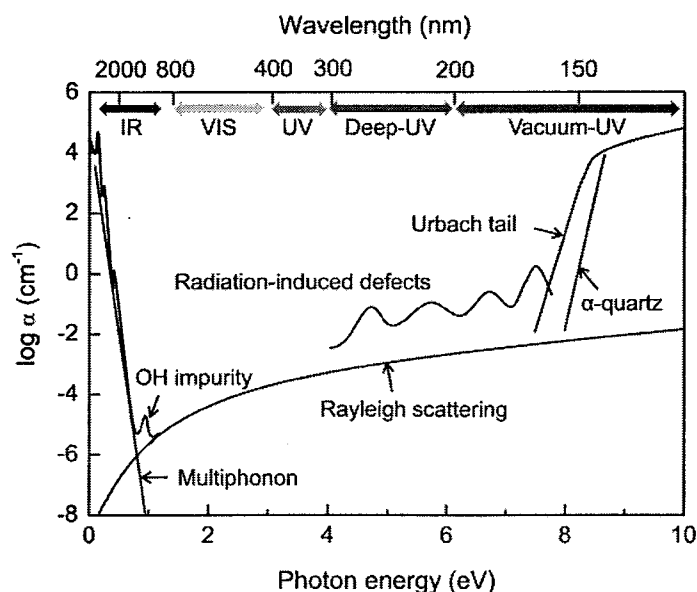


图 2.10 纯石英玻璃的光学损耗谱^[92]

Figure 2.10 Optical loss spectrum of pure silica glass

图 2.10 为纯石英玻璃的光学损耗谱^[92]。石英玻璃的损耗主要是由散射和吸收两种原因所导致。在高纯熔融石英玻璃中，杂质离子（特别是过渡金属离子）含量很低，其吸收对石英玻璃光学损耗的影响通常可不考虑。石英玻璃的红外边是由于声子振动所导致的；紫外边由 Rayleigh 散射和 Urbach 吸收边共同决定^[73]。

其中 Rayleigh 散射对损耗的贡献正比于 E^4 ， E 指光子能量。通过拟合纯石英在 IR 及 VIS 波段的衰减数据，可以得到 Rayleigh 散射的衰减系数 β [dB/km] 与光子能量的定量关系为^[73]：

$$\beta = 0.322 E^4 \quad (2-9)$$

而 Urbach 吸收系数 α 通常遵循指数 Urbach 原则：

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp \left[\frac{E - E_0}{E_u} \right] \quad (2-10)$$

式中 E_u 指 Urbach 能。在无定型材料中 E_u 由两部分构成，即 $E_u = E_f + E_d$ 。在晶体中， $E_u = E_f$ ， E_f 指激子与声子耦合强度，这是一个温度的函数^[73]：

$$E_f = \frac{h\omega}{2\sigma} \coth\left(\frac{h\omega}{2KT}\right) \quad (2-11)$$

式中 $h\omega$ 和 σ 都是与温度无关的常数。与温度相关的 E_d 指由于 Urbach 边展宽的贡献，其展宽的原因是由玻璃拓扑（几何）无序结构引起的随机静态场造成。

此外，石英玻璃中预先存在的缺陷（如 OH、ODC 等）以及辐照诱导产生的缺陷也会对石英玻璃的光学损耗产生影响。下文将对石英玻璃中常见的一些缺陷做简要介绍。

2.1.2.2 纯石英玻璃中的缺陷

材料缺陷通常可分为点缺陷、线缺陷和面缺陷。本章节只简要介绍石英玻璃中的部分常见点缺陷。由于点缺陷的吸收通常位于紫外-可见波段，会导致玻璃着色，因此这些点缺陷也通常被称为色心。石英玻璃在制备过程中，由于制备条件的不同，可能会引入不同的缺陷。例如，在真空或还原性气氛条件下制备的石英玻璃中可能会出现氧空位缺陷（ODC）；而在氧气气氛条件下制备的石英玻璃中可能会出现富氧缺陷（POL）；在湿度较大的条件下制备的石英玻璃中可能会出现大量的硅醇缺陷（Si-OH）。此外，石英玻璃在受到高能射线辐照时，由于不同种类的化学键被破坏，导致悬挂键缺陷产生，这些不同形式的悬挂键缺陷再通过某种方式组合又会导致新的缺陷形成。根据缺陷有无顺磁信号把缺陷分为两类，即弗兰克缺陷（逆磁缺陷）和悬挂键缺陷（顺磁缺陷）。以下分别对这二种缺陷做简要介绍：

（1）弗兰克缺陷（逆磁缺陷）

图 2.11 为常见的三种弗兰克缺陷^[93]，它们分别是氧空位（ODC， $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ ）、过氧连接（POL， $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ ）、间隙氧分子（ O_2 ）。

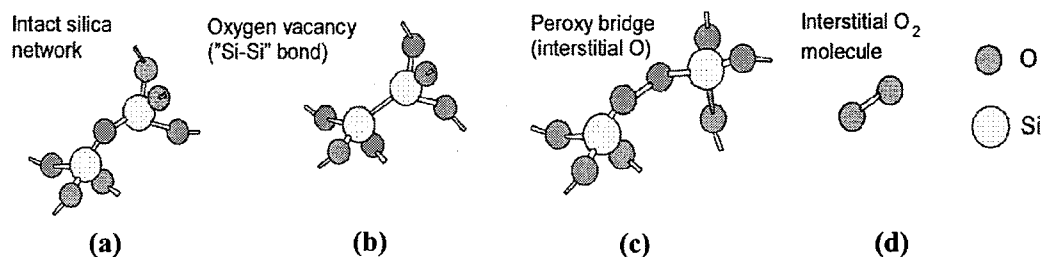


图 2.11 石英玻璃中弗兰克缺陷结构模型^[93]:

(a) 理想网络, (b) 氧空位, (c) 过氧连接, (d) 间隙氧分子

Figure 2.11 Franck defect structure model in silica glass:

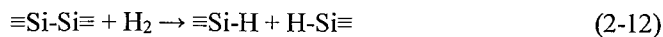
(a) Ideal networks, (b) oxygen vacancy, (c) peroxy bridge, (d) interstitial O₂

A. 氧空位 (ODC)

在石英玻璃制备过程中, 如果氧分压较低, 可能会导致石英玻璃偏离理想的化学配比 SiO_{2-x} , 形成氧空位缺陷(Oxygen Deficiency Center, ODC), 其结构模型如图 2.11 (b) 所示, 可表示为 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 。研究表明, 氧空位缺陷一般有两种变体, 为了便于区分, 将两者分别定义为弛豫氧空位 ODC(I)和非弛豫氧空位 ODC(II)。

通常情况下, 两种氧空位同时存在。在石英玻璃未受高能射线辐照之前, ODC(I)所占比例较大, 一旦受到高能射线辐照, 两者所占比例将发生改变。ODC(I)和 ODC(II)两种缺陷的吸收峰分别位于 7.6 eV 和 5.0 eV 附近, 其中 7.6 eV 的吸收为单态-单态跃迁($S_0 \rightarrow S_1$), 5.0 eV 的吸收为单态-三重态跃迁($S_0 \rightarrow T_1$)。由于 ODC(I)的吸收位于深紫外区, 因此很少被人们所关注。采用 5.0 eV 的紫外光激发 ODC(II)可观察到两个发光带, 分别位于 2.7 eV 和 4.4 eV 处。

在氢气气氛下, 氧空位缺陷(ODCs)经过热处理后会转变为其它形式的点缺陷结构, 如下式:



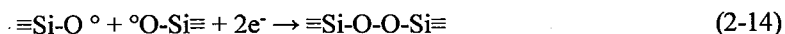
式中, $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 可采用 FTIR 谱表征 (2260 cm^{-1} 处), 它是一种较为常见的 E' 心缺陷的前驱体, 有文献表明, 在同样的辐照条件下, 由 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 转变为 E' 心的转换效率要比氧空位缺陷 (ODCs) 高两个数量级。因此在 H 含量较高的石英玻璃中, $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 是产生 E' 心的主要前驱体。

石英玻璃在 O_2 气氛下热处理(或称氧气退火),可消除部分氧空位缺陷(ODC),其反应机理如下式:



B. 过氧连接 (POL)

过氧连接(Peroxy Linkage, POL)的结构模型如图 2.11 (c) 所示,该缺陷通常是在氧分压较高的制备条件下产生。也可以由两个非桥氧空穴中心 (NBOHC, $\equiv Si-O^\circ$) 聚合而成,化学方程式为:



理论计算表明过氧连接的吸收峰位于 6.4~6.7 eV 之间。然而由于 6.4~6.7 eV 吸收峰的振子强度很低($f=10^{-2} \sim 10^{-4}$),通常情况下不易观察到 6.4~6.7 eV 吸收峰。也有观点认为 POL 的吸收峰位于 3.8 eV 处。

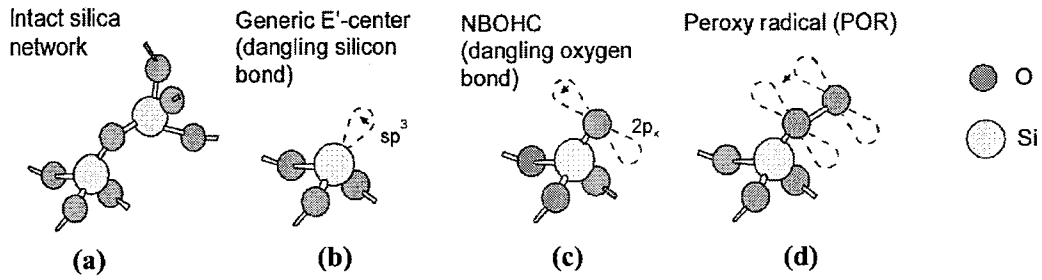
C. 间隙氧分子 (O_2)

间隙氧分子 O_2 的结构模型如图 2.11 (d) 所示,该缺陷通常是在富氧条件下合成玻璃过程中引入的,其吸收峰位于 6.5 eV 处,其发光峰位于 0.977 eV。当它的浓度高达 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,也可以采用其它光谱法来表征:它的振动峰位于 Raman 或者 FTIR 光谱中 1549 cm^{-1} 处。

氧空位、过氧连接、间隙氧分子这三种缺陷由于不存在孤对电子,故它们都不具有顺磁性,不能采用电子顺磁共振谱(EPR)来表征,但它们通常是形成顺磁缺陷的前驱体。

(2) 悬挂键缺陷 (顺磁缺陷)

图 2.12 是石英玻璃中常见的几种悬挂键缺陷^[93],它们分别是 Si-E' 心(硅悬挂键)、非桥氧空穴中心(氧悬挂键)、过氧基(另一种氧悬挂键)。由于这些缺陷都包含有一个孤对电子,具有顺磁性,可以采用电子顺磁共振(EPR)来表征。


 图 2.12 石英玻璃中悬挂键缺陷结构模型^[93]

(a) 理想网络, (b) 硅悬挂键, (c) 非桥氧空穴中心, (d) 过氧基

Figure 2.12 Structural model of dangling-bond defects in silica glass

(a) Ideal network, (b) dangling silicon bond, (c) non-bridge oxygen hole center, (d) peroxy radical

A. 硅悬挂键 (Si-E')

Si-E'心是一种硅悬挂键, 其结构模型如图 2.12 (b) 所示。自 1956 年 Weeks^[94]首次报道 SiO₂ 受到高能射线辐照会产生 Si-E'心缺陷以来, 人们对该缺陷做了大量的研究。研究表明, Si-E'心有许多种变体, 这些变体的吸收峰和热退火动力学过程会稍有差异 (详见文献^[95]), 但是它们的结构基本类似: 一个孤对电子悬挂在一个 Si 的 sp³ 轨道上, 该 Si 原子同时又与另外三个氧成键(图 2.12(b)), 可形象的表示为≡Si[•]。Si-E'心可能由以下两种方式产生:

1) 通过氧空位捕获空穴生成, 化学反应式为:



2) 通过化学键的断裂生成, 化学反应式为:



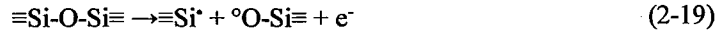
在高能射线辐照过的石英玻璃中, 最常见的 Si-E'心的吸收峰位于 5.8 eV 处, 该缺陷没有荧光信号, 但具有明显的顺磁信号, 可以采用 EPR 手段来表征。

B. 非桥氧空穴中心 (NBOHCs)

非桥氧空穴中心 (non-bridging oxygen hole centers, NBOHCs) 是一种氧悬挂

键缺陷，其结构模型如图 2.12 (c) 所示，可表示为 $\equiv\text{Si-O}^\bullet$ ，它有三个吸收峰，其中强吸收峰位于紫外波段的 4.8 eV 和 6.8 eV 处，还有一个弱吸收峰位于可见波段的 2.0 eV 处。采用 4.8 eV 的光激发该缺陷可观察到红光，其发光峰位于 1.91 eV 处。

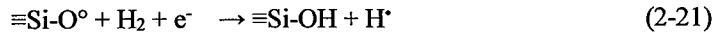
该缺陷可通过高能射线破坏 Si-O 应力键生成，化学反应式为：



辐照高羟基含量的石英玻璃，该缺陷更容易产生，化学反应式为：



然而由于石英玻璃中间隙 $\text{H}^\bullet$ 或者 H_2 分子当温度高于 200 K 时几乎是可移动的，它很容易与 NBOHCs 缺陷结合，从而导致 NBOHCs 缺陷被热漂白，反应方程式为：



C. 过氧基 (POR)

过氧基 (Peroxy radicals, POR) 是另外一种氧悬挂键缺陷，其结构模型如图 2.12 (d) 所示，可表示为 $\equiv\text{Si-O-O}^\bullet$ 。石英玻璃表面的 POR 缺陷吸收峰位于 5.4 eV 处，体相中的 POR 缺陷吸收峰位于 4.8 eV 处。由于其振子强度较低 ($\sim 5 \times 10^{-4}$)，通常难以直接观察到，但该缺陷具有顺磁性，故 EPR 谱是表征该缺陷的一个很好的方法。

D. 自捕获空穴中心 (STH)

图 2.13 是自捕获空穴中心 (Self-trapped holes, STH) 的两种结构模型示意图^[57]。STH₁ 是指一个空穴俘获在两个硅原子之间的桥氧上，STH₂ 是指一个空穴俘获在两个桥氧原子的 $2p$ 轨道上。STH₁ 和 STH₂ 在纯石英光纤中的吸收分别位于 1.63 和 1.88 eV 处。然而，在纯石英玻璃中，这两个缺陷的吸收分别位于 2.16 和 2.6 eV 处。STH 缺陷在块体玻璃和光纤中的吸收峰位置不同，这与块体玻璃和光纤假想温度不同有关^[57,96]。大量研究表明 STH 缺陷的产生速率、浓度和吸收峰位置与玻璃的假想温度密切相关^[97,98]。

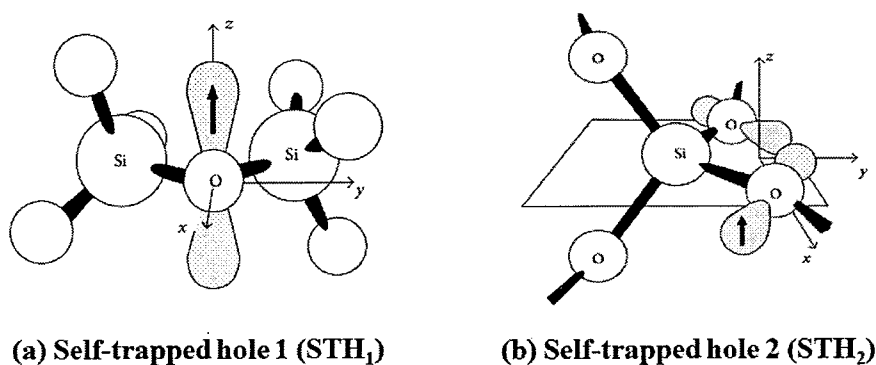

 图 2.13 自捕获空穴中心 (STH) 的两种结构模型^[57]

Figure 2.13 Two structural models of self-trapped hole center (STH)

2.1.2.3 Al/P 掺杂石英玻璃中的缺陷

共掺铝或磷能有效增加稀土离子在石英玻璃中的溶解度。然而在辐照条件下, 辐射诱导产生的铝或磷相关缺陷是导致光纤损耗急剧增加的最主要原因。

(1) 铝相关缺陷

现已探明的铝相关缺陷主要有三种^[68,99,100]: $\text{Al-E}'$ 心、 Al-OHCs 、 Al-ODC 。以下分别作简要介绍:

A. 铝悬挂键 ($\text{Al-E}'$)

与 $\text{Si-E}'$ 心类似, $\text{Al-E}'$ 心是一种 Al 悬挂键缺陷, 即一个电子捕获在一个三配位的 Al 原子上, 其结构模型为 $\equiv\text{Al}^\bullet$ 。该缺陷的吸收峰位于 4.1 eV 处, 没有荧光信号, 可以采用 CW-EPR 谱表征, 但测试条件极为苛刻, 需要低微波功率和分散模式。由于大多数 CW-EPR 谱仪是基于吸收模型, 因此不能探测到 $\text{Al-E}'$ 的存在。

B. 铝氧空穴中心 (Al-OHC)

与 Si-OHC 缺陷类似, 铝氧空穴中心 (Aluminum Oxygen Hole Center, Al-OHC) 是一种与 Al 相关的氧悬挂键缺陷, 即 Al 与四个氧原子成键, 其中三个为桥氧, 第四个氧原子上悬挂着一个空穴, 结构模型为 $\equiv\text{Al-O}^\bullet$, 该缺陷有两个吸收峰, 分别位于 2.3 eV 和 3.2 eV 处。没有荧光信号, 但有很明显的顺磁信号, 可采用 CW-EPR 谱来表征。

C. 铝氧空位中心 (Al-ODC)

与 Si-ODC 缺陷类似, 铝氧空位中心 (Al-ODC) 通常在缺氧条件下或辐射过程产生, 其结构模型为 $\equiv\text{Al}\cdot\cdot\text{Si}\equiv$ 。Al-ODC 的吸收峰位于 4.94 eV 处, 发光峰位于 2.6 和 3.4 eV 处。该缺陷为逆磁缺陷, 不能采用 CW-EPR 来表征。

(2) 磷相关缺陷

美国海军实验室的 Griscom 等人^[101]系统研究了磷单掺石英玻璃中辐照诱导缺陷的结构与性质。现已探明的磷相关缺陷主要有五种: P-OHC、P₁、P₂、P₄、P-ODC, 它们的结构模型如图 2.14 所示。前四种缺陷都具有顺磁信号, 可以采用 CW-EPR 来表征。P-ODC 为逆磁中心, 不能采用 CW-EPR 来表征。以下分别对这五种缺陷做简要介绍。

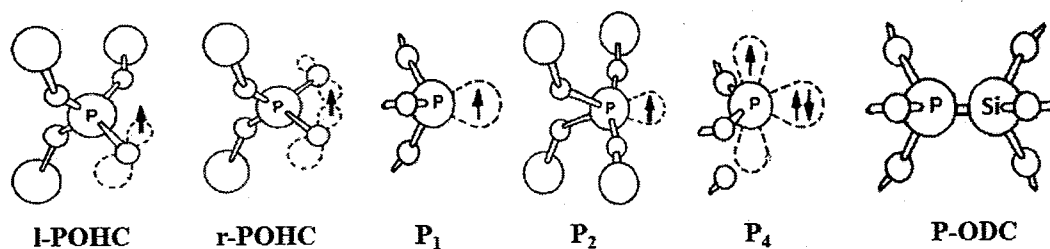


图 2.14 磷单掺石英玻璃中磷相关缺陷结构模型^[101]

Figure 2.14 Structure model of phosphorus-related defects in P-doped silica glass

A. 磷氧空穴中心 (P-OHC)

如图 2.14 所示, 磷氧空穴中心 (P-OHC) 有两种结构: 1) 一个空穴俘获在一个非桥氧上, 其结构模型为 $\equiv\text{P}-\text{O}^\bullet$, 这种结构的 P-OHC 只有在低温下才能稳定存在, 因此记为 l-POHC, 它的吸收峰位于 3.1 eV 处; 2) 一个空穴局域在两个非桥氧的 2P 轨道上, 其结构模型为 $=\text{P}-\text{O}_2^\bullet$, 这种结构的 P-OHC 可以在室温下稳定存在, 因此记为 r-POHC, 它的吸收峰位于 2.2 和 2.5 eV 处。

B. P₁ 缺陷

如图 2.14 所示, P₁ 缺陷的结构与 Si-E' 心类似, 即一个电子捕获在一个三配位的 P 原子上, 其结构模型为 $\equiv\text{P}^\bullet$ 。它的吸收峰位于 0.79 eV 处。

C. P₂ 缺陷

如图 2.14 所示, P_2 缺陷是指一个电子捕获在一个四配位的 P 原子上, 其结构模型为 $=\text{P}^\bullet$ 。它的吸收峰位于 4.5 eV 处。

D. P_4 缺陷

如图 2.14 所示, P_4 缺陷是指一个电子捕获在一个二配位的 P 原子上, 其结构模型为 $-\text{P}^\bullet$ 。它的吸收峰位于 4.8 eV 处。

E. 磷氧空位中心 (P-ODC)

如图 2.14 所示, 磷氧空位中心 (P-ODC) 结构与 Si-ODC 结构类似, 其结构模型为 $=\text{P} \cdots \text{Si} \equiv$ 。这种缺陷可以在缺氧制备过程中产生, 也可以在辐射过程中产生。它的吸收峰位于 4.8 和 6.4 eV 处, 发光峰位于 3.0 eV 处^[102,103]。

表 2.2 汇总了石英玻璃中常见点缺陷的结构模型、光谱和 CW-EPR 特征值。从表中可以看出, 有发光信号 (PL) 的缺陷通常没有顺磁信号 (CW-EPR), 反之亦然。因此, 吸收谱结合发射谱或 CW-EPR 谱是研究石英玻璃中点缺陷的有力手段。

根据表 2.2 中数据, 本文作者采用 MATLAB 模拟了石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱和 CW-EPR 谱。其中图 2.15 (a) (b) 分别是纯石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱和 CW-EPR 谱。图 2.16 (a) (b) 分别是铝单掺石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱和 CW-EPR 谱。图 2.17 (a) (b) 分别是磷单掺石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱和 CW-EPR 谱。

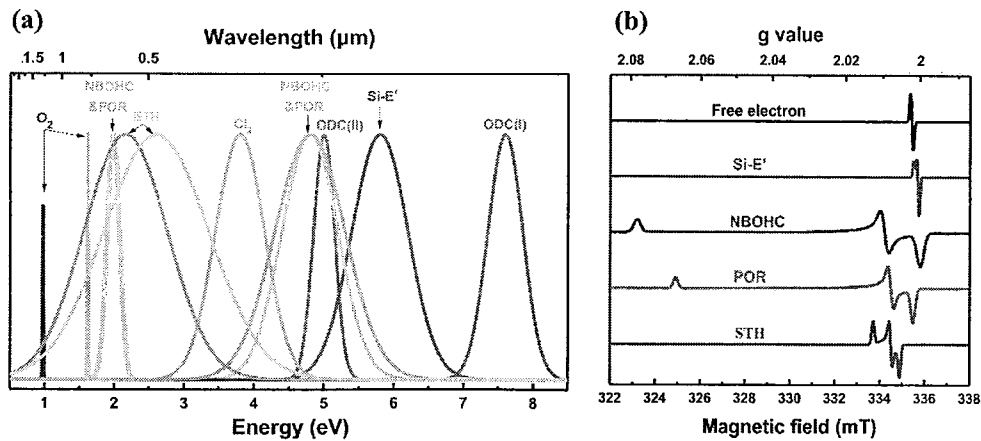


图 2.15 纯石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱 (a) 和 CW-EPR (b) 谱

Figure 2.15 Absorption (a) and CW-EPR (b) spectra of point defects in pure silica glass

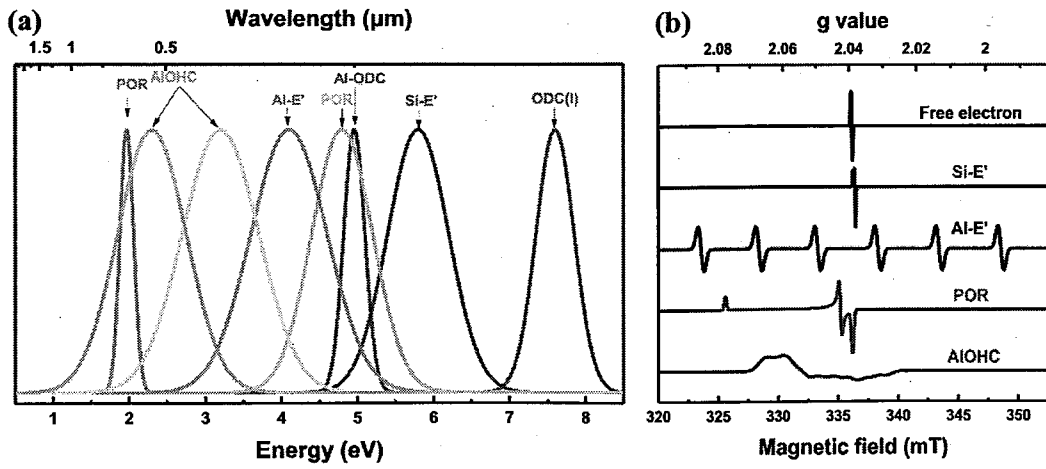


图 2.16 铝单掺石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱 (a) 和 CW-EPR (b) 谱

Figure 2.16 Absorption (a) and CW-EPR (b) spectra of common point defects in Al-doped silica glass

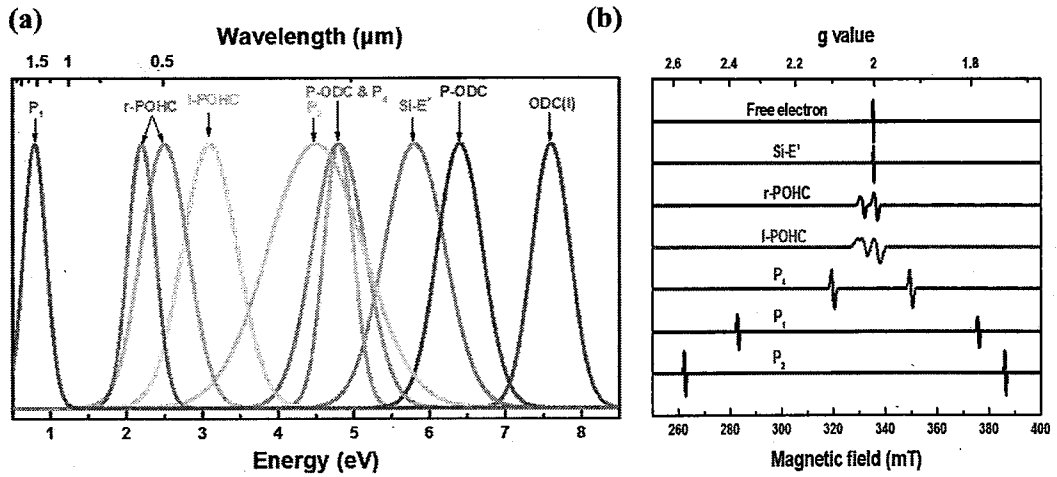


图 2.17 磷单掺石英玻璃中常见点缺陷的吸收光谱 (a) 和 CW-EPR (b) 谱

Figure 2.17 Absorption (a) and CW-EPR (b) spectra of common point defects in P-doped silica glass

表 2.2 石英玻璃中常见点缺陷的结构模型、光谱和 CW-EPR 谱特征值

Table 2.2 Structural models, characteristic values in optical and CW-EPR spectra of common point defects in silica glass

Defects name	Structural model	Spectral signal			CW-EPR signal			Ref.
		Abs. Peak (eV)	Abs. FWHM (eV)	PL Peak (eV)	(g1, g2, g3)	(A1, A2, A3)		
ODC (I)	≡Si-Si≡	7.6	0.5	2.7 / 4.4	None	None	[104]	
Si-E'	≡Si'	5.8	0.8	None	(2.0018, 2.0006, 2.0003)	Not observed	[58]	
ODC (II)	≡Si⋯Si≡	4.95~5.05	0.3	2.7 / 4.4	None	None	[104]	
NBOHC	≡Si-O°	4.8/2.0	1.05/0.18	1.85~1.95	(1.9999, 2.0095, 2.078)	Not observed	[58]	
POR	≡Si-O-O°	4.8/1.97	0.8/0.175	None	(2.0018, 2.0078, 2.067)	Not observed	[58]	
POL	≡Si-O-O-Si≡	3.8		None	None	None	[93,105]	
Cl2	Cl-Cl	3.8	0.7	None	None	None	[105]	
STH	≡Si-O°-Si≡	2.6/2.16	1.5/1.2	None	(2.0054, 2.0078, 2.0125)	Not observed	[58]	
O2	O=O	1.62 / 0.97	0.012/0.011	0.97	None	None	[68]	
Al-ODC	≡Al⋯Si≡	4.96	0.47	2.6 / 3.4	None	None	[68]	
Al-E'	≡Al'	4.1	1.02	None	2.0023	50	[99]	

Al-OHC	$\equiv\text{Al}-\text{O}^\circ$	3.2/2.3	1.0/0.9	None	(2.0402, 2.017, 2.0039)	(4.7, 10.3, 12.7)	[99,106]
P ₄	$-\text{P}^\cdot-$	4.8	0.41	None	(2.0014, 1.9989, 1.9989)	300	[101]
P-ODC	$\equiv\text{P}\cdots\text{Si}\equiv$	4.8/6.4	0.7/0.6	3.0	None	None	[103]
P ₂	$=\text{P}^\cdot=$	4.5	1.27	None	(2.002, 1.999, 1.999)	800-1600	[101]
l-POHC	$\equiv\text{P}-\text{O}^\circ$	3.1	0.73	None	(2.0039, 2.0027, 2.0026)	(50, 41, 48)	[101]
r-POHC	$=\text{P}-\text{O}_2^\circ$	2.2, 2.5	0.35, 0.63	None	(2.0179, 2.0097, 2.0075)	(54, 52, 48)	[101]
P ₁	$\equiv\text{P}^\cdot$	0.79	0.29	None	(2.002, 1.999, 1.999)	910	[101]

2.2 磁共振基本理论

玻璃是一种热力学亚稳态材料，它的结构介于熔体与晶体之间，具体表现为近程有序、远程无序。拉曼光谱（Raman）和傅里叶变换红外光谱（FTIR）通常用于探测玻璃网络中特定结构基团的振动，是研究玻璃结构的二种常用手段。而固态核磁共振（SSNMR）和电子顺磁共振（EPR）可以用于研究特定原子核的近中程局部结构。下面对这两种磁共振技术的基本理论及其异同点进行简要介绍。

2.2.1 核磁共振基本理论

自旋量子数 I 不为零的原子核通常被称为磁性核。磁性核自旋会产生磁矩 μ 。由于核自旋和磁矩都是量子化的，因此必须采用向量算符来描述核磁矩 $\hat{\mu}$ 与核自旋 $\hat{I}$ 之间的关系，具体表示为^[107]：

$$\hat{\mu} = \hbar \gamma_n \hat{I} \quad (2-23)$$

式中 $\hbar = h/2\pi$ 为约化普朗克常量。 γ_n 是磁性核的磁旋比，它与原子核的荷质比有关，可进一步表示为：

$$\gamma_n = g_n * \frac{e}{2cm_p} \quad (2-24)$$

式中 e 和 m_p 分别为质子的电荷和质量， c 为光速。 g_n 称为核的 g 因子。因此，核磁矩 $\hat{\mu}$ 与核自旋 $\hat{I}$ 之间的关系可以进一步表示为：

$$\hat{\mu} = g_n * \frac{\hbar e}{2cm_p} \hat{I} = g_n \beta_n \hat{I} \quad (2-25)$$

式中常数 $\beta_n = \frac{\hbar e}{2cm_p} = 5.0508 * 10^{-27} J/T$ 称为核磁子。

选取外加磁场方向为 Z 方向，在外加磁场作用下，磁性核的 $(2I + 1)$ 重简并态会被打破，磁性核与外加磁场之间的相互作用可以采用 Zeeman 算符 $\hat{H}_z$ 来描述：

$$\hat{H}_z = -\hat{\mu} B_0 = -\hbar \gamma_n B_0 \hat{I}_z = -g_n \beta_n B_0 \hat{I}_z \quad (2-26)$$

式中 B_0 为外加磁场强度。 $\hat{H}_z$ 的特征值可以表示为：

$$\hat{H}_z |I, m\rangle = E_m |I, m\rangle = -m \hbar \gamma_n B_0 |I, m\rangle = -m g_n \beta_n B_0 |I, m\rangle \quad (2-27)$$

式中 I 为自旋量子数。 m 为磁量子数，它可以取 $2I + 1$ 个值 $(-I, -I + 1, \dots, I - 1, I)$ 。

根据 NMR 的选择定则 $\Delta m = \pm 1$, 两个相邻能级之间的能量差 ΔE 可以表示为 [107,108],

$$\Delta E = E_{m-1} - E_m = \hbar \gamma_n B_0 = g_n \beta_n B_0 \quad (2-28)$$

在外加磁场作用下, 磁性原子核 ($I \neq 0$) 的运动状态除了自旋外, 还要附加一个以外磁场方向为轴线的回旋, 这种回旋运动称为拉莫尔进动。进动的角频率 ω_n 与外磁场强度 B_0 成正比, 可以表示为 [107,108],

$$\omega_n = 2\pi \nu_n = \gamma_n B_0 = g_n \cdot \frac{\beta_n}{\hbar} B_0 \quad (2-29)$$

式中拉莫尔频率 ν_n 可以表示为:

$$\nu_n = \frac{\gamma_n B_0}{2\pi} = g_n \cdot \frac{\beta_n}{2\pi \hbar} B_0 = g_n \cdot \frac{\beta_n}{\hbar} B_0 \quad (2-30)$$

式中 $\hbar$ 是普朗克常数。如果在垂直于磁场方向加上频率为 ν 的电磁波, 且当 $\nu = \nu_n$ 时, 即满足共振条件, 磁性核会吸收电磁波能量发生塞曼能级间的跃迁, 如图 2.18 所示, 这就是核磁共振现象。

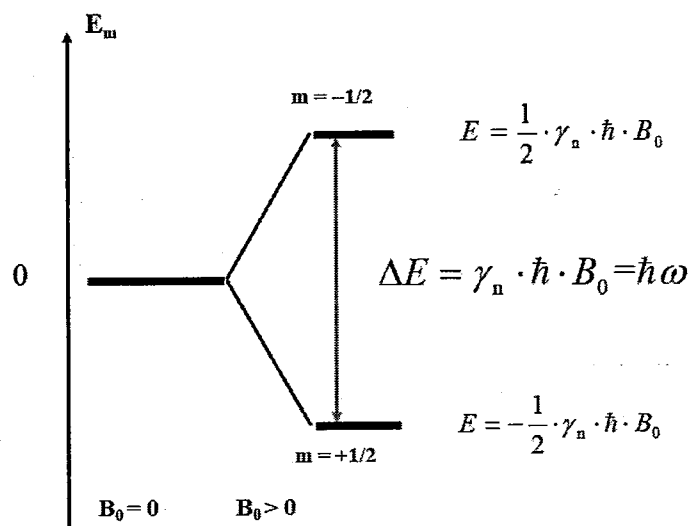


图 2.18 $I=1/2$ 核的 Zeeman 能级示意图

Figure 2.18 Zeeman level diagram of $I=1/2$ nucleus

然而在实际体系中, 磁性核不仅与外加磁场相互作用, 还与样品内部其它磁性核以及核外电子产生的磁场 $B_{int} (\ll B_0)$ 相互作用。因此, 相邻能级的能级差应该表示为:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_{total} = \hbar \gamma (B_0 + B_{int}) \quad (2-31)$$

在实际体系的固态核磁共振中，磁性核受到的哈密顿算符应该表示为：

$$H_{total} = H_Z + H_{int} = H_Z + H_{cs} + H_D + H_Q + \dots \quad (2-32)$$

式中 H_Z 表示塞曼作用； H_{cs} 表示化学屏蔽的作用； H_D 表示磁偶极-偶极相互作用； H_Q 表示 $I > \frac{1}{2}$ 核的四偶极相互作用。其中 H_Z 为外部相互作用， H_{cs} 、 H_D 、 H_Q 均为内部相互作用 H_{int} 。下面简要介绍固态核磁共振中最常见的三种内部相互作用，及消除内部相互作用的方法。

2.2.1.1 化学屏蔽作用 (H_{cs})

原子核被核外电子所围绕，电子在磁场 B_0 中围绕原子核运动，相当于一个环形电流。根据楞次定律，环电流会产生一个与 B_0 方向相反，大小正比于 B_0 的感应磁场 B_{ind} 。因此，原子核实际感应到的有效磁场 B_{eff} 可以表示为^[107]：

$$B_{eff} = B_0 + B_{ind} = (1 - \sigma) B_0 \quad (2-33)$$

式中 σ 为磁屏蔽张量，它反映了核外电子对核的屏蔽作用，由核外电子云密度决定，与磁性核所处化学环境密切相关。在主轴坐标系(PAS)中 σ 张量可以简化为一个对角矩阵：

$$\sigma(PAS) = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2-34)$$

$$= \sigma_{iso} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \sigma_{aniso} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(1 + \eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1 - \eta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2-35)$$

式中 σ_{iso} 和 σ_{aniso} 分别代表各向同性和各向异性部分， η 是不对称因子，代表 σ 张量偏离圆柱形对称的大小，它们的数值计算如下：

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2-36)$$

$$\sigma_{aniso} = \sigma_{33} - \sigma_{iso} \quad (2-37)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\sigma_{aniso}} \quad (2-38)$$

在一阶近似和轴对称屏蔽 ($\eta = 0$) 条件下，磁性核的共振频率为^[108]：

$$\omega = \gamma B_0 (1 - \sigma_{iso} - \frac{1}{2} \sigma_{aniso} (3 \cos^2 \theta - 1)) \quad (2-39)$$

式中 θ 表示化学位移矢量沿 σ_{33} 的轴线和外部磁场之间的角度。

将同一种核在特定化学环境下的共振频率 ω 与标准物质共振频率 ω_{ref} 的相对位移定义为化学位移 δ ，则有^[107]：

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} * 10^6 \quad (2-40)$$

化学位移与外部磁场无关，是一个无量纲的值。

化学位移包含各向同性和各向异性。在液体介质中，各向异性部分可以被布朗运动均匀掉。但在固体粉末样品中，分子主轴随机分布，且分子中电荷分布呈球形对称的原子核很少，因此电子云在各个方向上的分布密度和对磁性核的化学屏蔽作用不同，导致共振频率宽化。宽化的形状与磁性核的对称性有关。

图 2.19 (a) 是磷酸盐玻璃中不同 Q 基团的 static NMR 谱。图 2.19 (b)、(c)、(d) 分别是立方结构、轴对称结构、不对称结构磁性核的 static NMR 谱。由于 Q^0 是立方对称结构，NMR 谱为单一高斯峰 (ω_{iso})。 Q^1 和 Q^3 是轴对称结构，NMR 谱有两个共振信号 ($\omega_{\perp}$ 、 $\omega_{\parallel}$)，谱图展宽。 Q^2 是斜方对称结构，NMR 谱有三个共振信号 (ω_{xx} 、 ω_{yy} 、 ω_{zz})，谱图最宽。

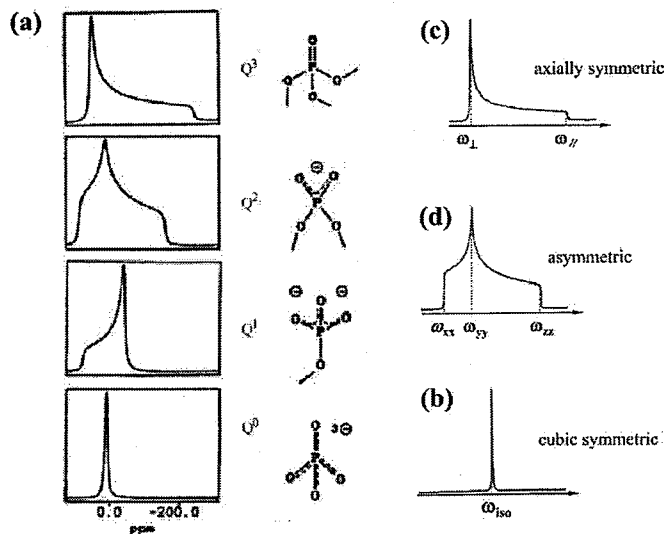


图 2.19 (a) 磷酸盐玻璃中不同 Q 基团的 static NMR 谱，立方对称 (b)，轴对称 (c)，斜方对称结构 (d) 中磁性核的 static NMR 谱 (图片来自网络)

Figure 2.19 Static NMR spectra of different Q groups in phosphate glass (a), static NMR of magnetic nucleus in cubic symmetric (b), axially symmetric (c), and asymmetric

2.2.1.2 磁偶极-偶极相互作用 (H_D)

磁偶极-偶极相互作用是指磁性核自旋产生的局部磁场与周围其它核自旋的磁矩相互作用。这种作用与磁矩大小、核间距离 (r)、以及核间矢量相对静磁场 B_0 的角度有关。

在双核自旋系统中, 由于磁偶极相互作用远小于塞曼相互作用, 因此可以采用一阶微扰来计算能量校正, 计算结果表明相同原子核 ($H_{D,\text{homo}}$) 与不同原子核 ($H_{D,\text{hetero}}$) 之间偶极-偶极作用的哈密顿量可以分别表示为^[109]:

$$H_{D,\text{homo}} = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} \left(\frac{3\cos^2\theta-1}{2}\right) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (2-41)$$

$$H_{D,\text{hetero}} = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r_{IS}^3} \left(\frac{3\cos^2\theta-1}{2}\right) (\hat{I}_z \hat{S}_z) \quad (2-42)$$

在多原子自旋系统中, 精确测量偶极-偶极常数比较困难。因此, 通常采用二阶动量来描述磁偶极相互作用大小。相同原子核 ($M_{2,\text{homo}}$) 与不同原子核 ($M_{2,\text{hetero}}$) 之间偶极-偶极作用的二阶动量可以分别表示为^[110]:

$$M_{2,\text{homo}} = \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1) \gamma_i^2 \hbar^2 \sum_{i \neq j} \left(\frac{1-3\cos^2\theta}{r_{ij}^3}\right)^2 \quad (2-43)$$

$$M_{2,\text{hetero}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I_j(I_j+1) \gamma_i^2 \gamma_j^2 \hbar^2 \sum_{i \neq j} \left(\frac{1-3\cos^2\theta}{r_{ij}^3}\right)^2 \quad (2-44)$$

在无定型和多晶样品中, 所有的取向可能取平均值, 则有 $\overline{1-3\cos^2\theta} = 4/5$, 方程可简化为^[110]:

$$M_{2,\text{homo}} = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6} \quad (2-45)$$

$$M_{2,\text{hetero}} = \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 I_j(I_j+1) \gamma_i^2 \gamma_j^2 \hbar^2 \sum_s r_{is}^{-6} \quad (2-46)$$

有两种方法被广泛用于测量不同原子核之间的相互作用, 它们分别是旋转回波双共振 (REDOR) 和交叉极化 (CP)。但在多原子系统中, 采用 REDOR 方法准确测量相同原子核之间的偶极-偶极作用比较困难。2012 年, 任进军等人^[111]发明了一种可以测量相同原子核之间偶极相互作用的方法 (DRENAR)。

2.2.1.3 四偶极相互作用 (H_Q)

原子核不是点电荷, 当核自旋 $I=1/2$ 时, 核电荷呈球对称分布, 核四极矩 $Q=0$; 当 $I \geq 1$ 时, 核电荷呈椭球形分布, $Q \neq 0$, 由此产生四偶极动量 eQ 。这种 $I \geq 1$ 的原子核称为四极核。四极核在所有 NMR 可观察核中的占比大于 74%。对

于某一特定核，其核四极矩 Q 为定值，与核所处化学环境无关。当四极核周围电场分布不均匀时，会产生电场梯度（EFG）。这时四极核的四偶极动量 eQ 与电场梯度出现相互作用，即四偶极作用。四偶极作用会影响到四极核的共振频率和谱形。四偶极相互作用的哈密顿算符可以表示为^[108]：

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{V}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2-47)$$

式中张量 $\hat{\mathbf{V}}$ 表示电场梯度，如果根据 $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ 原则选择主轴坐标系（PAS），则四偶极常数 C_Q 与不对称参数 η_Q 可以表示为：

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad (2-48)$$

$$\eta_Q = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad (2-49)$$

$$eq = V_{zz} \quad (2-50)$$

式中 eq 表示沿张量主轴的 EFG 大小。

由于四偶极作用远小于塞曼作用，因此四偶极作用可看作塞曼作用的微扰。

当四偶极作用比较小时（Hz ~ kHz 的范围内），可以采用一阶近似理论简化四偶极作用哈密顿算符，表示为^[108]：

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{1}{12} \omega_Q \hbar [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] [3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q \cdot \cos 2\phi \cdot \sin^2\theta] \quad (2-51)$$

式中极角 θ 表示主轴坐标系相对于实验室坐标系的夹角。

当四偶极作用比较大时（ $C_Q \geq 1$ MHz），微扰必须扩展到二阶。研究结果表明：1）一阶四偶极作用与外磁场无关，而二阶四偶极作用与核的共振频率成反比，即外磁场场强越大，二阶四偶极作用的影响越小；2）一阶四偶极作用不影响半整数四极核的中心跃迁，但会使侧带跃迁出现频移；3）二阶四偶极作用会影响中心跃迁和侧带跃迁。它会使中心跃迁的谱线增宽，并呈一定线性向高场移动。但二阶四偶极作用对侧带频移的幅度远小于一阶四偶极作用。

2.2.1.4 魔角旋转（MAS）

魔角旋转（Magic Angle Spinning, MAS）最早由 Andrew 等人^[112]提出，是固态核磁共振中最重要且最广泛应用的一种技术。在液体样品中，各向异性相互作用被快速的布朗运动均匀掉，因此容易获得高分辨率的 NMR 谱。在固体样品

中,存在着多种各向异性相互作用,如化学屏蔽作用、磁偶极相互作用、四偶极相互作用等。这些各向异性的相互作用导致 NMR 谱图严重展宽,非常难以解析。注意到这些各向异性相互作用的 Hamiltonian 表达式中都包含一个 $(3 \cos^2 \theta - 1)$ 关系因子。

如图 2.20 所示,当粉末样品以与外加磁场的夹角 $\theta = 54.7356^\circ$ 时,满足 $(3 \cos^2 \theta - 1) = 0$,这时 NMR 谱的二阶各向异性可以被消除,只保留各向同性作用,NMR 谱线变窄,分辨率得到极大提高。 54.7356° 也因此被称为魔角。当转子的旋转速度足够快,超过静态谱的线宽时,在 NMR 谱图中只能观察到一个共振信号。否则,化学屏蔽作用和磁偶极相互作用的各向异性不能被完全平均掉。在中心跃迁的两侧会出现旋转侧带,旋转侧带到主带的距离与旋转速度成正比。

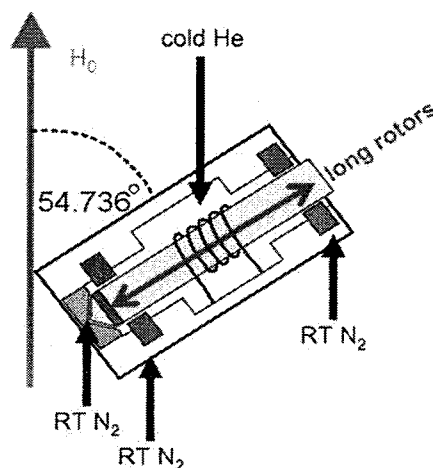


图 2.20 魔角旋转 (MAS) 示意图 (图片来自网络)

Figure 2.20 Diagram of Magic Angle Spinning (MAS)

值得指出的是,有两种情况不能通过 MAS 获得高分辨率 NMR 谱: 1) 角度依赖性更为复杂的相互作用。例如 MAS 只能部分消除四极核的二阶四偶极相互作用; 2) 无定形结构体系。例如 MAS 并不能无限度地窄化玻璃中特定原子核的 NMR 信号,原因是无定形结构中的各向同性化学位移本身就存在一定的分布。

2.2.1.5 多量子魔角旋转 (MQMAS)

对于四极核 ($I \geq 1$), 由于一般激发的是中心跃迁的信号,而中心跃迁不受

一阶四偶极作用影响,因此只考虑二阶四偶极作用的影响。二阶四偶极位移可以由零阶、二阶、四阶勒让德多项式 $P_n(\cos\theta)$ 表示:

$$P_0(\cos\theta) = 1 \quad (2-52)$$

$$P_1(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (2-53)$$

$$P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 1) \quad (2-54)$$

很显然,没有一个 θ 值可以使得 $P_1(\cos\theta)$ 和 $P_4(\cos\theta)$ 同时为零。因此 MAS 不能完全消除四极核的二阶四偶极作用的各向异性。

为了完全消除二阶四偶极作用带来的谱线展宽,在魔角旋转之后又发展了变角旋转(VAS)、动态角旋转(DAS)以及双旋转(DOR)等实验技术。这些实验方法原理简单,但是技术上要求比较苛刻,且需要特殊的探头。因此,这些方法几乎没有实际应用。1995年,Frydman等人^[113]提出了多量子魔角旋转(MQMAS)方法来消除二阶四偶极作用。这种方法通过激发以及相位循环选定特定多量子相干来获得半整数四极核的高分辨信号,因此对探头没有特殊要求,可以应用于普通的探头。

图 2.21 (a) (b) 分别铝硅酸玻璃中 ^{27}Al ($I=5/2$) 的 MAS-NMR 谱和 MQMAS-NMR 谱。在 MAS-NMR 谱并不能明显地区分出四、五、六配位铝的信号。而在 MQMAS-NMR 中,二阶四偶极作用被消除,可以清楚地区分四、五、六配位铝的信号。

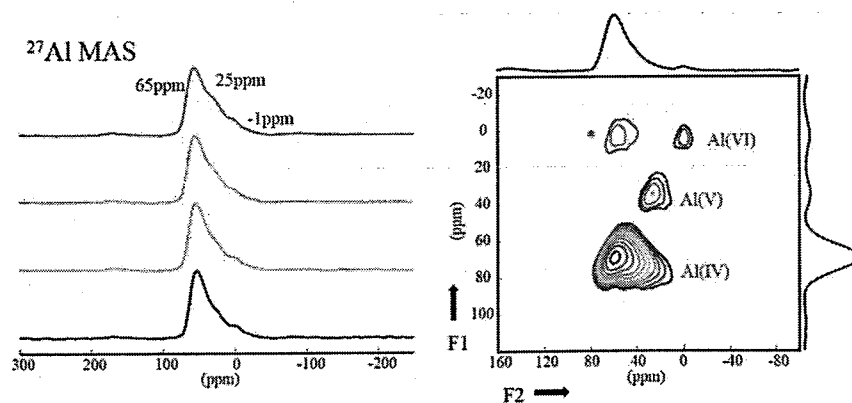


图 2.21 铝硅酸玻璃中 ^{27}Al MAS-NMR (a) 和 ^{27}Al MQ MAS-NMR 谱 (b)

Figure 2.21 ^{27}Al MAS-NMR (a), ^{27}Al MQ MAS-NMR (b) in aluminosilicate glass

2.2.2 电子顺磁共振基本理论

2.2.2.1 共振条件

根据量子力学，未成对电子的自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 和自旋磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ 之间的关系可以采用向量算符来描述^[114]：

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_e = \hbar \gamma_e \hat{\mathbf{S}} \quad (2-55)$$

式中 $\hbar = h/2\pi$ 为约化布朗克常数。 γ_e 为电子的磁旋比，它与电子的荷质比有关，即：

$$\gamma_e = g_e * \frac{-e}{2m_e c} \quad (2-56)$$

式中 m_e 和 $-e$ 分别代表电子的质量和电荷。 c 为光速。 g_e 是一个无量纲的因子，称为“朗德因子”。因此，自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 和自旋磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ 之间的关系可以进一步表示为：

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_e = \hbar g_e * \frac{-e}{2m_e c} \hat{\mathbf{S}} = -g_e \beta_e \hat{\mathbf{S}} \quad (2-57)$$

式中，常数 $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.274 * 10^{-24} \text{J/T}$ ，称为波尔磁子。负号表示电子的自旋角动量 $\hat{\mathbf{S}}$ 和自旋磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ 的方向相反，原因是电子带负电。

将外加磁场方向选为 Z 方向，那么自旋磁矩 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ 与外加磁场 $\mathbf{B}_0$ 之间的相互作用采用 Zeeman 算符 $\hat{H}_z$ 描述为：

$$\hat{H}_z = -\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \mathbf{B}_0 = g_e \beta_e B_0 \hat{S}_z \quad (2-58)$$

式中 $\hat{S}_z$ 是 $\hat{\mathbf{S}}$ 在 Z 方向的分量，它的本征值只有两个，即+1/2 和-1/2。分别用本征函数 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 表示自旋朝上和自旋朝下，得

$$\hat{S}_z |\alpha\rangle = +\frac{1}{2} |\alpha\rangle \quad (2-59)$$

$$\hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \quad (2-60)$$

这两个自旋态的能量分别为：

$$E_\alpha = \langle \alpha | \hat{H}_z | \alpha \rangle = +\frac{1}{2} g_e \beta_e B_0 \quad (2-61)$$

$$E_\beta = \langle \beta | \hat{H}_z | \beta \rangle = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B_0 \quad (2-62)$$

当 $B_0 \neq 0$ 时，两个自旋态的能量差为：

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \beta_e B_0 \quad (2-63)$$

如果在垂直于磁场 B_0 方向加上频率为 ν 的电磁波,且当电磁波能量 $h\nu$ 与塞曼能级差 ΔE 相匹配时,即

$$h\nu = \Delta E = g_e \beta_e B_{res} \quad (2-64)$$

有一部分低能级 E_β 中的电子吸收电子波能量跃迁到高能级 E_α 中,这就是电子顺磁共振(EPR)现象。式中 B_{res} 为发生共振时的磁场。通常,EPR谱仪记录的是共振吸收信号的一阶微分谱,如图2.22所示。

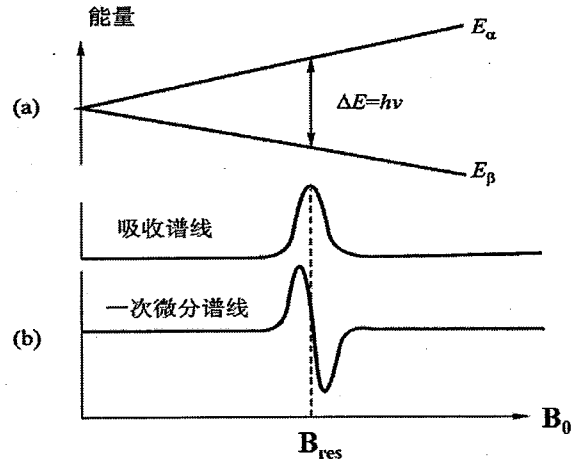


图 2.22 (a) $S=1/2$ 电子的塞曼能级, (b) CW-EPR 吸收谱和一阶微分谱

Figure 2.22 Zeeman level diagram (a), CW-EPR absorption and first order differential spectra (b) of $S=1/2$ electron

2.2.2.2 朗德因子 g

为方便说明,将(2-58)式写成完整的算符形式,如下:

$$\hat{H}_Z = \beta_e \hat{g}_e \hat{B}_0 \hat{S}_Z = \beta_e [B_x, B_y, B_z] \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2-65)$$

式中 β_e 是波尔磁子, g 张量为 3×3 矩阵。一般可通过坐标变换约化为对角矩阵,即只有主对角元素 g_{xx} , g_{yy} 和 g_{zz} 。

图2.23是采用Matlab模拟的立方对称(a)、轴对称(b, c)、斜方对称(d)结构中未成对电子的共振吸收谱(I)和一阶微分谱(II)。在立方结构中, $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$;在轴对称结构中, $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$;在斜方对称结构中, $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ 。

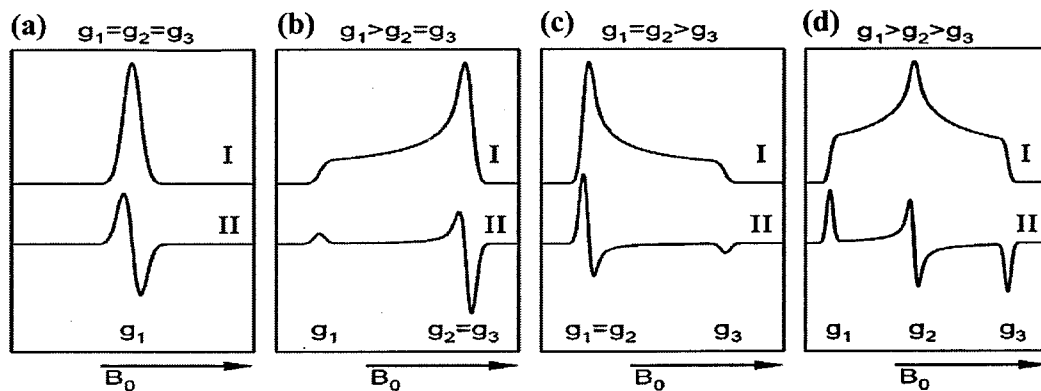


图 2.23 立方对称 (a)、轴对称 (b、c)、斜方对称 (d) 结构中未成对电子的 g 张量，其中谱线 I 为共振吸收谱，谱线 II 为一阶微分谱

Figure 2.23 EPR absorption (I) and differential (II) spectra of unpaired electron in cubic symmetric (a), axially symmetric (b, c), and asymmetric (d) structures.

g 张量严格的理论推导非常复杂。下面我们假设一种简单的情况，即 $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ 。按照量子理论，电子的旋-轨 (L-S) 耦合结果， g 可表示为：

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2-66)$$

式中原子总角动量 J 是总轨道角动量 L 和总自旋角动量 S 的矢量和。由上式可见，若原子磁矩完全由电子自旋所贡献 ($L=0, J=S$)，则 $g=2$ 。这种情况对应自由电子。实验表明，自由电子的朗德因子 $g_e=2.0023$ ，自由基的 g 值非常接近 g_e ，原因是自由基电子的自旋轨道角动量贡献占 99% 以上。反之，若原子磁矩完全由电子的轨道磁矩所贡献 ($S=0, J=L$)，则 $g=1$ 。若两者都有贡献，则 g 的值在 1 与 2 之间^[90]。

g 张量的对称性本质上反应顺磁离子周围晶体场的对称性，由此可以研究配体的空间结构。此外， g 因子不仅与电子所处轨道有关，还与电子的填充情况有关。因此 g 值是顺磁离子的指纹，可以用于判定离子价态。

2.2.2.3 超精细耦合常数 A

电子除受到外加磁场影响产生塞曼能级分裂外，还受到周围磁性核 ($I>0$) 的内禀磁场影响发生超精细分裂。超精细相互作用包含偶极-偶极和费米接触两

种相互作用^[90]：

偶极-偶极相互作用

这是一种各向异性的超精细相互作用 (A_{aniso})。可以用经典模型加以解释。即把电子自旋磁矩和核自旋磁矩都看成是经典的磁偶极子。在外磁场 B_0 比局部磁场 B_{loc} 大得多的情况下，两个磁偶极子之间的超精细相互作用近似为：

$$A_{\text{aniso}} = \frac{\mu_0 g_e \beta_e g_n \beta_n}{4\pi h} * \frac{(3\cos\theta-1)}{r^3} \quad (2-67)$$

式中， μ_0 为真空磁导率， h 为普朗克常数， g_e 、 g_n 和 β_e 、 β_n 分别为电子 g 因子、核 g 因子、电子波尔磁子、核磁子， r 为电子与核之间的距离， θ 为电子与核之间的连线与外磁场 B 之间的夹角。

费米接触相互作用

这是一种各向同性的超精细相互作用 (A_{iso})。这个相互作用只能从狄拉克方程导出，没有经典的对应量。从电子云的径向分布特征可以作定性的理解。实验指出：只有 s 轨道的电子才有费米接触相互作用。这是因为只有 S 轨道电子在核上存在非零的电子云密度，而其它轨道 (p, d, f) 电子都只在核上有节点。此外，它们在核上的电子云密度均为零。由于 s 轨道的空间分布各向同性，因此费米接触相互作用也呈各向同性。其表达式为：

$$A_{\text{iso}} = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_n \beta_n |\Psi(r)|^2 \quad (2-68)$$

式中 $|\Psi(r)|^2$ 代表电子分布在核外 r 处的自旋密度。

图 2.24 是未成对电子位于 1_1H 和 2_1H 原子的 EPR 模拟谱。由于 1_1H 的核自旋 $I=1/2$ ，故分裂为 $2I+1=2$ 条谱线。而 2_1H 的核自旋 $I=1$ ，故分裂为 $2I+1=3$ 条谱线。此外，由于 1_1H ($g_n = 5.59$) 的磁旋比约为 2_1H ($g_n = 0.86$) 的 6.5 倍，故 1_1H 各向同性的超精细耦合常数 ($A_{\text{iso},H} = 507.6 \text{ Gauss}$) 约为 2_1H ($A_{\text{iso},D} = 78 \text{ Gauss}$) 的 6.5 倍。

超精细耦合相互作用 $A = A_{\text{aniso}} + A_{\text{iso}}$ ，从 A 中可获得顺磁离子周围磁性核的种类、数目及其空间分布、化学键性质、电子自旋密度分布等信息。

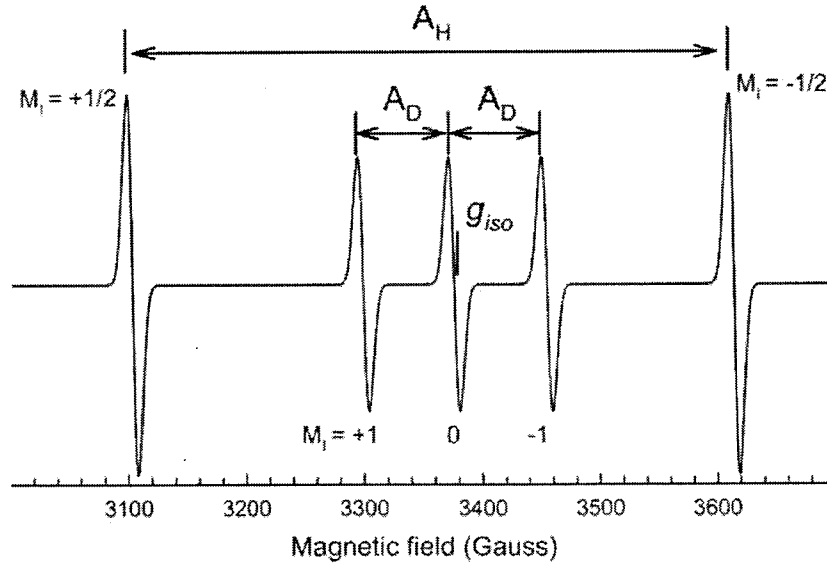


图 2.24 未成对电子位于 ^1H ($I=1/2$) 和 ^2H ($I=1$) 核的 CW-EPR 模拟谱, 假定 ^1H 和 ^2H 的自然丰度均为 50%

Figure 2.24 CW-EPR simulation spectra of unpaired electrons in ^1H ($I=1/2$) and ^2H ($I=1$) nuclei, it is assumed that the natural abundance of ^1H and ^2H nuclei are both 50%.

2.2.2.4 ESEEM 技术

电子回波包络调制 (electron spin echo envelope modulation, ESEEM) 技术被广泛用于研究激光玻璃中稀土离子团簇及其空间分布^[68,115-122]。图 2.25 (a) 是 3-Pulse ESEEM 的脉冲序列, 即 $(t_p) - \tau - (t_p) - T - (t_p) - \text{echo}$ 。图 2.25 (b-e) 是 3P-ESEEM 技术的基本原理。从图 2.25 (b) 的回波探测场扫描谱中选取某个特殊磁场作为典型的激发窗口。由于电子磁矩与周围核磁矩发生超精细相互作用, 电子磁矩的回波衰减受周围磁性核的调制, 呈现周期性震荡信号, 如图 2.25 (c) 所示。采用一个三阶多项式拟合该回波衰减, 对两者做差可以得到相应的调制信号, 如图 2.25 (d) 所示。对该调制信号做傅里叶变换 (FT) 得到频率域信号, 该信号对应顺磁离子周围磁性核的拉莫频率, 如图 2.25 (e) 所示。

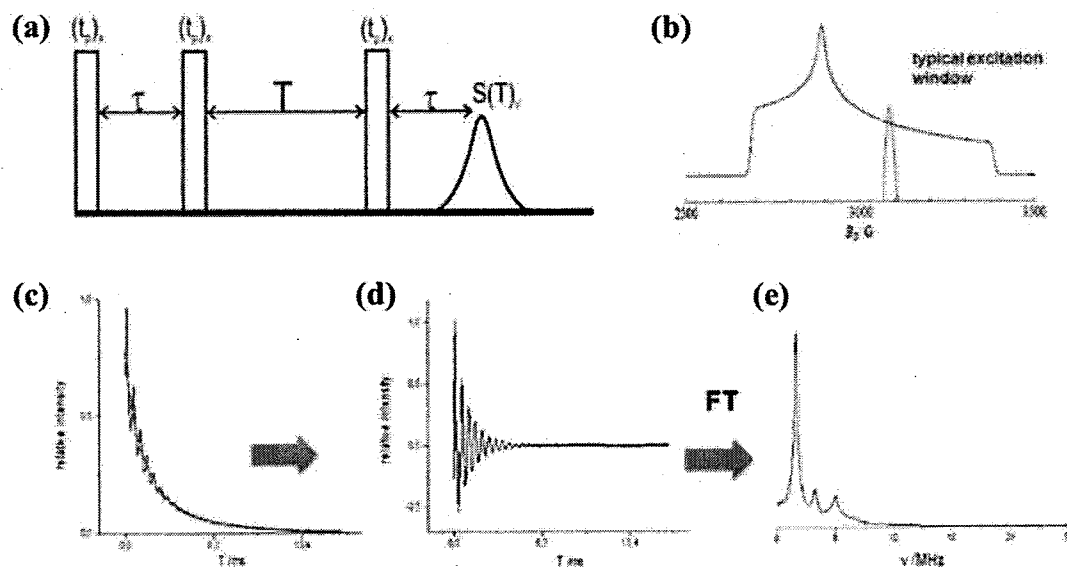


图 2.25 3P-ESEEM 技术的脉冲序列 (a) 和基本原理 (b-e) [123]

Figure 2.25 Pulse sequence (a) and basic principle (b-e) of 3P-ESEEM technology

图 2.26 是 4-Pulse ESEEM 谱示意图, 也称二维超精细分段相关谱 (two dimensional hyperfine sublevel correlation, 2D-HYSCORE)。在 $(++)$ 象限, 非对角线信号在 X 轴投影的间隔对应超精细耦合常数 A_1 , 非对角线信号连线与对角线的交点对应磁性核的频率 ν_1 。在 $(-+)$ 象限, 非对角线信号在 X 轴投影的间隔对应磁性核的频率 ν_2 , 非对角线信号连线与对角线的交点对应超精细耦合常数 A_2 。如果信号出现在 $(++)$ 象限, 说明顺磁离子与周围磁性核之间满足弱耦合条件, 即 $|\nu_1| > |A_1/2|$, 代表顺磁离子与磁性核之间不一定直接成键; 如果信号出现在 $(-+)$ 象限, 说明顺磁离子与周围磁性核之间满足强耦合条件, 即 $|\nu_2| < |A_2/2|$, 代表顺磁离子与磁性核之间直接成键。

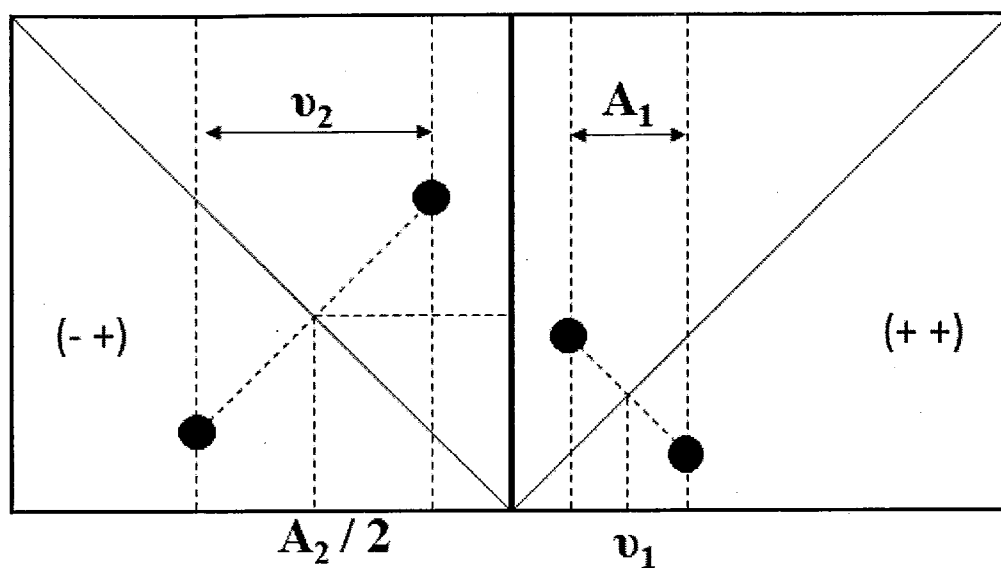


图 2.26 2D-HYSCORE 示意图

Figure 2.26 Diagram of 2D-HYSCORE

2.3 实验方法

2.3.1 样品制备

2.3.1.1 玻璃制备

采用本课题组自研的溶胶凝胶法 (Sol-Gel) 结合高温真空烧结法制备所需的石英玻璃。与化学气相沉积方法 (MCVD 法) 相比, Sol-Gel 法可制备掺杂均匀的大尺寸石英玻璃, 同时可实现较大范围的成分变化。与传统的高温熔融法相比, Sol-Gel 法制备的石英玻璃中杂质含量 (如 Fe) 更低、气泡更少。

表 2.3 溶胶凝胶实验所用化学试剂

Table 2.3 Chemical reagents used in Sol-Gel experiment

原料名称	分子式	纯度	厂家
正硅酸乙酯	TEOS	分析纯(A.R.)	科密欧化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯(A.R.)	科密欧化学试剂有限公司
氟硅酸铵	(NH ₄) ₂ SiF ₆	AR	国药集团化学试剂有限公司
六水合三氯化铝	AlCl ₃ •6H ₂ O	99.99%	阿拉丁试剂有限公司
六水合三氯化镱	YbCl ₃ •6H ₂ O	99.99%	阿拉丁试剂有限公司
七水合三氯化铈	CeCl ₃ •7H ₂ O	99.99%	阿拉丁试剂有限公司
磷酸	H ₃ PO ₄	85 wt. %	阿法埃莎化学有限公司
盐酸	HCl	37 wt. %	苏州晶瑞化学有限公司
去离子水	H ₂ O	——	实验室自产

表 2.3 列出本文样品合成过程中所用试剂。按照设计的玻璃组分, 将不同配比的试剂溶解在无水乙醇中作为前驱体, 加入一定量去离子水和盐酸以维持和加速水解反应的进行。将上述混合溶液在室温条件充分搅拌 20 h, 然后采用高压釜在 90 °C 温度下高压热处理 16 h 得到均匀透明的掺杂溶胶。采用管式炉在氧气氛下对溶胶进行脱水脱碳热处理, 热处理温度从 80 °C 到 1100 °C, 得到干燥的凝胶粉体。凝胶粉末经球磨处理后, 采用高温真空炉在 1750 °C 温度下烧结 3 h 变成透明块体石英玻璃。块体石英玻璃经过氢氧焰整形, 然后研磨抛光成为 Ø 15 mm × 2 mm 的玻璃圆片, 用于后续测试分析。

详细的制备过程可参考本课题组之前发表的两篇文章^[124,125]。

2.3.1.2 光纤制备

采用改良的化学气相沉积法 (MCVD) 法结合高温拉丝塔制备 20/400 规格的掺 Yb³⁺ 石英光纤。首先在 Heraeus Quarzglas 公司生产的高纯石英管 (内径 19 cm; 外径 25 cm) 中沉积一定包层和纤芯疏松层 (soot), 沉积温度在 1100-2100 °C 之间。将沉积好的石英管浸泡在稀土掺杂溶液中, 浸泡时间为 2 ~ 10 小时。然后经

Cl_2 脱水、纤芯疏松层烧结、缩管成棒、套管、磨抛成八边形、酸洗等步骤后，采用高温拉丝塔拉丝。光纤涂覆层为聚丙烯酸树脂。

2.3.2 样品处理

2.3.2.1 热退火处理

采用管式炉对掺 Yb^{3+} 石英玻璃或预制棒进行热退火处理。退火温度、退火气氛、退火时间根据需要有所调整。退火所用气体包含高纯氧气 ($100\% \text{O}_2$)、高纯氮气 ($100\% \text{N}_2$)、氮氢混合气 ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$)、氮氩混合气 ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{D}_2$)。退火温度为 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 。退火时间为 $2\sim 500$ 小时。

2.3.2.2 载气和抽真空处理

如图 2.27 所示，采用上海科升仪器有限公司生产的高压反应釜对玻璃和光纤样品进行载气处理。气体包含高纯氢气、高纯氖气、高纯氮气。载气压力为 $8\sim 12 \text{ MPa}$ ，载气温度为 $80\sim 280^\circ\text{C}$ 。

采用如图 2.27 所示的真空泵可以对载气处理后样品进行抽真空处理。

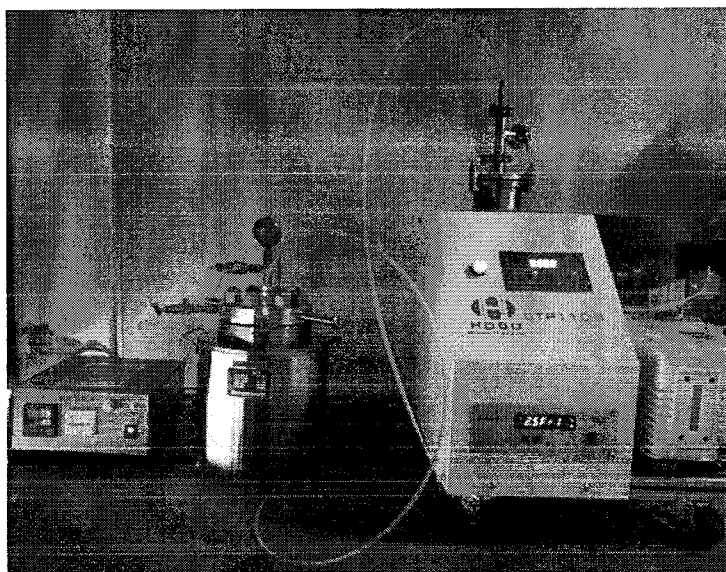


图 2.27 载气和抽真空装置

Figure 2.27 Gas-loading and vacuum-pumping devices

2.3.2.3 辐射处理

图 2.28(a)(b)分别是中科院上海应用物理研究所的 X 射线辐照源(MultiRad

160) 和 ^{60}Co 伽马辐射源。其中 X 射线辐照源的剂量率和总剂量可以直接从仪表板中读取。采用图 2.28 (c) 所示的丙氨酸剂量片 (E2044562), 标定 ^{60}Co 伽马总剂量。辐射总剂量与辐射时间的商就是辐射剂量率。



图 2.28 (a) X 射线辐照源 (MultiRad 160), (b) ^{60}Co 伽马辐射源, (c) 丙氨酸剂量片 (E2044562)

Figure 2.28 (a) X-ray irradiation source (MultiRad 160), (b) ^{60}Co gamma radiation source, (c) alanine dosimetry tablets (E2044562)

图 2.29 是紫外辐照实验装置。辐照源为 193 nm 的 ArF 准分子激光器 (PSX-100, MPB)。采用海洋光学公司生产的 Maya 2000 PRO 光纤光谱仪探测辐射诱导缺陷的发光。

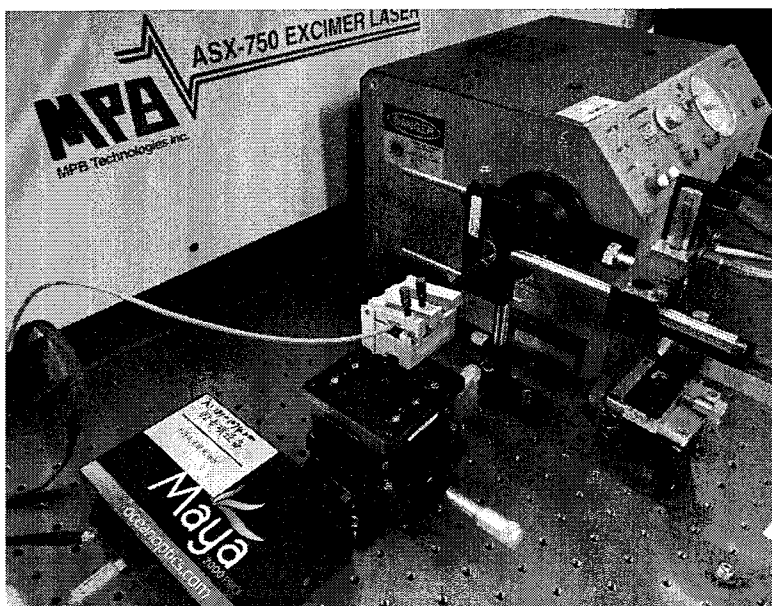


图 2.29 紫外辐照实验装置

Figure 2.29 Ultraviolet irradiation experimental device

2.3.3 样品测试

2.3.3.1 成分测试

采用 ICAP 6300 型 (Thermal Fisher 公司) 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 仪测定掺杂样品的成分。

采用 JXA-8230 型电子探针显微分析仪 (EPMA, 日本电子 JEOL 有限公司) 测试元素的分布均匀性和 F 含量。

2.3.3.2 物化性质测试

基于阿基米德排水法, 采用以下公式计算玻璃的密度 ρ (g/cm³)。

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} (1 - 0.0012) + 0.00112 \quad (2-69)$$

其中, m_1 和 m_2 分别是样品在空气中和蒸馏水中的质量; 1 和 0.0012 g/cm³ 分别为室温下水和空气的平均密度。

玻璃样品的折射率采用波导-棱镜耦合仪测试。样品为两面抛光且厚度为 0.5 mm 的玻璃片。

2.3.3.3 光谱性质测试

采用 Perkin-Elmer 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃样品吸收光谱。使用如下公式计算 Yb^{3+} 离子的吸收截面：

$$\sigma_{abs} = \frac{2.303OD(\lambda)}{N_0 L} \quad (2-70)$$

式中， L 为样品厚度， $OD(\lambda)$ 为光密度， N_0 (ions/cm³) 为稀土离子浓度，采用如下公式计算：

$$N_0 = \frac{\rho}{M} \times wt\% \times N_A \quad (2-71)$$

式中， ρ (g/cm³) 为玻璃样品密度， M 和 $wt\%$ 分别为稀土离子的摩尔质量及质量百分数（由 ICP-OES 测试获得）。对于 Yb^{3+} ， $M=173$ g/mol； N_A 为阿伏伽德罗常数 6.02×10^{23} 。

采用 Edinburgh 公司 FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪测试玻璃样品荧光光谱。采用 Fuchbauer-Lademnurg (FL) 公式计算 Yb^{3+} 离子的发射截面：

$$\sigma_{emi} = \frac{\lambda^4 A_{rad}}{8\pi cn^2} \times \frac{\lambda I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (2-72)$$

式中， n 为折射率， $I(\lambda)$ 为荧光强度。 A_{rad} 为上下两个能级的自发辐射几率，可通过如下公式计算：

$$A_{rad} = \frac{32\pi cn^2}{3\lambda_0^4} \Sigma_{abs} \quad (2-73)$$

式中， λ_0 为吸收带的平均波长，一般取为主峰处的波长。 Σ_{abs} 为积分吸收截面，可通过如下公式计算：

$$\Sigma_{abs} = \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2-74)$$

2.3.3.4 结构测试

采用 Renishaw 公司 Invia 型号显微拉曼光谱仪测试样品拉曼光谱。入射激光波长 488 nm，测试范围为 100-1500 cm⁻¹。

采用 Thermo Nicolet 公司 Nexus FT-IR 型红外光谱仪测试样品的红外光谱。玻璃样品的羟基含量测试采用透过谱，样品为两面抛光的块体样品，测试范围为

4000-2000 cm⁻¹。玻璃样品的网络结构测试采用吸收谱，样品由玻璃粉体与 KBr 以 1:100 的比例混合均匀后压片制得，测试范围为 1500-200 cm⁻¹。

如图 2.30 (a) 所示，所有的固态核磁共振 (SSNMR) 采用德国 Bruker 公司生产的 Avance III HD 500 MHz (11.7 T) 仪器测试。采用 DMFIT 软件分析和拟合 NMR 线型^[126]。

¹⁹F 的 MAS NMR 采用 2.5 mm 探头测试，²⁷Al、²⁹Si、³¹P 的 MAS 或 static NMR 均采用 4 mm 探头测试。四个元素的共振频率分别为 470.54 (¹⁹F)、130.3 (²⁷Al)、99.3 (²⁹Si)、202.4 (³¹P) MHz。

¹⁹F MAS NMR 的旋转速率为 25.0 kHz，90°脉冲长度和弛豫时间分别为 2.35 μs 和 32 s。¹⁹F 的化学位移使用 CFC1₃ 定标，AlF₃ (-172.5 ppm) 二次定标。

²⁷Al MAS NMR 的旋转速率为 12.0 kHz，30°脉冲长度和弛豫时间分别为 1.0 μs 和 1 s。²⁷Al 的化学位移使用 1 M Al(NO₃)₃ 溶液定标。

²⁹Si MAS NMR 的旋转速率为 8.0 kHz，90°脉冲长度和弛豫时间分别为 6 μs 和 1000 s。²⁹Si 的化学位移使用 TTMS (-9.7 ppm) 定标。

³¹P static NMR 采用 Hahn spin echo 方法测试。180°脉冲长度和弛豫时间分别为 5.8 μs 和 300 s。³¹P 的化学位移使用 85% H₃PO₄ 溶液定标，NH₄H₂PO₄ (1.12 ppm) 二次定标。

如图 2.30 (b) 所示，所有的电子顺磁共振 (EPR) 采用德国 Bruker 公司生产的 X 波段 E580 ELEXSYS 仪器测试。两脉冲回波探测场扫描谱 (Echo-detected field-swept, EDFS) 的脉冲序列为 $\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -echo。三脉冲电子回波包络调制 (3 pulse electron spin echo envelope modulation, 3P-ESEEM) 的脉冲序列为 $\pi/2-\tau-\pi/2-T-\pi/2$ -echo。四脉冲二维超精细亚能级相关谱 (Two-dimensional hyperfine sublevel correlation, 2D-HYSCORE) 的脉冲序列为 $\pi/2-\tau-\pi/2-T_1-\pi-T_2-\pi/2-\tau$ -echo。 $\pi/2$ 、 π 、 τ 的脉冲长度以及外加磁场根据不同实验有所调整。测试温度根据需要分别为 4 K、10 K、室温。采用 Easyspin 软件拟合 CW-EPR 谱^[127]。

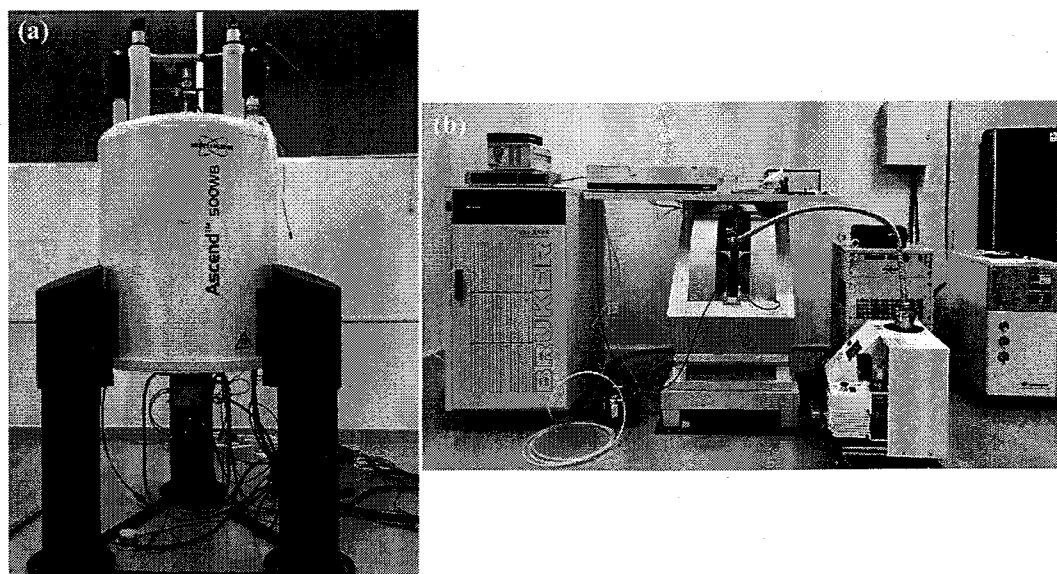


图 2.30 实验室已购买的 NMR (a) 和 EPR (b) 谱仪实物图

Figure 2.30 Physical photos of NMR(a) and EPR(b) spectrometers purchased by our laboratory

第 3 章 Al³⁺、P⁵⁺掺杂对掺 Yb³⁺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

引入铝 (Al³⁺) 或磷 (P⁵⁺) 可以提高稀土离子 (RE³⁺) 在石英玻璃中的掺杂浓度, 缩短 RE³⁺掺杂有源光纤的实际应用长度。铝和磷共掺可以调控有源光纤纤芯折射率, 且能有效抑制光子暗化效应。研究表明有源光纤在太空辐射环境中的辐射诱导损耗大约为非 RE³⁺掺杂无源光纤的 1000 倍以上^[62]。其原因被认为与有源光纤在辐射过程中产生大量与掺杂剂 (如 RE³⁺、Al³⁺、P⁵⁺等) 相关色心有关。然而, 色心的本质、前驱体、形成机理目前尚不明确。

作为面向空间应用的激光材料, 不但要求它有良好的抗辐射性能, 还要求它有良好的光谱和激光性能。因此, 本章将系统研究铝或磷单掺、铝和磷共掺对 Yb³⁺掺杂石英玻璃光谱性质和耐辐射性质的影响, 并结合 Raman、NMR、EPR 等结构手段从原子级微观尺度研究其影响机理。

采用 Sol-Gel 法结合高温熔融法制备 Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺不同比例和浓度掺杂石英玻璃。采用传统的高温熔融法制备掺 Yb³⁺磷酸盐 (PG) 和铝酸盐 (AG) 玻璃。具体的玻璃组分详见表 3.1。

表 3.1 玻璃组分、理论和测试的 P/Al 摩尔比 (in mol%)

Table 3.1 Glass composition, theoretical and Tested P/Al molar ratio (in mol%)

Sample	SiO_2	Yb_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	Theoretical P/Al ratio	Tested P/Al ratio
S	100	0	0	0	0	0	0
SA	96	0	4	0	0	0	0
SP	96	0	0	4	0	--	∞
SY	99.95	0.05	0	0	0	0	0
SYA1	98.9	0.1	1	0	0	0	0
SYA2 = SYAP0	95.9	0.1	4	0	0	0	0
SYAP0.25	94.5	0.1	4	1	0	0.25	0.23
SYAP1	0.6	0.1	4	4	0	1	0.91
SYAP1.5	89.9	0.1	4	6	0	1.5	1.34
SYAP2	87.9	0.1	4	8	0	2	1.88
SYP = SYAP ∞	95.9	0.1	0	4	0	∞	∞
AG	0	0.1	36	0	64	0	0
PG	0	0.1	0	50	50	∞	∞

3.1 Al^{3+} 、 P^{5+} 单掺对 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

3.1.1 Al^{3+} 、 P^{5+} 单掺对 Yb^{3+} 离子局部结构的影响

图 3.1 (a) 是单个 Yb^{3+} 离子在自旋-轨道耦合、晶体场和磁场三种外场作用下的能级图。图 3.1 (b) 是 Yb^{3+} 单掺 (SY)、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 双掺 (SYA2)、 $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 双掺 (SYP)、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 三掺 (SYAP2) 石英玻璃的两脉冲回波扫场谱 (EDFS)。为方便对比, Yb^{3+} 掺杂的铝酸盐 (AG) 和磷酸盐 (PG) 玻璃的 EDFS 谱也被加入图 3.1 (b)。

众所周知, Yb^{3+} 的电子构型为 $4f^{13}$, 本征朗德因子 $\Lambda=8/7$, 总自旋角动量 $S=1/2$,

总轨道角动量 $L=3$ ，总角动量 $J = S + L = 7/2$ ，光谱项 $^{2S+1}L = ^2F$ 。它的光谱项 2F 在自旋-轨道耦合相互作用下分裂为两个光谱支项 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ ，它们的能级差约为 10000 cm^{-1} 。其中基态光谱支项 $^2F_{7/2}$ 在晶体场作用下进一步分裂为四个二重简并的 Stark 能级。它们的能级差通常小于 500 cm^{-1} 。在磁场作用下二重简并的 Stark 能级进一步分裂为两个 Zeeman 能级，它们的能级差通常小于 1 cm^{-1} ，如图 3.1 (a) 所示。由于 Yb³⁺离子的 Zeeman 分裂能级差极其微小，因此它的 EPR 谱（对应 Zeeman 能级）对外界环境变化的响应比它的光谱（对应 Stark 能级）更加敏感。

理论研究表明单个 Yb³⁺离子在任何基质中的朗德因子 g 都不超过 $2\Lambda \cdot M$ ，其中本征朗德因子 $\Lambda=8/7$ ，总角动量的投影 $M=7/2$ 。因此，Yb³⁺离子的 g 一定不超过八^[118]。另一方面，由于 Yb³⁺是一个 $S=1/2$ 的 Kramers 离子，因此不存在零场分裂（须 $S \geq 1$ ）。美国康宁公司的 S. Sen 等人^[118]理论模拟了 2~4 个 Yb³⁺离子团聚时的 EPR 谱图，发现 Yb³⁺团簇越严重，则低磁场处的 EPR 信号 ($g>8$) 越强。

从图 3.1 (b) 可以看出 SY 样品在近零磁场处的 EDFs 信号最强，而 PG 和 AG 在近零磁场处的 EDFs 信号最弱。这说明 Yb³⁺离子在 SY 玻璃中的团簇程度最严重，而在 PG 和 AG 玻璃中的团簇程度最弱。相对于 SY 样品，SYA2、SYAP2 和 SYP 样品在近零磁场处的 EDFs 信号都有所减弱。这说明共掺 Al³⁺或 P⁵⁺可以有效降低 Yb³⁺离子在石英玻璃中的团簇程度。

此外，所有样品的 EDFs 谱在 100-900 mT 磁场范围内都呈现非常宽的非对称峰，这与玻璃的无序结构有关。EDFs 谱型和峰位与 Yb³⁺离子的局部结构有关。PG 和 SYP 样品的 EDFs 谱类似。这说明 Yb³⁺在两种玻璃中的局部结构非常相似。

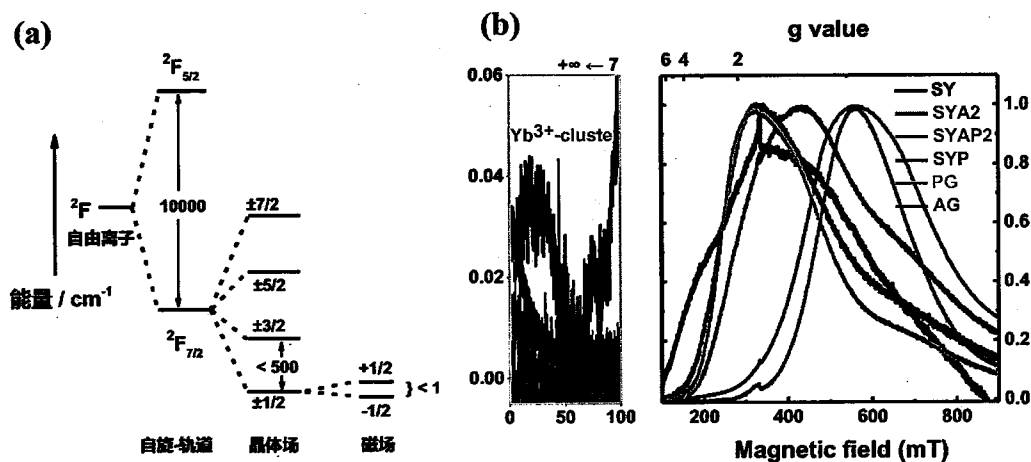


图 3.1 (a) Yb^{3+} 离子在自旋轨道耦合、晶体场、磁场作用下的能级图; (b) Yb^{3+} 在不同玻璃中的回波扫描谱 (EDFS)

Figure 3.1 (a) Energy level diagram of Yb^{3+} ions under spin-orbit coupling, crystal field and external magnetic field; (b) Echo-detected field-swept (EDFS) spectrum of Yb^{3+} ions in different glasses

图 3.2 分别是 SY (a)、SYA2 (b)、AG (c)、SYAP2 (d)、SYP (e) 和 AG (f) 样品的 HYSORE 谱图 ($B_0 = 3500 \text{ G}$, $\tau = 136 \text{ ns}$)。在 HYSORE 谱图中, 磁性核的拉莫频率 ν_n 与核的旋磁比 γ_n 及外加磁场 B_0 成正比, 即 $\nu_n = B_0 \gamma_n / 2\pi$ 。在 350 mT 磁场下, 位于 3.0、3.9、6.0 处的共振峰分别对应磁性核 ^{29}Si (自然丰度 $\text{NA}=4.7\%$, 核自旋 $I=1/2$)、 ^{27}Al ($\text{NA}=100\%$, $I=5/2$)、 ^{31}P ($\text{NA}=100\%$, $I=1/2$) 的拉莫频率。所有核的共振峰都只出现在第一或第三象限 (未展示), 且所有共振峰高度集中在对角线区域, 没有观察到非对角线的共振峰。核的超精细耦合常数 (A) 远小于核的拉莫频率 (ν)。这个结果表明磁性核 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{31}P 和 Yb^{3+} 的 4f 轨道孤电子只发生了弱的超精细耦合相互作用, 因此可以推测 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{31}P 主要配位于 Yb^{3+} 的第二甚至更远的壳层。配位于 Yb^{3+} 第一壳层的氧原子没有被观察到。这是因为磁性核 ^{17}O 的自然丰度 ($\text{NA} \sim 0.038\%$) 远低于 HYSORE 探测极限。

在 AG 和 PG 玻璃的 HYSORE 谱图中, 只观察到一个强且延展的 ^{27}Al 和 ^{31}P 的信号 (见图 3.2c 和 f)。且在 EDFS 谱中几乎没有探测到团簇信号 (见图 3.1b),

由此可以排除 Yb-O-Yb 连接。这说明在 AG 玻璃中以 Yb-O-Al 连接为主, 在 PG 玻璃中以 Yb-O-P 连接为主。由于磁性核 ⁴³Ca 的自然丰度很低(~0.135%), 因此, 在 AG 和 PG 玻璃的 HYSCORE 谱图中不能探测到 ⁴³Ca 信号。在 AG 和 PG 玻璃中, 是否存在 Yb-O-Ca 连接尚不确定。

在 SY 玻璃中, 零磁场附近强烈的 EDFs 信号表明可能存在 Yb-O-Yb 连接(见图 3.1b)。然而, 在 HYSCORE 谱图中, 只观察到一个延展且扭曲的 ²⁹Si 信号。表明存在 Yb-O-Si 连接。没有探测到 Yb-O-Yb 连接。这可能与 Yb³⁺掺杂含量([Yb] < 3000 ppm, in wt%) 太低有关(见图 3.2a)。

相对于 SY 样品, Yb³⁺团簇在 SYA2 中有所降低, 而在 SYP 玻璃中几乎没有探测到团簇信号(见图 3.1a)。在 SYA2 玻璃中, 探测到一个强且延展的 ²⁹Si 和一个弱且集中于对角线区域的 ²⁷Al 信号(见图 3.2b); 在 SYP 样品中, 只探测到一个强且延展的 ³¹P 信号(见图 3.2e)。这说明共掺 4 mol% 的 Al₂O₃ 时, 仅有一部分 Yb-O-Yb 和 Yb-O-Si 被 Yb-O-Al 取代; 而共掺 4 mol% 的 P₂O₅ 时, 磷能形成一个溶剂壳结构将 Yb³⁺离子包裹, 即几乎所有的 Yb-O-Yb 和 Yb-O-Si 连接都被 Yb-O-P 连接所取代。由此可以看出, P⁵⁺对稀土离子团簇的分散能力远优于 Al³⁺。

在 SYAP2 样品, ²⁷Al 和 ³¹P 都被探测到, 且 ³¹P 的信号远比 ²⁷Al 的信号强, 但没有 ²⁹Si 的信号(见图 3.2d)和团簇信号(图 3.1b)被探测到。这说明在 SYAP2 样品中, 存在大量的 Yb-O-P 和少量的 Yb-O-Al, 但不存在 Yb-O-Yb 和 Yb-O-Si 连接。

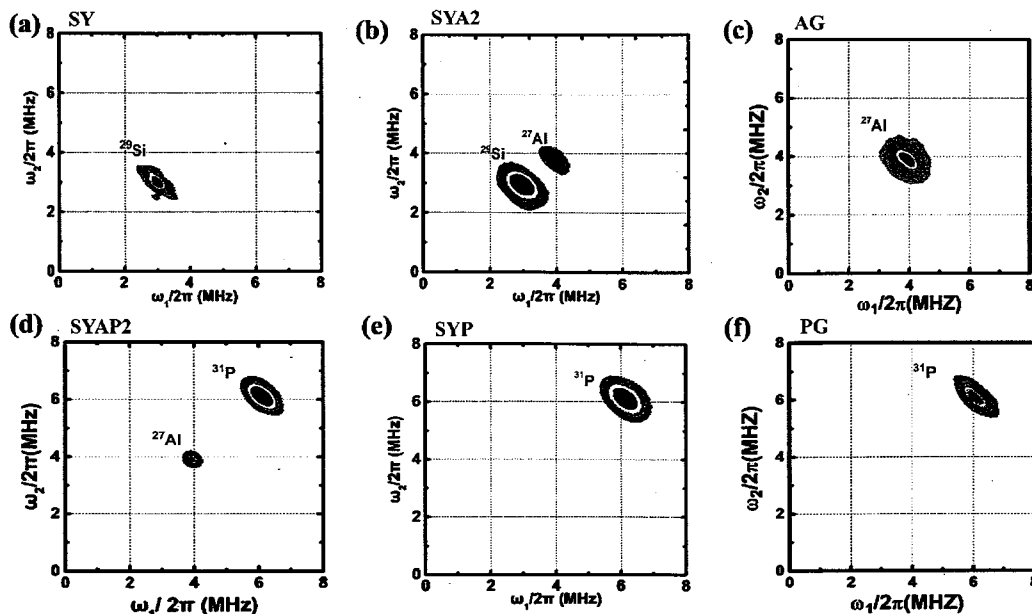


图 3.2 样品 SY (a)、SYA2 (b)、AG (c)、SYAP2 (d)、SYP (e) 和 AG (f) 的 HYSORE 谱图, 磁场强度 $B_0 = 3500$ G, 脉冲间隔时间 $\tau = 136$ ns

Figure 3.2 HYSORE spectra of samples SY (a), SYA2 (b), AG (c), SYAP2 (d), SYP (e) and AG (f) with $B_0 = 3500$ G and $\tau = 136$ ns

目前, 关于共掺磷可以形成溶剂壳结构包裹石英玻璃中稀土离子 (RE^{3+}) 的观点已被普遍接受^[116,119,120]。然而, 共掺铝是否也能形成溶剂壳结构包裹石英玻璃中的 RE^{3+} 存在争议。S. Sen 等人^[119]研究表明在 $\text{Al}/\text{Yb}=3$ 石英玻璃的 HYSORE 谱中可以观察到强烈的铝信号, 并推测当石英玻璃中 $\text{Al}/\text{RE}>10$ 时, Al 也可以形成一个溶剂壳结构将 RE^{3+} 离子包裹, 即石英玻璃中几乎所有的 $\text{RE}-\text{O}-\text{Yb}$ 和 $\text{RE}-\text{O}-\text{Si}$ 连接都被 $\text{RE}-\text{O}-\text{Al}$ 连接所取代。A. Saitoh 等人^[116]通过测试 $\text{Er}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 共掺石英玻璃的三脉冲电子自旋回波包络调制谱 (3P-ESEEM) 并结合模拟得出结论: 当 $\text{Al}/\text{Er}\leq 20$ 时, Al^{3+} 不能对 Er^{3+} 离子形成包裹。F. Funabiki 等人^[128]采用 3P-ESEEM 结合模拟研究表明随着 Al/Nd 共掺比例增加, Nd^{3+} 离子周围铝的配位数由四配位向六配位转变, 但 Al^{3+} 不能完全取代 Si^{4+} 对 Nd^{3+} 离子形成包裹。

图 3.3 (a-c) 是 SYA2 样品分别在 3500、4500、5500 G 磁场下的 3P-ESEEM 谱。在 3P-ESEEM 中, 前两个脉冲间隔时间 (τ) 和外加磁场 (B_0) 对 ^{27}Al 和 ^{29}Si 的信号强度有明显的影响。在 $B_0 = 3500$ G 和 $\tau = 176$ ns 条件下测试的

3P-ESEEM 中几乎观察不到 ²⁷Al 信号；在 $B_0 = 3500$ G 和 $\tau = 96$ ns 条件下测试的 3P-ESEEM 中几乎观察不到 ²⁹Si 信号；在 $B_0 = 4500/5500$ G 和 $\tau = 96$ ns 条件下测试的 3P-ESEEM 中可以同时观察到 ²⁹Si 和 ²⁷Al 的信号。这是因为脉冲 EPR 测试过程中存在盲点效应（详见本文 2.2.2.3 节和文献^[129]）。从图 3.3 (a-c) 中可以看出当 $\tau=136$ ns 时，在三个不同磁场条件下都可以同时探测到 ²⁹Si 和 ²⁷Al 的信号，因此选取 $\tau=136$ ns 做进一步的 HYSCORE 测试。

图 3.3 (d-f) 是 SYA2 样品分别在 3500、4500、5500 G 磁场下的 HYSCORE 谱 ($\tau=136$)。可以看到 ²⁹Si 和 ²⁷Al 的信号强度与磁场大小密切相关。M. Chiesa 等人^[130]在 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺共掺石英玻璃中也观察到这种现象，并认为这是由于稀土离子 (RE³⁺) 在石英玻璃中可能占据不同的格位：有的 RE³⁺格位周围 Al³⁺占主导，有的 RE³⁺格位周围 Si⁴⁺占主导。

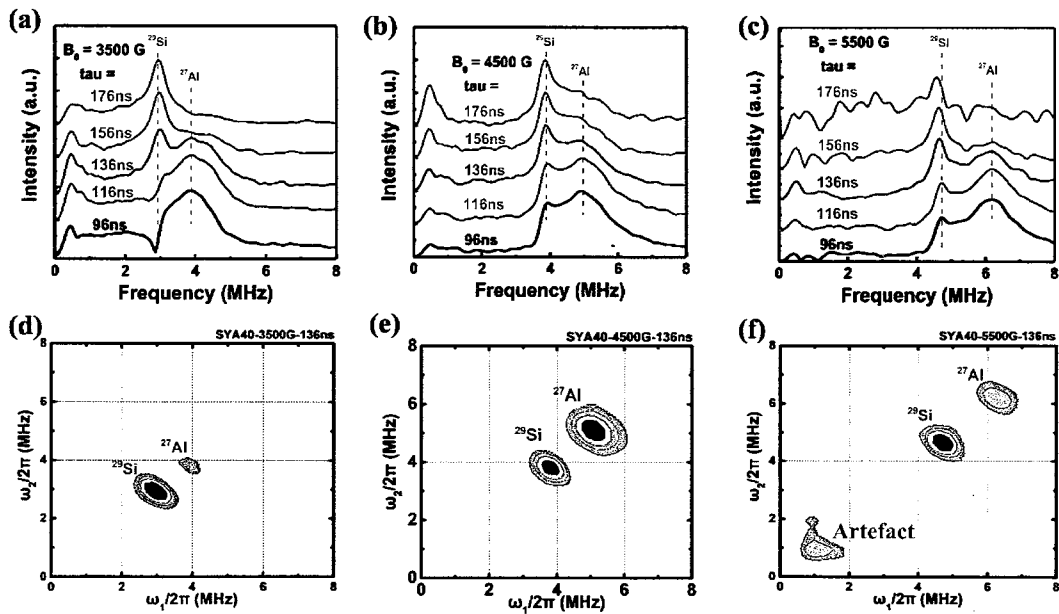


图 3.3 样品 SYA2 在不同磁场 B_0 下的 3P-ESEEM 和 HYSCORE 谱图

Figure 3.3 3P-ESEEM and HYSCORE spectra of SYA2 sample under different external magnetic field B_0

3.1.2 Al³⁺、P⁵⁺单掺对掺 Yb³⁺石英玻璃光谱性质的影响

图 3.4 是 AG、SY、SYA2、SYP、PG 五个样品的归一化吸收 (a、d) 和发

光谱 (b、e), 及其荧光寿命 (e、f)。从图 3.4 (a-c) 可以看出, SYA2 样品的吸收和发射谱与 SY 和 AG 样品的吸收和发射谱都存在较大差异, SYA2 样品的荧光寿命值则介于 SY 和 AG 样品荧光寿命值之间。众所周知, 稀土离子的光谱性质与稀土离子所处的局部环境有很大关系。在 SY 样品中, 存在大量的 Yb-O-Si 和极少量 Yb-O-Yb 连接; 在 AG 样品, 主要以 Yb-O-Al 连接为主; 在 SYA2 样品中, 则存在大量的 Yb-O-Si 和 Yb-O-Al 连接 (详见图 3.2)。 Yb^{3+} 在这三个样品中的局部环境存在较大差异, 导致它们的光谱性质存在较大差异。而在 PG 和 SYP 样品中, Yb^{3+} 离子被 P^{5+} 包裹 (详见图 3.2), 即只存在 Yb-O-P 连接, 导致它们的吸收和发射谱以及荧光寿命值都非常相似 (见图 3.4 d-f)。

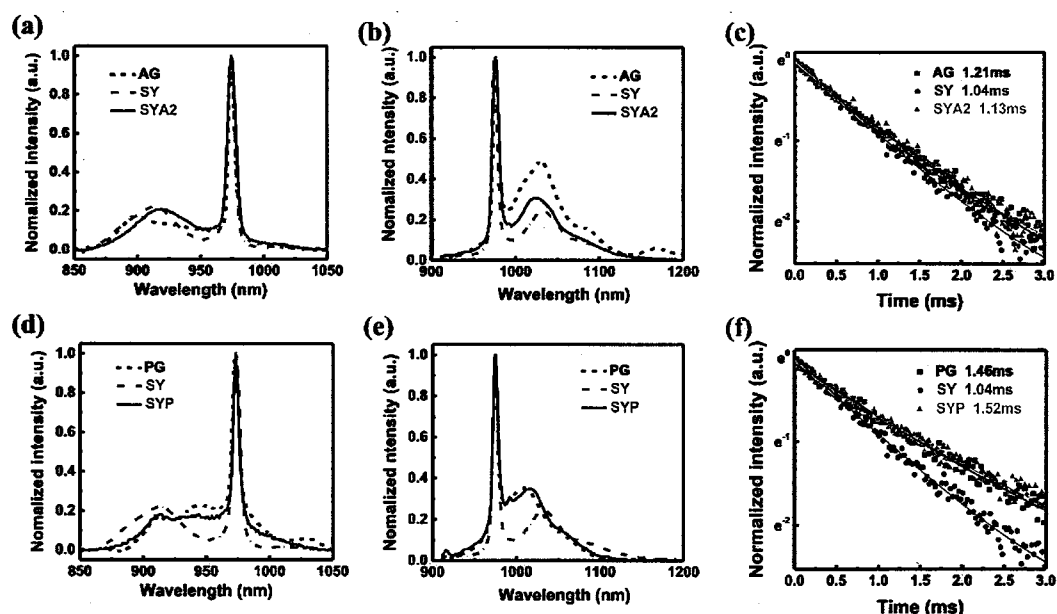


图 3.4 样品 AG、SY、SYA2、SYP、PG 的归一化吸收 (a、d) 和发光谱 (b、e), 及其荧光寿命 (e、f) 对比

Figure 3.4 Normalized absorption (a, d), emission (b, e), and fluorescence decay (e, f) spectra of AG, SY, SYA2, SYP and PG samples

图 3.5 (a) (b) 分别是 SY 样品吸收和发射谱的洛伦兹分峰, 由此可以得到 Yb^{3+} 在该样品中的 Stark 劈裂能级, 如图 3.5 (c) 所示。其中吸收谱被分解成三个洛伦兹峰, 分别对应 $1 \rightarrow 5, 6, 7$ 能级跃迁。发射谱被分解成四个洛伦兹峰, 分别对应 $5 \rightarrow 1, 2, 3, 4$ 能级跃迁。

图 3.5 (c) 是 AG、SYA2、SY、SYP 及 PG 样品的 Stark 劈裂能级。可以看到 SY 样品的 Stark 两个相邻能级的能级差最大，AG 样品次之，PG 样品的相邻能级差最小。

图 3.5 (d) 是根据图 3.5 中五个样品的 Stark 劈裂能级计算出 Yb³⁺在五个样品中的局部晶体场强度参数 (N_J) 和非对称性程度(α)。根据 F. Auzel^[131]的研究， N_J 可采用如下公式计算：

$$N_J = \Delta E_{7/2} / 0.245 \quad (3-1)$$

其中 $\Delta E_{7/2}$ 为基态 $^2F_{7/2}$ 的最大 Stark 分裂能级能量值，详见图 3.5 (c)。

根据 C. Robinson 等人^[132]的研究，Yb³⁺配体环境偏离正八面体程度，即 Yb³⁺配体的非对称性程度(α)可通过下式计算：

$$\Delta_1 = E_6 - E_5 \quad (3-2)$$

$$\Delta_2 = E_7 - \Delta_1 / 2 \quad (3-3)$$

$$\alpha = \Delta_1 / \Delta_2 \quad (3-4)$$

其中， E_5 、 E_6 、 E_7 分别为 Stark 能级 5、6、7 的能量值，详见图 3.5 (c)。从图 3.5 (d) 可以看出，Yb³⁺的 N_J 和 α 值在 SY 样品中最大，在 PG 和 SYP 样品中最小。

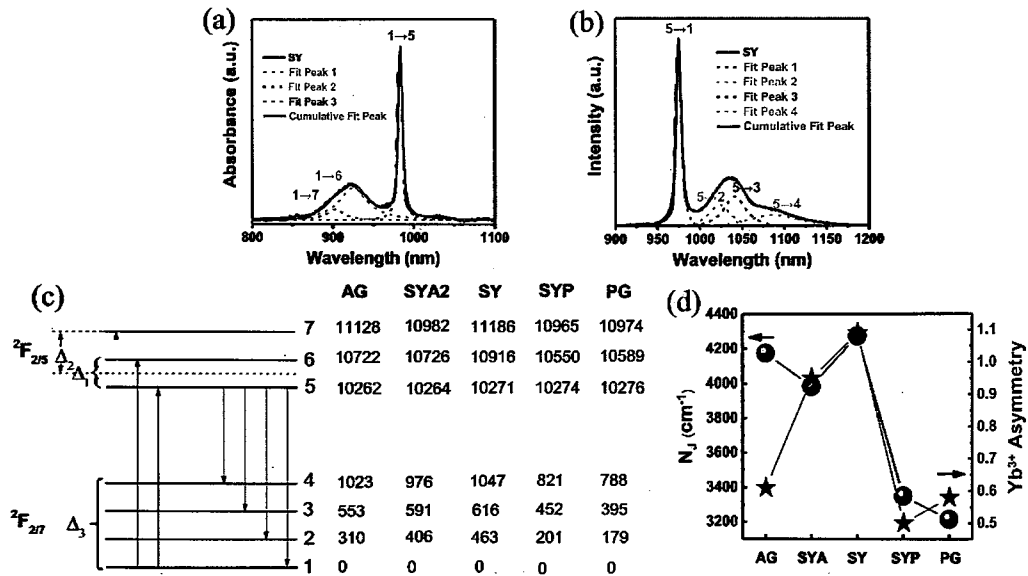


图 3.5 样品 SY 吸收 (a) 和发射谱 (b) 的洛伦兹分峰, AG、SYA2、SY、SYP、PG 五个样品的 Stark 劈裂能级 (c), 非对称性程度和晶体场强度参数 (d)

Figure 3.5 Lorentz deconvolutions of absorption (a) and emission spectra (b) in SY sample, Stark splitting energy levels (c), degree of asymmetry and crystal field strength parameters (d) of AG, SYA2, SY, SYP and PG samples.

图 3.6 是 Yb^{3+} 和 Yb^{2+} 的能级图, 详见文献^[133]。 Yb^{3+} 的 4f-4f 跃迁能级约为 10000 cm^{-1} ($\sim 1 \mu\text{m}$), 4f-5d 跃迁能级位于 $67000 \sim 75000 \text{ cm}^{-1}$ ($150 \sim 130 \text{ nm}$) 之间。配体电子 (如 O^{2-} 的 2P^6 电子) 向 Yb^{3+} 的 4f^{13} 轨道发生电荷迁移 (CT) 的跃迁能级在 $40000\text{-}53000 \text{ cm}^{-1}$ ($250\text{-}190 \text{ nm}$) 之间。 Yb^{2+} 的 4f-5d 跃迁能级在 $25000\text{-}53000 \text{ cm}^{-1}$ ($400\text{-}190 \text{ nm}$) 之间。

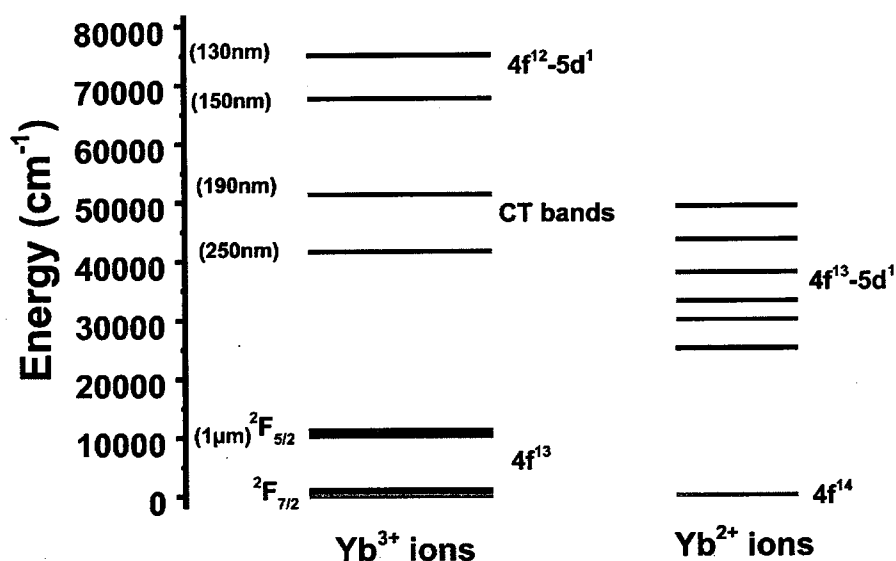

 图 3.6 Yb³⁺和 Yb²⁺离子的能级图

 Figure 3.6 Energy level diagrams of Yb³⁺ and Yb²⁺ ions

图 3.7 (a) 是含 Yb³⁺的 SY、SYA2、SYP、SYAP2 样品的真空紫外吸收光谱。相对于不含 Yb³⁺的 S、SA、SP 样品，含 Yb³⁺样品在紫外 190-290 nm 波段有强烈的吸收。该吸收可能源于 Yb³⁺的 CT 跃迁和 Yb²⁺的 4f-5d 跃迁吸收叠加。

图 3.7 (b) 是典型的 Yb²⁺离子吸收谱，该吸收谱是由氧化和还原过的 SYA1 样品吸收做差获得。不难看出 Yb²⁺离子的吸收谱与图 3.7 (a) 中 190-290 nm 波段紫外吸收存在较大差异。且发射谱测试表明在氧化过的 SYA1 样品中不含 Yb²⁺离子（未展示）。然而在 SYA1 样品中仍然可以观察到强烈的 190-290 nm 紫外吸收。因此可以得出结论，图 3.7 (a) 中含 Yb³⁺样品在紫外 190-290 nm 波段的吸收主要归因于 Yb³⁺的 CT 吸收。

研究表明稀土离子的 CT 吸收带与稀土离子的局部配位结构有关^[134,135]。根据 HYSORE 研究结果，分别对 SY、SYA2、SYP、SYAP2 的真空紫外吸收谱进行高斯分峰。分峰结果详见图 3.7 (c-f) 和表 3.2。可以看到，在 SY 样品中，只有一个 CT 带，对应 Yb-O-Si 配位结构；在 SYA2 样品中，有两个 CT 带，分别对应 Yb-O-Al 和 Yb-O-Si 配位结构；在 SYP 样品中，只有一个 CT 带，对应 Yb-O-P 配位结构；在 SYAP2 中，有两个 CT 带，分别对应 Yb-O-Al 和 Yb-O-P 配位结构。

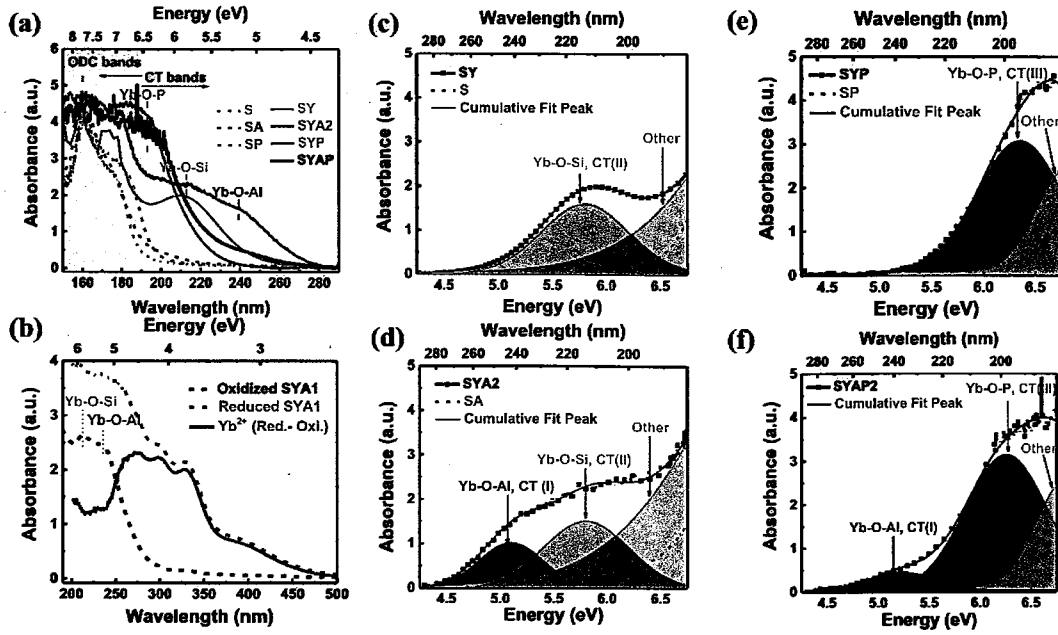


图 3.7 (a) 真空紫外吸收光谱, (b) Yb^{2+} 离子吸收谱, SY (c), SYA2 (d), SYP (e) SYAP2 (f) 样品真空紫外吸收谱高斯分峰

Figure 3.7 (a) Vacuum ultraviolet (VUV) absorption spectrum, (b) Yb^{2+} ion absorption spectra, Gauss deconvolution of VUV absorption spectra of SY (c), SYA2 (d), SYP (e) SYAP2 (f) samples

图 3.8 (a)、(b)、(c)、(d) 分别是根据表 3.2 数据绘制的 SYA2、SY、SYP 和 SYAP2 样品的 CT 跃迁位形坐标示意图。其中粗实线 0 代表电子捕获（即吸收或激发过程）， Yb^{3+} 捕获电子后由于电荷重排的原因会导致电荷迁移态 (CTS) 平衡态从 R_0 平移到 R' 。虚线 1、2 和细实线 3 代表电子的辐射跃迁过程，曲线 4 代表电子从 CTS 向 Yb^{3+} 激发态的非辐射弛豫过程。

表 3.2 真空紫外吸收谱的高斯分峰结果 (in eV)

Table 3.2 Gauss deconvolution results of vacuum ultraviolet absorption (in eV)

Sample	CT (I)		CT (II)		CT (III)		Other	
	Peak	FWHM	Peak	FWHM	Peak	FWHM	Peak	FWHM
SY	--	--	5.8	0.8	--	--	9.0	2.4
SYA2	5.2	0.7	5.8	0.8	--	--	8.6	2.4
SYP	--	--	--	--	6.3	0.8	6.8	0.6
SYAP2	5.2	0.7	--	--	6.3	0.8	6.8	0.6

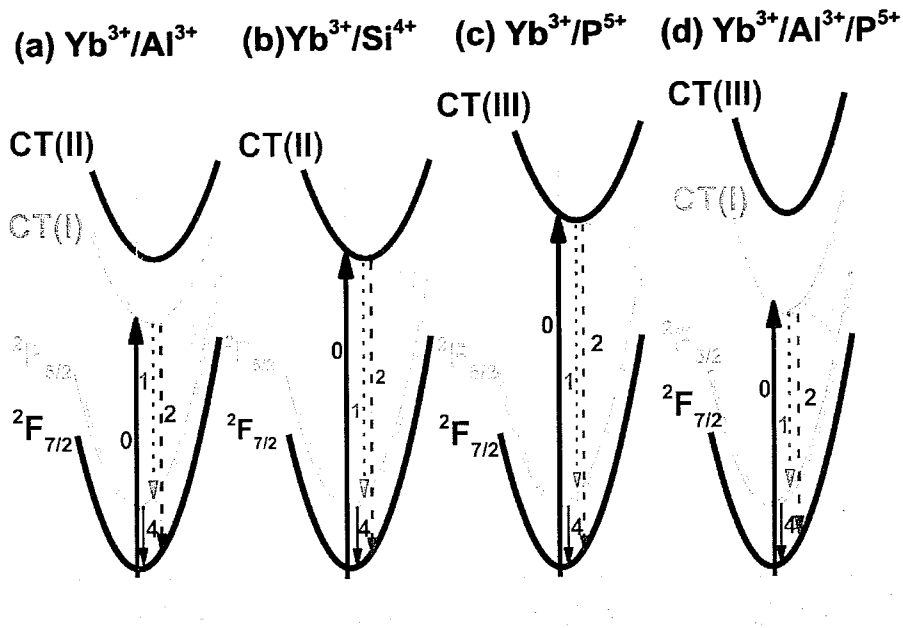


图 3.8 样品 SYA2、SY、SYP 和 SYAP2 的 CT 跃迁位形坐标示意图

Figure 3.8 Schematic configurational coordinate diagrams for the CT-transitions in (a)

Yb³⁺/Al³⁺, (b) Yb³⁺, (c) Yb³⁺/P⁵⁺, and (d) Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺ doped silica glasses.

3.1.3 Al³⁺、P⁵⁺、Yb³⁺掺杂对石英玻璃耐辐射性能的影响

图 3.9 (a)、(b)、(c) 分别是含 Yb³⁺的 SY、SYA2、SYP 样品的紫外激发荧光光谱。图 3.9 (d)、(e)、(f) 分别是不含 Yb³⁺的 S、SA 和 SP 样品的紫外激发荧光光谱。激发源采用 193 nm 的 ArF 准分子激光器 (PSX-100, MPB)。激光器

工作的脉冲频率为 30 Hz，脉冲宽度为 20 ns。

从图 3.9 (a-c) 可以看出，随着 193 nm 激光辐射时间增加， Yb^{3+} 的发光 ($\lambda = 976 \text{ nm}$) 强度逐渐下降， Yb^{2+} 的发光 ($\lambda = 525 \text{ nm}$) 强度逐渐增加。这个结果表明在 193 nm 激光辐射过程中，有部分 Yb^{3+} 离子还原为 Yb^{2+} 离子。横向对比三个样品中 Yb^{2+} 发光强度的变化可以得出结论：共掺铝会促进 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} ，共掺磷会抑制 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} 。

从图 3.9(d) 可以看出纯石英样品 S 在 193 nm 激光作用下出现两个发光峰，分别位于 350 nm 和 650 nm 处，且发光强度随辐射时间增加而增加。其中 350 nm 处发光峰来源与硅相关的氧空位中心 (Si-ODC)，650 nm 处发光峰来源于硅相关的氧空穴中心 (Si-OHC) [136]。在 SY 样品中也可以观察到 650 nm 处发光峰，但没有观察到 350 nm 处发光峰 (见图 3.9a)。

从图 3.9 (e) 可以看出 Al^{3+} 单掺石英玻璃 SA 样品在 193 nm 激光作用下也出现两个发光峰，分别位于 360 nm 和 470 nm 处 (分别对应 3.4 和 2.6 eV)。这两个发光峰的归属尚不清楚。Amossov 等人 [137] 综述了锗、锡相关的氧空位中心 (分别表示为 Ge-ODC 和 Sn-ODC)。它们的吸收峰分别位于 5.13 eV (FWHM = 0.46 eV) 和 4.90 eV (FWHM = 0.5 eV) 处。它们的发光峰通常包含两个峰，分别位于 4.2 和 3.1 eV 处 (Ge-ODC)，以及 4.0 和 3.2 eV 处 (Sn-ODC)。根据 Amossov 等人 [137] 的研究，我们推测 3.4 和 2.6 eV 处发光峰可能来源于铝相关的氧空位中心 (Al-ODC)。

从图 3.9 (f) 可以看出 P^{5+} 单掺石英玻璃 SP 样品在 193 nm 激光作用下只在 400 nm 处出现一个发光峰，该发光峰来源于 P 相关的氧空位中心 (P-ODC) [103]。在 SYP 样品中也可以观察到该发光峰 (见图 3.9c)。

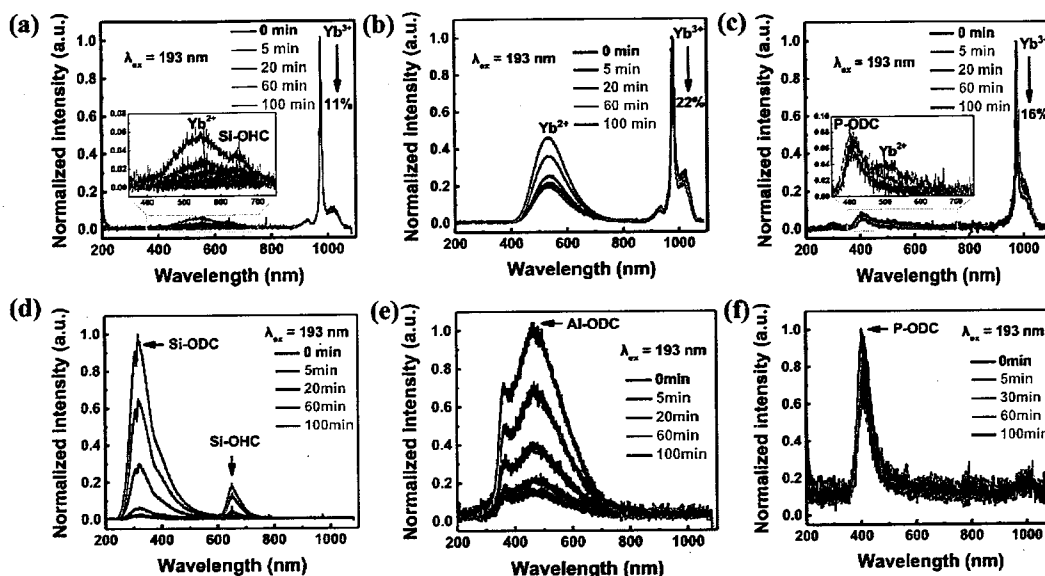


图 3.9 样品 SY (a), SYA2 (b), SYP (c), S (d), SA (e), SP (f) 的紫外激发荧光光谱随辐射时间 (0、5、20、60、100 min) 的变化

Figure 3.9 Evolution of emission spectra excited by 193 nm laser with different exposure time (0, 5, 20, 60, and 100 min) for SY (a), SYA2 (b), SYP (c), S (d), SA (e), SP (f) samples.

图 3.10 (a) 是不含 Yb^{3+} 的 S、SA 和 SP 样品的辐射诱导吸收 (RIA) 谱。图 3.10 (b) 是含 Yb^{3+} 的 SY、SYA2 和 SYP 样品的 RIA 谱。图 3.10 (c) 是 SY、SYA2 和 SYP 样品的 RIA 谱在近红外波段的放大图。RIA 谱由辐射后样品吸收谱减去辐射前样品吸收谱获得。辐射源为 193 nm 的 ArF 准分子激光器, 辐射时间为 100 min。RIA 强度越强, 说明玻璃中色心越多, 玻璃越不抗辐射。

从图 3.10 (a) 中可以看出, 含铝的 SA 样品的抗辐射性能最差, 纯石英玻璃 S 的抗辐射性能最好, SP 样品的抗辐射性能介于 S 和 SA 样品之间。

从图 3.10 (b) 中可以看出, 相对 Yb^{3+} 单掺的 SY 样品, 含铝的 SYA2 样品的 RIA 强度增加, 含磷的 SYP 样品 RIA 强度下降。

从图 3.10 (c) 可以看出, 在含 Yb^{3+} 样品 (SYA2、SY、SYP) 的 RIA 谱波长 975 nm 处可以观察到一个“小凹坑”。在不含 Yb^{3+} 样品 (S) 的 RIA 谱中没有观察到这个小凹坑。这是由于辐射导致含 Yb^{3+} 样品中部分 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} 离子。

从图 3.10 (c) 中可以看出, 相同辐射条件下, 辐射诱导的 Yb^{2+} 离子在 SYA2 中最多, 在 SYP 样品中最少。这与紫外激发荧光光谱的研究结果一致, 见图 3.9(a-c)。

图 3.10 (d) 是 Yb^{2+} 离子吸收谱的高斯分峰。该吸收谱是由还原和氧化过的 SYA1 样品吸收做差获得。 Yb^{2+} 离子的吸收覆盖紫外到可见光范围。该 Yb^{2+} 吸收谱可以分解成六个高斯峰, 分别位于 200、230、270、300、330、400 nm 处。这个拟合结果与 Kirchhof 等人^[103]的研究结果一致。

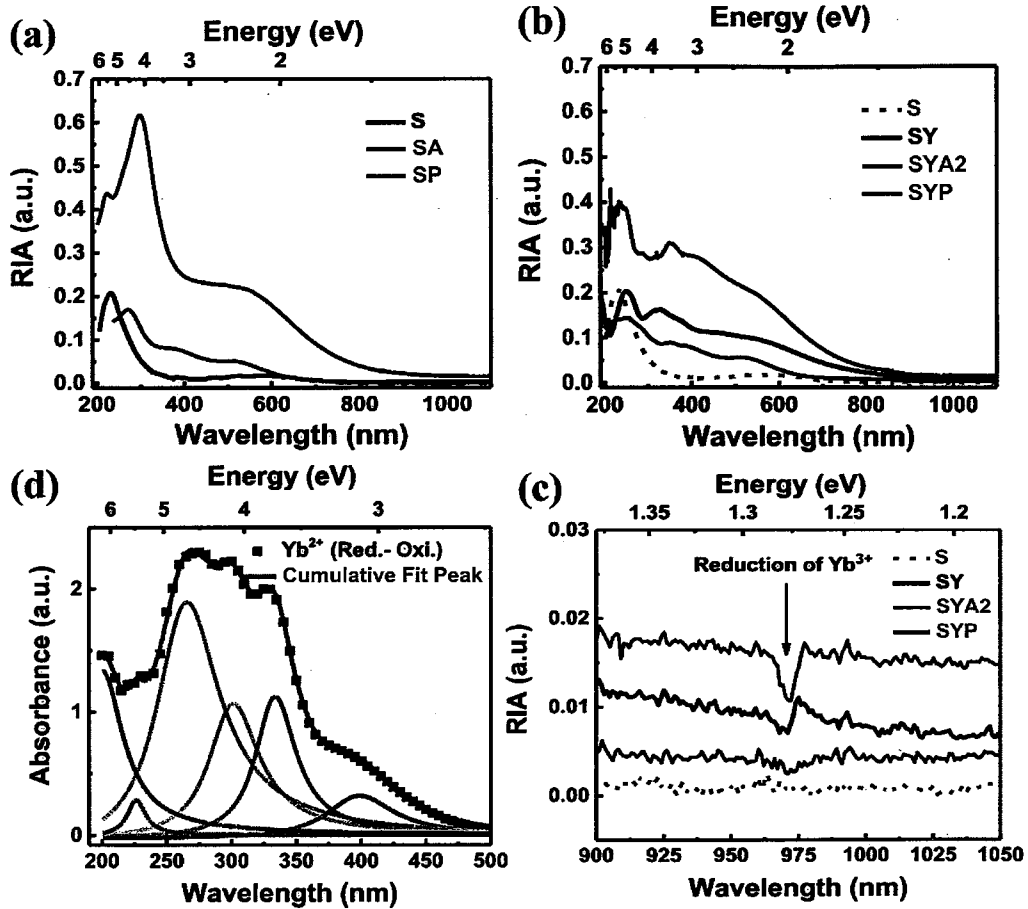


图 3.10 不含 Yb^{3+} 的 S、SA、SP 样品 (a), 含 Yb^{3+} 的 SY、SYA2 和 SYP 样品 (b) 的辐射诱导吸收 (RIA) 谱, (c) 是 SY、SYA2 和 SYP 样品的 RIA 谱在近红外波段的放大图, (d) Yb^{2+} 离子吸收谱的高斯分峰

Figure 3.10 Radiation-induced absorption (RIA) spectra of S, SA and SP samples (a), and SY, SYA2 and SYP samples (b), (c) magnified view of RIA in the NIR region, (d) Gauss deconvolution of Yb^{2+} ions absorption

为排除 Yb²⁺离子吸收对辐射诱导缺陷吸收光谱的影响,分别选取纯石英(S)、铝单掺(SA)、磷单掺(SP)石英玻璃研究硅相关、铝相关、磷相关缺陷。

图 3.11(a)、(b)分别是 S 样品和 SY 样品 RIA 谱的高斯分峰。为方便比较,SY 样品的 RIA 谱也被添加到图 3.11(a)中。图 3.11(c)是辐射后的 S 样品的 CW-EPR 实验测试(Exp.)及其模拟(Sim.)谱图谱。为方便比较,SY 样品的 CW-EPR 谱也被添加到图 3.11(c)中。

从图 3.11(a)中可以看出,SY 样品的 RIA 强度远大于 S 样品。这说明共掺 Yb³⁺会降低玻璃的抗辐射性能,其原因与辐致 Yb²⁺离子的形成有关,见图 3.11(b)。S 样品的 RIA 谱被分解成 7 个高斯峰,它们分别位于 2.0、2.4、3.2、4.1、4.8、5.1 和 5.7 eV。其中 3.2 和 4.1 eV 吸收带归因于 Al 相关缺陷(见图 3.12a)。这是由于该玻璃在高温熔制过程中不可避免地刚从玉坩埚壁上引入少许 Al 杂质。根据 D. L. Griscom 等人^[58]的研究,2.0、2.4、5.1 和 5.7 eV 吸收带分别归因于硅氧空穴中心(Si-OHC 或 NBOHC)、自捕获空穴中心(STH)、非弛豫硅氧空位(ODC(II))和硅悬挂键缺陷(Si-E')。4.8 eV 吸收带归因于过氧基(POR)和硅氧空穴中心(Si-OHC)吸收的叠加。

如图 3.11(b)所示,SY 样品的 RIA 谱被分解成 10 个高斯峰,它们分别位于 1.96、2.5、3.1、3.7、4.0、4.7、4.8、5.3、5.8 和 6.5 eV。其中 1.96、2.5 和 5.8 eV 吸收带分别归因于 Si-OHC、STH 和 Si-E'缺陷。3.1、3.7、4.0、4.7、5.3 和 6.5 eV(对应 400、335、310、265、234、190 nm)吸收带归因于 Yb²⁺离子。在氢气还原过的 SYA1 样品中,Yb²⁺的吸收主要位于 400、330、300、270、230、200 nm,见图 3.10(d)所示。在 SY 和 SYA1 样品中,Yb²⁺吸收峰的位置存在少许差异,这是因为 Yb²⁺在 SY 和 SYA1 样品中所处的局部环境不同。与 Yb³⁺的 4f→4f 跃迁不同,Yb²⁺的 4f→5d 跃迁受 Yb²⁺离子局部环境的影响比较大。

如图 3.11(c)所示,S 样品的 CW-EPR 谱被分解成三个部分,分别对应 POR、Si-E'和 Si-OHC 缺陷中心。它们的结构模型可以分别表示为≡Si-O-O•, ≡Si•和 ≡Si-O°,其中“≡”代表三个桥氧,“•”代表一个单电子,“°”代表一个空穴。由于 ²⁹Si(核自旋 I=1/2,自然丰度 NA~4.7%)的自然丰度比较低,因此没有观察到其超精细结构。

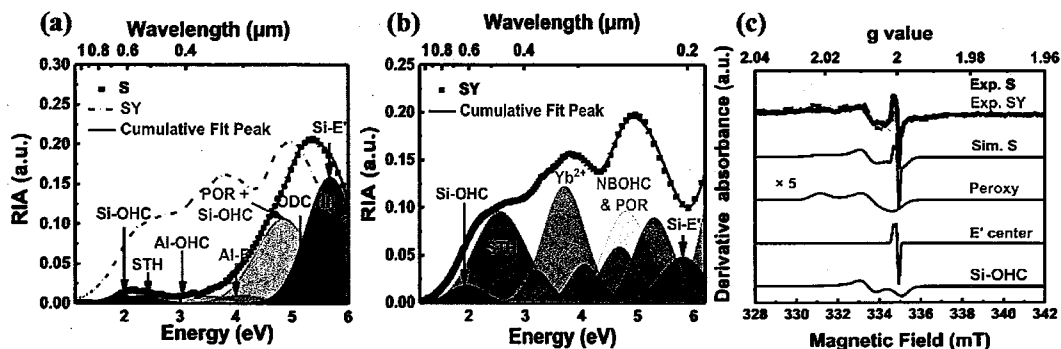


图 3.11 样品 S (a) 和 SY (b) 辐射诱导吸收 (RIA) 谱的高斯分峰, 辐射过的 S 样品 CW-EPR 谱 Easyspin 去卷积

Figure 3.11 Gauss deconvolution of radiation-induced absorption (RIA) for S (a) and SY(a) samples, (c) Easyspin deconvolution of CW-EPR for irradiated S sample

玻璃中的色心通常包含两个大类, 即弗兰克色心和悬挂键色心。其中弗兰克色心又包含空位中心和间隙原子或分子, 如氧空位和间隙 O_2 分子。悬挂键色心又包含俘获电子色心 (Trapped electron color centers, TECCs) 和俘获空穴色心 (Trapped hole color centers, THCCs), 如 Yb^{2+} 离子和硅氧空穴中心。由于产生悬挂键色心 (TECCs 和 THCCs) 的阈值较低。故悬挂键色心是导致玻璃辐射诱导吸收增加的主要原因。

表 3.3 给出 S 和 SY 样品中的 TECCs 和 THCCs。从图 3.11 (a-b) 可以看出, 相对于 S 样品, SY 样品中 Yb^{2+} 、Si-OHC、STH 的 RIA 强度增加, Si-E' 的 RIA 强度下降。从图 3.11 (c) 也可以看出, 相对与 S 样品, SY 样品中 Si-OHC 的 CW-EPR 强度增加, Si-E' 的 CW-EPR 强度下降。此外, 氧空位色心 ODC(II) 在 SY 样品中完全被抑制, 这与紫外激发荧光光谱的研究结果一致, 见图 3.9(a, d)。这说明 $\text{Yb}^{3+/2+}$ 离子的价态变化在 SY 样品的辐致暗化过程中扮演重要角色。相对与 S 样品, SY 样品中的 Yb^{3+} 离子在辐射过程中通过俘获大量电子变成 Yb^{2+} 离子, 抑制 TECCs (Si-E'; POR) 产生, 同时促进 THCCs (Si-OHC、STH) 产生。

表 3.3 不同样品中的俘获电子色心 (TECCs) 和俘获空穴色心 (THCCs)

 Table 3.3 Trapped electron color centers (TECCs) and trapped hole color centers (THCCs)
in irradiated glass samples doped with different elements

Samples	S	SY	SA	SYA2	SP	SYP
TECCs	Si-E'	Yb ²⁺	Al-E'	Yb ²⁺	P ₂	P ₂
	POR	Si-E'	Si-E'	Al-E'	Si-E'	Yb ²⁺
		POR	POR	POR		Si-E'
THCCs	Si-OHC	Si-OHC	Al-OHC	Al-OHC	r-POHC; l-POHC	r-POHC; l-POHC
	STH	STH			P ₁	P ₁

图 3.12(a)、(b)分别是 SA 样品的 RIA 谱和 CW-EPR 谱。为方便对比, SYA2 样品的 RIA 谱和 CW-EPR 谱也被分别加入图 3.12 (a)、(b)。

如图 3.12 (a) 所示, SA 样品的 RIA 谱也被分解成 7 个高斯峰, 它们分别位于 2.2、3.1、4.1、4.8、4.96、5.7 和 6.4 eV。根据 H. Hideoa 等人的研究^[99,106], 2.2 和 3.1 eV 带均归属于铝氧空穴中心 (Al-OHC)。4.1 和 4.96 eV 带分别归因于铝悬挂键 (Al-E') 和铝氧空位 (Al-ODC) 缺陷。4.8 和 5.7 eV 带分别归因于过氧基 (POR) 和硅悬挂键 (Si-E') 缺陷。6.4 eV 带的归属尚不确定。

如图 3.12 (b) 所示, SA 样品的 CW-EPR 谱被分解成三个部分, 分别对应 POR、Si-E' 和 Al-OHC 缺陷中心。其中 Al-OHC 的结构模型为 $\equiv\text{Al}-\text{O}^\circ$ 。理论上, 由于空穴与磁性核 ²⁷Al (I=5/2, NA~100%) 发生超精细耦合相互作用, 在每一个 g 分量 (g₁、g₂、g₃) 处可以观察到六条超精细线 (2I + 1=6)。然而, 由于每个 g 分量的超精细线相互叠加, 这种现象难以实验观察到。

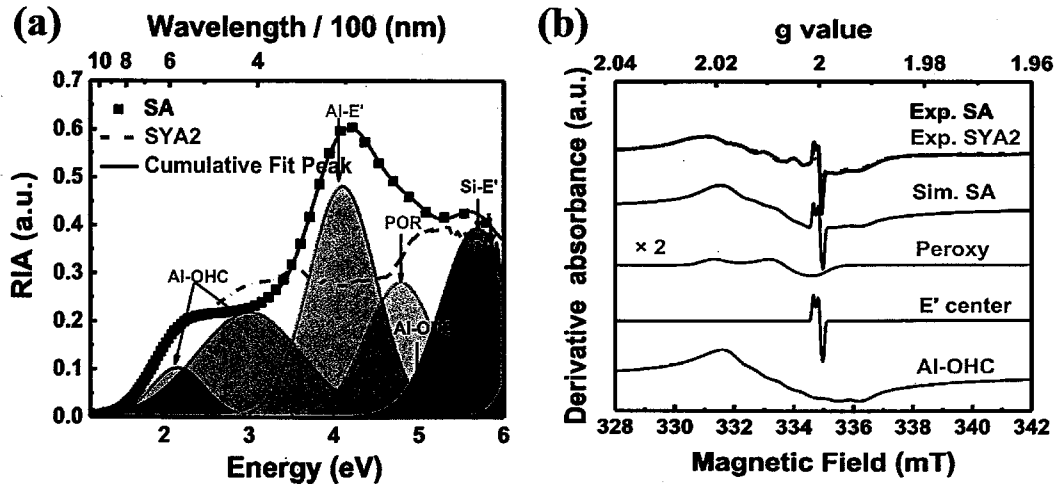


图 3.12 SA 样品辐射诱导吸收 (RIA) 谱的高斯分峰, 辐射过的 SA 样品 CW-EPR 谱
Easyspin 去卷积

Figure 3.12 (a) Gauss deconvolution of radiation-induced absorption (RIA) for SA sample,
(b) Easyspin deconvolution of CW-EPR for irradiated SA sample

表 3.3 给出 SA 和 SYA2 样品中的 TECCs 和 THCCs。从图 3.12 (a-b) 可以看出, 相对与 SA 样品, SYA2 样品中 Al-OHC 色心的 RIA 和 CW-EPR 强度变化不大, 但 Al-E'、Si-E' 和 POR 色心的 RIA 或 CW-EPR 强度明显下降。这说明相对与 SA 样品, SYA2 样品中的 Yb^{3+} 离子在辐射过程中通过俘获大量电子变成 Yb^{2+} 离子, 抑制 TECCs (Al-E'、Si-E'、POR) 产生, 但对 THCCS (Al-OHC) 的产生影响不大。

图 3.13 (a)、(b) 分别是 SP 样品的 RIA 谱和 CW-EPR 谱。为方便对比, SYP 样品的 RIA 谱和 CW-EPR 谱也被加入图 3.12 (a-b)。

如图 3.13 (a) 所示, SP 样品的 RIA 谱被分解成 6 个高斯峰, 它们分别位于 2.23、2.5、3.18、4.5、4.78 和 5.8 eV。根据 D. L Griscom 等人^[101]的研究, 2.23 和 2.5 eV 均归因于室温稳定型磷氧空穴中心 (r-POHC)。3.18、4.5、4.78 和 5.8 eV 分别归因于低温稳定型磷氧空穴中心 (l-POHC)、磷悬挂键 (P_2)、磷氧空位 (P-ODC) 和硅悬挂键 (Si-E') 缺陷。

如图 3.13 (b) 所示, SP 样品的 CW-EPR 谱被分解成三个部分, 分别对应 Si-E' (P)、l-POHC 和 r-POHC 缺陷中心。其中 Si-E' (P) 指与 Si 相连接的三个

桥氧，其中一个桥氧与 P 连接，结构模型可表示为 $\text{Si}\cdot\text{-O-P}\equiv$ ；I-POHC 指一个空穴捕获在一个与磷相连的非桥氧上，其结构模型为 $\equiv\text{P-O}\cdot$ ；r-POHC 指一个空穴被两个与磷相连接的非桥氧捕获，其结构模型为 $\equiv\text{P-(O)}_2\cdot$ 。由于空穴与磁性核 ^{31}P ($I=1/2$ ，自然丰度 $\sim 100\%$) 发生超精细耦合相互作用，导致 I-POHC 和 r-POHC 均呈现出两条超精细线 ($2I+1=2$)。

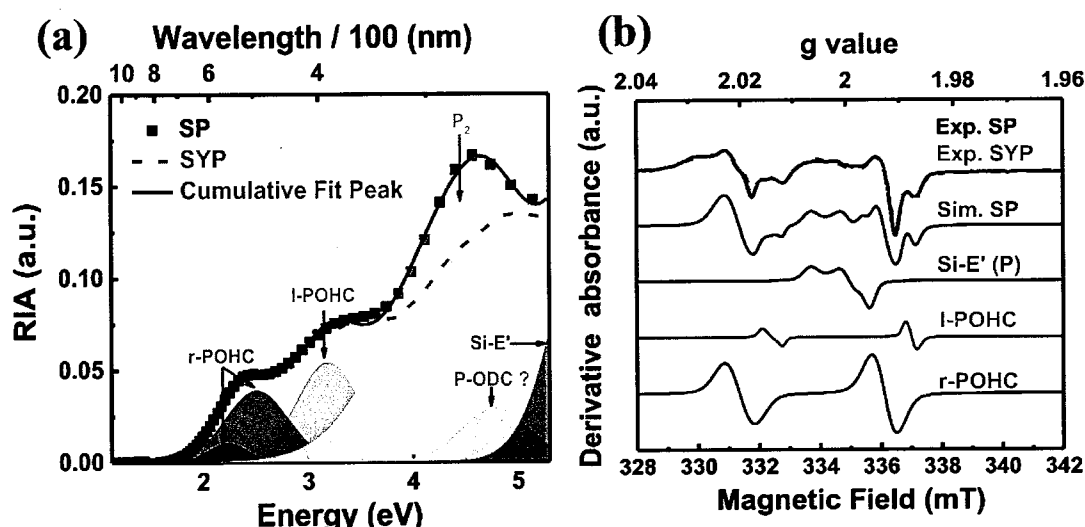


图 3.13 SP 样品辐射诱导吸收 (RIA) 谱的高斯分峰，辐射过的 SP 样品 CW-EPR 谱
Easyspin 去卷积

Figure 3.13 (a) Gauss deconvolution of radiation-induced absorption (RIA) for SP sample,
(b) Easyspin deconvolution of CW-EPR for irradiated SP sample

表 3.3 给出 SA 和 SYA2 样品中的 TECCs 和 THCCs。从图 3.13 (a-b) 可以看出，相对与 SP 样品，SYP 样品中 I-POHC、r-POHC 色心的 RIA 和 CW-EPR 强度变化不大，P₂ 色心的 RIA 强度稍有下降。这说明相对与 SP 样品，SYP 样品中的少量 Yb³⁺离子在辐射过程中通过俘获电子变成 Yb²⁺离子，抑制 TECCs(P₂) 产生，但对 THCCS (I-POHC、r-POHC) 的产生影响不大。

值得指出的是，石英玻璃中的氧空位中心 (ODC) 的结构模型可以表示为 $\equiv\text{Si-R}\cdot$ ，其中 R 代表 Al、Si 或 P 原子。由于 ODC 没有孤电子，因此没有 CW-EPR 信号。尽管 Al-E' (结构模型为 $\equiv\text{Al}\cdot$)、P₂ (结构模型为 $(\text{O})_{4/2}\text{-P}\cdot$) 和 P₁ (结构模型为 $\equiv\text{P}\cdot$) 缺陷中心都有 CW-EPR 信号，但 Al-E' 需在散射模式下测试，P₂ 和 P₁

需在更宽的磁场范围内测试, 详见文献^[99,101]。因此, 在图 3.12 (b) 和图 3.13 (b) 中未能观察到 $\text{Al-E}'$ 、 P_2 和 P_1 缺陷中心的 CW-EPR 信号。

表 3.4 给出本文模拟辐射诱导缺陷的 RIA 分峰拟合结果和 CW-EPR 谱图模拟所采用的自旋哈密顿量。为方便比较, 其它研究者获得的不同缺陷的自旋哈密顿量也被列入表 3.4。从表中可以看出, 本文 Al-OHC 模拟结果与文献报道结果存在较大差异。这可能是由于文献^[106]的玻璃样品含有 Ca^{2+} 离子, 而本文采用的样品为无碱玻璃。与缺陷相邻的 Ca^{2+} 离子的存在可能会影响到缺陷中心的晶体场强度及其对称性。

表 3.4 辐射诱导缺陷的 RIA 和 CW-EPR 谱特征值

Table 3.4 Characteristic values of RIA and CW-EPR spectra of radiation-induced defects

Sample	Defects	RIA		CW-EPR		Ref.
		abs	FWHM	g ₃ , g ₂ , g ₁	A ₃ , A ₂ , A ₁	
S & SY	Si-OHC	2.0, 4.8	0.38, 0.8	2.078, 2.0095, 2.0000	0	This work
		2.0, 4.8	0.18, 1.05	2.078, 2.0095, 1.9999	0	[58]
	POR	4.8	0.8	2.023, 2.0085, 2.0020	0	This work
		4.8	0.8	2.027, 2.0085, 2.0020	0	[58]
SA & SYA2	Si-ODC	5.09	0.45	none	none	This work
		5.0	0.38	none	none	[104]
	Si-E'	5.7	0.84	2.0018, 2.0005, 2.0004	0	This work
		5.8	0.8	2.0018, 2.0006, 2.0003	0	[58]
	Al-OHC	2.2, 3.1	0.62, 0.34	2.024, 2.014, 2.001	13.2, 4.7, 7.3	This work
		2.3, 3.2	1.0, 0.9	2.0402, 2.017, 2.0039	4.7, 10.3, 12.7	[99, 106]
	Al-E'	4.1	0.8	—	—	This work
		4.1	1.02	—	—	[99]

SP & SYP	POR	4.8	0.82	2.023, 2.0085, 2.0020	0	This work
	Al-ODC	4.96	0.47	none	none	This work
		4.94	0.6	none	none	[68]
	Si-E'	5.7	0.84	2.0018, 2.0005, 2.0004	0	This work
	r-POHC	2.23, 2.5	0.36, 0.6	2.01, 2.0098, 2.0068	5.2, 4.5, 4.4	This work
		2.2, 2.5	0.35, 0.63	2.0179, 2.0097, 2.0075	5.4, 5.2, 4.8	[101]
	l-POHC	3.18	0.6	2.0039, 2.0027, 2.0026	5.0, 4.1, 4.8	This work
		3.1	0.73	2.0039, 2.0027, 2.0026	5.0, 4.1, 4.8	[101]
	P ₂	4.5	1.29	—	—	This work
		4.5	1.27	2.002, 1.999, 1.999	80-160	[101]
	P-ODC	4.78	0.65	none	none	This work
		4.77, 6.9	—	none	none	[103]
	Si-E' (P)	5.8	0.8	2.0006	0	This work
		—	—	2.001	0	[101]

3.1.4 辐射引入的 Yb^{3+/2+}离子价态变化与其局部结构的关系

第 3.1.1 节 HYSORE 测试表明在 Yb³⁺单掺石英玻璃 (SY) 中, Yb³⁺周围主要是 ²⁹Si 信号; 在 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英玻璃 (SYA2) 中, Yb³⁺周围主要是 ²⁹Si 和 ²⁷Al 信号; 在 Yb³⁺/P⁵⁺共掺石英玻璃 (SYP) 中, Yb³⁺周围主要是 ³¹P 信号。

为了探测 ²⁹Si、²⁷Al、³¹P 在石英玻璃中的局部结构, 开展 ²⁹Si MAS NMR、²⁷Al MAS NMR 和 ³¹P static NMR 测试。

图 3.14 (a) 是 SY 和 SYA2 样品的 ²⁹Si MAS NMR 谱, ²⁹Si 的化学位移在 -110 ppm 处, 归因于硅的 Q⁽⁴⁾基团, 其结构可以表示为 [SiO_{4/2}]⁰, 即中心原子硅通过 Si-O-Si 键与另外四个硅原子相连接^[85]。

图 3.14 (b) 是 SYA2 样品的 ²⁷Al MAS NMR 谱, ²⁷Al 的化学位移主要位于 50 ppm 处, 对应四配位铝 (Al^{IV}), 其结构可以表示为 [AlO_{4/2}]⁻, 即中心原子铝与四个桥氧相连^[85]。

图 3.14 (c) 是 SYP 样品的 ³¹P static NMR 谱, 呈轴对称线型, 主要归因于磷的 P⁽³⁾结构, 其结构可以表示为 [O=PO_{3/2}]⁰, 即中心原子磷与三个桥氧和一个非桥氧 (P=O) 相连接^[138]。

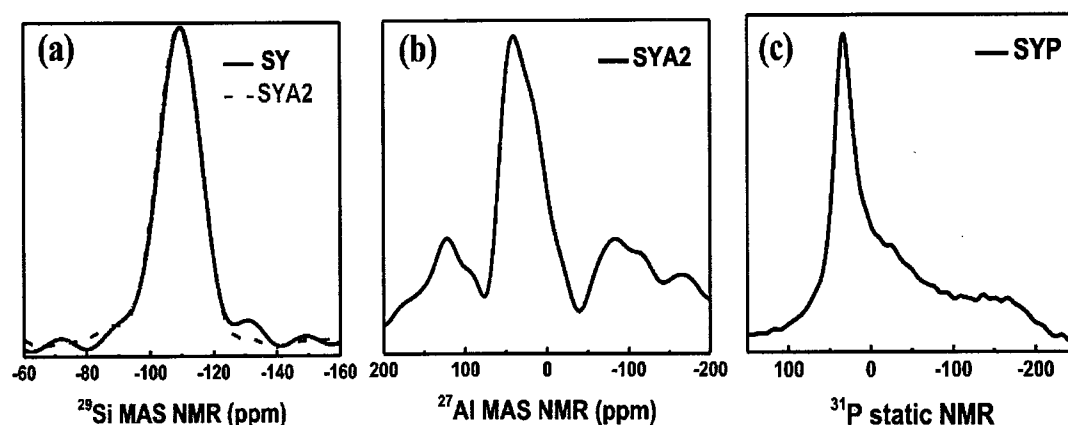


图 3.14 (a) SY 和 SYA2 样品的 ²⁹Si MAS NMR 谱, (b) SYA2 样品的 ²⁷Al MAS NMR 谱, (c) SYP 样品的 ³¹P static NMR 谱

Figure 3.14 (a) ²⁹Si MAS NMR spectra of SY and SYA2 samples, (b) ²⁷Al MAS NMR spectrum of SYA2 sample, (c) ³¹P static NMR spectra of SYP sample

HYSCORE 测试主要给出 Yb^{3+} 离子第二壳层的配位原子信息(图 3.2), NMR 测试给出该配位原子的局部结构信息(图 3.14)。结合 HYSCORE 和 NMR 结果可知, 在 SY 中, Yb^{3+} 周围主要是 $[\text{SiO}_4]^{0-}$ 基团; 在 SYA2 中, Yb^{3+} 周围主要是 $[\text{SiO}_4]^{0-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-}$ 基团; 在 SYP 中, Yb^{3+} 周围主要是 $[\text{O}=\text{PO}_3]^{0-}$ 基团(即 $\text{P}^{(3)}$ 基团);

第 3.1.2 节研究表明掺 Yb^{3+} 石英玻璃的紫外吸收带主要起源于 O^{2-} 向 Yb^{3+} 的电荷迁移(CT)吸收。CT 带的位置与 Yb^{3+} 离子的局部环境有关。吸收位于 6.3、5.8、5.2 eV 处 CT 带分别对应 Yb-O-P、Yb-O-Si、Yb-O-Al 连接。

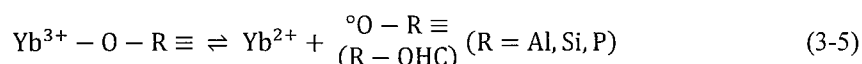
第 3.1.3 节研究表明采用 193 nm 紫外激光激发掺 Yb^{3+} 石英玻璃的 CT 带会导致 Yb^{2+} 离子和氧空穴中心(OHC)形成。且 193 nm 激发的在线荧光光谱和室温 CW-EPR 测试表明, 在 SYA2 样品中最容易产生 Yb^{2+} 和 AlOHC 缺陷对, 在 SYP 样品中最不容易产生 Yb^{2+} 和 POHC 缺陷对, 详见图 3.9 至图 3.11。这与 Yb^{3+} 离子周围配位基团的电荷量有关。

在 SYA2 样品中, Yb^{3+} 周围主要是 $[\text{SiO}_4]^{0-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-}$ 基团。由于 $[\text{AlO}_4]^{-}$ 基团带负电, 它在辐射过程中容易俘获一个空穴(即释放出一个电子)变成铝氧空穴中心(Al-OHC), 释放出的电子被 Yb^{3+} 俘获导致 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} 。尽管在辐射过程也有可能产生硅氧空穴中心(Si-OHC), 然而荧光光谱和 CW-EPR 谱都未能探测到 Si-OHC 信号。这说明相对于电负性的 $[\text{AlO}_4]^{-}$ 基团, 电中性的 $[\text{SiO}_4]^{0-}$ 基团在辐射过程中不容易得失电子。

在 SY 样品中, Yb^{3+} 周围主要是 $[\text{SiO}_4]^{0-}$ 基团。由于 $[\text{SiO}_4]^{0-}$ 基团呈电中性, 它在辐射过程中不容易得失电子。因此, 相对于 SYA2 样品, 辐射引入的 Yb^{2+} 和 Si-OHC 缺陷对在 SY 样品中明显减少。

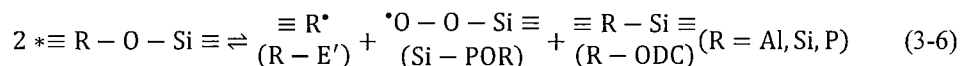
在 SYP 样品中, Yb^{3+} 周围主要是 $[\text{O}=\text{PO}_3]^{0-}$ 基团(即 $\text{P}^{(3)}$ 基团)。 $\text{P}^{(3)}$ 基团的 $\text{P}=\text{O}$ 双键在辐射过程中非常容易断键, 起到吸收射线能量的作用。此外, $\text{P}^{(3)}$ 基团的 $\text{P}=\text{O}$ 双键通过俘获电子变成 P_2 色心抑制 Yb^{2+} 离子产生, 通过俘获空穴变成亚稳态的 l-POHC 和 P_1 色心抑制稳态的 r-POHC 色心产生, 详见本文 3.2.3 节。l-POHC 在室温下不稳定。因此, 相对于 SY 和 SYA2 样品, 辐射引入的 Yb^{2+} 和 POHC 缺陷对在 SYP 样品中最少, SYP 样品的抗辐射性能最好, 见图 3.10 (b)。

图 3.15 是 193 nm 的紫外激光诱导掺 Yb³⁺石英玻璃产生色心的示意图。纯石英玻璃的禁带宽度约为 8 eV，Yb³⁺离子的 CT 吸收会导致玻璃的禁带宽度变窄。其中 CT(I)带吸收峰位于 5.2 eV 处，对应 Yb-O-Al 连接。CT(II)带吸收峰位于 5.8 eV 处，对应 Yb-O-Si 连接。CT(III)带吸收峰位于 6.3 eV 处，对应 Yb-O-P 连接。激发 Yb³⁺离子的 CT 带导致 Yb²⁺和 OHC 缺陷对形成，相应的化学反应过程可以表示为：



式中“o”和“≡”分别代表一个空穴和三个与 R 相连接的桥氧。辐射引入的 Yb²⁺、R-OHC (R=Al、Si、P) 都已被 RIA、CW-EPR 和在线荧光光谱所证实，详见 3.1.3 节。

除了 Yb²⁺和 R-OHC (R=Al、Si、P) 外，193 nm 紫外激光辐射还会导致 R-E'、R-POR、R-ODC 色心形成（详见 3.1.3 节），它们的形成机理可以表示为：



式中“·”代表一个电子。辐射引入的 R-E'、Si-POR、R-ODC (R=Al、Si、P) 色心也都被 RIA、CW-EPR 和在线荧光光谱所证实，详见 3.1.3 节。

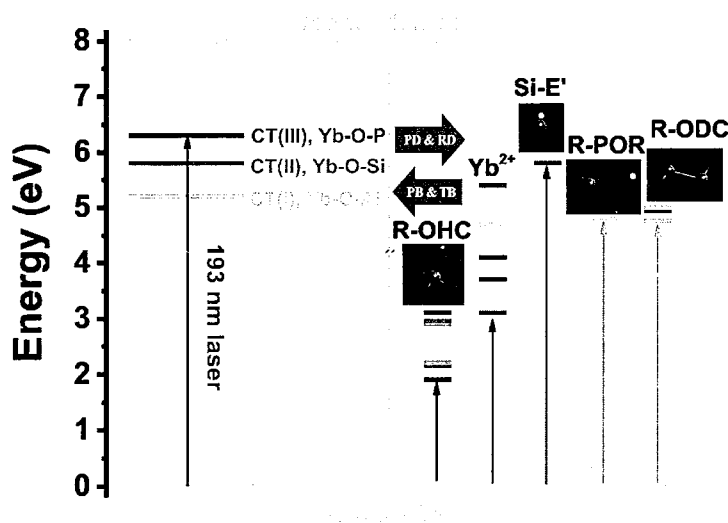


图 3.15 紫外激光诱导掺 Yb³⁺石英玻璃产生色心的模型图

Figure 3.15 Formation model of color centers induced by 193 nm lasers in Yb³⁺-doped silica glasses

3.2 P/Al 共掺比例对掺 Yb^{3+} 石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

3.2.1 P/Al 比对掺 Yb^{3+} 石英玻璃结构的影响

图 3.16 (a)、(b)、(c)、(d) 分别是不同 P/Al 共掺比例石英玻璃的 ^{27}Al MAS NMR 谱、 ^{31}P static NMR 谱、Raman 散射谱、折射率和密度。从图 3.16 (a) 和 (b) 可以看出, 当 $\text{P/Al}=1$ 时, 只探测到 Al^{IV} 和 $\text{P}^{(4)}$ 结构单元, 它们的化学位移分别位于 38.5 和 -30 ppm 处^[139]。在 AlPO_4 玻璃中, Al^{IV} 和 $\text{P}^{(4)}$ 的化学位移分别位于 38 和 -28 ppm 处。这个结果表明在 SYAP1 样品中, Al 和 P 主要以 AlPO_4 结构存在; 当 $\text{P/Al}<1$ 时, P 优先与 Al 连接形成 AlPO_4 结构, 多余的 Al 分别以 Al^{IV} 、 Al^{V} 、 Al^{VI} 结构单元与 Si 相连^[88,140]; 当 $\text{P/Al}>1$ 时, Al 优先与 P 连接形成 AlPO_4 结构, 多余的 P 分别以 $\text{P}^{(2)}$ 和 $\text{P}^{(3)}$ 结构单元存在。其中 $\text{P}^{(3)}$ 主要与 Si 连接, $\text{P}^{(2)}$ 主要与 Al^{V} 和 Al^{VI} 连接^[88,140]。在图 3.16 (c) 的 Raman 谱中, 当 $\text{P/Al}=1$ 时, 位于 $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰主要归因于 AlPO_4 结构单元; 当 $\text{P/Al}>1$ 时, 位于 1320 cm^{-1} 的尖峰主要归因于 $\text{P}^{(3)}$ 结构单元 (即 $\text{P}=\text{O}$ 双键)^[88]。从图 3.16 (d) 可以看出, 当 $\text{P/Al}=1$ 时, 玻璃的折射率和密度均最小。这是因为 Al^{IV} 和 $\text{P}^{(4)}$ 结合形成的 AlPO_4 单元与 $[\text{SiO}_4/2]$ 四面体结构类似; 而当 $\text{P/Al} \neq 1$ 时, Al^{V} 、 Al^{VI} 及 $\text{P}^{(2)}$ 、 $\text{P}^{(3)}$ 结构单元的形成均会导致玻璃折射率和密度增加。

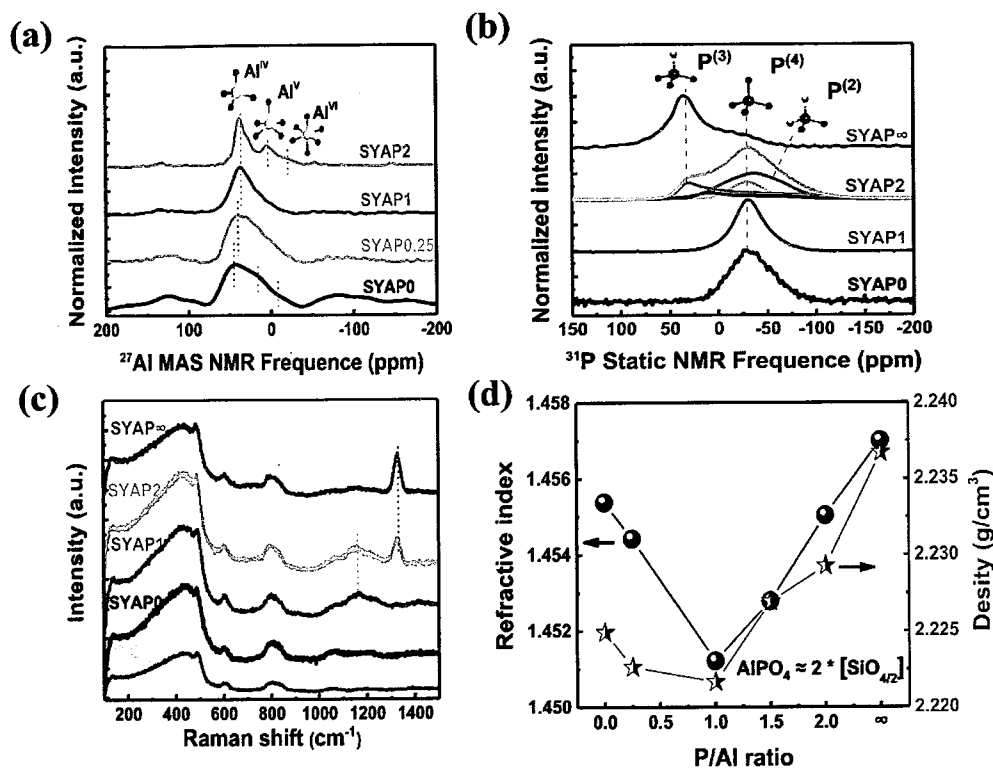


图 3.16 不同 P/Al 共掺比例石英玻璃的 ²⁷Al MAS NMR 谱 (a)、³¹P static NMR 谱 (b)、Raman 散射谱 (c)、折射率和密度 (d)

Figure 3.16 (a) ²⁷Al MAS NMR, (b) ³¹P static NMR, (c) Raman, (d) refractive index and density of silica glasses with different P/Al co-doping ratios

图 3.17 (a) 和 (b) 分别是不同 P/Al 共掺比例对掺 Yb³⁺石英玻璃回波扫场谱 (EDFS) 和 HYSCORE 投影谱图的影响。从图 3.14 (a) 可以看出, EDFs 谱图以 P/Al=1 为界呈现出两种不同的线型。这意味着 Yb³⁺离子在这些玻璃中占据两种不同的格位。此外, 随着 P/Al 比增加, 近零磁场处的 EDFs 信号逐渐减弱。这说明 Yb³⁺离子团簇随 P/Al 比增加而逐渐下降。

从图 3.17 (b) 可以看出, 随着 P/Al 共掺比例增加, Yb³⁺逐渐从富硅环境转移到富磷环境。值得指出的是, 当 P/Al ≈ 1 时, Al³⁺和 P⁵⁺优先形成 AlPO₄ 单元富聚在 Yb³⁺离子周围。因此, 在 HYSCORE 谱投影中, SYAP1 样品的 Al 和 P 的信号强度近似相等。当 P/Al ≤ 1 时, Yb³⁺主要处于富铝或富硅环境中。当 P/Al > 1 时, Yb³⁺主要处于富磷环境中。

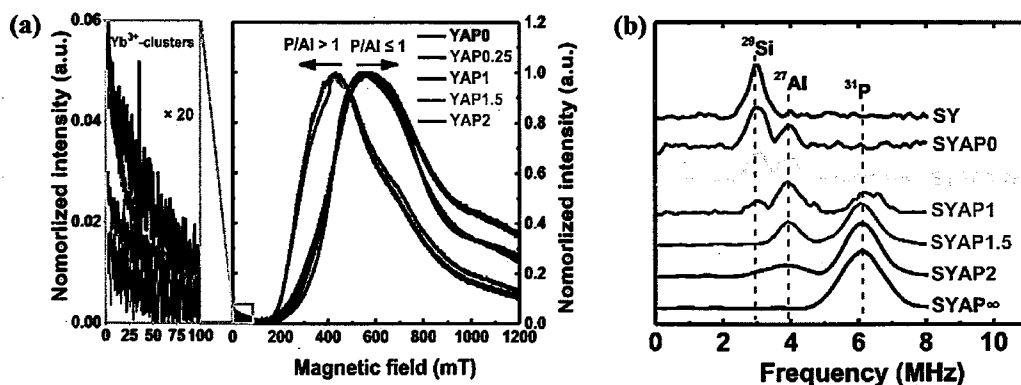


图 3.17 不同掺 Yb^{3+} 石英玻璃的回波扫场谱(a)和 HYSORE 投影, 磁场强度 $B_0 = 3500$ G, 脉冲间隔时间 $\tau = 136$ ns (b)

Figure 3.17 Echo-detected field-swept (EDFS) (a) and HYSORE projections with $B_0 = 3500$ G and $\tau = 136$ ns (b) of different Yb^{3+} -doped silica glasses

3.2.2 P/Al 比对掺 Yb^{3+} 石英玻璃光谱和耐辐射性能的影响

图 3.18 (a) 和 (b) 分别是不同 P/Al 共掺比例对 Yb^{3+} 石英玻璃辐射前吸收光谱、荧光光谱的影响。图 3.18 (c) 为 P/Al 比对 Yb^{3+} 石英玻璃 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命值的影响。

从图 3.18 (a) 可以看出, 随着 P/Al 共掺比例增加, 玻璃的紫外边逐渐蓝移, Yb^{3+} 的吸收强度逐渐下降。这与 Yb^{3+} 离子的局部结构变化有关。第 3.1.2 节研究表明, 掺 Yb^{3+} 石英玻璃的紫外边与 Yb^{3+} 的电荷迁移 (CT) 吸收有关。其中, 5.2、5.8 和 6.2 eV 处 CT 吸收分别对应 Yb-O-Al 、 Yb-O-Si 和 Yb-O-P 连接。随着 P/Al 比增加, Yb^{3+} 逐渐从富铝或富硅的混合配位环境转移到富磷环境中。因此, 玻璃的紫外边随 P/Al 增加逐渐蓝移。

从图 3.18 (a-c) 可以看出, 相对于 $P/Al \leq 1$ 样品, $P/Al > 1$ 样品中 Yb^{3+} 的吸收和发光强度及其截面急剧下降, Yb^{3+} 的激发态荧光寿命明显增加。其微观结构起源主要归因于以下两个方面: 1) 当 $P/Al > 1$ 时, 大量的 $\text{P}^{(3)}$ 基团 (即 P=O 双键) 产生, 导致 Yb^{3+} 周围局部声子能量增大, 见图 3.13 (b-c); 2) 当 $P/Al > 1$ 时, 磷倾向于形成一个溶剂壳结构将 Yb^{3+} 离子包裹, 见图 3.14 (b), 导致 Yb^{3+} 格位晶体场强度和不对称性下降。

图 3.18(d) 是不同 P/Al 共掺比例对掺 Yb³⁺石英玻璃辐射诱导吸收谱(RIA) 影响。RIA 谱通过辐射后样品吸收与辐射前样品吸收谱做差获得。辐射源采用中科院上海应用物理研究所的 X 射线仪 (MultiRad 160)。辐射的剂量率和总剂量分别为 10 Gy/min 和 3 kGy。为了方便对比, 还原处理和氧化处理过的 SYAP0 样品吸收谱做差的结果也被放入图 3.15 (d)。

从图 3.18 (d) 可以看出, 随着 P/Al 共掺比例从 0 增加到 1.5, 玻璃的 RIA 强度逐渐下降。而随着 P/Al 共掺比例从 1.5 增加到 2, 玻璃的 RIA 强度变化不大。从图 3.18 (d) 中插图也可以看出, 不含磷的样品 (SYAP0) 辐射后明显发黑且不透明, 而 P/Al>1 样品辐射后着色较浅且非常透明。这说明提高 P/Al 共掺比例可以显著提高掺 Yb³⁺石英玻璃的抗辐射性能。

对还原气氛热处理和氧化气氛热处理过的 SYAP0 样品吸收谱进行做差, 在紫外 200-500 nm 波段可以观察到明显的吸收 (见图 3.18d), 该吸收对应 Yb²⁺离子的吸收。在近红外 975 nm 处可以观察到一个小凹坑 (见图 3.19a)。这是由于还原处理过的 SYAP0 样品中 Yb³⁺含量相对于氧化处理过的 SYAP0 样品中 Yb³⁺含量明显减少。从图 3.15 (b) 中插图可以看到氧化处理过的 SYAP0 样品为无色透明玻璃, 还原处理过的 SYAP0 样品由于 Yb²⁺离子的存在呈浅黄色。

图 3.18 (e)、(f) 分别是不同 P/Al 比的掺 Yb³⁺石英玻璃辐射前后的荧光光谱和荧光寿命对比图。相对于辐射前的 SYAP0 样品, 辐射后的 SYAP0 样品的发光强度和荧光寿命都明显降低。而并没有观察到辐射前后 SYAP2 样品的发光强度和荧光寿命的明显变化。这个结果再次说明提高 P/Al 共掺比例可以显著提高掺 Yb³⁺石英玻璃的抗辐射性能。

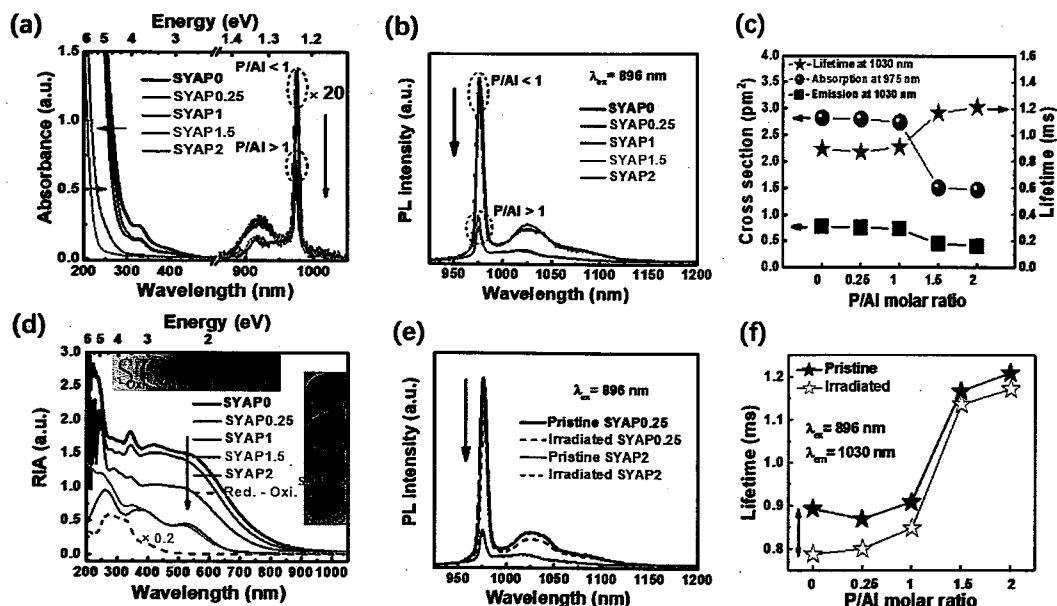


图 3.18 未辐射样品中 Yb^{3+} 的吸收光谱 (a), 发射光谱 (b), 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命值 (c)。(d) 辐射诱导吸收谱。 Yb^{3+} 辐射前后的发射谱 (e) 和荧光寿命值 (f) 对比

Figure 3.18 Absorption (a), emission (b) spectra, absorption cross section at 975 nm, emission cross section and fluorescence lifetime values at 1030 nm (c) of Yb^{3+} ions in unirradiated samples. (d) Radiation-induced absorption (RIA) spectrum. Comparison of emission spectrum (e) and fluorescence lifetime value (f) of Yb^{3+} ions in unirradiated and irradiated samples

图 3.19 (a) 所示的 RIA 谱是图 3.18 (d) 在近红外波段的放大图。所有玻璃样品的 RIA 谱在波长 975 nm 处有个“小凹坑”。这是由于辐射诱导部分 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} 离子。此外, 随着 P/Al 共掺比例增加, 波长 975 nm 处凹坑的深度逐渐下降。这说明提高 P/Al 共掺比例可以抑制辐射过程中 Yb^{3+} 向 Yb^{2+} 的还原。

图 3.19 (b) 是不同 P/Al 比的掺 Yb^{3+} 石英玻璃的低温 CW-EPR 谱, 测试温度为 10 K。所有的玻璃样品都没有做过辐射处理, 且在不含 Yb^{3+} 的 SA 和 SP 样品中探测不到任何 CW-EPR 信号。因此, 图 3.19 (b) 所示的 CW-EPR 信号只来源于 Yb^{3+} 离子。由于 Yb^{3+} 离子在液氮温度 (>77 K) 以上自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 和自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 非常短, 在 100 K 温度以上通常很难观察到 Yb^{3+} 的

CW-EPR 信号。因此,所有 Yb³⁺离子的 CW-EPR 信号都在 10 K 温度下采集。

图 3.19 (c) 和 (d) 分别是 SYAP0 和 SYAP2 样品辐射前后的低温 CW-EPR 谱(10 K)。从图 3.19(c)可以看出相对于辐射前的 SYAP0 样品,辐射后的 SYAP0 样品在磁场 340 mT ($g \approx 2$) 处出现一个明显的 CW-EPR 信号,该信号主要来源于辐射诱导的铝相关色心 CW-EPR 信号,详见图 3.20。此外,辐射后 SYAP0 样品中 Yb³⁺的 CW-EPR 信号明显减弱,从 Yb³⁺的 CW-EPR 谱可以粗略估算出 3 kGy 的 X 射线辐射导致 SYAP0 样品中大约 10%的 Yb³⁺还原为 Yb²⁺离子。

从图 3.19 (d) 可以看出相对于辐射前的 SYAP2 样品,辐射后的 SYAP2 样品在磁场 250-400 mT 之间出现明显的 CW-EPR 信号,该信号来源于辐射诱导的磷相关色心的 CW-EPR 信号,详见图 3.20。此外,辐射后 SYAP2 样品中 Yb³⁺的 CW-EPR 信号只微弱下降,从 Yb³⁺的 CW-EPR 谱可以粗略估算出 3 kGy 的 X 射线辐射导致 SYAP2 样品中不到 1%的 Yb³⁺还原为 Yb²⁺离子。

横向对比图 3.19 (c) 和 (d) 可以得出结论,提高 P/Al 共掺比例有两个好处: 1) 抑制 Yb²⁺离子的形成; 2) 抑制铝相关色心产生。

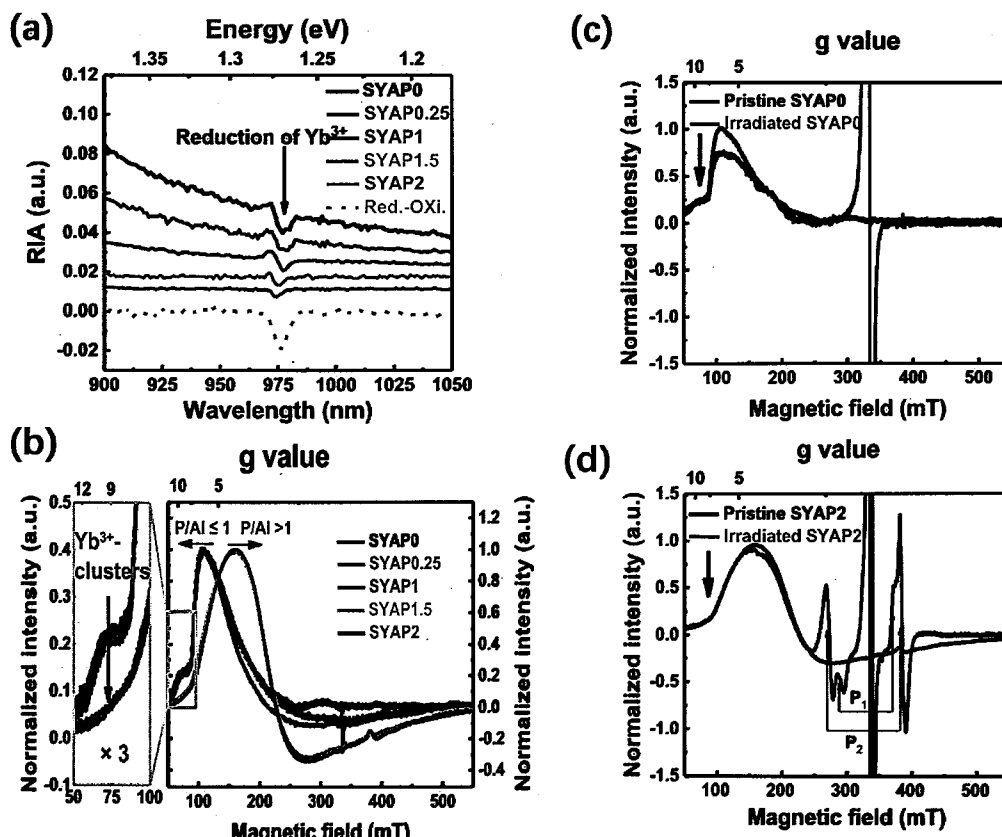


图 3.19 (a) 辐射诱导吸收谱在近红外波段的放大, (b) 未辐射样品中 Yb^{3+} 离子的低温 CW-EPR 谱 (10 K), SYAP0 (c) 和 SYAP2 (d) 样品中 Yb^{3+} 辐射前后的低温 CW-EPR 谱 (10 K) 对比

Figure 3.19 (a) Magnified view of radiation-induced absorption (RIA) in the NIR region, (b) CW-EPR spectra (10 K) of pristine samples as a function of the P/Al ratio, CW-EPR spectra (10 K) of pristine and 18 kGy-irradiated SYAP0 (c) and SYAP2 (d)

辐射诱导缺陷的吸收主要位于紫外-可见波段, 而辐射诱导产生的 Yb^{2+} 离子在 200-500 nm 波段也有强烈的吸收 (见图 3.18d)。为了排除 Yb^{2+} 离子吸收对辐射诱导缺陷吸收光谱的影响, 选取不含 Yb^{3+} 的 SA 和 SP 样品作为辐射诱导缺陷吸收光谱的研究样本。此外, 为了排除 Yb^{3+} 的 CW-EPR 信号对辐射诱导缺陷 CW-EPR 信号的干扰, 辐射诱导缺陷的 CW-EPR 测试在室温下测试。

图 3.20 (a) 和 (b) 分别是 SA 和 SP 样品 RIA 谱的高斯分峰结果。SYAP0 和 SYAP2 的 RIA 谱也被分别加入图 3.20 (a) 和 (b) 用于对比。

从图 3.20 (a) 可以看到, SA 样品的 RIA 谱被分解成五个高斯峰, 它们的峰位分别位于 2.15、2.96、4.17、4.94 和 5.78 eV, 它们的半高宽 FWHM 分别为 0.66、1.15、0.8、0.64 和 0.78 eV。其中 2.15、2.96 eV 吸收带归属于 Al-OHC 缺陷, 4.17 和 5.78 eV 吸收带分别归因于 Al-E' 和 Si-E' 缺陷。4.94 eV 吸收带归因于 Al-ODC 和 POR 色心的叠加。

从图 3.20 (b) 可以看到, SP 样品的 RIA 谱被分解成六个高斯峰, 它们的峰位分别位于 2.2、2.5、3.1、4.5、5.3 和 5.8 eV, 它们的半高宽 FWHM 分别为 0.35、0.63、0.73、1.27、1.11 和 0.8 eV。其中 2.2、2.5 和 5.3 eV 吸收带归属于 r-POHC, 3.1 eV、4.5 和 5.8 eV 吸收带归属于 l-POHC、P₂ 和 Si-E' (P) 缺陷。

图 3.20 (c) 是不同 P/Al 共掺比例对辐射过的 Yb³⁺石英玻璃室温 CW-EPR 谱的影响。图 3.20 (d) 是图 3.20 (c) 在 320-350 mT 磁场范围内的放大图。为方便对比, 辐射过的 SA 和 SP 样品的室温 CW-EPR 谱也被加入图 3.20(c)和(d)。在未辐射过的 SA 和 SP 样品中没有观察到明显的 CW-EPR 信号。从图 3.20(c-d) 可以看出, 以 P/Al=1 为界, CW-EPR 呈现出两种完全不同的线型。一种线型与 SA 样品类似, 主要起源于 Al 相关色心; 另外一种线型与 SP 样品类似, 主要归属于 P 相关色心。在所有含 P 样品的磁场 270 和 380 mT 都可以观察到两条超精细线, 两条线的间距即超精细耦合常数 (A 值) 约为 110 mT, 该信号起源于未成对电子 (电子自旋 S=1/2) 与磁性核 ³¹P (核自旋 I=1/2) 的超精细相互作用 (2I + 1=2), 归因于 P 相关的 P₂ 缺陷。它的结构模型可以表示为(O)₄-P•, 即一个电子捕获在一个四配位的磷原子上。此外, 在 P/Al>1 的样品中还可以观察到两条间距 (A 值约为 90 mT) 更小的超精细线, 该信号归因于 P 相关的 P₁ 缺陷, 详见图 3.19 (d)。它的结构类似于 Si-E' 缺陷, 即一个电子俘获在一个三配位的磷原子上, 结构模型可以表示为(O)₃-P•。

从图 3.20 (c-d) 可以看出, 随着 P/Al 共掺比例从 0 增加到 1, 铝相关 (Al-E'、Al-OHC) 和硅相关 (Si-E'、POR) 色心逐渐减少; 当 P/Al>1 时, 铝相关 (Al-E'、Al-OHC) 色心完全被抑制, 但 P 相关色心 (l-POHC, r-POHC, P₂) 随 P/Al 共掺比例的增加而增加。

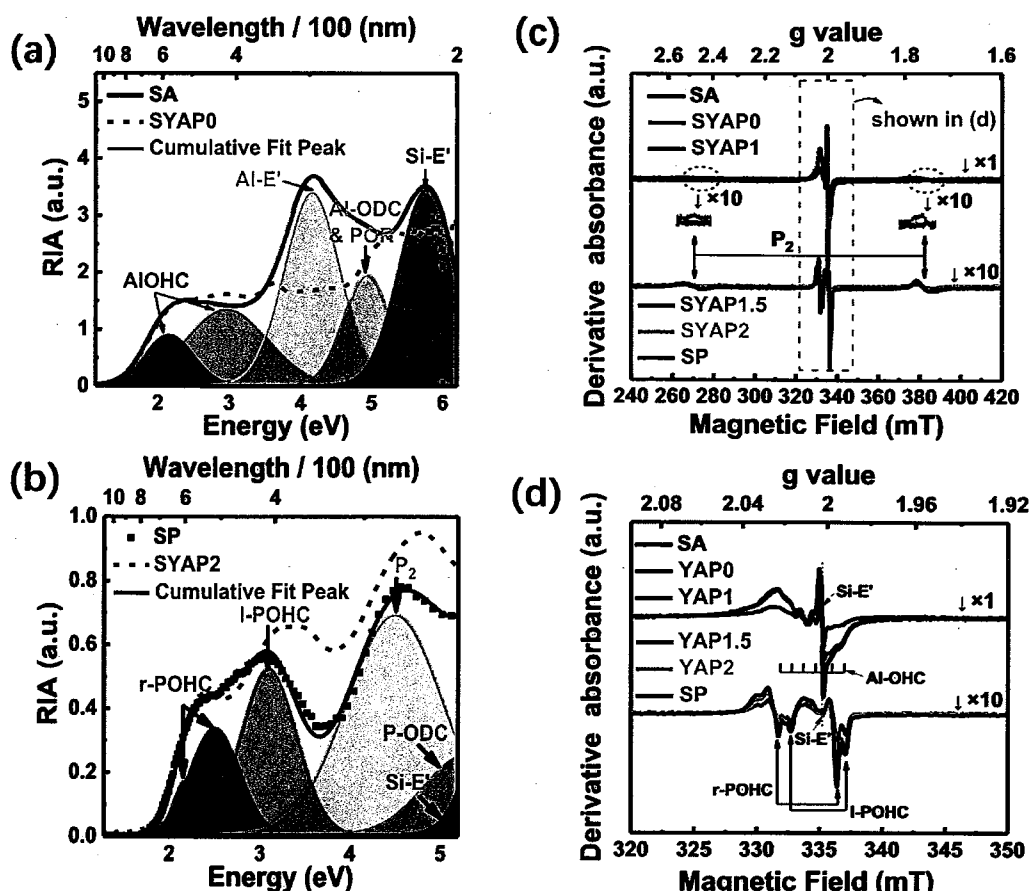


图 3.20 样品 SA (a) 和 SP (b) 的辐射诱导吸收谱高斯分峰拟合, 室温 CW-EPR (c) 及其局部放大图 (d)

Figure 3.20 Gaussian decomposition of RIA spectra of SA (a) and SP (b) samples; (c)

CW-EPR spectra (300 K) of 3 kGy X-ray-irradiated samples; and (d) magnified view of the central part of CW-EPR spectra in (c).

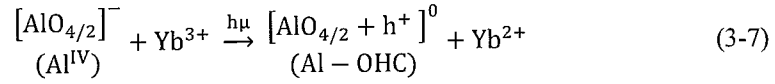
3.2.3 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂石英玻璃结构与耐辐射性质之间的关系

3.2.1 和 3.2.2 分别研究了 P/Al 比对 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃结构与耐辐射性质的影响, 本节将重点阐述 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 掺杂石英玻璃耐辐射性能与玻璃结构的关系。

Yb^{3+} 掺杂石英玻璃辐致暗化的根本原因是产生了辐致色心, 而色心的形成与玻璃结构密切相关。

对于 $\text{P}/\text{Al}=0$ 样品 (SYAP0), 脉冲 EPR 和 NMR 测试表明 Yb^{3+} 离子主要被电中性的 $[\text{SiO}_4]_0$ 和电负性的 $[\text{AlO}_4]^-$ 基团环绕。在辐射过程中, 电负性的 $[\text{AlO}_4]^-$

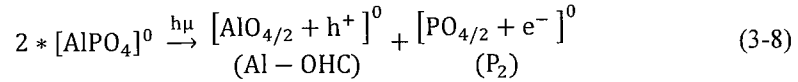
容易失去一个电子（即俘获一个空穴）形成铝氧空穴中心（Al-OHC），该电子被 Yb³⁺俘获导致其自身被还原。相应的化学反应方程式可以表示为：



尽管在这个过程中也有可能产生硅氧空穴中心（Si-OHC），然而荧光光谱和 CW-EPR 谱都未能探测到 Si-OHC 信号。这说明电中性的 $[\text{SiO}_{4/2}]^0$ 基团在辐射过程中不容易失去电子。

对于 P/Al<1 样品（SYAP0.25），铝和磷优先形成电中性的 $[\text{AlPO}_4]^0$ 单元环绕在 Yb³⁺离子周围，多余的铝主要以电负性的 $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ 单元环绕在 Yb³⁺离子周围。 $[\text{AlPO}_4]^0$ 与 $[\text{SiO}_{4/2}]^0$ 结构类似，在辐射过程中不易得失电子。 $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ 和 Yb³⁺在辐射过程中成为主要的电子给体和电子受体。由于环绕在 Yb³⁺离子周围的 $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ 随 P/Al 共掺比例增加而下降，因此辐射诱导形成的 Yb²⁺和 Al-OHC 缺陷对随 P/Al 共掺比例增加而下降。

对于 P/Al=1 样品（SYAP1），Yb³⁺离子完全被电中性的 $[\text{AlPO}_4]^0$ 单元所包裹。在辐射过程中， $[\text{AlPO}_4]^0$ 单元被电离破坏导致色心形成，相应的化学反应方程式可以表示为：



对于 P/Al>1 样品（SYAP1.5 和 SYAP2），绝大部分铝和磷优先形成电中性的 $[\text{AlPO}_4]^0$ 结构单元处于远离 Yb³⁺离子的位置。而多余的磷以大量电中性的 $[\text{O}=\text{P}-\text{O}_{3/2}]^0$ （即 P⁽³⁾基团）和少量电负性的 $[(\text{O})_2-\text{P}-\text{O}_{2/2}]^-$ （P⁽²⁾基团）环绕在 Yb³⁺离子周围。在辐射过程中， $[(\text{O})_2-\text{P}-\text{O}_{2/2}]^-$ 单元释放电子导致 Yb³⁺还原为 Yb²⁺，而 $[(\text{O})_2-\text{P}-\text{O}_{2/2}]^-$ 自身俘获空穴变成磷氧空穴中心（r-POHC）。相应的化学反应方程式可以表示为：

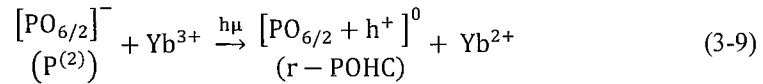


图 3.21（a）是不同剂量 X 射线辐射过的 SYAP2 样品的 Raman 谱，随着辐射剂量增加，在 2300 cm⁻¹ 处的宽峰强度也随之增加。该宽峰不是 Raman 振动信号，它起源于 P 相关缺陷的荧光峰，根据计算该荧光峰的峰值在约 550 nm 左右。采用 488 nm 激光作为激发源，在辐照过的 SP 和 SYAP2 样品中都可以表征到该

荧光峰的存在, 见图 3.21 (a) 插图所示。

图 3.21 (b) 是图 3.21 (a) 扣除 2300 cm^{-1} 处荧光信号后的 Raman 谱, 所有 Raman 谱在 800 cm^{-1} 进行归一化处理, 可以看到随着辐射剂量增加, 1320 cm^{-1} 处振动峰 (对应 $\text{P}^{(3)}$ 基团的 $\text{P}=\text{O}$ 振动) 强度逐渐减弱, 而位于 $1000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 的宽的振动峰 (主要归因于 AlPO_4 特征振动) 强度几乎不变。这说明在 SYAP2 样品辐射过程中, $\text{P}=\text{O}$ 双键很容易被电离破坏, 起到吸收射线能量的作用, 而 $[\text{AlPO}_4]^0$ 单元则不容易被电离破坏。因此, 在 SYAP2 样品中 Al-OHC 色心几乎完全被抑制, 而形成大量磷相关色心。

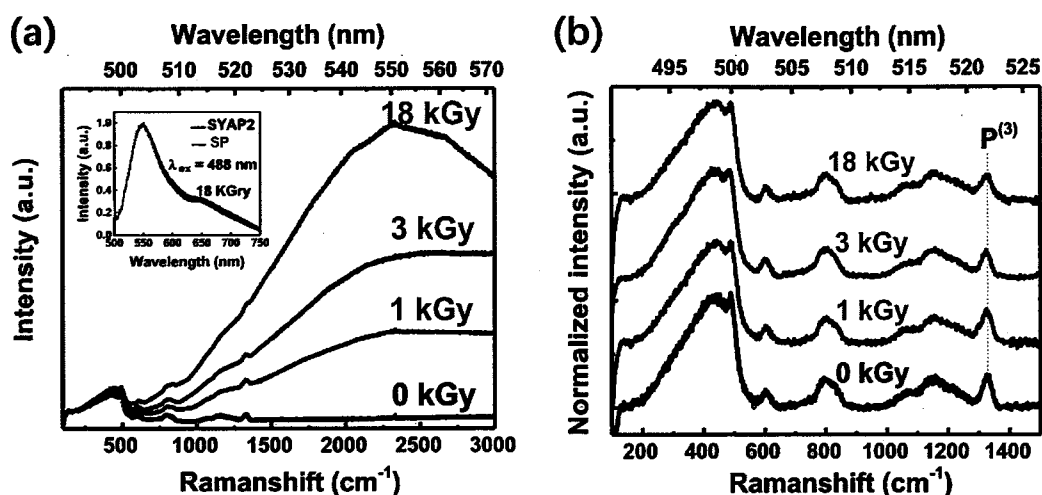
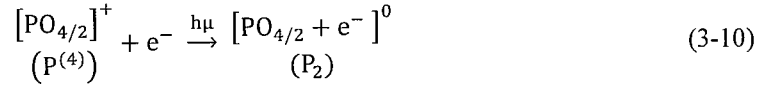


图 3.21 不同剂量 X 射线辐射过的 SYAP2 样品的原始 Raman 谱 (a) 和扣除基线并在 800 cm^{-1} 归一化过的 Raman 谱 (b)。图 3.18 (a) 中插图是辐射过的 SP 和 SYAP2 样品的发射谱

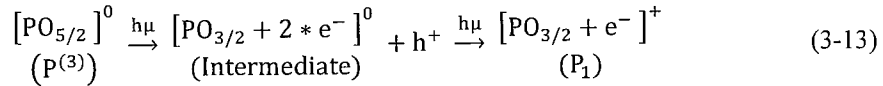
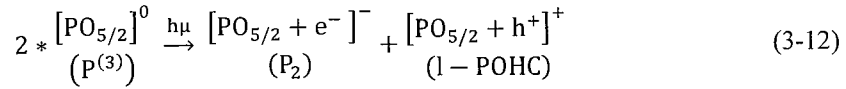
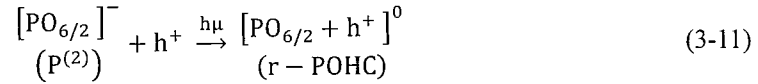
Figure 3.21 (a) Raman spectra of SYAP2 as a function of the radiation dose. (b) Corrected Raman spectra obtained by subtracting the contribution at 2300 cm^{-1} from the overall spectra in (a), and all Raman spectra are normalized to the same intensity at 800 cm^{-1} . The inset in (a) is the emission spectrum of radiated SP and SYAP2.

图 3.22 (a-c) 是 P 相关基团在辐射过程中形成 P 相关色心的示意图。由于在 $\text{P}/\text{Al} < 1$ 样品中磷只以 $\text{P}^{(4)}$ 基团形式存在, 辐射后只能表征到磷相关的 P_2 缺陷, 见图 3.20 (c-d)。因此, 我们推测 $\text{P}^{(4)}$ 基团是形成 P_2 缺陷的前驱体。如图 3.22 (a)

所示, P⁽⁴⁾基团在辐射过程中俘获电子形成 P₂ 缺陷, 相应的化学反应方程式可表示为:



由于磷氧空穴中心 (r-POHC 和 l-POHC) 以及 P₁ 缺陷只存在于 P/Al>1 样品中。因此, 我们推测 P⁽²⁾和 P⁽³⁾基团是形成 r-POHC、l-POHC 及 P₁ 缺陷的前驱体。相应的化学反应模型图见图 3.22 (b) 和 (c), 相应的化学反应方程式如下:



随着 P/Al 共掺比例增加, 玻璃中的 P⁽²⁾和 P⁽³⁾基团随之增加, 导致辐射产生的磷相关缺陷也随之增加。值得指出的是, 当 P/Al 远大于 1 时, Yb³⁺的吸收和发射强度及其截面都会下降, 这对 Yb³⁺掺杂石英光纤的激光性能会产生不利影响; 此外, 辐射产生的 P₁ 缺陷的吸收峰位于 1.6 μm 处, 这会严重恶化辐射环境中使用的掺 Er³⁺石英光纤的激光性能。鉴于此, 我们建议采用 P/Al 稍大于 1 的纤芯组分来制备耐辐射有源光纤。

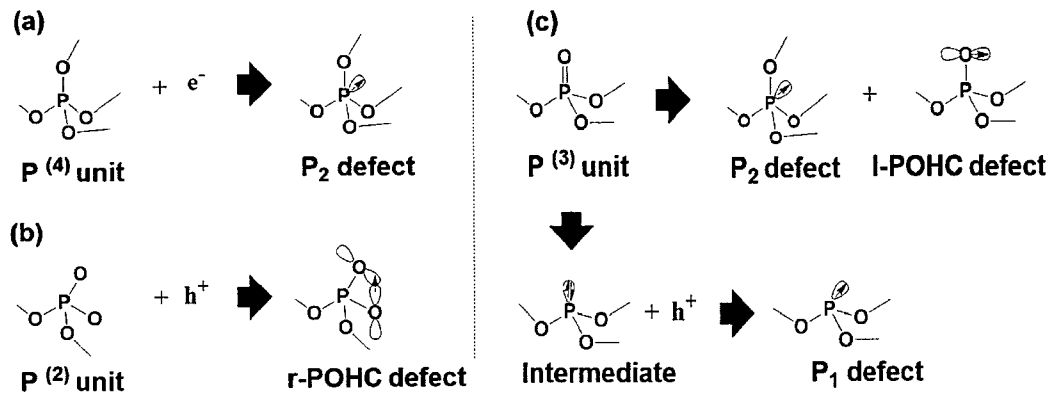


图 3.22 X 射线诱导磷相关缺陷形成的示意图

Figure 3.22 Model for the formation of the P-related defects induced by X-ray

表 3.5 汇总了辐射后的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 不同掺杂石英玻璃中主要俘获电子 (TECCs) 和俘获空穴 (THCCs) 色心的类别及其它们的吸收峰。从表中可以看出, TECCs 的吸收峰主要位于紫外可见波段; THCCs 的吸收峰主要位于可见和近红外波段。由于 Yb^{3+} 的吸收和发光位于近红外 $1\ \mu\text{m}$ 波段, 因此 THCCs 比 TECCs 对 Yb^{3+} 的发光强度和荧光寿命影响更大。

表 3.5 不同元素掺杂石英玻璃辐射引入的主要俘获电子 (TECCs) 和俘获空穴 (THCCs) 色心的类别及其吸收峰

Table 3.5 Major trapped electron color centers (TECCs) and trapped hole color centers (THCCs) with their absorption (abs) in irradiated glass samples doped with different elements

Elements	Al	Yb/Al/P (P/Al<1)	Yb/Al/P (P/Al=1)	Yb/Al/P (P/Al>1)	P
TECCs	Si-E'; Al-E'	Yb^{2+}	P_2	P_2	P_2
Abs (eV)	5.8; 4.1	3.1/3.7/4.1/4.6	4.7	4.7	4.7
THCCs	Al-OHC	Al-OHC	Al-OHC	P-OHC; P_1	P-OHC; P_1
Abs (eV)	2.15/2.96	2.15/2.96	2.15/2.96	2.2/2.5/3.1; 0.79	2.2/2.5/3.1; 0.79

3.3 本章小结

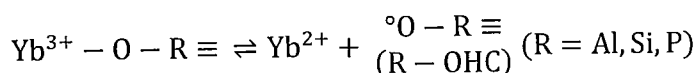
本章采用固态 NMR 和脉冲 EPR 等手段系统研究了铝、磷单掺或共掺对掺 Yb^{3+} 石英玻璃网络结构和 Yb^{3+} 局部结构的影响。采用 193 nm 紫外激光器和 X 射线辐射掺 Yb^{3+} 石英玻璃, 系统对比研究玻璃辐射前后的光谱性质变化, 目的是评估玻璃的抗辐射性质。采用辐射诱导吸收谱 (RIA) 结合高斯峰, 以及 CW-EPR 谱结合 Easyspin 模拟研究辐射诱导色心的本质。基于以上实验, 从玻璃在辐射过程中原子级结构、缺陷的演变等微观尺度讨论掺 Yb^{3+} 石英玻璃的辐致暗化机理。得出以下主要结论:

(1) Yb^{3+} 离子的光谱性质与它的局部结构密切相关。脉冲 EPR 测试表明,

在 Yb₂O₃ 掺杂摩尔量相同前提下, 磷酸盐和铝酸盐玻璃对 Yb³⁺离子团簇的分散能力优于 SiO₂ 玻璃。共掺磷或铝可以明显降低 Yb³⁺离子在石英玻璃中的团簇程度, 且等摩尔量的磷比铝分散 Yb³⁺团簇的能力更强。在掺 Yb³⁺的磷酸盐 (PG) 和铝酸盐 (AG) 玻璃中, 分别以 Yb-O-P 和 Yb-O-Al 连接为主, 没有 Yb-O-Yb 连接; 在 Yb³⁺单掺石英玻璃 (SY) 中, 存在大量的 Yb-O-Si 连接和少量的 Yb-O-Yb 连接; 在 Yb³⁺/Al³⁺双掺石英玻璃 (SYA2) 中, 主要存在 Yb-O-Al 和 Yb-O-Si 连接, 可能还存在极少量 Yb-O-Yb 连接; 在 Yb³⁺/P⁵⁺双掺石英玻璃 (SYP) 中, 只存在 Yb-O-P 连接, 没有 Yb-O-Yb 连接。光谱测试表明, SYP 和 PG 样品归一化的 Yb³⁺离子吸收和发射谱形状, 及荧光寿命值几乎完全一致。SYA2 样品归一化的 Yb³⁺离子吸收和发射谱形状, 及荧光寿命值介于 SY 和 AG 样品之间。

(2) 掺 Yb³⁺石英玻璃的紫外吸收主要起源于 O²⁻→Yb³⁺的电荷迁移 (CT) 跃迁。CT 吸收带的位置与 Yb³⁺次近邻元素的电负性有关。电负性越小, CT 带能量越低。吸收峰位于 6.3、5.8、5.2 eV 处的 CT 带分别对应 Yb-O-P、Yb-O-Si、Yb-O-Al 连接。

(3) 193 nm 紫外激光激发掺 Yb³⁺石英玻璃的 CT 吸收带, 导致 Yb²⁺离子和氧空穴中心 (OHC) 缺陷对形成, 相应的化学反应式可以表示为:



式中 “○” 和 “≡” 分别代表一个空穴和三个与 R 相连接的桥氧。

原位的紫外激发荧光光谱和 CW-EPR 谱测试表明, 辐射引入 Yb²⁺和 OHC 缺陷对在 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英玻璃中最多, 在 Yb³⁺/P⁵⁺共掺石英玻璃中最少, 这与 Yb³⁺离子配位基团的电荷量有关。

在 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英玻璃中, Yb³⁺周围主要是 [SiO_{4/2}]⁰ 和 [AlO_{4/2}]⁻基团。电负性的 [AlO_{4/2}]⁻在辐射过程中容易俘获一个空穴 (即释放出一个电子) 变成铝氧空穴中心 (Al-OHC), 释放出的电子被 Yb³⁺俘获导致大量 Yb³⁺被还原为 Yb²⁺;

在 Yb³⁺单掺石英玻璃中, Yb³⁺主要配位于 [SiO_{4/2}]⁰ 基团。电中性的 [SiO_{4/2}]⁰在辐射过程中不易得失电子。因此, 在 Yb³⁺单掺石英玻璃中只有少量 Yb³⁺被还原为 Yb²⁺;

在 Yb³⁺/P⁵⁺共掺石英玻璃中, Yb³⁺周围主要是 [O=PO_{3/2}]⁰ 基团 (即 P⁽³⁾基团)。

$\text{P}^{(3)}$ 基团的 $\text{P}=\text{O}$ 双键在辐射过程中非常容易断键，起到吸收射线能量的作用。此外， $\text{P}=\text{O}$ 双键在辐射过程中其自身就同时扮演电子俘获中心和空穴俘获中心的角色。因此，辐致 Yb^{2+} 和稳态 POHC 缺陷对在 $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 共掺石英玻璃中含量最低。

(4) P/Al 共掺比例对掺 Yb^{3+} 石英玻璃的结构、光谱和耐辐射性能有显著影响。 P/Al 共掺比例增加， Yb^{3+} 的吸收和发射截面下降，荧光寿命增长；同时辐射引入的 Yb^{2+} 和 OHC 缺陷对减少，玻璃的抗辐射性能增加。

当 $\text{P}/\text{Al}<1$ 时，铝和磷优先形成电中性的 $[\text{AlPO}_4]^0$ 单元环绕在 Yb^{3+} 离子周围，多余的铝主要以电负性的 $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ 单元环绕在 Yb^{3+} 离子周围。 Yb^{3+} 和 $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ 在辐射过程分别俘获电子和空穴，导致大量 Yb^{2+} 和 Al-OHC 形成；

当 $\text{P}/\text{Al}=1$ 时， Yb^{3+} 周围主要是电中性的 $[\text{AlPO}_4]^0$ 基团。 $[\text{AlPO}_4]^0$ 与 $[\text{SiO}_{4/2}]^0$ 结构类似，在辐射过程中不易得失电子。因此，铝和磷等掺在一定程度上可以提高掺 Yb^{3+} 石英玻璃的抗辐射性能。

当 $\text{P}/\text{Al}>1$ 时，绝大部分铝和磷优先形成电中性的 $[\text{AlPO}_4]^0$ 结构单元处于远离 Yb^{3+} 离子的位置。而多余的磷以大量电中性的 $[\text{O}=\text{P}-\text{O}_{3/2}]^0$ （即 $\text{P}^{(3)}$ 基团）和少量电负性的 $[(\text{O})_2-\text{P}-\text{O}_{2/2}]^-$ （即 $\text{P}^{(2)}$ 基团）环绕在 Yb^{3+} 离子周围。即过量的磷倾向于形成一个溶剂壳结构包裹 Yb^{3+} ，使得 Yb^{3+} 离子的非对称程度下降。此外， $\text{P}^{(3)}$ 基团使得 Yb^{3+} 离子周围局部声子能量增加。因此，相对 $\text{P}/\text{Al}\leq 1$ 样品， Yb^{3+} 在 $\text{P}/\text{Al}>1$ 样品中的吸收和发射截面明显下降，荧光寿命明显增长。在辐射过程中， Yb^{3+} 和 $\text{P}^{(2)}$ 基团分别通过俘获电子和空穴，导致 Yb^{2+} 和 r-POHC 形成。 $\text{P}^{(3)}$ 基团的 $\text{P}=\text{O}$ 双键通过俘获电子变成 P_2 色心，通过俘获空穴变成 l-POHC 和 P_1 色心。

第 4 章 热退火和氟含量对掺 Yb³⁺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

玻璃是一种亚稳态物质，它的结构介于熔体与晶体之间。当玻璃淬冷后，玻璃的很多物化性质与玻璃熔体在冷却过程中某温度点的性质相当。这一特征的温度点被 Tool 等人^[80]定义为玻璃的假想温度 (Fictive temperature, T_f)。在一定温度条件下，玻璃内部原子排布会向着稳态物质原子排布缓慢发生演变，这个过程称为结构弛豫。

大量研究表明等温热退火可以改变纯石英玻璃的 T_f ，当石英玻璃结构弛豫到达平衡态时，玻璃的 T_f 等于退火温度^[79,82,141]。通过来说退火温度越高弛豫速率越快。在相同退火温度条件下，玻璃组分会影响石英玻璃的结构弛豫速率。石英玻璃中的卤素元素（如 Cl、F）^[142]和 OH^[143]会促进结构弛豫，而共掺铝会抑制结构弛豫^[144]。

石英玻璃的很多性质都与其 T_f 有关。例如石英玻璃的密度、折射率、热膨胀系数、HF 酸刻蚀速率、杨氏模量等随 T_f 的增加而增加；但石英玻璃的粘度、水蒸气的扩散速率、剪切模量随 T_f 的增加而减小^[79,84,145,146]。

大量研究表明预制棒制备工艺和光纤拉制参数会影响光纤的抗辐射性能，其原因被认为与光纤的 T_f 有关。Wang 等人^[147,148]研究表明纯石英玻璃中辐射产生的自捕获空穴中心 (STH) 的浓度与玻璃 T_f 呈正相关。M. Lancry 等人^[149,150]研究表明降低纯石英或 Er³⁺单掺石英玻璃的 T_f ，可以提高玻璃的抗辐射性能，但其影响机理未见报告。此外，共掺铝可以提高稀土离子在 SiO₂ 玻璃中的溶解度。辐射产生的 Al-OHC 是导致铝硅酸盐光纤辐射敏感性急剧增加的主要原因。然而，降低铝硅酸盐玻璃的 T_f 是否可以提高其抗辐射性能目前尚未见报道。Saito 等人^[151]研究表明 Yb³⁺离子的吸收光谱随石英玻璃的 T_f 呈现规律变化，但 T_f 对 Yb³⁺ 其它光谱性质（如发射谱、荧光寿命、吸收和发射截面等）的影响及其影响机理没有报道。

本章节将系统研究假想温度对Yb³⁺掺杂石英玻璃光谱性质和耐辐射性质的影响,并结合多种结构研究手段从原子级微观尺度解析其影响机理。

4.1 退火温度对Yb³⁺单掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

采用溶胶凝胶法结合高温熔融法制备组分为0.05%Yb₂O₃-99.95%SiO₂的Yb³⁺单掺石英玻璃。在温度为1200、1100、1000、900℃条件下分别对四块相同的Yb³⁺单掺石英玻璃进行变温热退火,退火时间分别为15、70、200、500 h。早期的研究表明这样的退火时间足以使得石英玻璃的结构调整至每个退火温度的热平衡态^[150,152]。退火后的玻璃立即取出,在空气中淬冷,目的是使玻璃的假想温度(T_f)固定在其退火温度附近。红外光谱测试表明退火后玻璃的假想温度与退火温度相差不大($\leq 50^\circ\text{C}$,详见图4.4 b-d)。退火过程中,全程采用N₂作为保护气,目的是确保玻璃在退火过程不会引入O₂和H₂O蒸汽。退火后的玻璃进行研磨抛光处理,目的是去除表面杂质和失透玻璃。

4.1.1 退火温度对Yb³⁺单掺石英玻璃光谱和耐辐射性质的影响

图4.1(a)和(b)分别是不同温度热退火对Yb³⁺单掺石英玻璃吸收和发射光谱的影响。图4.1(c)为不同温度热退火对Yb³⁺单掺石英玻璃在975 nm处吸收截面,1030 nm处发射截面和荧光寿命值的影响。

从图4.1(a)可以看出,随着退火温度降低,玻璃的紫外边出现蓝移,Yb³⁺的吸收强度下降且915 nm处的肩峰出现红移。

从图4.1(b)可以看出,随着退火温度降低,Yb³⁺的发光强度下降且1030 nm处的肩峰出现蓝移。

从图4.1(c)可以看出,随着退火温度降低,Yb³⁺的荧光寿命逐渐增加,但吸收和发射截面逐渐下降。

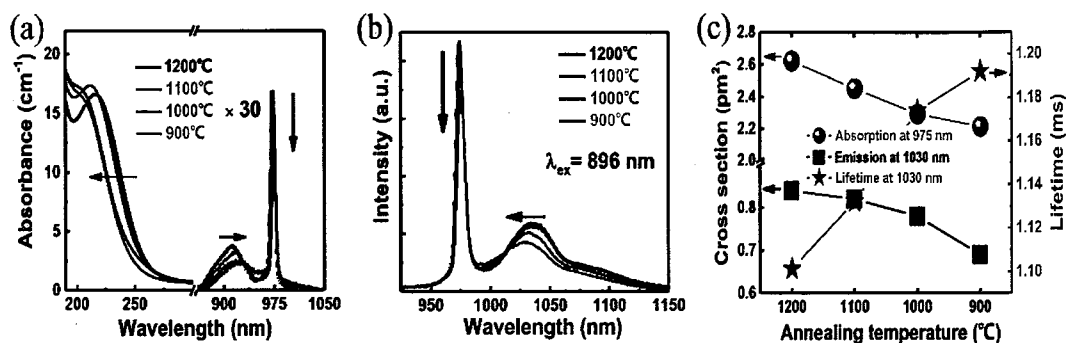


图 4.1 退火温度对 Yb³⁺ 单掺石英玻璃吸收 (a) 和发射光谱 (b), 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命值的影响 (c)

Figure 4.1 Effect of annealing temperature on absorption (a) and emission spectra (b), absorption cross section at 975 nm, emission cross section and fluorescence lifetime at 1030 nm of Yb³⁺ single doped silica glass (c)

图 4.2 (a) 和 (b) 分别是 1200°C 退火样品吸收和发射谱的洛伦兹分峰, 由此可以得到 Yb³⁺ 在该样品中的 Stark 劈裂能级, 如图 4.2 (c) 所示。其中吸收谱被分解成三个洛伦兹峰, 分别对应 1→5, 6, 7 能级跃迁。发射谱被分解成四个洛伦兹峰, 分别对应 5→1, 2, 3, 4 能级跃迁。

从图 4.2 (c) 可以看出, 1↔5 的 Stark 能级差没有发生明显变化外, 对应吸收和发射光谱的主峰 (~976 nm) 未发生移动。1→6, 7 和 5→2, 3, 4 跃迁能级差均随退火温度的降低而减少, 分别对应 ~915 nm 吸收带 (1→6, 7) 红移, 和 ~1030 nm 发射带 (5→2, 3, 4) 蓝移。

图 4.2 (d) 是根据图 4.2 (c) 中 Stark 劈裂能级计算得到的 Yb³⁺ 配体的晶体场强度参数 (N_J) 和非对称性程度。具体的计算过程可参考本文 3.1.2 小节和文献^[153,154]。从图 4.2 (d) 可以看出, Yb³⁺ 配体的晶体场强度参数 (N_J) 和非对称性程度随退火温度的下降而下降。

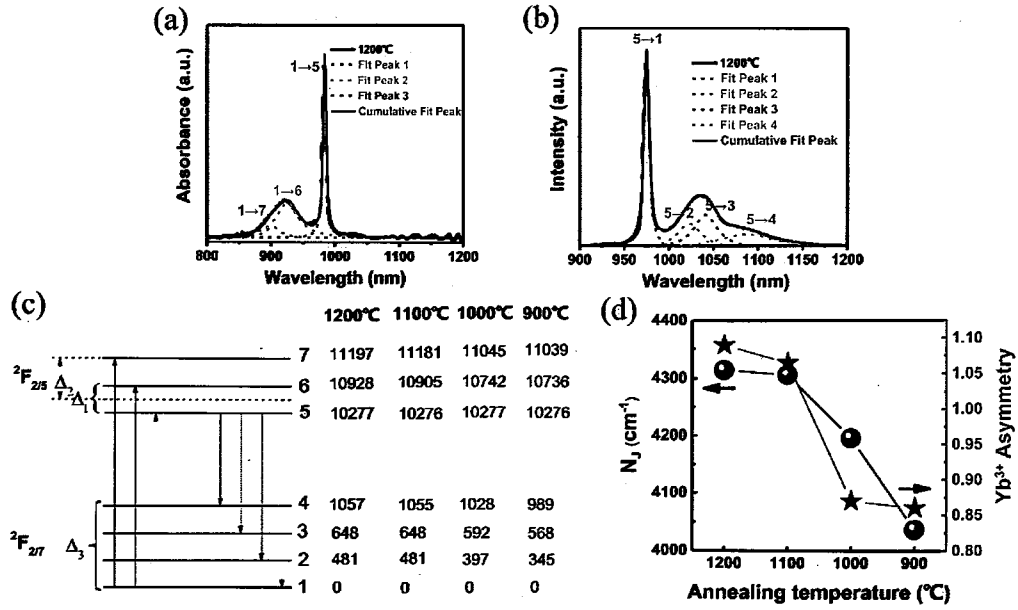


图 4.2 1200°C 退火样品吸收 (a) 和发射谱 (b) 的洛伦兹分峰, Yb³⁺ 的 Stark 能级 (c), 及其周围晶体场强度参数和非对称性程度 (d) 随退火温度的变化

Figure 4.2 Lorentz deconvolutions of absorption (a) and emission spectra (b) in 1200°C annealed sample. Effect of annealing temperature on Stark splitting energy levels (c), degree of asymmetry and crystal field strength parameters (d) of Yb³⁺ ions.

图 4.3 (a) 是退火温度对 Yb³⁺单掺石英玻璃 RIA 谱的影响。辐射源是 γ 射线, 剂量率和总剂量分别为 100 Gy/h 和 1700 Gy。RIA 强度随退火温度降低而降低, 说明低温退火有助于改善玻璃的耐辐射性能。

图 4.3 (b-e) 分别对 1200、1100、1000、900°C 退火玻璃的 RIA 谱进行高斯分峰。所有 RIA 谱被分解成 10 个高斯峰, 它们的峰位分别位于 2.0、2.6、3.1、3.7、4.1、4.7、4.8、5.3、5.8、6.8 eV 处, 它们的半高宽 (FWHM) 分别为 0.6、0.9、0.5、0.7、0.5、0.7、0.8、0.7、0.8、1.2 eV。根据本文第 3.1 节研究结论, 这些高斯峰分别可归因于 NBOHC (2.0、4.8 eV)、STH (2.6 eV)、Yb²⁺ (3.1、3.7、4.1、4.7、5.3 eV)、POR (4.8 eV)、Si-E' (5.8 eV)、其它 (6.8 eV)。

图 4.3 (f) 是不同缺陷的积分吸收面积随退火温度的变化。假设每种缺陷的吸收截面与退火温度无关, 根据图 4.3 (b-e) 中每种缺陷所对应的高斯峰进行积分, 则所得积分面积与该缺陷浓度成正比。从图 4.3 (f) 可以看出, 所有缺陷的

积分面积都随退火温度的下降而下降。这说明低温退火有助于抑制辐射诱导色心产生。

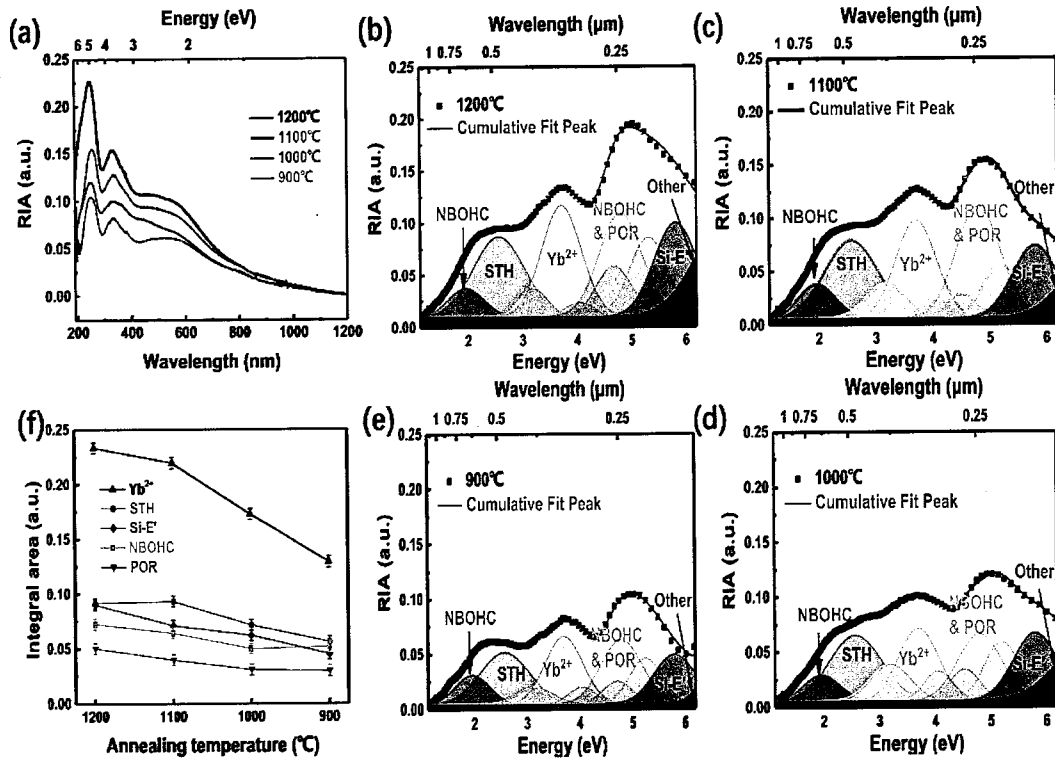


图 4.3 退火温度对 Yb³⁺单掺石英玻璃 RIA 谱 (a) 和各种缺陷积分吸收面积 (f) 的影响。1200°C (b)、1100°C (c)、1000°C (d)、900°C (e) 退火样品 RIA 谱的高斯分峰

Figure 4.3 Effect of annealing temperature on the RIA of Yb³⁺ single doped silica glass (a), and integral absorption area of various defects (f). Gaussian deconvolution of RIA spectra in 1200 (b), 1100 (c), 1000 (d), and 900 °C (e) annealed samples

4.1.2 退火温度对 Yb³⁺单掺石英玻璃网络结构的影响

图 4.4(a) 是 1200°C 和 900°C 退火对 Yb³⁺单掺石英玻璃 Raman 光谱的影响。其中 430 (ω_1)、800 (ω_3)、1065 (ω_4) 和 1200 (ω_4) cm⁻¹ 是典型的石英玻璃 Raman 振动峰, 分别对应 Si-O-Si 弯曲、对称伸缩、反对称伸缩振动。490 (D₁) 和 603 (D₂) cm⁻¹ 处的尖峰分别归因于平面四元环和平面三元环结构^[83,155]。随着退火温度下降, D₁ 和 D₂ 的 Raman 振动峰强度随之下降。这说明平面四元环和三元环

结构随退火温度的降低而减少。此外,随着退火温度下降, ω_1 和 ω_3 向低波数移动, ω_4 向高波数移动。这说明<Si-O-Si>平均键角随退火温度的下降而增大^[83,156]。

图 4.4(b)是不同温度退火对 Yb³⁺单掺石英玻璃 FTIR 光谱的影响。2260 cm⁻¹处红外峰对应 Si-O-Si 不对称伸缩振动。早期的研究表明这个峰的峰位与 Si-O-Si 键角成正比,半高宽(FWHM)与 Si-O-Si 键角分布成正比^[82,157]。为了准确获得 2260 cm⁻¹处红外吸收峰,需对图 4.4(b)中红外光谱进行处理。采用一个指数函数(I)扣除背底,然后将剩余部分分解成两个高斯峰(II和III),其中高斯峰 III 就是目标数据。退火温度对高斯峰 III 的影响见图 4.4(c)所示。高斯峰 III 的峰位和 FWHM 以及玻璃的假想温度 T_f 随退火温度的变化见图 4.4(d)。 T_f 与高斯峰 III 的峰位 ν 成反比,可根据以下公式进行计算^[82]:

$$\nu = 2228.64 + (43809.21/T_f) \quad (4-1)$$

从图 4.4(d)可以看出,计算所得玻璃的 T_f 随退火温度的下降而下降,且 T_f 与退火温度的误差小于 50℃。2260 cm⁻¹带随着 T_f 减小向高波数移动,这说明玻璃平均的 Si-O-Si 键角随 T_f 减小而变大。这与 Raman 光谱的研究结果一致。2260 cm⁻¹带的 FWHM 着 T_f 减小而变窄,这说明玻璃平均的 Si-O-Si 键角分布范围随 T_f 减小而变窄。

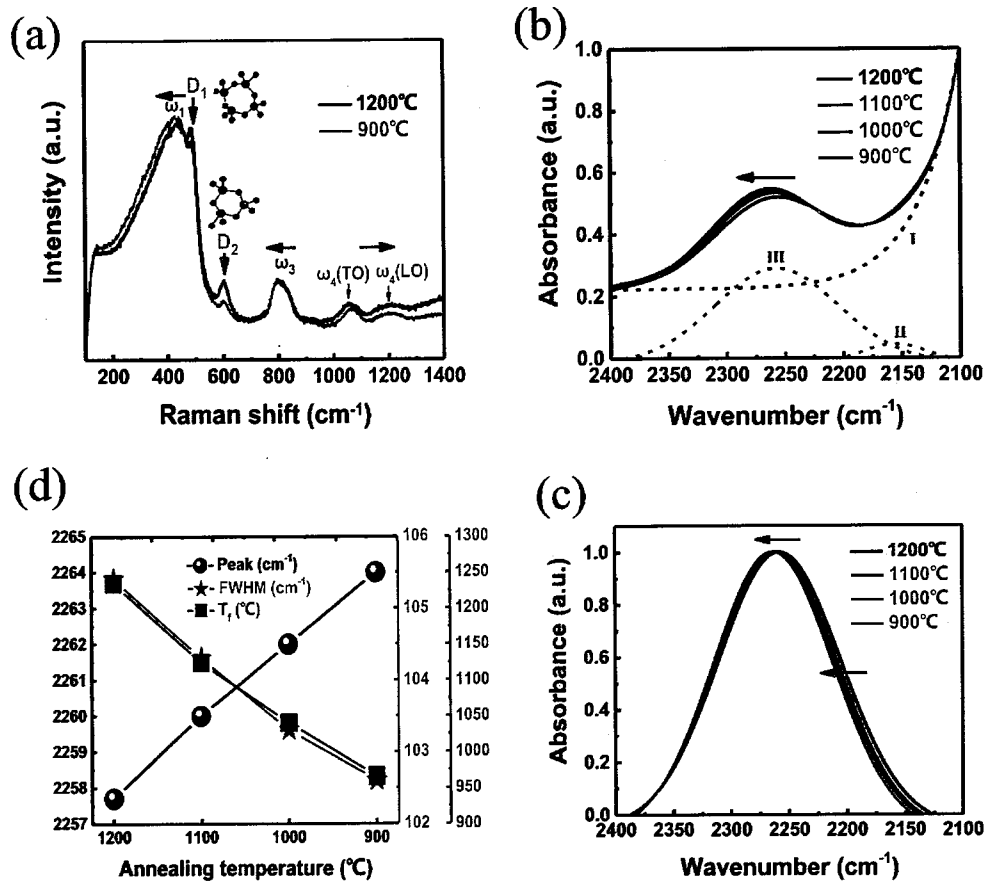


图 4.4 退火温度对 Yb³⁺单掺石英玻璃 Raman (a), FTIR 吸收谱 (b), 2300 cm⁻¹ 高斯峰 III (c) 及其峰位、半高宽和假想温度 (d) 的影响

Figure 4.4 Effect of annealing temperature on Raman (a), FTIR (b), 2300 cm⁻¹ Gaussian peak III (c) and its peak position, full width at half maximum (FWHM) and fictive temperature (T_f) (d)

4.1.3 Yb³⁺单掺石英玻璃的结构、光谱与耐辐射性质之间的关系

图 4.5 (a) 分别是假想温度为 1200°C 和 900°C 的石英玻璃中 <Si-O-Si> 键角分布示意图。图 4.5 (b) 和 (c) 分别是平面四元环和平面三元环的结构示意图。为方便描述, 平面 n 环结构 (n=2~6) 中单个 Si-O-Si 键的形成能与 <Si-O-Si> 键角的关系也被列入图 4.5 (a), 其中 n 为每个环结构中 [SiO_{4/2}] 四面体的数量, θ_n 和 ΔE_n 分别代表 n 元环中 <Si-O-Si> 键角和单个 Si-O-Si 键的形成能, 该结果的原始数据详见文献^[155]。每个平面 n 环结构的形成能 E_n = n * ΔE_n。

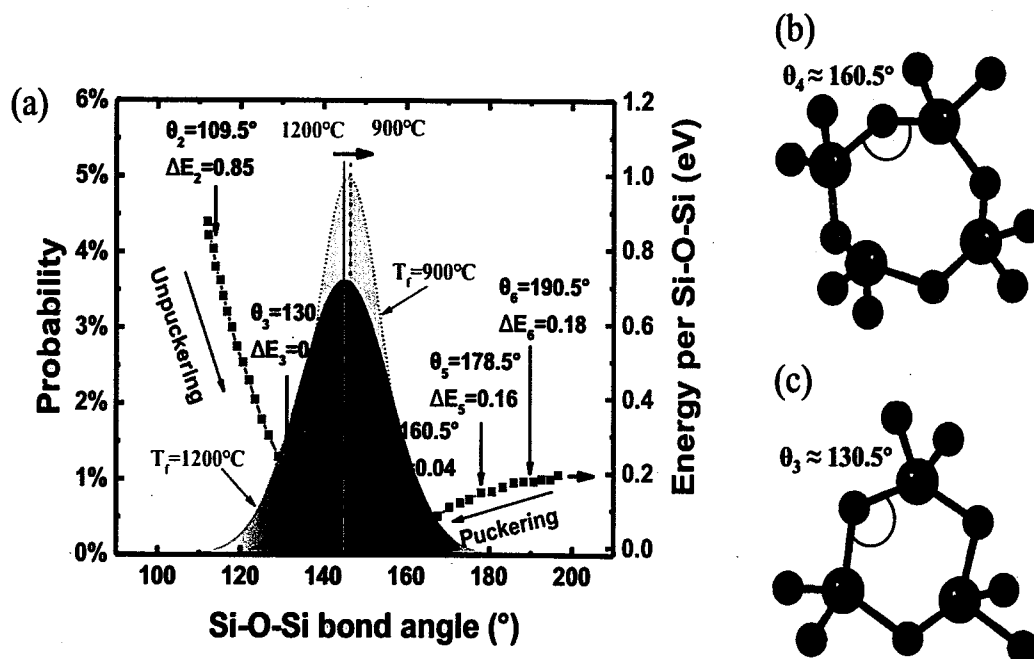


图 4.5 (a) 假想温度 (T_f) 为 1200°C 和 900°C 的石英玻璃中 $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 键角分布示意图, 平面四元环 (b) 和平面三元环 (c) 的结构示意图

Figure 4.5 (a) Diagram of $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ bond angle distribution in silica Glasses with fictive temperature of 1200 and 900 °C, structural diagram of planar 3-ring (b) and planar 4-ring (c)

表 4.1 列出石英玻璃中平面 n 元环的形成能^[76,77]。从表 4.1 中可以看出, 平面四元环的形成能最小, 平面三元环次之。形成能越小, 其结构越稳定。平面二元环的形成能最大, 其结构非常不稳定, 故它存在的概率极小。平面四元环和平面三元环的形成能低, 故它们大量存在于石英玻璃中, 可以采用 Raman 光谱来表征它们, 如图 4.4 (a) 所示。

表 4.1 石英玻璃中 n 元环中<Si-O-Si>键角和总的 Si-O-Si 键形成能^[76,77]

Table 4.1 <Si-O-Si> angle and total formation energy of Si-O-Si bond of n-ring structure in silica glass

n=	<Si-O-Si>键角 θ_n	形成能 E_n
2	70.5°	>5 eV
3	130.5°	0.51 eV
4	160.5°	0.16 eV
5	178.5°	0.80 eV
6	190.5°	1.08 eV

早期的 X 射线衍射和核磁共振测试表明石英玻璃的<Si-O-Si>键角在 120~180°之间变化, 平均值约为 145 度^[72]。然而, 理论计算表明当<Si-O-Si>键角为 150°时, 单个 Si-O-Si 键的形成能最小, 这时石英玻璃的结构最稳定^[155], 如图 4.5 (a) 中点画线所示。

石英玻璃作为一种亚稳态物质, 在一定温度条件下 (接近 T_g 温度), 它内部的原子排布会向着稳态物质的原子排布缓慢调整。在石英玻璃退火过程中, 平面 5~9 环结构可以通过扭曲 (Puckering) 平面环结构成非平面环结构的方式大大降低它们的形成能。研究表明非平面环结构中<Si-O-Si>键角约为 150°, 故这种结构比较稳定。平面四元环 (D_1) 和三元环 (D_2) 不能扭曲 (Unpuckering) 环平面来降低它们的形成能, 但它们可以通过断键形成更大的环结构, 然后再扭曲成非平面结构的方式来降低它们的形成能^[76,77]。

本文 FTIR 吸收光谱测试表明, 当 Yb³⁺单掺石英玻璃的假想温度从 1200℃降低到 900℃时, 玻璃中平均的<Si-O-Si>键角变大, 且<Si-O-Si>键角分布变窄, 见图 4.4 (b-d)。Raman 光谱测试表明, 平面三元环和平面四元环的浓度在 $T_f = 1200$ °C 玻璃中最高, 在 $T_f = 900$ °C 玻璃中最低, 见图 4.4 (a)。由此可知, 玻璃的假想温度越低, 它的结构混乱度越小。

图 4.6 (a) 和 (b) 为分别 $T_f = 1200$ °C 和 $T_f = 900$ °C 的 Yb³⁺单掺石英玻璃

的结构示意图。在 $T_f=1200^\circ\text{C}$ 玻璃中, Yb³⁺离子处于被复杂环结构环绕的环境中, Yb³⁺离子周围的非对称程度大, 故 Yb³⁺离子的吸收和发射截面比较大, 荧光寿命比较短。而在 $T_f=900^\circ\text{C}$ 玻璃中, Yb³⁺离子处于环结构比较单一的环境中, Yb³⁺离子周围的非对称程度小, 故 Yb³⁺离子的吸收和发射截面比较小, 荧光寿命比较长。

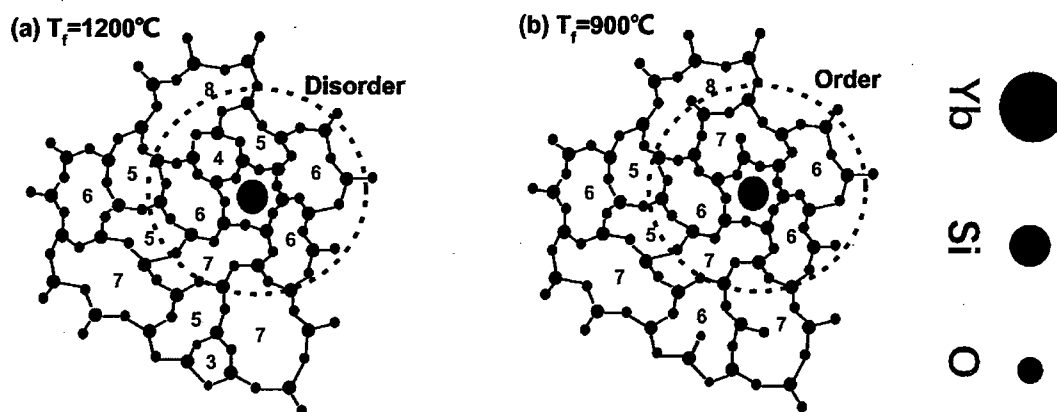
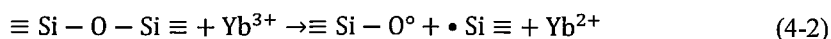


图 4.6 $T_f = 1200^\circ\text{C}$ (a) $T_f = 900^\circ\text{C}$ (b) Yb³⁺单掺石英玻璃的结构示意图

Figure 4.6 Schematic structure of Yb³⁺ single doped silica glasses with fictive temperature of 1200°C (a) and 900°C (b)

图 4.7 (a) 和 (b) 分别是平面三元环和平面四元环在辐射过程中演变成色心的示意图。Raman 光谱测试表明, 平面三元环 (D_2) 和平面四元环 (D_1) 的浓度随假想温度的降低而减少, 见图 4.4 (a) 所示。RIA 谱测试表明辐射诱导色心的浓度也随假想温度的降低而减少, 见图 4.3 所示。因此有理由认为辐射诱导色心的形成与平面三元环和平面四元环结构有关。实际上, 平面 5~9 环结构可以通过扭曲 (Puckering) 平面环结构成非平面环结构的方式大大提高它们的结构稳定性。而平面四元环和平面三元环结构不能通过扭曲环平面来提高它们的结构稳定性。因此, 平面四元环和平面三元环的 Si-O-Si 键在辐射过程中容易被打断导致 Si-E'、NBOHC、Yb²⁺色心产生, 其反应式可以表示为:



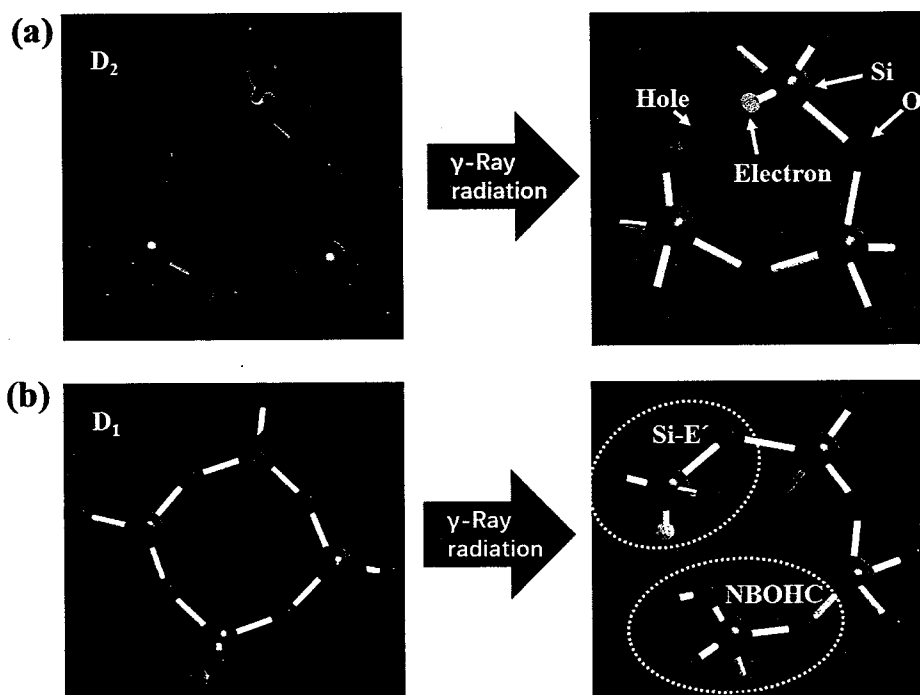


图 4.7 平面三元环 (a) 平面四元环 (b) 在辐射过程中演变成色心的示意图

Figure 4.7 Schematic diagrams of planar three-ring (a), and planar four-ring (b) evolving into color centers during radiation

4.2 退火气氛对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺共掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

玻璃组分为 0.1%Yb₂O₃-0.05%Ce₂O₃-1%Al₂O₃-98.85%SiO₂。采用 Sol-Gel 法结合高温烧结工艺制备。采用氢氧焰加工成三片相同大小的玻璃片。其中一片不做任何处理,该玻璃命名为 P。另外两片玻璃分别在氢气气氛 (95% N₂ + 5% H₂) 和氮气气氛 (100% N₂) 下 900°C 等温退火 100 h, 这两片玻璃分别命名为 HT100 和 NT100。值得指出的是, 为避免稀土离子的荧光对 Raman 光谱的影响, 以及稀土的顺磁信号对 NMR 谱的影响, 采用不含稀土的玻璃样品 (4% Al₂O₃ + 96% SiO₂) 测试 Raman 和 NMR 谱。样品的制备方法和处理方法与 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺共掺石英玻璃完全一致。

4.2.1 退火气氛对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺共掺石英玻璃光谱和耐辐射性质的影响

图 4.8 (a)、(b)、(c) 是退火气氛对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺共掺石英玻璃吸收谱、发射谱, 及 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命的影响。

从图 4.8(a)和(b)可以看出,相对于原始样品(Pristine),氮气退火(NT100)和氢气气氛(HT100)样品的紫外边都出现蓝移,Yb³⁺的吸收强度下降且 915 nm 处的肩峰出现红移。虽然退火温度(900℃)和退火时间(100 h)相同,但这种变化在氢气退火样品(HT100)中更为明显。

从图 4.8(c)可以看出,相对于原始样品(Pristine),氮气退火(NT100)和氢气气氛(HT100)样品的吸收和发射截面均下降。Yb³⁺的荧光寿命在 NT100 样品中最长,在原始样品中最短。

图 4.8(d)是 NT100 和 HT100 样品的紫外激发荧光光谱($\lambda_{ex} = 330\text{nm}$)。位于 400 nm 和 525 nm 处的荧光峰分别对应 Ce³⁺和 Yb²⁺离子的 5d→4f 跃迁。这两个荧光峰强度在 HT100 中最强,说明氢气退火会增加玻璃中低价态稀土离子(Ce³⁺和 Yb²⁺)的含量。这个结论也可以从吸收光谱中得出。如图 4.8(a)所示,300 nm 和 400 nm 处吸收峰分别对应 Ce³⁺和 Yb²⁺离子的 4f→5d 跃迁。这两个吸收峰强度在原始样品和 NT100 样品中相差不大,但在 HT100 样品中明显增强。

图 4.8(e)是原始样品、NT100 和 HT100 的辐射诱导吸收(RIA)谱。RIA 谱由辐射后样品吸收与辐射前样品吸收谱做差获得。辐射源是 γ 射线,剂量率和总剂量分别为 100 Gy/h 和 1700 Gy。在相同辐射条件下,HT100 的 RIA 强度最低,原始样品的 RIA 强度最高,NT100 的 RIA 强度介于两者之间。说明热退火可以提高玻璃的抗辐射性能,且在氢气气氛下热退火可以显著提高玻璃的抗辐射性能。

图 4.8(f)是 1700 Gy 伽马射线辐照后的 NT100 和 HT100 的 CW-EPR 谱。根据本文 3.1 节的研究结果,朗德因子 g 在 2.0 和 2.03 处的 CW-EPR 信号主要分别来源于 Si-E' 和 Al-OHC 色心。在 HT100 样品中,几乎探测不到 Al-OHC 的 CW-EPR 信号,这与 RIA 谱测试结果一致。从图 4.8(e)可以看出,在 HT100 样品中,吸收峰位于 540 nm 处的 Al-OHC 色心的吸收强度几乎等于零。

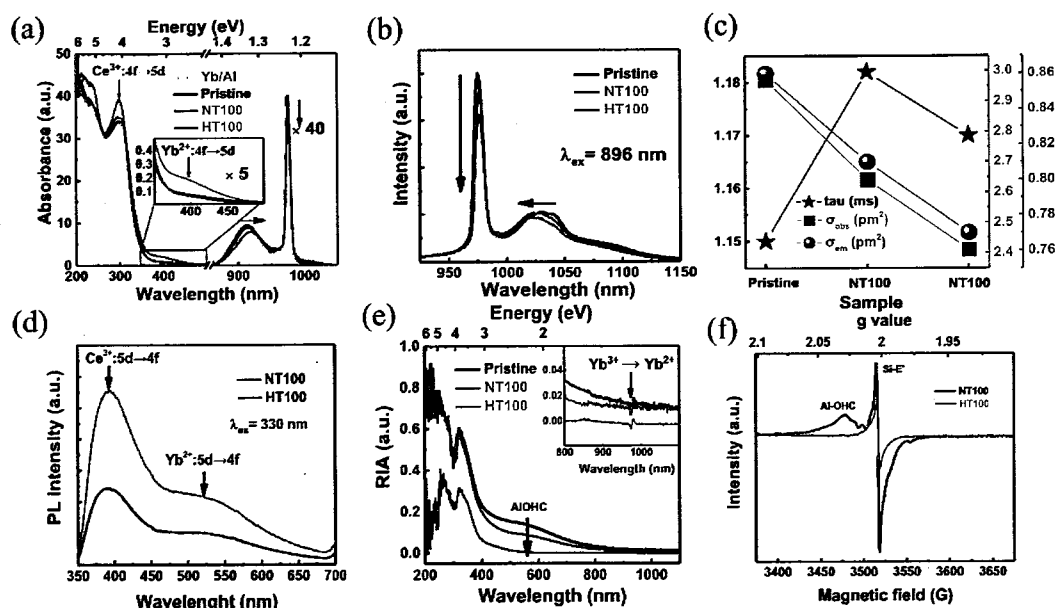


图 4.8 未辐照样品的吸收光谱 (a), Yb³⁺ 发射谱 (b), Yb³⁺ 在 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命 (c), 紫外激发荧光光谱 (d), 辐射诱导吸收谱 (e), 辐照样品的室温 CW-EPR 谱 (f)

Figure 4.8 Absorption (a), and emission spectra (b), absorption, emission cross section and fluorescence lifetime values (c) of Yb³⁺ ions, ultraviolet excitation fluorescence spectrum (d) in unirradiated samples. (e) Radiation induced absorption spectra, (f) CW-EPR spectra of irradiated samples

4.2.2 退火气氛对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺ 共掺石英玻璃网络结构的影响

图 4.9 (a) 是原始样品 (Pristine)、氮气退火 (NT100)、氢气退火 (HT100) 样品的 FTIR 吸收光谱。2260 cm⁻¹ 处红外吸收峰对应 Si-O-Si 的不对称伸缩振动。为了准确获得 2260 cm⁻¹ 处红外吸收峰, 需对图 4.8 (a) 中红外光谱进行处理。采用一个指数函数 (I) 扣除背底, 然后将剩余部分分解成两个高斯峰 (II 和 III), 其中高斯峰 III 就是目标数据。退火气氛对高斯峰 III 的影响见图 4.8 (b) 所示。高斯峰 III 的峰位 (Peak)、半高宽 (FWHM) 及计算得到的假想温度 (T_f) 随退火气氛的变化见图 4.9 (c)。计算结果表明, 原始样品的假想温度约为 1340℃, 经过 100 小时的等温 (900℃) 热退火, HT100 样品的假想温度 (920℃) 已接近退火温度, 但 NT100 样品的假想温度 (1100℃) 还远高于退火温度。这说明在

氢气气氛下退火可以促进石英玻璃发生结构弛豫。此外,早期的研究表明高斯峰 III 的峰位与 Si-O-Si 键角成正比,它的半高宽 (FWHM) 与 Si-O-Si 键角分布成正比^[82,157]。在三个样品中,HT100 样品高斯峰 III 的波数最大且它的半高宽最窄。这说明 HT100 样品中平均的 Si-O-Si 键角最大,且键角分布范围最窄。

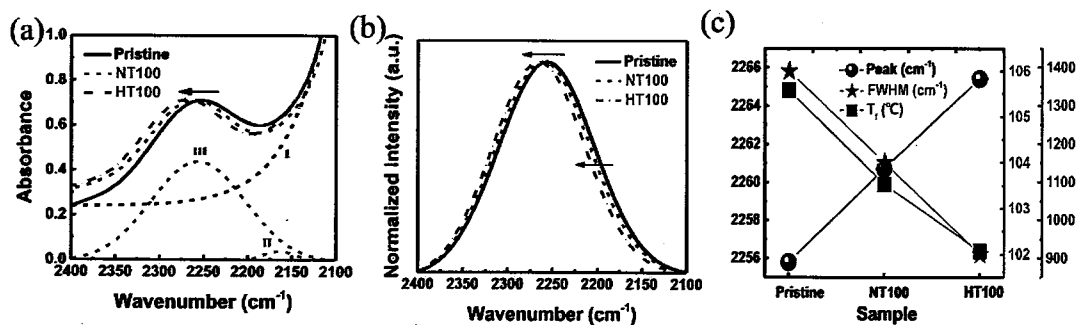


图 4.9 退火气氛对 FTIR 吸收谱 (a), 2300 cm⁻¹ 高斯峰 III (b) 及其峰位、半高宽和玻璃假想温度 (c) 的影响

Figure 4.9 Effect of annealing atmosphere on FTIR absorption spectrum (a), 2300 cm⁻¹ Gaussian peak III (b) and its peak position, full width at half maximum (FWHM) and fictive temperature (T_f) (d)

图 4.10 (a) 是原始样品 (Pristine)、100 小时氮气退火 (NT100) 和 100 小时氢气退火 (HT100) 样品的 FTIR 透过光谱。3600 cm⁻¹ 的吸收峰对应 OH 的特征振动峰。计算结果表明 HT100 样品中 OH 含量约为 50 ppm, 而原始样品和 NT100 样品中羟基含量低于 2 ppm。这说明在氢气气氛下退火, H₂ 会与玻璃网络发生化学反应形成羟基。

图 4.10 (b) 是 100 小时氮气退火 (NT100) 和 100 小时氢气退火 (HT100) 样品的 Raman 光谱。其中 430 (ω_1)、800 (ω_3)、1065 (ω_4) 和 1200 (ω_4) cm⁻¹ 是典型的石英玻璃 Raman 振动峰, 分别对应 Si-O-Si 弯曲、对称伸缩、反对称伸缩振动。490 (D₁) 和 603 (D₂) cm⁻¹ 处的尖峰分别归因于平面四元环和平面三元环结构^[83]。相对于 NT100 样品, HT100 中 D1 和 D2 振动峰强度明显降低, ω_1 和 ω_3 向低波数移动, ω_4 向高波数移动。

图 4.10 (c) 是原始样品 (Pristine)、100 小时氮气退火 (NT100) 和 100 小时氢气退火 (HT100) 样品的 ²⁷Al MAS-NMR。该 NMR 谱包含三个非对称性共

振峰, 分别位于 50、25 和 4 ppm 处, 它们分别对应四、五、六配位铝 (分别表示为 Al^{IV}、Al^V 和 Al^{VI})。相对于原始样品, NT100 样品中五、六配位铝稍有增加, HT100 样品中五、六配位铝显著增加。这可能是由于 OH 与四配位铝连接导致高配位铝增加。今后, 我们将会开展 ²⁷Al {¹H} REDOR 实验来证实该猜想。由于原始样品、NT100、HT100 样品中 Al 含量一致, HT100 样品中五、六配位铝明显增加。这意味着 HT100 样品中四配位铝明显减少。

图 4.10 (d) 是 100 小时氮气退火 (NT100) 和 100 小时氢气退火 (HT100) 样品的 ²⁹Si MAS-NMR 谱。在 NT100 样品中只在 -110 ppm 处观察到一个高斯峰, 该峰对应 Q⁽⁴⁾ 结构, 即每个 Si 原子都与四个桥氧连接, 可以表示成 [SiO_{4/2}]。在 HT100 样品中除了 -110 ppm 处振动峰外, 还在 -100 ppm 处观察到一个肩峰。该峰对应 Q⁽³⁾ 结构, 即每个 Si 原子只与三个桥氧连接。这是由于 OH 或 H 与 Si 连接导致玻璃网络解聚。这个 Q⁽³⁾ 结构模型可以表示成 [SiO_{3/2}OH] 或 [SiO_{3/2}H]。

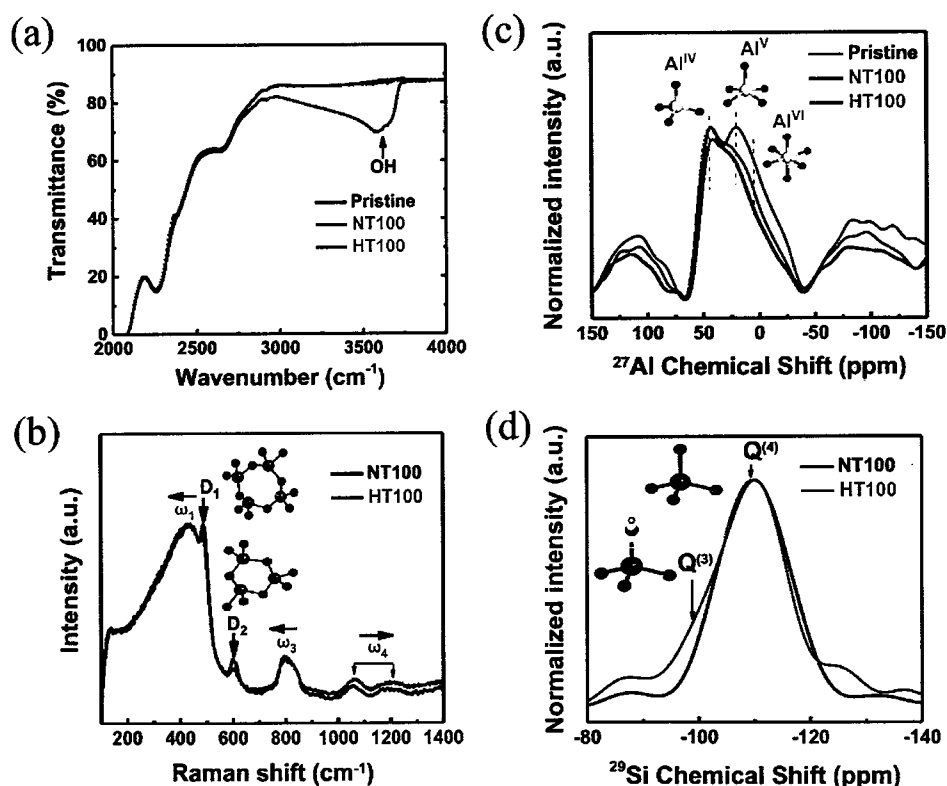


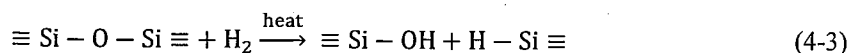
图 4.10 (a) FTIR 透过谱, (b) Raman 散射谱, (c) ²⁷Al MAS-NMR, (d) ²⁹Si MAS-NMR

Figure 4.10 (a) FTIR transmission spectrum, (b) Raman scattering spectrum, (c) ²⁷Al

MAS-NMR, and (d) ²⁹Si MAS-NMR spectra

4.2.3 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺共掺石英玻璃结构与耐辐射性质之间的关系

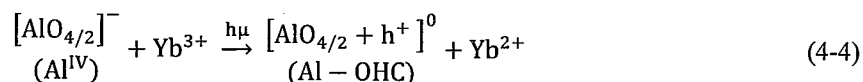
Raman 光谱测试表明, 平面三元环 (D₂) 和平面四元环 (D₁) 在氢气退火过程中被消除, 见图 4.10 (b) 所示。这是由于 H₂ 与这两个基团发生了化学反应, 反应方程式可以表示为:



该化学反应导致石英玻璃的三维网络结构被解聚, 因此在氢气气氛下退火可以促进石英玻璃发生结构弛豫。其中反应生成的 $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ 已被 FTIR 透过谱和 ²⁹Si MAS NMR 谱所证实, 如图 4.10 (a, d) 所示。

由本文 4.1 节研究结果知, 平面三元环和平面四元环结构是形成 Si-E' 和 NBOHC 缺陷对的前驱体。氢气退火可以消除这两种结构基团, 因此氢气退火可以抑制 Si-E' 色心产生, 如图 4.8 (f) 所示。

²⁷Al MAS-NMR 测试表示, 四配位铝 (Al^{IV}) 在退火过程逐渐转变成高配位铝, 见图 4.10 (c) 所示。室温 CW-EPR 谱测试表明, Al-OHC 色心随着 Al^{IV} 的减少而减少, 如图 4.8 (f) 所示。因此有理由认为 Al^{IV} 是形成 Al-OHC 色心的前驱体。Al^{IV} 在辐射过程中扮演的角色可以用下面的反应式来表示:



此外, 吸收和发射光谱测试表明, 氢气退火导致低价态稀土离子 (Yb²⁺ 和 Ce³⁺) 生成, 见图 4.8 (a, d) 所示。Yb²⁺ 浓度增加可以抑制上面的反应式向正方向进行。另外, Ce³⁺ 浓度增加可以俘获更多的空穴, 从而抑制空穴型色心 (Al-OHC) 产生。

综上所述, 平面三元环 (D₂)、平面四元环 (D₁)、四配位铝 (Al^{IV}) 是形成色心的主要前驱体。在氢气气氛下热退火可以降低这些结构基团的浓度, 从而大大提高玻璃的抗辐射性能。为方便理解, 图 4.11 (a)、(b)、(c) 分别给出平面三元环 (D₂)、平面四元环 (D₁)、四配位铝 (Al^{IV}) 在辐射过程中和氢气退火过程中的结构演变示意图。

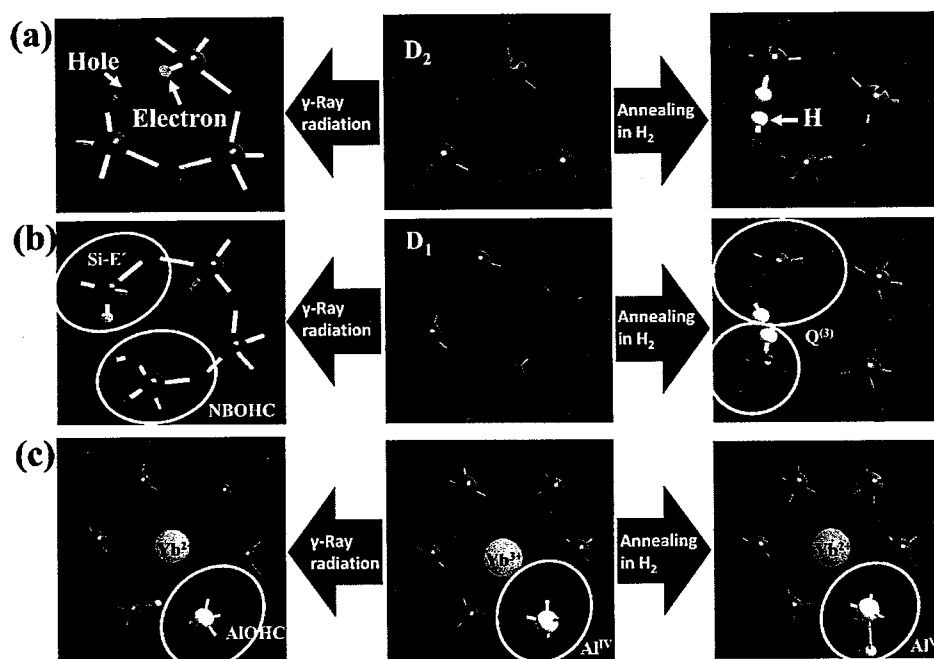


图 4.11 平面三元环 (a)，平面四元环 (b)，四配位铝 (c) 在辐射和氢气退火过程中的结构演变示意图

Figure 4.11 Structural evolution of planar 3-ring (a), planar 4-ring (b), four-coordinated aluminum (c) during radiation and hydrogen annealing

4.3 氟含量对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{F}$ 共掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质的影响

采用 Sol-Gel 法结合高温真空烧结工艺制备 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{F}$ 四掺石英玻璃，玻璃组分如表 4.2 所示。

表 4.2 玻璃的理论组分 (in mol%) 和实际组分 (in wt%)

Table 4.2 Theoretical (in mol%) and actual compositions (in wt%) in glasses

Samples	Theoretical compositions				Actual compositions			
	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	F/Si	Yb	Al	Ce	F
Al	1	0.0	0.0	0	-	0.85	-	-
Yb/Al	1	0.1	0	0	0.48	0.83	-	-
YACF0	1	0.1	0.05	0	0.49	0.86	0.20	0.00
YACF2	1	0.1	0.05	2	0.49	0.77	0.19	0.44
YACF4	1	0.1	0.05	4	0.48	0.81	0.18	0.85
YACF8	1	0.1	0.05	8	0.49	0.82	0.18	1.1
YACF12	1	0.1	0.05	12	0.50	0.85	0.19	0.19

4.3.1 氟含量对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 共掺石英玻璃光学、光谱及耐辐射性质的影响

图 4.12 (a) 是 YACF8 样品中 Yb、Al、Ce、F 四种元素的 EPMA 线扫描图谱。Yb、Al、Ce 的含量分别为 0.5、0.2、0.82 wt%。这三种元素的实际含量与它们的理论含量相差不大。但 EPMA 测试表明 F 的实际含量 (1.1 wt%) 远低于它的理论含量 (3.7 wt%)，主要原因是 F 在脱水脱碳过程以及真空烧结过程中挥发严重。

图 4.12 (b) 是理论 F/Si 质量比变化对玻璃折射率和玻璃中实际 F 含量的影响。随着理论 F/Si 质量比从 0 wt% 增加到 8 wt%，玻璃中残留的 F 含量从 0 wt% 增加到 1.1 wt%。但进一步增加理论 F/Si 质量比到 12 wt% 时，玻璃中残留的 F 含量下降到只有 0.19 wt%。这说明玻璃中实际残留的 F 含量并不是随着理论 F/Si 质量比的增加而增加，而是存在一个最优掺杂值。这种现象已被许文彬等人^[158]观察到，其原因被认为是 F/Si 质量比增加会大大降低溶胶颗粒的比表面积，进而减少溶胶表面 F-Si 键的形成。随着理论 F/Si 质量比增加，玻璃的折射率先下降后增加，折射率的变化与玻璃中残留 F 含量成反比。当理论 F/Si 质量比为 8% 时，Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 共掺石英玻璃的折射率低于纯石英玻璃。

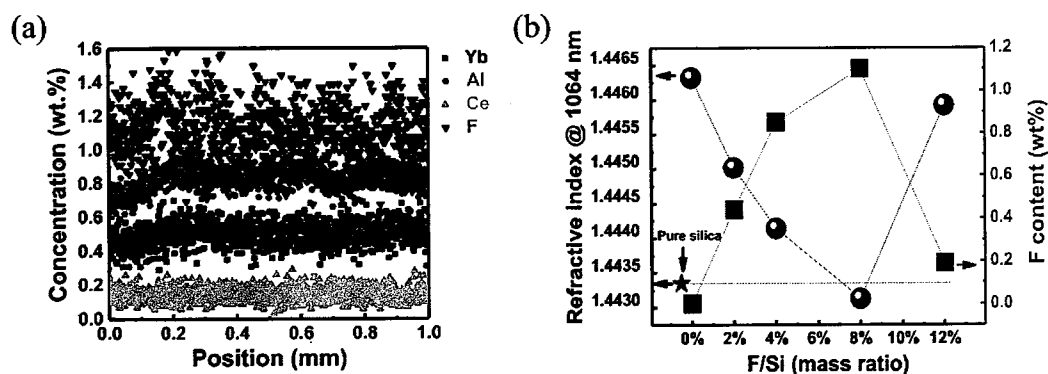


图 4.12 (a) YACF8 样品中 Yb、Al、Ce、F 四种元素的 EPMA 线扫描, (b) 折射率和玻璃中实际 F 含量随 F/Si 质量比的变化

Figure 4.12 (a) EPMA line scan of Yb, Al, Ce, and F in YACF8 sample, (b) Refractive index (RI) and actual F content in glass versus mean F/Si mass ratio

图 4.13 (a) 和 (b) 分别是 F 含量变化对 YACF 系列玻璃吸收和发射光谱的影响, 图 4.13 (c) 是 F 含量变化对 YACF 系列玻璃在 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命的影响。

从图 4.13 (a) 和 (b) 可以看出, 随着 F 含量增加, 玻璃的紫外边出现蓝移, Yb³⁺离子的吸收和发射强度下降, 且 915 nm 吸收带出现红移, 1030 nm 发射带出现蓝移。

从图 4.13 (c) 可以看出, 随着 F 含量增加, Yb³⁺离子的吸收和发射截面下降, 荧光寿命增加。

图 4.13 (d) 是 F 含量变化对 Yb³⁺离子的 Stark 劈裂能级的影响。可以看到, 1 $\leftrightarrow$ 5 的 Stark 能级差没有发生明显变化, 对应吸收和发射光谱的主峰($\sim$ 976 nm)位置没有发生移动。1 $\rightarrow$ 6,7 和 5 $\rightarrow$ 2,3,4 跃迁能级差均随 F 含量的降低而减少, 分别对应 $\sim$ 915 nm 吸收带(1 $\rightarrow$ 6,7)红移, 和 $\sim$ 1030 nm 发射带(5 $\rightarrow$ 2,3,4)蓝移。

图 4.13 (e) 是根据图 4.13 (d) 中 Stark 劈裂能级计算得到的 Yb³⁺配体的晶体场强度参数 (N_J) 和非对称性程度。具体的计算过程可参考本文 3.1.2 小节和文献^[153,154]。计算结果表明 Yb³⁺离子周围晶体场强度参数 (N_J) 和非对称性程度都随着 F 含量增加而下降。

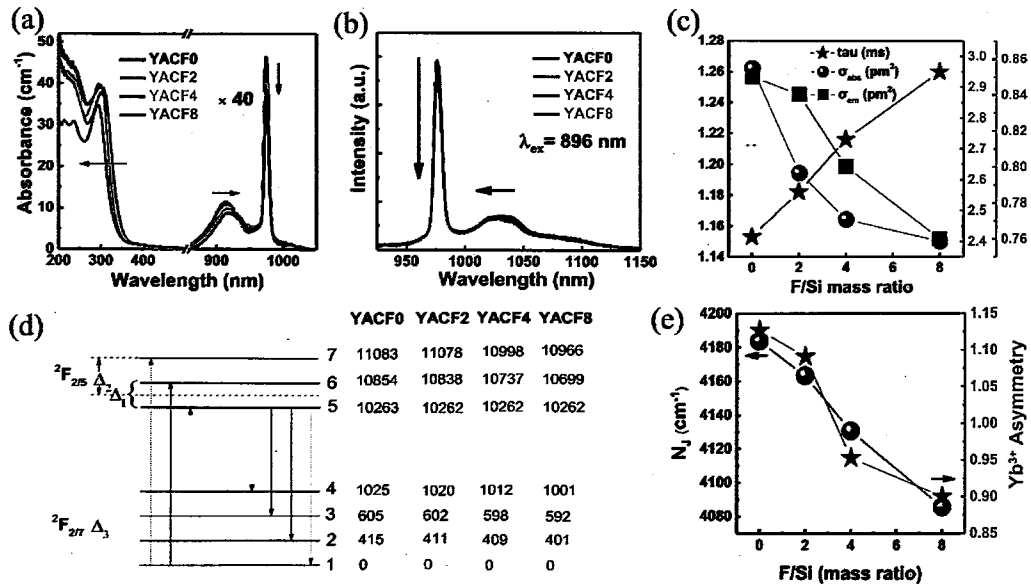


图 4.13 氟含量对 YACF 系列玻璃吸收 (a) 和发射 (b) 光谱, 975 nm 处吸收截面, 1030 nm 处发射截面和荧光寿命 (c), Yb³⁺ 的 Stark 劈裂能级 (d), 及其周围晶体场强度和不对称性程度的影响 (e)

Figure 4.13 Effects of fluorine content on absorption (a) and emission (b) spectra, absorption cross section at 975 nm (σ_{abs}), emission cross section at 1030 nm (σ_{em}) and excited state lifetime (τ , $\lambda_{\text{ex}} = 896 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 1030 \text{ nm}$) (c), Stark splitting energy levels (d), degree of asymmetry and crystal field strength parameters (e) of Yb³⁺ ions.

图 4.14 (a) 是 F 含量对 YACF 系列玻璃辐射诱导吸收 (RIA) 谱的影响。RIA 谱通过辐射后样品吸收与辐射前样品吸收谱做差获得。辐射源是 γ 射线, 剂量率和总剂量分别为 100 Gy/h 和 1700 Gy。为方便比较, Al³⁺单掺和 Yb³⁺/Al³⁺共掺样品的 RIA 也加入图 4.9 (a)。可以看到, 相对于 Al³⁺单掺和 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英玻璃, Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺三掺石英玻璃 (YACF0) 的 RIA 强度明显下降。这说明共掺 Ce³⁺可以显著提高玻璃的耐辐射性能。另外, 相对于 YACF0 样品, YACF 系列玻璃的 RIA 强度随着 F 含量增加逐渐下降。这说明共掺 F 在一定程度上可以提高玻璃的耐辐射性能。

如图 4.14 (b) 所示, Al³⁺单掺石英玻璃 RIA 谱被分解成六个高斯峰, 它们的峰位分别位于 2.2、3.0、4.1、4.8、5.1、5.8 和 6.8 eV 处。根据 3.3.3 节研究结

果, 2.2 和 3.0 eV 来源于 Al-OHC 缺陷, 4.1、4.8、5.1、5.8 eV 带分别来源于 Al-E'、POR、Al-ODC、Si-E' 缺陷, 6.8 eV 带的归属尚不清楚。

图 4.14 (c) 是 F 含量变化对辐射过的 YACF 系列玻璃的室温 CW-EPR 谱的影响。朗德因子 g 约为 2.03 和 2.0 处的 CW-EPR 信号主要来源于 Al-OHC 和 Si-E' 缺陷。可以看到 YACF 系列玻璃相对于 Al³⁺单掺和 Yb³⁺/Al³⁺共掺样品的 CW-EPR 信号明显降低。这是由于 Ce³⁺通过捕获空穴可以抑制空穴性 Al-OHC 色心产生, Ce⁴⁺通过捕获电子可以抑制电子型 Si-E' 色心产生。另外, YACF 系列玻璃的 CW-EPR 信号随着 F 含量增加逐渐下降。这说明共掺 F 在一定程度上也可以抑制 Al-OHC 和 Si-E' 色心产生。

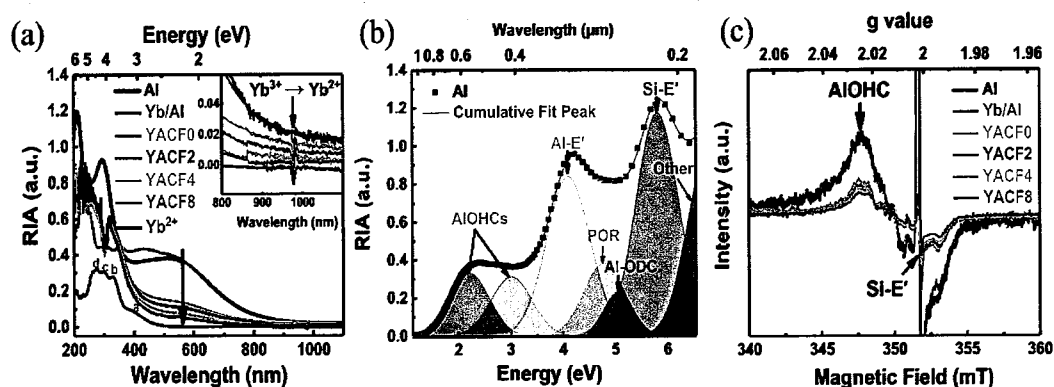


图 4.14 (a) 辐射诱导吸收 (RIA) 谱, (b) Al³⁺单掺玻璃 RIA 谱高斯分峰, (c) 辐射样品的室温 CW-EPR 谱

Figure 4.14 (a) Radiation-induced absorption (RIA) spectrum, (b) Gauss deconvolution for RIA spectrum of Al-doped glass, (c) CW-EPR spectra of irradiated samples

4.3.2 氟含量对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 共掺石英玻璃结构的影响

图 4.15 (a) 和 (b) 分别是 F 含量变化对 Raman 光谱和 KBr 压片 FTIR 光谱的影响。可以看到, 随着 F 含量增加, 在 Raman 和 FTIR 的 937 cm⁻¹ 处均出现微弱的振动峰, 且强度逐渐增强, 该峰归属于 F-Si 键的伸缩振动^[91]。此外, Raman 光谱在 490 和 606 cm⁻¹ 处的振动峰分别对应平面四元环(D₁)和平面三元环(D₂)结构^[83], 它们的强度随着 F 含量的增加逐渐下降。

图 4.15 (c) 和 (d) 分别是 ¹⁹F 和 ²⁷Al 的 MAS-NMR 谱。¹⁹F 的 MAS-NMR

谱可以分解成两个高斯峰,分别位于-137和-146 ppm处。根据 Youngman 等人^[89,90]的研究,氟以两种方式进入 SiO₂ 网络,其中-146 ppm 的信号对应[SiO_{3/2}F]基团,-137 ppm 的信号对应[SiO_{4/2}F]基团。²⁷Al 的 MAS-NMR 谱包含三个非对称性共振峰,分别位于 50、25 和 4 ppm 处,它们分别对应四、五、六配位铝(分别表示为 Al^{IV}、Al^V 和 Al^{VI})^[85]。Al^V 和 Al^{VI} 随着 F-含量增加而增加,而玻璃中总的 Al 含量保持不变。这说明 Al^{IV} 随着 F 含量的增加而减少。张龙等人^[159]在 F-掺杂的磷酸铝玻璃中也观察到 Al^V 和 Al^{VI} 随着 F-含量增加而增加,²⁷Al{¹⁹F} REDOR 测试表明这是由于 F-Al 直接成键导致高配位铝的含量增加。

图 4.15 (e) 是 F-含量变化对 FTIR 吸收光谱 2260 cm⁻¹ 振动带的影响。采用一个指数函数扣除 YACF0 样品的 FTIR 曲线背底,将剩余部分分解成两个高斯峰 II 和 III,其中高斯峰 III 即为目标数据。这个峰对应 Si-O-Si 的不对称伸缩振动,它的峰位大小与 Si-O-Si 键角大小成正比,它的半高宽(FWHM)与 Si-O-Si 键角分布成正比^[82,157]。

图 4.15 (f) F-含量变化对图 4.15 (e) 中高斯峰 III 的峰位和 FWHM 的影响。根据高斯峰 III 的峰位计算得到的玻璃的假想温度(T_f)也被列入图 4.15 (f)。玻璃的 T_f采用以下公式(4-1)计算。

从图 4.15 (f) 中可以看出,随着 F-含量增加,2260 cm⁻¹ 带的峰位向高波数移动但它的 FWHM 逐渐减小,说明平均的 Si-O-Si 键角增大但 Si-O-Si 键角的分布范围变小。

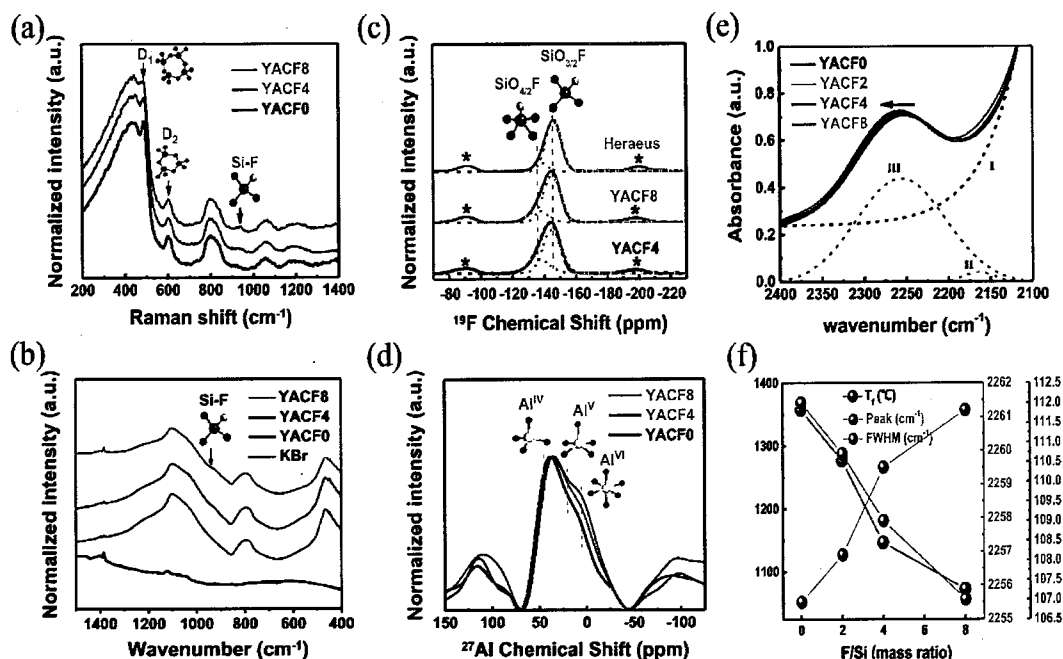


图 4.15 氟含量对 Raman 光谱 (a), KBr 压片样品的 FTIR 光谱 (b), ¹⁹F (c) 和 ²⁷Al (d) MAS-NMR 谱, 玻璃样品的 FTIR 吸收光谱 (e), 2300 cm⁻¹ 高斯峰 III 的峰位、半高宽、假想温度 (T_f) 的影响

Figure 4.15 Effects of Fluorine Content on Raman (a), FTIR based on KBr disc (b), ¹⁹F (c) and ²⁷Al (d) MAS-NMR, FTIR absorption based on bulk glass (e), peak position, full width at half maximum (FWHM) of 2300 cm⁻¹ Gauss peak III and fictive temperature (T_f)

图 4.16 (a) 是 YACF 系列玻璃的两脉冲回波扫场 (EDFS) 谱。可以看到 EDFs 谱随着 F-含量增加向高磁场方向移动。在 Yb³⁺ 掺杂的氟硼玻璃^[121]和氟磷玻璃^[122]中也可以观察到这种现象。这说明氟的加入对 Yb³⁺ 离子的局部环境产生了一定影响。

图 4.16 (b) 是 YACF8 玻璃的二维 HYSORE 谱。核自旋 I 不等于零的原子核称为磁性核。在 HYSORE 谱图中, 磁性核的拉莫频率 ν_n 与核的旋磁比 γ_n 及外加磁场 B_0 成正比, 即 $\nu_n = B_0 \gamma_n / 2\pi$ 。在 $B_0 = 450$ mT 磁场下, 位于 3.8、5 和 18 MHz 处的共振峰分别对应磁性核 ²⁹Si (自然丰度 NA=4.68%, 核自旋 I=1/2)、²⁷Al (NA=100%, I=5/2)、¹⁹F (NA=100%, I=1/2) 的拉莫频率。所有的共振峰都只

出现在(++)象限,且沿对角线分布。没有观察到非对角线的共振峰。这说明磁性核²⁹Si、²⁷Al、¹⁹F与Yb³⁺(4f¹³)的未成对电子只满足弱耦合相互作用。即所有磁性核都不与Yb³⁺离子直接成键。它们应该位于Yb³⁺离子的第二壳层甚至是更远的距离(4–8 Å)。位于Yb³⁺第一壳层的氧没有被观察到,原因是磁性核¹⁷O(NA=0.038%, I=5/2)的自然丰度太低。

在Yb³⁺掺杂的氟硼玻璃和氟磷玻璃的HYSCORE谱图中,可以观察到两种类型的¹⁹F信号^[121,122]:一种是只出现在对角线区域的共振信号(与本文类似),对应Yb³⁺与F只存在弱耦合相互作用;另一种是出现在非对角线区域的一对共振峰,它们的连线与对角相互垂直且到对角线的距离相等。Easyspin模拟证实该信号来与于Yb³⁺与F的强耦合相互作用,即Yb-F成键。在本文中,没有观察到这种信号,主要原因可能是本文所研究的样品中氟含量偏低(1.1 wt%)。在氟含量很低(<2 wt%)的Yb³⁺掺杂氟硼玻璃和氟磷玻璃中,也没有探测到Yb³⁺与F的强耦合相互作用。本文3.1节研究表明,Al³⁺和P⁵⁺倾向于优先配位到稀土离子周围,起到分散稀土离子团簇的作用。与Al³⁺或P⁵⁺的作用不同,F倾向于优先与Si⁴⁺或Al³⁺成键,因此共掺F对稀土离子的分散性影响不大。

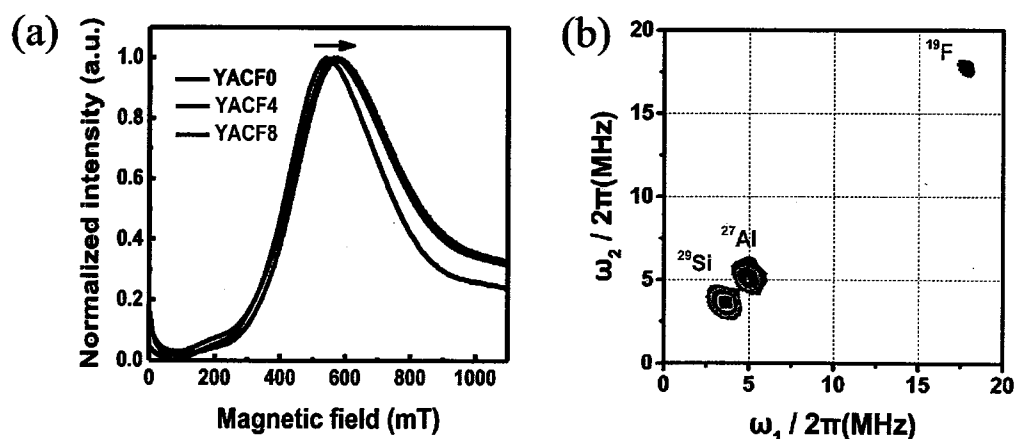


图 4.16 (a) 回波扫场谱 (EDFS), (b) YACF8 的 HYSCORE 谱

Figure 4.16 (a) Echo-detected field-swept (EDFS), (b) 2D-HYSCORE for YACF8.

根据以上 Raman、FTIR、NMR、脉冲 EPR 研究结果,图 4.17 (a) 和 (b) 分别给出 YACF0 和 YACF8 样品的结构示意图。

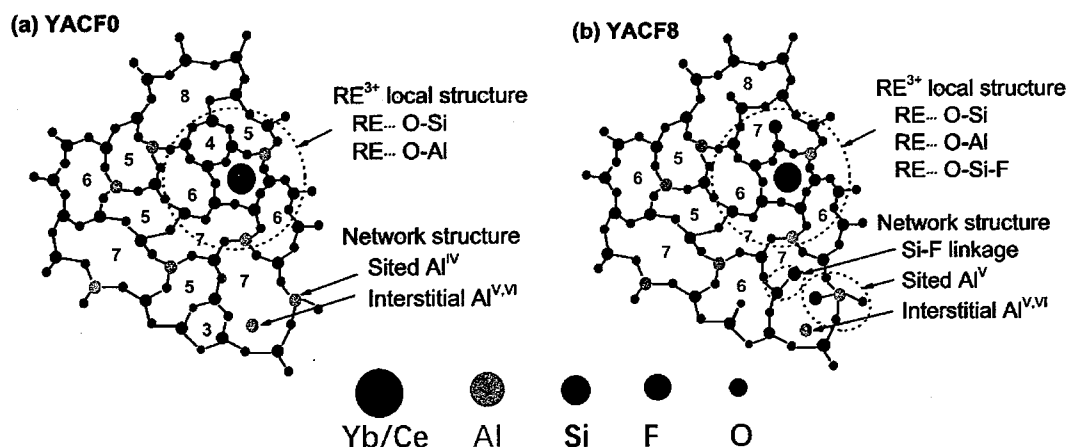


图 4.17 YACF0 (a) 和 YACF8 (b) 样品的结构示意图

Figure 4.17. Schematic structures for samples YACF0 (a) and YACF8 (b)

4.3.3 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 共掺石英玻璃结构、光谱与耐辐射性质之间的关系

4.3.1 和 4.3.2 节分别研究了 F 含量对 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F 共掺石英玻璃光谱和耐辐射性质及玻璃结构的影响。本节将重点阐述它们之间的关系。

¹⁹F MAS-NMR 测试表明氟以 [SiO_{4/2}F] 和 [SiO_{3/2}F] 两种方式进入 SiO₂ 网络,前者促使四配位硅向五配位硅转变,后者起到解聚 SiO₂ 三维网络结构的作用,见图 4.15 (c)。Raman 光谱测试表明平面三元环 (D₂) 和平面四元环 (D₁) 的浓度随氟含量的增加而下降,见图 4.15 (a)。FTIR 吸收谱测试表明随着氟含量增加, <Si-O-Si> 平均键角逐渐增大,但键角分布范围逐渐减小,见图 4.15 (e, f)。这些结构变化使得石英玻璃的结构混乱度下降,具体表现为石英玻璃的三维网络结构随着氟含量增加由复杂的 n 元环结构 (n=3~9) 向结构趋于稳定的六元或七元环结构转变,见图 4.17。基于以上原因, Yb³⁺ 离子周围的非对称性程度和晶体场强度随着氟含量增加而下降,进而导致 Yb³⁺ 离子的吸收和发射截面随着氟含量增加而下降,荧光寿命随着氟含量增加而增加,见图 4.13。

²⁷Al MAS-NMR 测试表明随着氟含量增加,四配位铝减少,五、六配位铝增加,见图 4.15 (d)。脉冲 EPR 测试表明,氟进入到稀土离子的局部结构中,见图 4.16 (b)。然而,这些结构变化不应该被认为是导致 Yb³⁺ 离子光谱性质变化的主要原因。Yb³⁺ 离子周围的环结构变化才是导致 Yb³⁺ 离子光谱性质变化的主

要原因, 详见本文第 4.1 节。

RIA 谱和 CW-EPR 谱测试表明, Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F⁻共掺石英玻璃的耐辐射性质随着氟含量增加而变好。这主要得益于平面三元环 (D₂)、平面四元环 (D₁)、四配位铝 (Al^{IV}) 结构基团的含量随着氟含量增加而下降。本文 4.1 研究表明, 平面三元环 (D₂) 和平面四元环 (D₁) 是形成 Si-E' 和 NBOHC 色心的前驱体。本文 4.2 研究表明, 四配位铝 (Al^{IV}) 是形成 Al-OHC 色心的前驱体。

4.4 本章小结

本章分别以 Yb³⁺单掺、Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺三掺、Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F⁻四掺石英玻璃为研究对象, 分别通过改变退火温度、退火气氛、玻璃中氟含量三种方式改变玻璃的假想温度 (T_f), 系统研究了 T_f对玻璃结构、光谱和耐辐射性质的影响。得出以下结论:

(1) 掺 Yb³⁺石英玻璃的 T_f越小, <Si-O-Si>平均键角越大且分布范围越窄, 玻璃的结构混乱度越小; T_f越小, Yb³⁺周围的晶体场强度和非对称性程度越小, Yb³⁺的吸收和发射截面越小, 荧光寿命越大;

(2) 掺 Yb³⁺石英玻璃中的平面三元环 (D₂) 和平面四元环 (D₁) 是形成 Si-E' 和 NBOHC 色心前驱体, 四配位铝 (Al^{IV}) 是形成 Al-OHC 色心前驱体。T_f越小, 玻璃中 D₁、D₂、Al^{IV} 基团越少, 玻璃的抗辐射性能越好;

(3) 变温热退火可以改变 Yb³⁺单掺石英玻璃的 T_f。当玻璃结构弛豫达到平衡态时, 玻璃的 T_f 等于退火温度。退火温度越低, 结构弛豫达到平衡态的时间越长 (15 h @ 1200℃ → 500 h @ 900℃), 结构弛豫速率越慢;

(4) 氢气气氛下热退火可以促进 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺三掺石英玻璃发生结构弛豫, 大大缩短玻璃结构弛豫在 900℃退火过程中达到平衡态的时间 (500 h → 100 h), 显著提高玻璃的抗辐射性能。氢以 [SiO_{3/2}OH]、[SiO_{3/2}H]、[AlO_{4/2}H]、[AlO_{4/2}OH] 形式进入玻璃网络。其中 [SiO_{3/2}OH] 和 [SiO_{3/2}H] 使得 D₂ 和 D₁ 结构被解聚, 硅由 Q⁽⁴⁾ 向 Q⁽³⁾ 基团转变。[AlO_{4/2}H] 和 [AlO_{4/2}OH] 使得四配位铝 (Al^{IV}) 向五、六配位铝 (Al^V、Al^{VI}) 转变。因此, 在氢气气氛下热退火可以减少甚至消除 D₂、D₁、Al^{IV} 结构基团, 提高玻璃的抗辐射性能。此外, 氢气还原出的低价态稀土离子 (Ce³⁺、

Yb²⁺) 也有助于提高玻璃的抗辐射性能。

(5) 与氢气气氛下热退火作用相似, 共掺氟同样可以促进 Yb³⁺/Al³⁺/Ce³⁺/F⁻ 四掺石英玻璃发生结构弛豫, 缩短玻璃在从熔体到块体过程中结构弛豫达到平衡态的时间, 降低玻璃的 T_f , 提高玻璃的抗辐射性能。氟以[SiO_{3/2}F]、[SiO_{4/2}F]、[AlO_{4/2}F]三种形式进入玻璃网络。其中[SiO_{3/2}F]基团使得 D₂ 和 D₁ 结构被解聚。[SiO_{4/2}F]和[AlO_{4/2}F]基团分别使得四配位硅和四配位铝向五配位硅和五配位铝转变。因此, 共掺氟可以减少甚至消除 D₂、D₁、Al^{IV} 结构基团, 提高玻璃的抗辐射性能。此外, 共掺氟还可以有效调控玻璃的折射率, 为制备低数值孔径掺镱石英光纤提供解决方法。

(6) 热退火和共掺氟都会影响掺 Yb³⁺石英玻璃的结构弛豫速率, 改变玻璃的 T_f 和结构混乱度。不同之处在于, 热退火是一个物理过程, 而共掺氟是一个化学过程。在实际生产过程中, 为避免长时间的热退火带来的分相或析晶等负面影响, 应尽可能考虑采用化学方法或采用化学与物理相结合的方法来加速石英玻璃发生结构弛豫, 调控石英玻璃的 T_f 。

第 5 章 掺 Yb³⁺石英光纤的耐辐射性能研究

大量文献研究表明石英光纤的耐辐射性能与光纤参数、环境参数、应用参数有关, 详见本文第一章。然而这些研究大多仅局限在无源光纤或掺 Er³⁺石英光纤的耐辐射性能方面。对掺 Yb³⁺石英光纤的耐辐射性能研究较少。

在本文第三章和第四章研究基础上, 本章将系统研究辐射条件、纤芯成分、预处理方法对掺 Yb³⁺石英光纤辐射前后的损耗和激光斜率效率的影响。我们的目标是在最大限度地减少对光纤激光性能影响的前提下, 通过优化纤芯成分和预处理方法尽可能提高光纤的抗辐射性能。

采用 MCVD 法结合高温拉丝工艺制备双包层的掺 Yb³⁺石英光纤。光纤参数如下: 芯径 20 μm , 内包层 400 μm , 外包层 600 μm 。表 5.1 给出掺 Yb³⁺石英光纤的纤芯组分。

表 5.1 掺 Yb³⁺石英光纤的纤芯组分 (in ppm)

Table 5.1 Core composition of Yb³⁺-doped silica fibers (in ppm)

Sample	[Yb]	[Al]	[P]	[F]	[Ce]	[Ge]	P/Al
Ge	0	0	0	0	0	200000	0
YAF	7500	16000	0	4500	0	0	0
YAPF	10000	18800	27200	4500	0	0	1.32
YAPFC1	6500	18000	25600	4000	3000	0	1.23
YAPFC2	5500	15480	23580	4500	4200	0	1.32
YAPFC3	7000	16000	26000	4500	3000	0	1.41

5.1 掺 Yb³⁺石英光纤耐辐射性能的影响因素

5.1.1 辐射条件对掺 Yb³⁺石英光纤耐辐射性能的影响

图 5.1 (a)、(b)、(c) 分别是辐射总剂量、剂量率、射线源对 YAPF 光纤损

耗谱的影响。从图 5.1 (a) 可以看出, 当 X 射线的剂量率固定在 2.5 Gy/min 时, 光纤损耗随总剂量的增加而增加。根据光纤损耗定义式:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{10}{L} \lg \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (5-1)$$

可知, 当 $\alpha(\lambda) * L = 3\text{dB}$ 时, $\frac{P_{in}}{P_{out}} = 10^{0.3} \approx 2$ 。即光纤累积损耗每增加 3 dB, 激光光纤的光光效率下降一半。当光纤的累积损耗增加到 21 dB 时, 光纤的光光效率不超过 0.78% (即 $1/2^7$), 这时几乎可以认为激光光纤已不能实现激光输出。

从图 5.1 (a) 可以看出, 当 X 射线的总剂量达到激光器在低地轨道 (LEO) 服役 7 年的最低累积剂量 (50 Gy) 时, 光纤损耗已接近 1 dB/m, 这时在长度 $L \geq 22\text{ m}$ 的光纤中已经基本没有激光输出。当 X 射线的总剂量达到飞船在地球同步轨道 (LEO) 服役 7 年的累积剂量 (500 Gy) 时, 光纤损耗已接近 5.2 dB/m, 这时在长度 $L \geq 4\text{ m}$ 的光纤中已经基本没有激光输出。

从图 5.1 (b) 可以看出, 当 X 射线的总剂量固定在 500 Gy 时, 光纤的损耗随着辐射剂量率的增加而增加。因此, 为保证光纤的耐辐射特性完全能满足太空服役需求, 在实验过程中射线的剂量率应大于太空的最大剂量率 (0.027 Gy/min)。

从图 5.1 (c) 可以看出, 当射线的总剂量 (500 Gy) 和剂量率 (1 Gy/min) 固定时, X 射线 (1062 dB/km) 和 γ 射线 (1073 dB/km) 对光纤损耗的影响差别不大。由此可知, 不论采用 X 射线还是采用 γ 射线来评估光纤的耐辐射性能, 只要它们的总剂量和剂量率, 以及环境温度保持一致, 那么它们的结果就可以类比。

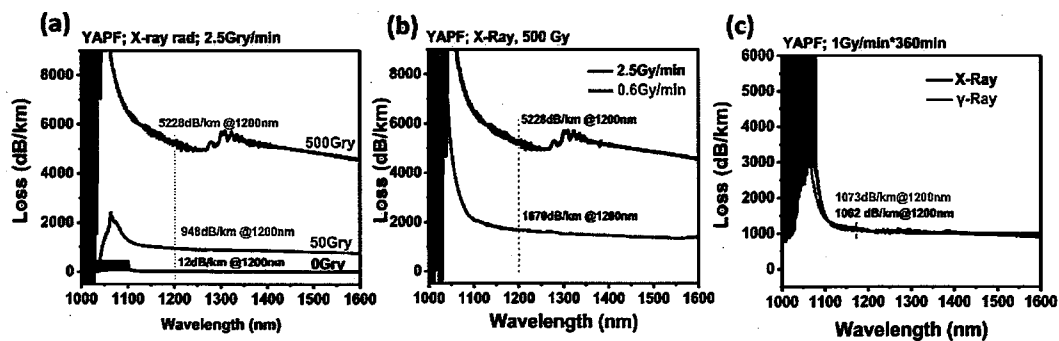


图 5.1 总剂量 (a), 剂量率 (b), 射线源 (c) 对 YAPF 光纤损耗谱的影响

Figure 5.1 Effects of total dose (a), dose rate (b), radiation source (c) on the loss Spectra of YAPF optical fiber

5.1.2 纤芯组分对掺 Yb³⁺石英光纤耐辐射性能的影响

图 5.2 是有源激光光纤 (YAPF) 和无源通讯光纤 (Ge) 经过剂量率为 2.5 Gy/min, 总剂量为 500 Gy 的 X 射线辐照后的损耗谱。可以看到在相同辐照条件下, 普通有源光纤辐射后的损耗 (5228 dB/km) 比无源光纤辐射后的损耗 (5.1 dB/km) 大三个数量级。

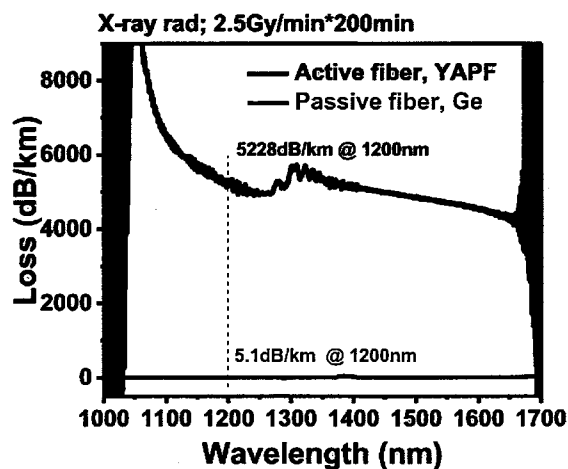


图 5.2 有源光纤和无源光纤辐射后的损耗谱

Figure 5.2 Loss spectrum of active and passive optical fibers after radiation

图 5.3 (a)、(b)、(c) 分别是 Yb³⁺/Al³⁺/F⁻ (YAF)、Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺/F⁻ (YAPF)、Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺/F⁻ (YAPFC1) 共掺石英光纤辐照前后的损耗谱。图 5.3 (d)、(e)、

(f) 分别是它们辐照前后的激光斜率效率。从图 5.3 可以看出, 辐照前的 YAF、YAPF、YAPFC1 光纤的损耗和斜率效率相差不大, 说明引入 P⁵⁺或 Ce³⁺不会恶化 Yb³⁺/Al³⁺/F 共掺光纤的激光性能。

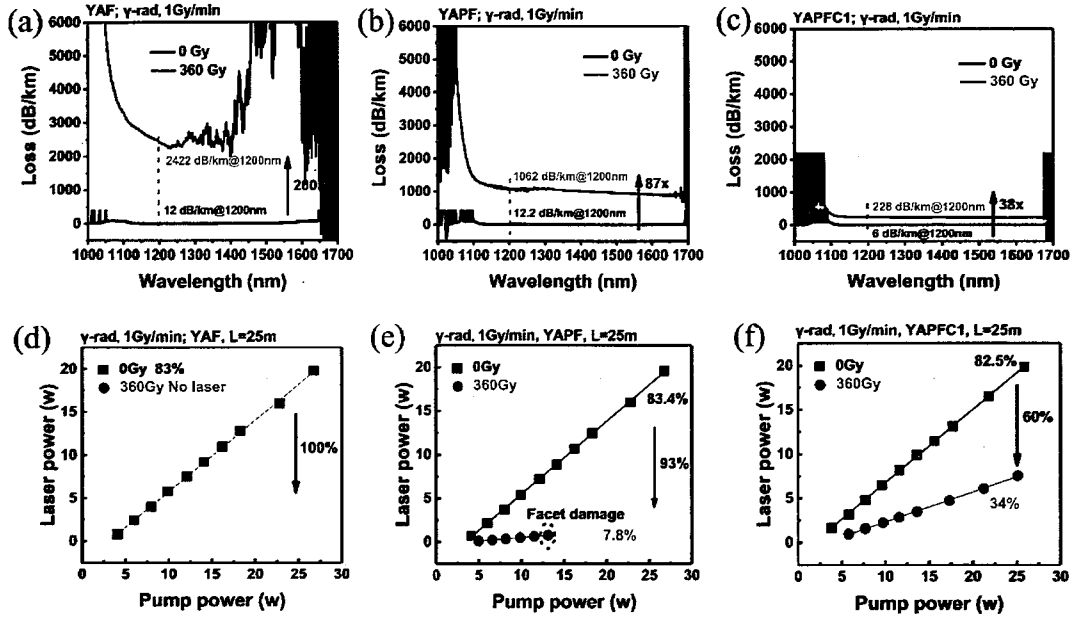


图 5.3 YAF (a, d), YAPF (b, e), YAPFC1 (e, f) 光纤辐射前后的损耗谱(a-c)和斜率效率(d-f)

Figure 5.3 loss (a-c) and laser slope efficiency (d-f) of YAF (a, d), YAPF (b, e), YAPFC1 (e, f) fibers before and after radiation

引入 P⁵⁺或 Ce³⁺可以显著提高 Yb³⁺/Al³⁺共掺光纤的耐辐照性能。在剂量率为 1 Gy/min, 总剂量为 360 Gy 的 γ 射线辐照条件下, YAF 光纤的损耗高达 2.42 dB/m, 这主要与大量 Al-OHC 色心的形成有关。在 25 m 长辐射后的 YAF 光纤中探测不到任何激光信号。与 YAF 光纤相比, YAPF 光纤的损耗下降了一半 (1.1 dB/m), 这主要是因为铝磷共掺形成的 AlPO₄ 结构可以抑制 Al-OHC 色心产生。但过量的 P⁵⁺导致磷相关色心 (P-OHC、P₁、P₂) 产生, 这些色心吸收使得 YAPF 光纤的损耗增加。在 25 m 长辐射后的 YAPF 光纤中可以探测到激光信号, 但当激光功率大于 0.7 W 时, 光纤端面被打坏, 见图 5.4 所示。与 YAPF 光纤相比, YAPFC1 光纤的损耗下降了近五倍 (0.23 dB/m), 这主要是 Ce³⁺在辐射过程中通过俘获空穴变成 Ce⁴⁺可以抑制磷相关空穴型色心 (P-OHC、P₁) 产生。关于玻璃组分、玻璃结构、色心形成机理三者之间的关系, 详见本文第三章和第四章, 这里不再赘

述。在 25 m 长辐射后的 YAPFC1 光纤中可以探测到激光信号，且在实验过程中没有观察到 YAPFC1 光纤端面被打坏的情况。然而，360 Gy 的 γ 射线辐照后的 YAPFC1 光纤斜率效率仅为 34%，这还远不能满足太空实际应用需求。

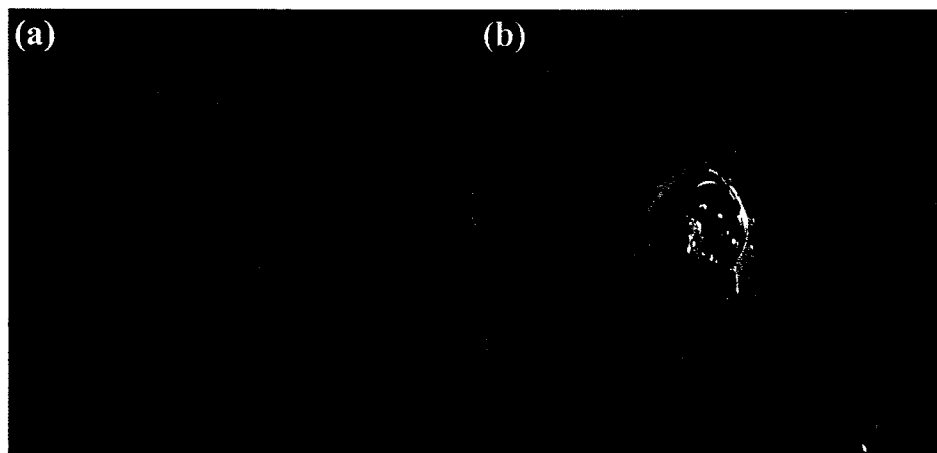


图 5.4 辐射后的 YAPF 光纤在激光损伤前 (a) 和损伤后 (b) 的光纤端面

Figure 5.4 The end faces of irradiated YAPF fibers before (a) and after (b) laser damage

5.2 预处理对掺 Yb³⁺石英光纤激光和耐辐射性能的影响

5.2.1 载氢和载氘对掺 Yb³⁺石英光纤激光和耐辐射性能的影响

图 5.5 (a) 是原始 (P) 和载氢 (H₂) 的 YAPF 光纤辐照前后的激光斜率效率。图 5.5 (b) 是原始 (P) 和载氢 (H₂) 的 YAPF 光纤辐照前的损耗谱。图 5.5 (c) 是原始 (P) 和载氢 (H₂) 的 YAPF 光纤辐照后的损耗谱。H₂ 以分子形式进入光纤，它的一个特征吸收峰位于 1.24 μm 处^[160]，如图 5.5 (b) 所示。这个强烈的 H₂ 吸收峰 (2 dB/m) 导致辐射前 YAPF 光纤的斜率从 83% 下降到 59%，下降了 29 个百分点，如图 5.4 (a) 所示。

然而，氢气分子的存在可以明显提高 YAPF 光纤的抗辐射性能。在剂量率为 2.5 Gy/min，总剂量为 500 Gy 的 X 射线辐照条件下，载氢光纤的损耗 (50 dB/km) 比未载氢光纤损耗 (5228 dB/km) 低两个数量级，如图 5.5 (c) 所示。在 25 m 长辐照后的未载氢 YAPF 光纤中，完全探测不到激光信号。在 25 m 长载氢的 YAPF 光纤中，激光的斜率效率从辐照前的 59% 下降到辐照后的 45%，下降了 24 个百分点。

图 5.5 (d) 是原始 (P) 和载氘 (D₂) 的 YAPFC2 光纤辐照前后的激光斜率效率。图 5.5 (e) 是原始 (P) 和载氘 (D₂) 的 YAPFC2 光纤辐照前的损耗谱。图 5.5 (f) 是原始 (P) 和载氘 (D₂) 的 YAPFC2 光纤辐照后的损耗谱。D₂ 以分子形式进入光纤，它的一个特征吸收峰位于 1.71 μm 处^[160]，如图 5.5 (e) 所示。相对于 H₂ 分子吸收峰 (1.24 μm)，D₂ 分子吸收峰 (1.71 μm) 距离 Yb³⁺ 离子的泵浦和激光波长 ($\sim 1 \mu\text{m}$) 更远，因此载氘对掺 Yb³⁺ 光纤激光斜率效率的影响比载氢小。从图 5.5 (a) 可以看出，未辐射的 YAPFC2 光纤的激光斜率效率从载氘前的 84% 下降到载氘后的 71%，仅下降 15 个百分点。

此外，载氘可以明显提高光纤的抗辐射性能。在剂量率为 0.34 Gy/min，总剂量为 350 Gy 的 γ 射线辐照条件下，未载氘的 YAPFC2 光纤的激光斜率效率从辐射前的 84% 下降到辐射后的 23%，下降了 73 个百分点。而载氘的 YAPFC2 光纤的激光斜率效率从辐射前的 71% 下降到辐射后的 65%，仅下降 8 个百分点。350 Gy 的辐照剂量已经满足激光器在低地轨道 (LEO) 服役 7 年的剂量要求 (50~100 Gy)。然而，载氢或载氘光纤的长期稳定性值得评估。

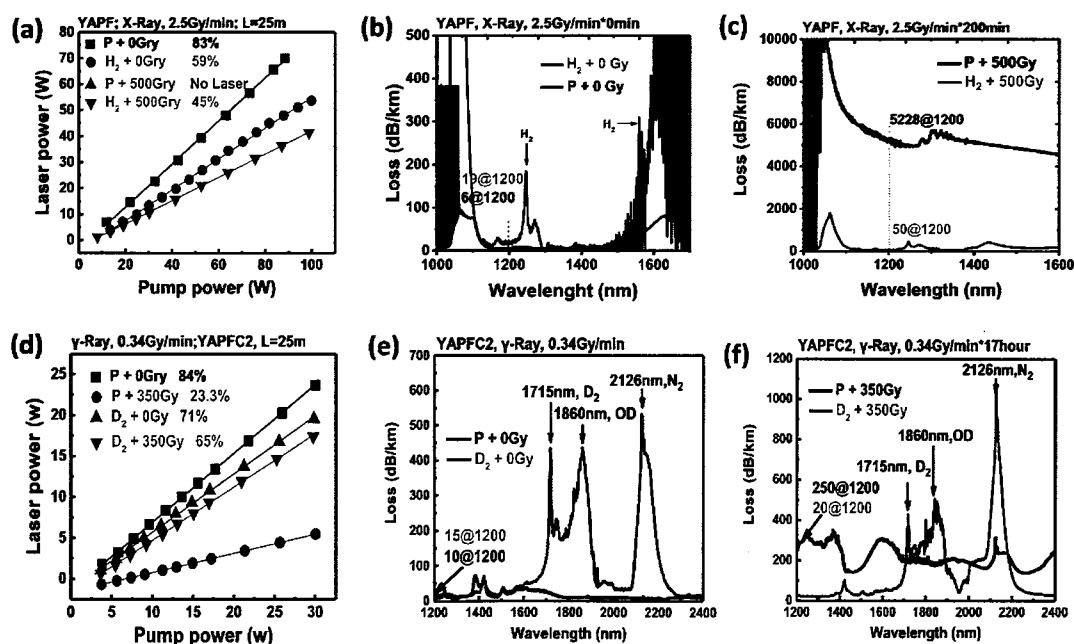


图 5.5 激光斜率效率 (a, d), 辐照前光纤损耗 (b, e), 辐照后光纤损耗 (c, f)

Figure 5.5 Laser slope efficiency (a, d), loss spectra in unirradiated (b, e) and irradiated (c, f)

optical fiber

图 5.6 是载氢的 YAPF 光纤的透过谱随时间的演变。光纤长度为 50 m，放置在室温和正常大气压环境下。1240 nm 处的吸收峰对应 H₂ 分子的一个特征吸收^[160]，该吸收峰强度随时间推移而减弱。实验结果表明，在常温常压下放置 100 天后的 YAPF 光纤中残余的 H₂ 分子量仅为初始值的 30%。在高温真空条件下，H₂ 逃逸的速度会更快。例如，在 80 °C、2.5*10⁻¹ Pa 条件下，仅三天时间就可以抽走 90%以上的 H₂（数据未展示）。

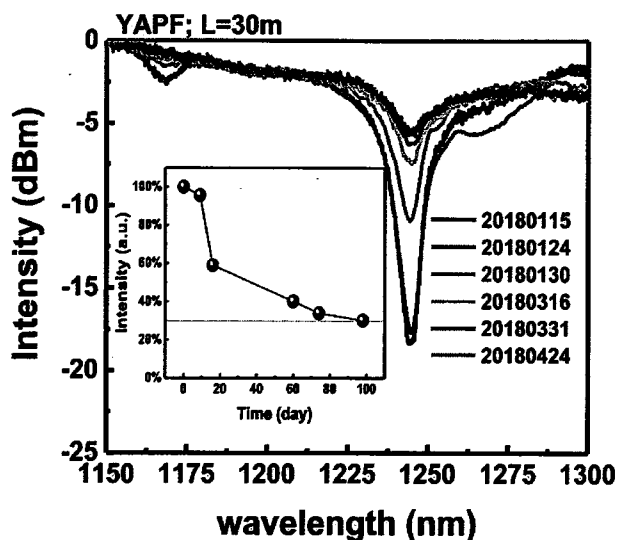


图 5.6 载氢 YAPF 光纤透过谱随时间的演变，插图为载体光纤在 1240 nm 处氢气吸收峰归一化强度随时间的演变

Figure 5.6 Time-dependent transmission spectrum for H₂-loaded YAPF optical fibers, the inset is the evolution of normalized absorption intensity at 1240 nm of H₂ molecule for hydrogen-loaded optical fibers.

5.2.2 氢气气氛下热退火对掺 Yb³⁺石英光纤激光和耐辐射性能的影响

芯棒组成为 98.65SiO₂-1.2Al₂O₃-0.1Yb₂O₃-0.05Ce₂O₃，外掺氟降低芯棒折射率，使得理论组分中的 F/Si 质量比为 2%。采用 Sol-Gel 法结合粉末烧结法制备芯棒。将芯棒分成两段，其中一段不做任何处理，该芯棒拉制的光纤记为 P。另外一段芯棒在氢气气氛（95% N₂ + 5% H₂）下 900°C 退火 100 小时，该芯棒拉制的光纤记为样品 HT。将两段芯棒加工抛光成直径为 2.5 mm 小圆棒作为纤芯，

八边形纯石英玻璃为包层，利用管棒法拉制光纤。光纤参数如下：芯径 20 μm ，内包层 400 μm ，外包层 600 μm 。

图 5.7 (a) 和 (b) 分别为原始光纤 (P) 辐射前后的激光斜率效率和损耗谱。图 5.7 (c) 和 (d) 分别为氢气退火光纤 (HT) 辐射前后的激光斜率效率和损耗谱。

从图 5.7 (a) (c) 可以看出，辐射前激光斜率效率由 P 光纤的 37% 下降到 HT 光纤的 20%，下降了 46 个百分点。从图 5.7 (b) (d) 可以看出，辐射前的光纤损耗由 P 光纤的 0.47 dB/m 增加到 HT 光纤的 0.84 dB/m，增加了 1.8 倍。这主要是因为氢气气氛下退火导致大量的 OH 产生，它的一个特征吸收峰位于 1.38 μm 处，如图 5.7 (d) 所示。此外，氢气退火还会还原出一些低价态离子，如 Yb²⁺、Ce³⁺、Fe²⁺ 离子。Yb²⁺、Ce³⁺ 和杂质 Fe³⁺ 离子的吸收位于紫外可见波段，对 1 μm 波段损耗影响不大。但由 Fe³⁺ 还原得到的 Fe²⁺ 离子吸收恰好位于 1 μm 波段^[161]，它的吸收会对光纤损耗产生显著影响。以上结果说明，在氢气气氛下热退火会明显恶化光纤的激光性能。

然而，在氢气气氛下热退火也有好的一方面，它可以明显提高光纤的抗辐射性能。在剂量率为 0.34 Gy/min，总剂量为 700 Gy 的 γ 射线辐照条件下，原始光纤的激光斜率效率从辐射前的 37% 下降到辐射后的 13%，下降了 65 个百分点。而氢气退火光纤的激光斜率效率从辐射前的 20% 下降到辐射后的 18%，下降了 10 个百分点。原始光纤的损耗从辐射前的 0.47 dB/m 增加到辐射后的 1.19 dB/m，增加了 1.5 倍。而氢气退火光纤的损耗从辐射前的 0.85 dB/m 增加到辐射后的 0.94 dB/m，仅增加 10%。

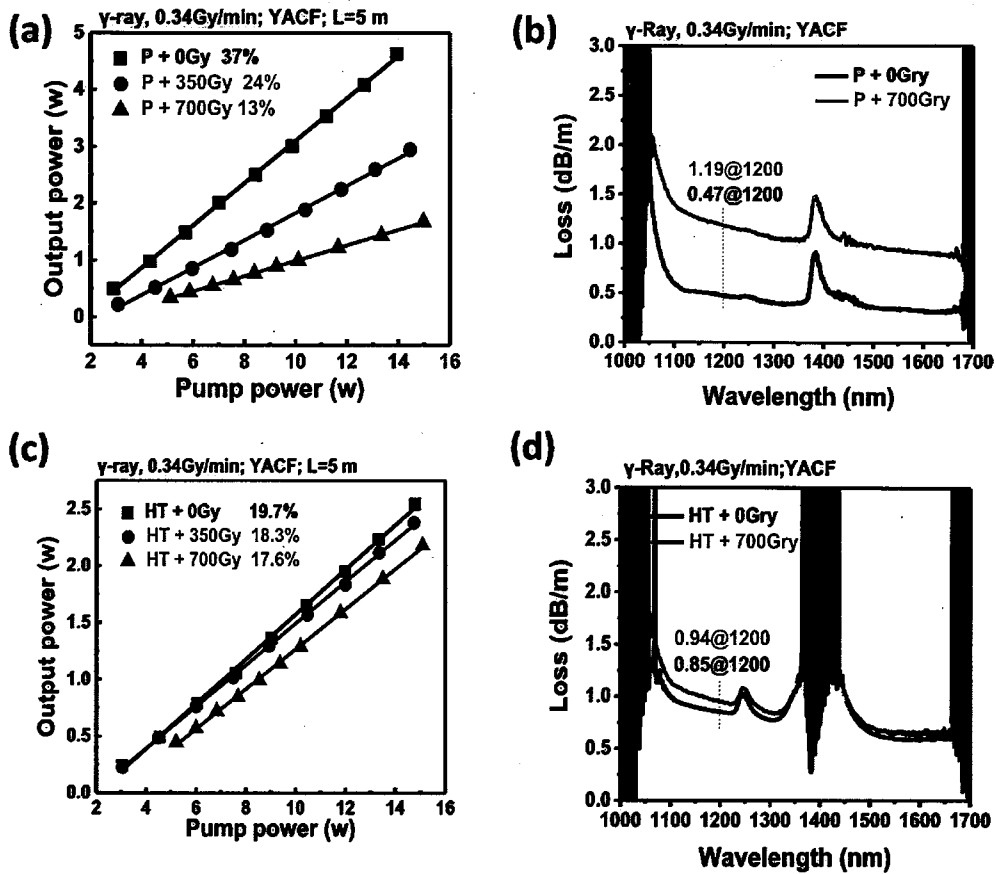


图 5.7 原始 (P) 和氢气退火 (HT) 光纤的激光斜率效率 (a, c) 和损耗谱 (b, d)

Figure 5.7 Laser slope efficiency (a, c) and loss spectrum (b, d) of pristine fiber (P) and thermal annealing fiber in hydrogen (HT)

5.2.3 氙气气氛下热退火对掺Yb³⁺石英光纤激光和耐辐射性能的影响

光纤预制棒采用 MCVD 结合溶液掺杂法制备。纤芯成分详见表 5.1, 样品编号为 YAPFC3。将芯棒分成两段: 其中一段不做任何处理, 该芯棒拉制的光纤记为样品 P; 另外一段芯棒在氙气气氛 (95% N₂ + 5% D₂) 和 900°C 条件下热退火 100 小时, 该芯棒拉制的光纤记为样品 DT。

图 5.8 (a) 和 (b) 分别为原始光纤 (P) 的激光斜率效率和损耗谱。图 5.8 (c) 和 (d) 分别为氙气退火光纤 (DT) 的激光斜率效率和损耗谱。

从图 5.8 (a) (c) 可以看出, 辐射前的光纤的斜率效率由 P 光纤的 76% 下降到 DT 光纤的 72%, 仅 5 个百分点。从图 5.8 (b) 和 (d) 可以看出, 辐射前的

光纤损耗由 P 光纤的 6 dB/km 增加到 DT 光纤的 20 dB/km, 增加了 2.3 倍。OH 吸收峰 (1.38 μm) 强度明显增加。这可能是由于氖气不纯, 导致退火后光纤中 OH 含量增加。此外, 在氖气气氛下退火必然会导致大量的 OD 产生。但 OD 吸收 (1.71 μm) 相对 OH 吸收 (1.38 μm) 出现红移。而且 MCVD 光纤中杂质 Fe³⁺ 非常少。因此, 氖气气氛退火对光纤 1 μm 波段损耗和激光斜率效率没有产生特别大的负面影响。

在氖气气氛下热退火正面的影响在于, 它可以明显提高光纤的抗辐射性能。在剂量率为 0.34 Gy/min, 总剂量为 350 Gy 的 γ 射线辐照条件下, 原始光纤的激光斜率效率从辐射前的 76% 下降到辐射后的 11%, 下降了 85 个百分点。氖气退火光纤的激光斜率效率从辐射前的 72% 下降到辐射后的 66%, 仅下降 8 个百分点。原始光纤的损耗从辐射前的 6 dB/km 增加到辐射后的 227 dB/km, 增加了 38 倍。而氖气退火光纤的损耗从辐射前的 20 dB/m 增加到辐射后的 50 dB/m, 仅增加 2.5 倍。

当 γ 射线辐照总剂量达到 700 Gy 时, 未氖气退火光纤已经完全没有激光输出。而氖气退火光纤的激光斜率效率从辐射前的 72% 下降到辐射后的 52%, 下降 27 个百分点。氖气退火光纤的损耗从辐射前的 20 dB/m 增加到辐射后的 70 dB/m, 仅增加 3.5 倍。

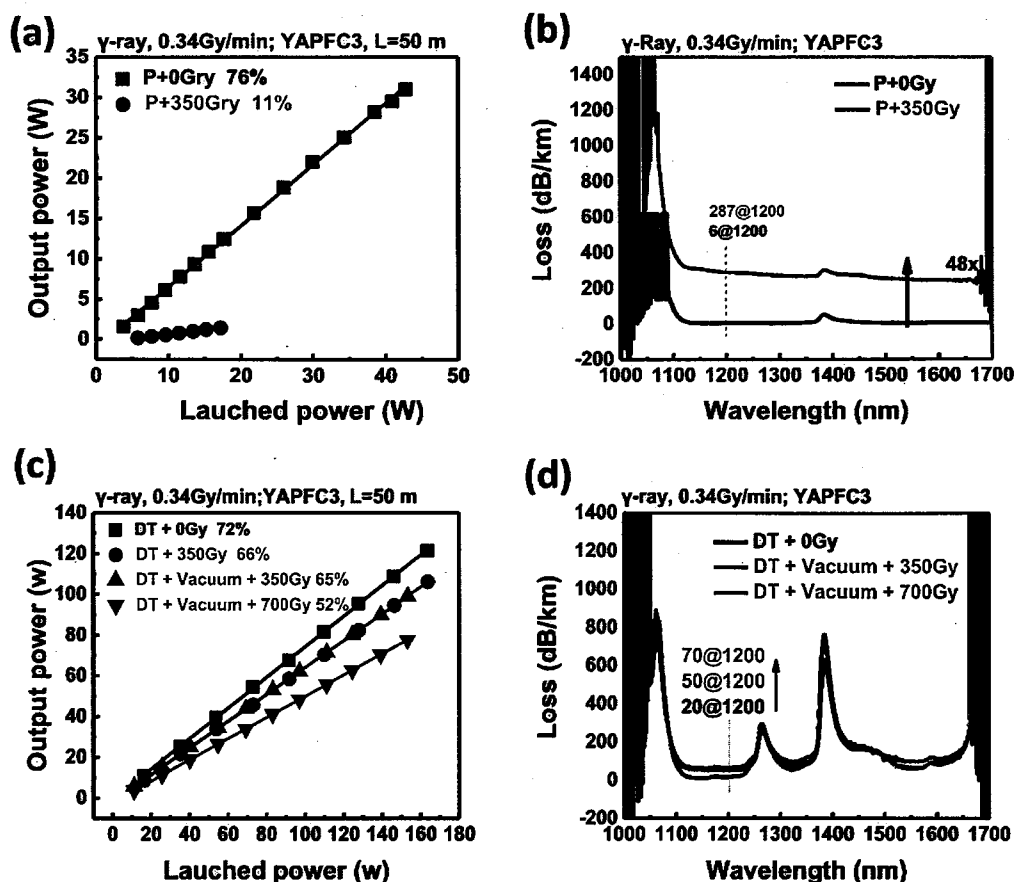


图 5.8 原始 (P) 和氘气退火 (DT) 光纤的激光斜率效率 (a, c) 和损耗谱 (b, d)

Figure 5.8 Laser slope efficiency (a, c) and loss spectrum (b, d) of pristine fiber (P) and thermal annealing fiber in deuterium (DT)

5.3 本章小结

本章主要研究了辐射条件、纤芯组分、预处理方法对掺 Yb³⁺石英光纤耐辐射性质的影响, 得出以下主要结论:

(1) 掺 Yb³⁺石英光纤的辐射诱导损耗 (RIA) 对辐射总剂量和剂量率非常敏感, 对辐射源的类型 (X 或 γ 射线) 不敏感。

(2) 普通掺 Yb³⁺石英光纤的辐射诱导损耗 (RIA) 值比无源光纤的 RIA 值大三个数量级以上。360 Gy 伽马射线辐射后, Yb³⁺/Al³⁺/F⁻、Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺/F⁻、

Yb³⁺/Al³⁺/P⁵⁺/Ce³⁺/F⁻共掺石英光纤的 RIA 值分别为 2.42、1.1、0.23 dB/m。可见共掺 P⁵⁺和 Ce³⁺可以显著提高 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英光纤的抗辐射性能。且引入 P⁵⁺和 Ce³⁺不会恶化辐射前 Yb³⁺/Al³⁺共掺石英光纤的激光性能。

(3) 载氢 (H₂) 和载氘 (D₂) 都可以显著提高掺 Yb³⁺石英光纤的耐辐射性能。然而, H₂ 分子在 1.24 μm 处强烈的吸收峰 (~200 dB/km) 会明显降低辐射前掺 Yb³⁺石英光纤的激光斜率效率 (83%→59%)。D₂ 分子在 1.71 μm 处强烈的吸收峰 (~400 dB/km) 对辐射前掺 Yb³⁺石英光纤的激光斜率效率的影响相对较小 (84%→71%)。此外, H₂ 分子在常温常压下仅三个月时间就从光纤中扩散出 70% 以上。很显然, 为提高载氢 (H₂) 或载氘 (D₂) 光纤的长期稳定性, 必须考虑采用气密性的涂覆层材料 (如镀碳、镀金属) 代替普通的高分子基涂覆层。

(4) 对 Sol-Gel 法制备的预制棒在氢气气氛下热退火预处理, 可以显著提高光纤的抗辐射性能。但氢气退火过程中引入的羟基和低价态离子 (如 Fe²⁺和 Yb²⁺) 使得辐射前光纤损耗急剧增加、激光斜率效率明显下降 (37%→20%)。

(5) 对 MCVD 法制备的预制棒在氘气气氛下热退火预处理, 可以显著提高光纤的抗辐射性能, 且氘气退火过程中引入的 OD 或少量 OH 根不会对辐射前光纤的损耗和激光斜率效率产生明显的负面影响 (76%→72%)。该光纤经 700 Gy 伽马射线辐射后, 激光斜率效率仅从辐射前的 72% 下降到辐射后的 52%, 下降了 28 个百分点。该光纤的耐辐射性能完全可以满足激光器在地球同步轨道服役七年的总剂量需求 (≤500 Gy)。

第6章 结论与展望

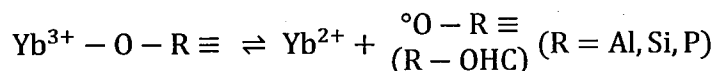
6.1 结论

本论文以掺 Yb^{3+} 石英玻璃的辐致暗化机理研究为主线, 同时兼顾掺 Yb^{3+} 石英玻璃的光谱和耐辐射性质。采用溶胶凝胶 (Sol-Gel) 结合真空烧结法制备含不同共掺元素 (Al、P、F、Ce) 的掺 Yb^{3+} 石英玻璃。在不同温度、不同气氛条件下对掺 Yb^{3+} 石英玻璃进行热退火预处理, 目的是改变玻璃的假想温度。采用 193 nm 激光器、X 射线、 γ 射线作为辐照源。系统研究了玻璃组分和假想温度对掺 Yb^{3+} 石英玻璃的结构、光谱性质、耐辐射性质的影响。在玻璃研究基础上, 采用改进的化学气相沉积 (MCVD) 法结合高温拉丝工艺制备掺 Yb^{3+} 石英光纤。对光纤预制棒在不同气氛下进行热退火预处理。对光纤在不同气氛下进行载气预处理。系统研究了辐射条件、纤芯成分和预处理方法对掺 Yb^{3+} 石英光纤耐辐射性质的影响。得出以下主要结论:

(1) Yb^{3+} 离子的光谱性质与它的局部结构密切相关。脉冲 EPR 测试表明, 在 Yb_2O_3 掺杂摩尔量相同前提下, 磷酸盐玻璃和铝酸盐玻璃对 Yb^{3+} 团簇的分散能力远高于 SiO_2 玻璃。共掺磷或铝可以明显降低 Yb^{3+} 离子在石英玻璃中的团簇程度, 且等摩尔量的磷比铝分散 Yb^{3+} 团簇的能力更强。在掺 Yb^{3+} 磷酸盐玻璃 (PG) 和铝酸盐 (AG) 玻璃中, 分别以 Yb-O-Al 和 Yb-O-P 连接为主, 不存在 Yb-O-Yb 连接。在 Yb^{3+} 单掺石英玻璃 (SY) 中, 存在大量的 Yb-O-Si 连接和少量的 Yb-O-Yb 连接。在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 双掺石英玻璃 (SYA2) 中, Yb^{3+} 离子处于 Yb-O-Al 和 Yb-O-Si 的混合配位环境中, 同时还存在极少量 Yb-O-Yb 连接。在 $\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 双掺石英玻璃 (SYP) 中, 只存在 Yb-O-P 连接, 没有 Yb-O-Yb 连接, 即 Yb^{3+} 在 SYP 和 PG 样品中的局部环境几乎完全一致。光谱测试表明, SYP 和 PG 样品归一化的 Yb^{3+} 离子吸收和发射谱形状, 及荧光寿命值也几乎完全一致。SYA2 样品归一化的 Yb^{3+} 离子吸收和发射谱形状, 及荧光寿命值介于 SY 和 AG 样品之间。

(2) Yb^{2+} 离子和氧空穴中心 (Oxygen Hole Center, OHC) 缺陷对是掺镱石英玻璃辐致暗化的主要原因。掺 Yb^{3+} 石英玻璃强烈的紫外吸收主要起源于 O^{2-}

→Yb³⁺ 的电荷迁移(CT)跃迁, CT 带的位置与 Yb³⁺ 的次近邻原子的电负性有关。电负性越大, CT 带能量越高。吸收峰位于 5.2、5.8、6.3 eV 处的 CT 带分别对应 Yb-O-Al、Yb-O-Si、Yb-O-P 连接。采用 193 nm 的准分子激光器激发掺 Yb³⁺ 石英玻璃的 CT 带导致 Yb²⁺ 和 OHC 缺陷对形成, 相应的化学反应式可以表示为:



式中 “ $\circ$ ” 和 “ $\equiv$ ” 分别代表一个空穴和三个与 R 相连接的桥氧。

原位的紫外激发荧光光谱和 CW-EPR 测试表明, 辐致 Yb²⁺ 和 OHC 缺陷对的形成与 Yb³⁺ 周围配体的电荷量有关。当 Yb³⁺ 配位于电负性的 [AlO_{4/2}]⁻ 基团时, [AlO_{4/2}]⁻ 在辐射过程中容易俘获一个空穴 (即释放出一个电子) 变成铝氧空穴中心 (Al-OHC), 释放出的电子被 Yb³⁺ 俘获导致大量 Yb³⁺ 被还原为 Yb²⁺; 当 Yb³⁺ 配位于电中性的 [SiO_{4/2}]⁰ 基团, 辐致 Yb²⁺ 和 Si-OHC 缺陷对明显减少; 当 Yb³⁺ 配位与电中性的 [O=P_{3/2}]⁰ 基团 (即 P⁽³⁾ 基团) 时, 由于 P⁽³⁾ 基团的 P=O 双键在辐射过程中非常容易断键, 起到吸收射线能量的作用。此外, P=O 双键在辐射过程中其自身就同时扮演电子俘获中心和空穴俘获中心的角色。因此, 在 Yb³⁺/P⁵⁺ 共掺石英玻璃中辐致 Yb²⁺ 和稳态 r-POHC 缺陷对含量最低。

(3) P/Al 共掺比例对掺 Yb³⁺ 石英玻璃的结构、光谱和耐辐射性质有显著的影响。 P/Al 共掺比例增加, Yb³⁺ 的吸收和发射截面下降, 荧光寿命增长; 同时辐射引入的 Yb²⁺ 和 OHC 缺陷对减少, 玻璃的抗辐射性能增加。

当 P/Al < 1 时, 铝和磷优先形成电中性的 [AlPO₄]⁰ 单元环绕在 Yb³⁺ 离子周围, 多余的铝主要以电负性的 [AlO_{4/2}]⁻ 单元环绕在 Yb³⁺ 离子周围。Yb³⁺ 和 [AlO_{4/2}]⁻ 在辐射过程分别俘获电子和空穴, 导致大量 Yb²⁺ 和 Al-OHC 形成;

当 P/Al = 1 时, Yb³⁺ 周围主要是电中性的 [AlPO₄]⁰ 基团。[AlPO₄]⁰ 与 [SiO_{4/2}]⁰ 结构类似, 在辐射过程中不易得失电子。因此, 铝和磷等掺在一定程度上可以提高掺 Yb³⁺ 石英玻璃的抗辐射性能;

当 P/Al > 1 时, 绝大部分铝和磷优先形成电中性的 [AlPO₄]⁰ 结构单元处于远离 Yb³⁺ 离子的位置。而多余的磷以大量电中性的 [O=P-O_{3/2}]⁰ (即 P⁽³⁾ 基团) 和少量电负性的 [(O)₂-P-O_{2/2}]⁻ (即 P⁽²⁾ 基团) 环绕在 Yb³⁺ 离子周围。即过量的磷倾向于形成一个溶剂壳结构包裹 Yb³⁺, 使得 Yb³⁺ 离子的非对称程度下降。此外, P⁽³⁾ 基

团使得 Yb^{3+} 离子周围局部声子能量增加。因此, 相对 $\text{P}/\text{Al} \leq 1$ 样品, Yb^{3+} 在 $\text{P}/\text{Al} > 1$ 样品中的吸收和发射截面明显下降, 荧光寿命明显增长。在辐射过程中, Yb^{3+} 和 $\text{P}^{(2)}$ 基团分别通过俘获电子和空穴, 导致 Yb^{2+} 和稳态 r-POHC 形成。 $\text{P}^{(3)}$ 基团的 $\text{P}=\text{O}$ 双键通过俘获电子变成 P_2 色心, 通过俘获空穴变成 P_1 和亚稳态 l-POHC 色心。

(4) 改变退火温度、退火气氛、氟含量均可以改变掺 Yb^{3+} 石英玻璃的假想温度 (T_f), T_f 对玻璃的结构、光谱和耐辐射性质有显著影响。 FTIR 和 Raman 光谱测试表明玻璃的 T_f 越小, $\langle \text{Si-O-Si} \rangle$ 平均键角越大且分布范围越窄, 玻璃的结构混乱度越小; 吸收和发射谱测试表明玻璃的 T_f 越小, Yb^{3+} 周围的晶体场强度和非对称性程度越小, Yb^{3+} 的吸收和发射截面越小, 荧光寿命越大; Raman、NMR、CW-EPR 和吸收光谱测试表明平面三元环 (D_2) 和平面四元环 (D_1) 是形成 $\text{Si-E}^{\cdot}$ 和 NBOHC 色心的前驱体, 四配位铝 (Al^{IV}) 是形成 Al-OHC 色心的前驱体。变温热退火可以改变 Yb^{3+} 单掺石英玻璃的 T_f 。当玻璃结构弛豫达到平衡态时, 玻璃的 T_f 等于退火温度。退火温度越低, 结构弛豫达到平衡态的时间越长 ($15 \text{ h @ } 1200^\circ\text{C} \rightarrow 500 \text{ h @ } 900^\circ\text{C}$), 结构弛豫速率越慢; T_f 越小, Yb^{3+} 单掺石英玻璃中 D_1 和 D_2 基团越少, 抗辐射性能越好。氢气气氛下热退火可以促进 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 三掺石英玻璃在 900°C 退火过程中发生结构弛豫, 大大缩短结构弛豫达到平衡态的时间 ($500 \text{ h} \rightarrow 100 \text{ h}$), 降低玻璃的 T_f 和玻璃中 D_1 、 D_2 和 Al^{IV} 基团含量, 增加玻璃中低价态稀土离子 (Ce^{3+} 、 Yb^{2+}) 含量, 显著提高玻璃的抗辐射性能。增加氟含量可以促进 $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{F}$ 四掺石英玻璃在从熔体到块体玻璃的冷却过程中发生结构弛豫, 降低玻璃的 T_f 和玻璃中 D_1 、 D_2 和 Al^{IV} 基团含量, 提高玻璃的抗辐射性能。另外, 共掺氟是一种化学退火方法, 可以避免玻璃在传统热退火过程中出现分相和析晶等负面影响。

(5) 辐射条件、纤芯组分、预处理方法对掺 Yb^{3+} 石英光纤耐辐射性质有显著影响。 研究表明掺 Yb^{3+} 石英光纤的辐射诱导损耗 (RIA) 对辐射总剂量和剂量率非常敏感, 但对辐射源的类型 (X 或 γ 射线) 不敏感。在相同辐射条件下, $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}/\text{F}$ 共掺石英光纤的 RIA 值随着 P^{5+} 和 Ce^{3+} 的加入逐渐降低。载氢 (H_2) 和载氘 (D_2) 都可以显著提高掺 Yb^{3+} 石英光纤的耐辐射性能, 但缺点是 H_2 或

D₂ 分子易扩散到光纤外, 导致光纤的抗辐射性能失效。此外, 载 H₂ 会明显降低辐射前掺 Yb³⁺石英光纤的激光斜率效率 (83%→59%)。载 D₂ 对辐射前掺 Yb³⁺石英光纤的激光斜率效率的影响相对较小 (84%→71%)。对 Sol-Gel 法制备的预制棒在氢气气氛下进行热退火预处理, 可以显著提高光纤的抗辐射性能, 但氢气退火过程中引入的羟基和低价态离子 (如 Fe²⁺和 Yb²⁺) 使得辐射前光纤损耗急剧增加、激光斜率效率明显下降 (37%→20%)。对 MCVD 法制备的预制棒在氩气气氛下进行热退火预处理, 可以显著提高掺 Yb³⁺石英光纤的抗辐射性能, 且不会对辐射前光纤的损耗和激光斜率效率产生明显的负面影响 (76%→72%)。700 Gy 伽马辐照后, 该光纤的激光效率仅下降 28% (72%→52%)。该光纤的抗辐射性能已满足激光器在地球同步轨道上工作 7 年的辐射总剂量要求 (≤500 Gy)。

6.2 主要创新点

(1) 机理研究的创新: 首次从 Yb³⁺离子局部结构、玻璃网络结构、辐射诱导点缺陷等原子级微观尺度出发, 系统研究了掺 Yb³⁺石英光纤的辐致暗化机理。从源头上找到提高掺 Yb³⁺石英光纤耐辐射性能的解决方案; (J. Phys. Chem. B 2018, 122, 2809–2820)

(2) 工艺方法的创新: 首次采用在氩气气氛下热退火预制棒的方法, 成功制备出一根超级抗辐射的掺镱石英光纤, 满足激光器在地球同步轨道上工作 7 年的辐射总剂量要求; (专利和论文待发表)

(3) 研究内容的系统性: 系统研究了玻璃组分-结构-光谱和耐辐射性质之间的关系, 以及假想温度-结构-光谱和耐辐射性质之间的关系。(J. Non-Cryst. Solids, 2019, 512, 53–59; J. Appl. Phys. 2016, 120, 153101-153108; J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 1–12)

6.3 不足之处和下一步研究建议

(1) 开展在线测试。 光纤的暗化与漂白是一个动态平衡过程。在非辐射环境下, 泵浦光既可以诱导掺镱光纤出现光子暗化效应, 又可以在一定程度上漂白

暗化的光纤。相应地,在辐射环境中,泵浦光也会对掺镱光纤的暗化程度产生影响。因此,开展掺镱石英光纤在泵浦过程中,同时在辐照环境下的原位在线测试,更加接近实际工作环境,其现实意义更大;

(2) 研究温度对掺镱光纤激光和耐辐射性能的影响。 Yb^{3+} 的4f轨道电子在不同 Stark 能级的分布遵循玻尔兹曼分布,与温度密切相关。此外,辐致缺陷的稳定性严重依赖于外界温度。太空环境温差大($\pm 200^\circ\text{C}$),有必要系统研究温度对掺 Yb^{3+} 石英光纤的激光和耐辐射性质影响。

(3) 更换涂覆层和内包层材料,优化光纤结构。传统的丙烯酸脂涂覆层耐温性不超过 85°C ,且在大剂量辐射过程存在变黄、变脆的风险。太空环境温差大($\pm 200^\circ\text{C}$),应该考虑选用耐高温涂覆层材料,如聚酰亚胺(耐温 $\leq 300^\circ\text{C}$)、铝涂覆(耐温 $\leq 400^\circ\text{C}$)。气密性的铝涂层还可以抑制载气光纤中的 H_2 或 D_2 外溢。此外,采用掺氟石英玻璃作为内包层、优化光纤结构在一定程度上可以进一步提高光纤的抗辐射性能。

(4) 研制耐辐射掺镱保偏光纤。掺镱保偏光纤为实现激光相干合束创造了条件,且在太空有诸多应用。共掺硼可以引入应力保偏,但硼的引入必然会对掺镱光纤的激光和耐辐射性能产生影响。新型的光纤结构可以引入结构保偏,同时微结构光纤的抗辐射性能优于传统的双包层光纤。因此,开展耐辐射掺镱保偏光纤研制意义重大。

(5) 扩展研究对象。掺 Er^{3+} (EDF)、掺 Tm^{3+} (TDF) 石英光纤在面向空间应用的光纤陀螺仪、遥感等领域有重要应用。光纤布拉格光栅 (FBG) 在航天器的温度、压力、振动等传感等方面有重要应用。由于不同光纤的玻璃组分、工作波长及单模截止频率所需的数值孔径不同。尽管本文所提出的预处理方法在提高掺 Yb^{3+} 石英光纤 (YDF) 抗辐射性能方面非常有效,然而这些方法在提高 EDF、TDF 和 FBG 的抗辐射性能方面是否有效有待进一步研究。