



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108439789 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810256928.4

(22)申请日 2018.03.27

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 董国平 康世亮 黄雄健 杨中民
邱建荣

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 陈文姬

(51)Int.Cl.

C03B 37/027(2006.01)

C03B 37/012(2006.01)

C03C 13/04(2006.01)

H01S 3/067(2006.01)

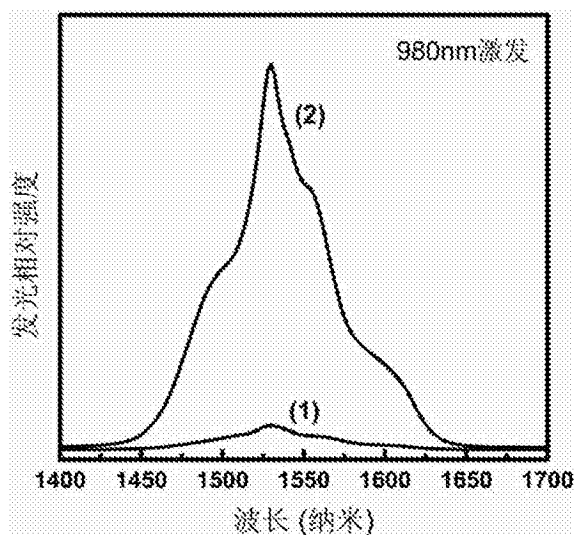
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种透明纳米晶复合玻璃光纤及制备方法,包括以下步骤:(1)制备 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 荧光纳米晶;(2)制备锆铈酸盐纤芯玻璃,研磨成粉末;(3)将荧光纳米晶和玻璃粉末混合均匀并充分球磨;(4)制备包层玻璃管,其软化温度高于荧光纳米晶复合玻璃的熔融温度;(5)将步骤(3)得到的颗粒填充到包层玻璃管中,形成预制棒;(6)拉制光纤。本发明工艺简单,制备过程可在低温下进行,能够有效避免元素的扩散,很好保持荧光纳米晶的初始形貌和光学性能,制备的荧光纳米晶复合玻璃光纤透光性能良好,可实现高效发光,在光纤放大器、可调谐光纤激光器等领域具有重要的应用前景。



1. 一种透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备尺寸分布均匀、分散性良好的荧光纳米晶;

所述荧光纳米晶为 $Y_2O_3:Er^{3+}$;

(2) 利用熔融-淬冷法制备纤芯玻璃,然后在玛瑙研钵中研磨成粉末;

所述纤芯玻璃为锗碲酸盐玻璃,各组分摩尔百分比为: $GeO_2:5\%-30\%$, $ZnO:5\%-35\%$, $Na_2O:2\%-30\%$, TeO_2 :余量;

(3) 将荧光纳米晶和步骤(2)得到的纤芯玻璃粉末混合后置于球磨机中充分研磨,得到尺寸分布均匀的颗粒;

(4) 利用熔融-淬冷法制备包层玻璃管;包层玻璃管的组分摩尔百分比为: $BaO:5\%-25\%$, $Ga_2O_3:7\%-25\%$, $La_2O_3:3\%-18\%$, GeO_2 :余量;

(5) 将步骤(3)得到的颗粒填充到步骤(4)制备的包层玻璃管中,同时包层玻璃管底部用玻璃细棒封住,形成预制棒;

(6) 将步骤(5)得到的预制棒置于拉丝塔内,升温到包层管的软化温度,此时纤芯中颗粒处于熔融态,拉制光纤。

2. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,所述包层玻璃管软化温度略高于荧光纳米晶复合玻璃的熔融温度。

3. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的荧光纳米晶的尺寸为10-500nm。

4. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述利用熔融-淬冷法制备纤芯玻璃,具体为:

在600-1200℃进行熔融,保温15-180min。

5. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述尺寸分布均匀的颗粒中,荧光纳米晶和纤芯玻璃粉末的质量百分比为:荧光纳米晶:0.1%-30%,玻璃粉末:70%-99.9%。

6. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述研磨,具体为:研磨6-24h。

7. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述利用熔融-淬冷法制备包层玻璃管,具体为:

在1200-1500℃进行熔融,保温60-240min,并在500-600℃退火,退火时间为80-200h。

8. 根据权利要求1所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,其特征在于,步骤(6)所述拉制光纤,具体为:

升温到700-900℃,保温5-20min后进行光纤拉制。

9. 权利要求1~8任一项所述的方法得到的透明纳米晶复合玻璃光纤。

10. 权利要求9所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的应用,其特征在于,用于制备光纤放大器、可调谐光纤激光器。

一种透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光纤的制备领域,特别涉及一种透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法。

背景技术

[0002] 稀土由于其能级丰富、吸收能力强、转换效率高等特点,已经受到了研究者的广泛关注。他们所处基质条件的优劣决定了发光效率的高低。目前对基质材料的研究多集中于玻璃和晶体材料,虽然玻璃材料易于加工,可拉制光纤,但是发光效率较低,很难实现激光的输出;晶体材料虽然在发光效率上具有很大的优势,但是不易加工,很难制备成高质量的光纤,这就限制了其在光纤器件中的应用。

[0003] 荧光纳米晶复合玻璃结合了晶体材料发光效率高和玻璃易于拉制光纤的优点,有望在光纤器件中得到应用。但是荧光纳米晶复合玻璃光纤存在很多挑战性的问题,一方面,荧光纳米晶和玻璃复合后由于荧光纳米晶和玻璃基质界面的散射效应可能会导致玻璃的透过性能急剧降低,从而使光纤的传输损耗大大增加,很难制备出高质量的荧光纳米晶复合玻璃光纤。另一方面,目前报道的荧光纳米晶复合玻璃光纤采用两步法制备,首先将荧光纳米晶和玻璃复合形成大块的荧光纳米晶复合玻璃,然后将其加工成预制棒在拉丝塔内拉制光纤。但是这种方法工艺复杂,耗时长,所需原料多,并且制备过程中荧光纳米晶经历了两次高温条件,极易导致荧光纳米晶的熔蚀,使得稀土离子所处环境从晶体材料变为玻璃基质,荧光纳米晶复合玻璃光纤发光效率高的优势也随即消失,严重影响光纤的光学特性,不利于实际应用。所以合理设计荧光纳米晶和玻璃基质材料以及开发新型的光纤拉制技术是制备高质量荧光纳米晶复合玻璃光纤的关键。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的上述缺点与不足,本发明的目的在于提供一种透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,可在低温制备,有效避免纳米晶的熔蚀和元素的扩散,很好保持了纳米晶的初始形貌和光学性能,且制备方法工艺简单,制备时间短,所需原料少,提高光纤制备的效率。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制备得到的透明纳米晶复合玻璃光纤。

[0006] 本发明的再一目的在于提供上述制备方法制备得到的透明纳米晶复合玻璃光纤的应用。

[0007] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0008] 一种透明纳米晶复合玻璃光纤的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 制备尺寸分布均匀、分散性良好的荧光纳米晶;

[0010] 所述荧光纳米晶为 $Y_2O_3:Er^{3+}$;

[0011] (2) 利用熔融-淬冷法制备纤芯玻璃,然后在玛瑙研钵中研磨成粉末;

[0012] 所述纤芯玻璃为锗磷酸盐玻璃,各组分摩尔百分比为: $GeO_2:5\%-30\%$, $ZnO:5\%-$

35%, Na₂O: 2%-30%, TeO₂: 余量;

[0013] (3) 将荧光纳米晶和步骤(2)得到的纤芯玻璃粉末混合后置于球磨机中充分研磨, 得到尺寸分布均匀的颗粒;

[0014] (4) 利用熔融-淬冷法制备包层玻璃管; 包层玻璃管的组分摩尔百分比为: BaO: 5%-25%, Ga₂O₃: 7%-25%, La₂O₃: 3%-18%, GeO₂: 余量;

[0015] (5) 将步骤(3)得到的颗粒填充到步骤(4)制备的包层玻璃管中, 同时包层玻璃管底部用玻璃细棒封住, 形成预制棒;

[0016] (6) 将步骤(5)得到的预制棒置于拉丝塔内, 升温到包层管的软化温度, 此时纤芯中颗粒处于熔融态, 拉制光纤。

[0017] 所述包层玻璃管软化温度略高于荧光纳米晶复合玻璃的熔融温度。

[0018] 步骤(1)所述的荧光纳米晶的尺寸为10-500nm。

[0019] 步骤(2)所述利用熔融-淬冷法制备纤芯玻璃, 具体为:

[0020] 在600-1200℃进行熔融, 保温15-180min。

[0021] 步骤(3)所述尺寸分布均匀的颗粒中, 荧光纳米晶和纤芯玻璃粉末的质量百分比为: 荧光纳米晶: 0.1%-30%, 玻璃粉末: 70%-99.9%。

[0022] 步骤(3)所述研磨, 具体为: 研磨6-24h。

[0023] 步骤(4)所述利用熔融-淬冷法制备包层玻璃管, 具体为:

[0024] 在1200-1500℃进行熔融, 保温60-240min, 并在500-600℃退火, 退火时间为80-200h。

[0025] 步骤(6)所述拉制光纤, 具体为:

[0026] 升温到700-900℃, 保温5-20min后进行光纤拉制。

[0027] 所述的方法得到的透明纳米晶复合玻璃光纤。

[0028] 所述的透明纳米晶复合玻璃光纤的应用, 用于制备光纤放大器、可调谐光纤激光器。

[0029] 与现有技术相比, 本发明具有以下优点和有益效果:

[0030] (1) 本发明通过纤芯材料和包层玻璃的组分设计, 可在低温制备, 有效避免纳米晶的熔蚀和元素的扩散, 很好保持了纳米晶的初始形貌和光学性能。

[0031] (2) 本发明的制备方法工艺简单, 利用较高软化温度的玻璃作为包层管, 拉制光纤时, 纤芯材料处于熔融态, 使得荧光纳米晶很好分散在基质玻璃中, 然后通过快速冷却获得目标光纤, 这样一步制备出荧光纳米晶复合玻璃光纤, 制备时间短, 所需原料少, 提高光纤制备的效率。

[0032] (3) 本发明的荧光纳米晶复合玻璃光纤, 透光性能好, 发光强度高, 有望在光纤放大器、可调谐光纤激光器等领域获得应用。

附图说明

[0033] 图1为本发明的实施例制备的Y₂O₃:7%Er³⁺荧光纳米晶的扫描电镜图。

[0034] 图2为本发明的实施例制备的Y₂O₃:7%Er³⁺荧光纳米晶复合玻璃光纤的截面光学显微图。

[0035] 图3为本发明的实施例制备的Y₂O₃:7%Er³⁺荧光纳米晶复合玻璃光纤的透射电镜

图。

[0036] 图4为本发明的实施例制备的 $Y_2O_3:7\%Er^{3+}$ 荧光纳米晶复合玻璃光纤的荧光光谱图,其中(1)为玻璃光纤(表1样品2中 $5Y_2O_3:7\%Er^{3+}$ 纳米晶完全熔蚀到玻璃基质中,再拉光纤得到的样品)的荧光光谱,(2)为荧光纳米晶复合玻璃光纤的荧光光谱。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0038] 实施例

[0039] (1) $Y_2O_3:7\%Er^{3+}$ 荧光纳米晶的制备:

[0040] 利用共沉淀方法制备,首先按照化学计量比混合相应的阳离子溶液,同时进行磁力搅拌,搅拌10min后加入适量的 $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (CTAB)。随后将混合溶液置于80KHz的频率下超声15min,加入适量的 $CO(NH_2)_2$ 并以相同的频率超声1h,接着将混合溶液加热到90℃保温1.5h,得到白色沉淀。然后用蒸馏水和无水乙醇对白色沉淀洗涤离心若干次,得到的产物在70℃下烘干12h,将其置于箱式炉中以3℃/min的速率升温到500-1200℃热处理2h,获得的 $Y_2O_3:7\%Er^{3+}$ 荧光纳米晶的形貌如图1所示。

[0041] (2) 纤芯玻璃和包层玻璃管的制备:

[0042] (2-1) 采用熔融-淬冷法制备,按照表1所述的纤芯玻璃和包层玻璃的各组分摩尔百分比、制备工艺分别制备纤芯玻璃和包层玻璃样品。

[0043] (2-2) 将纤芯玻璃在玛瑙研钵中研磨成粉末,备用。

[0044] (2-3) 将包层玻璃在机床上加工成圆柱棒状,并抛光。

[0045] (2-4) 在包层玻璃棒中心沿轴向钻孔,并将内壁抛光,然后依次用浓度为2mol/L的盐酸、无水酒精进行清洗,得到包层玻璃管。

[0046] (3) 预制棒的制备:

[0047] (3-1) 按表1所述的 $Y_2O_3:7\%Er^{3+}$ 荧光纳米晶和纤芯玻璃的质量百分比、研磨时间,将其充分混合得到尺寸分布均匀的颗粒。

[0048] (3-2) 将(3-1)中得到的颗粒填充到步骤(2)的包层玻璃管中,同时包层玻璃管底部用玻璃细棒封住,制得光纤预制棒。

[0049] (4) 光纤拉制:

[0050] 将预制棒放入拉丝塔内,按照表1所述的拉制工艺拉制光纤。

[0051] 表1本实施例制备的光纤纤芯玻璃、包层玻璃的各组分摩尔百分比(mol%),玻璃制备工艺,荧光纳米晶和纤芯玻璃质量百分比(wt%),研磨时间,拉制工艺及发光情况

序号	玻璃各组分摩尔百分比(mol%)	玻璃制备工艺	$Y_2O_3:7\%Er^{3+}$ 纳米晶和纤芯玻璃质量百分比(wt%)	研磨时间	拉制工艺	1.53 μ m 发光
[0052]	纤芯玻璃 $65TeO_2-10GeO_2-20ZnO-5Na_2O$	熔融 $850^\circ C, 1h$				

[0053]	1	包层玻璃 65GeO ₂ -15BaO-15Ga ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	熔融 1400°C,2h 退火 580°C,156h	0.5(Y ₂ O ₃ :7%Er ³⁺) -99.5 纤芯玻璃	12h	850°C 保温 10min	显著 增强
	2	纤芯玻璃 65TeO ₂ -10GeO ₂ -15ZnO-10Na ₂ O	熔融 850°C,1h	5(Y ₂ O ₃ :7%Er ³⁺) -95 纤芯玻璃	12h	850°C 保温 10min	显著 增强
		包层玻璃 65GeO ₂ -10BaO-15Ga ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	熔融 1400°C,2h 退火 580°C,156h				
	3	纤芯玻璃 55TeO ₂ -15GeO ₂ -25ZnO-5Na ₂ O	熔融 800°C,1h	10(Y ₂ O ₃ :7%Er ³⁺) -90 纤芯玻璃	15h	830°C 保温 10min	显著 增强
		包层玻璃 60GeO ₂ -20BaO-10Ga ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	熔融 1350°C,2h 退火 550°C,144h				
	4	纤芯玻璃 55TeO ₂ -15GeO ₂ -20ZnO-10Na ₂ O	熔融 800°C,1h	15(Y ₂ O ₃ :7%Er ³⁺) -85 纤芯玻璃	15h	830°C 保温 10min	显著 增强
包层玻璃 60GeO ₂ -15BaO-20Ga ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃		熔融 1350°C,2h 退火 550°C,144h					
5	纤芯玻璃 40TeO ₂ -15GeO ₂ -25ZnO-20Na ₂ O	熔融 750°C,1h	20(Y ₂ O ₃ :7%Er ³⁺) -80 纤芯玻璃	20h	800°C 保温 10min	显著 增强	
	包层玻璃 50GeO ₂ -20BaO-15Ga ₂ O ₃ -15La ₂ O ₃	熔融 1300°C,3h 退火 530°C,140h					
6	纤芯玻璃 40TeO ₂ -10GeO ₂ -20ZnO-30Na ₂ O	熔融 750°C,1h	30(Y ₂ O ₃ :7%Er ³⁺) -70 纤芯玻璃	20h	800°C 保温 10min	显著 增强	
	包层玻璃 50GeO ₂ -25BaO-10Ga ₂ O ₃ -15La ₂ O ₃	熔融 1300°C,3h 退火 530°C,140h					

[0054] 对已制备好的光纤进行表征,图2为Y₂O₃:7%Er³⁺荧光纳米晶复合玻璃光纤(表1中样品2)的截面光学显微图,光纤透光性能良好,其中包层直径约125μm,纤芯直径约16μm,纤芯和包层界面清晰。图3为Y₂O₃:7%Er³⁺荧光纳米晶复合玻璃光纤(表1中样品2)的透射电镜图,其显示纳米晶的尺寸为70-90nm之间,说明纳米晶成功掺入到玻璃基质中,证明通过这种新型的光纤制备技术可拉制出质量较好的纳米晶复合玻璃光纤。图4为Y₂O₃:7%Er³⁺荧光纳米晶复合玻璃光纤(表1中样品2)的荧光光谱图,其中(1)为玻璃光纤(表1样品2中5Y₂O₃:7%Er³⁺纳米晶完全熔蚀到玻璃基质中,再拉光纤得到的样品)的荧光光谱,(2)为荧光纳米晶复合玻璃光纤的荧光光谱,从图中可以看出,相比于玻璃光纤的发光强度,荧光纳米晶复合玻璃光纤的发光强度得到显著的增强,其发光峰位在1.53μm处。

[0055] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

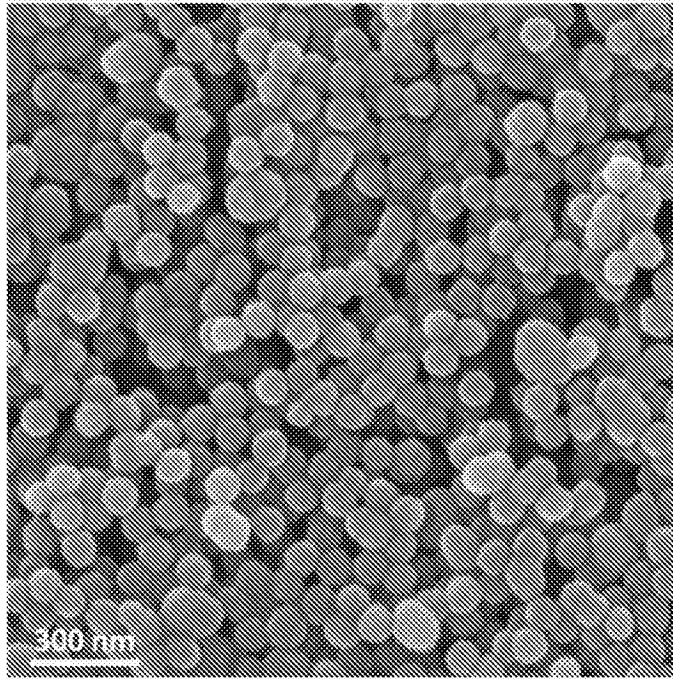


图1

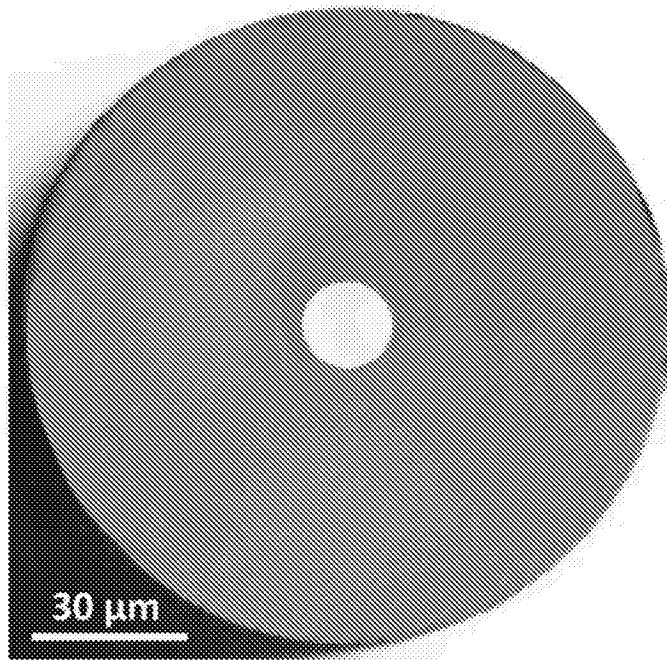


图2

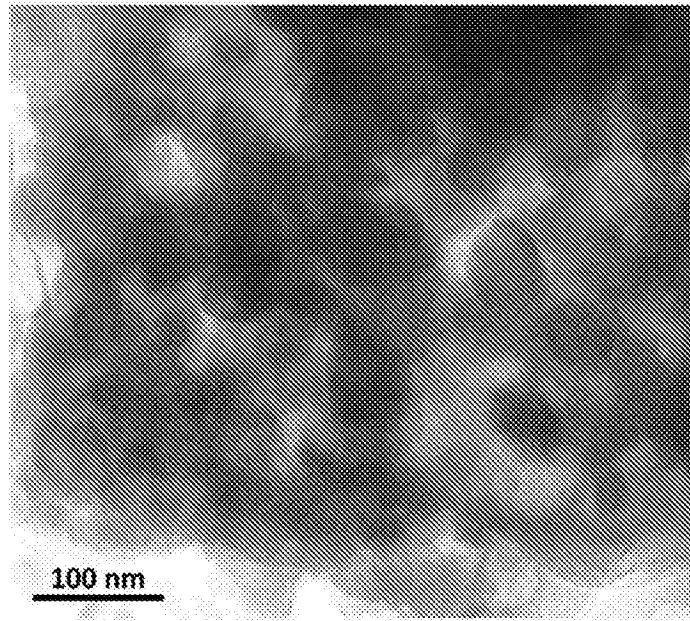


图3

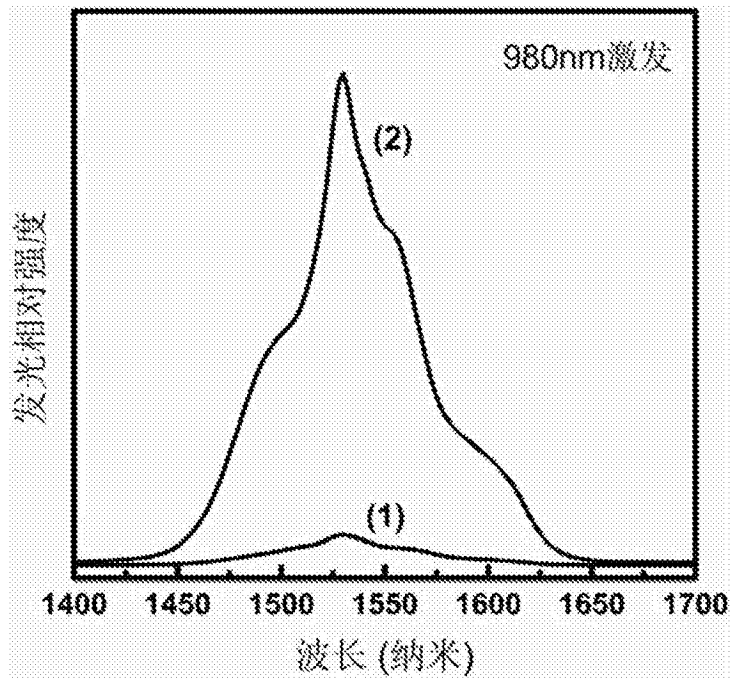


图4