

## $P_2O_5$ -BaO- $Al_2O_3$ - $K_2O$ 磷酸盐激光玻璃的表面处理

杨刚<sup>1</sup>, 钱奇<sup>1,2</sup>, 杨中民<sup>1</sup>

(1. 特种功能材料教育部重点实验室, 华南理工大学 光通信材料研究所, 广州 510640; 2. 华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510640)

**摘要:** 采用化学浸蚀与高温热处理相结合的方法来改善  $P_2O_5$ -BaO- $Al_2O_3$ - $K_2O$  磷酸盐玻璃表面平整性、去除玻璃表面杂质, 提高用管棒法制备光纤预制棒时纤芯和包层玻璃的表面质量, 消除由于机械抛光工艺带来的表面缺陷和表面污染. 实验研究了磷酸盐玻璃盐酸浸蚀的特性, 分析了盐酸溶液与磷酸盐玻璃作用机制, 并确定了浸蚀参数, 9mol/L 的盐酸溶液对此磷酸盐玻璃具有最大浸蚀速率, 浸蚀 30min 后, 可消除玻璃表面的划痕. 盐酸溶液对玻璃的浸蚀反应使磷酸盐玻璃表面平整, 但在玻璃表面产生了晶化覆盖层. 通过进一步在拉丝温度下热处理, 可使玻璃表面覆盖层重新非晶化, 提高玻璃透过率. 实验结果表明: 化学浸蚀和高温热处理的复合方法是一种有效改善磷酸盐玻璃表面质量的途径.

**关键词:** 磷酸盐玻璃; 表面; 化学腐蚀; 高温处理

中图分类号: TG171

文献标识码: A

## Surface Treatment of $P_2O_5$ -BaO- $Al_2O_3$ - $K_2O$ Phosphate Laser Glass

YANG Gang<sup>1</sup>, QIAN Qi<sup>1,2</sup>, YANG Zhong-Min<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Special Functional Materials, Ministry of Education, Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The surface of  $P_2O_5$ -BaO- $Al_2O_3$ - $K_2O$  phosphate glass was modified by using both a chemical etching process and a subsequent high-temperature heat treatment, which can effectively remove the surface defects of phosphate glass and the surface contaminations caused by traditional polishing technology. The process of etching phosphate glass in hydrochloric acid was studied to investigate the etching mechanism and determine the etching optimum conditions. It is found that the etching reactions between hydrochloric acid and glass make the phosphate glass surface smooth while a crystal layer is formed on the glass surface. The optimum etching process is as follows, etching in a 9mol/L HCl solution for 30min. After further heating the glass at 550°C, the crystal layer can be removed as crystal particles on glass surface melt, which results in the increase of the transmittance of glass. The results show that a process combining chemical etching the phosphate glass with subsequent heating treatment is an effective method to improve the surface quality of the phosphate glass.

**Key words:** phosphate glass; surface; chemical etching; heating treatment

磷酸盐玻璃具有声子能量适中、对稀土离子溶解度高、稀土离子在其中的光谱性能优良、非线性系数小等特性, 是一种重要的激光基质材料<sup>[1-5]</sup>. 至今, 稀土掺杂的磷酸盐玻璃已应用于光通信放大器、超短脉冲激光器、激光核聚变、激光测距、激光武器等领

域<sup>[6-10]</sup>, 国内外先后开发出激光波长分别为 1053、1535 和 1010nm 的掺钕、掺钐和掺铽的磷酸盐玻璃激光器<sup>[9-11]</sup>. 其中以磷酸盐玻璃为基质的光纤激光器以其优异的光束质量、非常高的功率和功率密度、易于冷却、高的稳定性和可靠性等优点, 实现了连续激

收稿日期: 2009-05-31, 收到修改稿日期: 2009-07-16

基金项目: 广州市科技攻关重点项目(2006z2 - D0161); 广东省自然科学基金博士启动基金(9451064101002988)

作者简介: 杨刚(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: yanggang20023166@163.com

通讯联系人: 杨中民, 教授. E-mail: yangzm@scut.edu.cn

光、脉冲激光和多波长激光的输出,单纤输出功率已超过千瓦,并在多种应用场合取代目前常用的气体和固体激光器<sup>[12-13]</sup>。近年来,由于高功率激光装置应用背景牵引,磷酸盐激光玻璃的熔炼技术研究发展日益成熟,磷酸盐玻璃的除水、除铂问题也得到有效解决,使磷酸盐光纤的基质损耗已接近其本征损耗极限<sup>[14-16]</sup>。因此,影响磷酸盐有源光纤的损耗主要来自于光纤纤芯和包层间的界面缺陷<sup>[17]</sup>。当对磷酸盐玻璃预制棒进行机械冷加工时,不可避免地会在光纤预制棒表面、亚表面留下划痕、坑洞等缺陷,以及在玻璃表面吸附各种杂质,这些缺陷和杂质残留于拉制的磷酸盐玻璃光纤的纤芯/包层界面处,引起对光的散射和吸收,增加了光纤损耗<sup>[18]</sup>。因此为了改善磷酸盐光纤激光器的激光输出特性,需要对磷酸盐光纤预制棒表面进行处理,以提高光纤纤芯/包层界面平整度,减少表面缺陷和杂质。

为了研究磷酸盐玻璃光纤预制棒的表面处理特性,本工作以一种 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂的块状磷酸盐玻璃为研究对象<sup>[19-21]</sup>,通过酸性溶液对磷酸盐玻璃的清洗和化学腐蚀,研究腐蚀液的浓度、温度以及腐蚀时间对磷酸盐玻璃表面的作用效果,并在拉丝温度范围内对腐蚀后的磷酸盐玻璃进行后续热处理,力图探明磷酸盐玻璃光纤化学腐蚀的机理和主要影响因素,为最终改善磷酸盐光纤纤芯、包层界面质量,制备高质量的磷酸盐有源玻璃光纤提供更多的科学依据。

## 1 实验

实验选择一种 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺磷酸盐光纤激光器用的多组分磷酸盐玻璃为研究对象,磷酸盐玻璃的主要成分为:60.9P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15BaO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.5Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12.6(K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PBAK)<sup>[19-21]</sup>。玻璃制备所用原料为分析纯的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。按配方称取混合料 100g,在陶瓷研钵中充分研磨混合后,放入铂坩埚并置于 1250℃ 硅碳棒电炉中熔化 40min,将熔融均质玻璃液浇铸在钢模上成型,再移入退火炉中于 480℃ 退火。成型后的玻璃,按磷酸盐光纤预制棒同样的冷加工过程(切割、研磨、抛光),加工制备成 10mm×10mm×2mm 六面抛光试样用于测试。

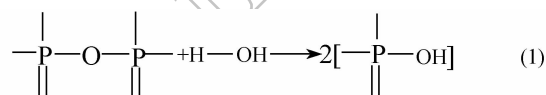
实验中以 HCl 溶液为浸蚀 PBAK 磷酸盐玻璃的浸蚀液,浸蚀液中 HCl 浓度在 1~12mol/L 之间。玻璃样品的表面形貌使用 XSP-8C 型三筒光学显微镜(×500)进行观察、记录;玻璃吸收光谱采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 900 UV-VIS-NIR 型分光光度计测试,测量波长范围是 200~2000nm。磷酸盐

玻璃表面物相分析使用日本理学公司生产的全自动 X 射线衍射仪 D/max-ⅢA(XRD)。所有测试均在室温下进行。

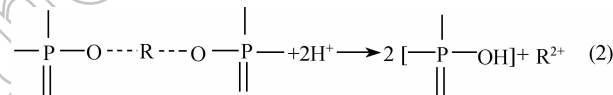
## 2 结果和讨论

### 2.1 磷酸盐玻璃在 HCl 溶液中的浸蚀

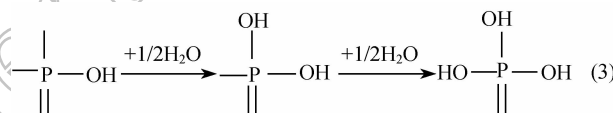
PBAK 磷酸盐玻璃中磷离子与氧离子形成四配位的四面体[PO<sub>4</sub>]结构单元,在[PO<sub>4</sub>]单元中一个氧离子与 P 形成 P=O 双键,其它三个氧离子可与近邻的[PO<sub>4</sub>]结构单元通过桥氧连接,在玻璃中形成三维网络,K<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 离子作为网络修饰体存于网络间隙中。当磷酸盐玻璃与水接触时,发生如下反应<sup>[22]</sup>:



在酸性溶液中,碱土金属离子 Ba<sup>2+</sup> 容易脱离磷氧键的束缚,与溶液中的 H<sup>+</sup> 离子发生交换反应形成偏磷酸盐:



离子交换后,磷氧链结构的稳定性被破坏,并进一步与水分子发生如下水解反应:



经过反应(3)后,偏磷酸盐逐步转变为焦磷酸盐和正磷酸盐。随着这些反应的进行,磷原子桥氧被羟基取代,磷氧链开始解聚,并逐渐溶解在 HCl 溶液中。图 1 给出了 25℃ 时磷酸盐玻璃样品在 9mol/L HCl 溶液中的失重随时间变化的曲线。由图可看到,随着时间的延长,玻璃的失重逐渐增加。在浸蚀初期,曲线的斜率较大,而后曲线斜率逐渐减小,表明浸蚀液对玻璃的浸蚀速率随时间延长而降低。因磷酸盐玻璃在盐酸溶液中的反应产物偏磷酸 HPO<sub>3</sub>、焦磷酸盐 H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和正磷酸盐 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是极性分子,与溶液中水结合成水合分子 HPO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O、H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·nH<sub>2</sub>O 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O,这些水合分子会与多组分磷酸盐玻璃中溶解出的碱金属离子和碱土金属离子反应形成不溶的盐类,并附着在玻璃的表面。图 2 给出了磷酸盐玻璃在 9mol/L HCl 溶液中浸泡 10h 后表面附着物的 XRD 曲线。图中可清晰地观察到 Ba<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、SbOPO<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 等盐类的形成。这些盐类不溶于盐酸溶液<sup>[23]</sup>,并与水合分子一起,附着于磷酸盐玻璃表面,形成一种难溶膜,阻隔了反应物和反应产物,

使反应(1)、(2)和(3)成为扩散为控制步骤的反应过程. 随磷酸盐玻璃在 HCl 溶液中浸泡时间的增加, 这种难溶膜的厚度逐渐增大, 大大降低了酸溶液对玻璃浸蚀速率, 导致图 1 中磷酸盐玻璃的失重量趋向恒定值.

浸蚀液对磷酸盐玻璃浸蚀速度可用玻璃失重率  $D_R$  ( $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ) 来描述, 可表示为<sup>[24]</sup>:

$$D_R = \frac{\Delta W}{t \cdot S} \quad (4)$$

式中,  $\Delta W$  是侵蚀前后的玻璃重量差、 $S$  为玻璃表面积、 $t$  是玻璃在侵蚀液中的浸泡时间. 图 3 给出了磷酸盐玻璃失重率与 HCl 浓度的关系. 从图中可看到, 随着溶液 HCl 浓度的增加, 腐蚀速率并没有表现出单调变化的规律, 而是在 HCl 溶液的浓度达到  $9\text{mol/L}$  处出现了极大值, 然后逐渐降低. 磷酸盐玻璃在盐酸溶液中的溶解速率不但密切联系到  $\text{H}^+$  离子浓度, 还会受到  $\text{H}_2\text{O}$  分子活度的影响. 随着 HCl 溶液浓度的增加,  $\text{H}^+$  离子浓度增大, 玻璃表面吸附和

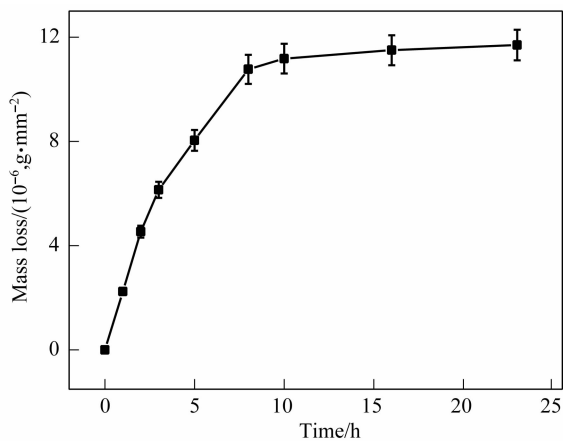


图1 玻璃失重随时间的关系曲线

Fig. 1 Dependence of mass loss on time

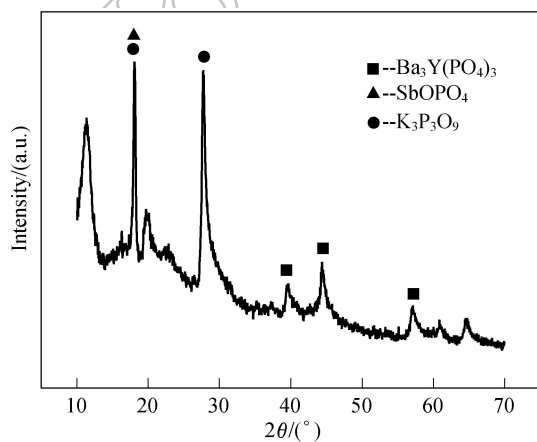


图2 PBAK 磷酸盐玻璃在 HCl 溶液中浸泡 10h 后表面附着物的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD pattern of matters on the phosphate glass surface after etching the glass in HCl solution for 10h

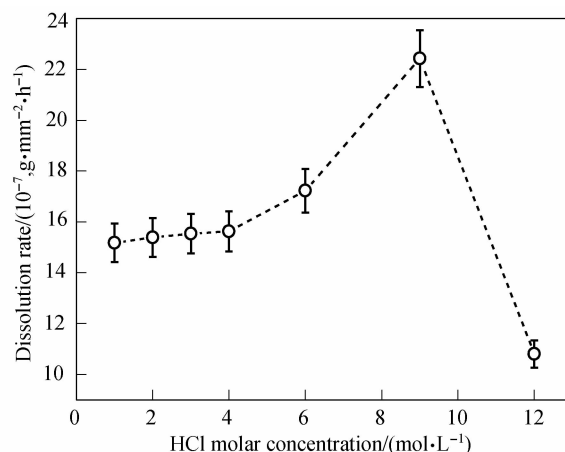


图3 PBAK 玻璃腐蚀速率与 HCl 溶液的摩尔浓度的关系曲线

Fig. 3 Dependence of dissolution rate on HCl concentration

反应的  $\text{H}^+$  也相应增多, 反应速率加快; 但 HCl 溶液浓度继续增加,  $\text{H}_2\text{O}$  活度降低, 使反应(1)的速度降低, 导致玻璃失重速率相应减小. 因此, 在磷酸盐玻璃失重率曲线上出现极大值, 即当 HCl 浓度为  $9\text{mol/L}$  时, PBAK 磷酸盐玻璃的浸蚀速率最快.

图 4 给出了 PBAK 磷酸盐玻璃在  $9\text{mol/L}$  HCl 溶液浸蚀前后玻璃表面形貌的对比. 在磷酸盐玻璃样品酸溶液浸蚀前, 玻璃样品已经过与管棒法制备光纤预制棒相同的玻璃冷加工过程, 即对玻璃进行切割、研磨和精密机械抛光, 再经过蒸馏水的仔细清洗. 由图 4(a) 中可清晰观察到, 机械抛光后的玻璃表面仍然残存有大量的沟槽, 并粘附有一些杂质微粒. 当这样的界面状态存在于光纤预制棒中时, 由于玻璃表面不平整, 即使精确加工了预制棒纤芯的包层玻璃的尺度, 预制棒的纤芯和包层实际接触面只限于界面很小的凸出部分, 纤芯与包层间存在部分空气. 在对预制棒加热拉丝过程中, 由于此时玻璃的粘度仍较大, 界面空位做滑移和攀移较难, 导致预制棒和纤芯间气体不易排除, 最终在拉制的光纤的纤芯包层界面处形成气泡. 同时, 界面上原有杂质微粒同样进入拉制的光纤中. 光纤中纤芯包层界面处的这些缺陷将引起对光的散射和吸收, 增加了光纤损耗. 图 4(b) 展示了在  $9\text{mol/L}$  HCl 溶液中浸蚀 30min 后 PBAK 磷酸盐玻璃表面形貌. 在图中可观察到玻璃表面覆盖了由细小颗粒构成的覆盖层. 如前分析, 此覆盖层是由  $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{SbOPO}_4$ 、 $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$  等难溶盐组成. 玻璃在盐酸溶液中反应溶解过程中, 由于表面上凸起部分具有较高的吉布斯自由能, 因此较高的溶解度和反应速率, 导致在玻璃表面原有的沟槽消失; 并且, 由于盐酸溶液的浸蚀和冲洗作用, 原粘附在玻璃表面杂质颗粒也已消失. 这些结果表明, 用  $9\text{mol/L}$  HCl 溶液浸蚀磷酸盐玻璃 30min, 能使玻璃表面更为平整, 清除表面杂质. 但是, 图 4(b) 中显示

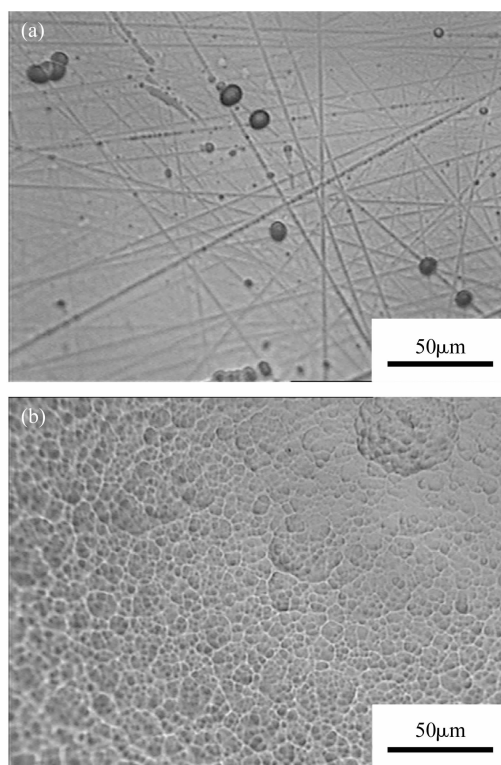


图4 PBAK磷酸盐玻璃(a)浸蚀前表面形貌,(b)在9mol/L HCl溶液中浸蚀30min后的表面形貌

Fig.4 Micrographs of PBAK glass surface (a) before etching, (b) after etching in a 9mol/L HCl solution for 30min

了玻璃表面存在由难溶盐构成的晶化覆盖层。如果在拉制的光纤的纤芯/包层界面上含有此晶化层,则不能实现降低光纤损耗的目标。考虑到光纤预制棒拉丝时,需将光纤预制棒加热到软化温度之上。对于实验的多组分PBAK磷酸盐玻璃,拉丝温度为 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ,因此进一步研究了热处理对酸浸蚀后磷酸盐玻璃表面的作用效应。

## 2.2 拉丝温度下高温处理后玻璃表面状态

图5给出了PBAK磷酸盐玻璃经HCl溶液浸蚀并分别在(a)450 $^{\circ}\text{C}$ 和(b)550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理30min后的表面形貌。高温拉丝是光纤生产过程中的一道重要的工序,也是决定光纤成品质量的关键环节。因为表面粗糙对光纤表面的耐磨性、抗腐蚀性、疲劳强度和光学性能都有很大影响,所以实验用玻璃基片模拟光纤在拉丝温度下的表面变化过程。把玻璃基片置于高温炉中,达到设定的拉丝温度范围内(450 $^{\circ}\text{C}$ 和550 $^{\circ}\text{C}$ )后保温30min,然后随炉降温。图5给出了PBAK磷酸盐玻璃经HCl溶液浸蚀并分别在(a)450 $^{\circ}\text{C}$ 和(b)550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理30min后的表面形貌放大图像。由图5可看到,玻璃经450 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理并没有改善玻璃表面状态,而在550 $^{\circ}\text{C}$ 拉丝温度热处理后,玻璃表面变得平整、光滑。在图4中已观察到,HCl溶

液浸蚀磷酸盐玻璃后在玻璃表面形成由微米级颗粒组成的晶化覆盖层,此覆盖层主要包含 $Ba_3Y(PO_4)_3$ 、 $SbOPO_4$ 、 $K_3P_3O_9$ 等难溶盐。其中大块体 $K_3P_3O_9$ 的熔点高达807 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[23]</sup>,但是微米级颗粒具有极小的曲率半径,导致弯曲表面更高的比表面自由能,使微小颗粒的熔点大幅度降低<sup>[25-27]</sup>。因此,由于弯曲表面的作用,使PBAK磷酸盐玻璃表面晶化覆盖层在550 $^{\circ}\text{C}$ 已熔化,并在表面张力作用下,使玻璃表面变得平整、光滑。

图6给出了 $Er^{3+}/Yb^{3+}$ 共掺杂的PBAK磷酸盐玻璃在HCl溶液酸浸蚀后和550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的吸收光谱。图中表示的各吸收带为 $Er^{3+}$ 离子由基态能级 $^4I_{15/2}$ 跃迁到 $^4I_{13/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 、 $^4F_{9/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 、 $^4F_{7/2}$ 和 $^2G_{11/2}$ 激发态的吸收带,其中1000nm附近的强吸收带重叠了 $Yb^{3+}$ 离子 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁吸收。由图可看出,经盐酸浸蚀后的玻璃,550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理前后玻璃的吸收光谱具有显著的差异。经热处理后,2mm厚的玻璃样品在600nm处(无稀土离子吸收带)光密度由0.216降低到0.037,这证实了拉丝温度下热处理可使盐酸溶液浸蚀后在玻璃表面产生的晶化覆盖层重新转变为玻璃态。

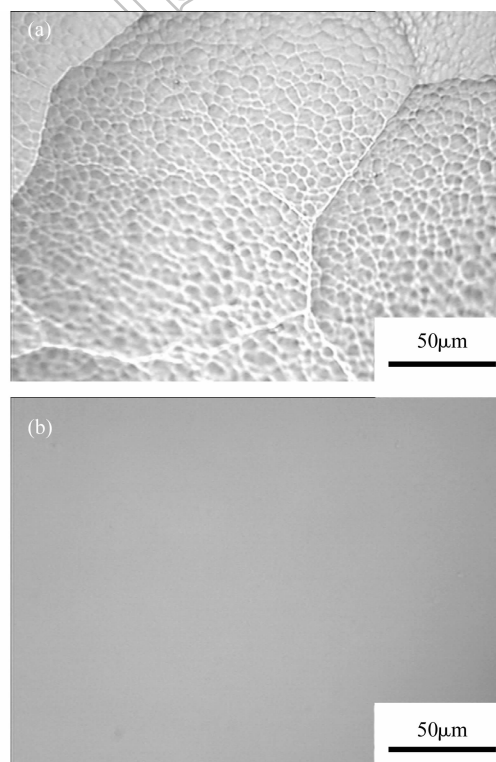


图5 HCl溶液浸蚀后的PBAK磷酸盐玻璃在不同温度下热处理30min后的表面形貌

Fig.5 Micrographs of the as-etched PBAK glass surface after heat-treated at different temperatures for 30min

(a) 450 $^{\circ}\text{C}$ ; (b) 550 $^{\circ}\text{C}$

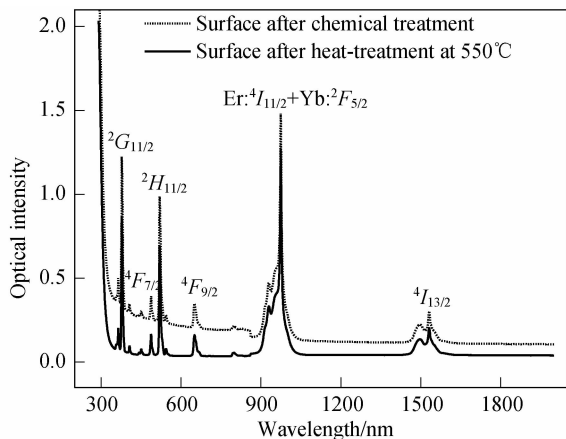


图6 PBAK 磷酸盐玻璃吸收光谱

Fig.6 The absorption spectra of the PBAK phosphate glass

### 3 结论

通过对多组分磷酸盐激光玻璃盐酸溶液浸蚀和随后对玻璃热处理效果的研究,探索出一种能有效改善  $P_2O_5$ -BaO- $Al_2O_3$ - $K_2O$  磷酸盐玻璃表面平整度、去除玻璃表面杂质的方法. 实验研究了磷酸盐玻璃盐酸浸蚀的特性,分析了盐酸溶液与磷酸盐玻璃作用机制,并确定了优化的浸蚀参数:9mol/L 的盐酸溶液对此磷酸盐玻璃具有最大浸蚀速率,浸蚀 30min 后,可消除玻璃表面的划痕. 但由于浸蚀反应在玻璃表面产生不溶晶化覆盖层,使玻璃透过率降低. 通过在拉丝温度范围内对浸蚀后的磷酸盐玻璃进行热处理,可以使这种表面覆盖层重新非晶化,恢复玻璃原有透过特性,并使磷酸盐玻璃表面变得平坦.

### 参考文献:

- [1] Chahine A, Et-tahirou M, Elbenaissi M, et al. Effect of CuO on the structure and properties of  $(50-x/2)Na_2O-xCuO-(50-x/2)P_2O_5$  glasses. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **84**(2/3): 341-347.
- [2] Zou X L, Itoh K, Toratani H. Transmission loss characteristics of fluorophosphate optical fibers in the ultraviolet to visible wavelength region. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **215**(1): 11-20.
- [3] Petit L, Cardinal T, Videau J J, et al. Effect of niobium oxide introduction on erbium luminescence in borophosphate glasses. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(3): 172-180.
- [4] Brow R K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263**(1-4): 1-28.
- [5] Shelby J E. Properties of alkali-alkaline earth metaphosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263&264**(1/2): 271-276.
- [6] Jiang S B, Luo T, Hwang B C, et al.  $Er^{3+}$ -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263&264**(1/2): 364-368.
- [7] Polynkin P, Peyghambarian N, Moloney J. Efficient energy extraction from large-mode-area, short, heavily Er: Yb codoped phosphate-glass fiber for pulsed laser applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(6): 061115-1-3.
- [8] Grobnc D, Mihailov S J, Walker R B, et al. Bragg gratings made with a femtosecond laser in heavily doped Er-Yb phosphate glass fiber. *IEEE Photonic Tech. L.*, 2007, **19**(12): 943-945.
- [9] Campbell J H, Suratwala T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **263&264**(1/2): 318-341.
- [10] Lee Y W, Sinha S, Digonnet M J F, et al. 20W single-mode  $Yb^{3+}$ -doped phosphate fiber laser. *Opt. Lett.*, 2006, **31**(22): 3255-3257.
- [11] Jiang S B, Myers M, Peyghambarian N.  $Er^{3+}$ -doped phosphate glasses and lasers. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **239**(1/2/3): 143-148.
- [12] Jeong Y, Sahu J K, Payne D N, et al. Ytterbium-doped large-core fibre laser with 1 kW of continuous-wave output power. *Electron. Lett.*, 2004, **40**(8): 470-472.
- [13] Jeong Y, Sahu J K, Payne D N, et al. Ytterbium-doped large-core fibre laser with 1 kW of continuous-wave output power. *Optics Express*, 2004, **12**(25): 6088-6092.
- [14] 余尧楚, 姜中宏 (YU Yao-Chu, et al). 磷酸盐玻璃熔炼时对铂的腐蚀. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12**(3): 265-272.
- [15] 杨钢锋, 邓再德, 冯洲明, 等. 碱金属离子对掺钕磷酸盐玻璃除水性质的影响. 华南理工大学学报, 2003, **31**(12): 54-57.
- [16] 杨钢锋, 赵三银, 邓再德, 等 (YANG Gang-Feng, et al). 掺钕磷酸盐玻璃反应气氛法除水的研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(5): 1083-108.
- [17] 林达愿, 杨钢锋, 邓再德, 等. 玻璃加工质量对有源光纤芯包界面缺陷的影响. 武汉理工大学学报, 2006, **28**(1): 4-6.
- [18] 冯正蓉. 光纤强度与预制棒表面处理技术. 光纤与电缆及其应用技术, 1996(2): 45-49.
- [19] Xu S H, Yang Z M, Feng Z M, et al. Gain and noise characteristics of single-mode  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped phosphate glass fibers. *IEEE International Nanoelectronics Conference*, 2008, **1-3**: 633-635.
- [20] Xu S H, Yang Z M, Feng Z M, et al. Efficient fibre amplifiers based on a highly  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  codoped phosphate glass-fibre. *Chinese Phys. Lett.*, 2009, **26**(4): 047806-1-3.
- [21] Liu T, Yang Z M, Xu S H. 3-dimensional heat analysis in short-length  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped phosphate fiber laser with upconversion. *Opt. Express*, 2009, **17**(1): 235-247.
- [22] 王中俭, 吴伟, 姜波 (WANG Zhong-Jian, et al). ZnO-MgO- $P_2O_5$  磷酸盐玻璃酸溶机理研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(1): 155-158.
- [23] 迪安 J A, 主编. 兰氏化学手册, 13 版. 北京: 科学出版社, 1991.
- [24] 南京玻璃纤维研究设计院《玻璃测试技术》编写组. 玻璃测试技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987: 284-285.
- [25] 瞿金蓉, 胡明安, 陈敬中, 等. 纳米粒子的熔点与粒径的关系. 地球科学-中国地质大学学报, 2005, **30**(2): 195-198.
- [26] 王世良, 周杨韬, 侯丽珍, 等. 由 Kelvin 方程推导出微小颗粒的熔点与半径的关系. 湖南理工学院学报 (自然科学版), 2008, **21**(3): 37-40.
- [27] 文潮, 刘晓新, 周刚, 等. 纳米金刚石的熔点和德拜特征温度. 西安交通大学学报, 2000, **34**(11): 108-110.