

具有高机械强度的掺 Er^{3+} : $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃的光谱性质研究*

吴家禄^{1,3} 戴世勋^{1,2} 张军杰¹ 胡丽丽¹ 姜中宏¹

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2 宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要 熔制了掺铒碲铌玻璃样品 $(100-X)\text{TeO}_2\text{-}X\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($X=5, 10, 15, 20 \text{ mol}\%$), 测试了其密度、折射率、转变温度、析晶温度、维氏机械强度、吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命等参量。利用 Judd-Ofelt 和 McCumber 理论分别计算了铒离子强度参量 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 和受激发射截面 σ_{emi} 的大小, 研究了掺铒碲铌玻璃样品光谱参量对 Nb_2O_5 成分的依赖性, 并与典型的碲铌钠玻璃 ($75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$) 在热学、机械强度、光谱性质和放大品行四个方面进行了比较。

关键词 掺铒碲铌玻璃; 光谱性质; 机械强度; 宽带光纤放大器

中图分类号 文献标识码 A

0 引言

掺 Er^{3+} 硝酸盐玻璃在光通讯第三窗口 $1.55 \mu\text{m}$ 处具有较高的受激发射截面 (σ_{emi}) 和较大的荧光半高宽 (FWHM), 是提高密集波分复用系统 (DWDM) 传输容量的理想光纤基质材料, 被视为最具应用前景的宽带掺铒光纤放大器 (EDFA) 用材料之一^[1,2]。有关稀土掺杂硝酸盐玻璃的热稳定性和光谱特性的研究被大量研究报道^[1,3,4]。然而一种玻璃光纤能否在实际中得到应用, 往往取决于其材料机械性能强弱^[5]。因此, 在材料得以应用之前, 搞清楚其机械强度性能十分重要。但国内外还很少对碲基玻璃机械强度性能做出系统的深入的研究。另一方面, 碲铌系统玻璃作为重金属硝酸盐玻璃具有较宽的红外透过区、较高的折射率和较好的热稳定性, 在红外激光器件、非线性光学器件 (如全光开关) 和红外窗口材料方面具有应用前景^[6]。但是目前还没有对 Nb_2O_5 组分对于玻璃中的 Er^{3+} 离子的光谱性质以及玻璃的热稳定性的影响做出深入细致的研究。本文选取掺铒碲铌玻璃系统作为研究对象, 从其基本的物理化学、机械强度、热稳定性和光谱性质等几个方面与典型的掺铒碲铌钠玻璃进行比较研究, 其研究目的和意义在于寻找一种高机械强度性能的碲基玻璃, 以期在今后其实用化方面有明显的应用优势。

1 实验

1.1 玻璃制备

研究选取玻璃组分为: $70\text{TeO}_2\text{-}25\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O}$ (TZN) 和 $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (TN x) ($x=5, 10, 15, 20 \text{ mol}\%$) (摩尔比, 下同)。表 1 给出了具体编号及相应组成情况。采用专用高纯原料进行玻璃熔制, 其中 TeO_2 的纯度为 99.99%, 其它原料均为 99.9%, Er_2O_3 的掺杂浓度为 0.5 mol%。配制 60 g 玻璃, 按照配方称取各种原料, 混合均匀后倒入铂金坩锅中于 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔化约 30 min, 然后经搅拌, 澄清后, 浇铸在预热过的铁模上, 迅速移入预热为玻璃转变温度 (T_g) 左右的马弗炉中进行退火。将退火后的玻璃加工成 $20 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$ 二大面抛光样品。分别进行各种性质测试。

1.2 性质测试

密度测试采用排水失重法, 纯水为浸没液体。密度由式: $\rho = m_{\text{空}} / (m_{\text{空}} + m_{\text{水}})$ 计算, 其中 $m_{\text{空}}, m_{\text{水}}$ 分别为样品在空气和水中的重量。玻璃折射率 n_d 用 V 棱镜折光仪测定。玻璃转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 测试采用德国 NETZSCH 公司差热分析法 (DTA), 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。玻璃样品的表面硬度用 Vickers 硬度表征, Vickers 显微硬度用 Shimadzu 显微硬度测试仪测试。

吸收光谱用 PERKIN-ELMER. LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度计测得, 测定的波长范围为 $350\sim 1700 \text{ nm}$, 测量波长步长为 0.5 nm 。荧光光谱应用法国 Jobin-Yvon 公司的 TRIAX550 型荧光光谱仪测量, 980 nmLD 作为泵浦源。 Er^{3+} :

*国家自然科学基金 (60207006); 上海市光科技项目 (022261046) 和上海青年科技启明星项目 (04QMX1448)
Tel: 021-59910994 Email: wujialu@126.com
收稿日期: 2004-11-03

$^4I_{13/2}$ 能级荧光寿命可以直接由 HP546800B 100-MHz 型示波器读出. 所有测试均在室温下进行.

2 结果和讨论

2.1 基本物理和热学性质

表 1 给出了样品的密度 ρ 、折射率 n_d 、转变温度 T_g 、析晶开始温度 T_x 以及 T_x 与 T_g 的差值. 可以看出玻璃的密度和折射率随 Nb_2O_5 含量的增加而增大. 另外, 当随 Nb_2O_5 的含量增值至 Nb_2O_5 的摩尔分数为 15% 时, 玻璃转变温度 T_g 迅速增加, 析晶温度 T_x 也随之增加, 当 Nb_2O_5 的摩尔分数达到 20% 时, T_x 开始稍有降低. ΔT 值和 T_x 值有相同的趋势. 在 $x=10\sim 20$ 时, ΔT 数值范围为 $110\sim 140^\circ C$, 可见碲铌玻璃的抗析晶热稳定性较好, 并且与典型的 TZN 玻璃相当.

表 1 玻璃样品编号、组成, 密度, 折射率, 玻璃的转变温度 T_g , 析晶温度 T_x

编号	组成/mol%	ρ (g/cm ³)	n_d	T_g / °C	T_x / °C	$T_x - T_g$ / °C
TN5	95TeO ₂ -5Nb ₂ O ₅	5.29	2.04	374	466	92
TN10	90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	5.34	2.06	380	486	114
TN15	85TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅	5.42	2.07	405	544	139
TN20	80TeO ₂ -20Nb ₂ O ₅	5.54	2.10	421	543	123
TZN	70TeO ₂ -25ZnO-5Na ₂ O	5.30	1.99	355	484	129

2.2 机械强度性质

玻璃的 Vickers 显微硬度值如图 1. 可以看出, 随着 Nb_2O_5 组分的增加, TNX(X=5, 10, 15, 20) 系列

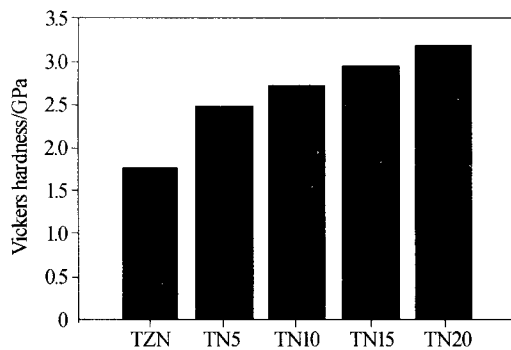


图 1 样品 TZN, TN5, TN10, TN15 和 TN20 的 Vickers 硬度值

Fig. 1 The vickers hardness values of TZN, TN5, TN10, TN15 and TN20 glasses

样品的强度逐渐增加, 在 Nb_2O_5 摩尔分数为 5% 的样品中, 玻璃硬度为 2.5 GPa, 在 Nb_2O_5 摩尔分数为 20% 的 TN20 样品中, 玻璃的硬度为 3.2 GPa, 而 TZN 样品的硬度仅为 1.7 GPa. 通常, 硬度是衡量材料抵抗永久形变的能力. 硬度测量的常用方程是^[5]

$$H=L/A \quad (1)$$

L 表示施加的应力, A 代表样品受力面积. 硬度是重要的机械强度测试数据, 因为它表征了材料表面的抗

破坏性能. 表面损坏或玻璃中的缺陷都降低了它们的机械强度. 碲基玻璃断裂强度值较低, 机械性能较差^[7]. 例如, 碱硅酸盐玻璃的 Vickers 硬度值一般为 5 GPa, 而块状碲酸盐玻璃的硬度很少有超过 2.0 GPa. 如图 1, 在 TNX 系列玻璃中硬度值 H_v 一般在 2.0 GPa, 特别指出碲铌玻璃尤其是 Nb_2O_5 含量较高时, 其硬度高达 3.2 GPa, 比 TZN 样品 (1.7 GPa) 大 47%~88%. 这些结果说明碲铌玻璃比 TZN 玻璃的机械强度大的多. 而且随着 Nb_2O_5 组分的增加碲基玻璃的机械强度显著增加. 在碲酸盐玻璃中, 碲离子主要以双三角锥体 $[TeO_4]^{4-}$, 变形的双三角锥体 $[TeO_{3+1}]^{4-}$ 以及三角棱锥体 $[TeO_3]^{2-}$. 这些结构组团以一定角度相互联结成长链状或环链状^[8]. 另外, 碲酸盐玻璃的 X 射线衍射和拉曼光谱研究也表明在 Nb_2O_5 的摩尔分数在 10% 以上的碲铌玻璃中, Nb^{5+} 通过六面配位体 $[NbO_6]$ 参与网络构建, 由于 Nb^{5+} 的加入产生了比较强的 -O-Nb- 键, 致使玻璃结构强度提高^[8].

虽然特种玻璃光纤的机械强度性质除材料本身因素外拉丝工艺也会对其产生影响, 但是玻璃光纤的基质材料的机械特性在某种程度上也可反映其最终拉成纤维后的机械特性. 有研究表明^[5], 玻璃基质的机械强度与拉出的玻璃纤维之间的强度成正比例关系. 所以, 可以断定由于掺铌碲铌玻璃的机械强度比 TZN 玻璃明显高, 可推测在同样拉丝工艺条件下, 前者控制的玻璃纤维强度要高于后者.

2.3 吸收光谱和 Judd-Ofelt 参量

图 2 为玻璃样品 TN5, TN10, TN15 和 TN20 的吸收光谱图. 在各激发态能级的吸收峰如图. 用 Nb_2O_5 取代 TeO_2 吸收波长向短波转移. 根据吸收光谱和折射率数据, 应用 Judd-Ofelt 理论计算 Er^{3+} 在不同玻璃基质中的强度参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$)、自发辐射跃迁几率、荧光分支比、辐射寿命等光谱参量. 表 2 给出了掺 Er^{3+} TeO_2 - Nb_2O_5 玻璃系统 J-O 强度参量 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, 均方根偏差值 (RMS) 和理论计算

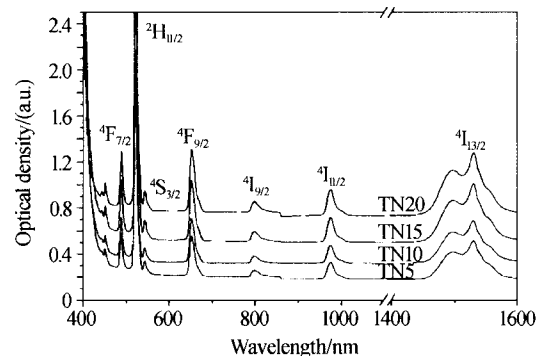


图 2 样品 TN5, TN10, TN15 和 TN20 的吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectra of Er^{3+} -doped TN5, TN10, TN15 and TN20 glasses

的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命. 从表 2 中可以看出, 随着 Nb_2O_5 含量的增加, $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 三个强度参量均单调增加. 根据 Tanabe^[9] 等人的研究, Ω_2 与玻璃基质的对称性有关, Ω_6 的大小则与稀土离子和阴离子氧键的共价性有关, 并随共价性的增强而减小^[10]. 稀土离子与阴离子氧的共价性以及稀土离子周围的配位环境有关, 这可以通过玻璃成分或结构的调整来控制. Nb_2O_5 取代 TeO_2 , 致使玻璃网络结构中的双三角锥体 $[\text{TeO}_4]^{4-}$, 变形的双三角锥体 $[\text{TeO}_3]^{4-}$, 三

角棱锥体 $[\text{TeO}_3]^{2-}$ 以及六面体 $[\text{NbO}_6]$ 的数量增加. 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 玻璃中倾向于与 Er^{3+} 离子配位的非桥氧数量将减少, 更多的非桥氧离子将与 Nb^{5+} 离子配位, Er-O 键共价性减弱, Ω_6 值相应增加. 根据电负性理论, 阴阳离子间电负性差值越小, 阴阳离子的共价性越强. $\text{Te}^{4+}, \text{O}^{2-}, \text{Nb}^{5+}$ 的电负性值分别为 2.1, 3.5 和 1.6. 因此 Nb-O 键的共价性弱于 Te-O 键的共价性. 所以 Nb_2O_5 取代 TeO_2 , Ω_6 值相应增加.

表 2 掺 $\text{Er}^{3+} \text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃系统 J-O 强度参量 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, RMS 值和理论计算的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的寿命

编号	Ω_2 (10^{-20}cm^2) $\pm 10\%$	Ω_4 (10^{-20}cm^2) $\pm 10\%$	Ω_6 (10^{-20}cm^2) $\pm 10\%$	RMS (10^{-20}cm^2)	计算的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级 寿命(ms) $\pm 10\%$
TN5	5.70	1.32	1.02	0.25	3.35
TN10	5.78	1.38	1.10	0.18	2.87
TN15	5.94	1.43	1.05	0.21	2.22
TN20	6.21	1.54	1.14	0.13	1.81

2.4 荧光光谱和发射截面

图 3 为玻璃样品 TN5, TN10, TN15 和 TN20 的荧光光谱图. 随着 Nb_2O_5 含量的增加, 荧光光谱逐渐变宽, 这说明 Nb_2O_5 的加入使得 Er^{3+} 离子周围配位环境的变化增大, 导致 Er^{3+} 离子荧光发射谱的非均匀加宽增大. 图 4 为 Er^{3+} 离子荧光半高宽值

(FWHM) 随玻璃成分的变化. 随着 Nb_2O_5 含量的增加, FWHM 数值单调递增, 当 Nb_2O_5 含量为 20 mol% 时, FWHM 最大, 为 85 nm.

受激发射截面可根据 McCumber 理论求得, 其表示式为^[10]

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp [(\epsilon - h\nu)/kT] \quad (2)$$

式中 $\sigma_e(\lambda)$ 为受激发射截面, $\sigma_a(\lambda)$ 为吸收截面, h 为普朗克常量, k 为波耳兹曼常量, ϵ 为温度 T 下将一个 Er^{3+} 离子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级所需要的自由能. 图 4 右侧还给出了各样品的 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 受激发射截面峰值, 它随 Nb_2O_5 含量的增加而单调递增, 当 Nb_2O_5 含量为 20 mol% 时, σ_e 达最大值 $0.83 \times 10^{-20} \text{cm}^2$.

表 3 为不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子的受激发射截面 (σ_e) 和 FWHM 的比较, 可见 Er^{3+} 离子在 TN20 玻璃中具有较大的 σ_e^{Peak} 和 FWHM 值, 这对光纤放大器实现宽带放大十分有利. 受激发射截面与玻璃的折射率成正比, 碲铌玻璃系统中样品 TN20 具有比其它基质玻璃大的折射率, 因此 Er^{3+} 离子具有较大的受激发射截面. 受激发射截面 (σ_e) 和荧光半高宽值 (FWHM) 对于光纤放大器实现宽带宽和高增益放大非常重要. 光纤放大器的带宽特性可以用 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 的乘积来衡量, 乘积越大, 说明宽带特性越好. 不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子 $1.55 \mu\text{m}$ 处的 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 乘积的比较如表 3. 玻璃 TN20 的 $\text{FWHM} \times \sigma_e$ 数值大于 TZN 玻璃、铋酸盐玻璃、氧氟玻璃、锗酸盐玻璃和硅酸盐玻璃, 说明其带宽特性明显占有优势.

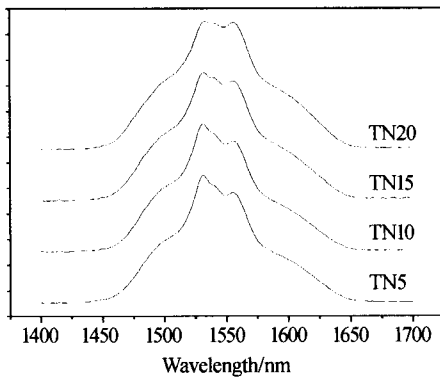


图 3 样品 TN5, TN10, TN15 和 TN20 的 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} in TN5, TN10, TN15 and TN20 glasses

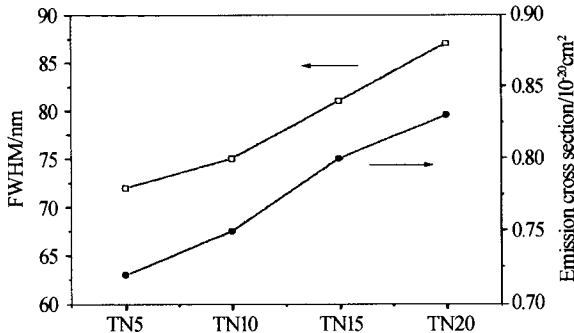


图 4 样品 TN5, TN10, TN15 和 TN20 的 $\text{Er}^{3+} : ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发射截面和 FWHM

Fig. 4 Emission cross-section and FWHM of the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} in TN5, TN10, TN15 and TN20 glasses

表 3 不同基质玻璃中 Er^{3+} 的 σ_e^{Peak} 和 FWHM 的比较

玻璃种类	折射率	$\sigma_e^{\text{Peak}} / (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	FWHM/nm	FWHM $\times\sigma_e$	参考文献
TN5 玻璃	2.04	0.72	72	51.8	本工作
TN20 玻璃	2.10	0.86	85	73.1	本工作
TZN 玻璃	2.02	0.78	70	54.6	本工作
铋酸盐玻璃	2.03	0.85	75	60.0	[10]
氧氟硅酸盐玻璃	1.74	0.74	60	44.4	[11]
锆酸盐玻璃	1.63	0.57	53	30.1	[12]
硅酸盐玻璃	1.59	0.55	40	22.0	[13]

3 结论

通过对掺铒碲铋玻璃的基本物理、热学、机械以及光谱性能的研究后,发现 Nb_2O_5 取代 TeO_2 有助于提高碲酸盐玻璃的抗析晶性能. 碲铋玻璃具有较强的机械强度特性,其 H_v 值一般在 2.0 GPa 以上,达到 2.5~3.2 GPa,比 TZN 玻璃样品的 H_v 值 (1.7 GPa) 大 47~88%. 在碲铋玻璃中,由于存在双三角锥体 $[\text{TeO}_4]^{4-}$, 变形的双三角锥体 $[\text{TeO}_{3+1}]^{4-}$, 三角棱锥体 $[\text{TeO}_3]^{2-}$ 以及六面体 $[\text{NbO}_6]$, 导致了荧光光谱的非均匀展宽 (FWHM=66~85 nm). 掺铒碲铋玻璃的 FWHM $\times\sigma_e$ 数值普遍大于 TZN 玻璃、铋酸盐玻璃、氧氟玻璃、锆酸盐玻璃.

参考文献

- Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Opt Mater*, 1994, **3**(2): 187~203
- Mori A, Kobayashi K, Yamada M. Low noise broadband tellurite-based Er^{3+} -doped fiber amplifiers. *Electron Lett*, 1998, **34**(9): 887~888
- Yang J H, Zhang L Y, Wen L, et al. Comparative investigation on energy transfer mechanisms between Er^{3+} and Ce^{3+} (Eu^{3+} , Tb^{3+}) in tellurite glasses. *Chem Phys Lett*, 2004, **384**(3): 295~298
- 牛春晖, 曹望和, 陈宝玖, 等. Tm^{3+} 在亚碲酸盐玻璃中升频发光的研究及其光谱性质的 J-O 计算. 光子学报, 2002, **31**(5): 624~628
Niu C H, Cao W H, Chen B J, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(5): 624~628
- Hach C T, Richardson K C, Varner J R, et al. Density and microhardness of As-Se glasses and glass fibers. *J Non-Cryst Solids*, 1997, **209**(2): 159~165
- Lin H, Meredith G, Jiang S, et al. Optical transitions and visible upconversion in Er^{3+} doped niobic tellurite glass. *J Appl Phys*, 2003, **93**(1): 186~191
- Yoshida S, Matsuoka J, Soga N. Crack growth behavior of zinc tellurite glass with or without sodium oxide. *J Non-Cryst Solids*, 2001, **279**(1): 44~50
- Neov S, Gerasimova I, Kozhukharov V, et al. Structural study of complex tellurite glasses. *J Non-Cryst Solids*, 1995, **192&193**(1): 53~56
- Tanabe S, Ohyagi T, Todoroki, et al. Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er^{3+} ions and the ^{151}Eu isomer shift in oxide glasses. *J Appl Phys*, 1993, **73**(12): 8451~8454
- 杨建虎, 戴世勋, 温磊, 等. 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质研究. 光子学报, 2002, **31**(11): 1382~1386
Yang J H, Dai S X, Wen L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11): 1382~1386
- Xu S, Yang Z, Dai S, et al. Spectral properties and thermal stability of Er^{3+} -doped oxyfluoride silicate glasses for broadband optical amplifier. *J Alloys Comp*, 2003, **361**(4): 313~319
- Lin H, Pun E Y B, Man S Q, et al. Optical transitions and frequency upconversion of Er^{3+} ions in $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glasses. *J Opt Soc Am*, 2001, **B18**(5): 602~609
- Miniscalco W J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm. *J Lightwave Technol*, 1991, **9**(4): 234~250

The Spectroscopic Properties of Er^{3+} -doped TeO_2 - Nb_2O_5 Glasses with High Mechanical Strength Performance

Wu Jialu^{1,3}, Dai Shixun^{1,2}, Zhang Junjie¹, Hu Lili¹, Jiang Zhonghong¹

1 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*

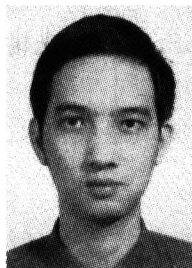
2 *Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211*

3 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039*

Received date: 2004-11-03

Abstract Er^{3+} -doped $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 5, 10, 15, 20$ mol%) niobic tellurite glasses were synthesized, and their density, refractive index, glass transition temperature, crystallization temperature, Vickers microhardness, absorption spectra, fluorescence spectra and the lifetimes of $\text{Er}^{3+} : {}^4\text{I}_{13/2}$ level were measured. The Judd - Ofelt strength parameters Ω_t ($t=2, 4, 6$) and the stimulated emission cross-section (σ_{emi}) were calculated by Judd - Ofelt theory and McCumber theory, respectively. The compositional dependence of optical parameters of Er^{3+} in glass samples was investigated. The properties of Er^{3+} -doped niobic tellurite glasses were compared with that of the typical $75\text{TeO}_2-20\text{ZnO}-5\text{Na}_2\text{O}$ (TZN) tellurite glass in aspect of thermal, mechanical, spectroscopic properties and amplification merit.

Keywords Er^{3+} -doped TeO_2 - Nb_2O_5 glasses; Spectroscopy; Mechanical strength; Broadband optical amplifier



Wu Jialu was born in 1981. He obtained his B. S. degree in material science and engineering department from Changchun University of Science and Technology (original Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics). Now he is studying for his Master's Degree in Shanghai Institute of Optics and Fine mechanics, the Chinese Academy of Sciences. His research interests mainly include laser glass and rare-earth glass fibre for amplifier and fiber laser.