

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016528.9

[51] Int. Cl.
C03C 3/16 (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年7月19日

[11] 公开号 CN 1803686A

[22] 申请日 2005.1.13
[21] 申请号 200510016528.9
[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
地址 130031 吉林省长春市东南湖大路16号
[72] 发明人 张家骅 骆永石 王笑军

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书3页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

一种具有高红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃及制备方法

[57] 摘要

本发明属于电子材料技术领域，是一种具有高效红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃及制备方法。在通常掺铒碲酸盐玻璃中引入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 、和/或 Na_2CO_3 、和/或 K_2CO_3 ，组成为：通常掺铒碲酸盐玻璃组分 + $x\text{P}_2\text{O}_5$ + $y\text{M}_2\text{O}$ ，其中 M 为碱金属 Li、和/或 Na、和/或 K，x，y 分别为 P_2O_5 和 M_2O 的摩尔百分数， $0 < x < 20$ ， $0 < y < 50$ 。制备方法是將所用原料充分磨混均匀，在 $600^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ 温度内加热，取出迅速倒在事先预热的模具上形成玻璃样品，经退火、切割、抛光处理。本发明引入具有恰当声子能量的氧化物，大幅度提高了发射强度之比和 $0.98\ \mu\text{m}$ 的泵浦效率，保持 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射的量子效率不受影响，在宽带光通信光放大器系统中有重要应用前景。

1、一种具有高红外泵浦效率的掺铒硝酸盐玻璃，其特征在于引入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 、和/或 Na_2CO_3 、和/或 K_2CO_3 ，玻璃的组成可用下式表示：



其中 M 为碱金属 Li、和/或 Na、和/或 K，x，y 分别为 P_2O_5 和 M_2O 的摩尔百分数， $0 < x < 20$ ， $0 < y < 50$ 。

2、根据权利要求 1 所述的具有高红外泵浦效率的掺铒硝酸盐玻璃，其特征在于 M 为碱金属 Li， $0 < x < 20$ ， $0 < y < 50$ 。

3、一种具有高红外泵浦效率的掺铒硝酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：

在制备掺铒硝酸盐的玻璃过程中，同时加入原料 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 、和/或 Na_2CO_3 、和/或 K_2CO_3 ；

按表达式：通常掺铒硝酸盐玻璃组分 $+x\text{P}_2\text{O}_5 + y\text{M}_2\text{O}$ 的组成计算称取原料；

将上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入炉中；在 600°C – 1200°C 温度内加热 1-3 小时后，取出迅速倒在事先预热的模具上形成玻璃样品；

将玻璃样品放入 300°C – 500°C 的炉中，缓慢降温退火 30-50 小时，温度降至室温；退火后的玻璃经切割、抛光处理，得到含 P_2O_5 的掺铒硝酸盐玻璃。

4、根据权利要求 3 所述的具有高红外泵浦效率的掺铒硝酸盐玻璃的

制备方法，其特征在于：

称取 6.38g TeO_2 ，8.92g WO_3 ，1.48g Li_2CO_3 ，0.23g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，和 0.19g Er_2O_3 ，磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，在炉中 920℃熔化成液态 3 小时后，快速取出倒在事先已预热的钢板上成形；将玻璃样品放入 400℃高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时；最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的玻璃，其组成为 $40\text{TeO}_2-38.5\text{WO}_3-20\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ 。

5、根据权利要求 3 所述的具有高红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：

称取 6.38g TeO_2 ，7.53g WO_3 ，1.85g Li_2CO_3 ，0.46g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，和 0.19g Er_2O_3 ，磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，在炉中 940℃熔化成液态 3 小时后，快速取出倒在事先已预热的钢板上成形；将玻璃样品放入 400℃高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时；最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的玻璃，其组成为 $40\text{TeO}_2-32.5\text{WO}_3-25\text{Li}_2\text{O}-2\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ 。

6、根据权利要求 3 所述的具有高红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：

称取 6.38g TeO_2 ，5.68g WO_3 ，2.22g Li_2CO_3 ，1.15g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，和 0.19g Er_2O_3 ，磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，在炉中 960℃熔化成液态 3 小时后，快速取出倒在事先已预热的钢板上成形；将玻璃样品放入 400℃高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时；最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的玻璃，其组成为

40TeO₂-24.5WO₃-30Li₂O-5P₂O₅-0.5Er₂O₃。

7、根据权利要求3所述的具有高红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：

称取 6.38g TeO₂, 5.22g WO₃, 2.22g Li₂CO₃, 1.61g NH₄H₂PO₄, 和 0.19g Er₂O₃, 磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，在炉中 980℃熔化成液态 3 小时后，快速取出倒在事先已预热的钢板上成形；将玻璃样品放入 400℃高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时；最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的玻璃，其组成为 40TeO₂-22.5WO₃-30Li₂O-7P₂O₅-0.5Er₂O₃。

8、根据权利要求3所述的具有高红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：

称取 6.38g TeO₂, 3.29g Li₂CO₃, 3.45g NH₄H₂PO₄, 和 0.19g Er₂O₃, 磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，在炉中 1000℃熔化成液态 3 小时后，快速取出倒在事先已预热的钢板上成形；将玻璃样品放入 400℃高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时；最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的玻璃，其组成为 40TeO₂-44.5Li₂O-15P₂O₅-0.5Er₂O₃。

一种具有高红外泵浦效率的掺铒硝酸盐玻璃及制备方法

所属领域

本发明属于电子材料技术领域，涉及一种掺铒硝酸盐玻璃，具体地说是一种具有高 $0.98\ \mu\text{m}$ 红外泵浦效率的掺铒硝酸盐玻璃及制备方法。

背景技术

掺铒石英玻璃在 $0.98\ \mu\text{m}$ 红外光泵浦下具有高效 $1.5\ \mu\text{m}$ 红外发射的性能，是目前应用于红外 $1.5\ \mu\text{m}$ 光通信窗口光放大器的基础材料。由于大容量光通信的需要，宽带 $1.5\ \mu\text{m}$ 光通信是必然的发展方向。由于掺铒石英玻璃的 $1.5\ \mu\text{m}$ 红外发射的带宽窄，约 30nm ，不能满足将来宽带光通信需要，因此，具有宽带和高效 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射的新型掺铒玻璃的研制倍受关注。

掺铒硝酸盐玻璃具有大的 $1.5\ \mu\text{m}$ 跃迁的吸收和发射截面， $7\sim 8\times 10^{-21}\text{cm}^2$ ，高的 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射效率， $>90\%$ ，和宽的 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射带， $>60\text{nm}$ ，因此，掺铒硝酸盐玻璃的光学综合性能优于其它玻璃，是最有希望用于宽带通信光放大的材料之一（J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, Opt. Mater., 3, 187(1994)）。但是，掺铒硝酸盐玻璃存在的问题之一是，材料的声子能量小 $\sim 700\text{cm}^{-1}$ ，小于石英玻璃的 1100cm^{-1} ，因此，在 $0.98\ \mu\text{m}$ 泵浦下， ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级向 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的弛豫速率小，导致光泵浦效率低，不利于 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 能级的布局积累和实现光放大。低的泵浦效率在光谱上表现为， $1.5\ \mu\text{m}$ 的发射强度与 $0.98\ \mu\text{m}$ 的发射强度之比（以下简称“强度比”）小，

因此,提高掺铒碲酸盐玻璃的强度比从而提高 0.98 μm 泵浦效率是实现其用于宽带光通信的重要环节之一。

国际上,韩国电子和通信研究所(Doo Hee Cho, Yong Gyu Choi, and Kyong Hon Kim, ETRI Journal 23(4), 151(2001); Y.G. Choi, D.S. Lim, K.H. Kim, D.H. Cho, and H.K. Lee, Electron. Lett. 35(20))、英国 Leeds 大学(Shaoxiong Shen, Mira Naftaly, and Animesh Jha, Opt. Comm. 205, 101(2002))开展了提高掺铒碲酸盐玻璃 $^4I_{11/2}$ 能级向 $^4I_{13/2}$ 能级弛豫速率的研究工作。韩国研究人员利用多声子弛豫原理,通过向玻璃中引入 B_2O_3 显著提高了弛豫速率,一方面,表现为强度比显著增提高,但是,另一方面,由于 B-O 键具有大的声子振动能 $\sim 1500\text{cm}^{-1}$,因此, B_2O_3 的引入也加快了 1.5 μm 发射的无辐射速率,明显降低了 1.5 μm 发射的量子效率,玻璃综合光学性能下降。韩国和 Leeds 大学研究人员利用能量传递原理,通过引入稀土氧化物 Ce_2O_3 获得了较好的结果。在碲钨玻璃中引入 4% 重量比的 Ce_2O_3 后,强度比增至原来碲钨玻璃的 3 倍,同时 1.5 μm 发射的量子效率不受影响,反映在 1.5 μm 发射寿命不变短。中国的研究人员(Jianhu Yang, Liyan Zhang, Lei wen, Shixun Dai Lili Hu, and Zhonghong Jiang, Chem. Phys. Lett. 384, 295(2004))尝试掺杂 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 利用能量传递提高强度比,实验表明,1.5 μm 发射效率明显下降,玻璃综合光学性能下降。

发明内容

本发明在于利用多声子弛豫原理,引入具有恰当声子能量的添加剂,目的是提供一种具有高红外泵浦效率的掺铒碲酸盐玻璃及制备方法,能大

幅度提高强度比，达到原来的4倍以上，同时保持 $1.5\mu\text{m}$ 发射的量子效率不受影响。

本发明关键内容在于，在通常掺铒硝酸盐玻璃中引入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 、和/或 Na_2CO_3 、和/或 K_2CO_3 ，玻璃的组成可用下式表示：

通常掺铒硝酸盐玻璃组分 $+x\text{P}_2\text{O}_5+y\text{M}_2\text{O}$

其中M为碱金属Li、和/或Na、和/或K，引入碱金属M的作用是提高磷的溶解度；x, y分别为 P_2O_5 和 M_2O 的摩尔百分数，其中， $0 < x < 20$ ， $0 < y < 50$ 。

本发明所用原料分别为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 、和/或 Na_2CO_3 、和/或 K_2CO_3 。

本发明的玻璃制备方法描述如下。

本发明是在玻璃中加入 TeO_2 、 WO_3 、 Er_2O_3 ，同时加入本发明所用的原料 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 Li_2CO_3 、和/或 Na_2CO_3 、和/或 K_2CO_3 。按表达式：通常掺铒硝酸盐玻璃组分 $+x\text{P}_2\text{O}_5+y\text{M}_2\text{O}$ 的组成计算称取原料。

将上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入炉中；在 600°C - 1200°C 温度内加热1-3小时后，取出迅速倒在事先预热的模具上形成玻璃样品。

将玻璃样品放入 300°C - 500°C 的炉中，缓慢降温退火30-50小时，温度降至室温。退火后的玻璃经切割、抛光处理，得到含 P_2O_5 的掺铒硝酸盐玻璃。

本发明的特点在于，不同于国际报道的利用能量传递原理引入 Ce_2O_3 的方法，而是利用多声子弛豫原理，在通常掺铒硝酸盐玻璃中引入具有恰当声子能量约 1200cm^{-1} 的 P_2O_5 ，可大幅度提高强度比，能达到原来的4倍以上，高于国际报道的水平，并且保持 $1.5\mu\text{m}$ 发射的量子效率不受影响，

具体见附图 1 和图 2 的实验结果。

附图说明

图 1 掺铈碲钨磷玻璃 $40\text{TeO}_2 - (0.39.5-x)\text{WO}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - x\text{P}_2\text{O}_5 - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3$, 不同掺磷比例下的红外发射谱, $0.8\ \mu\text{m}$ 激发。显示, 随磷增加, $0.98\ \mu\text{m}$ 发射减弱, $1.5\ \mu\text{m}$ 发射相对增强。表明这种新型掺铈碲酸盐玻璃具有高的 $0.98\ \mu\text{m}$ 光泵浦效率。

图 2 掺铈碲钨磷玻璃 $40\text{TeO}_2 - (0.39.5-x)\text{WO}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - x\text{P}_2\text{O}_5 - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3$, $1.5\ \mu\text{m}$ 发射强度与 $0.98\ \mu\text{m}$ 发射强度比和 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射能级寿命与掺磷比例的变化。显示, 当掺磷比例为 7% 时, 强度比增大到原掺铈碲钨玻璃的 4 倍, 且寿命不减少。表明这种新型掺铈碲酸盐玻璃在具有高的 $0.98\ \mu\text{m}$ 光泵浦效率的同时, 并且保持 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射的量子效率不受影响。○、■ 分别表示 $1.5\ \mu\text{m}$ 发射的寿命和强度比。

具体实施方式

实施例 1: 制备 P_2O_5 含量为 1% 摩尔比的掺铈碲钨磷玻璃。称取 6.38g TeO_2 , 8.92g WO_3 , 1.48g Li_2CO_3 , 0.23g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 和 0.19g Er_2O_3 。将它们混合, 磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖, 在炉中 920°C 熔化成液态 3 小时后, 然后快速取出倒在事先已预热的钢板上成形。将玻璃样品放入 400°C 高温炉中, 缓慢降温退火, 退火时间经 30—50 小时至室温。最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理, 得到体色为浅粉色的玻璃, 其组成为 $40\text{TeO}_2 - 38.5\text{WO}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3$ 。该玻璃的红外发射对应图 1 中 $x=1$ 的光谱。

实施例 2: 制备 P_2O_5 含量为 2% 摩尔比的掺铈碲钨磷玻璃。称取 6.38g

TeO₂, 7.53g WO₃, 1.85g Li₂CO₃, 0.46g NH₄H₂PO₄, 和 0.19g Er₂O₃。将它们混合, 磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖, 在炉中 940℃熔化成液态 3 小时后, 然后快速取出倒在事先已预热的钢板上成形。将玻璃样品放入 400℃高温炉中, 缓慢降温退火, 退火时间经 30—50 小时至室温。最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理, 得到体色为浅粉色的玻璃, 其组成为 40TeO₂-32.5WO₃-25Li₂O-2P₂O₅-0.5Er₂O₃, 该玻璃的红外发射对应图 1 中 x=2 的光谱。

实施例 3: 制备 P₂O₅ 含量为 5%摩尔比的掺钕碲钨磷玻璃。称取 6.38g TeO₂, 5.68g WO₃, 2.22g Li₂CO₃, 1.15g NH₄H₂PO₄, 和 0.19g Er₂O₃。将它们混合, 磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖, 在炉中 960℃熔化成液态 3 小时后, 然后快速取出倒在事先已预热的钢板上成形。将玻璃样品放入 400℃高温炉中, 缓慢降温退火, 退火时间经 30—50 小时至室温。最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理, 得到体色为浅粉色的玻璃, 其组成为 40TeO₂-24.5WO₃-30Li₂O-5P₂O₅-0.5Er₂O₃。该玻璃的红外发射对应图 1 中 x=5 的光谱。

实施例 4: 制备 P₂O₅ 含量为 7%摩尔比的掺钕碲钨磷玻璃。称取 6.38g TeO₂, 5.22g WO₃, 2.22g Li₂CO₃, 1.61g NH₄H₂PO₄, 和 0.19g Er₂O₃。将它们混合, 磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖, 在炉中 980℃熔化成液态 3 小时后, 然后快速取出倒在事先已预热的钢板上成形。将玻璃样品放入 400℃高温炉中, 缓慢降温退火, 退火时间经 30—50 小时至室温。最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理, 得到体色为浅粉色的玻璃, 其组成为 40TeO₂-22.5WO₃-30Li₂O-7P₂O₅-0.5Er₂O₃。该玻璃的红外发射对应图 1 中

$x=7$ 的光谱，光谱强度比大于 4。

实施例 5: 制备 P_2O_5 含量为 15% 摩尔比的掺铒碲磷玻璃。称取 6.38g TeO_2 , 3.29g Li_2CO_3 , 3.45g $NH_4H_2PO_4$, 和 0.19g Er_2O_3 。将它们混合，磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，在炉中 $1000^\circ C$ 熔化成液态 3 小时后，然后快速取出倒在事先已预热的钢板上成形。将玻璃样品放入 $400^\circ C$ 高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时至室温。最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的玻璃，其组成为 $40TeO_2-44.5Li_2O-15P_2O_5-0.5Er_2O_3$ 。

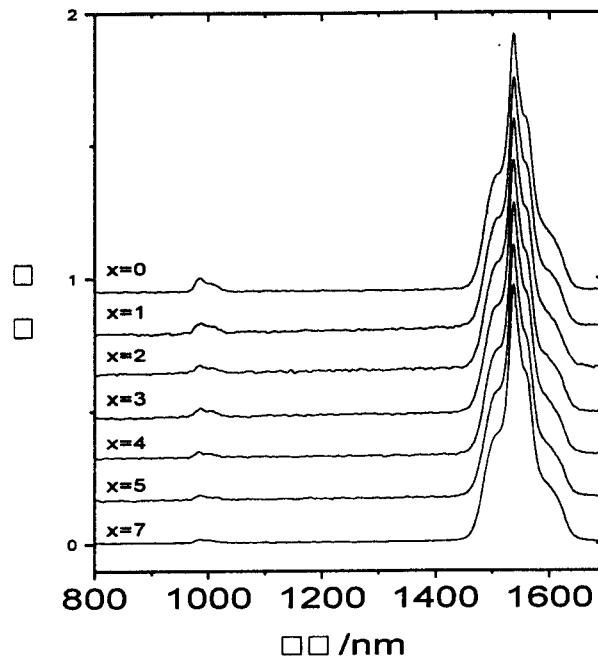


图 1

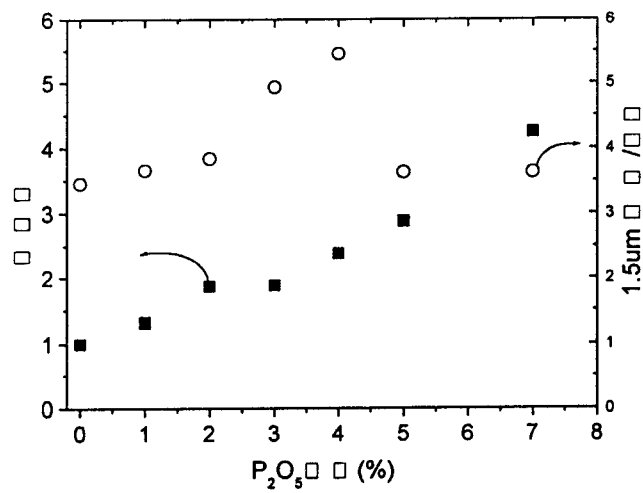


图 2