

# 混合形成体对掺铒硝酸盐玻璃的热力学 稳定性和发光性能的影响\*

陈东丹<sup>†</sup> 张勤远 姜中宏

(华南理工大学材料学院光通信材料研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(2009 年 11 月 5 日收到; 2009 年 12 月 1 日收到修改稿)

研究了混合形成体效应对掺铒硝酸盐玻璃热力学稳定性、1.53  $\mu\text{m}$  发光特性和上转换发光强度的影响. 通过拉曼光谱测试, 分析了  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  等氧化物对  $\text{Er}^{3+}$  离子配位场结构, 以及对发光谱的非均匀展宽机理的作用. 结果表明, 通过掺杂适当声子能量的网络形成体氧化物, 不但可获得热力学稳定性较好的玻璃, 还可有效降低  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4I_{11/2}$ 能级的寿命, 在抑制  $\text{Er}^{3+}$  离子在可见光波段的上转换发光的同时不致劣化其在 1.53  $\mu\text{m}$  的发光特性. 本文制得的硝酸盐玻璃具有较大的受激发射截面 ( $(9.64\text{—}10.96) \times 10^{-21} \text{cm}^2$ ) 和荧光半高宽 (FWHM) (50—67 nm), 热力学稳定性良好, 是一种理想的掺  $\text{Er}^{3+}$  宽带有源光纤用基质玻璃.

**关键词:** 掺铒硝酸盐玻璃, 混合形成体, 1.53  $\mu\text{m}$  发光, 声子能量

**PACC:** 7855, 4230Q, 7840

## 1. 引 言

掺铒硝酸盐玻璃光纤增益平坦, 带宽较宽, 稀土掺杂量较高, 因此被认为是替代传统带宽较窄的掺铒石英光纤, 实现宽带和高增益放大的理想材料, 可应用于 C, L, S 波段的激光器、放大器和宽带光源. 在光纤陀螺, 分布式光纤光栅传感和高能超短脉冲超快技术等新领域具有广泛的应用前景, 近年来引起了极大的关注<sup>[1-4]</sup>.

但是, 作为掺铒光纤的基质材料, 硝酸盐玻璃存在两个明显的缺陷, 制约了其实际的应用: 首先, 硝酸盐玻璃普遍存在热稳定性较差, 脆性较大等问题, 在光纤拉制过程中容易析晶和断裂, 在高强度光的照射下也容易受到损害, 从而使光纤损耗大大增加; 其次, 由于硝酸盐玻璃声子能量低 (约 750  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>,  $\text{Er}^{3+}$  离子在 $^4I_{11/2}$ 能级上具有较长的寿命 ( $\approx 200 \mu\text{s}$ )<sup>[6]</sup>, 在 980 nm 抽运下, 容易发生激发态吸收 (ESA), 产生上转换发光现象, 导致  $\text{Er}^{3+}$  离子在 1.53  $\mu\text{m}$  的发光效率降低.

为了减小上转换作用的影响, 一种解决方法是采用 1480 nm 抽运源<sup>[7]</sup>, 但是 1480 nm 抽运不能得

到充分的粒子数反转, 信噪比较低. 为了实现宽带、高功率以及低噪声放大, 应该使用 980 nm 抽运. 第二种方法是引入  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  等能量接受离子<sup>[8-10]</sup>, 通过稀土离子之间的共振能量转移过程, 增加  $\text{Er}^{3+}$  离子 $^4I_{11/2}$ 能级至 $^4I_{13/2}$ 能级的无辐射跃迁概率, 减少 $^4I_{11/2}$ 能级的粒子数布居. 然而, 由于稀土离子之间强烈的交叉弛豫作用, 大部分稀土离子在降低 $^4I_{11/2}$ 能级寿命的同时, 也大大降低了 $^4I_{13/2}$ 能级的寿命. 因此, 如何降低 $^4I_{11/2}$ 能级上的寿命, 抑制上转换发光, 同时不致影响 1.53  $\mu\text{m}$  的发光性能, 是目前研究的热点和难点.

Yang 等<sup>[11]</sup>曾在硝酸盐玻璃中引入  $\text{B}_2\text{O}_3$  以提高  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的无辐射跃迁速率, 但遗憾的是由于 B-O 的声子能量较大 (约 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), 同时也使得 $^4I_{13/2}$ 的发光效率迅速降低. Luo 等<sup>[12]</sup>选择  $\text{P}_2\text{O}_5$  (声子能量约 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) 作为掺杂物, 提高了  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的无辐射跃迁速率. 但是, 硝酸盐较差的化学稳定性和较窄的带宽必将带来不利的影响. 本文在掺铒硝酸盐玻璃中引入声子能量在 900  $\text{cm}^{-1}$  附近的  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  等的网络形成体或网络中间体氧化物, 期望通过提高玻璃的声子能量和声

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50872036, 50602017) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: ddchen@scut.edu.cn

子能量密度,提高  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  的无辐射跃迁速率,降低上转换发光强度. 同时,由于  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{GeO}_2$  等氧化物在玻璃中均存在  $[\text{MO}_4]$  和  $[\text{MO}_6]$  两种配位形式,可作为网络中间体甚至网络形成体,预计对改善磷酸盐玻璃热力学稳定性有积极的作用.

## 2. 实验方法

### 2.1. 玻璃的熔制

选取分析纯原料  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和纯度为 99.99% 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 按配方精确称取混合料 20 g, 均匀混合后放入铂金坩锅中, 在 850—900 °C 下熔化 30 min, 将玻璃熔体倒入不锈钢模具中, 送入退火炉中退火, 保温 2 h 后以 10 °C/h 的速度降温至室温. 将退火后的玻璃切割、研磨、抛光, 制成 10 mm × 10 mm × 1.5 mm 两大面抛光的样品, 进行光谱性质测试.

### 2.2. 性能测试

磷酸盐玻璃的特征温度采用差示扫描分析法 (DSC) 进行测量, 所用仪器为德国 Netzsch 公司产 STA449C Jupiter 型同步热分析仪, 升温速率 10 °C/min; 折射率采用棱镜耦合技术测量. 吸收光

谱用美国 PERKIN-ELMER 公司 Lambda 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试, 测量范围为 350—1800 nm. 荧光光谱和荧光寿命采用法国 Jobin-Yvon 公司的 Triax 320 型荧光光谱仪测试, 以发射波长为 980 nm, 输出功率为 500 mW 的 InGaAs 半导体二极管作为抽运光源. 所有的测试如无特别说明均在室温下进行.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 玻璃的热力学稳定性

玻璃的热力学稳定性是表征玻璃抗析晶能力的性质, 通常采用玻璃的析晶开始温度  $T_x$  和玻璃的转变温度  $T_g$  之间的差值  $\Delta T$  大小来衡量.  $\Delta T$  越大, 玻璃的稳定性越好. 一般而言,  $\Delta T > 100$  °C 的玻璃可以满足常规光纤拉丝工艺的要求.

表 1 和图 1 分别给出了几种不同组分的掺铒磷酸盐玻璃的热力学参数及其 DSC 曲线. 从实验结果可以看出: 加入  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  的试样,  $T_g$ ,  $T_x$  和  $\Delta T$  都明显增大,  $\Delta T$  可以达到 120 °C 以上, 尤其是含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的 TZNNb 玻璃, 在测试范围内已经观察不到明显的析晶峰, 将此玻璃在拉丝温度下保温 3 h 仍可保持玻璃态, 表明玻璃的热稳定性得到显著改善.

表 1 磷酸盐玻璃的热性质

玻璃	组分 / mol%	$T_g$ / °C	$T_x$ / °C	$\Delta T$ / °C
TZN	75TeO <sub>2</sub> -15ZnO-9Na <sub>2</sub> O-1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	397	91
TZNNb	65TeO <sub>2</sub> -15ZnO-9Na <sub>2</sub> O-10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	397	—	—
TZNW	65TeO <sub>2</sub> -15ZnO-9Na <sub>2</sub> O-10WO <sub>3</sub> -1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	337	462	125
TZNGe	65TeO <sub>2</sub> -15ZnO-9Na <sub>2</sub> O-10GeO <sub>2</sub> -1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	407	568	161

### 3.2. 掺铒磷酸盐玻璃的光谱性质

作为光纤放大器的核心工作介质, 应能满足光纤通信系统带宽扩展的要求和展示高的小信号增益. 因此, 在评价掺稀土玻璃材料的光谱性能时, 主要考虑的参数是: 荧光半高宽 (FWHM)、峰值受激发射截面 ( $\sigma_e$ )、亚稳态发光能级寿命 ( $\tau$ ). 光纤放大器品质因素可用带宽特性和增益特性来表征: 带宽特性用  $\text{FWHM} \times \sigma_e$  的乘积来衡量, 乘积越大, 说明带宽特性越好; 增益特性用  $\tau \times \sigma_e$  的乘积来衡量, 乘积越大, 增益性能越好.

图 2 为  $\text{Er}^{3+}$  离子在不同磷酸盐玻璃中的吸收光谱, 测试范围为 350—1800 nm, 在整个范围内共观察到 10 个吸收峰, 分别对应从  $\text{Er}^{3+}$  离子的基态  ${}^4I_{15/2}$  到  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4H_{9/2}$  和  ${}^4G_{11/2}$  的吸收跃迁, 吸收中心波长分别为 1531, 976, 800, 652, 546, 521, 489, 452, 407 和 380 nm. 图 3 为  $\text{Er}^{3+}$  离子在磷酸盐玻璃中的能级结构及对应的能级吸收跃迁情况.

从图 2 中可以看出  $\text{Er}^{3+}$  在不同的磷酸盐玻璃基质中具有类似的吸收光谱, 吸收峰波长基本不随玻璃基质变化, 但紫外吸收极限却产生较明显的漂

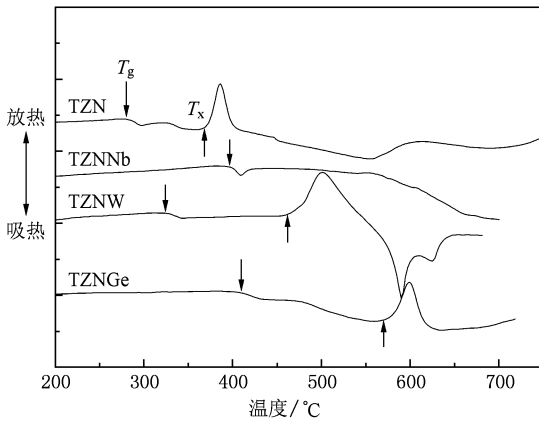
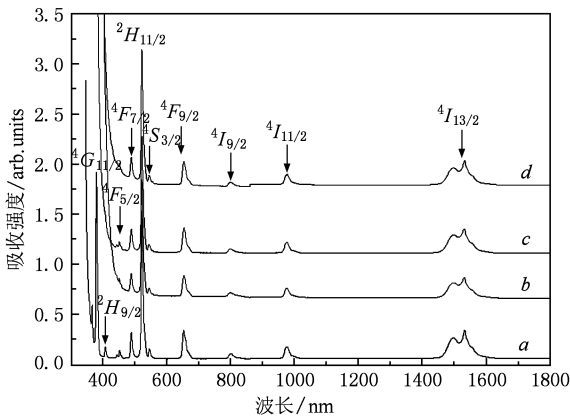
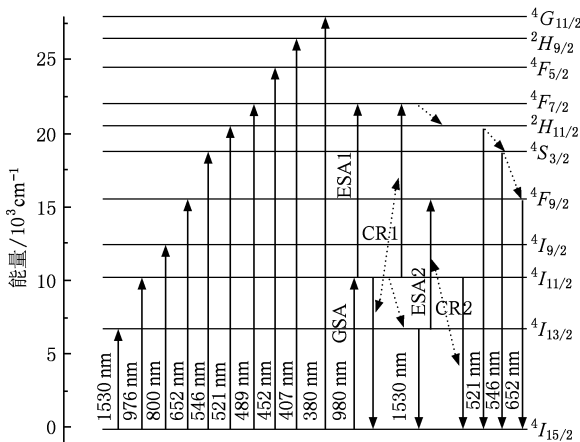


图1 磷酸盐玻璃的DSC曲线

图2  $\text{Er}^{3+}$  离子在曲线 a:  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ , b:  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-WO}_3$ , c:  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ , d:  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$  玻璃中的吸收光谱图3  $\text{Er}^{3+}$  离子在磷酸盐玻璃中的能级结构及可能的能量转移机理

众所周知,玻璃的紫外极限是一定能量的光子激发阴离子到高能级所致.凡是能量大于吸收极限的光都能把阴离子上的价电子激发到高能态,故全部吸收;而能量小于吸收极限的光,因不足以激发价电子,故全部透过.由于  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  等的极化能力比较强,因此,随着  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  等的引入,弱化了玻璃中的  $\text{Te-O}$  链接,使得激发价电子所需的能量减小,导致玻璃在紫外吸收极限红移.

图4为  $\text{Er}^{3+}$  离子在磷酸盐中的荧光发射光谱,表2列出其 FWHM,  $\tau$ , 折射率 ( $n_D$ ) 以及根据 McCumber 理论<sup>[13]</sup> 计算得到的受激发射截面  $\sigma_e$ . 可以看出掺铒磷酸盐玻璃具有比一般玻璃更大的  $\sigma_e$  和 FWHM. 这是因为受激发射截面正比于玻璃的折射率:  $\sigma_e \propto \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ <sup>[14,15]</sup>, 磷酸盐玻璃高的折射率能够增加玻璃中稀土离子的局域场修正,使得辐射跃迁概率和受激辐射截面较大.此外,磷酸盐玻璃中有三种不同  $\text{Te-O}$  键长的结构单元,使得  $\text{Er}^{3+}$  离子周围的配位形式多样化,从而导致  $\text{Er}^{3+}$  离子光谱发生了非均匀展宽,也是铒磷酸盐玻璃具有比其他玻璃更大的  $\sigma_e$  和 FWHM 的原因之一.从表2可见,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  和  $\text{GeO}_2$  等氧化物的引入,使  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{13/2}$  能级寿命从 3.26 ms 分别降至 2.85, 3.19 和 2.73 ms,  $^4I_{11/2}$  能级寿命从 0.171 ms 分别降至 0.137, 0.152 和 0.148 ms. 同时,FWHM 发生变化,其值为 50—67 nm,远大于硅酸盐玻璃的 40 nm<sup>[16]</sup>, 较大的 FWHM 为宽带平坦增益提供了条件,对应用于宽波段的光纤放大器非常有益.

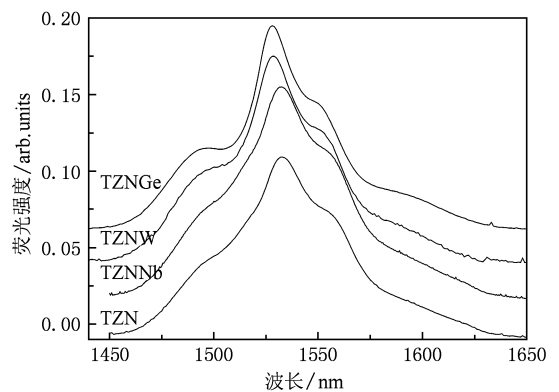
图4  $\text{Er}^{3+}$  离子在磷酸盐中的荧光发射光谱

图5为在 980 nm 抽运条件下各个玻璃样品中  $\text{Er}^{3+}$  的上转换荧光光谱,内插图为  $\text{Er}^{3+}$  离子在玻璃中各谱线所对应的发光强度与抽运功率的对数曲线

移现象,表明  $\text{Er}^{3+}$  离子周围配位场结构发生改变.

表 2 不同基质玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  离子的光谱参数

玻璃	FWHM/nm	$\sigma_e / 10^{-21} \text{ cm}^2$	$\sigma_e \times \text{FWHM}$	$^4I_{13/2}$ 能级		$^4I_{11/2}$ 能级		$n_D$
				寿命 $\tau_1/\text{ms}$	$\tau_1 \times \sigma_e$	寿命 $\tau_2/\text{ms}$		
TZN	65	9.92	644.8	3.26	32.34	0.171	2.03	
TZNNb	60	10.96	657.6	2.85	31.24	0.137	2.12	
TZNW	67	10.04	672.7	3.19	32.03	0.152	2.05	
TZNGe	50	9.64	482.0	2.73	26.32	0.148	2.00	
磷酸盐 <sup>[17]</sup>	37	6.40	236.8	—	—	—	—	
锆酸盐 <sup>[18]</sup>	42	5.70	239.4	—	—	—	—	
硅酸盐 <sup>[16]</sup>	40	5.50	220.0	—	—	—	—	

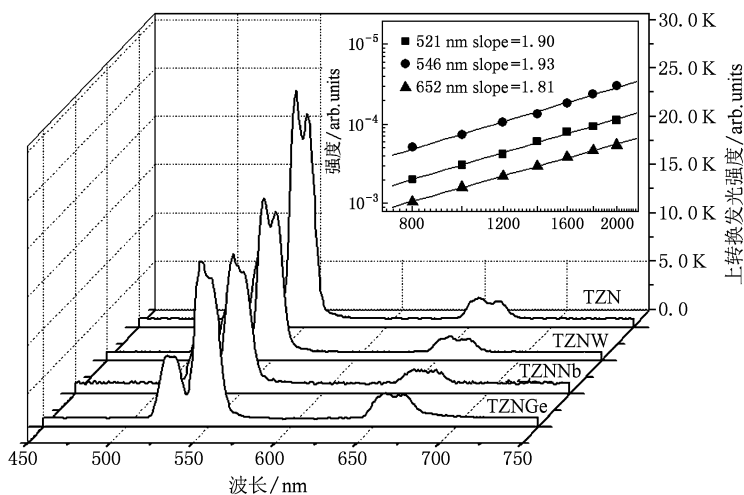
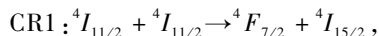
图 5 980 nm 抽运条件下各个玻璃样品中  $\text{Er}^{3+}$  的上转换荧光光谱, 插图为各谱线所对应的发光强度与抽运功率的对数关系

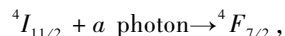
图. 在 450—750 nm 可见光波段内, 硝酸盐玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  上转换荧光谱存在 3 个 Stark 分裂比较明显的发光峰, 主峰位置分别位于 521, 546 和 652 nm 附近, 对应于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的辐射跃迁.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  和  $\text{GeO}_2$  等氧化物的引入明显降低了上转换发光强度, 在 980 nm LD 抽运下, TZNNb, TZNW 和 TZNGe 上转换绿光积分强度分别降低 42%, 30% 和 31%, 红光积分强度则变化不大.

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系可以表示为  $I_{\text{UP}} \propto I_{\text{IR}}^m$  ( $I_{\text{UP}}$  为上转换发光强度,  $I_{\text{IR}}$  为抽运功率, 即输入红外激光的强度,  $m$  表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数). 由图 5 内插图可知, 上转换荧光 521, 546 和 652 nm 曲线的斜率均为 2.0 左右, 因此可认为绿光和红光发射均为双光子吸收过程. 根据能量匹配情况和与抽运功率的依赖关系, 基于  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级图, 提出  $\text{Er}^{3+}$  离子上转

换发光机理如图 3 所示. 在 980 nm 抽运下,  $^4I_{15/2}$  能级上的  $\text{Er}^{3+}$  离子通过基态吸收 (GSA) 过程跃迁至  $^4I_{11/2}$  能级;  $^4I_{11/2}$  能级上的  $\text{Er}^{3+}$  粒子基于以下能量转换 (ET) 过程跃迁至  $^4F_{7/2}$  能级:



激发态吸收 (ESA1):



$^4F_{7/2}$  能级上的  $\text{Er}^{3+}$  粒子迅速无辐射弛豫至  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  能级, 之后跃迁回基态, 发出 521 和 546 nm 的绿色荧光. 由于绿光发射主要由  $^4I_{11/2}$  能级决定, 基质声子能量越高,  $^4I_{11/2}$  能级发生无辐射跃迁的概率越大, 通过 ESA1 跃迁至上能级  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  能级概率就越小. 因此绿光发射受声子能量大小影响显著.

652 nm 红光辐射基于  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁过程.  $^4F_{9/2}$  能级粒子数的布居主要靠激发态吸收 ESA2:  $^4I_{13/2} + a \text{ photon} \rightarrow ^4F_{9/2}$  和 CR2:  $^4I_{13/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} +$

${}^4F_{9/2}$ 两过程积累. 由于  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度不高, 红光辐射主要来源于 ESA2 过程. 另外,  ${}^4S_{3/2}$  能级无辐射弛豫到  ${}^4F_{9/2}$  能级的粒子跃迁回基态对红光发射也有一定贡献. 由于中间的亚稳态  ${}^4I_{13/2}$  能级的粒子数主要由  ${}^4I_{11/2}$  能级上粒子无辐射跃迁而来. 因此,  ${}^4I_{11/2}$  无辐射跃迁至  ${}^4I_{13/2}$  的概率越大, 发射红光的概率相对就越大. 另一方面,  ${}^4I_{13/2}$  荧光寿命的减小使与红光发射密切相关的  ${}^4I_{13/2}$  能级的粒子布居减少, 又将导致红光发射变弱. 所以, 随着  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  和  $\text{GeO}_2$  的加入, 上转换绿光明显降低, 而红光强度则变化不大, 甚至略微上升.

为研究各种氧化物对  $\text{Er}^{3+}$  离子配位场结构的影响, 进行了各样品的 Raman 光谱测试, 如图 6 所示, 各碲酸盐玻璃均在中频移区  $665\text{ cm}^{-1}$  和  $747\text{ cm}^{-1}$ 、低频移区  $460\text{ cm}^{-1}$  (分别对应于图 6 中的 A, B, C) 出现了三个碲酸盐玻璃的特征谱带. 位于  $460\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼谱带对应于玻璃结构中  $\text{Te—O—Te}$  键的对称伸缩和弯曲振动; 位于  $665\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼谱带对应于含有桥氧的  $[\text{TeO}_4]$  双三角锥体结构基团中  $\text{Te—O}$  键的反对称伸缩振动; 而在  $747\text{ cm}^{-1}$  的拉曼谱带则归属于含有非桥氧的  $[\text{TeO}_3]$  三角锥体和畸变的  $[\text{TeO}_{3+1}]$  三角锥体中  $\text{Te—O}$  单键和  $\text{Te=O}$  双键的弯曲振动<sup>[19,20]</sup>. 随着  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  等氧化物的掺入, 出现了一些新的谱带, 同时碲酸盐玻璃的特征拉曼峰相对强度发生了明显的变化, 表明  $[\text{TeO}_4]$  双三角锥体,  $[\text{TeO}_3]$ ,  $[\text{TeO}_{3+1}]$  三角锥体在玻璃结构中的比例发生改变.

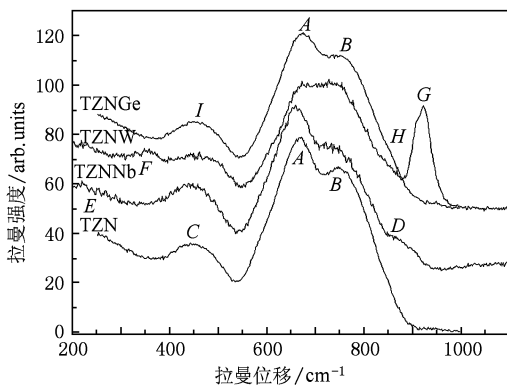


图 6 碲酸盐玻璃的拉曼光谱

从图 6 可见, 当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  引入碲酸盐玻璃后, 在  $221$  和  $862\text{ cm}^{-1}$  附近出现拉曼谱带 (图 6 中的 E 和 D), 分别对应于  $\text{Nb—O}$  键的伸缩振动和变形的  $[\text{NbO}_6]$  八面体中  $\text{Nb}$  与相邻非桥氧的振动<sup>[21]</sup>. 而

且, 含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的玻璃位于  $665\text{ cm}^{-1}$  附近拉曼峰强度比不含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的样品更强, 表明  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  作为网络中间体, 利用其高场强将多个  $[\text{TeO}_4]$  或  $[\text{TeO}_{3+6}]$  结构单元约束在  $\text{Nb}^{5+}$  周围, 使网络结构重组困难, 减缓  $[\text{TeO}_4]$  双三角锥体转变为  $[\text{TeO}_3]$ ,  $[\text{TeO}_{3+1}]$  等聚合度较低的结构单元的趋势, 因此玻璃热稳定性得到改善. 但这也同时导致  $\text{Er}^{3+}$  周围配位场的变化减小, 引起发射谱的非均匀加宽减少, FWHM 下降.

当掺入  $\text{WO}_3$  时, 在低频移区  $346\text{ cm}^{-1}$  处和高频移区  $928\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个新的拉曼谱带 (图 6 中的 F, G), 它们分别归属于  $[\text{WO}_6]$  八面体结构单元中  $\text{W—O—W}$  键的弯曲振动和  $[\text{WO}_4]$  四面体结构单元中  $\text{W—O}$  单键及  $\text{W=O}$  双键的伸缩振动<sup>[22]</sup>, 表明部分  $\text{WO}_3$  以  $[\text{WO}_4]$  四面体结构进入玻璃网络. 同时,  $747\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰相对于  $460\text{ cm}^{-1}$  和  $665\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度明显增加, 这是因为随着  $\text{WO}_3$  替代  $\text{TeO}_2$ , 作为网络修饰体的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{ZnO}$  含量相对于  $\text{TeO}_2$  含量增加, 伴随这一过程的是  $\text{Te—O—Te}$  链状结构逐渐解聚, 促使  $[\text{TeO}_4]$  双三角锥体通过  $[\text{TeO}_{3+1}]$  畸变的三角锥体向  $[\text{TeO}_3]$  三角锥体转变<sup>[23,24]</sup>. 由于  $\text{WO}_3$  对网络的修复作用, 因此, 玻璃仍然保持较好的热力学稳定性. 此时, 在玻璃中同时出现了  $[\text{TeO}_4]$ ,  $[\text{TeO}_{3+1}]$ ,  $[\text{TeO}_3]$  和  $[\text{WO}_4]$  等结构单元, 使  $\text{Er}^{3+}$  周围配位场结构更加多样化, 导致 FWHM 略微增大.

含  $\text{GeO}_2$  的样品在高频区的拉曼峰强度发生变化:  $665\text{ cm}^{-1}$  处从属于  $[\text{TeO}_4]$  双锥的伸缩振动相对于  $747\text{ cm}^{-1}$  处对应于  $[\text{TeO}_3]$  或  $[\text{TeO}_{3+1}]$  三角锥的伸缩振动的峰强略微减弱, 出现了  $778\text{ cm}^{-1}$  处对应于  $[\text{GeO}_6]$  中的  $\text{O—Ge—O}$  的伸缩振动, 和  $862\text{ cm}^{-1}$  处非氧桥  $\text{Ge—O}$  键的伸缩振动的拉曼峰<sup>[25,26]</sup>. 位于中频区的  $460\text{ cm}^{-1}$  (对应  $\text{Te—O—Te}$  键的对称弯曲振动) 则为  $468\text{ cm}^{-1}$  (对应于  $[\text{GeO}_4]$  中的  $\text{O—Ge—O}$  的伸缩振动) 的振动峰 (图 6 中的 I) 所取代. 表明  $\text{GeO}_2$  的加入使部分  $[\text{TeO}_4]$  双锥向  $[\text{TeO}_3]$  或  $[\text{TeO}_{3+1}]$  三方锥转变, 同时  $\text{GeO}_2$  以  $[\text{GeO}_4]$  的形式进入玻璃网络结构, 起到补网的作用, 热稳定性得到改善. 但是, 此时 FWHM 反而下降. 这种变化可能由  $\text{Te}$  和  $\text{Ge}$  的电负性差异引起. 电负性理论认为, 阴阳离子间的电负性差值越小, 成键共价性越强,  $\text{Te}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{O}$  的电负性分别为 2.1, 1.8 和 3.5, 因此  $\text{Te—O}$  键的共价性 ( $3.5 - 2.1 = 1.4$ ) 高于  $\text{Ge—O}$  键的共价性 ( $3.5 - 1.8 = 1.7$ ). 因此, 随  $\text{GeO}_2$  的加入,

Er—O 键共价性增强, 网络形成体对  $\text{Er}^{3+}$  配位环境的影响减小,  $\text{Er}^{3+}$  离子能级 Stark 分裂减弱, 导致 FWHM 下降.

从图 6 还可以看到,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  和  $\text{GeO}_2$  等氧化物的引入, 使玻璃的最大声子能量从  $747\text{ cm}^{-1}$  向高频方向移动, 分别达到  $862, 928$  和  $862\text{ cm}^{-1}$ , 导致  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  无辐射跃迁的概率提高,  $^4I_{11/2}$  能级布居粒子数减少, 这是上转换荧光强度的减弱,  $\text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2}$  和  $^4I_{11/2}$  能级荧光寿命降低的根本原因. 由于  $^4I_{13/2}$  和  $^4I_{15/2}$  能级间距约为  $6500\text{ cm}^{-1}$ ,  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的无辐射弛豫需要 8—9 个声子辅助才能进行, 无辐射跃迁的概率仍然较小, 因此  $\text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2}$  荧光寿命降低并不明显. 而  $^4I_{11/2}$  和  $^4I_{13/2}$  能级间距约为  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  的声子阶数仅为 4—5, 因此  $\text{Er}^{3+}: ^4I_{11/2}$  荧光寿命受声子能量影响较大.

## 4. 结 论

本文在经典的掺铒  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}-\text{Na}_2\text{O}$  系统玻璃中引入声子能量在  $900\text{ cm}^{-1}$  左右的网络形成体或网络中间体氧化物  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  和  $\text{GeO}_2$ , 利用重金属氧化物对网络的修复作用和对网络群体的牵制作用之间的平衡, 可使玻璃的转变温度  $T_g$  和析晶温度  $T_x$  明显向高温区偏移, 是显著改善玻璃热力学稳定性的可行途径之一. 而且,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  和  $\text{GeO}_2$  等氧化物的引入产生了明显的混合形成体效应, 增大了玻璃的最大声子能量或最大声子能量密度, 导致  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  无辐射跃迁的概率提高, 尤其是  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$ , 在不劣化  $\text{Er}^{3+}$  离子  $1.53\text{ }\mu\text{m}$  发光性能的情况下, 有效降低了上转换发光.

- [1] Joshi P, Shen S, Jha A 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083543-1
- [2] Cao W H, Wai P K A 2003 *Opt. Lett.* **28** 284
- [3] Li Y J, Liu Y H, Huang H, Guo S Y, Jiang X C, Xue F, Ji C H 2008 *J. Appl. Opt.* **29** 984
- [4] Chen S P, Liu Z J, Li Y G, Lu K C, Zhou S H 2008 *Opt. Exp.* **16** 207
- [5] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **3** 187
- [6] Simondi-Teisseire B, Viana B, Vivien D 1996 *Opt. Mater.* **6** 267
- [7] Miniscalco W J 1991 *J. Light. Tech.* **9** 234
- [8] Andronov A A, Grishin I A, Gurev V A, Orekhovskii V V, Savikin A P 1998 *Tech. Phys. Lett.* **24** 365
- [9] Meng Z, Yoshimura T, Fukue K, Higashihata M, Nakata Y, Okada T 2000 *Appl. Phys.* **88** 2187
- [10] Strohhöfer C, Polman A 2001 *Opt. Mater.* **17** 445
- [11] Yang J H, Hu L L, Dai S X, Dai N L, Yang Z M, Jiang Z H 2003 *J. Mater. Sci. Lett.* **22** 575
- [12] Luo Y S, Zhang J H, Zhang X, Wang X J. 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 063107-1
- [13] McCumber D E 1964 *Phys. Rev.* **136** A954
- [14] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [15] Ofelt G R 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [16] Zou X, Izumitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **162** 68
- [17] Jiang S, Luo T, Hwang B C, Smekatala F, Seneschal K, Lucas J, Peyghambarian N 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **263-264** 364
- [18] Lin H, Pun E Y B, Man S Q, Liu X R 2001 *J. Opt. Soc. Am. B* **18** 602
- [19] Heo J, Lam D, Sigel G H, Mendoza E A, Hensley D A 1992 *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 277
- [20] Himei Y, Osaka A, Nanba T, Miura Y 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **177** 164
- [21] Murugan G S, Ohishi Y 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2437
- [22] Kneipp K, Burge H, Fasbler D, Voger W 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **65** 154
- [23] Kosuge T, Benino Y, Dimitrov V, Sato R, Komatsu T 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **242** 154
- [24] Jia X H, Lv S C, Sun J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5978 (in Chinese) [贾相华、吕树臣、孙江亭 2008 物理学报 **57** 5978]
- [25] Sigaev V N, Gregora I, Pernice P, Champagnon B, Smelyanskaya E N, Aronne A, Sarkisov P D 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **279** 136
- [26] Soltay L G, Henderson G S 2005 *Can. Mineral.* **43** 1643

# Mixed former effect on thermal stability and spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glasses<sup>\*</sup>

Chen Dong-Dan<sup>†</sup> Zhang Qin-Yuan Jiang Zhong-Hong

(Key laboratory of specially functional materials, Ministry of Education, Institute of optical communication materials,  
South China University of technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 5 November 2009; revised manuscript received 1 December 2009)

## Abstract

The influence of mixed former effect on the thermal stability, 1.53  $\mu\text{m}$  emission and the infrared to visible upconversion emission of the  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glasses are investigated. The inhomogeneous broadening of emission spectrum of  $\text{Er}^{3+}$  ion with several network formers ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{GeO}_2$ ) is discussed by Raman spectra. The results indicate that for  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glass, besides improving the thermal stability of glasses, introducing the network former with appropriate phonon energy is helpful for the improvement of 1.53  $\mu\text{m}$  emission via decreasing the lifetime of  $\text{Er}^{3+} : ^4I_{11/2}$  level, and lowering the upconversion luminescence in visible wavelength. The present glasses exhibit a large emission cross section ( $(9.64\text{--}10.96) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) and broad full width at half maximum (FWHM) (50—67 nm), which make them promising host materials for broadband  $\text{Er}^{3+}$ -doped fiber.

**Keywords:**  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glass, mixed former, 1.53  $\mu\text{m}$  emission, phonon energy

**PACC:** 7855, 4230Q, 7840

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50872036, 50602017).

<sup>†</sup> E-mail: ddchen@scut.edu.cn