

GeO₂ 含量对掺铒锗碲酸盐玻璃 物性和光谱特性的影响*

赵 纯^{1)†} 张勤远^{1)†} 杨中民¹⁾ 姜中宏¹⁾

1) 华南理工大学光通信材料研究所 特种功能材料制备新技术教育部重点实验室 (广州 510641)

2) 华南理工大学物理科学与技术学院 (广州 510641)

(2005 年 12 月 7 日收到, 2006 年 1 月 6 日收到修改稿)

本文研究了 $x \text{GeO}_2 \cdot (70-x) \text{TeO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 0.2\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10, 25, 50, 70$ (摩尔百分数)) 玻璃的物性和光谱特性, 讨论 GeO₂ 含量对锗碲酸盐玻璃物性和光谱特性的影响. 研究发现: GeO₂ 的加入提高了碲酸盐玻璃热稳定性, 并且使玻璃的最大声子能量略微增加. 随 GeO₂ 的增加, 掺 Er³⁺ 锗碲酸盐玻璃的 Judd-Ofelt 强度参量 Ω_2 和 Ω_6 逐渐增大, 但玻璃受激发射截面有减小的趋势; 由 McCumber 理论, 计算了掺铒锗碲酸盐玻璃在 1.53 μm 处最大受激发射截面为 $9.92 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, Er³⁺ 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发射谱的最大荧光半高宽为 52 nm, 同时, 实验发现, 在 977 nm LD 抽运下, 掺铒锗碲酸盐玻璃存在较强的荧光上转换现象. 随 GeO₂ 含量的增加, 上转换荧光强度呈降低的趋势.

关键词: 锗碲酸盐玻璃, 玻璃热稳定性, 荧光

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

随着计算机网络及其他数据传输服务的飞速发展, 长距离光纤传输系统对通信容量和系统扩展需求要求日益增长, 掺铒光纤放大器成为提高波分复用系统的信道数和 1.5 μm 处光网络系统传输容量的关键部件^[1], 目前该器件中广泛应用的掺铒石英光纤已不能满足高速大容量的通信传输的要求, 因此寻找带宽宽、增益平坦的光纤放大器材料已成为当务之急. 目前除氟化物^[2]等非氧化物玻璃光纤外, 碲酸盐^[4]和铋酸盐^[5]等氧化物玻璃光纤是人们的研究热点. 碲酸盐玻璃在第三通讯窗口 1.55 μm 处具有较大的发射截面和较宽的荧光半高宽 (FWHM), 被认为是提高波分复用 (WDM) 系统传输容量最具吸引力的基质材料^[6]之一, 然而目前的碲酸盐、铋酸盐玻璃仍存在热稳定性较差, 光纤拉制温度范围较窄^[8]等不足; 另外, 由于碲酸盐玻璃声子能量较低,

在 977 nm 激光二极管 (LD) 激发下, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的寿命较长, 将导致强烈的上转换荧光, 降低了 977 nm 的抽运效率而增大了光纤放大器的噪声系数. 实验表明, 碲酸盐玻璃具有良好的化学稳定性和热稳定性, 在碲酸盐玻璃中掺入 GeO₂ 能够有效提高碲酸盐玻璃的热稳定性, 并提高碲酸盐玻璃声子能量, 改善玻璃光谱特性. 本文研究了掺杂 GeO₂ 对玻璃热稳定性和玻璃拉曼光谱的影响; 应用 Judd-Ofelt^[9,10] 理论和 McCumber^[11] 理论分析了掺 Er³⁺ 锗碲酸盐玻璃吸收光谱和荧光光谱性质及其上转换光谱.

2. 实 验

选取玻璃组成为 $x\text{GeO}_2 \cdot (70-x) \text{TeO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{ZnO} \cdot 0.2\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10, 25, 50, 70$ 依次命名为 S1, S2, S3, S4 和 S5). 样品制备所需原料均为分析纯, 按配方精确称取原料 20 g 充分混合后放入 50 mL 的铂金坩埚中, 于 850—1030 $^\circ\text{C}$ 熔化

* 国家自然科学基金 (批准号: 60307004 和 50472053), 教育部新世纪优秀人才计划 (批准号: NCET-04-0821 和 NCET-04-0823), 广州科技项目 (批准号: 2004Z2-D0131) 和华南理工大学青年基金 (批准号: 123-E5040900) 资助的课题.

† E-mail: zhaochun@scut.edu.cn, qy Zhang@scut.edu.cn

20min, 浇注在不锈钢模上, 然后移入预热到一定温度的马弗炉中退火, 将玻璃加工成尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 两大面抛光以供测试用。

玻璃转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 测试采用差热分析法(DSC), 温度范围为室温至 750°C , 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 采用 Renishaw 显微拉曼光谱仪, 波长为 514.5nm 的 Ar^+ 激光器作为激发源, 测量样品的拉曼光谱. 吸收光谱测试采用 PERKIN-ELMER 公司 LAMBDA 900 UV/VIS/NIR 型分光光度仪, 测量范围为 $400\text{--}1700\text{nm}$; 荧光光谱和上转换荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TRIAX320 型荧光光谱仪测试, 用 977nm LD 作为激发源. 为了比较不同样品的上转换发光强度, 抽运光的位置和能量 (800mW) 以及光路中荧光信号透过的狭缝宽度 (0.5mm) 均保持不变. 以上所有的测试都是在室温同一条件下进行。

3. 结果及分析

掺钼锗硝酸盐玻璃的折射率和密度由表 1 给出. 随着 GeO_2 的增加, 玻璃密度和折射率逐渐降低。

表 1 锗硝酸盐玻璃密度、折射率和差热性质

样品编号	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	折射率 n	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$(T_x - T_g)/^\circ\text{C}$
S1	4.99	2.11	414	340	74
S2	4.85	2.05	477	407	70
S3	4.68	1.98	538	451	87
S4	4.30	1.86	—	—	—
S5	4.02	1.76	648	531	117

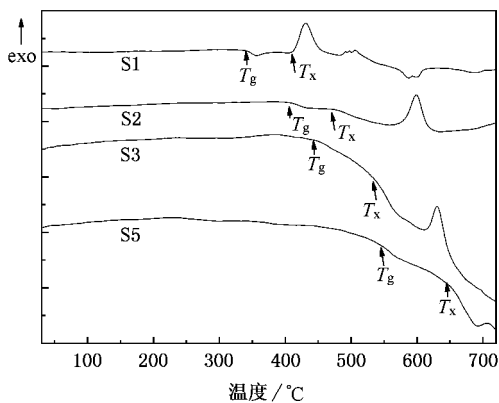


图 1 锗硝酸盐玻璃的 DSC 曲线

玻璃的差热曲线如图 1 所示, 玻璃的热稳定性常由 $\Delta T = T_x - T_g$ 表达, 其中 T_x 为开始析晶温度, T_g 为析晶峰值对应的温度, T_g 为玻璃转变温度, 具

体数值列于表 1. 由于光纤拉制是一个再加热过程, 这个过程的析晶将增加光纤的散射损耗, 从而降低其光学性能^[19]. 为了使光纤拉制的温度工作范围宽, 需要 ΔT 尽可能大^[20]. 由表 1 可见, 当 GeO_2 含量从 0% 变化到 70% , 玻璃的 T_g 从 340°C 增大到 531°C , T_x 从 414°C 增大到 648°C , ΔT 则由 73°C 增加到 116°C . 实验表明, GeO_2 的掺入很大程度提高了硝酸盐的热稳定性, 扩大了硝酸盐玻璃光纤拉丝范围。

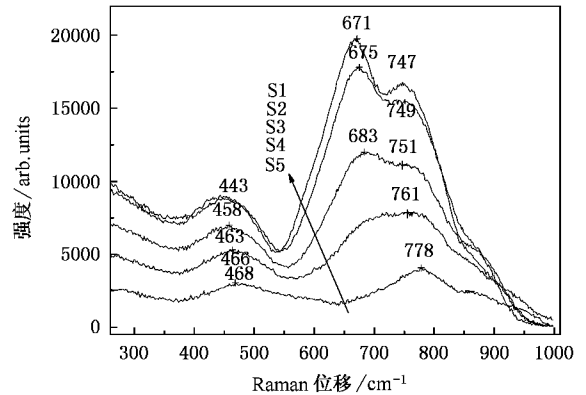


图 2 锗硝酸盐玻璃 Raman 光谱

图 2 所示为样品的 Raman 光谱, 不含 GeO_2 的钼硝酸盐玻璃(S1) Raman 谱存在 3 个明显振动带, 均属于 Te—O 键的振动带, 如 443cm^{-1} 对应 Te—O—Te 键的对称弯曲振动, 671cm^{-1} 属于 $[\text{TeO}_4]$ 双锥的伸缩振动, 747cm^{-1} 对应最大声子能量, 是属于 TeO_3 或 TeO_{3+1} 三方锥的伸缩振动. 结合已有的研究结果^[12], 可知硝酸盐的最大声子能量振动是由 TeO_3 振动引起的。

含 GeO_2 70mol% 的玻璃样品(S5) Raman 光谱中, 862cm^{-1} 处峰值是具有非氧桥 Ge—O 键的伸缩振动引起, 778cm^{-1} 处是由于 $[\text{GeO}_6]$ 中的 O—Ge—O 的伸缩振动, 468cm^{-1} 则是由于 $[\text{GeO}_4]$ 中的 O—Ge—O 的伸缩振动^[13] 产生. 比较图中 4 个样品的 Raman 光谱, 随着 GeO_2 不断替代 TeO_2 , 玻璃系统的最大声子能量从 747cm^{-1} 逐渐增加到 778cm^{-1} . 值得指出的是, 玻璃最大声子能量的增加, 会降低玻璃上转换荧光强度^[14, 15].

在 977nm LD 抽运下, 掺钼锗硝酸盐玻璃样品中的吸收光谱如图 3 所示. 光谱显示, 从紫外区到近红外区都有较强的吸收, 各吸收峰所对应的能级由图中标出。

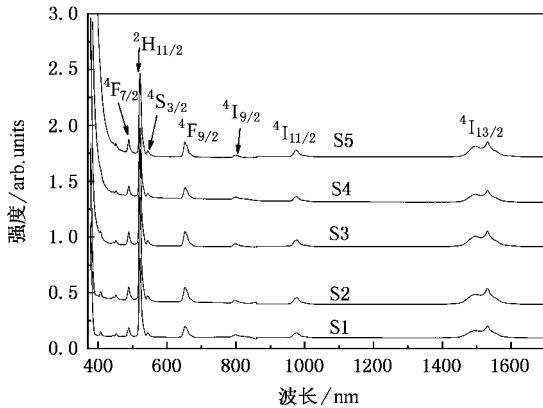


图3 977nm LD抽运下,Er³⁺ 锆磷酸玻璃中的吸收光谱

Judd-Ofelt^[9,10]理论常用来计算稀土离子在不同基质中的强度参数($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$),以分析玻璃基质的对称性,稀土离子与阴离子键($R-O$)的共价性等.各样品的 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 可根据实验测得的吸收光谱通过最小二乘法获得.具体数值列于表2.一般认为, Ω_2 对玻璃成分和局部结构最为敏感,它反映了材料的配位对称性及结构的有序性, Ω_2 越大表明材料稀土离子配位场的对称性越低. Ω_6 越大,玻璃的Er—O共价性越弱.由表2可见,除磷酸盐玻璃外,玻璃样品的 Ω_2, Ω_6 均比文献中其它玻璃的相应值大,且随 GeO_2 含量的增加, Ω_2 逐渐地由 $6.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 增大到 $8.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, Ω_6 也呈现出由 $0.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 增大到 $1.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 的趋势.说明掺钕锆磷酸盐玻璃Er³⁺离子配位场的对称性较低,Er—O键的共价性较弱,且随 GeO_2 含量的增加

而减弱.

表2 Er³⁺离子在不同基质玻璃中Judd-Ofelt强度参数的比较

玻璃样品	Ω_2 / 10^{-20} cm^2	Ω_4 / 10^{-20} cm^2	Ω_6 / 10^{-20} cm^2	δ / 10^{-7}
S1	6.41	1.63	0.94	1.3
S2	6.82	1.5	0.81	1.3
S3	8.3	2.01	1.08	1.4
S4	7.86	2.63	0.95	1.2
S5	8.98	2.09	1.18	1.1
Germanium ^[17]	5.81	0.86	0.28	—
硅酸盐 ^[17]	4.23	1.04	0.61	—
磷酸盐 ^[17]	6.65	1.52	1.11	—
碲酸盐 ^[17]	4.74	1.62	0.64	—

977nm LD 激发下的掺钕锆磷酸盐玻璃样品中Er³⁺离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光发射谱由图4给出.荧光峰位均在1531nm附近.由图可见,荧光半高宽(FWHM)受氧化锆含量的增加稍许减小,大小在46—52nm之间,小于碲酸盐玻璃的FWHM,但比硅酸盐玻璃^[17]、锆酸盐玻璃^[21]和磷酸盐玻璃的大^[1].各基质玻璃的FWHM列于表3,其中70TeO₂-5K₂O-5Na₂O-10Nb₂O₅-10ZnO-0.2Er₂O₃玻璃的FWHM最大.

根据McCumber理论^[11],Er³⁺离子 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的吸收截面可以通过测试样品的光密度计算

$$\sigma_a = \frac{2.303 OD(\lambda)}{nL}, \quad (1)$$

式中, $OD(\lambda)$ 是波长 λ 处光密度值, L 为样品厚度,单位cm; n 为样品中Er³⁺离子数密度(单位为离子/ cm^3).受激发射截面可以通过玻璃的吸收截面算出

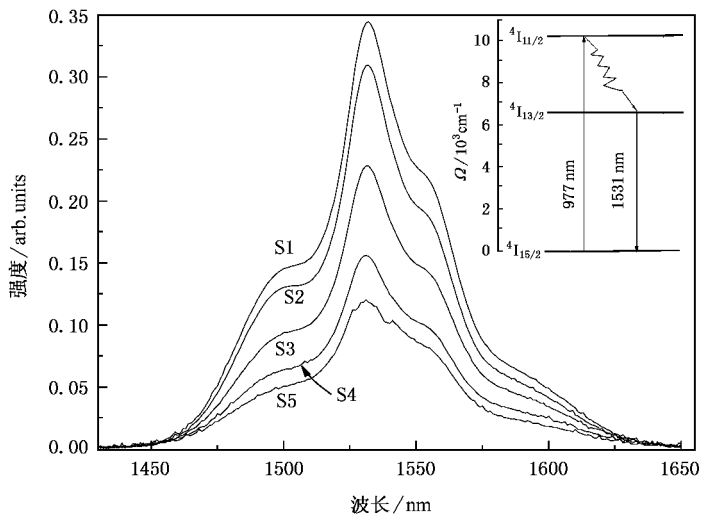


图4 锆磷酸盐玻璃中Er³⁺离子1.53 μm 的荧光发射光谱

$$\sigma_a(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \exp\left[\frac{1}{kT}(\epsilon - h\nu)\right], \quad (2)$$

式中 ϵ 是与温度有关的激发能量,其物理意义是保持温度不变,把一个 Er^{3+} 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 所需要的自由能.应用文献 [17] 的方法进行计算求得峰值处的 $\epsilon = 6554\text{cm}^{-1}$, k 为玻尔兹曼常数, T 为样品温度.图 5 为各锗酸盐玻璃样品的受激发射截面.表 3 列举了不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子的受激发射截面的比较,可见在锗酸盐玻璃中有较大值,这是因为受激发射截面与玻璃的折射率成正比,锗酸盐玻璃具有比其他基质玻璃大的折射率,导致 Er^{3+} 在锗酸盐玻璃具有较大的发射截面.

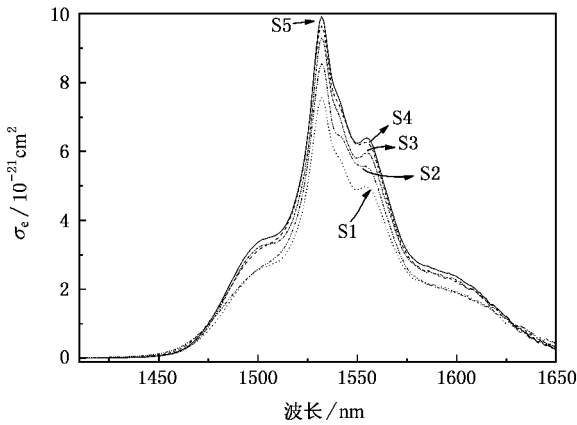


图 5 由 McCumber 理论计算的锗酸盐玻璃中 Er^{3+} 离子的受激发射截面

光纤放大器常用受激发射截面峰值 (σ_e^{peak}) 和荧

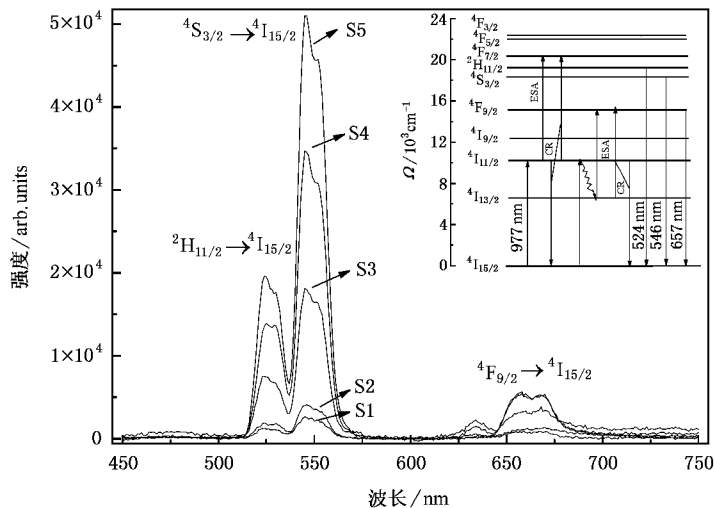


图 6 锗酸盐玻璃在 977nm LD 抽运下的上转换荧光光谱及 Er^{3+} 在此玻璃中的能级结构和可能的上转换机理

光半高宽 (FWHM) 的乘积大小 ($\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$) 衡量光纤放大器的增益带宽特性,乘积越大,放大性能越好.表 3 列出了玻璃样品的 σ_e^{peak} , FWHM 和 $\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$ 以及与一些文献中的玻璃的比较.可见, σ_e^{peak} 随 GeO_2 含量的增加,从 $9.92 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ 变化到 $7.56 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, 氧化锗含量的增加,减小了锗酸盐玻璃发射截面.与其他基质玻璃 $\sigma_e^{\text{peak}} \times \text{FWHM}$ 相比,掺铒锗酸盐玻璃具有较大值,达到 $515.84 \times 10^{-28} \text{cm}^3$,这对于光纤放大器来说非常重要,可提高通信系统的传输容量.

值得指出的是,大的受激发射截面对激光材料非常重要,随 GeO_2 掺杂量的增大,锗酸盐玻璃受激发射截面减小,通过调整 GeO_2 的掺杂量,可以改变玻璃受激发射截面.

表 3 不同基质玻璃中 Er^{3+} 离子 FWHM, σ_e^{peak} 及 $\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$ 的比较

玻璃样品	FWHM/nm	$\sigma_e^{\text{peak}}/10^{-21} \text{cm}^2$	$\text{FWHM} \times \sigma_e^{\text{peak}}$
S1	52	9.92	515.84
S2	50	9.64	480
S3	48	9.30	446.4
S4	47	8.55	401.85
S5	46	7.56	355.32
锗酸盐 [18]	69	6.6	264
硅酸盐 [17]	40	5.5	220
磷酸盐 [11]	37	6.4	236.8
Germanium [21]	42	5.7	239.4

在功率为 800mW 的 977nm LD 抽运下,玻璃样品中 Er^{3+} 离子的上转换发光光谱示于图 6,它们由 524, 546 和 657nm 三个发光带组成.

为进一步验证上转换各谱线的跃迁机理,图 7 给出了掺 GeO_2 25% 玻璃样品(S2)的上转换各谱线强度与抽运功率之间的双对数曲线关系,图中离散点为实验所得的数据,直线为拟合曲线. 524nm 荧光的对数曲线斜率为 1.63, 荧光强度正比于抽运功率的 1.63 次方,即 $I \propto P^{1.63}$,这说明 524nm 荧光是双光子吸收;546nm 和 657nm 荧光的对数曲线斜率分别为 1.92, 1.42, 荧光强度分别正比于抽运功率的 1.92 和 1.42 次方,表明 546nm 和 657nm 荧光也为双光子过程.

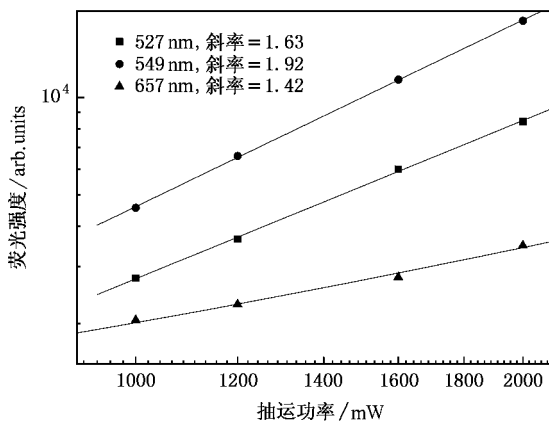


图 7 25 GeO_2 -45 TeO_2 -5 K_2O -5 Na_2O -10 Nb_2O_5 -10 ZnO -0.2 Er_2O_3 玻璃上转换荧光强度与 977nm LD 激发功率的对数关系

通过估算能级间各种跃迁的波长值,可判定 524nm 荧光是由 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生的,其过程为:在 977nm 激光抽运下, Er^{3+} 吸收第一个光子从基态跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能态上,从 $^4\text{I}_{11/2}$ 又通过激发态吸收(ESA)或通过交叉弛豫过程(CR) $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 从基态跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的粒子迅速无辐射弛豫至 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级. $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的离子数增加是由于与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级之间的热平衡振动产生的, $^2\text{H}_{11/2}$ 能级

上的粒子跃迁至基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 产生 524nm 荧光, $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上粒子跃迁至基态产生 546nm 绿色上转换荧光. 由于玻璃中 Er^{3+} 离子浓度较低,分析认为此过程 ESA 起较大作用.

657nm 红色荧光可能是由 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 产生,其过程可表述为:一部分是由 $^4\text{S}_{3/2}$ 无辐射弛豫至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能态,另一部分,是由于 Er^{3+} 离子从基态吸收一光子跃迁至 $^4\text{I}_{11/2}$,再通过无辐射弛豫跃迁到 $^4\text{I}_{13/2}$,从 $^4\text{I}_{13/2}$ 再吸收一光子或由 CR 过程 $^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁至 $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的离子以自发辐射跃迁的方式返回基态 $^4\text{I}_{15/2}$,发射 657nm 红色荧光.

比较图 6 中各曲线, GeO_2 含量的增加明显地降低了上转换发射荧光强度. 分析认为,这是因为 GeO_2 的加入增大了系统的声子能量,导致无辐射跃迁概率的增加引起的,这与 Raman 光谱的研究结果一致.

4. 结 论

本文研究了 GeO_2 含量对 $x\text{GeO}_2$ -(70-x) TeO_2 -5 K_2O -5 Na_2O -10 Nb_2O_5 -10 ZnO -0.2 Er_2O_3 ($x = 0, 10, 25, 50, 70$) 玻璃热稳定性和荧光光谱特性的影响. 研究发现 GeO_2 的加入不仅提高了碲酸盐玻璃热稳定性,而且使玻璃的最大声子能量略微增加. 随 GeO_2 的增加,掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃的 Judd-Ofelt 强度参量 Ω_2 和 Ω_6 逐渐增大,但玻璃受激发射截面有减小的趋势. 根据 McCumber 理论计算,掺铒碲酸盐玻璃在 1.53 μm 处最大受激发射截面为 $9.92 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 发射谱的最大荧光半高宽为 52nm. 同时,实验发现,在 977nm LD 抽运下,掺铒碲酸盐玻璃存在较强的荧光上转换现象. 随 GeO_2 含量的增加,上转换荧光强度呈降低的趋势. 可能是由于 GeO_2 的增加,使系统声子能量增大,导致无辐射跃迁概率增加引起.

- [1] Jiang S , Luo T , Wang H 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **263&264** 364
- [2] Li T *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1147
- [3] Tanabe S 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **256&257** 282
- [4] Ding Y , Jiang S B *et al* 2000 *Opt. Mater.* **15** 123
- [5] Yang J H , Dai S X , Wen L 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1516
- [6] Ohishi Y , Mori A , Yamada M 1998 *Opt. Lett.* **23** 274
- [7] Dai S X , Yang J H , Xu S Q 2003 *Fiber , Cable and Their Applied Techniques* **1** 7211 [戴世勋、杨建虎、徐时清 2003 光纤与电缆及其应用技术 **1** 7211]
- [8] Wang J S , Vogel E M , Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **3** 187
- [9] Judd B R 1962 *phys. Rev.* **127** 750
- [10] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [11] McCumber D E 1964 *Phys. Rev. A* **134** 299
- [12] Sigaev J C , Armand P *et al* 1997 *J. Solid State Chem.* **132** 411
- [13] Erweij H V , Buster J H J M 1979 *J. Mater. Sci.* **14** 931
- [14] Verweij H 1979 *J. Non-Cryst. Solids* **33** 41
- [15] Jha A , Shen S , Naftaly M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6215
- [16] Khatir S , Capoen J B , Turrell S , Bouazaoui M 2001 *J. Mole. Struc.* **563&564** 283
- [17] Zou X , Izumitani T 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **162** 68
- [18] Liu Y H , Chen D D 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 422 [刘粤惠、陈东丹等 2005 物理学报 **54** 422]
- [19] Feng X , Tanabe S , Hanada T 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 165
- [20] Neindre L L , Jiang S B , Hwang B C 1999 *J. Non-Cry. Solids* **255** 97
- [21] Wachtler M , Speghini A , Gatterer K *et al* 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2045

Effects of GeO_2 on the thermal stability and optical properties of Er^{3+} -doped germanate-tellurite glasses^{*}

Zhao Chun^{1,2†} Zhang Qin-Yuan^{1†} Yang Zhong-Min¹⁾ Jiang Zhong-Hong¹⁾

¹ *Institute of Optical Communication Materials , South China University of Technology ,*

Key Lab of Special Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , Ministry of Education , Guangzhou 510641 , China)

² *College of physics , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China)*

(Received 7 December 2005 ; revised manuscript received 6 January 2006)

Abstract

Germanate-tellurite glasses with the molar compositions of $x \text{GeO}_2$ - $(70 - x) \text{TeO}_2$ - $5\text{K}_2\text{O}$ - $5\text{Na}_2\text{O}$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 10ZnO - $0.2\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10, 25, 50, 70$) have been investigated for developing $1.5\mu\text{m}$ fiber and planar amplifiers. Effects of GeO_2 on the thermal stability and optical properties of Er^{3+} -doped germanate-tellurite glasses have been discussed. It is noted that the thermal stability of the glasses are improved and the maximum phonon energy are increased by increasing GeO_2 . Adding GeO_2 increases the Judd-Ofelt parameters Ω_2 , Ω_6 but decreases the stimulated emission cross sections σ_e . According to the McCumber theory, the maximum peak of σ_e is $9.92 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ at $1.53\mu\text{m}$ in germanate-tellurite glasses. The maximum FWHM of $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ emission spectrum is 52 nm. In addition, the intensity of upconversion luminescence of the Er^{3+} -doped germanate-tellurite glasses decreases rapidly with increasing GeO_2 content.

Keywords : germanate-tellurite glasses , thermal stability , luminescence

PACC : 7855 , 4255R , 7840

^{*} Supported by Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 60307004 , 50472053) , NCEI (Grant Nos. 04-0821 and 04-0823) , Guangzhou Science and Technology Programme (Grant No. 2004Z2-D0131) and Foundation of South China University of Technology (Grant No. 123 - E5040900) .

[†] E-mail : zhaochun@scut.edu.cn , qy Zhang@scut.edu.cn