

文章编号: 1000-324X(2003)03-0513-07

## 宽带放大器用硝酸盐玻璃研究进展

周跃芬<sup>1</sup>, 刘粤惠<sup>1</sup>, 戴世勋<sup>1,2</sup>, 邓再德<sup>1</sup>, 姜中宏<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学光通信材料研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要:** 硝酸盐玻璃作为宽带放大器用掺铒或掺铥基质材料目前已成为宽带玻璃主动光纤研究的重要组成部分. 本文主要从硝酸盐玻璃组成、结构、热稳定性、光谱特性四个方面总结了硝酸盐玻璃研究进展, 并对其发展趋势进行了评述.

**关 键 词:** 硝酸盐玻璃; 宽带放大器; 玻璃光纤

**中图分类号:** TQ 171 **文献标识码:** A

### 1 引言

目前, 随着计算机网络及其它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日益增长, 人们对光纤宽带的利用越来越多. 用于 WDM 系统的掺铒光纤放大器 (EDFA) 放大的 C 波段 (1530~1565nm) 只覆盖了石英单模光纤低损耗窗口的一部分, 能容纳的波长信道数大约只有 40 个 (信道间隔 100GHz), 已远远不能满足未来宽带网络的需求. 采用硝酸盐玻璃基质的掺  $\text{Er}^{3+}$  光纤或掺  $\text{Tm}^{3+}$  光纤能使信号在 C+L 波段 (1530~1610nm) 或 S 波段 (1420~1520nm) 宽带区域实现有效的放大<sup>[1~4]</sup>. 近年来国际上一些著名的光纤材料研究单位纷纷将硝酸盐基质的掺铒或掺铥光纤作为研究重点. 例如: 英国 Southampton 大学光电子研究中心和日本 NTT 公司专门成立了宽带掺铒铥基光纤放大器 (EDTFA) 或掺铥光纤放大器 (TDFA) 用硝酸盐玻璃光纤研究小组. 由于硝酸盐玻璃组分对  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  离子光谱特性有着重要的影响, 另外硝酸盐玻璃的物理化学、机械强度以及热稳定性能对其光纤拉制工序至关重要, 所以硝酸盐玻璃作为宽带放大器掺铒或掺铥光纤的基质材料目前已成为宽带玻璃主动光纤研究重要组成部分, 近几年来日益得到广泛的研究. 但国内还未曾对其研究进行系统的归纳和总结报道. 本文从硝酸盐玻璃组成、结构、热稳定性、光谱特性四个方面总结了硝酸盐玻璃研究进展, 并对其发展趋势进行了评述, 有助于国内硝酸盐玻璃及宽带玻璃主动光纤研究工作的开展.

### 2 硝酸盐玻璃的优点

受激发射截面大, 增益带宽宽是硝酸盐玻璃作为宽带放大器用掺铒光纤基质材料的最大优点<sup>[1,2]</sup>. 图 1 给出了  $\text{Er}^{3+}$  离子在 Al/P 共掺石英、氟化物、硝酸盐三种不同玻璃基质中

收稿日期: 2002-04-16, 收到修改稿日期: 2002-05-28

基金项目: 国家自然科学基金 (60207006); 广东省自然科学基金 (013013)

作者简介: 周跃芬 (1978-), 女, 硕士研究生. E-mail: zadahorse@163.com

的受激发射截面大小情况<sup>[1]</sup>. 可看出在整个 1450~1650nm 范围内铒离子在碲酸盐玻璃中具有最大的受激发射截面, 尤其是在 1600nm 以上, 前者是后两者的受激发射截面的 2 倍以上. 另外, 碲酸盐玻璃作为氧化物玻璃, 还存在其自身独特的优点<sup>[5]</sup>, 主要包括: ①较宽的红外透过范围 (直到 6 $\mu\text{m}$ ), ②在氧化物玻璃中具有较低的声子能量 (约为 650 $\text{cm}^{-1}$ ), ③高折射率 (2.0 左右)、高非线性折射率和高绝缘常数, ④熔化温度较低 (大约为 900 $^{\circ}\text{C}$ ); ⑤与氟化物玻璃相比具有较好的化学稳定性.

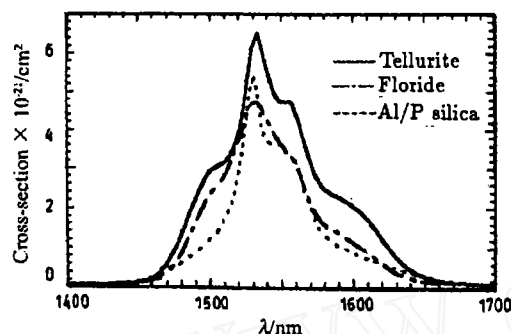


图 1  $\text{Er}^{3+}$  离子在 Al/P 共掺石英、氟化物和碲酸盐玻璃中的受激发射截面

Fig. 1 Stimulated emission cross-section for  $\text{Er}^{3+}$  in Al/P silica, fluoride and tellurite glasses

### 3.1 碲酸盐玻璃组成

碲酸盐玻璃组分的选择十分重要, 它将直接影响玻璃的形成能力、热稳定性、折射率大小、稀土离子掺杂浓度和稀土离子光谱特性等. 表 1<sup>[7]</sup> 列出了二元碲酸盐玻璃系统中  $\text{TeO}_2$  玻璃形成范围, 可以看出  $\text{TeO}_2$  在  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ ,  $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O}$  三种二元系统中玻璃形成范围变化最大.

表 1 二元系统碲酸盐玻璃的形成范围

Table 1 Glass formation range of binary tellurite glass system

Composition	Glass formation range $\text{TeO}_2\text{mol}\%$	Composition	Glass formation range $\text{TeO}_2\text{mol}\%$
$\text{Cs}_2\text{O}$	98.0~87.5	$\text{ZnO}$	100~52.5
$\text{Rb}_2\text{O}$	96.5~73.0	$\text{CdO}$	60.0~48.0
$\text{K}_2\text{O}$	95.5~77.0	$\text{PbO}$	60.0~48.0
$\text{Na}_2\text{O}$	91.5~59.5	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	60~66.0
$\text{Li}_2\text{O}$	87.0~69.5	$\text{WO}_3$	94.7~61.3
$\text{BaO}$	93.0~80.0	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	100~73.2
$\text{Ti}_2\text{O}$	100~52.5		

碲酸盐玻璃结构研究一般以二元系统为主, 三元及多元碲酸盐玻璃一般作为稀土掺杂的基质用于光谱性质研究, 这是因为成分的多元化有助于提高玻璃本身的化学稳定性和热

### 3 碲酸盐玻璃研究现状

早在 1952 年 Stanworth<sup>[6]</sup> 就已经对碲酸盐玻璃的形成和结构作了初步的研究报道, 但由于其主要原料  $\text{TeO}_2$  较贵, 碲酸盐玻璃被认为实际应用价值不高而没有得到进一步的研究发展. 但随着宽带光纤放大器的深入研究, 掺铒碲酸盐光纤由于其增益谱线宽而日益受到重视, 碲酸盐玻璃也相应成为研究热点. 目前, 英国 Southampton 大学, Leeds 大学, 日本 Kyoto 大学, NTT 和 Asahi 公司, 美国 Corning 公司, Rutgers 大学等将碲酸盐玻璃作为掺铒或掺铒光纤基质材料加以研究, 并取得了很大进展.

稳定性. 表 2 列出了近年来报道过的碲酸盐系统. 无论是二元还是三元、多元碲酸盐玻璃系统,  $\text{TeO}_2$  作为玻璃形成体, 其含量大多高于 50mol%, 其它氧化物一般作为修饰体. 从表 2 中可以看出二元系统研究对象更加多元化, 除常见的一价碱金属氧化物、二价碱土金属氧化物外, 还涉及很多其它氧化物包括:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SmO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  等. 需要指出的是在三元碲酸盐玻璃系统中,  $\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $R_m\text{O}_n$ ,  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $R_m\text{O}_n$  玻璃系统是研究的重点, 因为这两种系统玻璃形成区范围较宽, 可调成分范围比较大.

表 2 已研究过的碲酸盐玻璃系统

Table 2 Systematic composition studies of tellurite glass

Binary glass system	Ternary glass system	Multi-compositional glass system
$\text{TeO}_2$ - $R_2\text{O}$	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $R_2\text{O}$	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ <sup>[5][13]</sup>
( $R=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ) <sup>[8]</sup>	( $R=\text{Na}$ <sup>[5]</sup> , $\text{K}$ <sup>[13][14]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ <sup>[13][14]</sup>
$\text{TeO}_2$ - $\text{MO}$	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{RO}$	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ <sup>[13]</sup>
( $M=\text{Zn}$ <sup>[5]</sup> , $\text{Ba}$ <sup>[5]</sup> , $\text{Pb}$ <sup>[6]</sup> )	( $R=\text{BaO}$ <sup>[5][15]</sup> , $\text{Mg}$ <sup>[15]</sup> , $\text{Sr}$ <sup>[15]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ <sup>[21]</sup>
$\text{TeO}_2$ - $\text{M}_3\text{O}_4$ ( $M=\text{Co}$ <sup>[10]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $R_2\text{O}$	$\text{TeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{GeO}_2$ <sup>[21]</sup>
$\text{TeO}_2$ - $\text{M}_2\text{O}_3$ ( $M=\text{Sm}$ <sup>[9]</sup> , $\text{La}$ <sup>[9]</sup> )	( $R=\text{Li}$ <sup>[16]</sup> , $\text{Na}$ <sup>[17]</sup> , $\text{K}$ <sup>[18]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{ZnO}$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ <sup>[14]</sup>
$\text{TeO}_2$ - $\text{MO}_2$ ( $M=\text{Ce}$ <sup>[9]</sup> , $\text{Mn}$ <sup>[10]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{M}_2\text{O}_3$ ( $M=\text{La}$ <sup>[16]</sup> , $\text{Bi}$ <sup>[16][19]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[22]</sup>
$\text{TeO}_2$ - $\text{M}_2\text{O}_5$ ( $M=\text{P}$ <sup>[5]</sup> , $\text{Nb}$ <sup>[5]</sup> , $\text{V}$ <sup>[11]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{MO}$ ( $M=\text{Ba}$ <sup>[16]</sup> , $\text{Pb}$ <sup>[19]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Li}_2\text{O}$ <sup>[23]</sup>
$\text{TeO}_2$ - $\text{MO}_3$ ( $M=\text{W}$ <sup>[5]</sup> , $\text{Mo}$ <sup>[11]</sup> )	$\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[5][16]</sup>	
$\text{TeO}_2$ - $\text{PbX}_2$ ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) <sup>[12]</sup>	$\text{TeO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{M}_2\text{O}_3$	
	( $\text{M}_2\text{O}_3=\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3$ ) <sup>[20]</sup>	

### 3.2 碲酸盐玻璃结构

早期研究报道<sup>[24]</sup>认为纯碲酸盐玻璃是由  $\text{TeO}_4$  双三角锥体 (tbp's) (见图 2(a)) 构成的. 在该多面体中一个 Te 原子被四个氧原子所围绕, 其中两个氧原子  $\text{O}_{\text{eq}}$  在赤道位置, 另两个氧原子  $\text{O}_{\text{ax}}$  在轴向位置, Te 原子之间由  $\text{O}_{\text{ax}}$  或者  $\text{O}_{\text{eq}}$  链结成  $\text{Te}-\text{eqO}_{\text{ax}}-\text{Te}$ , 赤道面上四面体的一个顶角保持不被氧原子占据, 而被 Te 的一对孤对电子所占据. 这种特殊的多面体结构以及不同于传统玻璃形成体 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 的链结方式决定了碲酸盐玻璃结构的特殊性.

国内外一些学者已经利用各种测试手段对碲酸盐玻璃尤其是二元系统的碲酸盐玻璃进行了一定的研究和分析. Mochida 等<sup>[25]</sup>研究认为碲酸盐玻璃的主要结构单元是  $\text{TeO}_4$  双三角锥体 (tbp's) (见图 2(a)) 和  $\text{TeO}_3$  (bp's) 三角棱锥体 (见图 2(c)). 1995 年 Neov 等<sup>[26]</sup>对于锂碲酸盐玻璃首次进行中子衍射分析指出, 除了  $\text{TeO}_4$  结构单元, 玻璃网络中还存有变形的双三角锥体  $\text{TeO}_{3+1}$  (见图 2(f)), 其中一个 Te-O 键键长要比其它三个长的多. Suzuki<sup>[27]</sup>通过对钡碲酸盐玻璃的研究分析也得出了相似的结论. 由于玻璃的结构与晶体结构在短程方面有一定的相似性, 可在研究具有相同组成的碲酸盐晶体的结构基础上来研究分析碲酸盐玻璃的结构. Sekia<sup>[8]</sup>等人比较了碱碲酸盐晶体、纯碲酸盐玻璃以及碱碲酸盐玻璃的喇曼光谱, 认为喇曼光谱与玻璃中的结构单元相对应, 并认为  $\text{TeO}_4$  (tbp's) 双三角锥体是通过  $\text{TeO}_{3+1}$  而最终转变成  $\text{TeO}_3$  (bp's) 三角棱锥体. Masahiro<sup>[28]</sup>等人用喇曼光谱研究了碲酸盐玻璃结构随温度变化的情况. 纵观上述研究报道, 可将众多研究普遍规律归为以下几点:

1. 一般认为碲酸盐玻璃中组成玻璃网络的结构单元有 2 种, 一种是  $\text{TeO}_4$  (tbp's) 双三角

锥体, Te 处于四配位; 另一种是  $\text{TeO}_3(\text{bp's})$  三角棱锥体, Te 处于三配位. 认为碱碲酸盐晶体中一般有 5 种结构单元, 如图 2(a-e) 所示. 可以用  $Q_m^n$  来表示图中的结构单元, 其中  $n$  是  $[\text{TeO}_4]$  团中桥氧的个数,  $m$  代表共价键的个数. 研究各种结构单元 (a-e) 在碲酸盐玻璃中的分布情况已经成为该领域研究的重点.

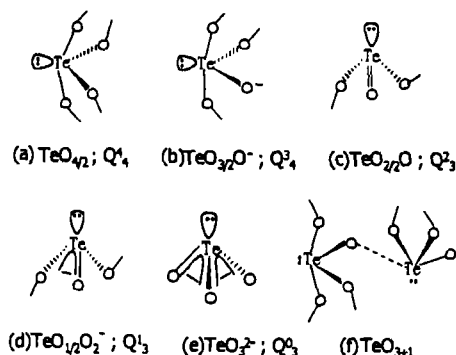


图 2 (a-e) 碱碲酸盐晶体的 5 种基本结构单元; (f)  $\text{TeO}_{3+1}$  变形双三角锥体

Fig. 2 (a-e) Five basic tellurite units found in alkali tellurite crystals; (f)  $\text{TeO}_{3+1}$  distorted tbp

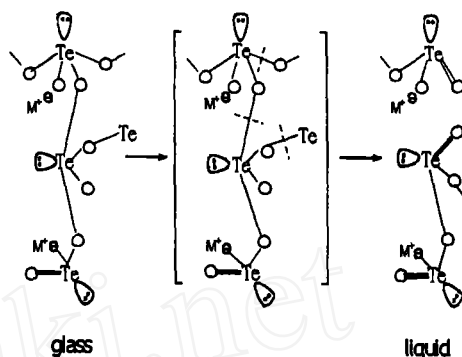


图 3 加热时玻璃结构转变情况

Fig. 3 Structural change of glass on heating

2. 当碱金属氧化物或碱土金属氧化物作为网络修饰体引入碲酸盐玻璃中时, 原先的玻璃网络结构被破坏.  $\text{TeO}_4(\text{tbp's})$  双三角锥体通过  $\text{TeO}_{3+1}$  而最终转变成  $\text{TeO}_3(\text{bp's})$  三角棱锥体. Sekiya 在研究  $\text{TeO}_2\text{-MO}_{1/2}$  二元系统<sup>[8]</sup> 时认为当碱金属氧化物含量较低时, 玻璃是由  $\text{TeO}_4(\text{tbp's})$  双三角锥体和  $\text{TeO}_{3+1}$  多面体构成; 碱含量低于 20mol% 时,  $\text{TeO}_{3+1}$  多面体数量随着碱金属氧化物含量的增加而增加. 当碱含量在 20~30mol% 时, 玻璃网络结构中出现了带有非桥氧键的  $\text{TeO}_3(\text{bp's})$  三角棱锥体, 相应地  $\text{TeO}_4(\text{tbp's})$  和  $\text{TeO}_{3+1}$  数目也有所减少. 碱金属氧化物含量超过 30mol% 时网络结构中形成了  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  多面体. 碱金属氧化物含量 >50mol%, 认为此时的玻璃网络结构是由  $\text{TeO}_3(\text{bp's})$  和  $\text{TeO}_{3+1}$  多面体以及独立的  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 $\text{TeO}_3^{2-}$  组成, 此时玻璃中  $\text{TeO}_4$  数目很少, 玻璃结构已变得极为复杂.

3. 温度对碲酸盐玻璃结构也有影响, 例如: 逐渐升高玻璃温度且超过熔化温度时  $\text{TeO}_4(\text{tbp's})$  双三角锥体也会转变成  $\text{TeO}_3(\text{bp's})$  三角棱锥体, 这主要是由于  $\text{Te-O}_{\text{ax}}$  随着温度升高发生断裂引起的, 其结构转变过程如图 3 所示.

### 3.3 碲酸盐玻璃热稳定性

热稳定性常常用玻璃的析晶开始温度  $T_x$  和玻璃转变温度  $T_g$  之间的差值  $\Delta T$  大小来衡量, 一般用差示扫描量热仪 (DSC) 或者差热分析仪 (DTA) 来测定.  $\Delta T$  越大, 表示玻璃光纤拉制时不产生析晶的可操作温度范围越广, 其热稳定性越好, 反之,  $\Delta T$  差值越小, 玻璃热稳定性越差, 光纤拉制时内部易产生析晶. 一般而言,  $\Delta T > 100^\circ\text{C}$  时玻璃的热稳定性较好.

碲酸盐玻璃材料的热稳定性好坏直接影响拉制的光纤内部损耗. 因为光纤拉制时温度一般位于材料软化点 ( $T_f$ ) 以上, 如果玻璃的析晶温度在这附近, 将会导致玻璃在拉制光纤过程中产生析晶, 影响其内部损耗. 玻璃组分的变化、稀土离子掺杂浓度大小以及其它因

素都会影响到玻璃的热稳定性, 所以碲酸盐玻璃的热稳性是一个重点研究内容. 表 3 列出了几种良好稳定性能的碲酸盐玻璃的组分以及  $T_x$ 、 $T_g$  和  $\Delta T$ . 从碲酸盐玻璃热稳定性研究中可以总结出以下几点:

1. 在  $\text{TeO}_2\text{-}R_2\text{O}$  ( $R=\text{Na, K}$  等) 碲酸盐玻璃系统中, 在一定范围内随着碱金属氧化物含量增加, 玻璃转变温度  $T_g$  逐渐降低, 而玻璃析晶开始温度  $T_x$  却基本不变, 相应的  $\Delta T$  变大, 玻璃的抗析晶性能增加.

2. 稀土氧化物引入对碲酸盐玻璃的热稳定性是有影响的. 有的稀土离子会增加玻璃的稳定性, 有的反而会降低玻璃的稳定性. 如  $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}50\text{Na}_2\text{O}^{[5]}$  中加入 1wt%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta T$  从  $118^\circ\text{C}$  增加到  $150^\circ\text{C}$ , 但在  $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{P}_2\text{O}_5^{[5]}$  中, 加入 1wt%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta T$  从  $147^\circ\text{C}$  降低到  $101^\circ\text{C}$ . 另外, 稀土离子加入量也会影响玻璃的稳定性. 如  $75\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}50\text{Na}_2\text{O}^{[5]}$  中加入不同量  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta T$  变化也不相同, 因此合理的稀土掺杂量也是值得研究的方向.

表 3 具有良好热稳定性能碲酸盐玻璃的组分及差热分析数据

Table 3 Glass composition and DTA data of tellurite glasses with good thermal stability

Glass composition	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_x - T_g/^\circ\text{C}$
$70\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}10\text{BaO}^{[5]}$	339	495	156
$82.5\text{TeO}_2\text{-}7.5\text{WO}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5^{[17]}$	391	562	171
$80\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}1\text{Yb}_2\text{O}_3^{[17]}$	404	566	162
$60\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}7.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{GeO}_2\text{-}5\text{K}_2\text{O}^{[13]}$	$200\pm 5$	$378\pm 2$	178

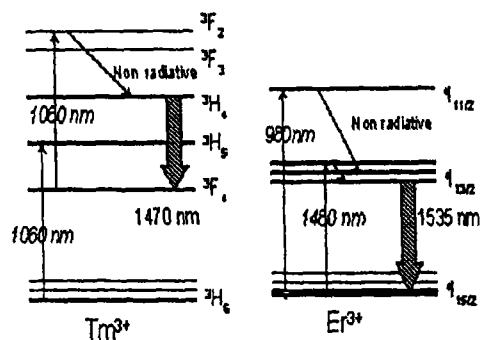
### 3.4 光谱性质研究

目前碲酸盐光谱性质的研究重点是:

(1) 如何提高  $\text{Er}^{3+}$  离子或  $\text{Tm}^{3+}$  离子在碲酸盐玻璃中荧光带宽. 例如: Lydia L 等<sup>[29]</sup> 发现利用混合碱效应可在碲酸盐玻璃中改变碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O/Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O/Li}_2\text{O}$  三者之间相互比例来明显改变  $\text{Er}^{3+}$  的有效荧光线条宽 ( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ), 在  $\text{Na}_2\text{O/Li}_2\text{O}=1$ ,  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O}=1$ ,  $\text{K}_2\text{O/Li}_2\text{O}=1$  时, 其荧光有效线宽最大.

(2) 如何提高  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $1.55\mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) 或  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $1.47\mu\text{m}$  ( $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ ) 在碲酸盐玻璃中发光效率 (见图 4), 一般是通过与其它稀土离子共掺的方法实现.

对  $\text{Er}^{3+}$  离子而言, 采用 980 和 1480nm 波长泵浦, 其发光效率是不一样的.  $\text{Er}^{3+}$  离子对应于  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  跃迁 (1480nm) 的吸收截面较大, 采用 1480nm 泵浦对获得高功率 EDFA 非常有利. 但采用 1480nm 波长泵浦, 有两个缺点, 一是不能有效到达粒子数反转, 二是信噪比也不理想. 所以要想获得增益带宽宽, 信噪比低的 EDFA 必须采用 980nm 泵浦, 但如果采用 980nm 泵浦, 同样功率小信号增益要比 1480nm 泵浦下小的多, 这主要是由于碲酸盐玻璃声子能量低 (约为  $600\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Er}^{3+}$  在碲酸盐玻璃中  $^4I_{11/2}$  态的寿命约为  $200\mu\text{s}$ , 远高于石英基质中  $^4I_{11/2}$  态寿命  $10\mu\text{s}$ , 所以在  $^4I_{11/2}$  态停留的时间较长, 易发生激发态吸收 (ESA), 这样就导致  $^4I_{11/2}$  能级上的粒子数降低, 从而降低了  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁效率. 针对这个问题, Doo H C 等<sup>[13]</sup> 提出了在碲酸盐中引入一定量声子能级大的玻璃生成体 (例如:  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  等), 在不影响其效率情况下, 能增加  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  跃迁的多声子弛豫速率, 减少了 ESA, 从而提高了  $^4I_{13/2}$  能级上的粒子数积累. Choi Y G 等<sup>[30]</sup> 用  $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  共掺也可提高  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  跃迁的多声子弛豫速率.

图 4  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级结构Fig. 4 Energy-level diagram of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ 

$\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  离子与  $\text{Tm}^{3+}$  离子共掺方法有效的减少  $^3\text{F}_4$  能级粒子数, 实现  $^3\text{F}_4$  和  $^3\text{H}_4$  之间粒子数反转. Tanabe S 等<sup>[32]</sup> 用  $\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  共掺提高了  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁效率.

(3) 研究  $\text{Er}^{3+}$  或  $\text{Tm}^{3+}$  离子在碲酸盐玻璃中的上转换现象. 碲酸盐玻璃声子能量低, 上转换发光容易产生<sup>[33,34]</sup>, 研究掺  $\text{Tm}^{3+}$  或  $\text{Er}^{3+}$  碲酸盐材料的上转换发光机理有助于减轻上转换现象.

#### 4 结语

碲酸盐玻璃作为一种极具价值的光纤通信材料已经受到人们越来越多的重视, 其实用化进程也发展相对较快. 例如, 日本 NTT 公司目前已有商品化的用碲酸盐掺铒光纤做成的 EDFA 模块出售, 美国 Thorlabs 公司也有稀土掺杂碲酸盐玻璃光纤产品. 如何提高玻璃的热稳定性和通过调整玻璃组分改善掺杂离子的发光特性是目前碲酸盐玻璃研究的重点. 同时碲酸盐玻璃作为一种新型的氧化物玻璃, 其基础研究方面还存在许多未知性, 例如, 碲酸盐玻璃结构的研究只局限于二元系统, 有关三元和多元系统玻璃结构研究甚少, 结构与性能之间关系也没有得到很好的解释, 这些都是值得研究的地方. 相信随着信息技术进一步发展, 碲酸盐玻璃作为宽带放大器玻璃主动光纤的重要组成部分, 其基础研究会更加深入和多元化, 应用前景也将随着综合指标进一步提高而更加广阔.

#### 参考文献

- [1] Mori A, Ohishi Y, Sudo S. *Electronics Letters*, 1997, **33** (10): 863-864.
- [2] Yamada M, Mori A, Kobayashi K, et al. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1998, **10** (9): 1244-1246.
- [3] Mori A, Kobayashi K, Yamada M, et al. *Electronics Letters*, 1998, **34** (9): 887-888.
- [4] Naftaly M, Shen S X, Animesh J. *Applied Optics*, 2000, **39** (27): 4979-4984.
- [5] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. *Optical Materials*, 1994, **3**: 187-203.
- [6] Stanworth J. *J. Soc. Glass Tech.*, 1952, **36**: 217-221.
- [7] 作花济夫等编(日), 蒋国栋等译, 玻璃手册, 北京: 中国建筑工业出版社, 1985. 687-690.

对  $\text{Tm}^{3+}$  离子而言, 要想获得  $1.47\mu\text{m}$  激光振荡, 其掺杂的基质材料必须声子能量小, 如氟化物、碲化物基质等, 尽管氟化物其声子能量低, 但由于其化学稳定性较差, 制备工艺复杂, 所以在实用化方面存在很多问题. 目前掺铒光纤放大器 (EDFA) 采用的铒纤基质基本上是碲酸盐玻璃基质. 另外,  $\text{Tm}^{3+}$  离子是四能级系统 (对  $1.47\mu\text{m}$  跃迁而言), 上能级的荧光寿命  $^3\text{F}_4$  短于下能级  $^3\text{H}_4$  的寿命, 直接用  $676\text{nm}$  ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ ) 和  $790\text{nm}$  ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) 的光源泵浦, 要想实现粒子数反转是比较困难的, 必须降低  $^3\text{F}_4$  能级的离子数. Doo H C<sup>[14,31]</sup> 利用  $\text{Tb}^{3+}$ ,

- [8] Sekiya T, Mochida N, Ohtsuka A, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **144**: 128-144.
- [9] El-Mallawany R. *Mater. Res.*, 1992, **7**: 224-229.
- [10] El-Mallawany R. *J. Mater. Sci. Electronics*, 1995, **1**: 6-17.
- [11] Dimitriev Y, Dimitrov V. *J. Mater. Sci.*, 1983, **18**: 1353-1358.
- [12] Yong D, Shibin J, Bor-Chyuan H, *et al.* *Optical Materials*, 2000, **15**: 123-130.
- [13] Doo H C, Yong G C, Kyong H K. *ETRI Journal*, 2001, **23** (4): 151-157.
- [14] Doo H C, Yong G C, Kyong H K. *Chemical Physics Letters*, 2000, **322**: 263-266.
- [15] Hirao K, Kishimoto S, Tanaka K, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **139**: 151-156.
- [16] Xian F, Changhong Q, Fengying L, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256&257**: 372-377.
- [17] Ding Y, Jiang S, Luo T, *et al.* *Proc. SPIE*, 2001, V. **4282**: 23-31.
- [18] Kosuge T, Benino Y, Dimitrov V, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **242**: 154-164.
- [19] Ovcharenko N V, Smirnova T V. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **291**: 121-126.
- [20] Kashchieva E, Pankaova M, Dimitriev Y. *Ceramics Silikaty*, 2001, **45** (3): 111-114.
- [21] Rolli R, Maurizio A C. *Proc. SPIE*, 2001, V. **4282**: 109-122.
- [22] Santos P V, Vermelho M V D, Gouveia E A, *et al.* *J. Applied Physics*, 2001, **90** (12): 6550-6552.
- [23] Courrol L C, Tarelho L V G, Gomes L, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **284**: 217-222.
- [24] Sekiya T, Mochida N, Ohtsuka A, *et al.* *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1989, **97**: 1435-1439.
- [25] Mochida N, Takahashi K, Nakata K, *et al.* *Yogho-kyokai-shi*, 1978, **86**: 316-320.
- [26] Noev. S, Kozhukharov V, Gerasimova I, *et al.* *J. Phys. C-Solids State Phys.*, 1979, **12**: 2475-2479.
- [27] Sakida S, Hayakawa S, Yoko T. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **243**: 1-12.
- [28] Masahiro T, Sang-ki L, Tsutomu M, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **177**: 154-163.
- [29] Lydia L N, Shibin J, Bor-Chyuan H, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **255**: 97-102.
- [30] Choi Y G, Lim D S, Kim K H, *et al.* *Electronics Letters*, 1999, **10**: 1765-1767.
- [31] Choi Y G, Cho D H, Kim K H. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **276**: 1-7.
- [32] Tanabe S, Feng X, Hanada T. *Optics Letters*, 2000, **25**: 817-819.
- [33] Tanabe S, Hirao K, Soga N. *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **122**: 79-82.
- [34] Yongdan Hu, Shibin Jiang, Sorbello G, *et al.* *Proc. SPIE*, 2001, V. **4282**: 57-74.

## Process of Study on Tellurite Glass for Broadband Amplifier

ZHOU Yue-Fen<sup>1</sup>, LIU Yue-Hui<sup>1</sup>, DAI Shi-Xun<sup>1,2</sup>, DENG Zai-De<sup>1</sup>, JIANG Zhong-Hong<sup>1,2</sup>

(1. Materials Research Laboratory for Optics and Communication, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** As host materials for use in Er-doped fiber amplifier(EDFA) and Tm-doped fiber amplifier(TDFA), tellurite glasses have played an important role in active optical fiber for broadband amplification. This paper summarizes the process of study on composition, structure, thermal stability and spectroscopic properties of tellurite glasses, and discusses their development prospects.

**Key words** tellurite glass; broadband amplifier; glass optical fiber