

# WO<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>掺杂对碲酸盐玻璃热学性质和拉曼光谱特性的影响

杨琼, 陈东丹, 钱奇, 张勤远, 杨中民, 姜中宏

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

**摘要:** 报道了钨碲酸盐玻璃系统 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> 和钨铌碲酸盐玻璃系统 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> 抗析晶热稳定性和拉曼光谱特性. 实验研究了掺杂 WO<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对碲酸盐玻璃抗析晶热稳定性和拉曼光谱特性的影响, 并分析讨论了掺杂碲酸盐玻璃拉曼谱带展宽机制. 结果表明, 掺杂 WO<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 较大地提高了碲酸盐玻璃的抗析晶热稳定性, 钨铌碲酸盐玻璃最大抗析晶热稳定性  $\Delta T$  达 154℃. 拉曼光谱研究表明, WO<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的加入使碲酸盐玻璃在 921 和 862 cm<sup>-1</sup> 附近出现特征谱带, 导致拉曼光谱中高频移区从 550 cm<sup>-1</sup> 延伸扩展到 950 cm<sup>-1</sup>, 从而有效地拓宽了碲酸盐玻璃的拉曼带宽, 钨铌碲酸盐玻璃最大拉曼光谱半高宽可达 355 cm<sup>-1</sup>. 实验研究表明, 钨铌碲酸盐玻璃是宽带拉曼光纤放大器的候选材料之一.

**关键词:** 碲酸盐玻璃; 热学性质; 拉曼光谱

中图分类号: TQ171; O433

文献标识码: A

## Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> Codoping on Thermal Stability and Raman Spectral Properties of Tellurite Glasses

YANG Qiong, CHEN Dong-Dan, QIAN Qi, ZHANG Qin-Yuan, YANG Zhong-Min, JIANG Zhong-Hong

(Key laboratory of Specially Functional Materials, Ministry of Education, Institute of Optical Communication Materials, South of China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Tungsten-tellurite glasses TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> and tungsten-niobium-tellurite glasses TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> were investigated for the application in broadband Raman fiber amplifier. Effects of the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> on the thermal stability against crystallization and Raman spectra of tellurite glasses were discussed. The results suggest that the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> can largely improve the thermal stabilities of tellurite glasses. Moreover, the tungsten-niobium-tellurite glasses exhibits strong Raman peaks at around 862 and 921 cm<sup>-1</sup>. The mid-high frequency Raman region of the tellurite glass co-doped by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> expands from 550 cm<sup>-1</sup> to 950 cm<sup>-1</sup> with the maximum full width at half maximum (FWHM) of about 355 cm<sup>-1</sup>, which indicates that the tungsten-niobium-tellurite are promising materials for broadband Raman fiber amplification.

**Key words:** tellurite glass; thermal stability; Raman spectrum

随着通信、信号处理及计算机网络向大容量、高速度方向发展, 人们对提高光通信密集波分复用系统(DWDM)传输容量的需求日益增长, 光纤放大器作为光通信系统的关键器件, 以其优异的性能在超远距离光传输系统与长途波分复用系统中发挥着重要作用. 但是, 目前得到广泛应用和研究的掺稀土离子石英光纤放大器<sup>[1-2]</sup>, 由于能级跃迁机制所限, 增

益带宽只有 35 nm, 已不能满足超大容量数据传输的需要, 因此研究开发新型的宽带和超宽带光纤放大器是进一步提高光通信容量的关键技术. 与掺铒光纤放大器(EDFA)相比<sup>[3]</sup>, 拉曼光纤放大器<sup>[4]</sup>作为一种在光纤整个低损耗区 1.2 ~ 1.7 μm 实现光谱放大的全波段放大器, 具有增益波长由泵浦光波长决定、增益介质为传输光纤本身、增益谱宽和等效噪声指数

收稿日期: 2009-02-10, 收到修改稿日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(50602017); 广州市科技计划攻关项目(2006Z2-D0161); 硅酸盐教育部重点实验室开放基金(SYSJJ2007-12)

作者简介: 杨琼(1984-), 女, 硕士研究生. E-mail: yangqiongscut@yahoo.com.cn

通讯联系人: 张勤远, 教授. E-mail: qyzhang@scut.edu.cn

低等诸多优点,具有重要的科学意义和广阔的应用前景.

目前对拉曼光纤放大器的研究主要集中在传输损耗较低的硅酸盐玻璃系统. 石英光纤拉曼增益谱有近40THz(约为 $210\text{cm}^{-1}$ )的宽度,拉曼散射峰值处的斯托克斯频移为 $440\text{cm}^{-1}$ ,应用中对应此增益峰值的泵浦光与信号光频率差为13.5THz(约为110nm). 然而,受石英材料特性限制,其单波长泵浦拉曼增益及放大带宽难以得到进一步的提高,尽管可通过多泵浦实现对光纤窗口内任意波长的信号进行放大,但多泵浦的拉曼光纤放大器其泵浦价格昂贵,功率利用效率较低且结构复杂,可靠性差,而且泵浦波长增多,合波耦合器的制造技术难度大以及泵浦光之间的相互作用易导致增益平坦度恶化. 因此,在单泵浦激发下,实现较宽的拉曼增益带宽意义重大. 最近的研究报道表明,碲酸盐玻璃拉曼增益系数是目前广泛所使用的硅酸盐玻璃的30倍,并且碲酸盐玻璃具有更大的斯托克斯频移<sup>[5]</sup>,其劣势在于单波长泵浦碲酸盐玻璃拉曼增益带宽较窄,并且碲酸盐玻璃热稳定性较低,不易控制光纤. 本工作选取玻璃形成范围较大的 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 碲酸盐玻璃系统,通过引入重金属氧化物 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{WO}_3$ ,使玻璃中多种振动能级融合成更宽的能带结构,以期获得更大的拉曼增益带宽,同时形成的多组分碲酸盐玻璃也可望大幅度提高玻璃的抗析晶热稳定性,扩大光纤拉制时的操作温度范围,为进一步研究碲酸盐玻璃基拉曼光放大器的性能及实用化提供更多的科学依据和参考.

## 1 实验

实验研究的碲酸盐玻璃摩尔组成为: $(85-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{WO}_3$  ( $x=0,5,10,15,20$ ,依次命名为W0、W5、W10、W15和W20)和 $(75-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{WO}_3$  ( $x=0,5,10,15$ ,依次命名为NW0、NW5、NW10和NW15). 所有原料均采用分析纯试剂的 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{WO}_3$ ,按配方精确称取混合料20g,充分均化后放入铂金坩埚,于 $800^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中熔制,熔制时间为15~20min,将熔融液体倒入预热的不锈钢模具中成型后再放入马弗炉中退火. 将退火后的玻璃研磨抛光,制成 $30\text{mm}\times 20\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的样品.

玻璃转变温度 $T_g$ 和析晶开始温度 $T_x$ 的测试采用差热分析法(DTA),用德国Netzsch公司的STA449C Jupiter型同步热分析仪测量,测量温度范围为室温至 $700^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 密度测试采用排水失重法. 玻璃在 $632.8\text{nm}$ 处折射率采用Metricon 2010型棱镜耦合仪测量. 拉曼光谱采用英

国Renishaw公司RM2000型显微拉曼光谱仪测量,采用波长为 $514.5\text{nm}$ 的氩离子激光器作为泵浦源,泵浦光功率为20mW,实验中采用背散射设置,扫描范围为 $50\sim 1200\text{cm}^{-1}$ . 所有测试均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃组成对抗析晶热稳定性和物性的影响

玻璃的抗析晶热稳定性一般采用 $\Delta T$ 和 $H$ 值的大小来衡量, $\Delta T$ 为玻璃的析晶开始温度 $T_x$ 与玻璃转变温度 $T_g$ 之间的差值, $H$ 值为 $\Delta T$ 与玻璃转变温度 $T_g$ 的比值. $T_g$ 是玻璃由典型液相向类固相转变的特征温度点,相应此温度的玻璃粘度很大,反映了玻璃网络聚合程度的大小,而在 $T_x$ 温度点玻璃粘度快速下降,有利于晶体成核和生长. 因此, $\Delta T$ 和 $H$ 数值越大,表明玻璃的抗析晶热稳定性越好,越有利于预制棒制作和光纤拉制. 已有研究表明,当 $\Delta T$ 大于 $100^\circ\text{C}$ 时,表明玻璃的抗析晶热稳定性较好,光纤拉制时不产生析晶的可操作温度范围较广<sup>[6]</sup>.

图1给出了碲酸盐玻璃(a)  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-WO}_3$ 和碲铌碲酸盐玻璃(b)  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 的差热测量(DTA)曲线,由DTA曲线获得的碲酸盐玻璃 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $\Delta T$ 、 $H$ 的值及玻璃折射率( $n$ )和密度( $\rho$ )列于表1. 从图1(a)可以看出,在 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-WO}_3$ 玻

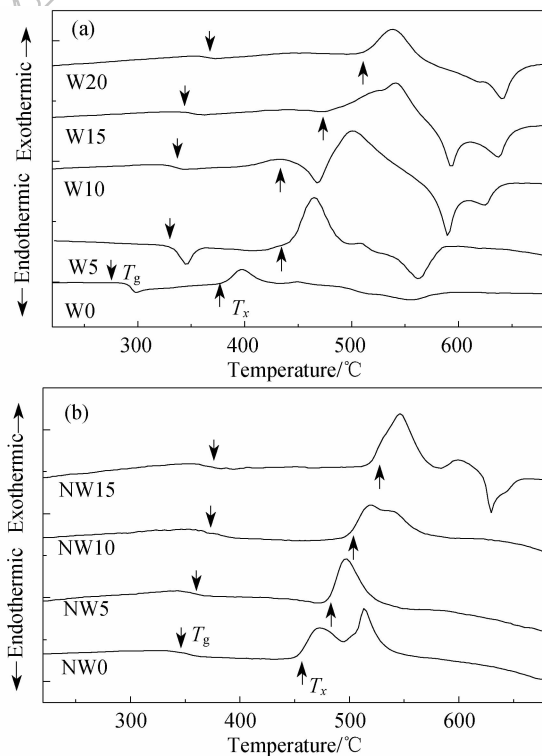


图1 碲酸盐玻璃的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of tellurite glasses

(a)  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-WO}_3$  glasses; (b)  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  glasses

表1 碲酸盐玻璃的热参数、折射率和密度  
Table 1 Thermal parameters, refractive indices and densities of tellurite glasses

Glasses	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$H = \Delta T/T_g$	Refractive index	Density/(g · cm <sup>-3</sup> )
W0	282	378	95	0.339	2.0405	5.14
W5	313	413	100	0.312	2.0438	5.25
W10	317	427	110	0.345	2.0491	5.36
W15	326	447	121	0.369	2.0516	5.40
W20	353	509	156	0.441	2.0578	5.48
NW0	346	459	113	0.326	2.1104	5.34
NW5	360	483	123	0.342	2.1156	5.47
NW10	372	506	131	0.352	2.1201	5.59
NW15	376	530	154	0.409	2.1247	5.67

璃系统中,随着 WO<sub>3</sub> 掺杂量的增加,玻璃的转变温度  $T_g$  逐渐升高,同时  $T_x$  也呈现较大幅度提高,  $\Delta T$  和  $H$  数值明显增大,表明掺杂 WO<sub>3</sub> 后玻璃抗析晶热稳定性得到明显提高。由于 W<sup>6+</sup> 离子具有较大的电负性,能够获取游离氧并以 [WO<sub>4</sub>] 四面体结构单元的形式进入玻璃网络结构中,将断裂的网络连接起来,因此,随着 WO<sub>3</sub> 掺杂量增加,钨氧络阴离子的聚集,增强了玻璃网络结构的紧密性,增大了玻璃的粘度,提高了玻璃的抗析晶热稳定性<sup>[7]</sup>。从图 1(b) 中可以看到,在 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> 玻璃系统中,随着 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量增加,玻璃的  $T_g$ 、 $T_x$ 、 $\Delta T$ 、 $H$  数值也呈现增大的趋势,并且  $T_x$  相比于  $T_g$  有更大的增幅,因而,  $\Delta T$  和  $H$  数值显著增大,最高值分别可达 154℃ 和 0.409。由于 Nb<sup>5+</sup> 离子的电负性高达 1.6,对电子的吸引能力强,可将多个 [TeO<sub>4</sub>] 双三角锥体、[TeO<sub>3+1</sub>] 畸变的三角锥体及 [TeO<sub>3</sub>] 三角锥体结构单元约束在 Nb<sup>5+</sup> 离子周围,使玻璃网络结构更加完整、致密,玻璃的抗析晶热稳定性变好。从实验结果可看出,掺入 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 后,碲酸盐玻璃系统的  $\Delta T$  数值均大于 100℃,表明掺杂后的碲酸盐玻璃具有较好的热力学稳定性,有望改善碲酸盐玻璃的拉丝性能。

另一方面, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对玻璃网络结构致密化效应也可由玻璃密度和折射率的变化予以证实。Te 和 Nb 的原子量分别为 127.6 和 92.9, TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> 玻璃中是以 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 代替 TeO<sub>2</sub> 来增加 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量。如表 1 所示,用较轻的 Nb 代替较重的 Te 并没有导致玻璃密度和折射率的降低,反而使玻璃密度和折射率增大,这证实了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的引入产生碲酸盐玻璃网络结构致密化效应,致密、稳定的玻璃网络结构可提高碲酸盐玻璃热力学稳定性。

2.2 碲酸盐玻璃拉曼光谱

在 Raman 光谱测试过程中,由于存在激发光共振拉曼散射,将干扰玻璃样品 Raman 光谱的测量结果,因此采用文献[8]的方法对测量的所有玻璃样品

Raman 光谱进行了校正:

$$R(\omega) = \frac{\omega}{\{N(\omega, T) + 1\}} \times \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^4} \times I(\omega) \quad (1)$$

其中,  $R(\omega)$  为校正后拉曼光谱相对强度,  $\omega$  为拉曼频移 (cm<sup>-1</sup>),  $\omega_0$  为泵浦频率,  $N(\omega, T)$  为波色-爱因斯坦函数,表达为  $[\exp(\hbar\nu)/k_B T - 1]^{-1}$ ,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克常数,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $T$  为测试温度 (300K)。图 2 给出了按 (1) 式还原后, TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> 玻璃系统在 514.5nm 氩离子激光器激发下的拉曼散射光谱,内插图展示了拉曼光谱半高宽随玻璃中 WO<sub>3</sub> 掺杂量的变化,所有测量均在相同条件下进行。由图 2 可观察到拉曼光谱频移呈现为三个较大的区域: 108 ~ 540cm<sup>-1</sup> 低频移区、540 ~ 875cm<sup>-1</sup> 中频移区和 875 ~ 1000cm<sup>-1</sup> 高频移区。

W0、W5、W10、W15 和 W20 钨碲酸盐玻璃均在低频移区 459cm<sup>-1</sup>、中频移区 658cm<sup>-1</sup> 和 740cm<sup>-1</sup> 出现了三个碲酸盐玻璃的特征谱带。已有的研究表明<sup>[7,9]</sup>,位于 459cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼谱带对应于玻璃结

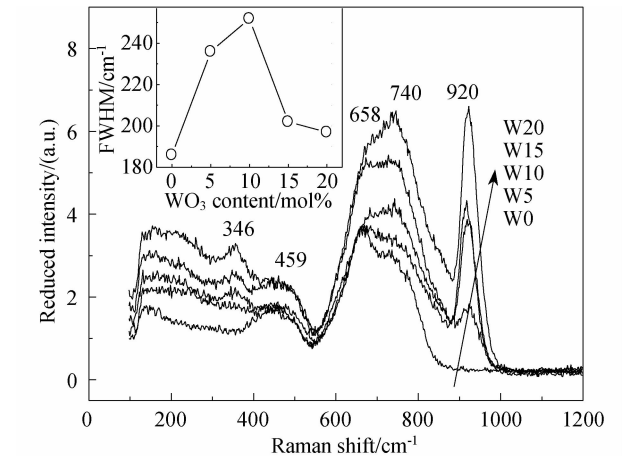


图2 TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> 玻璃的拉曼光谱  
Fig.2 Raman spectra of TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> glasses  
The inset shows the FWHMs of TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> glasses with WO<sub>3</sub> content increasing

构中  $\text{Te-O-Te}$  键的对称伸缩和弯曲振动; 位于  $658\text{cm}^{-1}$  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  $740\text{cm}^{-1}$  的拉曼谱带则对应于含有非桥氧的  $[\text{TeO}_3]$  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. 在图 2 中还包括另外两个谱带, 即低频移区位于  $346\text{cm}^{-1}$  较弱的拉曼谱带和高频移区位于  $920\text{cm}^{-1}$  强拉曼谱带, 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>[10-11]</sup>.

随着碲酸盐玻璃中  $\text{WO}_3$  逐渐取代  $\text{TeO}_2$ ,  $740\text{cm}^{-1}$  拉曼峰相对于  $459$  和  $658\text{cm}^{-1}$  拉曼峰强度增加, 表明作为网络修饰体的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{ZnO}$  含量相对于  $\text{TeO}_2$  含量逐渐增加, 伴随这一过程的是  $\text{Te-O-Te}$  链状结构逐渐解聚, 同时提供大量的游离氧, 桥氧的数量相应减少, 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>[12-15]</sup>.

玻璃中  $\text{WO}_3$  含量增加也导致  $[\text{WO}_4]$  四面体的  $920\text{cm}^{-1}$  拉曼峰的强度增强. 氧化钨在玻璃中主要有两种配位结构, 即  $[\text{WO}_6]$  八面体和  $[\text{WO}_4]$  四面体结构单元.  $[\text{WO}_6]$  八面体作为网络修饰体, 可以连接玻璃中的碲氧链, 加强碲酸盐玻璃的链状网络结构; 而  $[\text{WO}_4]$  四面体则作为网络形成体, 直接参与玻璃网络的构建<sup>[7]</sup>. 因此  $920\text{cm}^{-1}$  拉曼峰的强化表明  $\text{W}^{6+}$  离子主要以  $[\text{WO}_4]$  四面体结构单元的形式进入碲酸盐玻璃网络结构中, 成为玻璃网络形成体, 使碲酸盐玻璃结构紧密, 密度和折射率增大. 这可由表 1 中  $\text{W0}$ 、 $\text{W5}$ 、 $\text{W10}$ 、 $\text{W15}$  和  $\text{W20}$  密度和折射率数据予以证实.

由图 2 内插图可以看出, 随着  $\text{WO}_3$  掺杂量增加, 钨碲酸盐玻璃拉曼光谱半高宽 (FWHM) 数值呈先增大后减小的趋势; 当  $\text{WO}_3$  掺杂量为  $10\text{mol}\%$  时, FWHM 达到  $252\text{cm}^{-1}$  最大值, 随后减小至  $197\text{cm}^{-1}$ . 导致拉曼光谱半高宽减小的原因是在光谱中频移区和高频移区之间出现的拉曼波谷, 即在  $800 \sim 900\text{cm}^{-1}$  拉曼光谱区不连续, 基于此玻璃的放大器有  $100\text{cm}^{-1}$  范围不能实现有效的信号放大, 出现所谓的“死区”现象<sup>[16]</sup>. Fukumi 和 Sakka 等<sup>[17]</sup> 研究了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  晶体拉曼光谱性质, 发现  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  晶体在  $800 \sim 900\text{cm}^{-1}$  附近具有较强的拉曼宽峰. 因此将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  引入到碲酸盐玻璃中, 研究  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  玻璃系统的拉曼光谱特性, 有望进一步拓宽碲酸盐的拉曼光谱.

图 3 为按 (1) 式校正后  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$

玻璃在  $514.5\text{nm}$  氩离子激光器激发下的拉曼散射光谱. 图 3 中位于  $447$ 、 $674$ 、 $745$  和  $921\text{cm}^{-1}$  拉曼谱带的归属与图 2 中的拉曼谱带的归属相同. 当  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  引入碲酸盐玻璃后, 拉曼光谱中在  $221$  和  $862\text{cm}^{-1}$  附近出现拉曼谱带, 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>[17-18]</sup>.

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  在玻璃结构中同样存在  $[\text{NbO}_4]$  四面体和  $[\text{NbO}_6]$  八面体两种配位结构单元, 作为网络形成体的  $\text{Nb}^{5+}$  离子与桥氧结合, 而作为网络体外的  $\text{Nb}^{5+}$  离子多与非桥氧相连. 由图 3 可见,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  在本实验玻璃系统中主要作为网络修饰体, 提供的  $\text{O}^{2-}$  促使  $[\text{TeO}_4]$  双三角锥体转变为  $[\text{TeO}_3]$  三角锥体和中间过渡结构的  $[\text{TeO}_{3+1}]$  畸变的三角锥体, 从而导致位于  $674\text{cm}^{-1}$  附近拉曼峰的强度逐渐降低, 位于  $745\text{cm}^{-1}$  拉曼峰的强度相对增强. 同时, 由于  $\text{Nb}^{5+}$  离子场强较大, 对电子的吸引能力较强, 能将多个  $[\text{TeO}_4]$ 、 $[\text{TeO}_{3+1}]$  和  $[\text{TeO}_3]$  结构单元约束在  $\text{Nb}^{5+}$  离子周围, 使玻璃的网络结构连接更加紧密, 玻璃热稳定性增强.

由于  $[\text{NbO}_6]$  八面体中  $\text{Nb}$  与相邻非桥氧的振动, 在  $862\text{cm}^{-1}$  附近出现的拉曼谱带对碲酸盐玻璃拉曼带宽的拓展起重要作用.  $862\text{cm}^{-1}$  拉曼峰填补了  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-WO}_3$  玻璃  $800 \sim 900\text{cm}^{-1}$  拉曼光谱不连续区, 拓宽了拉曼放大的频谱范围. 由图 3 内插图可见, 随玻璃中  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量的增加, 碲酸盐玻璃的拉曼光谱半高宽从  $194\text{cm}^{-1}$  增加到  $355\text{cm}^{-1}$ , 带宽拓宽效果显著. 此带宽是目前所广泛应用于拉曼光纤放大器的硅酸盐玻璃的 1.7 倍.

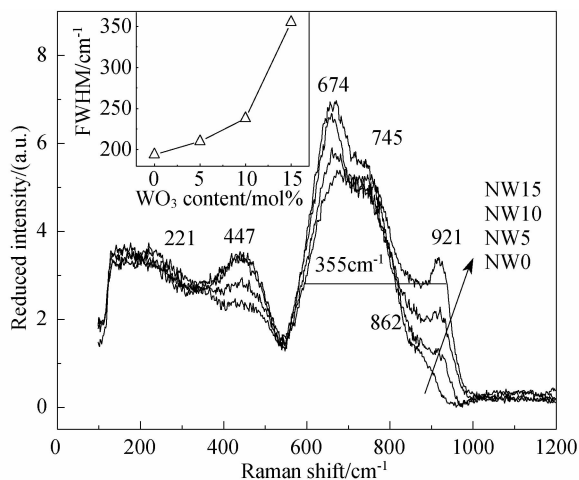


图 3  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  玻璃的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  glasses  
The inset shows the FWHMs of  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  glasses with  $\text{WO}_3$  content increasing

### 3 结论

通过在碲酸盐玻璃中引入重金属氧化物 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub>,有效地提高了碲酸盐玻璃抗析晶热稳定性并增加了碲酸盐玻璃拉曼谱宽. 研究表明,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的掺入增强了碲酸盐玻璃网络结构的致密性,使玻璃的抗析晶热稳定性显著提高. 当 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 含量分别达 10mol% 和 15mol% 时,  $\Delta T$  和  $H$  达到最大值,为 154℃ 和 0.409,玻璃具有良好的抗析晶能力. 拉曼光谱研究表明,WO<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 引入后碲酸盐玻璃在 862 和 921cm<sup>-1</sup>附近出现特征谱带,使拉曼光谱中高频移区从 550cm<sup>-1</sup> 延伸扩展到 950cm<sup>-1</sup>,拓宽了碲酸盐玻璃的拉曼放大带宽,其单泵浦拉曼光谱半高宽最大值可达 355cm<sup>-1</sup>,是目前广泛应用于拉曼光纤放大器的硅酸盐玻璃(~210cm<sup>-1</sup>) 的 1.7 倍. 实验研究表明,钨铌碲酸盐玻璃系统是一类有前途的宽带拉曼光纤放大器候选基质材料.

### 参考文献:

- [1] Auzel F. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354** (42/43/44): 4765-4769.
- [2] Awaji Y, Furukawa H, Wada N, *et al. Computer Networks*, 2008,

**52**(10): 2087-2093.

- [3] Tanabe S, Sugimoto N, Ito S, *et al. J. Lumin.*, 2000, **87-89**(5): 670-672.
- [4] Jose R, Ohishi Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(21): 211104-1-3.
- [5] Stegeman R, Jankovic L, Kim H, *et al. Opt. Lett.*, 2003, **28** (13): 1126-1128.
- [6] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. *Opt. Mater.*, 1994, **3**(7): 187-203.
- [7] 龚勇宏, 成煜, 赵修建, 等. 武汉理工大学学报, 2008, **30**(1): 36-39.
- [8] Ohishi Y. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 2008, **49** (6): 317-328.
- [9] Sekiya T, Mochida N, Ohtsuka A, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **144**(1): 128-144.
- [10] Shaltout I, Tang Y, Braunstein R, *et al. J. Phys. Chem. Solids*, 1995, **56**(1): 141-150.
- [11] Sekiya T, Mochida N, Ogawa S. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **176** (2/3): 105-115.
- [12] Charton P, Thomas P, Armand P. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **321** (1/2): 81-88.
- [13] Nazabal V, Todoroki S, Nukui A, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **325**(1/2/3): 85-102.
- [14] 贾相华, 吕树臣, 孙江亭, 等. 物理学报, 2008, **57**(9): 5978-5982.
- [15] Sahar M R, Sulhadi K, Rohani M S. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(12/13): 1179-1181.
- [16] 厉鹏, 刘俭辉. 激光与光电子学进展, 2008, **45**(6): 67-72.
- [17] Fukumi K, Sakka S. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**(11): 2819-2823.