

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 3/062

C03C 3/095 C03C 3/097

C03C 10/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808321.6

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308591A

[22] 申请日 1999.6.21 [21] 申请号 99808321.6

[30] 优先权

[32] 1998.7.6 [33] US [31] 60/091,814

[86] 国际申请 PCT/US99/13971 1999.6.21

[87] 国际公布 WO00/01632 英 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.8

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·G·艾特肯 G·H·比尔

N·F·博雷利

M·J·德内卡

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

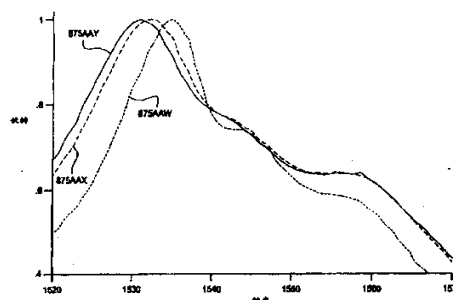
代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图页数 9 页

[54] 发明名称 含钽玻璃和玻璃陶瓷

[57] 摘要

本发明涉及一种玻璃基体,它包含 4-70% (重量) SiO_2 、0.5-20% (重量) Al_2O_3 、0-20% (重量) R_2O 、0-30% (重量) $\text{R}'\text{O}$ 、8-85% (重量) Ta_2O_5 、0-40% (重量) Nb_2O_5 和 0.01-1.0% (重量) $\text{R}''_2\text{O}_3$, 其中 $\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O}$ 约为 2-35% (重量), $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 约为 8-85% (重量), R 选自 Li、Na、K, 以及它们的组合, R' 选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Zn、Pb, 以及它们的组合, R'' 是稀土元素。本发明还涉及使用玻璃基体形成光波导, 如光学放大器。本发明还一种涉及透明的玻璃陶瓷, 其中含有烧绿石、钙钛矿或者它们的组合作为主要结晶相, 并包含 4-40% (重量) SiO_2 、1-15% (重量) Al_2O_3 、0-20% (重量) K_2O 、0-12% (重量) Na_2O 、0-5% (重量) Li_2O 、8-85% (重量) Ta_2O_5 和 0-45% (重量) Nb_2O_5 , 其中 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 至少约为 20% (重量), $(\text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ 约为 5-20% (重量)。还揭示了制备玻璃陶瓷的方法和使用玻璃陶瓷作为电光器件中的铁电性元件或者作为光学滤光器件中的滤光器芯部。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种玻璃材料，它包含 4-70%(重量) SiO_2 、0.5-20%(重量) Al_2O_3 、0-20%(重量) R_2O 、0-30%(重量) $\text{R}'\text{O}$ 、8-85%(重量) Ta_2O_5 、0-40%(重量) Nb_2O_5 和 0.01-1.0%(重量) $\text{R}''_2\text{O}_3$ ，其中
 - $\text{R}_2\text{O}+\text{R}'\text{O}$ 约为 2-35%(重量)，
 - $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 约为 8-85%(重量)，
 - R 选自 Li、Na、K，以及它们的组合，
 - R' 选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Zn、Pb，以及它们的组合，
 - R'' 是稀土元素。
2. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于它还包含 0-5%(摩尔)的其它氧化物，所述其它氧化物选自 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CdO 、 B_2O_3 、 SnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 As_2O_5 、 Bi_2O_3 和它们的组合。
3. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于它还包含 0-35%(摩尔)选自 Y_2O_3 、 La_2O_3 和它们的组合的氧化物。
4. 如权利要求 1 所述的玻璃，它还包含 0-2.5%(重量)的一种或多种卤化物。
5. 如权利要求 4 所述的玻璃，其特征在于所述卤化物选自 F^- 和 Cl^- 。
6. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于以摩尔计 R_2O 被多达 $1/3$ 的 $\text{R}'''_2\text{O}$ 所代替，其中 R''' 选自 Rb 和 Cs。
7. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于以摩尔计 Al_2O_3 被多达 $1/3$ 的 Ga_2O_3 所代替。
8. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于它包含 20-60%(重量) SiO_2 、4-15%(重量) Al_2O_3 、2-5%(重量) Li_2O 、25-70%(重量) Ta_2O_5 和 0.1-0.5%(重量) Er_2O_3 。
9. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于它包含 25-55%(重量) SiO_2 、5-15%(重量) Al_2O_3 、3-20%(重量) $\text{R}'\text{O}$ 、30-50%(重量) Ta_2O_5 、0.05-0.5%(重量) Er_2O_3 和 0.5-3%(重量)一种或多种卤化物，其中 R' 选自 Ba、Sr、Ca 和它们的组合。
10. 如权利要求 1 所述的玻璃，其特征在于 $((\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{R}_2\text{O}+\text{R}'\text{O}))$ 约为 0.3-1.5。
11. 如权利要求 10 所述的玻璃，其特征在于 $((\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{R}_2\text{O}+\text{R}'\text{O}))$ 约

为 0.6-1.2。

12. 如权利要求 1 所述的玻璃, 其特征在于 R"选自 Er、Pr 和 Nd。

13. 一种光学放大器, 它具有包含权利要求 1 所述玻璃的放大器芯部。

14. 一种光学放大器, 它具有包含权利要求 8 所述玻璃的放大器芯部。

5 15. 一种光学放大器, 它具有包含权利要求 9 所述玻璃的放大器芯部。

16. 一种透明的玻璃陶瓷基体, 它包含 4-40%(重量) SiO_2 、1-15%(重量) Al_2O_3 、0-20%(重量) K_2O 、0-12%(重量) Na_2O 、0-5%(重量) Li_2O 、8-85%(重量) Ta_2O_5 和 0-45%(重量) Nb_2O_5 , 其中 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 至少约为 20%(重量), ($\text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 约为 5-20%(重量), 所述基体包含烧绿石、钙钛矿或它们的结合作
10 为主要结晶相。

17. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于它还包含稀土元素的氧化物, 所述稀土元素选自 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。

18. 如权利要求 17 所述的基体, 其特征在于所述稀土元素选自 Er、Pr、
15 Eu 和 Dy。

19. 如权利要求 18 所述的基体, 其特征在于所述稀土元素是 Er。

20. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于它还包含约 0.1-1.0%(重量)的选自 As_2O_5 、 Sb_2O_5 和 F 的改性剂。

21. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于它还包含多达约 5.0%(重量)
20 的选自 TiO_2 、 CdO 和 ZnO 的氧化物。

22. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于 $(\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Li}^+))$ 约为 0.7-1.0。

23. 如权利要求 22 所述的基体, 其特征在于 $(\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Li}^+))$ 约为 0.73-0.87。

24. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于 $(\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Li}^+))$ 约为 0.7-1.0。

25. 如权利要求 24 所述的基体, 其特征在于 $(\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Li}^+))$ 约为 0.85-0.95。

26. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于所述基体不含 Nb_2O_5 。

27. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于 $(\text{Nb}^{5+} / (\text{Nb}^{5+} + \text{Ta}^{5+}))$ 约为 0.1-
0.8。

28. 如权利要求 27 所述的基体, 其特征在于 $(\text{Nb}^{5+} / (\text{Nb}^{5+} + \text{Ta}^{5+}))$ 约为 0.2-
0.5。

29. 如权利要求 27 所述的基体, 其特征在于它还包含约 0.1-1.0%(重量)
30 As_2O_5 。

30. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于所述基体的平均晶体尺寸小于约 100 nm。

31. 如权利要求 16 所述的基体, 其特征在于所述基体在 100 KHz、20-25 °C 的介电常数为 12-45。

5 32. 一种光学滤光器, 它具有包含权利要求 17 所述透明玻璃陶瓷基体的滤光器芯部。

33. 一种光学滤光器, 它具有包含权利要求 19 所述透明玻璃陶瓷基体的滤光器芯部。

10 34. 一种电光开关, 它具有包含权利要求 16 所述透明玻璃陶瓷基体的铁电性光学元件。

35. 一种用于制备透明玻璃陶瓷基体的方法, 所述基体包含 4-40%(重量) SiO_2 、1-15%(重量) Al_2O_3 、0-20%(重量) K_2O 、0-12%(重量) Na_2O 、0-5%(重量) Li_2O 、8-85%(重量) Ta_2O_5 和 0-45%(重量) Nb_2O_5 , 其中 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 至少约为 20%(重量), ($\text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 约为 5-20%(重量), 所述方法包括:

15 提供包含玻璃形成组分和晶体形成组分的混合物;

在约 1300-1650°C 熔制该混合物约 2-16 个小时, 制得玻璃熔体;

冷却该玻璃熔体以形成玻璃;

先将玻璃加热至约 650-800°C 约 0.5-4 小时, 在玻璃内产生晶核;

20 第二次加热有晶核的玻璃至约 750-1000°C 约 0.5-4 小时, 使晶核生长, 从而形成透明的玻璃陶瓷, 其主要结晶相是烧绿石、钙钛矿或者它们的组合。

36. 如权利要求 35 所述的方法, 其特征在于所述混合物包含稀土元素的氧化物, 所述稀土元素选自 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。

说明书

含钽玻璃和玻璃陶瓷

5

发明领域

本发明涉及新型的含钽玻璃和玻璃陶瓷，以及制备这些玻璃和玻璃陶瓷的方法。

发明背景

10 对通信系统和医疗设备中改进的纤维光学元件日益增长的需求导致需要新型的玻璃。通信工业利用波导放大器来增强沿光纤通信途径长度减弱的光信号。光通信系统通常在两种分开的波段，即大约 1300 nm 和大约 1550 nm 的波段中工作。这些纤维光学元件使用掺杂有稀土元素的玻璃。掺杂稀土元素通常能制得在所需的荧光波段有效且低损耗地进行光学传输和放大的玻璃材料。例如，15 钇已经被用作在 1550 nm 波段工作的放大器的掺杂剂，而钕、镨或镱被用作在 1300 nm 波段工作的放大器中的掺杂剂。Snitzer 的美国专利 3,729,690 说明了一种适合用于激光器的玻璃，它包含含有荧光三价钕组分的基质材料。Desurvire 等的美国专利 5,027,079 说明了一种包含具有钇掺杂芯部的单模光纤的光学放大器。此外，Silva 等的美国专利 5,239,607 说明了用来使光学放大器20 增益曲线平坦的装置和方法，它利用的是具有锗硅酸盐芯部的掺杂钇的二氧化硅光纤。Bruce 等的美国专利 5,563,979 说明了一种掺杂钇的平面光学器件，它的活性芯部包括氧化物（如氧化镧和氧化铝）的混合物。

可用于如上所述的光学元件的合适玻璃必须是稳定的（即抵抗析晶）。这些玻璃可采用常规的玻璃制造技术来形成，生产成本不会增加，且与目前可用的包层材料相容。最后，玻璃必须具有一些特征。当它用作光学放大器时，25 一个特征是测出的增益对于放大器波段宽度的关系（即增益曲线）。光学放大器宜具有较宽且比较平坦的增益曲线。然而，许多氧化物玻璃无法显示在宽的放大器波段（即宽度大于 32 nm）范围足够平坦（即增益偏差小于 10%）的增益曲线。

30 Ames 的美国专利 3,069,973 和 Borrelli 等的美国专利 3,467,463 中揭示类型

的电光设备, 以及声光设备, 例如调制器、激光 Q 开关和/或偏转器中需要使用具有铁电性的透明玻璃陶瓷。在室温下具有足够高介电性能的玻璃陶瓷还可用于一些电设备, 如电容器、场致发光电池等。

5 一般说来, 当玻璃陶瓷的组分结晶颗粒的尺寸足够小以致于即使在短波长的可见光范围也不会产生有效的光散射时, 或者当玻璃相和结晶相之间的折射率差别足够小时, 玻璃陶瓷就是透明的。因为含有铁电性晶体的玻璃陶瓷的结晶相折射率通常大大高于玻璃相的折射率, 所以晶体尺寸成为所得玻璃陶瓷透明度的决定因素。

Allen 等的美国专利 3,114,066 揭示了一种透明的高介电玻璃陶瓷材料, 它
10 包含 5-25%(重量) SiO_2 、50-80%(重量) Nb_2O_5 、0-20%(重量) Na_2O 和 0-31%(重量) BaO 。Allen 等的组合物形成的晶格被称为“氧八面体”晶格。Allen 等人还揭示了可用其它改性剂(如一价、二价和三价阳离子的氧化物)取代 Na_2O 和 BaO 。

Rapp 的美国专利 3,785,833、3,984,251 和 4,017,317 揭示了多种 Na_2O - K_2O - Nb_2O_5 - SiO_2 、 Na_2O - Ta_2O_5 - SiO_2 和 Na_2O - Li_2O - Ta_2O_5 - SiO_2 体系的玻璃和玻璃
15 陶瓷。具体而言, Na_2O - K_2O - Nb_2O_5 - SiO_2 体系包含 23-38%(摩尔) SiO_2 、23-47%(摩尔) Nb_2O_5 、13-30%(摩尔) Na_2O 和 9-22%(摩尔) K_2O , 其中 Na_2O 与 K_2O 的比值至少为 0.7, $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 与 Nb_2O_5 的比值为 0.8-1.8。 Na_2O - Ta_2O_5 - SiO_2 体系包含 37-55%(摩尔) SiO_2 、23-35%(摩尔) Ta_2O_5 和 20-33%(摩尔) Na_2O 。 Na_2O - Li_2O - Ta_2O_5 - SiO_2 体系包含 27-45%(摩尔) SiO_2 、30-45%(摩尔) Ta_2O_5 和 20-35%(摩尔)
20 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 。

Rapp 的美国专利 3,785,834 揭示了 R_2O - RE_2O_3 - Nb_2O_5 -GF 体系的玻璃和玻璃陶瓷, 其中 R 是碱金属氧化物, RE 是稀土金属(包括其它三价阳离子)的氧化物, GF 是玻璃形成组分, 如 SiO_2 、 GeO_2 或 P_2O_5 。用来形成这些玻璃和玻璃陶瓷的组合物包含 20-45%(摩尔) SiO_2 、34-50%(摩尔) Nb_2O_5 、7-10%(摩
25 尔) RE_2O_3 和 14-20%(摩尔) R_2O 。玻璃陶瓷较好由具有立方钙钛矿或四方钨青铜晶体结构的结晶相组成。

Beall 的美国专利 3,573,939 揭示了一些透明的玻璃陶瓷材料, 它含有 20-55%(重量) SiO_2 、2-10%(重量) Al_2O_3 、3-6%(重量) Li_2O 和 40-70%(重量) Ta_2O_5 + Nb_2O_5 , 其中 Nb_2O_5 可以最多为 10%(重量)。Beall 还揭示了这类透明的玻璃
30 陶瓷含有钙钛矿结构。然而, 用常规的 X 射线衍射技术对这些玻璃体系进行分析表明, 晶体结构实际上是钛铁矿, 而不是钙钛矿。已经表明, 该 LiTaO_3 -

SiO₂-Al₂O₃ 玻璃陶瓷的透明度，与玻璃形成组分(如 SiO₂)和晶体形成组分(如 LiTaO₃)的比值的存在有关。Ito, S.等的“LiTaO₃-SiO₂-Al₂O₃ 玻璃陶瓷的透明度与它们微结构的关系”，J. Mat. Sci. 13:930-38 (1978)。

5 本发明涉及能克服本领域中上述缺点的玻璃和玻璃陶瓷。

发明概述

本发明涉及一种玻璃材料，它包含 4-70%(重量) SiO₂、0.5-20%(重量) Al₂O₃、0-20%(重量) R₂O、0-30%(重量) R'O、8-85%(重量) Ta₂O₅、0-40%(重量) Nb₂O₅、
10 和 0.01-1.0%(重量) R''O₃，其中，R₂O+R'O 约为 2-35%(重量)，Ta₂O₅+Nb₂O₅ 约为 8-85%(重量)，R 选自 Li, Na, K 以及它们的组合，R'选自 Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Pb 以及它们的组合，R''为稀土元素。

本发明还涉及一种透明的玻璃陶瓷基体，它含有烧绿石或钙钛矿或者它们的组合作为主要结晶相，包含 4-40%(重量) SiO₂、1-15%(重量) Al₂O₃、0-20%(重
15 量) K₂O、0-12%(重量) Na₂O、0-5%(重量) Li₂O、8-85%(重量) Ta₂O₅ 和 0-45%(重量) Nb₂O₅，其中 Ta₂O₅+Nb₂O₅ 至少约为 20%(重量)，(K₂O+Li₂O+Na₂O)约为 5-20%(重量)。本发明的另一方面涉及一种制备玻璃陶瓷基体的方法，该方法包括提供上述组分的混合物，在能有效地制得玻璃陶瓷的条件下处理该混合物。

20 附图的简要说明

图 1 是表明 Ta₂O₅/Li₂O 摩尔比对铒发射谱增宽的影响的图，测量的是荧光强度与 1520 nm 和 1570 nm 之间波长的关系。对于每种玻璃，发射峰都类似，然而当 Ta₂O₅/Li₂O 的摩尔比从 0.5 增加至 1.0 时，发射峰发生移动，发射带增宽。

25 图 2 是表明 Al₂O₃ 含量对铒发射谱增宽的影响的图，测量的是荧光强度与波长的关系。对于每种玻璃，发射峰都类似，然而当 Al₂O₃ 含量从 0%(摩尔)增加至 10%(摩尔)时，发射峰发生移动，发射带增宽。

图 3 是最佳部位处的增益脉动(gain ripple) (dB/100dB)与发射带宽(nm)的图。此图是将本发明玻璃纤维放大器(88LPN)的数据与由两种竞争性玻璃制得的纤维放大器，即得自 Galileo (Sturbridge, MA)的 ZBLAN (Zr-Ba-La-Al-Na-氟化物)玻璃纤维放大器和得自 Corning, Inc (Corning, NY)的一种氧化物玻璃纤维
30

放大器 2128 进行比较。本发明的玻璃显示了比另两个放大器中任一个所用的玻璃更宽且更平坦的增益曲线。

图 4 是在 800-1800 nm 的光谱范围纤维损耗(dB/m)的图。在约 1050-1370 nm 处, 以及在高于约 1600 nm 处达到低于 0.5 dB/m 的损耗。980 nm 和 1530 nm 处的吸收带是由钇造成的。

图 5 是钇掺杂玻璃和由它形成的玻璃陶瓷的发射强度与波长的关系图。玻璃陶瓷在 1530 nm 附近的峰值发射强度明显下降, 在 1450-1650 nm 的整个发射带也是如此。与其前体玻璃相比, 这种玻璃陶瓷所显示的发射带宽也稍有变窄。

图 6A 是相分离的玻璃组合物 88LOZ 用原子力显微镜得到的照片。图 6B 是玻璃组合物 88LOZ 经热处理得到的玻璃陶瓷用原子力显微镜得到的照片。在图 6A 和 6B 中, 所显示的区域都是 1.0 微米×1.0 微米。

图 7A 是具有 LiTaO_3 钛铁矿晶相的玻璃陶瓷用透射式电子显微镜得到的照片。所述玻璃陶瓷是玻璃组合物 88LUD 经热处理制得的。图 7B 是具有 $\text{K}(\text{Ta-Nb})\text{O}_3$ 主量为烧绿石和少量为钙钛矿结晶相的玻璃陶瓷用透射式电子显微镜得到的照片。该玻璃陶瓷是玻璃组合物 88LMX 经热处理制得的。在图 7A 和图 7B 中, 放大率均为 4.0×10^5 。在图 7A 和图 7B 的左下角均标出 0.1 微米的尺度。

发明的详细说明

本发明的一个方面涉及一种玻璃, 它包含 4-70%(重量) SiO_2 、0.5-20%(重量) Al_2O_3 、0-20%(重量) R_2O 、0-30%(重量) $\text{R}'\text{O}$ 、8-85%(重量) Ta_2O_5 、0-40%(重量) Nb_2O_5 和 0.01-1.0%(重量) $\text{R}''\text{O}_3$, 其中 $\text{R}_2\text{O}+\text{R}'\text{O}$ 约为 2-35%(重量), $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 约为 8-85%(重量), R 选自 Li、Na、K, 以及它们的组合, R' 选自 Ba、Sr、Ca、Mg、Zn、Pb, 以及它们的组合, R'' 是稀土元素。

本发明的玻璃是很好的, 因为它可以在空气中用标准熔制技术和玻璃原料制造。此外, 本发明的玻璃具有抗析晶的稳定性, 与目前使用的二氧化硅包层材料相容, 易于拉成纤维。而且, 该玻璃具有宽度和平坦度特性都优良的增益谱, 它容易进行调整以适合于所使用的光学放大器用途。

本发明的玻璃基体包含至少两种不同的相分离非晶态颗粒。在 SiO_2 - Ta_2O_5 体系中显示总体不混溶性 (Levin 等, Phase Diagrams for Ceramists, 图 4447 (1975), 参考结合于本发明中) 和在 SiO_2 - LiTaO_3 玻璃中显示相分离 (Ito 等, “ LiTaO_3 - SiO_2 - Al_2O_3 玻璃陶瓷的透明度与其微结构的关系”, J. Mat.

Sci.,13:930-38 (1978)) 中人们熟知的相平衡数据表明, 在本发明玻璃中的两种非晶态相被认为分别富含在 SiO_2 和 Ta_2O_5 。 Eu^{3+} 声子边带测量和 Er^{3+} 荧光表明, 稀土离子包含在 Ta_2O_5 富集相中, 产生 1530 nm 处的宽带发射和与硅酸盐声子的最小偶合。

5 玻璃中稀土元素的局域键结合环境确定了它们的发射光谱和吸收光谱的特征。有好几种因素影响发射带和吸收带的宽度、形状和绝对能量, 这些因数包括阴离子和次近邻阳离子的种类、任何特定位点的对称性、位点组成的全部范围和整个样品的对称性, 以及在特定波长的发射与样品内声子模式偶合的程度。

10 本发明玻璃的特征是在玻璃的整个钽酸盐/铌酸盐相中稀土元素分散得很好。可用的稀土元素包含 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。尽管玻璃中可包含任何稀土元素, 但特别好的是 Er、Pr 和 Nd, 因为它们能赋予所得玻璃有利的性能。在这些稀土元素中, Er 是特别好的, 因为它的发射带在 1550 nm 附近。

15 对于光学放大器用途, 发射和吸收的卷积最平坦的区域是通过信号的最佳窗口。由于整个发射带的位置和带内结构随基体玻璃的含量而变化, 因此具有最佳增益平坦度的窗口也会变化。理想的是用单一玻璃能够得到尽可能宽波长范围的发射, 同时保持增益曲线平坦度在可接受的范围。平坦的发射谱定义为发射光谱在直至宽约 32 nm 的带(或窗口)范围内, 增益偏差小于 10%。本发明的玻璃能获得所需的增益平坦度, 同时又存在明显宽的发射光谱窗口。

可以用几种方法中调节玻璃基体的组成, 以增宽发射峰。第一种方法包括调节 $(\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O})$ 的摩尔比, 如图 1 所示。该比值较好约为 0.3-1.5, 更好约为 0.6-1.2。第二种方法包括增加氧化铝对二氧化硅的摩尔比, 如图 2 所示。

25 对玻璃组成的其它改变还可用来改进荧光强度和发射寿命, 还可用来改进液化温度、粘度曲线、膨胀性和折射率。可以调节玻璃中碱金属和碱土金属的含量, 以改变折射率并提高或降低热膨胀性。含有光学活性稀土元素的玻璃可以用非活性的稀土元素进行共掺杂(如用 La 或 Y 共掺杂 Er)以提高发射寿命, 或者用光学活性的稀土元素共掺杂(如用 Yb 共掺杂 Er)以改进泵浦功率吸收
30 (pump power absorption)。用非活性稀土元素共掺杂的一个例子是加入 0.35%(重量)的 La_2O_3 或 Y_2O_3 。

5 较佳的玻璃还可包含多种其它改性剂，各种改性剂对所得玻璃的性能都有不同的影响。例如，本发明的玻璃基体还可包含 0-5%(摩尔)的其它氧化物，如 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CdO 、 B_2O_3 、 SnO 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 As_2O_5 或 Bi_2O_3 。几种以上列出的改性剂（如 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 As_2O_5 ）影响二氧化硅相的性能，而其它改性剂（如 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CdO 、 B_2O_3 、 SnO 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 ）影响钽酸盐/铌酸盐相的性能。可以加入的其它氧化物包括 ZnO 和 PbO 。限量量的 PbO 可用来提高所得玻璃陶瓷的介电常数；然而加入太多的 PbO 会产生混浊现象。

本发明的玻璃还包含 0-2.5%(重量)的一种或多种卤化物，如 F 或 Cl 化物。

10 此外， R_2O 可以在摩尔基准上用多达 1/3 的 R'''_2O 所代替，其中 R''' 是 Rb 或 Cs。

此外， Al_2O_3 可以在摩尔基准上用多达 1/3 的 Ga_2O_3 所代替。

15 本发明玻璃的特征是在最佳放大器窗口处的透射损耗很低，以及增益特征极佳。制成纤维的玻璃的损耗低于 0.5 dB/m，增益曲线在超过 32 nm 的波带范围内的增益偏差低于 10%。玻璃的这些性能使得它们特别适用于制造许多种光学器件。只要有相容性的覆盖物或包层，用这些玻璃就可以制成纤维光学放大器或激光器。形成玻璃纤维预制件的方法的例子包括：外部气相淀积、轴向气相淀积、改进的化学气相淀积和等离子体增强的化学气相淀积，所有这些是本领域熟知的；溶胶-凝胶法，如 Digiovanni 等的美国专利 5,123,940 中所述，参考结合于本发明中；溶液掺杂法，如 Ainslie 等的美国专利 4,923,279 中所述，20 结合参考于本发明中；以及管中碎玻璃法，如美国临时专利申请号 60/050,469 中所述，参考结合于本发明中。制成预制件后，即可用常规技术拉伸纤维。

25 本发明的玻璃还可单独用于平面放大器用途。平面波导的制法是改进上述烟灰沉积技术应用于常规平板印刷来向平面波导引入光学线路。或者，平面波导可根据 Bhagavatula 的美国专利 5,125,946 中所述的方法制备，该专利结合参考于本发明中。

30 本发明的玻璃可以用任何常规的技术制造，如坩埚熔制法，溶胶-凝胶法等。使用常规的坩埚熔制技术，可如下制成玻璃：提供具有如上所述组成的批料混合物（如混合物），然后在能有效地制得玻璃基体的条件下处理该批料。该处理通常包括于约 1550-1650℃ 的温度熔制批料约 4-16 个小时，以制得玻璃熔体，冷却该玻璃熔体，得到玻璃基体。而且，玻璃熔体可以用成形过程形成有形状的制品，例如通过辊压、加压、浇注或纤维拉伸，视玻璃的最终用途而异。对

于具有钽酸盐含量高和二氧化硅含量低的玻璃，加压和/或辊压是特别好的。所得的成形制品较好是饼状(patty)、棒状、片状或纤维状，将其冷却，然后任选地进行退火。在退火后，使成形制品冷却至室温。

在不偏离本发明范围的情况下可以对上述制造过程进行变化。例如，因为玻璃制造过程是与温度-时间有关的，可以改变玻璃形成和退火步骤的停留时间，这取决于加热速率。

本发明还涉及透明的玻璃陶瓷基体，它含有烧绿石、钙钛矿或它们的结合作为主要晶相，并含有 4-40%(重量) SiO_2 、1-15%(重量) Al_2O_3 、0-20%(重量) K_2O 、0-12%(重量) Na_2O 、0-5%(重量) Li_2O 、8-85%(重量) Ta_2O_5 和 0-45%(重量) Nb_2O_5 ，其中 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 至少约为 20%(重量)，($\text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 约为 5-20%(重量)。

如上所述，为了增强发射光谱和吸收光谱，需要用稀土金属掺杂玻璃原料。因此，本发明的玻璃陶瓷还可包含稀土元素的氧化物，所述稀土元素例如是 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。稀土元素较好是 Er、Pr、Eu 或 Dy。稀土元素更好是 Er (如 Er_2O_3)。

本发明的玻璃陶瓷包括含钾、锂、钽和铌的氧化物的玻璃陶瓷(KLTN)；含钾、锂和钽的氧化物的玻璃陶瓷(KLT)；含钾、钽和铌的氧化物的玻璃陶瓷(KTN)；含钠、钽和铌的氧化物的玻璃陶瓷(STN)。

因此，本发明 KLTN 玻璃陶瓷的特征是($\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Li}^+)$)的比值约为 0.7-1.0，更好是约为 0.73-0.87。KTN 玻璃陶瓷的($\text{K}^+ / (\text{K}^+ + \text{Li}^+)$)比值为 1.0。钾含量较高是较好的，因为它显示了能够改进所得玻璃陶瓷的透明度。此外，本发明的 KLTN 玻璃陶瓷的特征是($\text{Nb}^{5+} / (\text{Nb}^{5+} + \text{Ta}^{5+})$)的比值约为 0.1-0.8，更好约为 0.2-0.5。提高铌含量会提高晶体稳定性，但有损玻璃稳定性。

STN 玻璃陶瓷可含有附加量的钾或锂的氧化物。例如，加入 Li_2O 时，($\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Li}^+)$)的比值较好约为 0.7-1.0，更好约为 0.85-0.95。较高的锂含量会提高玻璃稳定性，但有损其在玻璃陶瓷中较低的结晶度。此外，对于 STN 玻璃陶瓷，($\text{Nb}^{5+} / (\text{Nb}^{5+} + \text{Ta}^{5+})$)的比值较好约 0-0.5，更好约 0.2-0.3。

玻璃原料还可包含改性剂，如 As_2O_5 、 Sb_2O_3 和 F，含量约为 0.1-1.0%(重量)。当玻璃原料含有铌酸盐时 As_2O_5 是特别有用的，因为 As_2O_5 有助于将 Nb 保持在其+5 价氧化态。因此，本发明的 KLTN、KTN 和 STN 玻璃陶瓷还可包含约 0.1-1.0%(重量) As_2O_5 ，较好是 0.1-0.5%(重量) As_2O_5 。

含有晶态烧绿石和/或钙钛矿结构作为其主要结晶相的本发明玻璃陶瓷，其

特征是它们的透明度和铁电性。尽管烧绿石和钙钛矿都是类似组成（如 KTaO_3 ）的立方结构，但烧绿石被认为是亚稳定的。它通常先从富钾玻璃中结晶出来，热处理时转变成钙钛矿结构（Nassau 等，“在体系锂-钠-钾-偏钽酸盐中的淬火亚稳态玻璃相和结晶相”，J. Am. Ceramics Soc. 62:74 (1979)）。钙钛矿则从富钠的玻璃中直接沉淀出来。这种玻璃陶瓷的透明度归因于其中结晶相的平均尺寸小于约 100 nm，更好是小于约 40 nm。此外，含有钙钛矿作为其主要结晶相的玻璃陶瓷通常具有的特征是介电常数高和介电损耗低。这种玻璃陶瓷的介电常数在约 20-24℃、100 KHz 时约为 12-45。这种玻璃陶瓷的介电损耗因数在约 20-24℃、100 KHz 时低于约 0.01，更好低于约 0.05。

5 本发明的另一个方面涉及制备本发明玻璃陶瓷的方法。玻璃陶瓷的制造是建立在对玻璃制品进行热处理时控制其结晶上的。因此，玻璃陶瓷可以由本发明的玻璃制造。该方法通常如 Stookey 的美国专利 2,920,971 所述，所述专利结合参考于本发明中。

15 简要地说，该方法包括三个基本步骤。第一步是由包含玻璃形成组分和晶体形成组分（如成核剂）和可能有的附加改性剂的混合物配制成玻璃批料，对其加热形成玻璃熔体。第二步是将玻璃熔体冷却以形成玻璃制品。最后一步是对玻璃制品进行规定的热处理，以使尺寸较均匀、颗粒较细的晶体均匀地分散在玻璃态基体中。实际操作中，热处理包括第一步热处理，其温度在玻璃的转变范围之上，在玻璃的软化点之下，此时产生晶核。接着进行第二步热处理，其温度在玻璃的软化点之上，促使已成核的晶体生长。

20 按照一个实施方案，提供了一种用于制备透明的玻璃陶瓷基体的方法，所述基体包含钙钛矿作为主要结晶相，包含 4-40%(重量) SiO_2 、1-15%(重量) Al_2O_3 、0-20%(重量) K_2O 、0-12%(重量) Na_2O 、0-5%(重量) Li_2O 、8-85%(重量) Ta_2O_5 和 0-45%(重量) Nb_2O_5 ，其中 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 至少约为 20%(重量)，($\text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 约为 5-20%(重量)。该方法包括提供包含玻璃形成组分（如 SiO_2 、 Al_2O_3 ）和晶体形成组分（如 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ）的混合料，在能有效地制得钙钛矿作为主要结晶相的透明玻璃陶瓷基体的条件下处理该混合料。应用于混合料的处理包括在约 1300-1650℃ 进行熔制约 2-16 个小时，制得玻璃熔体，然后冷却该玻璃熔体以制得玻璃。得到该玻璃后，即将其加热至
25 约 650-800℃ 保温约 0.5-4 小时，得到有晶核的玻璃。然后，将其加热至约
30 约 750-1000℃ 保温约 0.5-4 小时，使其中的晶核生长，形成透明的玻璃陶瓷。

加入一定量的氧化物到配方中可用来提高玻璃质量或结晶度，例如 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 CdO 或 F 。较好是加入多达约为 5.0%(重量)的 TiO_2 、 CdO 或 ZnO 。

5 根据玻璃陶瓷的预期最终用途，可以在处理之前向批料混合物中加入稀土元素的氧化物，所述稀土元素如 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。

在不偏离本发明范围的情况下可以对制造方法做出多种改动。例如，当玻璃熔体被冷却至转变温度范围之下并形成玻璃后，可以将该玻璃冷却至室温，以便在开始成核和晶体生长的进一步处理之前对玻璃的质量进行肉眼观察。然而，当需要考虑生产速度和节约燃料时，可以仅将玻璃熔体急冷成形至恰低于转变温度的范围，然后立即引发玻璃内的结晶。此外，尽管两步的热处理方案是较好的，进行一步热处理（例如加热至约 700-1000℃范围内的某一温度，取决于其含量）保温一段足以成核和随后晶体生长的时间，也能获得令人满意的产品。最后，如果加热速率不是太快，且最终结晶温度接近热处理温度范围的上限，那么在任何一个温度进行保温都不是必要的。然而，由于晶体生长与时间和温度有关，因此在转变温度范围以上对玻璃制品加热速率不能太快，以致足以形成制品（以及其预期用途）的晶体生长无法发生。合适的加热速率随玻璃的组成而变化，但通常低于 10℃/分钟，更好是低于 5℃/分钟。

20 如此形成的所得玻璃陶瓷的特征是没有空隙，而且无孔。此外，由于玻璃陶瓷的结晶本性，其化学和物理性能更类似于其结晶相（它占玻璃陶瓷的重量超过 50%）而不是其初始玻璃。此外，残留的玻璃基体的组成不同于玻璃制品，因为有结晶沉淀了出来。

显示铁电性的本发明玻璃陶瓷适用于形成电光器件（如电光开关）的铁电性光学元件。本发明的铁电性玻璃陶瓷较好是如上所述的 KTN、KTLN 和 STN 玻璃陶瓷。作为钙钛矿玻璃陶瓷的 KTN 玻璃陶瓷是较好的，因为它是完全固溶体，且能够预定其居里温度(T_c)，从 KNbO_3 的约 420℃线性变化至 KTaO_3 的低于 100℃。预期在 NaTaO_3 (T_c 为 480℃) 和 KTaO_3 之间也能发生类似的效应，使得该组成区域同样是较好的。加入锂也较好（如 KLTN 玻璃陶瓷），因为认为这能提高玻璃稳定性，并能随后迅速形成烧绿石和/或钙钛矿晶体。

30 当用作电光器件中的电光元件时，透明的玻璃陶瓷必须显示铁电滞后性质，且具有很高的剩余极化强度。满足这些要求的本发明玻璃陶瓷适用于

Borrelli 等的美国专利 3,639,771 中所述类型的电光开关, 该专利参考结合于本发明中。

此外, 本发明的透明玻璃陶瓷用作光学滤光器的滤光器芯部。一种光学滤光器揭示于 Hall 等的美国专利 5,067,789, 它参考结合于本发明。用于形成滤光器芯部的透明玻璃陶瓷较好是掺杂有稀土元素(如铒)的玻璃陶瓷。

实施例

以下一些实施例仅用来说明本发明, 决不是限制本发明的范围。

10 实施例 1 — 制备 KLT 玻璃和玻璃陶瓷

多种 KLT 玻璃和玻璃陶瓷如下制备: 先混合配成下表 1 中所示的批料。

表 1 KLT 玻璃和玻璃陶瓷组成

	88BHH	88BKG	88BLG	88BLH
SiO ₂	15.0	10.5	14.7	14.5
Al ₂ O ₃	3.0	2.0	2.9	2.9
Ta ₂ O ₅	75.0	80.0	73.5	72.7
K ₂ O	3.0	3.0	6.0	8.9
Li ₂ O	4.0	4.5	2.9	1.9
	88BND	88LGZ	88LIM	88MGD
SiO ₂	14.7	29.8	28.5	11.6
Al ₂ O ₃	2.4	4.8	4.6	1.8
Ta ₂ O ₅	72.7	57.6	55.1	68.0
K ₂ O	7.3	5.8	9.8	7.3
Li ₂ O	2.8	2.0	1.9	2.3
TiO ₂	-	-	-	3.9
CdO	-	-	-	5.1

15 随后, 对批料进行球磨, 并装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1300-1650℃的电加热炉子中, 熔制约 2-16 个小时。接着, 将玻璃熔体倒在钢

板上，形成饼状熔体。然后冷却该熔体。冷却后，检查玻璃并测量玻璃的其它物理性能。玻璃的检测结果显示于下表 2 中。

表 2. KLT 玻璃物理性能

	88BHH	88BKG	88BLG	88BLH
外观	透明	透明 w/ 稍有表面 析晶	透明 w/ 乳白色区域	透明 w/ 一定程度的 乳白色
	88BND	88LGZ	88LIM	88MGD
外观	透明 w/ 混浊区	透明 黄色 w/ 辊形乳白色 标记	透明	透明 w/ 乳白色区域

5

进行对 KLT 玻璃的检测后，将玻璃饼置于电加热炉中于约 650-775°C 的温度下加热约 0.5-4 小时，使该玻璃陶瓷化，以导致成核。在第一段保温时间后，于约 750-950°C 加热玻璃饼约 0.5-4 小时，以导致晶体生长。然后，冷却所得的玻璃陶瓷。下表 3 列出了对每个样品的具体陶瓷化处理过程。如表 3 所示，检查每个玻璃陶瓷的外观和结晶相。此外，表 3 还示出了玻璃陶瓷 88BHH 和 88MGD 的介电常数、介电损耗因数和 DC 电阻率（以 250°C 的 Log_{10} 欧姆-厘米表示）。对于玻璃陶瓷 88BHH，在 100 KHz、21°C 测量介电常数和介电损耗因数，对于玻璃陶瓷 88MGD，在 100 KHz、20°C 进行测量。

10

表 3. KLT 玻璃陶瓷的物理性能

	88BHH	88BKG	88BLG	88BLH
陶瓷化处理过程	750℃ 2 小时 850℃ 4 小时	750℃ 2 小时 850℃ 4 小时	700℃ 2 小时 775℃ 4 小时	700℃ 2 小时 775℃ 4 小时
外观	透明 w/ 混浊	透明 w/ 混浊	透明 w/乳白区	透明 w/混浊
结晶相	钛铁矿		钙钛矿, 钛铁矿	烧绿石, 钙钛矿
介电常数	25.15	-	-	-
损耗因数	0.007	-	-	-
Log ₁₀ DC 电阻率	7.97	-	-	-
	88BND	88LGZ	88LIM	88MGD
陶瓷化处理过程	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时	750℃, 2 小时 900℃, 4 小时	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时
外观	透明 w/ 一定 程度的乳白色	透明 金黄色	混浊	透明 w/ 一定 程度的混浊
结晶相	钙钛矿, 方英石	烧绿石, 钙钛矿	烧绿石, 钙钛矿	烧绿石
介电常数	-	-	-	35.3
损耗因数	-	-	-	0.004
Log ₁₀ DC 电阻率	-	-	-	14.3

实施例 2 - 制备 KLTN 玻璃和玻璃陶瓷

多种 KLTN 玻璃和玻璃陶瓷如下制备：先混合配制下表 4 所示的批料。

5

表 4. KLTN 玻璃和玻璃陶瓷组成

	88LKZ	88LLP
SiO ₂	22.5	23.5
Al ₂ O ₃	4.1	4.3
Ta ₂ O ₅	56.0	45.1
Nb ₂ O ₅	5.9	14.1
Li ₂ O	1.2	0.8
K ₂ O	10.4	12.3

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1300-1650℃的电加热炉子中，熔制约 2-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却后，检查玻璃并测量玻璃的其它物理性能。玻璃的检测结果显示于下表 5 中。具体而言，表 5 示出了这些玻璃的介电常数（在 100 KHz，24℃测得）、介电损耗因数（在 100 KHz，24℃测得）和 DC 电阻率（以 250℃的 Log_{10} 欧姆-厘米表示）。

表 5. KLTN 玻璃的物理性能

	88LKZ	88LLP
外观	透明黄色	透明黄色
介电常数	14.53	14.43
损耗因数		0.007
Log_{10} DC 电阻率	8.16	8.21

10 进行对 KLTN 玻璃的检测之后，将玻璃饼置于电加热炉中于约 650-750℃的温度下加热约 0.5-4 小时来使玻璃陶瓷化，以导致成核。在第一段保温时间后，于约 750-900℃加热玻璃饼约 0.5-4 小时，以导致晶体生长。然后，冷却所得的玻璃陶瓷。下表 6 列出了对每个样品的具体陶瓷化处理过程。检查每个玻璃陶瓷的外观、结晶相、测量介电常数（在 100 KHz，200℃测得）、介电损耗因数（在 100 KHz，200℃测得）和 DC 电阻率（以 250℃的 Log_{10} 欧姆-厘米表示）。结果示于表 6。

表 6. KLTN 玻璃陶瓷的物理性能

	88LKZ	88LLP
陶瓷化处理过程	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时
外观	透明，微弱， 混浊	透明，微弱， 混浊
结晶相	钛铁矿	钙钛矿
介电常数	17.53	18.33
损耗因数	0.026	0.014
DC 电阻率	7.53	6.45

实施例 3 - 制备 KTN 玻璃和玻璃陶瓷

多种 KTN 玻璃和玻璃陶瓷如下制备：先混合配成下表 7 所示的批料。

表 7. KTN 玻璃和玻璃陶瓷组成

	88LNA	88LNB	88LNE
SiO ₂	25.3	27.0	32.0
Al ₂ O ₃	4.6	4.9	5.9
Ta ₂ O ₅	40.7	39.5	36.0
Nb ₂ O ₅	16.3	15.8	14.4
K ₂ O	13.1	12.8	11.7
Er ₂ O ₃	-	-	-
As ₂ O ₅	-	-	-
	88LNQ	88LMX	88LOI
SiO ₂	26.9	23.2	26.9
Al ₂ O ₃	4.9	4.2	4.9
Ta ₂ O ₅	39.4	43.0	34.3
Nb ₂ O ₅	15.8	17.2	20.6
K ₂ O	12.8	12.4	13.3
Er ₂ O ₃	0.3	-	-
As ₂ O ₅	-	-	0.5
	88LOJ	88LOK	88LOL
SiO ₂	27.7	28.9	31.1
Al ₂ O ₃	5.1	5.3	5.7
Ta ₂ O ₅	28.1	18.4	-
Nb ₂ O ₅	25.5	33.2	47.8
K ₂ O	13.7	14.2	15.4
Er ₂ O ₃	-	-	-
As ₂ O ₅	0.5	0.5	0.5

5

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约

1300-1650℃的电加热炉子中，熔制约 2-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后，检查玻璃并测量玻璃的其它物理性能。玻璃的检测结果显示于下表 8 中。具体而言，表 8 示出了数种玻璃的介电常数（在 100 KHz，24℃测得）、介电损耗因数（在 100 KHz，24℃测得）和 DC 电阻率（以 250℃的 Log_{10} 欧姆-厘米表示）。

表 8. KTN 玻璃物理性能

	88LNA	88LNB	88LNE
外观	透明， 浅琥珀色	透明，琥珀色	透明， 浅琥珀色
介电常数	14.02	12.99	-
损耗因数	0.0132	0.008	-
Log_{10} DC 电阻率	7.55	7.75	-
	88LNQ	88LMX	88LOI
外观	透明， 红色-琥珀色	透明	透明，浅 黄色-粉红色
介电常数	-	-	-
损耗因数	-	-	-
Log_{10} DC 电阻率	-	-	-
	88LOJ	88LOK	88LOL
外观	透明，浅 黄色-粉红色	透明，浅 黄色-粉红色	浓乳白色
介电常数	-	-	-
损耗因数	-	-	-
Log_{10} DC 电阻率	-	-	-

进行了对 KTN 玻璃的检测后，将玻璃饼置于电加热炉中于约 650-750℃的温度下加热约 0.5-4 小时来使玻璃陶瓷化，以导致成核。在第一段保温时间后，于约 750-900℃加热玻璃饼约 0.5-4 小时，以导致晶体生长。然后，冷却所得的玻璃陶瓷。下表 9 列出了对每个样品的具体陶瓷化处理过程。检查每个玻璃陶瓷的外观和结晶相。还测量几种玻璃陶瓷的介电常数、介电损耗因数和 DC 电

阻率（以 250℃的 Log_{10} 欧姆-厘米表示）。对于玻璃陶瓷 88LNA 和 88LNB，于 100 KHz, 21℃测量介电常数和介电损耗因数；对于玻璃陶瓷 88LOK，于 100 KHz, 21℃测量介电常数和介电损耗因数。检测结果示于表 9。

5

表 9. KTN 玻璃陶瓷的物理性能

	88LNA	88LNB	88LNE
陶瓷化处理过程	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时
外观	透明， 稍有混浊	透明， 黄色	透明，琥珀色， 稍有混浊
结晶相	烧绿石	烧绿石	烧绿石， 钙钛矿
介电常数	21.96	21.34	-
损耗因数	0.0246	0.036	-
Log_{10} DC 电阻率	6.09	6.12	-
	88LNQ	88LMX	88LOI
陶瓷化处理过程	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时
外观	透明，黄色 w/ 绿色 UV 荧光	透明	透明，很微弱 的混浊
结晶相	烧绿石	烧绿石， 钙钛矿	烧绿石
介电常数	-	-	-
损耗因数	-	-	-
Log_{10} DC 电阻率	-	-	-
	88LOJ	88LOK	88LOL
陶瓷化处理过程	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时	700℃ 2 小时 850℃ 4 小时	-
外观	透明，很微弱 的混浊	透明，一定程度 的混浊	-
结晶相	烧绿石	烧绿石	-
介电常数	-	21.21	-
损耗因数	-	0.041	-
Log_{10} DC 电阻率	-	6.13	-

玻璃 88LMX 的玻璃陶瓷如表 9 所述制备。实施例 11 中所述的玻璃 88LUD 的玻璃陶瓷按照如下陶瓷化处理过程制备：700℃ 2 小时以促进成核，接着 800℃ 4 小时以促进晶体生长（钙钛矿和烧绿石）。88LUD 的玻璃陶瓷的特征是有 LiTaO_3 钛铁矿晶体结构，外观混浊。检查透射式电子显微镜的照片，如图 7A 和 7B 所示，晶体结构的区别很明显。88LMX 玻璃陶瓷的烧绿石和钙钛矿晶体很细，而且非常透明。与此相反，88LUD 的 LiTaO_3 钛铁矿晶体较粗，且外观较混浊。

实施例 4 - 玻璃 88LNQ 和玻璃陶瓷 88LNQ 的发射谱比较

88LNQ 玻璃和 88LNQ 玻璃陶瓷共有的组成如表 7 所示，它们发射光谱的发射峰位于 1530 nm 或其附近（如图 5 所示）。在从 1450 nm 至 1650 nm 的波段范围内，88LNQ 玻璃陶瓷的发射光谱明显更窄。这表明 Er^{3+} 离子是选择性位于烧绿石结晶相内，而不是在玻璃相内。不受具体理论的束缚，认为 KTaO_3 晶体结构中的 Er^{3+} 位点比玻璃中的 Er^{3+} 位点更受限定，由此发射光谱更窄。

实施例 5 — 制备 LTN 玻璃和玻璃陶瓷

多种 LTN 玻璃和玻璃陶瓷如下制备：先混合配成下表 10 中所示的批料。

表 10. LTN 玻璃和玻璃陶瓷组成

	875VG	875WH
SiO_2	15.2	14.8
Al_2O_3	5.5	5.4
Ta_2O_5	64.0	69.8
Nb_2O_5	9.6	4.7
Li_2O	5.4	5.3

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1300-1650℃ 的电加热炉子中，熔制约 2-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体，并检查玻璃。玻璃 875VG 是透明的，呈琥珀色和并有一定程度的乳白色。玻璃 875WH 也是透明的，呈琥珀色。

对 LTN 玻璃的检测后，将玻璃饼置于电加热炉中于约 650-750℃ 的温度下

加热约 0.5-4 小时，使玻璃陶瓷化，以导致成核。在第一段保温时间后，于约 750-900℃加热玻璃饼约 0.5-4 小时，以导致晶体生长。然后，冷却所得的玻璃陶瓷。下表 11 列出了对每个样品的具体陶瓷化处理过程。检查玻璃陶瓷的外观和结晶相，如表 11 所示。

5

表 11. 玻璃陶瓷的物理性能

	875VG	875WH
陶瓷化处理过程	725-50° 4 小时 810° 1 小时	725-50° 4 小时 810° 4 小时
外观	透明 w/ 混浊	透明 w/ 混浊
结晶相	LiTaO ₃ w/ β-锂辉石	

实施例 6 - 制备其它 R₂O-钽/铌玻璃和玻璃陶瓷

多种 R₂O-钽/铌玻璃和玻璃陶瓷如下制备：先混合配成下表 12 所示的批料。

表 12. R_2O -钽/铌玻璃和玻璃陶瓷组成

	875AOB	875AOC	875AOF
SiO_2	16.7	16.7	18.0
Al_2O_3	3.2	3.1	3.4
Ta_2O_5	71.1	70.8	57.3
Nb_2O_5	-	-	11.5
Li_2O	0.4	0.4	0.4
Na_2O	8.4	8.4	9.1
K_2O	-	-	-
F	-	0.5	0.3
Er_2O_3	0.1	0.1	0.1
	875AOS	88MJN	
SiO_2	15.1	4.7	
Al_2O_3	2.9	12.1	
Ta_2O_5	71.6	48.5	
Nb_2O_5	-	19.4	
Li_2O	0.4	-	
Na_2O	6.7	3.8	
K_2O	2.8	11.5	
F	0.4	-	
Tm_2O_3	0.1	-	

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1300-1650℃的电加热炉子中，熔制约 2-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体，并检查玻璃。玻璃 875AOB、875AOC、875AOF 和 875AOS 是透明的，玻璃 88MJN 是透明的，稍有一些淡黄颜色。

对 R_2O -钽/铌玻璃的检查后，将玻璃饼置于电加热炉中于约 700-775℃的温度下加热约 2.0-4 小时，使玻璃陶瓷化，以导致成核。在第一段保温时间后，于约 800-925℃加热玻璃饼约 4 小时，以导致晶体生长。然后，冷却所得的玻璃陶瓷。下表 13 列出了对每个样品的具体陶瓷化处理过程。检查玻璃陶瓷的

外观和结晶相，介电常数和介电损耗因数（于 100 KHz, 20℃测量）和 \log_{10} DC 电阻率，示于表 13。

表 13. R_2O -钽/铌玻璃陶瓷的物理性能

	875AOB	875AOC	875AOF
陶瓷化处理过程	775℃ 4 小时 900℃ 4 小时	775℃ 4 小时 900℃ 4 小时	775℃ 4 小时 900℃ 4 小时
外观	透明 w/ 弱 混浊	透明 w/ 弱 混浊	透明 w/ 弱 混浊
结晶相	钙钛矿	钙钛矿	钙钛矿
介电常数	34.31	33.23	42.94
损耗因数	0.013	0.011	0.014
\log_{10} DC 电阻率	10.1	10.98	10.76
	875AOS	88MJN	
陶瓷化处理过程	775℃ 4 小时 925℃ 4 小时	700℃ 2 小时 800℃ 4 小时	
外观	透明 w/ 弱 混浊	透明 w/ 一定程度混浊	
结晶相	钙钛矿	烧绿石	
介电常数	35.74	-	
损耗因数	0.04	-	
\log_{10} DC 电阻率	13.3	-	

5

实施例 7 — 制备铒掺杂的 R_2O -钽酸盐-卤化物玻璃

多种玻璃如下制备：先混合配成下表 14 中所示的批料。

01.01.15

表 14. 玻璃组成

	875ABB	875ABC	875AAW	875AAX
SiO ₂	26.4	25.4	34.1	30.4
Al ₂ O ₃	4.36	4.22	5.66	5.1
Ta ₂ O ₅	60.0	57.8	51.7	57.6
Li ₂ O	0.45	0.43	6.99	5.46
Na ₂ O	7.48	-	-	-
K ₂ O	-	10.9	-	-
F	-	-	-	-
Cl	1.07	1.03	1.38	1.23
Er ₂ O ₃	0.14	0.14	0.186	0.16
	875AAY	875ABI	875ABJ	875ABF
SiO ₂	27.5	20.1	20.5	21.0
Al ₂ O ₃	4.56	-	1.74	3.57
Ta ₂ O ₅	62.5	73.8	71.7	69.5
Li ₂ O	4.22	4.99	4.85	4.7
Na ₂ O	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-
F	-	-	-	-
Cl	1.11	0.945	0.97	0.99
Er ₂ O ₃	0.15	0.128	0.131	0.14
	875ABK	875ACP		
SiO ₂	22.0	28.9		
Al ₂ O ₃	7.48	4.91		
Ta ₂ O ₅	64.9	60.3		
Li ₂ O	4.1	4.08		
Na ₂ O	-	-		
K ₂ O	-	-		
F	-	0.31		
Cl	1.04	1.13		
Er ₂ O ₃	0.134	0.31		

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1550-1650℃ 的电加热炉子中，熔制约 4-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后，测量每种玻璃的颜色、透明度或质量和可见光发光的物理性能，示于下表 15。

表 15. 玻璃的物理性能

	875ABB	875ABC	875AAW	875AAX
颜色	粉红色	粉红色	粉红色	粉红色
质量	透明，有点乳白色	透明	透明	透明
可见光发光	绿色	绿色	绿色	绿色
	875AAY	875ABI	875ABJ	875ABF
颜色	粉红色	粉红色	粉红色	粉红色
质量	基本透明，有点乳白色	透明	透明	透明
可见光发光	绿色	绿色	绿色	绿色
	875ABK	875ACP		
颜色	粉红色	粉红色		
质量	乳白色	乳白色		
可见光发光	绿色	绿色		

比较玻璃 875AAY 和 875AAW 的发射光谱，作为 R_2O/Ta_2O_5 摩尔比的变化对发射影响的表征。玻璃 875AAY 的 Li_2O/Ta_2O_5 摩尔比约为 1.0，玻璃 875AAX 的 Li_2O/Ta_2O_5 摩尔比约为 1.4，玻璃 875AAW 的 Li_2O/Ta_2O_5 的摩尔比约为 2.0。图 1 表示玻璃 875AAY、875AAX 和 875AAW 在 1520 nm 和 1570 nm 之间的发射光谱。玻璃 875AAW 的峰值在 1535 nm 附近。 Li_2O/Ta_2O_5 的摩尔比增加时，发射峰迁移到 1530 nm 附近，发射谱形状明显展宽。

比较玻璃 875ABI、875ABJ、875ABF 和 875ABK 的发射光谱，作为 Al_2O_3 含量变化对发射光谱影响的表征。这些玻璃大致具有以下 Al_2O_3 含量，单位是

%(摩尔):

875ABI	0
875ABJ	2.5
875ABF	5
875ABK	10

图 2 是上述玻璃的发射光谱, 它表明 Al_2O_3 含量增加时会使发射光谱展宽, 并且发射峰稍微向低波长迁移至更靠近 1530 nm 处。

5

实施例 8 — 制备铒掺杂的 R'O-钽酸盐-卤化物玻璃

多种玻璃如下制备: 先混合配成下表 16 中所示的批料。

表 16. 玻璃组成

	875AGT	875AGZ	875AHW	875AJY
SiO_2	20.2	35.9	27.4	44.7
Al_2O_3	15.7	7.47	10.3	10.8
Ta_2O_5	46.3	40.5	44.8	35.2
BaO	16.1	14.0	15.5	-
CaO	-	-	-	6.7
F	0.54	0.66	0.58	0.81
Cl	0.995	1.21	1.08	1.51
Er_2O_3	0.134	0.163	0.15	0.2

10

随后, 对批料进行球磨, 装入有盖的二氧化硅坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1550-1650℃ 的电加热炉子中, 熔制约 4-16 个小时。接着, 将该熔体倒在钢板上, 以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后, 测量每种玻璃的颜色、透明度或质量、可见光发光、折射率、CTE 和其增益脉动等物理性能, 示于下表 17。

15

表 17. 玻璃的物理性能

	875AGT	875AGZ	875AHW	875AJY
颜色	粉红色	粉红色	粉红色	粉红色
质量	透明,	透明, 稍有 乳白色	透明	透明
可见光发光	绿色	绿色	绿色	绿色
折射率	1.71	1.65	1.65	1.59
CTE	39.8	35.2	38.3	34.9
增益脉动 32 nm	-	11.5%	8.5%	7.5%

实施例 9 — 铟掺杂的($R_2O+R'O$)-钽酸盐玻璃

多种玻璃如下制备：先混合配成下表 18 中所示的批料。

5

表 18. 玻璃组成

	88LYA	88LYF	88LYI	88LYS
SiO ₂	18.5	23.7	18.4	17.8
Al ₂ O ₃	4.8	4.3	4.8	4.7
Ta ₂ O ₅	68.7	56.8	69.5	57.0
Li ₂ O	3.8	-	4.1	4.0
Na ₂ O	-	-	-	-
K ₂ O	-	8.8	-	-
MgO	4.2	-	3.2	-
BaO	-	4.6	-	-
ZnO	-	-	-	6.1
Er ₂ O ₃	0.16	0.16	0.16	0.16

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1550-1650℃ 的电加热炉子中，熔制约 4-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后，测量每种玻璃的颜色、

10

透明度或质量和可见光发光等物理性能，示于下表 19。

表 19. 玻璃物理性能

	88LYA	88LYF	88LYI	88LYS
颜色	灰色	橙红色	橙红色	粉红色
质量	透明	透明	透明	一定程度混浊和析晶
可见光发光	绿色	绿色	亮绿色	绿色

5 实施例 10 — 铒掺杂的 R_2O -钽酸盐-卤化物玻璃的损耗特征

按实施例 6 制备玻璃 875ACP，随后拉成纤维。然后对该纤维测试其损耗特征，单位为 dB/m。该试验如下进行：测量纤维长度为 10 米的损耗，然后将纤维切割成 2 米的长度，再测量损耗。因此，损耗的差异是 8 米长度上的。

10 如图 4 所示，玻璃 875ACP 的纤维在约 1050-1370 nm 以及在约 1600 nm 以上的损耗均低于 0.5 dB/m。这与 1500 nm 附近优良的宽带吸收和发射一起表明，875ACP 玻璃适用于光纤放大器。

实施例 11 — 铒掺杂的 $R'O$ -钽酸盐玻璃

多种玻璃如下进行制备：先混合配成下表 20 所示的批料。

表 20. 玻璃组成

	129MXK	88LSG	169HVY	159RD
SiO ₂	27.1	21.5	23.0	23.7
Al ₂ O ₃	4.9	3.5	6.7	6.9
Ta ₂ O ₅	52.7	48.0	57.0	58.9
MgO	-	-	-	-
CaO	15.3	-	-	3.7
SrO	-	-	13.3	6.9
BaO	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-
PbO	-	27.0	-	-
Er ₂ O ₃	0.3	0.1	0.16	0.16
	159RG	88LZP	88LZQ	
SiO ₂	21.6	19.5	17.5	
Al ₂ O ₃	6.3	10.8	12.8	
Ta ₂ O ₅	53.6	56.5	56.5	
MgO	-	-	-	
CaO	-	-	-	
SrO	-	13.2	13.2	
BaO	18.5	-	-	
ZnO	-	-	-	
PbO	-	-	-	
Er ₂ O ₃	0.16	0.16	0.16	

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1550-1650℃的电加热炉子中，熔制约 4-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后，测量每种玻璃的颜色、透明度或质量和可见光发光等物理性能，示于下表 21。

表 21. 玻璃的物理性能

	129MXK	88LSG	169HVY	159RD
颜色	粉红色	白色	粉红色	粉红色
质量	透明	乳白色	透明	透明
可见光发光	绿色	浅色	绿色	绿色
	159RG	88LZP	88LZQ	
颜色	粉红色	橙红色	橙红色	
质量	透明	透明 w/ 稍有析晶	透明	
可见光发光	绿色	绿色	绿色	

实施例 12 — 钪掺杂的 R_2O -钽酸盐玻璃

多种玻璃如下制备：先混合配成下表 22 所示的批料。

表 22. 玻璃组成

	88LOZ	88LPA	88LPN	88LRM	88LSH
SiO ₂	28.2	28.2	28.2	20.0	23.7
Al ₂ O ₃	4.6	4.6	4.6	3.2	4.3
Ta ₂ O ₅	63.0	63.0	63.0	72.0	60.3
Li ₂ O	4.2	4.2	4.2	4.8	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	11.7
Er ₂ O ₃	0.26	0.26	0.1	0.1	0.1
As ₂ O ₅	-	0.7	-	-	0.5
	88LUD	88LVG	88LVM	88LVW	88LWB
SiO ₂	28.2	14.8	18.7	14.6	9.9
Al ₂ O ₃	4.6	9.0	3.8	2.2	6.7
Ta ₂ O ₅	63.0	71.4	72.6	78.0	78.0
Li ₂ O	4.2	4.8	4.9	5.2	5.4
Na ₂ O	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
As ₂ O ₅	-	-	-	-	-
	88LZO	88MAO	88MAU		
SiO ₂	46.4	59.4	53.2		
Al ₂ O ₃	10.5	9.2	16.3		
Ta ₂ O ₅	40.4	29.4	28.5		
Li ₂ O	2.7	2.0	2.0		
Na ₂ O	-	-	-		
K ₂ O	-	-	-		
Er ₂ O ₃	0.16	0.16	0.16		
As ₂ O ₅	-	-	-		

随后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1550-1650°C 的电加热炉子中，熔制约 4-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后，测量每种玻璃的颜色、透明度或质量和可见光发光等物理性能，示于下表 23。

5

表 23. 玻璃的物理性能

	88LOZ	88LPA	88LPN	88LRM	88LSH
颜色	浅橙红色	浅橙红色	浅琥珀色	橙红色	浅黄色
质量	透明	透明	透明	透明	透明
可见光发光	绿色	绿色	绿色	绿色	绿色
	88LUD	88LVG	88LVM	88LVW	88LWB
颜色	-	橙红色	橙红色	橙红色	粉红色
质量	-	透明, w/ 有些乳白色区域	透明	透明	透明
可见光发光	-	黄绿色	黄绿色	黄绿色	绿色
	88LZO	88MAO	88MAU		
颜色	橙红色	橙红色	橙红色		
质量	混浊	粘滞, 多气泡	透明		
可见光发光	绿色	绿色	绿色		

实施例 13 — 使用玻璃 88LOZ，进行相分离的玻璃和玻璃陶瓷的比较

10 用原子力显微镜获得 88LOZ 及其所得的玻璃陶瓷的照片，分别如图 6A 和图 6B 所示。玻璃陶瓷是按如下陶瓷化热处理获得的：750°C 2 小时以促进成核，接着于 850°C 4 小时以促进晶体生长。与图 6A 中的非晶态玻璃相比，图 6B 的玻璃陶瓷显示明显的晶体生长。

15 实施例 14 - 玻璃 88LPN 的纤维与 ZBLAN 纤维放大器和 Corning 2128 纤维放大器在增益脉动与带宽的关系上的比较

使用由 88LPN（一种本发明的玻璃，其组成列于上表 22 中），ZBLAN 玻

璃和 2128 玻璃拉伸得到的纤维测得的吸收和荧光数据，得出增益与波长的关系。对于每种纤维，将增益脉动对放大器波带宽度作图，得到增益曲线，如图 3 所示。理想的增益脉动为在至少 32 nm 的波段范围内小于 10%(10dB/100dB)。

- 较好的是，玻璃的增益曲线在较宽的波段范围内应保持增益脉动低于 10%。Corning 的 2128 玻璃纤维在 26 nm 显示的增益偏差约为 10%，ZBLAN 玻璃纤维在 32 nm 显示的增益偏差约为 10%。与此相比，88LPN 玻璃纤维在 35 nm 显示的增益偏差小于 10%。

实施例 15 - 钇掺杂的 R_2O 钽酸盐-铌酸盐玻璃

- 多种玻璃如下制备：混合配成下表 24 所示的批料。

表 24. 玻璃组成

	88LNQ	88LPR	88LPH	88LWK
SiO ₂	27.0	27.0	27.0	18.9
Al ₂ O ₃	4.9	4.9	4.9	3.6
Ta ₂ O ₅	39.5	39.5	39.5	31.3
Nb ₂ O ₅	15.8	15.8	15.8	35.8
Li ₂ O	-	-	-	2.1
Na ₂ O	-	-	-	8.3
K ₂ O	12.8	12.8	12.8	-
Sb ₂ O ₃	-	-	1.0	-
Er ₂ O ₃	0.3*	3.0*	0.26*	0.1
As ₂ O ₅	-	-	-	0.5

- 对于玻璃 88LNQ、88LPR 和 88LPH，加入的钇含量都超过 100%(重量)。
- 在提供批料之后，对批料进行球磨，装入有盖的铂坩埚中。将该坩埚放入保持于约 1550-1650℃的电加热炉子中，熔制约 4-16 个小时。接着，将该熔体倒在钢板上，以形成饼状的熔体。然后冷却该熔体。冷却之后，测量每种玻璃的颜色、透明度或质量和可见光发光的物理性能，示于下表 25。

表 25. 玻璃的物理性能

	88LNQ	88LPR	88LPH	88LWK
颜色	琥珀色	粉红色	金色	琥珀色
质量	透明	透明	透明	透明
可见光发光	绿色	绿色	浅色	浅绿色

5 尽管为了说明，对本发明进行了详细的说明，应该理解这些细节仅是用来说明的，本领域技术人员可以在不偏离权利要求书所定义的本发明精神和范围的情况下进行种种变化。

说明书附图

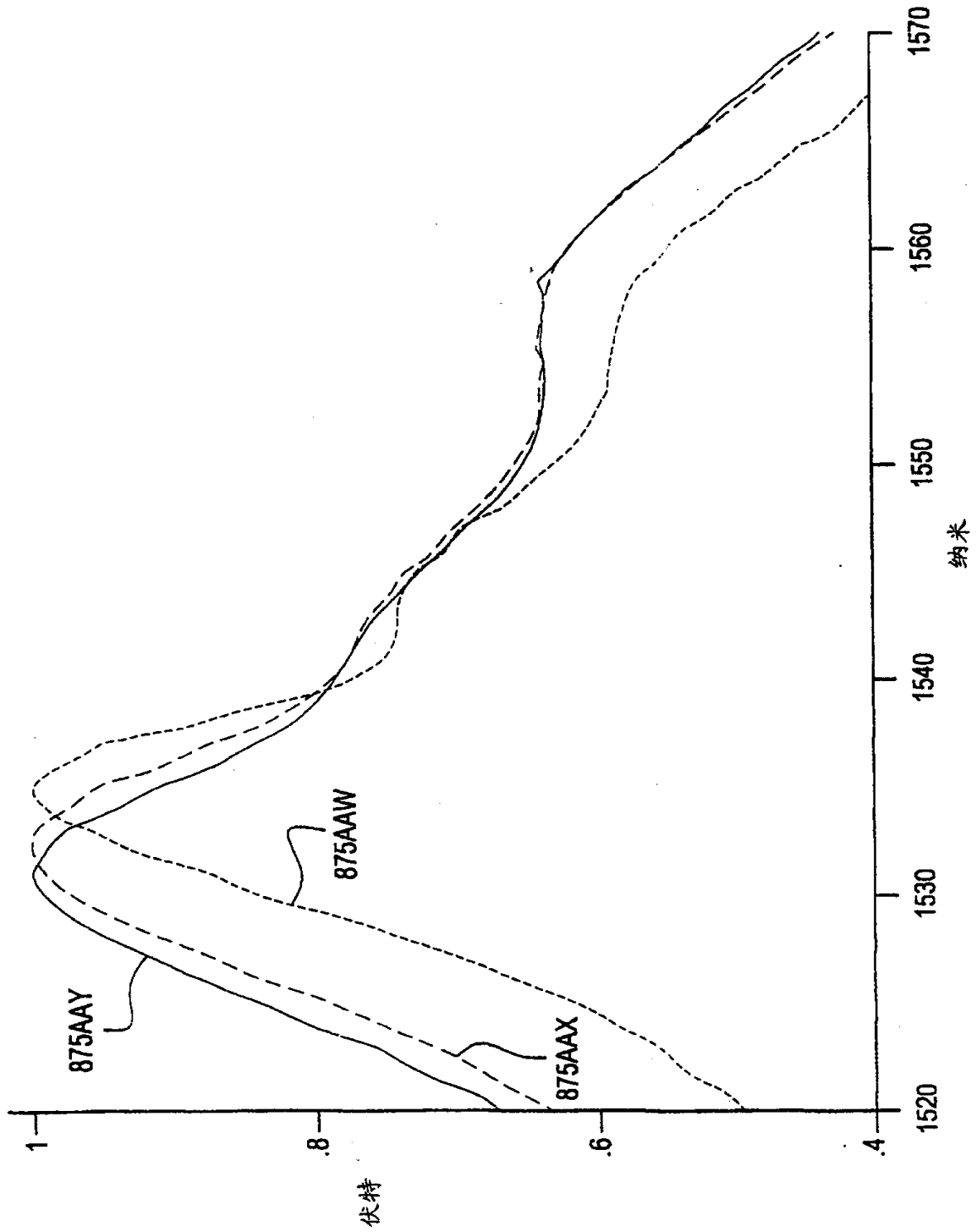


图 1

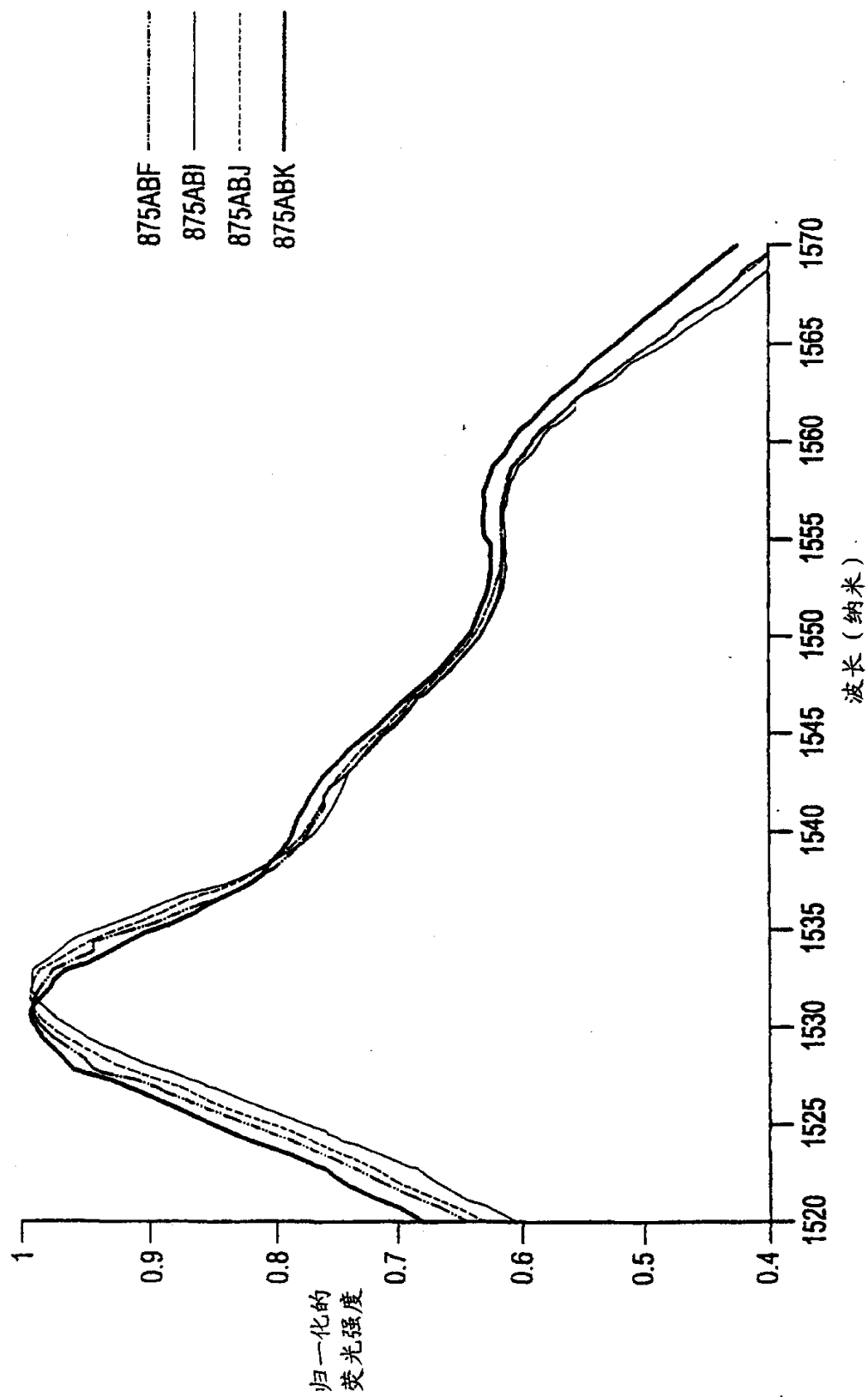
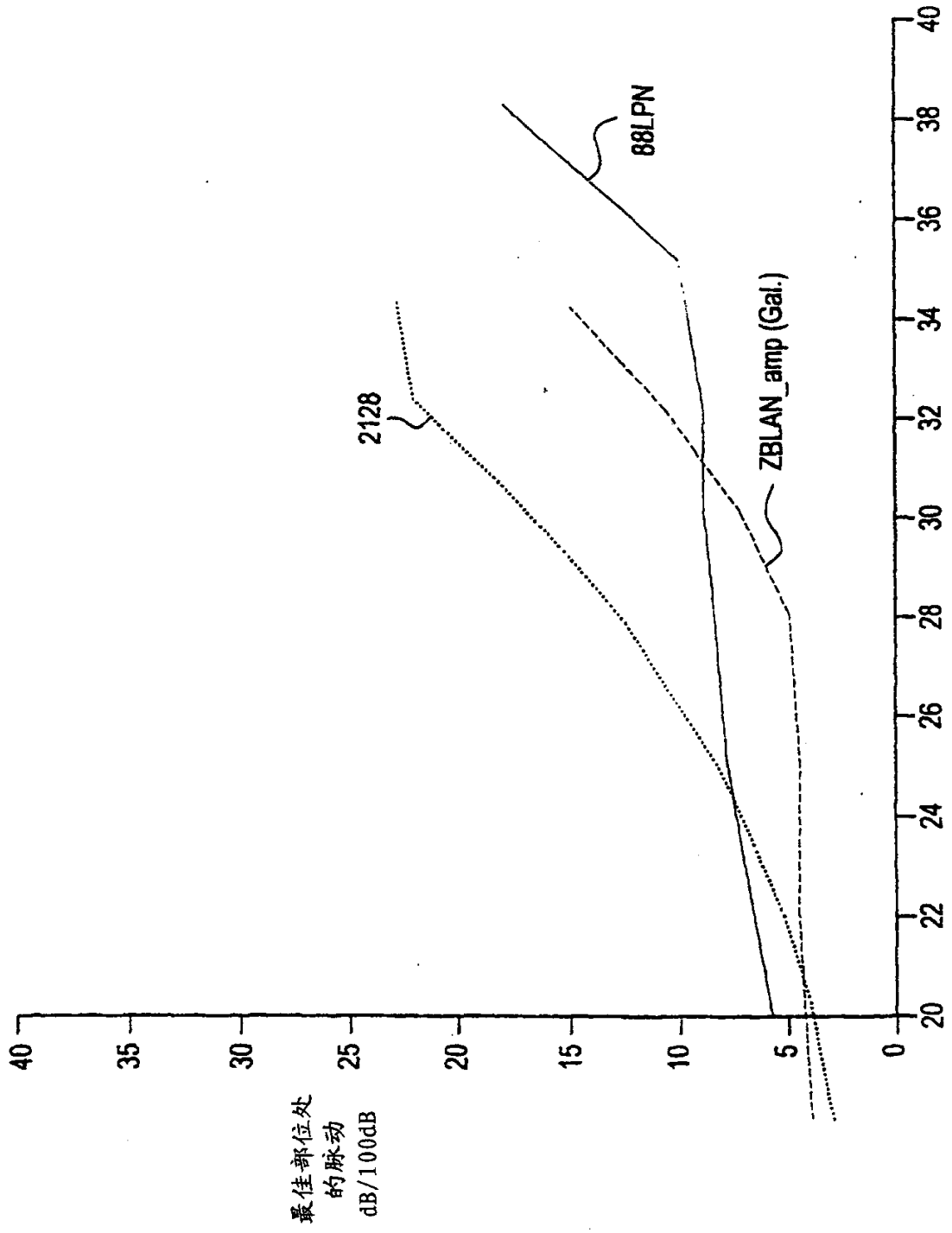


图 2



带宽 (纳米)

图 3

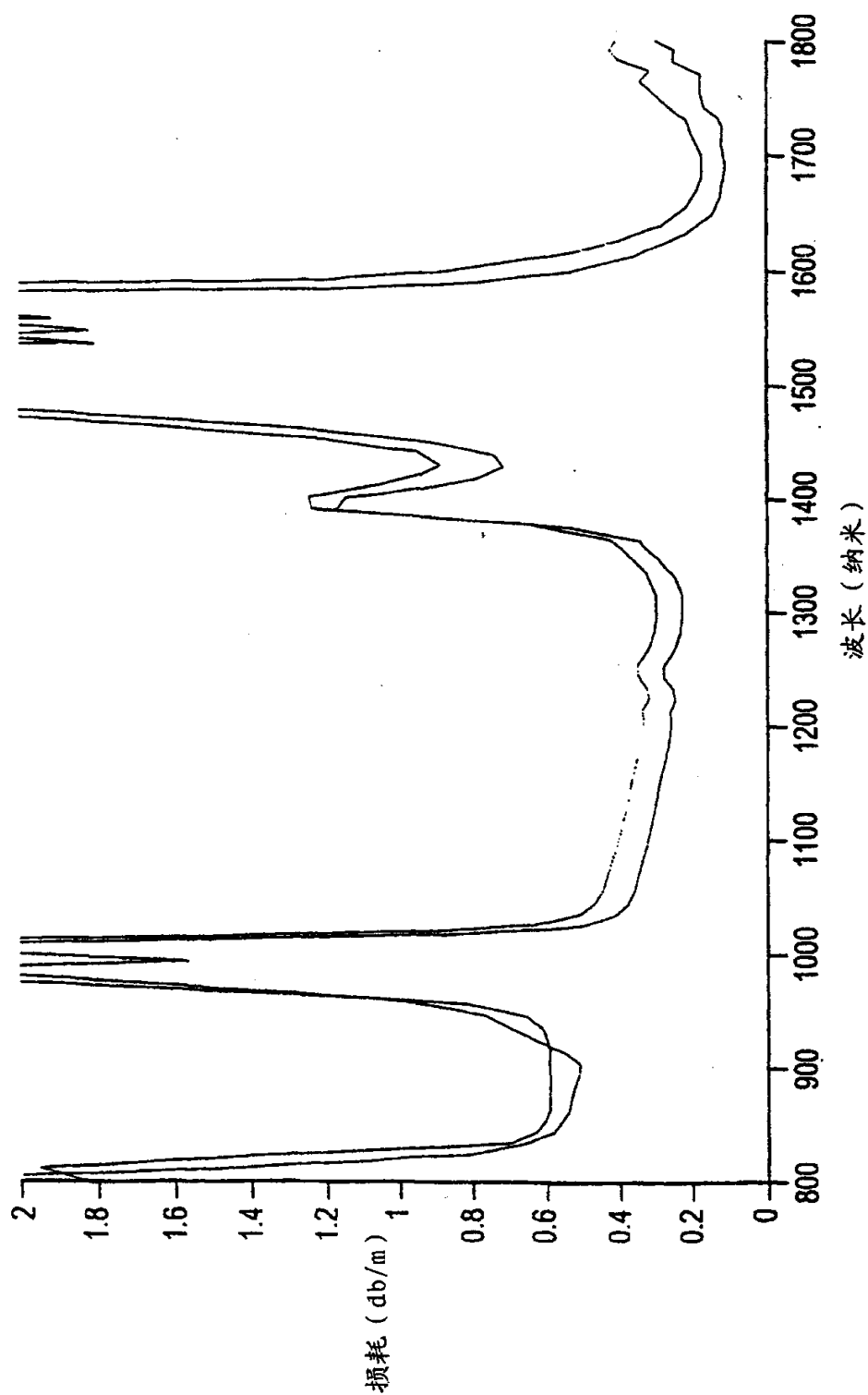


图 4

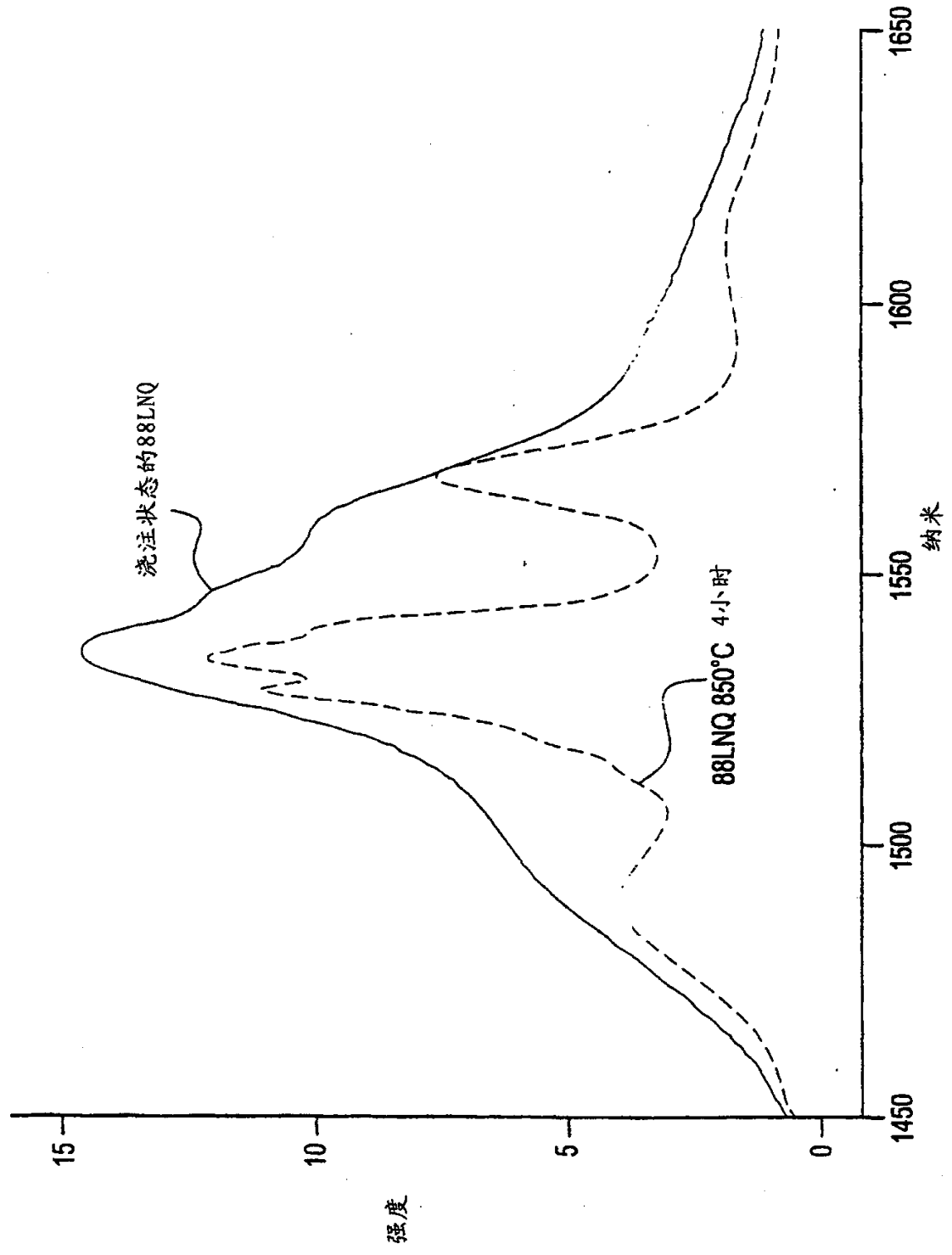


图 5

粗糙度分析

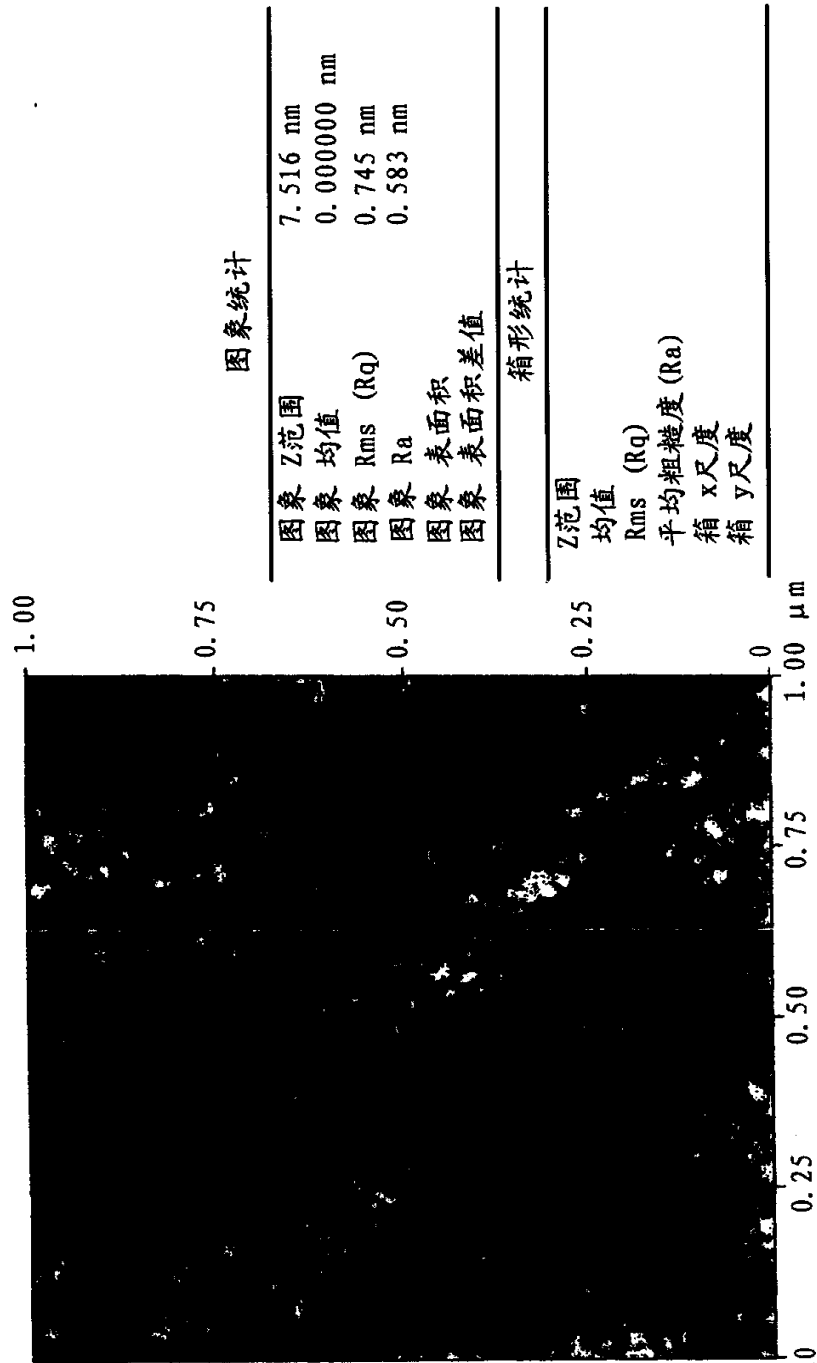


图 6A

表面粗糙度分析

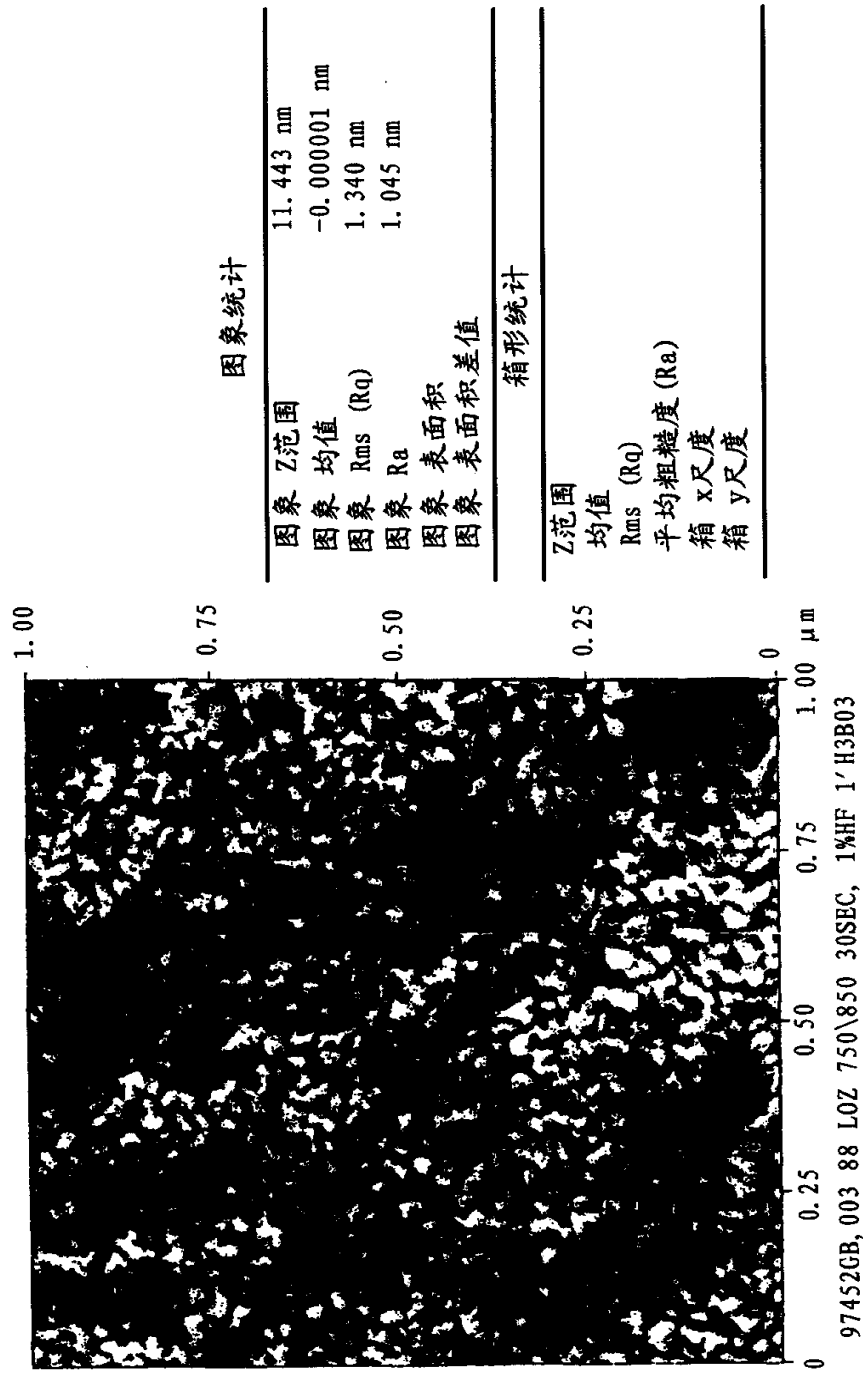


图 6B

01.01.15

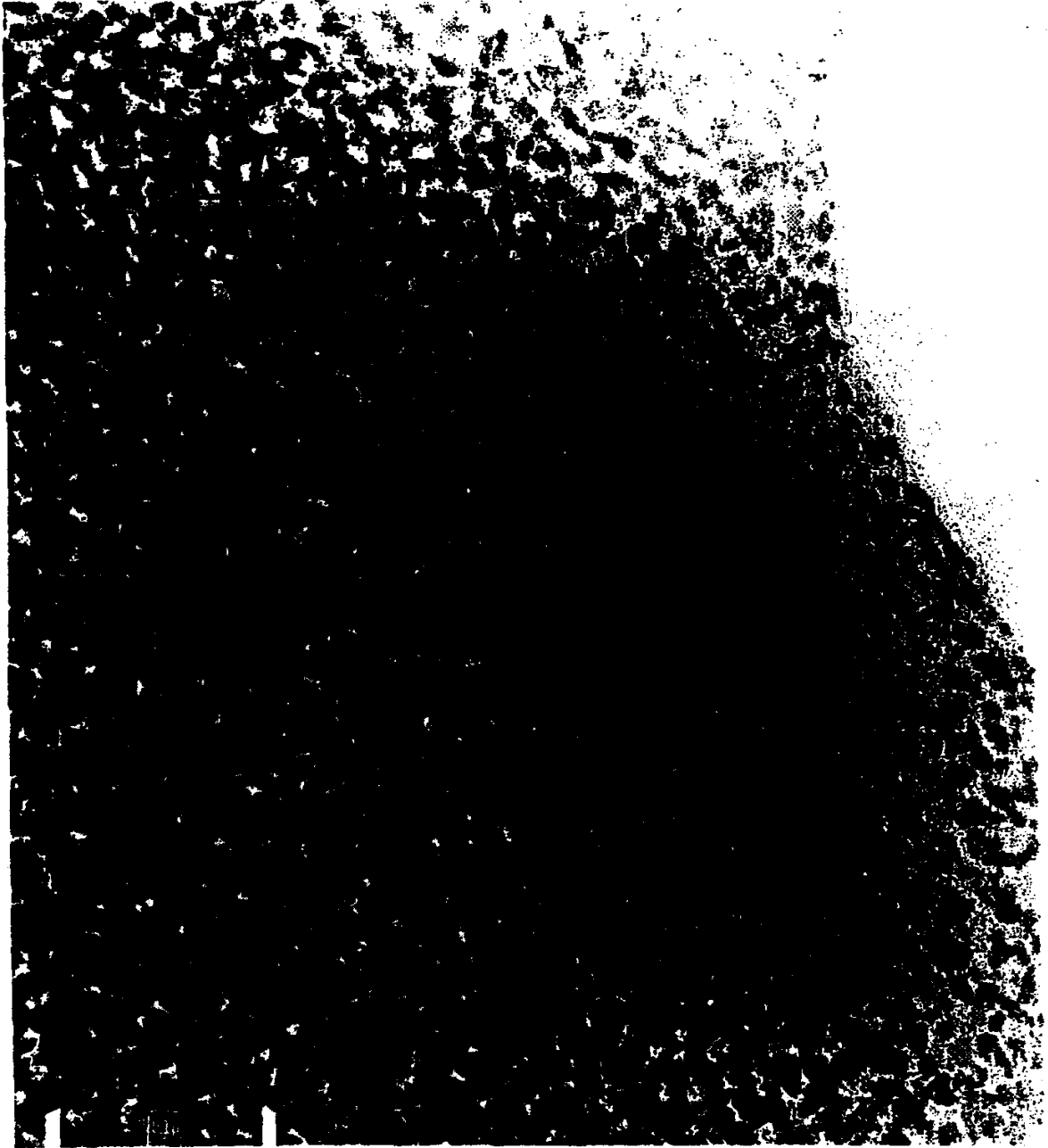


图 7A

01.01.15

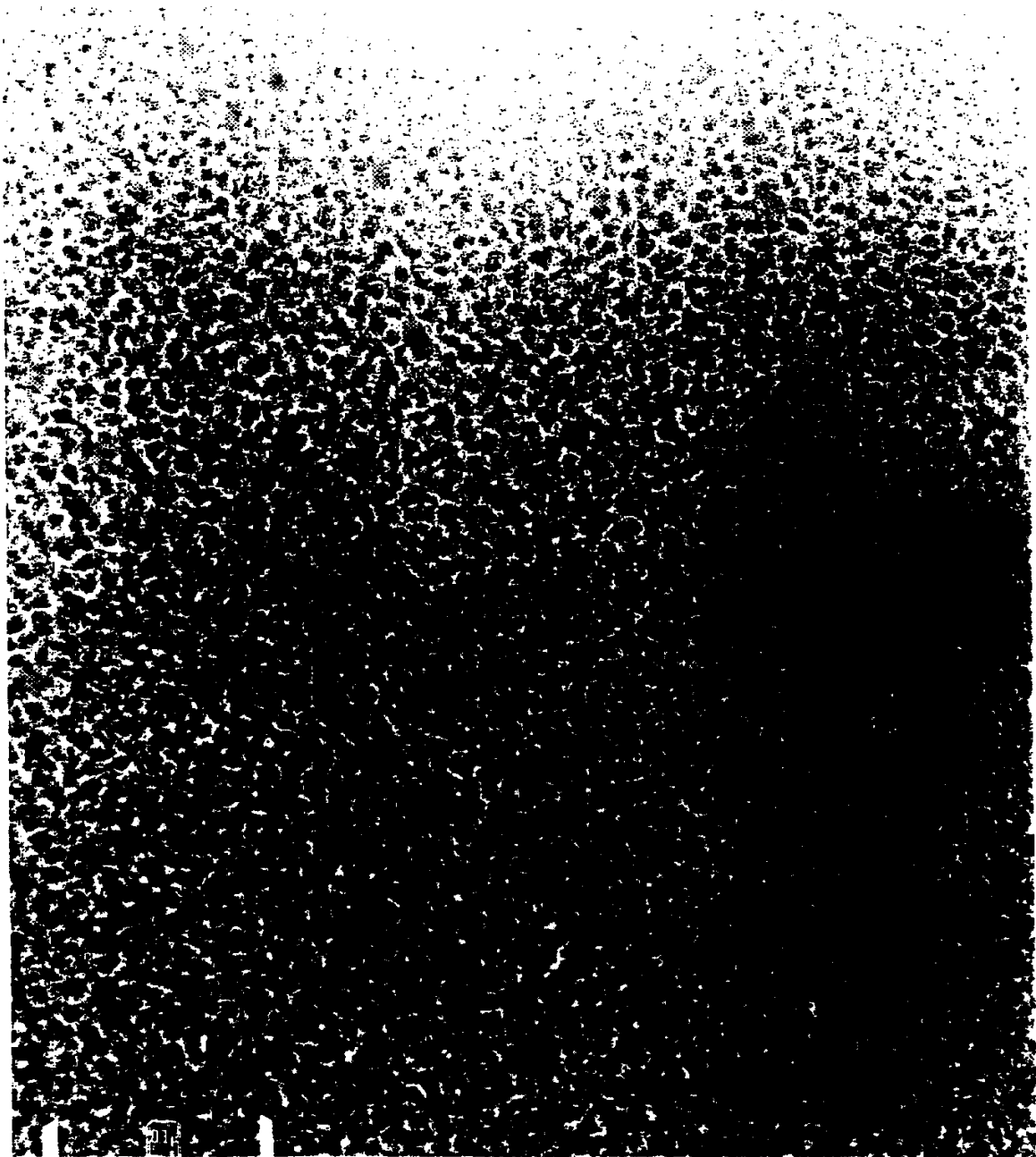


图 7B