[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 3/00 (2006.01)
C03C 12/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510137529.9

[43] 公开日 2006 年 7 月 26 日

[11] 公开号 CN 1807304A

[22] 申请日 2002.7.30
[21] 申请号 200510137529.9
分案原申请号 02821178.2
[30] 优先权
[32] 2001.10.24 [33] US [31] 10/037,115
[71] 申请人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 马克·T·安德森 肯顿·D·巴德 詹姆士·R·昂斯托特
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 林 潮 樊卫民
权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

玻璃珠及其应用

[57] 摘要

在一个方面，本发明提供了玻璃珠和包括该玻璃珠的光学器件。 在其它方面，本发明提供了制造所述玻璃珠的方法和使用玻璃珠的快速玻璃筛选方法。 本发明的玻璃珠包括大于 80 重量%的二氧化硅、活性稀土掺杂剂和改性掺杂剂。 在另一个实施方案中，玻璃珠包括大于 80 重量%的二氧化硅和至少 5 重量%的氧化锗。 在另一个实施方案中，玻璃珠包括 20 – 90 阴离子摩尔%的非氧化物阴离子。

1. 一种用于光学应用的固体玻璃珠，所述玻璃珠包括约 20－约 90 阴离子摩尔%的非氧化物阴离子。

2. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，所述玻璃珠还包括选自碱金属、碱土金属、过渡金属、主族金属、镧系元素、锕系元素、活性稀土及其组合的阳离子。

3. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其中非氧化物阴离子选自氟化物、硫化物、硒化物、氯化物、溴化物、碘化物、硫属化物、砷化物和它们的组合。

4. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其包括约 30-约 90 阴离子摩尔%的非氧化阴离子。

5. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其包括约 50-约 90 阴离子摩尔%的非氧化阴离子。

6. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其中所述非氧化阴离子选自 Zr 基卤化物、含有 S、Se 和 Te 阴离子中的一种或多种与 Ge、As、Si、Sn、Sb、Ga、In、Bi 或 P 阳离子的硫属化物玻璃或其组合。

7. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其进一步含有选自锆、钡、镧、铝、钠、锌、钛，活性稀土离子及其组合。

8. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其包括约 20-约 90 阴离子摩尔%的至少两种非氧化阴离子。

9. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其包括约 30-约 90 阴离子摩

尔%的至少两种非氧化阴离子。

10. 根据权利要求 1 的固体玻璃珠，其包括约 50-约 90 阴离子摩尔%的至少两种非氧化阴离子。

5

玻璃珠及其应用

本申请为中国专利申请 No.02821178.2(PCT/US02/24097)的分案申请。

技术领域

本发明涉及用于光学应用的玻璃珠、由这种玻璃珠制造的器件、以及筛选用于光学器件的玻璃的方法。

背景技术

玻璃珠和微球体是本领域已知的，并已经过研究用于各种用途。玻璃珠已作为填充物用在回射产品中，还用于支撑和喷射，以及光学器件中。这些已知珠子的组合物通常限于常规形成玻璃的组合物或具有良好熔融和加工特性的高折射率组合物。例如，常见的是包括约 70% 二氧化硅的 Na_2O-CaO-SiO_2 玻璃的路面标线珠。典型地，高折射率珠子包括较少的二氧化硅，而具有大量的二氧化钛、氧化钡、铅或铋。已用稀土元素掺杂高折射率路面标线珠，以提供可见度增强的荧光。用于机械中的珠子常常具有大量氧化铝或氧化锆。

在光学器件中使用的珠子由高纯度光学材料如光学纤维和激光玻璃制得。这种材料具有共振器设备所需的理想超高 Q 因数或低损耗。因此，这类珠子包括纯二氧化硅珠、纯氟化物玻璃珠(所谓的 ZBLA 和 ZBLAN)和高磷酸盐激光玻璃珠。对于共振器应用，有时将低含量稀土试剂掺杂到这些玻璃中以使它们具有光学活性。通过熔融光学纤维尖端制造的珠子主要包括纯二氧化硅或纯氟化物玻璃，但是具有非常小的包括附加组分的中心区，所述中心区来自光学纤维芯区。

另外，对于玻璃传输光线的应用，例如在波导、光学纤维或高 Q

共振器中，高纯玻璃是必需的。众所周知，过渡金属或稀土杂质可以强烈吸收可见光和红外光，这导致器件中的光损耗增加。例如，过渡金属如铁、铜和钒具有 1-10 eV(约 1240 至约 125 纳米)的晶体场分裂能和宽的吸收带，这在可见和近红外区是有害的。例如，在二氧化硅中铁(III)的存在可导致在 1.3 μm 处 130 dB/km/ ppm 的诱导吸收。类似地，稀土离子在可见和红外光谱中显示强而狭窄的吸收带。例如，在氟锆酸盐中的 Tb^{3+}在 3.0 μm 处诱发 150 dB/km/ ppm 的吸收。

另外，杂质离子可以改变玻璃的局部结构并在靠近阳离子的周围产生不同的晶体场环境。对于稀土掺杂玻璃，局部场决定了发射光谱的寿命和宽度。由于在传输应用中，例如在放大器光学纤维中使用高纯度玻璃是必须的，所以需要慎重使用高纯玻璃来筛选组合物，以获得最准确的关于那些玻璃在光学器件中如何作用的信息。

在硅酸盐中，氢氧根离子在 2.75、2.22、1.38、1.24 和 0.95 μm 处造成不希望的吸收带。对于电信应用来说，1.38 μm 的吸收带是特别成问题的。在硅酸盐光学纤维中，吸收导致在 1.38 μm 处约 40 dB/km/ ppm 氢氧根离子的损耗。因此，对于电信设备和波导来说，希望氢氧根浓度小于约 1 ppm。还据报道，氢氧根离子的存在降低了稀土掺杂玻璃的激发态寿命。氢氧根离子还改变玻璃的粘度。每 1 ppm 氢氧根使对数粘度降低了约 0.0018。例如，在玻璃中 100 ppm 氢氧根离子使该玻璃的粘度降低约 40%。

发明内容

需要的是均匀的珠子、其制造方法和含高纯度的、提供非最大 Q 因数的特制组合物的器件。这种珠子用于使共振器中所选频带变宽，用于可光微调的(photo-trimmable)器件，并用于筛选用于制造光学器件如光学纤维的玻璃组合物。

在一个方面，本发明提供了一种光学活性的固体玻璃珠，其包括

大于 80 重量%的二氧化硅、一种或多种活性稀土掺杂剂、和一种或多种改性掺杂剂。该改性掺杂剂可以是阳离子型或阴离子型的物质。

在另一方面，本发明提供了一种固体玻璃珠，其包括由大于 80 重量%的二氧化硅和至少两种活性稀土掺杂剂组成的混合物。

在另一方面，本发明提供了一种光敏固体玻璃珠，其包括大于 80 重量%的混合二氧化硅和氧化锗。在该固体玻璃珠中氧化锗的含量为至少 5 重量%。包括二氧化硅和氧化锗的玻璃珠是光敏的。包括二氧化硅和氧化锗的固体玻璃珠也可以进一步包括一种或多种改性掺杂剂。

在另一方面，本发明提供了一种固体玻璃珠，其包括 20－90 阴离子摩尔百分比的至少一种非氧化物阴离子。

典型地，本发明玻璃珠的实施方案可以包含约 100 ppm 或更少的氢氧根，或少于约 1 ppm 的氢氧根。

本发明的玻璃珠可以包含不同含量的活性稀土和改性掺杂剂，且包含有效量的活性稀土和改性掺杂剂，以提供光学活性的玻璃珠。本发明玻璃珠的组合物优选在功能上是均匀的。

在另一个实施方案中，本发明提供了一种制造固体玻璃珠的方法，所述方法包括以下步骤：形成包含玻璃前体的溶液；将该前体转化为玻璃前体粉末；在有卤族气体存在的情况下加热该玻璃前体粉末以使该玻璃前体粉末脱水；使该玻璃前体粉末暴露于火焰下从而形成固体玻璃珠。

在另一方面，本发明提供了一种通过使用固体玻璃珠来筛选玻璃组合物，从而制造包括玻璃组合物的光学器件的方法。在一个实施方

案中，本发明的方法包括以下步骤：提供至少两种玻璃组合物的每一种的至少一个光学活性的固体玻璃珠，以按所需性能进行筛选；使该至少两种玻璃组合物的每一种的至少一个玻璃珠暴露于光线下；收集该至少两种玻璃组合物的至少一个玻璃珠发射的光；分析该发射光；选择具有所需性能的玻璃组合物；和将所选玻璃组合物引入光学器件中，其中所述玻璃组合物为除固体玻璃珠以外的形式。本发明的上述方法不限于本发明的玻璃珠，可包括任何光学活性的玻璃或玻璃陶瓷珠。

在另一方面，本发明提供了一种改变光敏玻璃珠的折射率的方法，该方法包括使该玻璃珠暴露于光化辐射下的步骤。

在另一方面，本发明提供了一种改变包括玻璃珠的光学器件的输出的方法，该方法包括使该光学器件中的玻璃珠暴露于光化辐射下的步骤，其中该器件的输出被改变。

在另一方面，本发明提供了包括本发明固体玻璃珠的光学器件。

“活性稀土掺杂剂”是指对其电子激发能提供光发射响应的稀土掺杂剂。

“光学活性的玻璃”通常是指对入射光的调制或操纵提供有用响应的玻璃。光学活性玻璃的具体例子包括但不限于具有如下性质的玻璃：荧光性、受激发射、双折射、光敏性和光学非线性。

“双折射”是指沿不同方向折射率不同。

“光敏性”是指由于暴露于光线下折射率至少改变 1×10^{-5}。

“光学非线性”是指折射率或吸收系数是光强度的函数。

“功能上均匀的”是指这样的材料，其提供估计可用于光传播的所选组合物的连续区域，而排除不均匀的特征或具有不同组合物的区域。“不同的组合物”是指：与在下述 1 微米区域外所选组合物的区域相比，在所选组合物区域内的任何 1 微米横截面中，掺杂离子浓度改变不超过 20%。

“光线”是指任何波长的电磁辐射，其包括例如紫外线、可见光、红外线、X-射线、微波、无线电波和 γ 射线。

在一个方面，本发明提供了玻璃珠，其包括大于 80 重量%的二氧化硅、一种或多种活性稀土掺杂剂、和一种或多种改性掺杂剂。典型地，这些珠子具有低浓度的氢氧根，即少于 100 ppm 的氢氧根，在另一个实施方案中，这些珠子具有少于 1 ppm 的氢氧根。使用有效量的活性稀土掺杂剂以提供光学活性，也可以选择活性稀土掺杂剂以提供所需的光学吸收和发射特性。只要这方面的固体玻璃珠包括大于 80 重量%的二氧化硅(SiO_2)，那么该玻璃珠就可以包含活性稀土和改性掺杂剂的任意组合。

在其它实施方案中，包括二氧化硅、活性稀土掺杂剂和改性掺杂剂的玻璃珠包含 80.1、80.2、80.3、80.4、80.5、80.6、80.7、80.8、80.9、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99 重量%或更多的二氧化硅；在 80 重量%与 99.9 重量%之间的任何分数量(fractinal amount)、和在 80 重量%与 99.9 重量%之间任何整数量或分数量的二氧化硅。

在一个实施方案中，本发明的玻璃珠除了包括大于 80 重量%二氧化硅、活性稀土掺杂剂和改性掺杂剂之外，还包含至少 0.0015 阳离子摩尔%的活性稀土掺杂剂。在另一个实施方案中，玻璃珠可以包含不超过 5 阳离子摩尔%的活性稀土掺杂剂。在另一个实施方案中，玻

璃珠可以包含 0.0015－5 阳离子摩尔%的活性稀土掺杂剂，也可以包含在 0.0015 至 5 阳离子摩尔%之间的任何整数量或分数量的活性稀土掺杂剂。

在一个实施方案中，本发明玻璃珠除了包括大于 80 重量%的二氧化硅、活性稀土掺杂剂和改性掺杂剂之外，还包含至少 0.02 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂。在另一个实施方案中，本发明的玻璃珠包含至少 0.1 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂。在另一个实施方案中，本发明的玻璃珠包含至少 1.0 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂。在另一个实施方案中，本发明的玻璃珠包含至少 4 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂。在另一个实施方案中，玻璃珠包含不超过 20 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂。在另一个实施方案中，玻璃珠包含不超过 15 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂。在其它实施方案中，玻璃珠包含 0.02－20 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂，也可包含在 0.02 至 20 阳离子和/或阴离子摩尔%之间的任何整数量或分数量的改性掺杂剂。在其它实施方案中，本发明的玻璃珠包含 4－15 阳离子和/或阴离子摩尔%的改性掺杂剂，也可包含在 4 至 15 阳离子和/或阴离子摩尔%之间任何整数量或分数量的改性掺杂剂。

在上述本发明的玻璃珠中，首先把现有的氧原子分配给现有的硅原子，然后把氧原子分配给其它阳离子，由此确定在玻璃组合物中二氧化硅的数量。例如，将具有 95 摩尔 Si、5 摩尔活性稀土(RE)、190 摩尔 O 和 15 摩尔 F 的玻璃样品定义为具有 95 摩尔 SiO_2 和 5 摩尔 REF_3。在这个例子中，如果 RE 是镧，则该玻璃组合物的约 85 重量%是二氧化硅。在这个例子中，F 的阴离子摩尔%是 7.3 阴离子摩尔%(15/(190+15)×100%)，La 的阳离子摩尔%是 5.0 阳离子摩尔%。

在另一方面，本发明的光敏玻璃珠除了包括大于 80 重量%的混合二氧化硅和氧化锗之外，还包含至少 5 重量%的氧化锗。在一个实

施方案中，二氧化硅浓度可以为 60－95 重量%，也可以包含在 60 至 95 重量%之间的任何整数量或分数量。只要这些玻璃珠包含 80 重量%的混合二氧化硅和氧化锗，且包含至少 5 重量%的氧化锗，那么这些玻璃珠也可以包含 0－20 阴离子或阳离子摩尔%和介于此范围之间的任何整数量或分数量的改性掺杂剂。本发明光敏玻璃珠的折射率可以通过将该玻璃珠暴露于光化辐射下而改变。

在其它实施方案中，本发明的包含二氧化硅和氧化锗的玻璃珠包含 5－40 重量%的氧化锗；5－30 重量%的氧化锗；和在 5 至 40 重量%之间的任何整数量或分数量的氧化锗，条件是所述玻璃珠包含至少 80 重量%的混合二氧化硅和氧化锗。

在另一方面，本发明提供了一种包括 20－90 阴离子摩尔%的至少一种非氧化物阴离子的固体玻璃珠。在其它实施方案中，这些固体玻璃珠包括 30－90 或 50－90 阴离子摩尔%的非氧化物阴离子和在 20 与 90 阴离子摩尔%之间的任何整数量或分数量的非氧化物阴离子。在其它实施方案中，本发明的玻璃珠包括至少两种非氧化物阴离子。

上述玻璃珠的余量可包括一种或多种阳离子，所述阳离子选自碱金属、碱土金属、过渡金属、主族金属、镧系元素、锕系元素和活性稀土。在其它实施方案中，阳离子可包括锆、钡、镧、铝、钠、锌、钛和活性稀土离子。

本发明的包含非氧化物阴离子的玻璃珠的例子包括那些由包含氟化物、硫化物、硒化物、其它卤化物和硫族化物以及砷化物的玻璃组合物制造的玻璃珠。本发明的包含非氧化物阴离子的具体有用的玻璃珠包括那些包含 Zr 基卤化物如 Zr-Ba-La-Al-Na 的氟化物玻璃，和包括 S、Se 和 Te 阴离子中一种或多种和 Ge、As、Si、Sn、Sb、Ga、In、Bi 或 P 的阳离子的硫属化物玻璃。本发明的包含非氧化物阴离子的玻璃珠包括其中包含氧改性卤化物玻璃、氧改性的硫族化物、硅氧卤化

物玻璃和混合氧化物/硫族化物玻璃的玻璃。

在此应用中，“活性稀土掺杂剂”包括那些包含铈、镨、钕、钜、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱及其混合物的化合物。在本发明的一些实施方案中，该活性稀土掺杂剂为活性稀土氧化物的形式。能够形成透明玻璃陶瓷的氟氧化物组合物也是有用的包含非氧化物阴离子的组合物。在 Dejneka，MRS Bulletin November 1998，p.57，“Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics”中描述了有用的形成玻璃陶瓷的组合物。

典型地，使用改性掺杂剂与活性稀土掺杂剂来改变玻璃珠的性能。例如，这种改性可包括例如增加活性稀土掺杂剂的溶解度，改变发射和吸收光谱，增加或降低玻璃珠的折射率，和改变玻璃的物理性能。

有用的改性掺杂剂包括那些包含阳离子或阴离子的化合物，所述阳离子或阴离子为例如：无荧光性的稀土离子，其包括镧、钇、镥、钪；碱土金属；过渡金属，其包括钛、锆、铪、铌、钽；主族离子，其包括镓、铟、锡、硼、铅、磷、砷、锑、铋、氮；阴离子如硫族，其包括硫、硒、碲和钋；卤化物，其包括氟、氯、溴、碘；铝、锗、锂、钠、钾、铷、铯和锌；和上述任何阳离子与阴离子的组合。活性稀土掺杂剂和改性掺杂剂可以是氧化物的形式。应该理解，活性稀土化合物和改性掺杂剂可能不是以纯的形式得到，而可能包含这些元素的混合物。

可以制造本发明的玻璃珠以提供特定的折射率。总的来说，可以通过加入所选的改性掺杂剂和/或其它添加剂来改变玻璃珠的折射率。例如，加入氟化物或氧化硼会降低含二氧化硅的玻璃的折射率，而金属氧化物离子如镧、钇、钪、钛、锆、铪、铌、钽、铝、镓、铟、锗、锡、铅、磷、砷、锑、铋和活性稀土离子会提高这种二氧化硅玻璃的

折射率。在一个实施方案中，本发明玻璃珠的折射率小于 1.60。在另一个实施方案中，玻璃珠的折射率小于 1.50。在另一个实施方案中，本发明玻璃珠的折射率为 1.40－1.50，并且折射率可以是在 1.40 至 1.50 之间的任何整数量或分数量。

优选地，本发明玻璃珠在功能上是均匀的。通常，功能均匀的珠子是基本均匀的。然而，功能均匀的珠子可以具有某些的不均匀的特征。例如，对于其中光线主要或全部在壳区中传播的应用和分析来说，具有一种玻璃组合物的芯区和另一种玻璃组合物的壳区的玻璃珠与具有相同玻璃组合物的壳的均匀玻璃珠性能相似。本发明的有用的玻璃珠在功能上均匀，并提供了估计可用于光传播的特定组分的连续区域，所述连续区域没有不均匀的特征或具有不同组合物的区域。

在另一个实施方案中，本发明的玻璃珠具有这样的密度或假定温度梯度，使得最低的假定温度出现在玻璃珠的中心区附近或中心区处，最高的假定温度出现在该玻璃珠边缘附近或表面，从而使假定温度的梯度通常与光学纤维的梯度类似。典型地，在形成时快速淬火和未退火的玻璃珠中出现此特性，而且此特性与成分梯度无关。因为玻璃珠的外部比内部冷却得快，从而导致在玻璃珠表面或附近产生密度较小、折射率较低的玻璃，而在玻璃珠的中心或附近具有较高的折射率，所以出现这种特性。

本发明的玻璃珠通常由以下步骤制得：混合玻璃前体以制备溶液，转化该前体材料以形成粉末，在有卤族气体(如氯)或卤族气体源(例如 $SOCl_2$)存在的情况下加热该粉末，将得到的玻璃颗粒暴露于火焰下从而形成玻璃珠，收集并冷却该玻璃珠，然后按大小分离这些珠子。

本发明的玻璃珠通常由例如高纯二氧化硅、活性稀土掺杂剂和改性掺杂剂前体制得。通常，高纯二氧化硅前体包含小于 1000 ppm 的非硅的金属原子或离子。在其它实施方案中，高纯二氧化硅前体包含

小于 1000 ppm 的非硅金属原子或离子和小于 100 ppm 的过渡金属。在其它实施方案中，高纯二氧化硅前体包含小于 1000 ppm 的非硅金属原子或离子和小于 1 ppm 的过渡金属。

有用的二氧化硅前体包括烷氧基硅烷、硅氧烷、卤化硅、胶态二氧化硅、可溶的氟硅酸盐及其混合物。有用的具体二氧化硅前体包括四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷和四氯化硅。

有用的活性稀土掺杂剂前体包括活性稀土卤化物盐；活性稀土硝酸盐；硫酸盐；酮配合物(ketonates)；醇盐；羧酸盐，其包括乙酸盐；二酮配合物和氟代-β-二酮配合物。有用的具体活性稀土掺杂剂前体包括铒、镨、铥、钕的硝酸盐和氯化物，及其组合。

有用的改性掺杂剂前体包括改性掺杂剂元素的可溶的醇盐、硝酸盐、卤化物、羧酸盐、硫酸盐、酮配合物、β-二酮配合物及其组合。有用的具体改性掺杂剂前体包括仲丁氧铝、水合硝酸铝、水合氯化镧、水合硝酸镧、四乙氧基锗烷、氯化锗、硼酸、水合硝酸镓、2,4-戊二酮化(2,4-pentanedionate)镓(III)及其组合。

通常，通过以下步骤制备玻璃前体的溶液：将每种玻璃前体溶解在适于该玻璃前体的溶剂中以制备储液。然后，将每种储液的一部分加入到硅溶胶中以制备玻璃珠的前体溶液。有用的溶剂包括醇、水、酰胺、多元醇、腈、酮、醛、乙酸酯、醚及其组合。

通常，可以通过使用合适的碱来增加玻璃前体溶液的 pH 值，从而使该溶液析出。有用碱的例子包括氢氧化铵、烷基氢氧化铵、碱金属氢氧化物、胺等。在其它情况下，例如，当一种或多种组分可溶于碱性溶液中，或不同组分的沉淀动力学差别很大，可以通过蒸发来浓缩并干燥该前体溶液。例如，这种方法对磷硅酸盐特别有用。

当同时使用氧化物和非氧化物化合物作为前体时，有时希望先分别形成氧化物和非氧化物沉淀粉末，然后使用例如高剪切混合来混合各粉末的浆料、凝胶或悬浮物。例如，可以通过向镧系元素或碱土元素的硝酸盐水溶液中加入氟化铵水溶液来形成氟化物组分。洗涤得到的沉淀物，并通过混合将其与硅酸盐前体溶液或沉淀物结合。

在碱与玻璃珠前体溶液混合后，沉淀物迅速形成。典型地，吸滤该沉淀物，并用去离子水洗涤以产生湿粉末。然后，典型地，在约 80-100℃下干燥该湿粉末。在非失透温度下将该得到的粉末锻烧足够长时间，从而使该粉末致密化形成颗粒，并除去任何残余的有机物。在另一个实施方案中，在锻烧的过程中使该粉末暴露于卤族气体，例如氯气下，这从玻璃基质中除去了氢氧根。使该粉末在卤族气体中暴露足够长时间，以使卤族气体与表面氢氧根反应并形成 HCL。典型地，在900℃－1300℃的锻烧温度下，在氧气/卤族气氛中，暴露时间为约 10分钟。

使用常规生产玻璃珠的方法，使该粉末暴露于氢气/氧气焰下，然后冷却得到的颗粒，从而使玻璃前体粉末形成为玻璃珠。收集得到的玻璃珠，并按大小分级。在美国专利 6,245,700 B1 中描述了一种典型的制造玻璃珠的方法。任选地，可以退火该分离的玻璃珠以使它们的结构均匀，氧化选择的品种或形成透明的纳米晶体玻璃陶瓷结构。

通过将具有所需组合物的熔体注入一股氮气中，同时在玻璃的临近环境中保持惰性气氛，从而形成包含混合阴离子的玻璃珠。

可以有利地制造本发明的玻璃珠，以具有与那些含大量二氧化硅的光学元件或器件相似的热、机械和光学性质。例如，可以制造具有与光学元件相似的熔点、粘度、折射率和热膨胀系数的玻璃珠。例如，本发明的玻璃珠可包括光学玻璃纤维芯的玻璃组合物。在另一个实施

方案中，本发明玻璃珠的热处理方式与在纤维拉制过程中光学玻璃纤维的处理方式相似。例如，本发明玻璃珠的熔化温度和淬火速率可以与光学纤维或其它光学器件的熔化温度和淬火速率相似。

也可以使用本发明的固体玻璃珠作为光学器件中的元件。这种应用的例子包括：高品质因数共振器、低阈值稀土微型激光器、在非标准波长下具有增强表面发射的激光器、上变频激光器、近场扫描光学显微法用光源、全光学塞/取器件(all-optical add/drop devices)、窄线宽紧凑二极管激光源中的元件、高灵敏度应变传感器；半导体激光器中的锁频、窄带滤波器、光谱分析仪、调制器、光电子微波振荡器和二次谐波发生器。可以通过调整玻璃珠中改性掺杂剂的量来调整光学器件特性如共振频率、带宽、激发态寿命、拉曼位移、非线性系数、光敏性等。通过将珠子暴露于光或光化辐射下来调整、改变或“整理”包括光敏珠子的共振器型器件，以按所需的量改变该珠子的至少表面区的折射率。在包括玻璃珠的其它光学器件中，使该玻璃珠暴露于光化辐射下可以改变输出光的强度、方向和/或波长。

在另一方面，本发明提供了一种通过筛选玻璃珠形式的至少两种玻璃成合物来制造光学器件的方法。该方法包括以下步骤：提供至少两种玻璃组合物的每一种的一个或多个光学活性的玻璃珠；使各种玻璃组合物的至少一个玻璃珠暴露于光线下；收集并分析暴露的玻璃珠发射的光；选择所需的玻璃组合物；和将所选的玻璃组合物引入光学器件中。选择的组合物为除玻璃珠以外的形式。典型地，重复该筛选步骤直至选出具有所需光学和/或物理性能的玻璃。玻璃组合物的识别可包括由至少两种珠子组合物获得的数据所进行的内插法或外推法。

该方法提供了一种可迅速并廉价地筛选在光学器件中使用的玻璃的方法。该方法适合于任何固体玻璃或玻璃陶瓷珠，所述玻璃或玻璃陶瓷珠具有可用于光学器件中的任意组合物。例如，该方法的玻璃珠可包括二氧化硅和活性稀土掺杂剂；高折射率玻璃；氟化物和氟氧化

物玻璃；硫族化物；亚碲酸盐；或重金属氧化物玻璃。

在本发明方法的另一个实施方案中，通过制造玻璃珠来提供玻璃珠。可以通过上述方法或通过任何其它常规的玻璃珠形成方法来制造该玻璃珠。

通过使一种或多种玻璃珠暴露于来自光源的光线下，然后收集并分析一种或多种玻璃珠发射的光线，从而表征玻璃珠。在一个实施方案中，光源是紫外激光、可见激光或红外激光。可以通过任何能将源光线传输到玻璃珠中的装置，将来自光源的光线传输给颗粒。这种光线传递装置的例子包括光纤尾端(fiber pigtailing)、易消散的棱镜耦合器、单模式光学纤维、抛光半立方(half-block)棱镜耦合器、混合纤维-棱镜耦合器和夹心线(strip-line)轴架抗共振反射波导(SPARROWs)。

可以通过源光光学纤维或通过另一个光线收集装置来收集玻璃珠发射的光以测量发射光线的光学性质。具体的发射光收集装置包括上述光传输装置。

通过使源光线脉动或对源光线进行限幅(chopping)并测量由玻璃珠发射的光的强度衰变，从而确定活性稀土的激发态寿命。可以通过使玻璃珠暴露于来自合适光源的光线下，然后使用任何市售微型拉曼仪来测量拉曼位移。

用于上述方法器件的玻璃组合物的有用形式的例子包括玻璃光学纤维的芯或包层、和平面型或其它光波导的包层或光输送区。该方法的玻璃组合物还可以包括光学器件中的元件的非珠部分。光学器件包括除固体玻璃珠以外形式的筛选玻璃组合物，所述光学器件的例子包括：光学纤维；平面器件，其包括阵列波导器件、分歧器、耦合器、滤波器、激光器、塞/取器件、放大器、栅；光谱分析仪；调制器；光电子微波振荡器和二次谐波发生器。

可以通过调整玻璃中改性掺杂剂的数量来调整光学器件特性如共振频率、带宽、激发态寿命、拉曼位移、非线性系数、光敏性等。

例如，如果希望光学纤维具有：(1)在 1500-1600 纳米区有发射的简单的两种或三种组分芯玻璃；(2)大于 46 纳米的发射半宽度；(3)小于 1532 纳米的峰值发射波长；(4)对于 1550 纳米稀土元素发射，大于 80%的长寿命；和(5)掺杂剂离子的最小浓度，则可以通过进行与以下实施例所述相似的实验而筛选出掺铒的硅酸盐、具有各种锗和铝量的锗硅酸盐和铝硅酸盐。如果采用这种方法，则会迅速发现，为了得到希望的性能，铝硅酸盐玻璃是理想的。根据实施例 10－14，还将发现，具有稍大于 6 摩尔%铝但小于 8 摩尔%铝的玻璃可能会满足所有要求。可以筛选出另一类铝含量为 6－8 摩尔%的玻璃珠以进一步精制玻璃组合物。当然，一旦确定了合适的玻璃组合物，就可以通过众所周知的方法如“Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers” Ed. M. J. F. Digonnet, 1993, Marcel Dekker, Inc.中描述的方法制造玻璃纤维或其它光学仪器。

实施例

术语

“FWHM(-3dB)”是指铒 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 发射峰的半宽度。通过以下步骤确定 FWHM 值：(1)确定发射强度最大处的波长(发射强度－波长曲线的导数为 0)；(2)确定发射强度为此峰发射强度 50%处的波长，右边-3dB，左边-3dB(小于峰顶强度 3dB)；和(3)从峰值右边-3dB 处的波长中减去在峰值左边-3dB 的波长。

去离子水是电阻率为至少 18MΩ 的水。

二氧化硅储液

在 2 升反应烧瓶中混合四乙氧基硅烷(223 毫升，购于 Aldrich

Chemical Company，Milwaukee WI)；无水乙醇(223 毫升，购于 Aaper Alcohol，Shelbyville, KY)；去离子水(17.28 毫升)和 0.07N 盐酸(0.71 毫升)。将得到的透明溶液加热至 60℃，并搅拌 90 分钟。使该溶液冷却，并将其转移到塑料瓶中，并贮存在 0℃的冷冻机中。预计该溶液可稳定贮存超过 5 年。所得溶液的 SiO_2 浓度为 2.16M。

玻璃珠的常规制备

通过氧化物前体的共沉淀来制备致密的氧化物原料。将所需氧化物组分的醇盐或金属卤化物盐与醇如甲醇或乙醇混合，以形成酸性的标准储液。然后混合预定量的该储液以形成均匀的玻璃珠前体溶液。可以加入额外的水以促进水解和冷凝。可以在约 50℃下将该玻璃珠前体溶液加热约 30 分钟，以进一步促进前体离子的水解和交联。在快速搅拌下，将得到的酸性均匀溶液加入到氢氧化铵/甲醇溶液中以使氧化物析出。通过溶剂的抽滤或旋转蒸发而分离析出的粉末。在高温下干燥湿粉末，筛分至所需尺寸(优选为＜200 微米)，在短暂暴露于氯气源的条件下加热(典型的是 900℃≤T≤1300℃)以使该粉末致密化并使其脱氢氧根，然后使用氢气/氧气或甲烷/氧气焰炬将该粉末烧成(flame form)珠子。然后使用标准筛将玻璃珠分级。

数据收集和分析的常规方法

使用纤维泵/收集方案(fiber pump/collection scheme)获得光致发光数据。通过静电力使珠子悬浮在水平校直的光学纤维端部上。使用 x-y 转换器来操作紧靠着泵纤维的珠子。优化珠子位置以获得最大的荧光发射，这可以用光谱分析仪(OSA)监视。在光学显微镜下察看安装和初始校直操作(为了安全，没有泵功率存在)。通过波长分割多路转换器(WDM)将泵(典型的是 980 纳米)与珠子耦合在一起。通过 OSA，用泵纤维收集在 1450－1700 纳米范围内发射的光。

通过脉动约 10Hz 的源光线，并监视发射强度的衰变来采集发射衰变曲线。将发射衰变曲线用标准软件进行单、双或三指数曲线拟合。

根据衰变曲线分析，可以确定激发态电子的高能态寿命(慢、快和超快)和每种寿命的相对百分比。使用 McCumber 理论，根据发射光谱来预测吸收光谱。然后，使用吸收光谱来计算 Giles 参数，该参数用于普通光放大器模型。Giles 参数能够为光学纤维制造提供准确的组合物设计。

拉曼光谱

使用市售 Renishaw System 1000 拉曼(微型拉曼)仪收集自发拉曼散射光谱。用 10 倍物镜在背散射模式下收集数据。激发波长为 782 纳米。

实施例 1－6

按下述方法制备并分析众多掺铒的二氧化硅珠。分析并筛选这些玻璃珠以研究铒离子浓度对玻璃珠光学性能的影响。在容器中混合二氧化硅储液、去离子水和 0.1 M 水合氯化铒的甲醇溶液(在 100 毫升甲醇中有 4.06 克 $ErCl_3 \cdot 7.4H_2O$(Strem 公司，99.9999%))。组合物如下面的表 1 所示。

表 1

组合物	二氧化硅储液 (ml)	0.1M 氯化饵 (ml)	去离子水 (ml)
1	74.07	0.03	11.52
2	74.07	0.15	11.52
3	74.07	0.3	11.52
4	74.07	0.9	11.52
5	74.07	2.7	11.52
6	74.07	3.0	11.52

将组合物 1-6 加入到甲醇(250 毫升)和 29 重量%氢氧化铵水溶液(50 克)的混合物中。搅拌所得溶液直至它们凝胶(约 10 秒)。通过抽滤

分离该凝胶。在 80℃下将该凝胶加热过夜以干燥该样品。用陶瓷研钵和捣棒研磨该干燥的样品，将聚集体尺寸降低至小于 150 微米。将研磨的样品转移到氧化铝舟(Coors 公司)中，并在静止的空气中、在 1100℃下锻烧 8 小时以使其致密化，并除去所有的有机物。

将得到的煅烧粉末分为 4 个粒度级：＞500 微米、210－510 微米、50－210 微米和＜50 微米。将每个粒度级粉末从圆柱形分配器利用重力给料到氢气/氧气焰中。在火焰中 H_2/O_2 比为 5:2。通过火焰将每个粒度级粉末喷射到在底部具有收集槽的水冷铝斜道上。每个粒度级中的玻璃珠和未熔的颗粒收集在该槽中。将这些玻璃珠再次通过氢气/氧气焰炬而使它们再熔融，以得到最大收率。收集的玻璃珠在 100℃烘箱中干燥 1 小时，并用标准筛分级为-150 微米、150－210 微米和+210 微米部分。所得玻璃珠的计算成分示于表 2 中。

表 2

实施例	1	2	3	4	5	6
SiO_2(重量%)	99.995	99.976	99.952	99.857	99.667	99.525
Er(ppm)	15	75	150	450	1050	1500

使用上述常规程序获得荧光光谱和寿命数据。数据示于表 3 中。

表 3

实施例	FWHM (-3dB)	峰值发射波长 (nm)	慢寿命 (微秒)	快寿命 (微秒)	慢寿命的百分比
1	-	-	-	-	-
2	14.8	1535.7	-	-	-
3	15.3	1536.1	-	-	-
4	15.2	1535.5	11.1	2.7	89
5	17.3	1535.2	11.1	2.6	87
6	17.5	1534.4	11.0	2.8	85

这些数据表明，没有改性掺杂剂的掺稀土二氧化硅玻璃珠产生：

非常窄的 FWHM；红移的发射峰；和相对长的铒高能态寿命。这些数据还表明，二氧化硅中铒浓度的增加导致 FWHM 稍有增加；发射峰稍向较短波长移动；慢(好)寿命百分比稍有降低。其还表明，必须有最小铒浓度(约 2×10^{18} 铒原子/立方厘米)以从表征装置(characterization setup)获得可辨别的信号。

这些数据说明，在没有改性剂的二氧化硅中，铒的主要缺陷是 FWHM 窄(约 15 纳米；对于改性的玻璃，FWHM 为约 40+纳米)，这导致在放大器件中放大带宽变窄。

实施例 7－9

按实施例 1 制备具有如下表 4 所述变化的掺铒二氧化硅玻璃珠。

表 4

组合物	二氧化硅储液 (ml)	0.1M 氯化铒 (ml)	去离子水 (ml)
7	79.34	0.3	14.4
8	79.23	3.0	14.38
9	78.99	9.0	14.34

用 100 克氢氧化铵的 500 毫升浓甲醇溶液使上述组合物析出。通过蒸发溶剂分离固体。在流动的空气中，在 650℃下，将粉末锻烧 6 小时(10℃/分钟的斜率)，然后立即以 10℃/分钟的速率加热至 1100℃，并保持 10 小时。玻璃珠的成分如下表 5 所示。

表 5

实施例	SiO_2(重量%)	Er(ppm)
7	99.952	150
8	99.667	1500
9	98.58	4500

按上述方法分析并筛选玻璃珠。使用上述常规方法获得荧光光谱

和寿命数据。数据示于下表 6 中。

表 6

实施例	FWHM (-3dB)	峰值发射波长 (nm)	寿命(快/慢) (微秒)	慢寿命的百分比
7	26.8	1534.9	9.7/2.2	81
8	28.9	1534.6	8.5/2.5	70
9	31.2	1534.5	71./2.1	62

与上面的数据相比，这些数据说明，不同的制备条件对光学性能有影响。例如，与具有相同铒量的样品相比，慢寿命和慢寿命的相对百分比降低。制备方法中的主要区别在于时间/温度处理。实施例 1－5 比实施例 6－9 锻烧时间更长，温度更高。

实施例 10－14

按下述方法制备并分析本发明的掺铒铝硅酸盐玻璃珠。在容器中混合四乙氧基硅烷、甲醇和水。在 200 rpm 的速率搅拌下，在 60℃的温度下，将该组合物加热 1 小时 15 分钟，形成澄清、无色的溶液。然后，向该二氧化硅溶液中加入六水合氯化饵。在单独的容器中混合仲丁氧铝和异丙醇，并将其静置过夜。组合物如下表 7 所示。

表 7

组合物	TEOS (ml)	甲醇 (ml)	去离子水 (g)	六水合氯化饵(g)	$Al(OBu^s)_3$ (g)	异丙醇 (ml)
10	22.27	40	0.36	0.0152	0.492	20
11	22.27	40	0.36	0.0152	0.984	40
12	22.27	40	0.36	0.0152	1.476	60
13	22.27	40	0.36	0.0152	1.968	80
14	22.27	40	0.36	0.0152	2.46	100

在第二天，混合这两种溶液以形成微混浊的前体溶液。然后，将

这 5 种前体溶液加入到与实施例 1－6 中一样的、甲醇和氢氧化铵水溶液的混合物中。搅拌每种溶液，在约 20 分钟后，溶液变混浊。在 1.5 小时后，这些前体溶液变为不透明。通过蒸发除去每种样品中的溶剂，并在 50℃下干燥样品。在空气中、在 750℃下，将这些干燥的样品加热 1 小时，并在空气中、在 1300℃下使样品致密化 1 小时。研磨得到的粉末，并用 500、210 和 90 微米标准筛筛分。筛分的粉末是在氢气/氧气焰炬中烧成的。对于每种组合物，形成直径高达 150－170 微米的球体；形成高达 200 微米(最大轴)的椭圆形玻璃珠；而大于 200 微米的原料绝大多数都未熔化。再熔融所有这些玻璃珠以使熔融部分最大化。实施例 10－14 的玻璃珠的成分如下表 8 所示。

表 8

实施例	10	11	12	13	14
Al/Si(摩尔)	0.02:1	0.04:1	0.06:1	0.08:1	0.10:1 (0.09±0.02:1)*
SiO_2(重量%)	98.21	96.60	95.04	93.53	92.07
Al(阳离子摩尔%)	1.96	3.85	5.66	7.41	9.09
Er (ppm)	390	380	380	370	360

*扫描电子显微术/能量分散 X-射线分析测量

如上面常规方法所述获得光致发光数据。结果示于下表 9 中。

表 9

实施例	FWHM (-3dB)	峰值发射波长 (nm)	慢寿命 (微秒)	快寿命 (微秒)	慢寿命的相对百分比
10	45.8	1530.4	10.5	4.5	94
11	44.7	1530.6	10.5	4.8	86
12	45.8	1530.2	10.5	4.6	87
13	46.8	1530.6	10.5	6.3	88
14	47.6	1530.6	10.5	5.3	75

这些数据表明，改性剂如铝对 FWHM 发射峰波长有影响，但保持了长的平均寿命和慢寿命铒位置(site)相对高的百分比。宽的发射峰对于放大器非常有益，因为可以同时放大更多的信道。长寿命铒的高百分比表明能够进行高效放大。

实施例 15－17

通过将二氧化硅储液与四乙氧基锗烷和 0.1M 氯化饵混合来制备具有以下摩尔比的组合物。组合物如表 10 所示。

表 10

组合物	二氧化硅储液(ml)	四乙氧基锗烷(ml)	0.1M 氯化饵(ml)	1.0 M $AlCl_3 \cdot H_2O$ 的甲醇溶液(ml)
15	92.59	10.57	0.37	14.41
16	92.59	10.32	0.37	14.41
17	92.59	9.55	0.37	14.41

使这些组合物析出、干燥并研磨，在 1100℃下锻烧 8 小时，再次研磨，用上述氢气/氧气焰炬烧成。玻璃珠的成分示于表 11 中。

表 11

实施例	SiO_2 (重量%)	Ge (阳离子摩尔%)	Er (ppm)	Al (阳离子摩尔%)
15	70.96	19.16	150	-
16	71.37	18.76	150	0.15
17	72.59	17.51	150	0.75

然后，如上面常规方法所述获得光致发光数据。结果示于下表 12 中。

表 12

实施例	FWHM (-3dB)	峰值发射波长(nm)	慢寿命 (微秒)	快寿命 (微秒)	慢寿命百分比	慢寿命的相对百分比
15	28.3	1535.1	11.0	-	100	100
16	36.0	1532.4	10.5	2	98	98
17	41.2	1531.6	10.1	1.2	98	98

这些数据表明，在改性剂掺杂剂浓度非常低的情况下，这种离子的微小浓度变化显著影响玻璃珠发射光谱的 FWHM 和峰值发射波长。在低浓度状况下，FWHM 的变化为 1 纳米/0.02 摩尔%改性剂掺杂剂的量级。

实施例 18－20

实施例 18 和 20 证明了本发明的筛选方法，实施例 19 提供了本发明的玻璃珠。混合二氧化硅储液、无水乙醇、去离子水和浓磷酸以形成玻璃前体组合物。这些组合物示于下表 13 中。

表 13

组合物	二氧化硅储液(毫升)	乙醇 (毫升)	去离子水(毫升)	H_3PO_4 (毫升)
18	44.6	44.6	5.40	-
19	42.4	41.7	5.13	0.68
20	40.2	38.8	4.86	1.36

混合上述试剂，并使其静置过夜。在第二天，在 100℃下将这些组合物加热过夜。在加热后，除去溶剂，使这些组合物硬化，并形成大的透明玻璃状片。研磨、筛分该固体片，并将其转移到氧化铝舟中。将这些粉末以 10℃/分钟的速率升温至 350℃，加热 1 小时，以 10℃/

分钟的速率升温至 650℃，加热 1 小时，最终以 10℃/分钟的速率升温至 800℃，加热 8 小时。在冷却后，研磨、筛分这些粉末，并按上述方法烧成。得到的玻璃珠的成分示于下表 14 中。

表 14

实施例	18	19	20
SiO_2(重量%)	100	87.4	74.0
P(阳离子摩尔%) (原子%)	-	10.9* (13.4)	22.9* (25.4)

*能量分散 X 射线分析

对于实施例 18－20，使用 Renishaw system 1000 Raman，用 10 倍物镜在背散射模式下收集自发的拉曼散射光谱。激发波长为 782 纳米。在约 465cm^{-1}(13.2THz)处的主要二氧化硅峰的相对强度随玻璃珠中磷含量的增加而增加。含磷的玻璃珠在约 1315cm^{-1} 处具有峰。这个峰是由于在玻璃珠中存在 P=O 部分。

实施例 21－24

混合二氧化硅储液、无水乙醇、四乙氧基锗烷、0.07 N 盐酸和去离子水以形成表 15 中描述的组合物。

表 15

组合物	二氧化硅储液 (ml)	四乙氧基锗烷 (ml)	去离子水 (ml)	乙醇 (ml)	0.07 N HCl
21	74.1	8.92	15.1	166	0.024
22	55.6	17.8	15.8	147	0.049
23	37.0	26.8	16.6	128	0.073
24	18.5	35.7	17.3	108	0.098

在加入去离子水后 1.5 小时，用 100 毫升氢氧化铵和 500 毫升甲

醇使这些溶液共沉淀。抽滤这些组合物，并将得到的粉末置于 80℃干燥箱中过夜。研磨、筛分这些粉末，并在 950℃下加热 1 小时。在 950℃下，在加热这些粉末的前 10 分钟内，将氯气和空气引入管式炉中到达这些粉末上方，使这些粉末脱氢氧根。在加热的最后 50 分钟内，只使空气流到这些粉末上。研磨并筛分这些烧制后的粉末，且按如上所述的方法烧成。部分粉末还在甲烷/氧气焰中烧成。玻璃珠成分如下表 16 所示。

表 16

成分	21	22	23	24
SiO_2(重量%)	70	46	28	13
Ge(重量%)	30	54	72	87

这些数据表明，实施例 21－24 是拉曼活性的且光敏的。实施例 21－24 提供了从 465cm^{-1} 向+420cm^{-1} 处的拉曼位移，并具有无定形二氧化硅和无定形氧化锗结合(convolution)的特征。