

氟磷酸盐激光玻璃光散射和激光破坏原因的研究

卓敦水 许文娟 蒋亚丝

(中国科学院上海光机所)

提要: 在氟磷酸盐激光玻璃中, 由分相和析晶产生的固体夹杂物是光散射和激光损伤的主要原因。Fe、Cu、Ni、Si 等杂质的不均匀沉积作用, 使激光破坏阈值进一步降低。

Study of the cause for light scattering and laser damage in fluorophosphate laser glasses

Zhuo Dunshui, Xu Wenjuan, Jiang Yasi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract In fluorophosphate laser glasses light scattering and laser damage are caused mainly by solid inclusions which result from the liquid-phase separation and crystallization. Further decrease of damage threshold is considered to be caused by the precipitation of impurities such as Fe, Cu, Ni, Si etc.

目前国内外的氟磷激光玻璃和氟磷光学玻璃, 光散射损耗都较大, 玻璃中都存在散射颗粒(闪光点)问题。对吸收损耗低的氟磷激光玻璃, 散射损耗系数常常达到甚至超过吸收损耗系数。激光损伤问题也是氟磷激光玻璃应用的一个主要障碍。经过几年的努力, 激光破坏阈值已有很大的提高, 但仍仅为优质硅酸盐激光玻璃的四分之一左右。对氟磷玻璃的均匀性问题, 各国仍在研究和解决之中。

关于氟磷激光玻璃破坏阈值低的原因, 国外看法目前尚不一致。光散射系数大的原因尚未见讨论资料。

我们应用光学显微镜、He-Ne 激光超显

微观察、扫描电子显微镜、 α -射线波长分光谱仪(WDS)和能量色散谱仪(EDS)、电子探针、微量和超微量化学分析等方法, 对氟磷玻璃中的典型夹杂物进行了研究, 并在此基础上讨论了氟磷玻璃光散射损耗大和激光破坏阈值低的原因。

样品制备

研究用的 F-18 玻璃是 $\text{NaPO}_3\text{-AlF}_3\text{-RF-RF}_2$ 系统掺钕氟磷激光玻璃。样品由 100~200 毫升铂坩埚和刚玉坩埚及用 1 立

收稿日期: 1982 年 9 月 8 日。

升长筒形铂坩埚二次熔融、封闭熔炼工艺制得的。温度范围 960~1200°C, 搅拌速度 120~140 转/分, 原料为试剂级或特制的。

结果和讨论

1. 氟磷玻璃光散射系数与入射光波长的关系

实验测定了 F-18 玻璃从 0.35~2 微米的相对散射损耗, 结果表明散射系数与波长无明显关系。由此说明氟磷玻璃属大粒子散射型。扫描电镜大量观察也证实氟磷玻璃中的散射点多数由几个微米至 20~30 微米直径的粒子构成。

2. 氟磷玻璃中的重金属杂质

在铂坩埚熔制的硅酸盐激光玻璃中, 铂粒子是引起激光破坏的主要原因。采用除铂工艺使玻璃中的铂含量由几十 ppm 降低至 0.1 ppm 左右时, 铂坩埚熔制的硅酸盐玻璃的激光破坏阈值, 接近无铂陶瓷坩埚玻璃, 铂粒子(闪光点)数目也相应地减少^[1]。

我们用高灵敏的催化示波极谱法, 测定了不同工艺条件下制得的氟磷玻璃样品的铂含量, 结果列于表 1。表内同时列出了 He-Ne 激光束穿过样品时, 从侧向观察到的相对散射强度。由表可见: (1) 氟磷玻璃的铂含量很低, 除个别故意提高熔炼温度为 0.2~0.3 ppm 之外, 一般都低于 0.1 ppm; (2) 玻璃铂含量与散光强度无明显关系。此外, 显微观察还表明, 玻璃中散射粒子数目主要由

工艺因素决定, 与铂含量无明显相关性。

氟磷玻璃样品用扫描电镜观察, 见不到铂坩埚熔制的硅酸盐玻璃中那种铂颗粒。使用电子探针对玻璃体内夹杂物微粒进行微区分析, 在 F-18 玻璃中也未探测出铂的 α -射线特征谱线。文献[2]报导国外氟磷激光玻璃的铂含量为 0.07~0.1 ppm, 与我们熔制的同类产品相近。文献[3]认为, 非故意加入的几 ppm 铂杂质对玻璃的析晶分相不会发生明显影响。因此, 用铂粒子破坏机理似乎难于解释氟磷激光玻璃 D_t 值低的问题。

除铂外, 氟磷玻璃中的杂质主要为 Fe、Cu、Ni、Si 等, 测试表明它们的含量一般比 Pt 要多得多。我们熔制的氟磷玻璃中 Fe、Cu、Ni 的含量分别为 18.5、0.4、0.4~0.7 ppm。光学显微镜观察有时可见到玻璃中一些夹杂物呈浅黄至棕黑色, 有的夹杂物粒子各部分颜色也有差别, 新鲜玻璃断面用氨水处理后, 在某些夹杂物颗粒上可发现铜氨络离子和镍氨络离子特有的蓝色和绿色微区。用 EXAC-2000 型 α -射线能谱仪与扫描电镜联用, 对 F-18 玻璃样品中夹杂物微区成份分析证实, 部分夹杂物微粒的主要成份由 Fe、Cu、Ni、Si、Al、Na 构成。由此看来, 过渡元素和硅杂质在氟磷玻璃中有沉积现象发生。显然, 这些杂质离子不论以何种形态沉积于夹杂物微粒上, 都会破坏玻璃的均匀性, 成为吸收中心而降低激光破坏阈值。

3. 氟磷玻璃中固体夹杂物和分相结构

氟磷玻璃在熔制中, 有时产生许多不易消除的微泡。除气体夹杂物外, 用光学显微

表 1 氟磷玻璃中铂含量与散射光强度的关系

编 号	F 1836	F 1852	F 1849	F 1841	F 1840	F 1843	F 18412	F 1848	F 182
坩 埚	刚 玉	刚 玉	铂	铂	铂	铂	铂	铂	铂
Pt 含量 (ppm)	0	0	0.025	0.035	0.053	0.123	0.20	0.23	0.36
对 6328 Å 光 散 射	弱	强	强	弱	弱	弱	弱	弱	中

镜和电镜可以清楚地看到氟磷玻璃中存在许多形态复杂的固体夹杂物。典型夹杂物粒子如图1~3所示。固体夹杂物主要是不同的多晶颗粒和玻璃态“滴状物”。在许多情况下,夹杂物微粒直径在微米量级,晶态和非晶态粒子以复杂形态共存,因而难于鉴别。在未充分均化的玻璃中,夹杂物的分布可呈线状、脉状、团状、环状等形式,在均化较好的玻璃中,分布较混乱。

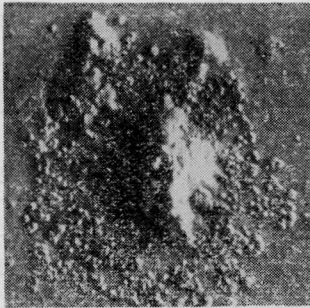


图1 氟磷玻璃中的一种夹杂物 (SEM×3000)

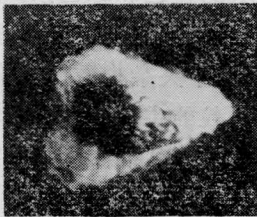


图2 氟磷玻璃中近似三角形的夹杂物 (SEM×1000)



图3 氟磷玻璃中的“滴”状夹杂物 (SEM×1000)

根据电子探针微区分析结果,F-18 氟磷玻璃中的夹杂物初步可分为如下几类:(1)以偏磷酸盐或氟化物为主体的多晶微粒。它们有时各自析出,有时以一定顺序先后析出构成一个复合体。在微区分析中曾发现这样的粒子:中心部位富磷、含氧、几乎不含氟,而四周环状部分则氟含量高而缺氧,从形态看,外围区系外延生长产物。阳离子也有偏析现象,部分夹杂物粒子中Ca、Sr离子含量较高,Mg、Ba离子含量较低。(2)与玻璃成份相似的夹杂物。此类微粒包含几乎所有的玻璃主成份,仅是各元素的百分含量不相同。这类夹杂物可能是玻璃分相产物或介稳态析晶。(3)主要由Fe、Cu、Ni、Al、Si、Na等元素构成的夹杂物。(4)熔体与空气和水相互作用的产物。这类颗粒折射率较高,可能是氧化物。

在多数玻璃样品中,固体夹杂物的折射率高于玻璃基体,但也有部分玻璃内夹杂物的折射率接近和低于基体。F-18玻璃 $n_d \approx 1.486$,多数样品的夹杂物 n 值在1.50~1.55之间,少数粒子可高于1.65。某些样品中夹杂物 n 值较低,在1.47~1.48的范围。氟磷玻璃中存在较大数量的夹杂物粒子是引起光散射损耗的重要原因,光散射系数主要由散射颗粒的性质、数量、大小、分布状况等决定的。表2列出了若干氟磷玻璃样品中散射颗粒的情况。

同一样品中的散射颗粒数目,用偏光显微镜透射观察和以He-Ne激光束侧向照明,用偏光显微镜在垂直方向观察所得的结果是很不相同的,前者观察的是粒子总数,而后者则仅对折射率低于玻璃的固体夹杂物和微泡敏感。为了进行比较,表中同时列入1979年国外制得的LHG10和国内生产的FK1氟磷光学玻璃样品的结果。

除了成份和结构都很复杂的固体夹杂物外,我们还发现F18、FK1以及其它一些型号的氟磷酸盐玻璃都存在程度和大小不同的分相结构。图4为F18玻璃断面经NaOH

表 2 氟磷玻璃中固体夹杂物的数目与光散射性质的关系

($n_{夹} - n_{玻璃}$ 表示夹杂物与玻璃体折射率之差)

样 品 号	偏光显微镜($\times 100$) 透射观察(只/立方厘米)	He-Ne 激光超显微镜 察(只/立方厘米)	$n_{夹} - n_{玻璃}$	对光的散射能力
F 36	$\sim 10^5$	0	> 0	弱
LHG 10	$\sim 10^5$	0	> 0	弱
F 40	$10^6 \sim 10^7$	0	> 0	弱
F 42	$\sim 10^6$	个别闪光点	大多数 > 0 , 个别 < 0	弱
F 38	$10^6 \sim 10^7$	小部分强闪光点可见	多数 > 0 , 小部分 < 0	中
FK1	较大粒子 $10^5 \sim 10^6$ 微“滴”状物 $> 10^8$	弥散、非连续、云团 状、难分辨	> 0	强
F 48	同 上	同 上	> 0	强
F 49	较大粒子 $> 10^7$, 大量 “滴”状和无规则小点	同 上	> 0	强
F 18 A	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$	< 0	强
F 52 A	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$	< 0	强

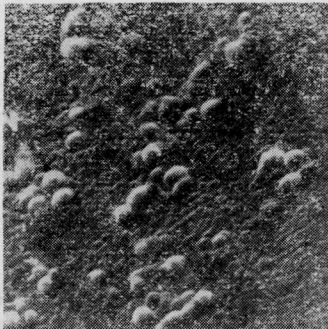


图 4 氟磷玻璃 F18 中的分相结构
(SEM $\times 300$)

腐蚀、HCl 清洗除去表面的氢氧化物,再用蒸馏水、无水乙醇洗净、红外线烘干后样品的扫描电镜照片。由图可以看出,滴状相区多为几微米直径,高倍率观察还可看到 10^3 \AA 量级的、表面较光滑的熔融冷凝物及更复杂的结构存在。应用扫描电镜,可以观察到分相结构存在。大量观察时,还可以观察到分相结构逐步转化为晶态夹杂物微粒的许多中间过程。

玻璃的分相结构也使介质的均匀性变坏,从而导至光散射系数进一步增加。

4. 氟磷玻璃激光破坏点的观察

用脉宽 20 毫微秒、波长 1.06 微米的单模聚焦激光束,测定了若干氟磷玻璃的激

光破坏阈值。样品为 $10 \times 10 \times 30$ 毫米,两端面和侧面抛光,表 3 为测定结果。由表可见,目前氟磷玻璃 D_t 值大约比硅酸盐玻璃还要低四倍左右,国外情况^[4]也大体如此。另外还可看出,光散射弱的玻璃,激光破坏阈值较高。由此也可推断,光散射与玻璃的激光破坏阈值有对应关系。

图 5 为激光功率略高于氟磷玻璃破坏阈值时,玻璃内部出现的微破坏点的扫描电镜照片。这种微破坏点的线度为几微米至几十微米,数量很多,像银河中的星体一样在激光光路上密集分布着,这与硅酸盐或磷酸盐激光玻璃的丝状破坏或孤立辐射状点破坏是很不相同的。由图可见,氟磷玻璃激光破坏

表 3 若干玻璃样品的激光破坏阈值
($D_t \times 10^{10}$ 瓦/厘米²)

样 品	硅酸盐玻璃	氟 磷 酸 盐 玻 璃		
	编 号	F 18 A	F 18 B	F 18 C
散射能力	极 弱	弱	弱	强
D_t	2~3	0.54	0.51	0.30

(下转第 796 页)

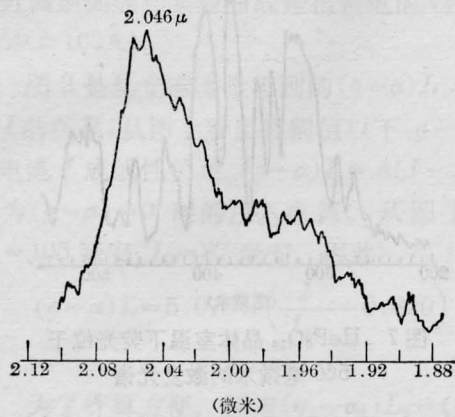


图9 室温下 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ $^5I_7 - ^5I_8$ 跃迁的荧光光谱

参 考 文 献

[1] H. G. Danielmeyer *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, **QE-8**, No. 10, 805.
 [2] M. Blatte *et al.*; *Appl. Phys.*, 1973, **1**, No. 5, 275.
 [3] G. Huber; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1974, **QE-10**, No. 9, 766.

[4] G. Huber *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, No. 3, 3580.
 [5] M. Marais *et al.*; *J. Cryst. Growth*, 1976, **35**, No. 3, 329.
 [6] Т. В. Бабкина и др.; *ЖПС*, 1976, **14**, №5, 851.
 [7] S. R. Chinn; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, No. 9, 747.
 [8] C. Brecher; *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, No. 6, 2297.
 [9] В. Ф. Золин, А. В. Лавров; *ЖПС*, 1976, **25**, №2, 253.
 [10] B. Blanzat *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **51**, No. 3, 403.
 [11] Z. Mazurakel *et al.*; *J. Luminescence*, 1978, **17**, No. 4, 401.
 [12] 王庆元等; 《激光与红外》, 1981, No. 9, 55.
 [13] 王亚芹等; 《中国科学院长春应用化学所集刊》, (第十七集), 1981, 103.
 [14] 洪广言等; 《化学通报》, 1981, **8**, 458.
 [15] 林永华等; 《化学学报》, 1982, **40**, No. 3, 211.
 [16] 王庆元等; 《激光与红外》, 1981, No. 7, 46.
 [17] M. Beucher; *Les Elements des Terres Coll.*, 1970, **1**, No. 180, 331, CNRS Paris.
 [18] Por Due Tranqui *et al.*; *Bull. Soc. fr. Mineral Crystallogr.*, 1972, **95**, 437.
 [19] M. Bagieu *et al.*; *Cryst. Struct. Comm.*, 1973, **3**, 387.

(上接第 493 页)

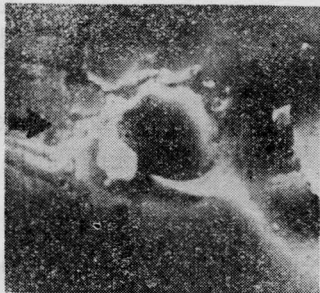


图5 F18 玻璃中的一个激光微破坏点及其附近夹杂物的位置 (箭头指向为激光入射方向) (SEM $\times 1500$)

点附近有固体夹杂物微粒子存在, 裂纹方向似乎也与夹杂物位置有关。偏光显微镜可以确定在一些破坏微点处的夹杂物是小多晶粒子。一束高功率激光通过样品时, 玻璃夹杂

物微粒原来密度较大的区域内形成的破坏点也较密。显然, 氟磷玻璃的这种激光损伤, 不属于基质自聚焦破坏, 而是主要由固体夹杂物微粒处的光吸收和应力效应引起的。

顾冬红同志参加了部分实验工作, 本文扫描电镜工作由黄德群、王浩炳同志完成, 激光破坏阈值由李成富等同志测定, 电子探针微区分析承北京科学仪器厂协助进行, 在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] 毛锡葵等; 《上海光机所研究报告集》, 第八集, 1980, p. 42.
 [2] S. E. Stokowski *et al.*; L. L. L. Livermore California, 1979, 94550.
 [3] P. E. James *et al.*; *Phys. and Chem. of Glass*, 1978, **19**, No. 2, 24~27.
 [4] Izumitani T., Asahara Y.; *Electro-Opt. / Laser Internat.*, 80 UK, p. 172~179.