

磷酸盐激光玻璃中水的红外吸收

茅森 毛涵芬

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文测量了若干种磷酸盐激光玻璃的红外吸收光谱, 得 3.5、4.25、6.0 μm 三个较强的吸收峰。探讨了它们产生的原因; 同时研究了碱金属氧化物和氧化铝含量对吸收峰的影响; 水份对玻璃密度和机械强度的影响。

Infrared absorption of water in phosphate laser glasses

Mao Sen, Mao Hanfen

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

Abstract: Infrared absorption spectrum of phosphate glasses was measured and absorption peaks at 3.5 μm , 4.25 μm , 6.0 μm were obtained. Further studies on the influence of Al_2O_3 content and alkali oxide content in phosphate laser glasses on the absorption band have been made. It is shown that the density and strength of phosphate laser decrease with the increasing water content.

一、引言

磷酸盐激光玻璃中所含水份, 往往以 OH^- 基团形式存在, Nd^{3+} 离子与 OH^- 基团相互作用, 增强了无辐射跃迁过程, 损耗了 Nd^{3+} 离子在亚稳态的能量, 使玻璃荧光寿命和量子效率下降^[1]。

磷酸盐激光玻璃中水的红外吸收峰主要有 3.5、4.25、6.0 μm 三个较强的吸收峰, 迄今为止对 3.5 μm 的峰产生的原因已有肯定的结论^[2], 但对 4.25 μm 、6.0 μm 两个峰研究得不多。

在硅酸盐玻璃中 Scholze^[3] 曾提出 4.25 μm 的吸收峰由 OH 基团引起, 而

Adams^[4] 则用重水证实 4.25 μm 吸收为 CO_2 分子振动所致。

我们对比了玻璃原料用磷酸盐原料和磷酸二氢盐原料对 4.25 μm 吸收峰的影响, 又将玻璃熟料放入真空条件下进行熔化, 测定了样品的红外吸收光谱, 认为 4.25 μm 吸收峰是由于 CO_2 分子振动所致; 6.0 μm 吸收峰是由于玻璃中残留水分子振动所引起, 这与水在硅酸盐玻璃中的吸收峰相一致。

二、实验

选择了五个系统的玻璃, 其成份列于表 1。玻璃用硅碳棒电炉熔化, 粉料置于 TGS

收稿日期: 1984年10月23日。

型石英坩埚中 (0.3~0.5升⁶), 熔化温度 1100~1200°C。熔化过程中用直径 10 mm 石英管插入玻璃熔体, 各种干燥气体经石英管通入玻璃熔体。气体用 5A 型分子筛干燥, 经干燥处理后气体中水含量用 DWS-II 型水份测量仪测定, 一般 ≤20~40 PPM。制得的玻璃样品, 磨制成厚度为 0.3~0.5 mm 的薄片, 用 PE-580B 型红外光谱仪测定吸收光谱, 根据吸收系数大小来半定量地决定玻璃含水量的多少。吸收系数是根据文献[5]公式计算的:

$$K_{OH} = \ln T/t \quad (1)$$

t 为样品厚度, T 为透过率。试验组份见表 1。

表 1 试验组份

编号	化学组成 (M%)				
	1	16Li ₂ O	8La ₂ O ₃	14Nd ₂ O ₃	62P ₂ O ₅
2	36CaO	5Al ₂ O ₃	4Nd ₂ O ₃	55P ₂ O ₅	
3	35SrO	5Al ₂ O ₃	5Nd ₂ O ₃	55P ₂ O ₅	
4	36BaO	5Al ₂ O ₃	4Nd ₂ O ₃	55P ₂ O ₅	
5	16Li ₂ O	8Y ₂ O ₃	10Nd ₂ O ₃	66P ₂ O ₅	
6	10Li ₂ O	10K ₂ O	20BaO	5Al ₂ O ₃	55P ₂ O ₅ *
7	5SrO	5Al ₂ O ₃	35BaO	3B ₂ O ₃	52P ₂ O ₅ *

* 外加 3%Nd₂O₃

主要做了以下 6 个实验:

1. 用改变玻璃原料及真空熔炼方法得到的玻璃样品, 观察 4.25 μm 和 6.0 μm 吸收峰的变化。选择表 1 中组份 6, 分别引入碳酸锂、碳酸钾、碳酸钡及磷酸二氢锂、磷酸二氢钡等两种不同类型原料, 熔体中通入干燥的氧气, 流量为 1.5~2 升/min, 通气时间 1 小时。图 1 曲线 (1) 为引入碳酸盐原料, 曲线 (2) 为引入磷酸盐原料的玻璃的红外吸收光谱。

2. 改变熔炼气氛, 分别用真空及空气中熔炼的条件。将表 1 中编号 6 的玻璃, 用磷酸二氢盐原料引入, 制成熟料, 放入一端封闭

的石英器皿中, 加热到 1100°C, 再抽真空, 真空度为 2×10^{-3} Torr。然后降温到 1000°C, 浇入铸铁模中放进退火炉退火徐冷到室温, 加工成厚 0.5 mm 的玻璃薄片。图 2 的曲线 (1) 为空气中熔炼样品的红外吸收光谱, 曲线 (2) 为真空中熔炼样品的吸收光谱。

3. 玻璃组份对红外吸收的影响

选择两种不同组份的磷酸盐玻璃, 制备工艺条件相同。图 3 中曲线 (1) 为含 K₂₀、Li₂₀ 等碱金属氧化物玻璃 (编号 6) 的红外吸收光谱, 曲线 (2) 为含 SrO、B₂O₃ 玻璃 (编号 7)。

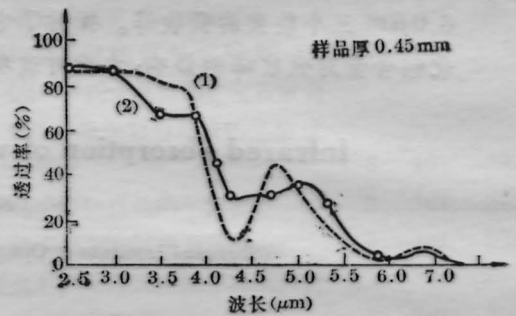


图 1 引入不同原料时, 样品的吸收光谱
(1) — 碳酸盐原料 (2) — 磷酸盐原料

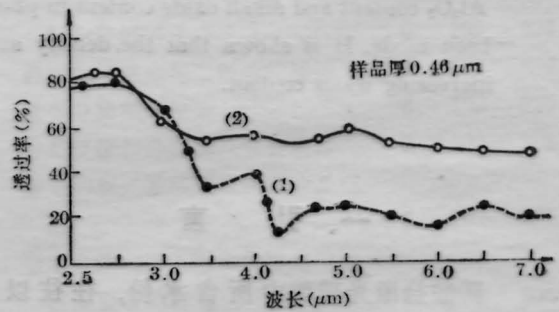


图 2 不同熔炼气氛下制得样品的吸收光谱
(1) — 空气 (2) — 真空

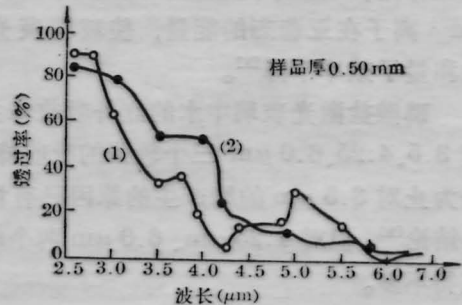


图 3 玻璃组份对吸收光谱的影响
(1) — 编号 6; (2) — 编号 7

还用改变组份中 Al_2O_3 及 P_2O_5 的含量测定其吸收光谱, 从吸收光谱计算了 $3.5 \mu m$ 的吸收系数列于表 2。

表 2 P_2O_5 、 Al_2O_3 对吸收的影响

编号	化学组成 <i>Wt%</i>				$3.5 \mu m$ 处的 $K_{OH} (cm^{-1})$
	BaO	SrO	Al_2O_3	P_2O_5	
H82-05	17.67	9.03	6.00	58.00	8.42
H82-06	17.67	9.03	4.00	60.00	13.55
H82-07	17.67	9.03	2.00	62.00	14.85

4. 选择表 1 中编号 1 的玻璃, 利用不同的脱水工艺制备样品。测其红外吸收, 并将同一坩玻璃分别磨制成 $4 \times 8 \times 50 mm$ 样品, 每种五块在岛津式微小万能试验机上测定了抗折强度; 用排液失重法测定了玻璃的密度。测定结果列于表 3。

表 3 红外吸收、密度、机械强度的关系

编号	密度 (g/cm^3)	抗折强度 (kg/mm^2)	$3.5 \mu m$ 处的 $K_{OH} (cm^{-1})$
H84-20	2.916	6.05	11.61
H84-25	2.859	5.83	14.79
H84-26	2.854	5.72	17.20
H84-30	2.855	5.42	22.63

5. 在组成不变条件下, 在玻璃液中分别通入 $SiCl_4$ 、 Ar 、 O_2 等三种不同的气体作比较(通气时间为 3 小时)。测样品的红外吸收谱见图 4。

6. 为进一步证实实验 2 所得结果, 又将实验 2 玻璃再次熔化, 并经石英管通入干燥的 CO_2 气体, 流量为 $2 \text{ 升}^3/\text{分}$, 通气时间为一小时。将玻璃液浇入铁模中退火徐冷, 加工成厚度 $0.45 mm$ 的薄片。其红外吸收光谱如图 5 所示。

三、结果与讨论

1. 由图 1 明显地看出, 用碳酸盐作玻璃

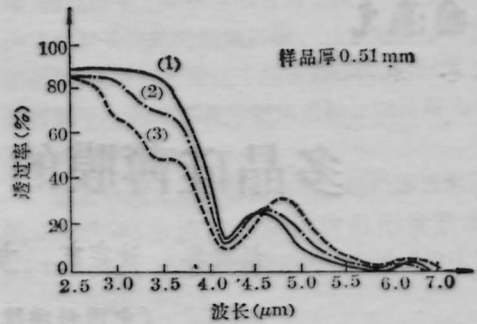


图 4 通入不同气份对吸收光谱的影响
(1)— $SiCl_4$; (2)— Ar ; (3)— O_2

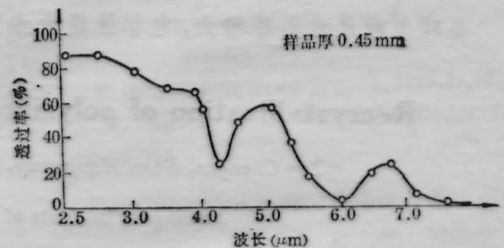


图 5 玻璃熔体中通入 CO_2 气体时的吸收光谱

原料引入时, $4.25 \mu m$ 处吸收较强, 而用磷酸盐引入时吸收较弱, 这可能是 CO_2 分子振动所引起。由于熔化炉中有硅碳棒发热体使炉子气氛中存在着 CO_2 气体, 熔化过程中 CO_2 气体进入玻璃熔体中。实验 2 中用抽真空法避免了炉子气氛的影响。由图 2 的结果可以看出, 玻璃组份中不引入碳酸盐, 炉中避去气氛的影响后, $4.25 \mu m$ 的吸收明显减弱。

从图 5 可见 $4.25 \mu m$ 吸收峰较强, 在 $3.5 \mu m$ 及 $6.0 \mu m$ 的吸收峰也同时存在。这是由于玻璃料中原有 OH^- 基及水分子, 仅仅通入 CO_2 气体是无法去除玻璃中 OH^- 基及 H_2O 。

2. 磷酸盐玻璃中的水份, 将随着组份改变而变化, P_2O_5 含量越高则水含量越多。因为 P_2O_5 容易吸收空气中水份, 同样玻璃组份中碱金属含量越高, 玻璃中水含量也越高。图 3 中曲线 (1) 碱金属与 P_2O_5 含量均较高, 表现在红外吸收曲线中 $3.5 \mu m$ 、 $4.25 \mu m$ 、 $6.0 \mu m$ 均有吸收峰, 这表明玻璃中有 OH^-

(下转第 725 页)

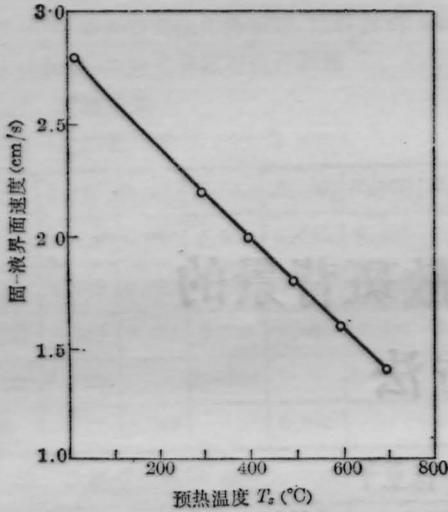


图6 多晶硅激光再结晶时固相-液相界面速度与样品预热温度的关系
(激光束斑 $\phi 40 \mu\text{m}$, 扫描速度 2cm/s)

$$\frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{T_m - T_s}{2\sqrt{Dt}} \quad (2)$$

式中 D 为热扩散系数, T_m 为硅的熔点, t 是时间。将(2)式代入(1)式得到:

$$v = \frac{K}{\Delta H} \frac{T_m - T_s}{2\sqrt{Dt}} \quad (3)$$

在本文的实验条件下, 代入参数

$$K = 0.221 \text{ w/cmK} \quad (T \geq 1370\text{K}),$$

$$\Delta H = 4206 \text{ J/cm}^3,$$

并且 $D = K/\rho C_p$, 其中

$$\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3,$$

(上接第721页)

基、 CO_2 和 H_2O 。碱金属含量增加, 则水在玻璃熔体中溶解度增加, 这一点与 Scholze^[3] 文章中分析的硅酸盐玻璃中水的溶解度随碱金属含量增加而增加有相似之处。

3. 玻璃物化性能的变化, 文献[2]已作过分析, 本文仅就密度和机械强度与水含量的关系作了研究。从测定结果得到密度和抗折强度随着水含量的增加而降低。这是由于玻璃结构松弛和不对称加剧所致。

4. 实验5所得结果如图4, 可以认为玻璃液中通以 SiCl_4 气体后能使 OH^- 基大幅

$$C_p = (1.978 + 3.54 \times 10^{-4}T) - (3.68 \times 10^{-4}T^{-2}) \text{ J/cm}^3\text{K},$$

利用(3)式计算得到的固相-液相界面速度与样品预热温度的关系见图6。

由图6可见, 随样品预热温度的提高, 再结晶时固相-液相界面速度下降。提高预热温度有利于硅的再结晶生长。但是, 将激光再结晶技术应用与器件工艺时, 还必须考虑与常规集成电路工艺的相容性, 因此也不能把预热温度升得太高, 否则可能引起下层硅中杂质的扩散、电路结构的损坏等。预热温度的确定要考虑到器件工艺, 一般情况下 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 较为合适。

参 考 文 献

- [1] H. W. Lam et al.; *IEEE Electron Dev. Lett.*, 1980, **EDL-1**, 206.
- [2] S. Kawamura et al.; *IEEE Electron Dev. Lett.*, 1983, **EDL-4**, 366.
- [3] 邹世昌等;《电子学报》, 1983, **11**, No. 5, 1.
- [4] 方芳等; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1985, B718, 348.
- [5] 沈宗雍等;“ Ar^+ 激光再结晶多晶硅薄膜制备 CMOS/SOI 器件”, 待发表.
- [6] G. J. Galvin et al.; *Physical Review B*, 1983, **27**, 1079.
- [7] J. M. Poate, J. W. Mayer; *Laser Annealing of Semiconductors*, 1982, Academic Press, New York.

度降低, 表现在图4曲线(1)中 $3.5 \mu\text{m}$ 吸收很小。这是由于 SiCl_4 与 OH^- 反应生成易挥发的 HCl 之故。

通 Ar 与通 O_2 入玻璃液后 OH^- 无明显差别, 但 Ar 气是惰性气体, 适合于铂金坩埚中进行通气而不会使铂金受到侵蚀。

参 考 文 献

- [1] 干福熹;《科学通报》, 1979, No 2, 61.
- [2] 姜中宏等;《光学材料》, 1982, **4**, No 2~3, 13.
- [3] Scholze H.; *Glass. Ind.*, 1966, **47**, No. 10, 48.
- [4] R. V. Adams; *Phys. Chem. Glasses*, 1961, **2**, No. 2, 50.
- [5] E. B. Shand; *Glass Engineering Handbook*, 1958, N. Y., p. 61.