

# 磷酸盐激光玻璃中的水及消除

卓敦水 许文娟 蒋亚丝

(中国科学院上海光机所)

**提要:** 鉴别了磷酸盐玻璃中由水引起的六条红外光谱吸收带; 确定了  $3.47\ \mu\text{m}$  吸收带吸收系数与  $\text{Nd}^{3+}$  荧光寿命的关系; 详细测定了熔炼过程中水含量的变化。结果表明, 干燥气体停止鼓泡以后玻璃水含量明显增加。应用 RAP 法消除了磷酸盐激光玻璃中的水, 易制得  $K_{3.47\ \mu\text{m}}^{\text{OH}}=1$  的玻璃。

## Water in phosphate laser glasses and its removal

Zhuo Dunshui, Xu Wenjuan, Jiang Yasi

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

**Abstract:** Six infrared absorption bands caused by water in phosphate glasses were identified. The relationship between the absorption coefficient at  $3.47\ \mu\text{m}$  due to water and fluorescence lifetime of  $\text{Nd}^{3+}$  were determined. The variation of water contents during melting was measured in detail and the result showed that it increased obviously after stopping dry gas bubbling. The RAP has been used to remove the water in phosphate laser glass and it is easy to fabricate a glass with  $K_{3.47\ \mu\text{m}}^{\text{OH}}=1$ .

### 一、前 言

与硅酸盐玻璃不同, 磷酸盐玻璃对水有强烈的亲和力, 在熔炼过程中对水份特别敏感。OH 基在钕玻璃中参予无辐射能量转移, 损耗  $\text{Nd}^{3+}$  离子亚稳态的能量, 使荧光寿命缩短, 量子效率下降<sup>[1]</sup>。因此, 研究磷酸盐激光玻璃中水含量与  $\text{Nd}^{3+}$  离子激光光谱参数的关系, 弄清玻璃熔制过程中水含量的变化, 研究消除磷酸盐激光玻璃中微量水份的方法, 对高质量激光玻璃的研制具有重要意义。

### 二、实验条件

含水  $\text{BaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  系统磷酸盐激光玻璃熟料 ( $K_{3.47}^{\text{OH}}=12\ \text{cm}^{-1}$ ), 及配合料在 500 ml 石英坩锅中进行熔制和水份控制试验。硅碳棒电炉, 温度范围  $850\sim 1250^\circ\text{C}$ , 以卤代烷类为气相反应剂。除特别说明者外, 玻璃  $\text{Nd}_2\text{O}_3\ \text{Wt}\% = 2.2\%$ 。红外光谱用 PE580B 型红外光谱仪; 荧光寿命用  $\tau$  计测定, 精度  $\pm 10\ \mu\text{s}$ 。水份含量用高温萃取库仑法标

收稿日期: 1984 年 4 月 16 日。

定。按红外吸收光谱  $3.47 \mu\text{m}$  吸收系数计算。

### 三、磷酸盐玻璃中水的结构状态

由于玻璃网络结构的无序性使红外吸收带增宽和弥散，OH 基各吸收带与基质的吸收带相互重叠，在磷酸盐玻璃中除  $3.47 \mu\text{m}$  的吸收带较明显外，其它吸收带均难于测定。为免除基质的干扰，采用成份相同的基质，制得水含量不同，但厚度相同的玻璃样品。用红外光谱差减法测定，在  $6000 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$  范围水引起的吸收带见图 1。根据对硅酸盐玻璃和其它无机材料中 OH 基结构状态的分析，磷酸盐玻璃中在中近红外区由水引起的六个吸收带振动频率为：

$2300 \text{cm}^{-1}$  ( $4.35 \mu\text{m}$ )——磷羟基 P-OH 结构的伸缩振动吸收<sup>[2]</sup>；

$2880 \text{cm}^{-1}$  ( $3.47 \mu\text{m}$ )——通过氢键与非桥氧结合的 OH 基的伸缩振动；

$3570 \text{cm}^{-1}$  ( $2.8 \mu\text{m}$ )——与磷氧四面体桥氧连结的 OH 基或缔合水分子振动。

$4348 \text{cm}^{-1}$  ( $2.3 \mu\text{m}$ )——OH 基与磷氧四面体组合振动吸收。

$5000 \text{cm}^{-1}$  ( $2.0 \mu\text{m}$ )  $\sim$   $6000 \text{cm}^{-1}$  ( $1.9 \mu\text{m}$ )—— $\text{H}_2\text{O}$  分子组合振动。

$1640 \text{cm}^{-1}$  ( $6.1 \mu\text{m}$ )——水分子 HOH 弯曲特征振动。

过去由于未能观察到  $6.1 \mu\text{m}$  水分子弯曲振动特征吸收带，人们曾怀疑水以分子状态在磷玻璃中的存在。

本文中所述的玻璃中的“水”，实际上包括分子水和结构中 OH 基相当的水两部份。

### 四、水含量与荧光寿命的关系

图 2 为  $N_{21}$  磷酸盐激光玻璃  $3.47 \mu\text{m}$  吸收峰吸收系数  $K$  与荧光寿命的关系。由图可以看出，二者大致呈线性关系。 $2.3 \mu\text{m}$  吸收带  $K$  值仅为  $3.47 \mu\text{m}$  吸收带的  $1/100$  左右，实验表明，水引起的这个吸收带的峰高与荧光寿命的关系也存在类似的线性关系。

图 3 为含水玻璃 (a) ( $K_{3.47 \mu\text{m}}^{\text{OH}} = 7 \sim 8 \text{cm}^{-1}$ ) 与无水磷酸盐玻璃 (b) ( $K_{3.47 \mu\text{m}}^{\text{OH}} = 0.5 \sim 1.0 \text{cm}^{-1}$ ) 中  $\text{Nd}^{3+}$  离子的浓度猝灭曲线。由曲线可以看到，无水磷酸盐玻璃比相应的含水玻璃荧光寿命长得多。当  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  含量较高时，水的影响更明显一些。当无水玻璃浓度猝灭曲线延伸至纵坐标，即  $\text{Nd}_2\text{O}_3 = 0$  时， $\tau_0 = 370 \mu\text{s}$ 。由不同样品测定的荧光寿命  $\tau_m$ ，按公式  $\eta = \tau_m / \tau_0$  可以求得相应的量子效率。由图 3 还可以看出，在低掺杂时，由 Nd-Nd 离子间交

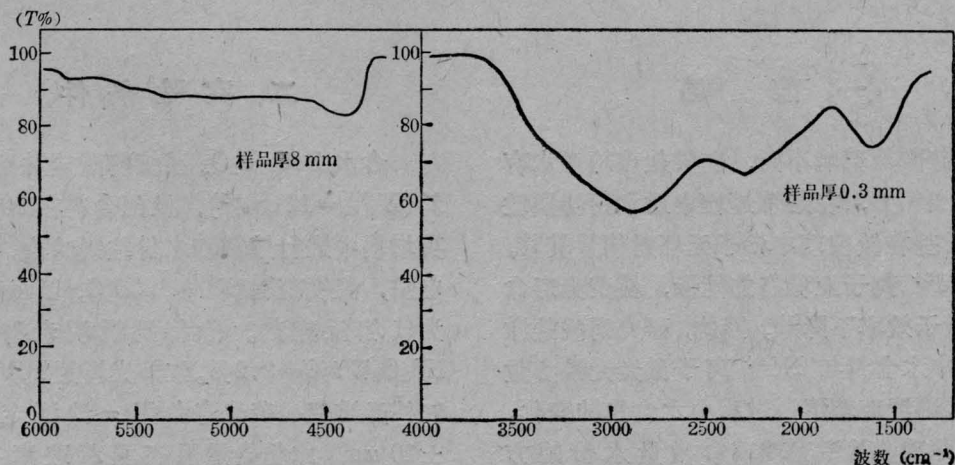


图 1 磷酸盐玻璃中水的特征振动吸收带(基质吸收已差减)

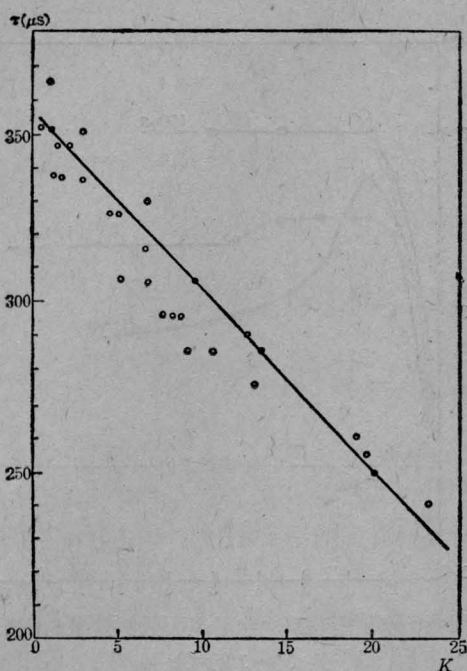


图2 荧光寿命  $\tau$  与  $3.47 \mu\text{m}$  吸收系数  $K$  的关系

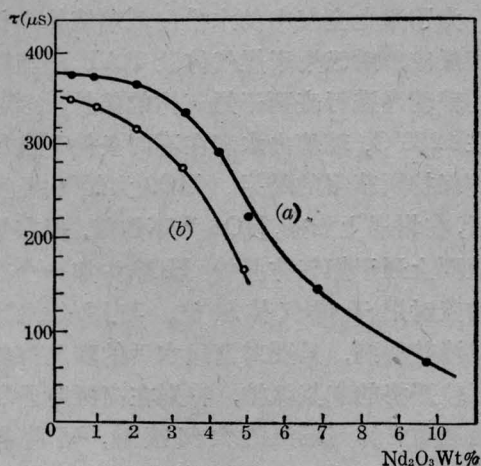


图3 含水与无水磷酸盐钕玻璃的浓度猝灭曲线

又弛豫引起的猝灭作用是不大的, 当  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  由  $2.0 \text{ wt}\%$  左右增加至  $6\sim 7 \text{ wt}\%$  时, 钕离子间的猝灭作用指数增加。OH 基的猝灭作用则无论对低掺杂或高掺杂的玻璃都很显著, 随 OH 基浓度的增加, 磷酸盐玻璃中  $\text{Nd}^{3+}$  离子的荧光寿命基本上呈线性降低。实验表明, 水的影响甚至大于较高掺杂时  $\text{Nd}^{3+}$  的浓度猝灭作用, 如无水的  $N_{21}$  玻璃,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  含量在  $0\sim 1.1 \text{ wt}\%$  之间,  $\tau$  值基本无变化。

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  由  $2.2 \text{ wt}\%$  增至  $3.5 \text{ wt}\%$  时,  $\tau$  值约下降  $25 \mu\text{s}$ , 而  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  为  $2.2 \text{ wt}\%$  的玻璃中若含有  $0.07\%$  的水, 虽然后者单位体积玻璃内所增加的 OH 基数与前者  $\text{Nd}^{3+}$  离子的增加相近, 但荧光寿命将下降  $35 \mu\text{s}$  左右。最近有报导, 磷酸盐玻璃成份对  $\text{Nd}^{3+}$  离子间的猝灭有较大影响, 而 OH 基的猝灭作用随玻璃成份的改变变化不明显<sup>[3]</sup>。以上说明二者的猝灭机理是不相同的。

## 五、磷酸盐玻璃中水的消除

### 1. 熔炼过程中水含量的变化

磷酸盐玻璃配合料由于是使用含吸附水和结晶水的磷酸二氢盐, 在空气中大量吸收水形成各种磷酸的五氧化二磷, 因而含有大量水。在  $500 \text{ ml}$  石英坩锅中用  $1 \text{ kg}$  玻璃配合料进行熔制试验,  $1250^\circ\text{C}$  恒温。原料熔化后开始取样测定水份变化, 结果见表 1。

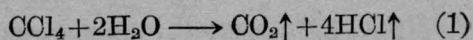
表 1 磷酸盐玻璃熔制过程中水含量的变化

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
熔制时间(h)	化开	1	2	3	4	5	6
水含量(%)	1.83	1.17	0.79	0.81	0.90	—	0.67

玻璃中 OH 基含量与气氛中的水的分压保持平衡, 用加热法进一步消除 OH 基比较困难。采用通干燥气体到熔体中鼓泡的方法, 可以消除玻璃中的水, 在磷酸盐玻璃中也得到应用<sup>[4,5]</sup>。实验表明, 通入含水量为  $20 \text{ ppm}$  的干燥气体, 可使玻璃中水降低至  $\sim 0.2\%$ 。

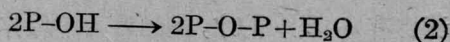
### 2. 反应气氛法(RAP)消除 OH 基

RAP 法已应用于制备低 OH 基吸收的氟化物晶体和氟玻璃, 但还没有见过用于磷酸盐玻璃的报道。卤代烷或卤代烷分解产生的卤素与玻璃相互作用将发生许多复杂的化学反应, 下列反应将消除玻璃中的分子水和 OH 基, 如:

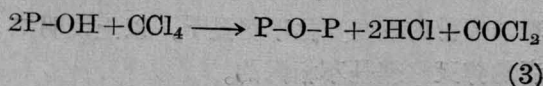




随(1)式反应进行,熔体中  $H_2O$  分压降低,出现下面过程:



(2)式产生的水继续由(1)式反应除去。 $CCl_4$  这类卤代烷还可能在高温时发生与缩聚反应相似的反应使熔体中被 OH 基断裂开的磷氧键重新结合:



采用含水量为 0.3% ( $\tau=285 \mu s$ ),  $Nd_2O_3=2.2 \text{ wt}\%$  的  $N_{21}$  玻璃为熟料,用卤代烷气体进行气相反应除水,气相反应时及停止反应后玻璃含水量及  $\tau$  值随时间的变化关系示于图 4。除水速度和程度与实验条件有关。经过 1.5h 左右的 RAP 反应,水含量降至 0.05~0.1% 时荧光寿命可上升至 330~340  $\mu s$ ,当水含量降至 0.02% 左右时  $K_{3.47 \mu m}^{OH} \approx 1.0$ ,  $\tau$  值可达 360  $\mu s$ ,其荧光量子效率接近 97%。但如果熔体停止除水反应后保持与大气中潮湿大气接触,空气中的水将向熔体内扩散并发生化学反应,玻璃中  $H_2O$  及 OH 基增加。图 4 左右两部份曲线分别代表了上述除水和吸水过程。

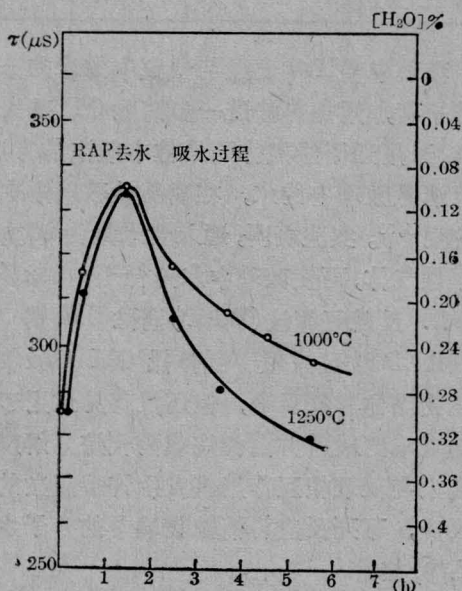


图 4 磷酸盐玻璃熔体去水和吸水过程

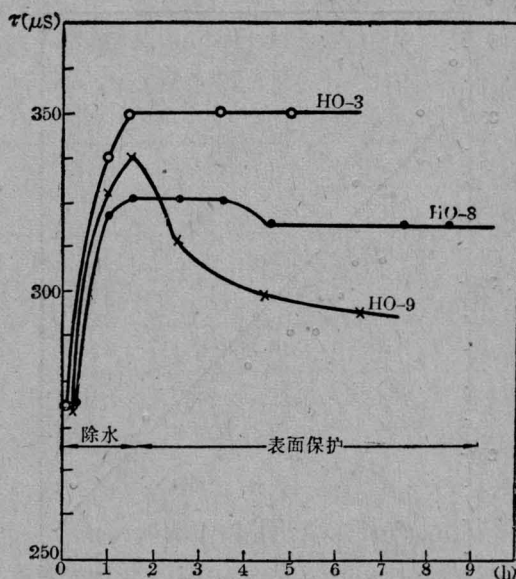


图 5 磷酸盐玻璃除水后表面保护效果的观察 ( $t=1250^\circ C$ )

### 3. 熔体的表面保护

为了避免空气中的水份向玻璃熔体中扩散和反应,对已用干燥气体及 RAP 法消除水的玻璃需进行表面干燥气体的保护。图 5 为在  $1250^\circ C$ , 玻璃去水和在不同条件下进行表面保护所获得的结果。HO9 为经气相反应后,在坩埚上加盖,HO8 为不加盖,但在熔体液面上通干燥气体保护;HO3 为加一个有孔的盖时用干燥气体保护。与图 4 相比可以清楚看到,只要对消除水后的玻璃熔体进行较严格的气氛保护,特别在高温阶段尽可能避免熔体与潮湿的大气接触,可获得  $K_{3.47 \mu m}^{OH} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau > 350 \mu s$  的磷酸盐钕玻璃。

对黄国松同志和上海科技大学钱平波同志的帮助表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] D. C. Brown, S. D. Jacobs; On Laser Induced Damage in Optical Materials NBS Special Publication, 1977, p. 509.
- [2] 山崎宪五, 中野斌夫等;《窯業协会志》,1981, 89, No. 1, 31~40.
- [3] S. G. Lunter, A. W. Mironov; *Soviet J. Glass Phys. Chem.*, 1983, 8, No. 5, 408.
- [4] R. V. Adams; *Phys. Chem. Glass*, 1961, 2, 50.
- [5] 姜中宏等;《光学材料》,1982, No. 1~2.