

离子交换增强的磷酸盐激光玻璃*

朱从善 姚治东 周金虎 章泉兴

(中国科学院上海光机所, 201800)

提要: 研制了抗盐浴能力较强、光谱与激光特性良好的新型磷酸盐激光玻璃。采用表面离子交换增强处理,大幅度提高了上述玻璃的抗热冲击性能。

关键词: 离子交换,磷酸盐玻璃

Study on ion exchange strengthened phosphate laser glass

Zhu Congshan, Yao Zhidong, Zhou Jinhui, Zhang Quanxin

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

Abstract: A novel of phosphate laser glass with high corrosion-resistance and favourable spectral and laser properties has been studied and developed. The pump/fracture threshold power of this glass treated by ion exchange strengthening process can be increased notably.

Key words: ion exchange, phosphate glass

一、前 言

高平均功率(HAP)玻璃激光器是近几年重新受到重视的一类激光器件。特别是各种结构形式的板条激光器,国内外均在致力研究并取得进展。最近国外已有800W器件的非正式报道。

硅酸盐激光玻璃具有成熟的制备工艺和良好的物化性质。但是用于HAP激光运转存在两大缺陷,即激光效率较低且容易产生光致色心。磷酸盐类玻璃可以在很大程度上克服这些弱点,然而其化学稳定性和热-机械稳定性则较硅酸盐玻璃差。为了充分利用磷酸盐玻璃的长处,避开弱点,近几年来国内外对这类激光玻璃进行了若干改性研究。例如研制较低膨胀系数的磷-铝、磷-硅玻璃,对磷酸盐玻璃进行化学增强处理等。特别是后者尤为受到重视,已报道了令人鼓舞的结果^[1~3]。不过磷酸盐玻璃的化学增强处理要比硅酸盐玻璃困难得多,因为大多数磷酸盐玻璃的耐化学浸蚀能力都很差。本工作即基于这一需要,研制了适合于表面化学增强处理的新型磷酸盐激光玻璃。

二、实 验

1. 玻璃制备。不同化学组成的磷酸盐玻璃样品均在硅碳棒电炉中用400ml容积的透明

收稿日期: 1989年12月15日。

* 本工作为国家自然科学基金资助课题。

石英坩埚熔制。样品中 Nd_2O_3 的加入量均为外加 3wt%。所有玻璃在增强处理前统一进行精密退火,以便同等程度地消除残余应力。

2. 玻璃增强。采用离子交换法。选取无条纹、气泡并光学均匀的样品切割成所需尺寸,再各面抛光。离子交换介质为 KNO_3 和 NaNO_3 的混合熔盐。在优选的离子交换条件(包括熔盐配比、温度和持续处理时间等)下^[4],在不锈钢盐浴槽内实现磷酸盐钕玻璃表面层内半径小的锂离子与熔盐中半径较大的钾、钠离子间的扩散交换,从而在玻璃表面形成压应力薄层。本实验所选用的离子交换参数为: $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3=75/25(\text{wt}\%)$; 320°C ; 48 h。不同玻璃的耐盐浴侵蚀能力以厚度为 2 mm 的抛光薄片经盐浴处理前后在 650 nm 波长处的透光率变化来表征。

3. 玻璃的光谱与物化性质测量。测量方法和计算均同普通光学与激光玻璃。

4. 玻璃的耐光泵辐照强度试验。样品为板条状,表面抛光。采用双灯两面泵浦,全腔水冷。脉冲宽度为 500 μs 。改变泵浦脉冲频率以获得不同的平均泵浦功率,直至样品破坏。

5. 玻璃的激光输出特性。增强过的样品亦为板条状,尺寸是 $19 \times 3 \times 0.5 \text{ cm}^3$ 。激光器输出端反射率 50%。脉冲宽度 200 μs 。双灯两大面泵浦,全腔水冷。

三、结果与讨论

1. 玻璃基质的优选。就目前成熟应用的商品磷酸盐激光玻璃而言,差不多都难以通过离子交换实现化学增强。主要原因是这些玻璃基质成分的选择首先服从于玻璃光谱与激光性质的提高,而这方面性能的改善往往伴随着玻璃物化稳定性的降低。本工作选择了组成较为复杂的 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 系多元基质玻璃。在组成调整中,主要依赖增加 Al_2O_3 的含量来提高玻璃的耐盐浴能力。由图 1(a)可见,随着 Al_2O_3 含量递增,处理后薄片样品的光透过率升高,表明玻璃表面光性受损的程度减轻,亦即抗熔盐侵蚀力增强。这一点是可以预见的,因为在磷酸盐玻璃中引入多量的 Al_2O_3 ,有利于形成 P-O-Al 间键合的四面体网络结构,它比典型的层状或交叉键状磷酸盐结构具有好得多的结构稳定性。随着 P_2O_5 的减少而增加 BaO,并不能改善抗盐浴性能。用一些商品磷酸盐激光玻璃作对比试验表明,以

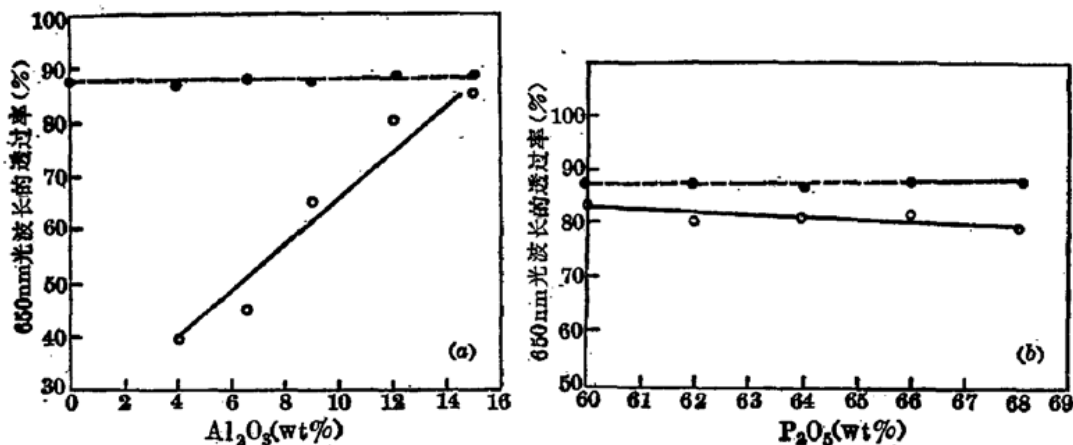


图 1 (a) Al_2O_3 含量对玻璃抗熔盐侵蚀的影响。玻璃组成: $X\text{Al}_2\text{O}_3(23-X)\text{BaO}$, $77(\text{P}_2\text{O}_5\text{Li}_2\text{ONb}_2\text{O}_5\text{SiO}_2)$; (b) P_2O_5 含量对玻璃抗熔盐侵蚀的影响。玻璃组成: $X\text{P}_2\text{O}_5(68-X)\text{Li}_2\text{O}$, $32(\text{BaOAl}_2\text{O}_3\text{Y}_2\text{O}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{SiO}_2)$ 。虚线—处理前,实线—处理后

P_2O_5 -BaO 为基础的玻璃经硝酸钾(钠)熔盐浸蚀后,表面破坏严重,尽管其耐潮解性能是好的。

在本工作选取的玻璃体系内,如保持三价氧化物的合理含量, P_2O_5 的加入量可维持相当高而不使玻璃的耐盐浴能力显著变差(见图 1(b))。这对于维持磷酸盐玻璃的优良光谱特性是有好处的。从该图也可看出, Li_2O 与 P_2O_5 间适量的相互取代不明显影响玻璃的耐盐浴稳定性。增加 Li_2O 可以提高 $Li^+ \rightleftharpoons K^+(Na^+)$ 间离子交换的速率和交换量,但过多的 Li_2O 易导致玻璃熔体析晶。

另一方面,过多的 Al_2O_3 对于玻璃的光谱(发光)性质带来不利的影响,具有较明显的荧光猝灭效应。由图 2(a)和(b)可见,玻璃的受激发射截面 $\sigma_{p,1.06}$ 随 Al_2O_3 的增加有所下降,1.06 μm 波长的有效荧光宽度 $\Delta\lambda_{eff}$ 则相应加宽。过高的 Al_2O_3 含量亦使熔制温度明显上升,这对易挥发的磷酸盐配合料熔制中保持良好的均匀性是有利的。用添加类似结构性质的三价氧化物(如 La_2O_3 、 Y_2O_3 等)可在一定程度上改善上述性质。本工作采用 Y_2O_3 与 Al_2O_3 取代的方法。图 2(a)和 2(b)显示, Y_2O_3 对 Al_2O_3 相当数量的取代可提高玻璃的 σ_p ,并稍使 $\Delta\lambda_{eff}$ 变窄。但过多的取代将使 σ_p 趋于饱和。由此看来,用价格贵的 Y_2O_3 过多以至完全取代 Al_2O_3 是不必要的。 Y_2O_3 与 Al_2O_3 间相互取代对玻璃的抗浸蚀性能有些影响,但不大(见图 3)。说明二者在提高抗盐浴能力方面有类似的作用。本工作所选实用化玻璃组成中的 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 总量可达 16~19 mol。

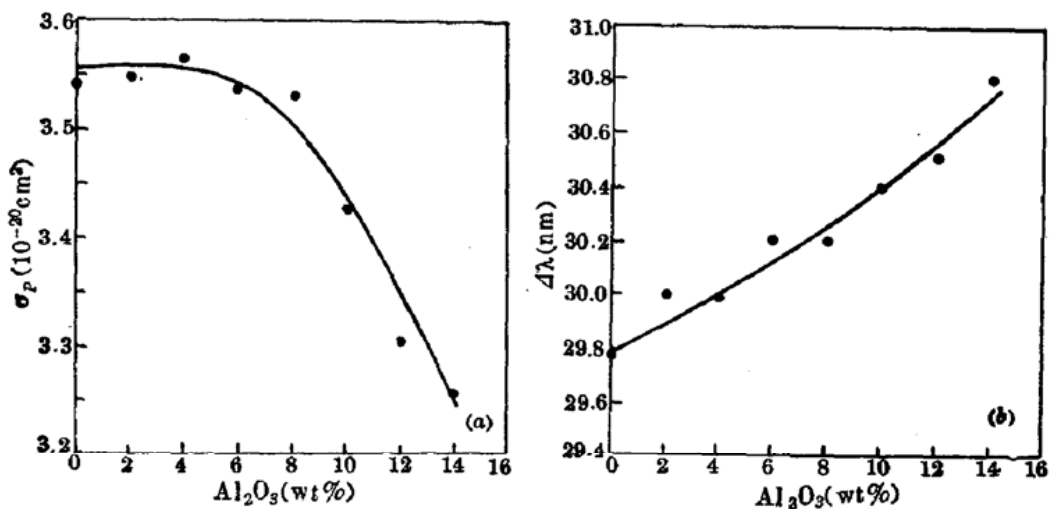


图 2 Al_2O_3 含量对玻璃受激发射截面的影响(a) 及对玻璃有效荧光宽度影响(b)
玻璃组成: $XAl_2O_3(14-X)Y_2O_3, 86(P_2O_5Li_2OBaONb_2O_5SiO_2)$

基于上述实验和分析,本工作优选了含有较佳 Al_2O_3/Y_2O_3 配比和适度 Li_2O 含量的 SPG-10 型多组份磷酸盐玻璃基质。它同时兼有良好的光谱、激光特性和相当好的耐硝酸盐盐浸蚀能力。

2. 离子交换增强对玻璃泵浦功率限度的影响

固体激光工作物质所能承受的功率负载取决于材料的热应力极限强度。根据热稳态理论可求解出激光器中板条状玻璃工作物质在热应力致断裂时实际能承受的最大泵浦功率 $(P_{in})_{max}$ ^{5]}:

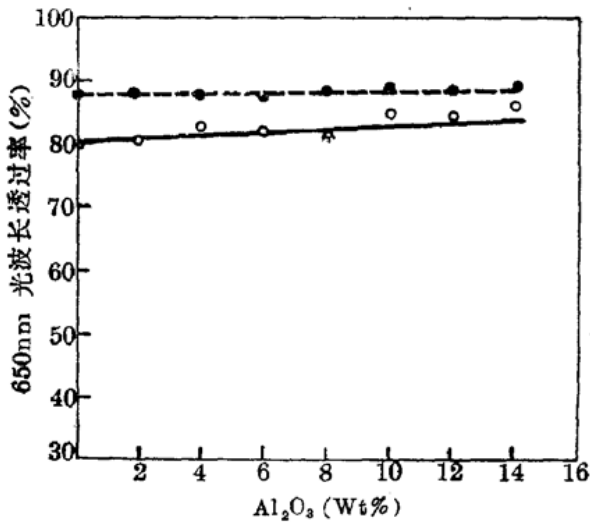


图3 Al₂O₃/Y₂O₃ 配比对玻璃抗熔盐浸蚀的影响
玻璃组成: XAl₂O₃(14-X)Y₂O₃
86(P₂O₅Li₂OBaONb₂O₅SiO₂)
虚线—处理前;实线—处理后

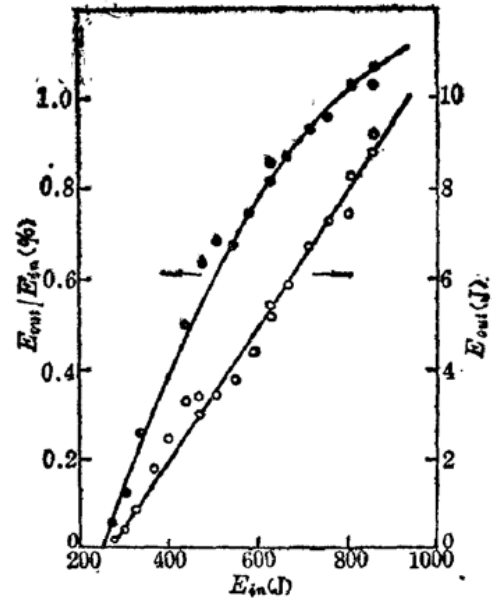


图4 增强的SPG-10板条玻璃的激光输出特性

$$(P_{in})_{max} = \frac{75 \cdot L \cdot W}{t} \cdot R_s \tag{1}$$

式中, L 、 W 和 t 分别为玻璃的长、宽和厚度, R_s 为玻璃的热冲击参数^[6]:

$$R_s = \frac{1-\nu}{\alpha E} \cdot K \cdot \sigma_{max} = M_s \cdot \sigma_{max} \tag{2}$$

α 、 E 、 ν 、 K 和 σ_{max} 分别为材料的线热膨胀系数、弹性模量、泊松比、导热系数和抗折强度。 M_s 称作材料的品质因数。由(1)、(2)式可见, 除尺寸因素外, 最大泵浦功率正比于材料的本征参量 R_s 或即 M_s 和 σ_{max} 。表1给出了各种磷酸盐激光玻璃的相关参数及由(1)、(2)式计算的 M_s 和 R_s 值。结果表明, 对于同是磷酸盐的诸玻璃而言, M_s 值虽有差别, 但不悬殊。这是因为同

表1 若干磷酸盐激光玻璃的热物理性质

玻璃型号	玻璃类型	ν	α 10 ⁻⁶ /°C (20~40°C)	E 10 ⁵ kg/cm ²	K 10 ⁻³ W/cm·°C	M_s 10 ⁻³ W·cm/kg	σ_{max} 10 ³ kg/cm ²	R_s W/cm
N ₂₁	磷酸盐	0.25	10.5*	5.64	7.1	0.90	0.65	0.58
APG-1 (Schott)	磷酸盐	0.24	7.6	7.24	8.3	1.15		
LG750 (Schott)	磷酸盐	0.26	11.4	5.11	6.2	0.80	0.51	0.41
LHG-5 (Hoya)	磷酸盐	0.19	8.6	6.25	8.5	1.28		
LHG-7 (Hoya)	磷酸盐	0.24	10.2	5.64	7.4	0.98		
SPG-10 (未增强)	磷酸盐	0.23	8.4*	6.00	7.5	1.15	0.56	0.64
SPG-10 (增强)	磷酸盐	0.23**	8.4	6.00	7.5	1.15	1.44	1.66

* 取 0.90 $\alpha_{(R,T-T_0)}$ 作为估计值; ** 近似取未增强玻璃的 ν 、 α 、 E 和 K 。

类玻璃的 ν 、 K 差别不大, 而 α 的降低又往往伴随 L 的升高。表中未收集到更多的玻璃的 σ_{\max} 数据, 但一般说来差别也不是很大。这就是说, 单靠调整玻璃组成以改变物理参数, 期求大幅度提高 $(P_{in})_{\max}$ 是很有限的。然而玻璃经过离子交换增强后, σ_{\max} 产生质的变化, 呈数倍提高, 从而可成为提高 $(P_{in})_{\max}$ 的主导因素。实验结果证明了这一点。表 2 中经增强处理样品的 $(P_{in})_{\max}$ 值 3~4 倍于未增强样品, 而且两种不同尺寸板条玻璃的实验结果基本一致。泵浦功率密度极限的理论计算值和实验值比较对应, 但有差别。大尺寸样品的实验值比计算值降低幅度更大些。这可能是由于泵浦、冷却不太均匀所致。

表 2 板条式磷酸盐激光玻璃的泵浦功率极限

玻璃型号	板条的泵浦体积 (cm ³)	$(P_n)_{\max}$ (实验值) (W)	泵浦功率密度极限 (W/cm ³)	
			实验值	计算值
N ₂₁	8×2.5×0.6	1116	93	121
SPG-10 (未增强)	8×2.5×0.6	1392	116	133
SPG-10 (增强)	8×2.5×0.6	4640	386	346
SPG-10 (未增强)	13×3×0.49	1560	82	192
SPG-10 (增强)	13×3×0.49	6480	339	498

3. SPG-10 玻璃的激光性质

由图 4 可见, 经离子交换增强的板条玻璃激光器的总激光效率超过 1%, 斜率效率超过 1.5%。这大体上与商品磷酸盐激光玻璃相当。目前正在进行 5~10 Hz 的泵浦频率下提高单脉冲激光输出能量和平均功率的试验。

四、结 论

1. 具有合理 Al₂O₃/Y₂O₃ 配比和 Li₂O 含量的 P₂O₅-BaO-Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂-Nb₂O₅-Li₂O 系磷酸盐钽玻璃是一种适合于离子交换增强的高平均功率玻璃激光工作物质。

2. 离子交换表面增强是大幅度改善上述磷酸盐激光玻璃耐泵浦热冲击性能的有效途径。增强后的中等尺寸板条玻璃的泵浦功率密度可提高三倍以上。

本工作在测试方面得到黄国松、张国轩、张梅珍、张军昌、高文燕、张秀荣、陈莉娜等同志的合作, 谨致感谢。

参 考 文 献

- 1 K. A. Cerqua *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 361 (1987)
- 2 K. A. Cerqua *et al.*, *Appl. Opt.*, **27**(12), 2567 (1988)
- 3 Work in Progress at Hoya Optics, Product Research and Development, July, 1989
- 4 Zhu Congsham *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 368 (1989)
- 5 周峰 *et al.*, 物理学报, **38**, 617 (1989)
- 6 W. D. Kingery *et al.*, *Introduction to Ceramics* (Wiley, New York, 1975)