

N21 型磷酸盐激光玻璃中铂离子的吸收光谱 及其与铂微粒的关系

卓敦水 刘国平 张俊洲 毛涵芬 应雄信

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 根据对磷酸盐激光玻璃中铂离子吸收光谱的研究, 发现了铂离子吸收带的 λ_{\max} , S/H 与铂微粒夹杂物密度 N 之间的关系, 应用不同价态铂离子间的氧化还原平衡方程, $Pt^{4+} \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^0$ 对实验结果进行了解释, 提出了消除铂微粒产生应遵循的原则。

关键词 磷酸盐, 激光玻璃, 铂粒子, 铂离子光谱

Relationship between absorption spectrum of ionic platinum and density N of platinum particles in N21 phosphate laser glass

ZHUO Dunshui, LIU Guoping, ZHANG Junzhou, MAO Hanfen, YING Xiongxin

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract From the absorption spectrum of Pt^{+4} and Pt^{+2} we found the correlation among λ_{\max} , S/H in Pt ionic absorption band and platinum inclusion density N . Relations between oxygen partial pressure and oxido-reduction balance in equilibrium equation $Pt^{4+} \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^0$ are also explained. The rules of removing platinum inclusion are presented.

Key words phosphate, laser glass, ionic platinum, platinum particle, spectra

磷酸盐激光玻璃是高功率激光系统、X-激光等研究与发展所需的重要材料。在发展高功率激光系统研究中, 面临着改进磷酸盐激光玻璃质量的问题, 特别是如何降低铂微粒含量^[1]。从 1988 年开始, 我们从检测技术、磷酸盐激光玻璃中铂微粒的产生与消除机理及制造工艺等方面进行了较广泛和深入的试验和研究, 经过努力, 各方面均取得了有意义的进展。现将铂离子在磷酸盐玻璃中的吸收光谱特性及其与铂微粒夹杂物密度关系的研究结果简要报道如下。

1 磷酸盐玻璃中的铂含量与光吸收的关系

由于溶解于磷酸盐玻璃中的铂离子在近紫外区附近的光吸收作用, 含铂玻璃通常呈现不同程度的黄色。化学分析表明, 早期国产磷酸盐激光玻璃与国外产品相近, 含有 0~100 ppm

铂。由于在磷酸盐玻璃中铂的饱和溶解度 > 1000 ppm, H. Meissner 和 T. Zumitani 等提出可以根据玻璃在 400 nm 处的光吸收系数值计算其铂含量的多少^[2]。图 1 为我们在氧化气氛中熔制的 N21 型磷酸盐玻璃在 400 nm 处光吸收系数 A 与实际铂含量之间所存在的相似关系。二者的关系可以用简单公式表示:

$$[\text{Pt}] = 667 \times A \quad (1)$$

$[\text{Pt}]$ 为铂的 ppm 浓度, A 为 400 nm 处铂离子的光吸收系数。

但是, 通过大量不同气氛和工艺熔制样品的测试和铂含量的化学分析, 我们发现, 在许多情况下 $[\text{Pt}]$ 与 400 nm 处 A 值之间并不存在上述在相似的 O_2 气氛中熔制的样品间存在的相关性, 实际情况要复杂得多。我们认为, 在排除了其它干扰因素以后, 这只能用溶解于磷玻璃中的铂是以不同的价态存在而加以解释。

2 磷酸盐玻璃中 Pt^{+n} 离子的价态和吸收光谱

铂的原子序数为 78, 氧化物有 +2 价的 PtO 和 +4 价的 PtO_2 两种, 离子铂 Pt^{+4} 和 Pt^{+2} 在配位场中常见配位数分别为 6 和 4, 在磷酸盐玻璃中由于基质吸收与铂离子的吸收在近紫外区附近重叠, 因而常规光谱测定无法观察到铂离子吸收带的主要特性, 仅仅可以看到截止波长向长波方向不同程度的移动和近紫外区吸收的增加。为了了解不同铂离子价态的存在和其紫外吸收带的主要特性。我们设计了两种实验方案: 1) 用成份完全相同但完全不含铂的磷酸盐玻璃作参比进行光谱测定, 分离出铂离子的吸收谱; 2) 为了找出可能存在的不同价态铂离子的特征吸收带, 在无法制得标准铂离子光谱样品对比的情况下, 我们用相同基质、相同铂离子总量的熟料玻璃在不同气氛下在石英坩埚中重熔处理, 使其达到新的氧化还原平衡, 然后制备样品测定其铂离子的吸收光谱。根据化学平衡理论可以认为, 在 O_2 气氛中重熔的玻璃 Pt^{+4} 的浓度必定会高于在 N_2 气氛下处理的玻璃, 而 Pt^{+2} 的浓度, 前者则必然低于后者, 将两种气氛下制得的玻璃所测定得到的两条不同的铂离子吸收光谱曲线各波长处光吸收值相减, 以差值作图, 显然所得吸收带(图 2)应当是 Pt^{+4} 和 Pt^{+2} 的特征吸收带。根据配位场理论, 具有 d^8 和 d^6 电子结构的 Pt^{+4} 和 Pt^{+2} 离子, 在玻璃中的配位数通常分别应为 6 和 4。

由图 2 可见, Pt^{+4} 主吸收带 λ_{max} 在 315 nm 附近, 同时在 400~700 nm 范围有很宽的吸收区, 吸收峰不明显, 这可能是由于配位场作用下若干个分裂能级交叉引起的。而 Pt^{+2} 离子的吸收带主要部份在 330~370 nm 之间, 其 λ_{max} 大约在 335 nm。

上述实验所获得的吸收光谱曲线是否可以认为就是 Pt^{+4} 和 Pt^{+2} 离子的特征吸收, 还可以进一步由实验来证明。

我们知道, 在磷酸盐玻璃中, 不论铂是由气相转移或是玻璃液侵蚀坩埚而进入的, 如果有不同价铂的存在, 在熔制时体系必然会存在下述氧化还原平衡:

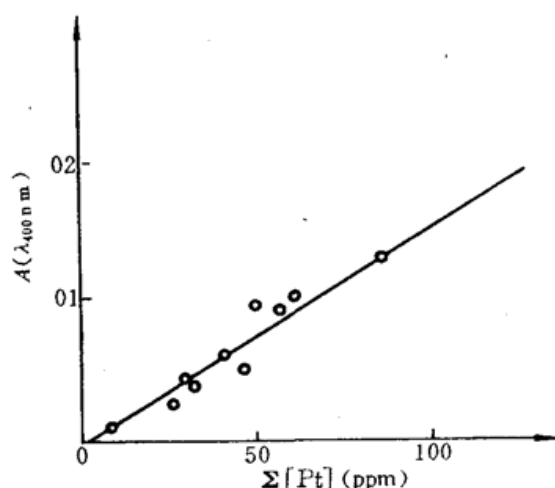


Fig. 1 Relation between concentration of platinum and absorptivity at 400 nm in N21 phosphate laser glass ($\text{Pt} \approx 667 \times A$)

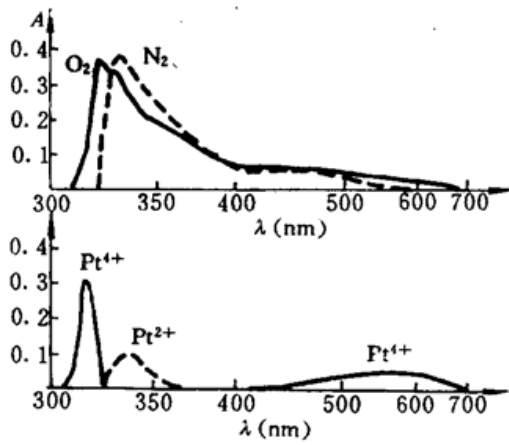
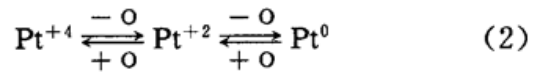


Fig. 2 Absorption spectra curves of Pt⁴⁺, Pt²⁺ and ions mixed Pt⁺ⁿ in N21 phosphate glass remelted under O₂ and N₂ atmosphere



在平衡式(2)中,对氧化还原平衡方向起控制作用的主要是氧分压。显然,当氧分压足够高时,平衡强烈向左方移动,玻璃中的铂,相当一部份呈 Pt⁴⁺ 而另一部份为 Pt²⁺,此时 Pt⁰ 没有产生的可能性。随着氧分压下降, Pt⁴⁺ 逐渐减少,以至消失,而体系中 Pt²⁺ 逐步增加,同时右边平衡建立, Pt⁰ 开始产生,当 Pt⁰ 达到某临界浓度时,新生的金属胶体铂将相互碰撞、凝聚,很快形成结晶中心,从而产生铂微粒夹杂物。如果是这样,那所测得的铂离子吸收带参数就应当是铂金属微粒夹杂物密集

度的函数和体系氧化还原平衡方向的判据。

3 铂离子吸收光谱特性与玻璃中金属铂微粒密度的相互关系

根据前述高温玻璃熔体中铂离子氧化还原平衡方程式,我们可以预料由金属态 Pt⁰ 凝聚所生成的铂微粒密度与 Pt⁴⁺ 及 Pt²⁺ 的相对浓度间会存在某种数学关系,而这种关系是由平衡体系温度、氧化势、熔体中 Pt⁰ 的碰撞频率等决定的。

表 1 和图 3 便是我们将在不同工艺条件下制得的样品按其 Pt⁺ⁿ 离子吸收谱带的 λ_{max} 位置与该样品中实际观测到的铂微粒密度的对数 ln N 之间的关系。

Table 1 The relationship between λ_{max} of Pt⁺ⁿ absorption bands and density N of platinum particles

Sample No	λ _{max}	N	Sample No	λ _{max}	N
P20	320	0	P52	321	230
P23	320	0	P70	325	831
P25	320	0	P69	325	~10 ³
P26	320	0	P66	325	975
P50	320	0	P73	326	1544
P58	320	14	P76	330	1613
P62	320	12	P79	332	>10 ⁶
P42	320	48	P81	333	>10 ⁷
P46	320	57			

Note: λ_{max} to the accuracy of ±1 nm; N contains number of platinum inclusions and micro-bubble in some of these samples

由表 1 可以看出,当 λ_{max} 愈接近 320 nm 时, N → 0, 而随 λ_{max} 向长波方向移动 N 很快增加,当 λ_{max} 接近 ≥ 332 nm 时, N → ≥ 10⁷ 个 / 升。虽然,由于影响 N 值的因素比较复杂并难于控制,要准确求得 λ_{max} 与 N 的关系是困难的,但由图 3 仍可以看出, λ_{max} 与 ln N 之间大体上呈直线变化关系。当我们引入混合态 Pt⁺ⁿ 吸收带面积 S 和波高 H, 将曲线用计算机进行函数拟合时,可得到下述关系式

$$N = A \cdot \exp(-S/BH) \quad (3)$$

式中 N 为铂金属微粒密度(个 / 升), S 为 Pt⁺ⁿ 吸收带面积, H 为 Pt⁺ⁿ 吸收带 λ_{max} 处波高, A, B

为常数。

根据(3)式,我们可以根据样品测量值 S, H 而计算出玻璃中含铂金属粒子数的近似值。

这个实验数学关系式的物理化学意义是容易理解的,即当体系中 Pt^{+4} 占优势时, Pt^0 (在一定条件下金属态铂微粒 N 与 Pt^0 浓度成比例) 为 0, 而当 Pt^{+2} 占优势时, Pt^0 开始大量产生。

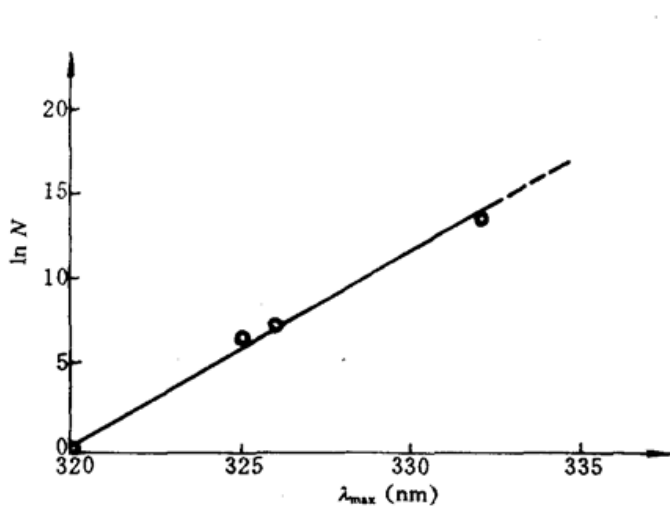


Fig. 3 Relationship between λ_{max} and density $\ln N$ of platinum particles

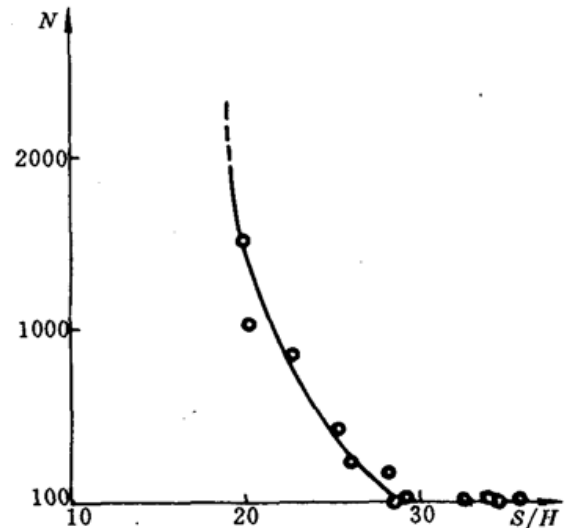


Fig. 4 Replationship between density N of the platinum particles and S/H of the absorption bands
 N — Density of the platinum particles; S — Area of the absorption band; H — High of the maximal absorption peak; A, B — Constant

图 4 的曲线表明, $Pt^0 = 0$ 的临界条件是 $S/H \geq 28$ 。

另外,经过铂微粒形成动力学的初步研究和理论模型分析,我们了解到由 Pt^{+2} 离子转变为 Pt^0 和 Pt^0 凝聚成铂胶体微粒的过程是一种快速反应过程,相反地,当已形成的微米量级的金属态铂微粒的重新溶解,则是受固-液相界面扩散控制的慢过程。因此,要熔制无铂金属微粒夹杂物的激光玻璃最佳的选择是预防 Pt^0 的产生,使铂微粒不具备生成的条件,较产生铂微粒后再在氧化条件下将已产生的铂微粒重新溶解转化为离子态是更为有效的方法。

4 结 论

4.1 在磷酸盐激光玻璃中铂的总含量 $[Pt]$ 在氧化气氛一定条件下熔制时,可由玻璃中铂离子在波长为 400 nm 处的光吸收系数近似计算。但 $[Pt]$ 与铂微粒密度 N 之间不存在相关性。

4.2 溶解于磷玻璃中的铂是以 Pt^{+4} 和 Pt^{+2} 两种价态形式存在的, Pt^{+4} 与 Pt^{+2} 的主要吸收峰分别为 315 nm 和 335 nm, Pt^{+4} 吸收带从近紫外区向可见区延伸明显,而 Pt^{+2} 在此范围吸收不大。

4.3 体系氧化还原平衡的方向是 Pt^0 , 即铂金属微粒是否产生的主要控制因素,当 Pt^{+4} 浓度占优势时 $Pt^0 \rightarrow 0$, 而随着 Pt^{+2} 增加,和 Pt^{+4} 的逐步消失, Pt^0 开始产生,铂微粒密度 N 随吸收带 S/H 之比呈指数上升。

显然,要制造无铂微粒夹杂物的磷酸盐激光玻璃,关键的条件是采用自始至终保持熔体内部和液面有足够的氧分压,以保证气相转移的 PtO_2 不致被分解或还原和促使从坩埚侵蚀溶解

的铂由低价态向 Pt^{+4} 态转化。

由于铂离子,特别是 Pt^{+4} 离子与 Nd^{+3} 离子吸收带的重叠,会降低材料的受激发射截面,在确保不产生铂微粒夹杂物的同时尽量降低材料中铂的含量也是需要加以注意的问题。

我们按照本文提出的原则建立了一套特殊熔炼设备和工艺。实践表明,用此方法能够重复性地制造出无铂粒或仅含极少数目铂微粒的钕磷酸盐激光玻璃,验证了我们的观点是符合客观实际的。

参 考 文 献

- 1 J. H. Campbell *et al.*, *Annual Report of LLNL*, 1986, 4. 2~4. 9
- 2 J. H. Campbell *et al.*, *Annual Report of LLNL*, 1986, 4. 11~4. 12

第六届全国光纤通信学术会议在北京召开

由中国通信学会、中国电子学会、中国光学学会和北京市科学技术委员会等单位联合举办,北方交通大学光波技术研究所等单位承办的第六届全国光纤通信学术会议于 1993 年 10 月 14 日至 16 日在北京北方交通大学隆重召开。

来自全国各地 280 名代表云集一堂,展示成就,交流经验,研讨学术问题。会议共收到 272 篇论文,经专家评审,将其中 238 篇论文按 5 个专题编排成册。

北京市副市长、铁道部副部长、邮电部副部长、北京市科委主任等领导参加了开幕式,中国科学院学部委员叶培大教授致开幕词。进行大会报告的有:钱宗珏教授的“我国光纤通信发展趋势”;同炳琨教授的“光电子技术研究的进展”;赵梓森教授的“光纤通信系统的发展”。到会介绍和交流光纤通信技术和产品的还有德国西康公司、英国英康公司、荷兰阿克苏公司和美资安普公司等代表。会议组织代表参观了 93 国际光纤通信产品展览。

大会设光纤光缆的理论、材料及生产技术;有源器件及光电子集成技术;无源技术;系统的理论、设计、设备及检测技术;网络理论、设计及设备;光纤传感技术和光纤测量技术等 6 个分会场进行报告及交流讨论。

会议举办了专题技术讨论和产品介绍会。会议期间还召开了光通信专业委员会会议。

(赵梅村)