

# BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 R<sub>2</sub>O-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统磷酸盐 激光玻璃 RAP 法除水的研究\*

姜淳 张俊洲 卓敦水

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

**摘要** 研究了熔炼温度和气相反应剂(CCl<sub>4</sub>, SOCl<sub>2</sub> 和 POCl<sub>3</sub>)对 BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (N<sub>21</sub>)和 R<sub>2</sub>O-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (HLC-5)系统磷酸盐激光玻璃 RAP 法除水速率的影响。讨论了 N<sub>21</sub> 和 HLC-5 型玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 的荧光寿命与 OH 基含量的关系,并对除水前后玻璃的激光性能和物理性质进行了比较。

**关键词** 磷酸盐激光玻璃, RAP 法, 气相反应剂, 除水

## 1 引言

玻璃中的 OH 基与激活离子 Nd<sup>3+</sup> 相互作用,使 Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命缩短,量子效率下降<sup>[1~3]</sup>。国内外曾对减少和消除玻璃中 OH 基的方法进行过不少研究<sup>[4~6]</sup>。虽然,反应气氛法(RAP)在激光玻璃除水中已得到应用,但除水速率与气相反应剂、熔炼温度和玻璃组成之间的相互关系,OH 基对 N<sub>21</sub> 和 HLC-5 型玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命影响的敏感性以及除水前后玻璃的激光性能和物理性质还缺乏系统的比较和研究。本文将报道上述问题的研究成果。

## 2 实验

将 N<sub>21</sub> 型(OH 基含量  $C = 1.21\%$ , 密度  $d = 3.35$ ), HLC-5 型(OH 基含量  $C = 1.15\%$ ,  $d = 2.87$ ) 玻璃熟料放在 500 ml 石英坩埚中,在硅碳棒电炉中加热。将 O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>+POCl<sub>3</sub>(其中 O<sub>2</sub> 流量 2 L/min, 反应剂温度为 20 °C)分别通入 1050 °C 和 1150 °C 的玻璃熔体内鼓泡,经过不同熔炼时间后将熔体浇出,退火。3.5 μm 吸收系数用 HITACHI270-50 型红外光谱仪测定,用  $K_{3.5\mu m}^{OH} = (1/L)\ln(T_0/T)$  公式计算红外吸收系数,荧光寿命用  $\tau$  计测定。根据文献[7],玻璃中 3.5 μm 吸收系数与 OH 含量可用  $C(\%) = (1.18 \times 10^{-1} K_{3.5\mu m}^{OH})/d$  公式进行换算( $d$  为玻璃的密度)。

## 3 结果和讨论

\* 国家 863 资助项目。

收稿日期: 1995 年 8 月 8 日; 收到修改稿日期: 1995 年 11 月 20 日

### 3.1 熔炼温度、反应剂和玻璃组成对除水速率的影响

#### 3.1.1 熔炼温度对除水速率的影响

图 1 为在不同熔炼温度下,将 O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub> 通入 N<sub>21</sub> 型玻璃熔体鼓泡,玻璃中 OH 基含量(或 3.5 μm 吸收系数)与鼓泡时间的关系。

由图 1 可见,要使玻璃中 OH 基的含量由 ≥1.05% 降至 0.06% (或 3.5 μm 红外吸收系数从 30.00 cm<sup>-1</sup> 以上降到 2.00 cm<sup>-1</sup>), 1150 °C 时鼓泡时间为 2.0 h, 而 1050 °C 则需 3.0 h 以上。在不同温度时的除水速率随 OH 基含量降低而减慢。在 1150 °C 和 1050 °C 时用 O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub> 鼓泡,水的去除率与时间的关系见表 1。

可见,提高熔炼温度有利于 OH 基的去除。

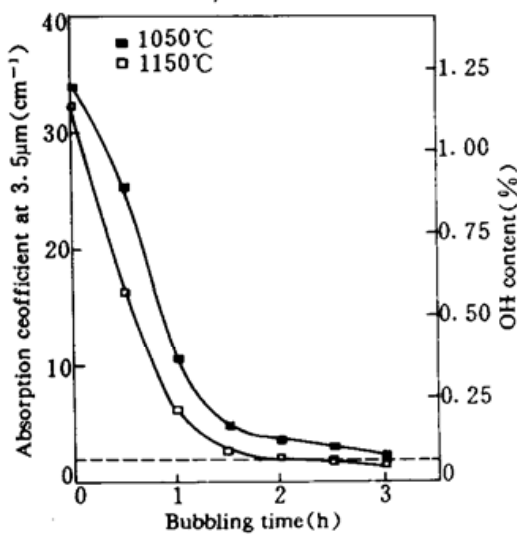


Fig. 1 Variation of absorption coefficient at 3.5 μm due to OH group in N<sub>21</sub> glass as bubbling time with O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub>

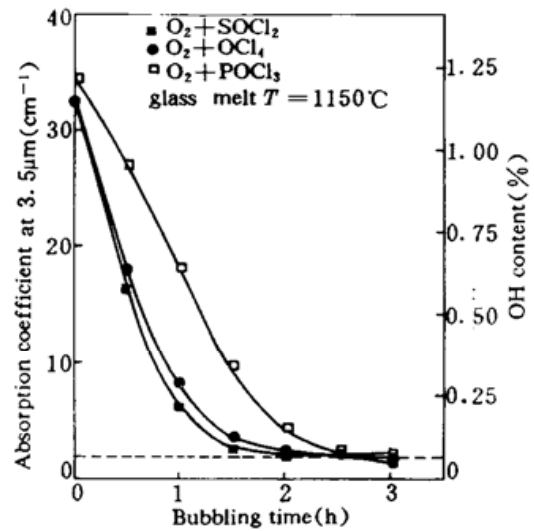


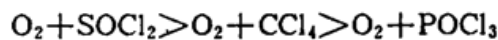
Fig. 2 Variation of absorption coefficient at 3.5 μm due to OH group in N<sub>21</sub> glass as bubbling time with different reaction agents

#### 3.1.2 反应剂对除水速率的影响

图 2 为在 1150 °C 温度下,分别用 O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>+POCl<sub>3</sub> 通入 N<sub>21</sub> 型玻璃熔体鼓泡,玻璃中 OH 基含量与鼓泡时间的关系。

由图 2 可见,要使玻璃中 OH 基的含量由 ≥1.05% 降至 0.06% 时, O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>+POCl<sub>3</sub> 的鼓泡时间分别为 2.0, 2.5, 2.8 h。三者的除水速率均随 OH 基含量降低而减慢。用 O<sub>2</sub>+SOCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>+POCl<sub>3</sub> 鼓泡,水的去除率与时间的关系见表 1。

根据图 2 和表 1 的结果,显然,三种反应剂除水速率快慢依次为



#### 3.1.3 玻璃组成对除水速率的影响

图 3 为用 O<sub>2</sub>+POCl<sub>3</sub> 分别通入 1150 °C 的 N<sub>21</sub> 型和 HLC-5 型玻璃熔体,玻璃中 OH 基含量与鼓泡时间的关系。

由图可见,要使玻璃中 3.5 μm 吸收系数从 30.00 cm<sup>-1</sup> 以上降到 2.00 cm<sup>-1</sup> (相应于 N<sub>21</sub> 中 OH 含量从 1.05% 以上降到 0.06%; HLC-5 中 OH 含量从 1.23% 以上降到 0.07%), N<sub>21</sub> 和 HLC-5 型玻璃熔体的鼓泡时间分别为 2.8, 0.7 h, 后者比前者快三倍。这表明,玻璃组分对除水速率有很大影响。这可能是由于 OH 基与不同玻璃基质离子之间的结合方式和强度有很

大差别所致。

$N_{21}$  和 HLC-5 型玻璃中水的去除率随鼓泡时间的变化如表 1。

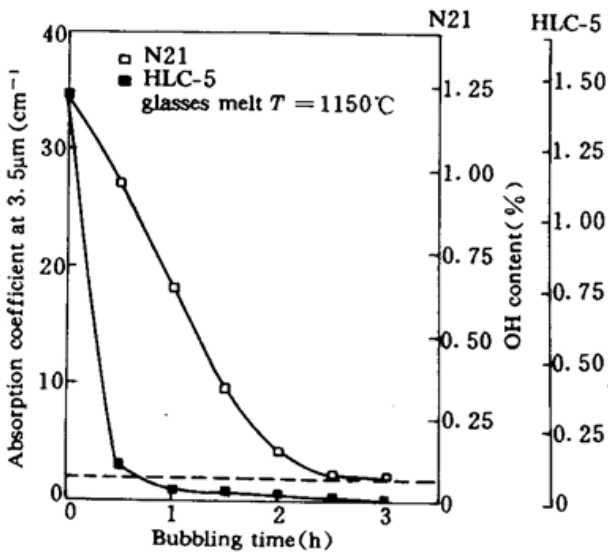


Fig. 3 Variation of absorption coefficient at 3.5 μm due to OH group in  $N_{21}$  and HLC-5 as bubbling time with  $O_2+POCl_3$

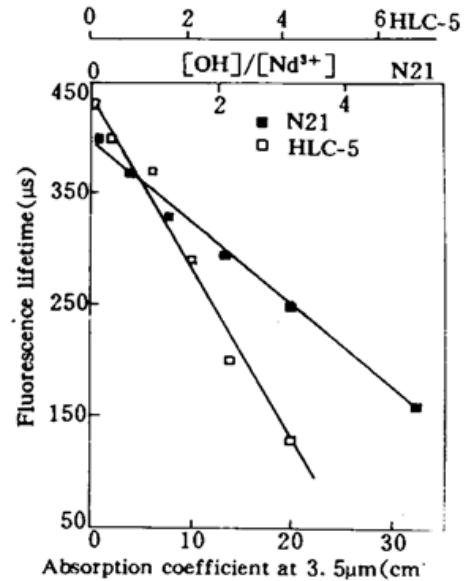


Fig. 4 Relationship between fluorescence lifetime and absorption coefficient at 3.5 μm due to OH group in  $N_{21}$  and HLC-5

Table 1 Variation of removal efficiency of OH group in  $N_{21}$  and HLC-5 as bubbling time with  $O_2+SOCl_2$ ,  $O_2+CCl_4$  and  $O_2+POCl_3$  at melting temperature 1150 °C, 1050 °C

Bubbling time (h)	Removal efficiency of OH group (%)						
	1150 °C	1050 °C	$O_2+SOCl_2$	$O_2+CCl_4$	$O_2+POCl_3$	$N_{21}$	HLC-5
1.0	81	69	81	75	48	48	97
1.5	92	86	92	89	72	72	97
3.0	95	93	95	94	94	94	99

### 3.2 $N_{21}$ 和 HLC-5 型玻璃中 $Nd^{3+}$ 荧光寿命与 OH 基含量的关系

从图 4 可见, HLC-5 和  $N_{21}$  玻璃在 3.5 μm 处的吸收系数与荧光寿命均存在线性关系, 但斜率相差一倍, 分别为 -15.0 和 -7.5, 即 OH 基对  $Nd^{3+}$  的荧光猝灭作用在含碱玻璃 HLC-5 中比在无碱玻璃  $N_{21}$  中要敏感得多。

图 4 中两直线交点处相对应的 3.5 μm 吸收系数和荧光寿命分别为  $4.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $362 \text{ μs}$ 。此时, 根据玻璃中  $Nd^{3+}$  的掺杂浓度 ( $N_{21}$  和 HLC-5 中分别为  $2.68 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ,  $2.01 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ), OH 基含量和玻璃的密度所计算的  $[OH^-]/[Nd^{3+}]$  值, 对  $N_{21}$  为 0.78, HLC-5 为 1.0。

在交点右边, 当  $[OH^-]/[Nd^{3+}]$  值取 1.5, 2.0, 3.0, …… 时, 两种玻璃相对应的荧光寿命分别为 330, 330; 300, 280; 260, 150; …… , 即玻璃中 OH 基的密度为  $Nd^{3+}$  的 1.5 倍时, 在两种玻璃中  $Nd^{3+}$  的荧光寿命相等, 而随着  $[OH^-]/[Nd^{3+}]$  值的增大, HLC-5 玻璃中  $Nd^{3+}$  的荧光寿命以比在  $N_{21}$  中更快的速度下降。

在交点左边, 则呈现不同情况。在  $[OH^-]/[Nd^{3+}] = 0 \sim 1.5$  时,  $Nd^{3+}$  的荧光寿命  $\tau_{N_{21}} < \tau_{HLC-5}$ , 当  $[OH^-]/[Nd^{3+}]$  值越小时, 两者差别越大。  $[OH^-]/[Nd^{3+}]$  值接近零时,  $Nd^{3+}$  在  $N_{21}$  和 HLC-5 玻璃中的荧光寿命分别为 400 和 430 μs。

上述现象的产生,可以认为是由于:

(1) 当玻璃中 OH 基含量较低时, Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命由 Nd<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 之间的相互作用和 Nd<sup>3+</sup> 与基质配位场相互作用所决定。Nd<sup>3+</sup> 之间具有猝灭作用,随着玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 的密度增加,猝灭作用加强<sup>[8,9]</sup>;同时,在无碱玻璃 N<sub>21</sub> 中,与 Nd<sup>3+</sup> 配位的非桥氧离子的外层主要为场强较大的 Ba<sup>2+</sup>,而在含碱玻璃 HLC-5 中,与 Nd<sup>3+</sup> 配位的非桥氧离子的外层,有相当数量的 Ba<sup>2+</sup> 被场强较小的碱金属离子 R<sup>+</sup> 取代, Ba-O 的相互作用比 R-O 强,更容易接受 Nd<sup>3+</sup> 的无辐射能量传递<sup>[10]</sup>;因此,荧光寿命  $\tau_{N_{21}} < \tau_{HLC-5}$ 。

(2) 随着玻璃中 OH 含量增加, [OH<sup>-</sup>]/[Nd<sup>3+</sup>] > 1.5 时,在玻璃结构中易于移动的 OH 基将部分取代玻璃网络中原来与 Nd<sup>3+</sup> 配位的非桥氧位置而直接与 Nd<sup>3+</sup> 配位, OH<sup>-</sup>-Nd<sup>3+</sup> 间相互作用的无辐射能量转移将起主导作用。在这种情况下,基质的影响主要取决于基质离子与 OH 基相互作用的强度。在 N<sub>21</sub> 玻璃中,与 OH 基相邻近的主要为 Ba<sup>2+</sup>,而在 HLC-5 中主要为 R<sup>+</sup>。与 Ba-O 相比, R-O 相互作用较弱,则对 OH 基的作用较强<sup>[11]</sup>,更容易接受来自 OH 基的能量传递,这促进了 Nd<sup>3+</sup> 向 OH 基的无辐射能量转移。

因而,与 N<sub>21</sub> 玻璃相比, OH 基对 HLC-5 玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命的影响要敏感得多。

### 3.3 RAP 法除水前后玻璃激光性能和物理性质的比较

3.3.1 除水前, N<sub>21</sub> 和 HLC-5 型激光玻璃的荧光寿命分别为 185  $\mu$ s, 80  $\mu$ s, 采用普通工艺除水, 荧光寿命不超过 300  $\mu$ s, 采用上述 RAP 法除水后, N<sub>21</sub> 和 HLC-5 的荧光寿命分别可达到 400  $\mu$ s, 430  $\mu$ s, 量子效率可提高 30~40%。

3.3.2 除水前后玻璃物理性质如表 2 所示。

Table 2 Relationship between content of OH group in different system glasses and physical properties

Glass type	Content of OH group (%)	Softening temperature (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Expansion coefficient ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )
N <sub>21</sub>	1.21	526	3.35	138
	0.02	559	3.33	116
HLC-5	1.15	468	2.87	130
	0.01	475	2.86	121

## 4 结 论

4.1 在相同条件下,磷酸盐激光玻璃 RAP 法除水,气相反应剂的作用大小按下列顺序  
SOCl<sub>2</sub> > CCl<sub>4</sub> > POCl<sub>3</sub>;

4.2 玻璃组成对 RAP 法除水速率有很大影响,在同样条件下, R<sub>2</sub>O-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统玻璃除水速率比 BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 大三倍;提高熔炼温度有利于水的去除。

4.3 在 HLC-5 玻璃中 OH 基对 Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命的影响比在 N<sub>21</sub> 玻璃中更敏感。

4.4 采用 RAP 法除水, N<sub>21</sub> 和 HLC-5 型玻璃中 Nd<sup>3+</sup> 荧光寿命分别可达 400  $\mu$ s 和 430  $\mu$ s, 量子效率可明显提高。

4.5 随着玻璃中 OH 基含量减少,磷酸盐玻璃的一系列物理性质发生变化,如软化点升高,膨胀系数下降,密度减小。

## 参 考 文 献

- 1 D. C. Brown, S. D. Jacobs. Laser Induced Damage in Optical Materials. NBS special publication, 1977. 509
- 2 干福熹. 无机玻璃中钕离子  $Nd^{3+}$  的能量转移过程(I, I). 科学通报, 1978, (12): 723; 1979, (2): 59
- 3 陈述春. 玻璃中  $Nd^{3+}$  离子  ${}^4F_{3/2}$  态的多声子弛豫及电子-声子相互作用. 物理通报, 1981, (29): 624
- 4 姜中宏, 宋修玉, 张俊洲. 磷酸盐激光玻璃的研究. 硅酸盐, 1980, (3): 3
- 5 G. A. C. M. Spierings. The near infrared absorption of water in glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1982, 23(4): 101
- 6 R. V. Adams. Infrared absorption due to water in glasses; Some experiments on the removal of water from glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1981, 2(2): 39, 50
- 7 Dunshui Zhuo, Genfu Qi, Baoling Peng. Determination of water content in phosphate laser glass. *Chinese Physics-Lasers*, 1986, 13(3): 213
- 8 F. Charles. Rapp. Laser glasses. CRC Handbook of Laser Science and Technology. CRC Press. Inc., 1986. 355
- 9 干福熹. 现代玻璃科学技术(下). 第二十一章: 激光玻璃. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 208
- 10 干福熹, 姜中宏, 蔡英时. 受激光发射论文汇编(一);  $Nd^{3+}$  激活的受激光发射器态工作物质的研究. 北京: 科学出版社, 1964. 45
- 11 干福熹, 姜中宏, 肖浩延. 中国科学院上海光学精密机械研究所研究报告集(二); 无机玻璃基质对  $Nd^{3+}$  离子光谱和发光特性的影响, 1974. 69

## Investigation on Removal of OH Group in $BaO-P_2O_5$ and $R_2O-BaO-P_2O_5$ System Phosphate Laser Glasses by Means of RAP Method

Jiang Chun Zhang Junzhou Zhuo Dunshui

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

**Abstract** The effects of melting temperature and chemical reaction agents( $CCl_4$ ,  $SOCl_2$  and  $POCl_3$ ) on removal rates of OH group in  $BaO-P_2O_5$  and  $R_2O-BaO-P_2O_5$  system Phosphate Laser Glasses are investigated. Relationship between the content of OH group and the fluorescence lifetime of  $Nd^{3+}$  in these glasses is discussed. Moreover, laser properties and physical properties of these glasses before and after OH group is removed by RAP method are compared.

**Key words** phosphate laser glass, RAP method, chemical reaction agent, removal of water