

文章编号: 0258-7025(2004)06-0654-05

# 脉冲氙灯用截紫外石英玻璃管性能的研究

李海兵, 胡丽丽, 林文正, 陈小春, 蒋宝财

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 研究了不同  $\text{CeO}_2$  浓度掺铈石英玻璃的光谱性能和机械强度, 制备了几种不同杂质 ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) 含量的掺铈石英玻璃管, 并且这些掺铈石英玻璃管用相同的工艺研制成大功率脉冲氙灯。对掺铈石英玻璃管的光谱性能、机械性能和热学性能进行了测试, 并测试了脉冲氙灯放电的极限负载能量。通过对比实验表明, 掺入适量的  $\text{CeO}_2$  等杂质的掺铈石英玻璃管可以吸收氙等离子体的 320 nm 左右的近紫外辐射, 改善脉冲氙灯的辐射光谱。但  $\text{CeO}_2$  等杂质的掺入降低了掺铈石英玻璃管的机械强度, 导致掺铈石英玻璃管脉冲氙灯的极限负载能量比纯石英玻璃管脉冲氙灯有差距, 影响了掺铈石英玻璃管脉冲氙灯的使用寿命。因此, 有必要研制一种既能吸收氙等离子体的 320 nm 左右的紫外辐射, 又具有高强度的脉冲氙灯管壁材料。

**关键词** 玻璃材料; 掺铈石英玻璃管; 光谱; 压力; 辐射光谱; 脉冲氙灯

中图分类号 TN 245 文献标识码 A

## Study on Properties of Cerium-Doped Silica Glass Tube for Xenon Flash Lamp

LI Hai-bing, HU Li-li, LIN Wen-zheng, CHEN Xiao-chun, JIANG Bao-cai

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** In this paper, the absorption spectra and mechanical strength of Ce-doped silica glasses with different concentrations are studied. Several kinds of Ce-doped silica glass tubes with different impurity (such as  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) are made, and high-power xenon flashlamp are made by these tubes with same procedures. The spectral, mechanical strength and thermal properties of the Ce-doped silica glass tubes are measured and the explosion energy of xenon flashlamps are also tested. By comparative experiments it is found that silica glass doped with proper amounts of  $\text{CeO}_2$  can strongly absorb ultraviolet radiation of xenon plasma at 320 nm and improve the radiation spectra of xenon flashlamps. But because dopping  $\text{CeO}_2$  in silica glass reduces mechanical strength of silica glass tubes, the explosion energy of xenon flashlamps made of Ce-doped silica glass tubes is lower than that of silica glass tubes xenon flashlamp, and the life time of flashlamp is decreased. So it is necessary to develop new materials which can not only absorb ultraviolet radiation of xenon plasma at 320 nm but also have excellent mechanical strength.

**Key words** glass material; cerium-doped silica glasses tube; spectrum; pressure; radiation spectra; xenon flash tube

### 1 引 言

随着我国大功率激光器神光 II 和神光 III 装置的建设, 对于固体激光工作物质的抽运光源——脉冲

氙灯提出了更高的要求。一方面希望增强氙灯灯管的机械强度和抗冲击强度, 从而提高脉冲氙灯的负载能量和增加氙灯的寿命; 另一方面要求改善氙灯的辐射光谱, 使其与工作物质很好地匹配, 并减少工

收稿日期: 2003-08-20; 收到修改稿日期: 2003-12-16

基金项目: 国家 863-804 项目资助课题。

作者简介: 李海兵(1975—), 男, 中国科学院上海光学精密机械研究所硕士研究生, 主要从事脉冲氙灯石英玻璃管材料性能和脉冲氙灯性能的研究。E-mail: lhb184@tom.net

作物质内因氙灯辐射造成的色心等缺陷<sup>[1,2]</sup>。

纯石英玻璃管脉冲氙灯的辐射光谱与激光工作物质的吸收光谱不能很好地匹配,而且氙等离子体在 300 nm 左右的近紫外辐射会使钽玻璃产生内部缺陷,降低钽玻璃的使用寿命。为了使抽运光源与激光工作物质的光谱可以较好地匹配,国内外都做了很多工作。在氙灯的管壁材料——石英玻璃中掺入适当杂质可以改变石英玻璃的透过光谱从而改善脉冲氙灯的辐射光谱。在石英玻璃中均匀掺入适量的 CeO<sub>2</sub>,制得的掺铈石英玻璃可以截除氙灯光谱中的紫外部分。

## 2 实验与结果

### 2.1 掺铈石英玻璃的制备

目前,熔制石英玻璃常用的工艺方法有气炼二步法、电阻炉法和电连熔法等三种<sup>[2]</sup>。我们使用高纯石英材料为基础原料,分别加入不同含量的杂质(CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>),采用比较成熟的气炼二步法工艺制作掺铈石英玻璃管。气炼二步法熔制石英玻璃管的工艺分为两步进行,第一步是制备石英玻璃坨料又称打坨;第二步是拉制玻璃管。打坨是利用氢氧焰或等离子体火焰产生的热量使石英原料颗粒逐层融化在载体上并不断长大制得透明石英玻璃坨料;石英玻璃管的拉制是把石英玻璃坨料冷加工制作成管状毛坯,再把管状毛坯置于高频或石墨拉管炉中拉制成适当尺寸的玻璃管。

### 2.2 掺铈石英玻璃截紫外的机理分析

玻璃中的各种杂质离子具有特征波长的吸收带(如:玻璃中的 OH<sup>-</sup>在 2750 nm 处具有吸收峰),不同杂质的掺入会使玻璃具有不同的光谱特性。高纯石英玻璃具有优异的光谱特性,在 180~4700 nm 波长范围内具有高的透过率<sup>[3]</sup>。但如果在石英玻璃中掺入少量的氧化铈,掺铈石英玻璃仍是无色的,并在 320 nm 产生强烈的吸收峰,因而,掺铈石英玻璃紫外透过率将大大降低。玻璃中铈离子以 Ce<sup>3+</sup>或 Ce<sup>4+</sup>形态存在,Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>离子的吸收光谱带都在紫外波段,而且铈离子的任何价态的氧化物在可见光区都没有吸收峰,因此,石英玻璃中含有一定浓度的 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>离子后,它的紫外透过率大大降低而可见光区域的透过性能不受大的影响<sup>[3~7]</sup>。

同时,为了提高掺杂的均匀性,需要掺入适量的中间氧化物如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以促进氧化铈与石英玻璃融合。石英玻璃中氧化铈的含量对其光谱特性有很大

的影响。随氧化铈含量的增加,掺铈石英玻璃对 320 nm 左右近紫外吸收越强烈,并且吸收限向长波方向移动。但是,由于氧化铈的加入一定程度上破坏了石英玻璃较完整的网络结构,因此掺铈石英玻璃的强度有一定的降低。

### 2.3 掺铈石英玻璃性能测试分析

#### 2.3.1 玻璃组成

玻璃组成见表 1,表中玻璃的杂质含量是用 ICP 测试方法精确测量的结果。

表 1 玻璃中的杂质含量(wt.-%)

Table 1 Concentration of impurity in the glass (wt.-%)

Impurity	CeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1#	0.052	0.032	0.018
2#	0.110	0.093	0.035
3#	0.200	0.110	0.081

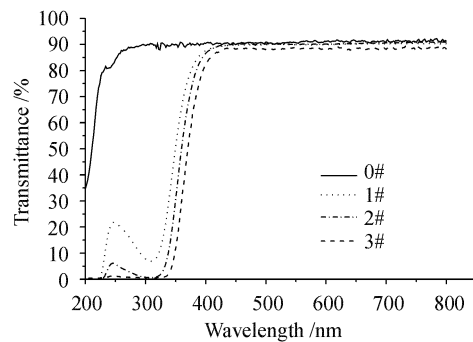


图 1 不同掺铈浓度的石英玻璃 200~800 nm 透过曲线

Fig. 1 Transmittance of Ce-doped silicate glasses

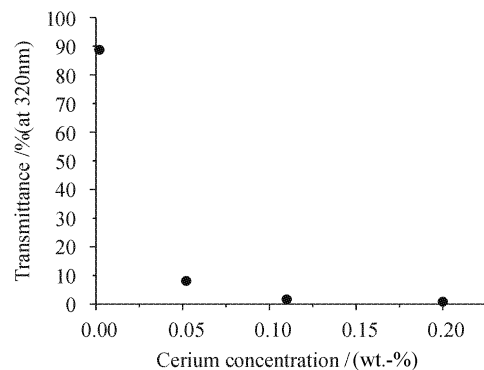


图 2 不同 CeO<sub>2</sub> 含量石英玻璃在 320 nm 的透过率

Fig. 2 Transmittance of Ce-doped silicate glass at 320 nm

#### 2.3.2 掺铈石英玻璃光谱的测试

采用 UV/VIS/NIR SPECTROMETER 光谱仪测试了 1#, 2#, 3# 掺铈石英玻璃和高纯石英玻璃(0#)200~800 nm 的透过曲线(图 1),样品厚度均为 2.5 mm。图 2 为不同 CeO<sub>2</sub> 含量掺铈石英玻璃

320 nm 处的透过率。由图 1,2 可知,在纯石英玻璃中掺入微量的  $CeO_2$  可使石英玻璃对 320 nm 左右的近紫外辐射产生强烈的吸收,大大降低石英玻璃的紫外透过率;而对波长大于 400 nm 的可见光区域的透过率与纯石英玻璃只有微小的变化。随着掺铈浓度的增加,石英玻璃在 200~320 nm 处的吸收不断增强,而且吸收限向长波方向移动。 $CeO_2$  含量为  $2000 \times 10^{-6}$  的 3# 掺铈石英玻璃在 200~340 nm 的透过率低于 5%,作为脉冲氙灯的管壁材料可大大吸收氙等离子体的 320 nm 左右的近紫外辐射,满足固体激光工作物质钕玻璃对抽运光源辐射光谱

的要求。

### 2.3.3 掺铈石英玻璃管耐内压力性能

耐内压力是玻璃管的一个重要性能,表征玻璃管的机械强度和抗冲击性能。按照石英玻璃管耐内压力检验方法的国家标准对掺铈石英玻璃管的耐内压力性能进行了测试,耐内压力性能是利用静电设备向石英玻璃管内缓缓注入液体(例如水)直至石英玻璃破碎时所能承受的压力。实验采用 3# 玻璃拉制的掺铈石英玻璃管,灯管外径为 37 mm,壁厚为 2.5 mm。经多次实验,统计结果列于表 2。

表 2 石英玻璃管耐内压力实验数据表(○:石英玻璃管完好;☆:石英玻璃管炸裂)

Table 2 Pressure experiments of silicate glasses tube (○: silicate glass is integrated; ☆: silicate glass is cracked)

Number	Specification /mm	Material	Pressure / (kg/cm <sup>2</sup> )					
			10	20	30	40	50	60
4	φ 37×2.5	Ce-doped silicate glass tube	○	○	○	○	☆	
5	φ 37×2.5	Ce-doped silicate glass tube	○	○	○	○	☆	
6	φ 37×2.5	Ce-doped silicate glass tube	○	○	○	○	☆	
7	φ 37×2.5	Silicate glass tube	○	○	○	○	○	☆ When 75
8	φ 37×2.5	Silicate glass tube	○	○	○	○	○	☆ When 65
9	φ 37×2.5	Silicate glass tube	○	○	○	○	○	☆ When 65

表 3 热稳定性实验

Table 3 Experiments of thermal stability

Material	Temperature $T = 1100^\circ\text{C}$
Silicate glasses tube	Three times, glasses tube integrated
Ce-doped silicate glasses tube	Three times, glasses tube integrated

由以上结果可知,掺铈石英玻璃管的耐内压力性能明显比纯石英玻璃管差,由以上数据计算:掺铈  $2000 \times 10^{-6} CeO_2$  的掺铈石英玻璃管的耐内压力比纯石英玻璃管约降低 30%。根据查哈里阿生(Zachariasen)玻璃结构自由网络理论,石英玻璃的基本结构单元是  $[SiO_4]$  四面体, Si 原子处于四面体的中心,氧原子处于四面体的四个顶点。相邻的四面体由顶点处的桥氧联结起来,形成一个三维网络结构。这种比较完整的三维网络结构使得石英玻璃的机械强度比其他玻璃的强度大<sup>[8~10]</sup>。由于少量  $CeO_2$  等杂质的掺入必然会使石英玻璃中的氧桥发生断裂,一定程度上破坏了纯石英玻璃比较完整的三维网络结构,使得掺铈石英玻璃的强度比纯石英玻璃的强度有所下降。

### 2.3.4 掺铈石英玻璃管的热稳定性

将 φ 20 mm×1.5 mm 长为 70 mm 的纯石英玻

璃管和 φ 20 mm×2.0 mm 长 70 mm 的 3# 掺铈石英玻璃管各 3 个样品,在  $1100 \pm 10^\circ\text{C}$  的电炉内灼烧 15 min,迅速放入  $20^\circ\text{C}$  的冷水中。重复三次,观察石英玻璃管的情况,实验结果见表 3。

表 3 中实验结果表明,掺铈石英玻璃热稳定性与纯石英玻璃的热稳定性相当,没有明显的下降。

### 2.3.5 掺铈石英玻璃管和纯石英玻璃管脉冲氙灯放电实验

在相同的条件下采用电感电容放电回路进行氙灯的放电实验,测试 3# 掺铈石英玻璃管脉冲氙灯和纯石英玻璃管脉冲氙灯的极限负载能量值和掺铈脉冲氙灯的辐射光谱。实验采用如图 3 所示的电感(L)电容(C)放电回路<sup>[11]</sup>,实验条件: $L = 180 \mu\text{H}$ ,  $C = 634.4 \mu\text{F}$ ,灯的型号:φ 20 mm×380 mm。注入脉冲氙灯的能量按下列公式计算

$$E_0 = \frac{1}{2} CV^2$$

表 4 脉冲氙灯的极限负载实验

Table 4 Limited-loading energy experiments of xenon-flashlamp

Material of tube	Voltage /kV	Park value of current /A	Width of the pulse ( $T_{1/3I}$ ) / $\mu s$	$E_0$ /J	Result of experiment
Ce-doped silicate glasses tube	9.1	10083	850	26267	Xenon-flashlamp was exploded
Ce-doped silicate glasses tube	8.8	9760	900	24564	The whole tube was white
Ce-doped silicate glasses tube	9.3	10740	875	27435	Part of tube was white and some stripes
Silicate glasses tube	9.3	10961	875	27435	The tube is nice

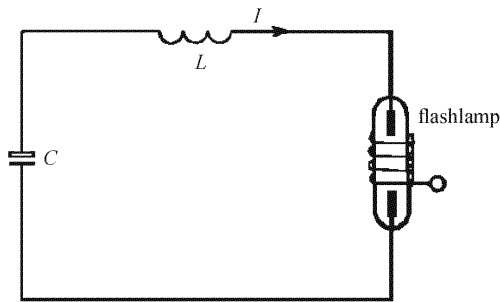


图 3 电感电容放电回路

Fig. 3 Discharge circuit with capacitance and inductance

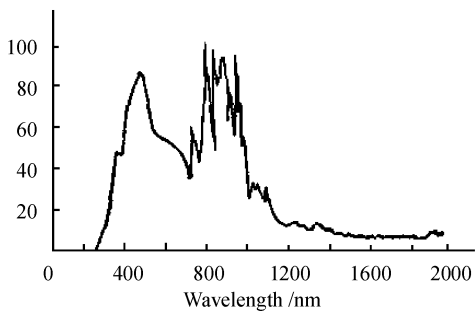


图 4 脉冲氙灯的辐射光谱分布曲线

Fig. 4 Radiation spectra of xenon-flashlamp

其中,  $C$  为放电电容(F);  $V$  为放电电压(V);  $E_0$  为放电储能(J)。实验结果列于表 4。

由实验结果可知, 掺铈石英玻璃管脉冲氙灯的极限负载能量与纯石英玻璃管脉冲氙灯的极限负载能量有一定的差距, 在相同的充放电条件下, 掺铈管脉冲氙灯的使用寿命将有所下降。

纯石英玻璃管脉冲氙灯的辐射光谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 脉冲氙灯在 300~1100 nm 有较强的连续辐射, 但能被钕玻璃所吸收的部分并不大, 钕玻璃的吸收光谱曲线见图 5。从图 5 可以看出, 钕玻璃在 360, 520, 580, 740, 810 和 880 nm 附近有几个较强的吸收带<sup>[12]</sup>, 这些吸收带以外的氙灯辐射则不能充分利用, 并且 300 nm 左右的近紫外辐射会使钕玻璃内部产生缺陷, 从而对激光器产生不良影响。

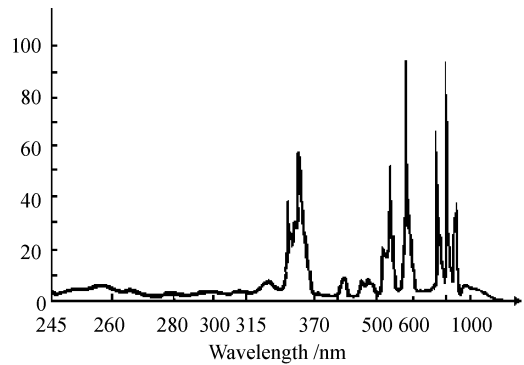


图 5 钕玻璃吸收光谱图

Fig. 5 Absorption spectra of Nd-glasses

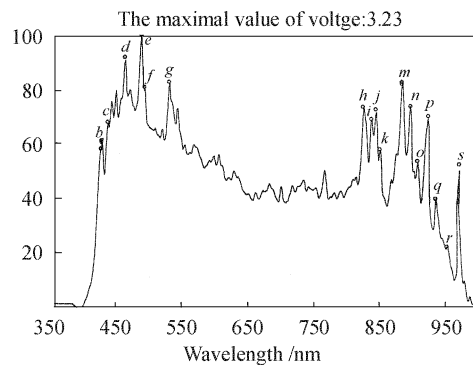


图 6 掺铈脉冲氙灯辐射光谱分布曲线

Fig. 6 Radiation spectra of xenon-flashlamp with Ce-doped tube

用单色光谱仪和 CCD 测试了掺铈脉冲氙灯的辐射光谱, 辐射光谱分布曲线如图 6。从图 6 可知, 掺铈石英玻璃脉冲氙灯的辐射光谱在 520, 580, 740, 810 和 880 nm 附近都有较强的辐射, 与钕玻璃的吸收带较好地匹配。而与图 4 比较可以看出, 掺铈石英玻璃灯管可吸收氙等离子体的紫外辐射, 使掺铈石英玻璃脉冲氙灯的辐射光谱短波限从 300 nm 向长波方向移动到接近 400 nm, 从而消除了 300 nm 左右的近紫外辐射对钕玻璃的破坏作用, 保护了激光工作物质。

### 3 结 论

纯石英玻璃中掺入适量氧化铈可以使石英玻璃对 320 nm 左右近紫外辐射的吸收大大增加。掺入  $2000 \times 10^{-6}$  氧化铈的石英玻璃近紫外区的透过率可以低于 5% (样品厚度为 2.5 mm)。通过实验可知, 掺铈石英玻璃的抗热冲击性能与纯石英玻璃管相当; 但是, 掺铈石英玻璃的机械强度和抗冲击强度相对纯石英玻璃有一定程度的下降,  $\text{CeO}_2$  含量为  $2000 \times 10^{-6}$  的掺铈石英玻璃管的耐内压力比纯石英玻璃管约降低 30%, 因而, 掺铈石英玻璃脉冲氙灯极限负载能量比纯石英玻璃管脉冲氙灯有明显差距。同时, 实验证明掺铈石英玻璃脉冲氙灯的辐射光谱与铈玻璃的吸收带能较好地匹配, 而且掺铈石英玻璃可吸收氙等离子体的紫外辐射, 消除了 300 nm 左右近紫外辐射对铈玻璃的损坏作用, 保护了激光工作物质。

掺铈石英玻璃管能吸收氙等离子体的 320 nm 左右的紫外辐射, 但会导致脉冲氙灯的极限负载能量和抗冲击性能一定程度的下降, 大大影响了脉冲氙灯的使用寿命。

#### 参 考 文 献

- 1 Kunio Yoshida, Yoshiaki Kato, Hidetsugu Yoshida *et al.*. Prediction of flash lamp explosion by stress measurements [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1984, **55**(9):1415~1420
- 2 Silica glasses editors. Silica Glasses [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1971
- 3 Cao Zhifeng. Special Optical Glasses [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1993
- 4 曹志峰. 特种光学玻璃[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1993
- 4 Gu Zhenan. Spectroscopic properties of doped silica glasses [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1982, **49**:337~345
- 5 R. Reisfeld, H. Minti, A. Patra *et al.*. Spectroscopic properties of cerium in glasses and their comparison with crystals [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**:2143~2150
- 6 Renata Reisfeld, Amitava Patra, Gerard Penczer *et al.*. Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses [J]. *Optical Materials*, 1999, **13**:81~88
- 7 M. Nikl, J. A. Mares, E. Mihokova *et al.*. Radio- and thermoluminescence and energy transfer processes in  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ )-doped phosphate scintillating glasses [J]. *Radiation Measurements*, 2001, **33**:593~596
- 8 R. J. Bell, P. Dean. The Configuration entropy of vitreous silica in the random network theory [J]. *Phys. and Chem. Glasses*, 1968, **9**(4):125~127
- 9 J. H. Konnert, J. Karle. Crystalline ordering in silica and germania glasses [J]. *Science*, 1973, **179**:177~179
- 10 P. Balta, E. Balta. Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1983
- P. 贝尔塔, E. 贝尔塔, 侯立松 等译. 玻璃物理化学导论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983
- 11 Department of Light Sources and Illumination. Theory of Electric Light Source [M]. Shanghai: Shanghai People's Press, 1976
- 复旦大学电光源实验室. 电光源原理[M]. 上海: 上海人民出版社, 1976
- 12 Xie Hongji, Yuan Yisong. Neodymium glasses [J]. *Glass and Enamel.*, 1984, **12**(4):1~9
- 谢鸿玑, 袁怡松. 钕玻璃[J]. 玻璃与搪瓷, 1984, **12**(4):1~9