

文章编号: 0258-7025(2007)08-1146-05

CuO, CuCl 对 P₂O₅-ZnO-Na₂O 玻璃性质的影响

赵凤刚^{1,2}, 汪国年¹, 胡丽丽¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 包边技术是提高大尺寸激光玻璃饱和增益系数的关键。为获得优质包边玻璃,以 CuO 和 CuCl 分别作为 Cu²⁺ 的引入物质,采用传统的玻璃熔制方法,研究了 Cu²⁺ 掺杂量和不同引入物质对 P₂O₅-ZnO-Na₂O 体系玻璃形成区、析晶稳定性、物化性能以及吸收系数的影响。研究表明,CuO 和 CuCl 都能增大 P₂O₅-ZnO-Na₂O 体系的玻璃形成区、提高玻璃样品的析晶稳定性。玻璃样品的吸收系数随 Cu²⁺ 掺杂浓度的增加而明显增大,当 Cu²⁺ 掺杂摩尔分数达到 6% 时,样品在 1053 nm 处的吸收系数为 59.46 cm⁻¹,基本上达到了饱和状态。

关键词 材料;包边玻璃;磷酸盐玻璃;寄生振荡;吸收系数

中图分类号 TQ 171.73⁺⁵ **文献标识码** A

Effect of CuO, CuCl on Properties of P₂O₅-ZnO-Na₂O Glasses

ZHAO Feng-gang^{1,2}, WANG Guo-nian¹, HU Li-li¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Edge-cladding is a key factor in improving saturated small signal gain coefficient of large laser glass. Two kinds of compound, CuO and CuCl, are used as the original materials of Cu²⁺. The effects of Cu²⁺ doping content and different original material on glass forming-regions, crystallization stability, physical and chemical properties and absorption coefficient of P₂O₅-ZnO-Na₂O glasses are studied. The results reveal that both CuCl and CuO can enlarge the glass forming-regions and improve the crystallization stability. The absorption coefficient is improved greatly with the content rise of Cu²⁺, it reaches 59.46 cm⁻¹ at 1053 nm with CuCl mole percent of 6%, and is almost a maximal value.

Key words materials; edge-cladding glass; phosphate glasses; parasitic oscillation; absorption coefficient

1 引言

惯性约束核聚变、强场物理和 X 射线激光等的研究是当今重大基础科研课题,有着重要的研究意义和国防应用价值。作为驱动器的主放大器是高功率固体激光器的关键组成部分,其中用作高功率激光器装置工作物质的激光玻璃,其性能依赖于三个要素:1) 优良的光谱与发光特性;2) 高的光学均匀性、长的荧光寿命和低激光损耗;3) 对激光能量的有效放大能力。磷酸盐激光玻璃可以很好地满足前两项要求,而要实现激光能量的有效放大除了受

钕玻璃的受激发射截面和荧光寿命的影响外,还取决于对片状激光玻璃放大器中放大自发辐射 (Amplified Spontaneous Emission, ASE) 寄生振荡的抑制程度^[1,2]。寄生振荡的存在,会大大降低激光放大器的输出效率。Swain 等^[3]认为,在垂直于光路方向的激光玻璃侧边匹配以吸收放大自发辐射的吸收介质,可以大幅度提高放大器的增益系数。朱从善等^[4]研制了与磷酸盐钕激光玻璃相匹配的低熔点硼铅硅酸盐玻璃,以铜离子作为吸收 1053 nm 放大自发辐射的吸收剂。采用粉末烧结的方法在磷酸盐钕玻璃片的周边形成一薄玻璃吸收层,有效地

收稿日期:2007-01-29; 收到修改稿日期:2007-03-30

基金项目:国家自然科学基金(60607014)资助项目。

作者简介:赵凤刚(1976—),江苏人,博士研究生,主要从事激光玻璃和光学玻璃方面的研究。E-mail:zhao_fg@126.com

导师简介:胡丽丽(1963—),女,江西人,研究员,博士生导师,目前从事激光玻璃及新型光功能玻璃材料的研究。

E-mail:hulili@laserglass.com.cn

抑制了 400 mm×200 mm×40 mm 尺寸椭圆形 N₂₁ 型激光玻璃放大器寄生振荡的产生, 已成功地运用于神光 II 装置, 这种方法称为“硬包边”。在朱从善等^[1]研制的硼铅硅酸盐玻璃系统中, Cu²⁺ 需以 CuCl 形式引入。在玻璃熔制过程中, 大部分的 Cu⁺ 已经通过氧化还原反应生成了 Cu²⁺, 如果直接以 CuO 形式引入, 则很容易成为玻璃液中的结晶中心而使玻璃析晶。在玻璃熔制过程中, 并不是所有的 Cu⁺ 都能转化成 Cu²⁺, 还有部分铜离子以 Cu⁺ 的形式存在。玻璃的结构和性质随不同价态铜离子的比例而发生变化。不同价态铜离子的比例, 则与玻璃基质的组分、玻璃的熔化条件、化学添加剂以及玻璃热处理等有关^[5]。

包边玻璃除必须具有吸收 1053 nm 光的能力、低的玻璃转变温度、良好的化学稳定性以外, 其折射率和热膨胀系数必须与基体激光玻璃一致, 同时具有良好的抗析晶能力^[6,7]。因此, 研究铜离子的引入方式对包边玻璃性质的影响和包边玻璃的设计具有重要的意义。本文研究了不同铜离子引入方式下 P₂O₅-ZnO-Na₂O 体系的玻璃形成区、析晶稳定性、物化性质以及吸收系数的变化规律。

2 实验方法

2.1 玻璃制备

所有原料为分析纯, 以 P₂O₅, H₃BO₃, NaH₂PO₄, Na₂CO₃, Al(H₂PO₄)₃, Zn(H₂PO₄)₂, CuCl, CuO 的形式引入。相图部分组成对应于相图上的各点, 研

究采用的玻璃组成(摩尔分数)列于表 1。按配方精确称取混合料 50 g, 充分混合, 搅拌均匀后放入石英坩埚中于 300 °C 预加热 30 min, 以除去混合料中的水分。然后将坩埚置于 900~1250 °C 的硅碳棒电炉中熔化 30 min, 澄清后浇入预热好的铁模中。根据测试需要分别制成块状和粉体, 其中块状样品在玻璃转变温度 (T_g) 点附近退火。

2.2 性能测试

玻璃转变温度 (T_g) (PZN1~PZN5)、开始析晶温度 (T_x)、析晶峰值温度 (T_m) 由 NETZSCH STA 409 PC/PG 差热分析仪测定, 加热速率为 10 °C/min, 以 $\Delta T = T_x - T_g$ 表示玻璃的析晶稳定性。玻璃的热膨胀系数 (α)、转变温度 (T_g) (SP1~SP9)、膨胀软化温度 (T_d) 由 NETZSCH DIL 402EP 水平膨胀仪测定, 加热速率为 5 °C/min, 所测玻璃样品尺寸为 5 mm×5 mm×36 mm。玻璃的折射率采用传统的 V-棱镜方法测定。玻璃的化学稳定性通过测定玻璃样品在 70 °C 水中 24 h 后的重量损失来确定, 以溶解速率 (DR) 表示, 单位为 mg·cm⁻²·d⁻¹。透射光谱用 PERKIN-ELMER-LANBDA 900UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试, 测量范围为 300~1500 nm, 测量波长步长为 1 nm。所测玻璃样品加工成 20 mm×10 mm×1 mm 的玻璃片, 玻璃片两面抛光。以上所有测试均在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 P₂O₅-ZnO-Na₂O-CuCl(CuO) 系统的玻璃形成区

图 1 给出了 P₂O₅-ZnO-Na₂O-CuCl(CuO) 系统的大致玻璃形成区。由于当玻璃样品中 P₂O₅ 摩尔分数超过 80% 时, 挥发很严重, 玻璃组分很难得到控制, 因此, 没有给出该区域的成玻情况。由图 1 可知: 1) P₂O₅-ZnO-Na₂O 三元系统具有很宽的玻璃形成区, 在 P₂O₅ 的摩尔分数为 40%~80% 时, 都能形成玻璃。2) CuCl 的加入使玻璃形成区更宽。并且随着 CuCl 含量的增加, 玻璃形成区有增大的趋势。掺 5% 摩尔分数 CuCl 的成玻区域明显宽于掺 2% 摩尔分数 CuCl 的成玻区域, 说明 CuCl 掺量的增加不会减弱 P₂O₅-ZnO-Na₂O 体系的成玻能力, 这有利于包边玻璃吸收系数的调整。3) CuO 的引入, 同样也使玻璃的形成区域变宽, 比较图 1(c) 及图 1(d) 可以看出, 同样掺杂浓度的 CuO 的形成区域要小于 CuCl 的形成区域。说明在 P₂O₅-ZnO-Na₂O 体系中, 铜离子以 CuCl 的形式引入稍好于以 CuO

表 1 P₂O₅-ZnO-Na₂O 玻璃设计组成(摩尔分数, %)

Table 1 Compositions (mole percent, %) of P₂O₅-ZnO-Na₂O glasses

Sample	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CuCl	CuO	Na ₂ O	ZnO
PZN1	60					20	20
PZN2	60			2		20	18
PZN3	60			5		20	15
PZN4	60				2	20	18
PZN5	60				5	20	15
SP1	60	5	2			17	16
SP2	60	5	2	2		17	14
SP3	60	5	2	4		17	12
SP4	60	5	2	6		17	10
SP5	60	5	2	8		17	8
SP6	60	5	2		2	17	14
SP7	60	5	2		4	17	12
SP8	60	5	2		6	17	10
SP9	60	5	2		8	17	8

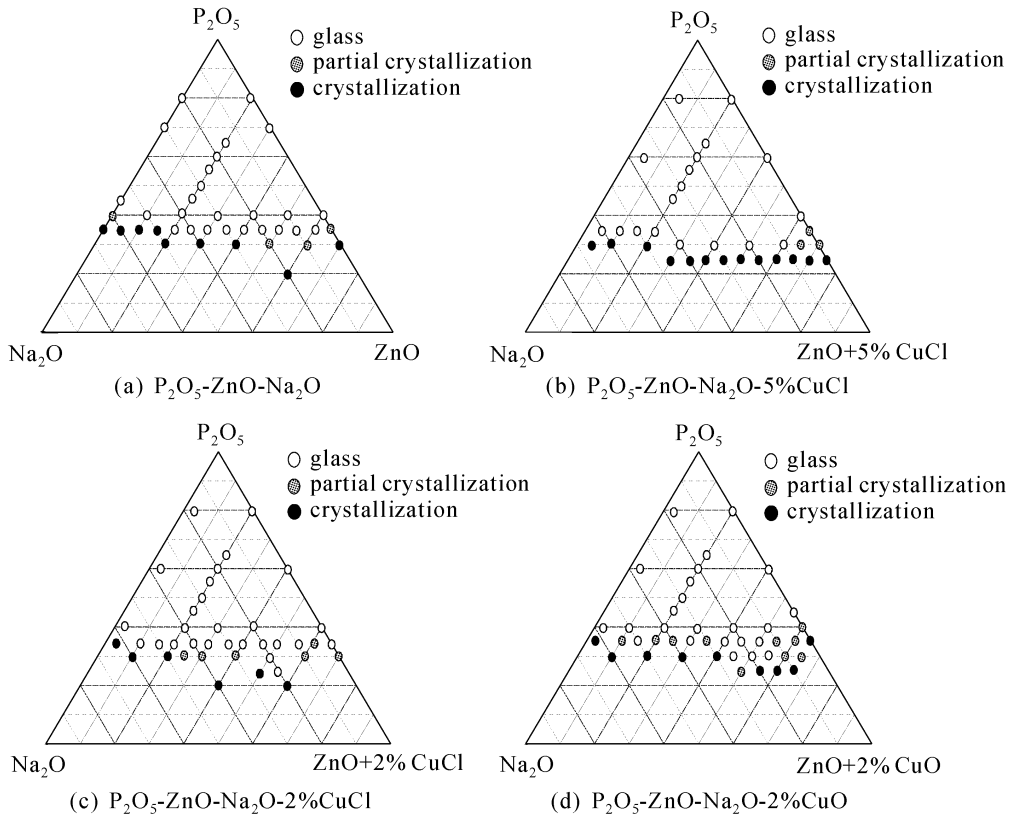


图 1 P₂O₅-ZnO-Na₂O-CuO(CuCl) 系统的玻璃形成区域

Fig. 1 Glass-forming regions of P₂O₅-ZnO-Na₂O-CuO(CuCl) system

的形式引入。

3.2 玻璃的析晶稳定性

玻璃的各特征温度列于表 2。由表 2 可知：1) 样品具有较低的转变温度， $T_g < 277.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，且随 Cu^{2+} 引入量的增加逐渐降低；2) 样品具有极好的析晶稳定性， $\Delta T > 171.8\text{ }^\circ\text{C}$ ，且随着 Cu^{2+} 含量的增加，样品的析晶稳定性有增大的趋势；3) 相对于同等掺杂 CuO 的样品，以 CuCl 的方式引入的样品具有较低的 T_g 和较好的析晶稳定性。

表 2 样品 PZN1~PZN5 的 T_g , T_x , T_m 和 ΔT

Table 2 T_g , T_x , T_m and ΔT of sample PZN1~PZN5

Sample	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_x / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
PZN1	277.5	449.3	476.4	171.8
PZN2	270.2	497.7	525.5	227.5
PZN3	264.4	492.6	513.3	228.2
PZN4	275.2	489.4	517.3	214.2
PZN5	268.9	484.2	509.4	215.3

3.3 玻璃的物化性质

图 2~5 分别为样品 SP1~SP9 的折射率 (n_d)、转变温度 (T_g) 和膨胀软化温度 (T_d)，热膨胀系数 (α) 和化学稳定性 (DR) 随 Cu 掺杂方式和掺杂量的变化情况。

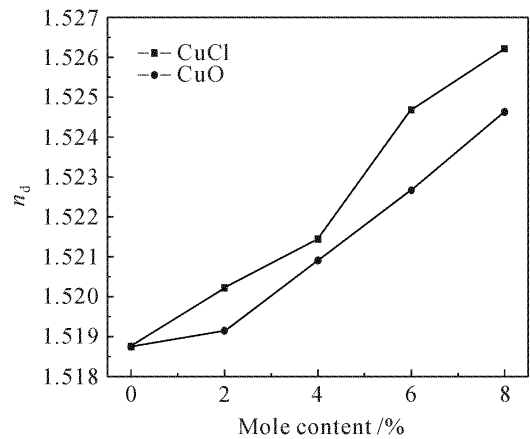


图 2 折射率随 Cu 掺杂量的变化

Fig. 2 Dependence of n_d on Cu content

由图可知，1) 样品的 n_d , T_g , T_d 随 Cu^{2+} 含量的增加线性增大，同等掺杂浓度情况下，以 CuO 形式引入的样品要高于以 CuCl 形式引入的样品。2) 玻璃的 α , DR 随 Cu^{2+} 含量的增加线性降低，同等掺杂浓度情况下，以 CuO 形式引入的样品要低于以 CuCl 形式引入的样品。

包边玻璃折射率的变化如图 2 所示，随着 Cu^{2+} 含量的增加，玻璃的折射率逐渐增大，同等掺杂浓度情况下，以 CuO 形式引入的样品要高于以 CuCl 形

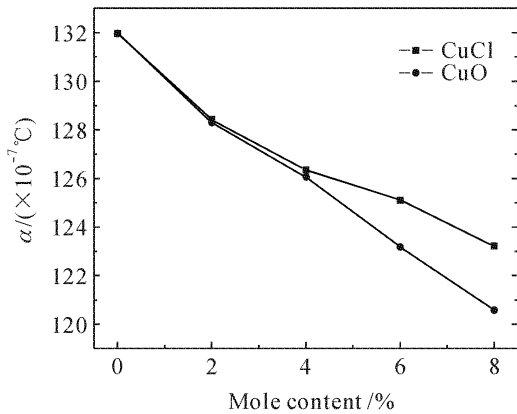


图 3 热膨胀系数(30~300 °C)随 Cu 掺杂量的变化
Fig. 3 Dependence of α (30~300°C) on Cu content

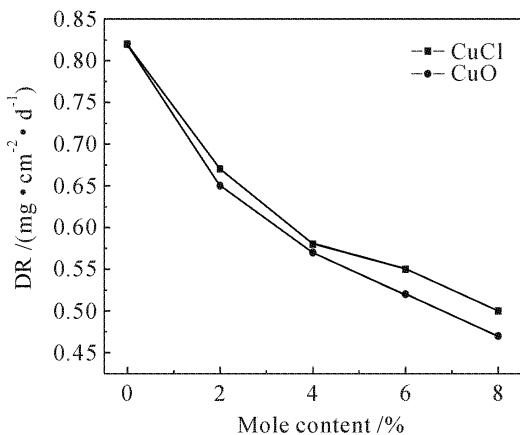


图 4 化学稳定性随 Cu 掺杂量的变化
Fig. 4 Dependence of DR on Cu content

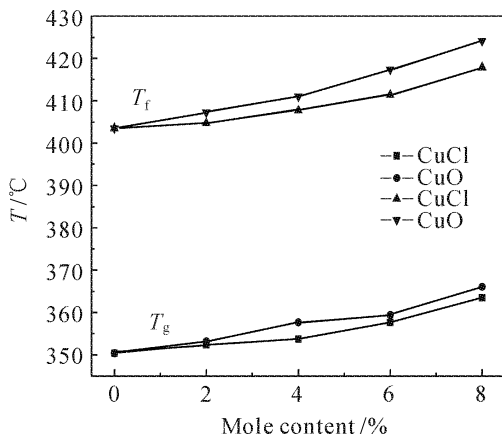


图 5 T_g , T_d 随 Cu 掺杂量的变化
Fig. 5 Dependence of T_g , T_d on Cu content

式引入的样品。干福熹等^[8]认为:玻璃成分对折射率的影响是分子体积和分子折射度两方面影响的总和。玻璃的分子体积标志着结构紧密程度,分子折射度是各组成离子极化程度的总和。当原子价相同的阳离子的半径增加时,分子体积与分子折射度同时上升,前者降低玻璃折射率,而后者使其升高。在玻璃样品中,由于 Cu²⁺ 半径(0.069 nm)和 Zn²⁺ 半

径(0.068 nm)没有明显的区别,因此,极化率对样品折射率没有明显的影响。由于 Cu—O 的键能是 269 kJ/mol,而 Zn—O 的键能是 151 kJ/mol,随着 CuO 含量的增加,键能较大的 Cu—O 逐渐取代了键能较小的 Zn—O,使玻璃结构更加致密,因此,折射率随 CuO 含量的增加线性增加。而 Cu⁺ 具有较大的半径(0.096nm),同时具有较小的电荷,虽然分子体积有所增加,但极化率增加的幅度要大于分子体积增大的幅度,同掺量情况下以 CuCl 形式引入的样品具有较高的折射率。

样品的热膨胀系数和溶解速率随 Cu²⁺ 含量变化如图 3,4 所示,键能较大的 Cu—O 逐渐取代了键能较小的 Zn—O,导致了热膨胀系数和溶解速度随 Cu²⁺ 含量的增加而线性降低。另外由于 Cu⁺ 比 Cu²⁺ 具有更低的场强^[9],同掺量情况下以 CuCl 形式引入的样品具有较高的热膨胀系数和溶解速率。

比较 PZN 和 SP 两个系统可以发现, T_g 随 Cu²⁺ 含量的增加具有不同的变化趋势。Montagne 等^[10]研究了 $x\text{ZnO}-(1-x)\text{NaPO}_3$ 系统,他们认为,当 $x < 15$ 时, Zn²⁺ 主要与 Q² 四面体连接,由于 Zn—O 的键能比较小,基本上与 Na—O 相当, ZnO 的解聚作用要大于补网作用;当 $x > 15$ 时,部分 Zn²⁺ 开始与 Q¹ 四面体连接,体系结构得到了加强, ZnO 的补网作用要大于解聚作用。在 SP 体系中,由于 ZnO 含量较低, ZnO 主要起解聚作用,键强更大的 Cu—O 取代 Zn—O,对网络结构起到了很大的修补作用,体系的 T_g 随 Cu²⁺ 含量的增加逐渐增大。而在 PZN 系统中,由于 ZnO 含量较大, Cu—O 键强的修补作用小于 Zn—O 对体系的修补作用,体系的 T_g 随 Cu²⁺ 含量的增加逐渐减小。对于 CuO 和 CuCl 两种不同的引入方式,由于 Cu²⁺ 比 Cu⁺ 具有更大的场强,所以同掺量下以 CuO 形式引入样品的 T_g 要略高于以 CuCl 形式引入的样品。

3.4 透射光谱和吸收系数

图 6,7 是样品 SP1~SP9 的透射光谱,可以看出,样品在 700~1400 nm 处有强烈的吸收峰,主要是由 Cu²⁺ 引起的, Cu⁺ 在该范围内并没有吸收作用。玻璃样品吸收系数的计算公式为^[11]

$$\beta = \ln(T_0/T)/L, \quad (1)$$

式中 L 为样品的厚度(cm), T_0 为玻璃基质的最大红外透射率, T 为样品在 1053 nm 处对应的透射率。

表 3 是根据(1)式计算得到的玻璃样品 SP2~SP9 的吸收系数。

由表 3 可以看出, 1) 铜离子在 1053 nm 处具有

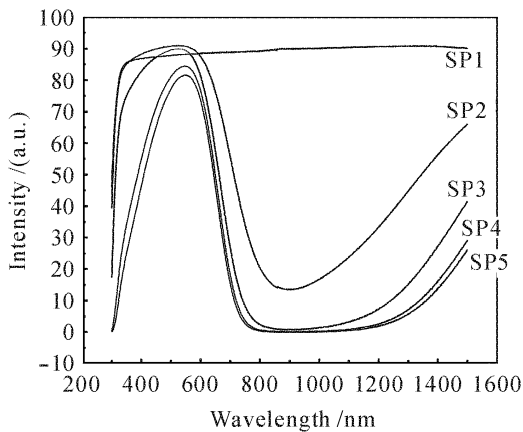


图 6 样品 SP1~SP5 的透射光谱

Fig. 6 Transmission spectra of sample SP1~SP5

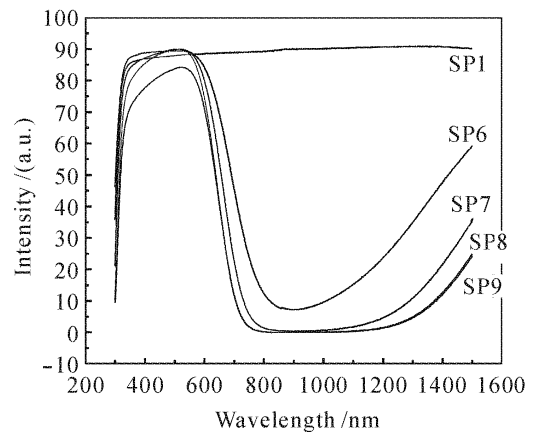


图 7 样品 SP1, SP6~SP9 的透射光谱

Fig. 7 Transmission spectra of sample SP1, SP6~SP9

表 3 样品 SP2~SP9 的吸收系数

Table 3 Absorption coefficient of sample SP2~SP9

Sample	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP8	SP9
%	2CuCl	4 CuCl	6 CuCl	8 CuCl	2 CuO	4 CuO	6 CuO	8 CuO
β/cm^{-1}	14.75	36.64	56.11	56.12	19.62	58.68	59.46	59.47

强烈的吸收,样品在 1053 nm 处的透射率随 Cu^{2+} 含量的增加显著降低。2) 在相同掺杂浓度的情况下,以 CuO 形式引入的样品的吸收系数要略高于以 CuCl 形式引入的样品,这是由于 Cu^{+} 在玻璃熔制过程中没有完全转化为 Cu^{2+} 所致,适当延长玻璃熔制时间,可以得到更高的吸收系数。3) 当 CuCl 的掺杂摩尔分数大于 6% 时,玻璃样品的吸收系数基本上达到饱和状态。

4 结 论

对 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 系统做了比较深入的研究,结果表明:

1) CuCl 和 CuO 都能增大 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 玻璃的形成区域,提高析晶稳定性,以 CuO 方式引入并没有明显的析晶现象。2) CuCl 和 CuO 两种不同的引入方式对样品和物化性能影响略有不同,可以用来轻微调整包边玻璃的物化性能。3) 玻璃的吸收系数随 Cu^{2+} 掺杂浓度的增加而明显增大,当 Cu^{2+} 掺杂摩尔分数达到 6% 时,厚度为 1 mm 样品在 1053 nm 处相应的吸收系数为 $\beta = 59.46 \text{ cm}^{-1}$,基本上达到了饱和状态。

参 考 文 献

- Zhu Chongshan. The study of edge-cladding technics in suppressing parasitic oscillation of phosphate glasses [R]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, 1998. 1~16
朱从善. 抑制片状激光玻璃放大器寄生振荡的贴边技术研究

- [R]. 上海:中国科学院上海光学精密机械研究所, 1998. 1~16
- Jiang Zhonghong. ICF laser glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9):1165~1176
姜中宏. 用于激光核聚变的玻璃[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1165~1176
- J. E. Swain, R. E. Kidder, K. Pettipiece *et al.*. Large-aperture glass disk laser system [J]. *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**(10):3973~3977
- Zhu Chongshan, Zhang Quanxing, Zhou Jinglong *et al.*. Research working report of laser 12# laboratory facility [R]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, 1987. 265~272
朱从善,章泉兴,周金龙等. 激光 12# 实验装置(LF12)研制工作报告[R]. 上海:中国科学院上海光学精密机械研究所, 1987. 265~272
- P. Y. Shih, T. S. Chin. Effect of redox state of copper on the properties of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CuO}$ glasses [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **60**:50~57
- Yoshiyuki Asahara, Kawasaki, Tetsuro Izumitani *et al.*. Sealing glass for laser glass [P]. U. S. Patent; 3885974
- Yoshiyuki Asahara, Kanagawa, Tetsuro Izumitani *et al.*. Sealing method for laser glass [P]. U. S. Patent; 3966448
- Gan Fuxi. Optical and Spectroscopic Properties of Glass [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992. 81~88
干福熹. 玻璃的光学与光谱特性 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 1992. 81~88
- A. Chahine, M. Et-tabirou, M. Elbenaissi *et al.*. Effect of CuO on the structure and properties of $(50 - x/2)\text{Na}_2\text{O-xCuO-(50 - x/2)P}_2\text{O}_5$ glasses [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **84**:341~347
- Lionel Montagne, Gérard Palavit, Rodolphe Delaval. Effect of ZnO on the properties of $(100 - x)(\text{NaPO}_3)\text{-xZnO}$ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **223**:43~47
- Andrei M. Efimov, Tat'yana G. Kostyreva, Galina A. Sycheva. Water-related IR absorption spectra for alkali zinc pyrophosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **238**: 124~142