

doi: 10.3788/gzxb20144301.0116002

掺钕磷酸盐激光玻璃除水工艺

曹亮军¹, 于天来^{1,2}, 邱红¹, 莫大洪¹, 王兆宁¹

(1 成都光明光电有限责任公司, 成都 610100)

(2 电子科技大学 光电信息学院, 成都 610051)

摘 要:利用反应气氛法除水工艺制备了组成为 $64\text{P}_2\text{O}_5-5.9\text{Al}_2\text{O}_3-7.1\text{K}_2\text{O}-19\text{BaO}-4.0\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Wt%) 的掺钕磷酸盐激光玻璃, 研究了 $\text{O}_2 + \text{POCl}_3$ 、 $\text{O}_2 + \text{SOCl}_2$ 两种除水剂的除水效率及同一除水剂在不同除水时间、除水温度、通气流量下对掺钕磷酸盐激光玻璃荧光寿命的影响. 结果表明: POCl_3 的除水效率优于 SOCl_2 ; 通气最初阶段除水速率最快, 且提高除水温度有利于消除水分, 但受熔炼设备和工艺的影响, $1\ 200^\circ\text{C}$ 进行除水更为合适; 延长除水时间、增大通气流量都有助于提高除水效率; 玻璃除水反应效率主要受 OH 基与除水剂界面反应的影响; 荧光寿命随着除水时间的延长而增加, 最后趋于一个稳定值; 通气流量存在最佳值, 实验中通气流量为 $0.8\ \text{L}/\text{min}$ 时较好.

关键词:掺钕磷酸盐激光玻璃; 钕离子; 反应气氛法; 除水工艺; OH 基; 界面反应; 荧光寿命

中图分类号: TN244

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)01-0116002-4

Dehydration Processing in Nd^{3+} -doped Phosphate Laser Glass

CAO Liang-jun¹, YU Tian-lai^{1,2}, QIU Hong¹, MO Da-hong¹, WANG Zhao-ning¹

(1 CDGM Glass limited liability company, Chengdu 610100, China)

(2 School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610100, China)

Abstract: Nd^{3+} -doped phosphate laser glass with the composition of $64\text{P}_2\text{O}_5-5.9\text{Al}_2\text{O}_3-7.1\text{K}_2\text{O}-19\text{BaO}-4.0\text{Nd}_2\text{O}_3$ (Wt%) was prepared by means of reaction atmosphere dehydration process. The dehydration efficiencies of $\text{O}_2 + \text{POCl}_3$ and $\text{O}_2 + \text{SOCl}_2$ were studied, and the influence of identical dehydrator on the fluorescence lifetime of the prepared Nd^{3+} -doped phosphate laser glass with different dehydration time, dehydration temperature and bubbling flux were also analyzed. The results showed that the dehydration efficiency of POCl_3 overmatches SOCl_2 ; the dehydration rate is the fastest at the initial bubbling stage, dehydration temperature raising benefits eliminating moisture; but it's more appropriate to dehydrate under $1\ 200^\circ\text{C}$ due to influence from smelting equipment and process; prolonging the dehydration time and increasing the bubbling flux are beneficial to improving dehydration efficiency; dehydration efficiency of glass is mainly influenced by the interface reaction between OH and dehydrator; fluorescence lifetime is increased with the extension of the dehydrate time and it tends to a stable valve finally; there is an optimum value for bubbling flux that is $0.8\ \text{litres every minute}$ in the experiment.

Key words: Nd^{3+} -doped phosphate laser glass; Neodymium ions; Reaction atmosphere process; Dehydration processing; OH Groups; Interface reaction; Fluorescence lifetime

OCIS Codes: 160.3380; 160.4670; 140.3390

0 引言

掺钕磷酸盐激光玻璃是实现大型高能量 (1.8 MJ), 高功率 (500 TW)^[1] 固体激光器激光增益输

出的必需介质, 也是美国国家点火装置 (National Ignition Facility, NIF) 和我国国防重点工程装置的关键材料^[2-3], 近年来备受国内外研究关注. 磷酸盐玻璃由于其声子能量适中、对稀土离子溶解度高、稀土离子

基金项目: 国防科工局基础科研项目 (No. A1020110017) 资助

第一作者: 曹亮军 (1980-), 男, 工程师, 硕士, 主要研究方向为激光玻璃与特种光学玻璃. Email: liangjunc@163.com

收稿日期: 2013-05-10; 录用日期: 2013-08-15

<http://www.photon.ac.cn>

在其中的光谱性能好、对铂金离子的溶解度高、非线性系数小、激光振荡阈值低、受激发射截面大、无辐射跃迁几率低,因而成为制作激光玻璃优良的基质材料^[4].

磷酸盐玻璃对水分有强烈的亲和力^[5],其原料 P_2O_5 及其系列氧化物一方面本身易吸水潮解,另一方面在熔制过程中也极易吸收水分,虽然在熔制高温过程中可挥发掉大部分水,但仍有少部分以 OH 基形式存在于玻璃网络体中^[6]. 掺钕磷酸盐激光玻璃中 OH 基的存在增大了 Nd^{3+} 离子的无辐射跃迁几率,使 Nd^{3+} 的亚稳态寿命及玻璃的荧光寿命缩短,同时出现荧光严重猝灭、量子效率严重下降的问题^[7]. 因此,除水过程是磷酸盐激光玻璃制备中最为关键的过程之一,除水的彻底与否将直接影响到磷酸盐激光玻璃的性质. 随着 OH 基含量的降低, Nd^{3+} 的亚稳态寿命与玻璃的荧光寿命延长^[8].

在熔炼磷酸盐激光玻璃时,一般采用反应气氛法 (Reaction Atmosphere Process, RAP) 进行除水^[9],即通入干燥气体鼓泡,并由气体携带入如 $POCl_3$ 、 $SOCl_2$ 之类的有效除水剂;另外,应尽量避免铂金颗粒进入到掺磷酸盐激光玻璃中而使其短波长透过率损失及抗激光诱导损伤能力降低. 本文针对熔制掺钕磷酸盐激光玻璃过程中的反应气氛除水过程,重点研究了不同除水剂及不同除水工艺(除水时间、除水温度以及通气流量)对除水效率的影响.

1 实验

本实验中熔制的掺钕磷酸盐激光玻璃的重量百分比为 $64P_2O_5-5.9Al_2O_3-7.1K_2O-19BaO-4.0Nd_2O_3$. 实验所用原料均为高纯度化工原料,按玻璃配方称量原料、充分混合均匀后,加入到加盖的铂金坩锅中,在熔炉中进行玻璃的熔制, $1000^\circ C$ 时玻璃的粘度为 15.4 dPas . 将高纯氧气导入装有除水剂的石英储液器中,通过 $100^\circ C$ 油浴将氧气和除水剂蒸汽的混合气体通过特氟隆管通入玻璃液中,以除去玻璃液中的 OH 基及铂粒子.

实验中设计了四种除水工艺研究方案:1) 相同熔制温度 ($1200^\circ C$) 下,通入相同剂量 (0.8 L/min) 的不同除水剂 ($O_2 + POCl_3$ 、 $O_2 + SOCl_2$) 进行除水;2) $1200^\circ C$ 熔制,仅通入 $O_2 + POCl_3$ 除水;3) 同一除水剂 ($O_2 + POCl_3$),不同温度 ($1000^\circ C$ 、 $1100^\circ C$ 、 $1200^\circ C$) 下除水;4) $1200^\circ C$ 熔制,同一除水剂 ($O_2 + POCl_3$),不同通气流量 (0.6 L/min 、 0.8 L/min 、 1.0 L/min) 的对比. 其中, $POCl_3$ 、 $SOCl_2$ 主要去除玻璃中的水分,而引入 O_2 一方面作为除水剂的载体,更重要的是 O_2 可以将高温下进入玻璃液中的铂金单质颗粒(铂金闪点)氧化成离子态后溶解在玻璃液中^[10],从而抑制铂金闪点产生.

不同除水工艺所制备玻璃试样的荧光寿命可以直

接反映出玻璃中 OH 基的相对含量,试样的荧光寿命用 RC 电路补偿法 (Resistor Capacitor, RC) 测定.

2 结果与分析

2.1 除水剂的影响

图 1 比较了通入相同流量 (0.8 L/min) 的 $O_2 + POCl_3$ 、 $O_2 + SOCl_2$ 两种除水剂的除水效果. 由图 1 可见,通入 $O_2 + SOCl_2$ 除水的效果相对较差,通气除水

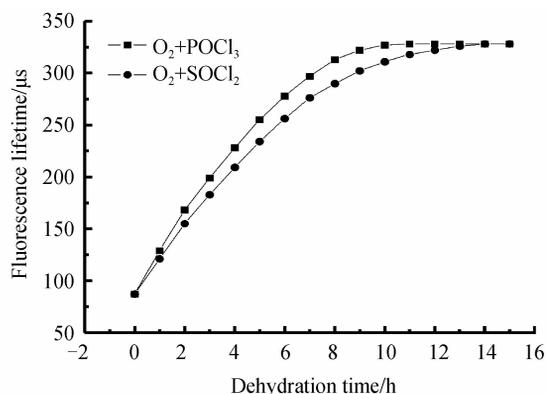
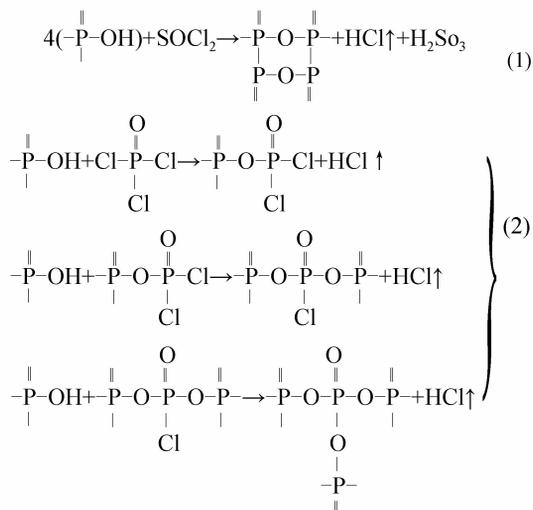


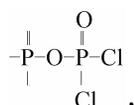
图 1 除水剂与荧光寿命之间的关系

Fig. 1 Relationship between dehydrater and fluorescence lifetime

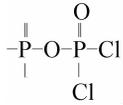
14 h 后玻璃试样的荧光寿命才趋于一个稳定值,约 $325 \mu s$;而使用 $O_2 + POCl_3$ 通气除水约 10 h 后玻璃的荧光寿命就可达到稳定数值(约 $322 \mu s$). 这一除水效率的差异是由两种除水剂的除水反应决定的.



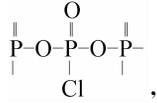
式(1)和(2)表示玻璃液中通入两种除水剂的除水反应,从式(1)可以看出,当玻璃液中通入除水剂 $SOCl_2$ 时,除水反应发生在气、液相界面;而当玻璃液中通入 $POCl_3$ 时,除水反应会按照式(2)中的反应机理进行,首先 $POCl_3$ 气体和存在于磷酸盐结构中的 OH 基在气、液相界面发生反应,生成中间产物



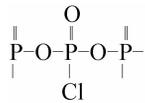
除掉一个 OH 基,



作为玻璃液的组分在玻璃液中还会继续和含有 OH 基的磷酸盐组分发生反应,生成



最后



继续发生去 OH 基反应,直至结构中不含 Cl 基。

通过除水机理分析,SOCl₂ 除 OH 基过程只发生在气液两相界面,而 POCl₃ 的除 OH 基反应不但在气液两相界面上发生,而且生成的中间产物还能够在玻璃液中继续进行除 OH 基反应,除水效率高于 SOCl₂。另一方面,POCl₃ 除 OH 基的最终产物可以作为玻璃的组成溶入玻璃液中,不会在玻璃中引入其它杂质,影响玻璃的性能。

此外,两种除水剂相比,SOCl₂ 对铂金坩埚的腐蚀性更强。图 2 是分别通入 POCl₃、SOCl₂ 两种除水剂除水后的掺钕磷酸盐激光玻璃的透过率光谱图。从图中可以看出 SOCl₂ 除水后的玻璃在 400 nm 处的吸收明显大于 POCl₃ 除水后的玻璃在 400 nm 处的吸收,说明 SOCl₂ 除水后的玻璃中铂离子较多。因此掺钕磷酸盐激光玻璃除水工艺中一般选择 POCl₃ 作为除水剂。

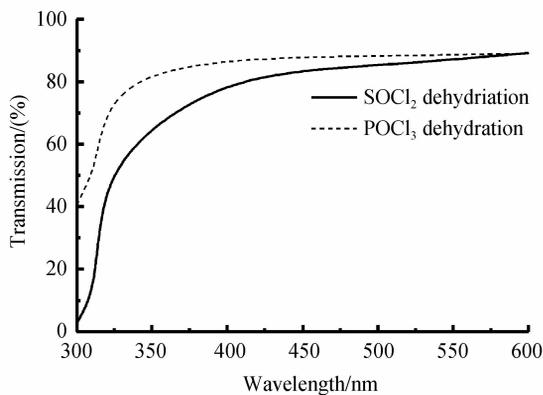


图 2 掺钕磷酸盐激光玻璃透过率光谱

Fig. 2 Transmission spectra for phosphate laser glass

2.2 除水时间的影响

除水时间是掺钕磷酸盐激光玻璃反应气氛法除水的关键参量之一。除水时间太长,会造成玻璃中 Pt 含量增多,会降低玻璃的短波长透过率;除水时间太短,不能有效去除玻璃中的水分。

从图 1 中通入 O₂+POCl₃ 除水试样的荧光寿命与通气时间之间的关系可以看出,随着除水时间的延长,

荧光寿命越来越大,除水初始阶段,荧光寿命增长较快,但是随着除水时间延长,荧光寿命的增长明显变慢;继续延长除水时间时,荧光寿命的增长速率变得极为缓慢,此时玻璃的除水反应达到一个平衡状态,即除水和吸水的动态平衡。从图 1 中看出,除水 9 h 后,荧光寿命可以达到 320 μs 以上。

在通气的初始阶段,玻璃熔液中 OH 基数目较多,此时 OH 与 POCl₃ 碰撞的概率很大,使得反应速率较快,即通气初始阶段是 OH 基消除最快的阶段。随着反应的进行,熔体中 OH 基数目逐渐减少,POCl₃ 和 OH 发生碰撞的概率减少,除水速率也就相应减慢,并且随通气时间继续延长,除水速率逐渐饱和,表现为玻璃的荧光寿命趋于恒定。

2.3 除水温度的影响

除水温度(玻璃熔体的温度)也是反应气氛法除水的关键参量之一。图 3 给出了在不同除水温度下通入 O₂+POCl₃ 鼓泡时玻璃荧光寿命的变化情况,通气流量为 0.8 L/min。从图 3 中可以看出,在通气时间和流量相同的情况下,随着除水温度升高,玻璃的荧光寿命增长的速率提高,即高温除水效率高;1 200℃时玻璃的荧光寿命、除水效率最高,通气除水约 10 h 后玻璃的荧光寿命最先达到稳定数值,1 100℃时次之,但两者都高于 1 000℃时的除水效率。这主要是因为玻璃的粘度随着温度升高明显下降,POCl₃ 和 OH 基移动、扩散的运动阻力变小,致使两者发生碰撞的概率增加,从而使得除水反应的速率增加。另外,随着温度升高,除水反应过程中反应物和生成物的热振动增加,也加速了物质的运动速度,从而使除水反应驱动力增大,反应进行程度也变大。

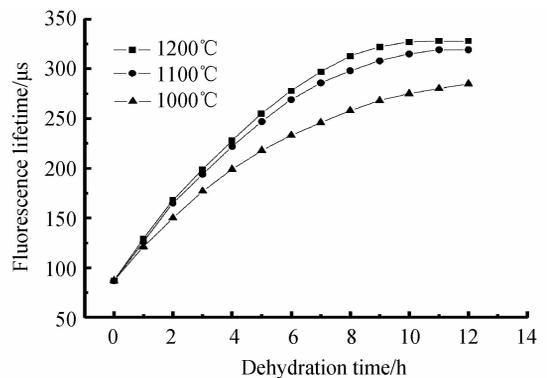


图 3 通入 O₂+POCl₃ (0.8 L/min) 时荧光寿命随除水温度的时间变化关系

Fig. 3 Time variation of fluorescence lifetime with dehydration temperature time when it was replenished with O₂+POCl₃ (0.8 L/min)

这说明 OH 基含量随着除水温度的提升而呈下降趋势,因此在熔制设备和除水工艺许可的情况下,提高除水温度有利于 OH 基的消除;但由于受到熔炼设备和原料组分挥发等因素的影响,除水温度选择在

1 200℃比较合适。

2.4 通风流量的影响

通风流量是反应气氛法除水的另一重要工艺参数。图4中比较了在1 200℃,玻璃荧光寿命随 $O_2 + POCl_3$ 的通入流量的变化情况。由图4可知,通风流量越大,荧光寿命增长速率越快,除水效率更高;通风除水9 h后,通风流量为0.6 L/min的玻璃试样的荧光寿命为296 μs ,而通风流量为0.8 L/min的玻璃试样的荧光寿命已达到322 μs 。这是因为通风流量越大,由气体带入除水剂的量越多,另外在流量相对较大时,玻璃液表面鼓泡气体的浓度较大,使得在玻璃液表面形成气体保护层,隔绝了玻璃液表面与外界大气的接触,有效阻止大气中水分向玻璃液扩散。从图4中也可以看出,通风流量为0.8 L/min和1.0 L/min时,两者的荧光寿命相差甚微,通风除水9 h后其荧光寿命分别为322 μs 、325 μs 。这表明当通风流量达到一定程度后,其除水效果已渐渐趋于一个平衡状态,继续增大通风流量已不能使除水效果得到相应提高。

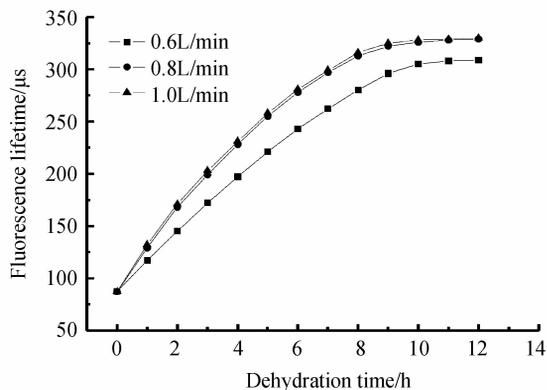


图4 荧光寿命随 $O_2 + POCl_3$ 通风流量的时间变化关系
Fig. 4 Time variation of fluorescence lifetime with $O_2 + POCl_3$ ventilation rate

在熔炉体积一定的情况下,通风流量存在最佳值:实验中通风流量为0.8 L/min时除水速率相对较佳;通风流量小于此值时,除水速率相对较慢,为保证相同除水效果需要延长通气时间,这会加剧玻璃组分挥发;通风流量过大,一方面不利于节约资源、节省成本,且不能取得更好的除水效果。另一方面,鼓泡过于激烈以及气体逸出会导致玻璃液飞溅、溢出损失及炉膛内壁污染。

实验过程中制备的掺钕磷酸盐激光玻璃掺 Nd^{3+} 离子浓度为 $4.22 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,荧光寿命仍可以达到320 μs 以上,除水效果明显优于国内其它单位制备激光玻璃的除水效果。

3 结论

本文主要研究了掺钕磷酸盐激光玻璃熔制、除水过程中,不同除水剂的除水效率、同一除水剂在不同除

水工艺下的除水效率,通过实验结果表明:1) 作为掺钕磷酸盐激光玻璃的除水剂, $POCl_3$ 除水效果优于 $SOCl_2$;2) 荧光寿命随着除水时间的延长而增大,最后趋于一个稳定值;提高除水温度有利于消除水分,但受熔炼设备和工艺的影响,1200℃进行除水更为合适;通风流量存在最佳值,本实验中,通风流量为0.8 L/min时较好。

参考文献

- [1] 姜中宏. 新型光功能玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 35.
- [2] JIANG Zhong-hong, YANG Zhong-min. Progress on research and development of laser glass in china[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, **37**(9): 2198.
姜中宏, 杨中民. 中国激光玻璃研究进展[J]. 中国激光, 2010, **37**(9): 2198.
- [3] LI Shun-guang, CHEN Shu-bin, WEN Lei, *et al.* Influence on the stimulated-emission cross section of Nd^{3+} concentration in laser glasses [J]. *High Power Laser And Particle Beams*, 2003, **15**(12): 1159.
李顺光, 陈树彬, 温磊, 等. 钕离子浓度对受激发射截面的影响[J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(12): 1159.
- [4] HU Li-li, CHEN Shu-bin, MENG Tao, *et al.* Advances in high performance large aperture neodymium laser glasses[J]. *High Power Laser And Particle Beams*, 2011, **23**(10): 2560.
胡丽丽, 陈树彬, 孟涛, 等. 大口径高性能激光钕玻璃研究进展[J]. 强激光与粒子束, 2011, **23**(10): 2560.
- [5] HAN Xiu-you, CHU Feng-hong, CAI Hai-wen, *et al.* Protection of Er-doped phosphate glass surface in ion-exchange processing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(2): 239.
韩秀友, 初凤红, 蔡海文, 等. 掺钕磷酸盐玻璃离子交换波导表面保护的研究[J]. 光子学报, 2008, **37**(2): 239.
- [6] LIU Zhu-ping, DAI Shi-xun, QI Chang-hong, *et al.* The effect of OH groups on the spectroscopy of erbium phosphate glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(11): 1413-1417.
柳祝平, 戴世勋, 祁长鸿, 等. OH对磷酸盐钕玻璃光谱性质的影响[J]. 光子学报, 2001, **30**(11): 1413-1417.
- [7] SHI Qi, CHENG Hong, LV Jing-Wen, *et al.* Spectroscopic properties of Nd^{3+} doped phosphate laser glasses[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, **26**(3): 362.
施旗, 程红, 吕景文, 等. 掺钕磷酸盐激光玻璃的光谱特性[J]. 发光学报, 2005, **26**(3): 362.
- [8] JIANG Chun, GAO Wen-yan, ZHUO Dun-shui, *et al.* Effect of OH group on laser performance and physical properties of phosphate laser glass[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 1998, **26**(1): 100.
姜淳, 高文燕, 卓敦水, 等. OH对磷酸盐激光玻璃激光性能和物理性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 1998, **26**(1): 100.
- [9] YANG Gang-feng, ZHAO San-yin, DENG Zai-de, *et al.* Removal of OH groups in Er^{3+} -doped phosphate glasses by reaction atmosphere process [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **2**(5): 1083.
杨钢锋, 赵三银, 邓再德, 等. 掺钕磷酸盐玻璃反应气氛法除水的研究[J]. 无机材料学报, 2005, **2**(5): 1083.
- [10] JIANG Jing-lu, ZHAN Zu-sheng. Study on Nd^{3+} doped phosphatic laser glass technology [J]. *Journal Of The Chinese Rare Earth Society*, 2003, **21**(2): 216.
姜敬陆, 詹祖盛. 掺钕磷酸盐激光玻璃的工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2003, **21**(2): 216.