

FILTRY ANTYLASEROWE ZE SZKŁA FOSFORANOWEGO DOMIESZKOWANEGO CuO

Ryszard Stępień¹⁾, Janusz Duszkiewicz¹⁾, Włodzimierz Sobkowicz¹⁾,
Krzysztof Haraśny¹⁾, Andrzej Lecha¹⁾, Mirosław Kwaśny²⁾

Ochrona wzroku przed promieniowaniem laserowym jest istotna dla wszystkich użytkowników laserów i urządzeń laserowych. Stosowanie ochron osobistych staje się obowiązkowe w świetle nowych przepisów bezpieczeństwa pracy z promieniowaniem laserowym (EN 207, PN-EN-60825). Niniejsza praca dotyczy filtrów szklanych do antylaserowych okularów ochronnych. Opracowano syntezę i sposób wytapiania szkła domieszkowanego jonami miedziowymi Cu²⁺, przeznaczonego do stosowania w absorpcyjnych i absorpcyjno-interferencyjnych filtrach chroniących przed promieniowaniem laserowym, głównie lasera neodymowego o $\lambda=1064$ nm. Ustalono wpływ składu chemicznego matrycy (ultra-, meta- i pirofosforanowej oraz krzemianowej), stężenia jonów Cu²⁺ (1÷5% mas CuO) i warunków wytopu na właściwości spektralne uzyskiwanych szkieł. Wykazano wyższość matrycy fosforanowej nad krzemianową w wytwarzaniu szkła na filtry o zadanej zdolności do pochłaniania promieniowania laserowego. Opracowano technologię wytapiania szkła fosforanowego z zawartością 3% mas CuO. Zaprojektowano i wykonano filtry antylaserowe na zakres 750÷1100 nm o wysokiej gęstości optycznej (O.D.>5), spełniające wymagania EN 207.

1. WSTĘP

Zasady bezpieczeństwa pracy z laserowymi urządzeniami medycznymi [1] wymuszają stosowanie odpowiednich filtrów ochronnych do okularów i gogli służących do ochrony oczu przed promieniowaniem. Również sprzęt optyczny, mikroskopy operacyjne, wizerniki endoskopowe należy wyposażać w filtry ochronne. Odpowiednie szkła ochronne stosowane są także w technice wojskowej wyposażonej w urządzenia laserowe.

W ostatnich latach w Polsce wzrosła produkcja i zastosowanie laserów w medycynie, głównie w chirurgii i biostymulacji, jak również w technice cywilnej i wojskowej. Ogólna sprzedaż urządzeń laserowych szacowana jest już w tysiącach sztuk i wykazuje stałą tendencję zwyżkową.

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: stepie_r@itme.edu.pl

²⁾ Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

W medycznych urządzeniach laserowych do transmisji promieniowania laserowego z zakresu 600÷2200 nm powszechnie stosuje się światłowody szklane różnej konstrukcji. Do standardowego wyposażenia medycznych urządzeń laserowych, oprócz odpowiednich aplikatorów światłowodowych, wchodzi okulary chroniące wzrok operatora i pacjenta przed przypadkowym napromieniowaniem. Szczególnie ważna jest ochrona wzroku przed promieniowaniem laserów neodymowych ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).

Zagrożenia wzroku powodowane promieniowaniem laserowym zależą od długości fali promieniowania, jego mocy, czasu trwania ekspozycji i rodzaju tkanki gałki ocznej. Promieniowanie ultrafioletowe C (100÷280 nm), B (280÷315 nm) nie wnika do wnętrza oka, jest pochłaniane w rogówce i może powodować jej stany zapalne lub uszkodzenia. Ultrafiolet A (315÷400 nm) przenika do wnętrza oka powodując starzenie soczewki i powstawanie katarakty fotochemicznej. Nadmierna ekspozycja na promieniowanie z zakresu widzialnego wywołuje fotochemiczne i termiczne uszkodzenie siatkówki. Podczerwień A (780÷1400 nm) przechodzi również do wnętrza oka powodując kataraktę oraz poparzenie siatkówki. Promieniowanie o długości fali powyżej 1400 nm naraża wyłącznie rogówkę na szkodliwe efekty napromieniowania: oparzenie, kataraktę, przymglenia.

Główne zagrożenia wzroku powodowane promieniowaniem laserowym dotyczą uszkodzenia siatkówki, ponieważ rogówka, soczewka, ciecz wodnista i ciało szkliste przepuszczają promieniowanie w zakresie 400÷1400 nm. Wiązka laserowa jest skupiana przez soczewkę oka na siatkówce, gdzie osiąga znaczne gęstości mocy. Absorbowana energia powoduje lokalne nagrzanie i oparzenie, zarówno nabłonka barwnikowego siatkówki, jak i sąsiadujących z nim światłoczułych czopków i pręcików. To oparzenie lub uszkodzenie może spowodować przejściową lub trwałą utratę zdolności widzenia, w zależności od czasu ekspozycji. Promieniowanie z zakresu długości fal poniżej 400nm i powyżej 1400 nm jest silnie absorbowane przez tkanki, dlatego nie wnika do wnętrza oka i nie powoduje uszkodzenia rogówki i soczewki ocznej [2].

Współczesne filtry wykonywane są ze szkieł o tradycyjnych składach i charakterystykach spektralnych. W wielu przypadkach filtry są zbyt ciemne lub zupełnie niedopasowane do czułości oka ludzkiego z powodu wymaganej wysokiej gęstości optycznej dla konkretnej długości fali, charakterystycznej dla stosowanego lasera. Dla użytkowników filtrów bardzo ważnym parametrem jest jednak możliwie wysoka ich transmisja w zakresie widzialnym.

Oferowane na polskim rynku okulary ochronne do laserów pochodzą z importu lub wykonywane są na bazie szkieł importowanych. W ciągu ostatnich 5 lat sprzedaż okularów antylaserowych w Polsce kształtowała się na poziomie ~ 3 tys. rocznie, a po wprowadzeniu norm europejskich dotyczących zabezpieczenia wzroku ilość ta będzie wzrastała. Stały wzrost zainteresowania laserami i konkretne potrzeby rynkowe skłonił autorów do opracowania technologii wytopu specjalnych szkieł ochronnych i wykonywania z nich filtrów.

W przypadku okularów chroniących przed promieniowaniem o długości fali 1064 nm filtr powinien je tłumić 10^5 -krotnie i charakteryzować się przepuszczalnością całkowitą w zakresie widzialnym na poziomie co najmniej 65%. Selektywną transmisję światła można realizować za pomocą filtrów interferencyjnych lub absorpcyjnych. W przypadku okularów ochronnych, filtry interferencyjne nie mogą mieć zastosowania ze względu na występowanie promieniowania odbitego i charakterystykę optyczną zależną od kąta padania promieniowania. Klasyczne filtry antylaserowe wykonywane są z barwionych szkielek lub tworzyw sztucznych (najczęściej poliwęglanowych). Powszechnie stosowane w tworzywach sztucznych barwniki organiczne pochłaniające promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni zbyt mocno tłumią promieniowanie z zakresu widzialnego. Ponadto występuje w nich efekt nieliniowej absorpcji przy dużych natężeniach wiązki promieniowania i są nietrwałe fotochemicznie. Filtry z tworzyw sztucznych charakteryzują się niekorzystnymi właściwościami użytkowymi, np. niskim progiem gęstości mocy, przy której następuje uszkodzenie. Proóg ten dla plastyku wynosi $10\div 50$ W/cm², natomiast dla szkła przekracza 10^5 W/cm².

Trwają wciąż poszukiwania filtrów, które obok spełniania podstawowych parametrów ochronnych, odznaczałyby się wysokimi walorami użytkowymi [3]. Obecnie uwaga skupiona jest na szklach barwnych jako potencjalnym materiale do wytwarzania filtrów antylaserowych. Znane z literatury [4-5] szkła absorpcyjne w podczerwieni to szkła barwione głównie jonami miedzi i żelaza. Szkła z zawartością niklu i kobaltu również posiadają silne pasma absorpcyjne w podczerwieni, ale jednocześnie wykazują silną absorpcję w zakresie widzialnym [6].

Celem niniejszej pracy było opracowanie syntezy i technologii wytapiania szkła fosforanowego barwionego jonami miedzi, charakteryzującego się pasmem silnej absorpcji w zakresie 650÷1200 nm, stosowanego m.in. do wytwarzania okularów chroniących przed promieniowaniem lasera Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm). Przeprowadzone prace badawczo-technologiczne pozwoliły na ustalenie wpływu typu matrycy szklanej (fosforanowej w kilku odmianach i porównawczej krzemianowej), stężenia jonów Cu²⁺, metody topienia, rodzaju tygla topiwnego, warunków redox (kłębiania masy szklanej tlenem), jak również objętości wytopu na właściwości spektralne uzyskiwanego szkła filtrowego.

2. SYNTEZA SZKIEŁ

Badaniami objęto szkła o matrycy fosforanowej (P₂O₅-Al₂O₃-BaO/CaO-ZnO-MgO-Na₂O/K₂O) i krzemianowej (SiO₂-B₂O₃-BaO-CaO-Li₂O-Na₂O-K₂O) (Tab. I).

Szkła barwiono tlenkiem miedzi w stężeniu 1÷5% mas CuO. W grupie szkieł fosforanowych syntezy obejmowały trzy typy matryc, ultra-, meta- i piro-fosforanową, różniące się wyraźnie zawartością P₂O₅ i charakteryzujące się bardzo zróżnicowanym współczynnikiem składu R. Do wytopów użyto surowców „czystych” i „czystych do

analizy” w postaci pięciotlenku fosforu, fosforanów, tlenków, węglanów i azotanów. Zestawy na szkło krzemianowe sporządzano z udziałem mielonego monokryształu kwarcu. Miedź wprowadzano zawsze w postaci azotanu miedziowego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zestawy wstępnie przetapiano w dużym tyglu ze spiekane szkła kwarcowego i następnie frytowano przez gwałtowne schładzanie w wodzie. W trakcie stapiania obserwowano intensywne pienienie topiącego się zestawu.

Tabela 1. Skład chemiczny szkieł.

Table 1. Chemical composition of the glasses.

Lp.	Tlenek	Typ szkła	Fosforanowe			Krzemianowe SiCu-3A
			IRF-12 Ultra	IRF-15 Meta	IRF-02 Piro	
1.	P_2O_5		66,93	56,38	52,56	-
2.	SiO_2		-	-	-	66,63
3.	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$		3,62	6,64	10,92	2,85
4.	$\text{BaO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{CuO}$		24,20	29,70	29,35	16,44
5.	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$		5,25	7,27	7,18	14,08
6.	R		0,60	1,00	1,32	-

Według [7] $R = \{[\text{M}_2\text{O}] + [\text{MO}] + 3[\text{M}_2\text{O}_3]\} / [\text{P}_2\text{O}_5]$

R=1 – szkła metafosforanowe; R<1 – szkła ultrafosforanowe; R>1 – szkła pirofosforanowe

$[\text{M}_x\text{O}_y]$ – stężenie składnika szkła w %mol

Prowadzono cztery rodzaje wytopów różniące się stosowanym wsadem, objętością masy szklanej i użytym tygłem:

Typ wytopu	Masa wytopu	Wsad do topienia	Materiał tygla	Pojemność tygla
I	300÷500 g	fryta + zestaw na bazie P_2O_5 w stosunku 1:1	przezroczyste szkło kwarcowe (SiO_2)	300 cm ³
II	500–1000 g	fryta + stłuczka (1:1)	platyna (PtIr2%)	750 cm ³
III	2,5 kg	100% fryty	spiekane szkło kwarcowe (SiO_2)	1300 cm ³
IV	9 kg	100% stłuczki lub fryta + stłuczka (1:1)	platyna (Pt)	4000 cm ³

Trzy pierwsze rodzaje wytopów wykonywano w sylitowych piecach oporowych, natomiast duże wytopy 9 kg – w piecu indukcyjnym (tygiel Pt jako element grzejny). Szkło z wytopów realizowanych w dużych tyglach ze spiekane SiO_2 wykorzystywane było jako stłuczka w innych wytopach. Szkła fosforanowe topiono w zakresie temperatur 1200÷1250°C, a szkło krzemianowe w 1320–1360°C. W trakcie wszystkich wytopów

stosowano długotrwałe i intensywne kłębianie masy (*bubbling*) czystym i suchym tlenem (max. 30 ppm H₂O). Najwyższą jakością szkła pod względem jednorodności i stopnia wyklarowania otrzymano z dużych 9 kg wytopów rodzaju IV (zestawienie na str. 55), realizowanych w piecu indukcyjnym.

3. POMIARY WŁAŚCIWOŚCI TRANSMISYJNYCH

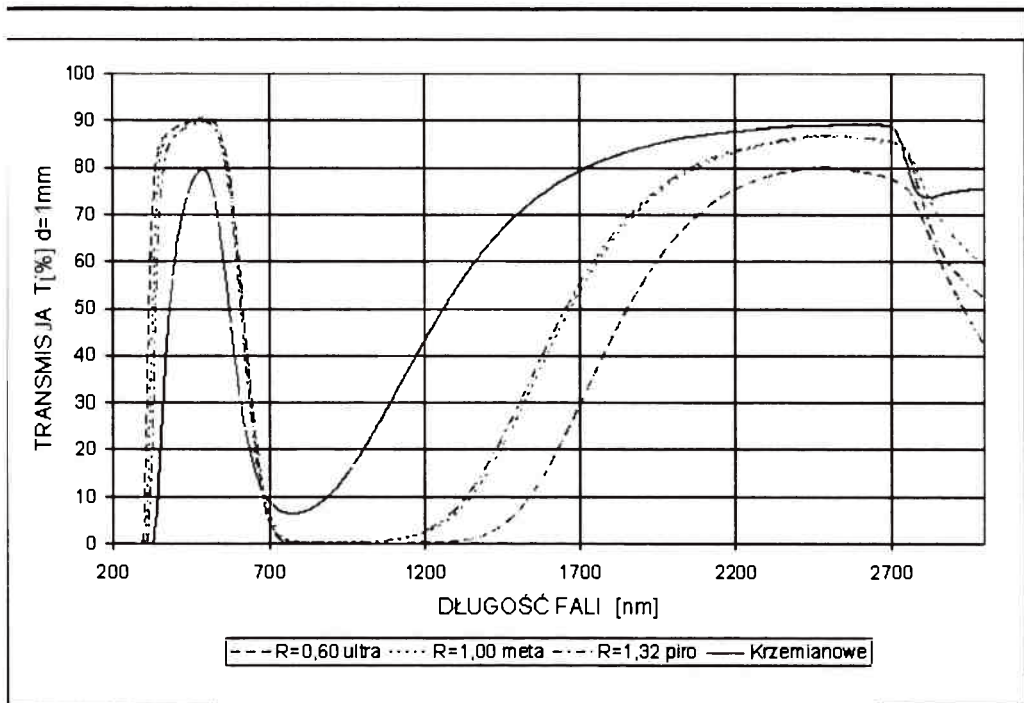
Ze szkieł uzyskanych z poszczególnych wytopów wycinano, szlifowano i polerowano płaskorównoległe płytki o wymiarach 15 x 10 mm i grubości 1 i 2 mm do pomiarów spektralnych w obszarze UV-VIS-NIR (200 nm÷3,3 μm). Próbki nie wykazywały wad masy i powierzchni, były jednorodne optycznie i prawidłowo odprężone. Pomiaru transmisji płytek przeprowadzono na spektrofotometrze VARIAN CARY 500 UV-VIS-NIR oraz na spektrofotometrze PERKIN-ELMER Lambda 900. Wyniki pomiarów w postaci krzywych transmisji i współczynnika absorpcji dla próbek szklanych pochodzących z różnych wytopów przedstawiono na Rys. 1-6. Tab. 2-4 zawierają natomiast zestawienie najważniejszych parametrów transmisyjnych szkieł ustalonych na podstawie przebiegu krzywych spektralnych.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

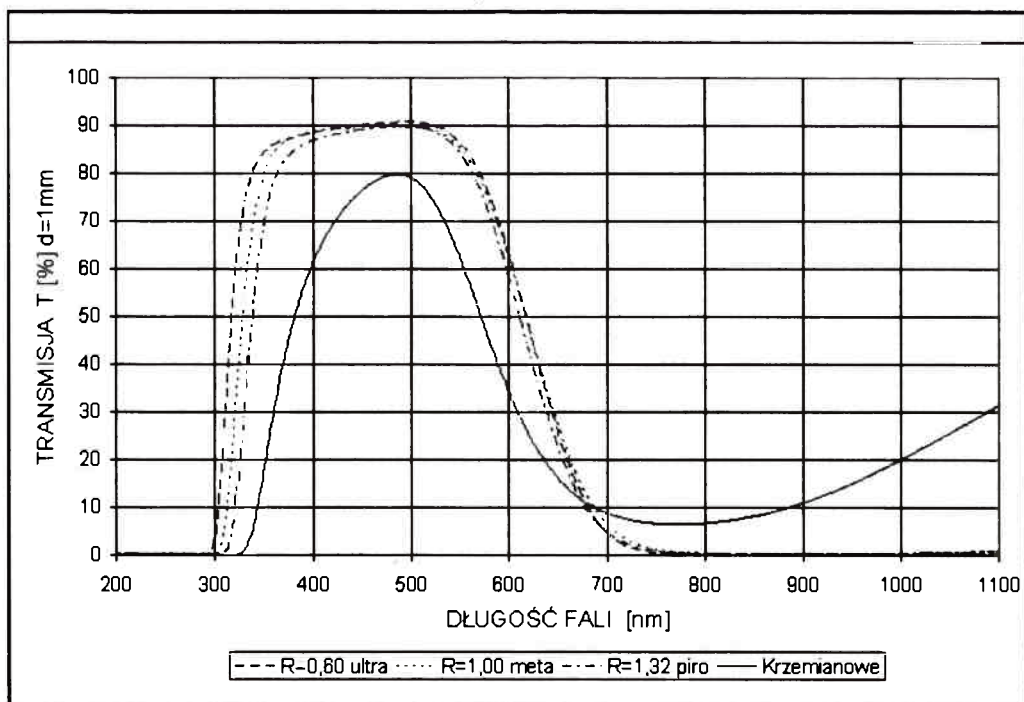
Miedź w szklach występuje zawsze w postaci mieszaniny jonów Cu²⁺ i Cu⁺. Jony miedzi dwuwartościowej (Cu²⁺) są odpowiedzialne za wysoką absorpcję w obszarze NIR i równocześnie za wysoką transmisję w zakresie widzialnym. Dlatego najważniejszym problemem przy otrzymywaniu filtrów na bazie szkieł miedziowych jest utrzymanie w szkle możliwie wysokiego stosunku stężeń $C = [Cu^{2+}]/[Cu^+]$. Najbardziej wrażliwa na zmiany stosunku C okazała się transmisja szkieł przy długości fali 380 nm. Jej spadkowi odpowiada zmniejszenie się stosunku stężeń C, czyli wzrost udziału jonów Cu⁺ w kształtowaniu przebiegu krzywej spektralnej szkła. Jasność szkła oceniano na podstawie transmisji dla długości fali 380 nm {T(UV)} i 520 nm {T(VIS)}, połówkowej długości fali $\lambda_{T(1/2)}$ (przy której obserwuje się 50% transmisji na prawej opadającej gałęzi krzywej spektralnej w paśmie widzialnym) oraz na podstawie szerokości tego pasma (Tab. 2-3). Im wyższe wartości tych parametrów, tym korzystniejsza charakterystyka szkła, wyższe stężenie jonów Cu²⁺.

Przydatność szkieł na filtry ochronne, szczególnie przed promieniowaniem lasera neodymowego, oceniano na podstawie stosunku $K = T(UV)/T(NIR)$ oraz szerokości połówkowej $\Delta\lambda_{T(1/2)}$ pasma absorpcyjnego w obszarze NIR. Wysokie wartości wymienionych parametrów korzystnie świadczą o szkle na filtr.

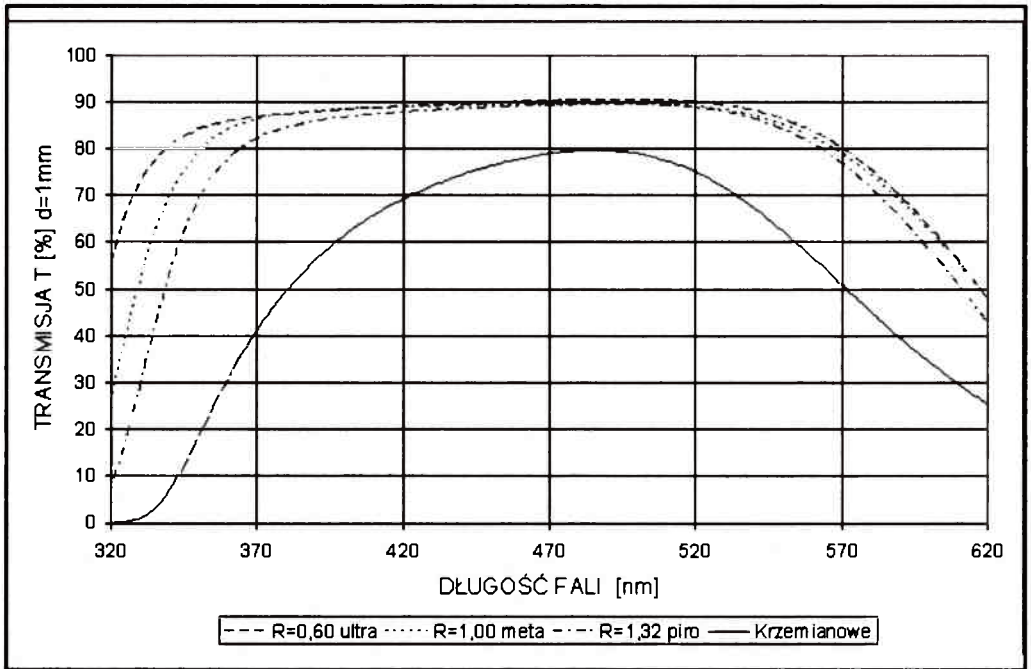
Spośród szkieł fosforanowych najkorzystniejszymi właściwościami spektralnymi charakteryzują się szkła ultrafosforanowe (R<1, Rys. 1, Tab. 2-4). Względy technolo-



a)



b) <http://rcin.org.pl>



c)

Rys.1. Krzywe transmisji dla różnych matryc szklanych (fosforanowych i krzemianowej) barwionych 3% CuO.

Fig.1. Transmission curves for different glass matrix (phosphate and silicate) colored by 3% of CuO.

giczne (bardzo intensywne parowanie P_2O_5 i trudność utrzymania jego zawartości na założonym poziomie) i użytkowe (słaba odporność hydrolityczna) przemawiają przeciwko stosowaniu tego typu szkła na filtry. Lepsze cechy przejawia szkło o matrycy metafosforanowej. Charakteryzuje się ono nieco gorszymi właściwościami spektralnymi, ale jego wysoka transmisja w 380 nm (Tab.2) i wysoka jasność, o której świadczy całkowity fotometryczny współczynnik przepuszczalności światła na poziomie ~ 67,5% (Tab.4), wyższym od wymaganych dla filtrów 65%, przemawiają na jego korzyść.

Szkło miedziowe o matrycy krzemianowej nie nadaje się do bezpośredniego stosowania na filtry do bliskiej podczerwieni. Bez dodatkowych powłok cienkowarstwowych, obniżających jego transmisję w zakresie 800÷1100 nm, trudno je wykorzystać w wytwarzaniu filtrów na falę 1060 nm.

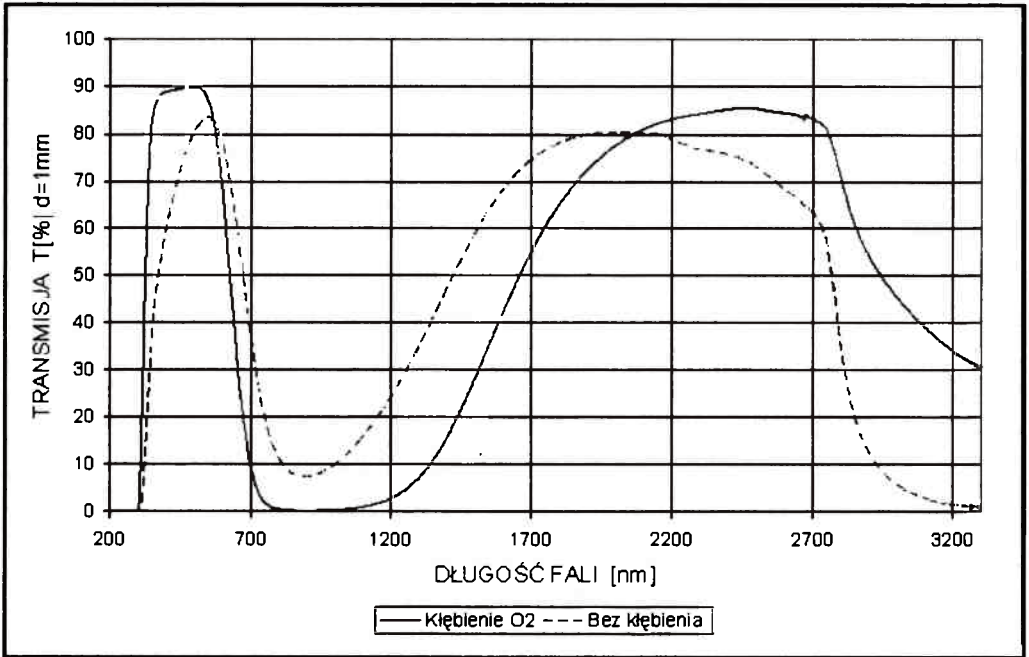
Oprócz odpowiedniej matrycy szklanej, decydujący wpływ na właściwości spektralne ma stopień dotlenienia masy i materiał tygla użytego do wytopów. O znaczącej roli tych czynników świadczą dane zawarte na Rys. 2 i w Tab. 2-3 (poz. 5-6). Najkorzystniejszą charakterystykę posiadają szkła topione w tyglu ceramicznym - ze szkła

Tabela 2. Porównanie właściwości transmisyjnych szkieł fosforanowych i krzemianowych domieszkowanych CuO.

Table 2. Comparison of the CuO-doped phosphate and silicate glasses transmission properties.

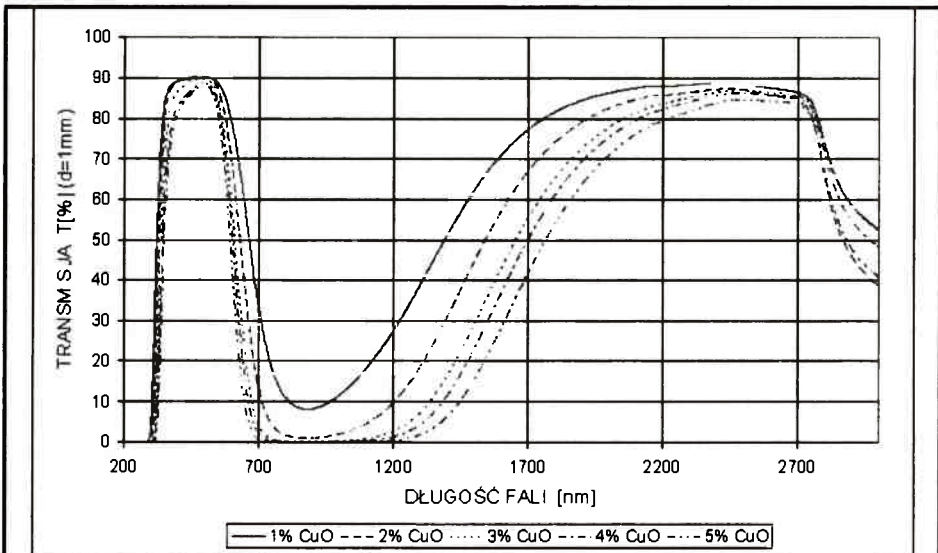
Poz.	Opis próbki szkła	Transmisja [%] dla λ [nm]			$K = \frac{T(UV)}{T(NIR)}$	$\lambda_{T(1/2)}$
		380 T(UV)	520 T(VIS)	1060 T(NIR)		
<i>Wpływ matrycy szklanej (3% mas CuO, tygiel ze szkła SiO₂) (Rys. 1)</i>						
1.	IRF-12 ultra	87,41	90,06	0,01	8741,0	617
2.	IRF-15 meta	87,41	89,13	0,41	213,2	617
3.	IRF-02 piro	84,61	88,90	0,47	180,0	611
4.	SiCu-3A krzemianowe	49,55	7511	26,79	2,9	571
<i>Wpływ kłębienia tlenem w trakcie wytopu (IRF-15 A/3% CuO, tygiel Pt) (Rys. 2)</i>						
5.	Kłębienie O ₂	88,42	89,57	0,59	149,9	625
6.	Bez kłębienia	53,18	82,27	13,08	3,9	673
<i>Wpływ stężenia CuO (IRF-02, tygiel ze szkła SiO₂) (Rys. 3)</i>						
7.	1% CuO	88,67	89,83	15,38	5,8	665
8.	2% CuO	88,02	89,74	3,22	27,3	631
9.	3% CuO	84,61	88,91	0,47	180,0	611
10.	4% CuO	79,58	87,98	0,15	530,5	603
11.	5% Cu	77,02	87,22	0,03	2567,3	594
<i>Wpływ rodzaju tygla i metody topienia (IRF-15 A/3% CuO) (Rys. 5)</i>						
12.	Szkoło SiO ₂	87,41	89,13	0,41	213,2	618
13.	Pt oporowy	84,46	88,49	0,56	150,8	617
14.	Pt indukcyjny	82,90	89,87	0,92	90,1	632
<i>Wytopy w piecu indukcyjnym (IFR-15/3% CuO) (Rys. 6)</i>						
15.	Wytop I	82,90	89,87	0,92	90,1	632
16.	Wytop II	85,64	88,82	0,91	94,1	632
17.	Wytop III	86,03	89,65	0,79	108,9	629

krzemiankowego (kwarcowego) SiO₂ (Rys. 5, Tab. 2-3, poz. 12-14). Zastosowanie tygla ze stopu platynowego pogarsza ją (obniżenie współczynnika K z 213 do 150). Widoczne jest to szczególnie w dużym 9 kg wytopie w piecu indukcyjnym (K ~90), ponieważ w tym przypadku dodatkowy wpływ ma niewystarczające dotlenienie dużej objętości topionego szkła. Zwiększenie intensywności kłębienia masy tlenem poprawia nieco charakterystykę spektralną szkła z wytopów indukcyjnych (wzrost K z 90 do 109;



Rys.2. Wpływ kłębienia masy szklanej tlenem (bubblingu tlenowego) na przebieg krzywej transmisji w obszarze UV-VIS-NIR

Fig.2. The influence of the glass melt oxygen bubbling on the course of transmission curve in the area UV - VIS - NIR



Rys.3. Krzywe transmisji szkła IRF-02 z różną zawartością CuO.

Fig.3. Transmission curves for IRF-02 glass with different content of CuO.

Tab. 2, poz.15-17; wzrost $\Delta\lambda_{T(1/2)}$ w obszarze NIR z 991 do 1009 nm, Tab. 3, poz.15-17). Nie ma jednak alternatywy dla laboratoryjnego wytopu indukcyjnego w dużym tyglu Pt. Metoda indukcyjnego topienia pozwala na otrzymanie szkła miedziowego o wysokiej jednorodności optycznej.

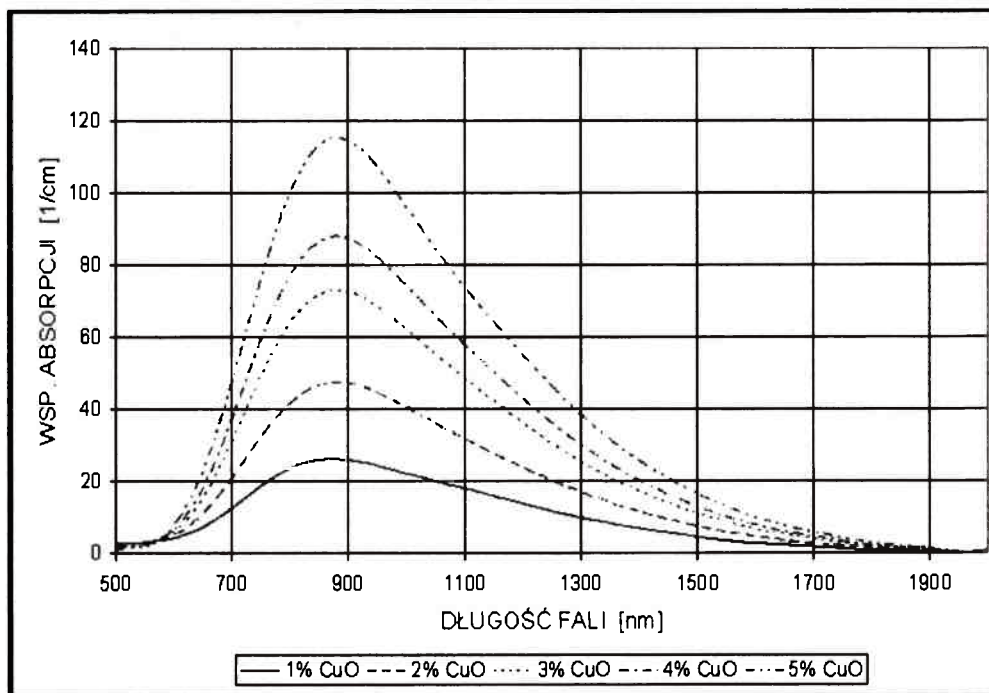
Stężenie 3% mas CuO uznano za optymalne, przy wyższym bowiem trudno utrzymać stosunek stężeń $C=[Cu^{2+}]/[Cu^+]$ na wystarczająco wysokim poziomie. Przy

Tabela 3. Porównanie pasma transmisyjnego (VIS) i absorpcyjnego (NIR) w szklach o matrycy fosforanowej i krzemianowej domieszkowanych CuO.

Table 3. Comparison of the width of transmission and absorption bands (in VIS and NIR regions respectively) for CuO-doped phosphate and silicate glasses.

Poz.	Opis próbki szkła	Szerokość połówkowa pasma $\Delta\lambda_{T(1/2)}$ [nm] w obszarze	
		VIS	NIR
<i>Wpływ matrycy szklanej (3% mas CuO, tygiel ze szkła SiO₂) (Rys.1)</i>			
1.	IRF-12 ultra	301	1232
2.	IRF-15 meta	289	1049
3.	IRF-02 piro	273	1040
4	SiCu-3 A krzem.	191	685
<i>Wpływ kłębiania tlenem w trakcie wytopu (IRF-15 A/3% CuO, tygiel Pt) (Rys.2)</i>			
5.	Kłębianie O ₂	301	1033
6	Bez kłębiania	301	748
<i>Wpływ stężenia CuO (IRF-02, tygiel ze szkła SiO₂) (Rys.3)</i>			
7.	1% CuO	344	722
8.	2% CuO	301	911
9.	3% CuO	273	1044
10.	4% CuO	259	1098
11	5% CuO	245	1173
<i>Wpływ rodzaju tygla i metody topienia (IRF-15A/3%CuO) (Rys.5)</i>			
12.	Szkło SiO ₂ opor.	289	1051
13.	Pt oporowy	291	1089
14	Pt indukcyjny	309	991
<i>Wytopy w piecu indukcyjnym (IRF-15/3%CuO) (Rys.6)</i>			
15.	Wytop I	309	991
16.	Wytop II	311	991
17.	Wytop III	306	1009

wyższym stężeniu rośnie udział $[Cu^+]$ powodujący obniżenie transmisji w 380 nm do poziomu poniżej 80% dla $d = 1$ mm (Tab. 2, poz. 10-11). Maleje przy tym znacząco szerokość połówkowa $\Delta\lambda_{T(1/2)}$ pasma w obszarze VIS (Tab. 3, poz. 10-11). Przy stężeniu 3% mas CuO współczynnik absorpcji jest już wystarczająco wysoki ($53,6 \text{ cm}^{-1}$ dla $\lambda = 1060$ nm, Rys. 4) i umożliwia wytwarzanie cienkich 2 mm filtrów o wymaganym stopniu ochrony.



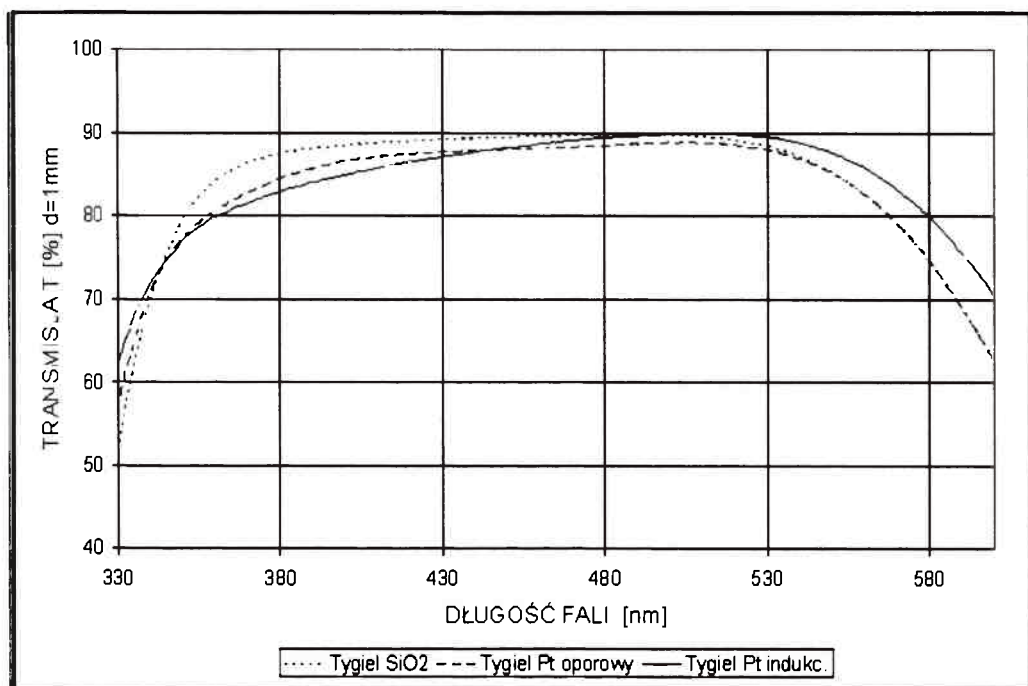
Rys.4. Charakterystyka absorpcyjna szkła IRF-02 (wpływ stężenia CuO).

Fig.4. Absorption characteristics of the IRF-02 glass (influence of CuO concentration).

Tabela 4. Całkowity fotometryczny współczynnik przepuszczalności światła τ_v [%] dla 2 mm grubości warstwy szkła.

Table 4. Total photometric light transmission τ_v [%] for 2 mm thickness glass layer.

Poz.	Nazwa szkła	τ_v [%]
1.	IRF-12 ultrafosforanowe	69,36
2.	IRF-15 metafosforanowe	67,45
3.	IRF-02 pirofosforanowe	65,77
4.	SiCu-3A krzemianowe	29,15



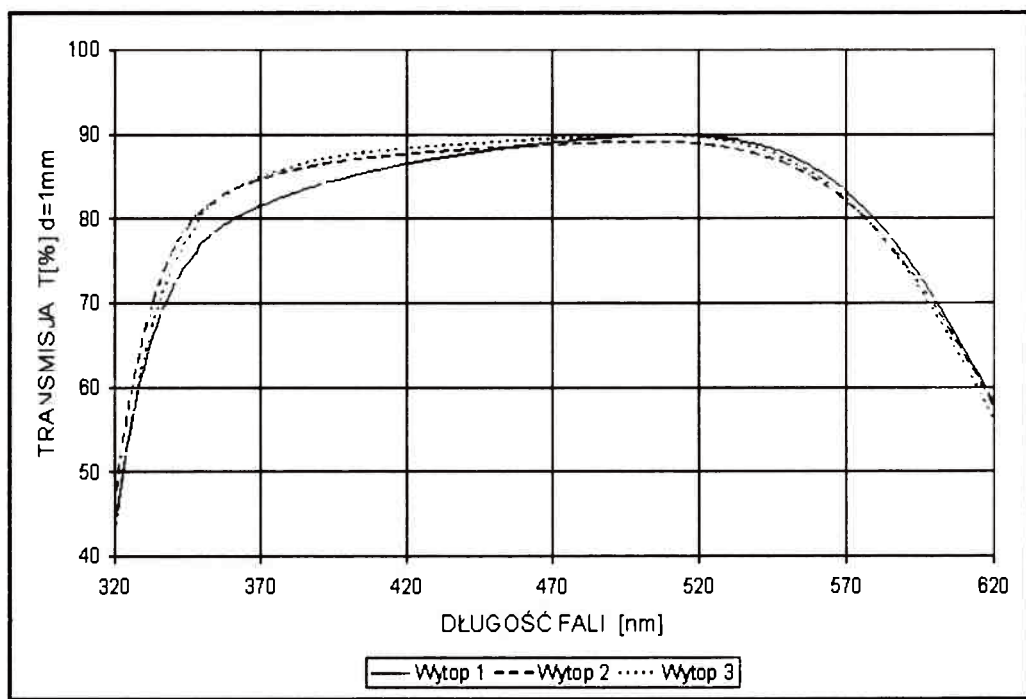
Rys.5. Przebieg krzywych transmisji szkła IRF-15/3% CuO w zależności od rodzaju tygla i metody topienia.

Fig.5. Influence of the crucible type and melting method on the course of IRF-15/3% CuO glass transmission curves.

Tabela 5. Czterowarstwowy stos interferencyjny.

Table 5. Four-layer interference stack.

Warstwa	Material	Współczynnik załamania (n)	Grubość (ćwierć dł. fali)
	Powietrze	1,000	1,0
1.	MgF ₂	1,385	1,0
2.	ZrO ₂	2,068	1,0
3.	ZrO ₂	2,068	1,0
4.	Al ₂ O ₃	1,673	1,0
Podkład		1,530	



Rys.6. Krzywe transmisji szkła IRF-15/3% CuO z różnych wytopów indukcyjnych.
Fig.6. Transmission curves of the IRF-15/3% CuO glass melted in induction furnace.

5. PRÓBY APLIKACYJNE

Z opracowanego szkła fosforanowego IRF-15, domieszkowanego 3% mas CuO wykonano serię informacyjną filtrów. Wykorzystano bloki szklane pochodzące z wytopów indukcyjnych. Jakość szkła w blokach sprawdzono na zgodność ze Wstępnymi Wymaganiami Technicznymi (WWT).

W zakresie właściwości spektralnych szkło musiało odpowiadać następującym wymaganiom:

- transmisja (T) płytki testowej o grubości 1 mm dla długości fali $\lambda=500$ nm nie może być niższa niż 88% (bez uwzględniania strat odbiciowych),
- położenie maksimum transmisji – w przedziale 490÷510 nm,
- położenie maksimum absorpcji – w zakresie 875÷900 nm,
- współczynniki absorpcji dla długości fal: $\lambda = 900$ nm - 75 ± 7 cm⁻¹, $\lambda = 1064$ nm - 55 ± 5 cm⁻¹.

Grubość końcowa filtru wynika z konkretnego zapotrzebowania. Dla przyjętej grubości filtru $d = 2,5$ mm jego gęstość optyczna (O.D.) dla wybranych długości fal wynosi:

λ [nm]	O.D.	L (stopień ochrony)
700	2,6	2
800	6,2	6
900	7,7	7
1064	6,5	6

Pomiędzy O.D. a współczynnikiem absorpcji istnieje liniowa zależność :

$$\text{O.D.} = 0.43 \alpha \cdot d,$$

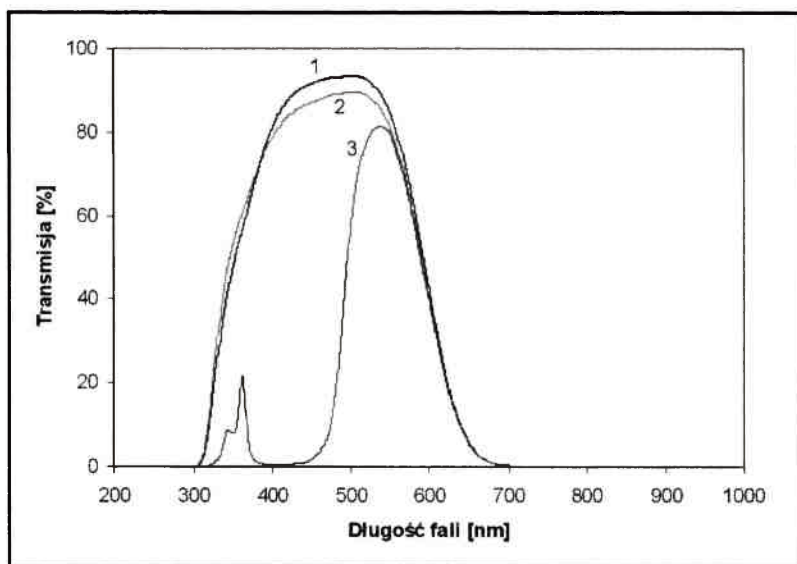
gdzie:

d- grubość szkła [cm]

α – współczynnik absorpcji [1/cm]

Końcówką O.D. filtru można więc ustalać dobierając grubość warstwy szkła.

Jony Cu^{2+} nadają szkłu charakterystyczną niebieską barwę, źle tolerowaną przez wzrok. W celu przystosowania barwy filtru do czułości spektralnej oka, podniesienia kontrastu i podwyższenia ogólnej transmisji, szkła można modyfikować stosami interferencyjnymi. Przykładem takich rozwiązań są Blue-Blocker, odcinający promieniowanie niebieskie, nakładany na jedną powierzchnię, oraz warstwy antyrefleksyjne napyłane na drugą (Rys. 7).



Rys.7. Charakterystyki spektralne filtru ze szkła fosforanowo-miedziowego o grubości 2,5 mm. Krzywa środkowa – filtr bez warstw, krzywa dolna – z warstwą BB, krzywa górna – z obustronną warstwą antyrefleksyjną.

Fig.7. Spectral characteristics of the filter ($d = 2.5$ mm) made of copper-phosphate glass: 1 – filter with two-sided anti-reflection layers; 2 – filter without layers; 3 – filter with Blue-Blocker layers.

Proces naparowania warstw przeprowadzano na napyłarce Leybold 1100 z wykorzystaniem wielopozycyjnego działła elektronowego o mocy 10 kW. Stos interferencyjny (warstwy AR) składał się z 4 warstw parowanych materiałów (Tab. 5). Uzyskane filtry mogą znaleźć zastosowanie do ochrony wzroku przed promieniowaniem laserowym w zakresie spektralnym 700÷1320 nm.

Z wykonanej partii informacyjnej filtrów okularowych kilka próbek w postaci luźnych płytek, jak również zabudowanych w gotowych okularach, przekazano do oceny do Zakładu Ochron Osobistych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy (CIOP) w Łodzi. Przeprowadzono tam rutynowe badania na zgodność filtrów z wymaganiami EN 207. W przypadku okularów wykonano badanie ich odporności na uderzenie przy użyciu stalowej kulki uderzającej z prędkością 12 m/s. Wykonane badania spektrofotometryczne pozwoliły na oznaczenie: współczynnika przepuszczania [%], gęstości optycznej i na jej podstawie stopnia L ochrony filtrów dla poszczególnych zakresów widma. Wyznaczono całkowity fotometryczny współczynnik przepuszczania światła ($\tau_v \approx 66\%$) oraz zredukowany współczynnik luminancji rozproszenia (0,045 – 0,135). Stwierdzono pełną zgodność wyników badań optycznych filtrów z wymaganiami normy EN 207. Jeśli chodzi o wytrzymałość mechaniczną, to próbki spełniły wymagania tzw. odporności podwyższonej na uderzenie. Opracowane filtry mogą być z powodzeniem zastosowane do budowy okularów chroniących przed promieniowaniem laserowym. Dzięki warstwom antyrefleksyjnym transmisja ich poza obszarem absorpcji przekracza 90%. Charakteryzują też się gęstością optyczną O.D.>5 dla zakresu 750÷1100 nm, zapewniając w tym obszarze wymagany wysoki poziom ochrony antylaserowej ($L > 5$).

BIBLIOGRAFIA

1. PN-91/T-06700: Bezpieczeństwo przy promieniowaniu emitowanym przez urządzenia laserowe. Klasyfikacja sprzętu. Wymagania i wytyczne dla użytkownika (zgodna z normą międzynarodową IEC 825).
2. Mierczyk Z., Kwaśny M., Stępień R.: Filtry absorpcyjno-interferencyjne do ochrony wzroku przed promieniowaniem laserowym. *Biul. WAT*, XLV, 1997, 1, 99–114
3. Kwaśny M., Mierczyk Z., Szymczak J., Czeszko J.: Wpływ składu i struktury szkieł barwnych na parametry spektralne filtrów ochronnych przed promieniowaniem 1,06 μm . *Biul. WAT*, XLI, 1992, 5, 79–94
4. Foster L.: The development of colours in glass. Introduction to glass science. Plenum Press, New York- London, 1972, 391–431
5. Kovčur S.G.: Ispolzovanije riedkoziemielnych elementov dlja proizvodstva cvietnogo stiekla. *Nauka i Technika*, Mińsk, 1982
6. Čerpiňo V.P., Nejš A.I., Kutolin S.A.: Modielirovanije fiziko-chimičeskich svojstv cvietopoglaščajušej sriedy. *Žurnal Fiz. Chim.*, 56, 1982, 12, 2991–2994

7. Ebendorff-Heidepriem H., Seeber W., Ehrh D.: Dehydration of phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 163, 1993, 74–80

Praca wykonana została w ramach projektu nr 6 T11 141 2001C/562, dofinansowanego z funduszy Komitetu Badań Naukowych.

SUMMARY

ANTI-LASER FILTERS MADE OF CuO-DOPED PHOSPHATE GLASS

The protection of sight against laser radiation is very important for all lasers and laser devices users. The usage of the protective glasses becomes obligatory according to new regulations of safety work with laser radiation (EN 207, PN-EN-60825). The elaboration of the glass filters for safety goggles was the aim of this work. The synthesis and melting method the glass, doped with copper ions (Cu^{2+}), designed for absorption and absorption-interference anti-laser filters, mainly against neodymium laser radiation $\lambda = 1064 \text{ nm}$, has been worked out. The effects of the glass matrix (ultra-, meta- and pyrophosphate or silicate) chemical composition, Cu^{2+} ions concentration (1–5 mass % of CuO), as well as glass melting condition on spectral properties of obtained glasses have been determined. The superiority of a phosphate over silicate matrix in manufacturing a glass for filters with set anti-laser protection level has been shown. The laboratory method of making the glass with 3 mass % content of CuO has been worked out. The anti-laser filters with high optical density for the range of $\lambda = 750\div 1100 \text{ nm}$ (O.D.>5), which fulfill the requirements of EN 207, were designed and manufacture.