含 Al(PO₃)₃ 氟磷酸盐玻璃的光学 及其它物理性质

蒋亚丝 姜复松 干福熹 (中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

氟磷玻璃作为光学玻璃及激光工作物质,正在获得应用。在研究 Al(PO₃)₃ 系统玻璃的生成及结构的 基础上,本文研究了光学及其它物理性质。Al(PO₃)₃ 含量低的氟磷玻璃,网络结构受到极大的破坏,处 于破坏区,性质变化及各种氟化物对性质的影响与处于破坏区的氧化物玻璃相似。LiF、MgF₂和 AlF₃ 等氟化物的特殊作用在物理性质变化方面也得到反映。同时,与硅酸盐和硼酸盐等玻璃生成体含量高的 玻璃比较,静电吸引力对 Al(PO₃)₃ 含量低的氟磷玻璃的性质变化起着更大的作用。文中表示所研究玻 璃在 n₄~ν₄ 图中的位置,给出低 Al(PO₃)₃ 含量玻璃中的部分性质,与文献数据进行比较,并把部分性质 的变化与 Al(PO₃)₃ 含量相联系。

一、前 言

在设计光学系统时,为了消除色差及高级球差,要求光学玻璃增大折射率差及阿贝数的 差值。在一些特殊光学系统中,需要消除残余色差,甚至在很宽的光谱范围内消除色差,即 所谓"超全消色差"。这就需要有部分色散偏离正常线的玻璃。氟磷玻璃的阿贝数较大,而 在短波区域的相对部分色散又较大,是一种具有特殊部分色散的光学玻璃。

氟磷玻璃的品种研究开展较早,但直到六十年代才出现产品¹¹¹。以往的研究主要集中 在含 NaPO₃ 及 Ba(PO₃)₂ 系统玻璃的光学及物理性质^[2~5],而在目前的氟磷玻璃中,较多地 采用 Al(PO₃)₃。

从各种偏磷酸盐在玻璃中的部分性质(折射率/阿贝数)可以看出⁶³, A1(PO₃)₃ 具有较高的折射率和大的阿贝数,以及较好的物理、化学性质。最近几年,苏联研制的OK₁、OK₂分别以 A1(PO₃)₃-NaF 及 A1(PO₃)₈-BaF₂ 系统为主要成分⁶⁷³。但是到目前为止,对 A1(PO₃)₈含量较低的玻璃性质的研究,还未见系统的报道。本文着重研究这些系统的玻璃的光学及 其它物理性质的变化规律。

二、系统的选择及实验方法

在 A1(PO3) 3 玻璃生成规律研究的基础上, 选择下列系统玻璃研究性质变化规律:

- (1) (100-x) Al(PO₃)₃-xRF_n(R Li Na Ba Sr Al)_o
- (2) $30A1(PO_3)_3 (70 x)BaF_2 xRF_n(R + Ll Na K Mg Ca Sr)_{o}$

收稿日期: 1981年9月4日, 收到修改稿日期: 1981年11月4日

(3) (10Al (PO₃)₃, 20AlF₃·50SrF₂·20LiF) + 5RF_a (R \not Li Na K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Al, Ga, Y)_a

原料采用偏磷酸铝及氟化物。偏磷酸铝为自制原料,使磷酸与氢氧化铝在低温下反应, 形成磷酸二氢铝, 经高温脱水、冷却、粉碎后使用,每批原料都进行 Al₂O₃ 和 P₂O₅ 含量的分 析。氟化物原料采用化学纯试剂。

二元系统中 A1(PO₃)₈ 含量高的含 A1F₃ 或 SrF₂ 系统, 用烧结刚玉坩埚熔炼, 其余都在 铂坩埚中熔炼。玻璃经澄清、搅拌、冷却后浇注, 浇注样品以 10°C/hr 的降温速度退火。熔 炼温度因各系统而不同, 但总是使每一系统内的各种玻璃具有大致相同的 熔 炼时 间 及 温 度。

用 V 棱镜折光仪测量折射率(n_d、n_F、n_o、n_g)。用差动膨胀仪测量热膨胀曲线,并得出 室温到 250°C 及室温到 T_g 温度的平均线膨胀系数 a、T_g 及 T_f。 用复合振子法测量样品的 弹性模量。利用排水失重法测量样品的密度,并算得玻璃的克分子体积。根据玻璃组成中 的氧和氟的原子数,从克分子体积计算了平均氟和氧的克原子体积。

氟磷玻璃在熔炼过程中存在着选择挥发,使成分发生变化。曾分析了高氟化物含量及低 氟化物含量的不同系统玻璃的氟挥发量,总挥发物约在10~15 wt.%以内,换算为氟原子的 挥发损失约为 5~10 wt%从化学分析结果可以看出, 玻璃中氟的相对挥发量随 A1(PO₃)₃ 的含量而变化。A1(PO₃)₃含量高时,相对挥发量增加。熔炼过程中磷,氧与氟同时挥发,根 据¹¹⁰¹,以 POF₃的形式挥发。熔炼前后玻璃中的氟氧比变化较小。虽然由于挥发的原因, 玻璃样品制备困难,均匀性较差,光学性质测量时误差较大,但仍可以看出其性质变化规律。 对一些取代氟化物或添加氟化物的系统,因为采用同一基质玻璃,添加氟化物的量(5~10 mol.%)又不大,可以认为各种玻璃的挥发量是相似的,少量引入物不应引起太大的差异。据 此推导出的部分性质是可以比较的,也符合实际使用时的条件。

三、实验结果及性质变化规律

(1) A1(PO₃)₈-RF_n 二元系统玻璃性质与成分的关系表示于图 1~图 5。图 1 为折射 率,图 2 为平均线膨胀系数,图 3 为弹性模量变化,图 4 为分子体积变化。由于随着氟化物 的引入,每克分子玻璃中总的阴离子数降低,所以分子体积总是下降,平均氟和氧的克原子 体积更能反映阴离子的堆积紧密情况,结果表示于图 5。

 (2) (10A1(PO₃)₃·20A1F₃·50SrF₂·20LiF)+5RF_n及30A1(PO₃)₃·(70-x)BaF₂·xRF_n 系列的性质变化示于图 6~图 12。

(3) 根据以往对无机玻璃结构及性质之间关系的研究结果,认为玻璃的性质及各组分 对性质的影响与玻璃结构网络联接的程度有关,并按其联接程度分为积聚区及破坏区。正 如在氟磷酸盐玻璃的生成与结构讨论中所指出的⁶⁰,以偏磷酸盐为基础的氟磷玻璃处于破 坏区,尤其是偏磷酸盐含量低的玻璃,网络受到极大的破坏。因此,性质变化及各种氟化物 对性质的影响应与氧化物玻璃中网络破坏区相似。如图 1、图 6、图 7 所示,玻璃中折射率 及色散取决于离子半径的大小,一般随离子半径的增大而增大,18或 18+2 外电子层结构 的离子,具有较高的折射率。所有这些都与氧化物玻璃中相似。从图 2、图 8、图 9 可以看





Fig. 1 Dependence of the refractive index n_a on the content of Al(PO₃)₃ in Al(PO₃)₃-RF_n system glass

图 2 Al(PO₃) 3-KF_n 系统玻璃线膨胀 系数 a_{30→250°0} 随 Al(PO₃)3 含量的变化 Fig. 2 Dependence of the linear thermal expansion coefficient a_{30→250°0} on the content of Al (PO₃)3 in Al(PO₃)3-RF_n system glasses



图 3 Al(PO₃)₃-RF_n系统玻璃弾性模 数 E 随 Al (PO₃)₃ 含量的变化 Fig. 3 Dependence of the elastic modulus E on the content of Al(PO₃)₃ in Al(PO₃)₃--RF_n system glasses



图 4 Al(PO₃)₃-RF_n 系统玻璃分子体积 V_m 随 Al(PO₃)₃ 含量的变化 Fig. 4 Dependence of the molecular valume V_m on the content of Al(PO₃)₃ in Al(PO₃)₃-RF_n system glasses



- 图 5 Al(PO₃)₃-RFn 系统玻璃氧氟克原子体积 V_{0,F}随 Al₃(PO₃)₃含量的变化
- Fig. 5 Dependence of the gram atomic volume $V_{o,F}$ on the content of Al(PO₃)₃ in Al(PO₃)₃-RF_n system glasses



图 6 10A1(PO₃)₃·20A1F₃·50SrF₂·20LiF+5RF_n 系统玻璃折射率 n_d 与阳离子半径的关系 Fig. 6 Correlation between therefractive index n_d and the cation radii of 10A1 (PO₃)₃·20A1F₃·50SrF₂·20LiF+5RF_n system glasses



图 7 10Al(PO₃)₃·20AlF₃·50SrF₂·20LiF+5RF_n 系统玻璃平均色散 $n_F - n_0$ 与阳离子半径的关系 Fig. 7 Correlation between the average chromatic dispersion $n_F - n_0$ and cation radii of 10Al(PO₃)₃· 20AlF₃·50SrF₂·20LiF+5RF_n system glasses



图 8 10Al(PO₃)₈·20AlF₃·50SrF₂· 20LiF+5RF_n 系统玻璃线膨胀系数 α_{30→rg} 与 Z/a² 的关系 Fig. 8 Correlation between the linear thermal expansion coefficient α_{30→rg} and the cation field strength Z/a² of 10Al(PO₃)₃·20AlF₃·50SrF₂·20LiF +5RF_n system glasses







expansion coefficient $a_{30 \rightarrow Tg}$ and the cation field strength Z/a^2 of $30 \text{Al}(\text{PO}_3)_3 \cdot 60 \text{BaF}_2 \cdot 10 \text{RF}_n$ system glasses













图 12 10A1(PO₃)₃·20AlF₃·50SrF₂·20LiF÷ 5RF_n 系统玻璃 V_{0,F} 与 Z/a² 的关系 Fig. 12 Correlation between the gram atomic volume V_{0,F} and the cation field strength Z/a² of 10Al (PO₃)₃·20 AlF₃· 50SrF₂·20LiF+5RF_n system glasses

出, 玻璃的热膨胀系数基本上取决于阳离子与氟离子之间的吸引力 $Z/a^2(Z)$ 为阳离子的价数, a 为阳离子与氟离子之间的距离)。从图 10、图 11 及图 3 可以看出, 玻璃的弹性模数 E 也主要取决于 Z/a^2 。热膨胀系数及弹性模量的变化与氧化物玻璃相似。图 4 为 $A1(PO_3)_3$ -RF_n 二元系统的分子体积变化, 换算为平均氧氟离子体积 $V_{o,F}$ 后示于图 5。 $V_{o,F}$ 与阳离子 半径间关系的变化规律与我们曾研究过的磷酸盐系统克原子氧体积的变化规律相似^[11]。

(4) 正如氟磷玻璃的生成与结构的讨论中所指出^[50],低偏磷酸盐含量的氟磷玻璃中,结构网络受到严重的破坏;LiF,MgF₂与AlF₃等氟化物在玻璃中起特殊的作用,能联接被破坏了的网络,使玻璃稳定,在物理性质方面也得到反映。Al(PO₃)₃-RF_n二元系统玻璃,随着氟化物的引入,可以明显地看出,含LiF,AlF₃的玻璃都有较低的 $V_{o,F}$ 值,且随 RF_n的增加, $V_{o,F}$ 上升较慢(图 5)。同时,含LiF,AlF₃玻璃 E 值较高(图 3), E 值增加也较快。这些都反映了结构的紧缩性。

对结构受到极度破坏的玻璃,如10A1(PO₃)₃·20A1F₃·50SrF₂·20LiF 玻璃,除了 LiF、 MgF₂、A1F₃起网络联接作用以外,填充在结构链间空隙的阳离子,由于静电吸引力,也 能使结构变得紧密。这一点与玻璃网络生成体较多的硅、硼、磷酸盐玻璃不同,结构因素对 玻璃性质的影响也不一样。一般而言,分子体积或平均阴离子体积取决于离子半径,但对 A1(PO₃)₃为10mol%,网络断裂很厉害的玻璃,当把 Vo, P 对静电吸引力 Z/a² 作 图时(图 12),可以看出很明显的变化趋势, Vo, P 有规律地随着 Z/a² 的增加而降低,与弹性模量及热 膨胀系数的变化一致。我们认为,这可能是玻璃网络受到极度破坏时,性质变化的一般规 律。

四、Al(PO3)3-AlF3-SrF2-LiF系统在 na~v 图中的位置

 $10A1(PO_3)_{3}$ 、20A1F₃•50SrF₂•20LiF 玻璃比较稳定,添加各种氟化物(5 mol %)后的 性质变化已如上述, $n_4 = \nu$ 的变化示于图 13。从图中可以看出有较大的变化。图 14 将这







图 14 10A1(PO₃)₃·20AlF₃·50SrF₂·20LiF+ 5RF_n 系统玻璃在 n_d~v_d 图中的位置 Fig. 14 Variation of 10Al (PO₃)₃·20AlF₃· 50SrF₂·20LiF+5RF_n system glasses in the n_d vs. v_d diagram 一系列玻璃与我国 FK₁(486/818)、苏联 OK₁(522/764)、OK₂(550/729) 在 n_{a} -> 图中进行 比较,它们处于一条直线上。在 10A1(PO₈)₈、20AlF₃·50SrF₃·20LiF 基础上添加其它氟化 物,可能在保持与 FK₁相同 ν 值的情况下,获得 n_{a} 较高的玻璃。若进一步减少 A1(PO₃)₃ 的 含量,可获得偏离这一直线更大的玻璃。这在发展氟磷酸盐光学玻璃新品种中是很有前景 的。

五、各氟化物的部分性质

氟磷玻璃由于原料制备时控制阳离子与氟离子的含量比较困难,生成玻璃的范围小,玻 璃成分不可能有太大的变化,加上玻璃熔炼时的挥发,玻璃均匀性不好使某些性质的测定带 来误差,但仍然可以从上述工作中求得部分性质,结果见表1。表中同时列出文献报道的部 分性质数值。

从表中可以看出,不同作者提出的部分性质偏差较大。但若与引入的 A1(PO₃)₃,其它 偏磷酸盐及氧化物的总含量相联系,可以看出,随着偏磷酸盐含量的增加,部分折射率上升, ν值降低。即氟化物对玻璃性质的影响减弱。我们认为,这是与玻璃的选择挥发有关,磷氧 含量高时,氟挥发的相对量增大的缘故。因此,氟化物部分性质仅能适用于一定的范围。

	本工	作	本 工	作	文前	t [6]	文 献	[12]	文 献	[8]	文商	£ [8]
氟化物	$< 10\% \mathrm{Al}(\mathrm{PO}_3)_3$		$> 30\% A1 (PO_3)_3$		$<15\%\mathrm{Al}(\mathrm{PO}_3)_3$		$\sim 20\%$ Al(PO ₃) ₃		~30%A1(PO ₃) ₃			
	n _d	ν	n_d	ν	$n_{ m d}$	ν	n_d	ν	n_d	ν	n _d	p
LiF	1.43	110	1,549		1,45	109	1.45	81	1.479	78	1.494	
NaF	1.314	121	-		1.37	118		_				
MgF_2	1.321	121	1.47		1.41	133	1.378	95	1.461	86	1.47	76
CaF ₂	1.413	104	1.516		1.47	81	1.42	92	1.465	80	1.483	76
SrF_2	1,445	84	1.53	62	1.531	70.8	1.42	90	1.471	79	1.50	75
BaF_2	1.567	74	1.607		1.59	63.4	1.52	72				
AlF_3	1.333	120	1,486	78.6	1.40	12.8	1.432	99	1.424	98	1.40	101

表 1 氟化物的部分性质 Table 1 Partial properties of fluorides

参考文献

- [1] W. Jahn; Glastech. Bericht, 1961, 34, No. 3, 107.
- [2] 邓佩珍;《硅酸盐学报》 1963, 2, No. 4, 212.
- [3] М. Л. Петровская, Г. П. Николина и др.; Неорг. Матер., 1975, 11, № 9, 1657.
- [4] А. А. Пронкин, Ю. Г. Игитханян и др.; Физ. Хим. Стекла, 1978, **4**, № 1, 118.
- [5] А. А. Пронкин, Ю. П. Тарлаков и др.; Физ. Хим. Стекла, 1979, 5, № 2, 252.
- [6] 干福熹; 《无机玻璃物理性质计算及成分设计》(上海科学技术出版社, 1981).
- [7] Л. Н. Урусовская; ОМП, 1967, 9, № 1, 36.
- [8] Г. Г. Петровский, В. Е. Галант и др.; Физ. Хим. Стекла, 1979, 5, № 1, 102.

[9] 干福熹,蒋亚丝,姜复松;《硅酸盐学报》,1981,9, No. 4 (Dec), 365.

[11] 干福熹等;光学玻璃,(科学出版社,1964年)228页。

```
[12] 和米庆洲的私人通信.
```

Optical and other physical properties of Al(PO₃)₃ contained fluorophosphate glass

JIANG YASI JIANG FUSONG AND GAN FUXI (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 4 September 1981)

Abstract

Fluorophosphate glass is used as a kind of optical glass and laser material. Based on studying the formation and structure of $Al(PO_3)_3$ contained fluorophosphate glass, in the present work, the optical and other physical properties of the above glass have been investigated. The low $Al(PO_3)_3$ content fluorophosphate glass, in which the network structure has been destroyed seriously, is located in destroyed region, the variation of the glass properties and the effect of various fluorides on the properties are similar to those of the oxide glass in destroyed region. The special role of LiF,MgF₂,AlF₃ is also reflected on the variation of the physical properties. Moreover, compared with silicate and borate glasses with high contents of glass formers, the electrostatic attraction between cations and anions plays more important role to variation of the properties of the fluorophosphate glass with low $Al(PO_3)_3$ content. The position of the studied glass in n vs. ν diagram is plotted, the partial properties of the studied glass are given and compared with some literature data, and the variation of the partial properties have been related to the Al $(PO_3)_3$ content.

^[10] Л. Н. Урусовская; ОМП, 1968, 7, № 1, 41.