

文章编号: 0253-2239(2002)09-1132-05

# 偏磷酸根( $\text{PO}_3^-$ )对氟铝酸盐玻璃透光性能影响\*

曹国喜 冯际田 胡和方 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 在氟铝酸盐玻璃(AMCSBY)中引入  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  替代  $\text{BaF}_2$ , 替代公式为  $10\text{MgF}_2-20\text{CaF}_2-(10-x)\text{BaF}_2-10\text{SrF}_2-15\text{YF}_3-35\text{AlF}_3-x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ )。对玻璃进行了差热分析, 结果表明, 在氟铝酸盐玻璃中引入偏磷酸盐使玻璃形成能力大大提高。测量了玻璃从紫外到红外的透过光谱和紫外吸收光谱, 在玻璃中引入偏磷酸钡使玻璃中红外透过能力下降, 红外吸收带移向短波段, 玻璃紫外透过能力得到提高。紫外吸收带移向紫外波段; 由于受  $\text{PO}_3^-$  的影响, O-H 吸收峰由 2830 nm 移到 3145 nm。

关键词: 氟铝酸盐; 玻璃; 偏磷酸盐; 透过光谱

中图分类号: TQ171.73<sup>+4</sup> 文献标识码: A

## 1 引言

孙观汉早在 1949 年就发现纯氟化物系统可以形成玻璃, 但此后很少对该类玻璃进行研究, 直到 Poulain 等<sup>[1]</sup>于 1974 年制得  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2$  系统氟化物玻璃以来, 氟化物玻璃才得到了广泛的研究, 发展了许多新系统。氟化物玻璃具有较宽的透过窗口, 典型透过范围为  $0.2 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ , 这就使得氟化物玻璃成为红外远距离通信的候选材料, 如用于制备超低损耗光纤、光波导、光纤放大器等。氟化物玻璃中可以掺入大量过渡金属和稀土金属离子, 具有低声子能, 加上氟化物玻璃宽广的红外透明性和高发射效率, 使氟化物玻璃成为激光应用的热门候选材料。大块氟化物玻璃的研制成功使这些材料作为红外光学器件的应用也日益受到关注。

氟化物玻璃有许多不同的种类, 除氟铍酸盐玻璃外, 几乎所有的系统都容易失透。但氟铍酸盐玻璃中的  $\text{BeF}_2$  有毒。氟锆酸盐玻璃是氟化物玻璃系统中除氟铍玻璃外玻璃形成能力最好的一类, 但氟锆酸盐玻璃的缺点是玻璃转变温度低、化学稳定性差、机械强度低等。和氟锆酸盐玻璃相比, 氟铝酸盐玻璃具有低折射率和低色散, 具有低的非线性折射率和从紫外到红外的高光学透明度, 氟铝酸盐的玻璃转变温度高、化学稳定性和机械强度高, 但是这种玻璃相对低的玻璃形成能力阻碍了其在如激光介

质、能量传输波导材料等光学方面的应用, 对其玻璃形成能力需要进一步提高。胡和方等<sup>[2,3]</sup>在氟铝酸盐玻璃中同时引入四种不同的碱土金属氟化物, 制得了具有良好稳定性的玻璃, 即  $\text{AlF}_3-[\text{MgF}_2-\text{CaF}_2-\text{SrF}_2-\text{BaF}_2]-\text{YF}_3$  (AMCSBY) 系统玻璃。但氟铝酸盐型玻璃在熔体冷却和再加热过程中仍有较高的析晶倾向<sup>[4]</sup>, 在制备大块玻璃特别是厚度较大的玻璃时, 仍然容易产生失透, 对工艺要求过于苛刻。

我们在氟铝酸盐玻璃中以少量的  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  替代  $\text{BaF}_2$ , 使玻璃形成能力明显增加, 可以制得无明显析晶的大块玻璃, 但  $\text{PO}_3^-$  的引入会对玻璃的透光性能造成影响, 本文对此进行了研究。

## 2 实验过程

研究组成为:  $10\text{MgF}_2-20\text{CaF}_2-(10-x)\text{BaF}_2-10\text{SrF}_2-15\text{YF}_3-35\text{AlF}_3-x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  ( $x$  为摩尔百分数) 的玻璃, 以  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  替代基玻璃中的  $\text{BaF}_2$ , 玻璃编号为 FA ( $x=0$ ) 和 FP<sub>-x</sub>。  $\text{AlF}_3$  以  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  的形式引入, 其它氟化物均为高纯氟化物原料。FP 玻璃的制备分两步, 首先在铂坩埚中制得不含  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  的熟料, 然后再加入  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 。150 g 玻璃在 1100 °C 熔制 1 h ~ 1.5 h, 熔制好的玻璃降温到 800 °C, 然后浇注到预热铝模内, 玻璃在 430 °C 退火 0.5 h, 然后随炉冷却。

用于光学测定的玻璃加工成 20 mm × 20 mm × 5 mm 的片。玻璃的紫外到近红外透过光谱在 Perkin-Elmer Lambda9 UV/VIS/NIR 型分光光度计

\* 国防科工委资助课题。

E-mail: caoguoxi@public2.zj.ha.cn

收稿日期: 2001-06-07; 收到修改稿日期: 2001-11-09

上测量,测量范围为 300 nm ~ 3000 nm ;中红外透过光谱在 HITACHI-270-50 型红外光谱仪上测量,测量范围为 2500 nm ~ 10000 nm ;玻璃的紫外吸收光谱测量采用  $\alpha$ -100 紫外分光光度计。

### 3 实验结果

氟铝酸盐玻璃无论在由熔体冷却或再加热过程中都有很强的析晶倾向,特别是在制备大块、较厚玻璃时很难得到无可见析晶的样品,如果加快冷却速度又极易引起制品开裂,仅仅在氟化物范围内进行成分调整很难使玻璃抗失透能力得到明显提高,因为 $[\text{AlF}_6]$ 多面体构成的网络结合较弱的本质决定了氟铝酸盐玻璃具有较弱的抗失透能力。

在 FA 玻璃中引入  $\text{PO}_3^-$  后使玻璃的成玻璃性能得到提高,如图 1 为各玻璃的差热分析(DTA)结果。图中  $T_g$ 、 $T_x$  分别为玻璃转变温度和析晶开始温度,两者之间的温度间隔  $T_x - T_g$  通常用来衡量玻璃的成玻璃能力。

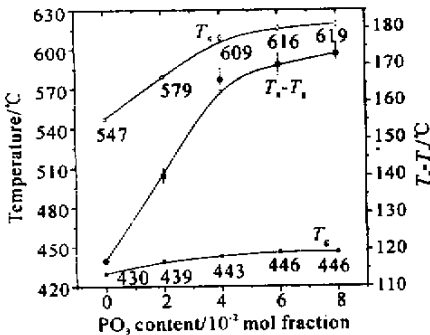


Fig.1 Effect of  $\text{PO}_3^-$  concentration on the  $T_g$ ,  $T_x$  and  $T_x - T_g$  of glasses

图示结果表明,在 FA 玻璃中引入偏磷酸根使玻璃形成能力显著提高,但这种影响随偏磷酸根浓度的增加逐渐减弱,三条曲线随偏磷酸根浓度增加趋于平坦。实验表明,在 FA 玻璃中引入 2% (摩尔分数)的  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  即可制得 10 mm 厚的无可见析晶的玻璃。

图 2 为 FA 和 FP-4 玻璃从紫外到中红外的透过光谱,由图可以看出  $\text{PO}_3^-$  使玻璃中红外区的透明度降低,玻璃的红外吸收边带移向短波方向;同时,  $\text{PO}_3^-$  使氟铝酸盐玻璃的紫外吸收边带向紫外方向迁移。

图 3 为不同偏磷酸根含量的氟磷酸盐玻璃的紫外吸收光谱。结果表明,随  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  含量的增加,玻璃的紫外吸收边带向长波方向迁移。

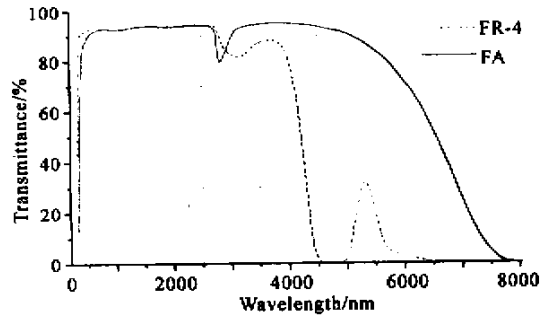


Fig.2 Transmission spectra of FA and FP-4 glass

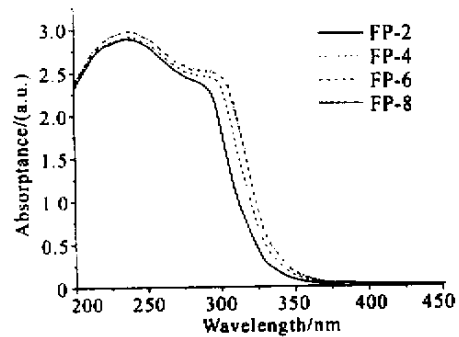


Fig.3 UV absorption spectra of FP series glasses

图 4 为不同  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  含量玻璃的红外透过光谱。从图中可以看出:1)随着  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  含量的增加,位于  $2110 \text{ cm}^{-1}$  ( $4740 \text{ nm}$ )附近的一个强吸收带使玻璃的红外吸收边带移向短波方向;2)随  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  含量增加,  $3533 \text{ cm}^{-1}$  ( $2830 \text{ nm}$ )吸收峰减弱,吸收峰移到  $3180 \text{ cm}^{-1}$  ( $3145 \text{ nm}$ )。

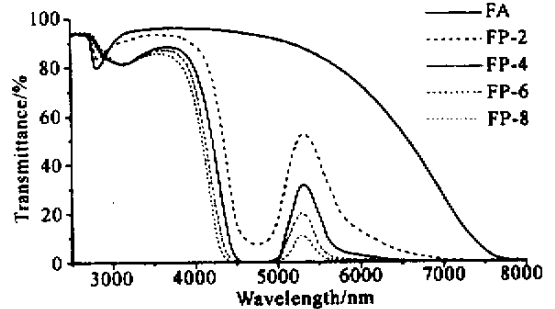


Fig.4 IR transmission spectra of FA and FP series glasses

### 4 讨论

在氟铝酸盐玻璃中,玻璃结构主要是以 $[\text{AlF}_6]$ 为结构单元构成多面体链,形成玻璃结构网络。在玻璃中引入  $\text{PO}_3^-$  后,由于  $\text{PO}_3^-$  参与构成玻璃网络结构,使玻璃结构发生变化。Videau 等<sup>[5]</sup>研究了含  $\text{NaPO}_3$  的氟磷酸盐玻璃的结构,提出了  $\text{NaPO}_3$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{CaF}_2$  系统玻璃的结构模型,根据拉曼光谱研

究认为,在  $\text{NaPO}_3$  中加入 F 后,偏磷酸盐的长链以 F 为终端断裂;加入  $\text{AlF}_3$  后,当  $\text{AlF}_3$  浓度较低时,四面体  $[\text{AlF}_4]$  或  $(\text{F}_3\text{Al}-\text{O}-\text{AlF}_3)$  结聚断裂了的偏磷酸盐链;随  $\text{AlF}_3$  浓度增加,Al 同时以四配位和六配位形式存在,偏磷酸盐链逐渐变短;当  $\text{AlF}_3$  浓度较高时,结构中出现拉曼峰位于  $1070\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PO}_2$  即 O-P-O 伸缩振动)的二聚体  $\text{P}_2(\text{O},\text{F})$ ,甚至变为单  $(\text{O},\text{F})_4$  四面体结构 ( $\text{PO}_2$  拉曼振动峰位于  $1030\text{ cm}^{-1}$ ) 桥接 Al 多面体,干福熹等<sup>[6]</sup> 对以  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  为基础的氟磷酸盐玻璃的研究也观察到了类似结构变化。图 5 为氟磷酸盐玻璃结构模型及其随  $\text{AlF}_3$  含量的变化<sup>[5]</sup>,其中图 5(a)为  $\text{NaPO}_3$  和  $\text{AlF}_3$  含量相当时的结构模型,图 5(b)为玻璃中含大量  $\text{AlF}_3$  和少量  $\text{NaPO}_3$  时的结构模型。

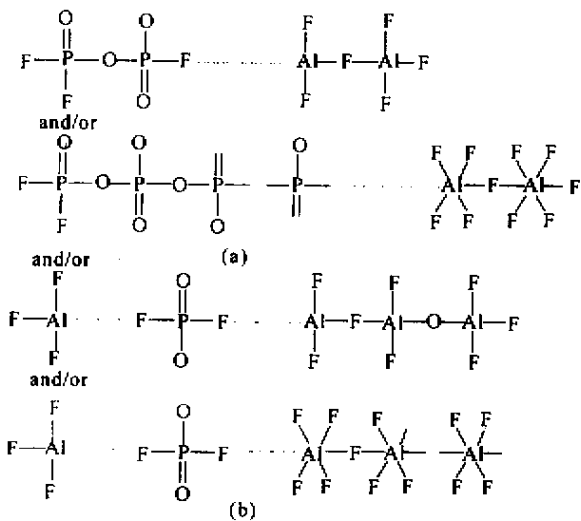
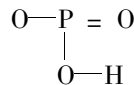


Fig.5 Proposed model for fluorophosphate glass structure

在本文研究的玻璃中,主要成分为氟化物,在玻璃中加入偏磷酸盐后,在  $2110\text{ cm}^{-1}$  ( $4740\text{ nm}$ ) 附近引起一个很强的吸收带,从图 4 可以看出,随偏磷酸盐含量增加,该吸收带的中心略向高频即短波方向移动,很显然,该吸收带是由于在玻璃中引入偏磷酸盐引起,与  $\text{PO}_3^-$  基团的振动有关。由于  $\text{PO}_3^-$  基团振动影响,造成玻璃红外透过率降低和红外吸收边带移向短波。由于偏磷酸根单聚体或链的桥接作用及偏磷酸盐链的较强的网络形成能力,使玻璃网络得到加强,从而使玻璃形成能力得到提高。

在氟铝酸盐玻璃中加入偏磷酸盐后,引起 O-H 基强度和位置发生变化。随着偏磷酸盐含量增加,O-H 基吸收峰逐渐由  $2830\text{ nm}$  迁移到  $3145\text{ nm}$ ,此两波长处吸收系数的变化如图 6 所示。O-H 基吸收

峰的变化可以用氢键来解释,O-H 基通过氢键与偏磷酸根作用,形成以下结构<sup>[7]</sup>



O-H 基通过氢键与非桥氧的相互作用,引起  $3145\text{ nm}$  的吸收,由于玻璃中水含量有限,随偏磷酸盐含量增加,该吸收峰逐渐趋向恒定,而  $2830\text{ nm}$  吸收峰基本上消失。

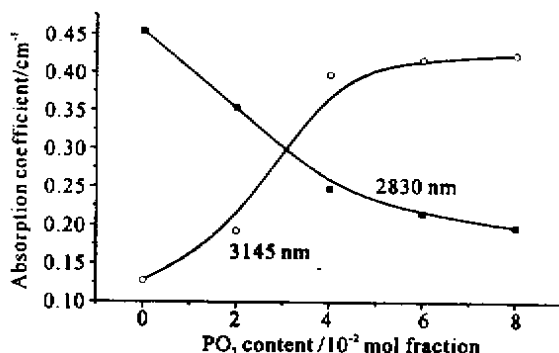


Fig.6 The absorption coefficients at 2830 nm and 3145 nm wavelength varying with  $\text{PO}_3^-$  concentration

图 7 为玻璃的紫外边带和红外边带透过率为 50% 波长随  $\text{BaPO}_3$  浓度的变化,可以观察到,在氟铝酸盐玻璃中加入偏磷酸盐使玻璃的紫外吸收边带移向短波方向,在玻璃中加入  $x=2$  的  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  使玻璃的紫外透过率为 50% 的波长向短波方向迁移了  $38\text{ nm}$ 。偏磷酸盐对氟铝酸盐玻璃的这种影响,究其原因应该是偏磷酸盐的加入提高了玻璃形成能力,减小了玻璃的紫外散射。考察偏磷酸盐含量对玻璃紫外吸收的影响可以发现,随偏磷酸盐含量增加,玻璃的紫外吸收曲线向长波迁移,表明偏磷酸盐玻璃的本征紫外吸收比氟铝酸盐大,在氟铝酸盐玻璃中加入偏磷酸盐使氟磷酸盐玻璃的本征吸收增大。因此,在氟铝酸盐玻璃中加入偏磷酸盐使玻璃

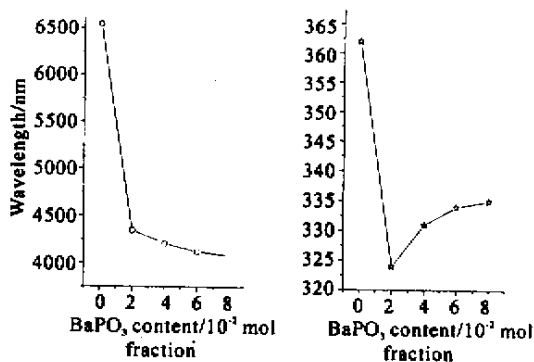


Fig.7 The wavelength at 50% transmittance of IR and UV varying with  $\text{BaPO}_3$  content

紫外吸收边带移向短波方向的原因不是玻璃本征吸收的减小,这种现象可以从成玻璃性能方面来解释。

由于氟铝酸盐玻璃热稳定性较差,因此在玻璃冷却过程中容易析晶,特别是制备大块玻璃时,析晶现象更为明显。尽管选择了无可见析晶的玻璃进行光谱测量,但玻璃中仍可能存在大量生成的晶核和未长大的雏晶,由于均相成核,这些晶核和雏晶及其造成的缺陷如色心广泛存在于氟铝酸盐玻璃中,从而增加了玻璃的散射和缺陷吸收。在氟铝酸盐玻璃中加入偏磷酸盐使系统的成玻璃性能得到提高,避免了晶核和雏晶的形成,减少了玻璃的紫外散射和缺陷吸收,使玻璃的紫外吸收边带移向短波方向,少量的偏磷酸盐对玻璃紫外透过能力的提高比较明显,在玻璃中进一步加入偏磷酸盐,则玻璃紫外本征吸收的增加逐渐占优势,反而使玻璃的紫外吸收边带移向长波。

综上所述,在氟铝酸盐玻璃中引入少量的偏磷酸盐使玻璃的成玻璃性能得到提高,提高了玻璃的紫外透过能力,但同时使玻璃中红外区的透过能力下降。图 1 数据表明,在氟铝酸盐玻璃中加入  $x = 2$  的 Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 可以使玻璃的  $T_x - T_g$  值由原来的 117 °C 提升到 140 °C,实验也表明可以制得无可见析晶、厚度不小于 10 mm 的玻璃,从图 4 红外透过谱可以发现,此时玻璃在达 4000 nm 的红外区域仍保持很高的透明度。本文研究的玻璃在熔制过程中没有采取任何措施,所以玻璃中仍有少部分水分进入玻璃中,如果在玻璃熔制过程中采取气氛保护,如通 N<sub>2</sub> 或 Ar 气作为保护气氛,或者在玻璃中通 CCl<sub>4</sub> 等气体进行除水,玻璃中的水分基本可以除去,从而降低 OH<sup>-</sup> 的吸收(我们在熔制大块玻璃时已实现)。由于玻璃中偏磷酸盐含量较少,玻璃仍保持了氟化物玻璃低声子能的优点,适合于各种稀土离子掺杂,可用作光纤、光波导、激光玻璃等材料,是具有广泛光学应用的新型玻璃材料。

结论 根据上述结果和分析,得出如下结论:

1) 在氟铝酸盐玻璃中引入偏磷酸钡,由于偏磷酸根的补网和成网作用,使玻璃形成能力得到提高,氟铝酸盐玻璃中引入  $x = 2$  的偏磷酸钡即可以得到无析晶的玻璃。

2) 由于偏磷酸根的振动吸收,玻璃的中红外区透过率降低,红外吸收边带大大向短波方向迁移,迁移幅度随偏磷酸根的含量不同略有变化, $x = 0、2、4、6、8$  时的 50% 透过(5 mm 厚样品)波长分别为 6550 nm、4350 nm、4212 nm、4127 nm、4085 nm。

3) 玻璃中的 HO 基通过氢键与(PO<sub>3</sub><sup>-</sup>)中的非桥氧相互作用,其吸收峰迁移到 3145 nm。

4) 在氟铝酸盐玻璃中加入  $x = 2$  偏磷酸钡使玻璃的紫外吸收边带向短波移动,但随着偏磷酸钡含量的增加,玻璃紫外吸收边带又向长波方向移动。含  $x = 2$  偏磷酸钡的玻璃可以获得无析晶样品,红外透过范围可达 4000 nm。

## 参 考 文 献

- [1] Poulain M. Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd<sup>3+</sup>. *Mater. Res. Bull.*, 1975, **10**(4): 243 ~ 247
- [2] Hu Hefang, Ling Fengying, Li Min *et al.*. Study on the RF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-YF<sub>3</sub> system glasses. *J. Silicate* (硅酸盐学报), 1985, **13**(4): 402 ~ 407 (in Chinese)
- [3] Hu H, Lin F, Yuan Y *et al.*. Effect of rare earth fluoroaluminate glasses. *Mater. Sci. Forum.*, 1991, **67** ~ **68**(2): 239 ~ 244
- [4] Hu H, Lin F, Yuan Y *et al.*. Crystallization of fluoroaluminate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **112** (1 ~ 3): 306 ~ 308
- [5] Videau J J, Portier J, Piriou B. Raman spectroscopic studies of fluorophosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **48**(2, 3): 385 ~ 392
- [6] Gan Fuxi, Jiang Yasi, Jiang Fusong. Formation and structure of Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Containing fluorophosphate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **52**(1 ~ 3): 263 ~ 273
- [7] Ouchetto M, Elouadi B, Parke S. Infrared investigation of the chemical durability of lanthanum-zinc ultraphosphate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1991, **32**(2): 43 ~ 47

## Influence of Metaphosphate on Optical Transmission of Fluoroaluminate Glass

Cao Guoxi Feng Jitian Hu Hefang Gan Fuxi

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

(Received 27 June 2001; revised 9 November 2001)

**Abstract:** Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> was introduced to AMCSBY glass to substitute BaF<sub>2</sub>, and some properties

of glasses were studied. The substituting formula is  $10\text{MgF}_2\text{-}20\text{CaF}_2\text{-}(10 - x)\text{BaF}_2\text{-}10\text{SrF}_2\text{-}15\text{YF}_3\text{-}35\text{AlF}_3 - x \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8$ ). The results of differential thermal analysis on glasses show that the glass forming ability was improved greatly by introducing metaphosphate to AMCSBY glass. Transmission spectra of glasses were measured from UV to IR, and ultraviolet absorption spectra of some glasses were also measured. With metaphosphate's being introduced, the middle infrared transmittance of glass reduced, and the IR cut wavelength shifted to short wavelength, but ultraviolet transmittance of glass increase, and the UV cut wavelength shifted to ultraviolet wave band. Influenced by  $\text{PO}_3^-$ , the absorption peak of OH group moved to 3145 nm from 2830 nm.

**Key words:** fluoroaluminate; glass; metaphosphate; transmission spectrum