

中红外玻璃材料发展及前沿应用

张 龙¹ 陈 雷² 范有余¹ 羊 毅^{1,2} 居永凤¹ 袁新强¹ 唐 彬¹ 姜雄伟¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)

²中国航空工业集团公司第 613 研究所, 河南 洛阳 471009

摘要 中波红外玻璃综合了优良的透红外性能、大尺寸制备特性和低成本, 是很多重要军用系统的关键窗口材料之一。红外玻璃的高性能、大尺寸化制备面临重要挑战, 同时红外技术和光电对抗技术的发展对红外窗口的雷达隐身性能也提出了很高的要求。综述了国内外中红外玻璃研究发展现状, 着重介绍了中国科学院上海光学精密机械研究所在红外玻璃及其高性能化研究方面的最新进展及前沿应用。

关键词 材料; 中红外材料; 雷达隐身; 电磁屏蔽; 红外玻璃

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201131.0900134

Development of Mid-Infrared Transmitting Glasses Window and Applications

Zhang Long¹ Chen Lei² Fan Youyu¹ Yang Yi^{1,2} Ju Yongfeng¹ Yuan Xinqiang¹
Tang Bin¹ Jiang Xiongwei¹

(¹Key Laboratory of Materials for High-Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800, China

²Luoyang Institute of Electro-Optical Equipment of Aviation Industry Corporation of China,
Luoyang, Henan 471009, China

Abstract Due to their excellent infrared properties, large-size formability, and low cost, mid-infrared transparent glass become the key window materials for many important military systems. It's still a great challenge to fabricate the IR-transparent glass with high-properties and large size. With the great development of infrared technology and electro-optical countermining technique, the infrared windows with the capacity of radar latent and electro-magnetic shielding (EMS) are essentially required. In this paper, the research progress to face the above challenge is demonstrated and reviewed, especially which are done in our group. The prospect of mid-infrared glasses toward advanced applications is expected.

Key words materials; mid-infrared material; radar latent; electro-magnetic shielding; infrared glass

OCIS codes 160.2750; 160.4670; 300.6370

1 引 言

3~5 μm 波段高透的中红外光学材料在民用和军用领域有十分重要的应用^[1~9], 比如红外对抗 (IRCM)、化学物遥感、红外制导、红外侦查、高能激光武器、热像仪、夜视仪、火焰气体探测器、环境监测、空间通信等多个领域。新一代以精确制导为主要特征的光电系统, 如导弹、光雷达、机-舰载红外搜索与跟踪系统 (IRST)、分布式孔径系统 (DAS) 等,

已逐步向多波段复合、宽视角、远距离和高分辨率方向发展。这些光电系统通常是在十分苛刻的条件下工作, 对红外体系的窗口材料有很高的性能要求, 包括: 1) 光学性能: 在工作波段具有更高的透射率、低的热辐射和双折射、高的光学质量; 2) 力学性能: 机械性能好、能经受住高速飞行中沙砾雨水的冲击; 3) 热学性能: 热导率高、热膨胀系数小、抗热冲击性能好; 4) 化学性能: 能耐酸碱腐蚀、耐雨水侵蚀; 5) 电学

收稿日期: 2011-07-18; 收到修改稿日期: 2011-08-02

作者简介: 张 龙 (1974—), 男, 博士, 研究员, 主要从事红外光学材料和新型激光材料等方面的研究。

E-mail: lzhang@siom.ac.cn

性能:较低的介电损耗、能抗电磁干扰;6)期望红外光窗材料适宜加工和镀膜,且成本较低;7)对窗口的尺寸及成型有更高的要求^[8,9],激光武器、IRST及DAS等系统的红外窗口通常都要达到400 mm甚至米级以上。近年来,伴随光电对抗的不断升级,红外窗口的雷达隐身和抗电磁干扰性能已开始显得尤为重要^[8],隐身化已经成为国外尖端武器发展的核心甚至首要特征。大尺寸高性能红外窗口材料的缺乏已成为制约光电系统发展的重要影响因素,现代化尖端武器装备发展的关键瓶颈之一,在很多情况下甚至成为一些重要系统的价格决定因素之一。

目前应用的红外材料,按物质形态主要分为单晶、多晶和红外玻璃三类材料,晶体材料(如尖晶石、蓝宝石等)难以做到大尺寸及复杂形状且制造加工成本昂贵。玻璃材料在大尺寸制备和成型方面具有明显优势,而且加工和制备成本低廉,国际上一些著名玻璃研究机构都在发展高性能红外玻璃方面开展了数十年的研究,发展了系列高性能大尺寸红外玻璃,并在一些重要军用系统中得到广泛应用。本文总结了国内外在中红外玻璃方面的近期研究发展,着重介绍了中国科学院上海光学精密机械研究所(以下简称中科院上海光机所,SIOM)在红外玻璃及其高性能化研究方面的最新进展和前沿应用。

2 红外玻璃体系设计基本思想

红外透光性能是红外光学材料最重要的基本性能之一。作为红外玻璃材料,首先要求具有优异的红外光学性能,尤其是3~5 μm波段具有高透射率

和低热辐射。玻璃的红外吸收取决于玻璃网络中的声子能量(ν),一般认为,玻璃在红外区的吸收(属于分子光谱)主要是由于红外光的频率与玻璃网络分子振子(或相当于分子大小的原子团)的本征频率相近或相同引起共振所致。玻璃网络振动频率取决于玻璃网络阴阳离子的折合质量 μ 和力学常数 f ,其关系式为

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (1)$$

式中 ν 为物质本征振动频率(或波数); f 表征化学键对于变更其长度的阻力; c 为光速;分子团折合质量 $\mu = M_a M_b / (M_a + M_b)$, M_a , M_b 分别为阴阳离子质量。从(1)式可以看出,要获得具有较好红外透过性能的玻璃,应尽量选择折合质量高、力学常数小(亦即共价键键性弱)的化合物。但弱的共价键通常导致玻璃熔体键合度低,难以形成玻璃网络,易析晶,低光学均匀性和低强度,难以获得高光学质量的大尺寸样品。同时弱的共价键通常也导致玻璃较差的理化性能。发展适用于新一代红外军用系统的高性能红外玻璃是一项挑战玻璃的低红外吸收与大尺寸高光学均匀性制备之间内在矛盾的艰巨工作,这就需要开展系统深入的红外玻璃组成-结构-性能研究,以很好平衡这些内在矛盾要素。

根据体系组分不同,中波红外玻璃目前主要包括氟化物玻璃、氧化物玻璃(主要铝酸钙玻璃、锆酸盐玻璃、镓酸盐玻璃和碲酸盐玻璃等)以及氧氟化物玻璃。表1列出了常用中波红外玻璃材料的基本性能。

表1 常用中波红外玻璃材料的基本性能

Table 1 Basic properties of some mid-infrared glasses

Properties	Fluoride glass	Calcium aluminate glass	Germinate glass		Gallate glass	Tellurite glasses	HMO oxyfluoride glass		
	ZBLAN ^[10]	Schott IRG11	NRL-BGG	Schott IRG2	CaO-BaO-Ga ₂ O ₃ ^[11]	BaO-V ₂ O ₅ -TeO ₂ ^[12]	SIOM-FGe	SIOM-FGa	SIOM-FTe
Transmitting range * /μm	0.3~7.0	0.4~4.5	0.4~5.3	0.4~4.4	0.4~5.0	2.5~5.0	0.4~5.2	0.5~5.6	0.4~5.8
Tg /°C	264	740	687	700	693	345	670	640	437
Refraction index	1.455	1.670	1.755	1.885	1.680	2.160	1.711	1.719	1.448
Density / (g/cm ³)	4.33	3.12	4.95	5.00	3.33	5.64	4.48	4.20	3.81
Knoop hardness / (kg/mm ²)	276	608	435	480	650	—	470	550	296
Young's modulus /GPa	70	107.5	69.7	96	—	—	79.7	95.3	70
Poisson's ratio	—	0.284	0.3	0.28	0.3	—	0.29	0.30	0.30
Thermal expansion / (10 ⁻⁶ /K)	0.55	8.2	9.0	8.8	8.8	15.6	8.4	10.0	15.3
Thermal conductivity / [W/(m·K), @300 °C]	0.628	1.13	0.7	0.91	0.72	0.642	0.67	0.74	—

* the range was evaluated by the transmission above 75%, with the thickness of around 5 mm.

3 中波红外玻璃的研究现状

3.1 氟化物玻璃

氟化物玻璃具有很宽的透光范围(0.25 ~ 8 μm)、较低的折射率和色散以及很低的折射率温度系数等优点,被视为重要的中波红外材料,可用作红外光纤、高功率激光器的窗口材料、导弹的红外窗罩材料和多光谱光学仪器的光学元件。最早被发现的氟化物玻璃是 BeF_2 玻璃,但由于其毒性大而使其应用受到限制。自 1975 年 Poulain 等^[13,14] 首次报道了以 ZrF_4 为基础的玻璃后,国际上掀起了氟化物玻璃的研究热潮。目前,研究最多的氟化物玻璃主要有氟锆酸盐玻璃和氟铝酸盐玻璃。

氟铝酸盐玻璃是以 ZrF_4 为主要组分的一类氟化物玻璃,从紫外(UV)到 7 μm 都具有很高光学透明度。相比其他氟化物玻璃,氟铝酸盐玻璃不仅形成能力好,光学性质亦很优良,是制备氟化物光纤的主要氟化物玻璃基质。尽管 ZrF_4 本身不能形成玻璃,但在加入合适的玻璃修饰体如 BaF_2 之后,通过快速冷却的方法,就能较容易地制得二元组成玻璃;在加入第三种氟化物如 LaF_3 等之后,可提高玻璃的形成能力;向玻璃中加入少量的 AlF_3 后,玻璃的析晶速度也被大大地降低;在这种玻璃组成中再加入 NaF 后,在玻璃中形成晶体时,由于 Ba^{2+} 和 Na^+ 争夺格位,不同的晶体的析出产生了相互干扰,使成核和析晶的速率降低,这样就提高了玻璃的形成能力,形成了被认为是最稳定的氟铝酸盐玻璃——ZBLAN 玻璃($53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$)^[10]。ZBLAN 玻璃成玻能力较好,能够进行较大尺寸(约 200 mm 口径)制备,它们可以用作激光器的输出窗口和激光基质、棱镜、滤光片和中红外光纤的材料。但其最大缺点是化学稳定性差、机械强度低、玻璃转变温度低,极大限制了其作为红外光窗的应用。

以 AlF_3 -基的氟铝酸盐玻璃具有低折射率、低色散、低的非线性折射率,从 UV 到 6 μm 都具有很高光学透明度。氟铝酸盐玻璃具有较高的玻璃转变温度、化学稳定性和机械强度,其化学稳定性比 ZrF_4 -基玻璃高 3 个数量级^[15],可替代氟锆酸盐玻璃用于各种光学应用。Kanamori^[16] 用传统的淬冷方法发展了四组分氟化物玻璃, $35\text{AlF}_3-50(\text{MgF}_2+\text{SrF}_2)-15\text{YF}_3$ (AMSY),Hu 等^[17] 选择了几乎与 Kanamori 一样的 AlF_3 与碱土金属氟化物和 YF_3 之间的比例,但发现用四种不同的碱土金属氟化

物可以提高玻璃的稳定性,优化后的玻璃成分为 $\text{AlF}_3-[\text{MgF}_2-\text{CaF}_2-\text{SrF}_2-\text{BaF}_2]-\text{YF}_3$ (AMCSBY),并制备出口径约 100 mm 的无析晶样品。但 AMCSBY 型玻璃仍有较大的析晶倾向^[17],更大尺度的样品未见有报道,极大限制了其在重要特殊领域的应用。

尽管氟化物玻璃曾一度被认为是最有前景的中红外窗口、光纤和激光材料,各国研究者对各种体系氟化物玻璃及其器件化做了大量研究,但由于氟化物较强的离子键特性,导致玻璃易析晶,几乎无法制备出高光学质量的大尺寸玻璃,故而难以作为红外光窗应用于红外制导导弹、机-舰载红外光电系统和激光武器等重要特殊领域。

3.2 氧化物红外玻璃

通常的氧化物玻璃是硅酸盐体系,但由于 Si-O 在近红外有较强的振动吸收,导致硅酸盐玻璃在 2~3 μm 以后就不透明。中红外波段透明的氧化物玻璃主要是一些共价键键性相对较弱(声子能量较低)的体系,如铝酸盐玻璃(如铝钙玻璃)、锆酸盐玻璃(如钽镓锆玻璃)、镓酸盐玻璃及碲酸盐玻璃。这四类玻璃,由于声子能量 Al-O(或 Ge-O)大于 Ga-O(或 Te-O),故而其红外透射率镓酸盐(或碲酸盐)玻璃要优于铝酸盐(或锆酸盐)玻璃,一般铝酸盐玻璃和锆酸盐玻璃的红外截止在 5.5~6.0 μm ,镓酸盐玻璃和碲酸盐玻璃的红外截止在 6.5~8.0 μm 。

铝酸盐玻璃的红外透过性能与蓝宝石(Al_2O_3 单晶)类似,但铝酸盐玻璃通常形成区域窄,成玻性能较差,难以大尺寸制备。铝酸盐体系的玻璃最典型的是铝钙玻璃,铝钙玻璃有硅酸盐玻璃的良好机械性能,相对较好的成玻性能,可以用于制备低损耗光纤和窗口材料。早期 Kokubo 等^[18,19] 对以 Al_2O_3 作为网络形成体的铝酸盐玻璃进行了大量的组成研究,McMillan 等^[20] 在此基础上研究并发展了铝钙二元系统玻璃 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA),Uhlmann 等^[21,22] 又在此研究基础上,研究了多组分铝钙玻璃,包括 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (NCA)、 $\text{SrO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (CANS)、 $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (CANB) 等,发现并发展了具有最好玻璃形成能力的四元铝钙玻璃(CANB)。然而直到今天,不含传统网络形成体(如 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等)的大块铝酸钙玻璃仍难以获得,其主要原因还是铝酸盐玻璃普遍存在的形成区域窄,成玻性能较差。为进一步改进铝酸钙玻璃的成玻性能,通常需要:1)加入少量网络形成体 SiO_2 能显著提高铝酸钙玻璃的形成能力,但由于

Si-O 的声子能量高,玻璃的红外截止波长会发生紫移^[23];2)加入 GeO₂ 玻璃形成体既可提高玻璃的形成能力又不影响铝酸钙玻璃的红外性能,但降低了玻璃的硬度^[2]。目前,美国康宁公司(Corning 9753)和德国肖特公司(IRG11)研制的铝钙玻璃,最大尺寸可达 $\phi 200 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,头罩尺寸为 $\phi 150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。中国建筑材料科学研究总院经过多年科技攻关,已成功制备出大尺寸高性能的铝酸钙板材和整流罩,板材最大尺寸达 $450 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,整流罩尺寸可达 $\phi 250 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$,并已装配于某些战机的光电雷达系统中,呈现出良好的军事用途。

锆酸盐玻璃是以 GeO₂ 为主要形成体的一类红外玻璃,早在 20 世纪 90 年代美国康宁公司推出了 Corning 9754 锆酸盐红外玻璃,德国 Schott 公司研制出 IRG2 锆酸盐红外玻璃。这些锆酸盐玻璃的红外透射率与铝钙玻璃相当,在 $0.4 \sim 4.2 \mu\text{m}$ 具有较高透射率,目前最大尺寸达 $\phi 200 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。随后,美国海军研究所对以 BaO-Ga₂O₃-GeO₂ (BGG) 为主要组成的锆酸盐玻璃进行了大量的研究工作^[6~8],成功制备出最大尺寸为近 500 mm 的高光学质量的 BGG 玻璃,红外透射率较以往的锆酸盐玻璃有较大提升,在 $0.4 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 均具有较高透射率,并作为红外侦察吊舱的窗口材料成功应用于 F14 等先进战机以及一些红外制导导弹中。国内一些单位随后开展了锆酸盐红外玻璃研究,中科院上海光机所在 21 世纪初也对 BGG 玻璃进行了较深入的研究^[24,25],并制备出较大尺寸的样品。目前,影响锆酸盐玻璃应用的关键问题主要有:1)锆酸盐玻璃熔点高、粘度大。在熔制过程中产生的气体不易排除,而且浇注过程中容易产生气泡、条纹等缺陷,严重影响玻璃的内在质量^[26]。2)锆酸盐玻璃中的羟基难以驱除。锆酸盐玻璃结构中的羟基将在 $2.9 \mu\text{m}$ 处产生强烈吸收,导致玻璃在 $3.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 之间的信号传输受到很大影响,同时也容易造成玻璃失透,化学稳定性降低^[27]。

镓酸盐玻璃中的 Ga-O 键的振动比较弱,因此具有较宽的红外透过范围,红外截止波长可达 $8 \mu\text{m}$ 。Ga₂O₃ 本身不能形成玻璃,但在一定条件下可充当玻璃形成体,并与一定比例的玻璃调整体如 K₂O、CaO、BaO、PbO 等结合形成镓酸盐玻璃^[28,29]。但镓酸盐玻璃通常成玻能力较差,极易潮解,难以制备出大尺寸样品,优化组分一直是镓酸盐玻璃研究的重点。Fukumi 等^[30,31] 研究了 R₂O-Nb₂O₅-

Ga₂O₃、R₂O-TiO₂-Ga₂O₃ 系统的玻璃形成区,发现 Cs₂O-Nb₂O₅-Ga₂O₃ 系统具有较大的玻璃形成区;Shelby^[32] 研究发现 PbO-Ga₂O₃ 二元系统,在 PbO 为 45%~70% (质量分数) 时有较好的成玻能力;Dumbaugh 等^[33] 进一步发现引入 Bi₂O₃ 的 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 系统具有更好的成玻性能,化学稳定性也得到较好改善,并采用传统的熔制浇注方法制备出大尺寸($\phi 9 \text{ inch}$, $1 \text{ inch} = 2.54 \text{ cm}$) 试样。铅铋镓酸盐玻璃的最大问题之一是熔体具有很高腐蚀性,可以腐蚀各种类型的坩埚,由此造成玻璃失透(常见于石墨或氮化物坩埚)或严重降低玻璃的透红外能力(常见于氧化物坩埚)。国内相关单位也研究了 CaO-BaO-Ga₂O₃ 三元系统玻璃,该玻璃的红外透过性能高于已报道的锆酸盐玻璃,化学稳定性明显改善,已实现了大尺寸制备,但该体系玻璃耐潮性较差,难以满足红外制导导弹或机载光窗应用要求。

碲酸盐玻璃是一种较新型的非晶态材料,自 20 世纪 80 年代以来,对碲酸盐玻璃的光学和物理性能及玻璃结构等进行了大量研究。TeO₂ 与 Ga₂O₃ 相似,不能单独形成玻璃。但是,当引入其他氧化物时,Te⁴⁺ 在结构中可形成不带电的 [TeO₄],即可形成比较稳定、高折射率、截止波长达 $7 \mu\text{m}$ 的碲酸盐玻璃。常见的碲酸盐玻璃组成有 BaO-TeO₂、ZnO-TeO₂、PbO-TeO₂、WO₃-TeO₂、BaO-V₂O₅-TeO₂、BaO-ZnO-TeO₂ 等系统^[12]。与其他中波红外玻璃相比,碲酸盐玻璃的突出特点是可切除可见光和近红外光,而 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的红外光却能良好地透过,是制作红外滤光片的候选材料,碲酸盐玻璃红外截止滤光片与铽化铟探测元件匹配使用,在步枪、机枪、火箭筒的夜视系统上广泛应用^[34]。但是碲酸盐玻璃通常面临化学稳定性差、软化温度低 ($300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$)、膨胀系数高 ($10^{-5}/\text{K}$) 和机械强度低等问题;同时由于碲酸盐玻璃网络主要通过 TeO₄ 三角双锥体(部分链被切断形成 TeO₃ 三角锥^[35]) 共享顶点形成无限的链来构成^[36],故而相对难以实现高光学质量(条纹、折射率均匀性)制备,这些问题的存在大大限制了其作为红外窗口在军事中的应用。

相比于氟化物玻璃,上述四类氧化物体系在玻璃形成能力方面明显优异,但又存在红外性能(尤其铝酸盐和锆酸盐玻璃)不够好,化学稳定性较差和对坩埚腐蚀性强(尤其是镓酸盐和碲酸盐玻璃)等问题。除美国海军实验室(NRL)研制的 BGG 玻璃外,能真正胜任新一代重要红外武器系统应用要求的氧化物红外玻璃还很少。

3.3 氧氟化物红外玻璃

针对重要武器系统的中红外光窗应用,如前所述氟化物玻璃具有系列非常诱人的核心性能参数(突出的红外透光性能、极低的 dn/dt 等);但内在的易析晶问题在纯氟化物体系内难以根本解决,含氧氟化物玻璃的研究就成了提高玻璃形成能力的途径之一。氧氟化物玻璃结合氧化物玻璃良好的成玻璃特性与氟化物玻璃的低羟基含量、红外透过性能好等系列优点,是一种很有前途的新型红外玻璃材料。

研究最多的氧氟化物玻璃是氟磷酸盐玻璃,是在氟化物玻璃体系(特别是氟铝酸盐玻璃)中引入适量磷酸盐^[37]。在氟铝酸盐玻璃中少量引入偏磷酸盐就能显著改善氟化物玻璃的抗析晶特性,易于实现玻璃的大尺寸制备。近年来,美国 Infrared Fiber System 公司研制出高光学质量的大尺寸氟磷酸盐红外玻璃(OFG),面向机载 COIL 激光武器应用,制备的氟磷玻璃尺寸达 39 inch(约 ϕ 1 m),如图 1 所示。中科院上海光机所基于已发展的氟铝酸盐玻璃,在氟铝磷酸盐玻璃研制方面也做了大量工作,制备出口径达 400 mm 以上氟铝磷酸盐玻璃。在氟化物玻璃中引入偏磷酸盐,显著提高了玻璃的形成能力,但是由于 P—O 键的伸缩振动,玻璃在 $4.8 \mu\text{m}$ 处产生一个强的吸收峰,极大降低了玻璃在 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 的红外透过性能^[38],如图 2 所示。故而无法适用于目前大量基于 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段的中红外制导系统。

为了改进氟磷酸盐玻璃的红外透过性能,Yasui 等^[39]开始研究通过用更低声子能量的 TeO_2 来替代 P_2O_5 。相比氟磷酸盐玻璃,碲酸盐氧氟玻璃的红外性能明显改善,但成玻性能与对应的纯氟化物玻璃相当,难以实现大尺寸制备。中科院上海光机所基于其在氟铝酸盐玻璃研究方面的优势基础,在“十



图 1 Infrared Fiber System 公司研制的大尺寸氟磷酸盐玻璃(约 1 m)

Fig. 1 Fluorophosphates glass with the size of about 1 m fabricated by Infrared Fiber System Company

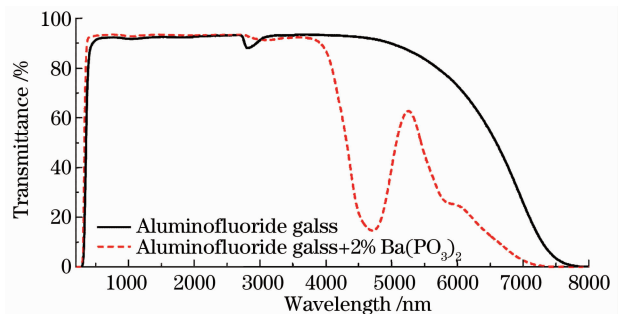


图 2 磷酸盐对氟铝玻璃红外性能的影响

Fig. 2 Effect of phosphate on IR-transmitting spectra of fluoroaluminate glass

五”期间着重开展了氟铝碲酸盐玻璃研究,成功发展了新型氟铝碲酸盐玻璃 $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MF}_2\text{-TeO}_2$ (FAT),玻璃在 $0.4 \sim 5.5 \mu\text{m}$ 都具有很高透射率,并具有较低的色散系数、折射率温度系数(dn/dt)。目前本课题组已实现了 $\phi 250 \text{ mm}$ 尺度的无明显析晶玻璃样品制备,如图 3 所示。氟铝碲酸盐玻璃目前面临的主要问题是熔体粘度随温度变化大(即料性短),易产生浇注条纹,较难实现高光学均匀性制备。



图 3 中科院上海光机所研制的大尺寸红外玻璃。(a) FAT 玻璃(约 $\phi 250 \text{ mm}$);(b) FGe 玻璃(约 $500 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$);(c) FGA 玻璃及光学均匀性干涉图($\Delta n = 8.7 \times 10^{-6}$)

Fig. 3 Large size oxy-fluoride glasses developed by SIOM. (a) FAT glass (about $\phi 250 \text{ mm}$); (b) FGe glass (about $500 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$); (c) FGA glass with interferogram showing high optical quality with $\Delta n = 8.7 \times 10^{-6}$

结合当前各强国对超大口径(大于 500 mm)、可见-5 μm 高透的高性能红外玻璃方面的迫切需求,中科院上海光机所在“十一五”期间率先开展了重金属氧氟化物红外玻璃的研究。为了很好平衡光学玻璃的低红外吸收与大尺寸高光学均匀性制备之间的内在矛盾,基于系统深入的红外玻璃组成-结构-性能研究,发展了性能优良的锗酸盐氧氟玻璃(FGe); $\text{MO}/\text{F}_2\text{-BaF}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 和镓酸盐氧氟玻璃(FGa); $\text{MO-YF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, (M=Ba, Ca, Sr)。其玻璃体系设计的基本思想是: 1)玻璃组成体系中没有传统意义的网络形成体(如 Si、B、P 等),其成分由多种传统玻璃中间体(如 Al、Ga、Y 等)组成。相比网络形成体,这些传统意义上的中间体(Al、Ga、Y 等)共价键性要更弱,可以降低玻璃网络的声子能量,提升红外性能。2)通过中间体的多样性(Al、Ga、Y 等)来补偿无网络形成体玻璃的易析晶问题,在没有形成体组成的玻璃体系中,各种中间体可能都有各自的析晶趋向,然而多种中间体各自不同的析晶趋向相互影响,反而可能降低玻璃熔体的析晶趋势,使得玻璃具有较好的抗析晶特性。3)体系中阳离子多为重金属,增加了折合质量,以进一步降低玻璃体系的声子能量。4)引入氟化物取代氧化物,共价键更弱的氟化物又进一步降低了玻璃的声子能量,同时氟化物对红外玻璃的除水也起到了非常关键的作用(红外玻璃中的-OH 含量是关键核心指标之一)。5)玻璃体系中的 Al(以及 Y、La)可以起到较好补偿在弱键玻璃体系(如 GeO_2 基、 Ga_2O_3 基玻璃、 TeO_2 基玻璃)中普遍存在的化学稳定性较差的问题。

基于深入的玻璃组成优化研究,发展研制的锗酸盐氧氟玻璃(FGe)和镓酸盐氧氟玻璃(FGa)均显示了很好的可见-中红外透光性能和成玻特性。近年来,本课题组在这些玻璃的大尺寸制备和成形相关关键技术也取得突破,目前无论是玻璃的透红外性能、制备尺度,还是光学均匀性、脱羟除铂技术(玻璃中-OH 含量以及 Pt 微颗粒消除)等红外玻璃关键性能指标方面都达到国际领先或先进水平。图 4 比较了国际著名机构研制的红外玻璃和我们研制的重金属氧氟化物红外玻璃的可见-红外透光特性(扣除表面反射)^[6-9],可以看出均明显好于绝大多数国外著名机构研制的红外玻璃(如铝钙玻璃和锗酸盐玻璃等)。与美国海军实验室近年研制的广泛用于美军武器系统中的 BGG 红外玻璃(被广泛认为是最优秀的中波红外玻璃)相比,FGe 玻璃的红外透光

性能与其接近。FGa 玻璃则显示了较 BGG 玻璃更好的红外性能。目前已制备出口径大于 500 mm 的高光学质量 FGe 和 FGa 玻璃,玻璃在 $\phi 200$ mm 透光口径内的折射率最大差值 $\Delta n < 10^{-5}$,如图 3 所示。目前,国际上只有 NRL 等极少数研究机构能制备出此大尺寸、高光学质量红外玻璃,而且对我国严格禁运。同时,由于引入玻璃的氟化物起到很好的化学除水作用,结合特定的物理除水技术,我们研制的 FGe 和 FGa 玻璃相比大多数红外玻璃在 3.0 μm 处的-OH 吸收大大降低。目前,FGe 玻璃中的-OH 含量可降至 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 。FGa 玻璃中的-OH 含量可降至 $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 。从而有效保证了玻璃在中红外波段的低吸收和高透射率,这对很多中红外领域(中红外高能激光器、中红外制导等)的应用非常重要。

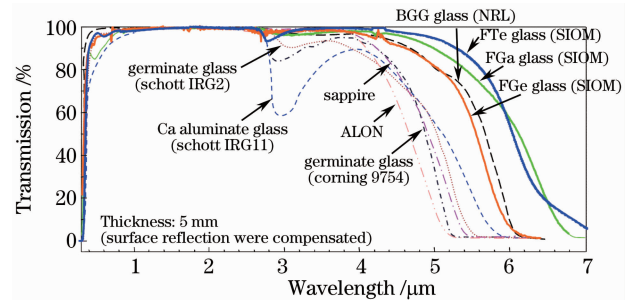


图 4 重金属(HMO)氧氟玻璃与其他若干红外材料的可见红外透过光谱比较

Fig. 4 Comparison of IR-transmitting spectra between the oxyfluoride glasses developed by SIOM and other infrared materials

由于研制的 FGe 和 FGa 重金属氧氟化物玻璃具有卓越的综合性能,非常适合作为各种红外光学系统的红外光学组件,及红外侦察舱光窗和导弹整流罩等。自 2007 年研制成功后,便引起航空、航天、兵器等多军口领域相关人员的浓厚兴趣,2008 年应用于面向先进战机的综合光电系统,性能超战技指标,之后便迅速在系列重要型号中持续成功应用,迅速成为我国新一代红外尖端武器系统窗口材料的主力候选。

4 红外光窗的雷达隐身和抗电磁干扰技术

武器装备隐身化和抗强电磁干扰是打破现有攻防格局的重要手段,隐身化已经成为发达国家尖端武器发展的重要甚至首要特征,隐身性能已成为新一代尖端武器最核心考量指标之一。隐身一般要从

两个方面考虑,一是机体/弹体的隐身;二是光电窗口的隐身。机体/弹体的隐身可以通过采用吸波复合材料和涂料等解决,但红外光电窗口是用来透过红外光以达到制导的目的,不能采用传统的涂覆吸波材料的方式实现隐身,因而通常成为导弹和战机暴露目标的重要因素之一(通过红外光窗入射到光电系统中的雷达波会产生很强的空腔反射,导致雷达波原路返回),比如巡航导弹导引头,约占暴露率的40%。新一代主要战机和导弹等要具有雷达探测“全隐身”和抗强电磁干扰能力,必须首先解决光窗隐身性能和抗强电磁干扰,如何在不丧失红外光窗优良红外特性前提下,进行高效电磁波屏蔽,实现红外武器系统的“全隐身”,已成为迫切需要解决的关键瓶颈技术。

由于不能采用传统的涂覆吸波涂层或ITO导电膜(红外透过性能差)来实现隐身,红外光窗的雷达隐身及抗电磁干扰的解决方案目前国内外研究大多是尝试用“感光-刻蚀”技术在光窗表面外部制作周期性金属网栅膜来实现。但是,在大面积或球面基底上以感光-刻蚀技术制作细线条的金属网栅还存在很大的困难。更严重的是,这种制作在窗口表面外部的金属网栅膜在面向新一代战机和导弹的高马赫环境下应用,普遍存在的网栅膜牢固度、耐磨性、耐高低温热冲击等苛刻环境适用性问题,难以根本性解决。为此,美国Aviation and Missile Command研发工程中心、U. S. Navy Air Systems Command、NRL联合提出了一种“三明治”结构方式的雷达隐身和抗电磁干扰技术方案^[8],如图5所示,并取得了较好进展,近年来引起国外研究者的较大关注。美国海军实验室近年研制成功BGG玻璃/BGG玻璃、BGG玻璃/尖晶石、以及BGG玻璃/蓝宝石红外复合材料[内含Electro-Magnetic Shielding(EMS)网栅]。该技术方案是利用内层红外玻璃的高温粘接特性,在两层红外材料的中间夹有特定周期结构的金属网栅,起到电磁屏蔽作用。同时通过调整内层红外玻璃的折射率和膨胀系数与外层红外材料一致,消除光学界面和热效应的影响。近年来,我们在性能优良的FGa红外玻璃基础上,开展了类似的工作,取得了较好的初步结果。图6为中间夹有铂金属网格的FGa玻璃复合材料,两块FGa玻璃通过热键合的方式结合在一起,中间的金属网格周期为400 μm,线宽为20 μm,对8~12 GHz雷达波段屏蔽效果为-15 dB左右。

相比前面提到的“感光-刻蚀”技术,“三明治”结

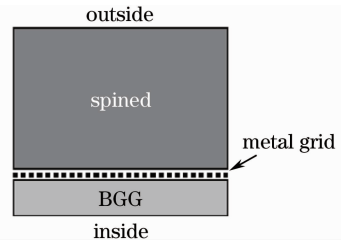


图5 EMS红外复合材料结构示意图
Fig. 5 Schematic structure of IR composite materials with EMS metal grid inside

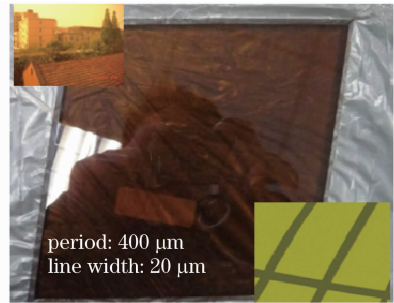


图6 夹有金属网格的FGa红外复合材料

Fig. 6 IR composite materials with EMS metal grid inside
构隐身方案由于电感性金属网栅在材料的内部,提高了耐热冲击、耐磨性、抗激光损伤,且优化抗电磁干扰功能。但是由于被用于复合网栅的复杂形状难以制作,难以实现选择性屏蔽,而且工艺复杂性高、成本高。当前隐身技术,无论是表面的“感光-刻蚀”技术还是内部的“三明治”技术都存在严重的应用问题;各强国都在积极寻求适用于在大尺寸和复杂形状(如球面等)红外光窗上,简单且易操控地实现雷达隐身及电磁干扰功能的技术思想。

最近,我们基于高性能FGa红外玻璃,结合强场激光前沿技术,利用玻璃材料易于适量浓度的 Ag^+ (或 Au^{3+})等重金属离子掺杂,通过强场激光与玻璃独特的非线性相互作用特性,可将预先掺入玻璃内部的重金属离子还原为对应的 Ag (或 Au)原子,并通过后续热处理形成纳米“核”(种子),再通过特定的物理或化学方法“定向生长”,实现在较大尺寸(约200 mm)FGa红外玻璃原型样品的深表面制作出“嵌入式”微结构导电网栅,如图7所示。网栅周期约200 μm、线宽5~8 μm、嵌入深度约5 μm。在保持高性能红外透过下实现了高效雷达波屏蔽:1~18 GHz的雷达波透过衰减约-25 dB,未镀膜样品在3~5 μm平均透射率接近80%(比无EMS网栅样品小不到5%)。在近期进行的沙尘试验、淋雨试验、高低温试验等环境适应性实验中,显示了很好的牢固度、耐磨性、耐热冲击和抗激光损伤,明显优

于传统的“感光-刻蚀”样片。

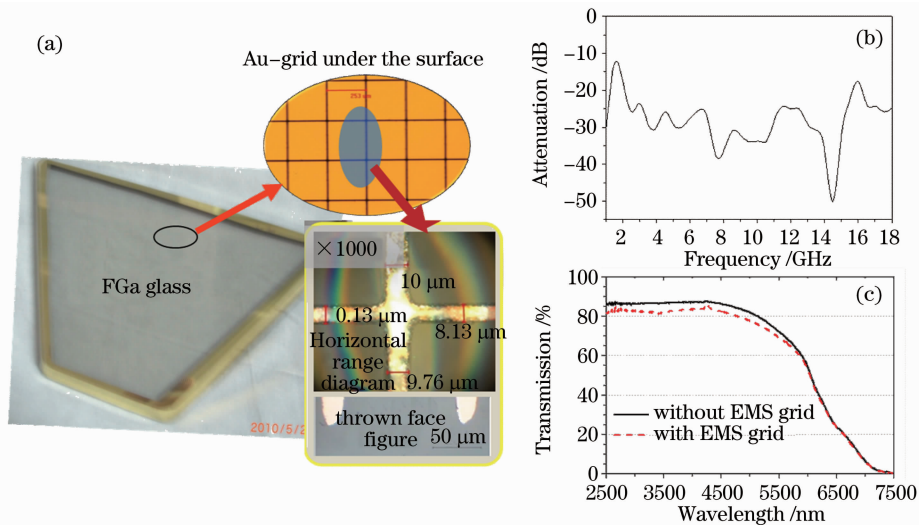


图7 基于强激光技术的红外玻璃深表面“嵌入式”微结构网栅。(a)玻璃样片;(b) X和Ku波段的电磁屏蔽效应;(c)红外透射率变化

Fig. 7 FGa glass with gold grid under the surface, achieved by using strong laser. (a) Glass sample; (b) EMS in X and Ku bands; (c) effect on IR transmitting of EMS grid

强场超快激光加工具有传统激光加工不可比拟的优势,主要表现为加工的非热熔性、加工的精确性、加工尺寸的亚微米特性、加工材料的广泛性和加工能量的低耗性。相比感光-刻蚀方式,强场激光诱导实现 EMS 网栅,具有以下突出优点:1)制作工序简单,2)易于大尺寸和复杂形体制作,3)可以有效避免“感光-刻蚀”技术普遍存在的膜层牢固度、耐热冲击、抗激光损伤等(与苛刻军用环境相关的)应用问题。可以预见,强场超快激光实现的隐身技术将对未来红外光窗材料“隐身化”的发展发挥重要作用。

5 结 论

大口径、高红外透过、高光学均匀性和良好的热-机-化性能是下一代重要红外系统对红外窗口材料的共性要求,红外玻璃材料相对易于大尺寸制备和低成本,是新一代军用武器系统的重要窗口材料。重金属氟氧化物玻璃结合了氟化物体系优良的红外性能和氧化物体系优良的成玻特性,是一类非常有前景的中红外窗口材料。雷达隐身和抗强电磁干扰功能是武器系统红外光窗的重要发展趋势,发展简单且易操控地实现满足大尺寸和复杂形状(如球面等)及未来苛刻军用环境要求的新型雷达隐身和抗强电磁干扰的红外材料和技术尤为重要。结合超强激光与材料相互作用的最新技术,本课题组开展了利用强场激光诱导实现红外光窗雷达隐身功能的新

技术研究,并取得了较好的前期结果。

参 考 文 献

- 1 D. C. Harris. Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance [M]. Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, 1999. 1~60
- 2 D. C. Harris. Durable 3~5 μm transmitting infrared window materials[J]. *Infrared Phys. Technol.*, 1998, **39**(4): 185~201
- 3 J. W. Locher, H. E. Bates, C. D. Jones *et al.*. Large EFG sapphire sheet for VIS-IR (500~5000 nm) window applications [C]. *SPIE*, 2005, **5786**: 147~153
- 4 T. J. Mroz, T. M. Hartnett, J. M. Wahl *et al.*. Recent advances in spinel optical ceramic [C]. *SPIE*, 2005, **5786**: 64~70
- 5 P. Tabary, C. Servant. Crystalline and microstructure study of the AlN-Al₂O₃ section in the Al-NO system. II. α'-and-δAlON spinel phases[J]. *J. Appl. Crystallgr.*, 1999, **32**(2): 241~252
- 6 S. S. Bayya, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal *et al.*. Infrared transparent germanate glass-ceramics[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(12): 3114~3116
- 7 S. S. Bayya, G. D. Chin, J. S. Sanghera *et al.*. Vis-IR transmitting BGG glass windows [C]. *SPIE*, 2003, **5078**: 208~215
- 8 S. S. Bayya, G. D. Chin, J. S. Sanghera *et al.*. Germanate glass as a window for high energy laser systems [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(24): 11687~11693
- 9 J. A. Tangeman, B. L. Phillips, P. C. Nordine *et al.*. Thermodynamics and structure of single-and two-phase yttria-alumina glasses [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (30): 10663~10671
- 10 R. Lebullenger, M. Poulain. Influence of barium substitution on physical characteristics on ZBLA glasses[C]. Proc. 10th. Int. Symp. on Non-Oxide Glasses, Corning, NY, USA, 1996. 364~368
- 11 Guo Xiaoqing, Wang Yanhang. Study on mid-infrared glasses [J]. *Electronics Optics & Control*, 2011, **18**(8): 56~59
郭晓青,王衍行. 中波红外玻璃的研究[J]. *电光与控制*, 2011,

- 18(8); 56~59
- 12 Chagraoui, A. Tairi, K. Ajebli *et al.*. New tellurite glasses and crystalline phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-TeO}_2$ system; synthesis and characterization[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2010, **495**(1): 67~71
- 13 M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas. Verres fluores au tetrafluorure de zirconium propriétés optiques d'un verre dope au Nd^{3+} [J]. *J. Mater. Res. Bull.*, 1975, **10**(4): 243~246
- 14 J. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain *et al.*. Preparation and optical properties of neodymium fluorozirconate glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, **27**(2): 273~283
- 15 T. Yano, J. Mizuno, S. Shuibata *et al.*. NMR study on glass structure of chlorine-doped AlF_3 -based glasses with various glass forming ability [C]. Proc. 10th. Int. Symp. on Non-Oxide Glasses, Corning, NY, USA, 1996. 358~363
- 16 T. Kanamori. The crystallization kinetics of $33\text{SrF}_2\text{-16MgF}_2\text{-16YF}_3\text{-35AlF}_3$ glasses for infrared transmission [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **57**(3): 443~446
- 17 H. Hu, F. Lin., Y. Yuan *et al.*. Crystallization of fluoroaluminate glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solid*, 1989, (112): 306~308
- 18 T. Kokubo, M. Nishimura, M. Tashiro. Infrared transmission of $(\text{R}_2\text{O OR R}'\text{O})\text{-}(\text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ OR } \text{Ta}_2\text{O}_5)\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solid*, 1976, **22**(1): 125~134
- 19 T. Kokubo, M. Nishimura, M. Tashiro. Glass formation in the systems $(\text{K or Cs})_2\text{O}(\text{Nb or Ta})_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J. Non-Cryst. Solid*, 1974, **15**(2): 329~338
- 20 P. McMillan, B. Piriou. Raman spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, **53**: 311~315
- 21 E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl. Glass-forming ability in aluminate-based systems[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **76**(2): 449~453
- 22 Y. M. Sung, S. J. Kwon. Glass-forming ability and stability of calcium aluminate optical glasses[J]. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1999, **18**(15): 1267~1270
- 23 L. Cormier, D. Neuville, G. Calas. Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **274**(1): 110~114
- 24 G. Cao, F. Lin, H. Hu *et al.*. A new fluorogermanate glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **326-327**(1): 170~176
- 25 Cao Guoxi. Study of Some New IR-Transmitting Window Glassed[D]. Shanghai; Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, 2003
- 曹国喜. 新型红外玻璃研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2003
- 26 S. S. Bayya, B. B. Harbison, J. S. Sanghera *et al.*. $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses with enhanced properties[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **212**(2-3): 198~207
- 27 K. Kobayashi. Development of infrared transmitting glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **316**(2-3): 403~406
- 28 S. Kubuki, T. Nishida, P. Kaung *et al.*. Application of the IR transmission method and the mossbauer effect to the crystallization of calcium gallate glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **209**(1-2): 87~95
- 29 K. Fukumi, S. Sakka. Raman spectroscopic study on the $\text{RO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses containing greater than 50 mol% RO ($\text{R}=\text{Ca, Sr and Ba}$) [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988, **7**(6): 631~632
- 30 K. Fukumi, T. KoKubo, K. Kamiya *et al.*. Structure of Alkali niobium gallate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **84**(1-3): 100~105
- 31 T. KoKubo, Y. Inaka, S. Sakka. Formation and optical properties of $(\text{R}_2\text{O or R}'\text{O})\text{-TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **95&96**(1): 547~554
- 32 J. E. Shelby. Lead gallate glasses[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71**(5): 254~256
- 33 W. H. Dumbaugh, B. P. Tyndell. Lead gallate glasses[P]. U. S. Patent, No. 4483931, 1984
- 34 Kaur, A. Khanna, C. Pesquera *et al.*. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, **356**(18-19): 864~872
- 35 Abd El-Moneim. DTA and IR absorption spectra vanadium tellurite Galses [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **73**(2-3): 318~322
- 36 R. El-Mallawany. Tellurite glasses Part 1. Elastic properties [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1998, **53**(2): 93~120
- 37 Kumar, R. Harris. Synthesis and properties of fluorophosphates glasses[J]. *Phys. Chem. Glass.*, 1984, **25**(6): 155~161
- 38 Cao Guoxi, Feng Jitian, Hu Hefang. Crystallization kinetics and IR transmission of AlF_3 -based fluorophosphate glass[J]. *J. Chin. Ceram. Society*, 2003, **31**(1): 52~56
- 曹国喜, 冯际田, 胡和方. AlF_3 基氟磷酸盐玻璃的析晶动力学及其红外透过性能[J]. *硅酸盐学报*, 2003, **31**(1): 52~56
- 39 Yasui, H. Hagihara, H. Inoue. The effect of addition of oxides on the crystallization behavior of aluminum fluoride-based glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **140**: 130~133