

新型大尺寸透中红外氧氟化物光学玻璃研究

李 辰^{1,2} 林 健¹ 袁新强^{2*} 贾玉洁¹ 张 龙²

(¹ 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804
² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 红外光学玻璃是很多重要军、民用系统的关键窗口材料之一,但其高性能化、大尺寸化制备面临重要挑战。针对氟化物玻璃易挥发、抗析晶性能较差等特点,通过向含 TeO₂ 的氟铝酸盐玻璃中引入碱土金属氧化物 BaO,显著降低了玻璃在熔制中的挥发,同时提高了玻璃的热稳定性。通过 Raman 光谱的分析,发现 BaO 的增加抑制了富 TeO₂ 玻璃分相,有利于碲酸盐玻璃与氟铝酸盐玻璃之间的融合,促进了玻璃网络结构的稳定。所得的氧氟化物红外光学玻璃有优异的红外透射性能,和氟化钙晶体性能对比,显示出低成本优势和更强的环境适应性。

关键词 材料;红外玻璃;拉曼光谱;氟铝酸盐玻璃;熔制挥发

中图分类号 TQ171 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0616001

Research on Large Size and Mid-Infrared Transparent Oxyfluoride Optical Glass

Li Chen^{1,2} Lin Jian¹ Yuan Xinqiang² Jia Yujie¹ Zhang Long²

(¹ School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China
² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Infrared glasses are one of the key window materials of military and civil systems, gaining the high properties and large size glass is also a big challenge to it. BaO is introduced into TeO₂ containing fluoroaluminate glass, because of its evaporation and devitrification tendency, and it is found that BaO significantly reduce the evaporation during melting process, and improve the thermal stability of glass. The Raman spectra show that BaO can inhibit the separation of rich TeO₂ glass phase, and is conducive to the harmonious fusion of tellurite and fluoride glass, promoting the stability of the glass network. The obtained glass has excellent comprehensive properties, as well as cheaper and higher adaptability than CaF₂ crystal.

Key words materials; infrared glasses; Raman spectroscopy; fluoroaluminate glass; melting evaporation

OCIS codes 160.2750; 010.3310; 350.3850

1 引 言

红外材料是红外光电子技术发展的关键部分,其中 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^[1-3],比如红外对抗、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。新一代光电系统,向着多波段复合、宽视角、远距离和高分辨率方向发展。并且这些光电

系统时常工作在严苛的环境下,这需要材料不仅在可见-红外波段具有优良的透射率、光学均匀性、物理化学特性等,而且在窗口的尺寸(大于 400 mm)及复杂形状制备方面有更高的要求^[2-3]。目前应用的红外材料十分有限,晶体材料难以做到大尺寸及复杂形状且制造加工成本昂贵,玻璃材料尽管在大尺寸制备方面具有一定优势,但通常的中波红外玻璃^[3-4]在红外性能方面已不能满足新的要求,大尺

收稿日期: 2014-02-17; 收到修改稿日期: 2014-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(51102253)、上海市科学技术委员会(12nm0504700)

作者简介: 李 辰(1989—),男,硕士,主要从事红外光学玻璃方面的研究。E-mail: 11_alichen@tongji.edu.cn

导师简介: 林 健(1964—),男,博士,教授,主要从事碲酸盐光功能玻璃方面的研究。E-mail: lin_jian@tongji.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: xinqiang@siom.ac.cn

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。

氟化物玻璃具有很宽的光透射范围(0.35~7 μm),较高透射率(大于92%),无需镀膜即可作为红外设备窗口及透镜,玻璃 T_g 温度较低^[5],具有适中的软化温度,适合使用模压成型,较低的折射率和色散^[6]以及负的折射率温度系数^[7],像差小且无热透镜效应,是一种低成本、高性能红外材料的有力备选方案之一。但由于氟化物本身的离子键特性,决定了其熔体低粘度,较难形成玻璃网络,易析晶,低光学均匀性和低强度等特点^[8],同时氟化物的高挥发特性,易引起挥发条纹,不利于高光学质量的制备。

本文针对氟化物玻璃易挥发、抗析晶性能差的特点,通过向含 TeO_2 的氟铝酸盐玻璃中引入碱土金属氧化物 BaO ,显著降低了玻璃在熔制过程中的挥发,同时提高了玻璃的热稳定性。系统研究了 BaO 的引入对玻璃熔制挥发量、热稳定性、及红外性能的影响并分析了玻璃结构对其性能影响的原因,制备出了一种综合性能优异的氧氟化物红外光学玻璃。和氟化钙晶体性能对比,显示出低成本优势和更强的环境适应性。

2 实 验

2.1 玻璃熔制

本文研究的玻璃组成由氟铝酸盐玻璃(FAG), TeO_2 , BaO 三部分组成,其中FAG组成不变(其组成为:10 MgF_2 -20 CaF_2 -10 SrF_2 -10 BaF_2 -35 AlF_3 -15 YF_3)可以视为单独的一元。以三元系统组成方法表示为FAG- TeO_2 - BaO 。玻璃的组成如表1所示。原料均采用AR级化学试剂,纯度大于等于99.0%, TeO_2 以氧化物引入, BaO 以相应的 BaCO_3 形式引入。

表1 玻璃的组成

Table 1 Glass compositions

No.	Composition (mole fraction, %)		
	FAG	TeO_2	BaO
FTB 0	95	5	0
FTB 1	94	5	1
FTB 3	92	5	3
FTB 5	90	5	5

为了减少 TeO_2 在高温熔制时的挥发和对坩埚的侵蚀,玻璃的熔制采用两步法:1)在1000℃的空气环境下使用Pt坩埚加盖熔制FAG玻璃配合料,所得玻璃在空气中淬冷;2)在900℃的空气环境下

加入第一步所得FAG玻璃碎料和氧化物配合料50g,使用Au坩埚并加盖熔制20min,然后在预热铁板上浇铸成8mm厚的玻璃毛坯,后立即于400℃退火2h。退火后的玻璃加工成20mm×20mm×5mm的玻璃片,并两面抛光。

2.2 热分析测试

玻璃的热性能测试使用日本精工EXSTAR TG/DTA 7300联合热分析仪进行测试,测试范围300℃~850℃,升温速率10℃/min, Al_2O_3 坩埚。测试曲线取各峰的外延始点温度得到 T_g 、 T_x 、 T_m ,析晶峰最高点温度 T_p 。计算析晶峰面积并由仪器自动得出样品的析晶热焓值。

玻璃的形成能力使用 ΔT 判据和 K_H 判据来衡量,定义见(1)和(2)式。Hruby^[9]在 ΔT 的基础上提出用 K_H 判据来考量玻璃的热稳定性,该判据综合考虑了 T_g 、 T_x 、 T_m 温度,常用作氟化物系统玻璃热稳定性的判据^[10]。

$$\Delta T = T_x - T_g, \quad (1)$$

$$K_H = \frac{T_m - T_x}{T_x - T_g}. \quad (2)$$

2.3 玻璃挥发性测试

玻璃的失重采取熔制前后分别称重的方式测量,称重5次取平均值,称量精确到0.01g。最后计算玻璃的质量损失。

熔制后的成分分析使用Oxford InstruBants AZtecEnergy能谱仪进行测试。采样区域选择颗粒样品的较为光滑的断裂面。计数时间100s。

2.4 玻璃的光谱测试

使用Nicolet FTIR红外光谱仪分析退火后玻璃样品的结构性能,测试范围2.5~8 μm。Raman光谱使用Renishaw inVia高分辨显微拉曼光谱仪测试,激发光源为 Ar^+ 488nm激光,测试范围200~1000 cm^{-1} 。

3 结果和讨论

3.1 玻璃的制备及其热学性质

3.1.1 玻璃的熔制挥发

玻璃熔制过程中的挥发对于制备光学玻璃非常不利,含 TeO_2 的氟铝酸盐玻璃在熔制过程中组分的挥发严重,而加入 BaO 可以在很大程度上抑制挥发。挥发用熔制前后的质量变化来表征,测试结果如图1所示。图中纵坐标表示实际所得玻璃质量相对于理论质量所减少的百分数。从图中百分失重的变化可以看出,随着 BaO 的加入,玻璃的挥发量显

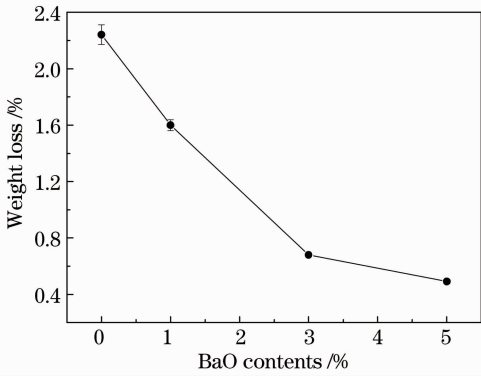


图1 玻璃的挥发量随 BaO 含量变化图

Fig.1 Evaporation of different BaO content glasses

著减小。在 BaO 摩尔分数含量大于 3% 后减小趋势趋于平缓。

使用 EPMA-EDS 分析因挥发造成的玻璃组分变化测试。氟铝玻璃和 TeO_2 都具有一定挥发性,但是其中 AlF_3 的挥发性较弱,因此以 Al 元素的名义含量为基准,假设 Al 元素在熔制前后不挥发,将数据以 Al 含量不变重新整理(见表 2),可以发现挥发损失主要是 Te 造成,其变化趋势与图 1 的质量损失变化相同,随着 BaO 的增加,Te 的损失量减少。

表 2 名义组成和能谱分析(EDS)实际组成对照

Table 2 Chemical composition and energy dispersive spectrometer (EDS) results

Elements		Al	Te	Y	Ba
FTB 0	Chemical	33.25	5.00	14.25	9.50
	EDS	33.25	2.34	14.18	9.37
FTB 1	Chemical	32.90	5.00	14.10	10.40
	EDS	32.90	2.56	13.96	10.17
FTB 3	Chemical	32.20	5.00	13.80	9.20
	EDS	32.20	3.10	13.85	8.97
FTB 5	Chemical	31.50	5.00	13.50	9.00
	EDS	31.50	3.88	13.49	9.00

有研究表明 TeO_2 在高温下实际挥发量很小^[11],而 Silva 等^[12]通过 EXAFS 研究认为会发生(3)式所示反应:

表 3 玻璃的 T_g , T_x , T_p , T_m 温度,热稳定性参数及析晶热焓Table 3 Glass values of T_g , T_x , T_p , T_m temperatures, ΔT , K_H Criterion and Enthalpy change ΔH

No.	T_g /°C	T_x /°C	T_p /°C	T_m /°C	ΔT /°C	K_H	$\Delta H / (\text{mJ} \cdot \text{mg}^{-1})$
FTB 0	426	537	568	671	111	0.82	70.2
FTB 1	425	537	562	666	112	0.87	71.5
FTB 3	429	543	570	656	114	1.02	65.2
FTB 5	429	533	554	660	104	0.82	66.1

所以在 FTB 系列玻璃熔制时, TeO_2 被氟化生成气态 TeF_4 很可能是造成 Te 元素损失的主要原因。同时由于 F^- 会切断 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 的网络连接,使得 $\text{Te}-\text{O}$ 更多出现孤立单元或较短的链,从而促进 TeO_2 的的升华。而加入 BaO 之后增加了玻璃中 O 的含量,上述(3)式反应会被抑制,并且大原子半径的 Ba^{2+} 可以多配位从而改善碲酸盐玻璃网络的链间链接。所以在引入 BaO 后显著降低了玻璃的熔制损失,尤其抑制了 TeO_2 的挥发。

3.1.2 玻璃的抗析晶性

前期研究中发现 TeO_2 可以增强 FAG 玻璃的抗析晶性能^[13]。在此基础上引入 BaO 可以使得玻璃的形成能力进一步提高,对此进行了差热分析(DTA)测试,DTA 曲线和各特征温度示意如图 2 所示,析晶热焓值 ΔH 由软件计算析晶峰的面积得到, K_H 用(2)式计算得出,所有结果记录在表 3。可以看出,随着 BaO 的加入玻璃的 ΔT 和 K_H 判据均呈现先升高后降低趋势。在摩尔分数为 3% 处达到最高。由于玻璃的 T_g 温度变化较小, ΔT 判据的增大主要是由于 T_x 的提高; K_H 判据增大一方面是 ΔT 的增大,另一方面由于 T_m 温度的大幅降低。而且通过 ΔH 的变化也可以发现同样的变化趋势,较小的析晶热焓表明了析晶时所放出热量更小,也就是说玻璃的热稳定性更强。

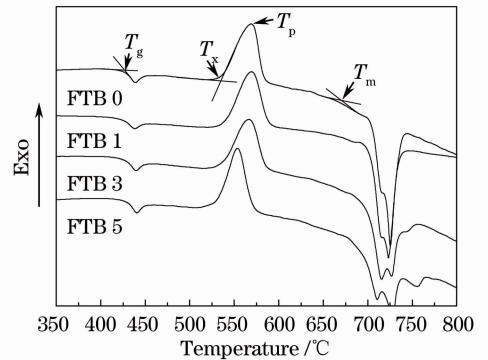


图 2 不同 BaO 含量玻璃的差热分析曲线

Fig.2 Differential thermal analysis (DTA) curves of different BaO contents glass

唐彬^[5]在研究中对含 TeO_2 的 FAG 玻璃的析晶行为进行了详细的讨论,其中主要晶相有 $\text{BaCaMgAl}_2\text{F}_{14}$ 、 CaAlF_5 等氟化物晶相和 SrTeO_3 、 $\text{Ba}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ 等硝酸盐晶相,同时没有发现 Te 与 F 结合形成的晶相。这说明 FAG 玻璃基本保持原有网络结构, TeO_2 主要是与碱土金属离子相邻形成硝酸盐网络结构。通常认为 TeO_2 在加入 BaO 等网络外体后可形成稳定玻璃,可以认为 BaO 促使 TeO_2 生成的玻璃相更加稳定;另外大离子半径的 Ba^{2+} 可以与 F^- 、 O^{2-} 阴离子形成多配位,增加了氟化物网络和氧化物网络的联系形成较好的互融结构,所以 BaO 的加入增强了玻璃的热稳定性。而当 BaO 摩尔分数含量达到 5% 时 TeO_2 与 BaO 远离形成玻璃的配比范围,使玻璃容易产生硝酸盐析晶,从而又使得玻璃的热稳定性有所下降。

3.2 影响玻璃性质的结构因素

在玻璃的熔制实验中,发现 BaO 的加入不仅降低了玻璃的挥发损失,同时可以加快 FTB 玻璃的形成速度。实验选取 FTB0 和 FTB1 两种组成,分别熔制 10 min 和 20 min,并记为 FTB0-10、FTB0-20、FTB1-10、FTB1-20。结果发现 FTB0-10 的样品完全失透,其余样品均正常透明。结合之前在玻璃性质讨论中的结论,测试了玻璃的 Raman 光谱。

FTB0 和 FTB1 不同熔制时间的 Raman 光谱如图 3 所示,图中 430 cm^{-1} 的弱峰来自于 $[\text{YF}_8]$ 单元^[14], 440 cm^{-1} 是 $[\text{Te}-\text{O}-\text{Te}]$ 的峰^[15], 530 cm^{-1} 是 $[\text{F}_n\text{Al}-\text{O}-\text{AlF}_n]$ 的峰^[16], 560 cm^{-1} 是 $[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]$ 的峰^[17], 580 cm^{-1} 的峰对应 $[\text{AlF}_6]$ 多面体 $[\text{Al}-\text{F}-\text{Al}]$ 网络^[14], 650 cm^{-1} 是 $[\text{Te}-\text{O}-\text{Te}]$ 的峰^[15], 750 cm^{-1} 是 $[\text{TeO}_3]$ 中 $\text{Te}-\text{O}$ 的峰^[15,18], 780 cm^{-1} 是 $[\text{TeO}_4]$ 中 $\text{Te}-\text{O}$ 的峰^[15], 817 cm^{-1} 是 $[\text{Te}(\text{O},\text{F})_3]$ 单元的峰^[13,19]。

对于 FAG 玻璃其主要是由 $[\text{AlF}_6]$ 形成的网络构成,同时网络中也具有部分 $[\text{YF}_8]$ 结构单元。前期的研究^[13,19]认为 TeO_2 在玻璃中增强网络,加入 TeO_2 后出现了新的 $[\text{Te}(\text{O},\text{F})_3]$ 单元引起了 820 cm^{-1} 的峰,同时改变了 $[\text{YF}_8]$ 的连接,使 430 cm^{-1} 的峰消失。充分熔制的 FTB0-20 和 FTB1-20 的 Raman 光谱与前期研究中的图谱相似, TeO_2 形成了 $[\text{TeO}_3]$ 和部分 O^{2-} 被 F^- 取代的 $[\text{Te}(\text{O},\text{F})_3]$ 多面体,同时注意到 530 cm^{-1} 附近 $[\text{F}_n\text{Al}-\text{O}-\text{AlF}_n]$ 单元和 560 cm^{-1} 附近 $[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]$ 网络的峰开始出现并增强,表明氧化物的加入使得 FAG 玻璃中 $\text{Al}-\text{F}$ 网络中部分 F^- 被 O^{2-} 所取代,因此可以认为此时玻璃中氟

化物网络和氧化物网络发生了融合,形成了新的稳定玻璃网络结构。

熔制时间较短的 FTB0-10 的样品图谱与 FTB0-20 和 FTB1-10 明显不同,其与文献^[20] TeO_2 的图谱吻合,其中 440 、 650 、 780 cm^{-1} 的峰都表明存在 $[\text{TeO}_4]$ 结构单元,说明在熔制时间较短 (10 min) 时 TeO_2 依然是相对孤立的存在,主要是富 TeO_2 的玻璃。对比 FTB0-10 和 FTB0-20 的图谱可以看出,延长熔制时间后 440 cm^{-1} 和 650 cm^{-1} 的峰基本消失, 780 cm^{-1} 转变为 750 cm^{-1} 的峰,同时 817 cm^{-1} 附近 $[\text{Te}(\text{O},\text{F})_3]$ 单元的峰增强,表明 $[\text{TeO}_4]$ 结构转变为 $[\text{TeO}_3]$ 结构, $\text{Te}-\text{O}$ 网络和 $\text{Al}-\text{F}$ 网络中 F^- 和 O^{2-} 相互取代,玻璃网络完成了融合。对比 FTB0-10 和 FTB1-10 的图谱,发现 BaO 加入后不再出现富 TeO_2 玻璃相,而是直接形成了稳定的融合的玻璃网络。

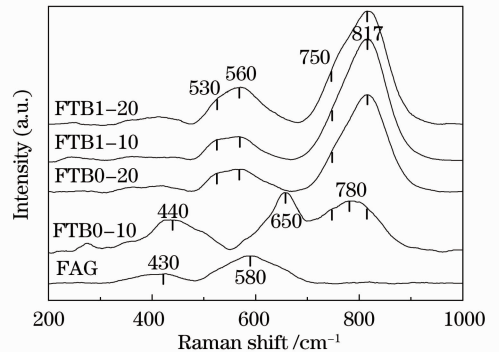


图 3 FTB0、FTB1 样品分别在不同熔制时间的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of FTB0 and FTB1 with different melting time

从结构分析中可以看出,形成均一稳定玻璃结构需要硝酸盐玻璃与氟化物玻璃充分反应和融合,延长熔制时间和加入 BaO 都可以促进这一过程。BaO 的增加抑制了富 TeO_2 玻璃相的存在,减少了分相可能,有利于形成均匀而稳定的玻璃结构。同时提供了更多的 O^{2-} 抑制了 (3) 式的反应发生,从而减少了 Te 元素的挥发,使得更多的 TeO_2 留在玻璃熔体中,促进形成了更多低 F^- 取代的 $[\text{Te}(\text{O},\text{F})_3]$ 单元,另一方面更多 $\text{Al}-\text{F}$ 网络中的 F^- 被取代形成 $[\text{F}_n\text{Al}-\text{O}-\text{AlF}_n]$ 和 $[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]$ 结构,所以在 BaO 加入后玻璃网络能更好的融合形成均匀稳定的玻璃。

3.3 玻璃的可见-红外光透射性能

作为窗口材料,其光透射能力应该是要最优先考虑的。FAG 玻璃有着优异的可见-红外光透射性

能,在 1~4.5 μm 的范围内透射率可达 90% 以上,红外截止波长(定义为透射率降至 50% 的波长点)达 6.5 μm ^[13]。硝酸盐玻璃的红外截止波长一般可达 5.5~6.0 μm ^[21]。所以在 FAG 玻璃中掺入 TeO_2 改善其热稳定性能的同时,对其红外透射性能的影响可以较小^[13]。图 4 是不同 BaO 含量玻璃的 2.5~8.0 μm 的红外透射光谱。图中 2.9 μm 的峰是 -OH 基团,与空气湿度相关,开放环境制备的 FTB 玻璃的 -OH 含量比硝酸盐玻璃小^[22],采取除水

技术可消除。图 4 中附图列出了不同 BaO 玻璃的红外吸收边,可以看出随着 BaO 的增加,玻璃的红外截止波长变化很小,只有略微的蓝移,这说明 BaO 对玻璃的紫外-可见-红外透射性能影响很小,玻璃保持优异的光透射性能,能够满足可见-红外窗口材料的应用要求。

3.4 大尺寸含 BaO 氟硝酸盐红外玻璃的制备

中波红外窗口、透镜光学材料广泛应用于制冷性光学系统^[23],作为火灾早期预警探测器件也存在广泛需求,尤其是低成本、宽波段、高透射率、光学质量优异的材料,对提高系统性能、扩展民用使用范围具有重要意义。综合以上的实验结果,通过加入 BaO 于含 TeO_2 的氟铝基成分的玻璃中,得到了大尺寸、高光学质量、红外性能优异的光学玻璃制品。图 5(a)显示了所研制的红外玻璃样品,尺寸为 200 mm \times 165 mm \times 15 mm,可加工出 ϕ 150 mm 口径的光学窗口。图 5(b)是新型红外玻璃在条纹仪上观察到的光学条纹图,由于材料内部无条纹存在,图片上也没有出现光学条纹图,显示了样品具有优异的光学质量。从图 5(c)可以看出样品在 3~5 μm 的透射率都在 90% 以上,尤其是在 4.4 μm 附近的透射率 >92%,作为火灾探测器的窗口和聚焦透镜可以避免镀膜,降低成本。

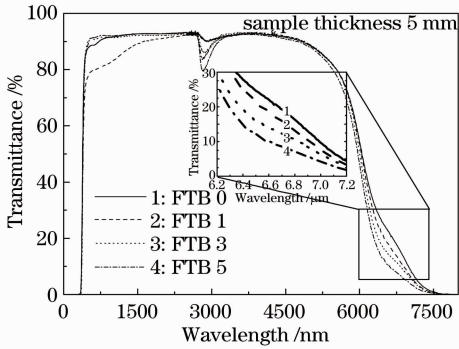


图 4 不同 BaO 含量玻璃的紫外-可见-红外透射光谱

Fig. 4 Ultraviolet visible infrared (UV-VIS-IR) transparency spectra for different BaO Content glass

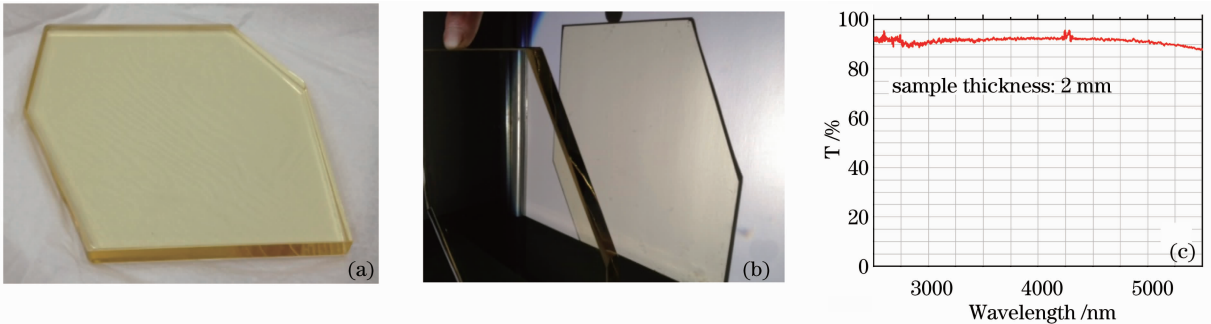


图 5 大尺寸含 BaO 的氧氟化物红外玻璃。(a) ϕ 150 mm 氧氟化物红外玻璃; (b) 样品的条纹图像; (c) 2.5~5.5 μm 范围的红外透射光谱

Fig. 5 Large size BaO containing oxyfluoride glass. (a) ϕ 150 mm oxyfluoride glass; (b) fringes image of sample; (c) transparency spectrum at 2.5~5.5 μm

表 4 含 BaO 的新型氧氟化物红外玻璃性能和氟化钙晶体的比较

Table 4 Comparison of BaO containing new oxyfluoride glass and CaF_2 crystal

Parameter of properties	Our glass	CaF_2 crystal
Structure	Non-crystalline	Crystalline
Refraction index	1.448	1.4338
Abbe number	90	95
Density / (g/cm^3)	3.81	3.18
Softening temperature / $^\circ\text{C}$	436	Non
Knoop hardness / (kg/mm^2)	360	158
Young's modulus /GPa	69.8	75.8
Thermal expansion coefficient / ($10^{-6}/\text{K}$)	14.6	18.8
Resistance to humidity	Good	Weak

表 4 列出了新型红外玻璃的主要性能参数及与氟化钙晶体的比较。在中红外波段,所研制的新型红外玻璃具有与氟化钙晶体类似的透射性能,但是新型红外玻璃的硬度大于氟化钙 2 倍以上,特别是材料的耐潮稳定性能,远远优于氟化钙晶体,表明该材料具有更好的环境适应性能,无需镀膜保护即可在大气环境中长期稳定使用。并且由于是非晶态材料,其软化温度低,适合进行精密压型制备各种廉价、高性能光学元器件。

4 结 论

向含 TeO_2 的氟铝玻璃中引入 BaO ,显著降低了玻璃在熔制过程过的挥发,提高了玻璃的熔制性能。同时又使玻璃的热稳定性提高,玻璃抗析晶能力增强。

玻璃中 TeO_2 和 AlF_3 分别形成主网络, BaO 的增加抑制了富 TeO_2 玻璃相的存在,促进了碲酸盐玻璃网络和氟化物玻璃网络的融合,宏观上使得玻璃的熔制挥发减小,热稳定性提高。

针对 $0.4\sim 7\ \mu\text{m}$ 宽波段使用的窗口、透镜材料,获得了一种廉价、高性能红外光学玻璃,通过成分的优化调整,成功制备得到 $\phi 150\ \text{mm}$ 口径以上的大尺寸玻璃样品,具有优异的光学质量、耐潮性能和高的可见—红外透射性能,是一种非常具有应用前景的红外光学材料。

参 考 文 献

- 1 D C Harris. Durable 3~5 μm transmitting infrared window materials [J]. *Infrared Physics & Technology*, 1998, 39(4): 185—201.
- 2 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.
- 3 J A Tangeman, B L Phillips, P C Nordine, *et al.*. Thermodynamics and structure of single- and two-phase Ytria-Alumina glasses [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(30): 10663—10671.
- 4 S L Oliveira, S M Lima, T Catunda, *et al.*. High fluorescence quantum efficiency of 1.8 μm emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(3): 359—361.
- 5 Tang Bin. Study on Properties of Oxygen-Containing Fluoroaluminate Glasses [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2006. 唐彬. 含氧氟铝酸盐玻璃性质的研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2006.
- 6 Hu Hefang, Lin Fengying, Li Min, *et al.*. Study on fluoride glasses in $\text{RF}_2\text{-AlF}_3\text{-YF}_3$ system [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 1985, (4): 402—407. 胡和方, 林凤英, 李岷, 等. $\text{RF}_2\text{-AlF}_3\text{-YF}_3$ 系统氟化物玻璃的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1985, (4): 402—407.
- 7 S Mitachi, T Miyashita. Refractive-index dispersion for $\text{BaF}_2\text{-}$

- $\text{GdF}_3\text{-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ glasses [J]. *Appl Opt*, 1983, 22(16): 2419—2425.
- 8 Zhang Long, Chen Lei, Fan Youyu, *et al.*. Development of mid-infrared transmitting glasses window and applications [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(9): 0900134. 张龙, 陈雷, 范有余, 等. 中红外玻璃材料发展及前沿应用[J]. *光学学报*, 2011, 31(9): 0900134.
- 9 A Hruby. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA [J]. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1972, 22(11): 1187—1193.
- 10 T Iqbal, M R Shahriari, G Weitz, *et al.*. New highly stabilized AlF_3 -based glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 184: 190—193.
- 11 Zhu Dongmei. Research on $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ Glass in Different Gravity Conditions [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001. 朱冬梅. 不同重力条件下 $\text{Na}_2\text{O-TeO}_2$ 和 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- 12 M A P Silva, Y Messaddeq, V Briois, *et al.*. Synthesis and structural investigations on $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ glasses and transparent glass-ceramics [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63(4): 605—612.
- 13 Fan Youyu, Yuan Xinqiang, Feng Jitian, *et al.*. Effects of TeO_2 additions on the properties of fluoroaluminate glasses [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(2): 339—344. 范有余, 袁新强, 冯际田, 等. TeO_2 对氟铝酸盐玻璃性质和结构的影响[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 339—344.
- 14 H Chen, F Gan. Vibrational spectra and structure of $\text{AlF}_3\text{-YF}_3$ fluoride glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 112(1-3): 272—276.
- 15 S Takao, M Norio, O Atsushi. Raman spectra of MO-TeO_2 ($\text{M}=\text{Mg, Sr, Ba and Zn}$) glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 168(1): 106—114.
- 16 V J Jacques, P Josik, P Bernard. Raman spectroscopic studies of fluorophosphate glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, 48(2-3): 385—392.
- 17 M Paul, P Bernard. Raman spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1983, 55(2): 221—242.
- 18 V Nazabal, S Todoroki, A Nukui, *et al.*. Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 325(1-3): 85—102.
- 19 Yuan Xinqiang, Fan Youyu, Hu Hefang. Properties and structure of $\text{TeO}_2\text{-AlF}_3$ fluorotellurite glass [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(12): 1494—1498. 袁新强, 范有余, 胡和方. $\text{TeO}_2\text{-AlF}_3$ 氟碲酸盐玻璃的性质和结构[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(12): 1494—1498.
- 20 J C Sabadel, P Armand, D C Herreillat, *et al.*. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 132(2): 411—419.
- 21 H Burger, W Vogel, V Kozhukharov. IR transmission and properties of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-[R}_n\text{O}_m, \text{R}_n\text{X}_m, \text{R}_n(\text{SO}_4)_m, \text{R}_n(\text{PO}_3)_m \text{ and } \text{B}_2\text{O}_3]$ systems [J]. *Infrared Physics*, 1985, 25(1-2): 395—409.
- 22 M Jonathan, H Adam, J Jessica, *et al.*. Processing of tellurite-based glass with low OH content [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(1): 130—136.
- 23 Yang Shengjie. Optical design for high resolution cooled mid-wavelength infrared wide-angle imaging system [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(8): 0822003. 杨胜杰. 高分辨率制冷型中波广角红外成像系统的光学设计[J]. *光学学报*, 2012, 32(8): 0822003.