

## 透红外大尺寸氧氟化物玻璃研究

袁新强<sup>1,2</sup>, 范有余<sup>1</sup>, 曹国喜<sup>3</sup>, 胡和方<sup>1</sup>

(1.中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2.中国科学院研究生院, 北京 100039;  
3.安彩高科有限公司, 河南 安阳 455000)

**摘要:** 锗酸盐和氟铝酸盐透红外玻璃材料作为窗口或头罩材料具有广泛的应用前景。结合锗酸盐玻璃含有少量水的问题, 在成分中引入氟化物, 实验表明: 随氟化物含量增加, 玻璃中羟基含量逐渐降低。同时通过对熔制温度的调整, 获得了不含羟基的红外玻璃。针对氟铝酸盐玻璃在冷却过程中易析晶的问题, 在氟化物组分中加入少量重金属氧化物  $\text{TeO}_2$ , 得到析晶性能好的氧氟铝酸盐玻璃。同时给出了两类红外材料的一些物理、化学性质。

**关键词:** 红外材料; 锗酸盐玻璃; 氟铝酸盐玻璃; 氧氟化物玻璃

中图分类号: TN213 文献标识码: A 文章编号: 1007-2276(2005)06-0752-04

## Oxyfluoride glass transmitting middle-infrared with large bulk

YUAN Xin-qiang<sup>1,2</sup>, FAN You-yu<sup>1</sup>, CAO Guo-xi<sup>3</sup>, HU He-fang<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;  
2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;  
3. Ancai Hi-Tech Co. Ltd., Anyang 455000, China)

**Abstract:** Germanate and fluoroaluminate glasses have potential applications as windows and dome in the field of middle-infrared (MID-IR). In order to remove the residual water in germanate glass, some fluoride were added into the composition. Experimental results indicated that the content of OH group decreased with fluoride increasing. When the melting temperature was increased, the transmitting spectrum was obtained without absorption of hydroxyl. For fluoroaluminate glasses easily forming crystal during cooling, tellurium dioxide was doped into the fluoride glasses, the glass forming ability was improved and the glass could be easy to fabricate bulk. Meanwhile some physical and chemical properties of the two types of infrared material were reported.

**Key words:** Infrared material; Germanate glasses; Fluoroaluminate glasses; Oxyfluoride glasses

### 0 引言

随着科学技术的发展, 红外技术已广泛应用于航

空、航天和其他工业领域, 对红外窗口材料的要求也越来越高。当前所用的大尺寸红外窗口或头罩材料主要以热压多晶 ZnS 为主, 但该材料硬度较低, 镀膜增强

收稿日期: 2005-01-12; 修订日期: 2005-03-20

作者简介: 袁新强 (1976-), 男, 湖北石首人, 博士, 主要从事透红外氧氟化物玻璃研究。

膜后,在高速高温的冲击下,如4 Ma产生600℃的高温,导致膜脱落<sup>[1,2]</sup>。蓝宝石具有10倍于ZnS的硬度,但价格昂贵,获得大尺寸材料还有待研究。在此条件下,尤其是20世纪90年代以来,人们对红外玻璃给予了大量关注,取得了很大的进展。

透红外玻璃主要分三类:

(1) 硫系玻璃 熔制条件苛刻,难以获得大尺寸。

(2) 重金属氧化物玻璃 以锆酸盐和铈酸盐玻璃为代表,折射率高,非线性折射率大,成玻璃性能好,容易制成大块玻璃,在3~5 μm波段的透过受OH及基质振动频率的影响大。对锆酸盐玻璃微晶化处理后,可进一步改善玻璃机械强度<sup>[3]</sup>。

(3) 氟化物玻璃 在可见到中红外波段有高的透过率,折射率低,非线性折射率小,DF激光损伤阈值高<sup>[4]</sup>。传统的氟锆玻璃成玻璃性能好,但化学稳定性差;氟铝玻璃具有良好的化学稳定性能,且要得到大尺寸材料,还需对成分进行调整。

通过对锆酸盐组分调整、工艺改进,获得了基本不含羟基的理想红外透过光谱。把少量重金属氧化物TeO<sub>2</sub>与氟铝酸盐玻璃相结合,得到的新型氟铝酸盐玻璃,仍具有好的红外透过性能,且析晶性能得到改善。

## 1 实验

锆酸盐玻璃除水实验分两步进行:

(1) 对组成进行调整。将氟化物引入锆酸盐玻璃中,组成为60GeO<sub>2</sub>·15Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(25-x)BaO·xBaF<sub>2</sub>。按比例称取混合原料100g,在铂坩锅中1300℃熔化45min,直接浇注到预热模板上,玻璃转变温度时退火。

(2) 工艺上的改进。选用玻璃组成为60GeO<sub>2</sub>·15Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·25BaF<sub>2</sub>。原料干燥后,分别在1250、1300、1350℃进行熔制实验,时间为60min。

为提高氟铝酸盐玻璃成玻璃性能,在玻璃中引入TeO<sub>2</sub>后,930℃熔制。所用玻璃组成为35AlF<sub>3</sub>·15YF<sub>3</sub>·20CaF<sub>2</sub>·10MgF<sub>2</sub>·10SrF<sub>2</sub>·10BaF<sub>2</sub>·xTeO<sub>2</sub>(x=0,10,20)。

差热分析选用1~3mm直径的玻璃颗粒,升温速率为10K/min。对玻璃的紫外到近红外透过光谱分段测量,0.3~2.5μm波段用Perkin-Elmer Lambda UV/VIS/NIR型分光光度计测量;2.5~8μm波段用

HITACHI-270-50型红外光谱仪测量。

## 2 结果与讨论

锆酸盐玻璃中,基质中含有的少量水引起红外区吸收,这似乎是一个难以克服的问题。羟基振动在3.0μm附近产生一个大的主吸收峰,在4.2μm附近有一个小的吸收峰<sup>[5]</sup>。在氧化钡、氧化镓、氧化锆三元系统中引入氟化钡,降低了玻璃的熔化温度、粘度和折射率,同时使玻璃中羟基含量大幅减小,增加了3~5μm的透过率,红外透过光谱随氟化物含量的变化关系如图1所示。

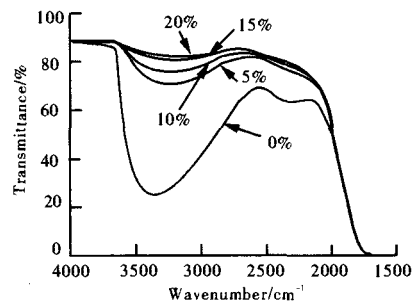
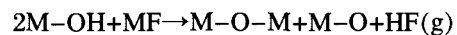


图1 红外透过光谱随氟含量的变化(样品厚度:5 mm)

Fig.1 Infrared spectra as a function of content of fluoride (samples thickness:5 mm)

玻璃中水分的主要来源有环境中的水蒸气、原料表面吸附、原料中的结晶水、炉体结构中等。针对水的来源采取除水措施,除了对原料进行干燥,熔制过程进行隔绝水控制外,还有以下方法:

- (1)降低水蒸气分压来减少羟基含量,使玻璃原料在干燥环境中熔化;
- (2)高温低压下熔制,但会出现组分挥发现象;
- (3)在玻璃液中通入干燥的气体或加入能产生气体的原料,如碳酸盐;
- (4)加入卤化物于原料中;
- (5)增加体系温度以降低熔体粘度或加速搅拌引起对流,有助于水分的扩散挥发。氟离子与羟基有相同的质子数,与玻璃中的羟基发生化学作用:



在此基础上,选用了组成为60GeO<sub>2</sub>·15Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·25BaF<sub>2</sub>的玻璃,结合上述除水方法,对熔制工艺进行

改进。当在 1350 °C 熔制玻璃时, 得到了 OH 基团含量非常小的玻璃样品, 在 3.0 μm 附近的透过率降低已不明显。从图 2 可以看出随熔制温度的升高, 玻璃的除水效果得到显著改善。

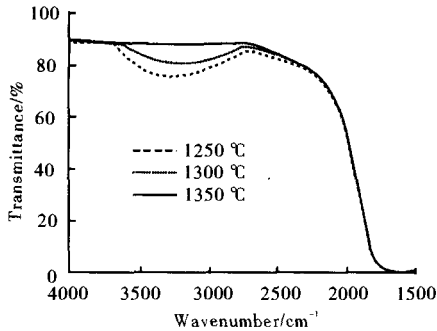


图 2 不同熔制温度对红外透过光谱的影响

Fig.2 Effect of melting temperature on MID-IR transmitting spectra

与锆酸盐玻璃相比, 氟铝酸盐玻璃有更好的红外透过性能。红外截止波长大于 8 μm (2 mm 样品), 在 0.4~5 μm 范围内的未镀膜透过率达 93%, 但差的成玻璃性能一直限制了其在拉制红外光纤和在红外窗口方面的实际应用。玻璃的红外截止波长取决于各组分所共同作用产生的多声子吸收。重金属氧化物具有较小的声子能量, 即较宽的红外透过范围。将少量重金属氧化物与氟化物相结合, 得到了热稳定性良好、红外透过范围宽的新型氧氟化物玻璃。

利用差热分析, 得到了加入氧化碲后玻璃的特征温度曲线, 如图 3 所示。

$$\Delta T = T_x - T_g, H' = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_x}, T_l \text{ 可用熔点 } T_m \text{ 代替。}$$

$\Delta T$  与  $H'$  都是玻璃形成能力的热力学判据。 $\Delta T$  或  $H'$  越大, 成玻璃性能越好。

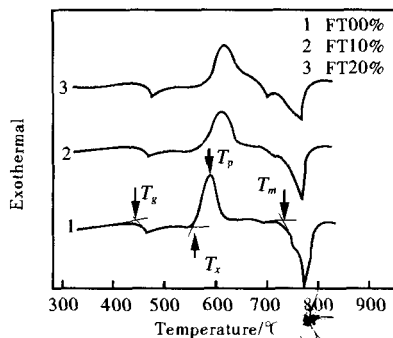


图 3 DTA 曲线随氧化碲含量的变化

Fig.3 DTA curves versus the content of TeO₂

引入 TeO₂ 后的玻璃,  $\Delta T$  增加 26 °C,  $H'$  从 0.556 增加到 0.966, 成玻璃能力明显提高。当玻璃中同时存在氧阴离子和氟阴离子时, 系统在析晶过程中由于不同晶相之间的竞争, 即所谓的“混合离子”效应, 使玻璃热稳定性得到改善。

图 4 示出了随氧化碲含量的变化玻璃红外透过光谱的变化。TeO₂ 的声子能量 (710 cm⁻¹) 比 AlF₃ (650 cm⁻¹) 大, 而玻璃本征吸收波长总是与拉曼和红外光谱中具有最高频率和强度的波长相对应, 因此, 加入声子能量大的氧化物后, 玻璃的红外截止波长向短波偏移。

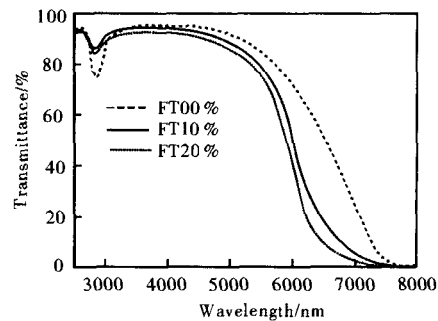


图 4 随氧化碲含量的变化的氟铝酸盐玻璃红外透过光谱  
Fig.4 MID-IR transmitting spectra of fluoroborate glasses versus the content of TeO₂

当入射角为 90° 时, 反射率可表示为:

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

式中  $n$  为玻璃的折射率。加入质量数较大的氧化碲后, 玻璃密度增加, 折射率增加, 由上式可以看出, 相应玻璃的反射率得到提高, 如图 4 所示, 随碲含量上升, 玻璃透过率下降。

### 3 玻璃的性质

对组成为 60GeO₂ · 15Ga₂O₃ · 25BaF₂ 和 35AlF₃ · 15YF₃ · 20CaF₂ · 10MgF₂ · 10SrF₂ · 10BaF₂ · 10TeO₂ 的玻璃性质进行测试, 图 5 是两种玻璃的可见红外透过光谱, 表 1 是两种玻璃的常用物理性质。玻璃化学稳定性直接影响到该类材料的使用范围。50 °C 水中浸泡实验表明, 上述两种红外材料有很好的化学稳定性。图 6 是两种玻璃化学稳定性的实验数据。

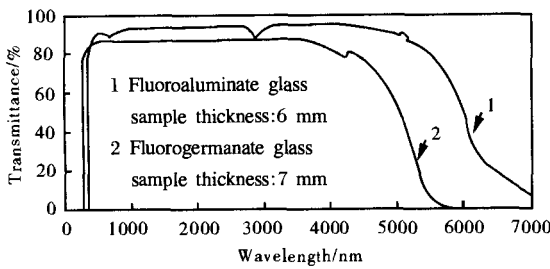


图5 氟锗酸盐玻璃与新型氟铝酸盐玻璃可见、红外透过光谱  
Fig.5 Transmitting spectra of fluorogermanate glass and fluoroaluminate glass in the region 250~7000 nm

表1 两种玻璃的部分物理化学性质

Tab.1 Some physical and chemical properties of the two types of glass

Properties	Fluorogermanate glass	Fluoroaluminate glass
Density/g cm <sup>-3</sup>	4.78	3.81
Refractive value, n <sub>e</sub> (656.27 nm)	1.785	1.446
n <sub>d</sub> (587.56 nm)	1.792	1.448
n <sub>f</sub> (486.56 nm)	1.810	1.451
Hardness/kg mm <sup>-2</sup>	430	350
Coefficient of thermal expansion,/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	9.5	15.3
Transition temperature of glass/°C	530	436
Soft temperature of glass/°C	710	564

#### 4 结论

在氧化物锗酸盐玻璃组分中引入氟化物后,对玻璃熔制工艺进行改进,得到的氟氧化物玻璃解决了在3.0 μm附近的羟基吸收问题。在氟铝酸盐基质中掺入适量重金属氧化物 TeO<sub>2</sub>后,在维持纯氟化物玻璃

良好的红外透过性能的基础上,提高了成玻璃性能,得到了一种新型的大尺寸(φ200 mm×25 mm)、高透过率(93%)、宽透过范围(0.3~8 μm)、化学稳定性好的红外玻璃材料。这两种玻璃具有良好的物理化学性能,可望在多光波段的窗口和光学元件中获得广泛应用。

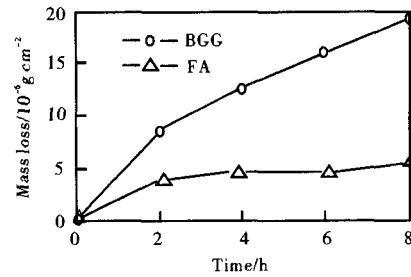


图6 锗酸盐(BGG)与新型氟铝酸盐玻璃(FA)的化学稳定性曲线  
Fig.6 Curves of chemical stabilization of BGG and FA

#### 参考文献:

- [1] Jewell, John M, Harbison, et al. Germanate glass ceramic [P]. United States Patent: 5486495, 1994-10-23.
- [2] Bayya S, Sanghera J S, Aggarwal I D. Optical transmission of BGG glass material [P]. United States Patent: 0159289, 2005-07-21.
- [3] Bayya S S, Wojcik J A, Aggarwal I D, et al. VIS-IR Transmittance BGG Glass and Glass-Ceramic [A]. Proc SPIE [C]. 2001, 4375. 64-70.
- [4] GUO Shao-feng, LU Qi-sheng, SHU Bai-hong. Measurement of LIDT in fluoride glass irradiated by CW DF laser and analysis of damage mechanism [J]. Infrared and Laser Engineering (郭少锋, 陆启生, 舒柏宏. DF激光作用下氟玻璃破坏阈值的测量及机理. 红外与激光工程), 2002, 31(3): 272-274.
- [5] John M Jewell, Aggarwal I D. Structural influences on the hydroxyl spectra of barium gallogermanate glasses [J]. J Non-Cryst Solids, 1995, 181: 189-199.

### 《航天电子对抗》征订启事

《航天电子对抗》由中国航天科工集团第8511研究所主办,报道内容涉及与空间飞行器、导弹武器系统相关的雷达、制导与引信、通讯、导航、C<sup>3</sup>I等电子设备和系统的电子/光电攻防对抗技术等。主要报道电子/光电攻防对抗的最新技术、科研成果、工程设计和应用、性能检测与评估、模拟试验等论文与信息。1985年创刊,双月刊,大16开本,64页码,期定价8元,年定价48元,国内发行,中国标准刊号为ISSN 1673-2421/CN32-1329/TN。订阅请与天津市大寺泉集北里别墅17号(300385)“联合征订服务部”联系,亦可与南京1610信箱(210007)编辑部联系,电话:(025)84638543, E-mail: HTDZ8511@tom.com