

透 红 外 氟 化 物 玻 璃

胡和方 林凤英 袁逸波 林光荣 朱永明

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

摘要——本文报道了两种氟化物玻璃:氟铝酸盐玻璃和氟锆酸盐玻璃,并给出了玻璃的制备方法和物理性质。这两种玻璃具有从紫外到中红外 $7\sim 8\mu\text{m}$ 宽的透光范围、低的折射率、高的阿贝数和好的化学稳定性等特点。

一、引 言

以氟锆酸盐和氟铝酸盐玻璃为代表的氟化物玻璃是七十年代中期才相继问世的新型玻璃。这类玻璃比传统的氧化物玻璃透光范围宽得多,可从紫外 $0.25\mu\text{m}$ 到红外 $7\sim 8\mu\text{m}$,还具有折射率低、阿贝数大、非线性折射率小和化学稳定性好等优点。这类玻璃可用作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,同时它们也是实现远距离无中继站通信的超低损耗通信光纤最有希望的材料;其理论损耗值可达 10^{-3}dB/km ;位于 $3\sim 3.5\mu\text{m}$,比现有石英光纤低二个数量级。目前对氟化物玻璃的研究正日益得到重视和发展^[1~3]。本文报道我们研制的两种透光范围从紫外一直到中红外 $7\sim 8\mu\text{m}$ 的氟化物玻璃,并介绍其制备方法和主要物理化学性质。

二、制 备 方 法

氟化物熔体与氧化物玻璃相比,对坩埚材料的侵蚀性大得多;同时,氟化物特别是重金属氟化物在高温下极易与大气中的水汽反应形成氧化物或氟氧化物,从而降低了其成玻璃性能。此外,氟化物熔体还具有高挥发性等特点也给玻璃制造带来困难。我们制备氟化物玻璃采用两种不同方法。

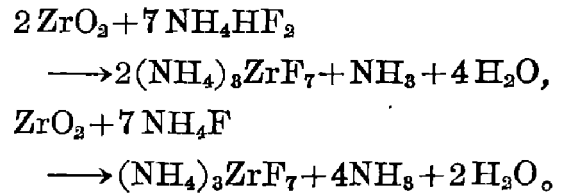
1. 无水氟化物直接熔化法

将无水氟化物配制的配合料用铂坩埚在惰性或保护气氛中在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 下直接加热熔化,然后将熔体冷却,浇注在预热金属模内,玻璃在 T_g 温度附近退火。

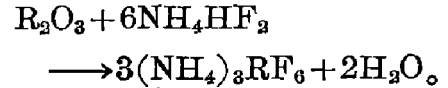
2. 氟化氢铵氟化法

利用氧化物作原料,在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 温度下先用过量的氟化氢铵将氧化物氟化,然后再

升高温度将氟化物熔化、冷却、浇注成玻璃。以氟化锆为例,主要反应有:



$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 进一步加热则逐渐分解成 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 和 NH_4ZrF_5 , 最后放出所有的 NH_4F 变成 ZrF_4 。而对于如 Al_2O_3 和 La_2O_3 等稀土氧化物,其反应则为



同样, $(\text{NH}_4)_3\text{RF}_6$ 在升温时分解出 NH_4F , 最后形成 RF_3 。

为了提高玻璃的均匀性,我们在熔制过程中用铂搅拌器对熔体进行不断的搅拌;或往熔体中通以 CCl_4 等气体,降低玻璃中的 OH^- 含量,以减小 OH 基团在 $3\mu\text{m}$ 附近的吸收,图1给出了通 CCl_4 和不通 CCl_4 的实验结果。

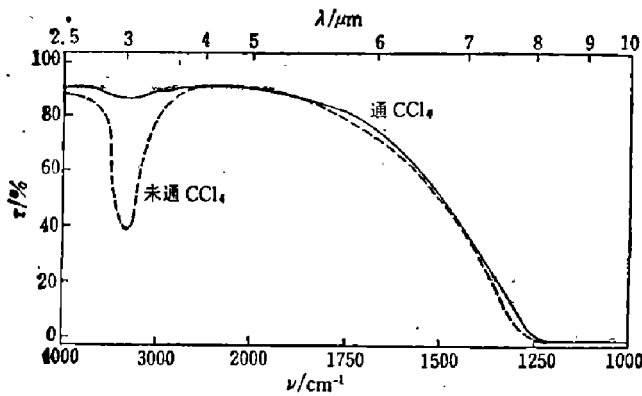


图1 不同工艺制备的氟锆酸盐玻璃的红外透射光谱(试样厚度6mm)

Fig. 1 Infrared transmission spectra of fluorozirconate glasses prepared with different methods. (Sample thickness: 6mm)

三、玻璃的性质

氟锆酸盐玻璃 FZ-1 和氟铝酸盐玻璃 FA-1 的红外透射光谱用 Perkin-Elmer 580 B 型红外分光光度计测得,如图2所示。

化学稳定性是以表面细磨的块状样品在一定温度的蒸馏水中的单位面积的失重来表示,其结果见图3。

折射率用 V 棱镜折光仪测定;玻璃其它物理性质用常规方法测得,结果见表1和表2。

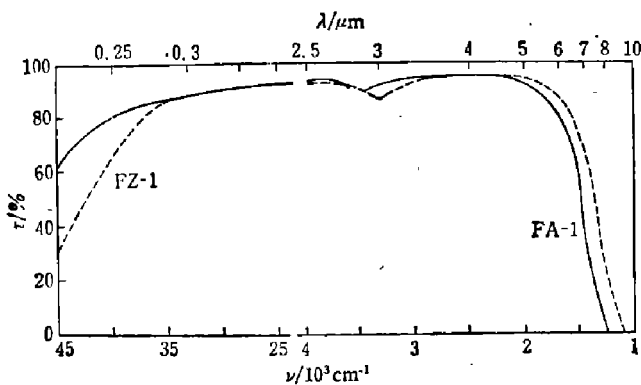


图2 氟化物玻璃的透射光谱

Fig. 2 Transmission spectra of fluoride glasses. (Sample thickness: 4 mm)

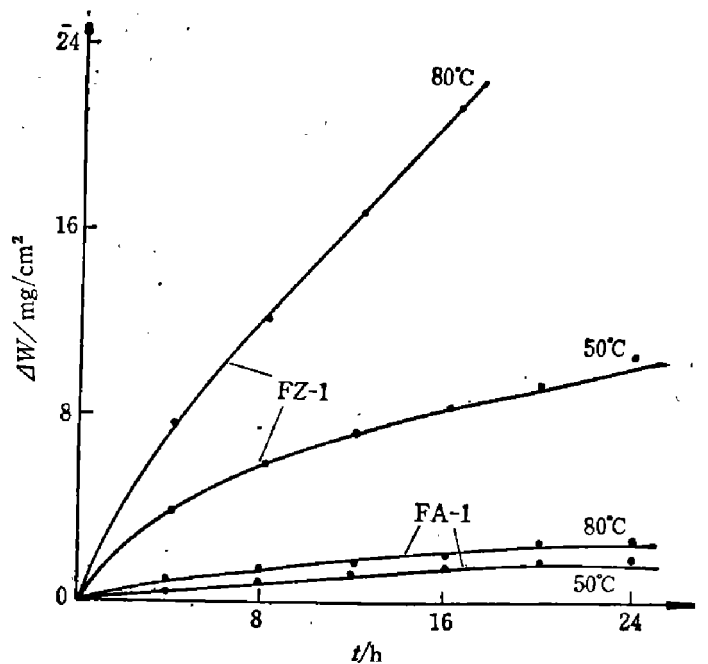


图3 氟化物玻璃在水中的失重与时间的关系

Fig. 3 Weight loss of fluoride glass as a function of immersing time in distilled water.

表1 氟化物玻璃的物理性质

Table 1 Physical properties of fluoride glasses.

物 理 性 质	玻 璃	
	FA-1	FZ-1
透光范围 (μm)	0.24~7.0	0.24~7.5
密 度 (g/cm^3)	3.87	4.62
折射率 n_d	1.427	1.519
阿贝数 ν_d	97	76
软化温度 T_f ($^{\circ}\text{C}$)	438	315
转变温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$)	425	300
弹性模量 ($10^6 \text{ kg}/\text{cm}^2$)	7.16	5.53
膨胀系数* ($10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	149	157
硬 度 (kg/mm^2)	360	340

* 从室温 $\rightarrow T_g$

表2 氟化物玻璃的光学性质

Table 2 Optical properties of fluoride glasses.

玻 璃	光 学 性 质									
	n_d	n_g	n_F	n_e	n_c	n_r	$n_F - n_c$	ν_d	P_{FD}	ΔP_{FD}
FA-1	1.42660	1.43202	1.42967	1.42769	1.42527	1.42451	440×10^{-5}	96.95	0.6977	110×10^{-4}
FZ-1	1.51852	1.52705	1.52329	1.52023	1.51647	1.51533	682×10^{-5}	76.0	0.699	24×10^{-4}

四、结 论

FZ-1 和 FA-1 透红外氟化物玻璃具有从紫外到中红外极宽的透光范围、低的折射率、高的阿贝数和特殊的相对部分色散等优异性质; 还具有较好的抗失透本领和化学稳定性, 可作为高功率激光器的窗口材料、红外和多光谱光学仪器的光学元件和长距离无中继站低损耗通信光纤材料、及有助于消除光学仪器中高级球差和剩余色差的特种光学玻璃。

建立了用氟化物和氧化物制备氟化物玻璃的工艺和相应的实验设备。目前制得毛坯尺寸大于 $70 \times 150 \times 10 \text{ mm}$, 光学均匀性较好的玻璃样品。2.8~3 μm 处 OH 基团产生的吸收系数可小于 0.1 cm^{-1} 。

致谢——玻璃的光学性质由夏青生同志测定, 透射光谱由余尧楚同志测定, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Poulain M., *J. Non-Cryst. Solids*, **56**(1983), 1~3: 1.
- [2] Hu Hefang, Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids*, **80**(1986), 1~3: 495.
- [3] 胡和方、林凤英等, 硅酸盐学报, **13**(1985), 4: 402.

INFRARED TRANSMITTING FLUORIDE GLASSES

HU HEFANG, LIN FENGYING, YUAN YIBO,

LIN GUANGRONG AND ZHU YONGMING

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Two kinds of infrared-transmitting fluoride glasses, fluorozirconate glass and fluoroaluminate glass, are reported. The preparation method and some physical properties of the glasses are presented. It is shown that these glasses are characterized by a wide transparent region from near UV to $7\sim 8\mu\text{m}$ in middle IR, a low refractive index, a high Abbe's value and good chemical durability.