

文章编号:1001-5078(2007)03-0275-03

长波红外消色差锗砷硒玻璃的研制

石红春, 杨海, 赵永田, 霍承松, 鲁泥藕, 吕景波, 李玉录
(北京国晶辉红外光学科技有限公司, 北京 100081)

摘 要:介绍了利用自制的合成反应炉制备长波红外消色差 GeAsSe 玻璃的方法。重点讨论了影响材料透过率的氧吸收,影响折射指数均匀性及影响力学性能的组分不均、热应力、夹杂物(玻璃态、气泡和固体)等缺陷的产生和消除。

关键词: GeAsSe 玻璃; 透过率; 折射指数均匀性

中图分类号:TQ171.73⁺⁴ 文献标识码:A

Preparation of Long Wavelength Infrared Achromatic GeAsSe Glasses

SHI Hong-chun, YANG Hai, ZHAO Yong-tian, HUO Cheng-song, LU Ni-ou, LÜ Jing-bo, LI Yu-lu
(Beijing Guojing infrared optical technology Co., LTD, Beijing 100088, China)

Abstract: The preparation of long wavelength infrared achromatic GeAsSe glasses are introduced. The factors that affect refraction index homogeneity and transmittance of the glasses are also discussed.

Key words: CeAsSe glasses, transmittance, refraction index homogeneity

1 引言

许多红外火控光电系统是由锗窗口和锗透镜组成的,工作波长范围为 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12\mu\text{m}$, 而其在远红外波段色散稍大,影响了成像质量。为了提高目标的清晰度和分辨率,需要具有优良的光学和力学性能、折射率在 2.5 左右的材料消除锗光路系统的色差,长波红外消色差材料锗砷硒玻璃正满足这一要求。其透射波段为 $1 \sim 16\mu\text{m}$, 包括三个大气窗口,是硫系化合物玻璃中软化点和使用温度最高的一种^[1],且化学性能稳定,能够适应恶劣环境条件,又有良好的机械加工性能,是理想的消除红外热成像色差的材料。

使用自行设计制造的合成反应炉和密闭的石英反应器采用高温化合、熔体搅拌、快慢结合冷却、粗细退火等工艺成功研制了长波红外消色材料 GeAsSe 玻璃。

同时针对影响材料透过率的氧吸收,影响折射指数均匀性及影响力学性能的组分不均、热应力、夹杂物(玻璃态、气泡和固体)等缺陷的限制和消除也进行了系统的论述。

2 试验过程和方法

2.1 玻璃相的形成

图 1^[2] 是 GeAsSe 玻璃的形成相图, 虚线上方为能形成玻璃相区域。从中可以看出三种组成元素之间的原子百分比比例是形成玻璃相的基本条件。

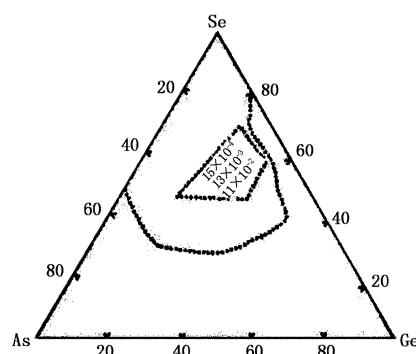


图1 GeAsSe 玻璃构成原子百分比范围

Fig. 1 glasses forming region at%
for GeAsSe glasses

作者简介:石红春(1977-),男,工程师,一直从事红外材料的研究工作,曾荣获国防科学技术奖二等奖。

收稿日期:2006-07-28

玻璃相结构是长程无序,短程有序。为使熔体在冷却过程中不产生析晶或分相,必须在熔点以下使其过冷,在结晶形核前固化。考虑到上面的因素,熔体在转变过程中一定要迅速越过析晶和分相温度区,故在冷却到常温过程中要造成熔体急冷($1 \sim 200^\circ\text{C}/\text{min}$)。

2.2 过程和方法

GeAsSe 玻璃中三种元素的组分对样品质量至关重要,实验采用 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$ 组分,各组分经精确称量后投入使用。

实验使用自行设计制造的合成反应炉和密闭的石英反应器,采用高温化合、熔体搅拌、快慢结合冷却、粗细退火结合等工艺。具体工艺流程见图2。

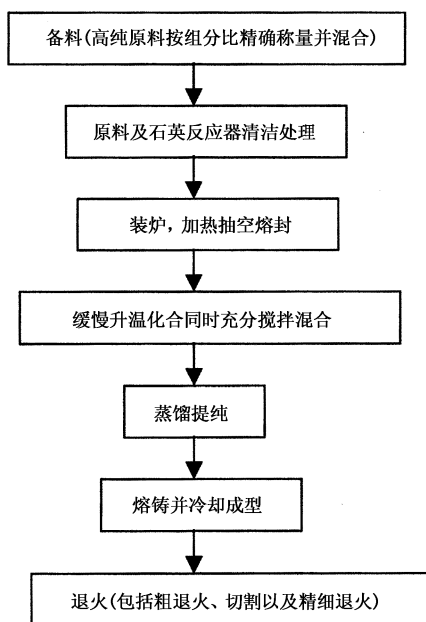


图2 GeAsSe 玻璃制备工艺流程

Fig. 2 process of GeAsSe glass's preparation

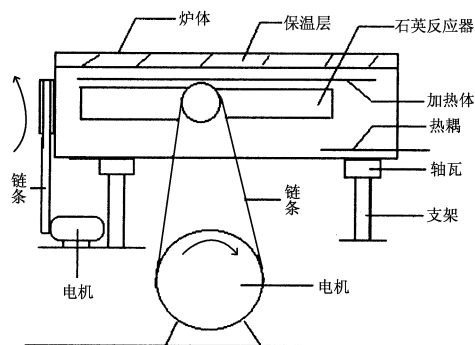


图3 合成反应炉的构造及工作原理

Fig. 3 synthesize furnace's structure and work principium

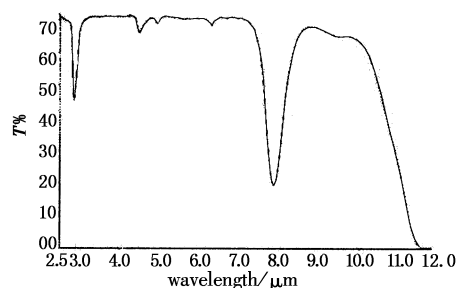
其中,合成反应炉是实验设备的关键,它在升温化合及成分均匀化的过程中起着至关重要的作用。为了配合反应炉的搅拌作用,在石英反应器内部设计焊接了多个不同长度和高度的挡片,在合成反应

器回转摇摆过程中挡片使熔体流动紊乱,使搅拌效果更为强烈,熔体混合更为均匀,对于气泡的消除也极为有利。合成反应炉结构及工作原理如图3所示。

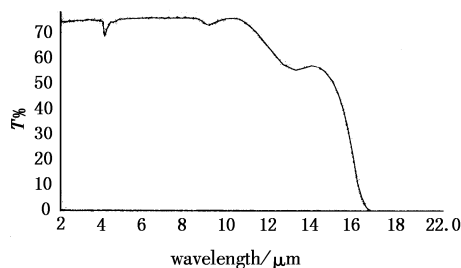
3 缺陷的产生及消除

3.1 氧的消除

氧是长波红外消色差材料的主要杂质,因为氧的几个吸收峰($\text{As}-\text{O}$ 吸收峰位于 $9.5\mu\text{m}$ 和 $12.8\mu\text{m}$, $\text{Ge}-\text{O}$ 吸收峰位于 $8.0\mu\text{m}$ 和 $12.8\mu\text{m}$, $\text{Se}-\text{O}$ 吸收峰位于 $13.6\mu\text{m}$)恰在红外火控系统的使用波长范围内或临近使用波长,对红外透过性能有严重的影响,因此消除氧吸收是材料制备必须解决的技术关键之一。原料 Se 和 As 的氧化物在一定温度下都有较高蒸气压,我们采用真空下加热脱氧,尽量全部除去原料表面的氧化物。为了消除残存的氧,在原料中添加微量高纯铝作为吸氧剂,由于铝极易与氧结合,而且 $\text{Al}-\text{O}$ 键的吸收峰在 $17.3\mu\text{m}$ 和 $22.5\mu\text{m}$,处于使用波长范围之外,这样就基本消除了使用波长范围内由氧造成的吸收,其透过性能大为改善。图4为添加微量铝与未添加微量铝的两块相同厚度样品透过率曲线。从中可见,添加微量铝后不仅在长波范围内的氧吸收峰消失,且透射波段也有所扩展。



(a) 未添加微量铝



(b) 添加微量铝

图4 添加微量铝与未添加微量铝透过性能比较

Fig. 4 contrast of samples that is added little aluminium or not

(a) not added; (b) added

3.2 气泡的消除^[3]

材料均匀性直接影响光学系统的成像质量,消色差透镜要求材料高度均匀致密,不许有任何夹杂物或气泡。消除气泡也是玻璃材料研制的技术关

键。研制中我们发现,按一般玻璃制备的快速冷却工艺对熔体降温,形成的材料坯体中含有大量的气孔,对其光学及力学性能造成巨大影响,使材料不能使用。经多次实验(实验情况如表1),我们总结出造成该问题的原因是:由于As、Se高温下具有高蒸气压,反应器快速冷却时,反应器内熔体上方空间的As、Se蒸气迅速冷凝在反应器壁上,破坏了反应器内的压力平衡,熔体上方压力降低,造成熔体沸腾;与此同时熔体也在凝固,由沸腾产生的气泡有些被凝固在坯体内,形成气泡。根据以上分析,通过大量实验,最终我们采用慢速与快速降温相结合的方法制成了无气泡GeAsSe玻璃。

表1 气泡消除实验

Tab.1 experimentations of eliminating air bubbles

样品编号	冷却方式	现象	结果
Q-S-1	高温时风吹	熔体沸腾	玻璃体内有气泡,器壁黏附过多
Q-S-2	高温时水冷	熔体迅速固化	玻璃体内无气泡,器壁黏附过多
Q-S-3	风冷+水冷	熔体沸腾	玻璃体内有气泡,器壁黏附过多
Q-S-4	慢冷+快冷	熔体平静	玻璃体内无气泡,器壁无黏附

3.3 玻璃态夹杂物的消除

玻璃态夹杂物是GeAsSe玻璃中又一影响折射指数均匀性的缺陷。由于它的存在使材料均匀性变差进而无法作为透镜材料使用。通过分析认为玻璃态夹杂物形成原因有两种可能:

(1)在升温化合中形成。由于化合过程中搅拌作用不充分导致部分区域组分没有完全化合。这些组分与母体的熔点不同,在降温过程中逐步形成异于周围相结构的特殊玻璃相结构。

(2)在降温阶段形成。由于反应器降温过快,造成熔体沸腾,溅起的玻璃熔体由于体积小而迅速固化,这些固化的玻璃体又落回玻璃主体中,此时玻璃主体的温度下降,黏度增大,溅落下的玻璃就固化在玻璃主体内。

玻璃态夹杂物在玻璃体表面上呈不同程度的凸出部分,与玻璃的交界面不规则,表现出由于流动或物理化学性的溶解而相互渗透的情况。

针对以上两种可能的原因,我们采用相应的改进方法。对情况(1)采用延长高温的搅拌时间,进行长时间的充分混合;同时在石英反应器内焊接挡片,增加紊流,通过强度和时间两方面的努力来尽量消除由于化合不均匀造成的玻璃态夹杂物;对情况(2)采用快慢结合冷却的方式,平衡反应器内压力,减小沸腾几率和时间。

通过实验改进制成样品折射指数均匀性有了显著的提高。三块不同尺寸的GeAsSe玻璃样品的红外折射率均匀性测试结果分别为: $\phi 75\text{mm} \times 11.5\text{mm}$, $\Delta n = 8.5 \times 10^{-5}$; $\phi 85\text{mm} \times 11\text{mm}$, $\Delta n = 1.1 \times 10^{-4}$; $\phi 90\text{mm} \times 10.5\text{mm}$, $\Delta n = 4 \times 10^{-4}$ 。完全满足 $\Delta n \leq 5 \times 10^{-4}$ 的使用要求。

3.4 退火

对GeAsSe玻璃除要求其光学性能优良外,还应有良好的机械加工性能。材料在玻璃化的快速冷却过程中,内部形成很大应力,对材料的机械性能及折射指数的均匀性都有严重的影响。退火是消除材料内部应力的有效手段,但在实际操作中存在诸如加热搅拌后玻璃与石英容器分离、切割成形后须二次退火等问题,所以必须针对以上问题进行两次以上的退火操作。表2为实验结果,确立了合适的退火工艺,基本消除了玻璃内部的应力,满足了加工及使用要求。制成的玻璃样品经加工后委托北京理工大学进行应力双折射测量,认为研制的材料应力分布均匀,内部残余应力很小。

表2 退火工艺实验

Tab.2 anneal experimentation

样品编号	退火条件	结果
Q-S-1	未退火	极易破裂,无法加工
Q-S-2	250℃退火 24h	加工时易破裂
Q-S-3	300℃退火 48h	加工性能良好,抛光后面形变化
Q-S-4	300℃退火 48h + 精细退火	加工性能良好,抛光后面形不变化

4 结论

(1)氧是影响GeAsSe玻璃红外透过率的主要因素,必须在制备过程中加以清除;

(2)气泡和玻璃态夹杂物对GeAsSe玻璃折射指数均匀性有极大的影响,通过搅拌和快慢结合的冷却可取得不错的改善;

(3)冷却过程中造成的热应力对折射指数均匀的影响不容忽视,必须在冷却和脱模后分两次进行退火。

参考文献:

- [1] 张幼文. 红外光学工程[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1982, 143-144.
- [2] Savage J A. Infrared optical materials and their antireflection coatings [M]. Bristol England Adam. Hilger Ltd. 1986, 89-90.
- [3] 褚乃林, 杨海, 等. 功能材料增刊[J]. 1998. 10:31-32.