

新型红外透射玻璃的研究

王世焯 杨广治

(一) 前言

红外光学仪器受到重视而迅速发展,是在1939年以后。由于军事国防技术的需要,接着又发展了红外探测、追踪及导航仪器,从而相应地发展了制造红外仪器中不可缺少的重要材料——红外光学玻璃。

红外光学玻璃的发展,可分为两个阶段:

1945年以前主要试制近红外滤光片,这类玻璃有德国耶那肖特厂(Jena-Selrott)滤光玻璃目录中的RG—5 10, VG6—10,苏联滤光玻璃目录中的NK C_{1-3} , KC C_{18-19} 。各种玻璃的起始波长均在 1μ 以下,不能满足军事技术上及科研工作中的多样化需要,因此在第二次世界大战以后,美国标准局、哥伦比亚大学、哥达克(Kadac)和康宁(Corning)工厂,德国耶那——肖特厂和苏联,均进行了大规模的研究工作。

在红外技术发展中,吸收去可见光,在 $0.8\sim 2.5\mu$ 的红外区域具有不同起波的红外滤光片玻璃,具有重要用途和意义。但目前国外商品玻璃中,德国VG C_6 玻璃起波为 0.8μ ,已属最远,故远不能满足使用需要,在材料品种上,长期构成了空白区域。本文在总结Se—CdS着色玻璃^[1]的基础上,根据某些半导体在玻璃的禁带宽度与晶体禁带宽度非常接近,玻璃的吸收界限决定于满带电子跃迁至导带所需的能量这一重要事实,进一步试验了PbSe半导体引入玻璃中,使PbSe与CdSe形成连续固溶体,改变禁带宽度,得出各种不同起波材料的可能性。通过本工作的实践证

明,这一新的设想是符合客观实际的。引入玻璃中的半导体材料,仍然保持了一系列半导体的性质,而这类玻璃的着色是由着色剂的半导体特性所引起的^[1]。在这种新概念指引下,我们首次研制成功了起波由 $1.0\mu\sim 2.5\mu$ 的新型红外滤光片新品种系列,填补了光学材料的空白领域。玻璃满足了各种重要科研项目的使用急需,闯出了研制红外滤光片的新道路。

(二) 试验方法

玻璃熔炼是在硅碳棒电炉中进行。使用瓷坩埚作容器,熔炼温度为 $1200\text{℃}\sim 1280\text{℃}$,搅拌均匀后的玻璃,在高温下浇注成型。尺寸是 $100\times 80\times 10$ 毫米。每次玻璃重量为200克。在马伏炉中粗退火冷却后,切成 30×20 毫米的块,在不同条件进行显色处理。

显色工作在电炉中进行,为使温度均匀,炉内放有厚度为30毫米圆形铸铁盆,玻璃样品平纹在底部。用铸铁盖盖好。样品在不同温度下,作显色处理。显色温度一般比退火温度略高由于玻璃已接近软化,着色剂可改变存在的形态,离子产生位移,组合成微小晶粒,使玻璃由浅茶色变为深黑。经过处理的样品,加工抛光成 $30\times 20\times 2-4$ 毫米薄片,测定其光谱透过性质。

我们对各项性质测定采用的方法及设备是:光谱透过测定用SP $_{700}$ 及IR $_{27}$,可以精确测定起波,重复性好。化学稳定性测定用

* 参加熔炼工作的还有郝忠林、杨开两位同志。

粉末失重法。测定玻璃析晶用中温梯度炉。密度测定用排液失重法。硬度测定用JMT₁型显微硬度计。对未定型之前的玻璃样品，一般只测定玻璃的光谱透过性质。

(三) 试验经过及结果

1. 基质玻璃的选定

为要达到上述试验工作的要求，我们选定基质玻璃的依据及出发点是：

(1) 玻璃组成中要有足够高的ZnO含量。玻璃熔制时，ZnO能减少S, Se, Cd, 的挥发。由于Zn²⁺的离子场强为4.78, 而Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺分别为2.65, 1.56, 1.27, 都比Zn²⁺小的多, 因而Zn²⁺对负离子的吸引力比它们都大。过去的研究工作证明, S, Se 化物在玻璃熔体中, 最初是以 ZnS, ZnSe 的形态存在, 玻璃冷却后, 没有颜色。经过显色处理后, 由于生成了CdS, CdSe的微晶体, 才使玻璃产生颜色。因而玻璃组成中不仅不可缺少ZnO组成, 而且含量要足够高;

(2) 对各种着色剂的溶解度要大, 玻璃要比较稳定, 以免在高于退火温度情况下显色处理时, 因温度高, 时间长, 引起玻璃严重析晶;

(3) 能在不太高的温度下熔炼, 有利于PbSe, CdSe的引入玻璃, 减少着色剂的熔炼挥发数量。我们采用的基质玻璃组成如下:

SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O
40	24	3	13	9	11
Wt%					

在国外用以制作Se~Cd玻璃的基础玻璃中, 从没有人采用过铅玻璃组成。据文献中

的叙述, 硫化铅、硒化铅能使玻璃产生褐色。会破坏Se~Cd染色玻璃的色调。我们一反前人的作法, 采用铅玻璃作Se~Cd玻璃的基础组成, 是从以下线点考虑的:

i、铅玻璃中的氧化铅如被还原, 有可能与Si化成PbSe。因半导体晶体PbSe在1μ附近有迅速变化的吸收系数, 禁带宽度为0.83电子伏。^[2]如果玻璃中的PbSe与晶体状态的PbSe光谱特性一致, 就有可能得出起波大于1μ的新型红外截止滤光片玻璃。

ii、在引入PbSe成功的基础上, 再把CdSe半导体引入玻璃, 有可能形成连续固溶体。因为CdSe的禁带宽度为1.7电子伏。如果调整两种半导体的比例, 使ΔE由1.7~0.83电子伏连续变化。理论上就可以制得一系列不同起波, 起波范围为1—2.5μ的新型红外透射玻璃。

iii、铅玻璃成玻璃范围较大, 对各种着色剂的溶解度大, 可以相对地增加着色剂的引入量, 加大浓度。另外, 铅玻璃比较稳定, 不易析晶, 在玻璃熔炼时, 可采用较低的温度, 减少着色剂的挥发。过去国内外无人采用铅玻璃作Se—Cd染色的基础玻璃, 是在可见光波段不合用。我们作为红外滤光片材料就没有影响。借此可与不含铅组成玻璃进行比较。

2. 着色剂的使用与显色

为了首先得到切除可见光的玻璃, 我们对两种类型的基质玻璃, 进行了用Se—CdS着色的试验。玻璃配方见表1。熔炼出的玻璃在同样条件下显色处理后, 测定其光谱透过曲线, 如图1~2。

表 I

试 验 号	SiO ₂	PbO	ZnO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Se	CdS	CdCo	No ₂ So ₄	C
KC ₁₁	40	24	13	3	9	11	0.6	—	1.0	—	0.+
KC ₁₂	40	24	13	3	9	11	0.6	—	1.0	0.25	0.1
KC ₁₃	40	24	13	3	9	11	0.6	0.5	1.0	—	0+
KC ₁₀	46	—	20	12	18	4	0.6	—	1.0	—	0+
KC ₁₄	46	—	20	12	18	4	0.6	—	1.0	0.25	0.1
KC ₁₈	46	—	20	12	18	4	0.6	0.5	1.0	—	0.1

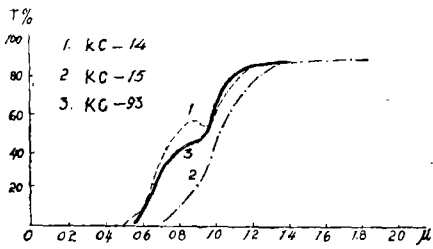


图1 含铅玻璃的光谱透过曲线。显色温度 410℃，保温 6 小时。

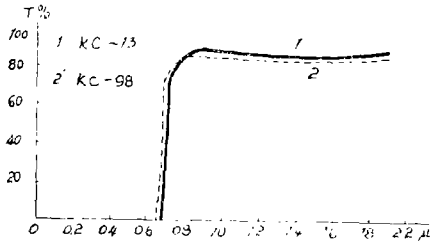


图2 无铅玻璃的光谱透过曲线。显色温度 550℃，保温 6 小时。

由光谱曲线及配方的情况可以看出：

(1) 切除可见光的效果，以含PbO玻璃作基质的最好。(见图1)，如KC₁₅玻璃的起波界限已超过0.7μ到达0.8μ的位置；

(2) 无铅玻璃起波界限为0.7μ，和前人作过的结果完全一致，0.7μ已为极限位置，不能用加大CdSe浓度的办法，再向后移；

(3) 着色剂的种类及引入量相同，但结果不同，这是基质玻璃不同引起的。不含铅玻璃中，由于只存在有CdS—CdSe着色剂，0.7μ正好是CdSe半导体晶体吸收界限，已达到理论数值。含铅玻璃中，由于已形成了新的半导体着色剂，情况就两样。在后面讨论一书中，将详加论述。

3. 改变显色条件的试验

在上述切除可见光的试验中，经过显色的KC₁₅玻璃，起波较远，而不含PbO玻璃则以0.7μ为其极限，这一点对我们很有启发意义。于是我们决定对铅玻璃的显色处理，进一步开展试验工作。对KC₁₅玻璃作不同温度显色处理后，光谱过曲线如图3。

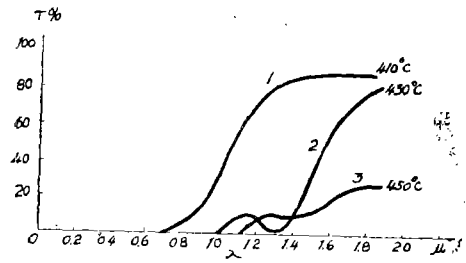


图3 KC₁₅玻璃在不同处理温度下的光谱曲线。

由图3可以看出，含铅玻璃的起波数值，随显色温度的提高迅速向后移动，变化是很大的。其中以430℃的结果较好。超过450℃，玻璃透过率变低，而且这是首次得到起波大于1.2μ的氧化物红外玻璃，很有意义。为了对结果再次作证实，我们对KC₉₃，KC₁₁等同一性质(含PbO)的玻璃，在430℃作了同样的显色处理。得到了类似的结果，玻璃的光谱透过曲线如图4。

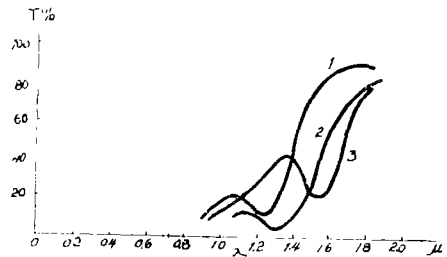


图4 三种含铅玻璃的光谱透过曲线。显色温度均为430℃，保温 6 小时。

4. 消除次峰的实验

关于铅组成玻璃中，1—1.4μ范围内次峰的消除问题，我们进行了以下试验工作：

(1) 延长显色温度的保持时间

被处理的玻璃为KC₂₇，显色温度430℃，保持12小时。试验结果指出，这种方法有成效，玻璃的次峰降低，偏玻璃的起波界限继续向后移。光谱曲线如图5。

(2) 玻璃中增多CdO的引入量

И、М、Бу、Жинский^[3]等人曾提出以下见解，在Se—Cd玻璃组成中，当Cd不足以完全与S、Se相结合时，将导致玻璃在不同

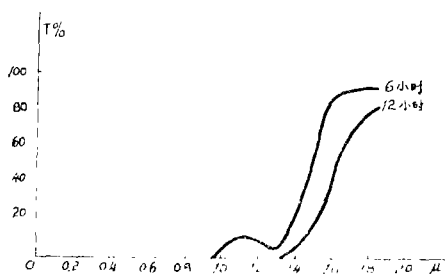


图5 不同显色时间对KC₂₇光谱曲线次峰的影响
热处理条件下，出现吸收峰及光谱曲线陡度不好等复杂现象。我们用调节CdO/Se比值的办法，增大比值，由于玻璃中CdO量增多，收到了预期效果。玻璃配方更动情况见表2，光谱曲线见图6。

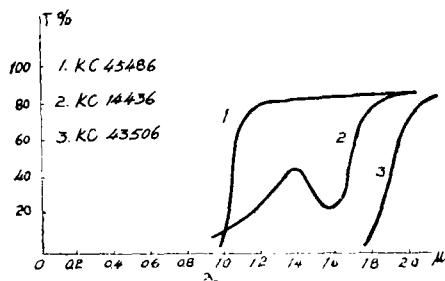


图6 三种玻璃的光谱透过曲线。样品厚度均为4毫米。

(四) 品种定型及扩大试经

1. 性能改进的试验

经过改进并扩大定型的配方如表3：

表 2

试 验 号	SiO	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	Se	CdCO ₃	C
KC ₁₁	40	24	3	13	9	11	0.6	1.0	0.1
KC ₁₅	40	24	3	13	9	11	2.0	4.0	0.1
KC ₁₃	40	24	3	13	9	11	1.0	4.0	0.1

表 3

试 验 号	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	Se	CdS	CdCO ₃	Na ₂ SO ₄	C
KC ₁₁₉	46	—	12	20	18	4	1	0.5	1.0	0.25	0.1
KC ₁₅	40	24	3	13	9	11	0.6	—	1.0	0.25	0.1
KC ₅₈	40	24	3	13	9	11	0.6	0.5	1.0	—	0.1
KC ₅₉	40	24	3	13	9	11	0.6	—	1.0	—	0.1
KC ₆₀	40	24	3	13	9	11	0.45	0.4	0.5	—	0.1
KC ₄₂	40	24	3	13	9	11	1.0	—	3.0	—	0.1
KC ₄₃	40	24	3	13	9	11	1.0	—	4.0	—	0.1
KC ₄₅	40	24	3	13	9	11	2.0	—	4.0	—	0.1

实验结果指出，在玻璃溶化过程中，必需严格控制加料温度及搅拌温度，否则由于温度偏高或时间过长，Se极易挥发，熔制出的玻璃，经过显色处理后，成为褐色或无色玻璃，导致试验的失败。应特加注意。

玻璃扩大试验用21粘土坩埚在电炉中进行。成品玻璃尺寸可达300×200×25毫米。对玻璃化学稳定性测定是将玻璃粉末在0.01N盐酸中，95℃，2小时，测定出玻

璃的失重量与光学玻璃作比较。耐水性测定，是将玻璃粉末倒在95℃的水中加热2小时，测定其失重。玻璃酸性测定结果如表4：

2. 玻璃光谱透过性能及其他性质的测定

玻璃在荷重180克条件下，测定其显微硬度见表五：

玻璃的光谱透过曲线见图7、8、9

表 4

试验编号	第一次	第二次	平均值	相当光学玻璃
KC ₁₅	0.0381	0.0382	0.03815	Tk ₃ (0.034)
KC ₁₁₉	0.0318	0.0315	0.0316	Tk ₃ (0.034)

表 5

编 号	Kg/mm ²	编 号	Kg/mm ²
KC ₁₅	528	KC ₁₁₉	616
KC ₄₅	521	KC ₅₈	518

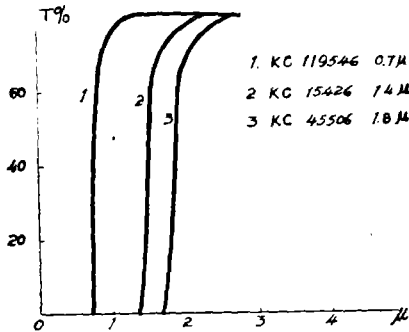
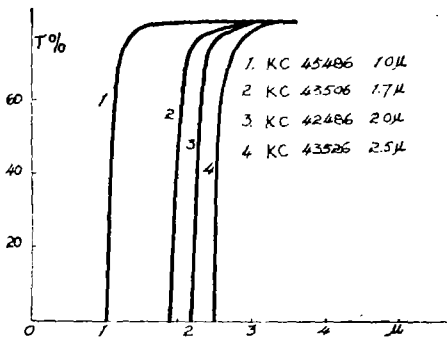
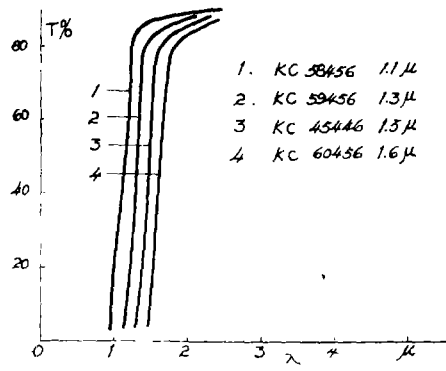
图 7 新品种红外滤光片的光谱透过曲线
d = 4 毫米。图 8 新品种红外滤光片的光谱透过曲线,
d = 4 毫米。图 9 新品种红外滤光片的光谱透过曲线,
d = 3 毫米。玻璃的制造工艺条件及
规程见表 6:

表 6

编 号	加料温度	熔炼温度	显色温度	显色时间
KC ₁₁₉	1280℃	1340℃	540℃	6 小时
KC ₁₅	1240℃	1280℃	430℃	6 小时
KC ₄₅	1200℃	1280℃	440℃	6 小时
KC ₅₈	1220℃	1280℃	450℃	6 小时

(五) 问题讨论

1. PbSe 半导体引入玻璃的途径问题

这是能否研制出新型红外截止滤光片的关键问题。因为直接用 PbSe 原料引入玻璃,企图得到含有 PbSe 着色的玻璃是困难的。表 7 中列出了 PbSe, CdSe 等化合物的 ΔH (热蒸) 及 ΔG (自由能) 热力学数据,^[4,5] 从中可得到启示和证实。

表 7

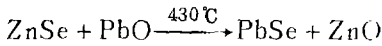
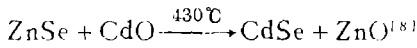
名 称	ΔH_{298} 千卡/ 克分子	ΔG_{300} 千卡/ 克分子	名 称	ΔH_{298} 千卡/ 克分子	ΔG_{300} 千卡/ 克分子
PbS	-22.5	-22.15	CdS	-34.5	-33.6
PbSe	-18.00	—	CdSe	-25.0	—
PbTe	-16.80	-16.6	ZnS	-48.5	-47.4
PbO	-52.4	-45.25	ZnSe	-34.0	—

在表 7 中,某些氧化物缺少 ΔG 数据,但根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 的关系式,我们知道 ΔG 数值均少于 ΔH 数值,并随 S, Se, Te 顺序呈规律性变化。即随着 ΔG 自由能的变化,各种化合物的稳定度也不相同。以 ZnS, ZnSe 为例,

ΔG 数值愈正, 分解压力上升, 化合物趋向于不稳定。对CdSe, CdS而言, ΔG 数愈负, 分解压力下降, 化合物趋于稳定。同样道理, 以 PbTe, PbSe, PbS, PbO 作比较, PbO 的 ΔG 值为 -45.25, 数值最负, 分解压力最小, 也最稳定。反过来, PbTe 最不稳定, PbSe次之, PbS又次之。这就是 PbSe 不能直接加入玻璃, 容易分解挥发, 得不出黑色玻璃的原因。

我们的实验工作也证明, 直接向玻璃中加入PbS, PbSe等原料作为着色剂, 根本达不到目的。由于PbS, PbSe的 ΔG 数值均为小的负值, PbSe又小于PbS的数值, ΔG 已小于一20, 因此分解压力过大, 挥发强烈, 原料在熔炼过程即已跑光。显色处理时, 形不成PbSe、CdSe的连续固溶体, 起不到应有作用。

关于显色过程中, 有关化学反应过程如下:



经过显色处理后, 冷却的玻璃中, 由于PbSe、CdSe连续固溶体已经形成。玻璃的吸收界限将取决于固溶体的禁带宽度, 从而得出了一系列不同起波的新型红外滤光片玻璃。

为了证明PbSe确已引进玻璃中去, 我们进行了以下试验工作:

① 基质玻璃中只引入Se作着色剂, 使显色处理时, 玻璃中只形成PbSe 没有CdSe;

② 在熔制工艺及显色处理条件上特别注意, 力争得到理想的半导体 PbSe 着色玻璃。

实践证明, 这种设想是符合实际的。经过努力我们成功地作出了 PbSe 着色玻璃, 结果见图10。

2. 玻璃中形成了PbSe、CdSe连续固溶体的有关证明

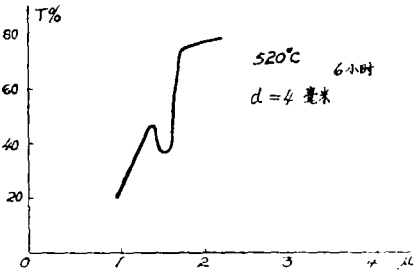


图10 用PbSe着色玻璃的光谱透过曲线。

关于 $(\text{CdS})_x \cdot (\text{CdSe})_{1-x}$ 系晶体能形成连续固溶体的问题, 国外如 P. Ю Хансевидов 及 С. М. Рывкин 等人已做过不少研究^[1]。他们用CdS及 CdSe 晶体的不同比例的混合物进行蒸馏。证实了禁带宽度与组成之间的关系。数据如图11—12。

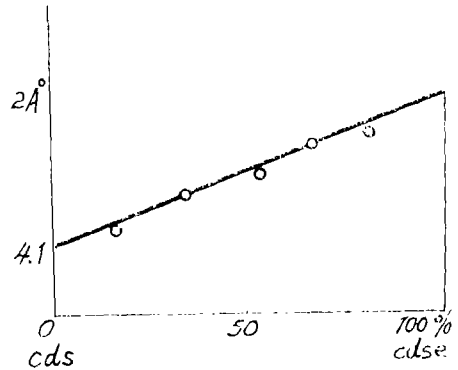


图11 晶格常数与固溶体组成的关系

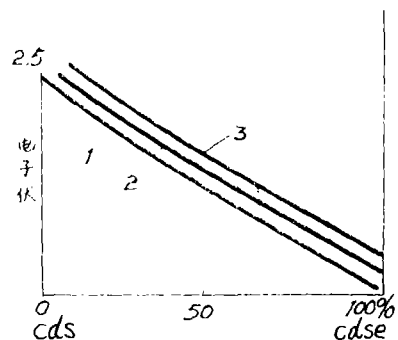


图12 禁带宽度与固溶体组成的关系

我们在科研实践中, 发现 CdS 及 CdSe 在玻璃中存在着类似性质。它们在玻璃中的数据和以晶体状态存在时, 基本一致, 现列表以资比较 (表 8)

半导体名称及种类	晶体状态的性质		进入玻璃中的性质	
	吸收极限	禁带宽度	吸收极限	禁带宽度
CdS	517m μ	2.4电子伏	476—490m μ	2.63—2.49电子伏
CdSe		1.7电子伏	700m μ	1.77电子伏
CdS、CdSe		2.37—1.68电子伏	456—700m μ	2.76—1.77电子伏

由表中数据,可以看出,用CdS、CdSe固溶体着色的玻璃,其光吸收界限位于两种晶体吸收界限之间,随着CdSe含量的增加,吸收限逐步向长波移动,禁带宽度逐步变少。在我们研制的用PbSe、CdSe固溶体着色的玻璃中,也是同样情况。随着CdO/Se的比例增加,光吸收极限也连续起变化,最后得出了一系列不同起波的新品种玻璃,这是玻璃中形成了PbSe、CdSe固溶体的有力证明。

(六) 结 论

1. 含铅组成玻璃用Se—CdS着色,能制得起波较远,曲线陡度较好的新型红外滤光片玻璃。1—2.5 μ 范围的吸收,系由于玻璃中生成了PbSe—CdSe的连续固溶体,通过调整两种着色剂的比值及在不同条件下作显色处理,玻璃的禁带宽度将成连续性变化,起波界限也是可调的。

2. 首次研制成功了起波大于1.0 μ , 1.3 μ , 1.4 μ , 1.5 μ , 1.7 μ , 1.8 μ , 2.0 μ , 及2.5 μ 的新型红外截止滤光片系列。这类材料国外均用真空涂膜法解决。需在基底玻璃上镀上十多层,技术难度大。我们用氧化物玻璃制作的红外滤光片,机械强度高,不怕表面划伤,成本低廉,可大量生产,军事技术上具有重要用途及战略意义。目前国外起波最远的玻璃品种是德国的VG₆玻璃。由于是分子着色玻璃,引入的MnO₂及K₂Cr₂O₇已达玻璃的最大饱和值。如继续增加着色剂用量,将引起玻璃失透,无能为力。本工作填补了红外光学材料的空白领域,在技术上是新的突破,由下图可资比较。

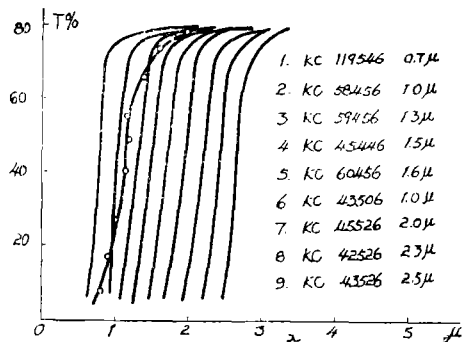


图13 研制成功的新品种红外透射玻璃系列的光谱透过曲线。图中为德国VG₆玻璃。1 μ 之后,多年全为空白领域。

3. 玻璃着色决定于着色剂的半导体性质,半导体在玻璃中的温度位移效应^[7],禁带宽度:随连续固溶体组成改变而改变的性质,与相应的半导体晶体基本一致。在无铅玻璃组成中,引入CdSe、CdS着色,由于CdSe到达100%小时,其禁带宽度为1.7电子伏,相应的吸收界限为0.7 μ ,已达最大极限值。要在技术上有新的突破,必须向玻璃中引入新的半导体。

4. 把禁带宽度比PbSe、PbTe、PbS更少的半导体引入玻璃中去,可做为研究起波更远的红外滤光片的方向之一。但应根据玻璃生成的条件,合理使用新的熔制工艺,突破一些技术难题。本工作因受条件限制,某些玻璃中引入的半导体着色剂种类较多,如何弄清其相互间的作用规律及着色机理,尚有待进一步深入研究,开展基础性科研工作。

下转第14页

我们由焦深限定焦距误差,并由此求对装置的精度要求。因为:

$$|df_r| = |\Delta Z_r| = 3.4\text{mm}$$

所以: $df = df_r = 3.4\text{mm}$

因为: $|df_r(r_0 = 120)| = |\Delta Z_r| = 10\text{mm}$

又设: $|df| = |dF_r(r_0 = 120)|$,且异号,则:

$$|df| = |dF_r(r_0 = 120)| = 10/(85 + 67) \approx 0.06(\text{mm})$$

综上所述,我们的装置精度在 0.05mm 范围内,就可以保证我们所提出的精度要求。

本文是由实验报告整理出来的,实验报告经严国荣、高清峰和逯小靖等同志看过,提出过不少宝贵意见,在此致以谢意。

参 考 文 献

1. Roy H. Ogburn, "Base Plane Cor-

relator", AD-759512.

2. Wai-Hon Lee, et al., "Matched Filter Optical Processor," Appl. Opt. 13, 925 (1974)

3. E. N. Leith, "Quasi-Holographic Techniques in the Microwave Region," IEEE, 59, 1305 (1971)

4. F. M. Dickey, "Coherent Optical Simulation of Radar Imagery", Opt. Engr. 15, 467 (1976).

5. A. K. Aggarwall, et al., "Simulation of Synthetic Aperture Radar Data Film Using Holographic Techniques," Appl. Opt., 17, 987 (1978)

6. 中国科学院物理所译:《全息学原理》。

7. J. W. Goodman, "Introduction to Fourier Optical."

参 考 文 献

[1] 蒋亚丝 王世焯 滤光玻璃的研究试制,光学材料报告文集 1960年,国防工业出版社

[2] A. Ф约飞 近代物理学中的半导体 P 300~301 (1955)

[3] N. M. Бужинский ОМП (2) 25, 1966

[4] CRC Handbook of Chemistry and Physics 1974—75 55th edition D 61 等页

[5] Metals Reference Book Smithells 上接第7页

3rd edition Vol 2 London 1962

[6] "Фотоэлектрические и Оптические Явления В Полупроводниках" ИЗВ АН СС СР (1959)

[7] В. В. Варгин ОМП (5) 19 (1941)

[8] W. A. Weyl "Colored Glasses" Sheffield 1955

[9] 新型无机材料1977上海硅酸盐研究所

[10] Б. Т. Коломие и Т. Ф. Электрические Свойства Халькогеннидных Стекол, Стеклообразное Состояние АН СССР 465, 1960.