(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111187005 A
(43)申请公布日 2020.05.22

(21)申请号 202010128849.2

(22)申请日 2020.02.28

(71)申请人 成都光明光电有限责任公司
地址 610000 四川省成都市经济技术开发区成龙大道三段359号

(72)发明人 胡斌 原保平 王培新 莫大洪 于天来

(74)专利代理机构 成都行之专利代理事务所（普通合伙）51220
代理人 唐邦英

(51)Int.Cl.
C03C 10/16(2006.01)
C03C 10/02(2006.01)
C03B 5/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种硫系红外微晶玻璃及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种硫系红外微晶玻璃及其制备方法，微晶玻璃按摩尔百分比计，包括以下组分：Ge 8～35％；As 10～40％；Se 30～60％；Te 0～25wt％；MX 0.2～5％，其中，所述MX为CsCl、CsBr、CsI和RbI中的一种或多种；采用晶化处理技术获得晶粒较小、分布均匀的微晶玻璃，晶化温度为转变温度Tg至转变温度Tg+40℃温度范围内，进行保温。本发明通过对成核剂和晶化处理工艺进行优化，使制备的微晶玻璃具有相对较高的机械性能和透过性能，能够用于红外热成像或红外传感，特别适用于车载用夜视仪，热成像仪等。

CN 111187005 A

1.一种硫系红外微晶玻璃,其特征在于,按摩尔百分比计,包括以下组分:

Ge 8～35%;As10～40%;Se 30～60%;Te 0～25wt%;MX 0.2～5%,其中,所述MX为CsCl,CsBr,CsI和RbI中的一种或多种。

2.根据权利要求1所述的一种硫系红外微晶玻璃,其特征在于,按摩尔百分比计,包括以下组分:

Ge 10～33%;和/或As 12～40%;和/或Se 45～60%;和/或MX 1～5%。

3.根据权利要求1或2所述的一种硫系红外微晶玻璃,其特征在于,按摩尔百分比计,

MX的含量为2～4%。

4.根据权利要求1或2所述的一种硫系红外微晶玻璃,其特征在于,所述硫系红外微晶玻璃的主要晶相含有$GeSe_2$;和/或As_2Se_3;和/或GeTe;和/或As_2Te_3。

5.根据权利要求1或2所述的一种硫系红外微晶玻璃,其特征在于,所述硫系红外微晶玻璃在20℃条件下,硬度H_k为180×10^7Pa以上;和/或5mm厚10.6um波长的光透射率60%以上,优选为64%以上;和/或5mm厚2.5-12um的平均透过率58%以上,优选为63%以上;和/或不含有Pb、Cd、Gd。

6.根据权利要求1或2所述的一种硫系红外微晶玻璃,其特征在于,所述硫系红外微晶玻璃的晶粒尺寸200nm以下,优选为100nm以下,更优选为50nm以下。

7.一种如权利要求1～6任一项所述的硫系红外微晶玻璃的制备方法,其特征在于,按照权利要求1-3任一项所述硫系红外微晶玻璃的配方制备基础玻璃,然后将基础玻璃通过晶化工艺形成微晶玻璃;所述微晶玻璃的主要晶相含有$GeSe_2$;和/或As_2Se_3;和/或GeTe;和/或As_2Te_3。

8.根据权利要求7所述的硫系红外微晶玻璃的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)配料:将玻璃原料按照玻璃配方进行配料并装入反应容器中;

2)熔封:将步骤1)中装有原料的反应容器抽真空,密封;

3)熔炼:将密封好的反应容器放入摇摆炉中熔炼,最高熔炼温度为950～1000℃;

4)淬火:将熔融的玻璃液缓慢降温至550～650℃出炉,并快速冷却成型;

5)退火:将淬火后的玻璃在退火温度为200～375℃下保温退火,然后断电随炉冷却;

6)晶化:将退火后的玻璃在晶化温度下进行晶化处理。

9.根据权利要求8所述的硫系红外微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述晶化温度为基础玻璃的转变温度Tg至转变温度Tg+40℃的温度范围内。

10.根据权利要求8所述的硫系红外微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述晶化处理的保温时间为5-40天。

11.根据权利要求8所述的硫系红外微晶玻璃的制备方法,其特征在于,步骤3)-步骤6)均在真空条件下进行。

一种硫系红外微晶玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫系红外微晶玻璃领域，具体涉及一种硫系红外微晶玻璃及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于硫系玻璃是以弱的二配位硫族元素之间共价键构成的链状结构为主，辅之以与三配位或四配位的Ⅳ族和Ⅴ族元素形成的交联网络，链与链之间的范德华力较弱，因此力学性能和热稳定性相对较差，在加工和使用过程中容易产生裂纹等，国内外现有商业应用较多的硫系红外玻璃硬度普遍较低，其硬度H_k大约在110-165×10^7Pa之间，这一缺陷在一定程度上限制了硫系红外玻璃的应用。

[0003] 目前，通过化学组成调整可改善硫系红外玻璃的力学性能和热稳定性，但改善作用有限，硫系玻璃微晶化是提高硫系玻璃性能的另一途径。因此通过加入合适的形核剂经微晶化处理，使得玻璃内部析出尺寸为纳米量级且均匀分布的晶相，从而得到在中远红外区域透明的硫系微晶玻璃。

[0004] 在先技术之一(参见“Micro-crystallizationof the infrared transmitting chalcogenide glass in $GeSe_2$-As_2Se_3-PbSe system，$GeSe_2$-As_2Se_3-PbSe系统透红外硫系玻璃微晶化研究”，Wang Hua，Zhang Xianghua，Yang Guang，et al.Ceramics International，2009，35:83-86和“一种含硒镉化合物玻璃及其制备方法”，赵东辉等专利申请号:200510028596.7，“$GeSe_2$-As_2Se_3-CdSe系红外玻璃形成的研究”，王华等，2005，33(8)，986-989)，通过引入Pb、Cd等组分，对Ge-As-Se玻璃系统进行微晶化，在玻璃中形成含铅或镉的纳米晶体，不影响光学性能的同时提高了玻璃的机械性能，但玻璃组分中由于含有Pb、Cd等重金属或有毒元素，不利于环境保护。

[0005] 在先技术之二(参见“CsCl对$Ge_{23}Se_{67}Sb_{10}$红外玻璃组织和性能的影响，常芳娥等，功能材料，14(14)，P1998-2002(2013)”和“微晶化对$Ge_{23}Se_{67}Sb_{10}$红外玻璃性能的影响，稀有金属材料与工程，41(10)，P1741-1745(2012)”)，对Ge-Sb-Se系统玻璃进行微晶化研究，在玻璃中形成$GeSe_2$和Sb_2Se_3纳米晶体，提高了玻璃的硬度，但玻璃的透过率有不同程度的降低。

[0006] 在先技术之三(参见“新型含钆硫化物玻璃的制备与性能，聂佳相等，硅酸盐学报，2004，32(3):274和“长波红外玻璃的研究”，王衍行等，功能材料，2010，41:196)，通过实验发现在Ge-S二元系统硫系玻璃中加入Gd能消除一些杂质的吸收峰，并可以提高玻璃转变温度和硬度，使硫系玻璃的热稳定性和力学性能得到显著改善，但是Gd的引入会增加系统的析晶特性，而且玻璃的形成能力会随着网络形成体原子Ge的含量减少而降低。

[0007] 在先技术之四(“Glasses and Glassceramics Based on $GeSe_2$-Sb_2Se_3 and Halides for FarInfrared Transmission基于$GeSe_2$-Sb_2Se_3和卤化物玻璃系统的玻璃和微晶玻璃远红外透过性能研究”，Calvez L，Ma HL，Lucas J，etal.Journal of No n-CrystallineSolids，2008(354):1123)，研究指出含Cu的硫系玻璃有较好的抗裂纹延展性能和

较高的硬度,其引入增强了玻璃基体的析晶倾向,但由于热处理过程中会产生大尺寸的Cu_2GeSe_3晶粒,很难控制晶粒生长,容易影响微晶玻璃的在红外区域的透过性能。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种硫系红外微晶玻璃,该微晶玻璃具有相对较高的机械性能和透过性能,能够用于红外热成像或红外传感,特别适用于车载用夜视仪,热成像仪等。

[0009] 此外,本发明还提供上述硫系红外微晶玻璃的其制备方法。

[0010] 本发明通过下述技术方案实现:

[0011] 一种硫系红外微晶玻璃,按摩尔百分比计,包括下组分:

[0012] Ge 8～35%;As10～40%;Se 30～60%;Te 0～25wt%;MX 0.2～5%,其中,所述MX为CsCl,CsBr,CsI和RbI中的一种或多种。

[0013] 微晶玻璃的机械性能和透过性能与微晶玻璃的晶粒尺寸和分布的均匀性有关,微晶玻璃的组成配比和热处理工艺均有是影响晶粒尺寸和分布的关键因素。

[0014] 对于硫系红外玻璃成核剂也具有严格的要求,即成核剂必须能以较小的尺寸,分散的形式存在于硫系玻璃中,不同种类的成核剂可以改变硫系微晶玻璃的析晶行为,从而改变析出晶相的微观形貌与分布状态。

[0015] 本发明通过优化微晶玻璃的组分和配比,且选择卤化物(CsCl、CsBr、CsI和RbI中的一种或多种)作为成核剂,结合热处理工艺,可以获得晶粒尺寸小于200nm的高强度硫系红外微晶玻璃,微晶玻璃的主要晶相含有$GeSe_2$;和/或As_2Se_3;和/或GeTe;和/或As_2Te_3,以提高微晶玻璃的力学性能和透过性能。

[0016] 通过性能验证:本发明所述微晶玻璃的硬度均为180×10^7Pa以上,玻璃在10.6um处的透过率均为60-70%。

[0017] 并且,本发明所用的原料不含Pb、Cd、Gd,在提高硬度和保持较高的透过率的同时,更有利于环境保护。

[0018] 进一步地,包括以下组分:

[0019] Ge 10～33%;和/或As 12～40%;和/或Se 45～60%;和/或MX 1～5%。

[0020] 进一步地,按摩尔百分比计,MX的含量为2～4%。

[0021] 进一步地,硫系红外微晶玻璃的主要晶相含有$GeSe_2$;和/或As_2Se_3;和/或GeTe;和/或As_2Te_3。

[0022] 进一步地,硫系红外微晶玻璃在20℃条件下,硬度H_k为180×10^7Pa以上;和/或5mm厚10.6um波长的光透射率60%以上,优选为64%以上;和/或5mm厚2.5-12um的平均透过率58%以上,优选为63%以上;和/或不含有Pb、Cd、Gd。

[0023] 进一步地,硫系红外微晶玻璃的晶粒尺寸200nm以下,优选为100nm以下,更优选为50nm以下。

[0024] 一种硫系红外微晶玻璃的制备方法,按照硫系红外微晶玻璃的配方制备基础玻璃,然后将基础玻璃通过晶化工艺形成微晶玻璃,微晶玻璃中主要晶相含有$GeSe_2$;和/或As_2Se_3;和/或GeTe;和/或As_2Te_3。

[0025] 进一步地,包括以下步骤:

[0026] 1)配料:将玻璃原料按照玻璃配方进行配料并装入反应容器中;

[0027] 2)熔封:将步骤1)中装有原料的反应容器抽真空,密封;

[0028] 3)熔炼:将密封好的反应容器放入摇摆炉中熔炼,最高熔炼温度为950～1000℃;

[0029] 4)淬火:将熔融的玻璃液缓慢降温至550～650℃出炉,并快速冷却成型;

[0030] 5)退火:将淬火后的玻璃在退火温度为200～375℃下保温退火,然后断电随炉冷却;

[0031] 6)晶化:将退火后的玻璃在晶化温度下进行晶化处理。

[0032] 进一步地,晶化温度为基础玻璃的转变温度Tg至转变温度Tg+40℃的温度范围内。

[0033] 进一步地,晶化处理的保温时间为5-40天。

[0034] 进一步地,步骤3)-步骤6)均在真空条件下进行。

[0035] 玻璃是一种亚稳状态,有着向晶态转变的趋势,通过热处理工艺温度和时间可以实现这种转变。微晶玻璃是玻璃态与晶态组成的一种复合材料。在玻璃体中析出晶体,制备氧化物微晶玻璃一般需经过两个步骤,即晶体的形核与晶体长大。晶核的生成表征新相的产生,而晶体长大则是新相的进一步扩展。其中,形核过程可分为均匀形核与非均匀形核。均匀形核是指在均匀的玻璃中,没有外来因素参与,形核过程与玻璃结构缺陷、分相产生的相界等无关,由于玻璃内部热运动引起玻璃组成和结构的起伏,部分玻璃体转变为晶体。然而硫系玻璃无法采用均匀形核的方式(不引入形核剂)制备,由于硫系玻璃极易引起玻璃内部析晶不均匀,晶体尺寸难以被控制,造成玻璃透过率降低,甚至不透光。

[0036] 通过适当热处理特殊组分的硫系玻璃玻璃可以制得机械性能极大提高的硫系微晶玻璃,与氧化物玻璃不同的是,硫系玻璃主要是用做红外透波材料,对玻璃的透过率具有极高的要求。虽然硫系玻璃的使用的波长在中远红外波段(1-12um),理论上对微晶玻璃中的微晶体的尺寸要求较透可见光的氧化物微晶玻璃中晶体的尺寸要求更宽,例如透可见光微晶玻璃中要求微晶体的尺寸小于100nm即可在可见光波段(400-800nm)实现透明,而硫系微晶玻璃中微晶体的尺寸达到200nm,仍然可以透过部分中远红外波段光(1-12um),但其透过率即使降低仅为2%,也会引起红外光学系统成像模糊,这对硫系红外玻璃材料的应用是不利的。因此硫系红外微晶玻璃对玻璃中微晶体的尺寸有更严格的要求,应小于50nm,才可以保证红外光透过时不会发生散射,使玻璃中的微晶体不至于影响硫系玻璃的红外透过率。对硫系玻璃材料仅要求透过长波段(8-12um)的成像系统,微晶玻璃内的微晶体尺寸可适当放宽至100nm,这是因为微晶体尺寸的增加将首先影响红外短波段(1-3um)的透过性能,而对长波段影响较小。

[0037] 如前所述,在硫系玻璃的微晶化过程中需要严格控制晶粒的尺寸,避免晶粒过大造成的散射影响红外波段的透过率,因此在硫系玻璃的微晶化需要抑制微晶体的生长,这与氧化物微晶玻璃具有明显区别,即氧化物微晶玻璃需要有晶体的成核与生长两个阶段,需要在不同的热处理温度下保温一段时间,而硫系玻璃由于析晶速度较快,很难在较高的晶化温度实现晶体生长的控制,因此硫系玻璃微晶化热处理仅有晶体的形成这一保温阶段,并且需要较长的保温时间,即在长时间的核化温度下,在硫系玻璃基体上均匀析出大量的微晶体,而抑制其晶体尺寸的过度生长,故最优的成核温度和最佳的成核保温时间是制备硫系微晶玻璃的关键。

[0038] 另外,对于硫系红外玻璃形核剂也具有严格的要求,即行核剂必须能以较小的尺

寸,分散的形式存在于硫系玻璃中,不同种类的形核剂可以改变硫系微晶玻璃的析晶行为,从而改变析出晶相的微观形貌与分布状态。此外,硫系玻璃的形核剂不能引入氧化物,如氧化物微晶玻璃中常用的形核剂TiO_2和ZrO_2都不能被用于硫系微晶玻璃中,这是由于氧元素会引起红外波段内多个波长的透过吸收峰,进而引起中远红外波段范围内的透过率极大的降低。当Ti单质引入硫系玻璃中,会引起玻璃内出现杂质,因此也不宜使用。在硫系微晶玻璃内应选择不降低其红外透过率的形核剂,本专利采用卤化物,如CsCl,CsBr,CsI和RbI,不但可以消除部分杂质引起的透过率吸收峰,而且可以作为形核剂,为硫系玻璃中微晶体的形成提供界面,对于Ge-As-Se-Te系统微晶玻璃中形成的微晶体主要为$GeSe_2$、和/或As_2Se_3、和/或GeTe、和/或As_2Te_3。

[0039] 无论是As_2Se_3,还是$GeSe_2$都早已发现也是玻璃形成体,两者的不同在于As_2Se_3形成的玻璃一般为链状结构,而$GeSe_2$具有类似SiO_2,玻璃的四面体结构,Ge位于四面体的中心,与Se的配位比为4:2。当玻璃形成体的组分数目增加时,由于结构变得复杂,不同结构单元之间产生竞争。因此也可以通过调整硫系玻璃Ge、As、Se的化学组成改善硫系玻璃的热学和力学性能,提高系统的平均键强,或提高玻璃网络的交连程度,或提高系统的平均配位数。

[0040] 硫系红外微晶玻璃的性能取决于其成分与显微结构,由于在均相的硫系玻璃中阻碍裂纹传播的因素较少,裂纹一旦产生,就会快速扩展,造成玻璃断裂,因此硫系玻璃在加工过程中极易产生裂纹,而在硫系微晶玻璃中,裂纹的传播要困难的多,大量小晶粒的存在造成大量晶粒和基质玻璃之间的相界面,而两相的结构和性质都有差异,所以当裂纹产生时,这些相界面能够改变、减缓甚至阻止裂纹的扩展,使裂纹仅在小范围内扩展而不足以造成样品的断裂,从而提高了硫系玻璃的断裂韧性。因此,对硫系红外玻璃进行微晶化处理,可大大改善硫族红外玻璃的机械性能和热稳定性。通过加入不同种类和不同含量的成核剂,在合适的晶化温度及时间下,可获得透过率及硬度性能较好硫系红外微晶玻璃。

[0041] 因此,对硫系红外玻璃进行微晶化处理,可大大改善硫族红外玻璃的机械性能和热稳定性。

[0042] Ge、Te元素的玻璃化温度都较高,能够抑制玻璃的析晶化倾向,还能够提高玻璃的致密度,增加玻璃的硬度。Ge、Te含量过低则无法实现本发明目的,过高会导致无法形成玻璃,因此,Ge含量控制在8～35％范围内,优选10～33％;Te含量控制在0～25wt％范围内。

[0043] As元素能够扩展基础玻璃的成玻范围,调节晶相种类与含量,并且可以改善玻璃的色散性能。As含量过低,玻璃中晶相结构种类单一,难以实现均匀析晶;As含量过高会增加玻璃色散,应用价值较低,所以控制As含量在10～40％范围内,优选12～40％。

[0044] Se元素活性大,容易与其他元素发生化学反应,而且反应速度快,在低气压,较低温度下快速熔化,并与其它原料在较低的温度下反应,降低化料温度。基础玻璃中As_2Se_3一般为链状结构,而$GeSe_2$具有类似SiO_2玻璃的四面体网络结构,Ge位于四面体的中心,与Se的配位比为4:2。当玻璃形成体的组分数目增加时,由于结构变得复杂,不同结构单元之间的“竞争”,会使玻璃形成区扩大。同时Ge-Te或Ge-Se键的键能较大,所以玻璃的硬度增大。Se含量较低时,玻璃成行范围变窄,对基础玻璃的熔炼成型工艺控制要求苛刻;Se含量过高时会降低玻璃的晶体含量,无法达到更高的硬度,所以控制Se含量在30～60％范围内,优选45～60％。

[0045] MX作为形核剂,选自CsCl,CsBr,CsI和RbI中的一种或多种,对玻璃网络的终止作

用增大，玻璃的整体结构变疏松，而析晶倾向上升，因此要严格控制形核剂的含量。在基础玻璃经过微晶化以后，逐渐形成了$GeSe_2$、As_2Se_3、GeTe等微晶体，此时，玻璃中部分链状或网络结构转化为晶体结构，从而进一步增强玻璃的硬度。MX含量过低会引起基础玻璃中晶体数量较少，导致晶粒尺寸过大，从而引起玻璃透过率降低；MX含量过高会引起玻璃结构疏松，强度降低，玻璃脆性增加；另外，MX含量过高会引起玻璃析晶速度过快，难以控制，且晶体容易产生团簇现象，所以控制MX含量在0.2～5％范围内，优选1～5％，更优选2～4％。

[0046] 综上，通过加入不同种类和不同含量的成核剂，在合适的晶化温度及时间下，可获得透过率及硬度性能较好硫系红外微晶玻璃。

[0047] 本发明通过优化微晶玻璃的组分和配比，且选择卤化物(CsCl、CsBr、CsI和RbI中的一种或多种)作为成核剂(晶核剂)，在合适的晶化温度及保温时间下制备的硫系红外微晶玻璃，该微晶玻璃的晶粒尺寸小于200nm、且分布均匀在微晶玻璃内，硬度均为180×10^7Pa以上，玻璃在10.6um处的透过率均为60-70％，即通过热处理工艺控制玻璃中晶核的数量及晶体尺寸的大小，达到在红外波段具有较高的透射率，并提高玻璃的硬度和加工性能，使材料综合性能达到最佳，本发明的硫系红外微晶玻璃采用真空熔炼方式，特别适用于红外热成像仪和红外夜视仪的玻璃材料，特别适用于车载用夜视仪，热成像仪等。

[0048] 本发明与现有技术相比，具有如下的优点和有益效果：

[0049] 1、本发明通过对硫系红外玻璃的组分及其含量进行合理选择，并引入晶核剂，经过热处理后得到晶粒尺寸小于200nm的高强度硫系红外微晶玻璃；通过热处理工艺控制玻璃中晶核的数量及晶体尺寸的大小，达到在红外波段具有较高的透射率，并提高玻璃的硬度和加工性能，使材料综合性能达到最佳。

[0050] 2、本发明的硫系红外微晶玻璃采用真空熔炼方式，特别适用于红外热成像仪和红外夜视仪的玻璃材料。

[0051] 3、本发明所用的原料不含Pb、Cd、Gd，在提高硬度和保持较高的透过率的同时，更有利于环境保护。

具体实施方式

[0052] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，下面结合实施例，对本发明作进一步的详细说明，本发明的示意性实施方式及其说明仅用于解释本发明，并不作为对本发明的限定。

[0053] 除非在具体情况下另外指出，本文所列出的数值范围包括上限和下限值，“以上”和“以下”包括端点值，在该范围内的所有整数和分数，而不限于所限定范围时所列的具体值。本文所使用的术语“约”指配方、参数和其他数量以及特征不是、且无需是精确的，如有需要，可以近似和/或更大或更低，这反映公差、换算因子和测量误差等。本文所称“和/或”是包含性的，例如“A和/或B”，是指只有A，或者只有B，或者同时有A和B。

[0054] 实施例1：

[0055] 一种硫系红外微晶玻璃，按摩尔百分比计，由以下组分组成：

[0056] Ge 32.3％；As 11.8％；Se 53.9％；Te 0％；CsCl 2％。

[0057] 实施例2-实施例20：

[0058] 实施例2-实施例20基于实施例1，与实施例1的区别在于：

[0059] 各个组分的比例不同，具体区别如表1、表2所示。

[0060] 将实施例1-实施例20制备的玻璃进行性能测试，具体测试方法如下：

[0061] 1)knoop硬度H_k

[0062] 本发明的红外微晶玻璃的knoop硬度H_k按GB/T 7962.18-2010规定的测试方法测量。

[0063] 本发明的红外微晶玻璃的硬度Hk为180×10^7Pa以上。

[0064] 2)光透射率

[0065] 将玻璃制作成5mm±0.1mm厚度的样品，测试玻璃在10.6um处的透过率$T_{10.6um}$和2.5-12um的平均透过率$\overline{T}_{(2.5-12um)}$。

[0066] 2.5-12um的平均透过率是在2.5-12um范围内，每间隔20nm扫描测试各波长的透过率，并按照下示计算：

[0067] $$\overline{T}_{(2.5-12um)}=\sum_{i=2.5}^{12}T_i/876$$

[0068] 本发明的红外微晶玻璃，其5mm厚10.6um波长的光透射率为60％以上，优选为64％以上，且不低于晶化前基础玻璃透过率的2％；和/或5mm厚2.5-12um的平均透过率在58％以上，优选为63％以上。

[0069] 3)晶粒尺寸

[0070] 将表面抛光的待测样品在浓度为4wt％的HF酸溶液中腐蚀10-30s后清洗烘干，并在在玻璃样品表面蒸镀一层金膜。采用场发射扫描电镜(SEM)进行扫描测试，得到样品微晶玻璃表面微观形貌照片，根据表观形貌图片对晶粒尺寸进行标定。

[0071] 本发明的红外微晶玻璃的晶粒尺寸为200nm以下，优选为100nm以下，更优选为50nm以下。

[0072] 4)晶相测试

[0073] 本发明的红外微晶玻璃是具有晶相和玻璃相的材料，其有别于非晶质固体。其晶相可以使用X射线衍射仪(德国Bruker D8-Advance型)分析微晶玻璃中形成的晶相，扫描速度4°/min，步长0.02°。根据X射线衍射图谱，对比标准PDF卡片，即可获得析出晶体对应的物相。主要晶相由X射线衍射测得。

[0074] 本发明的红外微晶玻璃的主要晶相含有$GeSe_2$；和/或As_2Se_3；和/或GeTe；和/或As_2Te_3。

[0075] 测试结果如表1、表2所示：

[0076] 表1

[0077]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ge	32.3	31.7	26.9	25.2	24.4	23	21.5	18	14.7	13
As	11.8	12.8	14.4	13.7	9.7	20.5	19.5	22	24.5	28
Se	53.9	52.5	54.7	57.6	63.4	52	56.7	56	58.8	55
Te										
CsCl	2			3	1.5		1.8			1
CsBr		2.5		0.5				3	2	
CsI			4			1.5	0.5			3
RbI		0.5			1	3		1		
主要晶相	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3
晶粒尺寸（nm）	20-50	40-60	40-60	20-50	40-60	40-60	40-60	20-50	20-50	40-60
H_k（20℃，10^7Pa）	187	201	195	183	190	192	202	182	180	191
$T_{10.6um}$（5mm）	68.1%	66.8%	67.0%	68.5%	68.3%	68.0%	67.1%	67.4%	67.3%	67.0%
$\overline{T}_{(2.5-12um)}$（5mm）	67.2%	65.5%	66%	67.4%	67.2%	66.7%	66.3%	66.5%	66.5%	66.1%

[0078] 表2

[0079]

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Ge	11.5	10	9.7	27	33.2	30	28.5	25	14.9	12
As	33.6	40	38.8	25	19	15	12.3	15	19.8	25
Se	50.9	46.5	48.5	45	42.8	52	30.4	40	49.5	50
Te							23.8	18	14.8	10
CsCl	4			2	3		3		1	
CsBr			3	1		2				2
CsI		1.5			2			2		
RbI		2				1	2			1
主要晶相	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、As_2Se_3	$GeSe_2$、GeTe、	$GeSe_2$、GeTe、	As_2Se_3、As_2Te_3	$GeSe_2$、As_2Se_3
晶粒尺寸（nm）	20-50	40-70	20-50	60-80	80-100	60-90	60-80	70-100	40-70	60-80
H_k（20℃，10^7Pa）	187	205	185	227	243	239	231	240	210	223
$T_{10.6um}$（5mm）	66.5%	65.7%	65.9%	65.6%	65.5%	65%	64.2%	64.0%	64.5%	64.1%
$\overline{T}_{(2.5-12um)}$（5mm）	64.9%	65.0%	65.2%	64.5%	63.9%	63.5%	63.0%	62.8%	63.0%	62.3%

[0080] 其中，实施例7所述硫系红外微晶玻璃的制备方法，包括以下步骤：

[0081] 1)配料：将玻璃原料按照实施例7的玻璃配方进行配料并装入反应容器中；

[0082] 2)熔封：将步骤1)中装有原料的反应容器抽真空至10^{-3}Pa以下后，密封；

[0083] 3)熔炼：将密封好的反应容器放入摇摆炉中熔炼，最高熔炼温度960℃，保温11h，待原料融化后开启摇摆，使原料充分反应至均匀状态；

[0084] 4)淬火：将熔融的玻璃液缓慢降温至600℃出炉，并快速冷却成型；

[0085] 5)退火：将淬火后的玻璃在退火温度280℃下保温退火4h，然后以-2℃/min降温冷却至室温；

[0086] 6)晶化：将退火后的玻璃在晶化温度310℃下进行晶化处理30天后敲瓶取出玻璃。

[0087] 本实施例获得了Ge-As-Se系统高硬度的微晶玻璃，含有$GeSe_2$和As_2Se_3为主要晶相，晶粒尺寸在40～60nm之间，，硬度达到了202×10^7Pa，其10.6um处的透过率达到了67.1％(5mm厚度)，$\overline{T}_{(2.5-12um)}$为66.3％(5mm厚度)。实施例17所述硫系红外微晶玻璃的制

备方法,包括以下步骤:

[0088] 1)配料:将玻璃原料按照实施例17的玻璃配方进行配料并装入反应容器中;

[0089] 2)熔封:将步骤1)中装有原料的反应容器抽真空至10^{-3}Pa以下后,密封;

[0090] 3)熔炼:将密封好的反应容器放入摇摆炉中熔炼,最高熔炼温度980℃,保温12h,待原料融化后开启摇摆,使原料充分反应至均匀状态;

[0091] 4)淬火:将熔融的玻璃液缓慢-降温至580℃左右出炉,并快速冷却成型;

[0092] 5)退火:退火:将淬火后的玻璃在退火温度265℃下保温退火4h,然后以-3℃/min降温冷却至室温;

[0093] 6)晶化:将退火后的玻璃在晶化温度290℃下进行晶化处理35天后敲瓶取出玻璃。

[0094] 本实施例获得了Ge-As-Se-Te系统高硬度的微晶玻璃,含有$GeSe_2$、GeTe为主晶相的微晶玻璃,晶粒尺寸在60～80nm之间,其10.6um处的透过率达到了64.2%(5mm厚度),硬度达到了231×10^7Pa,$\bar{T}_{(2.5-12um)}$为63.0%(5mm厚度)。

[0095] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。