(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1837115 B
(45)授权公告日 2010.09.08

(21)申请号 200610018763.4
(22)申请日 2006.04.13
(73)专利权人 武汉理工大学
地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号
(72)发明人 陶海征 顾少轩 赵修建 肖海燕 董国平 林常规
(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102
代理人 唐万荣
(51)Int.Cl.
C03C 3/32(2006.01)
C03C 10/02(2006.01)
(56)对比文件
Xuefeng Wang et al..Formation and properties of chalcogenide glasses inthe GeS2-Ga2S3-CdS system.Materials Chemistry and Physics83.2004,83284-288.
审查员 王云涛

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54)发明名称

红外倍频硫系玻璃陶瓷的制备方法

(57)摘要

本发明属于非线性光学玻璃材料的制备方法。红外倍频硫系玻璃陶瓷的制备方法是：首先制备出硫系玻璃，而后在略高于玻璃转变温度和远低于玻璃晶化温度的范围内进行热处理，有效控制玻璃的核化和晶化过程，析出大量亚微米量级尺寸均匀的红外倍频晶体，从而制备出具有透红外和倍频功能的硫系玻璃陶瓷。该红外倍频硫系玻璃陶瓷具有宽的透过窗口 (0.45 ～ 12μm)。本发明的方法具有工艺简单、生产周期短和易于制备出大尺寸样品等优点。

CN 1837115 B

1. 红外倍频硫系玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

1). 选取原料：按各原料所占摩尔%：GeS_2 50 ～ 90%，Ga_2S_3 5 ～ 25%，CdS 5 ～ 25%，各原料含量之总和为 100 摩尔%，选取 GeS_2、Ga_2S_3 和 CdS 原料备用；

2). 在充满惰性气体的环境中，将 GeS_2、Ga_2S_3 和 CdS 原料混合，经研磨混合制成配合料后，置于容器中并抽真空至 10^{-4} ～ 10^{-6}Pa，而后熔封容器并置于加热设备中；

3). 步骤 2) 中的装有配合料的容器加热时，首先缓慢升温至 595℃ -605℃，并在此温下保温 3 ～ 5 小时，然后再以小于 3℃ / 分的速率缓慢升温至 945℃ -955℃，保温 10 ～ 15 小时，静置 1 ～ 3 小时后通过空气淬冷或冰水混合物淬冷盛有玻璃液的容器，而后立即放入加热到 390-440℃温度的退火炉中，退火完成后切片、抛光即获得基础玻璃；

4). 将步骤 3) 制备的基础玻璃片放入具有辅助电场和惰性气氛保护装置的晶化炉中，升温至 400 ～ 450℃，同时加电场，电场强度为 0.5 ～ 6KV/mm，恒温 0.5 ～ 10 小时，进行核化；然后将温度提高到 420 ～ 470℃，恒温 2 ～ 20 小时，撤去电场，完成晶化；再将温度下调到 390 ～ 440℃，恒温 1 小时，消除应力，随炉冷却后出炉，抛光后即得成品。

红外倍频硫系玻璃陶瓷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于非线性光学玻璃材料的制备方法，特别涉及一种具有宽透过窗口和红外倍频功能的硫系玻璃陶瓷的制备方法。

背景技术

[0002] 在激光技术中，直接利用激光材料所能获得的激光波长有限，从紫外到红外光谱区，尚存有空白波段。使用非线性光学材料，通过倍频、混频、光参量振荡等非线性光学效应可将有限的激光波长转换成新波段的相干光。利用这种技术可以填补各类激光器发射激光波长的空白光谱区，使激光器得到更广泛的应用，因此在激光技术领域有巨大的应用前景和经济价值。

[0003] 在紫外、可见和近红外波段范围内，过去的几十年中，已经开发出了许多性能优良的非线性光学材料（如：LBO，BBO，KTP，KTA，CLBO 等），实现了该波段范围内的有效频率变换，有效填补了该波段各类激光器发射激光波长的空白光谱区。

[0004] 红外波段的情况则大不一样。目前，大尺寸高质量透红外倍频光学材料的缺乏仍是制约该波段频率变换器件商业应用的瓶颈。前述 KTP，KTA，BBO and CLBO 等非线性光学晶体工作波长的红外截止边仅能扩展到 3-5μm。现有的红外倍频晶体，如 $Tl_3AsSe_3$and $AgGaSe_2$ 晶体具有差的热学性能，GaSe 晶体则具有很差的力学性能。而且，红外倍频晶体的制备工艺复杂、成本高、周期长。

[0005] 光纤和薄膜波导可提供长的相互作用距离并可通过减小纤心或厚度大大提高光密度，从而明显提高非线性光学效应，因而在非线性光学领域具有最重要的应用形式。和晶体材料相比，玻璃具有组成连续可调、易于制备、加工、拉纤和成膜等优点。

[0006] 然而，玻璃具有较差的热力学性能（如抗热冲击能力，抗裂纹传输能力）。通过核化、晶化的合理控制在玻璃中析出亚微米尺寸的微晶，一方面可以通过大大降低玻璃的膨胀系数等有效提高玻璃的抗热冲击等热力学性能，另一方面又可保持玻璃的高透过性能。若通过组成设计使析出的主晶相恰好是倍频晶体，则可制备出具有倍频功能的非线性光学材料。关于氧化物玻璃陶瓷，已有较多报道，并已广泛应用。然而这些产品的透过窗口较窄（红外截止边仅能扩展到 3 ～ 5μm）。

[0007] 关于透红外硫系玻璃陶瓷的晶化动力学过程，人们进行了广泛的研究，但获得性能较好的透红外玻璃陶瓷仍具有很大困难。主要问题是难于在基础玻璃中析出大量尺寸均匀的纳米晶或微晶（参见 H.Ma，X.Zhang，J.Lucas，J.Non-Cryst.Solids，2003，317：270.）。晶体数量太少对材料性能影响不大，晶体尺寸太大又会导致材料失透。与氧化物玻璃强离子键和共价键构成的三维网络结构相比，硫系玻璃则以较弱的共价键形成玻璃网络，因此难于对硫系玻璃的晶化和核化过程进行精确控制。

[0008] 目前，国内外尚无有关红外倍频硫系玻璃陶瓷及其制备技术的报道。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种具有宽透过窗口和倍频功能的硫系玻璃陶瓷的制备方法。该制备方法操作简单，生产周期短。

[0010] 本发明的技术方案是：红外倍频硫系玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

[0011] 1). 选取原料：按各原料所占摩尔%：GeS_2 50 ～ 90%，Ga_2S_3 5 ～ 25%，CdS 5 ～ 25%，各原料含量之总和为 100 摩尔%，选取 GeS_2、Ga_2S_3 和 CdS 原料备用；

[0012] 2). 在充满惰性气体的环境中，将 GeS_2、Ga_2S_3 和 CdS 原料混合，经研磨混合制成配合料后，置于容器中并抽真空之 10^{-4} ～ 10^{-6}Pa，而后熔封容器并置于加热设备中；

[0013] 3). 步骤 2) 中的装有配合料的容器加热时，首先缓慢升温至 595℃ -605℃，并在此温下保温 3 ～ 5 小时，然后再以小于 3℃ / 分的速率缓慢升温至 945℃ -955℃，保温 10 ～ 15 小时，静置 1 ～ 3 小时后通过空气淬冷（10 ～ 60 秒）或冰水混合物淬冷（2 ～ 5 秒）盛有玻璃液的容器，而后立即放入加热到 390-440℃温度的退火炉中，退火完成后切片、抛光即获得基础玻璃；

[0014] 4). 将步骤 3) 制备的基础玻璃片放入具有辅助电场和惰性气氛保护装置的晶化炉中，升温至 400 ～ 450℃，同时加电场，电场强度为 0.5 ～ 6KV/mm，恒温 0.5 ～ 10 小时，进行核化；然后将温度提高到 420 ～ 470℃，恒温 2 ～ 20 小时，撤去电场，完成晶化；再将温度下调到 390 ～ 440℃，恒温 1 小时，消除应力，随炉冷却后出炉，抛光后即得成品。该步骤整个过程应在惰性气氛下进行。

[0015] 本发明中，CdS 在 GeS_2-Ga_2S_3 玻璃中具有较大的溶解性，且引入的 Cd 离子主要以电荷补偿的形式位于 GaS_4 四面体周围，在远低于晶化温度（T_x）进行长时间热处理，玻璃网络中易于均匀析出红外倍频晶体 $CdGa_2S_4$ 的晶核；由于该温度范围玻璃粘度较大，使晶体生长难于进行；这为基础玻璃中均匀析出大量小于亚微米尺寸红外倍频晶体 $CdGa_2S_4$ 创造了条件。但是，由于硫系玻璃较弱的化学键特性和恒温热处理的热惯性，难于仅通过温度控制来有效控制核化和晶化过程。晶体 $CdGa_2S_4$ 比 GeS_2-Ga_2S_3-CdS 玻璃具有更大的介电常数，通过电场辅助热处理工艺，利用直流电场给予玻璃核化或晶化所需的附加活化能量，可有效降低核化、晶化温度。由于电场具有瞬间施加和撤销的特性，因此电场辅助热处理工艺可更好的控制玻璃中析出晶体大小的均匀性。

[0016] 本发明中，根据硫系玻璃化学键较弱的特性，利用电场辅助热处理工艺，在略高于玻璃转变温度和远低于玻璃晶化温度的范围内进行热处理，有效控制玻璃的核化和晶化过程，析出大量亚微米量级尺寸均匀的红外倍频晶体，从而制备出具有宽透过窗口和倍频功能的硫系玻璃陶瓷。

[0017] 本发明中，倍频晶体 $CdGa_2S_4$ 和 GeS_2-Ga_2S_3-CdS 玻璃具有相似的折射率和密度，可有效减小玻璃陶瓷的散射损耗。

[0018] 本发明的效果：本发明提供的红外倍频硫系玻璃陶瓷，具有宽的透过波段（0.45 ～ 12μm），机械性能好，不潮解，易于加工和保存等优点。本发明提供的红外倍频硫系玻璃陶瓷的制备方法，操作简单，生产周期短，容易获得大尺寸样品。

附图说明

[0019] 图 1 为具有气氛保护和辅助电场的玻璃晶化炉的结构示意图。

[0020] 图 2 为所制备红外倍频硫系玻璃陶瓷（基玻璃组成 $70GeS_2$-$15Ga_2S_3$-15CdS，厚度 0.6mm）的透过窗口图。由于通过辅助电场热处理工艺使析出的晶体控制在 100 纳米以下，因而其在可见光波段仍具有较好的透过率。图中位于 4μm、2.9μm 和 7.5μm 的吸收带是由于制备过程中氧和水污染引起的，可以通过进一步原料提纯和制备工艺改进除去。

[0021] 图中：1、直流电场发生器；2、电极；3、加热器；4、石英玻璃管；5、样品；6、氮气瓶；7、热电偶；8、控温器。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例进一步描述本发明，但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0023] 实施例 1：

[0024] 红外倍频硫系玻璃陶瓷各组份按摩尔百分比为：GeS_2，70；Ga_2S_3，15；CdS，15。

[0025] 具体制备方法如下：

[0026] 1). 选取原料。

[0027] 2). 在充满惰性气体的环境（如手套箱）中，按常规方法将 Ga_2S_3、CdS 和 GeS_2 原料混合，经研磨混合制成配合料后，置于容器（如石英玻璃管等）中并抽真空之 10^{-4}～10^{-6}Pa，而后熔封容器（石英玻璃管等）并置于加热设备（摇摆炉）中。

[0028] 3). 步骤 2) 中的装有配合料的容器加热时，首先缓慢升温至 595℃-605℃，并在此温下保温 3 小时，然后再以小于 3℃/分的速率缓慢升温至 945℃-955℃，保温 10 小时，静置 1～3 小时后通过冰水混合物淬冷（2～5 秒）盛有玻璃液的容器，而后立即放入加热到 410℃温度的退火炉中，退火完成后切片、抛光即获得基础玻璃。

[0029] 4). 将步骤 3) 制备的玻璃片放入具有附加电场和惰性气氛保护装置的晶化炉中（见图 1），升温至 425℃，同时加电场，电场强度为 3KV/mm，恒温 3 小时，进行核化；然后将温度提高到 450℃，恒温 5 小时，撤去电场，完成晶化；再将温度下调到 410℃，恒温 1 小时，消除应力，随炉冷却后出炉，抛光后即得成品。该步骤整个过程应在惰性气氛下进行。

[0030] 图 2 是所制备红外倍频硫系玻璃陶瓷的透过图谱。

[0031] 首先制备出硫系玻璃，而后在略高于玻璃转变温度和远低于玻璃晶化温度的范围内进行热处理，有效控制玻璃的核化和晶化过程，析出大量亚微米量级尺寸均匀的红外倍频晶体。

[0032] 实施例 2：

[0033] 红外倍频硫系玻璃陶瓷各组份按摩尔百分比为：GeS_2，90；Ga_2S_3，5；CdS，5。

[0034] 具体制备方法如下：

[0035] 1). 按实施例 1 之 1). 进行。

[0036] 2). 按实施例 1 之 2). 进行。

[0037] 3). 步骤 2) 中的装有配合料的容器加热时，首先缓慢升温至 595℃-605℃，并在此温下保温 5 小时，然后再以小于 3℃/分的速率缓慢升温至 945℃-955℃，保温 10 小时，静置 1～3 小时后通过空气（10～60 秒）盛有玻璃液的容器，而后立即放入加热到 430℃温

度的退火炉中，退火完成后切片、抛光即获得基础玻璃。

[0038] 4). 将步骤 3) 制备的玻璃片放入具有附加电场和惰性气氛保护装置的晶化炉中（见图 1），升温至 440℃，同时加电场，电场强度为 3KV/mm，恒温 3 小时，进行核化；然后将温度提高到 460℃，恒温 10 小时，撤去电场，完成晶化；再将温度下调到 430，恒温 1 小时，消除应力，随炉冷却后出炉，抛光后即得成品。该步骤整个过程应在惰性气氛下进行。

[0039] 实施例 3：

[0040] 红外倍频硫系玻璃陶瓷各组份按摩尔百分比为：GeS_2，60；Ga_2S_3，20；CdS，20。

[0041] 具体制备方法如下：

[0042] 1). 按实施例 1 之 1). 进行。

[0043] 2). 按实施例 1 之 2). 进行。

[0044] 3). 步骤 2) 中的装有配合料的容器加热时，首先缓慢升温至 595℃ -605℃，并在此温下保温 3 ～ 5 小时，然后再以小于 3℃ / 分的速率缓慢升温至 945℃ -955℃，保温 15 小时，静置 1 ～ 3 小时后通过冰水混合物淬冷（2 ～ 5 秒）盛有玻璃液的容器，而后立即放入加热到 400℃温度的退火炉中，退火完成后切片、抛光即获得基础玻璃。

[0045] 4). 将步骤 3) 制备的玻璃片放入具有附加电场和惰性气氛保护装置的晶化炉中（见图 1），升温至 410℃，同时加电场，电场强度为 5KV/mm，恒温 2 小时，进行核化；然后将温度提高到 430℃，恒温 10 小时，撤去电场，完成晶化；再将温度下调到 400，恒温 1 小时，消除应力，随炉冷却后出炉，抛光后即得成品。该步骤整个过程应在惰性气氛下进行。

[0046] 用调 Q Nd-YAG 激光器发出的 1064nm 红外光作光源，将实施例 1、2、3 制备的红外倍频硫系玻璃陶瓷置于光路中，均有明显倍频光（绿光）发出。

[0047] 本发明的 Ga_2S_3、CdS 和 GeS_2 原料的上下限取值以及区间值都能实现本发明，在此就不一一列举实施例。

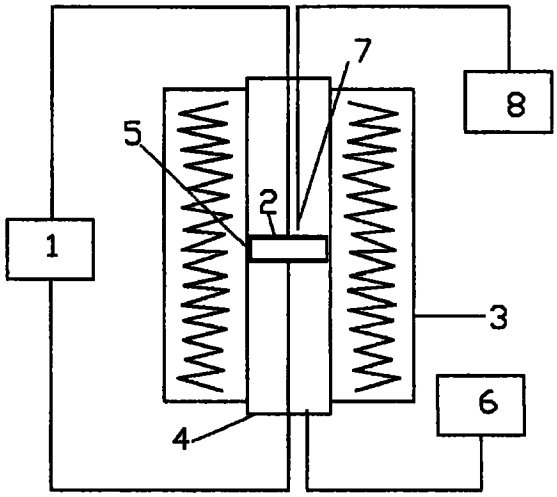
7
8
5
2
1
3
6
4

图 1

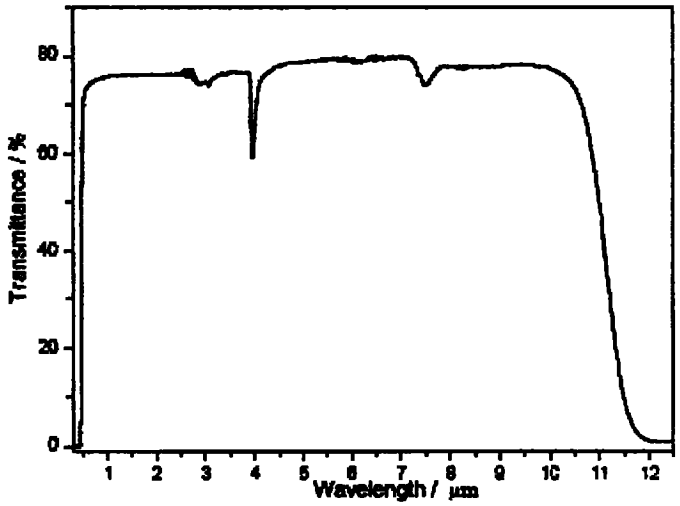
Transmittance / %
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
Wavelength / μm

图 2