



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101093257 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200710108675. 8

(22) 申请日 2007. 06. 14

(30) 优先权数据

102006027957. 3 2006. 06. 14 DE

(73) 专利权人 史考特公司

地址 德国美茵茨

(72) 发明人 若泽·齐默尔

乌尔里希·波伊切尔特

约亨·阿尔克姆佩尔 马丁·莱茨

斯特芬·赖歇尔 冈野吉雄

伊冯娜·门克

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

代理人 王允方 刘国伟

(51) Int. Cl.

G02B 1/02 (2006. 01)

G02B 3/00 (2006. 01)

C04B 35/01 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3545987, 1970. 12. 08, 说明书第 1 栏第 11 行至第 37 行, 第 2 栏第 5 行至第 36 行, 第 3 栏第 8 行至第 22 行.

CN 1660716 A, 2005. 08. 31, 说明书实施例 1、2 和说明书倒数第 1 段.

US 3545987, 1970. 12. 08, 说明书第 1 栏第 11 行至第 37 行, 第 2 栏第 5 行至第 36 行, 第 3 栏第 8 行至第 22 行.

审查员 王振佳

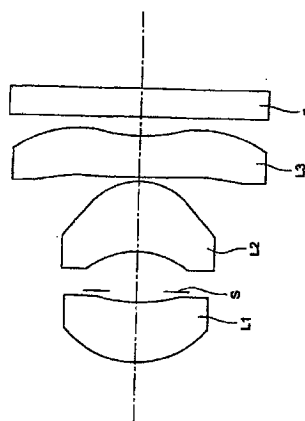
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 8 页

(54) 发明名称

光学元件以及映射光学组件

(57) 摘要

本发明涉及折射性、透射性或衍射性光学元件, 其包含对可见光和 / 或红外辐射具有透射性且具有立方晶体结构 (此处, 立方晶体结构在下文中的意思是与 Y_2O_3 立方结构相似的立方结构) 的陶瓷, 所述陶瓷包含 X_2O_3 类型氧化物。根据优选实施例, X 选自由一种或多种 Y、Sc、In 元素和 / 或镧系 La 到 Lu 元素 (尤其是 Lu、Yb、Gd 或 La) 组成的群组。也可能是 X_2O_3 与具有不同化学计量的氧化物 (例如 HfO_2 和 / 或 ZrO_2) 的混合物, 只要保持陶瓷的立方结构即可。



1. 一种折射性、透射性或衍射性光学元件,其包含:

由聚晶组成的陶瓷,其中单微晶具有 Y_2O_3 类型的立方结构,所述光学元件是可见光和 / 或红外辐射可透过的,且其包含 X_2O_3 类型的一种氧化物或多种氧化物,其中 X 选自由一种或多种 Y、Sc、In 元素和 / 或镧系 La 到 Lu 元素组成的群组;及

HfO₂ 和 / 或 ZrO₂, 其中所述陶瓷不含以下元素:Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm, 且不含 ThO₂。

2. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中 X 选自 Lu、Yb、Gd 或 La。

3. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中所述陶瓷中存在至少两种 X_2O_3 类型氧化物。

4. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中存在至少一种或多种下述物质:Sc₂O₃、In₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃、Pm₂O₃、Gd₂O₃。

5. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中光学活性杂质存在量最大为 100ppm。

6. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中折射率高于或等于 1.80, 且其中阿贝数高于 30。

7. 根据权利要求 6 所述的光学元件,其中折射率在 1.85 与 2.05 之间的范围内。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的光学元件,其中阿贝数高于 30 在 30 与 45 之间的范围内。

9. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中阿贝数在 30 与 42 之间的范围内,且其中相对部分色散在 0.56 与 0.58 之间的范围内。

10. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中所述光学元件是可见光可透过的。

11. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中所述光学元件是红外光可透过的。

12. 根据权利要求 1 所述的光学元件,其中所述光学元件是可见光和红外光可透过的。

13. 一种映射光学组件,其包含至少两个由不同透明材料制成的透镜,其中一种透明材料为玻璃,其中至少一个透镜形成为根据权利要求 1-12 中任一权利要求所述的光学元件。

14. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中至少一个透镜具有衍射性结构。

15. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其另外包含至少一个玻璃透镜。

16. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中所述玻璃和所述陶瓷的相对部分色散的差异小于 10%, 且其中所述玻璃和所述陶瓷的阿贝数差异大于 10。

17. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中所述陶瓷具有 0.56 与 0.58 之间范围内的相对部分色散和 30 与 40 之间范围内的阿贝数,且其中所述玻璃具有 0.555 与 0.585 之间的相对部分色散和低于 45 的阿贝数。

18. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中所述玻璃选自由以下各物组成的群组:N-BaF₄、N-BaF₁₀、N-SSK₈、N-SSK₅、N-KF₉、LLF₁、TiF₁、TiF₂ 或就光学位置而言相当的其它玻璃。

19. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中所述陶瓷具有 0.56 与 0.58 之间范围内的相对部分色散和 30 与 40 之间范围内的阿贝数,且其中所述玻璃具有 0.555 与 0.575 之间范围内的相对部分色散和小于 45 的阿贝数。

20. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中所述透镜排列成具有预定焦距的紧凑型物镜。

21. 根据权利要求 13 所述的映射光学组件,其中排列在所述映射光学组件物体侧的第

一透镜是球形透镜。

光学元件以及映射光学组件

技术领域

[0001] 本发明涉及折射性、透射性或衍射性光学元件,其包含对可见光和 / 或红外辐射具有透射性且具有立方晶体结构(此处,立方晶体结构在下文中的意思是与 Y_2O_3 立方结构相似的立方结构)的陶瓷,所述陶瓷包含 X_2O_3 类型氧化物。根据优选实施例,X 选自一种或多种 Y、Sc、In 元素和 / 或镧系 La 到 Lu 元素(具体来说是 Lu、Yb、Gd 或 La)组成的群组。也可能是 X_2O_3 与具有不同化学计量的氧化物(例如 HfO_2 和 / 或 ZrO_2)的混合物,只要保持陶瓷的立方结构即可。

[0002] 下文中,陶瓷也称为光陶瓷。根据本发明,如上所述,光陶瓷(或陶瓷)是包含氧化物的高度透明多晶单相材料。光陶瓷也应理解为是陶瓷的特定子群。“单相”意思是 95 重量%以上,优选至少 97 重量%,且更优选 99 重量%,且最优选 99.5–99.9 重量%是结晶形式的指定组合物。

[0003] 折射性光学元件尤其适合用于映射光学组件(mapping optic)中,例如具有减小色差的物镜,尤其是具有大致复消色差映射行为的物镜。在显微术、微刻术、光学装置存储领域中或在消费者或工业应用领域的其它应用中,透明陶瓷的光学元件不但可以和玻璃透镜一起,而且可以和其它陶瓷透镜一起用于透镜系统中,尤其也用于数码相机、移动电话相机中。

背景技术

[0004] 开发映射光学组件的主要目标在于获得具有尽可能轻的光学装置紧凑配置的充分光学性能。尤其对于电子设备中数字图像检测领域的应用(例如数码相机、移动电话物镜等等)来说,映射光学组件不得不构造得非常小和轻便。换句话说,映射透镜的总量不得 not 降到最低。这就需要具有高折射率和尽可能低色散的透明材料,从而使得可设计具有大致复消色差映射行为的极为紧凑的映射光学组件。

[0005] 在显微术的情形下,近衍射极限映射光学组件对于目镜和物镜来说都是必要的。

[0006] 在国防领域,需要在可见光(380–800nm)以及红外光谱范围内(长达 8,000nm,理想的是长达 10,000nm)具有高透射性,且另外可抵抗外来影响(例如机械作用、冲击、温度、温度变化、压力等)的透明光学装置。

[0007] 对于许多其它技术而言同样适用,例如对于数字投影和进一步的显示技术来。而且在主要单色应用(例如光学存储技术)中,可以通过具有高折射率的材料来实现紧凑系统。

[0008] 当时,开发映射光学组件受到可用材料光学参数的限制。通过可用的玻璃熔化和玻璃成形技术,只能生产具有高性能种类的玻璃,所述玻璃在阿贝图(Abbe diagram)中,在大致穿过阿贝数 = 80 / 折射率 = 1.7 和阿贝数 = 10 / 折射率 = 2.0 的点的线以下绘制折射数对阿贝数的曲线。此虚线在图 2a 中用点线来显示。更详细地说,具有约 1.9 与约 2.2 之间的折射率和约 30 至 40 范围内的阿贝数的玻璃倾向于不稳定,因此使得很难生产较高产量且具有充分性能的所述玻璃。具有约 1.8 与约 2.1 之间的折射率和约 30 与 45 之间范围

内的阿贝数的玻璃也倾向于不稳定。

[0009] 折射率(折射数) n_d 、阿贝数 v_d 和相对部分色散(例如 $P_{g,F}$) 原则上为所属领域技术人员所熟知,且可通过专门文献来更详细定义。在本发明的意义上,根据“The properties of optical glass; Bach, Hans; Neuroth, Norbert(编), Berlin(i. a.): Springer, 1995. — (Schott series on glass and glass ceramics: science, technology, and applications; I); XVII, 第 410 页 -2., corr. print, 1998, XVII, 第 414 页”中的定义来使用术语。

[0010] 除了折射数和阿贝数以外,相对部分色散对于光学材料的选择也起到重要的作用。如果需要制备大致复消色差的光学装置,就必需具有大致相同的相对部分色散,但阿贝数差异较大的材料组合。如果将部分色散 $P_{g,F}$ 相对于阿贝数绘图(图 2b),那么大部分玻璃在一条线(“法线”)上。因此,需要具有阿贝数和相对部分色散不同组合行为的材料。

[0011] 当时,在阿贝图中位于前述虚线以上的材料只是单晶体或多晶材料。然而,通过已知拉晶法生产单晶体极为昂贵,而且就化学组合物而言具有极大限制。另外,对于大多数应用来说,晶体不能生产成接近最终形式,因此使得导致需要大量致力于后加工。尽管可用广泛范围的组合物来生产多晶陶瓷,但所述组合物通常不具备充分的光学性能,尤其就折射率和透明度的均匀性而言。至今为止,只已知数种组合物和结构类型可以生产具有充分光学性能的透明陶瓷。

[0012] 因此,至今为止多晶陶瓷只有限程度地用于光学应用中。因此,举例来说,日本专利公开案 JP 2000-203933 揭示通过特殊烧结法来生产多晶 YAG。近来,也已经生产了具有作为激光基质材料的光学性能的多晶 YAG,例如用于用激光活性离子(例如 Nd)掺杂。

[0013] 在美国专利第 6,908,872 号中,描述半透明陶瓷使用氧化钡作为陶瓷中必须存在的氧化物。由此获得的陶瓷具有钙钛矿结构和顺电。然而,具有钙钛矿结构的含有此含钡相的陶瓷通常不具有充分的光学映射性能。此为许多钙钛矿倾向于形成变形铁电晶体结构且因此丧失其光学各向同性的原因。尤其,此导致晶体的不利双折射,由此产生陶瓷,且另外,蓝光范围内(约 380nm)的透射率是不充分的。

[0014] US 3,640,887 描述基于化学计量 X_2O_3 的立方氧化物(“倍半氧化物”)生产光陶瓷。举例来说,只提到了在可见光(约 380nm 到 800nm 的波长范围)内由于吸收带而变色的光活性氧化物。作为烧结助剂,例如使用 ThO_2 。此种光学活性氧化物由于毒性、各自的放射性而并非所需要的。同样属于 US 3,545,987。

[0015] US 4,761,390 涉及基本上由 Y_2O_3 陶瓷组成的盖板。

[0016] US 4,755,492 还描述透明陶瓷 Y_2O_3 以及由本身通过草酸盐沉淀法产生的粉末生产陶瓷 Y_2O_3 。所述应用涉及用于高压放电灯的放电容器。

[0017] US 4,098,612 描述用于放电容器的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 混合氧化物的透明陶瓷。 Al_2O_3 的含量可高达 5 重量%,此导致不存在立方结构。同样属于来自 US 4,147,744 的具有 La_2O_3 高含量的透明陶瓷 Y_2O_3 。US 4,571,312 和 US 4,747,973 描述 Y_2O_3 - Gd_2O_3 系统光陶瓷,其经在 UV-VIS(紫外线-可见光范围)内具有光学活性的镧系元素掺杂,用作医学技术中的光学活性闪烁材料。

[0018] JP 2003-128465 和 WO 06/03726 分别描述分别基于 Sc_2O_3 和 Lu_2O_3 生产光陶瓷。向其中加入光学活性添加物,且其因此受到关注用于激光系统。

[0019] US 2006-061880 和 US 2006-062569 分别描述由至少一个陶瓷透镜和其它透镜状玻璃组分组成的光学映射系统组合,但未提到陶瓷对整个系统的有利作用(例如由于适当的散射行为)。使具有极高折射率($n_d = 2.08$)的陶瓷透镜直接与玻璃透镜($n_d = 1.62$)接触。不得不采取特定且因此高成本的措施来避免与 n_d 的高度差异相关的光散射问题。因此,例如在 US 2006-062569 中,陶瓷透镜不得不与玻璃透镜相连,而且不得不减少光散射,并通过所述玻璃-陶瓷-油灰成分在光学映射系统中的特殊排列在整个图像检测器中均匀分布。

发明内容

[0020] 本发明的目标在于提供具有高折射率、高阿贝数和/或良好的特殊相对部分色散的材料,所述参数是传统玻璃、单晶材料或多晶陶瓷各材料所不能达到的。根据本发明的另一方面,应提供所述材料的光学组件。根据本发明的另一方面,应提供具有由所述材料形成的光学元件的映射光学组件。根据本发明的另一方面,尤其应提供具有大致复消色差映射行为的映射光学组件。根据本发明的另一方面,应提供在可见光和/或红外光波长区内具有高透明度的光学组件。优选的是,所述光学组件对于可见光和红外辐射两者都具有透射性(透明的)。

[0021] 可见光内的透明度意思是在具有至少 200nm 宽度的窗户内,例如 400-600nm 的窗户、450-750nm 的窗户或优选 400-800nm 的窗户,在具有 380nm 到 800nm 波长的可见光范围内,在 2mm 的层厚度下,优选甚至 3mm 的层厚度下,尤其优选 5mm 的层厚度下,高于 70%、优选 > 80%、更优选 > 90%、尤其优选 > 95% 的内部透射率(即,光透射率减去反射损失)。

[0022] 红外光内的透明度意思是在具有至少 1,000nm 宽度的窗户内,例如 1,000-2,000nm 的窗户、1,500-2,500nm 的窗户或优选 3,000-4,000nm 的窗户,在具有 800nm 到 5,000nm 波长的红外光范围内,在 2mm 的层厚度下,优选甚至 3mm 的层厚度下,尤其优选 5mm 的层厚度下,高于 70%、优选高于 80%、更优选高于 90%、尤其优选高于 95% 的内部透射率(即,光透射率减去反射损失)。

[0023] 理想的是,材料在宽度大于 200nm 的窗户内,在 5,000nm 与 8,000nm 之间的波长下,在 3mm 的厚度下,具有大于 20% 的透射率(包括反射损失)。

[0024] 根据本发明,通过根据权利要求 1 所述的光学元件以及具有根据权利要求 12 所述的特征的映射光学组件,解决所述和其它目标。其它有利实施例是附属权利要求的标的物。

[0025] 优选通过烧结至少一种氧化物或 X_2O_3 类型氧化物的混合物来制备本发明的光陶瓷, X_2O_3 类型氧化物优选选自一种或多种 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 In_2O_3 或镧系元素(例如尤其是 Lu、Yb、Gd 或 La)氧化物群组。后者在可见光光谱区不具光学活性。在此情况下,有必要选择混合物各组分的比率以保持 Y_2O_3 类型的立方结构类型。在本发明的意义上,具有立方结构的陶瓷意思是由聚晶组成的陶瓷,其中单微晶具有立方结构。优选的是,此材料由至少 95% 或更多,更优选 $\geq 98\%$,甚至更优选 $\geq 99\%$ 的立方微晶组成。

[0026] 优选的是,本发明的光学元件包含选自一种或多种 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 的氧化物。

[0027] X_2O_3 类型氧化物与其它化学计量的其它氧化物(例如分别为锆和铪的氧化物)的混合物也适合作为本发明的光陶瓷材料,其中本文也选择添加物 ZrO_2 和 HfO_2 的量,以保持

Y_2O_3 类型陶瓷的立方结构。优选的是,将立方晶体尽可能紧密地包装在无缺陷的结构中。

[0028] 所有混合晶相都具有与纯 Y_2O_3 结构同型的立方晶体结构。

[0029] 如上文所述,本发明也包含 X_2O_3 类型的纯氧化物,其具有与 Y_2O_3 结构类似的立方晶体结构,例如 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 In_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Yb_2O_3 。

[0030] 构成多晶光陶瓷的微晶具有立方晶体结构。此导致无双折射的各向同性光学行为。所述微晶具有介电行为,即因其立方结构而不存在永久偶极,且此材料具有光学各向同性的性质。如上所述,尽可能紧密地包装单微晶,且关于理论密度值,可以达到至少 99%,优选至少 99.9%,且更优选至少 99.99%。因此,本发明的陶瓷(光陶瓷)几乎不含任何孔隙。

[0031] 根据也独立主张的本发明的另一方面,提供具有至少两种不同透明材料透镜的映射光学组件,其中至少一个透镜由各自如上所述形成的光陶瓷组成。因此,本发明基于以下发现,即可以通过在一个映射光学组件(例如物镜)中使用两种不同的透明材料来提供新颖的映射性质。具体来说,一个方面也是具有相对低的折射性光学元件数目的映射光学组件的消色差可能性,这是已知玻璃类型不能实现的。例如在此情况下,预期总共只使用三种折射性光学元件来形成具有大致复消色差映射性质的物镜。总之,根据本发明,因此可获得与使用根据现有技术的多透镜系统相比具有极低重量、低构建深度和低彩色校正成本的紧凑映射光学组件。

[0032] 在此情况下,根据本发明的另一方面,透镜可以具有纯的折射行为。透镜可以单独排列,或相互之间以一定距离排列。原则上少数透镜也可以概括为一组透镜,例如两个一组的透镜、三个一组的透镜等。

[0033] 根据本发明的另一替代方面,至少一个透镜也可以具有例如分别冲压和压印或写入透镜表面或透镜体积中的衍射性结构,例如菲涅耳波带板(Fresnel zone plate)、衍射光栅以及闪耀衍射光栅的形式。

[0034] 根据另一优选实施例,映射光学组件包含至少一个玻璃透镜;因此映射光学组件包含一个如上所述的透明光陶瓷透镜和一个相对于此调节的玻璃透镜。

[0035] 根据本发明的另一方面,在此情况下,个别玻璃和陶瓷的相对部分色散(P_g , F)彼此大致相似,其间的差异优选小于约 10%,其中个别玻璃和陶瓷的阿贝数差异大于 10,优选大于 20。可以通过同时提供相当的高阿贝数差异和基本相同的相对部分色散来获得映射光学组件的大致复消色差映射性质。

附图说明

[0036] 以下将以举例的方式并参考附图来描述本发明,有待解释的其它特征、优点和目标将依据附图,且其中:

[0037] 图 1 显示本发明的光学元件的四个实例;

[0038] 图 2a 在阿贝图中概括不同玻璃和本发明的光陶瓷的性质(阿贝数对折射数);

[0039] 图 2b 在图中概括玻璃和根据本发明一个实施例的光陶瓷的位置关系(相对部分色散对折射数);

[0040] 图 3 显示根据本发明一个实施例的映射光学组件;

[0041] 图 4 显示具有根据图 3 的映射光学组件的紧凑图像检测设备。

[0042] 图 5a 和 5b 呈现使用传统材料 (图 5a) 和使用本发明的材料组合 (图 5b) 根据图 3 的物镜的映射性质;

[0043] 图 6a 和 6b 显示使用传统材料 (图 6a) 和使用本发明的材料组合 (图 6b) 根据图 3 的物镜的映射色差;显示使用以 Y_2O_3 为主的光陶瓷明显改善了彩色性质 (明显减少了交叉色差)。图 7 显示含有不同量 La_2O_3 的 Y_2O_3 光陶瓷的线性吸收特性。

具体实施方式

[0044] 在根据图 2a 的阿贝图中,用圆圈符号标记的点示范性地表示可以通过现今可用的玻璃熔化技术制备的高光学性能的玻璃类型。如从图 2a 显而易见,通过现有的玻璃熔化和玻璃成形技术,只能在有限的范围内制造位于点线以上,穿过阿贝数 = 80/ 折射率 = 1.7 和阿贝数 = 10/ 折射率 = 2.0 的点的玻璃。具体来说,折射率在 1.80 至 2.1 范围内且阿贝数在约 30 与 45 之间的玻璃不稳定 (参考图 2a 中的长方形)。

[0045] 解释如下,本发明的光陶瓷是具有约 1.80 与 2.1 之间的折射率,且同时具有约 30 与 45 之间范围内的阿贝数的透明材料。这使得可能使用新颖的材料组合用于透镜系统的消色差。

[0046] 在根据图 2b 的图示中,将各种玻璃和单晶材料的阿贝数对相对部分色散 ($P_{g,F}$) 绘图。如图 2b 清晰可见,玻璃不能达到约 30 与 42 之间的阿贝数以及约 0.56 与 0.58 之间的相对部分色散 (参考图 2b 中的长方形)。

[0047] 如下文更详细陈述,根据本发明可生产具有上述参数范围内的阿贝数和相对部分色散的光陶瓷。此使得可能使用新颖的材料组合用于透镜系统的消色差和 / 或复消色差。

[0048] 在组合物范围内,不同的优良氧化物混合物产生尤其适合于生产本发明的光陶瓷的立方相。因此,举例来说,就其在阿贝数对 $P_{g,F}$ (相对部分色散) 图中的位置而言,A 群组 (本文中称为 A 群组) 立方氧化物 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 In_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yd_2O_3 与高达 99.9% 的一种或多种所提到的 A 群组其它候选物的混合物具有有利性质。

[0049] 活性金属 (a. m.) 群组的候选物也可以与 B 群组 (La_2O_3 或 Gd_2O_3) 的氧化物混合,其中最大量视主要立方相的稳定性而定。因此,举例来说, Gd_2O_3 可以约 80 摩尔%的最大量掺杂到 Yb_2O_3 或 Lu_2O_3 中,但仅以最多约 70 摩尔%的最大量掺杂到 Y_2O_3 中。在所述值以上,晶体结构形成成为具有对本发明而言不期望的低对称性的单斜晶体系统。举例来说, La_2O_3 可以 20 摩尔%的最大量掺杂到 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 或 Y_2O_3 中。

[0050] 根据本发明可使用的氧化物形成在可见光谱范围 (即约 380-800nm) 内通常不具有任何光学活性即既不吸收也不发射此波长范围内的光的化合物。陶瓷基本上不变色,在此情况下不存在荧光。

[0051] 对于一系列被动光学元件来说,必须以指定的方式抑制可能的荧光。此可以通过使用具有尤其高纯度的原材料来保证。根据一个实施例,光学活性杂质 (例如稀土元素族或过度金属族的活性离子) 的含量不得降低到最低。优选的是,此含量 < 100ppm,优选 < 10ppm,尤其优选 < 1ppm,且最优选的是,光陶瓷不含所述离子,例如 Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm。

[0052] 根据本发明的另一实施例,以使光学活性 (例如激光活性) 严重受损的量添加所述离子 (例如 Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm),其施用量为 15 摩尔%或 15 摩尔%以上。

[0053] 对此,前提条件在于各别施用单色或荧光不起作用。只要存在此情况,也可以使用镧系的其它元素氧化物。例如,接着可以用 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 补充活性金属群组 A(纯氧化物形式的立方相)。

[0054] 总体来说,倍半氧化物之间的所有组合都是可能的,其中平均阳离子半径不超过 0.93 埃 (Angstrom),且各阳离子的阳离子半径差异不超过 0.22。

[0055] 可以向活性金属氧化物 (a. m. oxide) 和氧化物混合物中加入独特量的 ZrO_2 或 HfO_2 (C 群组)。例如,所述量在 Yb_2O_3 或 Lu_2O_3 中可为高达 50 摩尔%的 HfO_2 或 ZrO_2 ,且在 Sc_2O_3 或 Y_2O_3 中可为高达 40 摩尔%的 HfO_2 或 ZrO_2 。 ZrO_2 的含量通常不应超过 55 摩尔%。

[0056] HfO_2 可能作为原材料,例如经 ZrO_2 并入。 ThO_2 因其毒性和放射性而不合适。

[0057] 折射率因使用 HfO_2 和 / 或 ZrO_2 而显著增加。

[0058] 视各自需要,可以通过氧化物的合适组合来调节光学性质,例如透明度、折射数、阿贝数和部分色散。

[0059] 对于 Y_2O_3 来说,折射率值 $n_d = 1.91443$ 且阿贝数 $v_d = 36.2$,且相对部分色散 $P_{g,F} = 0.5723$ 。

[0060] 对于 Lu_2O_3 来说,折射率值 $n_d = 1.93483$ 且阿贝数 $v_d = 38.42$,且相对部分色散 $P_{g,F} = 0.5725$ 。

[0061] 对于用 Yb 原子掺杂 1% 的 Sc_2O_3 来说,折射率值 $n_d = 1.99523$ 且阿贝数 $v_d = 35.07$,且相对部分色散 $P_{g,F} = 0.5687$ 。

[0062] 所述三种物质都适合作为本发明的光陶瓷。

[0063] 优选的是,本发明的光陶瓷的折射率值在 1.80 到 2.1,更优选 1.85 到 2.05 且尤其优选 1.89 到 2.02 的范围内,模阿贝数在 30 和 45 之间,优选为 33 到 40,且相对部分色散 ($P_{g,F}$) 在 0.560 到 0.580 的范围内,优选为 0.565 到 0.575。

[0064] 图 3 显示例如可以插入电子装置 (例如移动电话) 紧凑型物镜中的透镜组。根据图 3,此透镜组从物体侧到图像侧包含第一透镜 L1、透镜孔径光阑 S、第二透镜 L2 和第三透镜 L3。透镜 L1 具有正屈光力且其凸面朝向物体侧。弯月形第二透镜 L2 具有正屈光力且其凸面朝向物体侧。第三透镜 L3 具有负屈光力且其凹面朝向物体侧。透镜孔径光阑 S 排列在第一透镜 L1 与第二透镜 L2 之间,且基本上与物镜的焦距和物镜的 F 数一起来定义。

[0065] 图 4 显示具有根据图 3 的透镜组的典型物镜配置,例如移动电话的映射光学组件。在一个实施例实例中,物镜具有 2.88 的 F 数,焦距为 3.789mm 且设备总长度 (直到相片) 为 5.55mm。

[0066] 在本发明的一个实施例实例中,用具有折射率为约 1.914 且阿贝数约 36.2 的 Y_2O_3 结构的本发明的光陶瓷透镜替换第一透镜 L1 和防护玻璃 12 (参考图 4)。

[0067] 在以下表 1 中,具体说明使用具有约 1.914 的折射数和约 36.2 的阿贝数的光陶瓷透镜的设计。陶瓷透镜可以再次满足防护玻璃的目的 (保护物镜),因为它具有良好的机械硬度。

[0068] 表 1

[0069]

表面编号	表面类型	半径	透镜厚度	折射数	阿贝数
1	STANDARD	4.34118	1.000000	1.91470	36.2
2	STANDARD	14.16802	0.597390		
3	STANDARD	无限大	0.707970		
4	EVENASPH	-1.81781	1.210000	1.53373	56.2
5	EVENASPH	-0.98389	0.099997		
6	EVENASPH	4.72134	0.780000	1.58547	29.9
7	EVENASPH	1.67633	1.865957		
8	STANDARD	无限大			

[0070] 此处,表面 1 是透镜 L1 的第一表面(物体一侧)且表面 2 是 L1 的第二表面。表面 3 表示透镜孔径光阑 S,表面 4 和 5 属于透镜 L2,且表面 6 和 7 属于 L3。表面 8 表示传感器的图象平面。

[0071] 表面 4 到 7 是非球面,可以通过以下等式来描述:

$$[0072] \quad z = \frac{\frac{r^2}{R}}{1 + \sqrt{1 - (1+k)\left(\frac{r}{R}\right)^2}} + Ar^2 + Br^4 + Cr^6 + Dr^8 + Er^{10}$$

[0073] 其中 z 是光轴的坐标, r 是垂直于光轴的坐标, R 是半径,且其中在下表 2 中给出非球面系数 A 到 E(根据表 1,第一条线属于表面 1,第二条线属于表面 2,依次类推):

[0074] 表 2

[0075]

k	A	B	C	D	E
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
7.37772E-01	-1.91167E-02	-2.68967E-01	3.97731E-01	-1.65926E-01	0.00000E+00
-2.64060E+00	-2.20608E-01	1.33478E-01	-8.24039E-02	2.21891E-02	3.63107E-04
-1.65444E+02	-6.04354E-02	3.15773E-02	-6.80383E-03	4.63038E-04	2.47792E-05
-1.07971E+01	-6.88965E-02	1.77122E-02	-2.81720E-03	1.74517E-04	3.80665E-06
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00

[0076] 在图 5 和 6 中,分别计算使用玻璃透镜(和塑料透镜)的传统材料组合(图 5a 和图 6a)以及使用本发明的上述光陶瓷材料组合用于透镜 L1(图 5b 和图 6b)的映射性质。一种结果是场曲改善了 24%,变形改善了 45%,且充分地改善了交叉色差,即改善了 380%。彩色性质的显著改善是充分相对部分色散的主要结果(偏离法线),这几乎使得可能具有复消色差的性质。

[0077] 总之,可以制备具有总计只有三个具有接近复消色差映射性质的透镜的紧凑型物镜。

[0078] 本发明材料的另一种用途是用于红外应用中。优选的是,所述材料对于 800nm 直到 8,000nm 范围内的波长具有高透明度,但至少在 800nm 直到 5,000nm 的范围内。绝对优选的是,本发明的光学元件可以是在可见光(约 380nm 到约 800nm)和高达 5,000nm、更优选高达 7,000nm 且最优选高达 8,000nm 的热辐射(红外光)内都可映射的上述光学陶瓷类型的透镜。

[0079] 对此的应用是用于所谓“前视红外仪”(其对红外光具有透射性)、用于反弹道导弹国防防卫的飞机的窗户和透镜、用于高达 7,000nm 的红外波长的反弹道导弹的盖顶。在此情况下,尤其便利的是材料同时对可见光以及红外光具有高透射性。此有助于用于国防领域中。

[0080] 制造“ X_2O_3 ”类型光陶瓷

[0081] 制造途径基本上包含下列主要步骤:

[0082] 1. 制备粉末(纳米粒子)

[0083] 2. 粉末调节

[0084] 3. 成形

[0085] 4. 干燥和脱脂

[0086] 5. 烧结

[0087] 6. HIP(热等静压(Hot Isostatic Pressing))

[0088] 7. 后退火

[0089] 单一加工步骤和基础加工参数的选择取决于多种因素。尤其关于粉末性质(初始离子尺寸、凝聚物尺寸、比表面积、颗粒形状等),各材料本身在处理 and 烧结过程中的物理化学行为、产物的定址尺寸/几何形状以及其所需的光学性质值。因此,不得不从上述和下述方法中选择产生所需产物的模组,其中成本也受到关注。

[0090] 1. 制备粉末

[0091] 通过使用合适粉末制造光陶瓷。用于此制造的方法是(共)沉淀法、火焰水解法、气体浓缩法、激光切除法、等离子喷雾法(CVS 方法)、溶胶凝胶法、水热法、燃烧法等。考虑到高包装密度,颗粒的形状优选为圆形,尤其优选为球形;颗粒彼此之间只通过范德华力(van der Waals force)松散接触(软质凝聚物)。理想的是,颗粒通过烧结凹槽形式的小桥彼此相连。关于化学沉淀反应来说,沉淀条件的颗粒馏分和颗粒形状具有高的相关性。因此,可以通过选择例如硝酸钇和氯化钇的硝酸盐或氯化物溶液的沉淀介质(碳酸盐沉淀、氢氧化物沉淀、草酸盐沉淀)来制造广泛范围的不同起始粉末。也可以通过不同的滤饼干干燥方法(简单风干、冻干法、共沸蒸馏)来获得具有不同性能和起始性质(例如比表面积)的粉末。另外,在沉淀过程中不得不考虑大量其它参数(pH 值、搅拌器旋转速度、温度、沉淀

量等)。

[0092] 粉末的纯度是基本标准。每一种杂质都可能导致烧结条件变化或光学性质的不均分布。杂质可能导致形成液相,此在最坏的情况下可能导致广泛的不均颗粒边界区。然而,应避免形成粒间相(无定形或晶体),因为此折射率值的差异可能是在光通道情况下产生散射损失引起的结果。

[0093] 根据所选择的方法,也可能使用硬质凝聚物,即,在沉淀和煅烧期间分别形成桥的初始微粒由于在或多或少的范围内“融合”在一起。因此,例如 J. Mouzon 在公开的 Licenciante Thesis “Synthesis of $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ nanoparticles and Fabrication of Transparent Polycrystalline Yttria Ceramic”, Lulea University of Technology, Int. No. 2005 :29 中描述,为避免晶粒内的孔隙(即,颗粒内部的孔隙),有利的是使用有差别的烧结法。此将由硬质凝聚物来保证,即首先将凝聚物中的初始微粒烧结成稠密状态,其中剩余孔隙优选位于颗粒边界区内。所述孔隙可以通过“热等静压”方法从结构中除去。

[0094] 另外,在制造(共)沉淀粉末的过程中,可能通过指定加入试剂减少凝聚的倾向。因此,避免研磨过程的必要性。为此,可能在煅烧沉淀草酸盐悬浮液之前加入 NH_4OH 。

[0095] 2. 粉末调节

[0096] 因形成方式而以不同方式加工粉末。研磨粉末的目的通常在于 a) 分裂仍然存在的凝聚物和 b) 在加入添加物期间使粉末均匀。研磨可以在干燥或湿润的条件下进行,后者例如是醇或以水为主的介质。研磨时间可长达 24 小时,但应加以选择以使得不发生研磨体(Al_2O_3 、 ZrO_2)和研磨鼓轮衬套的磨损。环式分裂、磨碎机、球磨机等适合作为研磨机。作为介质,例如可使用水、液体醇和液体烃(例如庚烷或其它)。

[0097] 混合物的干燥也可以在低温空气下进行,其中在大部分便利情况下,借助于喷雾干燥来干燥研磨悬浮液。在此情况下,可产生具有规定尺寸和性能的颗粒。在喷雾干燥的情况下,建议使用粘合剂,其中喷雾干燥优选产生软质凝聚物。凝聚物的尺寸不应超过 $100\text{ }\mu\text{m}$,其中约 $10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 的凝聚物是便利的,且理想的是 $< 10\text{ }\mu\text{m}$ 的凝聚物。也可能采用冻干法或湍流干燥法。

[0098] 偶尔如果不得不压制纳米粉末和纳米粉末凝聚物,也需要添加物。对于通过铸造(例如粉浆浇铸、压铸、离心浇铸)形成来说,粉末混合物不得不分散在合适液化剂中,为此,例如合适的是 Darvan、Dolapix、聚芳基酸、聚丙烯酸、一水合草酸铵、草酸、索氏体(sorbite)柠檬酸铵或其它。

[0099] 对于塑料形成(挤压、注射模塑、热浇铸)来说,不得不向粉末中引入聚烯烃类型的有机粘合剂(例如 Clariant 公司的 HOSTAMOND[®])或催化降解的粘合剂(例如 BASF 公司的 CATAMOLD[®]类型),并以合适形式均化。

[0100] 3. 形成

[0101] 压制使得可快速且廉价地形成。

[0102] 对于粉浆浇铸来说,建议使用石膏模型。

[0103] 4. 回火步骤

[0104] 真空烧结使得可从紧凑型粉末除去开孔孔隙度。真空条件是 10^{-3} 毫巴($= 10^{-3}\text{hPa}$)以上,其中优选使用 10^{-5} 与 10^{-6} 毫巴($= 10^{-5}$ 与 10^{-6}hPa)之间的压力。烧结条件根据材料而变化,其中应提到例如 $T = 1,500^\circ\text{C}$ 到 $1,800^\circ\text{C}$ 且烧结时间在 1 到 10 小时之间

的实验方案。

[0105] 或者,也可以在特定气氛(He、氢气(干燥或湿润)、N₂、Ar)中烧结。

[0106] 在真空烧结的情况下,重要的是颗粒生长不过快且其受控制。目的在于不向颗粒中引入孔隙。为此,可以保持极低的烧结温度。视情况,此后样品由于高的孔隙密度仍不透明,但孔隙已封闭。

[0107] 可通过随后的 HIP 过程压出结构中颗粒边界之间的封闭孔隙。示范性的条件是 1,500℃到 1,800℃,压力在 100Mpa(1,000 巴)与 200Mpa(2,000 巴)之间。回火时间通常在 1 到 10 小时之间(不计加热和冷却时间)。W 或 Mo,视情况以及石墨可以用作加热元件。

[0108] 氩气也可以用作压力介质。在特有种类的粉末中密封和包埋样品,以避免 Ar 在颗粒边界(例如玻璃样中间相)中溶解。

[0109] 通过后者,可以避免因表面物质减少而产生的变色和炉腔内部的加热元件成分对样品的污染,其中从而不必要在空气中进行“后回火”。如果仍然需要,就应该在空气或氧气中进行。示范性的条件是在高达 1,400℃下 1 到 48 小时。

[0110] 通过进行特殊方法也可以减少颗粒内的精细孔隙。此可通过以使新形成的颗粒边界“生长超出”封闭在颗粒内的孔隙体积区域的方式发生的指定颗粒生长来实现。

[0111] 为此,使样品在 HIP 过程后再次经历烧结过程。

[0112] 也可以使用“真空热压”的组合方法来代替真空烧结和随后的 HIP 过程。

[0113] 实例

[0114] 使用高纯度的 Y₂O₃、La₂O₃ 和 HfO₂ 粉末作为原材料。将粉末与添加物和粘合剂混合,并在乙醇中球磨 12h。接着,通过在热板上干燥经过研磨的浆料除去醇溶剂。在低压下在金属模具中将如此获得的粉末压制成所需的形状,且接着在 98Mpa 下等压冷却压制。

[0115] 在真空(1×10⁻³Pa)下,在 1700℃烧结 3h 后,接着在 196Mpa 的压力下,在 Ar 气氛中在 1780℃下热等压压制 2h,获得透明的 Y₂O₃ 陶瓷。

[0116] 通过加入反射、吸收、散射和镜面透射,引起光与光学透明材料的相互作用。由于斯涅耳定律(Snell's law)反射损失是材料所固有的。在考虑散射为可能的损失机理后,将从材料发出光的总量称为“总透射率”,而其镜面透射部分称为在线透射率(T_{在线})。

[0117]

$$T_{\text{在线}} = \frac{I_{\text{在线}}}{I_0} = 10^{-(k_{\text{在线}})d}$$

[0118] 其中 I_{在线}和 I₀ 分别是离开样品的镜面透射强度和入射强度,且 k_{在线}是吸收系数。图示说明可见于图 7。

[0119] 所有制备的样品都是透明的。含有很少甚至不含 La₂O₃ 的样品显示变黄。在图 7 中,显示含有不同量 La₂O₃ 的 Y₂O₃ 光陶瓷的线性吸收。对于含有 0 和 0.7 摩尔% La₂O₃ 的光陶瓷,明显可见在约 400nm 处的宽吸收带。令人惊讶的是,观察到含有约 10 摩尔% La₂O₃ 的样品不显示此变黄,在 UV- 可见光吸收图示中透射,不显示在可见光内的任何吸收带。

[0120] 因此,已显示 La₂O₃ 对于透镜应用的光学性能而言促进透射。

[0121] 参考符号列表

[0122] 1 双凸透镜

[0123] 2 双凹透镜

- [0124] 3 基板
- [0125] 4 球面透镜
- [0126] 10 图像检测设备
- [0127] 11 外壳
- [0128] 12 防护玻璃 / 红外滤光片
- [0129] 13 光传感器
- [0130] 14 信号处理电路
- [0131] 15 支撑板

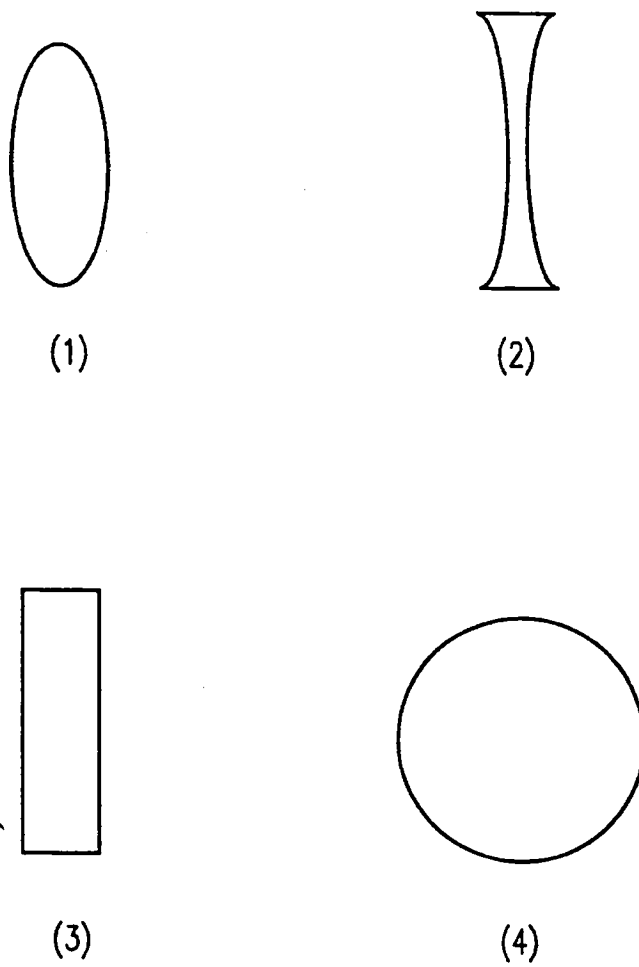


图 1

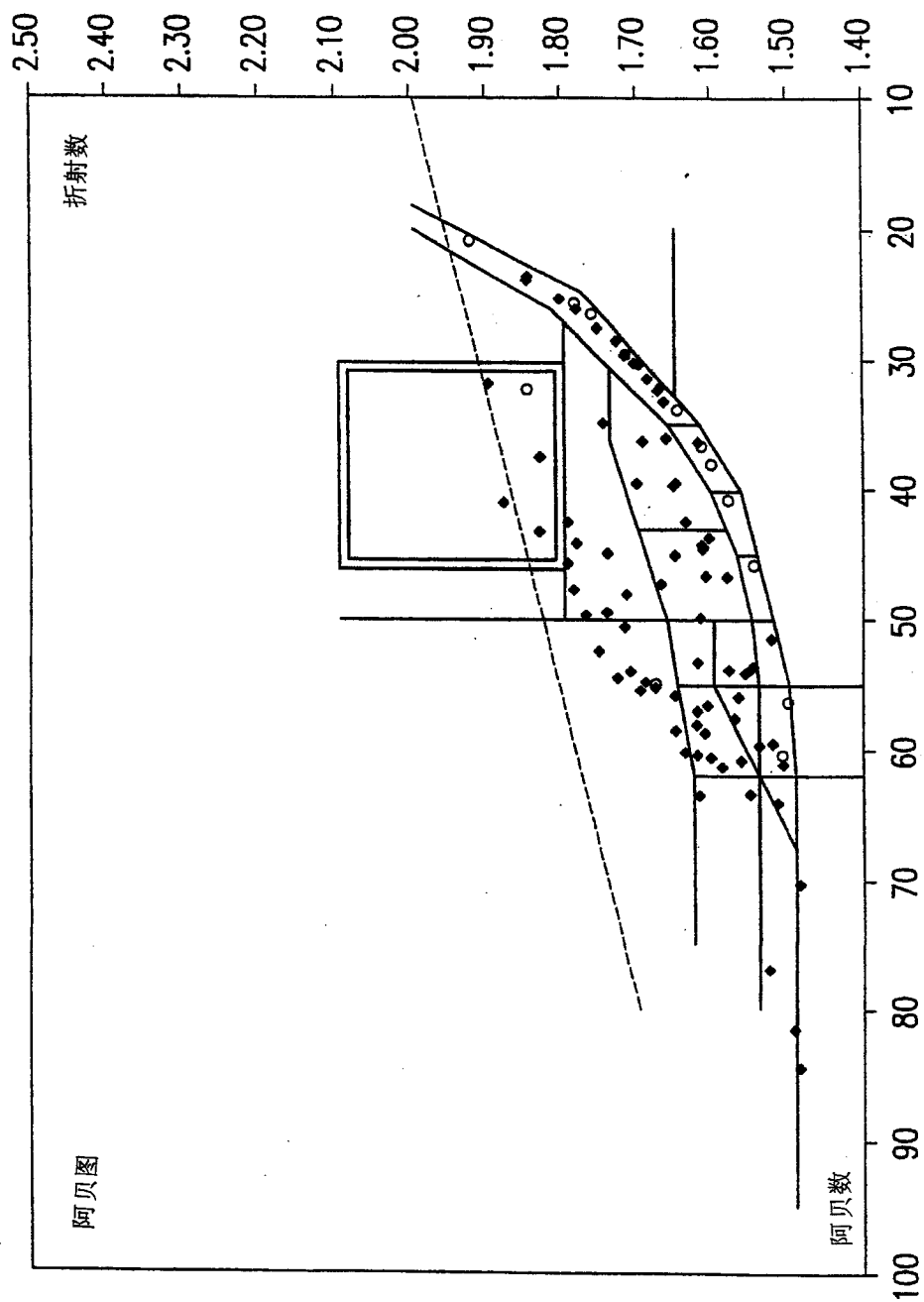


图2a

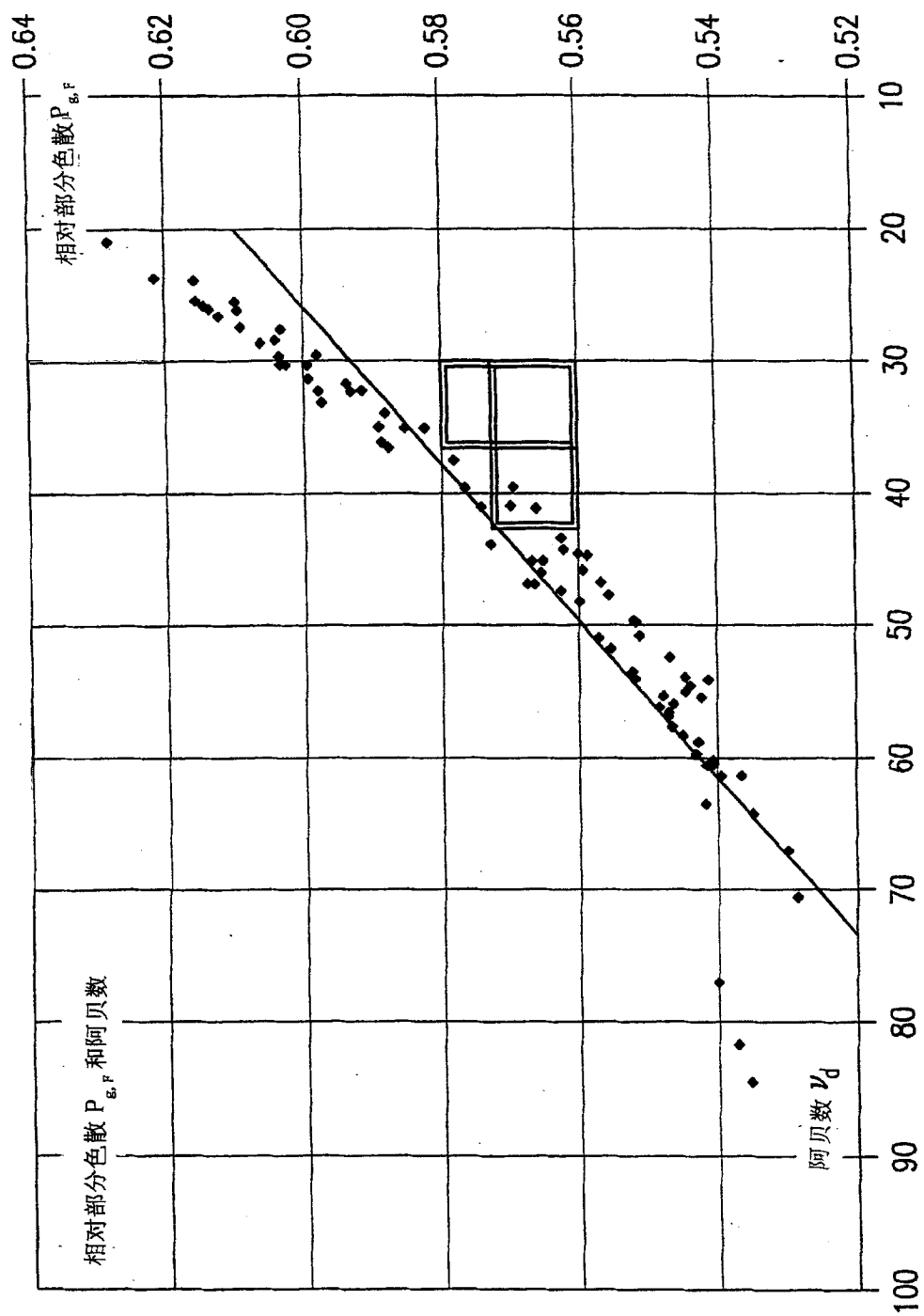


图2b

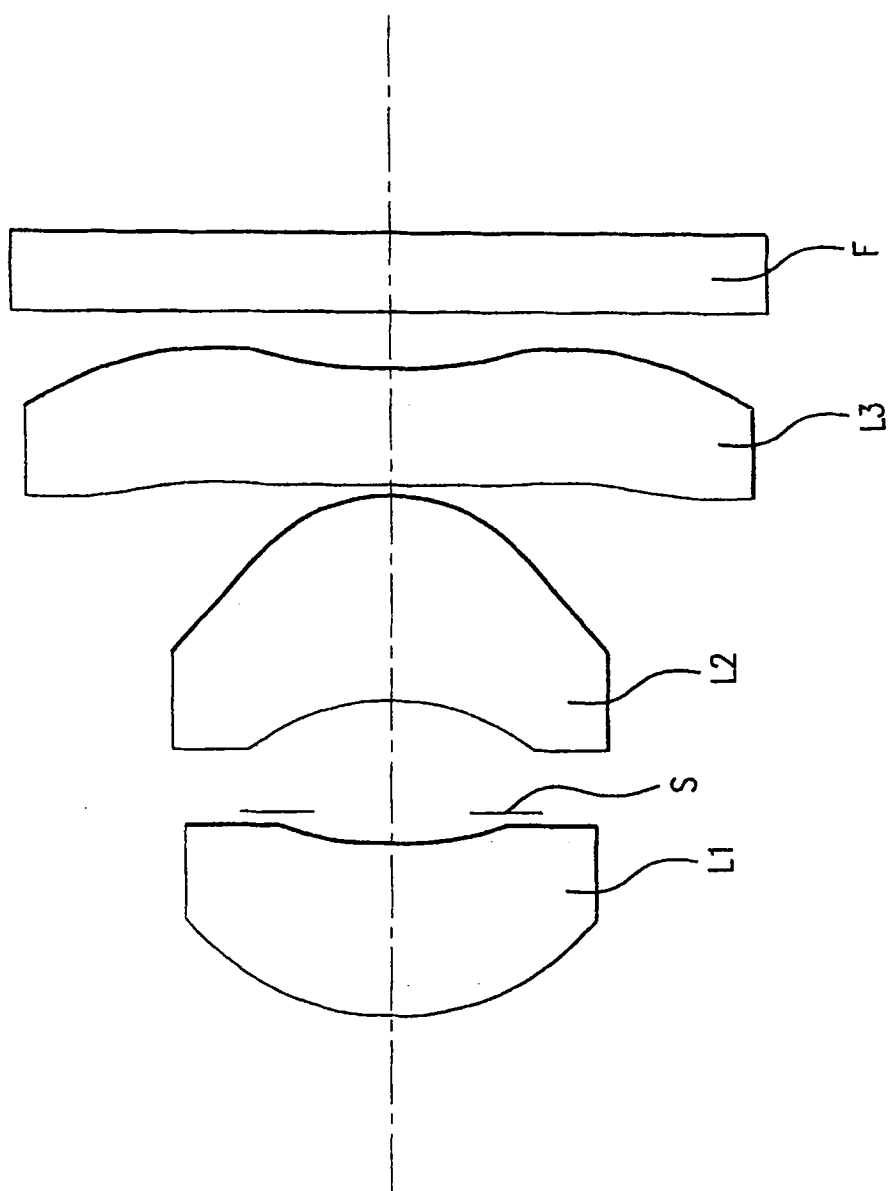


图 3

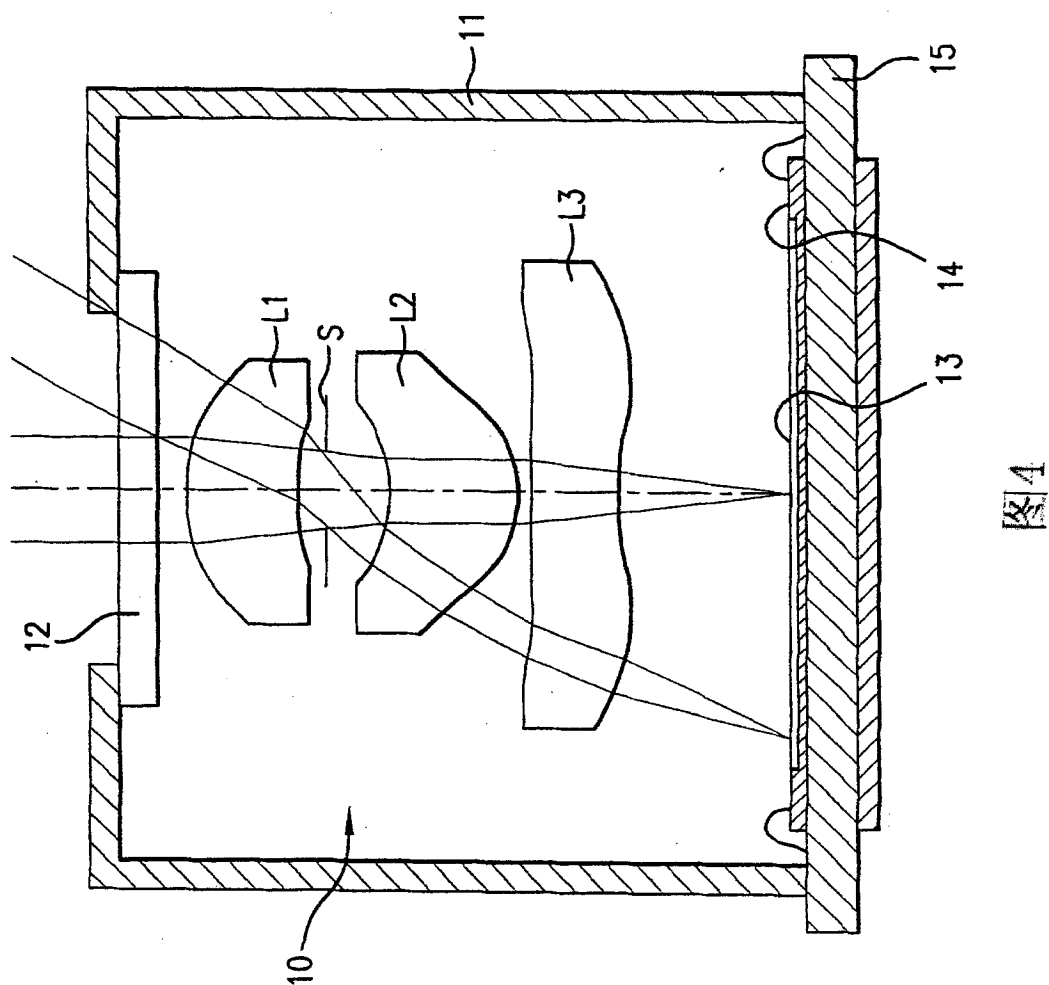


图4

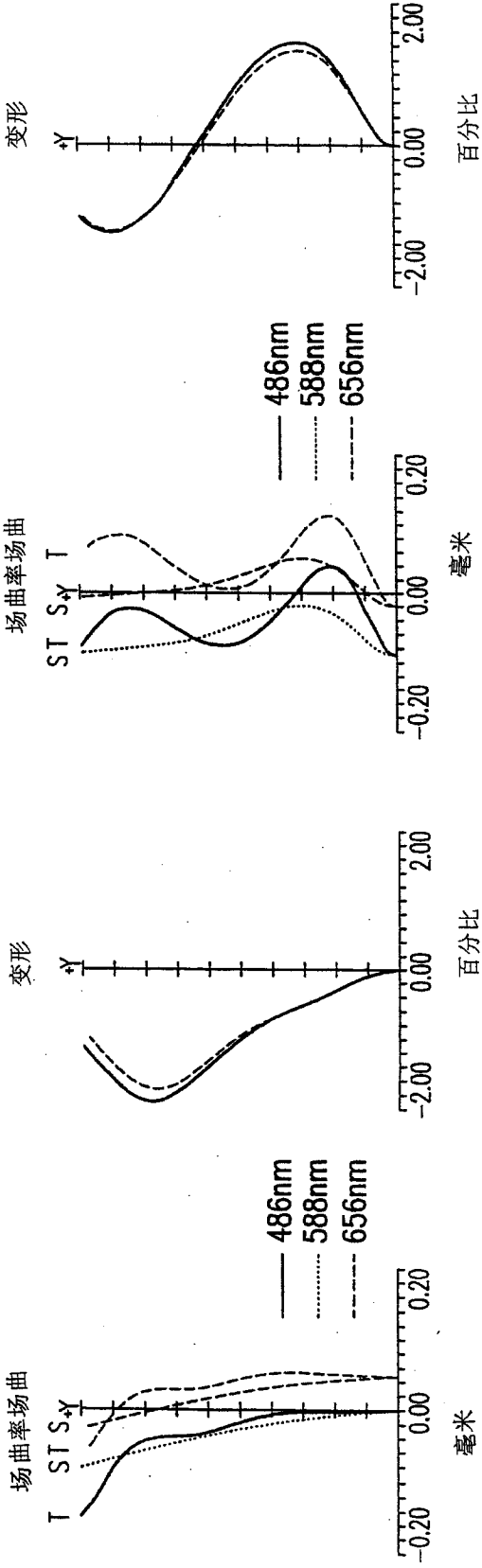


图 5a

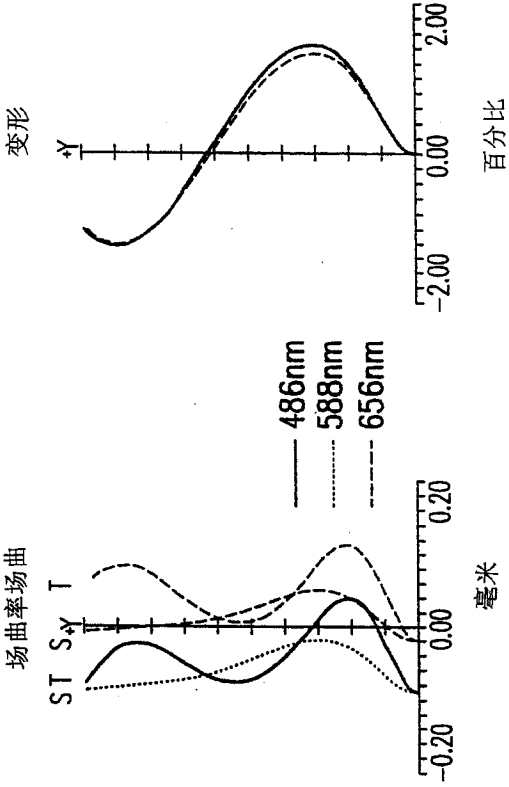


图 5b

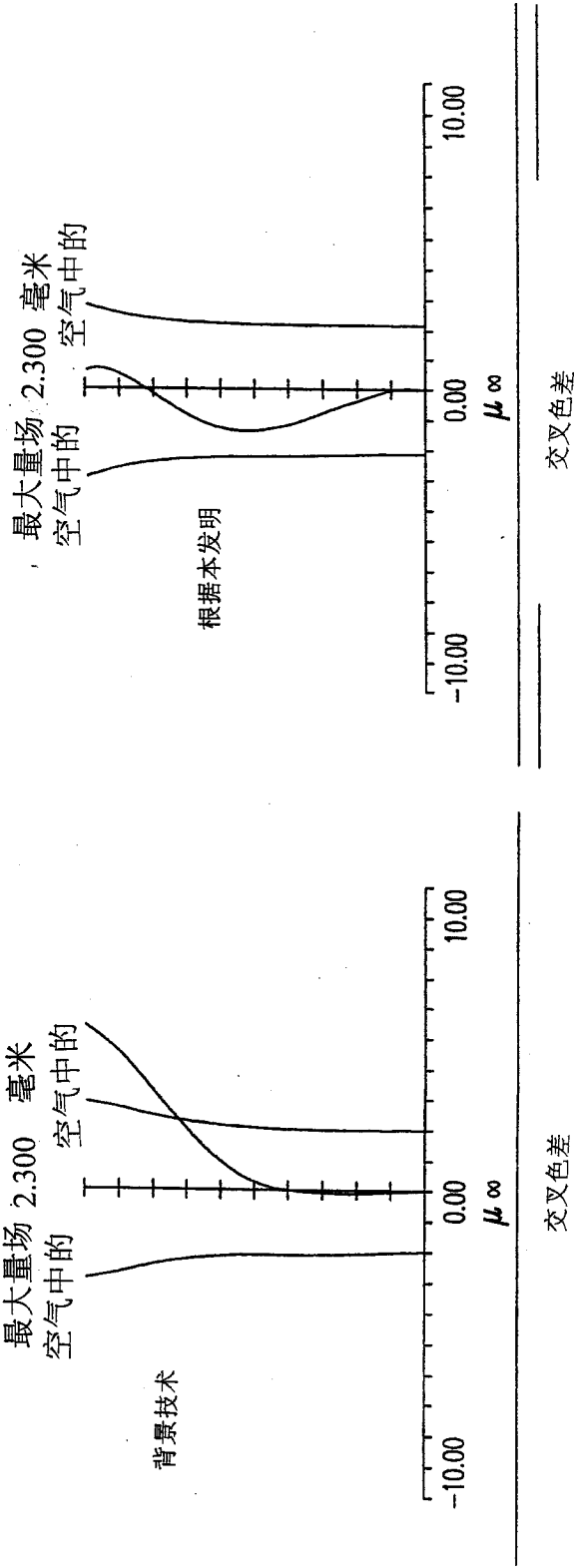


图 6b

图 6a

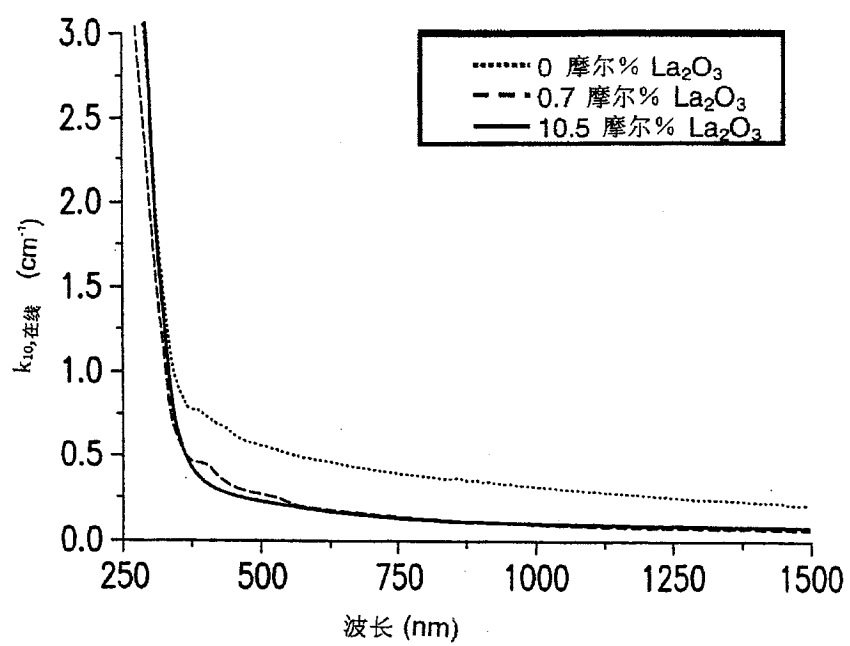


图 7