

As₂Se₃ 硫系玻璃非球面镜片的精密模压成型

林常规¹, 郭小勇², 王先锋², 张培晴¹, 刘雪云¹, 刘永兴¹, 王锦平², 戴世勋¹

(1. 宁波大学 高等技术研究院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211;
2. 东莞长益光电有限公司, 广东 东莞 518000)

摘要: 硫系玻璃镜片是新型温度自适应红外光学系统的重要组成部分之一。随着红外热成像民用市场的日益成熟, 对硫系玻璃镜片的产业化技术需求越来越迫切。文中进行了 As₂Se₃ 硫系玻璃非球面镜片的精密模压实验, 研究并优化出口径 $\Phi 21$ mm 硫系镜片的模压工艺参数。通过模具的补偿修正, 获得了完全满足镜片设计要求(PV 值小于 $0.7 \mu\text{m}$)的模压镜片。此外, 研究了模压处理对 As₂Se₃ 玻璃物理性质的影响, 发现模压后 As₂Se₃ 玻璃的密度、硬度和玻璃转变温度 T_g 降低, 最大透过率提高。通过拉曼光谱测试, 分析并讨论了造成这种反常现象的微观结构原因。为今后较大口径非球面硫系镜片的批量制造提供了科学数据和参考。

关键词: 硫系玻璃; 精密模压; 非球面; 拉曼光谱; 面型精度

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0742002

Precision molding of As₂Se₃ chalcogenide glass aspheric lens

Lin Changgui¹, Guo Xiaoyong², Wang Xianfeng², Zhang Peiqing¹, Liu Xueyun¹, Liu Yongxing¹,
Wang Jinping², Dai Shixun¹

(1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Dongguan Changyi Photoelectric Co., Ltd., Dongguan 518000, China)

Abstract: Chalcogenide glass lens is one of the important components for novel temperature-adaptation IR optical systems. With the development of thermal imaging civil market, the demand for industrialization technology of chalcogenide glass lens is increasing rapidly. Precision molding of As₂Se₃ chalcogenide glass aspheric lens were studied systematically. A series of molding process parameters were investigated and optimized for As₂Se₃ chalcogenide lens with a diameter of $\Phi 21$ mm. Through the compensation correction of the mould, chalcogenide lens that met the design precision of PV $< 0.7 \mu\text{m}$ were fabricated successfully. Effect of molding on the physical properties of As₂Se₃ chalcogenide glass was also investigated. The results show that after molding, the density, hardness, and glass transition temperature of As₂Se₃ glass decrease, whereas its maximum transmittance increases. With the help of Raman spectra, the microstructural origin of these abnormal phenomena was analyzed and discussed. This work would provide data and reference for future fabrication of large-aperture aspheric chalcogenide lens.

Key words: chalcogenide glass; precision molding; aspheric lens; Raman spectra;
surface precision

收稿日期: 2019-02-10; 修订日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(61775110); 国家重点研发计划(2016YFB0303802, 2016YFB0303803); 宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 林常规(1984-), 男, 研究员, 博士, 主要从事光电信息功能材料及器件方面的研究。Email: lincanggui@nbu.edu.cn

0 引言

硫系玻璃是指以硫、硒、碲等硫属元素为主,与其它金属或非金属化合形成的一种非晶态材料。因其宽的红外透明窗口(硫化物、硒化物或碲化物玻璃的红外透过范围分别为 0.5~12、1~16 或 2~21 μm),硫系玻璃在 1950 年代被重新认识以后,迅速被作为优质红外光学材料应用于红外系统中^[1-3]。常用的红外镜片材料主要有锗单晶和硅单晶。硅单晶在 1~7 μm 波段具有很好的透光性能,通常用于 3~5 μm 中波红外光学窗口,并不适用红外热成像系统。相较于锗单晶,硫系玻璃对稀缺资源锗的消耗少,成本低。特别是,硫系玻璃的折射率温度系数(dn/dT)与锗单晶相比低一个数量(例如:Ge 在 10.6 μm 的 dn/dT 为 $400 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1[4]}$, As_2Se_3 玻璃为 $32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1[5]}$),成为高性价比无热化红外镜头的理想光学材料之一。

另外,硫系玻璃作为一种无定形材料,与红外晶体材料相比还具有可精密模压成型的优势。加工锗单晶或硒化锌等红外晶体非球面镜片时,基本采用单点金刚石车削,其加工效率低,成本高^[4, 6]。随着非制冷红外探测器技术发展,加之红外热成像民用市场逐步开放,尤其是车载夜视、安防监控等领域的快速发展,对红外硫系玻璃镜片的需求量剧增,迫切需要发展硫系镜片模压成型技术。

21 世纪初以来国内外学者开展了大量的研究工作。2003 年,法国 Umicore 公司 X. Zhang 等率先报道了利用精密模压技术成功制得了球面、非球面、甚至带二元衍射面的硫系镜片^[7]。此后,越来越多研发机构和商业公司加入到硫系镜片精密模压技术研发队伍中,在镜片尺寸、面型精度以及衍射面等方面取得了长足进步^[8-11]。总体而言,模压的硫系镜片口径普遍在 20 mm 以内。国内到目前为止,鲜有硫系镜片精密模压的具体实验研究报道。要获得高质量硫系模压镜片,需要更加深入地认识模压条件对面型精度 PV、表面疵病等因素以及材料物理性质的影响。该工作以目前市面上需求量最大的 As_2Se_3 玻璃为模压基质材料,开展非球面镜片的模压成型实验,研究并优化出 $\Phi 21 \text{ mm}$ 口径硫系镜片的高精密模压工艺参数,制得的非球面镜片满足应用要求,并研究模压前后硫系玻璃基本物理性质的影响,为今后较

大口径非球面硫系镜片的批量制造提供科学数据和参考。

1 实验

模压用的硫系玻璃材料选用宁波大学红外材料及器件实验室生产的 As_2Se_3 玻璃(牌号:NBU-IR5)。根据材料的折射率,设计的硫系镜片如图 1(a)所示,其中一面为非球面,另外一面为球面,非球面的形状曲线由公式(1)确定:

$$z = \frac{y^2}{R \left[1 + \sqrt{1 - (1+K)y^2/R^2} \right]} + Ay^4 + By^6 + Cy^8 + Dy^{10} \quad (1)$$

式中: R 为非球面曲线顶点处曲率半径 ($R_0 = 20.933 \text{ mm}$); K 为圆锥常数; A 、 B 、 C 和 D 为非球面系数。设计要求:镜片模压面 PV 值 $\leq 0.7 \mu\text{m}$ 。硫系玻璃预形体为抛光的双凸面毛坯(如图 1(b)所示)。根据镜片形状,设计、制作并组装了模压装置如图 1(c)所示。

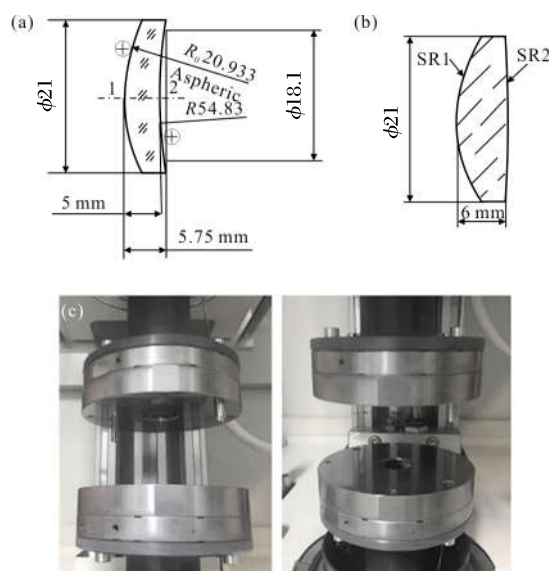


图 1 (a)硫系镜片设计图;(b)预形体设计图;(c)模压装置照片
Fig.1 (a) Design drawing of chalcogenide lens; (b) Design drawing of preform; (c) Photos of pressing moulds

模压实验采用日本东芝公司的 211V 型模压成型机床,模压过程采用高纯氮气保护,整个模压过程约 15 min,具体模压工艺流程如图 2 所示:(1)快速升温至模压温度 T_1 (大于玻璃软化温度 T_s),保温时间 t_1 ;(2)在相同温度 T_2 下开始进行模压,加载压力 P_2 ,持续 t_2 ;(3)将温度降至 T_3 (玻璃转变温度附近),使镜片定型,压力为 P_3 ,持续 t_3 ;(4)使上、下模

型初步分离 (约 1 mm), 释放压力, 并逐步降温至 T_4 , 保温 t_4 时间; (5) 降温至 T_5 , 使模具完全分离 (上模型回到原点), 保温 t_5 时间; (6) 最后, 关闭仪器, 缓慢冷却至室温, 得到模压好的硫系镜片。如图 3 所示, 模压后得到的是与图 1(a) 一致的成型镜片。

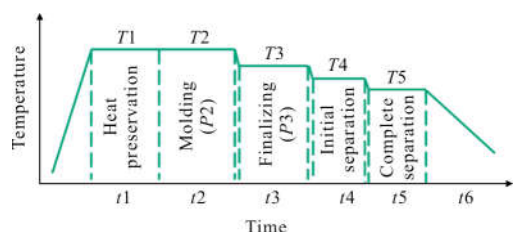


图 2 模压实验流程图

Fig.2 Flow chart of precision molding experiment



图 3 模压后的 As_2Se_3 硫系玻璃镜片

Fig.3 Photos of As_2Se_3 chalcogenide glass lens obtained by precision molding

针对模压成型镜片, 采用日本基恩士三维超景深显微镜(VHX1000)观察样品表面; 采用 Panasonic UA3P 三维检测仪表表征成型镜片的面型精度 PV (符合要求的模压镜片 PV 值要小于 0.7)。

为表征模压处理对硫系玻璃材料本征性质与结

构的影响, 将模压后镜片重新磨抛成平片, 分别利用显微硬度计(上海 MH-3 型)、密度计、分光光度计(国 PerkinElmer Lambda 950)、椭偏仪(美国 J. A. Woollam IR-Vase II) 等设备表征了硫系玻璃模压前后的维氏硬度(Hv)、密度、透过率和折射率等性质的变化。利用示差扫描量热仪(DSC, 美国 TA Q2000)、X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker D2 Phaser)和显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw InVia 型) 分别表征了样品的热学性质与结构的变化。

2 实验结果与分析

2.1 模压参数优化与成型镜片质量

根据牌号 NBU-IR5 的 As_2Se_3 玻璃的转变温度 T_g 和软化温度 T_s 分别为 $185\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $236\text{ }^\circ\text{C}$ ^[5,12], 制定了如表 1 的 8 种模压工艺, 其主要区别在于模压阶段的温度(T_2)与时间(t_2)不同。每种工艺下模压 10 个样品, 对模压后镜片平均 PV 值与表面情况测量, 汇总详见表 1。

由表 1 可知, 模压温度 T_2 较高时, 成型镜片 PV 值较高, 镜片表面疵病较多。如图 4 所示, 在白光下, 镜片表面的亮点是尺寸较大的疵病, 雾状的为尺寸较小的缺陷。造成这类外观疵病的原因是: 在模压温度下, As_2Se_3 玻璃蒸汽压较大, 模压过程中部分蒸汽吸附在模具表面, 从而使分离时在镜片表面留下这类缺陷。因此, 当模压温度 T_2 较高($46\text{ }^\circ\text{C}$)时, 不论模压时间 t_2 长短, 模压后镜片均在中心区域呈现雾状缺陷, 尺寸较大的亮点也较多。这类问题在温度降低后会有所改善。但是, 当模压温度接近软化温度时, 玻璃此时

表 1 模压的关键工艺参数与成型镜片检测结果

Tab.1 Key parameters for molding process and the test results of molded lens

No.	$T_2/^\circ\text{C}$	t_2/s	Aspheric surface PV/ μm	Spherical surface PV/ μm	Surface observation
M1	246	90	14.265 1	11.265 2	Lots of cloud points and bright spots
M2	241	90	8.026 6	5.350 9	Bright spots, less quantity
M3	236	90	6.530 2	2.142 1	Bright spots, large quantity
M4	246	120	6.598 4	3.989 1	Lots of cloud points and bright spots
M5	241	120	4.954 9	2.815 7	Bright spots, less quantity
M6	236	120	5.792 0	2.427 4	Bright spots, large quantity
M7	241	150	4.675 6	2.807 7	Bright spots, less quantity
M8	241	180	5.375 7	2.343 0	Bright spots, less quantity

粘度仍较高,模压过程中容易形成尺寸较大的亮点。

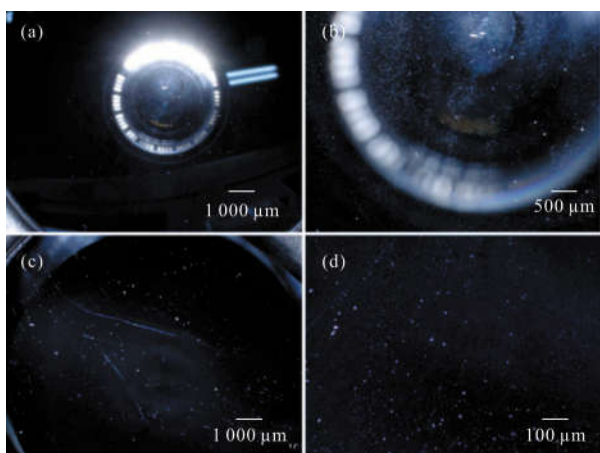


图 4 As_2Se_3 硫系玻璃模压成型镜片(M1 工艺;模压温度 T_2 为 $246\text{ }^\circ\text{C}$,模压时间为 90 s)的显微照片:(a)和(b)为不同放大倍率下非球面(1 面)表面照片;(c)和(d)为不同放大倍率下球面(2 面)表面照片

Fig.4 Micrographs of As_2Se_3 chalcogenide glass lens(M1 method: molding temperature T_2 is $246\text{ }^\circ\text{C}$; dwell time is 90 s): (a) and (b) aspheric surface (face 1) under different amplification factors; (c) and (d) spherical surface (face 2) under different amplification factors

模压镜片 PV 值是指模具与模压镜片面型之间的差值,主要受到高温下模具膨胀以及玻璃形变两方面因素影响。图 5(a)、(b)是按 M4 工艺(T_2 为 $246\text{ }^\circ\text{C}$,模压时间为 120 s)成型的镜片 PV 值检测结果。由表 1 可知,模压温度 T_2 较高($246\text{ }^\circ\text{C}$)时,由于模具与玻璃镜片热膨胀系数差别较大,造成成型镜片的 PV 值较大。M4、M5 和 M6 工艺相比 M1、M2 和 M3 在模压时间 t_2 上延长了 30 s 。从表 1 检测结果可以看出,延长模压时间,对 PV 值有一定程度改善。而且, M5 工艺得到的成型镜片的 PV 值和表面疵病均较好。因此,在后续实验中,将 T_2 设为 $241\text{ }^\circ\text{C}$,研究不同模压时间 t_2 对成型镜片质量的影响。比较 M5、M7 和 M8 的模压结果,可以看到尽管 t_2 参数对成型镜片质量影响不大,但 M7 工艺(T_2 为 $241\text{ }^\circ\text{C}$,模压时间为 150 s)所得镜片 PV 值是最优的。

最终模压成型镜片的面型精度主要取决于冷却过程中透镜的收缩、最终成型阶段造成的应力以及材料的结构弛豫等因素^[13]。由表 1 可知,基于初始模具,目前最优的工艺水平是成型后镜片的非球面 PV 值小于 $5\text{ }\mu\text{m}$,球面 PV 值小于 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。这远远

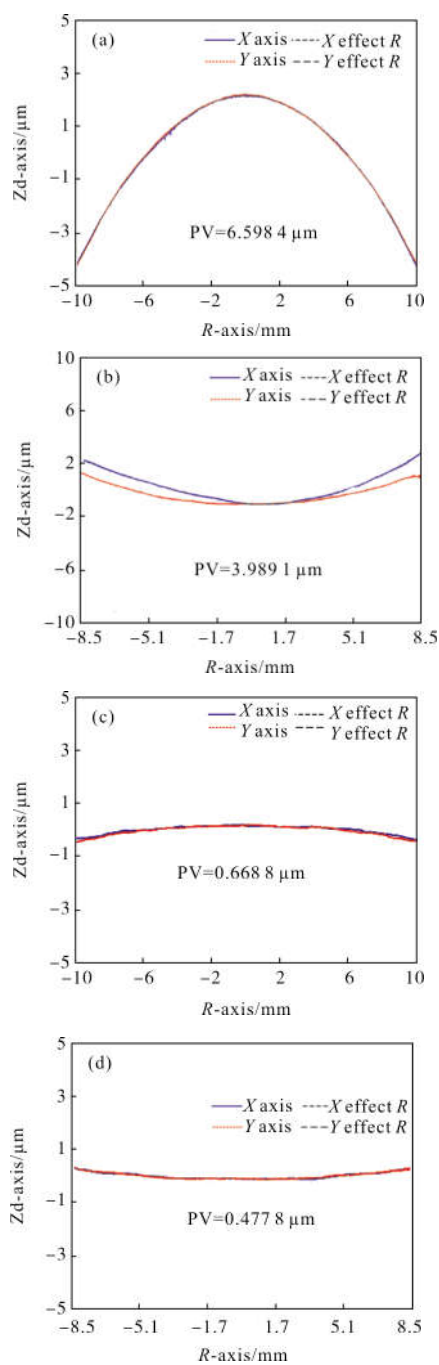


图 5 模压后成型镜片的 PV 值:(a)和(b)为 M4 工艺(T_2 为 $246\text{ }^\circ\text{C}$, t_2 为 120 s)下成型镜片;(c)和(d)为模具修正后 M7 工艺的成型镜片

Fig.5 PV values of molded lens: (a), (b) molded lens obtained by M4 method (T_2 : $246\text{ }^\circ\text{C}$, t_2 : 120 s); (c), (d) molded lens obtained by M7 method with the moulds after compensation correction

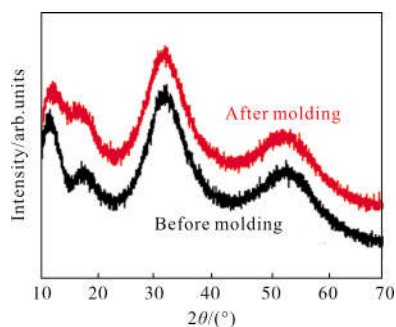
不能满足精密光学镜头的设计要求(本款镜头要求 $PV < 0.7\text{ }\mu\text{m}$)。需要针对优化后的工艺水平,对模具进

行二次补偿修正,通过设计并加工具有一定面型偏差的模具用以补偿模压过程中模具的膨胀量和玻璃形变。图 5(c)、(d)展示的是用补偿修正后模具,以 M7 工艺成型镜片的面型精度。可见,模具补偿修正后非球面 PV 值为 $0.6688\ \mu\text{m}$ (见图 5(c)),球面的为 $0.4778\ \mu\text{m}$ (见图 5(d)),完全满足镜片的设计要求。

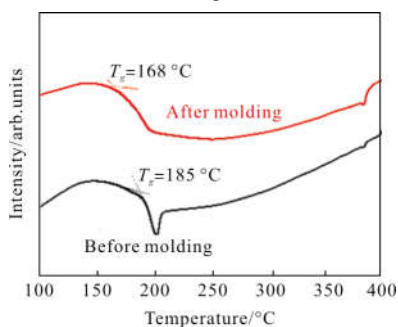
2.2 模压前、后玻璃物性与结构变化

为了研究模压前、后玻璃的物性变化,图 6 是样品的 XRD、DSC、折射率和透过光谱等数据。从图 6(a)(XRD)可以看出,模压前、后的样品均表现出无定形态的非晶衍射包。但是,模压后样品的第二个衍射包($2\theta=17.5^\circ$)有微小变化,这表明模压后 As_2Se_3 玻璃的微观网络结构有一定程度的微调整。从 DSC 曲线(见图 6(b))可以看到,模压过程相当于历经了一次热处理过程,从而使 As_2Se_3 玻璃的可逆热流消失,并导致玻璃转变温度由 $185\ ^\circ\text{C}$ 降到 $168\ ^\circ\text{C}$ 。图 6(c)、(d)分别给出了模压前、后样品的折射率色散曲线和可见-近红外透过光谱。可见, As_2Se_3 玻璃在模压后在短波段折射率色散增大,而长波段变小,样品的整体透过率增大。相关数据详见表 2。

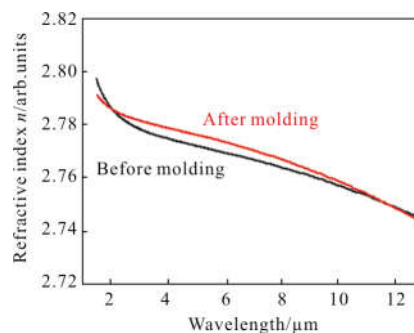
表 2 列出了 As_2Se_3 玻璃在模压前、后的各种物



(a) XRD 图
(a) XRD patterns

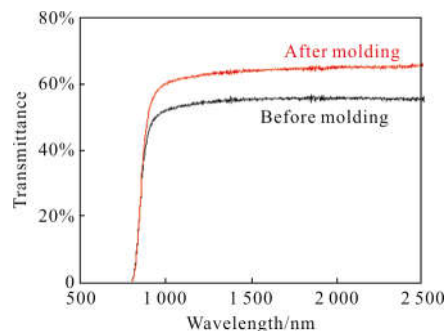


(b) DSC 图
(b) DSC patterns



(c) 折射率色散

(c) Refractive dispersion



(d) 透过率曲线

(d) Transmittance curve

图 6 模压前、后 As_2Se_3 硫系玻璃的物性表征

Fig.6 Physical characterization of As_2Se_3 chalcogenide glasses before and after molding

理性质变化。模压后, As_2Se_3 玻璃的密度、硬度和玻璃转变温度 T_g 降低,最大透过率提高。如图 6(d)所示,模压后样品的可见截止边没有变化,即未对光学带隙造成影响。玻璃的价带顶与导带底没有明显偏移,模压处理没有造成玻璃的缺陷态变化。

图 7 是 As_2Se_3 玻璃模压前、后的拉曼光谱,主峰在 $200\sim 300\ \text{cm}^{-1}$ 之间,主要包含 4 个拉曼振动峰,分别是 227 、 238 、 252 、 $280\ \text{cm}^{-1}$ 。其中,最强的 $227\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼峰归属于 $[\text{As}_2\text{Se}_3]$ 三角锥基团振动, $280\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼峰源于 $[\text{As}_2\text{Se}_3]$ 三角锥基团之间的桥硒键振动^[14-15]。 238 、 $252\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼峰可能归因于玻璃网络中的多硒键或 Se_8 环。如图 7 所示,模压后样品仅在 $252\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼强度略微增强,表明玻璃网络中多硒键或 Se_8 环的数量增多。可见,多硒键或 Se_8 环的增多,导致样品物理性质的较大变化,即密度、硬度和玻璃转变温度 T_g 降低,以及透过率提高。多硒键或 Se_8 环的增多应是由于较高的模压温度使玻璃网络中硒原子重排造成的。

表 2 模压前、后 As₂Se₃ 硫系玻璃的物性变化

Tab.2 Physical properties of As₂Se₃ chalcogenide glasses before and after molding

Sample	Density/g · cm ⁻³	HV/kg · mm ⁻²	T _g /°C	Max trans	Refractive index at 10 μm
Before molding	4.615	142.3	185	55%	2.756 4
After molding	4.586	137.8	168	65%	2.758 2

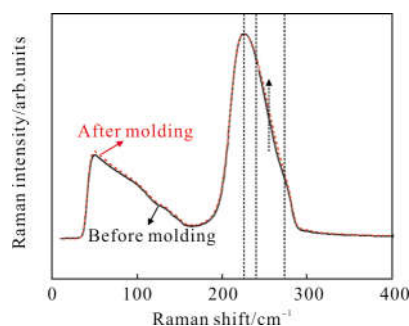


图 7 模压前、后 As₂Se₃ 硫系玻璃的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of of As₂Se₃ chalcogenide glasses before and after molding

3 结 论

文中开展了较大口径 (>Φ20 mm) 硫系玻璃镜片精密模压成型研究, 探讨了模压温度、保持时间对成型镜片的表面疵病及面型精度的影响。通过 8 组工艺制度探索, 得到优化了的 As₂Se₃ 玻璃模压制度: 模压温度为 241 °C, 保持时间为 150 s。在此工艺制度下, 通过模具的补偿修正, 获得了非球面 PV 值为 0.668 8 μm, 球面为 0.477 8 μm, 完全满足镜片设计要求的模压镜片。此外, 利用各类表征技术, 细致研究了模压前、后玻璃样品的物理性质及微观结构的变化。模压后, As₂Se₃ 玻璃的密度、硬度和玻璃转变温度 T_g 降低, 最大透过率提高。通过拉曼光谱研究, 认为较高的模压温度使玻璃网络中硒原子重排, 形成多硒键或 Se_n 环使玻璃体积增大, 结构刚性变弱。可见, 要制作品质良好的 As₂Se₃ 硫系玻璃模压镜片, 不仅要关注模压镜片的表面光洁度、面型精度等镜片质量, 还要注意模压后玻璃的物理性质的变化。研发高质量硫系镜片的精密模压技术, 需要在平衡上述因素之间选择合适的工艺制度。

参考文献:

[1] Wang Jing, Wu Yuehao, Jiang Bo, et al. Application of

chalcogenide glass in designing a long-wave infrared athermalized continuous zoom wide-angle lens [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(3): 0321001. (in Chinese)

[2] Hilton A. Chalcogenide Glasses for Infrared Optics [M]. New York: McGraw-Hill, Inc., 2010.

[3] Chen Guorong, Zhang Xianhua. Development of fine molded chalcogenide glasses for IR night vision [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23: 3-7. (in Chinese)

[4] Nam M, Washer J, Oh J. Breaking the mold: overcoming manufacturing challenges of chalcogenide glass optics [J]. *Photonics Spectra*, 2015, 49: 52-57.

[5] Hasenauer D Vitron. IG6 [OL]. [2019-07-02]. <https://www.vitron.de/IR-Glaeser/vitronprv.seq>.

[6] Cogburn G, Mertus L, Symmons A. Molding aspheric lenses for low-cost production versus diamond turned lenses [C]//SPIE, 2010, 7660: 766020.

[7] Zhang X, Guimond Y, Bellec Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging [J]. *J Non-Crystal Solids*, 2003, 326: 519-523.

[8] Tang Kun, Kong Minghui, Zhu Yongjian, et al. Experimental study on precision molding of small dual aspherical chalcogenide glass lens [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(4): 0418006. (in Chinese)

[9] Nelson J, Scordato M, Schwertz K, et al. Precision lens molding of asphero diffractive surfaces in chalcogenide materials[C]//SPIE, 2015, 9633: 96331L.

[10] Cha D H, Kim H J, Hwang Y, et al. Fabrication of molded chalcogenide-glass lens for thermal imaging applications [J]. *Appl Opt*, 2012, 51: 5649-5656.

[11] Cha D H, Kim H J, Park H S, et al. Effect of temperature on the molding of chalcogenide glass lenses for infrared imaging applications [J]. *Appl Opt*, 2010, 49: 1607-1613.

[12] Laboratory of infared materials and deviecs in Ningbo University. Pilot product [OL]. [2019-07-02]. <http://>

- www.ir-glass.com/index.php/products.html.
- [13] Yi A Y, Jain A. Compression molding of aspherical glass lenses—a combined experimental and numerical analysis [J]. *J Am Ceram Soc.* 2005, 88: 579–586.
- [14] Iovu M, Kamitsos E, Varsamis C P E, et al. Raman spectra of $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ glasses doped with metals [J]. *J Optoelectron Adv M*, 2005, 7: 1217–1222.
- [15] Kovanda V, Vlček M, Jain H. Structure of As–Se and As–P–Se glasses studied by Raman spectroscopy [J]. *J Non-Crystal Solids*, 2003, 326–327: 88–92.