

## 炉料浸泡法制备低羟基含量锗酸盐玻璃

肖卓豪, 陈媛媛, 左成钢, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以 $\text{CCl}_4$ 为除水剂, 采用炉料浸泡处理工艺制备 $40\text{GeO}_2\text{-}30\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{BaO}\text{-}6\text{CaO}\text{-}6\text{MgO}$ 光学玻璃, 研究该工艺对锗酸盐玻璃的红外透过性能以及析晶行为的影响。结果表明, 锗酸盐玻璃中OH吸收峰位于 $3\ 338\ \text{cm}^{-1}$  ( $3.0\ \mu\text{m}$ )附近, 通过Gauss分解将其分解为5个单峰并分别对其进行分析, 认为锗酸盐玻璃中羟基振动频率的红移是由氢键强度变弱引起的。红外光谱分析表明, 采用普通工艺制备的锗酸盐玻璃OH吸收系数为 $1.71\ \text{cm}^{-1}$ , 而处理后玻璃OH吸收系数减少至 $0.25\ \text{cm}^{-1}$ 。对样品的DTA与XRD分析表明, 采用新工艺制备的玻璃中由于残留氯离子的存在, 起到成核剂的作用, 降低玻璃的析晶温度, 提高玻璃的析晶速率。氯化物的引入使得玻璃中晶粒形貌由岛状转变为板状, 提高玻璃的析晶程度。

**关键词:** 锗酸盐玻璃; 红外透过率; 析晶行为; OH吸收; 炉料浸泡工艺

中图分类号: TB 321

文献标识码: A

## Low OH content germanate glass prepared by batch soaking process in $\text{CCl}_4$

XIAO Zhuo-hao, CHEN Yuan-yuan, ZUO Cheng-gang, LU An-xian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:**  $40\text{GeO}_2\text{-}30\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6\text{BaO}\text{-}6\text{CaO}\text{-}6\text{MgO}$  glass was prepared by using batch soaking process with  $\text{CCl}_4$  as dehydration agent. The influence of this process on the infrared transmittance and crystallization behavior of the germanium glass was investigated. The results show that the infrared spectra contains a single band at approximately  $3\ 338\ \text{cm}^{-1}$  for the germanate glass. This broad absorption band is deconvoluted into five bands and some possible reasons for each band have been given. The absorption coefficient of hydroxyl in the germanate glass prepared by conventional melt quenching technique is  $1.71\ \text{cm}^{-1}$  while that of the one prepared by batch soaking process in  $\text{CCl}_4$  is  $0.25\ \text{cm}^{-1}$ . The analyses of DTA and XRD indicate that the glass prepared by batch soaking process crystallizes at lower temperature and has bigger crystallization rate for the residual chlorine acting as a nucleation agent in the interspaces of the glass network structure. The SEM images show that the residual chlorine promotes the formation of crystallite and changes the shape of the crystallite cluster.

**Key words:** germanate glass; infrared transmittance; crystallization; OH absorption; batch soaking process

锗酸盐玻璃是一类重要的光学玻璃, DENNIS和LAUBENGAYER<sup>[1]</sup>于1926年首次报道了氧化锗玻璃的制备及其性能, 并根据其良好的红外与可见光的透过性, 预言其在光学系统中具有广泛的应用前景。近年来, 随着人们对红外探测领域研究的不断深入, 锗

酸盐玻璃优良的红外透过性能被重新关注, 锗酸盐玻璃相对于其他透红外材料具有制备简单、成形容易、化学稳定性好、抗热震性能优良、红外透过波段宽、透过率高等优点, 在红外监视、红外摄影、红外跟踪等领域广泛使用, 尤其在红外火炮控制系统和红外航

空摄影系统中有着不可替代的作用。

玻璃结构中的羟基是影响玻璃性能的主要杂质之一, 玻璃中水的存在使得玻璃的性能发生一系列变化。不同研究表明, 水的存在导致玻璃粘度变小<sup>[2]</sup>、软化温度变低<sup>[3]</sup>、化学稳定性变差<sup>[4]</sup>、折射率变低、密度变小、弹性模量变小, 静态疲劳寿命缩短, 同时使玻璃的介电损耗与介电常数增大、热膨胀系数升高、晶化速率提高、结构松弛速率增大等变化。此外, 玻璃结构中的羟基会使玻璃在近红外区域附近产生强烈的吸收, 并与玻璃网络结构中的其他成分产生复杂的泛音吸收, 严重影响光学系统的光学性能。

为了消除或减轻玻璃结构中水的存在对玻璃性能的影响, 研究者们采用了多种除水工艺, 主要有反应气氛法(Reaction atmosphere process, RAP<sup>[5-8]</sup>)、鼓入干空气法<sup>[9-10]</sup>、真空熔制法<sup>[9, 11]</sup>、添加氟化物法<sup>[9-10, 12-14]</sup>以及高温热处理法<sup>[15]</sup>等。目前商用低水含量的玻璃主要采用反应气氛法工艺处理, 即在熔制过程中通入干燥气体, 并由气体携带某种比较有效的除水剂, 如  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{POCl}_3$  或  $\text{SOCl}_2$  等<sup>[16]</sup>。

$\text{CCl}_4$  是一种在玻璃研究与生产中广泛使用的除水剂。YANG 等<sup>[8]</sup>使用反应气氛法研究掺  $\text{Er}^{3+}$  磷酸盐激光玻璃, 使玻璃中 OH 基团的消光系数从  $15.39/\text{cm}$  减少到  $0.28/\text{cm}$ 。ZHAI 等<sup>[17]</sup>通过往掺  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  凝胶中加入  $\text{CCl}_4$  浸泡处理的方法, 使玻璃中 OH 含量由  $150 \times 10^{-6}$  降低至  $10 \times 10^{-6}$ ; WANG 等<sup>[18]</sup>在干硅凝胶中加入  $\text{CCl}_4$  后再进行热处理, 成功降低了玻璃中的 OH 含量。MARTUCCI 等<sup>[19]</sup>、SOKOLNICKI 等<sup>[20]</sup>和 LI 等<sup>[11]</sup>采用  $\text{CCl}_4$  作为除水剂, 均取得了良好的除水效果。

目前几乎所有有关于玻璃结构中水对玻璃性能影响的研究都是基于硅酸盐系统进行的, 对锆酸盐系统的关注重点在于与“锆反常”<sup>[21-22]</sup>有关的玻璃结构的研究, 水对锆酸盐玻璃结构以及性能的影响少有报道。

本文作者以锆酸盐为研究对象, 采用炉料浸泡法(BSP, Batch soaking process)利用  $\text{CCl}_4$  对玻璃原料进行浸泡处理, 通过对锆酸盐玻璃进行透红外光谱分析、差热分析以及晶化行为分析来评价该工艺对锆酸盐玻璃的除水效果以及对玻璃微观结构与性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 工艺改进

图 1 所示为炉料浸泡法的示意图。将作为除水剂的  $\text{CCl}_4$  缓慢倒入已混合均匀的炉料中, 直到所有炉料浸泡在  $\text{CCl}_4$  液体中, 静置于干燥通风环境中 10 min

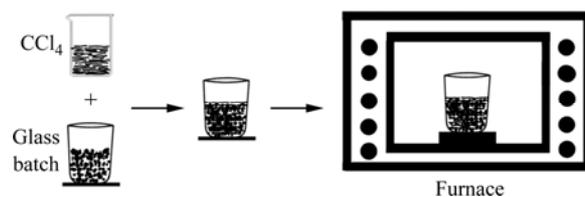
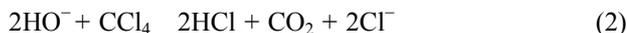


图1 炉料浸泡(BSP)除水工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for BSP

后, 将其放入低温马弗炉中, 同时保持通风环境以排除  $\text{CCl}_4$  的分解产物, 将电炉缓慢升温至  $600^\circ\text{C}$  并保温 1 h 后将炉料转移至高温硅钼棒电炉中继续升温至目标温度使玻璃融化。

炉料浸泡法除水工艺中的相关反应方程式如下:



在以上反应中, 由于  $\text{CCl}_4$  的浓度远远大于  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{OH}^-$  的浓度, 因此可以认为在反应过程中其浓度不变。随着反应的进行, 原料中  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{OH}^-$  的含量逐渐减少, 直到原料中  $\text{H}_2\text{O}$  含量与环境中的水汽含量达到动态平衡。由反应气氛除水法可知, 敞开环境下所熔制玻璃中羟基含量有一个最低值, 即当玻璃熔体中羟基含量与环境中的水汽含量达到动态平衡时达到最低。因此, 从理论上说, 炉料浸泡法与反应气氛法具有相似的除水效果。

### 1.2 玻璃熔制

玻璃组成按  $40\text{GeO}_2$ - $30\text{SiO}_2$ - $12\text{Al}_2\text{O}_3$ - $6\text{BaO}$ - $6\text{CaO}$ - $6\text{MgO}$  配比(摩尔分数, %)。 $\text{GeO}_2$  采用云南鑫园锆业有限公司的 5 N 试剂为原料, 其他的均采用分析纯试剂。将所选择的原料过  $149\ \mu\text{m}$  孔径筛后, 按上述摩尔组成计算配方并准确称量各物质共 200 g, 混合均匀后置于高速行星球磨机上进行球磨 10 h, 将球磨好后的原料平均分为两部分, 分别装入两个刚玉坩埚, 标记为 A 和 B。

其中试样 A 采用普通工艺熔制, 试样 B 采用炉料浸泡法熔制。熔制过程中两试样皆先在  $600^\circ\text{C}$  马弗炉中处理 1 h, 然后将两试样移至高温硅钼棒电炉中升温至  $1580^\circ\text{C}$  熔制并保温 3 h, 待玻璃熔化均匀后, 将其倒入预热的铸铁模具中成型, 随后放入马弗炉中于  $600^\circ\text{C}$  下退火, 保温 2 h 后关闭马弗炉电源, 样品随炉冷却。制得无明显气泡无可见条纹的透明玻璃。

### 1.3 结构与性能测试

#### 1.3.1 红外吸收光谱分析(IR)

用低速金刚石切片将试样切割成 15 mm × 15 mm × 3 mm 块状, 然后采用 240 号 SiC 砂纸磨平, 再用 0.06 μm 氧化铈泥浆进行抛光处理, 最终获得具有光学镜面效果的试样。将试样分别在美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 900UV/VIS/NIR 光谱仪以及 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus FT-IR 光谱仪上测试以获得 400 /cm 至 10 000 /cm 波段范围的红外透过光谱。

### 1.3.2 差热分析(DTA)

在 TAS100 型热分析仪上测定其 DTA。测试条件为: 升温速率 10 /min。测试温度范围 25~1 000 。

### 1.3.3 X 射线衍射分析(XRD)

采用日本理学公司生产的 3014 型 X 射线分析仪测定各晶化试样的 X 射线衍射谱。试样取粉末状, 由玛瑙研钵磨制而成, 过 149 μm 孔径筛。

### 1.3.4 扫描电子显微分析(SEM)

试样表面磨平抛光后在 4%HF 溶液浸泡 80 s, 经清洗、干燥和表面喷金处理后在 X-650 型扫描电子显微镜上观察样品的显微结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BSP 处理对玻璃红外吸收的影响

BSP 法对所研究锆酸盐玻璃红外透过性能的影响如图 2 所示。由图可知, 试样 A 和 B 在所测试波长范围内有较高的红外透过率, 主体部分透过率大于 80%, 截止波长大于 5 μm。两试样都在 3 338 /cm 附近有显著的吸收峰, 显然该吸收峰是由于玻璃中所含水及 OH 造成的, 但该吸收峰的位置与以往所报道的稍有

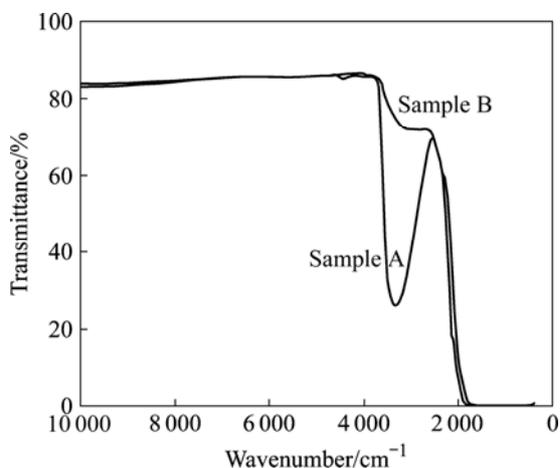


图 2 试样的红外透过率曲线

Fig.2 IR absorption profile of samples A and B

不同。HOSONO等<sup>[23]</sup>研究了Na<sub>2</sub>O(摩尔分数)含量分别为 0%、5%、28%的锆玻璃, 发现纯氧化锆玻璃的OH吸收峰位于 3 550 /cm处; 随Na<sub>2</sub>O含量的增加, 当其为 5%时吸收峰位置为 3 300 /cm, 当其为 28%时吸收峰位置分别在 2 800 和 2 350 /cm处。HALL等<sup>[24]</sup>研究发现当Na<sub>2</sub>O含量为 0~10%时, 锆酸盐玻璃的OH吸收峰位置由 3 560 /cm逐渐移动至 3 450 /cm; 当Na<sub>2</sub>O含量超过 10%时, 2 800 和 2 350 /cm处出现新的吸收峰。本实验所研究锆酸盐玻璃虽然不含碱金属氧化物, 但有较高含量的碱土金属氧化物, 然而在 2 800 /cm和 2 350 /cm处并未出现明显吸收峰。为便于分析, 将图 2 中的吸收峰进行Gauss分解, 其分解后的结果如图 3 所示。

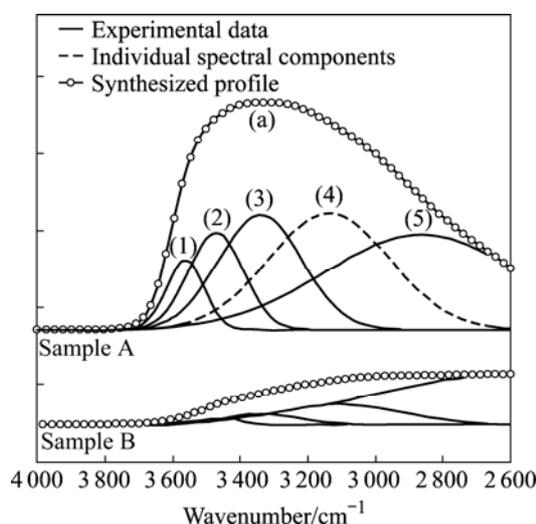


图 3 OH 吸收峰的高斯分解

Fig.3 Spectral deconvolution of IR absorbance of samples A and B: (a) 3 338 /cm; (1) 3 560 /cm; (2) 3 473 /cm; (3) 3 340 /cm; (4) 3 138 /cm; (5) 2 859 /cm

试样A在 3 338 /cm处的吸收峰被分解为 3 560、3 473、3 340、3 138 和 2 859 /cm共 5 个Gauss峰。每个峰的形成原因如图 4 所示。3 560 /cm处的吸收峰可认为是锆酸盐玻璃中的自由OH基团(Fig.4(a)), 其与硅酸盐玻璃中的OH基团在 3 672 /cm处产生的吸收峰一致<sup>[24]</sup>。根据PLOTNICHENKO等<sup>[25]</sup>的前期研究, 可以认为本实验中 3 473 /cm至 3 138 /cm之间的吸收峰归结于氢键与OH基团的不同结合方式所产生, 其中 3 473 /cm与 3 340 /cm处的吸收峰都为OH基团中的氢与锆酸盐玻璃结构中的非桥氧键合产生, 前者的非桥氧由于水分子的存在而导致网络断裂形成(Fig.4(b)), 后者的非桥氧由于引入碱土金属氧化物形成(Fig.4(c)); 而 3 138 /cm处的吸收峰为两个OH基团之间氢键的相互键合形成(Fig.4(d))。至于 2 859 /cm

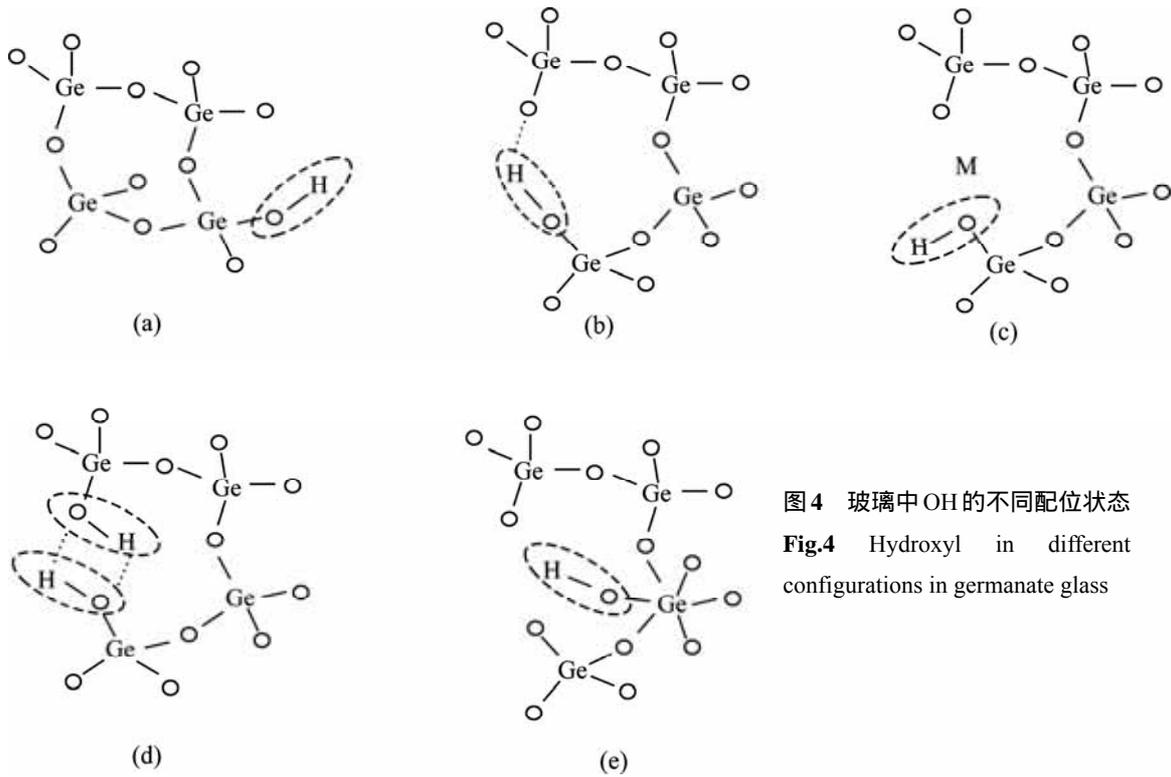


图 4 玻璃中 OH 的不同配位状态  
Fig.4 Hydroxyl in different configurations in germanate glass

处的吸收峰,目前在锗酸盐玻璃中尚未见有文献报道。MCMILLAN等<sup>[26]</sup>和ENGHOLM等<sup>[27]</sup>在分析石英玻璃的IR和Raman光谱后,认为氢键强度的弱化是导致羟基红外吸收光谱红移的原因。由于硅酸盐与锗酸盐玻璃在结构上的相似性,可以认为锗酸盐玻璃中羟基振动频率的红移是氢键强度变弱引起的,因此 2 859 /cm 处的吸收峰应当是锗酸盐玻璃结构中强度很弱的氢键所产生的。由于锗酸盐玻璃具有“锗反常”<sup>[21-22]</sup>现象,当玻璃中网络修饰离子含量达到一定比例时,Ge的配位状态由四配位变为六配位<sup>[22, 28-29]</sup>,Ge—O键长变长,键的强度降低。此时玻璃中的OH 基团中的氢若与联系弱的高配位的Ge—O键中的氧形成氢键,就有可能生成强度很弱的氢键(Fig.4(e))。

试样 B 的 OH 吸收峰经 Gauss 分解后,其在 3 560、3 473、3 340 和 3 138 /cm 处的峰已基本消失,2 859 /cm 处的峰成为主要吸收峰。说明经 BSP 方法处理的玻璃结构中 OH 基团含量已相当少,只剩下极少部分强度很弱的氢键。

利用 Lambert-Beer 定律可以从图 3 中计算出两试样的 OH 含量。但是缺乏关于锗酸盐玻璃中 OH 吸收峰消光系数的相关数据,无法准确算出玻璃中 OH 含量。为了便于比较,此处利用 3 338 /cm 处的吸收系数  $\alpha(\text{OH})$  的大小表征玻璃中 OH 浓度的高低。

$$\alpha(\text{OH}) = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (3)$$

式中  $L$  为玻璃样品的厚度, cm;  $T_0$  为玻璃基质的透过率,  $T$  为玻璃在 3 338 /cm 处的透过率。由式(3)可得:  
 $\alpha(\text{OH})_A = 1.71 / \text{cm}$ ,  $\alpha(\text{OH})_B = 0.25 / \text{cm}$ 。

可见, BSP 处理工艺能够有效减少锗酸盐玻璃中的 OH 含量, 未经 BSP 处理的玻璃 OH 吸收系数  $\alpha(\text{OH})$  约为 1.71 /cm, 而处理后玻璃 OH 吸收系数  $\alpha(\text{OH})$  减少至 0.25 /cm, OH 吸收峰红外透过率从 26.28% 提高到 72.41%。

## 2.2 BSP 处理对玻璃晶化行为的影响

图 5 所示为锗酸盐玻璃的 DTA 对比曲线。除几个局部地方之外,图中两 DTA 曲线基本相似。未经 BSP 处理的试样 A 的转变温度为 641 , 756 时试样开始析晶,到 783 时达到析晶峰值温度;经 BSP 处理后的试样 B 的转变温度为 620 , 732 时开始析晶,析晶峰值温度为 779 。通过对比得知,经 BSP 处理后玻璃的转变温度与析晶温度都降低了大约 20 , 而析晶峰值温度基本没有变化。

参考文献表明,玻璃中 OH 的存在将降低玻璃的网络连接程度从而使玻璃的析晶温度降低<sup>[2]</sup>。本实验中经 BSP 处理的试样 B 其 OH 含量比未 BSP 处理的

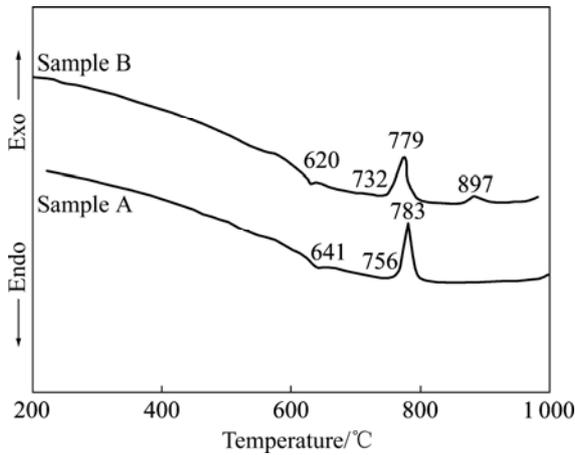


图5 试样的DTA曲线

Fig.5 DTA curves of glass samples

试样A的OH含量大大降低，在同等情况下试样B的析晶温度应当比试样A的析晶温度高，这和DTA测试的实际结果恰好相反。这说明经BSP处理后两试样除OH含量不同之外，还存在其他影响玻璃结构与性能的因素。从图5中两玻璃试样的DTA曲线可以看出，经BSP处理后，试样B在897出现了一个新的放热峰，这表明在试样B中有新的晶相析出。文献表明，氯化物具有促进玻璃析晶的作用<sup>[12]</sup>。由于试样B的原料经过CCl<sub>4</sub>浸泡处理，由式(2)可知，在CCl<sub>4</sub>浸泡原料过程中将有氯离子残留在原料中，残留的氯进入玻璃的网络空隙中，玻璃在升温过程中氯以异相或杂质形式成核，从而促进玻璃析晶，降低玻璃的析晶温度，这和氟化物促进玻璃析晶的机理相似<sup>[30]</sup>。氯离子的存在使得玻璃在升温过程中出现新的晶相，但是由于其残留量很少，所以在DTA测试中相对应的放热峰不明显。

为了探讨BSP工艺对玻璃晶化行为的影响，分别对两种试样在不同温度下进行热处理，并对其进行XRD分析。图6所示为试样在730的形貌，两种试样在730时皆有轻微变形，但试样A仍然保持半透明，试样B已基本失透，说明试样B的晶化程度比试样A的要高。

图7(a)所示为试样在730的XRD谱。由图可见，试样A虽然没有明显的衍射峰，但也没有出现玻璃态标准的散射峰，说明试样A虽未整体晶化，但玻璃中已有晶核析出；试样B出现了明显的析晶峰，与标准PDF衍射卡(19-0015)对比得知，此析出晶体为锆铝氧化物(Ge<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)。两试样XRD谱的区别说明经BSP处理后的试样其析晶温度有所降低。这和对图6的分析一致。

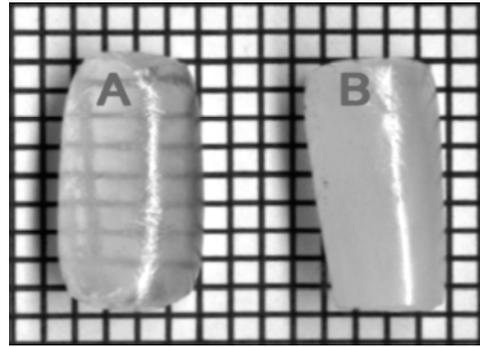


图6 730 保温1h后的样品形貌

Fig.6 Photograph of glass samples at 730 for 1 h

试样在750时的XRD谱如图7(b)所示，试样A中出现了明显的衍射峰，峰的位置与强度与试样B基本一致；而试样B在750的衍射图谱与其在730的衍射图没有明显区别。表明试样A中晶核已长大，而B试样中晶粒尺寸和晶相种类没有明显变化。继续升温至800时，试样A和B中都出现了新的晶相MgGeO<sub>3</sub>(图7(c))，而试样B还出现了另外一种晶相BaMgSi。随着温度升高至900(图7(d))，试样A中也析出了与试样B相同的晶相BaMgSi。从图7中可以看出，随着温度不断升高，两试样中逐渐有新的晶相生成，但新晶相在试样B中的生成的温度都要比在试样A中的低。

在两试样的DTA曲线图中(图5)，试样B比试样A在900附近多出一个微弱的放热峰，表明试样B有新的晶相析出，然而在图7(d)中没有发现与试样A不同的析晶峰，但这并不表示试样B中没有新的晶相生成。由上面分析知道，残留在玻璃网络结构之外的氯在玻璃升温过程中起到了成核剂的作用，降低了玻璃的析晶温度，提高了玻璃的析晶速度，但是由于残留在玻璃中的氯含量很少，所以含有氯化物的晶相在玻璃中的含量很低，晶粒尺寸可能尚未长大到能够被X射线衍射所能够检测到的相干尺寸范围，所以XRD图谱上没有出现其衍射峰。

### 2.3 SEM分析

图8和9所示分别为两种试样经730处理1h后的扫描电子显微镜照片。由图可见，两图中晶粒都呈球状，粒径在50~80nm之间。对于未经过BSP处理的试样A，晶粒之间相互连接成岛状，岛状晶粒彼此隔离，孤立于基体之中，样品中晶体所占比例较低，玻璃相较多，表明结晶程度低，结晶不够完全。经BSP处理的试样B中晶粒相互连接成板块状，板块

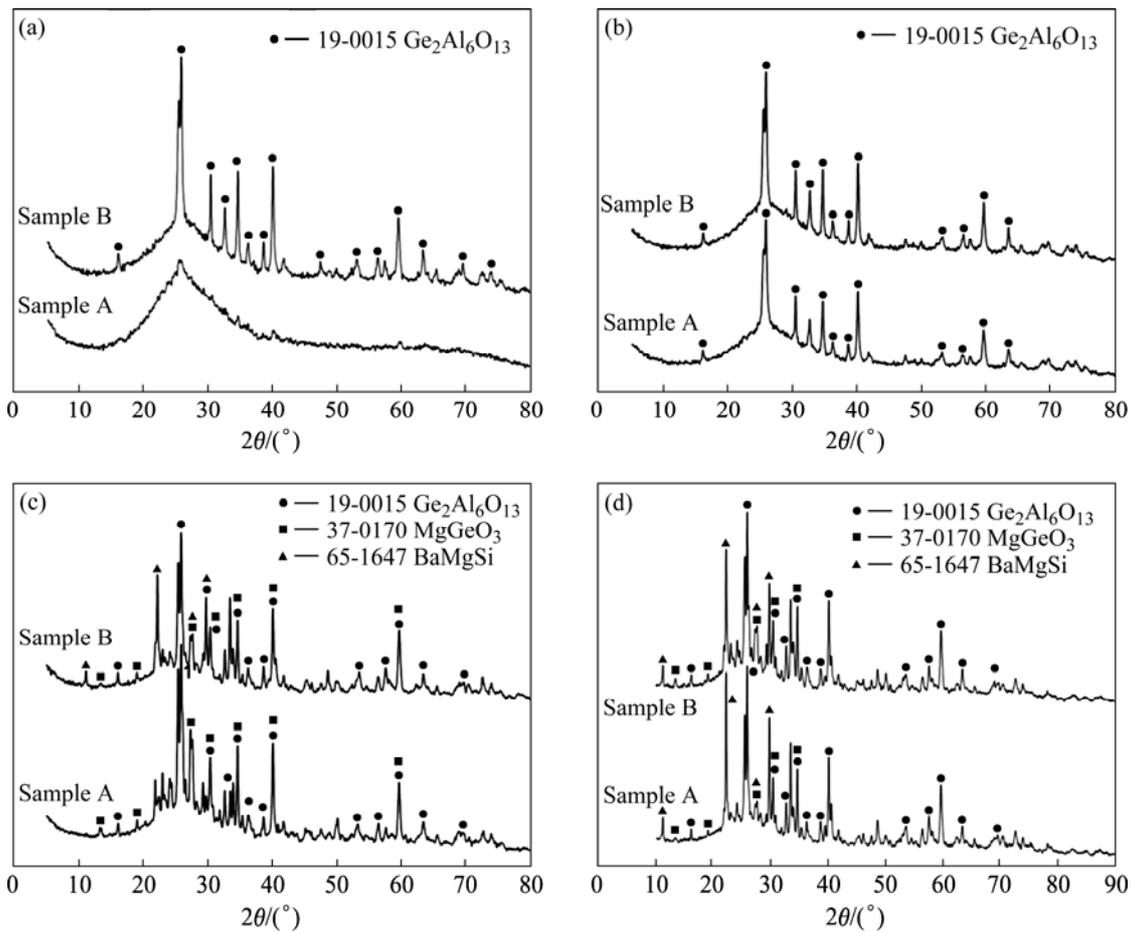


图 7 试样在不同热处理条件下的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of glass samples under different thermal condition: (a) 730 °C, 1 h; (b) 750 °C, 1 h; (c) 800 °C, 1 h; (d) 900 °C, 1 h

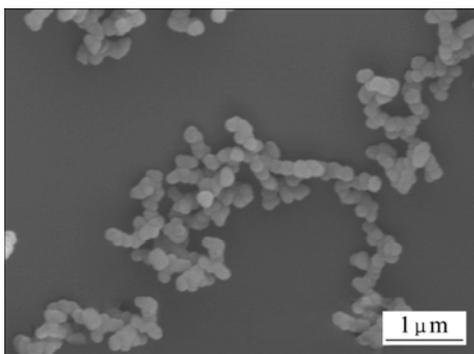


图 8 试样 A 经 730 °C 保温 1 h 后的 SEM 照片

Fig.8 SEM photograph of sample A at 730 °C for 1 h

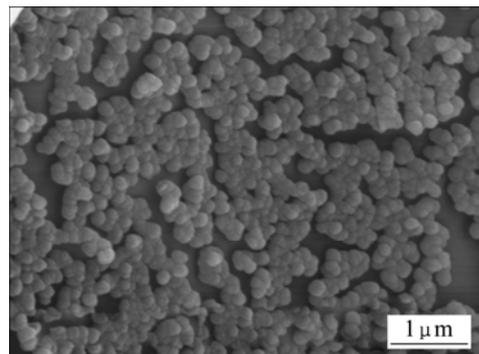


图 9 试样 B 经 730 °C 保温 1 h 后的 SEM 照片

Fig.9 SEM photograph of sample B at 730 °C for 1 h

与板块之间相互毗邻, 连成一个整体。样品中晶体所占比例较多, 玻璃相相对很少, 表明结晶程度较高, 结晶已比较完全。从以上比较中可以看出, 经过 BSP 处理后, 氟化物的引入虽然没有改变单个晶粒的尺寸, 但改变了晶粒之间的连接方式, 使得玻璃中析出晶粒增多, 增加了玻璃的结晶程度。表明氟化物能够促进

玻璃中晶体的析出, 提高晶体的生成速率。这与 HAN 等<sup>[30]</sup>的研究结果一致。

### 3 结论

1) 通过对玻璃炉料进行  $\text{CCl}_4$  浸泡处理, 能够有效

降低玻璃中OH含量,提高玻璃对红外光的透过率,使锆酸盐玻璃中OH吸收系数从  $1.71 \text{ /cm}$ 减少至  $0.25 \text{ /cm}$ 。

2)  $\text{CCl}_4$ 对残留在锆酸盐玻璃中的不同形式的羟基具有不同的脱水作用,其中对自由羟基脱水能力最强,对与高配位锆成键的羟基脱水能力较弱。

3) 玻璃原料经 $\text{CCl}_4$ 浸泡处理后,残留在玻璃中的氯离子能够起成核剂的作用,降低玻璃的析晶温度,提高晶体的生长速率,同时改变晶粒之间的连接方式,使得玻璃中晶粒由孤岛状变成板块状。

## REFERENCES

- [1] DENNIS L M, LAUBENGAYER A W. Germanium XVII: Fused germanium dioxide and some germanium[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1926, 30(11): 1510-1526.
- [2] JEWELL J M, SPESS M S, SHELBY J E. Effect of water concentration on the properties of commercial soda-lime-silica glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(1): 132-135.
- [3] CURRIER N W, SEVERRDIA A G, TOTTEN G A. Determination of the variation in the water content across the wall of a fused-silica crucible by transmission Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Applied spectroscopy, 1988, 42(6): 1125-1127.
- [4] FANDERLIK J. Silica glass and its application[M]. Amsterdam: Elsevier, 1991.
- [5] 干福熹. 现代玻璃科学技术[M]. 上海: 上海科技出版社, 1990.  
GAN Fu-xi. Modern glass science and technology[M]. Shanghai: Shanghai Science Press, 1990.
- [6] 杨刚峰. 掺钕磷酸盐玻璃性质及除水工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2004.  
YANG Gang-feng. Removal of OH groups in  $\text{Er}^{3+}$  doped phosphate glasses by reaction atmosphere process[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2004.
- [7] EBENDORFF-HEIDPRIEM H, SEEBER W, EHRT D. Dehydration of phosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, 163(1): 74-80.
- [8] YANG G F, ZHANG Q Y, ZHAO S Y, DENG Z D, YANG Z M, JIANG Z H. Dehydration of  $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses using reactive agent bubble flow method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006, 352(8): 827-831.
- [9] KOBAYASHI K. Recovery of hysteresis capacitance-voltage curves of MOS capacitors passivated with bubbled fluoride-containing glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 49-53.
- [10] KOBAYASHI K, SASAKI H. Visible rays cutoff and infrared transmission properties of  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$  glass systems[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(5): 637-639.
- [11] LI W, WILLEY R J. Stability of hydroxyl and methoxy surface groups on silica aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 212(2/3): 243-249.
- [12] 冯明良, 郭利娅. 氟和氯在玻璃生产中的应用[J]. 玻璃, 2002, 165(6): 22-24.  
FENG Ming-liang, GUO Li-ya. The application of fluoride and chloride in glass production[J]. Glass, 2002, 165(6): 22-24.
- [13] 曹国喜, 胡和方, 干福熹.  $\text{BaF}_2$ 替代 $\text{BaO}$ 对钽镓锆酸盐玻璃光学性质的影响[J]. 光学学报, 2005, 25(1): 72-76.  
CAO Guo-xi, HU He-fang, GAN Fu-xi. Effect of  $\text{BaF}_2/\text{BaO}$  substitution on the optical properties of barium gallogermanate glass[J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(1): 72-76.
- [14] 袁新强, 范有余, 曹国喜, 胡和方. 透红外大尺寸氟化物玻璃研究[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(6): 752-755.  
YUAN Xin-qiang, FAN You-yu, CAO Guo-xi, HU He-fang. Oxyfluoride glass transmitting middle-infrared with large bulk[J]. Infrared and Laser Engineering, 2005, 34(6): 752-755.
- [15] 周永恒. 石英玻璃及原料中羟基的研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2002.  
ZHOU Yong-heng. Study on hydroxyl in quartz glass and quartz raw materials[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2002.
- [16] 杨钢锋, 赵三银, 邓再德, 孙家森, 姜中宏. 掺钕磷酸盐玻璃反应气氛法除水的研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1083-1088.  
YANG Gang-feng, ZHAO San-yin, DENG Zai-de, SUN Jia-sen, JIANG Zhong-hong. Removal of OH groups in  $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses by reaction atmosphere process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(5): 1083-1088.
- [17] ZHAI Ji-wei, SHEN Bo, YAO Xi, ZHANG Liang-ying. Preparation and spectral properties of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped silica-based glasses prepared by the sol-gel process[J]. Ceramics International, 2002, 28(7): 737-740.
- [18] WANG L H, TSAI B J. The sintering and crystallization of colloidal silica gel[J]. Materials Letters, 2000, 43(5/6): 309-314.
- [19] MARTUCCI A, BRUSATIN G, GUGLIELMI M, STROHHÖFER C, FICK J, PELLI S, RIGHINI G C. Fabrication and characterization of Sol-Gel  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  erbium-doped planar waveguides[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1/3): 535-539.
- [20] SOKOLNICKI J, URBASK B, LEGENDZIEWICZ J. Investigation of Er, Er:Yb and Er:Tm systems in silica sol-gels[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 300/301: 450-455.
- [21] HENDERSON G S. The germanate anomaly: What do we know?[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(18/21): 1695-1704.
- [22] OSAKA A, JIANRONG Q, MIURYA Y, TAKESHI Y. EXAFS of

- germanium in glasses of the  $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$  system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 191(3): 339–345.
- [23] HOSONO H, ABE Y. Temperature dependence of infrared absorption spectra of hydroxyl groups in soda germanate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(1): 44–48.
- [24] HALL M M, SHELBY J E. Water diffusion and solubility in alkali germanate[J]. *Phys Chem Glasses*, 2004, 45(5): 283–290.
- [25] PLOTNICHENKO V G, SOKOLOV V O, MASHINSKY V M, MASHINSKY V M, SIDOROV V A, GURYANOV A N, KHOPIN V F, DIANOV E M. Hydroxyl groups in germania glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 296(1/2): 88–92.
- [26] MCMILLAN P F, REMMELE R L. Hydroxyl sites in  $\text{SiO}_2$  glass: A note on infrared and Raman spectra[J]. *American Mineralogist*, 1986, 71(5/6): 772–778.
- [27] ENGHOLM J R, HAPPEK U, SIEVERS A J. Observation of site-dependent relaxation of the OH vibrational stretch mode in fused silica[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 249(5/6): 387–391.
- [28] HANNON A C, MARTINO D D, SANTOS L F, ALMEIDA R M. A model for the Ge—O coordination in germanate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(18/21): 1688–1694.
- [29] WANG M C, WANG J S, HON M H. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  addition on the properties and structure of germanate glass[J]. *Ceramics International*, 1995, 21(2): 113–118.
- [30] 韩 陈, 郭兴忠, 杨 辉, 宋芳芳, 陈明行. 含氟和磷  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系玻璃的析晶机理[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(6): 717–722.
- HAN Chen, GUO Xing-zhong, YANG Hui, SONG Fang-fang, CHEN Ming-xing. Crystallization mechanism of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass containing fluoride and phosphide[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(6): 717–722.

(编辑 何学锋)