

稀土光学玻璃着色的研究

林玉珍 贵长起 吕桂兰

摘要 本文系统地测定了第一过渡金属 (Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mn等) 离子和稀土 (Ce, Pr, Nd, Sm等) 着色离子在 B_2O_3-BaO , $B_2O_3-La_2O_3-BaO$, $B_2O_3-BaO-SiO_2$, $B_2O_3-BaO-SiO_2-La_2O_3$ 及氟磷等系统玻璃中的吸收光谱。比较了各种着色离子对不同系统玻璃的着色情况。阐述了3d轨道部分填充的过渡金属离子及具有4f壳层受5s, 5p电子层屏蔽的Ce, Pr, Nd, Sm离子在玻璃中的着色机理。并讨论了玻璃生成体 B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} 阳离子及网络外体离子 La^{3+} , F^- 对玻璃着色的影响。最后提出了稀土玻璃中稀土杂质含量的允许值。

一、前言

过渡金属离子对不含稀土氧化物的无机玻璃着色的研究已有很长的历史^[1-5]。三价稀土离子在玻璃中的吸收光谱曾有过报导, Vickery与Sedleck⁽⁶⁾测定了 Nd^{3+} , Pr^{3+} 在磷酸盐玻璃中的吸收光谱。Dogg与West⁽⁷⁾测定了 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} 在可见光区域的吸收光谱。干福熹等⁽⁸⁾系统地测定了从 Ce^{3+} 到 Yb^{3+} 共12种三价稀土离子在硅酸盐玻璃中的光谱。关于稀土光学玻璃着色研究的报告较少。E. И. ГАЛАХТ⁽⁹⁾测定了部分稀土离子和过渡金属离子在含5% (重量) La_2O_3 的硼酸盐玻璃中的吸收光谱; 泉谷彻郎⁽¹⁰⁾报导了铈, 镨, 钕, 铁在硼钡玻璃中的着色; 最近金炳勋⁽¹¹⁾报导了含 La_2O_3 , Y_2O_3 的铝硅酸盐玻璃中过渡金属离子的着色。这些报导对于稀土光学玻璃容易着色原因和着色机理的研究尚欠完整。本文系统地测定了第一过渡金属离子和稀土着色离子在硼钡, 硼镧钡, 硼硅钡, 硼镧硅钡及氟磷系统玻璃中的吸收光谱。比较了各种着色离子对不同系统玻璃的着色情况。用配位场理论解释了具有4f壳层受5s, 5p电子层屏蔽的稀土离子和3d轨道部分填充的过渡金属离子在玻璃中引起的光吸收。并讨论了着色离子在稀土玻璃中着色作用的增强, 及玻璃中 B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , F^- 等离子对着色离子的影响。最后根据同一种稀土着色离子, 在不同浓度时的玻璃透过光谱的分析与德国稀土光学玻璃在兰紫色区域透过率的比较, 提出了稀土光学玻璃中稀土着色杂质含量的允许值。

二、实验方法

样品玻璃的制作是用铂坩埚在硅碳棒电炉中熔炼, 熔炼温度为1300—1350℃, 玻璃液用铂搅拌器充分搅拌后 (每次熔炼100克料, 约2小时), 于铁模上浇注成型, 再放入马弗炉内退火。玻璃样品的厚度为15毫米, 各基质玻璃的组成见表1, 除氧化硼, 氧化钡是以 H_3BO_3 , $BaCO_3$ (或 $Ba(NO_3)_2$) 引入外, 其余组成 (包括外加着色氧化物) 均以氧化物引入。本实验使用的玻璃原料的杂质含量是用发射光谱法及分光光度法测定的。其纯度与杂质含量见表2, 玻璃透过率用岛津UV—210型分光光度计在300—800毫微米测定的。

表1

各基质玻璃的组成 (重量%)

玻璃系统	氧化物 含量	SiO ₂	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	BaO
		B—La—Ba	—	50	20
B—Ba	—	—	50 (62.5)	—	30 (37.5)
B—La—Si—Ba	10	10	40	20	30
B—Si—Ba	10 (12.5)	10	40 (62.5)	—	30 (37.5)
F—P		FK ₁ 配方			

表2

原料纯度与杂质含量 (%)

原料	纯度	着色杂质									
		Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CuO	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
H ₂ BO ₃	超纯	2 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻⁶	< 5 × 10 ⁻⁶	< 9 × 10 ⁻⁶	< 1 × 10 ⁻⁶				
BaCO ₃	99.6	8 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵	7.6 × 10 ⁻⁶	1.6 × 10 ⁻⁵				
Ba(NO ₃) ₂	99.39	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻⁶	6 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁶				
SiO ₂	99.85	3 × 10 ⁻³									
La ₂ O ₃	99.95	2.3 × 10 ⁻³						1.3 × 10 ⁻²	2.4 × 10 ⁻³	8 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻²

三、结果与讨论

(一) 各种着色离子在镧玻璃中的着色

图1—7中示出了各种着色离子在50B₂O₃、20La₂O₃、30BaO (重量%) 玻璃中的光谱透过曲线。从曲线可以看出, 含有Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Mn³⁺, Mn²⁺ 过渡金属离子及Ce⁴⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Er³⁺ 等稀土离子的镧玻璃, 在可见区域或其附近有吸收带, 使玻璃着色。随着着色离子的种类, 浓度, 价态和配位类型的不同, 着色情况也不一样。

1. 第一过渡金属离子的着色

(1) 铁的着色

铁对玻璃的着色影响很大, 因为铁杂质在各种玻璃原料中几乎都存在。铁是变价元素, 在玻璃中一般以二价和三价状态存在, 二价铁离子在短波区没有吸收, 在可见区吸收也较小, 但在红外区域 (1100毫微米左右) 有较大的吸收, 并在多数情况下延伸到可见区, 使玻璃呈兰绿色。三价铁离子在紫外区有强烈吸收, 并延伸至可见区, 使玻璃着黄色。随着玻璃中铁含量的改变, 三价铁离子与二价铁离子之比值也发生改变。在空气中熔炼 (不控制熔炼气氛) 的玻璃, 无论铁以二价(FeO)或三价(Fe₂O₃)形式引入到这种玻璃中, 只要铁含量相等, 熔炼条件相同, 则光谱曲线基本是一致的。这表明玻璃在熔炼过程中, 二价铁和三价铁

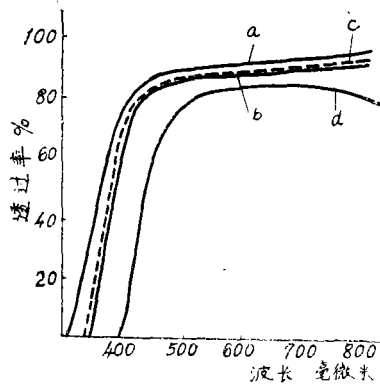


图1 含铁B-La-Ba玻璃的透过率光谱
 a. 0.001% Fe_2O_3 ; b. 0.01% Fe_2O_3 ;
 c. 0.01% FeO ; d. 0.1% FeO

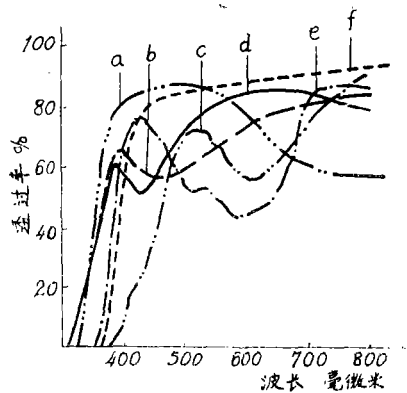


图2 含过渡金属离子B-La-Ba玻璃的透过率光谱
 a. 0.01% CuO ; b. 0.01% MnO_2
 c. 0.01% Cr_2O_3 ; d. 0.01% NiO ;
 e. 0.01% CoO ; f. 0.01% V_2O_5

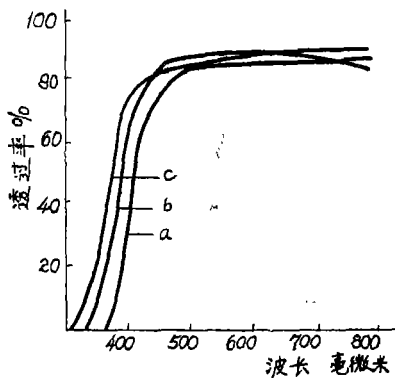


图3 含 CeO_2 B-La-Ba玻璃的透过率光谱
 a. 0.1%, b. 0.01% c. 0.001%

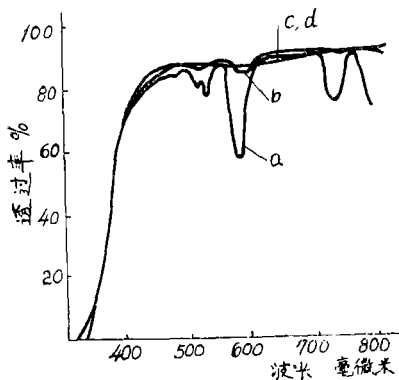


图4 含 Nd_2O_3 B-La-Ba玻璃的透过率光谱
 a. 0.1%, b. 0.01%, c. 0.005%, d. 0.001%

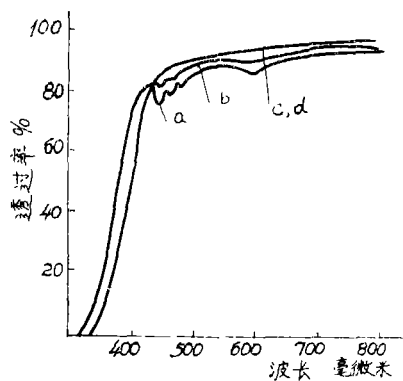


图5 含 Pr_2O_{11} B-La-Ba玻璃的透过率光谱
 a. 0.1% b. 0.01%; c. 0.005%; d. 0.001%

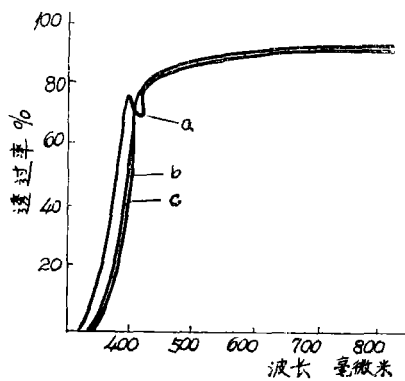


图6 含 Sm_2O_3 B-La-Ba玻璃的透过率光谱
 a. 0.1%; b. 0.01%; c. 0.001%;

处于平衡状态。且这种平衡受其熔炼气氛，温度，时间等因素的影响。三价铁离子对玻璃的颜色不仅取决于它的浓度，同时也取决于在玻璃中的结构状态。根据Weyl解释： Fe^{3+} 在玻璃中以 $[FeO_4]$ 和 $[FeO_6]$ 二种结构状态存在。当以 $[FeO_4]$ 形式存在时，便进入玻璃的网络结构，对紫外光有强烈的吸收，并延伸到可见区。当以 $[FeO_6]$ 形式存在时，铁不进入网络结构，在可见区无吸收，便玻璃趋于无色。

在本实验的镧玻璃中引入少量的铁，在紫外有较大的吸收，并延伸到可见区，使玻璃呈黄色。我们认为这主要是由于 Fe^{3+} 离子呈四配位结构的 $[FeO_4]$ 引起的。

(2) 铜的着色

从图2(a)可见，含铜玻璃在780毫微米附近有一条宽阔的吸收带，玻璃呈兰色，这是 Cu^{2+} 以 $[CuO_6]$ 六配位结构存在的特征吸收带。是由 ${}^2\Gamma_3(D) \rightarrow {}^2\Gamma_5(D)$ 的跃迁所引起的。铜是变价元素，一价铜 Cu^+ 因3d轨道为10个电子完全充满，因而不使玻璃着色。

(3) 锰的着色

在镧钡系统玻璃中引入二氧化锰，于450—480毫微米有一宽阔的吸收带（图2(b)），玻璃呈紫红色。锰是变价元素，有2,3,4,6,7价。但在玻璃中，一般以二价和三价状态存在，高价氧化锰在玻璃熔制过程中都分别生成 MnO 和 Mn_2O_3 。 Mn^{2+} 仅在紫色部分有一微弱的吸收带，玻璃呈淡黄色。 Mn^{3+} 一般在500毫微米附近有一条强的吸收带，玻璃呈紫红色。本实验玻璃在460毫微米附近有一强的吸收带，我们认为这仍然是 Mn^{3+} 引起的，这条吸收带为基态 ${}^5\Gamma_3(D)$ 跃迁到 ${}^5\Gamma_5(D)$ 所引起的。

(4) 铬的着色

含铬玻璃由于玻璃熔炼条件的不同，可能呈现黄色，绿色或混合色，铬在玻璃中，一般以 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 存在，只有在强还原条件下才有 Cr^{2+} 离子的存在，玻璃中 Cr^{6+} 与 Cr^{3+} 存在下面的平衡关系： $Cr_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons 2CrO_3$ 这个平衡关系受玻璃熔炼条件影响较大，由图2(c)可见，本玻璃在620毫微米附近有一强度较大的宽阔的吸收带，在430毫微米附近有一斜度很大的吸收带，玻璃呈绿黄色，这里的620毫微米吸收带是处于 $[CrO_6]$ 配位结构的 Cr^{3+} 由 ${}^4\Gamma_2(F) \rightarrow {}^4\Gamma_5(F)$ 的跃迁所引起，而430毫微米吸收带及紫外部分的强烈吸收是 Cr^{6+} 离子引起的，由于 Cr^{6+} 离子的半径与 Si^{4+} 和 P^{5+} 离子半径相近，所以认为 Cr^{6+} 处于四配位 $[CrO_4]$ 结构。

(5) 镍的着色

由图2(d)可见，含NiO的镧玻璃在430毫微米有一吸收峰，使玻璃着黄色。在玻璃中镍离子一般以二价状态存在，二价镍离子具有二种配位结构，即 $[NiO_4]$ 和 $[NiO_6]$ ，四配位的 Ni^{2+} 离子使玻璃着紫灰色，六配位的 Ni^{2+} 离子使玻璃呈黄色。在本实验的玻璃中 Ni^{2+} 离子以 $[NiO_6]$ 的结构状态存在，是由 ${}^3\Gamma_2(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(P)$ 的跃迁引起的。

(6) 钴的着色

图2(e)是含钴的样品玻璃透过曲线，从透过曲线上可见，520，580，630毫微米三个吸

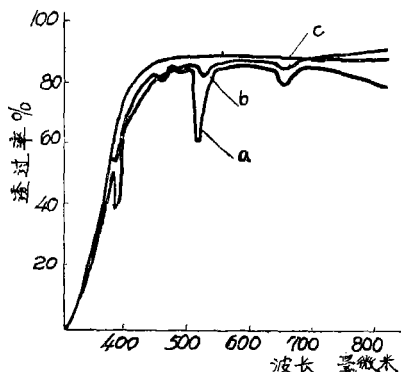


图7 含 Er_2O_3 B-La-Ba玻璃的透过率光谱
a. 0.1%；b. 0.01%；c. 0.001%；

收峰连成了一宽阔的吸收带，在紫色和红外区有较大的透过，玻璃呈紫兰色。钴以二价离子存在于玻璃中，且具有二种配位结构。当以四配位存在时，它就可能进入玻璃网络结构，在红色和绿色光谱中有强烈的吸收。当以六配位存在时使上述的光带消失，而在可见光谱的短波部分形成一条窄而弱的吸收谱带，玻璃呈粉红色，根据样品玻璃的光谱和颜色判断，二价钴离子在镧玻璃中，多以四配位 $[CoO_4]$ 结构存在。

(7) 钒的着色

含钒玻璃的透过曲线由图2(f)示出，从透过曲线可见，紫外区的吸收较强，玻璃呈黄色。钒在玻璃中以 V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} 存在，但影响玻璃光吸收的主要是 V^{5+} 和 V^{3+} 离子，从玻璃的颜色和光谱曲线上看，在可见区没有明显的吸收峰，因此认为钒在镧玻璃中主要以 d^0 组态的 V^{5+} 离子存在。

根据上述各过渡金属离子对镧玻璃的着色情况，可以看出镧玻璃中只需含有微量的过渡金属离子便能使玻璃敏感地着色。

过渡金属离子有5个3d轨道，每个轨道可容纳二个自旋方向相反的电子，在自由气态离子中，这些轨道处于同一能级，当一个过渡金属离子存在于玻璃中，就可能处于由6个按八面体排列的氧离子所构成的立方电场中，六个氧离子围绕过渡金属离子排列而形成六配位体，或者由四个氧离子包围形成四面体，过渡金属离子的基态在周围氧离子电场的影响下，分裂成二个或更多个能级，3d电子在这些能级间的跃迁，便引起了光吸收，吸收峰的数目，位置，强度主要取决于周围电场强度，对称性，及过渡金属离子中3d电子的数目。

含有3d电子的过渡金属离子，由于没有外层电子的屏蔽，可直接受晶体场作用。因此在玻璃中过渡金属离子的能级，位置与自由离子的情况有显著的不同。大多数过渡金属离子(Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+})在镧玻璃中与 O^{2-} 离子处于八面体配位状态，因为其稳定能一般比四配位高，但也有些离子，例如 Co^{2+} , Fe^{3+} 等在镧玻璃中以四配位和六配位共存，只不过由于玻璃组成不同，四配位与六配位数量比值发生变化。由于玻璃中质点排列的远程无序，配位场对着色离子的作用也是紊乱的，因此玻璃中 O^{2-} 离子八面体可变形程度较大，晶体场可能不完全是八面体对称，可能由于八面体畸变而造成立方对称场与非立方对称场的混合。

2. 稀土离子着色

铈，镨，钕，钐作为氧化镧等稀土原料中的杂质进到玻璃中，使玻璃着色。

从图3可见，含铈的镧玻璃在紫外区有强烈的吸收，玻璃呈黄色。随着铈含量增加，紫外吸收向长波侧移动。铈离子有价态变化，在玻璃中三价与四价铈离子共同存在，都在紫外区有强烈的吸收且延伸至可见区域。

钕(图4)在505, 525, 582, 740毫微米有吸收峰，其中582毫微米峰值最高，随钕浓度增加而波峰明显。但波峰的中心位置不变，玻璃呈紫红色。当氧化钕含量为0.005%和0.001%一样都不显示出吸收峰。

镨在445, 470, 485毫微米(图5)有三个特征吸收峰，玻璃呈黄色。当 Pr_2O_3 含量小于0.005%时，观察不到上述吸收峰。

钐在400毫微米(图6)有一弱的吸收峰，当 Sm_2O_3 含量小于0.01%时，观察不到吸收峰。我们考虑是微量的 Sm_2O_3 不易引起玻璃的着色。

含铷玻璃(图7)在380, 400, 470, 495, 530, 670毫微米附近有吸收峰，380, 530, 毫微米吸收峰很尖锐，玻璃呈粉红色，玻璃原料中一般不含有铷。

从含有稀土着色杂质的镧玻璃的透过光谱,可以看出稀土着色杂质对玻璃的光吸收影响也是比较大的,特别是铈离子的影响,在稀土玻璃中它们的着色是不能忽视的。

稀土着色离子中除 Ce^{3+} 在310毫微米附近产生强烈吸收峰是属于 $4f \rightarrow 5d$ 的跃迁外,其余离子在可见区到红外区的尖锐而弱的吸收峰应该是 $4f$ 内层禁戒跃迁引起的。由于稀土离子 $4f$ 壳层受 $5s, 5p$ 电子层的屏蔽,因此晶格场的干扰比离子本身的自旋与轨道作用小得多。稀土离子的能级首先是由原子的自旋与轨道作用所引起的多重态分裂,即稀土离子的主吸收峰是基态到由多重态分裂的激发态之间的跃迁,其次是配位场进一步产生的stark分裂,但是由于stark效应引起的能级分裂和移动是较小的,故在晶体,溶液和玻璃中稀土离子的光谱是极其相似的,至于在主吸收峰上的一系列小吸收峰可认为是基态或激发态能级,由配位场分裂后产生的跃迁。

通过稀土着色杂质在镧玻璃中的着色实验看出,镧玻璃中当 Nd_2O_3 和 Pr_6O_{11} 含量(重量%)为0.005%与0.001%时,光谱透过近似。 Sm_2O_3 含量为0.001%时与0.01%的光谱透过近似,都不显出吸收峰。铈在玻璃中主要影响紫兰光的透过,且随 CeO_2 量的增加,透过率降低,因此可控制 CeO_2 的含量以提高稀土玻璃紫兰光的透过率。我们参考了德国稀土光学玻璃紫色区的透过率数据后,进行了一系列试验工作,结果指出,当 CeO_2 (重量%)含量为0.0036%时,玻璃透过率与德国部分稀土玻璃在380—400毫微米的透过率接近。由于影响紫外透过的还有 Fe^{3+} 等其他离子,故将 CeO_2 允许含量又作了适当的降低。最后我们拟出镧玻璃中稀土着色杂质含量为: $CeO_2 < 5 \times 10^{-4} \%$, $Pr_6O_{11} < 5 \times 10^{-3} \%$, $Nd_2O_3 < 5 \times 10^{-3} \%$, $Sm_2O_3 < 1 \times 10^{-2} \%$ 。

(二) 各种着色离子在不同基质玻璃中的着色

各种着色离子在硼钡, 硼镧钡, 硼硅钡, 硼硅钡镧及氟磷系统玻璃的透过光谱, 由图8—16示出, 样品玻璃颜色由表3列出。

我们将同一种着色氧化物等量的添加到含镧玻璃与不含镧玻璃中, 则镧玻璃的光谱透过降低, 吸收峰位置向长波方向移动。当以12.5% SiO_2 (重量%)代替62.5 $B_2O_3 \cdot 37.5BaO$ 玻璃组成中12.5% B_2O_3 时, 过渡金属离子所产生的吸收峰位置明显地向长波方向移动, 而稀土着色离子所产生的吸收峰位置无明显的变化, Fe^{3+} 和 Ce^{4+} 在紫外区的吸收极限反而向短波侧移动。

表3 着色杂质对不同基质玻璃的着色

着色氧化物		玻 璃 系 统				
成 份	含量%	B_2O_3-BaO	$B_2O_3-La_2O_3-BaO$	$B_2O_3-SiO_2-BaO$	$B_2O_3-La_2O_3-SiO_2-BaO$	F-P
Fe_2O_3	0.01	微 黄	淡黄	微 黄	淡黄	无色
CoO	0.01	淡紫兰	紫兰	浅兰紫	兰紫	亮紫
Cr_2O_3	0.01	黄 绿	黄绿	黄 绿	绿黄	淡绿
CuO	0.01	淡 兰	天兰	浅 兰	天兰	淡兰
NiO	0.01	茶 黄	茶黄	黄 红	茶黄	亮黄
MnO_2	0.01	淡 粉	红紫	亮红紫	红紫	无色
CeO_2	0.1	淡 黄	黄	微 黄	黄	无色
Pr_6O_{11}	0.1	微 黄	淡黄	微 黄	浅黄	微黄
Nd_2O_3	0.1	淡 紫	淡紫	淡 紫	淡紫	淡紫

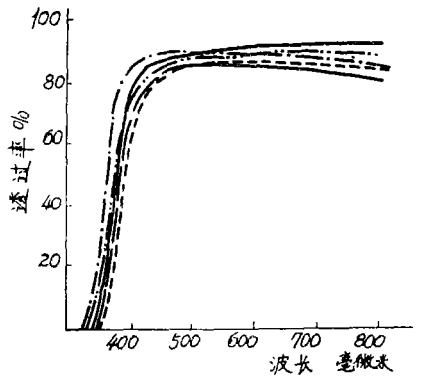


图8 0.01%Fe₂O₃在不同基质玻璃中的透过率光谱

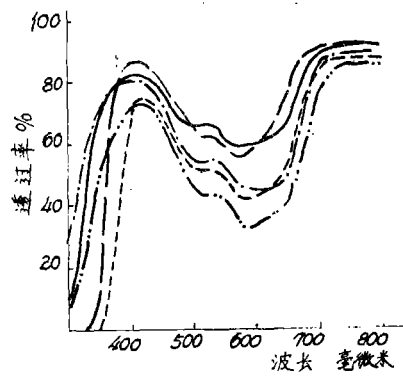


图9 0.01%CoO在不同基质玻璃中的透过率光谱

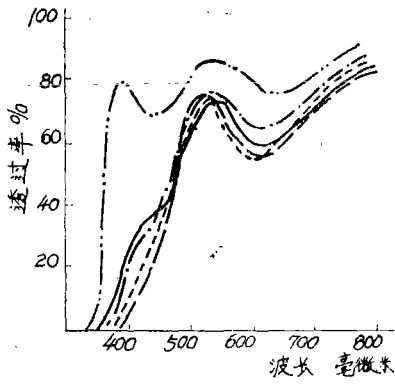


图10 0.01Cr₂O₃在不同基质玻璃中的透过率光谱

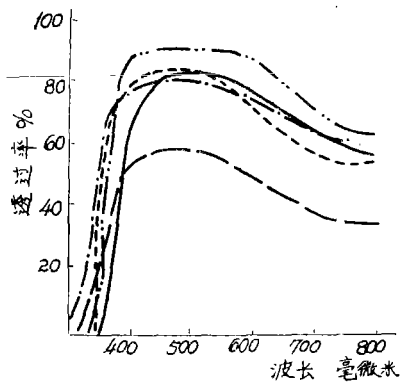


图11 0.01%CuO在不同基质玻璃中的透过率光谱

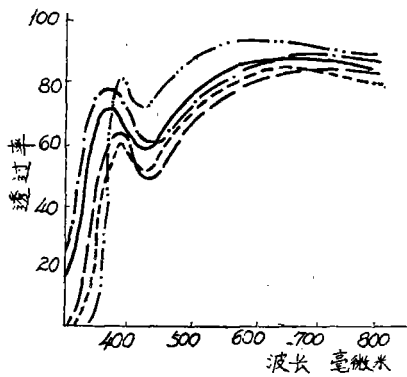


图12 0.01%NiO在不同基质玻璃中的透过率光谱

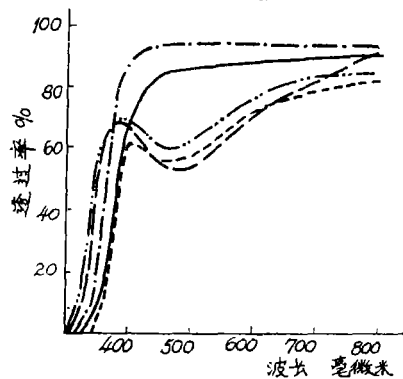


图13 0.01%MnO₂在不同基质玻璃中的透过率光谱

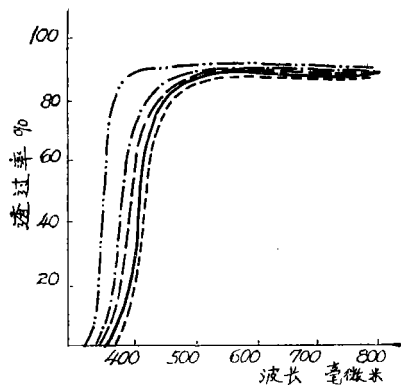


图14 0.1%CeO₂在不同基质玻璃中的透过率光谱

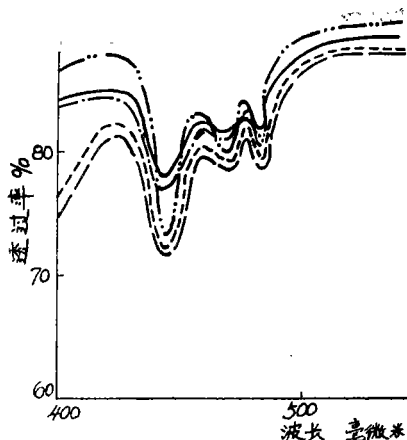


图15 0.1%Pr₆O₁₁在不同基质玻璃中的透过率光谱

氟磷玻璃比其他基质玻璃的光谱透过高些，玻璃的颜色也浅。

从实验结果可见，镧玻璃比普通光学玻璃着色敏感，光吸收大。其原因，我们认为除了稀土玻璃含有稀土着色杂质，使玻璃着色外，还因组成中含有较多的场强大，配位数高的如氧化镧等重金属氧化物的阳离子对着色离子的影响。因此只要有微量着色离子存在，就会使玻璃敏感着色。镧在玻璃中处于网络以外，主要以离子键和 O⁻ 或 F⁻ 相接，它处于立方体或更高的配位状态，La³⁺ 离子的场强比较大、对 O⁻ 离子极化力强，使 O⁻ 离子作用到着色离子上的有效电荷下降，场强减小，自基态至激发态的跃迁几率增大，光吸收也增大。另外为了提高玻璃折射率，往往要引入较多量的重金属氧化物网络外体，同时减少玻璃生成体，于是玻璃结构中非桥氧离子增多，增加了对着色离子的极化作用，使光吸收增大。

从图17看出，用氧化硅替换玻璃中部分氧化硼，其吸收峰向长波侧移动，这主要是由于玻璃网络结构的变化引起的，实际上这种影响主要取决于阴离子集团 [XO_n]^{m-} 中核心阳离子的作用，当增强了核心阳离子对氧离子作用时，便减弱了氧离子对着色离子的作用。

按着负电性差，核心阳离子与氧离子的作用大小有以下次序^[8]：P—O>B—O>Si—O>Be—O (Al—O)，因此阴离子集团对着色离子作用有以下次序：[PO₃]³⁻< [BO₃]³⁻< [SiO₄]⁴⁻ ([BO₄]⁴⁻)< [BeO₄]⁶⁻ ([AlO₄]⁵⁻)。当 SiO₂ 替换部分 B₂O₃ 时，[SiO₄] 占据了部分 [BO₃] 的位置，于是玻璃结构中增加了对着色离子极化作用较强的阴离子集团，使着色离子产生的吸收峰移向长波侧。但是实验结果表明，含 Ce⁴⁺ 和 Fe³⁺ 的硼硅酸盐玻璃的透

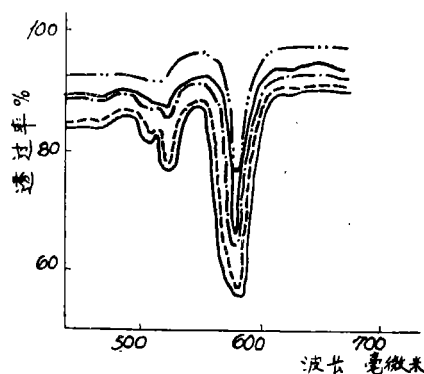


图16 0.1%Nd₂O₃在不同基质玻璃中的透过率光谱

- B₂O₃—BaO玻璃
- - - - - B₂O₃—La₂O₃—BaO玻璃
- · - · - B₂O₃—SiO₂—BaO玻璃
- - - - - B₂O₃—SiO₂—BaO—La₂O₃玻璃
- · - · - F—P玻璃

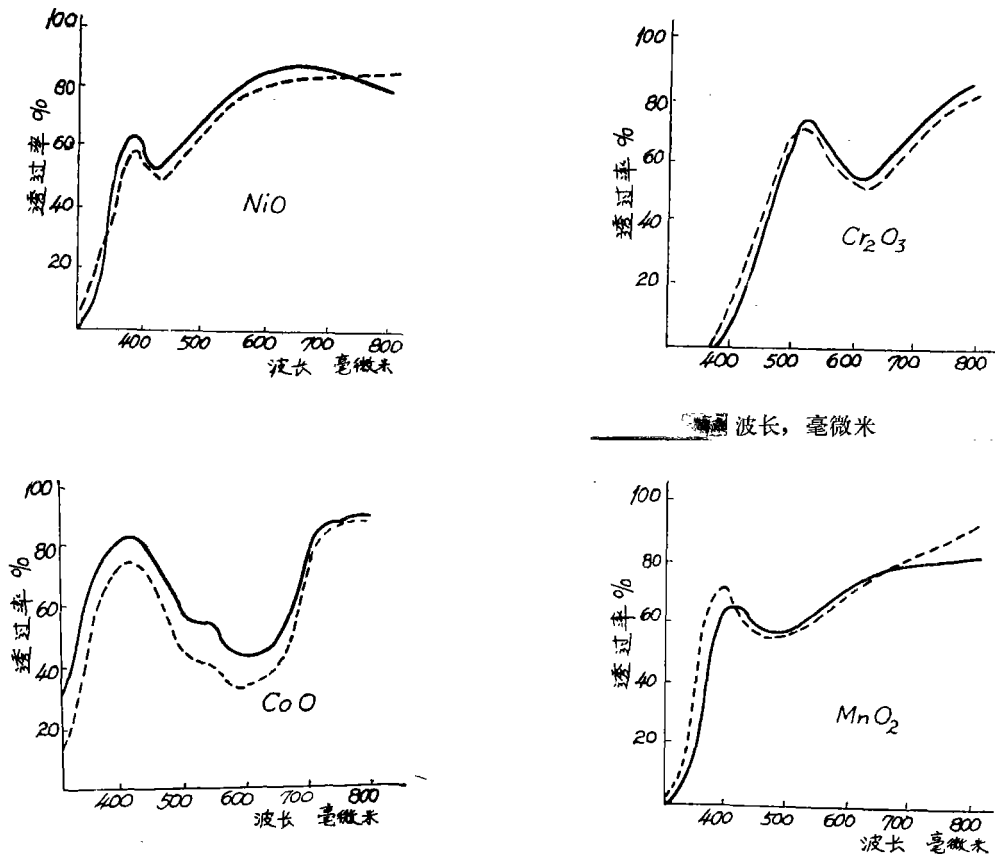


图17 含NiO, Cr₂O₃, CoO, MnO₂玻璃的透过率光谱
 —— B₂O₃-La₂O₃-BaO玻璃
 - - - - B₂O₃-La₂O₃-BaO-SiO₂玻璃

过光谱比硼酸盐玻璃的透过光谱更靠近短波侧。我们认为这是由于硅酸盐玻璃的固有吸收比硼酸盐玻璃的固有吸收更靠近短波侧，而玻璃在紫外区的光吸收是 Ce⁴⁺、Fe³⁺ 和固有吸收综合贡献的结果。

从SiO₂ 代替B₂O₃而引起的吸收峰中心位置明显改变这一点来说，玻璃生成体比网络外体对玻璃着色影响要大，但是对含氧化铜较高的稀土光学玻璃，La³⁺ 离子对玻璃中着色离子的影响还是比较大的。

从图中看出，氟磷玻璃光透过率高，玻璃颜色也浅，这是由于 P—O 的电负性较大，[PO₃]⁻ 集团对着色阳离子的极化作用弱，又 F⁻ 比 O⁻ 的电负性大，因此着色离子在氟磷玻璃中比在氧化物玻璃中着色能力来得弱。从表 3 明显看出锰和铁在氟磷玻璃中趋于无色，而在其他玻璃中分别呈现紫红色和黄色。同时我们也认为氟磷玻璃酸性较强，锰在此玻璃中以 Mn²⁺ 离子状态存在，铁离子以 [FeO₆] 结构存在，而且 F⁻ 或 PO₄³⁺ 能与 Fe³⁺ 形成无色络合物，减弱了玻璃的着色。

结 论

通过对含有 Ce, Pr, Nd, Sm, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等着色离子的硼钡，硼铜钡，硼硅

钡，硼硅钡和氟磷等系统玻璃所测定的光谱及样品玻璃颜色的分析，可以得出以下结论：

1. 稀土光学玻璃比普通光学玻璃易着色，其主要原因：(1) 稀土着色杂质随稀土原料进入稀土玻璃中增加了玻璃中着色杂质的种类和浓度。(2) 引入高场强、大半径、多配位的如 La_2O_3 等重金属氧化物，增加了氧离子对着色离子的极化作用。

2. 玻璃生成体氧化物比网络外体氧化物对着色离子的光谱影响较为显著。

3. 基质玻璃对过渡金属离子光谱的影响，比对稀土着色离子光谱影响来得大。

4. 通过对稀土着色杂质含量对钡玻璃透过光谱影响的分析，我们认为稀土光学玻璃中几种主要稀土着色杂质的允许量为： $\text{CeO}_2 < 5 \times 10^{-4}\%$ ， $\text{Pr}_6\text{O}_{11} < 5 \times 10^{-3}\%$ ， $\text{Nd}_2\text{O}_3 < 5 \times 10^{-3}\%$ ， $\text{Sm}_2\text{O}_3 < 1 \times 10^{-2}\%$ 。(均为重量百分数) 较为适宜。

参 考 文 献

- [1] T. Sakaino, T. Moriya, J. Ceram. Ass, Japan, 1962, 70(1), 1
- [2] C. R. Bamford; phys. Chem. Glasses, 1962, 3, 189.
- [3] J. C. Haddon et al.; J. Am. Ceram. Soc. 1969, 52(1), 52
- [4] 作花济夫、神谷宽一等; 《黛协》, 1976, 84, 379.
- [5] J. S. Berkes, W. B. White; Phys. Chem. Glasses, 1966, 7, 191.
- [6] R. C. Vickery, R. Sedlock; J. Am. Ceram. Soc., 1958, 41, 422.
- [7] C. x. Dagg, T. w. West; J. Opt. Soc. Am., 1961, 51, 915.
- [8] 千福熹等; 科学通报, 1963, 12, 41.
- [9] Е. И. Галант, Н. И. Власова; О. М. П. 1966, No. 12, 44.
- [10] 泉谷彻郎、寺井良平; 大板工业技术试验所季报, 1964, (12) 273.
- [11] 金炳勋等; 黛协, 1979, 87(9), 467.