

# 稀土光学玻璃光吸收与组成关系的研究

贲长起 林玉珍

## 摘 要

为研究各种价态阳离子对稀土玻璃光吸收的影响,我们测定了存在铬、锰、铁、钴、铈、镨等不同着色离子时十三种试验玻璃的光谱透过。比较和分析了它们透过曲线的变化规律,讨论了各种氧化物(一价到六价及同族氧化物)对玻璃着色的影响。

众所周知,光学玻璃的着色与着色离子在玻璃中的结构状态有关。但是由于玻璃是非晶态无序固体,对玻璃结构的研究需要特别的方法和合适的实验技术,这是有关玻璃结构理论研究进展缓慢的原因之一,直至今日还没有形成无机玻璃结构对其玻璃着色影响的统一看法。近年来,对于高折射率光学玻璃光吸收研究有一些报导[1—5]。

为了获得高透过的光学玻璃,我们研究了玻璃组成中各种价态阳离子对稀土光学玻璃光吸收(着色)的影响。测定了存在铬、锰、铁、钴、铈、镨等不同着色离子时十三种玻璃的透过光谱,比较和分析了其透过曲线的变化规律。初步讨论了碱金属、碱土金属、锌属及某些高价氧化物对玻璃着色的影响。

## 实验与测试

玻璃试样的制作,按其各种玻璃重量百分比组成,每次配制100克玻璃料,用100ml铂坩埚在硅碱棒电炉中熔制。熔炼温度为1300—1350℃,经1.5小时,搅拌均匀后浇注于铸铁模上成型。然后放在580℃马福炉里退火。冷却后加工成尺寸为30×20×15(mm)和30×20×10(mm)的样品,经细磨抛光测定透过率。

玻璃组成中的氧化硼用超纯硼酸引入,氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化钡、氧化钙、氧化锶等采用分析纯碳酸盐引入,其余组份均以分析纯氧化物引入。各实验玻璃组成见表1和表2。光谱的测定,300—800nm采用岛津210型分光光度计,800—2500nm采用岛津360型分光光度计。

表1 掺Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Pr氧化物的各种玻璃组成

编号	组成(wt%)			
A <sub>1</sub>	50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BaO	10Na <sub>2</sub> O
A <sub>2</sub>	50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BaO	10BaO
A <sub>3</sub>	50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BaO	10PbO
A <sub>4</sub>	50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BaO	10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A <sub>5</sub>	50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BaO	10TiO <sub>2</sub>
A <sub>6</sub>	50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20BaO	10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

表2 掺Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>的各种玻璃组成

R <sub>n</sub> O <sub>m</sub>	编 号	组成(mol%)			
R <sub>2</sub> O	1	67.16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.71La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.16BaO	14.97Li <sub>2</sub> O
	2	67.16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.71La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.16BaO	14.97Na <sub>2</sub> O
	3	67.16B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.71La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.16BaO	14.97K <sub>2</sub> O
RO	4	73.72B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.26La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.35BaO	6.67CaO
	5	73.72B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.26La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.35BaO	6.67SrO
	6	73.72B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.26La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.35BaO	6.67BaO
	7	75.26B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.39La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.63BaO	4.72ZnO
	8	75.26B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.39La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.63BaO	4.72PbO
R <sub>n</sub> O <sub>m</sub>	9	75.82B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.44La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.73BaO	4.01Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	10	75.82B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.44La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.73BaO	4.01Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	11	75.82B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.44La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.73BaO	4.01WO <sub>3</sub>

## 结 果

### 一、不同价态氧化物玻璃的着色

表3列出了分别掺有氧化锰、氧化铁、氧化铬、氧化钴、氧化铈、氧化锆等各种玻璃的着色情况。从表中可以看出，掺锰的各试验玻璃多呈紫红色，只有钛玻璃呈黄色。掺铁的各试验玻璃多呈黄色，只有钛玻璃呈黄褐色。所有铝玻璃颜色都很浅，尤其是掺铈、锆的铝玻璃几乎无色。其余对同一着色离子的玻璃色调变化不大。

图1—6分别是掺有不同着色氧化物的各种试验玻璃的透过光谱。从光谱曲线可以看出，掺锰的各种玻璃在460nm附近有一非对称的吸收带(图1)，不同价态氧化物的玻璃吸收峰位置无明显变化，但吸收强度有差异。即铝、铈、铅、钡、钠玻璃光吸收依次增加。但钛玻璃在可见区的吸收峰却消失了。

表3 掺Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Pr玻璃的颜色(50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20BaO、10x(wt%))

着色剂		x					
成 分	含量%	Na <sub>2</sub> O	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
MnO <sub>2</sub>	0.01	深紫色	紫红	淡紫红	黄	浅紫红	浅紫红
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	微黄	微黄	微黄	黄褐	淡黄	浅黄
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	亮黄绿	绿黄	亮绿黄	绿黄	绿黄	绿黄
CoO	0.01	蓝紫	紫蓝	亮紫	紫	亮紫	亮紫
CeO <sub>2</sub>	0.1	黄	黄	无色	黄	黄	黄
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.1	浅黄	浅黄	无色	黄	淡黄	淡黄

掺铬玻璃在620nm有一强吸收峰，在430nm还有一个宽的吸收峰(图2)。这两个吸收峰分别是由Cr<sup>3+</sup>以[CrO<sub>6</sub>]和Cr<sup>6+</sup>以[CrO<sub>4</sub>]结构状态引起的，由于玻璃的组成不同，二个吸收带的强度发生变化，在620nm处的光吸收是铈、钛、钡三种玻璃吸收较大，其次是铅、铝玻璃，而钠玻璃光吸收强度最小。但是各种玻璃在430nm的吸收强度大致与620nm处

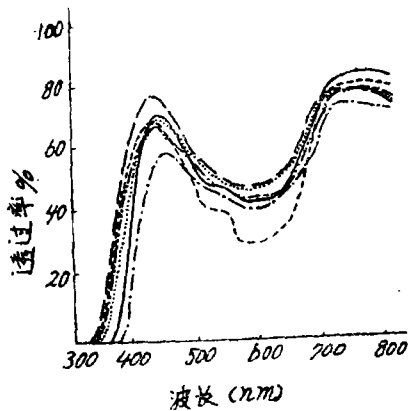


图1 掺锰玻璃透过光谱

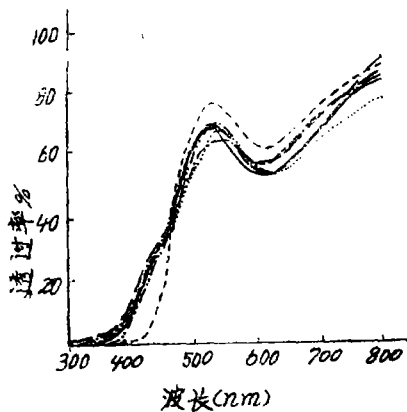


图2 掺铬玻璃透过光谱

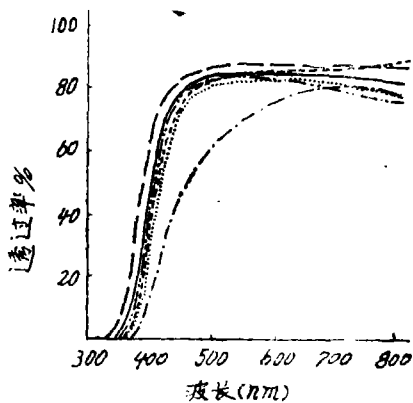


图3 掺铁玻璃的透过光谱

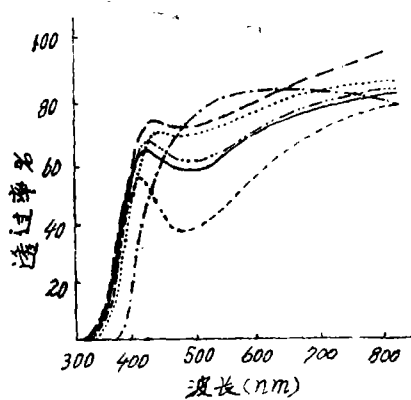


图4 掺钴玻璃的透过光谱

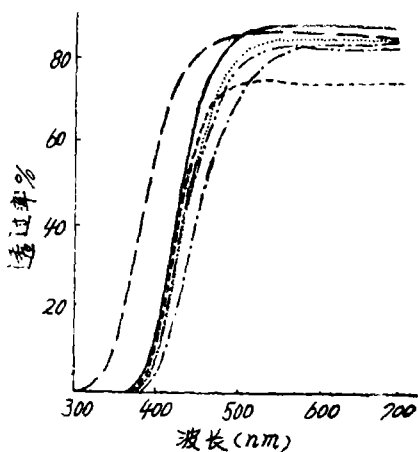


图5 掺铈玻璃透过光谱

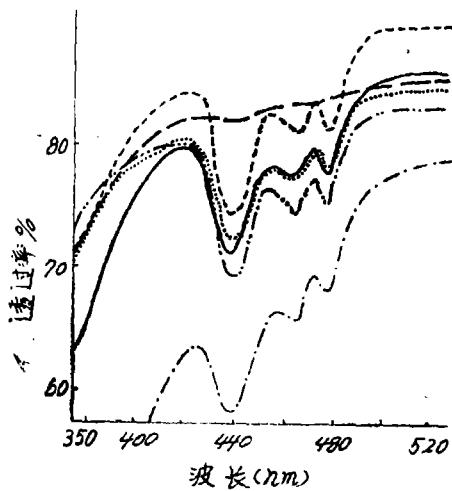


图6 掺铈玻璃透过光谱

- - - - -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-NaO$   
 - - - - -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-Al_2O_3$   
 - · - · - ·  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-PbO$

————  $B_2O_3-La_2O_3-BaO$   
 - · - · - ·  $Ba_2O_3-La_2O_3-BaO-TiO_2$   
 ········  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-Nb_2O_5$

的吸收强度相反变化。

掺铁玻璃在可见区没有特征吸收带，但在紫外有强烈吸收并延伸到可见区（图3）。由于玻璃的组成不同，紫外吸收的极限位置有变化。即铝玻璃吸收极限靠向短波侧，钡、铅、钠、钛等玻璃的紫外吸收极限依次移向长波侧。而且钛玻璃对紫色和蓝色都有吸收。在近红外区（ $1.1\mu$ ），由 $Fe^{3+}$ 引起的光吸收，以铝、钠玻璃为最小，钡、铈、钛、铅玻璃依次增加。

掺钴玻璃在520、580、630nm有三个吸收峰，并连成一宽阔的吸收带（图4），这是二价钴离子，以四配位 $[CoO_4]$ 状态存在而引起的。580nm附近最大吸收峰的中心位置，钠玻璃在585nm处，铝玻璃在570nm处，其余玻璃在580nm。吸收强度是钠玻璃最大，铝玻璃最小，其余玻璃近似。

掺铈玻璃主要在紫外区有光吸收，由于玻璃组成不同，吸收极限位置有移动（图5）。铝玻璃紫外吸收极限靠近短波侧，玻璃几乎无色；钛玻璃最靠近长波侧，玻璃颜色深；其他玻璃紫外吸收极限位于上述二者之间，且相互靠得很近。

掺镨玻璃在445、468、480nm有三个特征吸收峰，吸收强度铝玻璃最小，钛玻璃最大；其他玻璃近似，如图6。

## 二、同族氧化物玻璃着色的比较

掺铁、锰、铈等着色氧化物的各玻璃（表2）的颜色见表4

表4 掺有Fe、Mn、Ce各族氧化物玻璃的颜色  
试验玻璃组成系统： $B_2O_3-L_2O_3-BaO-R_2O_m$ 玻璃厚度10mm

含 $R_nO_m$ 玻璃		着 色 剂		
		$Fe_2O_3$	$MnO_2$	$CeO_2$
$R_2O$	$Li_2O$	微黄	淡紫红	黄
	$Na_2O$	微黄	紫 红	黄
	$K_2O$	微黄	深紫红	黄
RO	CaO	微黄	紫 红	黄
	SrO	微黄	紫 红	黄
	BaO	微黄	紫 红	黄
	ZnO	微黄	微紫红	浅黄
	PbO	黄	紫 红	黄
$R_nO_m$	$Ta_2O_5$	微黄	淡 粉	微黄
	$Nb_2O_5$	黄	浅紫红	黄
	$WO_3$	浅黄	粉	浅黄

### 1. $R_2O$ 玻璃的颜色

图7、8、9是掺有铁、锰、铈的锂，钠，钾碱金属氧化物玻璃的透过光谱。从光谱曲线可以看出，随着金属离子半径的增加，掺铁各试验玻璃紫外吸收极限逐次向长波侧移动，在近红外区（ $1.1\mu$ ）的吸收强度也依次增加。掺锰玻璃在460nm的吸收峰中心位置也依次移向长波侧，即锂玻璃是455nm，钠玻璃是460nm，钾玻璃是465nm。吸收强度也随着增加。掺铈的各玻璃紫外吸收极限位置也随半径增大而依次移向长波侧。

### 2. RO玻璃着色

掺铁，锰，铈的含有RO氧化物的各种玻璃的透过光谱见图10—12；从透过曲线可以看

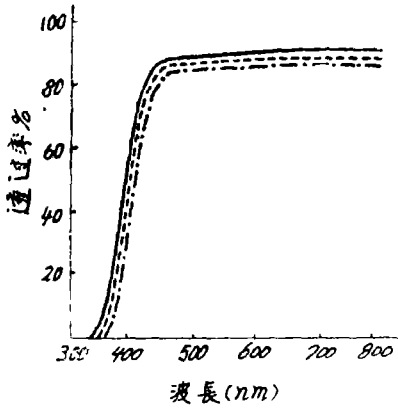


图7 掺铁玻璃透过光谱

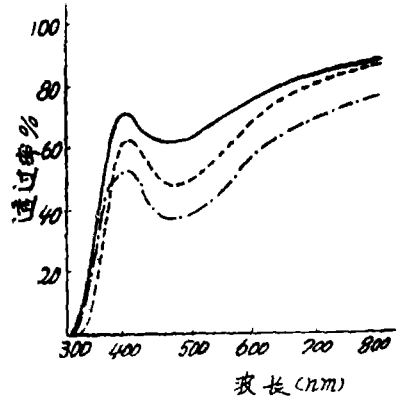


图8 掺锰玻璃透过光谱

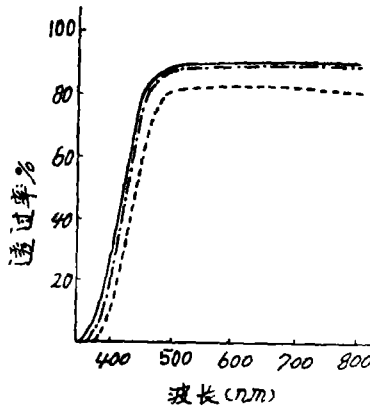


图9 掺铈玻璃透过光谱

——  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-Li_2O$   
 - - -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-Na_2O$   
 - · - ·  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-K_2O$

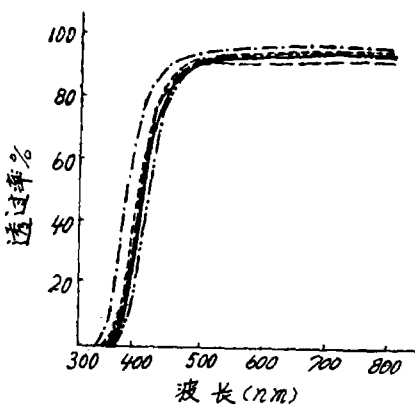


图10 掺铁玻璃透过光谱

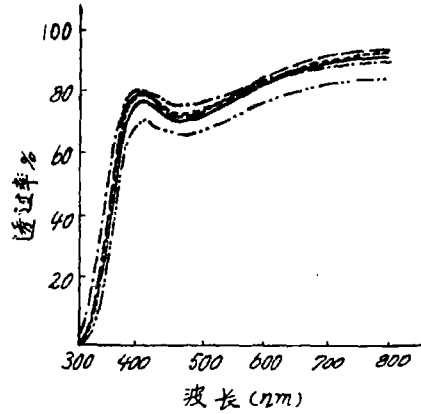


图11 掺锰玻璃透过光谱

出, 含有CaO、SrO、BaO的碱土金属氧化物玻璃, 在紫外区的吸收极限差别不大, 锰在460nm的特征吸收峰的中心位置也无移动。掺铁、铈的铈玻璃的紫外吸收极限都比碱土金属氧化物玻璃靠向短波侧, 而铅玻璃靠向长波侧。在近红外(1.1 $\mu$ )区的透过率, 铈玻璃高于铅玻璃。掺锰的铈、铅二种玻璃, 在460nm吸收峰中心位置都无变化, 只铈玻璃比铅玻璃的透过率高。

### 3. 高价氧化物玻璃透过光谱

图13、14、15示出掺铁、锰、铈的含钽、钨、铌三种玻璃的透过光谱, 从图中可见, 钽、钨、铌三种玻璃的紫外吸收极限依次靠向长波侧, 锰在这三种玻璃中的460nm附近的特征吸收峰位置无变化, 但吸收强度依次增大。

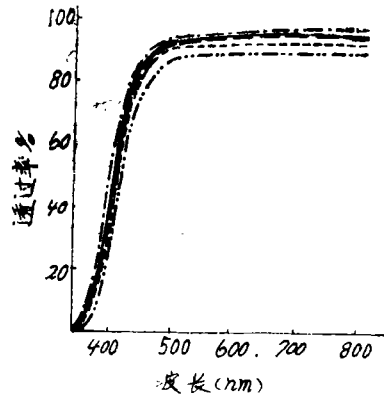


图12 掺铈玻璃透过光谱

- $B_2O_3-La_2O_3-BaO-CaO$
- - - - -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-SrO$
- $B_2O_3-La_2O_3-BaO$
- · - · -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-ZnO$
- · · · · -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-pbO$

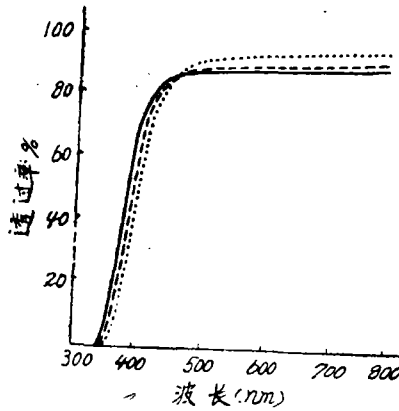


图13 掺铁玻璃透过光谱

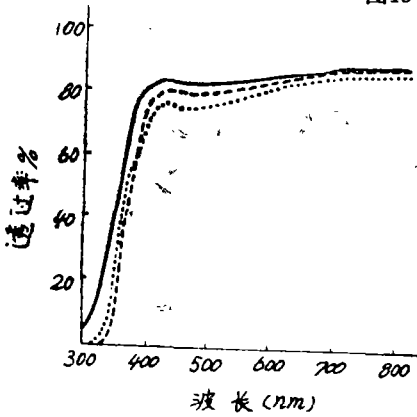


图14 掺锰玻璃透过光谱

- $B_2O_3-La_2O_3-BaO-Ta_2O_5$
- $B_2O_3-La_2O_3-BaO-Nb_2O_5$

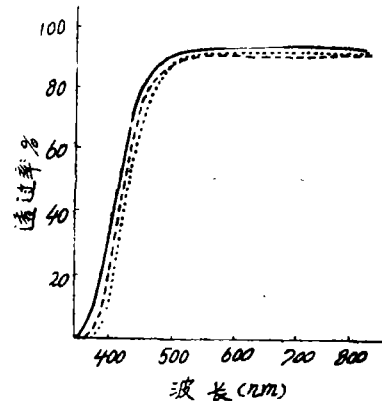


图15 掺铈玻璃透过光谱

- - - - -  $B_2O_3-La_2O_3-BaO-WO_3$

# 讨 论

## 1. $R_2O$ 的影响

从实验结果中可以看出：存在 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Cr^{6+}$ 离子的 $R_2O$ 玻璃，特征吸收峰强度比其他玻璃都大。而 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和 $Cr^{3+}$ 则与此相反。这是由于玻璃碱性增强，使变价离子处于高价态，结果玻璃中高价离子浓度增加，而低价离子浓度减少。

以相同克分子数引入的锂、钠、钾各种玻璃，对于掺铁的紫外吸收极限和掺锰的可见区吸收峰中心位置，随碱金属离子半径增加而移向长波。我们认为，这是由于玻璃结构中，处于以着色离子为中心的八面体周围的碱金属离子，它的正电场不会被 $O^{2-}$ 离子完全屏蔽住，结果 $O^{2-}$ 离子作用到着色离子上的有效电荷下降。碱金属离子半径愈大，屏蔽愈不完全，作用到着色离子上的有效电荷就愈少，因此吸收峰中心位置移向长波侧。

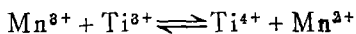
## 2. $RO$ 的影响

从结果可以看出，碱土金属氧化物对玻璃中不变价着色离子的光谱影响很小，而对变价着色离子的光谱影响较为显著。但是由于碱性比 $R_2O$ 弱，因此影响的程度小于 $R_2O$ 。从图中还可以看出，同一种着色离子，在钙、锶、钡三种玻璃中的透过光谱十分近似。各种玻璃的颜色，肉眼察觉不出差别。我们认为，由于 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 离子具有相同的配位数，它们的结构化学性质也极为相似。具有18或18+2电子结构的锌属氧化物（ $ZnO$ 、 $PbO$ ），由于电子层松弛易变形，故极化率很高，也易使氧离子极化。因此具有较高的共价键成分，尤其 $Pb-O$ 使玻璃基质的极化作用增强，紫外吸收极限向长波侧移动，吸收截面增加，谱线加宽，光吸收变大。但是含氧化锌玻璃颜色并不深，光谱透过也较高，这是由于 $Zn^{2+}$ 离子半径较小，极化变形能力较弱。同时 $Zn^{2+}$ 离子具有可变的配位数，即 $[ZnO_4]$ 、 $[ZnO_6]$ 。当 $Zn^{2+}$ 以 $[ZnO_4]$ 结构形式，与其他玻璃生成体组成统一网络时，玻璃结构中桥氧数增多，非桥氧数减少。由于桥氧离子被核心阳离子固定较牢，因此作用到着色离子上的作用力减弱，对可见光的吸收降低。

## 3. $TiO_2$ 的影响

从结果中可以看到含钛玻璃紫外吸收很强，因为 $TiO_2$ 在玻璃熔化过程中（空气熔化），由于脱氧而 $Ti^{4+}$ 部分地转变为 $Ti^{3+}$ ，于是玻璃中 $Ti^{4+}$ 和 $Ti^{3+}$ 共存。 $Ti^{3+}$ 是过渡金属离子，在紫外有吸收，而 $Ti^{4+}$ 也与 $TiO_2$ 晶体一样，在紫外与可见区边缘处有本征吸收，二种离子吸收的迭加，使玻璃光吸收较大。

从图1、2可看出，掺锰、铬的钛玻璃， $Mn^{3+}$ 、 $Cr^{6+}$ 离子特征吸收光谱的强度减弱，这是由于玻璃中 $Mn^{3+}$ 与 $Ti^{3+}$ 及 $Cr^{6+}$ 与 $Ti^{3+}$ 之间发生了下列的电子转移：



结果玻璃中 $Mn^{3+}$ 和 $Cr^{6+}$ 离子浓度下降，而 $Mn^{2+}$ 和 $Cr^{3+}$ 离子浓度增加，故 $Mn^{3+}$ 、 $Cr^{6+}$ 离子特征吸收峰强度减弱，乃至吸收峰消失。

## 4. $Al_2O_3$ 的影响

用 $Al_2O_3$ 替代 $BaO$ 后，玻璃颜色很浅，透过率都高，且紫外吸收极限靠向短波侧。这是由于 $Al_2O_3$ 以 $[AlO_4]$ 结构状态，同 $B_2O_3$ 形成统一的结构网络，玻璃中的桥氧增加，非桥氧减少。

## 结 论

通过对玻璃颜色和透过光谱的实验比较和分析, 可得如下结论:

1. 玻璃组成中引入的氧化物碱性愈强, 存在于玻璃中的变价着色离子愈易处于高价态。
2. 碱金属氧化物对着色离子光谱影响较显著, 且随着离子半径增加, 玻璃紫外极限和可见光特征吸收峰中心位置移向长波侧。
3. 碱土金属氧化物对着色离子光谱影响比碱金属弱。各碱土金属离子对光谱影响都很近似。但是锌属氧化物( $ZnO$ ,  $PbO$ )对着色离子光谱影响大些。
4. 用  $Al_2O_3$  替代玻璃组成中的碱土氧化物, 玻璃紫外吸收极限明显移向短波侧, 可见光的透过率也很高。
5. 锰, 铬等变价离子在含钛玻璃中, 它们的高价离子与低价离子浓度比增加。各高价离子特征吸收强度增大。

## 参 考 文 献

- [1] H.L.Smith and A.J.Cohen, Phys.Chem.Glasses Vol.4 No.5 173—187 (1963)
- [2] Е.И.Галант Н.И.Влосова; О.М.П, No12.44 (1966)
- [3] 金炳勋等 黛协 87 [9] 467—473 (1979)
- [4] 金炳勋, 山根正之 黛协 88 [4] 191—196 (1980)
- [5] 林玉珍 賁长起 吕桂兰 光学机械 5期 6—15 (1981)