

$\text{SiO}_2\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{O}_n$ 系统玻璃的光吸收

王青民 黄良钊

(长春光机学院)

摘要: 本文系统地研究了, $\text{SiO}_2\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{O}_n$ 系统玻璃的光吸收。通过选用不同硅硼比值及引入适宜的 Nb_2O_5 含量获得了紫外区透过率好, 抗析晶性能好的玻璃。

一、前言

镧系光学玻璃属于高折射低色散光学玻璃, 它对改善某些光学仪器, 特别是照相机镜头的成像质量和简化设计有重要意义。然而, 国内现行的镧系光学玻璃, 由于短波部分的光谱透过率较低, 极大地影响了光学仪器的质量。例如, 用于彩色摄影(彩色电影、彩色电视和彩色照相)的物镜镜头玻璃, 由于对近紫外光谱区吸收严重, 使镜头彩色还原极不平衡而偏黄。通过计算分析对比, 蒋筑英等^[1]认为, 要解决国产镜头彩色还原偏黄的问题, 关键是提高光学玻璃在360~440nm波段的透过率。

本工作以 $\text{SiO}_2\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{O}_n$ 作为镧系光学玻璃的生成系统, 探索组分 SiO_2 、 B_2O_3 、 BaO 、 La_2O_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 CdO 、 PbO 对玻璃光吸收及抗结晶性能的影响。

二、实验过程及结果

1. 玻璃生成与测试条件

采用试剂级 SiO_2 、 H_3BO_3 、 La_2O_3 、 BaCO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 CdCO_3 、 Pb_3O_4 作原料, 用天平按表1组成称量混合。熔制用80ml铂坩埚在电炉内进行, 温度为1230~1340℃。搅拌均匀后浇注在预热铁模上, 送马弗炉退火, 然后, 加工成测光谱透过率和测析晶性能的样品。

光谱透过率用日立340分光光度计测定, 测试范围为280~850nm, 扫描时间为3分钟, 样品厚度均为7mm。

析晶性能采用强迫析晶法在管式梯温炉内测定, 其温度范围600~1100℃。

2. 结果

(1) 选择不同的 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比测定其析晶范围及光谱透过性能变化。在硅硼比为1.67时, 玻璃的抗析晶能力最强, 光谱透过性能也较好, 见图1。

(2) PbO 、 CdO 的引入使玻璃的透过极限显著向长波方向移动, 见图2。

(3) Nb_2O_5 引入较少时, 对光吸收性能影响不大, 但超过3mol%则 λ 显著移向长波, 见图3。

此外，还发现钡锌比的增大以及加入氟化物，对光谱透过性能都有不同程度改善，而钇代镧光谱透过性能变化不大。

三、讨 论

玻璃在紫外-可见光谱区的吸收，主要是由于过渡元素和稀土元素离子的选择性吸收和玻璃基质电子跃迁综合作用造成的。

玻璃基质电子跃迁强度决定于构成玻璃结构网络化学键的强度和网络外体的性质。

1. $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的比值。在以 SiO_2 作为主要生成体的玻璃中引入适量 B_2O_3 ，则可吸收游离氧生成 $[\text{BO}_4]$ 四面体，能连接断裂的硅氧网络，并与 $[\text{SiO}_4]$ 组成均匀、连续、统一的结构

表 1 玻璃组成(mol%)

编号	SiO_2	B_2O_3	BaO	La_2O_3	Nb_2O_5	ZnO	Y_2O_3	CdO	PbO
1	36	12	18	10	—	18			
2	30	18	18	10		18			
3	24	24	18	10		18			
4	16	32	18	10		18			
5	30	18	18	10	1	18			
6	30	18	18	10	2	18			
7	30	18	18	10	3	18			
8	30	18	18	10	4	18			
9	30	18	18	10	5	18			
10	30	18	18	10		18		1	
11	30	18	18	10		18		3	
12	30	18	18	10		18			1
13	30	18	18	10		18			3
14	30	18	18	7.5		18	2.5		La_2F_6
15	30	18	18	5		18	5		2
16	30	18	18	10		18			Ba_2F_2
17	30	18	18	10		18			2

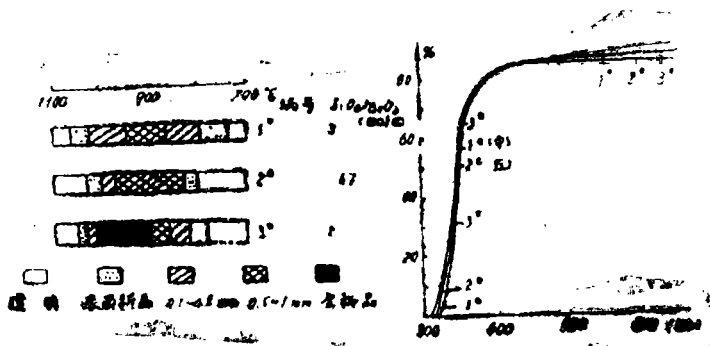


图 1 不同硅硼比时玻璃性能变化
(左)析晶性能 (右)光谱透过率

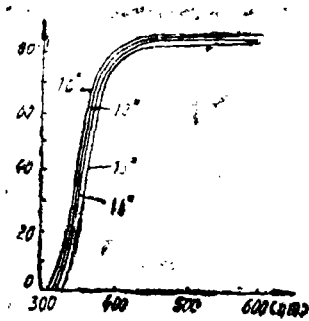


图2 硅硼比固定, PbO、CdO对光谱透过率的影响

10*—1% CdO, 11*—3% CdO,
12*—1% PbO, 13*—3% PbO.

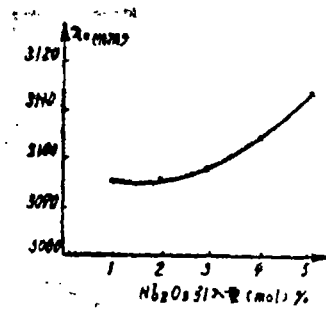


图3 Nb₂O₅引入量对玻璃光谱透过性能的影响

网络, R⁺或R²⁺则围绕着[BO₄]配置以求电荷平衡^[2]。玻璃网络结构强度的上升使λ₀移向短波。但隔离带负电的[BO₄]四面体所需的[SiO₄]四面体数目随不同组成而变,其数量决定于空隙中阳离子电荷与半径的大小。这表明应存在一个最佳光谱透过的硅硼比(本实验系统在1.67附近)。

2. PbO、CdO的作用。铅、镉是镧火石玻璃中常引入的组分,它们具有18或18+2的外电子层结构,其特点是容易被极化变形,而极化变形后的铅、镉离子又强化周围的氧离子的极化,极化作用互加影响,其结果使铅镉离子的电子能级发生较大变化,其基态与激发态能量差变小,氧离子极化率上升,则它向中心过渡元素离子的变形倾向增大,使电子从氧配位体转移到中心金属离子的势垒降低;同时由于铅、镉离子对[SiO₄]和其它配位多面体中氧离子进行反极化作用,使键强减弱。这些因素都必将促使玻璃本征吸收和过渡元素的荷移带移向长波。

3. Nb₂O₅的影响。金炳熏等^[3]经试验指出,随Nb₂O₅含量的增加,玻璃的紫外吸收极限向长波移动,由铌产生的吸收峰位置在207nm附近。而且,由玻璃的组成与密度计算了322nm波长处铌的分子吸光系数,发现铌含量在3%(mol)以下,分子吸光系数基本为常数(0.05mol⁻¹·cm⁻¹),不由组成而改变。当铌含量超过5%(mol)后,分子吸光系数才随铌含量增加而显著加大。该结论与本实验规律相同。其原因作者认为是由于本系统中网络外体含量较多,结构中存在游离氧,当Nb₂O₅引入时,铌可以[NbO₆]进入网络,使断裂的硅氧四面体被连接成硅氧和铌氧统一结构网,原来由单键连接的氧离子被硅与铌的双键所固定,结果非桥氧减少,有利于紫外吸收极限向短波移动。但另一方面,铌吸收峰随铌含量增加向长波移动且吸收峰强度增大^[3],这两者综合效应使紫外吸收极限变化不大。但当系统中铌含量超过一定量(本实验为3mol%)时,因[NbO₆]自身带负电而不能相连,需要中性[SiO₄]来隔离,因此,多出部分的铌不再进入网络而处于网络空隙中起网络外体作用,使非桥氧增加,其结果与铌吸收峰效应起迭加作用,吸收极限随铌含量增加而向长波显著移动。

此外,由于Y₂O₃与La₂O₃是同族氧化物,其物理、化学性能比较接近,其键能相差不大,分别为58和50(k.cal)^[4],故它们以网络外体引入玻璃中时,产生非桥氧能力相近,使玻璃吸收极限对钇代镧不很敏感。

在硅酸盐系统中,钡锌比增大使碱性增加,组成中着色杂质离子(如铁)保持高价状

态, 有利于改善可见光透过率。

氟离子不仅可与铁形成 $[\text{FeF}_6]$ 而减轻 $[\text{FeO}_4]$ 的着色能力, 而且 $[\text{FeF}_6]$ 的高挥发性可除铁, 可提高玻璃的光透过, 但不同氟化物的效果不同。

四、结 论

1. 在 $\text{SiO}_2\text{—BaO—La}_2\text{O}_3\text{—R}_m\text{O}_n$ 系统中存在合适的硅硼比, 使其光谱透过和抗结晶能力均佳。

2. PbO 、 CdO 引入玻璃中使紫外吸收极限明显移向长波, 以 Nb_2O_5 代 PbO 、 CdO 不仅可保证玻璃的光学常数, 还可使光谱透过性能改善。

3. 钡锌比适当增大及氟化物引入有利于改善光吸收, 但钇代镧对光谱透过影响不大。

参 考 文 献

- [1] 蒋筑英等, “摄影物镜的光谱透过率和彩色还原特性的校正”, 中国科学院 长春 光机所内部资料。
- [2] 干福熹等, 光学玻璃, 科学出版社, 1982.
- [3] 金炳熏等, 窯業協會誌89[4], 1981.
- [4] K.H.Sun, J.Soc.Glass.Tech., 31(1947), 245.

Light Absorption of Glass in $\text{SiO}_2\text{—BaO—La}_2\text{O}_3\text{—R}_m\text{O}_n$ System

Wang Qingmin Huang Liangzhao

(Changchun College of Optics and Fine Mechanics)

Abstract

In this paper, the light absorption of glass in $\text{SiO}_2\text{—BaO—La}_2\text{O}_3\text{—R}_m\text{O}_n$ system has been investigated systematically. By choosing various $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ proportional value and introducing a suitable content of Nb_2O_5 glass with good transmission in violet spectrum and high stability from crystallization was obtained.