

高折射率透紫外线玻璃

茅森 毛涵芬 杨来娣

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 研究了高折射率透紫外线玻璃的成分、玻璃的折射率与紫外透射率的关系, 获得了折射率大于 1.70, 紫外波段透射率大于 80% 的高折射率紫外、可见波段高透射玻璃。

关键词 玻璃, 紫外线, 透射率

1 引言

普通窗玻璃的紫外透射率 $T = 70 \sim 75\%$ (360 nm), 样品厚度 2 mm, 同样厚度的磷酸盐玻璃其紫外透射率 $T = 88\%$ (360 nm), 但其折射率 (n_D) 小于 1.60。

随着光学技术的发展, 人们需要一种折射率大于 1.70 的透紫外线玻璃制作光电仪器的棱镜、透镜、摄像镜头等。

紫外透过玻璃, 包括黑色紫外玻璃和透明的透紫外玻璃, 曾有过不少研究^[1~4], 但对高折射率透紫外玻璃的研究, 至今很少见到报道。

本工作研究了高折射率、透紫外玻璃的氧化物成份对折射率与紫外透过率的关系, 获得了折射率大于 1.70, 紫外波段大于 80% (360 nm) 的高折射率透紫外玻璃。

2 实验与结果

根据干福熹与 A. A. 阿本^[5,6]等人的研究与计算结果, 引入玻璃中高折射率氧化物有玻璃生成体, 例如 BeO , B_2O_3 , Ta_2O_5 , Ga_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 等, 也有玻璃网络修饰体, 如 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , CdO , PbO 等。

本工作应用这些结果, 设计了一些对紫外透射率有益的氧化物组成玻璃, 列于表 1。

用硅碳棒电炉, 0.5 L 铂坩埚及石英坩埚熔化得到玻璃, 再加工成 $30 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$ 样品及直角样品, 用 V78039 型折射仪, 测定了玻璃的折射率, 用 LAMBADA-9 型分光光度计测定了玻璃的紫外与可见波段的透射率列于表 2 及图 1~3, 其中图 1 曲线对于表 1 中的编号为 87-23, 90-07, 图 2 曲线对应表 1 中的编号 87-09, 89-01 玻璃, 图 3 对应表 1 中的编号 89-54, 93-42。

Table 1 Composition of glasses

Glass No.	Chemical Composition (wt-%)									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	SrO	BaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Li ₂ O	K ₂ O
87-23	28.5	5.0	26.9	5.0	8.6	—	—	26.0	—	—
90-07	25.0	5.0	26.9	—	—	21.4	—	26.0	—	—
87-09	38.5	5.0	26.9	—	—	—	3.0	19.6	—	—
89-54	41.8	—	5.2	—	9.0	ZrO ₂	3.0	TiO ₂	2.0	6.0
						3.0		30.0		
36	67.0	3.0	6.0	—	4.0	—	3.0	FeCl ₂	SnO ₂	13.0
								2.0	2.0	
89-01	P ₂ O ₅	3.2	5.0	5.0	30.0	—	2.8	—	—	—
	54.0									

Table 2 Refractive indexes and transmissivities of glasses

Glasses No.	Transmissivities (360 nm)	Transmissivities (600 nm)	Refractive Indexes Nd
87-23	82	86	1.6904
90-07	30	82	1.8011
87-09	80	86	1.7101
89-01	88	90	1.5781
89-54	30	86	1.7059
36	25	55	1.5245

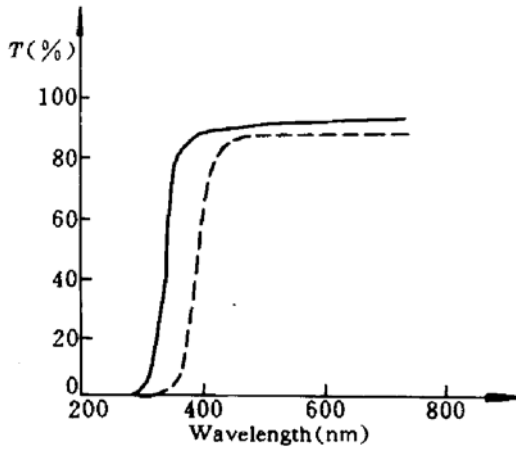


Fig. 1 Transmission spectra of 87-23 (solid line) and 90-07 (dotted line) glasses

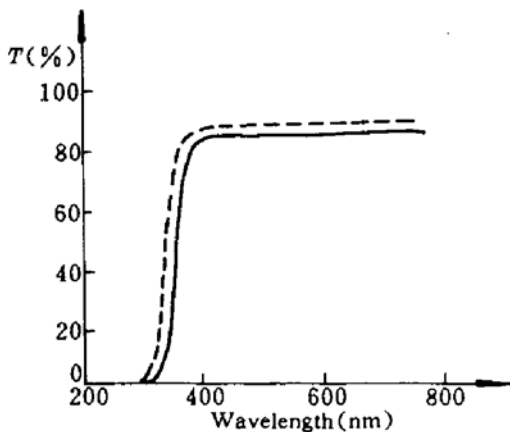


Fig. 2 Transmission spectra of 87-09 (solid line) and 89-01 (dotted line) glasses

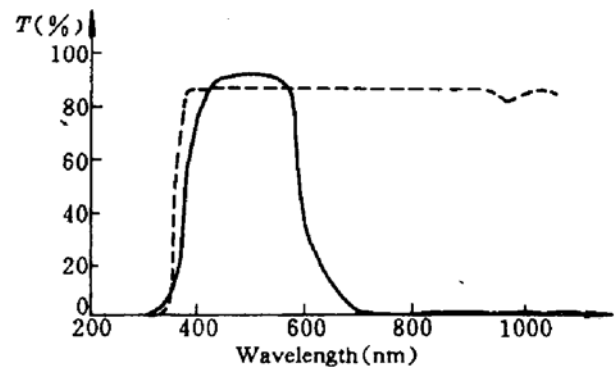


Fig. 3 Transmission spectra of 36 (solid line) and 89-54 (dotted line) glasses

3 讨 论

由表 1、表 2 与图 1、图 2 可知氧化铌、氧化钡、氧化钙、氧化锆含量较多的玻璃 87-09, 87-23, 其折射率较高, 紫外波段透射率也超过 80%, 说明这些氧化物的透紫外性能较好, 而表

1 中编号 89-01 玻璃虽然透紫外性能较好, $T = 88\%$ (360 nm), 但其折射率较低, 这是由于玻璃成分中含碱金属氧化物较多, 且 P_2O_5 的折射率较低, 表 1 中玻璃编号 90-07, 89-54, La_2O_3 , TiO_2 含量较高, 虽然折射率较高 $N_D > 1.70 \sim 1.80$, 但紫外透射率较低, $T = 30 \sim 50\%$ (360 nm), 由此可知 TiO_2 , La_2O_3 含量较高的玻璃往往会引起紫外吸收, 从而降低了紫外线透射率。

玻璃的紫外透射率随玻璃折射率的增大而降低, 这是由于玻璃组分中每种氧化物都有自己的本征吸收, 这种本征吸收与玻璃中各种元素的原子量有关, 原子量增大则其吸收本领大幅度增大。

影响玻璃紫外透射率的因素除了氧化物的本征吸收外, 一些稀土元素、过渡金属离子也会直接影响透射率, 例如三价铁离子在 225 nm, 380 nm, 420 nm, 435 nm 附近均有本征吸收, V^{5+} 离子在 330~360 nm 处有紫外吸收, 所以制造高折射率紫外透射玻璃时, 尽可能避免这些离子的引入, 但有还原剂存在时 Fe^{2+} 占主导地位, 近红外波段有吸收。

稀土元素中四价铈离子吸收中心为 240 nm, 三价铈离子吸收在 314 nm 波段, 另外, 如钛离子、镉离子、铟离子在紫外波段均有吸收, 所以一般不宜使用。

通过高折射率透紫外玻璃的实验和对紫外透射率与折射率测试结果, 得到如下结论: (1) 玻璃成份中选择 SiO_2 - CaO - Nb_2O_5 系统或 Nb_2O_5 - BaO - SiO_2 系统都能获得高折射率的透紫外线玻璃, 含 TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 玻璃紫外吸收较大; (2) 随着玻璃折射率的提高, 往往会使玻璃紫外透射率下降; (3) 一些稀土元素、过渡金属离子在紫外波段有本征吸收, 必须慎用。

参 考 文 献

- 1 袁怡松, 吴柏诚, 罗红旗 等. 颜色玻璃, 北京: 轻工业出版社, 1987. 251~253
- 2 W. A. Weyl. Coloured Glasses. Sheffield; Soc. of Glass Tech., 1954. 171~202
- 3 C. R. Bamford. The application of the ligand field theory to coloured glasses. *Phys. and Chem. Glasses*, 1962, 3: 189
- 4 R. W. Douglas, P. Nath, A. Paul. Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses. *Phys. and Chem. Glasses*, 1965, 6: 216
- 5 干福熹. 无机玻璃物理性质计算和成份设计. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 104~117
- 6 A. A. 阿本著; 谢于深, 许超译. 玻璃化学, 北京: 中国建筑工业出版社, 1981. 320~323

Production of Glasses of High Refractive Indexes and High Ultra-violet Transmissivities

Mao Sen Mao Hanfen Yang Laidi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract This paper reports that glasses of high refractive index and high ultra-violet transmission are produced. The composition of the glasses and the relation between their refractive index and ultra-violet transmission are studied. Experimental results obtained show that the refractive indexes of the glasses are larger than 1.70 and the ultra-violet transmissivities are larger than 80%.

Key words glass, ultra-violet, transmission