

Recent Research on Improving Ultraviolet Transmittance of Special Glass

Rong Xiao¹, Jianxiong Lai², Chenyuan Huang¹, Weiwei Liao¹, Qiugang Liao¹, Wei Li^{1*}

¹College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou Fujian

²College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou Fujian

Email: *fjutilw@163.com

Received: Mar. 6th, 2019; accepted: Mar. 26th, 2019; published: Apr. 2nd, 2019

Abstract

The special properties of ultraviolet light attracted the research on how to improve the transmittance of special glass to ultraviolet light. Due to the high cost and complicated preparation process of the traditional single-crystal fluoride and high-purity quartz glass, people have been trying to develop new types of special glass to replace them, which mainly including silicate, borate, phosphate and other different systems. In this paper, the effects of two important factors, ionic characteristics and optical alkalinity, on the ultraviolet transmittance are systematically discussed. The methods of improving glass structure and doping modification to improve the ultraviolet transmittance of special glass are also analyzed.

Keywords

UV Transmittance, Special Glass, Ionic Characteristics, Optical Alkalinity

提高特种玻璃紫外透过率的研究进展

肖荣¹, 赖建雄², 黄程远¹, 廖维维¹, 廖秋刚¹, 李巍^{1*}

¹福建工程学院材料科学与工程学院, 福建 福州

²福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州

Email: *fjutilw@163.com

收稿日期: 2019年3月6日; 录用日期: 2019年3月26日; 发布日期: 2019年4月2日

摘要

紫外光独特的特性引发了人们对如何提高特种玻璃对紫外光的透过率的研究。由于传统的单晶氟化物和

*通讯作者。

高纯石英玻璃成本高昂且制备工艺复杂，人们一直在尝试研制新型特种玻璃来替代，主要有硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等不同体系。本文系统探讨了离子特性和光学碱度两个重要因素对紫外透射率的影响，同时对改善玻璃结构及掺杂改性来提高特种玻璃紫外透过率的方法进行了分析。

关键词

紫外透过率，特种玻璃，离子特性，光学碱度

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

紫外光是一种波长在 10~400 nm 的电磁波。主要有可穿透云层、玻璃和皮肤真皮层的波长位于 400~315 nm 的长波紫外光 UVA、会被臭氧层吸收的波长位于 315~280 nm 的中波紫外光 UVB 和常用于杀菌辐射的波长位于 280~190 nm 的短波紫外光 UVC。通常，人们热衷于研究避免由于过度暴露于太阳紫外线辐射已经对人体皮肤造成的不良影响抗紫外线渗透的材料，如建筑玻璃、汽车玻璃、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、橡胶和塑料材料[1]。但随着近年来紫外透射材料在微光刻设备、激光系统、照明系统、杀菌、物理鉴别和验伪等特殊紫外光学领域的应用，对高性能紫外透射玻璃材料的需求不断增加[2]。传统单晶氟化物光学元件对深紫外光具有较强的吸收作用，无法作为高效紫外探测器的窗口材料。石英玻璃虽然在深紫外区具有较好的光谱透过率，但是制备工艺复杂，成本高，而且由于热膨胀系数上的差异，无法满足光电倍增管等探测器件的封装要求。随着特种玻璃的不断发展，近年来国内外科研工作者对不同元素及其不同配比下的玻璃成分进行了相关探索，在硼酸盐[2]、硅酸盐[3]和磷酸盐[4] [5] [6]等玻璃体系的相关领域进行了研究，提供了提高紫外光透射率的不同方式与方法。本文针对离子特性以及光学碱度对紫外透射率的影响和不同玻璃体系的紫外透过率方法的进行了探讨，同时从结构改进和离子掺杂等方面对提高玻璃紫外透过率的方法进行了分析。

2. 影响玻璃的紫外透过率的因素

玻璃的化学性质包括折射率、网络配位数的变化、化学性质、耐久性、玻璃电极、UV 透明度和玻璃的承载性能[7]。在特种玻璃的研究中，离子特性和碱度是影响玻璃紫外透过率的两个关键因素。

金属离子特别是 Fe^{3+} 或 Pb^{2+} 对紫外线的吸收对电负性的影响是影响紫外透过率的一个关键因素。金属离子特性对紫外线的吸收与其原子核结构相关联。金属离子能带结构丰富，对深紫外线吸收作用强，玻璃的紫外线透明度通常会因为微量的金属离子杂质而受到损害。不同的金属离子对紫外线吸收的截至波长不同，大多数(配位)金属离子在紫外光区有较强的吸收带，且吸收带较低。Duff 等人[7]从就紫外吸收机理出发，金属离子可分电子在离子本身转移的离子和电子从氧化物转移到金属离子的离子两大类。张洋及其团队组[8]研究了碱金属氧化物、网络形成体含量对玻璃结构及透紫外性能的影响，得到了满足透深紫外率的碱金属氧化物的硼硅酸盐玻璃体系。他们同时研究了多种过渡金属氧化物引入玻璃后对光谱透过率的影响关系，得到了将有害杂质总量必须控制在 ppm 量级后可使玻璃在 185 nm 深紫外区透过率高于 50%。此外，提出了基于无澄清剂条件下的玻璃熔制成型工艺技术，以提高紫外线的透过率。

若不考虑杂质离子的影响，那么碱度改变组成氧原子的性能就成为改变玻璃透紫外性能的因素。一

种是基于能带理论,氧的电负性与带隙 E_g 的变化相关,随着碱度的增加,氧含量逐渐降低,从而降低了紫外线的传导。另一种是基于电子极化,碱度的增加导致氧偏振性可以用控制较少的电子荷云而不能以更高的紫外频率震荡,从而引起了吸收紫外降解[9]。因此,增加玻璃的碱度的增加导致紫外线进一步降解。光学碱度的体现了酸碱反应是趋向于光学碱度均衡化的反应原理。Duff 认为[7],氧化玻璃的碱度可以从实验测量探针离子(Pb^{2+})在紫外(UV) (s-p)光谱的位移上体现。可以将光学碱度 A 在数值尺度上统一。将 A 和离子(如 Na^+ 、 Si^{4+} 等)的组成和电负性联系起来,在显微镜下观察光学碱度分配给玻璃中的单个氧化物和氧基。以玻璃为化学计量化合物而言,其化学和物理特性受到微观碱度的变化的极大影响。当利用“铂环”技术实际测定了多个玻璃截面的光学碱度时,在第一种机制中,吸收带通常直接受玻璃的光学碱度的影响,第一种机制作用的金属离子包括一些稀土离子,如 Bi^{3+} 。利用光学碱度与第一吸收带的频率之间的关系,可以估计出红移的程度。而对于第二种机制,吸收带的位置与玻璃的光学碱度之间的关系不那么直接,且比较复杂。然而,第二种机制比第一种更常见。电子转移过程的能量(以及吸附带的位置)是金属离子和玻璃之间电负性的不同所决定的。

因此,当考虑提升玻璃的紫外透过率时,要考虑到玻璃材料中不同元素对紫外光的吸收作用,利用不断过滤提纯或者其他方法将过渡元素以及可变价金属氧化物筛除出去,降低其对紫外光的吸收。同时还要考虑到光学碱度对金属离子吸收带的重要作用。

3. 提高玻璃的紫外透过率

在提高玻璃的紫外透过率方面,科研人员主要从结构体系和离子掺杂两个方面进行。

在结构体系研究方面。胡玉叶课题组[10]通过改变 SiO_2 和 Li_2O 的相对含量研究了硅酸盐系的 SiO_2-Li_2O 玻璃的结构与紫外透过性能的关系,得出 SiO_2-Li_2O 体系玻璃在 200 nm 处的紫外光的透过率随 Li_2O 含量的增加不断下降。其中当 Li_2O 含量为 30% (mol)时样品的 200 nm 处的透过率可达到 38.7%,并结合 FT-IR、XPS 对 SiO_2-Li_2O 体系玻璃结构的分析表明,随着 Li_2O 含量的增加, Si-O 键逐渐断裂, Si-O 结构基团由连续向 3 个方向发展的硅氧骨架结构到只向 2 个方向发展的层状结构。结构中氧原子的 O_{1s} 结合能下降,非桥氧数量增加,玻璃样品的紫外透过性能降低。在 SiO_2-Li_2O 体系玻璃中,紫外透过性能主要受氧原子的 O_{1s} 结合能和非桥氧数量的影响, O_{1s} 结合能越高,非桥氧含量越少,紫外透过率越高。崔乔乔等人[11]利用控制变量法调控 Li_2O 、 SiO_2 、 P_2O_5 以及 Al_2O_3 等相对含量制备了磷酸盐系的 $Li_2O-SiO_2-P_2O_5-Al_2O_3$ 玻璃,测量了玻璃化转变温度、软化温度、密度等特征值。结果表明:玻璃中的 Si 和 P 均处于满配位状态,在玻璃 Si-O 四面体和 P-O 四面体中几乎没有非桥氧键,这能够有效提高玻璃的紫外透过率。铝(Al)存在四配位、五配位和六配位这三种不同的配位状态。而随着锂(Li)含量的增多, Al 的六配位逐渐减少,四配位增多,说明 Al 从网络修饰体转变成形成体,提高了玻璃的连通性。随着 Li_2O 替代 P_2O_5 ,玻璃的紫外透过率从 1%左右增加到 33.6%,这是由于铝从网络修饰体变成形成体,使得玻璃的桥氧键增多,提高了禁带宽度,电子需要吸收波长更短的紫外光才能发生跃迁,这直接提升了玻璃在 200 nm 处的紫外光透过率。晶体 $Al(PO_3)_3$ 的存在使得玻璃化转变温度逐渐降低,热膨胀系数提升,且玻璃的密度逐渐增大,高了玻璃的化学稳定性。

在离子掺杂方面主要是掺杂贵金属和稀土离子来增强材料的透紫外发光性能。来自美国北佛罗里达大学的 Jimenez 做了较为系统的研究。Jimenez [12]以磷酸钡为基体,在简单的环境气氛用熔融淬火法用硅粉制备等离子银纳米复合磷酸盐提出了一种在紫外光下也能提高透明度的 Ag_2O/Si 共掺玻璃。利用随着 Ag_2O 浓度的增加而增加的纳米银离子的表面等离子体共振来增强材料的透紫外性能。研究发现, ^{31}P 的核磁共振谱图和形成 P-O-Si 键是一致的,这在提高材料透紫外性能上起到一定的作用。随后,在磷酸盐基体中, Jimenez [13]掺入了 Gd^{3+} 离子后发现,随着玻璃中 Si 的含量的增加, Gd^{3+} 离子在 312 nm 的紫

外发射能提升 6.7 倍。他认为是 Gd^{3+} 离子将能量传递到基体造成的荧光性能的增加从而提升了材料的透紫外性能。不仅如此, Jimenez 还在磷酸盐体系中掺入了石墨烯[14]和多壁纳米碳管[15]。石墨烯和纳米碳管的加入形成的 P-O-C 键分别改善了生成氧的和中间活性氧性能, 从而可以建立一个全新的增强玻璃透紫外性能的结构。在其它研究方面, Chen [16]课题组将 Ce^{3+} 掺入磷酸盐玻璃, 发现 Ce^{3+} 离子的掺杂可以限制边缘带对紫外光的吸收。邵冲云等[17]通过溶胶-凝胶法和高温真空烧结工艺的结合制备了不同 $Al^{3+}/Yb^{3+}/P^{5+}$ 离子浓度掺杂的石英玻璃。研究了 P^{5+} 和 Al^{3+} 的引入对 Yb^{3+} 掺杂石英玻璃发光性能和 Yb^{4d} 电子结合能的影响。结果表明, 材料 190~300 nm 的吸收是由于 $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ 的电荷迁移吸收, 电子结合能随第二配位元素电负性增大在向高能方向移动。真空烧结条件下, Al^{3+} 的引入将 Yb^{3+} 还原为 Yb^{2+} ; P^{5+}/Al^{3+} 摩尔比大于能抑制 Yb^{2+} 的形成来提高材料的紫外透过率。

从目前研究的制备透紫外玻璃的实验与测试的结果来看, 无论是哪一种玻璃体系, 减少其非桥氧键数量或者使氧离子核外电子吸收光子发生激发的能量增高, 都可提高紫外透过率。

4. 结论

金属离子自身特性造成的吸收带和通过光学碱度的调整改变玻璃组元中氧离子的性能是影响玻璃透紫外性能的重要因素。在众多体系中, 磷酸盐系玻璃除满足透紫外玻璃的常规理化性能外, 还关注热收缩率及其它在一定温度下所表现的性质, 是较佳的玻璃体系。贵金属、稀土离子和新型碳材料的掺杂能够改善 P-O-Si 和 P-O-C 键, 通过能量传递、电荷吸引来改变氧的性能, 从而提高玻璃的透紫外性能。制备高透紫外玻璃所需要的条件比较苛刻, 仍然需要进行玻璃体系创新和玻璃结构理论探究。

基金项目

全国大学生创新创业项目(201810388012)。

参考文献

- [1] Sackey, S.S., Vowotor, M.K., Owusu, A., *et al.* (2015) Spectroscopic Study of UV Transparency of Some Materials. *Environment and Pollution*, **4**, 1-17.
- [2] Luo, Z., Lu, A., Chen, B., *et al.* (2011) Effects of SrO/ZnO on Structure and Properties of UV-Transmitting Borophosphosilicate Glass. *Physica B*, **406**, 4558-4563.
- [3] Skuja, L., Hirano, M., Hosono, H., *et al.* (2005) Defects in Oxide Glasses. *Physica Status Solidi*, **2**, 15-24.
- [4] Tran, D.C., Sigel, G.H. and Bendow, J.R.B. (1984) Heavy Metal Fluoride Glasses and Fibers a Review. *Journal of Lightwave Technology*, **2**, 566-586. <https://doi.org/10.1109/JLT.1984.1073661>
- [5] Karmakar, B., Kundu, P. and Dwivedi, R.N. (2002) UV Transparency and Structure of Fluorophosphate Glasses. *Materials Letters*, **57**, 953-958.
- [6] Karmakar, B., Kundu, P. and Dwivedi, R.N. (2001) Effect of Vacuum Dehydroxylation on the UV Transparency and Structure of Metaphosphate Glasses. *Materials Letters*, **47**, 371-375.
- [7] Duffy, J.A. and Ingram, M.D. (1976) An Interpretation of Glass Chemistry in Terms of the Optical Basicity Concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **21**, 373-410. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90027-2)
- [8] 张洋. 透深紫外光学玻璃[J]. 中国建材, 2017(5): 106-107.
- [9] Duffy, J.A. (2001) Ultraviolet Transparency of Glass a Chemical Approach in Terms of Band Theory, Polarisability and Electronegativity. *Physics and Chemistry of Glasses*, **42**, 151-157.
- [10] 胡玉叶, 张劫, 赵莉, 等. SiO_2-Li_2O 玻璃结构与紫外透过性能的研究[J]. 材料导报, 2013, 27(s1): 192-194.
- [11] 崔乔乔, 丁明辉, 倪亚茹, 等. 锂铝硅磷酸盐玻璃结构与紫外透过性能的关系[J]. 光学技术, 2013, 39(6): 565-570.
- [12] Jimenez, J.A. (2017) Ag and Si Codoped Phosphate Glasses Plasmonic Nanocomposites with Enhanced UV Transparency. *Journal of the American Ceramic Society*, **100**, 125-132.
- [13] Jimenez, J.A. (2017) Silicon-Induced UV Transparency in Phosphate Glasses and Its Application to the Enhancement

of the UV Type B Emission of Gd³⁺. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 15599-15604.

- [14] Jimenez, J.A. (2016) On the Graphite-Induced UV Transparency in Phosphate Glasses. *Optical Materials*, **62**, 42-46.
- [15] Jimenez, J.A., Sendova, M., Fachini, E.R., *et al.* (2016) Enhanced UV Transparency in Phosphate Glasses via Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 9771-9778.
- [16] Chen, G., Baccaro, S., Giorgi, R., *et al.* (2009) Ultraviolet Transparency and Activator Oxidation State of Ce³⁺-Doped Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **326-327**, 339-342.
- [17] 邵冲云, 许文彬, 刘力挽, 等. Al³⁺/Yb³⁺/P⁵⁺掺杂对石英玻璃紫外透过和紫外激发荧光的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30(12): 1327-1333.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org