

文章编号 :0253-2239(2002)01-0110-04

# K<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系掺 Cr<sup>3+</sup> 透明 莫来石微晶玻璃的研究\*

曹国喜<sup>1)</sup> 方向宇<sup>2)</sup> 周世<sup>3)</sup> 胡和方<sup>1)</sup> 干福熹<sup>1)</sup>

(1), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800  
(2), 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050  
(3), 华东理工大学无机材料系, 上海 200237

摘要: 采用了 X 射线衍射、透射电镜和吸收光谱及荧光光谱技术研究了 K<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系掺 Cr<sup>3+</sup> 玻璃的析晶性能和光谱。研究表明: 在 K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系掺 Cr<sup>3+</sup> 玻璃的基础上引入 ZnO 后, 析晶性能明显改善, 析晶温度降低, 析出的纳米莫来石微晶均匀、规则, 微晶玻璃的发光强度明显增强。

关键词: 掺 Cr<sup>3+</sup>; 透明微晶玻璃; 莫来石; 吸收光谱; 荧光光谱

中图分类号: TN204 文献标识码: A

## 1 引 言

Cr<sup>3+</sup> 离子是一种很好的发光激活离子, 但其发光效率与其掺杂介质有很大关系。Cr<sup>3+</sup> 离子在晶体中具有很高的发光效率, 例如最早出现的固体激光材料——红宝石 (Cr<sup>3+</sup>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 其它如用于可调谐激光器的紫翠宝石 (Cr<sup>3+</sup>: BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 等等。Cr<sup>3+</sup> 在红宝石中的发光效率几乎为 100%, 但晶体的制造技术复杂, 特别是难于制造大块材料, 所以人们就对掺 Cr<sup>3+</sup> 玻璃进行了大量研究, 但发现 Cr<sup>3+</sup> 在玻璃中的发光效率较低, 一般不超过 15%。透明微晶玻璃的出现给 Cr<sup>3+</sup> 离子的发光研究带来了新的研究方向, 掺 Cr<sup>3+</sup> 透明微晶玻璃兼有晶体中 Cr<sup>3+</sup> 发光效率高和玻璃容易制造的优点, 掺 Cr<sup>3+</sup> 透明莫来石微晶玻璃即是其中之一。它具有近红外发光强, 透明度高的优点, 是一种很有发展前途的可调谐激光和太阳能集光器材料<sup>[1]</sup>。本文作者在先前工作的基础上<sup>[2,3]</sup> 对玻璃组成进行了调整, 研究过程中发现了一些新的特点。

## 2 实验

本实验所采用的玻璃组成为: 5K<sub>2</sub>O: 10ZnO: 20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 45SiO<sub>2</sub>: 0.1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (质量百分数)。玻璃在 1550 °C 熔制 4 小时, 在 600 °C 退火 2 小时。

用于光性能测量的玻璃均加工成 20 mm × 10 mm × 2 mm 的抛光薄片。

X 射线衍射晶相分析采用日本理学 (Rigaku) D/max rB 型 X 射线衍射仪, 管电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 采用 Cu 靶 (K $\alpha$  线) 和 Ni 滤波器; 透射电镜分析采用日本产 JEM-200CX 型侧插式透射电镜, 抛光处理的块状样品经摩尔分数为 2.5 × 10<sup>-2</sup> 氢氟酸处理 3 秒, 采用复形、萃取技术制样; 室温吸收光谱测定采用日本岛津 (Shimadzu) UV-365 型紫外光谱仪; 室温荧光光谱测定采用日立 (Hitachi) 850 型荧光分光光度计, 用 Xe 灯激发, 狭缝宽为 5 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 析晶

在对玻璃晶化的过程中发现, 在玻璃中加入 ZnO 后, 玻璃的析晶温度下降, 而且获得透明微晶玻璃的温度范围变窄。实验表明 C<sub>3</sub> 玻璃在 800 °C 以上晶化处理时, 玻璃发生乳浊甚至不透明, 无法得到均匀透明的微晶玻璃。经不同热处理得到几种微晶玻璃, 热处理制度及结果列于表 1 中。未经处理的玻璃均为绿色, 晶化后得到的透明微晶玻璃均为浅蓝灰色。

从实验测得的 X 射线衍射谱示于图 1 和图 2。实验中可以发现, C<sub>302</sub> 和 B<sub>200</sub> 微晶玻璃析出的晶体均为莫来石, 但 C<sub>302</sub> 微晶玻璃的衍射峰要比 B<sub>200</sub> 微晶

玻璃强的多,  $B_{200}$  微晶玻璃的衍射峰呈弥散状, 而  $C_{302}$  微晶玻璃的衍射峰则要规则的多。在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  晶化处理的  $C_{303}$  则完全不同, 其衍射谱中的强衍射峰

属于锌尖晶石( $ZnAl_2O_4$ ), 谱中呈弥散状的弱峰则属于莫来石, 表明在  $C_{303}$  微晶玻璃中主晶相为锌尖晶石, 莫来石的量少且晶粒较小。

Table 1. Compositions and heat treatments of glass

No.	composition (mass fraction) $\times 10^{-2}$						heat treatment				appearance
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nucleation temperature/ $^\circ\text{C}$	soaking time/h	crystallization temperature/ $^\circ\text{C}$	soaking time/h	
B <sub>200</sub>	55.0	20.0	20.0		5.0	0.1	700	10	900	2	transparent
C <sub>3</sub>	45.0	20.0	20.0	10.0	5.0	0.1					green transparent
C <sub>302</sub>	45.0	20.0	20.0	10.0	5.0	0.1	650	2	750	2	transparent
C <sub>303</sub>	45.0	20.0	20.0	10.0	5.0	0.1	650	2	850	2	white opaque

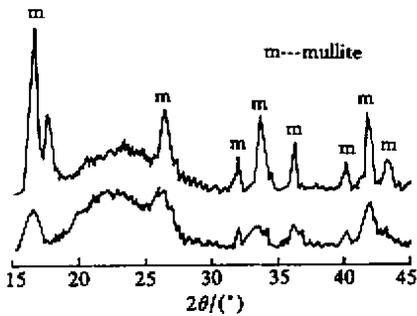


Fig.1 XRD pattern of glass ceramic B<sub>200</sub> and C<sub>302</sub>

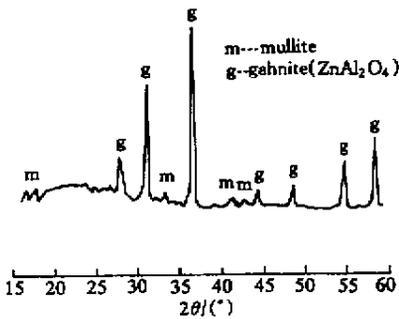


Fig.2 XRD pattern of glass-ceramic C<sub>303</sub>

在本文所研究的玻璃系统中, 并未加入任何晶核剂, 玻璃的析晶是基于分相析晶机理<sup>[2]</sup>。图 3 和图 4 为微晶玻璃的透射电镜显微照片, 从微晶玻璃的显微结构来看,  $B_{200}$  微晶玻璃仍保持了连通状分

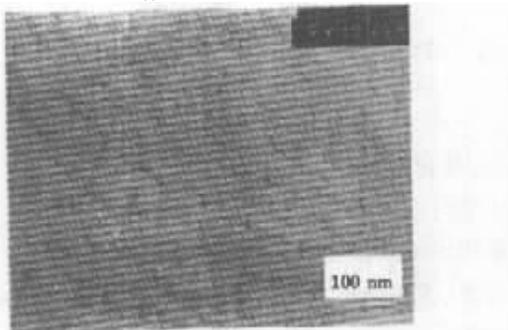


Fig.3 TEM photograph of glass-ceramic B<sub>200</sub>

相形貌, 但析出晶体的排列已初步表现出莫来石晶体的特征, 只是尚未完全突破原有的分相形貌, 表明晶粒较小, 尚未生长成规则的莫来石晶体。在  $C_{302}$  微晶玻璃中, 晶相分布均匀, 晶体为长约  $50\text{ nm} \sim 70\text{ nm}$ 、宽约  $7\text{ nm}$  的半透明板状晶体, 为莫来石晶体的特征形貌。

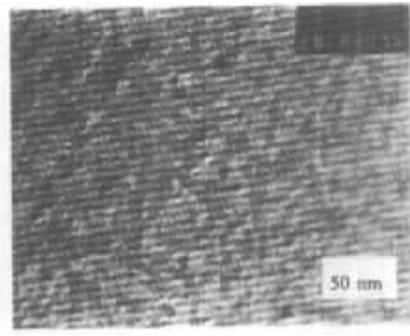


Fig.4 TEM photograph of glass-ceramic C<sub>302</sub>

以上结果表明, 在玻璃中加入 ZnO 后, 在较低温度下即可得到微晶玻璃, 而且晶体结晶比较规则、分布均匀。由于晶体颗粒均匀, 为细小的纳米级晶体, 所以微晶玻璃透明度良好。对未加入 ZnO 的  $B_{200}$  微晶玻璃, 尽管其晶化温度较高, 但其析晶状况明显不如  $C_{302}$ 。由此表明, 在玻璃中加入 ZnO 后, 促进了玻璃分相, 进一步增强了析晶驱动力, 使莫来石晶体在较低温度下即可以析晶, 而且结晶较完整; 由于玻璃分相后分为富含  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  的高粘度相和富含碱金属氧化物的低粘度相, 二者连通状均匀分布, 从高粘度相析晶的莫来石晶体由于受到高粘度相的限制, 因而晶粒度可以控制在纳米级, 微晶玻璃保持良好的透明度。随着晶化温度升高, 锌尖晶石开始从玻璃中析出。而锌尖晶石晶体生长迅速, 要想将锌尖晶石的粒度控制在纳米级, 使微晶玻璃保持透明, 必须在玻璃中加入晶核剂(例如  $TiO_2$ )<sup>[4,5]</sup>。在本文所研究的玻璃中并未加入任何

晶核剂,因而 850 °C 晶化的  $C_{303}$  玻璃由于析出锌尖晶石而变得乳浊或不透明。从 X 射线衍射谱中还可以发现,在锌尖晶石大量析出的同时,也有少量莫来石晶体析出,但由于锌尖晶石夺去大部分  $Al_2O_3$ ,莫来石粒度小而且量有限,所以莫来石的衍射峰显得弱而弥散。

对于  $C_{303}$  微晶玻璃,由于锌尖晶石的过分长大而不透明,但同时又有莫来石晶体析出,由于锌尖晶石也是一种很好的掺  $Cr^{3+}$  基质<sup>[41]</sup>,如果在系统中引入晶核剂(例如  $TiO_2$ ),使玻璃中同时析出锌尖晶石和莫来石以研究其发光性能,此可以作为一个新的研究方向。

### 3.2 光谱

#### 3.2.1 吸收光谱

图 5 为  $C_3$  玻璃和  $C_{302}$  微晶玻璃的室温吸收光谱。未晶化玻璃的吸收光谱为  $Cr^{3+}$  离子的特征吸收谱,其中 620 nm 宽带吸收峰为  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  跃迁吸收,430 nm 宽带吸收峰为  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  跃迁吸收,687 nm 的肩吸收为  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  跃迁吸收。晶化后, ${}^4T_2$  能级的宽带吸收峰迁移到 565 nm,而  ${}^4T_1$  能级的吸收峰则由于散射和玻璃的紫外吸收而无法分辨其具体位置。根据  ${}^4T_2$  吸收峰的波长及下式<sup>[6]</sup>可以计算出玻璃和微晶玻璃的平均配位场强  $D_q$  :

$$E[{}^4T_2(t_{2g}^2 e_g)] - E[{}^4A_2(t_{2g}^3)] = 10D_q.$$

$C_3$  玻璃和  $C_{302}$  微晶玻璃的  $D_q$  计算结果分别为  $1613\text{ cm}^{-1}$  和  $1770\text{ cm}^{-1}$ ,与未加 ZnO 的  $B_2$  玻璃 ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $B_{200}$  微晶玻璃 ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ) 相比均有所增强,表明  $Cr^{3+}$  所占据格位的配位场强增加。从原始玻璃来讲,配位场强的增加与分相增强有关,引入 ZnO 后对分相加强了,同时促进了晶体的析出,从而使更多的  $Cr^{3+}$  离子进入晶相,使  $Cr^{3+}$  离子所处配位场强增加。

同时,从  $C_{302}$  的吸收光谱中未见明显的  $Cr^{5+}$  及

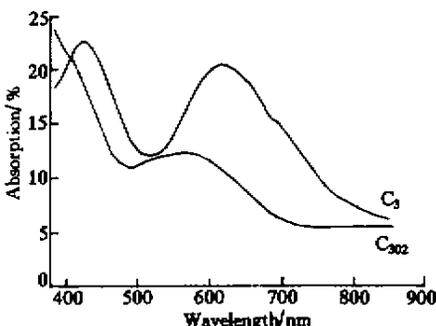


Fig. 5 Absorption spectra of glass  $C_3$  and glass-ceramic  $C_{302}$

$Cr^{6+}$  离子吸收<sup>[7]</sup>,表明在晶化过程中  $Cr^{3+}$  离子向  $Cr^{5+}$  和  $Cr^{6+}$  的转换不明显,这与  $C_{302}$  的热历史有关。由于  $C_{302}$  的晶化温度较低,晶化时间较短,因而来不及使更多的  $Cr^{3+}$  离子发生变价。

#### 3.3.2 荧光光谱

图 6 和图 7 为  $C_3$  玻璃及微晶玻璃的室温荧光光谱,作为对比,图中同时示出了未加 ZnO 的  $B_{200}$  微晶玻璃的荧光光谱。光谱中比较明显的发射峰为 688 nm、700 nm、730 nm,其中 688 nm 发射肩为处于非畸变八面体格位的  $Cr^{3+}$  的锐线发射( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ),700 nm 锐线发射为处于畸变八面体格位的  $Cr^{3+}$  的锐线发射( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ )。由于玻璃和微晶玻璃中的  $Cr^{3+}$  离子处于多重格位,所以不同于晶体中的锐线发射,微晶玻璃中  $Cr^{3+}$  的锐线发射不均匀加宽。730 nm 发射峰为  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁引起的宽带发射。

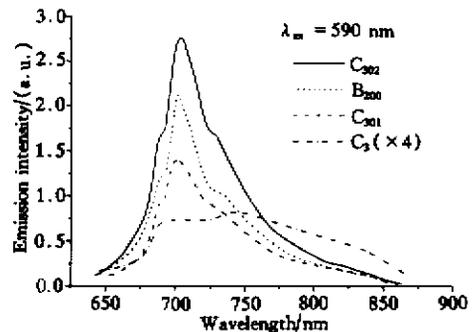


Fig. 6 Fluorescence spectrum of glass and glass-ceramics at a excitation wavelength 590 nm

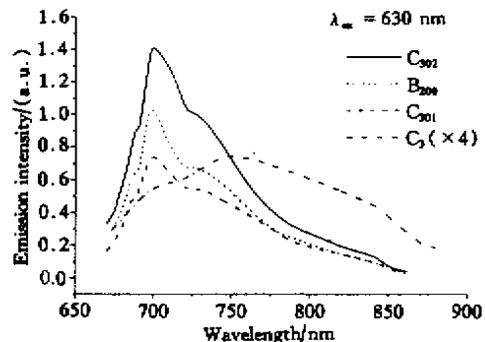


Fig. 7 Fluorescence spectrum of glass and glass-ceramics at a excitation wavelength 630 nm

从荧光强度来看,尽管  $C_{302}$  的晶化温度较  $B_{200}$  低,晶化时间短,但其发光强度却较  $B_{200}$  强,其原因主要可以归纳为以下两点:1) 前面 X 射线衍射和透射电镜测量结果已表明, $C_{302}$  的晶化程度高,结晶较完整,因而使更多的  $Cr^{3+}$  离子进入晶体;此外,从前面的计算结果可知,在  $C_{302}$  中  $Cr^{3+}$  离子所占据格位的场强(平均值)较高, $Cr^{3+}$  离子所处环境更接近于

晶体,从而提高了  $Cr^{3+}$  离子的发光效率;2)吸收光谱结果显示, $C_{302}$  中未见明显的  $Cr^{5+}$  和  $Cr^{6+}$ ,表明  $Cr^{3+}$  向  $Cr^{5+}$  和  $Cr^{6+}$  的转化不明显, $C_{302}$  微晶玻璃中的  $Cr^{3+}$  离子量比  $B_{200}$  微晶玻璃中的  $Cr^{3+}$  量相对较多。其中前一种为主要原因。

结论 本系统玻璃晶化后析出莫来石晶体,原处于玻璃相的  $Cr^{3+}$  离子进入莫来石晶格,使微晶玻璃的发光强度远大于未晶化的玻璃;在  $Cr_2O_3:K_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  玻璃中引入 ZnO 后,产生如下变化:

1)玻璃的析晶温度降低,析出的莫来石微晶均匀、规则,通过控制析晶时间,可以将粒度控制在纳米级,使获得的微晶玻璃保持高度透明。

2)微晶玻璃中  $Cr^{3+}$  离子所处的平均场强增加,微晶玻璃的发光强度提高。

3)当晶化温度较高时,该系统玻璃同时析出锌尖晶石和莫来石,主晶相为锌尖晶石,少量晶相为莫来石,微晶玻璃不透明。

### 参 考

[1] Reisfeld T. Potential uses of chromium (III) doped

transparent glass ceramics in tunable lasers and luminescent solar concentrators. *Mat. Sci. Engng.*, 1985, **71**(1): 375 ~ 382

[2] Cao Guoxi, Fang Xiangyu, Zhou Shigui. A study on the crystallization process of  $Cr^{3+}$  doped mullite transparent glass-ceramic. *Glass and Enamel*(玻璃与搪瓷), 1997, **25**(2): 1 ~ 5 (in Chinese)

[3] Cao Guoxi, Fang Xiangyu, Zhou Shigui. Study on the spectra of  $Cr^{3+}$  doped transparent mullite glass ceramic. *Glass and Enamel*(玻璃与搪瓷), 1998, **26**(2): 48 ~ 52 (in Chinese)

[4] Buch B, Ish-Shalom M, Reisfeld R *et al.*. Transparent glass ceramics: preparation, characterization and properties. *Mat. Sci. Engng.*, 1985, **71**(1): 383 ~ 389

[5] Tanaka K, Hirao K, Ishihara T *et al.*. Optical properties and preparation of transparent glass ceramics containing  $Cr^{3+}$  ions. *J. Ceram. Sci. Jpn.*, 1993, **101**(1): 102 ~ 104

[6] Tang Honggao, Li Yunkui, Miu Minghua *et al.*. Energy levels and spectroscopic characteristics of  $Cr^{3+}$  in  $Y_3Ga_5O_{12}$  crystal. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 1986, **6**(2): 155 ~ 161 (in Chinese)

[7] Cao Guoxi, Fang Xiangyu, Zhou Shigui *et al.*. Study on the ionic valence change of  $Cr^{3+}$  in  $Cr^{3+}$  doped transparent mullite glass ceramic. *J. Zhengzhou Univ.* — *Natural Science*(郑州大学学报 — 自然科学版), 1999, **31**(1): 88 ~ 92

## Studies on $Cr^{3+}$ Doped $K_2O-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ Transparent Mullite Glass-Ceramics

Cao Guoxi<sup>1)</sup> Fang Xiangyu<sup>2)</sup> Zhou Shigui<sup>3)</sup> Hu Hefang<sup>1)</sup> Gan Fuxi<sup>1)</sup>

(1), Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800  
(2), Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050  
(3), East China University of Science and Technology, Shanghai 200237

(Received 8 October 2000; revised 5 January 2001)

**Abstract:** The crystallization and optical spectra of the  $Cr^{3+}$  doped  $K_2O-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  glasses were studied by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), absorption spectra and fluorescence spectra. The experimental results show that the addition of ZnO to the  $Cr^{3+}$  doped  $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  glass makes the crystallizability of glass improve obviously, the crystalline temperature decrease and the nanometre grade mullite micro-crystal more uniform and regular. As a result the luminescence of glass-ceramics is stronger.

**Key words:**  $Cr^{3+}$  doped; transparent glass-ceramic; mullite; absorption spectra; fluorescence spectra