

文章编号 : 0253-2239(2002)07-0878-04

彩色透明微晶玻璃的吸收光谱*

夏海平 章践立 陈红兵 张新民 王金浩 茅 森

(宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211)

摘要: 在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中掺入少量晶核剂 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 , 再掺入稀土离子和过渡金属离子作为着色剂, 在高温下熔制得到彩色透明玻璃。对上述玻璃进行微晶化处理, 用差热分析(DTA)确定其晶化温度, 测定与讨论了所获彩色透明微晶玻璃在紫外波段至近红外波段的吸收光谱特性。研究结果表明, 玻璃微晶化后, 由于基质玻璃对光的微弱散射, 引起吸收的增强, 但不改变稀土离子和过渡金属离子的本征吸收峰位。

关键词: 彩色; 微晶玻璃; 吸收光谱

中图分类号: O794 文献标识码: A

1 引 言

自从美国康宁公司 Stookey^[1]发现微晶玻璃至今半个多世纪以来, 国内外许多学者对微晶玻璃作了很多研究^[2-4], 研制出如 β -石英固溶体微晶玻璃、莫来石相微晶玻璃、尖晶石相微晶玻璃及云母微晶玻璃等。

由于微晶玻璃具有很好的热稳定性及零膨胀系数, 因此广泛地应用于热制品中。最近, 一类微晶尺寸小于 100 nm 的透明微晶玻璃引起了各国学者的兴趣, 由于其对光的散射极微弱而表现出很高的透明性, 这类微晶玻璃极可能应用于光放大器、太阳能收集器及激光领域中^[5-7]。

透明微晶玻璃具有较高的强度和热稳定性, 比原始玻璃具有更高的折射率。在微晶玻璃中掺入过渡金属离子与稀土离子等着色剂, 呈现出颜色鲜艳的光彩。对这类彩色微晶玻璃进行深入的研究与开发, 会是一类名贵的装饰材料与光学功能材料。尽管在国内外开展了较多的微晶玻璃制备与性能的研究, 但是对彩色微晶玻璃的研究较少, 还不够系统与全面。掺有过渡金属元素与稀土离子的彩色透明微晶玻璃, 无论是用于光学设计中还是装饰中, 对于其吸收光谱特性的研究都异常重要。人们从其吸收光谱可确定基质玻璃对光的透过特性, 同时吸收光谱与其着色情况有密切的对应关系, 也是其进行光学

设计与制备成光学元件的基本参数。

本文以 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统作为母体玻璃, 在其中掺入 Co、Er、Eu、Nd 等过渡金属离子与稀土离子进行微晶化处理, 获得了透明的彩色微晶玻璃, 用差热分析(DTA)确定其微晶化温度, 并详细地研究了微晶玻璃样品的吸收特性。

2 实 验

2.1 试样的制备与微晶化过程

本文选用 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统为基质玻璃, 其化学组份列于表 1 表中, W 为质量分数。玻璃中掺入稀土氧化物 Er_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Nd_2O_3 及过渡金属氧化物 Co_2O_3 作为着色剂。玻璃组份中的 Li_2O 、 Na_2O 以相应的碳酸盐形式, Al_2O_3 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式引入到玻璃中, 其余即为相对应的氧化物形式, 以 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 作为晶核剂。

化合物充分混合均匀, 将配合料逐步加入到 500 ml 铂金坩埚中化料, 坩埚置于预热的硅钼棒电阻炉中。玻璃熔制温度为 $1550\text{ }^\circ\text{C} \sim 1580\text{ }^\circ\text{C}$ 。玻璃液经澄清均化后倾倒入已预热至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的铸铁模具内固化, 再将固化后的玻璃放入已预热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火炉内保温 2 h, 然后逐渐冷却至室温, 获得的玻璃样品经切割、抛光成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 样品。由于玻璃的导热系数小, 热处理时易造成各部分温度不均匀。把样品放入到温场稳定的管状炉中进行热处理。如果升温过快, 易使内部应力过大, 甚至使试样发生开裂, 因此升温速度必须缓慢。由室温缓慢加热到 $770\text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 1 h 到 1.5 h 不等, 在此温

* 宁波市光电子功能材料重点实验室(992392F)及宁波大学基金(Z0010003)资助课题。

E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期: 2001-05-23; 收到修改稿日期: 2001-09-13

度下进行核化与晶化处理,最后缓慢冷却到室温。热处理后的样品进行差热分析实验及 X 射线衍射

(XRD)分析。根据差热吸收峰的大小状况,决定选取最佳微晶化温度。

Table 1. Composition of glass ceramics

number	chemical composition W										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	
NV-2000-4	0.651	0.226	0.042	0.006	0.009	0.006	0.020	0.023	0.012	0.005	Er ₂ O ₃ * 0.010
NV-2000-8	0.651	0.226	0.042	0.006	0.009	0.006	0.020	0.023	0.012		Yb ₂ O ₃ * 0.020
NV-2000-14	0.651	0.226	0.042	0.006	0.009	0.006	0.020	0.023	0.012	0.005	Eu ₂ O ₃ * 0.020
NV-2000-5	0.651	0.226	0.042	0.006	0.009	0.006	0.020	0.023	0.012	0.005	Er ₂ O ₃ * 0.020
NV-2000-2	0.651	0.226	0.042	0.006	0.009	0.006	0.020	0.023	0.012	0.005	Co ₂ O ₃ * 0.006

* excludes colorant

2.2 差热分析、X 射线衍射及紫外-可见光谱测定

样品的吸收光谱由型号为 Cary100 型的紫外可见光谱仪测得。差热分析由 CRY-2P 型差热分析仪测得,X 射线衍射实验由 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪测得,电压 40 kV,电流 30 mA,根据查阅卡片可得到微晶类型。

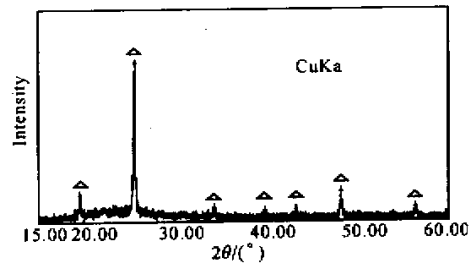


Fig. 2 XRD pattern of glass-ceramic Δ - β -quartz s. s.

3 结果与讨论

3.1 微晶化处理过程的相变

为了能获得透明的微晶玻璃,避免晶粒的过分粗化或析晶程度的差异,在晶化处理时,选取合适的晶化温度、保温时间及控制均匀的温度场。本实验的晶化温度为 770 °C,保温时间为 1 h~1.5 h 不等。图 1 为原始玻璃从 110 °C 到 936 °C 的差热曲线。图 2 为原始玻璃经热处理后的 X 射线衍射图谱。图 1 的差热分析曲线上,在 860 °C 有一析晶放热峰,根据取样 X 射线衍射鉴定结果,对比 X 射线的衍射峰值与标准卡片,确定为 β -石英固溶体。

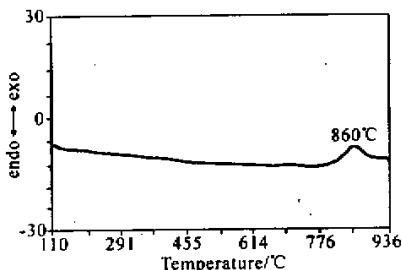


Fig. 1 DTA of glass ceramic

从 X 射线衍射的实验结果,利用 X 射线线宽法,即用 Scherrer 公式:

$$D = 0.89\lambda / (b \cos \theta),$$

式中, D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长,即 1.54 nm, θ 为衍射角, b 为衍射线半强度处的宽度。计算微粒子的平均粒径,估算其平均粒径小于 50 nm。通常,

粒径小于 100 nm 的微晶玻璃,显现透明的特性,我们制得的玻璃相当透明。如果在微晶处理时,进一步提高微晶化处理温度,发现玻璃出现乳浊现象,这是由于玻璃中的微晶粒进一步长大,以及出现锂辉石固溶体型微晶所致。

3.2 彩色微晶玻璃的吸收光谱

图 3~图 6 为掺杂稀土离子与过渡金属离子在微晶化前后玻璃样品的吸收光谱。

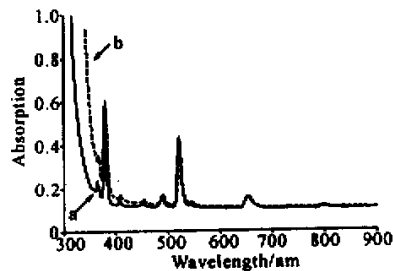


Fig. 3 Absorption spectra of NV-2000-4 sample before micro-crystallite (a), and after micro-crystallite (b)

从吸收光谱可见,晶化前后玻璃样品对光的吸收均发生了一定的变化。晶化处理后的微晶玻璃在紫外波段的吸收明显增加。在晶化处理时,随着 β -石英固溶体的不断形成,连续相中的 SiO₂ 含量逐渐降低,分散相不断参与 β -石英固溶体的形成,分散相尺寸的减少使微晶玻璃在短波区的透过增加;同时,形成的微晶粒对光产生一定的散射,以及微晶粒

相与残余相的不一致折射率界面对光的散射,将引起微晶玻璃吸收的增加。上述因素相互作用,产生微晶玻璃与原始玻璃对光吸收的差异。

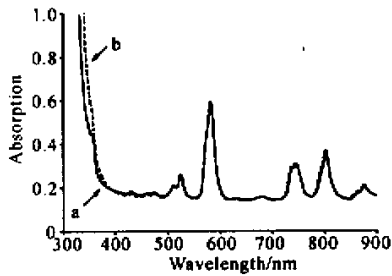


Fig. 4 Absorption spectra of NV-2000-8 sample before micro-crystallite (a), and after micro-crystallite (b)

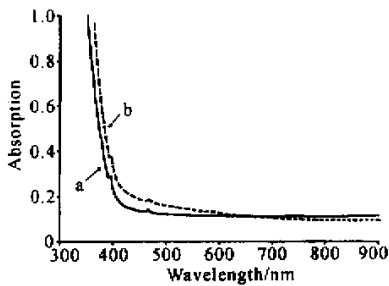


Fig. 5 Absorption spectra of NV-2000-14 sample before micro-crystallite (a), and after micro-crystallite (b)

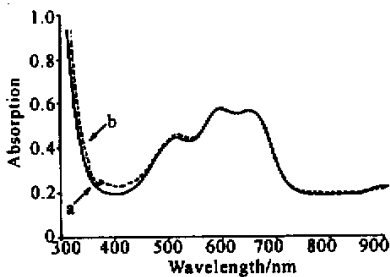


Fig. 6 Absorption spectra of NV-2000-2 sample before micro-crystallite (a), and after micro-crystallite (b)

表 1 中编号为 NV-2000-4 的为 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃系统中掺杂 Er_2O_3 的质量分数为 0.01 的样品。玻璃经微晶化之后的吸收光谱如图 3 所示。在两曲线中均可观察到吸收峰位为 375 nm, 520 nm, 650 nm, 488 nm, 此结果与文献 [7, 8] 所述 Er^{3+} 在硼硅酸盐玻璃中峰位相一致, 说明稀土离子 Er^{3+} 本征吸收峰位是不随玻璃基质的变化而变化的, 无论它在硼硅酸盐玻璃中或在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃及其微晶玻璃中, 其峰值位不产生明显改变。

图 4 为掺杂 Nd^{3+} 离子 NV-2000-8 玻璃样品微晶化前后的吸收光谱。在两吸收曲线中, 均可观察

到 430 nm, 476 nm, 513 nm, 526 nm, 584 nm, 681 nm, 747 nm, 804 nm 与 877 nm 吸收峰。

图 5 为掺杂 Eu^{3+} 离子 NV-2000-14 样品在微晶化前后的吸收光谱, 吸收峰值位为 464 nm 及 393 nm。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中吸收峰值为 462 nm, 392 nm [9, 10]。我们的实验结果与之相比, 吸收峰位基本不变。因此, Eu^{3+} 离子在微晶化前后, 及在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中, 吸收峰位置基本不变, 说明玻璃微晶化处理对稀土离子吸收峰位无明显影响。

图 6 为掺杂 Co_2O_3 质量分数为 0.006 的 NV-2000-2 玻璃在晶化前后的吸收曲线。同样在两吸收曲线中可观察到 369 nm, 513 nm, 593 nm, 656 nm 的吸收峰。微晶化后的吸收峰位置基本不变。

从以上的吸收光谱可见, 稀土离子在微晶化处理前后, 以及在不同的玻璃介质中, 均表现出相同的吸收峰位特征, 玻璃介质对稀土离子与过渡金属离子不产生明显的影响。因此, 可推断大多数掺杂离子处于玻璃网络的间隙中。稀土离子与过渡金属离子通常具有较大的离子尺寸, 在微晶化过程中, 很难通过迁移或晶格取代而进入到 β -石英固溶体中, 它们处于残余玻璃相的间隙中。

结论 1) 在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中, 在其中掺入少量的 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 作为晶核剂, 在 770 °C 热处理后, 在玻璃中产生大量的 β -石英固溶体。这些微晶体对光产生一定的散射, 尤其在紫外波段, 因此在吸收光谱上表现为略有增加。

2) 稀土离子在微晶化处理前后, 以及在不同的玻璃介质中, 均表现出相同的吸收峰位特性, 玻璃介质对其吸收峰位没有明显的影响。微晶化处理后, 大多数掺杂离子未进入晶格位, 而处于玻璃网络的空隙中。

参 考 文 献

- [1] Stookey S D, Maurer R D. *Progress in Ceramic Science*. Oxford: Pergamon Press, 1962, Vol. 2. 77~79
- [2] Shen Dingkun. Composition, structure and properties of glass-ceramic. *Glass and Enamel* (玻璃与搪瓷), 1991, 19(6) 26~28 (in Chinese)
- [3] Duan Fei, Fang Chengping, Ding Zhenya. Transparent glass-ceramics in system of. *J. Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 1998, 26(3) 396~398 (in Chinese)
- [4] Beall G H, Pinckney L R. Nanophase glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(1) 5~16
- [5] Tick P A, Borroli N F, Cornelius L K. Transparent glass

- ceramics for 1300 nm amplifier application. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(11) 63~67
- [6] Michel Mortier. Francois Augel, Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256-257** 361~365
- [7] Beall G H, Pinckney L R. Nanophase glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(1) 5~16
- [8] Mao Sen, Mao Hanfen, Ying Xiongxin *et al.*. Absorption spectra of rare-earth ion doped glasses. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1992, **19**(8) 590~592 in Chinese)
- [9] Patek K. *Glass Lasers*. Landon: Iliffe Books, 1970
- [10] Bamford C R. *Colour Generation and Control in Glass*. New York: New York Publisher, 1977. 42

Absorption Spectra of Colored Transparent Glass Ceramic

Xia Haiping Zhang Jianli Chen Hongbing Zhang Xinmin Wang Jinhao Mao Sen

(*Laboratory of Photo - Electric Materials, Ningbo University, Ningbo 315211*)

(Received 23 May 2001 ; revised 13 September 2001)

Abstract : The transparent colored glass ceramics were obtained and based on the controlled nucleation and crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glasses containing little TiO_2 , ZrO_2 and P_2O_5 as nucleating agent and rare earth of transition metal ions as coloration agent. The temperature of nucleation and crystallization was determined with DTA analysis. The transmission of the obtained glass-ceramics were measured and investigated in the range of ultraviolet to near infrared wavelength. The results show that the transmission of glass ceramic is reduced due to the scatter of micro-crystallites for the light, while the instinct absorption peaks of rare earth in the host glass are almost the same as that after nucleation crystallization of the glass. The effects of glass and glass-ceramics on the absorption spectra of rare earth and transition metal ions were discussed.

Key words : color ; glass-ceramic ; absorption spectrum