

文章编号: 0253-2239(2006)06-0869-5

## 掺钕锂铝硅玻璃陶瓷制备和发光性能研究\*

侯朝霞<sup>1,2</sup> 苏春辉<sup>1\*\*</sup> 张洪波<sup>1</sup> 张华山<sup>1</sup> 邵晶<sup>1</sup> 孟庆新<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 长春理工大学材料与化工学院, 长春 130022)  
(<sup>2</sup> 吉林化工学院化学工程系, 吉林 132022)

**摘要:** 采用传统熔融及退火技术, 引入合适的添加剂于相对低温下成功制备出掺钕锂铝硅玻璃, 通过控制成核和析晶工艺制备出锂铝硅玻璃陶瓷。采用差热分析、X 射线衍射、扫描电镜、紫外-可见-近红外分光光度计和荧光光谱仪对材料进行表征。三个发光谱带中心波长位于 890 nm, 1065 nm 和 1330 nm 处, 分别对应于  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  和  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  跃迁。玻璃陶瓷晶相及晶粒大小对  $\text{Nd}^{3+}$  离子发光性能影响很大。当  $\text{Nd}^{3+}$  离子进入晶粒尺寸为 10~20 nm 的  $\beta$ -锂霞石固溶体时, 发光强度与基质玻璃相比明显增强, 在 1065 nm 处的受激发射截面  $\sigma_{\text{in}}$  达  $1.931 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 比基质玻璃受激发射截面提高了约 8%。当  $\beta$ -锂霞石固溶体晶粒尺寸接近可见光波长时钕离子发生荧光猝灭。而当  $\beta$ -锂霞石固溶体晶型转变为  $\beta$ -黝辉石固溶体时, 荧光猝灭消失。

**关键词:** 光学材料;  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂锂铝硅玻璃陶瓷; 荧光光谱; 表征

中图分类号: TB321; TB34 文献标识码: A

## Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Nd}^{3+}$ -Doped Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics

Hou Zhaoxia<sup>2</sup> Su Chunhui<sup>1</sup> Zhang Hongbo<sup>1</sup> Zhang Huashan<sup>1</sup>  
Shao Jing<sup>1</sup> Meng Qingxin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials and Chemical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)  
(<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022)

**Abstract:** The lithium aluminosilicate glasses doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions are synthesized using the conventional melting and quenching technique at a relatively low melting temperature by introducing appropriate additives. Lithium aluminosilicate glasses are converted to glass-ceramics by controlling the nucleation and crystallization process. The samples are characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), UV-vis-NIR scanning spectrophotometer and fluorescence spectrometer. Three main fluorescence bands centering at about 890 nm, 1065 nm and 1330 nm are observed, which are correspondent to transitions of  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  and  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , respectively. Crystal phases and the grain size of glass-ceramics are found to affect their luminescent characteristics considerably. The fluorescence intensity increases markedly when  $\text{Nd}^{3+}$  ions enter the  $\beta$ -eucryptite solid solutions with the grain size in the range of 10~20 nm, and the effective stimulated cross section  $\sigma_{\text{in}}$  is  $1.931 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  at 1065 nm, which increases by 8% in contrast to the host glass. Quenching occurs when  $\text{Nd}^{3+}$  ions locate at  $\beta$ -eucryptite solid solution with the grain size close to the visible light wavelength. Quenching disappears after  $\beta$ -eucryptite solid solution are re-crystallized into  $\beta$ -spodumene solid solutions.

**Key words:** optical materials;  $\text{Nd}^{3+}$ -doped lithium aluminosilicate glass-ceramics; fluorescence spectra; characterization

\* 教育部优秀青年教师(KB20026)资助课题。

作者简介: 侯朝霞(1971~), 女, 吉林人, 吉林化工学院讲师, 博士研究生, 主要从事光功能玻璃陶瓷材料的研究。

E-mail: zhaoxiahou@sina.com

\*\* 通信联系人。sch@cust.edu.cn

收稿日期: 2005-09-08; 收到修改稿日期: 2005-10-15

## 1 引 言

在固态激光器领域,通常认为只有单晶和玻璃才能作为激光介质材料,两者对光的吸收和散射损失小,满足激光阈值条件。玻璃和单晶作为激光介质材料有各自的优缺点:单晶热导性好、增益高,适于连续和高重复激励。而玻璃可做成大尺寸、物理参量可调和荧光谱线宽等特点,更适于高能脉冲激励。玻璃陶瓷是介于无机玻璃和陶瓷之间的一类多晶陶瓷材料。玻璃陶瓷可高度晶化,也可含有大量玻璃相,但至少应含有一种玻璃相和一种晶相。鉴于玻璃陶瓷的结构特点,希望集玻璃和单晶的优异性能于玻璃陶瓷一身:一方面,由于发光离子有选择地植入微晶相中,使材料具有似晶体的光谱特征,不均匀谱线宽度变窄;另一方面,材料具有似玻璃基质的优异的抗热震性能。玻璃陶瓷不断发展,有望在微芯片激光器、光纤放大器和高功率二极管抽运固态激光器领域成为新一代激光材料<sup>[1]</sup>。Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (LAS)系玻璃陶瓷体系具有极低的、甚至负的热膨胀系数,因此抗热震性能优异,在 20 世纪 70 年代引起了国外学者的研究兴趣<sup>[2,3]</sup>。后来相当长一段时间几乎无人问津,因其高的熔融温度使人望而生畏。国外对钕离子在锂铝硅玻璃陶瓷中发光性能的研究主要侧重于荧光寿命、激光阈值及量子效率等方面,而对钕离子在锂铝硅玻璃陶瓷中发光性能与晶相和晶粒大小方面的研究则少见报导,本文致力于该方面的研究,并通过在玻璃配方中适当地引入一些添加剂,降低了制备的难度。

## 2 实 验

### 2.1 制备

玻璃配方(质量比)见表 1。SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, LiOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均为分析纯, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纯度为 99.99%。配合料中 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用作澄清剂, TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 用作成核剂, MgO、ZnO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 起降低粘度的作用<sup>[4]</sup>。此外, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 还可提高玻璃的均一性和透过率<sup>[5]</sup>。

表 1 锂铝硅玻璃配料组成

Table 1 Compositions of the lithium aluminosilicate glass batch

Compositions	%	Compositions	%
SiO <sub>2</sub>	55	TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	3.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Li <sub>2</sub> O + MgO + ZnO	7	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + CaO	7.5		

配合料在行星式球磨机中均匀混料 2 h 后,倒入高铝坩埚,于 1550 °C 在硅钼电阻炉中熔融 2 h。于室温下将熔融物倒到事先预热的不锈钢板上成型。随后,于 530 °C 马弗炉中退火 2 h,并以 20 °C/h 的速度降至室温,以消除内应力。最终获得淡紫色透明无气泡玻璃。

### 2.2 表征

采用美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris-Diamond 差热分析仪测定玻璃的成核和析晶温度,温度测定范围为 32~1275 °C,升温速率 10 °C/min。采用日本 Rigaku D/max 2500V 型 X 射线衍射仪, CuK $\alpha$  I 辐射 ( $1.54056 \times 10^{-9}$  nm),确定样品的晶相组成和结构。扫描范围 5~70°,扫描速率 4°/min。采用日本日立 S-4200 型扫描电镜测定玻璃陶瓷的结构形态,晶粒尺寸及在残余玻璃相中的分布。采用日本岛津 UV-3101PC 型紫外-可见-近红外分光光度计测定样品的吸收光谱和透过率。采用英国 BIO-RAD PL9000 型荧光光谱仪在室温下用 Ar 激光测定样品的荧光光谱,光抽运功率为 36 mW,用锗探测器接收,探测器用液氮(77 K)进行冷却。样品在进行光学测量前,切割并抛光成 10 mm×10 mm×1 mm 的薄片。

## 3 结果与讨论

### 3.1 差热曲线分析

基质玻璃的差热分析(DTA)曲线见图 1。在 530 °C 附近有不明显的放热峰,表明玻璃转变在较宽的温度范围内实现。在 767 °C 和 902 °C 有两个放热峰,分别对应于成核和析晶峰值温度。曲线在 960 °C 略有变形,说明该温度下可能发生晶型转变,这将在下一节 X 射线衍射分析中得到证实。

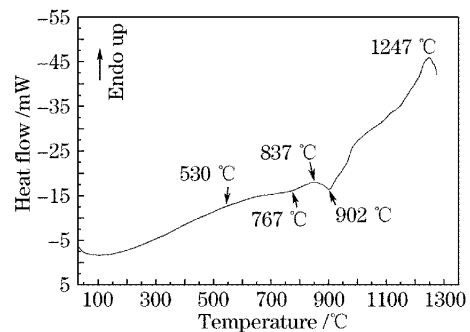


图 1 基质玻璃差热分析曲线

Fig. 1 Differential thermal analysis curve of the host glass

由差热分析曲线可知,玻璃在 700~830 °C 成核,在 840~1000 °C 析晶。不同热处理制度见表 2。

表 2 热处理制度、晶相和发光性能

Table 2 Heat-treatment schedules, crystal phases and fluorescence properties

Samples No.	Temperature / °C × Time / h for nucleation	Temperature / °C × Time / h for crystallization	Main crystal phase	Minor crystal phase	Fluorescence properties
L1	750 × 3	840 × 1.5	$\beta$ -eucryptite	—	Strong Fluorescence
L2	750 × 3	840 × 2	$\beta$ -eucryptite	—	uenching
L3	750 × 3	840 × 2 + 960 × 2	$\beta$ -eucryptite	$\beta$ -spodumene	medium
L4	750 × 3	840 × 2 + 1100 × 2	$\beta$ -spodumene	$\beta$ -eucryptite	Rather weak
Glass	—	—	—	—	—

### 3.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射 (XRD) 图谱见图 2。样品中有明显的晶相形成。随着热处理温度和时间的增加,非晶态的比例逐渐减少,但是很难定量确定晶相和非晶相的比例。但可以断定在 960 °C 和 1100 °C 下热处理 2 h 的玻璃陶瓷晶化率很高,残余玻璃相比较少。840 °C 热

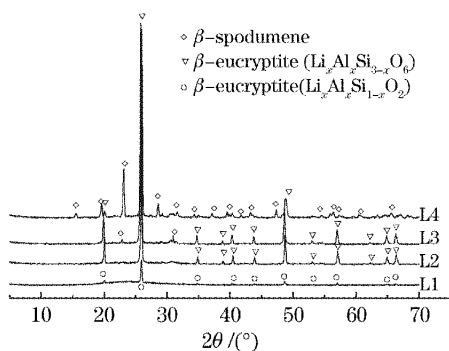


图 2 不同热处理制度下 LAS 玻璃陶瓷 X 射线衍射图谱  
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of LAS glass-ceramics under different heat treatment schedules

处理 1.5 h 的样品析出的主晶相为  $\beta$ -锂霞石固溶体,组成为  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  (PC40-0073), 记为 L1。该样品 L1 继续热处理 30 min 后,  $\beta$ -锂霞石固溶体结构不变,但组成变为  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$  (PC31-0707), 记为 L2。样品 L2 继续在 1100 °C 热处理 2 h 后,  $\beta$ -锂霞石固溶体转变成  $\beta$ -黝辉石固溶体, 记为 L4。晶体的析出和晶型的转变与差热分析结果一致。

### 3.3 扫描电镜分析

玻璃陶瓷样品扫描电镜 (SEM) 照片见图 3。样品 L1 的玻璃陶瓷样品扫描电镜照片见图 3(a), 晶粒尺寸在 10~20 nm 之间。微小的晶粒尺寸和较低的晶化率决定其具有较好的透明度。样品 L2 的玻璃陶瓷样品扫描电镜照片见图 3(b), 晶粒尺寸在 3~5  $\mu\text{m}$  之间, 晶粒尺寸较均匀, 有团聚现象发生。样品 L4 的玻璃陶瓷样品扫描电镜照片见图 3(c), 晶粒尺寸比样品 L2 大很多, 且形状不规则, 样品完全失透。由图 3 玻璃陶瓷样品扫描电镜照片可见, 晶化热处理制度对玻璃陶瓷显微结构影响很大。

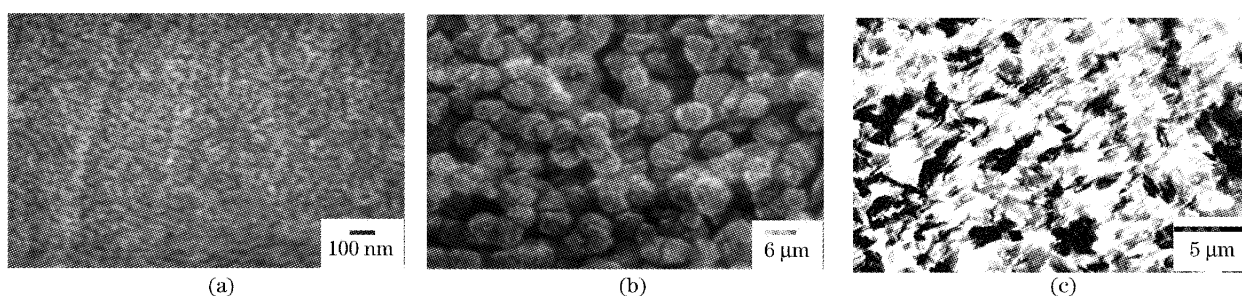


图 3 LAS 玻璃陶瓷样品 L1、L2 和 L4 的扫描电镜照片

Fig. 3 Scanning electron microscopy (SEM) photographs of LAS specimens L1 (a) L2 (b) and L4 (c)

### 3.4 透过率分析

玻璃陶瓷样品 L1 和 L2 在 290~1500 nm 波长范围内的透过率曲线见图 4。由于材料中掺杂钕离子, 因而图 4 中可见钕离子的明显吸收峰, 钕离子在两样品中的吸收峰位置相同, 峰形相似。样品 L1 在可见光波长范围内透过率可达 65% (吸收处除外), 样品 L2 在可见光波长范围内透过率在 40%~50% 之间 (吸收处除外)。可见, 晶化热处理时间对

样品的透过率影响较大。

### 3.5 吸收光谱分析

钕离子掺杂的 LAS 玻璃和玻璃陶瓷的吸收光谱见图 5。在近红外光区的 744 nm, 802 nm 和 870 nm 处可见三处吸收峰, 分别对应于基态能级  $^4I_{9/2}$  到激发态能级  $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  和  $^4F_{3/2}$  的跃迁<sup>[6]</sup>。钕离子在玻璃陶瓷 L1 与基质玻璃中的吸收谱线相似。

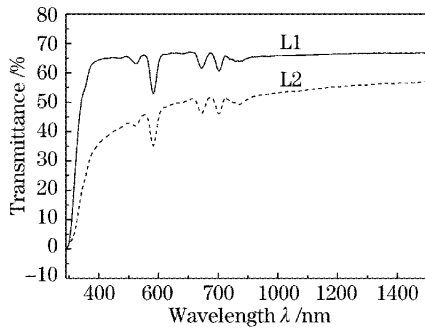


图 4 样品 L1 和 L2 在 290~1500 nm 波长范围内的透过率曲线

Fig. 4 Transmittance curve for sample L1 and L2 at 290~1500 nm

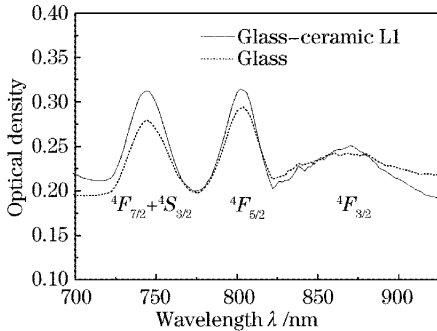


图 5 钕离子掺杂的 LAS 玻璃和玻璃陶瓷 L1 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectrum of Nd<sup>3+</sup>-doped LAS glass and glass-ceramic L1

3.6 荧光光谱分析

钕离子在 800~1460 nm 波长范围内的荧光光谱见图 6。由图 6 可见三个主要的发光带,发光中心位于 890 nm, 1065 nm 和 1330 nm 处,分别对应于  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  和  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  跃迁<sup>[6]</sup>。

基质玻璃中钕离子在 850~950 nm 波长范围内发光很弱,在 1300~1460 nm 波长范围内发光强度中等,在 1025~1150 nm 波长范围内发光最强。

为清晰起见,将图 6 分解为三个子图,见图 7。

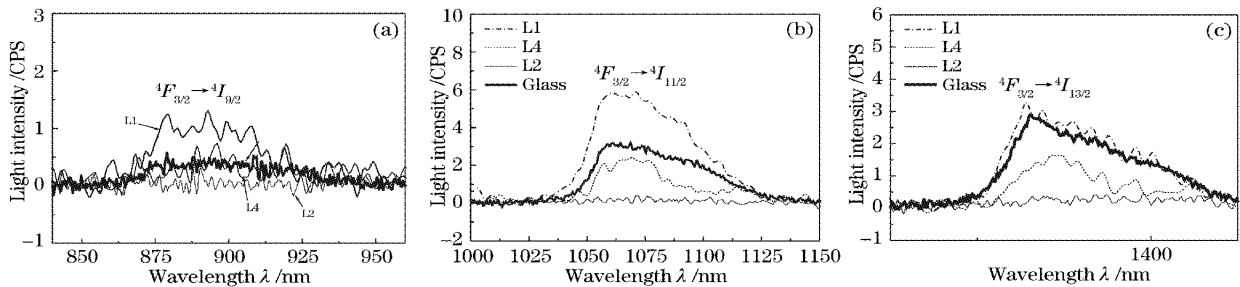


图 7 钕离子荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of Nd<sup>3+</sup> ions

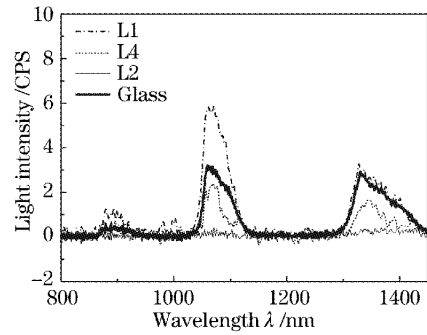


图 6 钕离子在 800~1460 nm 范围内的荧光光谱  
Fig. 6 Fluorescence spectra of Nd<sup>3+</sup> ions between 800~1460 nm

由图 7(b)、图 7(c)可见四种基质材料在 1065 nm 和 1330 nm 处发光强度由高到低依次为:1) 玻璃陶瓷 L1, 主晶相组成为  $Li_xAl_xSi_{1-x}O_2$  的  $\beta$ -锂霞石固溶体;2) 基质玻璃;3) 玻璃陶瓷 L4, 主晶相为  $\beta$ -黝辉石固溶体;4) 玻璃陶瓷 L2, 主晶相组成为  $Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$  的  $\beta$ -锂霞石固溶体。

由图 7(b)可见,辐射中心位于 1065 nm 处,属于  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  跃迁。与基质玻璃相比,钕离子在玻璃陶瓷样品 L1 中有强荧光辐射,说明钕离子进入  $\beta$ -锂霞石固溶体晶相中。而同为  $\beta$ -锂霞石固溶体结构的 L2 样品在该波长附近却没有观察到荧光现象,原因在于该样品的晶粒尺寸与可见光波长接近,散射损失严重。当  $\beta$ -锂霞石固溶体晶型转变为  $\beta$ -黝辉石固溶体后,由于晶粒的长大,超出了可见光波长范围,因而散射损失相对减少,荧光辐射强度相应的有所增加。Dymnikov<sup>[7]</sup>将钕离子在两种晶相中的发光强度的不同归因于密度差异,认为钕离子更易于进入密度相对低的  $\beta$ -锂霞石固溶体结构,但迄今没有得到验证。

受激发射截面( $\sigma_m$ )是评估激光材料性能的重要参量<sup>[8]</sup>,用方程(1)<sup>[9]</sup>分别计算玻璃和玻璃陶瓷 L1 在 1065 nm 处的  $\sigma_m$ :

$$\sigma_{in} = \frac{A_{21}\lambda_0^2}{4\pi n^2 \Delta\nu} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

式中  $A_{21}$  是爱因斯坦系数, 等于荧光寿命 0.3 ms 的倒数;  $\lambda_0$  是波长 1065 nm;  $n$  是折射率;  $\nu$  为光波频率。基质玻璃的半峰全宽为 53 nm ( $467 \text{ cm}^{-1}$ ), 在 1065 nm 处的  $\sigma_{in}$  等于  $1.785 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$ 。玻璃陶瓷的半峰全宽为 49 nm ( $433 \text{ cm}^{-1}$ ), 粒径尺寸为 10~20 nm 的  $\beta$ -锂霞石固溶体玻璃陶瓷 L1 在 1065 nm 处的  $\sigma_{in}$  等于  $1.931 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 比基质玻璃受激发射截面提高了约 8%。

#### 4 结 论

通过控制成核和长晶工艺成功制备出掺钕锂铝硅玻璃陶瓷。钕离子发光光谱与晶相组成和晶粒大小密切相关。钕离子在晶粒尺寸为 10~20 nm 的  $\beta$ -锂霞石固溶体中发光性能优异, 其波长在 1065 nm 处的受激发射截面  $\sigma_{in}$  等于  $1.931 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , 比基质玻璃受激发射截面提高了约 8%。晶粒尺寸接近可见光波长的玻璃陶瓷材料引起荧光猝灭。 $\beta$ -锂霞石固溶体晶型转变为  $\beta$ -黝辉石固溶体时, 荧光猝灭消失。

#### 参 考 文 献

- 1 Michel Mortier, Daniel Vivien. Ceramic and glass-ceramic lasers [J]. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2003, **28**(6): 21~33
- 2 G. Müller, N. Neuroth. Glass ceramic — a new laser host material[J]. *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**(5): 2315~2318
- 3 C. F. Rapp, J. Chrysochoos. Neodymium doped glass-ceramic laser material[J]. *J. Mater. Sci.*, 1972, **7**(5): 1090~1092
- 4 L. Arnault, M. Gerland, A. Rivière. Micro structural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass[J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(9): 2331~2345
- 5 Uk Kang, T. I. Chuevaeva, A. A. Onushchenko *et al.*. Radiative properties of Nd-doped transparent glass-ceramics in the lithium aluminosilicate system[J]. *J. Non. Crystal. Sol.*, 2000, **278**(1~3): 75~84
- 6 Uk Kang, A. A. Zhilin, D. P. Logvinov *et al.*. Transparent Nd<sup>3+</sup>-activated glass-ceramics in the Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>4</sub> system; physicalchemical aspects of their preparation and optical characteristics[J]. *Glass Phys. Chem.*, 2001, **27**(4): 344~352
- 7 A. A. Dymnikov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin *et al.*. The structure of luminescence centers of neodymium in glasses and transparent glass-ceramics of the Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>4</sub> system[J]. *J. Non. Crystal. Sol.*, 1996, **196**: 67~72
- 8 Li Maohe, Hu Hefang, Qi Changhong. A method to calculate the emission cross section of rare-earth ions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5): 626~629 (in Chinese)  
李毛和, 胡和方, 祁长鸿. 一种稀土离子发射截面的计算方法[J]. *光学学报*, 2001, **21**(5): 626~629
- 9 Walter Koechner. *Solid-State Laser Engineering* [M]. New York: Springer-Verlag, 1999. 1~15