

大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 非晶塑性烧结行为

王 椎^{1,2}, 韩建军¹, 李建强², 李晓禹², 李江涛³, 贺 刚³, 谢 俊¹

(1. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中国科学院 过程工程研究所, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 玻璃具有很高的折射率, 在镜头材料和上转换发光基质材料等领域表现出良好的应用前景, 但其玻璃形成能力低, 通常只能采用快速冷却的方法制备, 因此难以获得大尺寸材料。为了获得大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 玻璃, 本研究采用 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 非晶粉末为原料, 利用非晶在玻璃转变温度以上的塑性行为, 在温度动力学窗口 ΔT 内进行热压烧结制备了大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 玻璃, 在保持非晶的前提下实现了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末的完全致密化。采用 SEM、XRD 等方法研究了样品的显微结构和相组成。研究发现, 当烧结温度高于 $910\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 烧结过程中会析出 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶相; 当烧结温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品保持良好的非晶性, 并随着烧结温度的增加, 样品的致密度有所升高。烧结压力也会影响烧结过程, 样品的致密度随着烧结压力升高而增加。大尺寸 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 非晶材料具有很高的折射率, 在 587.6 nm 处折射率可达到 2.33。在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 非晶粉末烧结过程中, 塑性流动是其主要的传质机理。

关 键 词: 无容器凝固; 非晶; 热压烧结; 致密化; 塑性流动

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Plastic Sintering Behavior of Large-sized $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Amorphous Bulk

WANG Zhui^{1,2}, HAN Jian-Jun¹, LI Jian-Qiang², LI Xiao-Yu², LI Jiang-Tao³, HE Gang³, XIE Jun¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass has great potential applications in lens and upconversion host materials for its ultrahigh refractive index. However, due to its low glass forming ability, it can only be prepared by some extremely rapid melt cooling method, which is hard to produce large-sized materials. On the basis of amorphous plastic behavior above the glass transition temperature T_g , large-sized $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ bulk glasses were obtained by hot pressed sintering within the thermodynamic window ΔT . $30.8\% \text{ LaO}_{3/2}\text{-}59.2\% \text{ TiO}_2\text{-}10\% \text{ ZrO}_2$ amorphous spheres were firstly prepared by aerodynamic levitation furnace. Whereafter, these spheres were smashed and ground into powders. Then these glass powders were hot pressed into a bulk glass with dimension of $\phi 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$. The effects of sintering temperature and pressure on the process of hot pressed sintering were investigated. Microstructures and phase compositions of samples were studied by SEM and XRD. The results show that the samples sintered above $910\text{ }^\circ\text{C}$ contain a few $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ crystal phases, while the samples sintered below $900\text{ }^\circ\text{C}$ are totally amor-

收稿日期: 2018-06-29; 收到修改稿日期: 2018-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(51674232, 51471158, 51432004)

National Natural Science Foundation of China(51674232, 51471158, 51432004)

作者简介: 王 椎(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangzhui@ipe.ac.cn

通讯作者: 李建强, 研究员. E-mail: jqli@ipe.ac.cn

phous. When the sintering temperature is below 900 °C, the increase of sintering temperature in a certain range can reduce the number of pores apparently to improve the density of samples. And with the increase of pressure from 20 MPa to 60 MPa, the density of bulk glass prepared by hot pressing at 900 °C increases from 4.8797 g/cm³ to 5.1178 g/cm³. The large-sized La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ glass displays excellent optical performance with refractive index of 2.33 at the wavelength of 587.6 nm and the abbe number of 13.2. By analyzing the shrinkage curve of the samples, it is confirmed that the plastic flow is the main mass transfer way during densification process.

Key words: containerless method; amorphous; hot-pressed sintering; densification; plastic flow

La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ 玻璃(简称 LTZO 玻璃, 下同)具有高折射率和宽谱透过率等优异的光学性能, 在显微镜、数码相机、医用内窥镜等领域具有良好的应用前景^[1-3]。同时高折射率有利于提高发光离子的辐射跃迁几率和受激发射截面, 易于获得较强上转换发光, 因此 LTZO 玻璃也是一种极具潜力的上转换基质材料^[4-5]。但是由于缺少网络形成体, 如 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ 和 GeO₂ 等, LTZO 玻璃的动力学窗口很小, 玻璃形成能力极低, 存在严重的析晶倾向, 所以无法用传统熔融法制备块体 LTZO 非晶材料。

目前, 关于不含网络形成体的 LTZO 体系玻璃的文献报道几乎都是采用无容器凝固技术制备得到的。这种技术通过避免熔体与容器壁的接触, 抑制异质形核, 使熔体获得深过冷度, 快速冷却得到 LTZO 亚稳态玻璃材料。Masuno 等^[6-7]利用该方法成功制备了 LTZO 玻璃, 折射率可以达到 2.29。余建定等^[8-10]则采用此方法制备了 Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ 等稀土离子掺杂的 LTZO 上转换发光玻璃, 具有良好的透光性能并且可以有效地实现上转换发光。但是无容器凝固技术制备的材料尺寸非常小, 通常仅为 3~5 mm, 很大程度上阻碍了材料的应用推广。

为了获得大尺寸 LTZO 非晶材料, 可以利用非晶在玻璃转变温度以上的塑性行为。非晶氧化物粉末加热到过冷液相区 $\Delta T(\Delta T = T_x - T_g, T_g$ 为玻璃转变温度, T_x 为起始析晶温度)时, 能够保持其非晶态结构, 且粘度降低, 充分软化, 在外力作用下实现快速致密化, 得到大尺寸非晶材料。 ΔT 也被用来作为经验参数, 判断材料的非晶形成能力, 一般而言较大的 ΔT 值意味着材料具有较强的非晶形成能力。Rosenflanz 等^[11]根据这一理论成功得到了大尺寸的 Al₂O₃-RE₂O₃(RE=La, Gd, Y)非晶材料。文献[12-15]等采用这种方法实现了 Y₂O-Al₂O₃-SiO₂、Al₂O₃-La₂O₃-ZrO₂、HfO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ 非晶粉末的完全致密化, 得到了大尺寸玻璃基质材料, 800 nm 处透过率最高可以达到 68%。该方法突破了冷却速度对这类新型无网络形成体玻璃的尺寸限制。另外, 根据 Rayleigh-

Gans-Debye 光散射理论^[16], 在塑性烧结过程中, 防止样品析晶并获得高致密度的样品可以避免气孔和相界面等引起的光散射现象, 是制备大尺寸玻璃材料的关键。

La₄Ti₉O₂₄ 玻璃是一种性能优异的光学玻璃, 具有超高的折射率和良好的热稳定性, 其摩尔组成为 30.8% LaO_{3/2}-69.2% TiO₂(摩尔分数, 下同), 但是其动力学窗口窄, 不利于非晶烧结, 加入少量 ZrO₂, 可以在保持样品高折射率的前提下, 有效拓宽其烧结窗口。本研究选择 30.8% LaO_{3/2}-59.2% TiO₂-10% ZrO₂ 作为玻璃的组分, 采用气动悬浮-激光加热的无容器凝固技术制备了 LTZO 非晶粉末, 然后通过热压烧结的方法得到了大尺寸 LTZO 非晶材料。研究了 ZrO₂ 对烧结行为的影响, 烧结温度和烧结压力等工艺参数对致密化过程的影响, 并且深入探讨了 LTZO 非晶粉末烧结过程中的传质机理, 对制备大尺寸无网络形成体玻璃材料具有重要意义。

1 实验方法

将纯度均为 99.99% 的 La₂O₃、TiO₂ 和 ZrO₂ 原料粉末按摩尔分数 30.8% LaO_{3/2}-59.2% TiO₂-10% ZrO₂ 称量, 湿法研磨 2~3 次, 得到混合均匀的粉末。再将混合粉末压制成块体, 置于气动悬浮炉的喷嘴中, 通入氧气使其悬浮, 打开激光使其变成熔融态, 保持 1~2 min 后, 迅速关闭激光使其快速冷却成直径 2~4 mm 的 LTZO 玻璃小球。再经过破碎和研磨得到 LTZO 粉末。

取 2 g 粉末置于 $\phi 20$ mm 的石墨模具内, 用碳纸将粉末与模具分隔开, 便于样品脱模。将模具放入热压炉中, 在真空条件下以 10 °C/min 速度升温至烧结温度, 保温 30 min, 烧结压力为 60 MPa, 然后随炉冷却, 得到 $\phi 20$ mm \times 1 mm 的块体非晶材料。得到的样品在 700 °C 退火 10 h 以消除真空热压烧结过程中残留的内应力、渗碳和氧空位对样品的影响。

采用阿基米德排水法测定材料密度。采用差示

扫描量热仪(型号为 NETZSCH-SAT499F3)对样品进行热分析。采用 X 射线衍射仪(型号为 smartlab(9))对材料进行物相分析。采用扫描电子显微镜(型号为 JSM-7001F+INCA X-MAX)观察样品的断口形貌。采用椭偏仪(型号为 SE 850 DUV)测定样品折射率。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 非晶粉末的制备与表征

图 1 为 LTZO 粉末的 XRD 图谱, 从图中看出, 通过无容器凝固技术得到的 LTZO 粉末保持良好的非晶性, 避免了原料粉末晶化而引起烧结过程中析出晶相。图 2 为 LTZO 粉末的 DTA 测试结果, 由图可知 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (缩写为 LTO, 下同)非晶粉末的玻璃转变温度 T_g 为 $808\text{ }^\circ\text{C}$, 起始析晶温度 T_x 为 $872\text{ }^\circ\text{C}$, 动力学窗口 ΔT 为 $64\text{ }^\circ\text{C}$ 。而 LTZO 非晶粉末的玻璃转变温度 T_g 为 $825\text{ }^\circ\text{C}$, 起始析晶温度 T_x 为 $919\text{ }^\circ\text{C}$, 动力学窗口 ΔT 为 $94\text{ }^\circ\text{C}$, 比 LTO 玻璃提升了 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。该结果表明加入 ZrO_2 提高了样品的玻璃形成能力, 可以促进非晶氧化物粉末的烧结。为了保证 LTZO

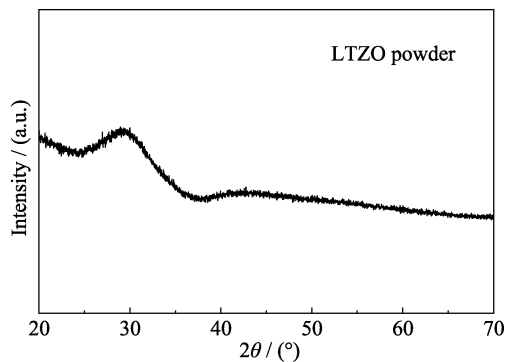


图 1 无容器凝固技术得到的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ powders prepared by containerless method

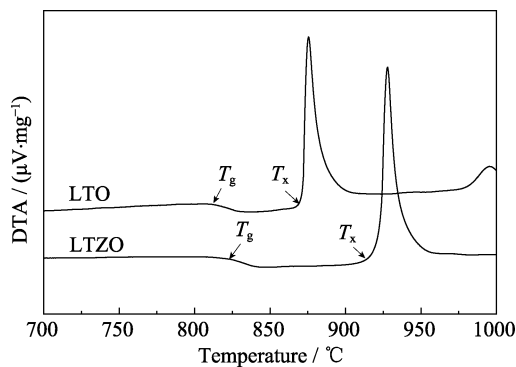


图 2 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA results of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass powders

非晶粉末在烧结过程中能够充分软化并且保持非晶, 选取烧结温度分别为 890 、 900 、 $910\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热压烧结实验。

2.2 烧结温度对 LTZO 非晶粉末致密化行为的影响

图 3 为不同烧结温度下得到的大尺寸 LTZO 样品的 XRD 测试结果。当烧结温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品保持良好的非晶性; 而当烧结温度超过 $910\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品在烧结过程中析出少量的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶相。由于玻璃相和晶相的折射率不同, 相界会对入射光线产生反射和散射, 从而降低样品的透光率。图 4 为同一压力, 不同烧结温度下得到的样品断口的 SEM 照片, 烧结温度为 $890\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品中存在较多的颗粒间孔隙, 致密化程度较低, 如图 4(a)所示。烧结温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 烧结块体中的气孔数量大量减少, 致密度显著增加, 样品仅在局部区域存在极少量的孔隙, 烧结样品高度致密, 如图 4(b)所示。烧结温度为 $910\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品虽然也完全致密化了, 但因烧结温度较高, 玻璃粉末表面析晶, 造成烧结样品的微观结构中出現不均匀区域, 如图 4(c)所示。

当非晶材料进入过冷液相区时, α 弛豫被激活, 非晶会表现出均匀流动变形和超塑性^[17]。在 LTZO 粉末的热压烧结过程中, 当温度高于 T_g 时, 粒子获得的能量大于 α 弛豫所需的激活能, 就会发生弛豫现象。而随着烧结温度的升高, 粒子获得的能量越来越大, 当其超过析晶活化能时, 就会出现局部晶化。结合 XRD 测试结果, 初始小玻璃球保持良好的非晶性; 890 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结得到的样品也保持良好的非晶性, 此时粒子获得的能量大于弛豫所需的激活能而小于析晶活化能; $910\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结得到的样品出现局部晶化, 此时部分粒子获得的能量大于析晶活化能。实验测得初始小玻璃球的密度为 5.1279 g/cm^3 , 890 、 900 和 $910\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热压烧

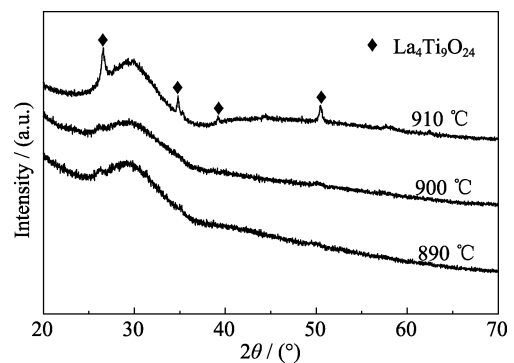


图 3 不同烧结温度下得到的 LTZO 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the LTZO samples sintered at different temperatures

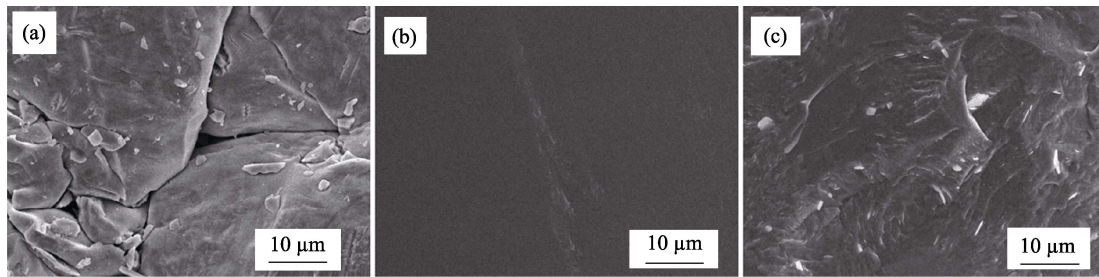


图 4 不同烧结温度下得到的 LTZO 样品的断面 SEM 照片
Fig. 4 Fracture SEM images of LTZO bulk glasses prepared by hot press sintering at different temperatures (a) 890 °C; (b) 900 °C; (c) 910 °C

结得到的非晶块体的密度分别为 4.9042、5.1178 和 5.1864 g/cm³。910 °C 得到的非晶块体的密度大于初始小玻璃球的密度, 也表明该温度下烧结样品中出现局部晶化。

2.3 烧结压力对 LTZO 非晶粉末致密化行为的影响

图 5 为烧结温度为 900 °C, LTZO 样品在不同压力下的收缩曲线。随着烧结压力增大, 完成相同收缩量所需的时间缩短, 并且最终样品致密度也有所增加。20、40 和 60 MPa 下热压烧结得到的非晶块体的密度分别为 4.8797、5.0193 和 5.1178 g/cm³, 说明增加烧结压力, 可以加速 LTZO 非晶粉末在中低温下的致密化过程, 缩短烧结时间, 获得致密度更高的样品。图 6 为同一烧结温度, 不同烧结压力下获得烧结块体的断面 SEM 照片。当烧结压力为 20 MPa 时, 非晶粉末颗粒之间的界面还很明显, 气孔残留在颗粒之间的界面处。随着烧结压力的增加, 样品内部气孔明显减少, 当烧结压力增至 60 MPa 时, 样品内部的气孔几乎消失, 样品致密度更高。结合烧结曲线来看, 适当提高烧结压力是制备大尺寸 LTZO 玻璃材料的必要条件。

2.4 LTZO 大尺寸非晶材料的光学性能

图 7 展示了 LTZO 大尺寸非晶材料的折射率测试结果, 由图可知, 添加 ZrO₂ 的样品折射率几乎与 La₂O₃-TiO₂ 二元玻璃相同, 甚至略高一些。在

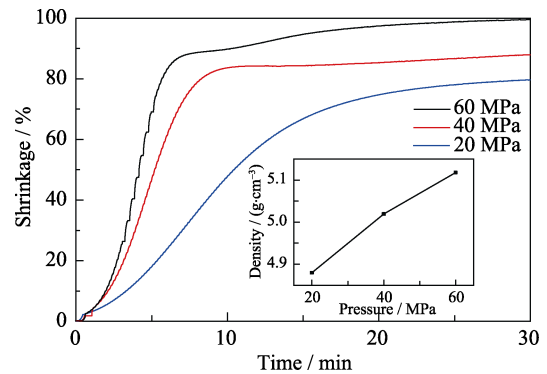


图 5 非晶粉末在不同烧结压力下的收缩曲线
Fig. 5 Shrinkage behaviors of LTZO glass powders sintered at different pressures
The inset shows the densities of LTZO samples sintered at different pressures

$\lambda=587.6$ nm 处, 样品的折射率可达到 2.33, 这是由于样品中不含网络形成体, La³⁺和 Ti⁴⁺阳离子场强较大, 氧堆积密度和阳离子极化率较大, 所以样品具有很高的折射率^[18-19]。根据公式(1):

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (1)$$

式中 n_d 、 n_F 和 n_C 分别是 587.6、486.1 和 656.3 nm 处样品的折射率, 可以计算出样品的阿贝数 $v_d=13.2$ 。上述结果表明通过热压烧结得到的大尺寸 LTZO 非晶材料具有很高的折射率, 表现出优异的光学性能。

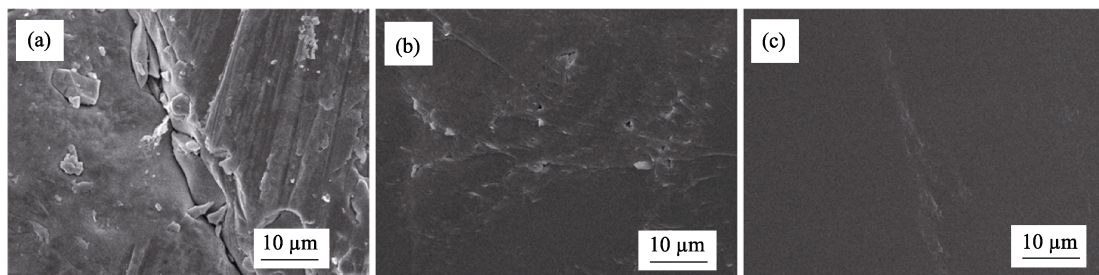


图 6 不同烧结压力下得到的 LTZO 样品的断面 SEM 照片
Fig. 6 Fracture SEM images of LTZO bulk glasses prepared by hot press and sintering at different pressures (a) 20 MPa; (b) 40 MPa; (c) 60 MPa

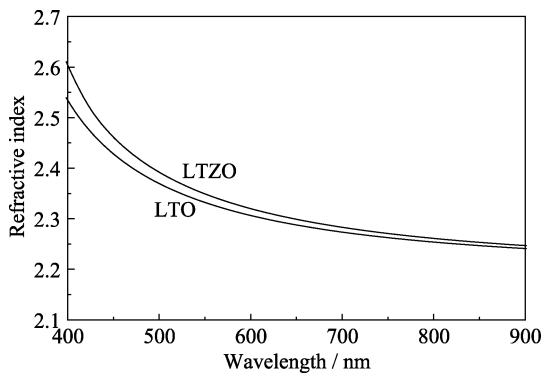


图7 热压烧结得到的 LTO 和 LTZO 样品的折射率
Fig. 7 Refractive index curves of LTO and LTZO samples obtained by hot-pressed sintering

2.5 LTZO 非晶粉末致密化过程中的传质机理

高温下熔融体出现牛顿型流动而产生的传质过程被称为粘性流动传质或粘性蠕变传质, 是大多数硅酸盐玻璃烧结的主要传质过程, 其主要特征是熔体粘度低, 有大量的液相参与。而 LTZO 非晶粉末由于不含任何网络形成体, 为了避免样品析晶, 在热压烧结过程中一般采用较低的烧结温度。此时坯体中液相含量较少, 粘度较高, 流动传质不再是纯牛顿型流动, 而属于塑性流动。在 Frankel 粘性流动双球形模型和 Machenzie 公式的基础上, Murry 等^[20]推导出热压塑性流动致密化速率公式:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta r} \left(1 + \frac{pr}{2\gamma}\right) (1-\theta) \left[1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma \left(1 + \frac{pr}{2\gamma}\right)} \ln \frac{1}{1-\theta}\right] \quad (2)$$

式中 θ 为相对密度, γ 为粉末表面张力, η 为粘度, r 为颗粒半径, P 为外加压力, f 为屈服应力。只有当外加剪应力大于屈服应力 f 时, 粉料才能开始流动。随着烧结温度升高, 屈服应力 f 减小, 当温度到达保温温度时, $f \ll P_e$, 并忽略 LTZO 非晶粉末表面张力 γ , 得到:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3P}{4\eta} (1-\theta) \quad (3)$$

其一级近似解为:

$$\ln \frac{1}{1-\theta} = \frac{3P}{4\eta} t + C \quad (4)$$

根据 900 °C 和 60 MPa 条件下 LTZO 非晶粉末的收缩曲线, 绘制 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ 关系图, 如图 8 所示。从图中可以看出, 热压烧结过程中, LTZO 的 $\ln[1/(1-\theta)]$ 与 t 呈线性关系, 符合塑性流动模型公式(3)的描述。对该数据进行线性拟合, 得到其斜率 $k=0.13653$, 再由公式(4), 推算出样品的粘度 $\eta=1.98 \times 10^{10}$ Pa·s, 远高于硅酸盐玻璃粉末烧结过程中的粘度,

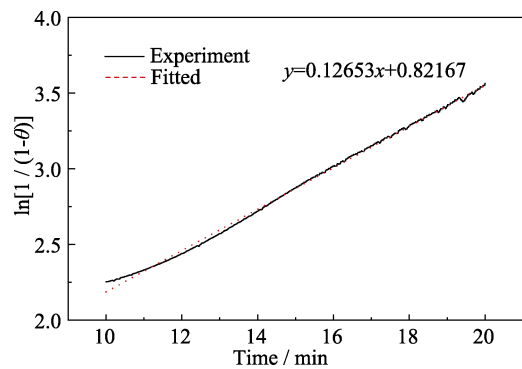


图8 LTZO 非晶粉末致密化过程中的 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ 关系图
Fig. 8 $\ln[1/(1-\theta)] \sim t$ curve of LTZO samples in densification process

符合塑性流动传质的特点。该结果表明 LTZO 非晶粉末热压烧结过程中最主要的传质机理为塑性流动传质。

3 结论

通过无容器凝固技术制备的 LTZO 粉末具备良好的非晶性能, 通过热压烧结实现了 LTZO 非晶粉末的致密化, 获得了大尺寸 La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ 玻璃。研究发现, 添加 ZrO₂ 有利于增加样品的玻璃形成能力, 并且不降低样品的折射率。烧结温度高于 900 °C 时, 样品中会析出少量 La₄Ti₉O₂₄ 晶相, 这不利于非晶塑性烧结过程的进行。烧结温度低于 900 °C 时, 可以获得完全非晶的大尺寸 La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ 玻璃, 升高烧结温度和烧结压力可以获得致密度更高的样品。LTZO 非晶粉末烧结过程中最主要的传质机理为塑性流动传质。LTZO 样品折射率可以达到 2.33, 阿贝数为 13.2, 表现出优异的光学性能, 在镜头材料和上转换基质材料等领域有广阔的应用前景。无容器凝固技术-热压烧结法有望成为制备大尺寸无网络形成体玻璃的新方法。

参考文献:

- [1] MASUNO A, WATANABE Y, INOUE H, *et al.* Glass-forming region and high refractive index of TiO₂-based glasses prepared by containerless processing. *Physica Status Solidi*, 2012, **9(12)**: 2424-2427.
- [2] YODA S, CHO W S, IMAI R. Aerodynamic levitator for large-sized glassy material production. *Review of Scientific Instruments*, 2015, **86(9)**: 21-27.
- [3] XIANG H, GUAN L, PENG Z, *et al.* Preparation of high refractive index La₂O₃-TiO₂ glass by aerodynamic levitation technique and effects of Bi₂O₃, substitution on its thermal and optical properties. *Ceramics International*, 2014, **40(3)**: 4985-4988.
- [4] ZHANG M, WEN H, YU H, *et al.* Study on upconversion luminescence and thermal properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped La₂O₃-

- TiO₂-ZrO₂ glasses. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **672(5)**: 7–12.
- [5] WANG C, AI F, WEN H, *et al.* Effect of Yb³⁺ on the upconversion luminescence of Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ glasses. *Optical Materials Express*, 2015, **5(4)**: 676–683.
- [6] INOUE H, WATANABE Y, MASUNO A, *et al.* Effect of substituting Al₂O₃ and ZrO₂ on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-TiO₂ glass system prepared by containerless processing. *Optical Materials*, 2011, **33(12)**: 1853–1857.
- [7] KANEKO M, KENTEI YU Y, KUMAR V, *et al.* Glass Forming in La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ Ternary System by Containerless Processing. 38th COSPAR Scientific Assembly. Bremen, 2010: 8–12.
- [8] ZHU MEI-JUAN, YU JIAN-DING, ZHANG MING-HUI, *et al.* Upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped La₂O₃-TiO₂-ZrO₂ glasses prepared by containerless processing. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(4)**: 391–396.
- [9] PAN X, YU J, LIU Y, *et al.* Infrared to visible upconversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ doped titanate glass prepared by containerless processing. *Journal of Luminescence*, 2012, **132(4)**: 1025–1029.
- [10] ZHANG M, YU J, PAN X, *et al.* Increase of the blue upconversion emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped titanate glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **378(11)**: 106–109.
- [11] ROSENFLANZ A, FREY M, ENDRES B, *et al.* Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides. *Nature*, 2004, **430(7001)**: 761–764.
- [12] WANG L, MEI L, HE G, *et al.* Preparation of Ce:YAG glass-ceramics with low SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(11)**: 3800–3803.
- [13] MEI L, HE G, WANG L L, *et al.* Fabrication of transparent LaAlO₃/t-ZrO₂ nanoceramics through controlled amorphous crystallization. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(9)**: 1603–1609.
- [14] WANG L L, MEI L, HE G, *et al.* Preparation of infrared transparent YAG-based glass-ceramics with nano-sized crystallites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32(12)**: 3091–3096.
- [15] WANG L L, MEI L, LIU G H, *et al.* Optical and mechanical properties of amorphous bulk and eutectic ceramics in the HfO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ system. *Ceramics International*, 2013, **39(1)**: 233–238.
- [16] MEI L, LIU G H, HE G, *et al.* Controlled amorphous crystallization: an easy way to make transparent nanoceramics. *Optical Materials*, 2012, **34(6)**: 981–985.
- [17] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. *物理学进展*, 2013, **33(5)**: 177–351.
- [18] DIMITROV V, SAKKA S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. *Journal of Applied Physics*, 1996, **79(3)**: 1736–1740.
- [19] MA X, PENG Z, LI J. Effect of Ta₂O₅ substituting on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-Nb₂O₅ glass system prepared by aerodynamic levitation method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(3)**: 770–773.
- [20] SHI J L, LIN Z X. The flow characteristics of hot-pressing of beta-Al₂O₃. *Ceramics International*, 1989, **15(2)**: 107–112.