

Preparation of the Sm^{3+} Doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics

Hong-bo Zhang¹, Ping Wu¹, Chun-hui Su^{*1,2}, Xiang-yu Zou¹, Yi-min Wang^{1,3}

¹College of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, China, 130022

²Jilin Teacher's Institute of Engineering and Technology, Changchun, China, 130052

³Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin, China, 132013

Email: zhb5388460@126.com

Abstract: The Sm^{3+} doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics were prepared by melting and crystallization. Its heat treatment system in different conditions were studied. The micro-structure and optical properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV - visible - near infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR), fluorescence spectroscopy. The results show that the optimized heat treating system of Sm^{3+} doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system(ZAS) glass is $730^\circ\text{C}\times 1\text{h}$, the main crystal phase is Zn_2SiO_4 , and the second phase is ZnAl_2O_4 . The grain diameter observed by SEM is 10-15 nm, the optical transmittance reaches about 86% in near-infrared region.

Keywords: ZAS; glass-ceramics; Sm^{3+}

Sm^{3+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃的制备

张洪波¹, 吴萍¹, 苏春辉^{*1,2}, 邹翔宇¹, 王轶敏^{1,3}

¹长春理工大学化学与环境工程学院, 长春, 中国, 130022

²吉林工程技术师范学院, 长春, 中国, 130052

³吉林工业职业技术学院, 吉林, 中国, 132013

Email: zhb5388460@126.com

摘 要: 采用熔融-晶化法制备了 Sm^{3+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃, 并对其在不同热处理制度下进行研究。通过差示扫描量热分析(DSC), X射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR), 荧光光谱研究微晶玻璃的微观结构和光学性质。结果表明: Sm^{3+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃的最佳热处理制度为 730°C 保温1h, 其主晶相 Zn_2SiO_4 , 次晶相为 ZnAl_2O_4 。从SEM分析, 晶粒尺寸为10-15nm。近红外区域透过率可达86%。

关键词: ZAS; 微晶玻璃; Sm^{3+}

1 引言

微晶玻璃作为一种晶相与玻璃相共存的新型功能材料, 兼具了晶体发光材料及玻璃材料的优异性能, 在光学领域, 最重要的性能是能在近红外区域发光和具有良好的透光性^[1-3]。近年来, 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃也引起了广大学者的关注, 但大都集中在掺杂过渡金属方面, 对稀土掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃的研究还非常少^[4-8]。稀土 Sm^{3+} 具有特殊的4f电子结构, 它的能级十分丰富, 很多能级之间的跃迁都

可产生有效的光发射, 具有良好的荧光特性, 并且发光色度纯, 物化性质稳定, 转换效率高, 可广泛应用于光纤放大器, 上转换发光, 激光基质材料等方面^[9-11]。

本文采用 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃作为基质, 以稀土离子 Sm^{3+} 为激活剂, 通过热处理, 制得以 Zn_2SiO_4 为主晶相, ZnAl_2O_4 为次晶相的新型发光微晶玻璃, 探讨了不同热处理制度对微晶玻璃结构及光学性质的影响。

2 试验

2.1 玻璃组成成分设计

经多次实验后, 确定锌铝系玻璃的最佳组成为 $48\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZnO}\text{-}2.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}2.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{TiO}_2\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3$

基金项目: 教育部博士点基金资助项目(20050186004); 教育部科学技术重点资助项目(205037); 吉林省科技厅重点资助项目(20060323)。

*通讯作者: 苏春辉

$3\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{Wt}\%)$ 。其中 Sm_2O_3 的纯度为99.99%，其他均为分析纯。ZAS系微晶玻璃熔制温度很高，因此本文在玻璃原料中加入 Na_2O 、 B_2O_3 作助熔剂； TiO_2 作晶核剂； Sb_2O_3 作澄清剂。

2.2 样品的制备

将原料按配比精确称量后，充分研磨，混合均匀，装入刚玉坩埚中，于 1450°C 下在15 kW卧式 MoSi_2 电炉中熔融，并保温2h。当玻璃液熔制均匀后，迅速倒入预热好的耐火模具中成型，随后在 550°C 的马弗炉中退火2h，并以 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温，获得基质玻璃。根据DSC分析的结果，将基质玻璃在不同条件下进行热处理，从而得到透明微晶玻璃。

2.3 表征

采用升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的美国SDT2960型热分析仪测定玻璃的DSC曲线，确定热处理制度。采用日本Rigaku D/max 2500V型X-射线衍射仪， $\text{Cu-K}\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.15406\text{nm}$)，工作电压30 kV，工作电流20mA，扫描范围 $10\sim 80^\circ$ ，扫描速率 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ，确定透明微晶玻璃样品的晶相组成和结构。采用日本日立S-4200型扫描电镜分析样品的晶相形貌，晶粒尺寸及在残余玻璃相中的分布情况。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透过率。采用英国BIO-RAD PL9000型付氏变换荧光光谱仪测定微晶玻璃样品的荧光光谱，在室温下用488 nm Ar离子激光，光抽运功率为36mW，用锗探测器接收，探测器用液氮(77 K)进行冷却。

3 实验结果与讨论

3.1 差示扫描量热分析

图1为基质玻璃的DSC曲线，从图中可以看出，基质玻璃的核化峰不明显，但在 730°C 处，有一明显的晶化放热峰，且放热峰面积较大，核化峰和放热峰两者相距较远，具有这种曲线类型的玻璃在热处理时不易发生软化变形，结晶程度好，晶粒较细，性能优良，可采用一步法热处理工艺制度。具体热处理制度见表1。

3.2 X 射线衍射分析

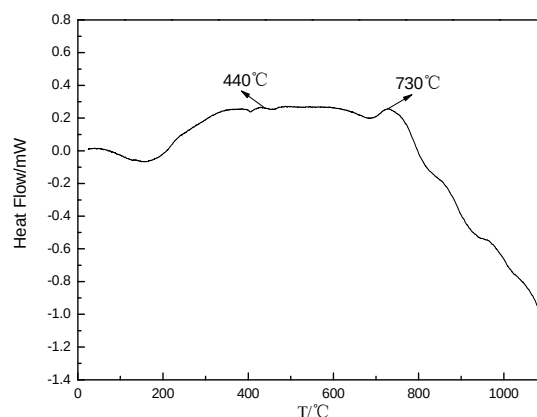


Figure.1 DSC curve of base glass

Tab.1 Heat treatment schedules

实验编号	热处理温度 $^\circ\text{C}$	热处理保温时间
S1	720	1
S2	730	1
S3	730	2
S4	740	1

图2为微晶玻璃的XRD衍射图谱，将衍射图谱中的衍射峰与标准PDF37-1485和05-0669卡片对比后，与 Zn_2SiO_4 和 ZnAl_2O_4 的标准衍射峰完全符合。不同热处理条件下的样品的主晶相均为 Zn_2SiO_4 ，次晶相为 ZnAl_2O_4 。热处理温度和保温时间不会改变 Sm^{3+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃晶相的组成，但随着热处理温度的升高或保温时间的增加，晶相的峰形强度有所增加。

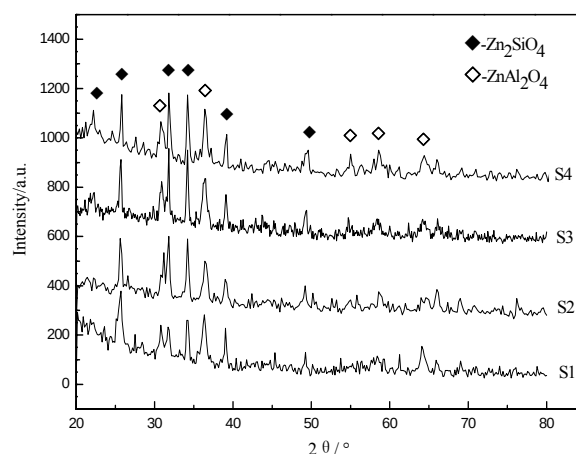


Figure.2 XRD patterns of glass-ceramics

3.3 扫描电子显微镜分析

图3为不同热处理温度 S1, S2, S4 样品的微晶玻璃的 SEM 照片。从 SEM 可以看出,析出的晶体呈球状颗粒,均匀分散在玻璃介质中,晶粒尺寸大约在 10-15nm。由图中可以看出,随着析晶温度的升高,晶体生长完全, S1 样品的晶粒分布较稀, S2 样品晶粒生长充分,分布均匀, S4 样品出现了轻微的团聚现象。因此最佳热处理条件为 $730^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 。

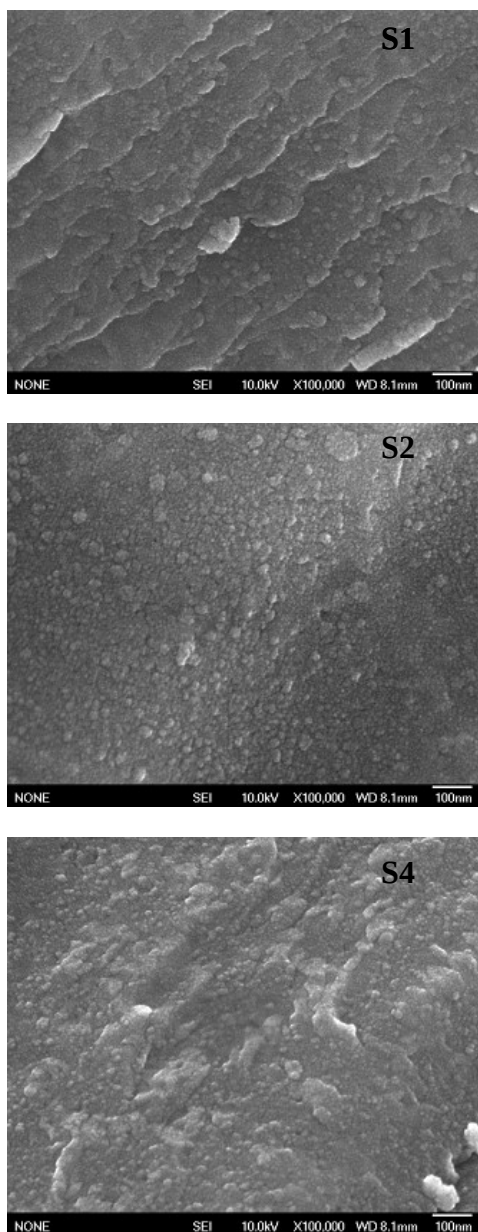


Figure.3 SEM images of glass-ceramic

3.4 透过率曲线

图4中S为基质玻璃的透过率,基质玻璃在近红外区域透过率可达92%, S1, S2, S4分别为不同热处理温度的微晶玻璃的透过率,表明随着热处理温度的升高,近红外区域微晶玻璃的透过率由86%降至80%,说明随着温度的升高,晶体生长完全,降低了微晶玻璃的透过率。

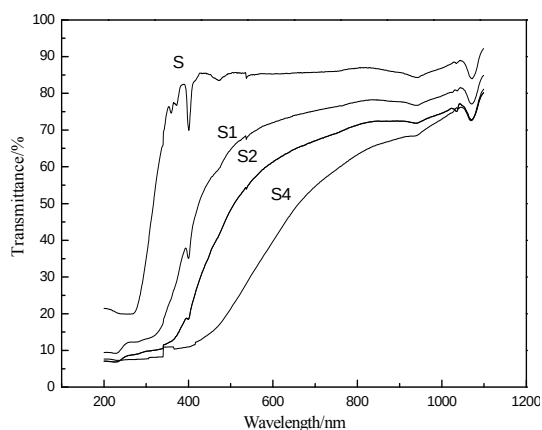


Figure. 4 The curves of transmittance of the base glass and glass-ceramic

3.5 荧光光谱

图5为 Sm^{3+} 的荧光光谱。荧光光谱中564, 679, 788 nm的发射峰分别对应于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 和 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 跃迁。热处理温度不会改变 Sm^{3+} 的发射波长,但会影响到峰的强度,随着微晶玻璃中 Zn_2SiO_4 和 ZnAl_2O_4 晶相的析出,可以有效地提高其光谱谱线强度。

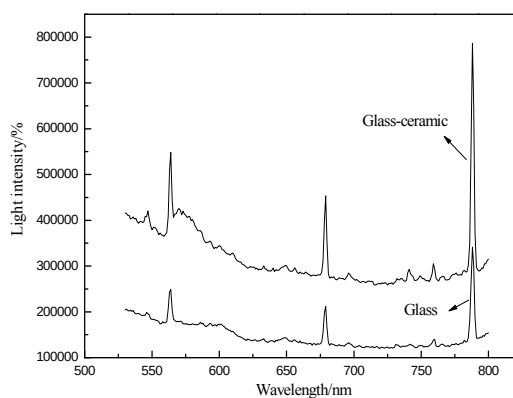


Figure. 5 Fluorescence spectra of Sm^{3+} ions

4 结论

1) 采用熔融-晶化法制备出玻璃组成为 $48\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZnO}\text{-}2.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}2.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{TiO}_2\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3$ 的 Sm^{3+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系基质玻璃, 并通过一步热处理制度制备出 Sm^{3+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃。

2) 该玻璃组成的微晶玻璃的主晶相为 Zn_2SiO_4 , 次晶相为 ZnAl_2O_4 , 随着热处理温度的升高, 晶相含量不断增多。在最佳热处理制度为: $730^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 可以获得晶粒生长完全, 尺寸为 $10\text{-}15\text{nm}$, 近红外区域透过率高达 86% 的透明微晶玻璃。

3) 玻璃的热处理温度不影响 Sm^{3+} 的特征谱线波长, 但对发光强度影响显著。微晶玻璃中 Zn_2SiO_4 和 ZnAl_2O_4 晶相的存在可以有效地提高其光谱谱线强度。

References (参考文献)

- [1] Hongbo Zhang, Guang Cui, Chunhui Su, et al. Preparation and Characterization of the $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ Co-doped $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2\text{LZS}$ Transparent Glass-Ceramics[J]. *Chinese J. Inorg.Chem.*, 2010, 26(1): 144-148(Ch).
张洪波, 崔光, 苏春辉, 等. $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 双掺 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 系透明玻璃陶瓷的制备及表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(1): 144-148
- [2] Ming Xu, Dange Feng, Guangda Li, et al. Preparation of Porous Apatite-Wollastonite Bioactive Glass Ceramic (AW-GC) by Dipping with Polymer Foams[J]. *Chinese J. Inorg.Chem.*, 2007, 23(4): 708-712(Ch).
薛明, 冯丹歌, 李光大, 等. 有机泡沫浸渍法制备多孔磷灰石-硅灰石(AW)生物活性玻璃陶瓷研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(4): 708-712.
- [3] Chunxia Meng, Shihua Huang, Fangtian You, et al. Vacuum Ultraviolet Spectroscopic Properties of Pr^{3+} Doped LaF_3 Nanocrystals/glass[J]. *Chinese J. Inorg.Chem.*, 2005, 21(4): 464-467 (Ch).
孟春霞, 黄世华, 由芳田, 等. Pr^{3+} 掺杂的 LaF_3 纳米微晶/氟氧化物玻璃陶瓷的 VUV 光谱[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(4): 464-467.
- [4] DUAN Xiu-Lan, YUAN Duo-Rong, XU Dong, et al. Preparation and Characterization of Co^{2+} -Doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass - Ceramics by the Sol-Gel Method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(4): 705-711.
- [5] Hongying Wang, Haiping Xia, Jianli Zhang, et al. Preparation and absorption spectra of doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics[J]. *Journal of Functional Material*, 2004, 21(6): 98-101(Ch).
王洪影, 夏海平, 章践立等. 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃的研制及吸收光谱特性[J]. *功能材料*, 2004, 21(6): 98-101.
- [6] Takenobu Suzuki, Kayo Horibuchi, Yasutake Ohishi. Structural and optical properties of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics containing Ni^{2+} -doped nanocrystals[J]. *Non-Crystalline Solids*, 351(2005): 2304-2309
- [7] Botao Wu, Yanbo Qiao, Jinjun Ren, et al. Optical Properties of Ni^{2+} -doped Transparent $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System Glass Ceramics[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(1): 251-253(Ch).
吴伯涛, 乔延波, 任进军等. Ni^{2+} 掺杂透明 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃的光学性质[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(1): 251-253.
- [8] Zhaoxia Hou, Chunhui Su, Huashan Zhang, et al. A Study on the Crystallization Behavior of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Transparent Glass-Ceramics[J]. *Acta Armamenta*, 2007, 28(2): 253-256(Ch).
侯朝霞, 苏春辉, 张华山等. 铈铝硅系透明玻璃陶瓷晶化行为研究[J]. *兵工学报*, 2007, 28(2): 253-256.
- [9] Jinshu Cheng, Peijing Tian, Liying Tang, et al. Preparation and Luminescent Properties of Sm^{3+} Doped CaO-MgO-SiO_2 Glass Ceramics[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(7): 1013-1017(Ch).
程金树, 田培静, 汤李纓等. 钐离子掺杂 CaO-MgO-SiO_2 系微晶玻璃的制备及其发光特性[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(7): 1013-1017.
- [10] Peijing Tian, Jian Quan, Zhenxia Chen, et al. The Influence of Boron on the Crystallization and Luminescence Properties of Sm^{3+} Doped Diopside Glass-Ceramics[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(22): 36-39(Ch).
田培静, 全健, 陈珍霞等. B_2O_3 对 Sm^{3+} 透辉石微晶玻璃析晶及发光的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(22): 36-39.
- [11] Jinshu cheng, Peijing Tian, Liying Tang, et al. Structure and Spectral Analysis of Diopside Glass Ceramics Doped by Samarium(III) and Terbium(III) [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(4): 95-97(Ch).
程金树, 田培静, 汤李纓等. Sm^{3+} , Tb^{3+} 掺杂透辉石微晶玻璃结构与光谱分析[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(4): 95-97.