

# 含 $\text{TiO}_2$ 多元系玻璃与玻璃陶瓷 及其光电子应用研究进展

刘孝芬<sup>1</sup>, 肖永川<sup>2</sup>, 孙力军<sup>2</sup>, 陈 阳<sup>1</sup>, 娄 阳<sup>1</sup>, 戴能利<sup>1</sup>, 李进延<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074)

(2. 重庆光电技术研究所, 重庆 400060)

**摘 要:** 玻璃和玻璃陶瓷作为一种重要的光功能材料, 在显示、照明、闪烁体、激光器和光纤放大器等领域有着重要的应用。二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 具有高折射率和高介电系数, 研究表明, 添加  $\text{TiO}_2$  能够降低玻璃的声子能量、改善稀土离子的发光性能; 同时, 含  $\text{TiO}_2$  玻璃陶瓷不仅能够促进稀土离子的发光, 而且还能作为一种闪烁体应用于辐射探测领域。概括了含  $\text{TiO}_2$  玻璃的制备方法, 包括高温熔融-淬火法、溶胶-凝胶法以及无容器悬浮技术, 其中无容器悬浮技术为高  $\text{TiO}_2$  含量玻璃的制备提供了新的途径。简要介绍了含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷的结构和性能, 包括  $\text{TiO}_2$  的配位、玻璃的声子能量和热学性能等。调研了近几年含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷在辐射发光和闪烁发光方面的研究进展。最后, 探讨了含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷存在的问题和未来的发展趋势, 并总结得出了含  $\text{TiO}_2$  多元系玻璃和玻璃陶瓷有望成为光电子应用新材料的研究热点。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$ ; 玻璃和玻璃陶瓷; 制备方法; 结构与性能; 光电子应用

**中图分类号:** TB34; TQ171.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)06-0464-08

## Research Progress of Multi-System Glasses and Glass Ceramics Containing $\text{TiO}_2$ and Their Optoelectronic Applications

LIU Xiaofen<sup>1</sup>, XIAO Yongchuan<sup>2</sup>, SUN Lijun<sup>2</sup>, CHEN Yang<sup>1</sup>,  
LOU Yang<sup>1</sup>, DAI Nengli<sup>1</sup>, LI Jinyan<sup>1</sup>

(1. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of  
Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, China)

**Abstract:** Glasses and glass ceramics, as important optical functional materials, have significant applications in display, lighting, scintillator, laser and optical fiber amplifier.  $\text{TiO}_2$  has high refractive index and high dielectric coefficient. Researches show that adding  $\text{TiO}_2$  can reduce the phonon energy of the glass and improve the luminescent properties of rare-earth ions, and glass ceramics containing  $\text{TiO}_2$  can not only promote the emission of rare-earth ions, but also be applied in the field of radiation detection as a scintillator. This paper summarized the preparation methods of glasses containing  $\text{TiO}_2$ , including high temperature melt-quenching method, sol-gel method and containerless (levitation) method, and the containerless (levitation) method provides a new way for the preparation of glasses containing high  $\text{TiO}_2$  content. The structure and properties of glasses and glass ceramics containing  $\text{TiO}_2$ , including the coordination of  $\text{TiO}_2$ , phonon energy and thermal properties of glasses, were briefly introduced. The research progresses of radiant luminescence and scintillation of glasses and glass ceramics containing  $\text{TiO}_2$  were investigated in recent years. Finally, the problems and future development trends of glasses and glass ceramics containing  $\text{TiO}_2$  were discussed. It is believed that the glasses and glass ceramics containing  $\text{TiO}_2$  are expected to become the research hotspot of new materials for optoelectronic applications.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ; glasses and glass ceramics; preparation methods; structure and properties; optoelectronic applications

收稿日期: 2019-06-17 修回日期: 2019-10-24

基金项目: 湖北省技术创新专项(重大项目)(2019AAA056)

第一作者: 刘孝芬, 女, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 戴能利, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师,

Email: dainl@mail.hust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906022

## 1 前 言

随着光学与电子信息科学、新材料科学的不断发展, 光学玻璃作为光电技术产业的基础材料也得到了不断的更新和发展。从 20 世纪 70 年代发现二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 具有形成玻璃的能力开始<sup>[1]</sup>, 基于  $\text{TiO}_2$  独特的光电子性

能, 研究者们开展了大量研究。Makishima 等<sup>[2]</sup> 将 TiO<sub>2</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高浓度地掺入硅酸盐玻璃中, 发现新体系玻璃的杨氏模量得到提高, 并且新体系玻璃的折射率会随着 TiO<sub>2</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度的增加而增大。目前, 由于 5G、AI 智能和大数据技术的交叉相融, 以致迫切需要增大光纤放大器的增益带宽, 从而提高数据传输的速度和容量。TiO<sub>2</sub> 具有高的折射率和介电系数, 将其引入玻璃中能够提高稀土离子掺杂玻璃的发光强度和荧光半峰宽 (FWHM), 展现了其在通信领域中的宽带放大应用潜力。除此之外, 庞辉勇等<sup>[3]</sup> 将 TiO<sub>2</sub> 引入 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-BaO 玻璃中, 获得了具有优良闪烁性能的透明玻璃陶瓷, 该玻璃陶瓷密度大, 对 X 射线的吸收强。因此, 含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃和玻璃陶瓷有望成为一种可应用于辐射探测领域的新闪烁体材料, 尤其近几年, 其在光电子领域的应用有着蓬勃的发展趋势。本文综述了含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃和玻璃陶瓷在光电子领域的相关研究进展, 以期为研究者开发新材料提供参考。

## 2 含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃和玻璃陶瓷的制备

根据玻璃结构的随机网络理论<sup>[4, 5]</sup>, 在玻璃形成过程中, TiO<sub>2</sub> 作为中间玻璃网络形成体, 自身不会形成玻璃, 但是在其他组分掺杂的条件下, 其具有了形成玻璃的能力。含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃主要是由 TiO<sub>2</sub> 与其它玻璃基质或助溶剂一起形成, 并进一步通过热处理过程, 在该过程中实现受控结晶 (即晶体在非晶态玻璃中形核, 然后进行原位生长), 获得含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃陶瓷。而要形成玻璃, 必须要有足够大的冷却速率, 以阻止结构弛豫, 防止玻璃成核晶化。Ti<sup>4+</sup> 离子半径大 (6.8 nm), 在玻璃网络中争夺 O<sup>2-</sup> 的能力强, 极易与其他类型的氧化物成核析晶, 因此, 含 TiO<sub>2</sub> 玻璃的制备具有一定的难度。1991 年, Nagano 等<sup>[6]</sup> 采用高温熔融-淬火法制备了 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃, 同时研究发现, 当 TiO<sub>2</sub> 含量超过 ~10% (质量分数) 时, 通过该合成方法无法使其形成玻璃, 但在该合成过程中添加 Na<sub>2</sub>O 或 K<sub>2</sub>O, 可在很大程度上增大 TiO<sub>2</sub> 的掺入量, 使其含量最高可达到 40%~50% (质量分数)。2005 年, Jung 等<sup>[7]</sup> 采用传统的制备方法制备了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 玻璃, 研究发现, 当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量小于 55% (摩尔分数) 时, 该玻璃的形成能力较弱且易发生晶化失透; 同时, TiO<sub>2</sub> 含量占比必须低于 30% (摩尔分数) 才有可能形成玻璃。2007 年, Iwasaki 等<sup>[8]</sup> 通过溶胶-凝胶法制备了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元体系玻璃。这段时期内, 含 TiO<sub>2</sub> 玻璃的形成无法脱离传统氧化物网络组分, 因此, 在传统的制备方法 (高温熔融-淬火法和溶胶-凝胶法) 下, TiO<sub>2</sub> 只有与强玻璃网络形成体 (SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 一起存在时, 才有可能形成含 TiO<sub>2</sub>

玻璃。自 2010 年以来, Weber<sup>[9]</sup> 开始将无容器悬浮技术应用用于玻璃合成领域, 使高 TiO<sub>2</sub> 含量玻璃在不存在其他玻璃网络形成体时仍然能够被合成。无容器悬浮技术为高 TiO<sub>2</sub> 含量玻璃的制备开辟了新路径, 对基础材料的制备具有重要意义。至今, 制备含 TiO<sub>2</sub> 玻璃常用的方法有以下 3 种:

(1) 高温熔融-淬火法是目前制备玻璃最常用的方法。该方法主要过程是: 将玻璃主料按照一定化学比例混合在一起, 置于坩埚中, 然后放入高温炉中进行熔融, 待混合主料充分熔融后, 将坩埚高温取出并置于已预热的钢板模具中快速冷却, 最后将玻璃放置在设定好温度 (低于玻璃转化温度) 的退火炉中进行退火处理, 以消除玻璃内部的残余应力和缺陷。该方法主要适用于有传统玻璃网络形成体组分存在 (如 SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 时含 TiO<sub>2</sub> 玻璃体系的制备<sup>[6, 7, 10]</sup>。

(2) 无容器悬浮技术又称无容器熔化法。由于材料与反应环境之间相互作用, 使得传统制备方法中容器会随着反应温度的升高而产生化学反应, 导致材料造成污染, 此外, 接触容器壁会降低晶核表面能, 促进晶体的生长, 因而即使在高冷却速率下也无法避免玻璃由容器衍生的非均相成核析晶, 接触与非接触容器壁的降温冷却过程对比如图 1 所示<sup>[11]</sup>。无容器悬浮技术可避免以上问题, 并扩展玻璃的形成范围, 防止玻璃受到污染<sup>[12]</sup>。该方法是利用外场作用力 (如磁场、电场或气体等) 克服物体自身的重力使物体处于悬浮状态。其中气悬浮无容器技术主要得益于气悬浮无容器装置中的悬浮喷嘴, 如图 2 所示<sup>[13]</sup>。将处理好的预制料置于喷嘴中, 调节气体流量, 同时利用激光加热, 使预制料熔融并脱离容器壁处于悬浮态进行非平衡态凝固。气悬浮无容器技术发展至今, 其装置系统主要由气路控制系统、炉体系统、激

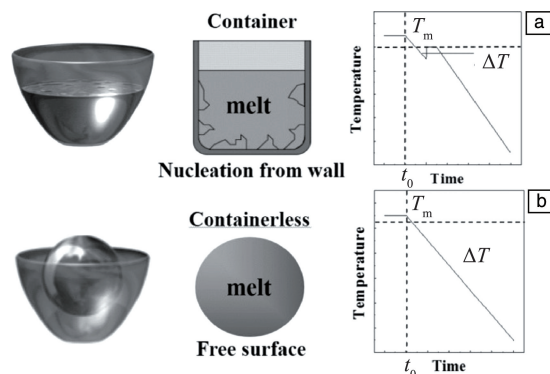


图 1 降温冷却过程对比图<sup>[11]</sup>: (a) 接触容器壁, (b) 非接触容器壁

Fig. 1 Comparison scheme of cooling process<sup>[11]</sup>: (a) contact vessel wall, (b) contactless vessel wall

光加热系统、实时观察系统和检测系统 5 个部分组成, 如图 3 所示<sup>[14]</sup>。该技术制备过程较为复杂, 单次制备的量有限, 主要适用于不含传统网络形成体、易成核析晶以及小剂量玻璃的制备。

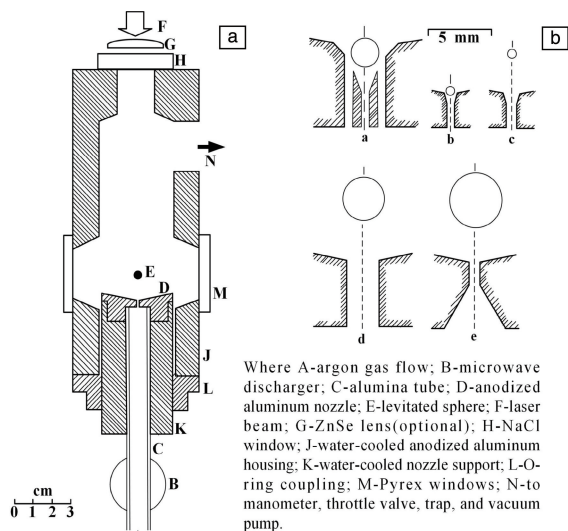


图 2 气悬浮无容器装置(a)及悬浮喷嘴(b)设计简图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 Design diagram of aerodynamic levitation containerless device (a) and levitation nozzle (b)<sup>[13]</sup>

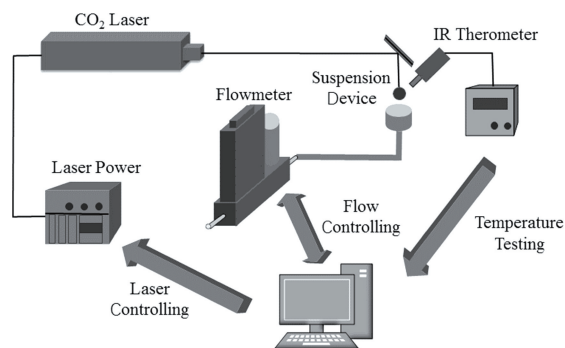


图 3 气悬浮无容器系统示意图<sup>[14]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of aerodynamic levitation containerless system<sup>[14]</sup>

(3)溶胶-凝胶法能够在低温下获得多晶的陶瓷材料。该方法形成玻璃或玻璃陶瓷的主要过程是: 采用可溶的原料, 对其进行溶解、搅拌, 使其混合均匀、调节形成溶胶, 后续对溶胶依次进行低温干燥凝胶化、低温烘干, 并放置于设置好程序的电炉或管式炉中进行烧结, 最后即可获得玻璃或玻璃陶瓷<sup>[8, 15, 16]</sup>。

### 3 含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃和玻璃陶瓷的结构和性质

#### 3.1 基本结构

TiO<sub>2</sub> 在玻璃或玻璃陶瓷的结构网络中通常以 [TiO<sub>4</sub>]

四面体、[TiO<sub>5</sub>] 多面体和 [TiO<sub>6</sub>] 八面体存在, 3 者之间相互转化并维持着一定的平衡。TiO<sub>2</sub> 在玻璃网络中通常以 +4 价的 [TiO<sub>4</sub>] 四面体和 [TiO<sub>6</sub>] 八面体结构存在, 且 [TiO<sub>4</sub>] 四面体会随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加逐渐向 [TiO<sub>6</sub>] 八面体结构转变, 到一定量时达到最大值<sup>[4, 5, 17-21]</sup>; 此外, 玻璃网络中还可能会形成含有 Ti=O 双键的 TiO<sub>3</sub> 链<sup>[22, 23]</sup>。在还原气氛或高温条件下, 部分 Ti<sup>4+</sup> 会被还原成 Ti<sup>3+</sup>, 以 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式游离于玻璃网络间隙, 造成色心和缺陷。即 TiO<sub>2</sub> 在玻璃网络中既作为修饰体存在, 又作为网络形成体形成玻璃网络。

#### 3.2 物理化学性质

玻璃中 TiO<sub>2</sub> 的含量影响着玻璃的最大声子能量、折射率、机械性能和热学性质。通过调整玻璃组成、配比和制备工艺可有效改善其物理化学性能。Mezeix 等<sup>[17]</sup> 研究发现在 BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃体系中, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 该体系玻璃的密度增加, 线性膨胀系数先增加后减小, 弹性模量增加, 弹性模量和剪切粘度系数的灵敏度提高以及软化率和脆性也随之提高。在 TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中, 加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 ZrO<sub>3</sub> 后, 该体系玻璃的转变温度 ( $T_g$ ) 会随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而逐渐降低, 随着 ZrO<sub>3</sub> 含量的增加而逐渐增加, 同时耐热性提高<sup>[12]</sup>。

玻璃的声子能量大小影响稀土离子的上转换发光效率, 低声子能量能够降低稀土离子非辐射跃迁几率, 提高稀土离子发光强度; 同时, 玻璃的折射率越大, 越有利于提高发光离子的辐射跃迁几率和增大受激发射截面, 从而提高玻璃发光强度。根据 TiO<sub>2</sub> 的拉曼光谱可知<sup>[21, 24]</sup>, TiO<sub>2</sub> 的最大声子能量在 ~800 cm<sup>-1</sup>, 比传统氧化物 (SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 低, 含 TiO<sub>2</sub> 玻璃的折射率在 2.2 左右<sup>[25]</sup>。各类玻璃的声子能量参数如表 1 所示。

表 1 各类玻璃的声子能量参数

Table 1 Parameters of phonon energy of various glasses

Glasses	Maximum phonon energy/cm <sup>-1</sup>	Ref.
Silicate glass	~1100	[26]
Borate glass	~1500	[27]
Germanate glass	~880	[28]
Tellurite glass	~746	[29]
Phosphate glass	~1300	[30, 31]
Titanate glass	~800	[20, 24]

热分析是评价玻璃热稳定性和形成难易程度的手段之一。通过差热-热重分析可以获得玻璃的  $T_g$  和析晶温度 ( $T_x$ ), 二者是表征玻璃热稳定性的重要参数。 $\Delta T$  ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) 的大小与玻璃形成的难易程度有关,  $\Delta T$  越大, 玻璃越易形成; 反之, 则易成核析晶, 越难形成玻璃。同



时, 在光纤拉制过程中, 由于需要对玻璃再加热, 此时,  $\Delta T$  越大, 玻璃的成纤性能越好。含 TiO<sub>2</sub> 玻璃的  $T_g$  一般在 650 °C 以上, 可高达 ~800 °C,  $T_x$  在 720~910 °C 之间, 不同组分玻璃的  $T_g$  和  $T_x$  不同<sup>[7, 32, 33]</sup>, 部分钛酸盐玻璃的差热分析数据如表 2 所示。此外, 含 TiO<sub>2</sub> 玻璃比氟化物

或氟氧化物、碲酸盐玻璃在高温时更稳定, 其  $T_g$  和  $T_x$  一般均低于 500 °C<sup>[31]</sup>。一般来说, 高 TiO<sub>2</sub> 含量玻璃的  $\Delta T$  比较低 (60~90 °C), 远低于传统的硅酸盐和硼酸盐玻璃<sup>[34~36]</sup>, 因此, 高 TiO<sub>2</sub> 含量玻璃的制备较为困难, 且容易发生晶化, 不易进行光纤拉制。

表 2 部分钛酸盐玻璃差热分析数据

Table 2 Differential thermal analysis data of some glasses containing titanate

Glass composition	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	Ref.
0.95LaO <sub>1.5</sub> -0.01YbO <sub>1.5</sub> -0.04HoO <sub>1.5</sub> -2.1375TiO <sub>2</sub> -0.1125ZrO <sub>2</sub>	815	909	94	[37]
30BaO-20TiO <sub>2</sub> -50GeO <sub>2</sub>	686	754	68	[38]
82TiO <sub>2</sub> -16.5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1.5Er	808	864	56	[10]
30B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40PbO-25TiO <sub>2</sub>	749	897	148	[39]
30BaO-15TiO <sub>2</sub> -55SiO <sub>2</sub>	735	916	181	[40]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	657	835	178	[6]

#### 4 含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃和玻璃陶瓷的发光研究

近年来, 中国科学院、常州大学和常州宇环光电有限公司等单位研究人员利用无容器悬浮技术制备了含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃, 研究了稀土离子掺杂的钛酸盐玻璃的上转换发光以及近红外发光特性。稀土离子掺杂的钛酸盐玻璃或玻璃陶瓷具有较强的上转换发光特性, 有助于可见光波段的激光输出。其中 Er<sup>3+</sup> 掺杂钛酸盐玻璃的近红外 FWHM 较宽, 有望应用于光存储、光显示、激光器和光纤放大器等领域。2011 年, Pan 等<sup>[41]</sup> 以 ZrO<sub>2</sub> 为修饰体制备了 Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃, 该玻璃具体组分为 20La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xZrO<sub>2</sub>-(80-x)TiO<sub>2</sub>-0.2Yb<sup>3+</sup>-yNd<sup>3+</sup> (x=1, 2, 3 或 4, y=0.6%, 1.2%, 1.8% 或 2.4%, 均为摩尔分数), 其发光中心在 521, 545 和 655 nm。2013 年, Zhang 等<sup>[42]</sup> 制备了 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 玻璃, 在 980 nm 的泵浦下, 该玻璃在 476 nm 中心波长处的上转换发光强, 进一步对该玻璃进行 890 °C 的热处理后, 可获得具有致密晶格和强局部配位场的玻璃陶瓷, 稀土离子在玻璃陶瓷基质中的相互作用减弱, 能量损失减少, 使得稀土离子在玻璃陶瓷中的上转换荧光强度较在玻璃中的提高了 2 倍。2015 年, Zhang 等<sup>[43]</sup> 进一步研究了经 890 °C 处理的 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 玻璃陶瓷体系中 Yb<sup>3+</sup> 浓度变化后该玻璃陶瓷的上转换发光特性, 并给出了其上转换发光单元结构图, 如图 4 所示。同年, 朱美娟等<sup>[33]</sup> 制备了 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 玻璃, 其可见光透过率约为 70%, 良好的可见光透过性使该玻璃的上转换发光输出成为可能。在 980 nm 泵浦下, 该玻璃中 Er<sup>3+</sup> 的双光子吸收上转换发光中心在 535 和 554 nm 的绿发光带以及

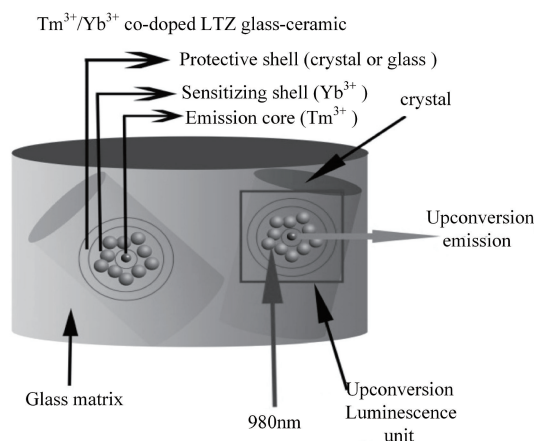


图 4 Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 玻璃陶瓷的上转换发光单元结构图<sup>[43]</sup>

Fig. 4 Structure diagram of upconversion luminescence unit of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glass ceramics<sup>[43]</sup>

672 nm 的红发光带。此外, Yb<sup>3+</sup> 的引入提高了 Er<sup>3+</sup> 对泵浦光的吸收效率, 当 Yb<sup>3+</sup> 掺入量为 16% (摩尔分数) 时, 该玻璃的上转换发光强度最高, 与未掺杂 Yb<sup>3+</sup> 时相比, 以 672 nm 为发光中心的上转换发光强度提高了近 130 倍。次年, Zhang 等<sup>[37]</sup> 又研究了 Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 玻璃的上转换发光特性, 其发光中心在 550, 662 和 758 nm, 且上转换荧光强度高, 在 980 nm 激发波长下, 该玻璃的上转换荧光光谱如图 5 所示。

除上转换发光外, 研究发现 Er<sup>3+</sup> 掺杂含 TiO<sub>2</sub> 多元系玻璃在近红外波段的发光也具有较宽的 FWHM。中国科学院大学汪超越<sup>[11]</sup> 利用无容器悬浮技术制备了 Er<sup>3+</sup> 掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 玻璃, 并研究了其在近红外波段的荧光特性,

在 972 nm 激发波长下, 该玻璃的近红外荧光光谱如图 6 所示。经 Judd-Ofelt (J-O) 理论计算得到: 在  $\text{Er}^{3+}$  含量为 1.5% (摩尔分数) 时,  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  玻璃中  $\text{Er}^{3+}$  的光谱品质因子  $\Omega_4/\Omega_6$  最小, 为 1.75。光谱品质因子越小, 玻璃的激光转换性能越好, 输出强度越高。在最优组分比例下, 该玻璃在 1550 nm 中心的 FWHM 可以达到 111.9 nm。除掺  $\text{Er}^{3+}$  进行玻璃近红外发光研究外, 2012 年, Tang 等<sup>[44]</sup> 研究了 Bi/Yb 共掺  $\text{TiO}_2$ -BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃, 在 980 nm 泵浦下, 其发射光谱如图 7 所示, Bi 离子在近红外 1210 nm 中心处的 FWHM 可达到 300 nm, 荧光寿命为 490  $\mu\text{s}$ , 可与 Bi 掺杂的锗酸盐玻璃和磷酸盐玻璃的近红外 FWHM 相比拟。因此, 含  $\text{TiO}_2$  多元系玻璃有望成为宽带放大器和可调谐激光器的光纤基体材料。

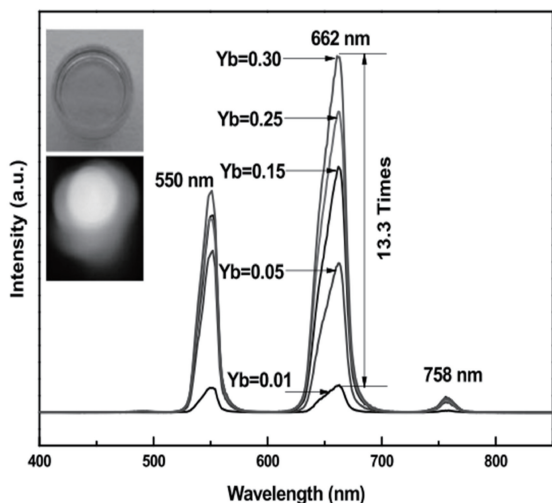


图 5 在 980 nm 激发波长下,  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  玻璃的上转换荧光光谱<sup>[37]</sup>

Fig. 5 Upconversion luminescence spectra of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  glass under excitation wavelength of 980 nm<sup>[37]</sup>

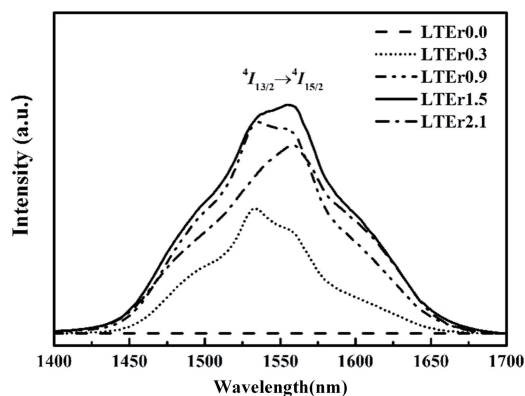


图 6 在 972 nm 激发波长下,  $\text{Er}^{3+}$  掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  玻璃近红外荧光光谱<sup>[11]</sup>

Fig. 6 Near-infrared fluorescence spectra of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  glass under excitation wavelength of 972 nm<sup>[11]</sup>

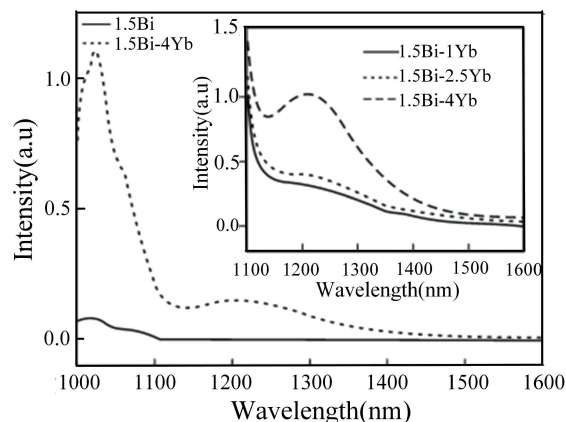


图 7 在 980 nm 激发波长下, Bi/Yb 共掺  $\text{TiO}_2$ -BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的发射光谱<sup>[44]</sup>

Fig. 7 Emission spectra of Bi/Yb codoped  $\text{TiO}_2$ -BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses under excitation wavelength of 980 nm<sup>[44]</sup>

另外, Gao 等<sup>[45]</sup> 重点研究了 Ni 掺杂  $\text{TiO}_2$ -BaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TBSA) 玻璃陶瓷的近红外宽带发光特性。研究发现,  $\text{Ni}^{2+}$  发光容易受到配位场环境的影响, 当  $\text{Ni}^{2+}$  处于三角双锥结构 (fivefold,  $^5\text{Ni}^{2+}$ ) 环境中时, 其吸收的能量易以非辐射方式散失, 无荧光产生, 只有在特定的配位环境下 (sixfold,  $^6\text{Ni}^{2+}$ ) 才能观察到近红外波段的发光。因此, 在 980 nm 泵浦激发下, TBSA 玻璃中未观察到  $\text{Ni}^{2+}$  的发光; 但当其进一步经 850  $^{\circ}\text{C}/2$  h 热处理后, 形成了含有晶体 ( $\text{BaTiO}_3\text{Ba}_{1.24}(\text{Al}_{2.48}\text{Ti}_{5.52})\text{O}_{16}$ ) 的 TBSA 玻璃陶瓷, 该玻璃陶瓷在 1050~1600 nm 波长范围内出现 FWHM 为 365 nm 的宽带发光, 同时随着热处理温度的升高, 其发光中心出现蓝移。含  $\text{TiO}_2$  多元系玻璃陶瓷中存在的结构 ( $[\text{TiO}_4]$ 、 $[\text{TiO}_5]$ 、 $[\text{TiO}_6]$ ) 为  $\text{Ni}^{2+}$  的发光提供了良好的配位场环境, 促进了  $\text{Ni}^{2+}$  的宽带发光, 使得  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂含  $\text{TiO}_2$  多元系玻璃陶瓷具有成为可调谐激光器基体材料的潜能。

## 5 含 $\text{TiO}_2$ 多元系玻璃和玻璃陶瓷的闪烁特性研究

闪烁体是一种用于辐射探测的荧光材料, 具有吸收高能射线 (X 射线、 $\gamma$  射线) 或高能粒子并将其转化成低能粒子 (如紫外、可见和近红外) 的功能, 被广泛应用于医疗诊断、工业探测、安全检查系统、勘测系统以及高能粒子和天体物理学等。高光产额、高密度、抗辐射、余辉少和快速衰减等性质是闪烁体商用的典型要求。目前被广泛应用的晶体闪烁体有 NaI : TI 和 CsI : TI、 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  : Ce、 $\text{CdWO}_4$ 、BGO、GAGG : Ce、YAG、CLYC 以及 LYSO 等<sup>[46-52]</sup>, 其光产额高, 衰减时间在几十到几百纳秒, 密度为 3.5~7  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。晶体闪烁体具有诸多优点, 但是对某一种晶体闪烁体来说, 总会存在一些问题, 如

$\text{NaI}:\text{TI}$  和  $\text{CsI}:\text{TI}$  存在抗辐射性差的问题,  $\text{GAGG}:\text{Ce}$  存在余辉时间太长等问题。除此之外, 晶体闪烁体的生长周期长、成本高、并且不易大型化, 导致其应用范围受到限制<sup>[46-54]</sup>。而玻璃的制备成本低、易加工处理、化学配比灵活。玻璃陶瓷更是兼具了玻璃和晶体的特点, 具有良好的热稳定性、高的机械强度和优异的化学性能, 不仅可弥补晶体各向异性的缺点, 还可大幅提高玻璃闪烁体的光产额, 并且玻璃陶瓷的制备过程简单、周期短。

近年来, 研究人员研究了稀土掺杂硅酸盐、磷酸盐、锆酸盐和硼酸盐玻璃的闪烁特性, 发现其有望应用于  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、X 射线以及中子的检测<sup>[55-58]</sup>。但对含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷闪烁体的研究偏少, 自 2018 年以来, 日本研究者才集中研究了使用 X 射线诱导含  $\text{TiO}_2$  玻璃陶瓷的闪烁特性, 并得出结论, 该体系玻璃和玻璃陶瓷的密度高、闪烁光衰减能达到纳秒量级, 在辐射探测领域具有潜在的应用价值。具体研究如下: Takayuki 等<sup>[38]</sup>采用高温熔融-淬火法制备的  $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$  (BTG) 玻璃的可见光透过率在  $\sim 80\%$ , 且透过性良好; 经热处理后生成了含有  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  晶体的玻璃陶瓷, 当其组分为  $30\text{BaO-15TiO}_2\text{-55GeO}_2$  时, 也能保持良好的可见光透过性。在 X 射线诱导下, 进一步研究了 BTG 玻璃和玻璃陶瓷的闪烁性能, BTG 玻璃和玻璃陶瓷在波长中心  $520\text{ nm}$  处闪烁, 闪烁光衰减时间为  $15\sim 42\text{ ns}$ ; 此外, BTG 玻璃陶瓷在 X 射线诱导下新现的  $450\text{ nm}$  闪烁峰, 其衰减时间会成十倍或百倍的增加 ( $180\sim 603\text{ ns}$ )。分析可知, X 射线诱导玻璃和玻璃陶瓷产生的闪烁强度和光衰减时间均会受到组分和熔融温度的影响, 且玻璃陶瓷的闪烁强度和光产额均比玻璃的高。Takumi 等<sup>[59]</sup>研究了在  $30\text{BaO-15TiO}_2\text{-(55-x)GeO}_2\text{-xSiO}_2$  (BTGS) 体系中, 玻璃和玻璃陶瓷闪烁光谱随组分的变化规律, 如图 8 所示。与 BTGS 玻璃相比, BTGS 玻璃陶瓷的闪烁强度得到大幅提高, 且其闪烁光衰减时间随着  $\text{SiO}_2$  含量的减少而减少。

Hirokazu 等<sup>[40]</sup>制备的  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  (BTS) 玻璃经热处理后生成含有  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  晶体的 BTS 玻璃陶瓷。用 X 射线诱导闪烁时, BTS 玻璃和玻璃陶瓷的闪烁机理与荧光发光机理一致, 主要是来源于  $\text{Ti}^{4+}$  的  $^3\text{T}_{1u}$  到  $^1\text{A}_{1g}$  能级的跃迁。但相比于 BTS 玻璃陶瓷的闪烁光谱, BTS 玻璃的闪烁光谱出现蓝移, 这是由于 BTS 玻璃陶瓷中  $\text{Ti-O}$  键与 BTS 玻璃中  $\text{Ti-O}$  键的配位环境不同。此外, BTS 玻璃和玻璃陶瓷的闪烁强度随着  $\text{TiO}_2$  含量的升高而增强, 且与 X 射线辐射量呈线性相关, 表明其均具有一定的抗辐照性。但是该玻璃陶瓷的有效原子数较小, 导致其闪烁强度低于商用闪烁体强度的  $1/10$ 。Yuki 等<sup>[60]</sup>通过高温-熔融淬火法制备了  $13\text{TiO}_2\text{-xZnO-17Al}_2\text{O}_3\text{-(70-x)B}_2\text{O}_3$

(TZAB) 玻璃, 后续经热处理后生成了含有  $\text{TiO}_2$  晶体的玻璃陶瓷。进一步研究了其闪烁性能, 如图 9 所示, 由

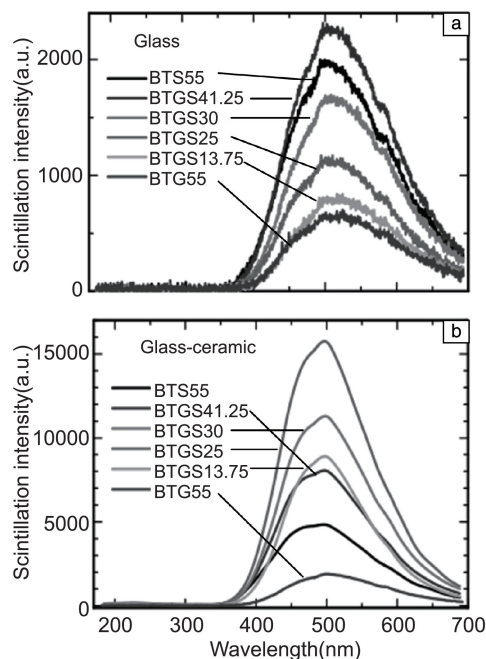


图 8  $30\text{BaO-15TiO}_2\text{-(55-x)GeO}_2\text{-xSiO}_2$  玻璃 (a) 与玻璃陶瓷 (b) 的闪烁光谱<sup>[59]</sup>

Fig. 8 Scintillation spectra of  $30\text{BaO-15TiO}_2\text{-(55-x)GeO}_2\text{-xSiO}_2$  glasses (a) and glass ceramics (b)<sup>[59]</sup>

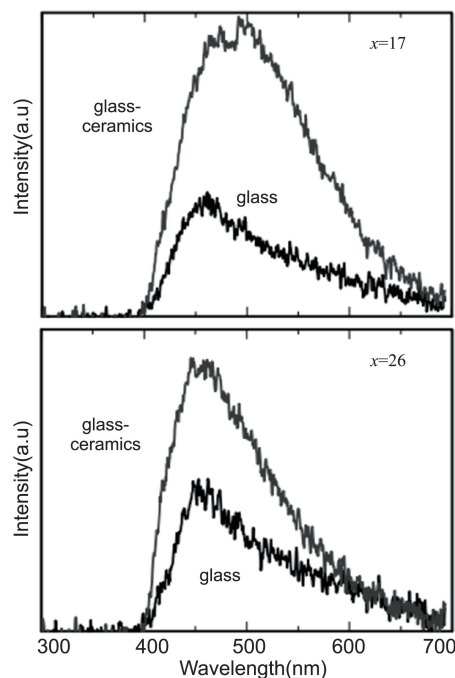


图 9  $13\text{TiO}_2\text{-xZnO-17Al}_2\text{O}_3\text{-(70-x)B}_2\text{O}_3$  玻璃及玻璃陶瓷的部分闪烁光谱<sup>[60]</sup>

Fig. 9 Partial scintillation spectra of  $13\text{TiO}_2\text{-xZnO-17Al}_2\text{O}_3\text{-(70-x)B}_2\text{O}_3$  glasses and glass ceramics<sup>[60]</sup>



光谱分析可知, TZAB 玻璃陶瓷中的  $\text{TiO}_2$  晶体使得其闪烁强度较 TZAB 玻璃闪烁强度来说有了显著提高, 但其强度信号仍偏弱。同时, 在 TZAB 玻璃和玻璃陶瓷中存在的  $\text{Ti}^{3+}$  使部分闪烁光分量的衰减较慢。

## 6 结 语

稀土(过渡金属)掺杂的含  $\text{TiO}_2$  多元系玻璃具有近红外宽带放大荧光性能, 其经热处理后形成的玻璃陶瓷在可见光范围内的上转换发光强度高, 具有良好的闪烁特性(闪烁光产额较高, 闪烁光衰减时间达纳秒量级)。含  $\text{TiO}_2$  多元系玻璃和玻璃陶瓷的制备简单、成本低廉, 是一类有潜力的宽带放大、光显示和闪烁探测材料。而从热分析角度看, 尽管含  $\text{TiO}_2$  玻璃具有较高的玻璃软化点, 比碲酸盐玻璃更耐高温, 更容易与商用硅酸盐光纤实现熔接, 但是, 在含  $\text{TiO}_2$  玻璃的制备上, 由于其热稳定差、易析晶, 以致其对制备方法和组分的要求比较严苛, 且光纤拉制难度较大。从闪烁体应用研究角度看, 含  $\text{TiO}_2$  玻璃陶瓷的光产额高于含  $\text{TiO}_2$  玻璃的, 衰减时间可达几十纳秒, 但与商用闪烁体的光产额相比, 含  $\text{TiO}_2$  玻璃陶瓷的光产额仍较低。除此之外, 目前对含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷闪烁性能的研究仅限于闪烁光谱和闪烁光衰减时间, 其他的闪烁特点及其与环境(温度、辐射量等)的关系尚不明确。

因此, 笔者认为, 含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷的未来应该向着以下几个方面发展: ① 利用无容器悬浮技术或掺杂强玻璃网络形成体以解决含  $\text{TiO}_2$  玻璃析晶问题, 以增大玻璃中  $\text{TiO}_2$  的含量; ② 优化玻璃组分, 提高含  $\text{TiO}_2$  玻璃的热稳定性, 使其实现光纤拉制, 以作为光纤放大器的基体材料; ③ 向玻璃陶瓷中掺杂激活剂(如 Pr, Ce 或有机激活剂), 在保证玻璃陶瓷透明度的前提下提高其光产额, 更加深入地研究玻璃陶瓷闪烁体的特点, 以增强其实用性; ④ 更多关注含  $\text{TiO}_2$  玻璃和玻璃陶瓷的应用价值研究, 从而拓宽其应用范围。

## 参考文献 References

- [1] 程继健, 陈玮. 华东化工学院学报[J], 1986, 12(02): 203-210.  
CHENG J J, CHEN W. Journal of East China Institute of Chemical Technology[J], 1986, 12(02): 203-210
- [2] MAKISHIMA A, TAMURA Y, SAKAINO T. Journal of the American Ceramic Society[J], 1978, 61(5/6): 247-249.
- [3] 庞辉勇, 徐军, 赵广军, 等. 透明闪烁玻璃陶瓷及其制备方法: CN1269758C[P]. 2005-07-13.  
PANG H Y, XU J, ZHAO G J, *et al.* Transparent Scintillating Glass-Ceramics and Their Preparation Methods: CN1269758C[P]. 2005-07-13.
- [4] DIMITRIEV Y, MIHAILOVA V, DIMITROV V, *et al.* Journal of Materials Science Letters[J], 1991, 10(21): 1249-1252.
- [5] RAO B V J. Journal of the American Ceramic Society[J], 1964, 47(9): 455-463.
- [6] NAGANO N, SAITO M, MIYAQI M, *et al.* Applied Optics[J], 1991, 30(9): 1074-1079.
- [7] JUNG B H, HWANG S J, KIM H S. Journal of the European Ceramic Society[J], 2005, 25(13): 3187-3193.
- [8] IWASAKI M, MASAKI H, ITO S, *et al.* Journal of the Korean Ceramic Society[J], 2007, 44(3): 137-141.
- [9] WEBER J K R. International Journal of Applied Glass Science[J], 2010, 1(3): 248-256.
- [10] 孟国龙, 李玉香, 吴浪, 等. 中国陶瓷[J], 2012, 48(05): 40-42.  
MENG G L, LI Y X, WU L, *et al.* China Ceramics[J], 2012, 48(05): 40-42.
- [11] 汪超越. 无容器技术制备  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  基玻璃的荧光及其热稳定性研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2016.  
WANG C Y. Study on Fluorescence and Thermal Stability of  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  Based Glass Fabricated by Containerless Processing Technique [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [12] INOUE H, WATANABE Y, MASUNO A, *et al.* Optical Materials[J], 2011, 33(12): 1853-1857.
- [13] NORDINE P C, ATKINS R M. Review of Scientific Instruments[J], 1982, 53(9): 1456-1464.
- [14] LANDRON C, HENNET L, COUTURES J, *et al.* Review of Scientific Instruments[J], 2000, 71(4): 1745-1751.
- [15] 姚奎, 孔令兵, 张良莹, 等. 无机材料学报[J], 1996, 11(1): 38-44.  
YAO K, KONG L B, ZHANG L Y, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 1996, 11(1): 38-44.
- [16] 周建国, 赵凤英, 赵宝林, 等. 河南师范大学学报(自然科学版)[J], 1999, 27(3): 35-37.  
ZHOU J G, ZHAO F Y, ZHAO B L, *et al.* Journal of Henan Normal University (Natural Science)[J], 1999, 27(3): 35-37.
- [17] MEZEIX P, CÉLARIÉ F, HOUZOT P, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2016, 445-446: 45-52.
- [18] 杨尊先, 赵修建, 敬承斌, 等. 硅酸盐学报[J], 2001, 29(3): 245-248.  
YANG Z X, ZHAO X J, JING C B, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2001, 29(3): 245-248.
- [19] WU T, PU Y P, ZONG T T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 584: 461-465.
- [20] ZARZYCKI J. Journal of Materials Science[J], 1970, 6(2): 130-135.
- [21] MAZZA T, BARBORINI E, PISERI P, *et al.* Physical Review B[J], 2007, 75(4): 045416.
- [22] SU Y, BALMER M L, BUNKER B C. The Journal of Physical Chemistry B[J], 2000, 4(34): 8160-8169.

- [23] RULMONT A. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 1998, 54(10): 1423-1431.
- [24] PORTO S P S, FLEURY P A, DAMEN T C. Physical Review[J], 1967, 154(2): 522-526.
- [25] PARAMESH G, VARMA K B R. International Journal of Applied Glass Science[J], 2013, 4(3): 248-255.
- [26] WANG M, CHENG J S, LI M, *et al.* Physica B: Condensed Matter[J], 2011, 406(20): 3865-3869.
- [27] ARMENAK A O, LEYLA M. Journal of Physics and Chemistry of Solids[J], 2013, 74(7): 971-978.
- [28] WEI T, CHEN F Z, JING X F, *et al.* Solid State Sciences[J], 2014, 31: 54-61.
- [29] JLAASS I, ELHOUCHEH H, HRAIECH S, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2012, 132(3): 832-840.
- [30] HRAIECHA S, FERIDA M, GUYOT Y, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2013, 31(7): 685-693.
- [31] RASOOL S N, JAMALALAH B C, SURESH K, *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2017, 1130: 837-843.
- [32] PAN X H, YU J D, LIU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509: 7504-7507.
- [33] 朱美娟, 余建定, 张明辉, 等. 无机材料学报[J], 2015, 30(4): 391-396.
- ZHU M J, YU J D, ZHANG M H, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2015, 30(4): 391-396.
- [34] 杨建虎, 戴世勋, 温磊, 等. 物理学报[J], 2003, 52(2): 508-514.
- YANG J H, DAI S X, WEN L, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2003, 52(2): 508-514.
- [35] ABDEL-HAMEED S A M, EL-KHESHEN A A. Ceramics International[J], 2003, 29(3): 265-269.
- [36] 聂秋华, 李浩泉, 徐铁峰, 等. 量子电子学报[J], 2006, 23(5): 607-612.
- NIE Q H, LI H Q, XU T F, *et al.* Chinese Journal of Quantum Electronics[J], 2006, 23(5): 607-612.
- [37] ZHANG M H, WEN H Q, YU H M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 672: 7-12.
- [38] TAKAYUKI Y, HIROKAZU M, GO O, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2018, 501: 106-110.
- [39] SHANKAR J, DESHPANDE V K. Physica B: Condensed Matter[J], 2012, 407(12): 2160-2163.
- [40] HIROKAZU M, GO O, NORIAKI K, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2018, 501: 131-135.
- [41] PAN X H, YU J D, ZHANG M H. Journal of Material Research[J], 2011, 26(3): 2907-2911.
- [42] ZHANG M H, YU J D, PAN X H, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2013, 378: 106-109.
- [43] ZHANG M H, LIU Y, YU H M, *et al.* Optical Material Express[J], 2015, 5(4): 676-683.
- [44] TANG H, XIA H P. Optoelectronics Letters[J], 2012, 8(6): 456-459.
- [45] GAO G J, REIBSTEIN S, SPIECKER E, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(6): 2582-2588.
- [46] YANAGIDA, TAKAYUKI. Optical Materials[J], 2013, 35(11): 1987-1992.
- [47] GRESKOVICH C D, DUCLOS S J. Annual Review of Materials Research[J], 2003, 27(1): 69-88.
- [48] TANAKA S, NISHIO T, TSUNEDA M, *et al.* Physics in Medicine and Biology[J], 2018, 63(3): 035030.
- [49] YONEYAMA M, KATAOKA J, ARIMOTO M, *et al.* Journal of Instrumentation[J], 2018, 13(02): P02023.
- [50] MORI M, XU J, OKADA G, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2016, 34(8): 763-768.
- [51] LI K N, ZHANG X P, GUI Q, *et al.* Nuclear Science and Techniques[J], 2018, 29(1): 11.
- [52] HU C, YANG F, ZHANG L, *et al.* IEEE Transactions on Nuclear Science[J], 2018, 65(4): 1018-1024.
- [53] 刘秀华, 谭昭怡, 袁永刚, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(9): 676-680.
- LIU X H, TAN Z Y, YUAN Y G, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(9): 676-680.
- [54] VISWANATH C S D, JAYASANKAR C K. Ceramics International[J], 2018, 44(6): 6104-6114.
- [55] YANAGIDA T, KAWAGUCHI N, FUJIMOTO Y, *et al.* Optical Materials[J], 2011, 33(8): 1243-1247.
- [56] KAWANO N, AKATSUKA M, KIMURA H, *et al.* Radiation Measurement[J], 2018, 117: 52-56.
- [57] KAWANO N, KAWAGUCHI N, OKADA G, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2018, 482: 154-159.
- [58] SAMIZO H, KATO T, KAWANO N, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2018, 29(3): 1985-1991.
- [59] TAKUMI K, GO O, NORIAKI K, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2018, 501: 116-120.
- [60] YUKI U, GO O, NORIAKI K, *et al.* Japanese Society of Applied Physics[J], 2018, 57(4): 046203.

(编辑 费蒙飞)