

## 稀土掺杂对 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃热稳定性及结构的影响

王觅堂, 方 龙, 李 梅, 柳召刚, 胡艳宏, 张晓伟

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 包头 014010)

**摘 要:** 为了探索镧系与非镧系元素对  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统玻璃热稳定性及结构的影响, 本研究采用差示扫描量热仪(DSC)和傅立叶变化红外光谱仪(FTIR)开展了  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂对该系统玻璃析晶行为、热稳定性和结构变化的系统研究。结果表明: 当  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量大于 8mol%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂量大于 6mol%时,  $60\text{ZnO-30B}_2\text{O}_3\text{-10SiO}_2$  系统玻璃开始出现析晶现象; 当  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量为 4mol%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂量为 2mol%时, 该玻璃的热稳定性能最好。结构研究表明, 少量添加稀土氧化物会使该系统玻璃的网络链接程度提高, 而当掺杂量超过一定量时会使该系统玻璃的网络链接程度降低。

**关 键 词:**  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 热稳定性; 玻璃结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Effect of Rare Earth Dopant on Thermal Stability and Structure of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass

WANG Mi-Tang, FANG Long, LI Mei, LIU Zhao-Gang, HU Yan-Hong, ZHANG Xiao-Wei

(School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:** To investigate the effect of the lanthanides and non-lanthanides elements on the thermal stability and structure of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass, the crystallization behavior, thermal stability and structural changes of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass doped with  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were characterized by the differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that when the  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  additions are more than 8mol% and 6mol%, respectively, the  $60\text{ZnO-30B}_2\text{O}_3\text{-10SiO}_2$  glass system begins to crystallize. When  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  additions are 4mol% and 2mol%, respectively, this glass is of the best thermal stability. According to the structure research, the network linking performance of this kind of glass can be improved by a small amount addition of rare earth oxide. In contrast, the network linking performance of this kind of glass can be decreased by rare earth oxide's addition exceeding a certain threshold value.

**Key words:**  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; thermal stability; structure

近年来, 铈硼硅玻璃在发光材料、封接材料和光储存材料领域<sup>[1-6]</sup>的研究得到了广泛关注。但是铈硼硅玻璃在这些领域使用过程中经常会遇到温度骤

变, 这会直接影响铈硼硅玻璃的使用寿命和使用范围。因此改善铈硼硅玻璃的热稳定性, 提高其耐冲击性非常有意义。

收稿日期: 2016-09-12; 收到修改稿日期: 2016-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(51202104, 51362019, 51662033); 内蒙古自然科学基金(2016JQ05); 内蒙古草原英才项目; 内蒙古科技大学创新基金(2014QNGG02)

National Natural Science Foundation of China (51202104, 51362019, 51662033); Natural Science Foundation of the Inner Mongolia. Autonomous Region(2016JQ05); Program for Young Talents of Inner Mongolia Autonomous Region; School Funds of Inner Mongolia University of Science and Technology (2014QNGG02).

作者简介: 王觅堂(1982-), 男, 博士, 教授. E-mail: btwmt@126.com

通讯作者: 李 梅, 教授. E-mail: limei@imust.cn

稀土元素具有特殊的 4f 电子层结构, 已被广泛应用于改善玻璃的性能<sup>[7-10]</sup>。 $\text{La}_2\text{O}_3$  作为镧系元素的典型代表在玻璃中被认为是网络修饰体<sup>[11-13]</sup>, 钱斌等<sup>[11]</sup>利用拉曼光谱对  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂的铁磷酸盐玻璃结构进行了表征, 发现添加少量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  不会改变玻璃网络结构,  $\text{La}^{3+}$  的引入有利于增强玻璃结构的稳定性。陆平等<sup>[12]</sup>研究了  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  微晶玻璃析晶和性能的影响, 结果表明, 由于  $\text{La}^{3+}$  的半径较大(106.1 pm)和配位数较高(>6), 随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加, 玻璃化转变温度和析晶温度降低, 热膨胀系数增大。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  作为非镧系元素的典型代表, 在玻璃中的应用报道较多。Singh 等<sup>[14]</sup>研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂对  $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃析晶行为的影响, 发现添加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  可以提高玻璃化转变温度、析晶温度和玻璃的热稳定性, 此外它还能抑制堇青石的形成。Costantini 等<sup>[15]</sup>研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  替代  $\text{CaO}$  对  $2.5\text{CaO}-2\text{SiO}_2$  生物活性玻璃的影响, 结果表明, 随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加, 玻璃化转变温度和玻璃软化温度都在升高。本课题组前期研究发现<sup>[16-18]</sup>, 不同种类稀土氧化物及含量对  $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统玻璃及微晶玻璃的化学稳定性和抗风化性能具有不同的影响规律, 这主要与玻璃中基本结构单元的变化、玻璃分相和网络连接程度等因素有关。因此, 本工作将探索镧系元素和非镧系元素掺杂对铈硼硅玻璃热稳定性及结构的影响规律。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

实验以  $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统玻璃(60mol%  $\text{ZnO}$ 、30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、10mol%  $\text{SiO}_2$ , 摩尔分数, 下同)为基底玻璃 B0, 添加不同含量(2mol%、4mol%、6mol%、8mol%、9mol%、10mol%、12mol%)的  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 分别记作 L1、L2、L3、L4、L5、L6、L7; 添加不同含量(2mol%、4mol%、6mol%、7mol%、8mol%、10mol%)的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 分别记作 Y1、Y2、Y3、Y4、Y5、Y6。将称量好的 100 g 配合料混合、研磨均匀之后, 放入铂铑合金坩埚内, 在 1300~1400℃高温升降炉中熔融 2 h, 然后将熔体倒入预热的石墨模具中, 成型后迅速送入退火炉内, 在 550℃保温 1 h, 之后随炉冷却至室温备用。

### 1.2 样品表征

利用 Netzsch STA449 C 同步热分析仪检测样品的玻璃化转变温度  $T_g$ 、玻璃的起始析晶温度  $T_c$  和析晶峰温度  $T_p$ , 测试温度范围为室温~1000℃, 升温速

率为 10℃/min。利用 PerkinElmer 红外光谱仪检测玻璃的结构变化, 将玻璃粉与溴化钾按 1:100 的比例混合研磨均匀后, 在 20 MPa 压强下压制 3 min, 制得厚度为 2 mm 左右的圆片用于测试。PerkinElmer 红外光谱仪检测范围为 400~2000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 测得的红外曲线为 12 次光谱扫描的结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土掺杂对玻璃析晶的影响

图1是掺杂不同量稀土氧化物的玻璃样品的实物照片, 从图1中可以看出, L5和Y4玻璃样品上表面开始出现少量白色晶体, 表明当  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量大于 8mol%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂量大于 6mol% 时, 60ZnO-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub> 系统玻璃开始出现析晶现象。 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在 60ZnO-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub> 系统玻璃中的最大掺杂量不同是由于稀土阳离子属于高场强的网络修饰体, 容易在玻璃结构中产生局部积聚作用, 使玻璃网络中近程有序的范围增加, 从而增大玻璃的析晶倾向<sup>[19]</sup>。根据  $\text{CFS}=\text{Z}/r^2$  可知稀土阳离子场强的大小<sup>[20]</sup>, 由于  $r(\text{La}^{3+})=0.1061 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Y}^{3+})=0.088 \text{ nm}$ <sup>[21]</sup>,  $\text{CFS}(\text{La}^{3+}) < \text{CFS}(\text{Y}^{3+})$ ,  $\text{Y}^{3+}$  的积聚作用大于  $\text{La}^{3+}$ , 所以试验中发现  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的掺杂量大于 6mol% 时开始产生析晶现象, 而  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂量大于 8mol% 时才会产生析晶。

### 2.2 稀土掺杂对玻璃热稳定性的影响

图 2 为掺杂稀土氧化物玻璃的 DSC 曲线, 由此得到的起始析晶温度  $T_c$  和析晶峰温度  $T_p$  列于表 1。福格尔<sup>[22]</sup>将玻璃化转变温度描述为玻璃熔体连续转变成玻璃状固体时的一个转变点, 反映在 DSC 曲线上就是拐点。所以在 550~600℃区间, 采用二次求导的方法来确定 DSC 曲线拐点, 即得到玻璃化转

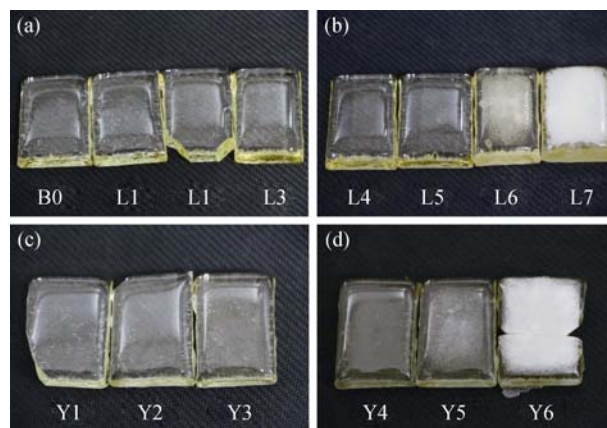


图 1 掺杂不同量稀土氧化物的玻璃样品的实物照片

Fig. 1 Pictures of different content of rare earth oxide doped glass samples

变点  $T_g$ , 利用此方法, 将其他样品的玻璃化转变点  $T_g$  列于表 1。

LAFI 等<sup>[23]</sup>提出了利用 $(T_c-T_g)$ 来比较玻璃的热稳定性。一般情况, 稳定玻璃系统的析晶峰是接近熔点温度; 而不稳定玻璃系统的析晶峰就会接近玻璃化转变温度。因此 $(T_c-T_g)$ 差值越大, 就越不容易成核与析晶, 玻璃的热稳定性越好, 也就越容易形成玻璃。Saad 和 Poulin<sup>[24]</sup>用参数  $S$  来表示玻璃的热稳定性, 热稳定参数  $S$  值越大, 玻璃的热稳定性越好。

$$S = \frac{(T_p - T_c)(T_c - T_g)}{T_g} \tag{1}$$

通过表 1 和公式(1)可以确定出玻璃的热稳定参数  $S$ , 如图 3 所示。从图中看出, 当  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量为 4mol%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂量为 2mol% 时, 玻璃的热稳定性最好。当  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的掺杂量继续增加时, 玻璃的热稳定性就会随之下降, 但整体要比基础玻璃热稳定性好。这是由于  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  都是以网络修饰体的形式存在于玻璃中, 且  $\text{CFS}(\text{La}^{3+}) < \text{CFS}(\text{Y}^{3+})$ , 故  $\text{La}_2\text{O}_3$  提供“游离氧”的本领要强于  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>。少量

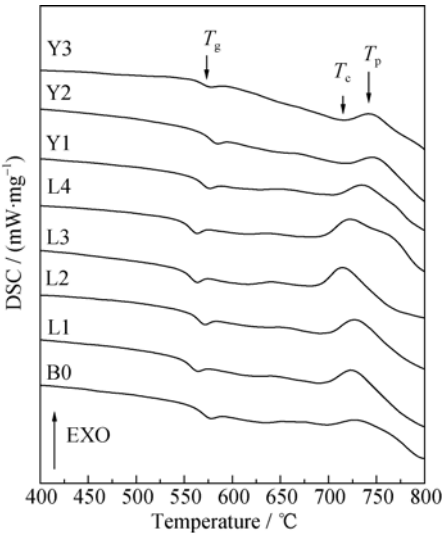


图 2 掺杂稀土氧化物玻璃的 DSC 曲线  
Fig. 2 DSC curve of glasses doped with REO

表 1 掺杂稀土氧化物玻璃的特征温度  
Table 1 Characteristic temperature of glasses doped with REO

| Glass | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_c / ^\circ\text{C}$ | $T_p / ^\circ\text{C}$ | $S$ |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|-----|
| B0    | 570                    | 699                    | 727                    | 6.3 |
| L1    | 568                    | 701                    | 734                    | 7.7 |
| L2    | 565                    | 692                    | 728                    | 8.1 |
| L3    | 565                    | 689                    | 724                    | 7.7 |
| L4    | 565                    | 695                    | 728                    | 7.6 |
| Y1    | 573                    | 708                    | 739                    | 7.3 |
| Y2    | 575                    | 715                    | 744                    | 7.1 |
| Y3    | 576                    | 724                    | 750                    | 6.7 |

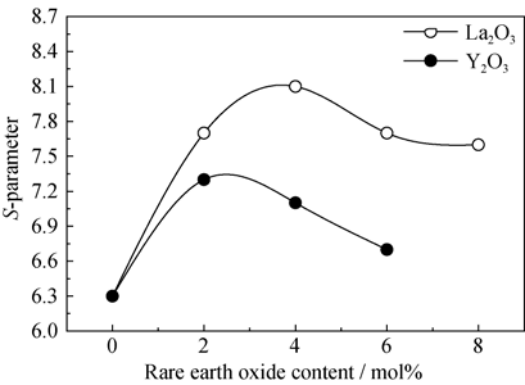


图 3 稀土氧化物对玻璃热稳定性的影响  
Fig. 3 Thermal stability of glass vs. content of REO

$\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  给玻璃提供了“游离氧”, 造成 $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 转化, 同时 $[\text{ZnO}_4]$ 也在增多, 使得玻璃整体网络链接程度提高, 从而使玻璃的热稳定性变好。但是继续增加  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的掺杂量, 导致体系中的“非桥氧”增多, 从而降低玻璃的网络链接程度, 使得玻璃的热稳定性降低<sup>[25]</sup>。总的来说, 在 60ZnO-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub> 系统玻璃中, 掺杂适量  $\text{La}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  会不同程度地提高玻璃的热稳定性<sup>[11,14]</sup>。

2.3 稀土掺杂对玻璃结构的影响

图 4 为  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂玻璃样品的红外光谱图, 575  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收谱带对应 $[\text{ZnO}_4]$ 的 Zn-O 伸缩振动峰<sup>[26]</sup>, 700  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收谱带对应 $[\text{BO}_3]$ 的 B-O-B 弯曲振动峰<sup>[27-29]</sup>, 800~1200  $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收谱带对应 $[\text{BO}_4]$ 的 B-O 伸缩振动峰<sup>[27-29]</sup>, 970~1095  $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收谱带对应 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰<sup>[30]</sup>, 1200~1600  $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收谱带为 $[\text{BO}_3]$ 的 B-O 伸缩振动峰<sup>[27-29]</sup>。

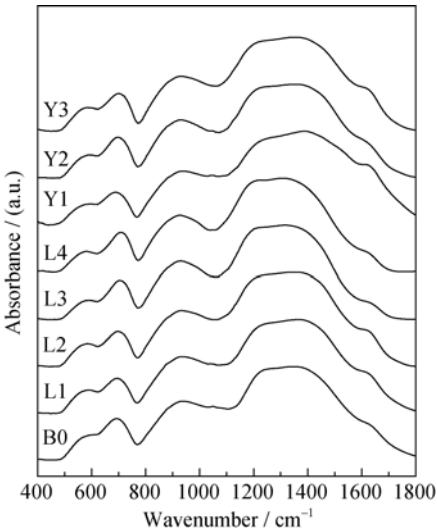


图 4 掺杂稀土氧化物玻璃的红外光谱图  
Fig. 4 FT-IR spectra of glasses dopedwith REO

为了更准确地探索  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂对  $60\text{ZnO}-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$  玻璃结构的影响,对红外光谱中  $400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  范围之间的曲线进行了分峰拟合,图 5 为 B0 样品的高斯拟合结果。采用同样的方法,对其他玻璃样品红外曲线进行拟合,结果列于表 2。表 2 中 P1 代表玻璃中的  $[\text{ZnO}_4]$  的 Zn-O 伸缩振动峰,利用 P1 的数据绘制了图 6,可以看出  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂都会使玻璃中的  $[\text{ZnO}_4]$  的 Zn-O 伸缩振动峰向高波数偏移,说明稀土氧化物掺杂使玻璃体系中的  $[\text{ZnO}_4]$  增多,这是由于添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  会引入大量的“游离氧”,从而使得更多的  $\text{Zn}^{2+}$  得到自由氧转变成为  $[\text{ZnO}_4]$ 。但当  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量大于  $6\text{ mol}\%$  时,玻璃中的  $[\text{ZnO}_4]$  的 Zn-O 伸缩振动峰会减弱,这是因为  $\text{La}_2\text{O}_3$  是高场强的网络修饰体<sup>[11-13]</sup>,  $\text{La}^{3+}$  对 Zn-O 键的极化作用会使  $[\text{ZnO}_4]$  中的 Zn-O 键强减弱<sup>[12]</sup>,从而导致  $[\text{ZnO}_4]$  的 Zn-O 伸缩振动峰向低波数偏移。

利用表 2 中拟合出的数据可以确定稀土氧化物掺杂对玻璃中基本结构单元  $[\text{BO}_3]$  与  $[\text{BO}_4]$  之间转化的影响,定义体系中所有出现三配位硼原子基团为  $N_3$ ; 体系中所有出现四配位硼原子基团为  $N_4$ 。计算公式如下<sup>[31]</sup>:

$$N_4 = [A_4]/\{[A_3]+[A_4]\}, \text{ 并且 } N_3 = 1 - N_4 \quad (2)$$

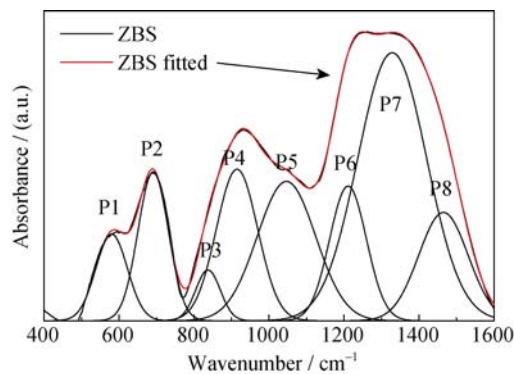


图 5 B0 样品的高斯拟合图  
Fig. 5 Deconvoluted FT-IR spectra of B0

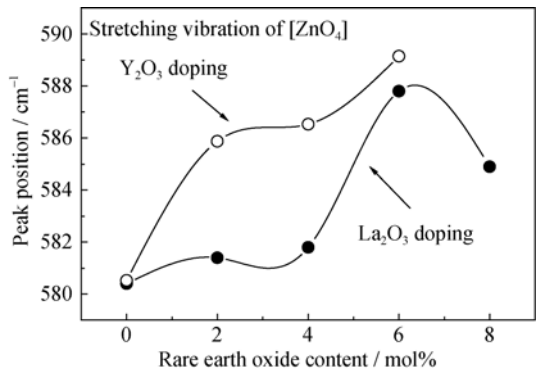


图 6 稀土掺杂对  $[\text{ZnO}_4]$  的 Zn-O 伸缩振动峰 P1 的影响  
Fig. 6 Effect of REO on the peak position of Zn-O P1 in  $[\text{ZnO}_4]$  tetrahedron

公式(2)中的  $A_4$  代表了  $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  范围内所有  $[\text{BO}_4]$  的面积,在  $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  范围内有 P3 和 P4 两个峰, P3 对应二硼酸盐中  $[\text{BO}_4]$  的 B-O 伸缩振动峰, P4 对应五硼酸盐中  $[\text{BO}_4]$  的 B-O 伸缩振动峰<sup>[31]</sup>。  $A_3$  代表了  $700\text{ cm}^{-1}$  附近和  $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  范围内的所有  $[\text{BO}_3]$  的面积,在  $700\text{ cm}^{-1}$  附近有 P2, 它为  $[\text{BO}_3]$  的 B-O-B 弯曲振动峰的位置<sup>[27-29]</sup>, 在  $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  范围内有两个代表峰,分别为 P7 和 P8, 它们对应  $[\text{BO}_3]$  的 B-O 伸缩振动峰<sup>[27-29]</sup>。  $A_3$  与  $A_4$  由下式计算:

$$A_3 = P_{2\text{Area}} + P_{7\text{Area}} + P_{8\text{Area}},$$
$$A_4 = P_{3\text{Area}} + P_{4\text{Area}} \quad (3)$$

根据表 2 的数据以及公式(2)和(3)的计算结果,绘制了图 7(a)、(b)和图 8(a)、(b)。从图 7(a)、(b)中可看出,当  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的掺杂量小于  $2\%$  时,  $[\text{BO}_4]$  的 B-O 伸缩振动峰向高波数偏移,  $[\text{BO}_3]$  的 B-O-B 弯曲振动峰向低波数偏移;当  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  的掺杂量大于  $2\%$  时,  $[\text{BO}_4]$  的 B-O 伸缩振动峰向低波数偏移,  $[\text{BO}_3]$  的 B-O-B 弯曲振动峰向高波数偏移。

从图 8(a)、(b)中发现,当  $\text{La}_2\text{O}_3$  为  $4\text{ mol}\%$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  为  $2\text{ mol}\%$  时,  $[\text{BO}_4]$  的含量  $N_4$  达到最大、  $[\text{BO}_3]$  的含量  $N_3$  达到最小。但当  $\text{La}_2\text{O}_3$  大于  $4\text{ mol}\%$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  大

表 2 拟合结果所对应的 FT-IR 谱带的峰值和面积(C 表示振动峰的中心, A 表示相对的面积)

Table 2 Deconvoluted parameters of the FT-IR spectra of the glasses (the band centers C and the relative area A)

| Glass | P1    |       |      | P2    |      |   | P3    |      | P4     |      | P7     |      | P8 |   |
|-------|-------|-------|------|-------|------|---|-------|------|--------|------|--------|------|----|---|
|       | C     | C     | A    | C     | C    | A | C     | A    | C      | A    | C      | A    | C  | A |
| B0    | 580.4 | 693.2 | 21.9 | 837.3 | 6.1  |   | 914.6 | 30.4 | 1328.4 | 89.6 | 1464.8 | 25.0 |    |   |
| L1    | 581.4 | 692.4 | 14.3 | 886.3 | 21.1 |   | 997.1 | 39.4 | 1343.3 | 36.6 | 1445.2 | 43.2 |    |   |
| L2    | 581.8 | 695.8 | 15.0 | 870.0 | 13.8 |   | 965.5 | 41.3 | 1337.4 | 16.4 | 1431.7 | 56.1 |    |   |
| L3    | 587.8 | 702.8 | 19.8 | 862.2 | 14.2 |   | 956.8 | 54.3 | 1331.2 | 33.8 | 1429.8 | 58.9 |    |   |
| L4    | 584.9 | 704.3 | 18.9 | 851.4 | 10.0 |   | 943.2 | 50.1 | 1332.7 | 32.3 | 1430.2 | 49.5 |    |   |
| Y1    | 585.3 | 692.3 | 9.9  | 883.3 | 17.2 |   | 988.3 | 33.1 | 1370.8 | 27.2 | 1473   | 43.1 |    |   |
| Y2    | 585.9 | 696.7 | 18.5 | 871.9 | 15.4 |   | 965.4 | 41.2 | 1351.7 | 30.3 | 1450.2 | 43.0 |    |   |
| Y3    | 588.3 | 700.4 | 15.2 | 867.7 | 12.4 |   | 958.7 | 37.2 | 1337.6 | 15.7 | 1433.4 | 59.1 |    |   |



于 2mol% 时,  $N_4$  都在减小,  $N_3$  都在增大, 增幅不是很明显。这可能是由以下原因引起的: 首先, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

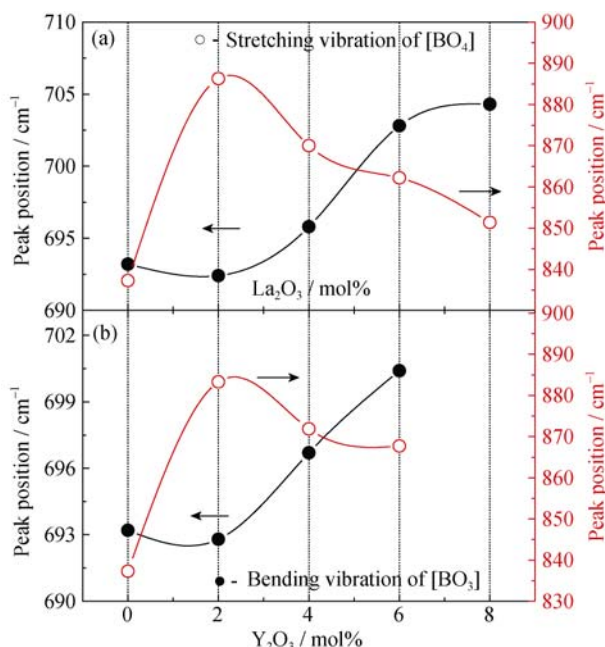


图 7 (a)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对[BO<sub>3</sub>]的弯曲振动峰 P2 和[BO<sub>4</sub>]的伸缩振动峰 P3 峰值的影响; (b)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对[BO<sub>3</sub>]的弯曲振动峰 P2 和[BO<sub>4</sub>]的伸缩振动峰 P3 峰值的影响

Fig. 7 (a) Peak position of bending vibration of [BO<sub>3</sub>] P2 and stretching vibration of [BO<sub>4</sub>] P3 vs content of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Peak position of bending vibration of [BO<sub>3</sub>] P2 and stretching vibration of [BO<sub>4</sub>] P3 vs content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

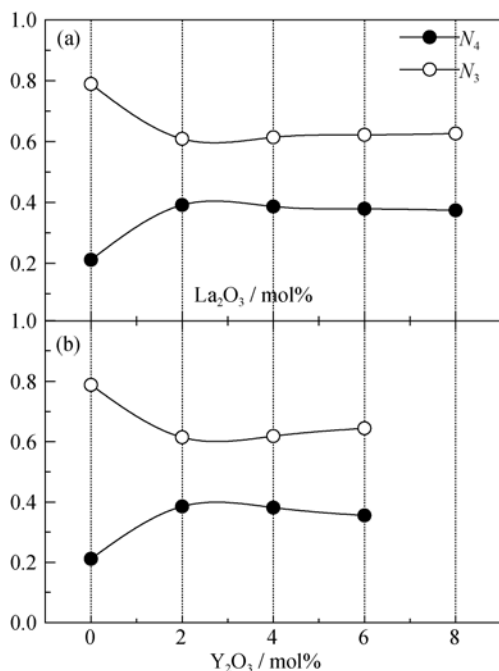


图 8 (a)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量对  $N_3$  和  $N_4$  的影响; (b)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量对  $N_3$  和  $N_4$  的影响

Fig. 8 (a)  $N_3$  and  $N_4$  vs content of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b)  $N_3$  and  $N_4$  vs content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是以网络修饰体存在于玻璃中, 少量掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 体系中[BO<sub>3</sub>]得到“游离氧”转化为[BO<sub>4</sub>], 玻璃的网络链接程度提高, 热稳定性上升, 导致[BO<sub>4</sub>]的 B-O 伸缩振动峰向高波数偏移, [BO<sub>3</sub>]的 B-O-B 弯曲振动峰向低波数偏移; 其次, 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量增大, 引入玻璃中的“游离氧”越来越多, 虽然[BO<sub>3</sub>]得到“游离氧”转化为[BO<sub>4</sub>]的数量会继续增加, 但是[BO<sub>4</sub>]是带负电的, 那么两个[BO<sub>4</sub>]之间至少需要一个[SiO<sub>4</sub>]或[BO<sub>3</sub>]来阻断[BO<sub>4</sub>], 以实现电中性, 因此会使[BO<sub>4</sub>]数量达到一个极限值。超过这个值后, 部分[BO<sub>4</sub>]就会转化为[BO<sub>3</sub>]要保持体系的稳定, 会出现“硼反常”现象<sup>[32]</sup>, 使得[BO<sub>3</sub>]的 B-O-B 弯曲振动峰向高波数偏移; 此外, 当大量掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高场强的作用, 对[BO<sub>4</sub>]的 B-O 键产生强烈的极化作用<sup>[14]</sup>, 这也会造成[BO<sub>4</sub>]的 B-O 键强减弱, 从而导致[BO<sub>4</sub>]的 B-O 伸缩振动峰向低波数移动。

### 3 结论

- 1) 在 60ZnO-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10SiO<sub>2</sub> 玻璃中, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最大掺杂量为 8mol%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最大掺杂量为 6mol%;
- 2) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂会不同程度地提高该玻璃的热稳定性; 当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量为 4mol%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量为 2mol% 时, 所得玻璃的热稳定性最好;
- 3) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在玻璃中是以网络修饰体存在, 当少量掺杂时会使玻璃网络链接程度提高; 当掺杂量达到一定程度时, 玻璃的网络链接程度降低。

### 参考文献:

- [1] KHALKHALI Z, HAMNABARD Z, QAZVINI S S A, et al. Preparation, phase formation and photoluminescence properties of ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with different ZnO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. *Optical Materials*, 2012, **34**(5): 850-855.
- [2] SHEN Y, HOU L Y, ZUO G F, et al. Preparation of ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup> optical-storage glass-ceramics with different ZnF<sub>2</sub> dopant by Sol-Gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **73**(1): 192-198.
- [3] ANNAPURNA K, KUMAR A, DWIVEDI R N, et al. Fluorescence spectra of Cu<sup>+</sup>: ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass. *Materials Letters*, 2000, **45**(1): 23-26.
- [4] ANNAPURNA K, DWIVEDI R N, KUNDU P, et al. Blue emission spectrum of Ce<sup>3+</sup>: ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> optical glass. *Materials Letters*, 2004, **58**(5): 787-789.
- [5] ANNAPURNA K, DWIVEDI R D, KUNDU P, et al. Emission

- properties of  $\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, **22**(12): 873–875.
- [6] ZHANG B, CHEN Q, SONG L, *et al.* Fabrication and properties of novel low-melting glasses in the ternary system  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(18): 1948–1954.
- [7] ZHENG W H, CHENG J S, TANG L Y, *et al.* Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses. *Thermochimica Acta*, 2007, **456**(1): 69–74.
- [8] XIAO L Y, XIAO Q, LIU Y L, *et al.* A transparent surface-crystallized  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped strontium aluminate long-lasting phosphorescent glass-ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **495**(1): 72–75.
- [9] XU X H, YAN X, YU X, *et al.* Concentration-dependent effects of optical storage properties in CSSO: Dy. *Materials Letters*, 2013, **99**: 158–160.
- [10] WANG M T, FANG L, LI M, *et al.* Dependence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  containing silicate glass workability and fragility on structure. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, **179**: 304–309.
- [11] QIAN B, LIANG X F, YANG S Y, *et al.* Raman spectra study on the structure of lanthanum-iron phosphate glasses. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **29**(2): 314–318.
- [12] LU P, ZHENG Y, CHENG J S, *et al.* Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on crystallization and properties of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39**(7): 8207–8212.
- [13] WANG J, LIU C, ZHANG G K, *et al.* Crystallization properties of magnesium aluminosilicate glass-ceramics with and without rare-earth oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **419**: 1–5.
- [14] SINGH K, GUPTA N, PANDEY O P. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on the crystallization behavior of  $\text{SiO}_2\text{-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(15): 6426–6432.
- [15] COSTANTINI A, FRESA R, BURRI A, *et al.* Effect of the substitution of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  for CaO on the bioactivity of  $2.5\text{CaO-2SiO}_2$  glass. *Biomaterials*, 1997, **18**(6): 453–458.
- [16] WANG M T, LI X W, LI M, *et al.* Corrosion behavior of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass doped with rare earth oxides. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **43**(4): 504–510.
- [17] LI X W, LI M, WANG M T, *et al.* Effects of neodymium and gadolinium on weathering resistance of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass. *Journal of Rare Earths*, 2014, **32**(9): 874–878.
- [18] ZHANG Y Q, WANG M T, LI M, *et al.* The effect of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  on the chemical stability of borosilicate glass and glass ceramics. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2014, **29**(4): 692–697.
- [19] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 66–74.
- [20] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**(5): 751–767.
- [21] 刘光华. 稀土材料学. 北京: 化学工业出版社, 2007: 19–34.
- [22] W·福格尔. 玻璃化学. 北京: 轻工业出版社, 1988: 22–25.
- [23] LAFI O A, IMRAN M M A. Compositional dependence of thermal stability, glass-forming ability and fragility index in some Se-Te-Sn glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(16): 5090–5094.
- [24] SAAD M, POULAIN M. Glass forming ability criteria. *Materials Science Forum*, 1987, **19-20**(September): 11–18.
- [25] NOVATSKI A, STEIMACHER A, MEDINA A N, *et al.* Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses. *Journal of Applied physics*, 2008, **104**(9): 1–7.
- [26] HOU L Y, ZUO G F, SHEN Y, *et al.* Effects of the replacing content of  $\text{ZnBr}_2$  on the properties of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{: Mn}^{2+}$  glass-ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40**(8): 13097–13103.
- [27] MANAL A B, FOUAD E D. Role of oxygen on the optical properties of borate glass doped with ZnO. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184**(10): 2762–2769.
- [28] RANI S, SANGHI S, AHLAWAT N, *et al.* Influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on thermal, structural and dielectric properties of lithium zinc bismuth borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **597**(10): 110–118.
- [29] MOTKE S G, YAWALE S P, YAWALE S S. Infrared spectra of zinc doped lead borate glasses. *Bulletin of Materials Science*, 2002, **25**(1): 75–78.
- [30] EL-EGILI K. Infrared studies of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses. *Physica B*, 2003, **325**(1-4): 340–348.
- [31] SAMEE M A, EDUKONDALU A, AHMMAD S K, *et al.* Mixed-Alkali Effect in  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  Glasses: Infrared and Optical Absorption Studies. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42**(8): 2516–2524.
- [32] 干福熹. 光学玻璃. 北京: 科学出版社, 1982: 370–376.