

# 渗 $\text{TiO}_2$ 高硅氧玻璃的光吸收性

凌 平 黄 熙 怀

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1988 年 2 月 8 日收到

本文研究了渗  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃的结构与光吸收性。实验结果表明玻璃的光吸收决定于玻璃中的锐钛矿微晶,微晶增大、减小可使玻璃的光吸收限向长、短波方向移动。直径约  $80 \text{ \AA}$  的锐钛矿微晶就能显示出与大块晶体一样的光吸收限。

## 一、引 言

固体的电子能带主要决定于近程序,当有序集团足够大时,远程无序或界面对带尾的影响可忽略,从而使集团具有与相应晶体几乎一样的本征光吸收限。根据这个观点,本文作者之一在 60 年代初分析了铜红、硒红、锑红玻璃的着色现象后指出,引起这些玻璃着色的原因不是着色剂的胶体存在状态而是因为着色剂具有半导体性,并指出可根据这个原理制造新型近红外滤光玻璃<sup>[1]</sup>。从那以后,对这类玻璃的着色现象作了进一步的实验研究<sup>[2]</sup>,在这个观点指导下,先后研究出两类新型红外滤光玻璃,并在工业中生产,应用<sup>[3]</sup>。与此同时,还研究了当时人们知之甚少的钛玻璃的颜色及  $\text{TiO}_2$  对过渡金属及稀土铈离子在玻璃中着色的影响,实验证明可用钛含量高的玻璃中具有  $\text{TiO}_2$  微晶区,含  $\text{TiO}_2$  高的玻璃的光吸收与半导体  $\text{TiO}_2$  晶体一致,玻璃中的  $\text{TiO}_2$  及过渡金属、稀土铈离子氧化物不同程度还原来解释<sup>[4]</sup>。不久前,以  $\text{CuCl}_x \cdot \text{CuBr}_{1-x}$  及  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  为例,提出了在玻璃中形成半导体化合物微晶的科学途径<sup>[5,6]</sup>。

考虑到渗  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃中  $\text{TiO}_2$  分布在几十埃小孔中,预计具有  $\text{TiO}_2$  晶体一样的光吸收的玻璃  $\text{TiO}_2$  含量会比  $\text{TiO}_2$  较均匀分布时为低。同时研究渗  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃的光吸收性,还可更定量地了解半导体微晶尺寸对光吸收限的影响。虽然近年半导体粒度与其光、电性关系的研究由于太阳能应用的研究已经不少,但在玻璃中获得半导体微晶,控制其大小,研究其性质仍有其自身的特点与方便之处,故我们开展了这方面的研究。

## 二、实 验

### 1. 多孔玻璃制备

某些钠硼硅酸盐玻璃经热处理,使其分成可溶于酸及不溶于酸的两相,然后进行酸处理,浸析出可溶相,可得到孔径大小,分布不同的微孔玻璃。本实验所用微孔玻璃是自制的,基础玻璃的组份为(重量百分组成):  $\text{SiO}_2$  为 62.94,  $\text{B}_2\text{O}_3$  为 27.26,  $\text{Na}_2\text{O}$  为 8.33,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 1.47. 分相条件为 575℃ 保温 20h. 酸处理条件为 2N HCl 外加 50% NH<sub>4</sub>Cl 溶液 100℃ 处理. 得到的微孔玻璃 SiO<sub>2</sub> 含量达 96%, 孔直径为 80 Å, 其中 60—100 Å 的分布占 80%, 比表面约 100m<sup>2</sup>/g.

## 2. 渗 TiO<sub>2</sub> 高硅氧玻璃的制备

将干燥的微孔玻璃浸入异丙醇钛 [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>Ti] 的无水酒精溶液中, 容器密封, 60—80℃ 浸 2—3d. 浸足钛溶液的玻璃进行水解, 孔内产生反应: (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>Ti + 2H<sub>2</sub>O = TiO<sub>2</sub> + 4C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. 水解后的玻璃经干燥在普通气氛下烧结. 烧结在马弗炉中进行, 低温时升温稍慢, 200℃ 以后约每小时升 200℃, 700℃ 时保温 2h. 烧结温度一般控制在 1000℃ 以上, 达到烧结温度后保温 30min.

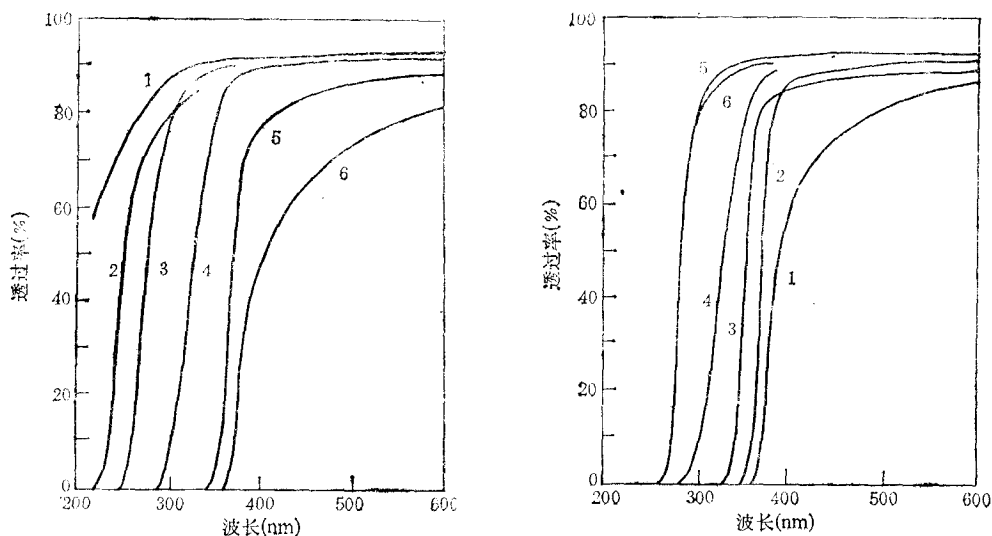
所有玻璃加工成 1.5mm 厚, 两大面抛光, TiO<sub>2</sub> 含量由化学分析测得.

玻璃的透过率用 UV-5270 型分光光度计测得. Raman 光谱由 Spex Ramalog 型激光 Raman 光谱仪记录(激发波长 4880 Å), 收集背散射光, X 射线衍射谱在 RAX10 型 X 射线衍射仪上测得, 所有测试均在室温下进行.

## 三、实验结果

### 1. 透射光谱

图 1 为渗 TiO<sub>2</sub> 高硅氧玻璃的透射光谱. 从图 1(a) 看出, 在相同烧结温度下, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量增加, 玻璃的吸收限向长波移动. 从图 1(b) 看出, 在相同 TiO<sub>2</sub> 含量下, 随着



(a) 不同 TiO<sub>2</sub> 含量高硅氧玻璃的透射光谱 (1200℃ 烧结) 1 为未渗杂; 2 为 0.97wt%; 3 为 1.67wt%; 4 为 2.90wt%; 5 为 5.55wt%; 6 为 7.47wt%

(b) 不同烧结温度下渗 TiO<sub>2</sub> 高硅氧玻璃的透射光谱 (TiO<sub>2</sub> 含 2.90wt%) 1 为 700℃(提高 TiO<sub>2</sub> 含量此曲线不变); 2 为 1050℃; 3 为 1150℃; 4 为 1200℃; 5 为 1250℃; 6 为 1350℃

图 1

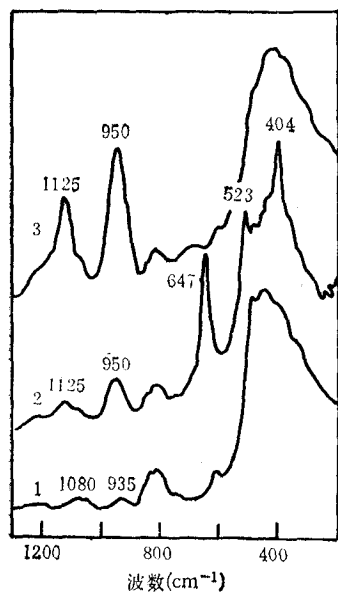


图2 掺  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃的 Raman 光谱 1 为未掺杂; 2 为 5.55wt%  $\text{TiO}_2$  (1050°C 烧结); 3 为 5.55wt%  $\text{TiO}_2$  (1350°C 烧结)

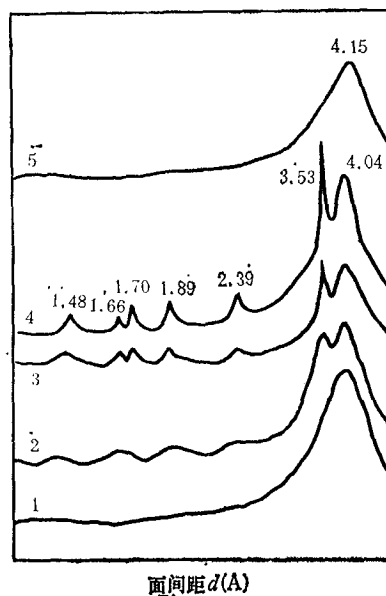


图3 掺  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃的 X 射线衍射谱 ( $\text{TiO}_2$  含 5.55wt%) 1 为未掺杂; 2 为 700°C; 3 为 1050°C; 4 为 1050°C (保温 20h); 5 为 1350°C

烧结温度升高, 玻璃的吸收限移向短波 (注: 微孔玻璃在 1000°C 以上方能完全烧结, 700°C 时尚未烧结)。

## 2. Raman 光谱

图 2 为玻璃的 Raman 光谱, 与未掺杂玻璃相比, 1050°C 烧结的玻璃在  $647\text{cm}^{-1}$ ,  $523\text{cm}^{-1}$ ,  $404\text{cm}^{-1}$  三处有新的散射峰出现, 烧结温度升到 1350°C 时此三峰消失。  $1125\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$  处的散射峰随烧结温度升到 1350°C 大大增强。 实验还发现, 1050°C 烧结时, 若  $\text{TiO}_2$  含量较高, 则  $647\text{cm}^{-1}$ ,  $523\text{cm}^{-1}$ ,  $404\text{cm}^{-1}$  三处峰也较强, 而  $1125\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$  处的峰与  $\text{TiO}_2$  含量无关。 烧结温度升到 1350°C 时, 若  $\text{TiO}_2$  较高, 则  $1125\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$  处的峰也较强。 此外, 对  $\text{TiO}_2$  含 5.55% 的玻璃, 1200°C 烧结时,  $1125\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$  及  $647\text{cm}^{-1}$ ,  $523\text{cm}^{-1}$ ,  $404\text{cm}^{-1}$  五处的峰都较 1050°C 烧结时为强。

## 3. X 射线衍射谱

图 3 为掺  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃的 X 射线衍射谱。 与未掺杂的玻璃相比, 700°C 或 1050°C 烧结的玻璃都有一系列新的衍射峰出现。 适当提高烧结温度或延长烧结时间有利于峰的尖锐, 当烧结温度上升到 1350°C 时上述一系列峰消失, 同时对应面间距  $4.04\text{Å}$  的衍射峰移到  $4.15\text{Å}$ 。

## 四、讨 论

### 1. 一般条件下玻璃中的 TiO<sub>2</sub> 主要以锐钛矿微晶形式存在

Raman 光谱中  $647\text{cm}^{-1}$ ,  $523\text{cm}^{-1}$ ,  $404\text{cm}^{-1}$  处的散射峰及 X 射线衍射谱中一系列新出现的衍射峰分别与锐钛矿的特征 Raman 散射峰<sup>[7]</sup>及特征 X 射线衍射峰<sup>[8]</sup>一致, 表明玻璃中有锐钛矿微晶存在。随着烧结温度上升到  $1350^\circ\text{C}$ , 上述特征峰消失, 反映在高温下微晶消失。从 Raman 光谱中看出, 锐钛矿特征峰的消失伴随着  $1125\text{cm}^{-1}$ ,  $950\text{cm}^{-1}$  处峰的增强, 这是因为高温下 TiO<sub>2</sub> 微晶与基质玻璃反应, 钛原子进入玻璃结构网络, 占据 Si 的位置, 从六配位状态变为四配位状态。因此高温下玻璃中有大量的 TiO<sub>4</sub> 基团产生, 故对应于 TiO<sub>4</sub> 基团振动的  $950\text{cm}^{-1}$  处的峰大大增强了<sup>[9]</sup>。同时, 与 TiO<sub>4</sub> 基团关联的 SiO<sub>4</sub> 基团由于 Ti—O 键比 Si—O 键弱而发生收缩, 使这些 SiO<sub>4</sub> 基团的对称伸缩振动频率加快, 故对应该基团振动的散射峰从  $1080\text{cm}^{-1}$  移至  $1125\text{cm}^{-1}$ , 并随着烧结温度升高, 这些基团的增多而加强。  $1125\text{cm}^{-1}$  处的峰大大强于  $1080\text{cm}^{-1}$  处峰的原因可能是这些和 TiO<sub>4</sub> 基团关联的 SiO<sub>4</sub> 基团对称性受到破坏, 使 Raman 活性增强。 X 射线衍射谱中高温烧结后  $4.04\text{Å}$  的峰移到  $4.15\text{Å}$  是因为半径较大的 Ti<sup>4+</sup> 占据 Si<sup>4+</sup> 位置后, 玻璃网络中原子之间的平均距离增加了。从 Raman 光谱及 X 射线衍射谱还可以得出, TiO<sub>2</sub> 与玻璃基质反应一般在  $1100^\circ\text{C}$  以上。因此, 随着烧结温度上升过程, 低温时主要有利于锐钛矿微晶的结构完整, 高温时则加剧了微晶与玻璃基质的反应, 使微晶尺寸缩小。

### 2. 吸收限随 TiO<sub>2</sub> 微晶尺寸的变化

根据以上分析, 现在可以解释图 1(b) 中高温下玻璃吸收限移向短波的原因乃是 TiO<sub>2</sub>

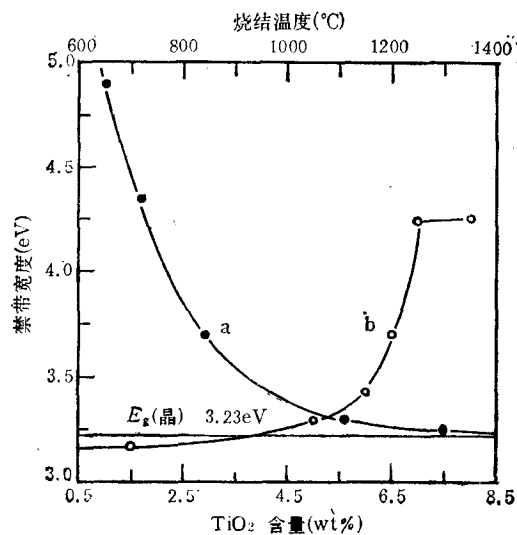


图 4 曲线 a 为禁带宽度与 TiO<sub>2</sub> 含量关系 ( $1200^\circ\text{C}$  烧结); 曲线 b 为禁带宽度与烧结温度关系 (TiO<sub>2</sub> 含  $2.90\text{wt}\%$ )

微晶缩小的缘故。图 1(a) 中吸收限随  $\text{TiO}_2$  含量增加而移向长波, 则是因为随着渗入玻璃微孔内  $\text{TiO}_2$  的增多, 其形成的微晶尺寸也相应增大, 故图 1(a) 表示吸收限随  $\text{TiO}_2$  微晶增大而移向长波, 这与图 1(b) 的现象是一致的, 由于玻璃的光吸收限是由其中  $\text{TiO}_2$  微晶决定的, 因此图 1 也表示了微晶的光吸收性与其尺寸的关系, 即  $\text{TiO}_2$  微晶的光吸收限随其尺寸增大、缩小而往长、短波方向移动。

图 4 为根据锐钛矿晶体光吸收与频率关系  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = A(\hbar\omega - E_g)$  ( $\alpha$  为光吸收系数,  $E_g$  为禁带宽度,  $A$  为与材料有关常数), 依据图 1 的数据作  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$  图, 发现在高吸收区线性良好, 直线外延到  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$ , 求得微晶的禁带宽度。

从图 4(a) 看出, 随着  $\text{TiO}_2$  含量增加,  $\text{TiO}_2$  微晶增大, 微晶的禁带宽度逐渐减小并趋于锐钛矿晶体的数值。图 4(b) 表示随烧结温度升高, 微晶缩小, 其禁带宽度增大(图 4(b) 中对应低烧结温度时禁带宽度比晶体还小的原因可能与低温时  $\text{TiO}_2$  微晶结构不完整及未烧结的微孔玻璃存在光散射有关)。

### 3. 达到晶体一样光吸收限的 $\text{TiO}_2$ 微晶尺寸

从图 4(a) 看出,  $\text{TiO}_2$  含量较高时, 微晶的禁带宽度已基本同晶体一样。这说明微晶在宽度不大于微孔直径时就具有大块晶体的能带结构。本实验所用微孔玻璃孔直径  $80 \text{ \AA}$ , 故宽度约  $80 \text{ \AA}$  时, 微晶就具有晶体的光吸收限。

由于  $\text{TiO}_2$  微晶在沿着孔方向可能有一定长度, 即微晶可能类似一个长圆柱。对直径  $80 \text{ \AA}$  的  $\text{TiO}_2$  微晶小球, 情况会怎样呢?

基本具有晶体能带结构的微晶, 受激发产生带间跃迁后, 电子、空穴的运动被限制在微晶尺度范围内, 与晶体中扩展态的电子、空穴相比, 这些定域电子、空穴的能量与前者是不同的, 微晶禁带宽度与大块晶体禁带宽度的差别主要决定于这些定域电子、空穴与扩展态电子、空穴的能量之差。参照 Brus 处理较大尺寸微晶中导带电子与价带空穴基态能量的处理方法<sup>[10]</sup>, 计算表明, 直径  $80 \text{ \AA}$  的圆柱与小球, 两者的差别不大。因此, 球型微晶在约  $80 \text{ \AA}$  时也可能显示出与晶体一样的光吸收限。

## 五、结 论

1. 渗  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃中  $\text{TiO}_2$  以锐钛矿微晶形式存在。
2. 渗  $\text{TiO}_2$  高硅氧玻璃的光吸收限随其中锐钛矿微晶的增大、缩小而往长、短波方向移动。
3. 直径约  $80 \text{ \AA}$  的锐钛矿微晶就可以显示出与晶体一样的光吸收限。

本所陈幼新、张玉峰测了透射光谱, 陈祥生测了 Raman 光谱, 陆昌伟测了 X 射线衍射, 谨向上述同志致谢。

[1] 黄熙怀, 硅酸盐学报, 1(1962), 98.

[2] 周玉华、黄熙怀、周雪琴, 硅酸盐学报, 4(1965), 66.

[3] 红外玻璃小组, 新型无机材料, 5(1977), 1.

- [4] 黄熙怀、嵇兆震, 硅酸盐学报, **3**(1964), 193.  
[5] 雷为国、印保忠、黄熙怀, 物理学报, **35**(1986), 1537.  
[6] 雷为国、印保忠、黄熙怀, 硅酸盐学报, **15**(1987), 1.  
[7] T. Furukawa, W. B. White, *Phys. Chem. Glasses*, **20**(1979), 69.  
[8] JCPDS card (1982), 21—1272.  
[9] S. Sakka, K. Kamiya, *Physics of Non-crystalline Solids, Proceeding of the 5TH International Conference, Montpellier 5—9 July, (1982), C9—235.*  
[10] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 4403.

## OPTICAL ABSORPTION PROPERTY OF TiO<sub>2</sub>-DOPED VYCOR GLASS

LING PING HUANG XI-HUAI

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The structure and optical absorption property of TiO<sub>2</sub>-doped Vycor glasses are studied. The experimental results indicate that the optical absorption of the glasses are determined by anatase microcrystals in the glasses. The absorption edge shifts to long (or short) wavelength with increasing (or decreasing) of the microcrystal size. Anatase microcrystal of diameter about 80 Å shows the same absorption edge as that of bulk crystal.