

Bi₂O₃-Li₂O 玻璃的热致变色研究 *

陈丹平[†] 姜雄伟 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

(2001年1月18日收到 2001年3月19日收到修改稿)

发现氧化 铅和氧化锂所形成的玻璃有着明显的热致变色现象. 温度系数随氧化 铅含量的增加而上升, 反映了热致变色现象主要来源于氧化 铅. 这种热致变色现象与半导体同样, 来源于玻璃中的电子-声子相互作用而产生的随温度变化的光学能隙. 氧化 铅重金属氧化物玻璃中高电子密度和低声子能量的化学键是产生强电子-声子相互作用的主要原因.

关键词: 玻璃, 热致变色, 电子-声子相互作用

PACC: 4270C, 7820W, 6320K

1 引 言

以 Bi₂O₃ 为代表的一类重金属氧化物玻璃近年来受到了广泛的注意. 因为它们显示出高的非线性光学系数、高折射率、高介电常量和宽的透红外范围, 被认为是新型的透红外、超快速光开关和高非线性光学系数等光学和光子学功能材料的候选之一^[1,2]; 另外, 由于这类玻璃中通常都不含有 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ 等传统的玻璃形成体, 它们的玻璃形成和结构受到了玻璃研究学者们的兴趣^[3]. 作为一类新的玻璃, 由于它在结构上不同于 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ 等传统的玻璃, 因而还可能开发出新的功能特性. 我们熔制这类玻璃时发现它们的颜色会随着温度的下降而产生明显的变化, 这提醒我们这类玻璃是不是有着可循环的热致变色现象. 含有高 PbO 含量的玻璃早就被报道过它在常温下是无色的, 但升温后就会变成褐色^[4]; 以 TeO₂ 为基的重金属玻璃也显示出热致变色现象^[5]; 将 CdS 等半导体微粒分散在玻璃中也可制备出热致变色玻璃, 但这种热致变色玻璃经过多次循环后变色深度会慢慢降低^[6].

由于 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ 等传统的玻璃不显示出明显的热致变色现象, 可以认为热致变色现象是重金属玻璃的一个性能特性. 材料的性能来源于它们的结构, 因此对性能的研究也会加深我们对重金属

氧化物玻璃结构的了解. 另外, 玻璃的非线性光学系数是其光学能隙的函数, 光学能隙越窄, 非线性光学系数就越高, 所以关于玻璃的光学能隙随温度变化的知识对于重金属氧化物玻璃用作为光子学功能材料也是必不可少的. 我们也还期待着通过不断的改善重金属氧化物玻璃的热致变色性能, 使其达到实用化, 以用作为热致变色涂层、热敏元件、热致显示和光学开关元件等. 本文报道了 Bi₂O₃-Li₂O 系统玻璃的热致变色特性和其组成相关性, 并根据半导体的能带理论, 探讨了热致变色产生的机理.

2 实 验

2.1 样品的制备

将分析纯的 Bi₂O₃ 和 Li₂O 的试剂, 根据组成称量出 15 g 左右配合料, 充分混合, 然后放入带盖的金坩埚内, 先在 550—650 °C 温度范围内煅烧 1 h, 再升温至 900—980 °C 并保温 30 min. 随后将熔融液体迅速倒在不锈钢板上并压制成型后, 放入退火炉, 在接近玻璃转变温度(160—250 °C)之下保温 1 h 后随炉冷却. 经目测和 X 射线散射确认后的玻璃, 再用原子等离子激发光谱分析这些玻璃的组成, 结果表明称量组成与分析组成基本一致. 退火后的玻璃, 经过抛光后就可以作为测定热致变色的样品. 随着

* 教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 1999747)、中国科学院留学经费择优支持和国家自然科学基金(批准号: 50072037)资助的课题.

[†]E-mail: danpingchen@bj.homeway.com.cn

氧化 的含量增加 ,玻璃由无色变为淡黄色、黄色 .

2.2 性能和结构的测量

热致变色测量是在岛津 UV-240 紫外-可见分光光度计中安装一个在 77—503 K 温度范围内可控温的装置来完成的 . 测定厚度为 0.6 mm 的玻璃在不同温度条件下和 400—700 nm 范围内的透过率 , 再将吸收端附近的透过率曲线外延到透过率为 0 , 得到了玻璃的光学吸收端 ; 吸收系数 α 则是通过下面的公式计算出来的^[7] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2R^2}}{2T}, \quad (1)$$

式中 T 是玻璃的透过率 ; d 是玻璃的厚度 , 为 0.6 mm ; R 是玻璃的反射率 , 在这里被假定为 0.1 .

X 射线光电子能谱测量是采用 Fisons Instruments 的 S-Probe ESCA(SSX-100S)光谱仪来完成的 . 激发源 ($h\nu = 1486.6$ eV) 是单色 $AlK\alpha$ 源 . 为了获得清洁的表面 , 将玻璃在 6.6×10^{-7} — 1.2×10^{-6} Pa 的高真空条件下敲断后 , 测定该断裂面 , 测定基准是结合能为 284.6 eV 的 Cls 信号 . 喇曼光谱测量是采用 JASCO NR-1000S 喇曼光谱仪来完成的 , 光源是波长为 514.5 nm 的氩离子激光器 . 得到喇曼光谱后再根据 Bose-Einstein 热分布将所得到的喇曼光谱还原到绝对零度^[8] , 最后 , 假定所有的喇曼峰均为高斯曲线 , 采用最小二乘法对修正过的喇曼光谱进行曲线分离 .

3 实验结果与讨论

图 1 是组成为 $80Bi_2O_3 \cdot 20Li_2O$ 玻璃在不同温度时的光学透过率曲线 . 随着温度的升高 , 玻璃的吸收限向着长波方向移动 ; 玻璃的颜色也由黄色逐渐变为红色 , 降温后又回到原来的颜色 , 显示了典型的热致变色现象 . 这种吸收限的移动和颜色的变化是完全可逆的 .

图 2 是组成为 $(100 - x)Bi_2O_3 \cdot xLi_2O$ 玻璃的吸收限与温度的相关性 , 由图 2 中直线的斜率得到吸收限随温度变化的温度系数 : $-dE/dT$.

图 3 是组成为 $(100 - x)Bi_2O_3 \cdot xLi_2O$ 玻璃在室温下的吸收限 A 和温度系数 dE/dT 与玻璃组成 x 的关系 . 当 Li_2O 含量从 20 mol% 增加到 40 mol% , 吸收限从 2.67 升至 2.79 eV(由 464 到 444 nm) , 同时热致变色温度系数则由 9.8×10^{-4} 降至 8.5×10^{-4}

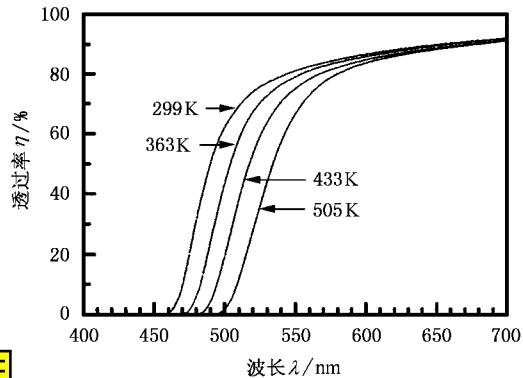


图 1 组成为 $80Bi_2O_3 \cdot 20Li_2O$ 玻璃在不同温度时的光学透过率 η 曲线

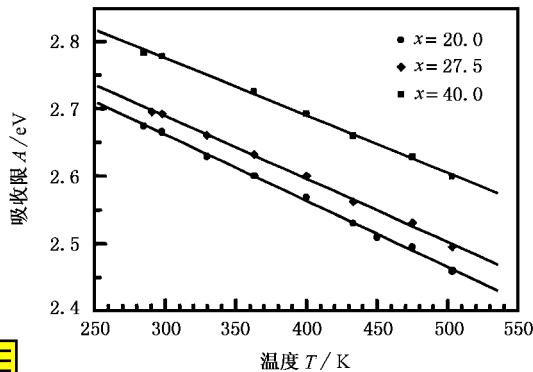


图 2 组成为 $(100 - x)Bi_2O_3 \cdot xLi_2O$ 玻璃的吸收限 A 与温度 T 的相关性

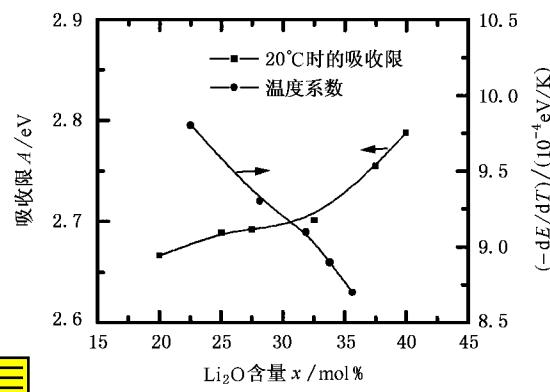


图 3 组成为 $(100 - x)Bi_2O_3 \cdot xLi_2O$ 玻璃在室温时的吸收限 A 与温度系数 dE/dT 与 Li_2O 含量 x 的关系

eV/K. 这说明 Li_2O 含量的增加会破坏热致变色性能 , 也就是热致变色现象主要是来源于 Bi_2O_3 而不是 Li_2O . 同时该玻璃的温度系数高于几乎所有的半导体材料^[9] . 以 Bi_2O_3 为基的玻璃的吸收限是随着碱金属氧化物含量的增加而产生蓝移 , 与以 SiO_2 为

主要成分的玻璃呈现出完全相反的移动,因此可以认为这是重金属氧化物玻璃的独特现象。

对于氧化物玻璃的热致变色现象有着各种解释^[10,4-6]。由于重金属氧化物玻璃的光学能隙宽度大约在 3.0—2.6 eV 之间,远低于 SiO_2 等传统玻璃的光学能隙宽度(11.2—6.0 eV),接近于某些半导体材料的光学能隙宽度,因此,采用半导体能带理论有可能解释重金属氧化物玻璃的热致变色现象。半导体材料的光学能隙通常是随着温度而变化,产生这种变化的原因两个方面:一是晶格的热膨胀,另一个则是电子-声子相互作用。而电子-声子相互作用是导致半导体材料的光学能隙随温度变化的主要原因^[11]。声子振动改变了局部晶格结构因而使局部能带结构也发生变化,并且声子对晶格和能带结构的影响是随温度而变化的。声子的数目和电子-声子相互作用的速率都是随温度的升高而增长的,因而随着温度的升高,电子的能级就会展宽并导致能隙变窄。在不同的温度范围,电子-声子相互作用导致两种不同的光学能隙 E_g -绝对温度 T 关系。在远高于德拜温度,由于热声子的数目是正比于绝对温度,因而光学能隙的变化是随温度线性而变化;但在德拜温度以下光学能隙的变化是随温度的平方而变化。这个关系可以用 Varshni 经验式来表达^[11]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (2)$$

式中 $E_g(0)$ 是绝对温度时的能隙, α 和 β 则是常量。为了确认这一关系是否适合于 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃, 我们测定了组成为 $72.5\text{ Bi}_2\text{O}_3\cdot27.5\text{ Li}_2\text{O}$ 玻璃在不同温度时的光学吸收系数。

图 4 是不同温度时,该玻璃的光学吸收系数与光子能量的相关性。光学吸收系数满足于 $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{\gamma}$ 关系,这个结果很类似于晶体半导体中的间接能带的结果^[12]。将光学吸收系数曲线中直线部分外延到零($\alpha h\nu)^{1/2} = 0$)就可以得到玻璃的光学能隙。

图 5 为组成为 $72.5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot27.5\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的光学能隙与温度的相关性,小圆圈为实验值,实线则是来源于方程(3)。

由图 5 可知,在较高的温度($>280\text{ K}$),光学能隙的变化是随温度线性而变化,但在较低的温度($<230\text{ K}$),光学能隙的变化是随温度的平方而变化。将温度外推至零可以得到玻璃绝对温度时的能隙 $E_g(0)$,用最小二乘法对实验值进行曲线拟合就可

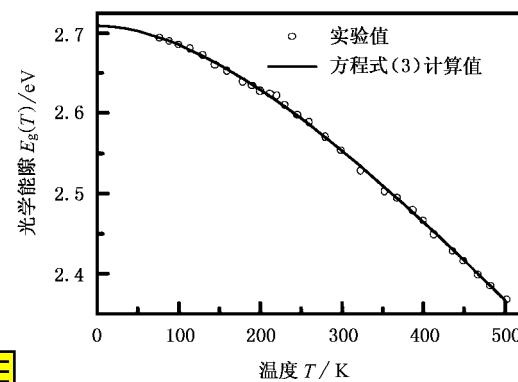


图 4 不同温度时,组成为 $72.5\text{ Bi}_2\text{O}_3\cdot27.5\text{ Li}_2\text{O}$ 玻璃的吸收系数与光子能隙的相关性

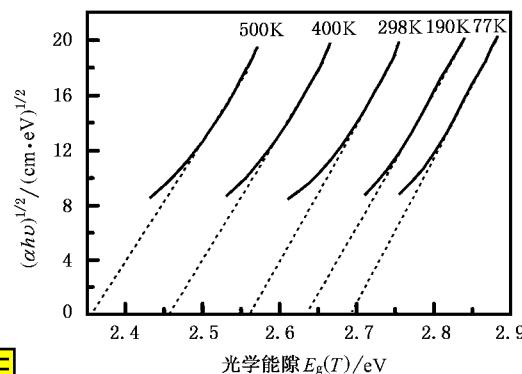


图 5 组成为 $72.5\text{ Bi}_2\text{O}_3\cdot27.5\text{ Li}_2\text{O}$ 玻璃的光学能隙 $E_g(T)$ 与温度 T 的相关性 实线是方程(3)的计算值

以得到常量 α 和 β 。因此, $72.5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot27.5\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的光学能隙 $E_g(T)$ 和温度 T 的关系可以表示为

$$E_g(T) = 2.71 - \frac{1.28 \times 10^{-3} T^2}{436 + T}. \quad (3)$$

图 5 中的实线就是来源于上式。由此结果可以看出,以 Bi_2O_3 为基的玻璃比较好地满足半导体的理论,由此我们推测,以 Bi_2O_3 为基的玻璃的能隙随温度变化主要来源于电子-声子相互作用。

我们测定了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃的喇曼光谱,图 6 是组成为 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的喇曼光谱,对于这些喇曼光谱文献[13]中进行了曲线分离和详细讨论。每一个光谱被分为 595—650, 495—550, 398—450 和 250—285 以及 $125\text{--}102\text{ cm}^{-1}$ 五个部分,除了 $125\text{--}102\text{ cm}^{-1}$ 的部分属于重金属离子自身的振动外,其余的四个都属于 $\text{Bi}-\text{O}$ 键的长波光学振动模。根据这个喇曼光谱的结果,可以知道哪几个振动模参与了导致能隙变化的电子-声子相互作用。

在半导体能带理论中还有一个方法来分析能隙

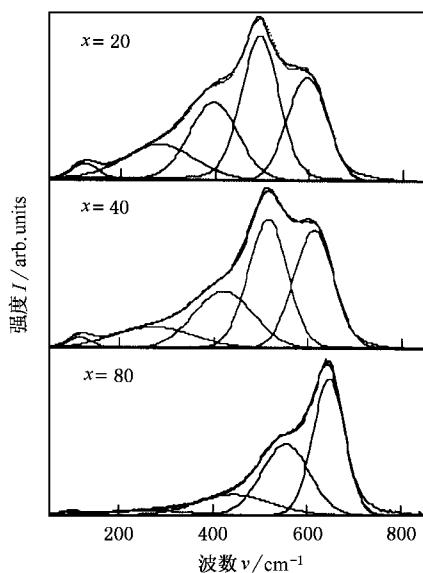


图 6 组成为 $(100 - x) \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的喇曼光谱

随温度变化^[14],这种方法是根据 Bose-Einstein 统计分布得到的一个唯象表达式:

$$E_g(T) = \beta_B - \alpha_B \left(1 + \frac{2}{e^{\Theta/T} - 1} \right), \quad (4)$$

参量 Θ 代表参与电子-声子相互作用的平均声子频率, α_B 反映了电子-声子相互作用的大小, β_B 是一个常量。相比于(3)式,此式的优点是通过拟合实验数据可以得到参与电子-声子相互作用的平均声子频率,并且 α_B 正比于电子的态密度而反比于声子的大小(ω_L)。我们采用最小二乘法拟合了图 5 中的实验数据决定了这些参量,得到了下式:

$$E_g(T) = 2.89 - 0.192 \times \left(1 + \frac{2}{e^{393/T} - 1} \right), \quad (5)$$

(5)式中的 Θ 是 393 K 相当于 273 cm^{-1} 的声子频率。

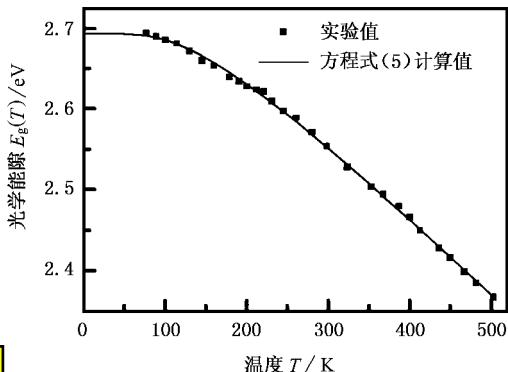


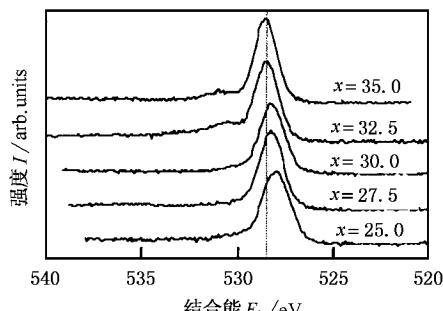
图 7 组成为 $72.5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 27.5 \text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的光学能隙 $E_g(T)$ 与温度 T 的相关性 实线是方程(5)的计算值

图 7 中的曲线是 $72.5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 27.5 \text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的拟合结果。

图 6 喇曼光谱中的 $72.5 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 27.5 \text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的最小声子频率是 279 cm^{-1} 非常接近于(5)式中的 Θ 值。因此 尽管该玻璃中存在有四种长波光学振动模,但只有最小的声子参与了这种电子-声子相互作用,这也许是最小的声子产生着最大的电子-声子相互作用。我们知道硅酸盐玻璃的长波光学振动模在 1000 cm^{-1} ^[15] 左右,磷酸盐玻璃在 1100 cm^{-1} ^[15] 左右,而硼酸盐玻璃在 950 cm^{-1} ^[16] 左右。相比之下,酸盐玻璃的长波光学振动模频率是非常的低,显然,低的长波光学振动模是酸盐玻璃产生热致变色的一个原因。另外由图 6 还可以看到在 250 — 285 cm^{-1} 范围的声子的强度是随 Li_2O 含量增加而下降的,这反映了参与电子-声子相互作用的声子数在减少,因此,玻璃的热致变色性能降低。这与图 3 的结果是一致的。

我们也还注意到,重金属氟化物玻璃的声子频率也很低^[17],但它并不显示明显的热致变色现象,这说明低的声子频率还不是唯一的原因。重金属氟化物玻璃相对于氧化物玻璃而言,化学键的极化率以及玻璃的折射率都低,这反映氟化物玻璃有着较低的电子态密度,可能是电子态密度太低的原因,产生不了强的电子-声子相互作用,因而也就没有明显的热致变色现象。因此,电子态密度的高低也可能是热致变色现象的另一个重要因素。

作为一级近似,X射线光电子能谱可测出材料中某种原子周围电子密度的大小,因此,通过对现在的玻璃进行X线光电子能谱分析,有助于探讨重金属氧化物玻璃的热致变色现象的机理。图 8 是组成为 $(100 - x) \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 O1s 的 X 射线光电子能谱,图 9 是它们的 Bi4f 的 X 射线光电子能谱。



8 组成为 $(100 - x) \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 O1s 的 X 射线光电子能谱

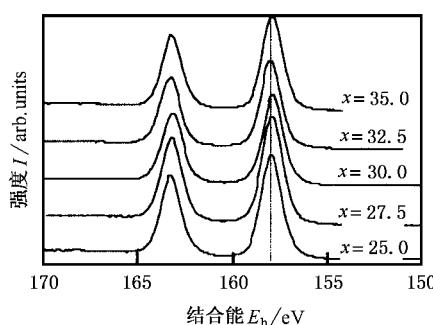


图 9 组成为 $(100 - x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 $\text{Bi}4\text{f}$ 的 X 射线光电子能谱

随着 Bi_2O_3 的增加, $\text{O}1\text{s}$ 的 X 射线光电子结合能 E_b 从 528.6 下降到 527.9 eV, 而 $\text{Bi}4\text{f}$ 的 X 射线光电子结合能从 528.6 下降到 527.9 eV, 而 $\text{Bi}4\text{f}$ 的 X 射线光电子结合能几乎不发生变化。由 X 射线光电子能谱可知, $\text{O}1\text{s}$ 的峰很窄不可能分为桥氧和断桥氧, 并且 $\text{O}1\text{s}$ 的电子结合能非常低, 甚至低于碱硅酸盐玻璃中的断桥氧的电子结合能^[18], 这说明现在的玻璃中的氧原子上的电子密度非常高。另外, $\text{O}1\text{s}$ X 射线光电子结合能随着 Bi_2O_3 的增加而降低, 而 $\text{Bi}4\text{f}$ 的 X 射线光电子结合能不变, 反映了 $\text{Bi}-\text{O}$ 键上电子密度是随 Li_2O 的增加而降低, 这也许会引起玻璃的价电子带中的电子密度的下降, 也就是说 Bi_2O_3 的存在导致了高电子态密度, 而 Li_2O 的增加使得电子态密度下降。如图 3 所看到的, 这会是使得热致变色性能下降。因此, 氧化 重金属氧化物玻璃中高电子密度和低声子能量的化学键是产生强电子-声子相互作用的主要原因。显然, 图 3 中热致变色温度系数随组成变化的实验结果也就可以得到解释了, 随 Li_2O 含量的增加, 玻璃中价电子态密度下降,

最小声子的强度下降, 参与电子-声子相互作用的声子数减少, 使得电子-声子相互作用减弱, 温度系数下降。另外图 3 中玻璃的吸收限随 Li_2O 含量的变化不同于传统的氧化物玻璃, 则可能是因为重金属氧化物玻璃的价电子带结构明显不同于传统的氧化物玻璃。通常传统的氧化物玻璃的价电子带是由 $\text{O}2\text{p}$ 电子中未参与成键的孤对电子所组成。当碱金属氧化物掺入后在玻璃中形成断桥氧, 断桥氧的 $\text{O}2\text{p}$ 电子中未参与成键的孤对电子能量更高, 因而产生吸收限的红移。而以 Bi_2O_3 为基的玻璃中, $\text{Bi}6\text{s}$ 的孤对电子的能量可能比 $\text{O}2\text{p}$ 电子中未参与成键的孤对电子能量更高, 因而价电子带是由未参与成键的 $\text{O}2\text{p}$ 和 $\text{Bi}6\text{s}$ 的孤对电子所组成, 当碱金属氧化物掺入后, 玻璃中氧离子的电子密度减少, 而离子电子密度不变, 其结果是 $\text{O}2\text{p}$ 与 $\text{Bi}6\text{s}$ 之间的排斥减弱, 使得 $\text{Bi}6\text{s}$ 电子的能量降低, 因而吸收限产生蓝移。

4 结 论

氧化 和氧化锂所形成的玻璃有着明显的热致变色现象。热致变色温度系数随着氧化 含量的增加而上升, 并且玻璃的吸收限产生蓝移。根据半导体能带随温度变化的理论和喇曼光谱及 X 射线光电子能谱的测试结果, 对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃的热致变色机理进行了探讨, 认为这种热致变色现象是由氧化 所产生的, 并且与半导体材料同样, 来源于重金属氧化物玻璃中的电子-声子相互作用而产生的随温度变化的化学能隙。重金属氧化 为基的玻璃中高电子密度和低声子能量的 $\text{Bi}-\text{O}$ 化学键是产生强电子-声子相互作用的主要原因。

- [1] W. H. Dumbaugh, J. C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 2315.
- [2] N. Sugimoto, H. Kanbara, S. Fujiwara, K. Tanaka, K. Hirao, *Opt. Lett.*, **21**(1996), 1637.
- [3] F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, M. Misawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **175**(1994), 211.
- [4] W. A. Weyl, E. C. Marboe, *The Constitution of Glasses-a Dynamic Interpretation*, Vol.1(Interscience Pub., 1962) pp. 45-315.
- [5] G. Li, M. Nogami, Y. Abe, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 2319.
- [6] S. Ogawa, *New Glass*, **7**(1992), 221.
- [7] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*(Prentice-Hall, Inc., 1971), p. 89.
- [8] S.J. L. Ribeiro, J. Dexpert-Ghys, B. Pirion, V. R. Mastelaro, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**(1993), 213.
- [9] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*(74th ed.)(CRC Press Inc., 1993), p. 12-87.
- [10] Y. Abe, K. Kawashima, S. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1981), 206.
- [11] Y. P. Varshni, *Physica*, **34**(1967), 149.
- [12] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Cryst. Material*(2nd. ed. Clarendon Press, Oxford, 1979), pp. 274-291.
- [13] D. Chen, Y. Miura, T. Watanabe, T. Nanba, J. Yang, C. Zhu, *J. Non-Cryst. Solids*, to be submitted.

- [14] P. Lautenschlager , P. B. Allen , M. Cardona , *Phys. Rev.* , **B33** (1986) , 5501 .
- [15] C. B Layne , W. H. Lowdermilk , M. J. Weber , *Phys. Rev.* , **B16** (1977) , 10 .
- [16] B. N. Meera J. Ramafrushna , *J. Non-Cryst. Solids* , **159** (1997) , 1 .
- [17] K. Kadono , K. Kinugawa , H. Kageyamaq , N. Kamijo , H. Tanaka , In Glass. Reseach at Giriosaka 1992 , edited by H. Wakabayashi (1992) , pp.270—77 .
- [18] S. Matsumoto , Y. Miura , T. Nanba , A. Osaka , Proc. 17th Intern. Congr. Glass **3** (1995) , pp.72—87 .

STUDY ON THE THERMOCHROMIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ GLASSES*

CHEN DAN-PING JIANG XIONG-WEI ZHU CONG-SHAN

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

(Received 18 January 2001 ; revised manuscript received 19 March 2001)

ABSTRACT

Reversible thermochromic properties were observed in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ system glasses. The temperature coefficient of optical absorption edge increases with increasing Bi_2O_3 content , implying that Bi_2O_3 is the main reason of thermochromism. The thermochromic mechanism is explained in terms of the temperature dependence of the optical energy gap E_g , caused mainly by the electron-phonon interaction. The low phonon energy and high electron density of Bi—O bond are important factors contributing to the electron-phonon interaction in these glasses.

Keywords : glass , thermochromic , electron-phonon interaction

PACC : 4270C , 7820W , 6320K

* Project supported by the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars , the National Education Ministry of China(Grant No. 1999747) , by the Selected Program Foundation for Studying Abroad ,Chinese Academy of Sciences ,China and by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50072037).