文章编号：1004-0609(2012)07-1991-07

Na_2O-CaO-SiO_2 系透明微晶玻璃制备及其微观结构

梅宇钊[1,2]，陈兴军[1,2]，王克强[1,2]，刘学峰[1,2]，罗志伟[1,2]，卢安贤[1,2]

(1. 中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083;
2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室，长沙 410083)

摘 要：制备了Yb^{3+}掺杂的Na_2O-CaO-SiO_2系高结晶度、透明微晶玻璃。用差热分析(DSC)初步确定基础玻璃的核化及晶化温度范围，用X射线衍射(XRD)测定微晶玻璃析出晶相，用扫描电镜(SEM)研究微晶玻璃的微观结构。结果表明：组成为53SiO_2-30CaO-17Na_2O(摩尔分数，%)的基础玻璃经热处理析出了$Na_4Ca_4Si_6O_{18}$晶相；合适热处理制度为：595 ℃核化5 h，730 ℃晶化1 h；所制备的微晶玻璃析晶度高，晶粒尺寸约100 μm，微晶玻璃仍具有较高的透明度。

关键词：钠钙硅酸盐；玻璃陶瓷；热处理制度；析晶度；微观结构
中图分类号：TQ171.1 **文献标志码**：A

Preparation and microstructure of Na_2O-CaO-SiO_2 transparent glass-ceramics

MEI Yu-zhao[1,2], CHEN Xing-jun[1,2], WANG Ke-qiang[1,2], LIU Xue-feng[1,2], LUO Zhi-wei[1,2], LU An-xian[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The high crystalline and transparent Yb^{3+}-doped Na_2O-CaO-SiO_2 glass-ceramics were prepared. The nucleation and crystallization temperature ranges, crystalline phases in the glass-ceramics and microstructures of the glass-ceramics were observed by DSC curve of the precursor glass, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The results show that the crystalline phase of $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ is obtained by heat treatment of precursor glass with composition of 53SiO_2-30CaO-17Na_2O (mole fraction, %). And the proper heat treatment schedule is glass nucleated at 595 ℃ for 5 h and crystallized at 730 ℃ for 1 h. Furthermore, the glass-ceramic with grain sizes of about 100 μm is still transparent after crystallization almost completed.

Key words: sodium calcium silicate; glass-ceramics; heat treatment schedule; volume fraction of crystalline phase; microstructure

稀土离子掺杂的单晶、透明微晶玻璃，可作为固体激光器、闪烁材料等在大功率固体激光武器、高能物理、无损检测、辐照探测以及安全和医疗影像应用等方面有着广泛的应用，并且随着新一代激光武器的研制以及社会对安全和医疗领域应用的需求加大，稀土离子掺杂固体发光材料成为研究热点[1−5]。稀土离子掺杂的单晶材料，具有优异的发光性能，但其制备困难，具有各向异性，力学性能差，且因不能制成任意大小、形状的产品而限制了其应用[6−7]；稀土离子掺杂微晶玻璃材料具有制备简单、高机械强度、掺杂量高、可制备成大尺寸、任意形状等优点，但目前研究的透明微晶玻璃体系，其晶粒大小为纳米级，结晶度较低，一般在3%~70%之间，导致其单色性差，吸收、发射截面小，发光效率低，这对制备高性能稀土离子掺杂固体发光材料不利[8−9]。

BERTHIER 等[10]以 Na_2O-CaO-SiO_2 体系为基础玻

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51172286)
收稿日期：2011-08-26；**修订日期**：2012-03-01
通信作者：卢安贤，教授，博士；电话：0731-88877057；E-mail：axlu@mail.csu.edu.cn

璃成分，通过组分设计以及调整合适的热处理制度，成功制备出了结晶度高达 97%、晶粒尺寸达到微米级的透明微晶玻璃。这种大晶粒尺寸、高结晶度的透明微晶玻璃对改善稀土离子发光特性有很大的帮助。但 BERTHIER 等的研究没有探讨引入稀土离子的可能性，且未对热处理制度以及宏微观形貌进行深入研究。Yb^{3+}因具有吸收带宽、储能效率高、不存在激发态吸收、光转换效率高、不会出现浓度淬灭等优点而广泛应用于固体发光材料[11−13]。本文作者在 BERTHIER 等的研究体系基础上，选取一特定组分的 Na_2O-CaO-SiO_2，引入 Yb^{3+}作为稀土掺杂离子，系统地研究了该基础玻璃合适的热处理制度，以及最终制得微晶玻璃的宏微观形貌。通过组分设计以及形核、长大过程控制，最终成功制备出了晶粒尺寸达 100 μm，几乎完全析晶的 Yb^{3+}掺杂 Na_2O-CaO-SiO_2 系玻璃透明微晶玻璃。这种通过组分设计以及精确控制形核、长大过程来制备高结晶度透明微晶玻璃的方法有望推广到其他体系的单晶及透明陶瓷材料，来制备稀土离子掺杂的高结晶度透明微晶玻璃。

1 实验

1.1 基础玻璃的制备

基础玻璃组成为 53SiO_2-30CaO-17Na_2O(摩尔分数，%)，所用原料分别以 SiO_2、$CaCO_3$、Na_2CO_3 的形式引入，原料纯度均为分析纯。Yb^{3+}以外掺的形式引入，实验所用原料为 Yb_2O_3，纯度(质量分数)为 99.99%，引入量(质量分数)为 2%。按基础玻璃的组成计算出质量比，称取 200 g 混合料，球磨后过 100 目筛(孔径 149 μm)，置于 200 mL 的刚玉坩埚内，在硅钼棒电阻炉中升温至 1 500 ℃，保温 2 h。将熔制均匀的玻璃液浇注到预热铁模具中，在马弗炉中于 580 ℃退火 2 h 后，缓缓冷却至室温。

1.2 微晶玻璃的制备

将基础玻璃切割成小块，根据其 DSC 曲线采用两步热处理法，在硅碳棒电阻炉内进行核化、晶化热处理。在室温至核化温度区间，升温速率为 5 ℃/min，在核化温度至晶化温度区间，升温速率为 10 ℃/min。

1.3 样品测试

用 NETZECH DTA 449 型示差扫描量热仪测定基础玻璃粉末样的 DSC 曲线，升温过程中采用氩气保护，升温速率为 10 K/min，测试温度区间为室温至 800 ℃。

用 D/Max 2500 型转靶 X 射线衍射仪测定不同热处理条件后微晶玻璃的晶相种类及其含量。

将不同条件热处理后的小块微晶玻璃进行两面抛光，观察其宏观形貌。将不同条件热处理得到的微晶玻璃加工成边长约 3 mm 小立方体，对其中一个面进行抛光处理，然后在 4% HF 酸溶液中腐蚀 2 min，超声波清洗、喷金后，用 Sirion 2000 型场发射扫描电镜观察其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 合适的热处理制度

图 1 所示为过 200 目筛(孔径 74 μm)的基础玻璃粉末的 DSC 曲线。从图 1 可知：基础玻璃的玻璃化转变温度 t_g 为 615 ℃；只有一个析晶峰，析晶峰值温度 t_p 为 730 ℃，析晶起始温度 t_x 为 710 ℃，由此可以初步确定析晶温度范围在 710~750 ℃之间。

一般而言，最佳形核温度介于玻璃化转变温度(t_g)和比其高 50 ℃的温度范围之间[14−15]。但考虑到 50 ℃温度范围较窄，同时也防止仪器测量误差，本研究将探索的合适核化温度范围加宽，分别在 575、595、615、635 和 655 ℃核化 5 h，后在 730 ℃晶化 2 h，根据结晶度确定合适的形核温度 t_n。确定形核温度 t_n 后，在该温度下分别核化 2、5、8 和 10 h，再在相同的晶化温度 730 ℃，晶化 2 h，根据结晶度确定合适的核化时间 t_n。在得到合适的核化温度制度后，将在 t_n 温度核化 t_n 时间后的玻璃样品分别在 710、730 和 750 ℃晶化 2 h，根据析晶度探索合适的晶化温度 t_c。最后将经最佳核化温度及时间处理的基础玻璃，在 t_c 温度下处理不同时间，根据样品析晶度及宏观形貌，确定最佳晶化时间。

具体的热处理制度如表 1 所列。

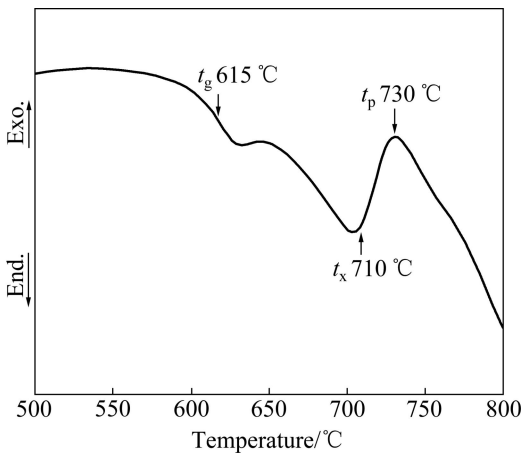

图 1 基础玻璃的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of precursor glass

表 1　基础玻璃样品热处理制度

Table 1　Heat treatment schedule of precursor glass samples

Sample	Nucleation		Crystallization		Appearance
	Temperature/℃	Soaking time/h	Temperature/℃	Soaking time/h	
A0	0	0	0	0	Transparent
A1	575	5	730	2	Transparent, pore
A2	595	5	730	2	Transparent, pore
A3	615	5	730	2	Transparent, pore
A4	635	5	730	2	Transparent, pore
A5	655	5	730	2	Transparent, pore
B1	595	2	730	2	Transparent, pore
B2	595	8	730	2	Transparent, pore
B3	595	10	730	2	Transparent, pore
B4	595	5	0	0	Transparent
C1	595	5	710	2	Transparent, pore
C2	595	5	750	2	Transparent, pore
D1	595	5	730	0.5	Transparent
D2	595	5	730	1	Transparent
D3	595	5	730	1.5	Transparent, pore
D4	595	5	730	3	Transparent, pore

2.1.1　确定合适的核化温度

图 2 所示为基础玻璃在不同温度核化 5 h 后，再在 730 ℃晶化 2 h 得到的微晶玻璃的 XRD 谱。

从图 2 可看出，基础玻璃经不同核化温度处理相同时间再在相同温度晶化相同时间后，析出晶相是 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$。由图 2 可以看出，在 575 ℃核化的微晶玻璃有微弱的非晶衍射峰；升高核化温度至 595、615 和 635 ℃，几乎没有非晶散射峰，析晶完全；当升至 655 ℃，有明显的非晶衍射峰。这表明随着核化温度的升高，玻璃结晶度呈现先增大再减小的趋势。这是因为在核化处理时，玻璃基体中晶核数目先随核化温度的升高而增加，若再继续提高核化温度，晶核会长大，但晶核数目减少[16]。这样在后续的晶化阶段，晶核小、晶核数目多的玻璃在长大阶段能够得到晶粒均匀、细小、结晶度高的微晶玻璃；晶核大、晶核数目少的玻璃在长大阶段只能得到晶粒粗大、结晶度低的微晶玻璃。由于在 595 ℃核化处理的微晶玻璃，其 XRD 谱几乎没有呈现非晶峰，表明其析晶完全，同时为了防止温度过高晶核过于粗大，将 595 ℃定为合适的核化温度。

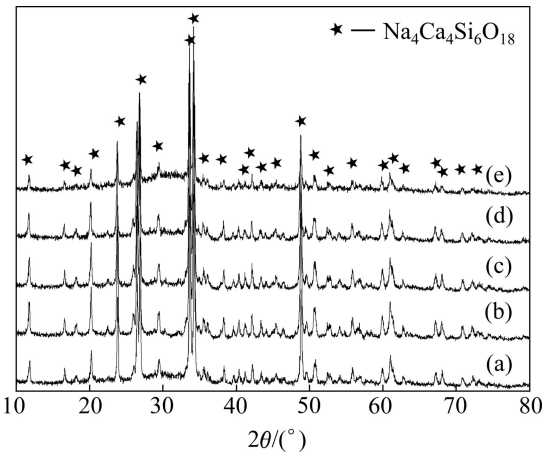

图 2　基础玻璃样品在不同温度核化 5 h 后再在 730 ℃晶化 2 h 的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of precursor glass samples nucleated at different temperatures for 8 h and subsequently heated at 730 ℃ for 2 h: (a) A1, 575 ℃; (b) A2, 595 ℃; (c) A3, 615 ℃; (d) A4, 635 ℃; (e) A5, 655 ℃

2.1.2　确定合适的核化时间

图 3 所示为基础玻璃在 595 ℃核化不同时间后再在 730 ℃晶化 2 h 所得到的微晶玻璃的 XRD 谱。

从图 3 可以看出，基础玻璃在 595 ℃核化不同时间后，再在相同温度晶化处理相同时间时析出的仍是 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ 晶相。从图 3 可以看出，核化处理 2 h 的

微晶玻璃有一定的非晶峰；延长核化时间至 5、8 和 10 h 时，微晶玻璃已没有非晶散射峰，析晶完全。5 h 核化处理得到的微晶玻璃已析晶完全，再延长核化时间，微晶玻璃结晶度并没有随之相应增加，故将合适的核化时间定为 5 h。

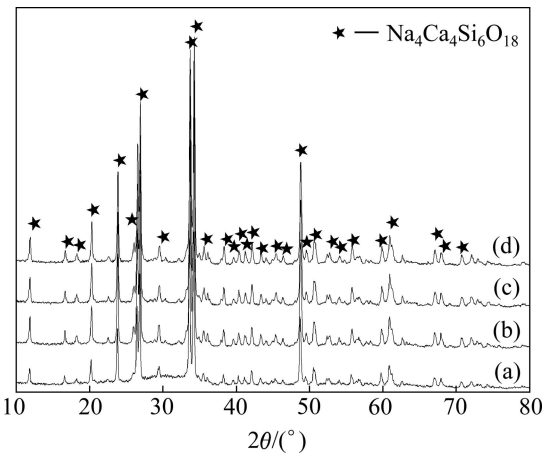

图 3 基础玻璃样品在 595 ℃核化不同时间后再在 730 ℃晶化 2 h 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of precursor glass samples nucleated at 595 ℃ for different times and subsequently heated at 730 ℃ for 2 h: (a) B1, 2 h; (b) A2, 5 h; (c) B2, 8 h; (d) B3, 10 h

2.1.3 确定合适的晶化温度

根据图 1 中的 DSC 曲线，可知基础玻璃的析晶温度范围为 710~750 ℃，故设计了 3 个温度点来确定合适的晶化温度。图 4 所示为基础玻璃在 595 ℃核化 5 h 后再在不同温度晶化 2 h 所得微晶玻璃的 XRD 谱。

从图 4 可以看出，微晶玻璃析出 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ 晶相；在 710 ℃晶化的微晶玻璃具有明显的非晶馒头峰，表明其未完全析晶；在 730 和 750 ℃晶化的微晶玻璃已没有非晶散射峰，析晶完全。在 730 和 750 ℃晶化的微晶玻璃，两者衍射峰强度基本一致，说明结晶度并没有随着晶化温度的增加而进一步增加。为防止析出的晶体在长大阶段由于晶化温度过高造成晶体长大速率过快而引起的晶粒粗化，将晶化温度定为 730 ℃。

2.1.4 不同晶化时间对微晶玻璃析晶行为影响

在确定了合适的热处理制度后，探索了不同晶化时间对微晶玻璃析晶行为的影响。图 5 所示为基础玻璃在 59 5 ℃核化 5 h 后，分别在 730 ℃晶化不同时间得到的微晶玻璃的 XRD 谱。

从图 5 可以看出，基础玻璃经不同时间晶化处理后析出晶相仍然是 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$；晶化 0.5 h，微晶玻璃呈现非晶散射峰，表明其结晶度很低；晶化时间延长至 1 h 后，非晶峰已不明显，微晶玻璃样品已具有较高的结晶度；分别延长晶化时间至 1.5、2 和 3 h 时，微晶玻璃的 XRD 谱中已无非晶峰，表明基础玻璃样品已析晶完全。

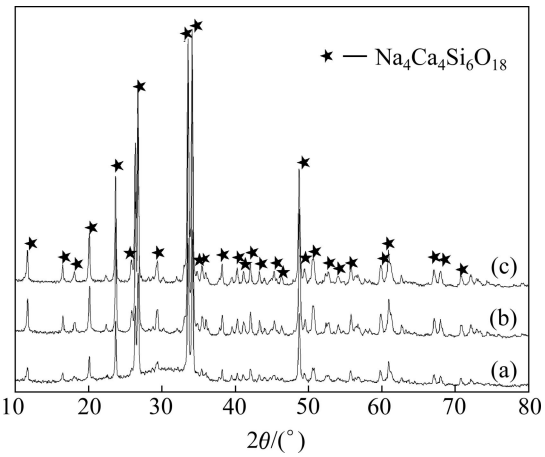

图 4 基础玻璃样品在 595 ℃核化 5 h 后再在不同温度晶化 2 h 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of precursor glass samples nucleated at 595 ℃ for 5 h and subsequently heated at different temperatures for 2 h: (a) C1, 710 ℃; (b) A2, 730 ℃; (c) C2, 750 ℃

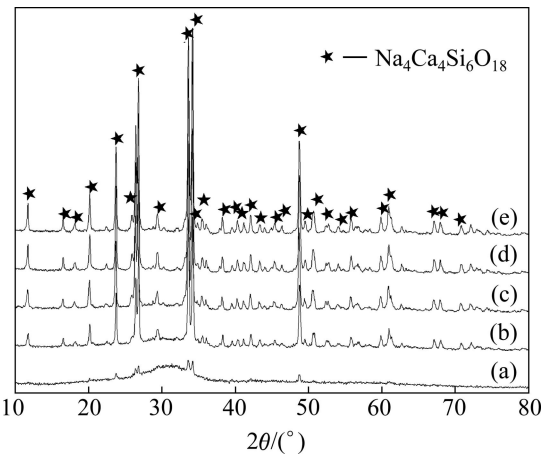

图 5 基础玻璃样品在 595 ℃核化 5 h 后再在 730 ℃晶化不同时间的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of precursor glass samples nucleated at 595 ℃ for 5 h and subsequently heated at 730 ℃ for different times: (a) D1, 0.5 h; (b) D2, 1 h; (c) D3, 1.5 h; (d) A2, 2 h; (e) D4, 3 h

2.2 微晶玻璃的宏微观形貌分析

图 6 所示为基础玻璃在 595 ℃核化 5 h 以及基础玻璃在 595 ℃核化 5 h 后再在 730 ℃晶化不同时间所得微晶玻璃的宏观形貌。

从图 6 可以看出，基础玻璃在 595 ℃核化 5 h 以

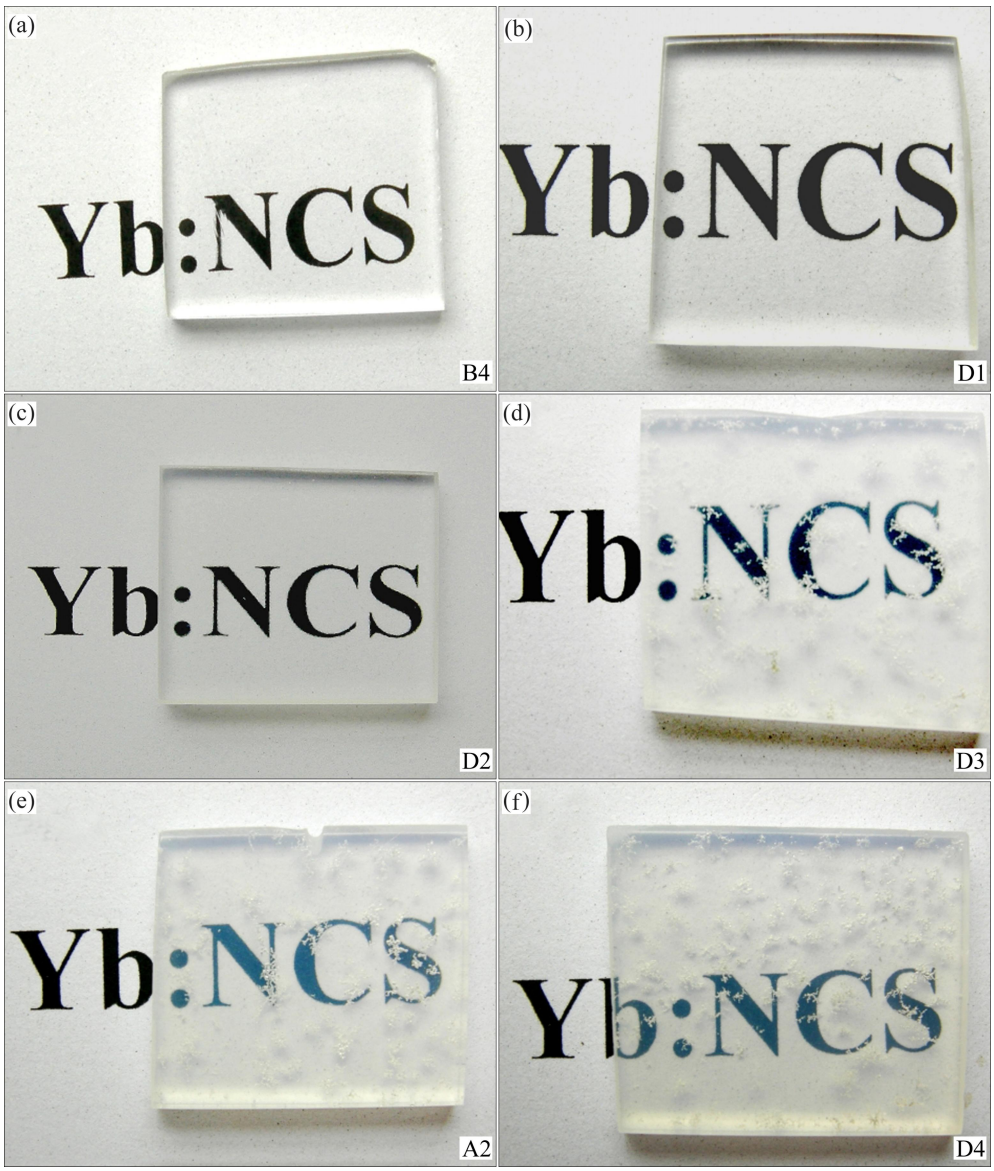

图 6　微晶玻璃的宏观形貌

Fig. 6　Macro morphologies of glass-ceramics: (a) B4, 5 h; (b) D1, 0.5 h; (c) D2, 1 h; (d) D3, 1.5 h; (e) A2, 2 h; (f) D4, 3 h

及核化后在 730 ℃晶化 0.5 和 1 h 热处理得到的微晶玻璃很透明。当晶化时间延长至 1.5、2 和 3 h 时，尽管微晶玻璃仍透明，但其内部产生了大量的肉眼可见气泡。产生这一现象的原因可能是基础玻璃在热处理过程中，其由玻璃态向晶态转变，这一转变是一个结构重组的过程。而基础玻璃在熔制及成型过程中，不可避免地会产生大量的肉眼不可见的气泡，气固界面处质点具有较高能量，微晶玻璃进行结构重组时，其迁移速率快。故当热处理进行时，肉眼不可见气泡周围的质点先进行迁移，导致气泡逐渐生长，并最终长大成肉眼可见的大气泡。

结合前面的 XRD 谱可知，微晶玻璃在晶化 1 h 后，具有较高的结晶度，且没有肉眼可见气泡，再延长晶化时间，玻璃内部形成大量的肉眼可见气泡，故合适的晶化时间定为 1 h。

图 7 所示为基础玻璃在 595 ℃核化 5 h 以及核化后再在 730 ℃晶化不同时间所得微晶玻璃的 SEM 像。从图 7 可以看出，基础玻璃在 595 ℃核化处理 5 h 后，发生了分相，进行结构重组，自发均匀成核，析出大量直径约为 50 nm 的球形小晶核(见图 7(a))；当核化处理后的玻璃在 730 ℃进行晶化时，在形核阶段形成的大量晶核的基础上，晶核周围的玻璃态基质发生结构重组，由无定形态向晶态转变，纳米级的小晶核逐渐长大为微米级的晶粒；基础玻璃在晶化 0.5 h 后，晶核长大为直径约 50 μm 的球形小晶粒(见图 7(b))；继续延长晶化时间至 1 或 2 h，可以看到晶粒进一步长

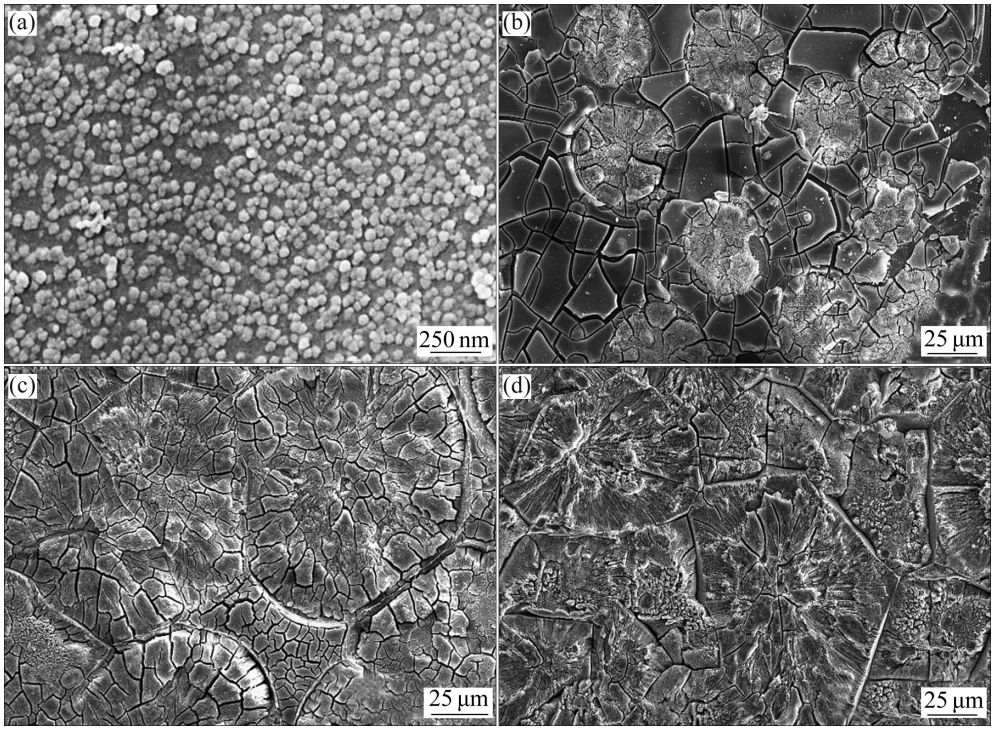

图 7 基础玻璃样品在 595 ℃核化 5 h 以及核化后在 730 ℃晶化不同时间的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of precursor glass samples nucleated at 595 ℃ for 5 h and heated at 730 ℃ for different times after nucleation: (a) B4, 5 h; (b) D1, 0.5 h; (c) D2, 1 h; (d) A2, 2 h

大，形成直径约 100 μm 的球形晶粒，且不再长大(见图 7(c)和(d))。样品在晶化 0.5 h 后，晶粒较小，排列稀疏，其周围为大量的玻璃相；当晶化时间延长，晶粒逐渐长大，且晶粒之间排列趋于紧密。这与所对应的 XRD 谱所反映析晶度相吻合。

本实验所研究的基础玻璃化学组成为 $53SiO_2$-30CaO-$17Na_2O$(摩尔分数，%)，而基础玻璃在热处理后析出的晶相化学组成为 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$，两者的组成相似。当用 HF 腐蚀微晶玻璃样品以观察其微观形貌时，玻璃基体以及晶粒都会被腐蚀，这就解释了为什么图 7 中微晶玻璃的 SEM 形貌不能看见清晰晶粒只能看见模糊的、呈现圆形的晶界的原因。

从图 7 可以看到，热处理后的微晶玻璃晶粒大小达到了 100 μm，远远超过了纳米级别。而图 6 所示宏观照片表明，该微晶玻璃仍具有较高的透明度。在微晶玻璃中，由于晶相与玻璃相两者折射率存在差异，光线经过时会存在晶粒散射，故微晶玻璃一般是半透明或不透明的，要想获得高透明性的微晶玻璃必须满足下面两个条件中的一个或者两个：1)晶粒足够小；2)晶相折射率与玻璃基体之间折射率差值很小[17−18]。传统的透明微晶玻璃一般通过满足条件 1，即晶粒足够小，一般为纳米级，来实现透明，这就导致了其结晶度偏低，通常在 3%~70%之间。在本体系中，通过组分控制，使基础玻璃在析晶过程中，成分连续变化，微晶玻璃析出晶相组成与基础玻璃成分很相近，而 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ 晶体与同化学组成的玻璃折射率差值仅为 0.015，且 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ 晶体的光学双折射非常低[19−20]。这些因素的共同作用使制备出的晶粒大小为微米级的钠钙硅系微晶玻璃仍具有较高的透明度。

3 结论

1) 利用组成为 53SiO2-30CaO-17Na2O(摩尔分数，%)的基础玻璃，成功制备了一种有别于传统透明微晶玻璃的、析出晶相为 $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ 的 Yb^{3+}掺杂钠钙硅系高结晶度、透明微晶玻璃。

2) Yb^{3+}掺杂钠钙硅体系玻璃合适的热处理制度为：595 ℃核化 5 h 后再在 730 ℃晶化 1 h。

3) 基础玻璃在 595 ℃核化 5 h 后，基础玻璃中析出直径约为 50 nm 的小晶核；在 730 ℃晶化 0.5 h 后晶核长大约为 50 μm 晶粒，延长晶化时间，晶粒逐渐长大至约 100 μm。

4) 在热处理过程中，质点结构调整，玻璃中肉眼

不可见气泡会长大成肉眼可见的气泡，微晶玻璃的结晶度也随之增加。

REFERENCES

[1] YUKIHARA E G, JACOBSOHN L G, BLAIR M W, BENNETT B L, TORNGA S C, MUENCHAUSEN R E. Luminescence properties of Ce-doped oxyorthosilicate nanophosphors and single crystals [J]. Journal of Luminesence, 2010, 130(12): 2309−2316.

[2] WEI G C. Transparent ceramics for lighting [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 237−244.

[3] 顾　牡, 孙心瑗, 黄世明, 金鑫杰, 刘　波, 刘小林, 倪　晨. 透明 SiO_2-Al_2O_3-CaO-CaF_2 微晶玻璃中 Tb^{3+}的发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2): 321−325.
GU Mu, SUN Xin-yuan, HUANG Shi-ming, JIN Xin-jie, LIU Bo, LIU Xiao-lin, NI Chen. Study on the luminescence properties of Tb^{3+} in transparent SiO_2-Al_2O_3-CaO-CaF_2 glass [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(2): 321−325.

[4] HAZELTON J R, YUKIHARA E G, JACOBSOHN L G, BLAIR M W, MUENCHAUSEN R. Feasibility of using oxyorthosilicates as optically stimulated luminescence detectors [J]. Radiation Measurements, 2010, 45: 681−683.

[5] TICK P A, BORRELLI N F, CORNELIUS L K, NEWHOUSE M A. Transparent glass ceramics for 1 300 nm amplifier applications [J]. Journal of Applied Physics Letters, 1995, 78(11): 6367−6374.

[6] 冯　鹤, 丁栋舟, 李焕英, 杨　帆, 陆　晟, 潘尚可, 陈晓峰, 张卫东, 任国浩. 新型闪烁晶体 Ce 掺杂焦硅酸钇(YPS: Ce)的闪烁与热释光性能[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 801−805.
FENG He, DING Dong-zhou, LI Huan-ying, YANG Fan, LU Sheng, PAN Shang-ke, CHEN Xiao-feng, ZHANG Wei-dong, REN Guo-hao. Scintillation and thermolumicescence properties of a new scintillator YPS:Ce [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(8): 801−805.

[7] YOSHIKAWA A, NIKL M, OGINO H, SHIM J B, KOCHURIKHIN V V, SOLOVIEVA N, FUKUDA T. Crystal growth and luminescence properties of Yb-doped aluminate, gallate, phosphate and vanadate single crystals [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2005, 537: 76−80.

[8] DEJNEKA M J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramic [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 239(1/3): 149−155.

[9] BELL G H, DUKE D A. Transparent glass-ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1969, 4: 340−352.

[10] BERTHIER T, FOKIN V M, ZANOTTO E D. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(15/16): 1721−1730.

[11] WANG Xiao-dan, XU Xiao-dong, ZENG Xiong-hui, ZHAO Zhi-wei, JIANG Ben-xue, HE Xiao-ming, XU Jun. Effects of Yb concentration on the spectroscopic properties of Yb:$Y_2Al_5O_{12}$ [J]. Journal of Spectrochimica Acta Part A, 2006, 64: 49−54.

[12] AUBRY N, SANGLA D, MANCINI C, DIDIERJEAN J, PERRODIN D, FOURMIGUE J M, TILLEMENT O, LEBBOU K, BRENIER A, DUJARDIN C, BALEMBOIS F, GEORGES P. Characterizations of 0.4 and 1 mm diameter Yb:YAG single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method for laser applications [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311: 4805−4811.

[13] WANG Xiao-dan, XU Xiao-dong, ZHAO Zhi-wei, JIANG Ben-xue, XU Jun, ZHAO Guang-jun, DENG Pei-zheng, BORUDET G, CHANTELOUP J C. Comparison of flourescence spectra of Yb:$Y_3Al_5O_{12}$ and Yb:$YalO_3$ single crystals [J]. Journal of Optical Materials, 2007, 29: 1662−1666.

[14] 杨　辉, 郭兴忠, 张玲洁, 曹　明. 含晶核剂玻璃核化条件的确定方法: 中国, 200810059152.3[P]. 2008−07−09.
YANG Hui, GUO Xing-zhong, ZHANG Ling-jie, CAO Ming. Investigation the effect of the nucleation agent on the nucleation: CN 200810059152.3 [P]. 2008−07−09

[15] 杨秋红, 姜中宏. 玻璃析晶动力学判据研究[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 419−425.
YANG Qiu-hong, JIANG Zhong-hong. Investigation kinetics of precipitation of glass [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1994, 22(5): 419−425.

[16] 胡安民, 梁开明, 周峰, 彭飞, 王国梁. 形核剂对 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系微晶玻璃晶化过程的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20(2): 279−284.
HU An-min, LIANG Kai-ming, ZHOU Feng, PENG Fei, WANG Guo-liang. Effects of nucleation agent on process of crystal of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(2): 279−284.

[17] TICK P A, BORRELLINF, REANEY I M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials [J]. Journal of Optical Materials, 2000, 15: 81−91.

[18] 旷峰华, 燕青芝, 王树明, 葛昌纯. 激光玻璃陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 44−49.
KUANG Feng-hua, YAN Qing-zhi, WANG Shu-ming, GE Chang-chun. Research development of laser glass ceramics [J]. Materials Review, 2009, 23(7): 44−49.

[19] SOBOLEVA E N, YURITSYN N S, UGOLKOV V L. Kinetics of crystal nucleation of $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2$-based solid solutions in glasses of the Na_2SiO_3-$CaSiO_3$ pseudobinary join [J]. Glass Physics and Chemistry, 2004, 30(6): 481−486.

[20] RODRIGUES A M, NIITSU G T, ZANOTTO D. Crystallization kinetics of $1Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2$ glass monitored by electrical conductivity measurements [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 2237−2243.

(编辑　何学锋)