

文章编号: 1000-324X(2003)01-0039-06

掺杂 CuCl 钠硼硅玻璃的溶胶 - 凝胶方法制备 及非线性光学性质

向卫东^{1,2}

(1. 温州大学应用技术学院, 温州 325027; 2. 大连轻工业学院材料系, 大连 116001)

摘 要: 采用 sol-gel 方法以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃为基体, 采用不同浓度的盐酸溶液为 CuCl 的先驱体溶剂, 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内烧成了掺杂 CuCl 的钠硼硅玻璃, 详细地研究了氯化亚铜的浓度及其先驱体溶剂对溶胶 - 凝胶及玻璃性质的影响, 讨论了 CuCl 在钠硼硅干胶中的生成机制, 研究了烧结条件对干胶转变成玻璃性质的影响, 并研究了这种材料的光学性质, 首次报道了掺杂 CuCl 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃在 $1.33\mu\text{m}$ 处的三阶非线性折射率, $n_2=3.3\times 10^{-20}\text{m}^2/\text{W}$.

关 键 词: 溶胶 - 凝胶; 氯化亚铜; 钠硼硅玻璃; 三阶非线性折射率 n_2

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 半导体掺杂量子点玻璃材料的光学与非线性光学性质的研究已经引起了人们极大的兴趣. 人们已对 CuCl 在溶胶、聚合物、晶体 (如 NaCl 和 MgO 等) 及玻璃中的光学性质进行了详细的研究^[1~3]. 人们已经很清楚, 分散于玻璃基质中的半导体微晶主要是三维限域的, 玻璃基体实际上起了一个深的限域势阱的作用, 其所导致的较大光学非线性使得这些材料在许多领域具有重要的应用前景, 如光计算, 光学信号处理及光开关等领域.

掺杂 CuCl 微晶的量子点玻璃材料是比较典型的非均质非线性光学玻璃材料之一. 可借助各种光谱手段来研究这种材料的光学性质^[4~6]. 人们对采用磁控溅射和熔制法制备的掺杂 CuCl 玻璃的光学及非线性光学性质的研究已逐渐系统深入, 但仍然没有弄清楚不同的基体材料对掺杂 CuCl 的结构形态、量子限域效应以及光学非线性效应的影响^[7]. 采用 sol-gel 方法成功地制备掺杂 CuCl 微晶玻璃并系统研究其光学性质和非线性光学性质的报道并不多. M.Nagami^[1] 等虽已采用 sol-gel 方法在 SiO_2 基质玻璃中成功地掺杂了 CuCl 微晶, 但缺少有关三阶非线性光学性质方面的报道, 另外, 其引入 CuCl 的先驱体溶剂是 CH_3CN , CH_3CN 的毒性很大, 使这种材料的制备方法难以实用.

针对上述问题, 本文采用 sol-gel 方法以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃为基体, 采用盐酸溶液为 CuCl 的先驱体溶剂, 探讨在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内制备掺杂 CuCl 的钠硼硅玻璃的可能性, 详细地研究了合成条件对溶胶 - 凝胶过程及干胶转变成玻璃性质的影响, 探索了

收稿日期: 2002-01-09, 收到修改稿日期: 2002-01-24

基金项目: 英国皇家学会皇家奖学金; 辽宁省教委攀登计划 (20061018); 大连市回国留学基金 (20011223)

作者简介: 向卫东 (1962-), 男, 博士, 教授. E-mail: Weidongxiang@yahoo.com.cn

这种材料的发光性质,测得了这种材料在 $1.33\mu\text{m}$ 处的三阶非线性折射率.

2 实验

2.1 胶体的制备

采用正硅酸乙酯、硼酸、乙醇钠为先驱体,分别采用乙醇、乙二醇甲醚、乙醇为上述先驱体的溶剂,采用盐酸溶液为催化剂,采用不同浓度的盐酸溶液为 CuCl 的先驱体溶剂,引入的各种化学试剂的摩尔比为:
 $\text{Si}(\text{OET})_4:\text{HOET}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{NaOET}:\text{CuCl}=1:2:2:0.0027:0.69:0.18:X$, $X=0.005\sim 0.05$. 掺杂 CuCl 钠硼硅玻璃的制备工艺如图 1 所示.

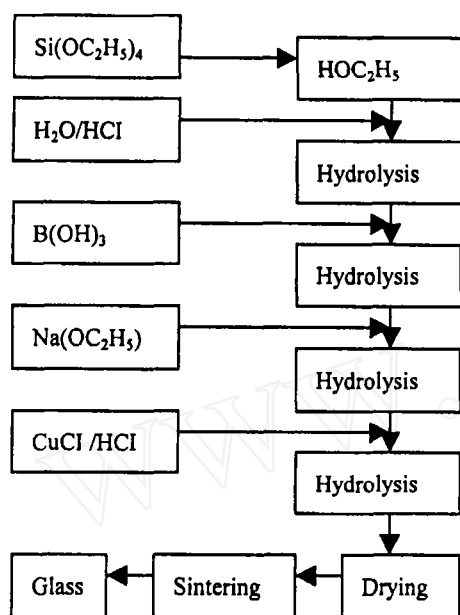


图 1 溶胶-凝胶法制备掺杂 CuCl 的钠硼硅系统玻璃工艺流程

Fig. 1 sol-gel process for CuCl -doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass

2.2 玻璃的制备

将掺杂 CuCl 的钠硼硅溶胶采用高温热饱和方法干燥成干凝胶后,以不同的工艺条件烧结这种干燥的凝胶,以达到制备较佳性能玻璃的目的.

2.3 光谱测试

光致发光光谱测量是利用 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 激光器的三倍频激光 355nm 做激发光源完成的,激光脉宽 10ns ,重复频率 10Hz ,用 SPEX-1430 双光栅光谱仪进行分光,光谱仪的分辨率为 0.15 波数,将 CuCl 掺杂玻璃固定在氦气循环制冷的恒温器中,变温范围 $20\sim 300\text{K}$. 采用 $Z\text{-scan}$ 方法测量了 CuCl 掺杂玻璃的三阶非线性折射率,测试波长为 $1.33\mu\text{m}$.

3 实验结果和讨论

3.1 CuCl 先驱体溶液中盐酸浓度对胶体性质的影响

在制备掺杂 CuCl 钠硼硅系统玻璃时,应首先制备出大块透明的干凝胶,如果干胶易粉化、碎裂,就难以烧制成大块的玻璃.影响干胶质量的因素是很多的,如先驱体的化学组成,催化剂的种类及制备条件等因素,表 1 是 CuCl 先驱体溶液中盐酸的浓度及 CuCl 在凝胶中的含量对凝胶及玻璃性质的影响.

从表 1 可以看出,引入 CuCl 的盐酸溶液对胶体的性质有重要的影响.当在含有 5.2g CuCl 的 100mL 6N 盐酸溶液中引入 1mL 该溶液加入 3.1g 钠硼硅系统溶胶时,得到的干胶极易粉化而难以烧成玻璃,这时, CuCl 在该玻璃中的浓度为 $1.66\text{wt}\%$.当引入 CuCl 浓度为 $0.669\text{wt}\%$ 时,该凝胶能烧成玻璃,但玻璃中存在许多孔状结构,肉眼即可看见,烧成玻璃以后也难以排除这些气孔.当引入 CuCl 的浓度为 $0.236\text{wt}\%$ 时,该干胶烧成的玻璃就无气泡了.相应的玻璃呈淡黄绿色.这说明如果在钠硼硅溶胶中引入 CuCl 先驱体溶液的浓度 $>1.66\text{wt}\%$ 时,相应制备的干凝胶就极易粉化. CuCl 先驱体溶液中盐酸的浓度较高是导致

干胶粉化的另一个原因, 尽管较高的盐酸浓度有利于 CuCl 的溶解. 为了澄清这一问题, 我们采用 100mL 3N 的盐酸溶液配制了含有相同重量的 CuCl 溶液, 结果当 CuCl 的浓度为 0.669wt% 时, 相应的干胶呈淡黄绿色且透明, 烧成的玻璃具有相同的颜色, 并且表面光洁, 无气孔状存在. 这说明盐酸的浓度对干胶的性质有重要影响, 盐酸引入浓度高且量较大时, 导致干胶失透, 相应的玻璃呈现出多孔状结构, 严重时玻璃粉化.

表 1 CuCl 先驱体浓度及其溶剂对 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 干胶和玻璃性质的影响

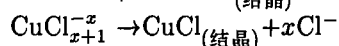
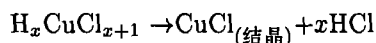
Table 1 Effects of CuCl concentration on the properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ gel and glass

No	CuCl/wt%	Sol		Wet gel	Dry gel	Glass
1	1.655 6NHCl	Clear	Light	Transparent	Light green	Hardly possible to
			yellow green	Light yellow green	Loosen porous Easy pulverization	be sintered into glass block
2	0.669 6NHCl	Clear	Light	Transparent	Light green	Light green
			yellow green	Light yellow green	Porous gel block	Transparent Porous glass
3	0.336 6NHCl	Clear	Light	Transparent	Light green A little	Light yellow green
			yellow green	Light yellow green	pore in gel block	a little pore in glass body
4	0.236 6NHCl	Clear	Light	Transparent	Light yellow green	Light yellow green
			yellow green	Light yellow green	Transparent Gel block	Glass block
5	0.669 3NHCl	Clear	Light	Transparent	Light yellow green	Light yellow green
			yellow green	Light yellow green	Transparent Gel block	Glass block
6	0.188 3NHCl	Clear	Light	Transparent	Light yellow green	Light yellow green
			yellow green	Light yellow green	Transparent Gel block	Glass block

3.2 CuCl 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 干胶中生成机制

采用 sol-gel 方法制备掺杂 CuCl 玻璃的一个关键技术问题就是很难找到 CuCl 的先驱体溶剂, M.Nagami 等采用 CH_3CN 氰甲烷等剧毒物质作为 CuCl 的先驱体溶剂已成功地制备了掺杂有 CuCl 的 SiO_2 玻璃. 但是, 由于 CH_3CN 属剧毒品, 这样就大大地限制了这种方法应用的可能性. CuCl 是易氧化且难溶于水的物质, 25°C 时 $\lg k_{sp}$ 为 -4.49, 它能与盐酸和过量的氯离子形成络合物离子而增加其溶解度, 并增加了其抗氧化的能力, 其络合物的主要形式为 HCuCl_2 , HCuCl_3 和 H_3CuCl_4 等. 将此络合物溶液引入到含有一定量水分的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 溶胶中, 在溶胶向凝胶和玻璃的转变过程中, 随着温度的升高, 脱水 and 缩聚反应的进行, 就可利用脱水过程中产生的水使其进一步稀释, 同时通过加热而使络合物分离成 CuCl, 形成晶核, 然后通过 CuCl 络合溶液在凝胶中缓慢扩散, 晶体生长即可进行, 而达到制备 CuCl 微晶的目的.

生长反应式:



$x=1, 2, 3.$

上述反应在干胶制备过程中即可发生. 将上述在干胶中生成的 $CuCl$ 通过烧结过程使凝胶转变成玻璃的同时而使 $CuCl$ 微晶形成并均匀分布在玻璃基质中.

3.3 烧结条件对干胶转变成玻璃性质的影响

烧结条件对含有 $CuCl$ 的 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系统干凝胶向玻璃的转变具有重要的影响, 表 2 是烧结条件与最终烧成玻璃性质之间的关系. 在石英管式炉中不通氧气的情况下很难烧成透明的玻璃. 但是在通氧气的情况下又易使氧化亚铜氧化而使 Cu^{+1} 向 Cu^{2+} 离子转变而达不到制备 $CuCl$ 掺杂玻璃的目的. 而在马弗炉中则比较容易烧成淡黄绿色透明的玻璃. 这主要是在适当烧结条件下, 在多孔耐火材料的马弗炉中, 由于含有 $CuCl$ 的 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 干胶中有机溶剂及脱水脱醇的产物挥发或碳化后易被多孔耐火材料吸附而易使样品透明, 但这还主要取决于升温速率, 保温时间及烧结温度等因素, 如果升温速度太快, 则干胶体内有机物等来不及挥发而易残留在玻璃体内而使玻璃失透, 一般而言, 当升温速率 $>30^\circ C/h$ 时, 烧成的玻璃就容易失透而很难烧成均匀透明的玻璃, 详细情况见表 2.

表 2 热处理条件对含 $CuCl/Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 干胶烧成玻璃性质的影响

Table 2 Effects of heat-treatment on the properties of $CuCl$ doped $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ glass

No	$CuCl/wt\%$	Heat-treatment	Muffle	Tube furnace			
S1	0.336 (6N HCl)	20~200°C 5°C/h	Pistachio glass	Pistachio glass			
		600°C 10°C/h 24h	Transparent A little pore	Bad transparency			
S2	0.336 (3N HCl)	350°C 33h 10°C/h	Pistachio glass	Black Glass Opacity			
		550°C 36h	Transparent				
S3	0.669 (6N HCl)	600°C 15°C/h	Pistachio glass	Black Glass Opacity			
		600°C 24h	Transparent				
S4	0.236 (6N HCl)	600°C 30°C/h	Blue grey	Black Glass Opacity			
		600°C 24h	A little pore				
S5	0.669 (3N HCl)	600°C 15°C/h	Pistachio glass	Black Glass Opacity			
		600°C 24h	Transparent				
S6	0.669 (6N HCl)	600°C 30°C/h	Blue grey	Grey Black Glass Opacity			
		600°C 24h	Porous glass				

3.4 含有 $CuCl$ 钠硼硅系统玻璃的光学性质

图 2 是含 0.669wt% $CuCl$ (6NHCl) $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 干胶在 $600^\circ C \times 24h \times 15^\circ C/h$ 条件下烧成玻璃后在 70K 下测得的发光光谱. 该图是典型的 $CuCl$ 的特征发光谱线^[2~3], 位于 $26125cm^{-1}$ 波数的发光峰可归因于 Z_3 激子的发光峰, 说明 $CuCl$ 存在于 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系统玻璃中. 虽然这个样品呈现出了典型的 $CuCl$ 微晶的发光谱线的特征, 但是, 这个样品由于采用先驱体溶液的盐酸浓度较高, 而使烧成的玻璃表面存在肉眼可见的孔, 这使得玻璃的光学透过率等性质受到了影响, 还易造成光散射, 在光学器件中难于应用.

图 3 是含 0.336wt% $CuCl$ 的 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 干胶以 $10^\circ C/h$ 的升温速率在 $350^\circ C$ 保温 33h 后又以 $10^\circ C/h$ 的升温速率在 $550^\circ C$ 保温 36h 后烧成的玻璃在 70K 下测得的发光光谱. 这

是典型的 CuCl 微晶的低温发光光谱, 位于 26200cm^{-1} 波数的发光峰可归因于 Z_3 激子的发光峰. 发光光谱采用 Spex-1403 双光栅光谱仪测得的, 仪器的分辨率为 0.15 波数, 采用 Nd/YAG $1.06\mu\text{m}$ 激光的三倍频光 355nm 激发光为探测光. 低温发光光谱有两个发光峰, 主要产生于 CuCl 微晶的两个自旋轨道上价带的激子发光. 图 3 表明 CuCl 确实存在于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中.

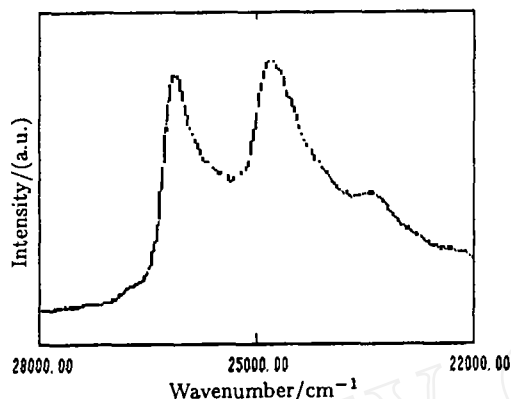


图 2 含 0.669wt% CuCl (6NHCl) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 干胶在 $600^\circ\text{C}/24\text{h}/15^\circ\text{C}/\text{h}$ 条件下烧成玻璃后在 70K 下测得的发光光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of 0.669wt% CuCl-doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass

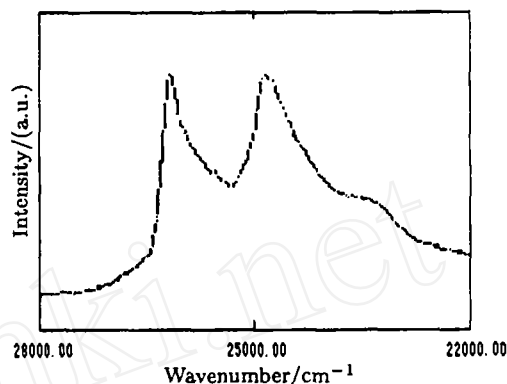


图 3 含 0.336wt% CuCl (3NHCl) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 干胶在 $350^\circ\text{C}, 33\text{h}, 10^\circ\text{C}/\text{h}; 550^\circ\text{C}, 36\text{h}, 10^\circ\text{C}/\text{h}$ 条件下烧成玻璃后在 70K 下测得的发光光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of 0.336wt% CuCl-doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass

利用 Ekimov^[4~5] 等提出的微晶半径和激子能量的近似关系, 结合发光光谱, 可以在发光光谱中找出 Z_3 激子能量的位置, 近似计算出 CuCl 微晶的平均半径, 用公式:

$$E_{\text{qd}} = E_{\text{bulk}} + h^2/8MR^2 \quad (1)$$

式中 E_{qd} 是 CuCl 微晶中 Z_3 的激子能量. E_{bulk} 是大尺寸 CuCl 晶体的 Z_3 激子能量. M 是平移质量, $M = 1.9M_e$ (M_e 是电子质量), R 是 CuCl 微晶的平均半径, 可以利用 λ 来表示 CuCl 微晶的平均半径 R , 假设 CuCl 微晶近似为球形, 则上式简化为^[6]:

$$R = 0.1263(\lambda_{\text{qd}}^{-1} - \lambda_{\text{bulk}}^{-1})^{-1/2} \quad (2)$$

上式中 R 的单位为 \AA , λ 的单位为 nm, 大尺寸 CuCl 晶体的 Z_3 激子能量的峰值位置 $\lambda_{\text{bulk}} = 384.7\text{nm}$. 由发光光谱中 Z_3 激子能量的位置, 近似计算出 CuCl 微晶的平均半径如表 3 所示.

表 3 CuCl 微晶的平均半径

Table 3 Average radius of CuCl microcrystalline

No.	Concentration	Z_3 Peak position/nm	Average radius of CuCl/nm
1(S2)	0.336%wt CuCL (Fig.3)	381.67	2.8
2(S3)	0.669%wt CuCL (Fig.2)	382.77	3.5

由表 3 可以看出: 样品 S3 中引入 CuCl 的浓度比样品 S2 高一些, 相应生成的 CuCl 微晶的平均半径也稍大一些, 尽管这两种样品由于凝胶向玻璃转变的烧结条件不完全一样.

3.5 含有 CuCl 钠硼硅系统玻璃的三阶非线性光学性质

对掺杂有 0.336wt% CuCl 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃样品 (S2) 在 $1.33\mu\text{m}$ 处进行 Z-scan 分析, 结果表明该样品呈现了三阶非线性光学效应, 在 $1.33\mu\text{m}$ 处测得的三阶非线性折射率, $n_2=3.3\times 10^{-20}\text{m}^2/\text{W}$. 目前尚未见有关采用 sol-gel 方法制备的掺杂有 CuCl 微晶的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃在 $1.33\mu\text{m}$ 处的三阶非线性折射率的报道. 与其它玻璃材料相比, n_2 值还是比较低的, 其可能的原因如下: (1) CuCl 掺杂的浓度较低; (2) CuCl 颗粒的单分散性还未达到理想的分布状态; (3) 玻璃中尚含有少量残留物及不均匀物如小气孔等, 这些不均匀物有光散射和吸收作用, 使测量的三阶非线性折射率的光信号偏小.

4 结论

采用 sol-gel 方法利用盐酸溶液为引入 CuCl 的先驱体溶剂成功地制备了掺杂有 CuCl 微晶的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃. 当采用浓度 $\leq 3\text{N}$ 的盐酸为 CuCl 先驱体溶剂时, 可制备块状光学质量的掺有 CuCl 微晶的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃, 首次报道了掺杂 CuCl 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃在 $1.33\mu\text{m}$ 处的三阶非线性折射率, $n_2=3.3\times 10^{-20}\text{m}^2/\text{W}$.

参考文献

- [1] Mogami M, Zhu Yi Qing, Tohyama Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (1): 238-240.
- [2] Masumoto Y. *Journal. of Luminescence*, 1994, **60&61**: 256-261.
- [3] Hasuo M, Nagasawa N, Itoh T. *Journal of Luminescence*, 1994, **60&61**: 758-761.
- [4] Ekimov A I, Efros All, Onushchenko A A. *Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals solid State Communication*, 1985, **56** (11): 921-924.
- [5] Ekimov A I, Efros All, Onushchenko A A. *Sov. Phys. Semicond.* 1982, **16**: 775-778.
- [6] Ruller J A, Dutt D A, William G M, et al. *SPIEL*. 1990, **1327**: 145-150.
- [7] Nasu H, Yamamoto T, Iwano T. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 1998, **106** (10): 1037-1093.

Non-linear Optical Property and Sol-gel Preparation of CuCl-doped Sodium Borosilicate Glasses

XIANG-Wei-Dong^{1,2}

(1. College of Applied Technology Wenzhou University, Wenzhou 325027, China; 2. Department of Materials Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116001, China)

Abstract: The transparent stiff sodium borosilicate gels containing CuCl were synthesized by using tetraethyl orthosilicate/ethanol, boric acid/ethanol, sodium ethoxide/ethanol, CuCl/HCl as precursors. The CuCl-doped glasses were prepared by densification of the stiff gels at $500\sim 600^\circ\text{C}$. The effects of the concentration of CuCl and the chlorhydric acid on the sol, gel and glass were investigated, and the preparation mechanism of CuCl-doped sodium borosilicate glasses were discussed also. The photoluminescence properties of the glasses were studied. The third order nonlinear refractive index of such glasses were characterized by Z-scan method at $1.33\mu\text{m}$, and n_2 measured was $3.3\times 10^{-20}\text{m}^2/\text{W}$.

Key words CuCl; sol-gel; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass; third order nonlinear refractive index