

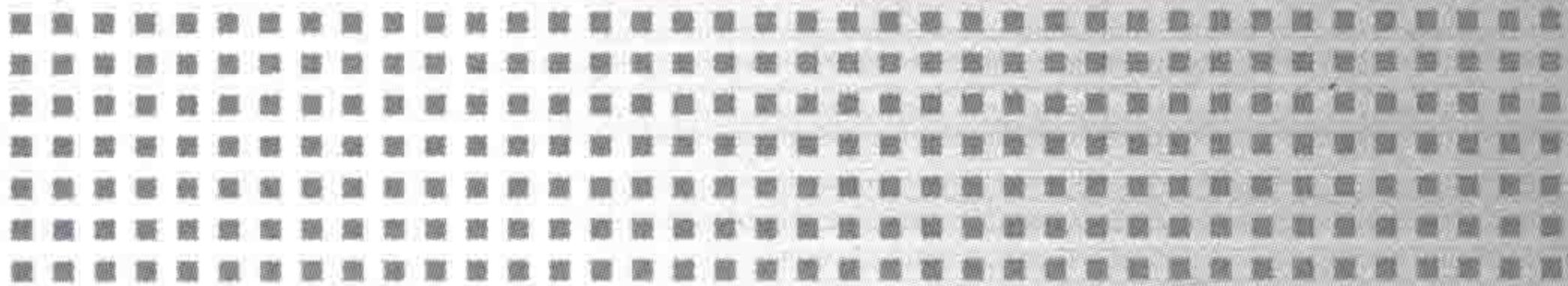
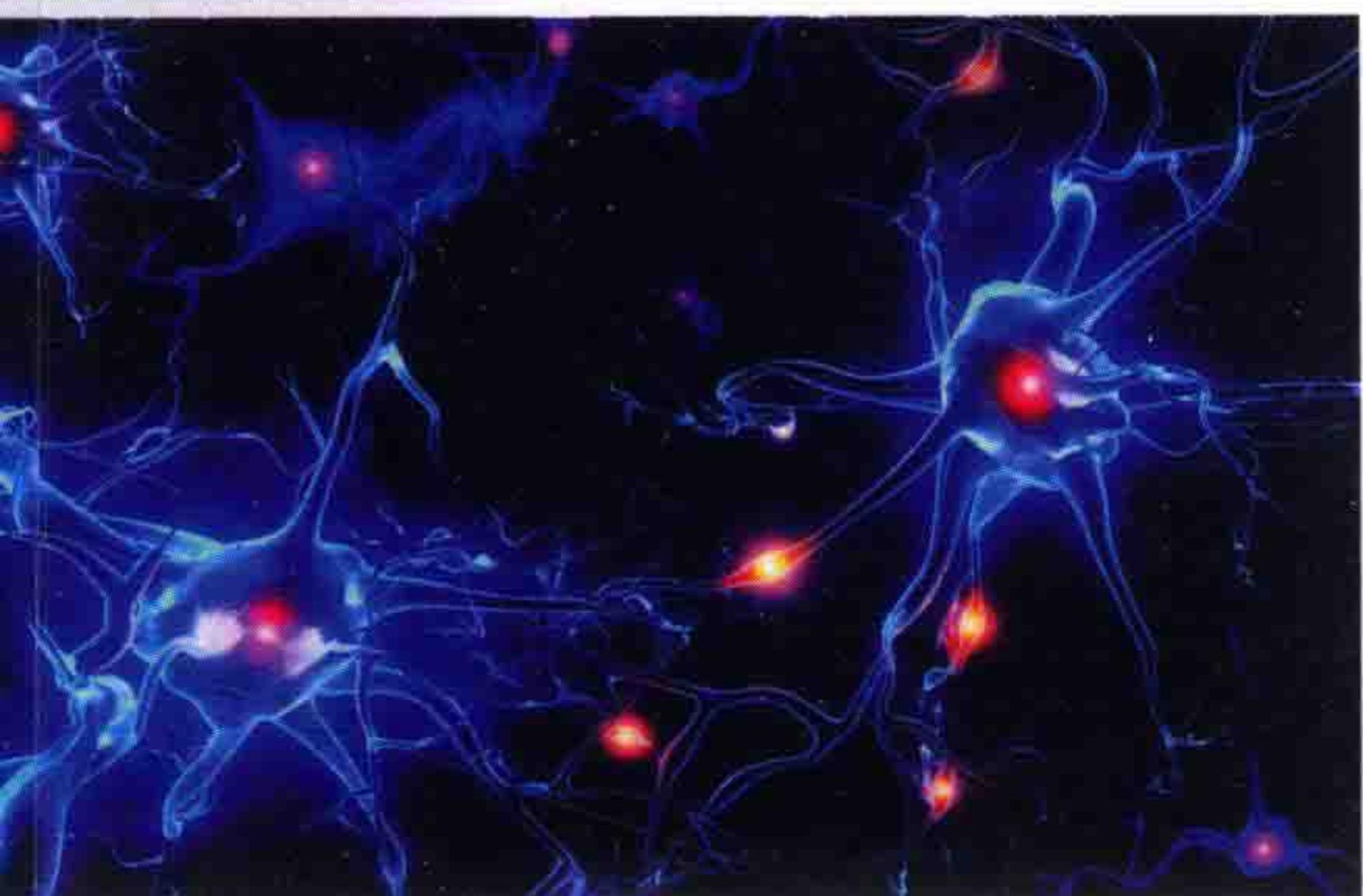


湖北省学术著作出版专项资金资助项目
新材料科学与技术丛书



稀土配合物掺杂凝胶玻璃的 制备及其结构与性能的研究

XITU PEIHEWU CHANZA NINGJIAO BOLI DE
ZHIBEI JIQI JIE GOU YU
XINGNENG DE YANJIU



肖 静 ◎著

湖北省学术著作出版专项资金资助项目
新材料科学与技术丛书

稀土配合物掺杂凝胶玻璃的 制备及其结构与性能的研究

肖 静 著

武汉理工大学出版社
· 武 汉 ·

图书在版编目(CIP)数据

稀土配合物掺杂凝胶玻璃的制备及其结构与性能的研究/肖静著. — 武汉:武汉理工大学出版社, 2017. 9

ISBN 978 - 7 - 5629 - 5572 - 6

I. ①稀… II. ①肖… III. ①稀土族-研究 IV. ①O614. 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 170377 号

项目负责人:陈军东

责任校对:张明华

出版发行:武汉理工大学出版社

邮编:430070

网址:<http://www.wutp.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:荆州市鸿盛印务有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:7.5

字 数:111 千字

版 次:2017 年 9 月第 1 版

印 次:2017 年 9 月第 1 次印刷

定 价:50.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87785758 87384729 87165708(传真)

责任编辑:刘 凯

封面设计:匠心文化

前　　言

稀土有机配合物具有良好的荧光性能,这是由于稀土元素具有特殊的电子结构以及有机配体强的光吸收特性,有机配体吸收的能量可以转移给稀土离子,增强稀土离子的光发射,但稀土有机配合物的热稳定性、光化学稳定性和重复性差等缺点限制了其实际应用。利用溶胶-凝胶技术将稀土有机配合物引入到具有较好机械性能及较高化学稳定性的 SiO_2 基质中,可使有机活性组分性能得到充分发挥,制备出兼具有机、无机材料性能的复合材料。但是许多稀土有机配合物或难溶于溶胶-凝胶先驱液,或产生化学分解,难以掺入凝胶玻璃。而采用原位合成工艺,可实现稀土有机配合物在凝胶玻璃中的均匀掺入。

本书选取了两种荧光性能较强的稀土元素铕和铽。在溶胶-凝胶工艺基础上,采用原位合成方法,制备了一系列稀土有机配合物掺杂的凝胶玻璃。应用 TG-DSC、红外光谱、XRD、荧光光谱、SEM 等分析手段,系统研究了不同的配位体、不同的协同体对凝胶玻璃荧光性能及热稳定性能的影响;研究了无机基质组分、各种有机改性剂及热处理温度对凝胶玻璃结构及性能的影响。本书还合成了相应的几种稀土三元配合物,并对它们进行了一系列分析测试,以便于与凝胶玻璃中原位合成的稀土配合物的相关性能进行对比与研究。

结果表明,在 SiO_2 凝胶玻璃中,与 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级较匹配并使其荧光性能增强的有机配体为噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)和苯甲酰三氟丙酮(BTA),苯甲酸(HBA)也对荧光性能增强有一定的作用;与 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级较匹配并使其荧光性能增强的有机配体为 HBA、BTA 和乙酰丙酮(acac)。1,10-菲咯啉(phen)能使两种稀土离子的荧光性能都大幅增强,是一种较有效的增强配合物荧光性能的协同体。

在凝胶玻璃基质中掺入适量的 Al_2O_3 后,凝胶玻璃的荧光性能得到一

定程度增强。对于掺 $\text{Eu}(\text{HBA})_3\text{phen}$ 体系,当 Al_2O_3 相对于 SiO_2 的物质的量比为 4% 时,能获得最强的荧光性能。而当凝胶玻璃基质中掺入 B_2O_3 时,凝胶玻璃的荧光反而减弱。

基质中有机改性剂的引入能使凝胶玻璃结构致密,但同时凝胶玻璃的耐热性降低。对于甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和乙烯基三乙氧基硅烷(VTES),由于引入了憎水的有机基团,凝胶玻璃的荧光性能有一定程度的增强,但其引入量不能超过 50%,否则凝胶玻璃易失透。而 γ -缩水甘油氧基三甲氧基硅烷(GPTMS)能使凝胶玻璃的弹性和韧性大幅增强,但由于 GPTMS 复杂的有机基团的双重作用,对于不同的稀土配合物掺杂体系,它对荧光性能的作用却不同:使荧光最强的 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 掺杂凝胶玻璃体系的荧光大幅增强,但对荧光较弱的 $\text{Eu}(\text{HBA})_3\text{phen}$ 掺杂凝胶玻璃体系的荧光起猝灭作用,而对于其他几种荧光强度居中的稀土配合物掺杂凝胶玻璃体系,合适含量的 GPTMS(40%~60%)会使体系荧光增强。

通过综合比较不同稀土配合物掺杂凝胶玻璃体系的荧光性能和热稳定性能,获得各种性能都较好的配方:对于含铕离子体系,其配方为 50%GPTMS-50%TEOS(Eu-TTA-phen),其中 Eu 离子的名义浓度为 0.035%;而对于含铽离子体系,其配方为 50%GPTMS-50%TEOS(Tb-HBA-phen),其中 Tb 离子的名义浓度为 0.35%。

以上经优化的有机改性配方的样品中若不再掺入 Al_2O_3 ,样品在室温时可产生很强的荧光,但随着热处理温度的升高,其荧光急剧减弱,说明其热稳定性较差。当样品中掺入适量的 Al_2O_3 后,样品在室温时的荧光均不强,但随着热处理温度的升高,样品的荧光性能逐渐增强,并且在相同的温度下具有比未掺 Al_2O_3 样品强的荧光性能。 Al^{3+} 对稀土离子发射峰的位置没有明显的影响,但它能使稀土离子及原位合成的配合物在较高温度保持相对稳定,提高了凝胶玻璃的热稳定性和荧光强度。对于含铕体系,适宜的 Al_2O_3 的含量为 0.5%;对于含铽体系,适宜的 Al_2O_3 的含量为 2%。

在制备和使用含稀土离子的凝胶玻璃时,要根据实际需要选用适宜的配方。若只要求样品在常温下具有较好的柔韧性及荧光性能,则基质材料选取 50%GPTMS-50% SiO_2 凝胶玻璃为宜;若需样品在较高温度具

有较好的荧光性能，则需在基质中掺入适量的 Al_2O_3 。

通过上述各种因素对凝胶玻璃性能的影响规律的研究，可望制得具有较好柔韧性、热稳定性和荧光性能的凝胶玻璃，为稀土配合物掺杂凝胶玻璃的实用化提供一定的依据。

肖　静

2017 年 5 月

目 录

1 绪论	1
1.1 稀土离子的光谱理论及稀土发光材料的研究进展	1
1.2 稀土有机配合物的光谱理论及其发光特性	3
1.3 有机/无机复合光功能材料的研究进展	8
1.4 国内外研究现状分析	13
1.5 研究工作的提出	16
2 稀土配合物掺杂种类对凝胶玻璃的结构及性能的影响	18
2.1 体系的选择	18
2.2 稀土三元配合物的合成及其性能研究	21
2.3 凝胶中稀土配合物的原位合成	26
2.4 讨论	43
2.5 小结	47
3 无机基质对稀土配合物掺杂凝胶玻璃结构及性能的影响	48
3.1 Al_2O_3 对稀土有机配合物掺杂凝胶玻璃结构及性能的影响	48
3.2 B_2O_3 对稀土配合物掺杂凝胶玻璃结构及性能的影响	57
3.3 小结	63
4 有机改性剂对含稀土配合物的凝胶玻璃结构及其性能的影响	64
4.1 有机改性的提出	64
4.2 荧光强的 Eu-TTA-phen 掺杂体系有机改性剂的选择	66
4.3 另外四种荧光较强的稀土配合物掺杂凝胶体系有机改性剂 的选择	76

4.4 荧光较弱的 Eu-HBA-phen 掺杂体系有机改性剂的选择	79
4.5 最佳稀土有机配合物的掺入量	80
4.6 热处理温度对凝胶体系结构及性能的影响	83
4.7 各有机改性剂的作用机理的探讨	83
4.8 小结	85
5 含铕及铽体系凝胶玻璃的优化	86
5.1 样品的制备	86
5.2 荧光光谱分析	87
5.3 凝胶结构分析	91
5.4 小结	93
6 结论	94
参考文献	96
附录 书中所用有机物索引	108
致谢	109

1 绪 论

1.1 稀土离子的光谱理论及稀土发光材料的研究进展

1.1.1 稀土离子的电子结构

稀土元素具有特殊的电子层结构,它们具有未充满的4f壳层和4f电子被外层的 $5s^25p^6$ 电子屏蔽的特性^[1]。一些稀土离子基于f-f电子层的跃迁具有尖锐的发射峰,可以将吸收到的能量以光的形式发出,使稀土离子具有极其复杂的类线性的光谱。

对于电荷为 $+ze$ 的原子核和n个电子组成的体系,在考虑电子之间的库仑斥力后,体系状态要发生变化,能量发生分裂,其表达式为:

$$E = E^0 + \Delta E_i^{(1)} \quad (1.1)$$

其中 E^0 为未微扰简并态的能量, $\Delta E_i^{(1)}$ 是微扰后的能量修正值,它取决于该状态的总轨道角动量量子数L和电子总自旋角动量量子数S,用光谱项 ^{2S+1}L 来标记,L的数值用S、P等大写字母来表示,对应关系如下:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbol	S	P	D	F	G	H	I	K	L

$2S+1$ 为光谱项的多重性,它放在L的左上角,当 $L \geq S$ 时,它表示一个光谱项包含的光谱支项的数目;当 $L < S$ 时,一个光谱项则有 $2L+1$ 个光谱支项。给定组态的情况下,上述未微扰简并态的能量 E^0 是相同的,微扰以后的能量修正值 $\Delta E_i^{(1)}$ 有不同值,即有不同的光谱项,同一光谱项的状态仍保持简并。

当电子的自旋-轨道耦合作用进一步对体系微扰时,以光谱项标志的能量产生变化,可以将简并态进一步分裂为 $2S+1$ 或 $2L+1$ 个不同能位,

体系的能量表达式为：

$$E = E^0 + \Delta E_i^{(1)} + \Delta E_i^{(2)} \quad (1.2)$$

$\Delta E_i^{(2)}$ 为电子的自旋-轨道耦合作用微扰后的能量修正值,它是光谱支项标志。光谱支项表示为 $^{2S+1}L_J$,右下角的 J 为总角动量量子数。

同一谱项的各支谱项仍保持简并,能级的简并度与 4fⁿ 轨道中的电子数 n 的奇偶性有关。当 n 为偶数时(即 J 为正整数),每个态是 2J+1 度简并,在晶场的作用下,取决于晶场的对称性,可劈裂为 2J+1 个能级,即所谓的 Stark 劈裂。当 n 为奇数时,每个态是 $\frac{2J+1}{2}$ 度二重简并,在外磁场的作用下,可劈裂为 $\frac{2J+1}{2}$ 个二重能级,称为 Kremers 劈裂^[2]。

1.1.2 稀土离子的电子跃迁

大部分三价镧系离子的吸收光谱和发射光谱主要发生在内层的 4f 电子之间的跃迁,f-f 跃迁主要有电偶极、磁偶极,甚至电多极辐射^[3]。f 组态的轨道量子数 l=3,f-f 跃迁不涉及宇称的改变,即 Δl=0,按照电偶极跃迁的选择规则:Δl=±1,ΔS=0,|ΔL| 和 |ΔJ|≤21,f-f 跃迁是宇称禁戒的,但实际上可观察到这些跃迁所产生的光谱。由于晶场势能的展开式中奇宇称项或晶格振动使相反宇称的 4fⁿ⁻¹5d 和 4fⁿ⁻¹n'g 组态混入 4fⁿ 组态中,宇称选择规则就可能部分被解除,电偶极跃迁成为可能,这种跃迁称为诱导电偶极跃迁或强迫电偶极跃迁。它的跃迁强度比宇称规则允许的 f-d 电偶极跃迁弱,但比 fⁿ 组态内的磁偶极跃迁强 1~2 个数量级。按照磁偶极跃迁的选择规则,f-f 之间的磁偶极跃迁是宇称允许的,但只有基态光谱项的 J 能级之间的跃迁才不是禁戒的。实际上,由于镧系离子中存在较强的自旋-轨道耦合,按 L 和 S 的选择规则不再是很严格的,因而可观察到其他能级之间的磁偶极跃迁。

稀土离子除 f-f 跃迁外,还存在 f-d 跃迁和电子从配体填满的分子轨道迁移至稀土离子内部的部分填充的 4f 壳层而产生的宽带电荷迁移带。

1.1.3 稀土的荧光材料及其应用

稀土化合物作为一类有希望的荧光材料,已获得实际应用。在荧光

材料中,稀土离子既可作为基质的组成部分,亦可作为激活离子。 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} 的化合物可作为荧光材料中的基质,因为它们在可见光区和紫外光区无吸收; Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等离子由于具有较强的荧光性能,可作为激活离子。稀土元素已是荧光材料的重要组成部分。

稀土离子的荧光材料已用于彩色电视显像管、荧光灯、X-光增感屏等器件中,它们的组成和实际用途归集成表 1-1。

表 1-1 稀土荧光材料

荧光材料的组成	激发光源	发光颜色	用途
$\text{YVO}_4\text{-Eu}^{3+}$	紫外线	红	高压水银灯
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$	电子射线	红	彩色电视显像管
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S-Eu}^{3+}$	电子射线	红	彩色电视显像管
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Eu}^{3+}$	紫外线		照相复制用灯
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Ce}^{3+}$	电子射线		彩色电视信号的飞点扫描器
$\text{LaF}_3\text{-Yb}_2\text{Er}^{3+}$	红外线	绿	固体指示装置(上转换材料)
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Dy}^{3+}$	电子射线	白	雷达显像管
BaFCl-Eu^{3+}	X-射线		X-光增感屏
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Tb}^{3+}$	X-射线		X-光增感屏

1.2 稀土有机配合物的光谱理论及其发光特性

1.2.1 稀土有机配合物的发光机制

由于受到宇称禁戒的束缚,稀土离子在紫外-可见光区的吸光系数很小,稀土离子直接被激发而发光的量子效率很低。若稀土有机配合物的有机部分先吸收紫外光后,再通过分子内传能的方式,将能量传给稀土离子的发射能级,将可以极大地提高稀土离子的发光效率^[4-10]。图 1-1 为这一过程的示意图。

配合物荧光的能量跃迁过程,一般可分三步来说明^[3]:

① 先由配体吸收辐射能,从单重的基态 S_0 跃迁至激发态 S_1 ,其激发能可以辐射方式回到基态 S_0 (配体荧光),也可以非辐射方式传递给三重态的激发态 T_1 或 T_2 。

② 三重态的激发能也可以辐射方式失去能量,回到基态(磷光),或以非辐射方式将能量转移给阳离子,图 1-1 中为稀土离子。

③ 处于激发态的阳离子(稀土离子)的能量跃迁也有两种方式,以非辐射方式或辐射方式跃迁到较低能态,再至基态。当以辐射方式从高能态跃迁到较低能态时,就产生荧光。当一些稀土离子的激发态与配体的三重态相当或在三重态以下时,就可能由配体的三重态将能量转移给稀土离子,稀土离子从基态跃迁到激发态,然后处在激发态的离子,以辐射方式跃迁到低能态而发出荧光。

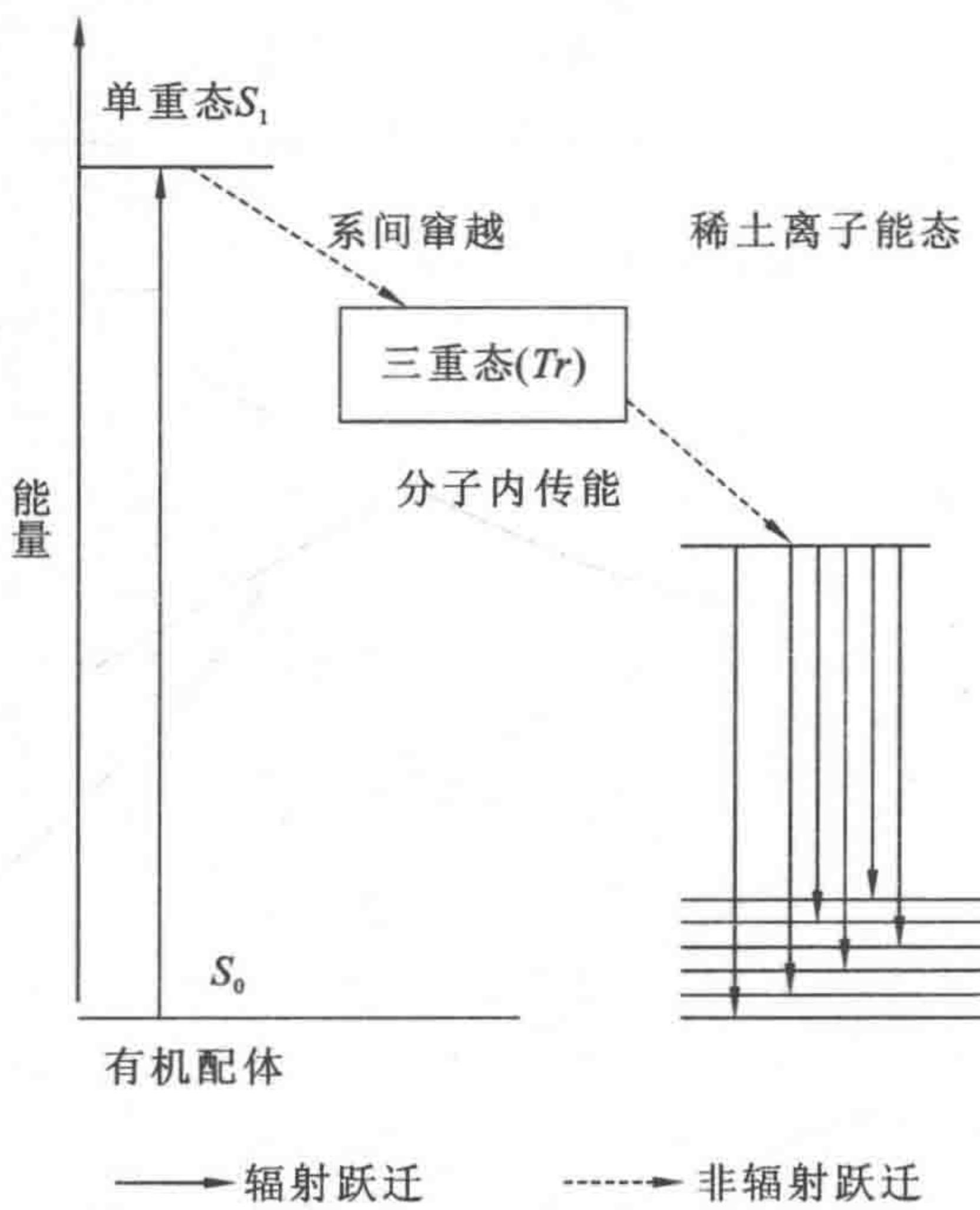


图 1-1 从配体激发态失去能量过程的示意能级图^[3]

根据上述配合物产生荧光的原理,稀土离子(Ⅲ)的荧光性能可分为三类:

(1) Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} 四种元素没有 $4f-4f$ 跃迁,所以它们没有荧光。对于 Gd^{3+} (${}^4\text{f}_7$),它的最低激发态的能量较高(约 32000 cm^{-1}),一般

在所研究的配体的三重态能量以上,不易产生荧光。但在能吸收较高能量的晶格中能观察到 Gd^{3+} 的荧光,这往往是由 Gd^{3+} 的 6P 多重态跃迁到其他稀土离子或基质的基团引起的。

(2) Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 这四个离子的配合物能产生强荧光,它们的激发态往往与配体的三重态相当,能量转移效率较高。

(3) Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 产生弱荧光,这些离子谱项间能量差较小,非辐射可能性提高,致使荧光减弱。

1.2.2 影响稀土配合物发光的因素

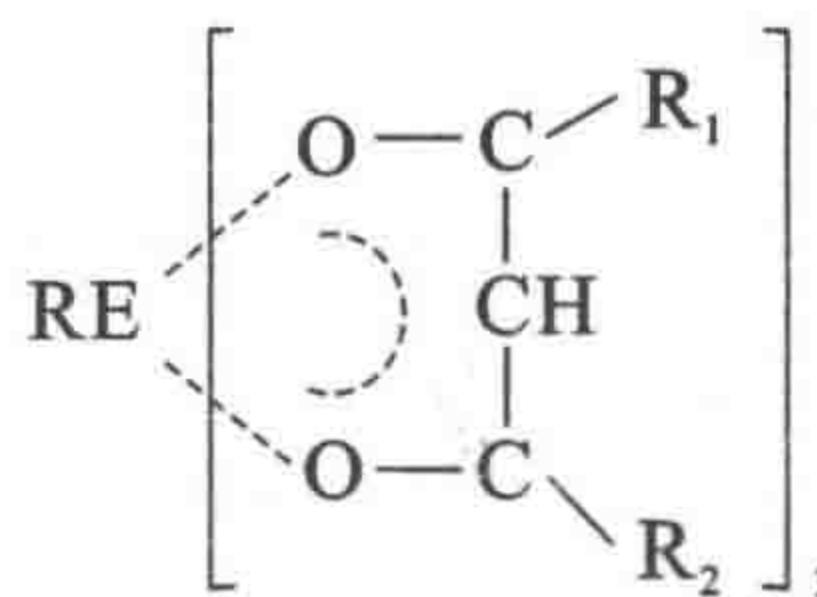
在镧系高效发光配合物中,配体要有效地把激发态能量传递给中心离子,因此对配体的要求包括:(1)配体吸光强度高;(2)配体—金属间能量传递的效率高;(3)发射态具有适当的能量且寿命适中。

杨燕生等人^[11]指出配合物的平面结构有利于能量传递,作为第二配体的邻菲咯啉会使 Eu^{3+} 配合物荧光增强,而使 Tb^{3+} 荧光减弱。他们认为:探明配合物分子中能量传递机制,不仅是研究中不可忽视的步骤,而且有利于新配体、新发光体系的设计发展。因此,着重研究了配合物体系的光物理过程,归纳出以下结论:(1)配体最低三重态能级与稀土离子激发态能级的匹配程度是决定中心稀土离子能否发光的主要因素;(2)配合物结构的平面性和刚性是影响中心离子发光效率高低的重要因素;(3)适宜的第二配体的加入一般导致配合物分子刚性和稳定性增强,因而有利于能量的传递,致使中心离子发光效率增高,但也不能忽视第二配体加入所引起光能的吸收和能量传递过程的竞争;(4)配体的耐热、耐辐射性是决定配合物能否作为材料的必要因素。

人们在几十年的研究及实践中应用最广泛的有以下几种配体^[12]。

(1) β -二酮类

三价稀土 β -二酮配合物发光早在 20 世纪 60 年代就有研究,由于这类配合物中存在着从具有高吸收系数的 β -二酮到 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等离子的高效能量传递,从而有极高的发光效率。它们与镧系离子形成稳定的六元环,直接吸收激发光并有效地传递能量。 β -二酮与稀土离子配合物的通式为:



其中取代基的特性对中心离子的发光有极重要的影响。R₁基团为强电子给予体时发光效率明显提高，并有噻吩>萘>苯的影响次序。R₂基团为—CF₃时敏化效果最强，原因在于F的电负性高，可导致金属—氧键成为离子键。因此一些含—CF₃基团的脂肪烃类β-二酮也可与稀土离子鳌合并发光。几种常用的β-二酮的名称和结构式列于表1-2中。

表 1-2 β-二酮的名称与结构

β-二酮名称 $\text{O} \quad \text{O}$ (R ₁ —C—CH ₂ —C—R ₂)	对应结构	
	R ₁	R ₂
噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)		CF ₃
苯甲酰三氟丙酮(BTA)		CF ₃
二苯甲酰甲烷(DBM)		
乙酰丙酮(acac)	CH ₃	CH ₃

只含β-二酮的配合物在合成时很容易被溶剂水所猝灭，因为3个β-二酮分子占据了中心离子9个配位中心的6个。为此人们引入了适当极性的非水协同剂以取代水的位置，充填剩余的空位，这种协同配位剂应具备如下三个条件：①要满足接受离子的配位数，排斥溶剂进入配位界内，形成新的三元配合物。②要一端为能与金属离子配位的合适原子，另一端为远离金属离子的饱和烃链，形成荧光中心的“绝缘套”。③不应是能量接受体，不会破坏二元配合物的荧光。

通常所用的协同剂有邻菲咯啉(phen)及其衍生物,如4,7-(或5,6-)二甲基-1,10-邻菲咯啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉等。另一种为吡啶类衍生物,如2,2'-联吡啶(bpy)、2,4,6-三甲基吡啶等,以及吡啶类含氧衍生物。

(2) 羧酸类

稀土离子能与生物体内的羧酸及氨基酸分子形成稳定的配合物,这类配合物也具有发光时间长、强度高且稳定的特性。羧酸类的配体一般为芳香羧酸,如邻苯二甲酸等。

(3) 超分子大环类

超分子是指配合物的配体之间通过静电、氢键、分子间力等作用形成了特殊的配体环境,构成一种特殊的大分子结构。穴状镧系超分子配体是这类研究的前沿,大环向多环发展产生穴状配体,即把与金属离子配位的三个或多个配体用适当的方式连接起来,使这些配体围绕中心离子形成大小适中的笼子,这样既可阻止金属离子逃逸出去,配体也会有离解或被置换,从而大大增强了配合物的稳定性。这种结构称为“笼状结构”。

1.2.3 稀土有机配合物的分类和应用

稀土有机配合物发光是无机发光与有机发光、生物发光研究的交叉领域,有着重要的理论研究意义及应用研究价值。它已越来越广泛地应用于工业、农业、医药学及其他高技术产业,而这些应用研究又促进了有机化学及生命科学的研究。

自20世纪40年代初Weissman^[13]发现用近紫外光可以激发某些具有共轭体系的有机配体稀土络合物而发出强荧光以来,稀土荧光络合物的研究一直是一个极其活跃的研究领域,研究的重点多集中在发光机理、测试条件和方法、表面活性剂及敏化试剂、不同配体及共存离子的敏化和猝灭作用的研究。

稀土有机配合物是众多金属有机配合物中重要的一大类。配合物是指由配位键结合的化合物。稀土有机配合物发光体中的金属称为中心金属离子,类似于无机发光体中的激活剂离子。有机部分称为配体(或配位体)。与发光有关的稀土有机配合物有以下划分方法:

(1) 从有机配体种类上划分,有二元及多元配合物;

- (2) 从中心稀土离子数目上划分,有单核、双核及多核配合物;
- (3) 从配位体原子数目上划分,有单齿、双齿及多齿配合物。

近年来作为发光材料,稀土有机配合物显示了极其广阔的应用前景^[14-20]:

- (1) 利用协同离子增强稀土配合物荧光强度的原理,对地矿进行痕量分析;
- (2) 将稀土有机配合物分散到高分子薄膜中以制备荧光转换发光功能农用高分子材料,并应用于发光涂料、透明塑料显示材料及商标防伪等;
- (3) 以稀土离子作为荧光探针测定有机物和生物大分子的结构信息;
- (4) 复杂稀土有机配合物的晶体结构研究;
- (5) 利用稀土有机配合物的荧光强度随温度升高而降低的特性制成温度探针器件;
- (6) 制备成波导材料及器件等。

1.3 有机/无机复合光功能材料的研究进展

近年来,随着信息科学与技术的迅速发展,从微电子发展到光电子,又发展到光子,光子技术的兴起将引起新的产业革命并可能超过电子技术产业。当前,光子技术已经在信息领域得到广泛的应用,信息的探测、传输、存储、显示、运算和处理已由光子和电子共同参与来完成。从电子学到光子学是跨世纪的发展,21世纪可能是光子信息时代。另外,新材料往往是新技术的基础和先导。复合化、智能化、低维化是现代材料科学发展的趋势。通过功能的复合和优化,可以研发出更优质的光功能材料与器件,满足信息与技术科学发展所提出的向高效、低功耗、多功能、高集成、可靠及廉价器件发展的需要。尤其是无机基有机复合光功能材料,在固态可调谐染料激光器、平板显示、非线性光学、光化学烧孔、光致变色等方面都显示了光明的应用前景,是国际材料科学和信息科学研究的一个正在发展的崭新领域,但从总体上说,该领域的研究尚处于起步阶段。

1.3.1 有机/无机复合机理

光功能材料早期的研究集中在无机晶体。无机晶体具有良好的透明性、热稳定性和化学稳定性,但非线性光学系数和光损伤阈值较低,特别

是在无机材料中能够产生大的倍频效应的优质晶体已经找得差不多了。掺半导体微晶玻璃因具有高的非线性极化率、极快的响应速度和优良的双稳态性能而受到人们的重视,但采用传统的固相反应法难以准确控制玻璃组分和半导体微晶组分,材料的性能也有待提高,微观机理方面也存在许多尚待解决的问题。有机分子种类繁多,分子特性强,高分子材料更具有优良的力学性能和加工性能,可以进行分子结构设计,并且由于非共振非线性系数大、超快响应、光损伤阈值高、频宽较宽、吸收少等特点而成为研究的热门,这些都是无机材料所无法比拟的。但有机物也具有熔点低、机械性能和热稳定性以及抗潮解性能和透明性都比较差等缺点,阻碍了它的应用。氧化物玻璃具有良好的光、热、力学性能,有机/无机复合就是把有机物强的光学响应和无机玻璃好的光学、机械性能结合起来,制备具有高效、高强且稳定耐久等综合性能的复合光功能材料,这种材料由于综合了两者的优点而成为目前光功能材料研制工作中的必然趋势,具有很广阔前景^[20-25]。

有机/无机复合形式可以分为以下三种(图 1-2):

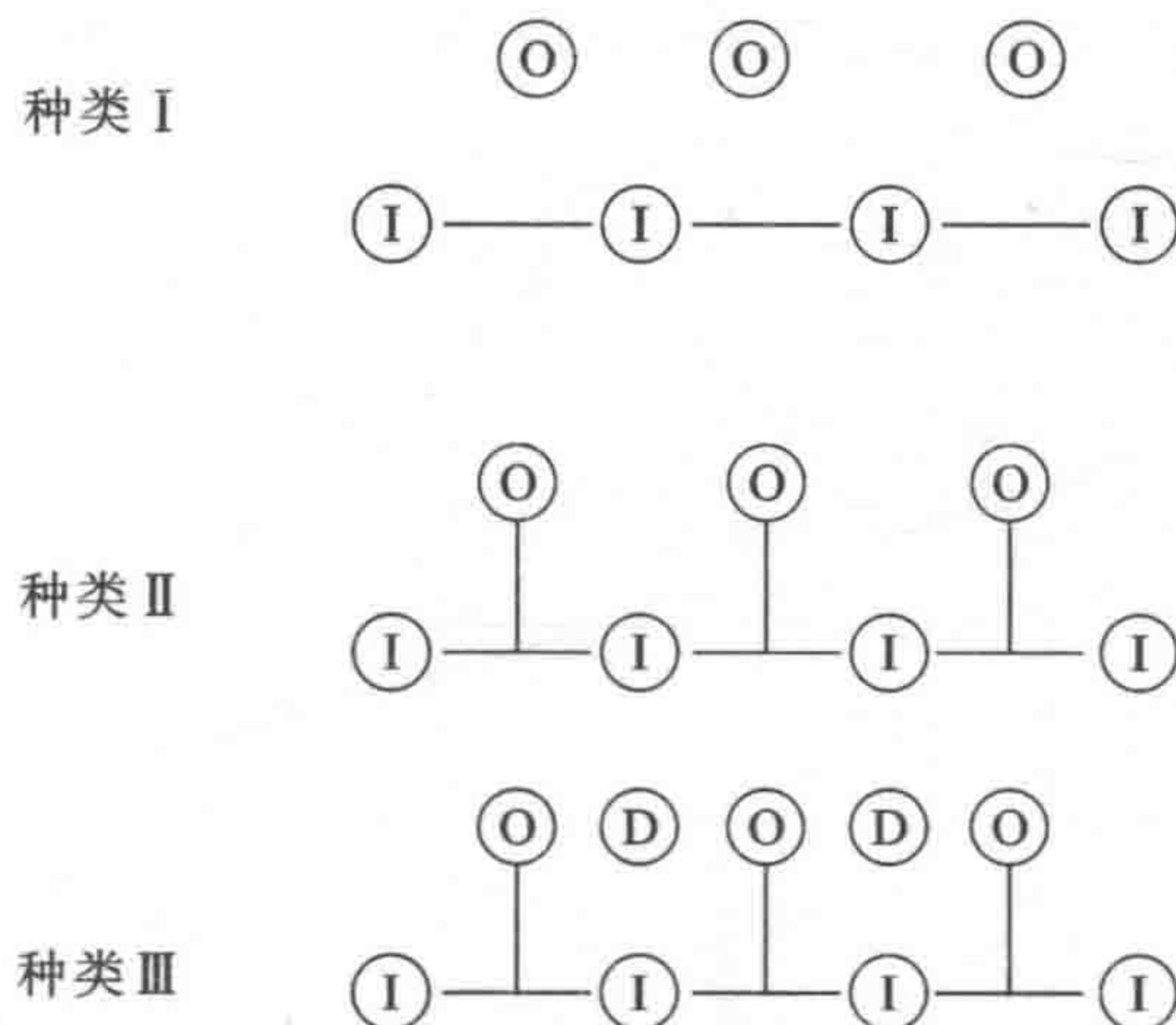


图 1-2 有机/无机复合材料的分类

O—有机物; I—无机物; D—掺杂

(1) 有机分子和低聚合的有机高分子简单地镶嵌在无机基质中,有机相和无机相只通过范德华力和氢键这些弱的作用力相互结合,是一种物理共混过程。