

非晶态 光电功能材料

FEIJINGTAI GUANGDIAN
GONGNENG CAILIAO

祁学孟 祁 堃 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

非晶态光电功能材料

祁学孟 祁 堃 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书共分7章,包括磁旋光玻璃、激光玻璃、特种光学纤维玻璃、自聚焦光学玻璃、双功能半导体玻璃——硫属化合物玻璃、超低损耗光纤材料——氟化物玻璃和其他几种常用的光电功能材料,如红外玻璃、电光玻璃和透明陶瓷。书中还叙述了组成工艺以及相关的高温熔制和低温法制造玻璃薄膜工艺等。

该书是作者在多年的研究和实验工作的基础上,收集部分国内外研究成果和资料,编写成书,供广大材料科学工作者、研究生、博士生和高等学校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

非晶态光电功能材料/祁学孟,祁堃编著. —北京:国防工业出版社,2012.7

ISBN 978-7-118-07652-3

I. ①非… II. ①祁…②祁… III. ①非晶态—光电材料:功能材料 IV. ①TN204

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第041899号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 26 $\frac{3}{4}$ 字数 619 千字

2012年7月第1版第1次印刷 印数 1—3000册 定价 68.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

固体物理和固体化学的发展给功能材料的研究、开发和应用带来了巨大的进步。它使现代功能材料及现代结构材料有了共同的科学基础。功能材料是在物理、化学和冶金、陶瓷等学科基础上发展起来的一门新兴学科,是物理学、化学和材料工艺学三者共同发展的结晶,是材料学科领域的新分支。人们在探索、研究新材料的过程中发现有一类材料,在外场的作用下,其性能随外场的变化而变化,不同的材料要求相适应的外场条件也不同,随着科学技术的发展,功能材料的品种不断增多,人们对功能材料的含义逐渐有了较为清晰的概念。

关于功能材料可以这样来描述:凡是受到外场光、电、磁、力、声、化学、辐射和温度的作用,而使材料的性能发生变化,或者产生一种新的材料性能,但该材料的组成和内部的单元结构及聚合状态不发生变化。具有这种性能的材料,均可称为功能材料。例如,磁旋光玻璃在磁场作用下,能使通过它的偏振光的偏振面发生旋转;激光玻璃遇到激发光,能发出极强光;变色玻璃在紫外光、电场或热能的作用下,发生颜色变化;给电光玻璃加以电场,使其折射率和相位发生变化等。新技术、新工艺的不断出现使功能材料的种类几乎渗入到各种学科领域,例如,从光学到光电子学、从信息科学到电子学领域等。其应用也越来越广泛,用于光学方面的,叫光学功能材料;用于电子方面的,叫电学功能材料;用于生物方面的,叫生物功能材料等。由于学科领域的跨越,一些新材料既是光学应用的良好材料,也是电子学的优良材料。因此,本书取名为《非晶态光电功能材料》。现就本书叙述的几种典型的功能材料及其制造工艺和应用列于表中。

表 非晶态几种典型的光学功能材料的种类

序号	类 别	主要制作工艺	主要应用
1	磁旋光玻璃(顺磁、抗磁)	高温熔化,浇注、冷却成型	大功率激光隔离元件和磁光调制器及飞行器的控制元件;抗磁性玻璃可用于电力输送自动化的监控;还可制磁旋光光纤、光纤陀螺等
2	激光玻璃	高温熔化,低温成型	激光工作物质

(续)

序号	类别	主要制作工艺	主要应用
3	特种光学纤维玻璃: 光通信、传光、传像束玻璃、纤维光学面板及微通道板玻璃	高温熔融,低温拉丝,排制成型;氧化还原反应	可制作导光束、传像束;光纤面板和微通道板,是微光观测、探测、成像显示仪器不可缺少的元件
4	自聚焦微透镜玻璃(梯度折射率透镜玻璃)	高温熔融,低温拉制纤维(棒),离子交换	微小透镜,阵列平面微透镜,聚焦光纤
5	双功能半导体玻璃:硫属化合物玻璃	真空熔炼; 密封熔制	红外光学镜头、光纤、探测器、开关
6	超低损耗光纤介质——氟化物玻璃	高温熔制,控制成型	无中继通信、大容量、光信息传输红外探测和光纤激光器
7	几种常用功能玻璃: 近红外常用的光学玻璃 声光玻璃、电光玻璃、微晶玻璃(透明陶瓷)	喷涂、溅射、丝网印刷和镀膜; 高温熔制,浇注成型	成像镜头 用于电子延迟线路、电视、雷达等电子仪器及导电胶

磁光材料的应用日益引起人们的重视。光电功能材料是材料学科重要的组成部分。它主要分两大类:一类是磁性光学晶体;另一类就是非晶态物质(主要是玻璃、透明陶瓷)。例如,顺(抗)磁旋光玻璃、自聚焦玻璃、变色玻璃、激光玻璃、二次发射玻璃、半导体玻璃和透明陶瓷(玻璃陶瓷)。

关于玻璃的特征,在本书中将作详细介绍。因篇幅有限,本书只着重在非晶态(玻璃)光电功能材料方面作以论述。

目前,工程技术人员已经不能满足测量和罗列一些材料的宏观性质数据来作为选择应用的依据,还必须借助量子力学、统计物理、晶体结构缺陷理论等来了解材料的微观结构及行为,根据人们的意图和实际需要创造出更多、性质更高的新材料。纳米材料的出现给原来认为不可能实现的新材料开拓了成功之路。

另外,在编著过程中,考虑到我国光学玻璃研究者的先驱——龚祖同教授(著名光学专家,Photo - Sonics 奖章获得者)在世时的指导和“ROHS 指令案”,本书将多年的研究和实验工作以及搜集部分文献的研究成果,经过整理,编写成书。它的出版将在国防、军工和材料科学实验方面发挥作用,是一本很有实用价值的科技书籍,也是一本符合人类对环保强烈要求的新书。

本书可供广大的材料科学工作者、研究生、博士生和高校师生参考。

由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

在此表示真诚的感谢!

编者

2011. 10

1	磁旋光玻璃	1
1.1	磁旋光玻璃的定义与特征	1
1.2	磁旋光玻璃的基本理论	4
1.3	旋光效应的非线性光学现象	6
1.3.1	旋光理论简述	7
1.3.2	法拉第(Faraday)效应	8
1.3.3	电致旋转现象	12
1.4	磁旋光玻璃的形成理论	12
1.4.1	形成玻璃的物质	12
1.4.2	玻璃形成的热力学	15
1.4.3	玻璃形成的动力学	25
1.4.4	玻璃形成的结晶学	37
1.5	磁旋光玻璃的物理性质	46
1.5.1	黏度	46
1.5.2	热膨胀系数	54
1.5.3	费尔德(Verdet)常数 V	59
1.5.4	磁旋光玻璃的光学性质	64
1.6	磁旋光玻璃的熔制	69
1.6.1	组成设计与探讨	69
1.6.2	磁旋光玻璃的熔制技术	72
1.7	抗(逆)磁性旋光玻璃	89
1.7.1	现状和资料的收集	89
1.7.2	抗磁旋光玻璃的研究进展	92
1.8	磁旋光玻璃的质量检验	94
1.9	磁旋光玻璃的应用	95
1.9.1	大口径光学隔离器	95
1.9.2	磁光电流互感器	96

1.9.3	光纤陀螺仪	97
	参考文献	98
2	激光玻璃	99
2.1	激光和激光特征	99
2.1.1	激光器	99
2.1.2	激光的特征	99
2.1.3	激光产生的理论基础	102
2.2	激光玻璃	105
2.2.1	激光玻璃和激光晶体的主要区别	105
2.2.2	激光器对激光玻璃的要求	106
2.2.3	激光玻璃的基质玻璃系统	109
2.2.4	激活离子	112
2.2.5	激光玻璃的光谱性质	115
2.3	激光玻璃的激光性质	126
2.3.1	输出效率	126
2.3.2	激光玻璃的敏化	130
2.3.3	热光稳定性	134
2.4	激光玻璃的破坏强度	137
2.4.1	Nd 玻璃激光的破坏效应	137
2.4.2	激光脉冲结构对破坏的影响	140
2.5	Nd 玻璃熔制中几个问题的探讨	140
2.5.1	提高玻璃的均一性,降低非激活吸收	141
2.5.2	铂坩埚间歇式熔炼	141
2.5.3	陶瓷坩埚熔制	144
2.5.4	连续熔炼技术	145
2.5.5	其他的合成工艺	145
2.6	激光玻璃的发展与未来	145
2.6.1	激光钕玻璃	145
2.6.2	掺镱硼酸盐激光玻璃	146
2.6.3	掺 Yb^{3+} 离子氟磷酸盐激光玻璃	147
2.6.4	掺 Yb^{3+} 离子高硅氧激光玻璃	149
2.6.5	掺钕镱高硅氧激光玻璃	150
2.6.6	光纤激光器	152
	参考文献	159
3	特种光学纤维玻璃	161
3.1	概述	161
3.2	近代光学纤维的特征与传光原理	163
3.2.1	光学纤维的特征	163
3.2.2	传输光学的基本理论——波动光学基础	164

3.3	典型的光纤结构和光线传输	166
3.3.1	典型的光纤结构	166
3.3.2	光线传输的基本方程	167
3.4	非轴对称光纤的种类和制作方法	170
3.5	光纤传输损耗	176
3.5.1	光学纤维中光传输损耗的原因	176
3.5.2	本征损耗的机理	177
3.5.3	杂质吸收和结构缺陷引起的损耗	179
3.5.4	端面反射损失	181
3.6	光学纤维元件对玻璃的基本要求	182
3.6.1	对玻璃光学性能的要求	182
3.6.2	微观疵病	186
3.6.3	对玻璃物理化学性能的要求	186
3.7	光学纤维的制作	189
3.7.1	石英玻璃系光纤的制作	189
3.7.2	多组分玻璃系光纤的制作	191
3.8	光学纤维元件的制作	192
3.8.1	传光束	192
3.8.2	传像束	192
3.8.3	光学纤维面板	194
3.8.4	光纤面板玻璃的熔制	201
3.8.5	光纤面板的制作技术	204
3.8.6	国产光纤面板制作中存在的几个问题	205
3.8.7	光纤面板的发展与未来	206
3.9	微通道板	208
3.9.1	二次电子发射机理	209
3.9.2	二次电子发射物质	212
3.9.3	微通道板像增强器的性能	215
3.9.4	微通道板的电子光学性能	216
3.9.5	微通道板玻璃的熔制	218
3.9.6	微通道板的制作过程	227
3.9.7	微通道板制作中存在的问题及其发展前景	229
	参考文献	232

4	自聚焦光学玻璃	233
4.1	概述	233
4.2	自聚焦纤维(棒)的原理及基本光学特征	235
4.2.1	光线在自聚焦光纤内的传播	235
4.2.2	光线方程	235
4.2.3	自聚焦纤维(棒)的基本光学特征	238
4.3	自聚焦纤维(棒)的应用	240

4.3.1	光纤通信系统	240
4.3.2	制作微小透镜	242
4.3.3	制作凸(鼓泡)型平面微透镜	243
4.3.4	自聚焦型光纤面板	244
4.4	离子交换的基本原理	245
4.4.1	晶体结构缺陷	245
4.4.2	扩散机制动力学	246
4.4.3	扩散第一定律——菲克(Fick)第一定律	247
4.4.4	扩散第二定律——菲克第二定律	251
4.4.5	无序扩散和自扩散	253
4.4.6	扩散机制与扩散系数的关系	254
4.4.7	扩散系数的测定	262
4.4.8	影响扩散系数的因素	263
4.5	自聚焦纤维(棒)的基质玻璃	268
4.5.1	洛伦兹-洛伦茨公式	268
4.5.2	基质玻璃成分设计探讨	269
4.5.3	现有一些玻璃的组成	277
4.5.4	自聚焦基体玻璃的熔制	280
4.6	自聚焦透镜梯度折射率的产生	282
4.6.1	离子交换的描述(无外场)	282
4.6.2	离子交换工艺	284
4.6.3	SELFOC 纤维(棒)折射率分布的测量	295
	参考文献	297
5	双功能半导体玻璃——硫属化合物玻璃	298
5.1	概述	298
5.2	半导体的能带结构理论	299
5.2.1	固体物质的导电现象	299
5.2.2	电子导电与离子导电	304
5.3	半导体材料的形成类型	307
5.3.1	化合物半导体	307
5.3.2	杂质和位错半导体	309
5.3.3	非计量化合物半导体	310
5.3.4	控制离子电价半导体	310
5.3.5	窄禁带半导体	311
5.3.6	玻璃半导体	311
5.4	硫属化合物玻璃的形成	312
5.4.1	简单硫属化合物玻璃结构	313
5.4.2	硫属化合物玻璃的结构元素	314
5.4.3	硫属化合物玻璃生成范围	314
5.4.4	非氧化物玻璃生成规律	321

5.5	硫属化合物玻璃的物理和化学性质	324
5.5.1	红外线透射光谱	324
5.5.2	折射率与反射系数	328
5.5.3	浓度对膨胀系数、软化温度及变形温度的影响	328
5.5.4	光的传导性	332
5.5.5	硫属化合物玻璃的化学稳定性	333
5.5.6	硫属化合物玻璃的电学性质	335
5.6	硫属化合物玻璃的制备	338
5.6.1	硫属化合物玻璃制备应注意的几个环节	338
5.6.2	硫属化合物玻璃的微晶化	341
5.7	几种无机氧化物半导体玻璃	344
5.7.1	钒玻璃	344
5.7.2	溶胶-凝胶法制备非晶态 V_2O_5 薄膜材料	347
5.7.3	钼、钨玻璃	352
5.7.4	亚碲酸盐玻璃	352
	参考文献	353
6	超低损耗光纤材料——氟化物玻璃	354
6.1	概述	354
6.1.1	现有光通信的光纤介质	354
6.1.2	低损耗长距离光纤通信介质	356
6.1.3	低色散宽频带氟化物玻璃光纤通信	358
6.2	超长波无中继通信光纤介质	359
6.2.1	氟化物玻璃的损耗分析	359
6.2.2	氟化物玻璃	360
6.3	氟化物玻璃光纤的制备	372
6.3.1	氟化物玻璃制造技术	372
6.3.2	氟化物玻璃光纤的拉制	375
6.4	氟化物玻璃及其光纤的应用	379
6.4.1	应用的理论基础	379
6.4.2	氟化物玻璃光纤应用的几个方面	381
6.5	氟化物玻璃及其光纤的现状	382
	参考文献	382
7	常用的光电功能材料	384
7.1	常用的红外光学玻璃	384
7.1.1	钙铝酸盐玻璃	384
7.1.2	碲酸盐和镓酸盐玻璃	386
7.1.3	锗酸盐玻璃	387
7.1.4	磷钼酸盐玻璃	388

7.1.5 非氧化物红外光学玻璃	389
7.2 红外透明陶瓷(透红外微晶玻璃)	390
7.3 电光玻璃.....	393
7.3.1 电光效应	393
7.3.2 透明铁电陶瓷的制作	395
7.3.3 透明 PLZT 薄膜的制备	397
7.3.4 PLZT 电光材料的应用	399
7.4 声光玻璃.....	400
参考文献	403
结束语	404
参考文献	405
附录	406
附录 I 常用物理常数	406
附录 II $n_D - \nu_D$ 关系图	407
附录 III 元素的相对原子质量	407
附录 IV 差热分析在玻璃工业和研究中的应用	408
附录 V 几种元素的场强及电负性	409
附录 VI 无机氧化物玻璃各种氧化物部分性质的计算	412
参考文献	418

磁旋光玻璃

1.1 磁旋光玻璃的定义与特征

近百余年来,玻璃的概念有各种各样的说法。首先引用玻璃研究者先驱塔曼(Tammann)的《玻璃状态》一书中的一句话:“固体非晶形物质处于玻璃状态。”

美国材料试验协会(ASTM)对玻璃的定义是这样的:“玻璃是一种在凝固时基本不结晶的无机熔融物。”德国规范也采用了这一定义。

关于玻璃的定义,可以这样来描述:将物质的原子、分子组合经高温(或低温)变成无序结构的液体,经降温“过冷”,变成透明的固体,即为玻璃。关于什么叫磁旋光玻璃?其物理涵义为:一束平行于磁场的偏振光通过置于磁场的玻璃时,光的偏振面将发生旋转,这种物理现象即为法拉第效应,具有法拉第效应的玻璃叫做磁旋光玻璃。它除了具有一般玻璃的通性外,还有本身固有的特性(磁光效应)。这种玻璃又可分为顺磁旋光玻璃和抗磁旋光玻璃。如果偏振光矢量垂直磁场方向,会产生双折射现象,这种现象被称为科顿-冒顿(Cotton-Mouton)效应,又叫双折射效应。

表征磁旋光玻璃特性的唯一性能是费尔德常数(Verdet) V ,它比YIG晶体的费尔德常数(V)要小得多,抗磁玻璃一般比顺磁性玻璃还小。但由于玻璃的各向同性,易于制造均质的大尺寸元件或者提高外加磁场强度,同样可以获得大的旋转角度。因此,磁旋光玻璃材料被用于激光系统的光隔离器、高灵敏度的激光陀螺、人造卫星远距离操纵、导航、光点通信、激光武器,抗磁性玻璃还可以用于大电流测量和监控、磁场测量等。所以无论在国防军工,还是在电力工业输电自动控制方面及航天工程,都有重要的应用价值。磁旋光玻璃与磁光晶体的区别如表 1.1 所列。

表 1.1 磁性旋光玻璃与 YIG 晶体的比较

对比项	No	磁 旋 光 玻 璃	YIG 晶 体
结构	1	近程有序、远程无序的聚合体网络结构	近程有序、远程有序的晶格堆积结构
	2	无晶核或微晶核的熔融体,经过冷却而成	晶核缓慢长大的晶体
	3	各向同性的均匀体	各项异性的非均质体
应用	1	适用于波长 $0.5\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$	适用于波长 $>1.1\mu\text{m}$
	2	无方向性,使用无需选择	有方向性,使用需严格选择
	3	可拉制光纤	拉制光纤困难
	4	光吸收小,可见光透明	光吸收大,可见光不透明
	5	生产时间短,且可生产大尺寸,合格率高,成本低	生产周期长,直径 $>30\text{mm}$ 有困难,合格率低、成本高
	6	费尔德(Verdet)常数 V 小,目前最大 $0.5\text{min}/\text{Oe} \cdot \text{cm}$ ($\lambda = 632.8\text{nm}$ 、室温)	费尔德常数大, $\lambda = 1.52\mu\text{m}$, $V = 172^\circ/\text{cm}$ $\lambda = 1.2\mu\text{m}$, $V = 240^\circ/\text{cm}$

从表中可知,磁旋光玻璃与晶体有根本性的区别。磁旋光玻璃同普通玻璃一样,是物质存在的一种状态。所谓“过冷”液体,就是高温熔融的液体经过快速冷却,黏度连续增大而得到的一种固态透明物质,从微观结构看,是近程有序、远程无序,又有些像液体。玻璃的力学性能类似同组成的晶体。磁旋光玻璃的特征,可归纳以下几点。

1. 各向同性

玻璃的各向同性是均质结构统计的外在表现,说明在玻璃这种无定形的固体结构中,也就是无定形玻璃中原子排列与在高温下的液体中的原子排列相一致。X 射线实验证实,由分布函数确定的平均结构,对同种物质来讲,两种状态的差别几乎为零。玻璃的任何方向都具有相同的性质,没有双折射,没有解理性。硬度、机械强度、弹性模量、热膨胀系数、热传导系数、折射率、磁旋光系数及电学性能都是等同的,不像晶体各向异性。就是利用这种特征,磁旋光玻璃可用于制造大功率法拉第(Faraday)旋转元件。

2. 处于介稳(亚稳)状态

当物体从熔融液态转变为无定形固态时,释放出的能量小于相应熔化时的潜在热能,即系统所含的内能处于高能量状态,在一定的条件下能自发地结晶,向低能量状态转化,故玻璃处于不稳定态。人们平时看到的玻璃非常稳定,是因为黏度很大,使其失去了动力学条件,阻碍了它的析晶趋势,在常温下甚至加一定热时,很长时间也不会有变化,有时出现“反玻璃化”现象,如石英玻璃长时间在 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下加热,就变得不透明(析晶)。所以说,玻璃态是不稳定的,是“亚稳状态”(或“介稳状态”)。对于 MR_3 磁旋光玻璃的“反玻璃化”约为 1000°C 。

人们有时故意加入形成籽晶的杂质,使玻璃发生反玻璃化制得“微晶玻璃”或“透明玻璃陶瓷”。这种产品是无定形体和晶体的混合结构,从而可以得到很好的机械强度和很小的膨胀系数。如果晶相颗粒很小不引起光散射,玻璃仍是透明的,成为透明陶瓷。

3. 玻璃的又一特征 T_g 、 T_f

T_g 是玻璃的转变温度, T_f 是玻璃的软化温度(接近液线温度)。转变温度的存在是无定形态物质普遍的、特有的一种现象。在 $T_f \sim T_g$ 温度范围内,玻璃由熔融态冷却变

为固态玻璃的过程(或相反)中,结构存在着动态的变化与调整,这时玻璃的许多性质都在发生变化。实践证明,人们就将熔融态的黏滞度 $\lg \eta = 13$ 处的温度定为转变温度 T_g 。在该温度热处理恒温,可以消除玻璃中的应力,因而有人又将它作为退火温度,在 $T_g \sim T_i$ 的黏度变化的相应温度范围作为衡量玻璃“料性”的长短。例如,磁旋光玻璃由于含有大量的稀土离子,玻璃黏度变化速度快,所以“料性”很短, $T_i \sim T_g$ 范围只有 37°C ,这就是磁旋光玻璃熔制难以控制的原因。

4. 玻璃物理性质对其成分的依从性

众所周知,所有玻璃的性能都是由其组成决定的。所以性质随组成的变化而连续变化,是玻璃中各氧化物特性部分总和的表现。利用加和法则,可算出已知组成玻璃的各物理性质。磁旋光玻璃仍遵循这一法则。

5. 固态玻璃和高温熔融状态转化可逆

从玻璃概念的不同含义出发,一方面可将玻璃当作物理化学状态,另一方面可将玻璃作为一种固体材料。

描述无定形的液态和固态之间的连续性还需要进一步检查从液体领域到低温固体领域一些物理性质随温度变化的实验数据。当液体或熔体被冷却时,热容量减小。冷却到熔点 T_s 时,玻璃性能发生异常的变化。图 1.1 实线表示,当温度到 T_s 时并不出现析晶,温度沿 BC 线继续降低,熔体和过冷液体仍处于热力学平衡状态,这时熔体是介稳状态。但介稳状态的平衡曲线随温度降低到 C 点,线出现弯曲,从 C 点起开始几乎与结晶曲线平行,热力学失去平衡,突变发生。这时熔体性质随温度的变化而逐渐连续变化。物质由熔体向固体转化时,随着温度逐渐下降,熔体的黏度越来越大,最后形成单一的固态玻璃。熔融体变成固态玻璃过渡的温度范围取决于玻璃成分,一般波动在几十度到几百度内,而没有固定的熔点,只有一个转变温度,即是玻璃由塑性变形转入弹性变形的转变温度。玻璃的热焓 > 同组成晶体的热焓,如图 1.1 所示。

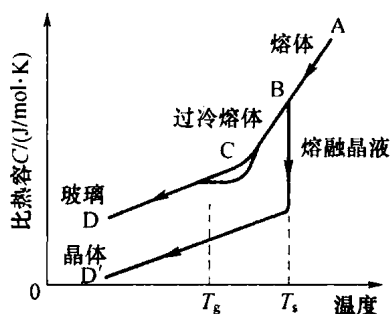


图 1.1 玻璃体积 V 与温度变化关系示意图

任何熔体转化为固态玻璃都是带有动力学条件的。冷却速率越快,固态玻璃的结构越接近高温熔体的结构。同组成的玻璃可以根据形成条件的不同,而具有相应的结构和性质。

玻璃的性质随着温度的变化遵循两种类型的曲线,如图 1.2 所示。有些性质如玻璃的比热容按曲线 I 变化,而其他的一些性质,如热容 ($C_p = du/dt$, u 为内能, t 为绝对温度)、热膨胀系数等,按曲线 II 变化。由图可知,曲线 I 和 II 均可划分为 3 段: ① ab ——低温部分,几乎呈直线关系; ② cd ——高温部分,也几乎呈直线; ③ bc ——中温部分,特点是性质随温度呈加速变化进行。

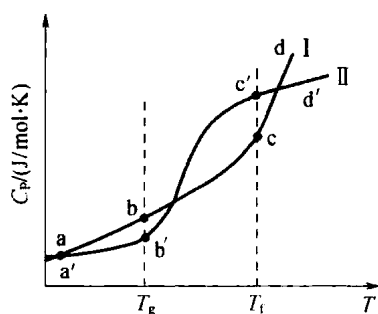


图 1.2 玻璃 $C-T$ 的关系

从图中可以注意到, bc 或 $b'c'$ 段的温度区介于

T_g 和 T_f 之间。 T_g 是相应黏度 10^{13} 泊 (1 泊 = 10^{-1} Pa · S) 的温度,称为转变点。上面讲到,此点称为退火温度或转变温度。 T_f 称为软化点,又叫变形点,相应于黏度 10^9 泊的 $T_g \sim T_f$ 温度区间,玻璃性质随温度的降低,并不呈直线变化。顺磁旋光玻璃的 T_g 和 T_f 的温度范围极窄,性质随温度变化的速率也大。

由上所述:①任何一种物质只要具备有上述前 4 个基本特征,不论它的化学组成如何,统称之为玻璃,磁旋光玻璃也是如此;②玻璃在转变温度区域的变化,部分地反映了玻璃熔体结构的变化,而且这种变化将导致一系列玻璃的物理化学性能的改变。研究这一过程玻璃的转变与稳定,对防止玻璃熔体分相、退火、真空密封焊接等电学性能都有重要的实用价值。

1.2 磁旋光玻璃的基本理论

众所周知,物质的基本组元运动时,表现出磁性。1928 年,德国的海森堡 (W. Heisenberg) 和前苏联的弗伦克尔 (Y. I. Frenkel) 分别提出分子场可能来自原子大范围的电作用力,这种电作用力是一种微妙的量子力学效应,以磁作用力的面貌出现。现在将原子看成是一个动力学体系,包含有原子核和围绕核周围电子形成的电子云,电子受原子核吸引,它们之间通过电磁力相互作用于这样小的动力学体系,也可以看成由原子核和电子云构成的一个小磁体。原子的磁性几乎完全来自原子的电子磁性不平衡的结果。有一些原子也是小磁体,但由于它们的磁性强度与它们的质量成反比(原子核的磁场强度大约是电子的 $1/2000$),原子核的磁场强度是由原子核和围绕其周围的电子构成。原子核和电子之间以及电子本身的作用力矩有两种:①与电子自旋角动量相关的磁矩,叫自旋磁矩;②与电子绕核作轨道运动相联系的磁矩,叫轨道磁矩。这两种的磁矩方向都是沿着旋转轴旋转。

3d 族过渡金属离子在顺磁盐中的有效磁子数如图 1.3 所示。图 1.4 是 4f 族稀土离子在顺磁盐中的有效磁子数,虚线是 $gJ\sqrt{J(J+1)}$,实线是范弗列克修正的理论曲线。图 1.5 是 5f 族离子在顺磁盐中有效磁子数^[1]。

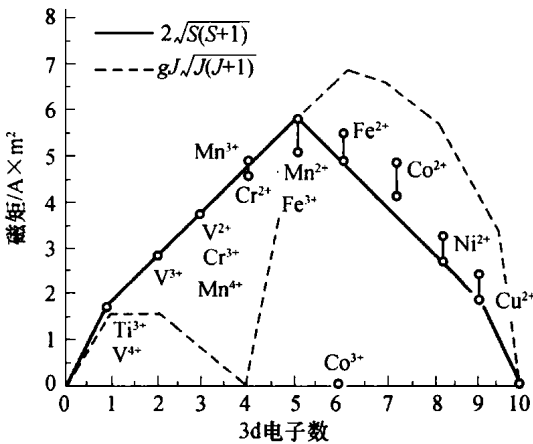


图 1.3 3d 族过渡金属离子的有效磁子数

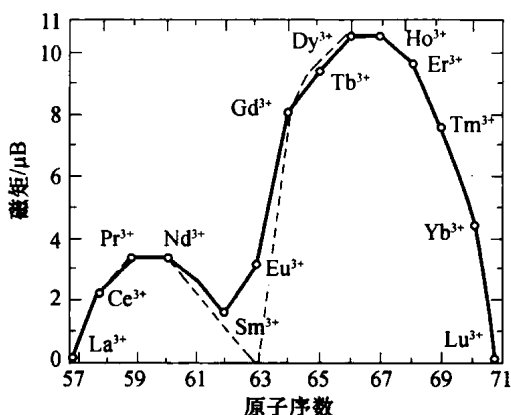


图 1.4 4f 族离子的有效磁子数

1905 年,郎之万发表了第一个顺磁理论。这个理论以物质的经典统计理论为基础,假设原子之间的相互作用不存在(当时还没出现空间量子化理论),忽略了原子磁矩的空间量子化效应和顺磁物质的元磁矩之间的相互作用。在多数类型的原子中,或者至少在多数分子和固体的原子集团中,相邻电子的自旋角动量和轨道角动量,有一种因形成的反平行对与平行对互相抵消的趋势。在这样一对电子中,一个电子的自旋方向假如是顺时针方向,则另一个电子的自旋方向就是逆时针方向。因此,它们的总动量为零,总磁矩也为零。这种趋势说明“非磁性”材料具有极其弱的

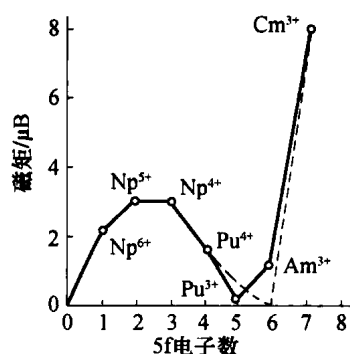


图 1.5 5f 族离子的有效磁子数

磁性。当外加磁场 $H_e = 0$ 时,物体的总磁化强度也总是等于零;当外加磁场 $H_e \neq 0$ 时,就会使电子轨道对稍微不平衡,结果就表现为抗磁性;当外加磁场稍微使电子的自旋电子对不平衡时,结果就表现为一种顺磁性。不过,无论是抗磁性还是顺磁性,其磁光效应系数——费尔德常数都是很小的。这与法拉第磁光效应的理论是完全一致的。

大家熟知,泡利(Pauli)不相容原理要求不能有两个电子占据同一区域状态,是指相同的空间区域以及相同的自旋和轨道角动量。但是,如果两个电子是反平行对,它们占据同一区域是可能的。在量子力学中,由于两个电子的轨道好像是重叠的、朦胧一片的电荷分布,这样克服了不能同时占据同一区域的限制。这种行为以及核对电子的吸引,使所有原子克服两个互相穿插电子的排斥作用,形成反平行对的趋势。通常在一些过渡金属和稀土元素中,原子中电子没有形成反平行对,并且多种原子有不成对的外层电子。在固体中,这些外层电子通常与相邻原子的外层电子相接近而形成反平行对,使两个族元素中的磁性原子具有独特的性质,不成对的电子不是在最外的电子云中,而是在内层,不能与其他原子的电子形成对,是一些过渡金属和稀土元素成为强磁性材料之因。稀土元素离子的电子分布为: $(5s)^2(5p)^6(4f)^{0-4}(5d)^0(6s)^0 \dots$ 。

大家知道,量子电动力学是关于原子、分子、电磁辐射和地球上所了解大块物质的基本理论。但是,同样稀土元素离子也有两价离子和四价的离子,它们的磁性服从“电子数相同的离子,其性质相似”的规律。如 Ce^{4+} 与 La^{3+} 都没有 4f 电子,同是反磁性。 Eu^{2+} 与 Gd^{3+} 有 7 个 4f 电子, Eu 的 $\chi_\mu = 25800 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{克离子}$ (20℃), Gd^{3+} 为

$26250 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{克离子}$ (25°C), 二者相差很小, 在 EuCl_2 中, 测得 Eu^{2+} 的磁矩为 7.9 玻尔磁子, 与 Gd^{3+} 相等。

实际上, 原子和离子的顺磁性是研究物质顺磁性状态的特征。组成这些物质的原子具有恒定的与外磁场无关的磁矩。一般情况下, 没有外磁场的作用时, 热运动的扰动照例不会使这些恒定原子磁矩形成自发的有序取向。根据以上所述, 在顺磁体中, 当外磁场 $H_e = 0$ 时, 物质的总磁化强度仍然是零。

目前的研究主要集中在从铈 ($\text{Ce}, Z = 58$) 到镱 ($\text{Yb}, Z = 70$) 的稀土元素离子的顺磁性质, 它们的化合物属于强磁性物质, 符合简单的原子顺磁性定律。导致这些物质的顺磁性实际上总是这些稀土元素离子, 原子电子壳层中未充满的 4f 层的总磁矩。外部封闭的电子壳层 $5s^2 - 5p^6$ 将很好地屏蔽未满的和具有磁性的 4f 壳层, 以隔绝相邻原子的影响, 4f 层对相邻原子的外来影响的屏蔽作用。在大多数情况下, 稀土离子一般是三价 (去掉二个价电子 $5d^2$ 及 $6s$)。

洪特、多尔弗曼最早对稀土离子的顺磁化率进行了广泛而深入的理论计算工作。后来洪特和范弗列克又进行了研究和大量的实验工作。图 1.4、图 1.5 是一些稀土离子的实验曲线。磁化率是根据范弗列克的公式计算出来的。图 1.3 ~ 图 1.5 所表示的是这些元素离子的总磁矩的大小, 并不表示每个离子的磁性质, 即表示每个离子自旋磁矩和轨道磁矩之综合, 而不表示两种磁矩各是多少, 是正还是负。

讨论磁光现象主要是对 3d、4f 三价稀土离子感兴趣, 同样是对图 1.4 中所表示的原子序号从 57 ~ 71 的稀土离子的磁光现象。

洪特根据泡利原理和洪特规律, 计算和实验了稀土离子的磁矩, 结果如图 1.4 和图 1.5 所示。理论和实验相符合的是从固体盐硫酸钆 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 得到的。

过渡元素离子属于这类元素, 有铁族 [从钪 $\text{Sc} (Z = 21)$ 到镍 $\text{Ni} (Z = 28)$]、钪族 [从钇 $\text{Y} (Z = 39)$ 到铑 $\text{Rh} (Z = 45)$]、铂族 [从镧 $\text{Lu} (Z = 71)$ 到铂 $\text{Pt} (Z = 78)$]、锕 [从镭 $\text{Ra} (Z = 88)$ 到铀 $\text{U} (Z = 92)$] 4 族元素, 都是原子的内部未充满电子壳层的元素。它们与稀土元素不同, 它们的原子电子壳层未充满层 (d 层) 靠近壳的边缘, 因此, 不是很好地与外部的影响隔绝。这些离子的有效磁矩数值比稀土离子小。顺磁性具有 10 个位置的 d 层, 但是在稀土原子的电子壳层中, 磁矩却是由具有 14 个位置的 4f 层产生的。

由于电子交换现象和特别是由相邻原子方面而产生的晶场作用, 居里定律对于这些离子中的大多数实际上并不适用。居里定律有如所知道的, 在一定的磁场和温度范围内有普遍的意义。而居里 - 外斯定律只能在一定不很低的温度范围内是非常好的, 趋近磁化率与温度的实验关系。在温度低于 70K 下开始发生磁反常, 而磁化率较慢慢地随温度降低而增加。

对于大多数包含一个以上的原子分子, 因它们通常含有偶数个电子, 这些电子组成在磁性上是中性的封闭层, 所以都表现为抗磁性。

金属与其他固体不同的特点, 其中有导电电子存在, 而这些电子的性质基本上决定了物质的整个金属状态。抗磁金属元素属于门捷列夫元素周期表中第八族三联族之后的诸元素。在三联族之前以及三联族本身诸元素所有金属都是顺磁性的。

1.3 旋光效应的非线性光学现象

非线性光学效应反映了介质与强激光束相互作用的基本规律, 是一些很明显、很重