

先进材料进展

X I A N J I N C A I L I A O J I N Z H A N

杜丕一 宋晨路 樊先平 韩高荣 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

先进材料进展

杜丕一 宋晨路 编著
樊先平 韩高荣



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

先进材料进展 / 杜丕一, 宋晨路, 樊先平, 韩高荣
编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2011. 1

ISBN 978-7-308-08347-8

I. ①先… II. ①杜… ②宋… ③樊… ④韩… III.
①工程材料—研究 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 000918 号

先进材料进展

杜丕一 宋晨路

责任编辑 邹小宁

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排版 杭州中大图文设计有限公司

印刷 杭州丰源印刷有限公司

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 21.5

字数 445 千

版印次 2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷

印数 0001—2000

书号 ISBN 978-7-308-08347-8

定价 46.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88925591

序

浙江大学无机非金属材料研究所前身浙江大学硅酸盐教研室成立于 1958 年。它是我国开展硅酸盐教学与科研最早的单位之一,1978 年浙江大学成立国内第一个材料科学与工程学系,硅酸盐研究室从化工系转入材料系,成为材料系的重要组成部分,并分别成立无机非金属材料研究所和硅酸盐材料与工程研究所,20 世纪 90 年代,两个研究所合并成立无机非金属材料研究所。

半个世纪以来,浙江大学无机非金属材料的教学与科研不断积累、不断发展、不断创新。自 1958 年成立硅酸盐教研室以来,广泛开展玻璃、水泥、陶瓷和耐火材料等硅酸盐材料的教学与科研工作,培养了一大批优秀的硅酸盐材料专业人才,在玻璃生产工艺和水泥生产工艺有优化、溶胶—凝胶技术、微热低膨胀水泥、电子陶瓷材料及器件、光电功能薄膜、新型建筑材料、纳米材料、生物医学材料、稀土掺杂功能材料、无机及无机/有机杂化光功能材料和光子玻璃等方面取得了丰硕的研究成果。特别是多年来,在国家“973”课题,国家支撑计划课题,“863”课题,国家自然科学基金重大、重点、面上项目和杰出青年基金项目以及省部级重大项目等的支持下,共获得国家技术发明奖 1 项、国家科技进步奖 3 项,省部科技进步一等奖 7 项,其他科技进步奖 10 多项。在 Advanced Materials、Angewandte Chemie—International Edition、Journal of the American Chemical Society、Applied Physics Letters 等国际重要学术刊物上发表 SCI 收录论文 800 多篇,获得授权国家发明专利百余项。

目前,无机非金属材料研究所形成了以国家杰出青年基金获得者、求是特聘教授、教育部跨(新)世纪优秀人才等一批优秀教师为学术骨干的教学科研队伍,紧紧围绕国家战略发展目标与重大需求,以先进光电功能材料,高效节能与环保材料,纳米材料,生物医学材料和新型建筑材料等领域的重大科学问题和关键技术为重点研究方向,在自主创新和促进科技进步等方面做出了较大的成绩。

为研究所成立 50 周年,特编写本书以示纪念。本书仅是研究所一部分研究成果的总结,希望以此与各位专家和读者进行交流,以使研究所的工作能更上一层楼并取得更加优异的成绩。

浙江大学无机非金属材料研究所
2010 年于杭州

前 言

社会的进步和现代科学技术的发展离不开材料科学的发展。在当今高新技术的不断推动下,先进材料不断涌现,半导体材料的出现、光电材料的应用、电子信息材料发展和新型建筑材料的问世,大大促进了现代科学技术和现代社会的不断进步。

伴随着科学技术的进步,浙江大学无机非金属材料研究所在新材料和新技术领域展开了广泛深入的探索和研究。通过多年来的深入工作,结合多方面的科学问题,在基础理论和实际应用研究方面取得了重要进展和突破,获得了丰硕的研究成果。

本书以浙江大学无机非金属材料研究所近年来的部分主要研究进展为基础编写,主要涉及内容包括光功能材料、电子陶瓷材料与器件、溶胶凝胶涂层薄膜材料和新型建筑材料等。

全书共分 11 章,由浙江大学无机材料研究所大部分教师和研究人員参与编写。其中第 1 章由周时凤、邱建荣编写,第 2 章由崔元靖、钱国栋、陈鹭剑、高俊阔、郁建灿、王民权编写,第 3 章由樊先平、乔旭升编写,第 4 章由杜丕一、王宗荣、祝露编写,第 5 章由杨辉、张启龙编写,第 6 章由程逵、翁文剑编写,第 7 章由杨辉、丁新更、申乾宏、吴春春编写,第 8 章由王智宇编写,第 9 章由陈胡星编写,第 10 章由杨辉、郭兴忠编写,第 11 章由韩高荣、赵高凌、张溪文、汪建勋编写。宋晨路、樊先平、韩高荣、杜丕一参与了全书编辑,由杜丕一对全书进行了统稿。

书中内容难免有疏漏和不当之处,敬请读者指正。

杜丕一,韩高荣
2010 年于杭州玉泉

目 录

1 超宽带光放大用新型发光材料	1
1.1 可控红外宽带发光 Ni^{2+} 离子掺杂微晶玻璃的设计、制备和光学性能研究	2
1.2 超宽带红外发光 Ni^{2+} 离子掺杂微晶玻璃的设计、制备和光学性能研究	10
1.3 高强度红外宽带发光 Ni^{2+} 离子掺杂微晶玻璃的设计、制备和光学性能研究	15
1.4 具有宽带发光的 Bi 离子掺杂玻璃的设计、制备和光学性能研究	21
1.5 多功能 Bi 离子掺杂多孔玻璃的设计、制备和光学性能研究	26
1.6 展 望	32
参考文献	32
2 无机—有机杂化非线性光学材料的设计与合成	38
2.1 光学非线性与透明性的优化	39
2.2 大的宏观非线性光学系数的获得	42
2.3 高生色团含量的非线性光学材料	44
2.4 高热稳定性的非线性光学材料	47
2.5 材料组成与基质对性能的影响与调控	52
2.6 二阶非线性光学材料电光性能的研究	54
2.7 展 望	57
参考文献	59
3 Er^{3+} 掺杂含碱土氟化物纳米晶体的透明玻璃陶瓷	63
3.1 Judd-Ofelt 理论与上转换发光机制	64
3.2 玻璃陶瓷的制备	67
3.3 玻璃陶瓷的微观结构	69

3.4	Er^{3+} 掺杂玻璃陶瓷的光谱性能	72
	参考文献	80
4	渗流型高介电复相陶瓷材料	86
4.1	渗流理论	87
4.2	渗流型介电相—导电相复相陶瓷材料	89
4.3	渗流型铁电—铁磁复相陶瓷材料	107
4.4	渗流型复相陶瓷薄膜的形成与性能	129
	参考文献	136
5	低温共烧片式多层微波陶瓷器件及其配套材料	140
5.1	低温共烧微波介质陶瓷	140
5.2	超细(含纳米)微波介质陶瓷	147
5.3	水基流延成型技术	150
5.4	片式多层微波陶瓷器件	152
	参考文献	153
6	溶胶—凝胶法制备高效抗溶解生物活性涂层及其表征	157
6.1	生物活性涂层材料的研究背景	157
6.2	高效抗溶解生物活性涂层的材料本征特性	161
6.3	高效抗溶解生物活性涂层的应用性能	164
6.4	研究总结与展望	170
	参考文献	171
7	溶胶—凝胶技术表面改性薄膜材料制备研究	177
7.1	TiO_2 光催化功能薄膜	177
7.2	银掺杂 TiO_2 抗菌功能薄膜的制备技术及性能表征	188
7.3	溶胶—凝胶制备有机—无机耐磨硬质薄膜	192
7.4	抗静电薄膜的溶胶—凝胶制备技术	195
7.5	无机瓷膜涂料的溶胶—凝胶制备技术	200
7.6	总结与展望	203
	参考文献	204
8	基于膨胀珍珠岩的新型建筑墙体保温隔热材料	208
8.1	基于表面熔结膨胀珍珠岩的聚合物保温砂浆	209
8.2	基于膨胀珍珠岩聚合物改性的聚合物保温砂浆	215
8.3	聚合物保温砂浆外墙外保温粘贴面砖技术分析	220

8.4	夏热冬冷地区外墙外保温系统的综合对比分析	225
8.5	相变石蜡复合膨胀珍珠岩保温隔热干粉砂浆材料	234
	参考文献	243
9	双膨胀水泥—粉煤灰胶材的膨胀和强度性能	245
9.1	双膨胀水泥—粉煤灰胶材的膨胀和强度性能	245
9.2	粉煤灰抑制双膨胀水泥膨胀性能的机制	251
9.3	双膨胀水泥—粉煤灰胶材的孔结构特征	257
9.4	双膨胀水泥—粉煤灰体系的贫钙问题探讨	264
9.5	小 结	269
	参考文献	270
10	多相强化在结构陶瓷中的应用研究	271
10.1	锂铝硅微晶玻璃的多相强化机制	271
10.2	碳化硅陶瓷的复合强化机制	276
	参考文献	285
11	化学气相沉积法功能薄膜的制备及新型节能镀膜玻璃	287
11.1	纳米硅复合薄膜与阳光控制节能镀膜玻璃	288
11.2	二氧化锡薄膜与低辐射节能镀膜玻璃	300
11.3	氮化钛薄膜与新型节能镀膜玻璃	317
	参考文献	330



超宽带光放大用新型发光材料

以光子或者光电子代替电子作为信息载体是今后信息技术发展的趋势。信息时代要实现三大目标,即实现超大容量信息传输、超快实时信息处理和超高密度信息存储。20 世纪 80 年代,掺铒光纤放大器(Erbium-Doped Fiber Amplifiers, EDFA)的实现取代了传统的光—电—光的中继方式,使光波分复用(Wavelength Division Multiplexing, WDM)技术成为现实,大大推动了信息化时代的历史进程。但 EDFA 等稀土掺杂光纤放大器,只能在有限的波段范围实现光放大,随着光通信技术的迅猛发展,其所能提供的增益频谱范围已经不能满足实际需要。另一方面,光纤制备技术的改进已经使光纤通信的可用窗口覆盖了 $1.2\sim 1.7\mu\text{m}$ 的整个近红外波段。基于此,人们提出了一个设想:使用一根光纤、一个泵浦源,实现整个光通信波段光放大。如果上述超宽带光放大的目标能够实现,无疑会给光通信技术带来一场新的革命。

目前宽带光纤放大器的研究仍未取得很大的进展。稀土掺杂光纤放大器,通过改变基质及稀土离子的共掺,在一定程度上也可以增加增益频谱范围,但是由于稀土本身窄线宽发光特征的限制(作为发光源的 $4f$ 轨道内电子跃迁受外层 $6s, 5d$ 轨道电子的屏蔽,发光对环境不敏感),很难获得所期待的超宽带光纤放大器。而基于 Raman 效应的 Raman 光纤放大器,只要选择适当波长的泵浦源,理论上可实现任意波长的光放大,但是需要很高的抽运功率;另外,系统的复杂化和需要更多波长的泵浦源使上述的设想难以实现。过渡金属离子掺杂的晶体的 $d-d$ 轨道跃迁在近红外波段有超宽带的发光,但晶体的制备工艺要求高,另外,难以形成导波结构也限制了其应用。因此,开发新型宽带光纤放大器,已经成为信息、光子学、物理学和材料科学等领域科研工作者广泛关注和研究的热点课题。

过渡金属离子和主族元素离子对应的 d 轨道和 p 轨道内电子跃迁对其所处的晶体场环境十分敏感,表现为宽带发光的特征。基于上述考虑,我们选择过渡金属离子(Ni^{2+})和主族元素离子(Bi^+)作为设计和制备宽带光纤放大器用新型增益材料的发光中心,通过发光中心所处微环境的调控,对发光材料发光的峰位可调控和超宽带等特征,以及发光材料的发光效率的提高和光放大等性能进行研究。

1.1 可控红外宽带发光 Ni^{2+} 离子掺杂微晶玻璃的设计、制备和光学性能研究

Ni^{2+} 离子掺杂增益介质的可控发光一直以来就是研究的热点。在该材料中,实现可调发光的一个方法是基于 McCumber 理论进行热调节^[1],即通过控制外界温度来调控电子跃迁和声子之间的耦合,实现输出激光的峰位调控。另外一个方法是通过调节产生激光的光路构造,如在 $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ 介质中利用棱镜调控实现输出激光的峰位调控^[1]。

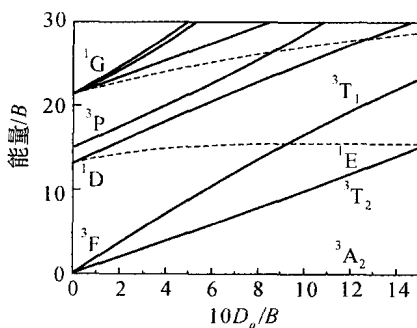


图 1.1 六配位 Ni^{2+} 的 Tanabe-Sugano 图

(选自 Sugano S., et al., *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York/London, 1970)

对于过渡金属离子来讲,与稀土离子的一个显著区别是其 d-d 轨道电子跃迁因为没有外层电子的保护,受基质影响很大。根据配位场原理,表现为发光中心离子的晶体场能量 D_q 和 Racah 参数 B 会因为基质的不同而发生变化。将该现象放到 Ni^{2+} 离子的 Tanabe-Sugano 能级图中进行分析(如图 1.1 所示),不难发现随着 D_q 和 B 参数的变化, Ni^{2+} 离子对应的能级位置也会发生变化,能级位置的变化进一步影响各个能级之间的能量差。上述现象启示我们是否可以对晶体场参数可控调节,有目的调控 Ni^{2+} 离子的发光峰位。过渡金属离子掺杂发光材料的一个问题是其在玻璃基质中发光效率很低甚至不发光。因此我们选用微晶玻璃作为 Ni^{2+} 离子的基质,它可以结合玻璃的易加工性能和离子掺杂晶体材料的高发光量子效率的优点。制备含有 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶相的微晶玻璃(玻璃组分: (mol%) $13\text{Li}_2\text{O}-23\text{Ga}_2\text{O}_3-64\text{SiO}_2$)^[2]。图 1.2 给出了玻璃和在不同温度热处理下获得微晶玻璃的 XRD 图谱。从图中可以看出,热处理之前玻璃未析晶。热处理之后,XRD 图谱上出现较尖锐的峰,其可以归结为 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶相(参考 JCPDS [20-0426])。随着热处理温度的升高,特征峰逐渐变得尖锐,说明微晶尺寸得到了很好的控制,根据 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 特征峰的展宽(这里取 $2\theta=36.19^\circ$ 的最强峰,对应 (311)面),并利用 Debye-Scherrer 公式,估算了在 680°C 、 700°C 、 725°C 、 750°C 和 770°C 热处理条件下微晶尺寸分别为 4.8nm、7.5nm、8.9nm、10.5nm 和

11.7nm。在 XRD 图谱中,可以发现当热处理温度高于 770℃时,在 25°左右出现了另外一个尖峰,该尖峰应该属于 $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ 晶相(参考 JCPDS[26-0845])。根据衍射峰的展宽程度可以直观估计该微晶尺寸较大。由于该晶相的衍射峰在一定热处理条件下才出现且强度较弱,可以推测 $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ 晶相含量相对于 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 较少。

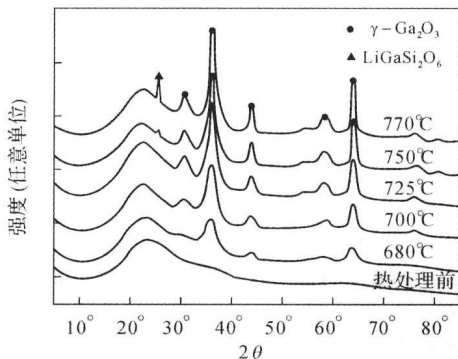


图 1.2 热处理前玻璃和不同温度热处理获得的微晶玻璃的 XRD 图谱

(选自 Zhou S., et al., Nanotechnology, 2008,19:015702)

进一步对微晶玻璃样品进行了 TEM 的分析。图 1.3 为分别在 680℃ 和 700℃ 热处理条件下微晶玻璃的 TEM 照片,小图为电子衍射花样,取电子衍射图中用圆圈标示的方向获得暗场像。从 TEM 结果中可以看出纳米颗粒均匀分散在玻璃相中,且颗粒尺寸随着热处理温度从 680℃ 升高到 700℃ 发生明显增加,说明纳米颗粒的尺寸可以得到很好的控制。

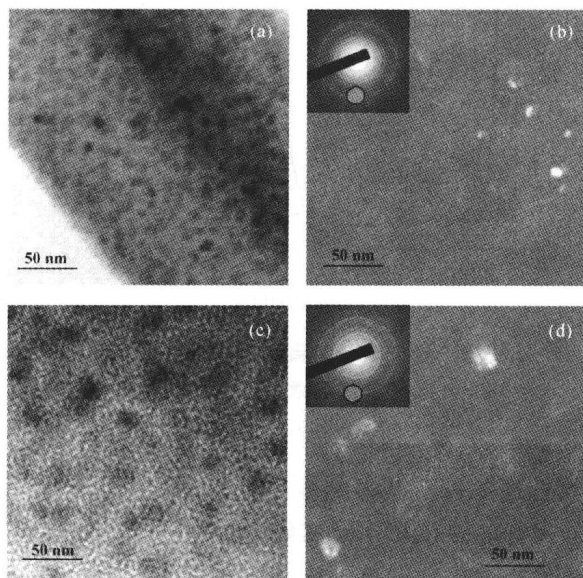


图 1.3 在 680℃ 和 770℃ 热处理下微晶玻璃的明场和暗场 TEM 图

(选自 Zhou S., et al., Nanotechnology, 2008,19:015702)

热处理使玻璃的颜色发生了很大变化,图 1.4 所示为热处理前玻璃和 750℃下热处理 2h 微晶玻璃的数码照片,玻璃颜色发生了很大的变化。利用吸收光谱表征活性离子的各特征吸收峰,图 1.5 给出了热处理前后样品的吸收谱。热处理前玻璃样品 436nm、880nm 和 1750nm 处的吸收峰可能为四及五配位的 Ni^{2+} 离子^[3];热处理后 Ni^{2+} 离子掺杂微晶玻璃的吸收谱在 370nm、615nm 和 1049nm 处有吸收峰,可以归为六配位的 Ni^{2+} 离子从 $^3\text{A}_2(\text{F})$ 基态能级到 $^3\text{T}_1(\text{P})$ 、 $^3\text{T}_1(\text{F})$ 和 $^3\text{T}_2(\text{F})$ 激发态能级的电子跃迁。上述结果说明 Ni^{2+} 离子掺杂入微晶环境中。在 980nm 激光激发下,玻璃中未探测到近红外的发光,而在微晶玻璃中则探测到了近红外波段的宽带发光,其对应于 $^3\text{T}_2(\text{F})$ 激发态能级到 $^3\text{A}_2(\text{F})$ 基态能级的电子跃迁,结果如图 1.5 所示。

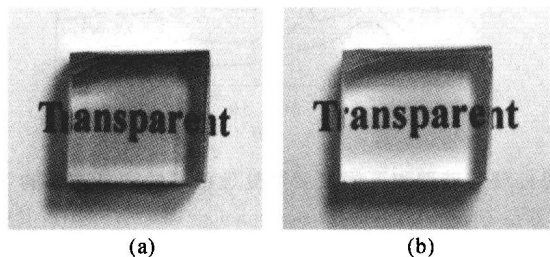


图 1.4 Ni^{2+} 掺杂玻璃(a)和 750℃下热处理 2h 微晶玻璃(b)的数码照片

(选自 Zhou S., et al., Nanotechnology, 2008,19:015702)

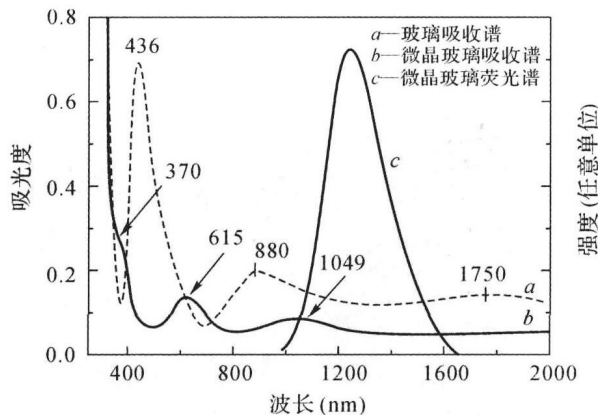


图 1.5 a 和 b 分别为 Ni^{2+} 离子掺杂玻璃和 750℃热处理 2h 微晶玻璃的吸收谱, c 为 980nm 激光激发下微晶玻璃的红外荧光图谱

(选自 Zhou S., et al., Nanotechnology, 2008,19:015702)

对不同温度热处理条件下获得的样品进行荧光光谱测试,结果如图 1.6 所示。可以发现红外发光的峰位在不同热处理条件下会发生位移。这种发光峰发生位移的现象在稀土离子掺杂的材料中很少观测到,因此峰位移动可能与过渡金属离子的电子跃迁受到配位场影响较大有关系。根据 Tanabe-Sugano 矩阵表达式^[4],有

$$D_q = \frac{v_1}{10} \quad (1-1)$$

$$B = \frac{(v_2 - 2 \times v_1) \times (v_2 - v_1)}{3 \times (5 \times v_2 - 9 \times v_1)} \quad (1-2)$$

其中, v_1 和 v_2 分别为 Ni^{2+} 离子 $^3\text{A}_2(\text{F})$ 基态能级到 $^3\text{T}_2(\text{F})$ 和 $^3\text{T}_1(\text{P})$ 激发态能级的电子跃迁, 计算了不同热处理温度下 Ni^{2+} 离子的晶体场强度 D_q 和 Racah 参数 B 。将其和热处理温度的对应关系示于图 1.6 所示。由于随着热处理温度的变化, 微晶的尺寸也发生了变化, 将估算的微晶尺寸变化也一并作于图 1.6 中。从图中可以看出, 微晶尺寸、晶体场能量 D_q 与 Racah 参数 B 的比值以及发光的峰位随热处理温度不同所发生的变化有很好的对应关系: 热处理温度升高, 微晶尺寸变大, D_q 和 B 的比值变大; 根据 Ni^{2+} 离子能级特点可知, D_q 和 B 的比值大小直接决定了其对应的能级位置, 比值变大, $^3\text{A}_2(\text{F})$ 基态能级到 $^3\text{T}_2(\text{F})$ 激发态能级的距离变大, 峰位发生蓝移。

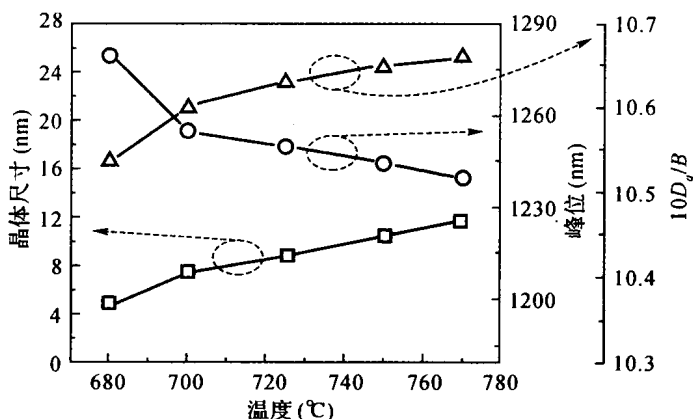


图 1.6 不同温度下热处理 2h 获得微晶玻璃微晶尺寸与峰位和晶体场参数比值的对应关系
(选自 Zhou S., et al., Nanotechnology, 2008, 19:015702)

为进一步探讨上述变化的起因, 根据 XRD 图谱利用文献中普遍采用的 Rietveld 和 Warren-Averbach(WA)法估算微晶的晶格参数^[5], 单胞体积和结晶度。结果如表 1.1 所列。根据表中结果可知, 微晶玻璃中析出微晶的晶格参数和标准值相比要大, 而且, 随着热处理温度的升高, 晶格参数和单胞体积逐渐变小(这里需要指出的是虽然计算的结果有误差, 但这种变化趋势是可以肯定的)。纳米尺寸微晶和大尺寸的单晶相比, 其一个显著的特点是表面原子占总原子的比例较大, 该特点使纳米尺寸微晶具有很大的活性, 且缺陷所起的作用会变得更加明显。上面的实验现象可以进一步解释如下。

从热力学角度考虑, 对于具有一定尺寸 D 的晶体, 其自由能的变化可以用表达式(1-3)表示:

$$\Delta G(T, D) = \frac{4\Omega\gamma}{D} \quad (1-3)$$

其中, Ω 为单胞体积, γ 为界面能。根据上述关系可知, 随着晶体尺寸的减小, 自由能将变大; 此时, 缺陷存在于晶体中的平衡溶解度增大。也就是说, 更多的缺陷可能溶解进入晶体内部, 从而引起晶格的变形和膨胀^[6]。在较低温度下热处理获得的微晶玻璃由于微晶发育很不完全, 上述这种效应就变得更加明显。晶格的变形也可能表现在活性中心离子配体所组成多面体的变形上, 这种配位多面体的不规则特征会使中心离子的晶体场能量减弱, 从而表现为所观察到的发光峰位的红移现象。

表 1.1 不同温度热处理获得微晶玻璃的晶格参数、单胞体积和结晶度与标准 PDF 值比较

样品	结晶度	a^* (nm)	Volume (nm ³ × 10 ⁻³)
standard	100 %	0.822	555.41
680	18.13 %	0.82386	559.19
700	24.63 %	0.82289	557.22
725	28.43 %	0.82261	556.65
750	34.22 %	0.82235	556.12
770	40.21 %	0.82225	555.92

* a 计算的误差大约为 0.0008nm。

(选自 Zhou S., et al., Nanotechnology, 2008,19:015702)

上述的实验结果表明可以通过利用微晶的纳米尺寸效应来实现 Ni^{2+} 离子掺杂微晶玻璃的红外可控发光。从另外一个角度考虑, 发光特征对微晶玻璃中微晶尺寸的变化十分敏感, 因此, Ni^{2+} 离子还可能作为微结构变化的实时探针。

利用微晶的纳米尺寸效应可以实现红外发光的调控, 但是, 其可调控范围显得十分有限, 只实现了 40nm(1240~1280nm)的可调控发光。如果可以获得更大范围的可调控发光将会更有意义。下述的实验结果说明了利用控制阴离子配位体结构的空旷度, 实现了更宽波段的可调控发光。首先, 简单介绍一下设计思想。对于过渡金属离子而言, 其最大的一个特点是 d 轨道上的电子和配位场有很强的作用^[7]。因此, 配位体的特征, 诸如配位体离子的分布, 活性离子和氧离子的键长等都会影响中心离子的电子构造, 从而进一步影响中心离子的发光特征。那么, 是否可以对过渡金属离子和配位体的特征加以调控, 并获得所需要的光学性能呢? 这里, 我们通过调控配位体阴离子到中心阳离子之间的离子距离, 来证明上述设想的可行性。

制备了含有 $\text{Ba}_{0.808}(\text{Al}_{1.71}\text{Si}_{2.29})\text{O}_8$ 和镁橄榄石微晶的微晶玻璃。采用的玻璃组分 (mol%) 是: 40SiO_2 - 10GeO_2 - $8\text{Al}_2\text{O}_3$ - 31MgO - $8\text{K}_2\text{O}$ - 3TiO_2 (MSO) 和 (mol%) 45SiO_2 - $15\text{Al}_2\text{O}_3$ - $12\text{Na}_2\text{O}$ - 13BaF_2 - 12MgO - 3ZrO_2 (BASO), 掺杂了 0.1mol% 的 NiO 。根据热分析结果和多次的热处理实验, 确定两个玻璃系统的热处理条件是: MSO(750℃, 12h; 850℃, 2h), BASO(680℃, 2h)。

图 1.7 给出了 MSO 和 BASO 样品热处理之前和热处理之后微晶玻璃的 XRD 图谱。对于 MSO 和 BASO 玻璃样品, 热处理前的 XRD 衍射峰只在 25°处

有一个宽的衍射峰,说明玻璃未析晶。而在热处理后,XRD 图谱上出现较尖锐的峰;MSO 微晶玻璃的 XRD 衍射峰可以归结为镁橄榄石微晶(对应的 JCPDS 卡片为 [34-0189]);BASO 微晶玻璃的 XRD 衍射峰可以归结为 $\text{Ba}_{0.808}(\text{Al}_{1.71}\text{Si}_{2.29})\text{O}_8$ (JCPDS[88-1050])。

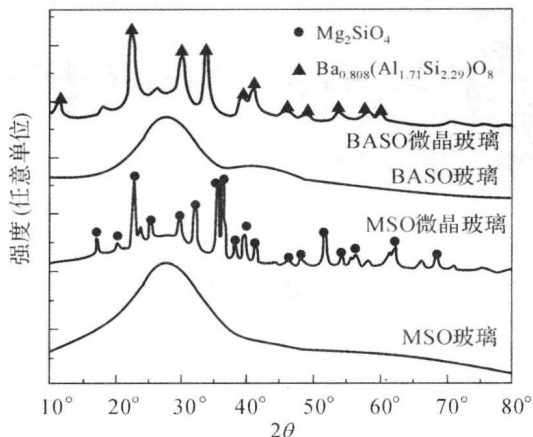


图 1.7 MSO 和 BASO 玻璃和微晶玻璃的 XRD 图谱

利用 TEM 对微晶玻璃中析出微晶的形貌特征进行了研究,结果如图 1.8 所示。由图的衬度可以直观地判定,析出的微晶均匀地分布在玻璃相中,且电子衍射花样进一步确认了纳米尺寸的颗粒为晶体。由 TEM 图片可以大致估计微晶的颗粒尺寸:对于 MSO 微晶玻璃,颗粒的平均尺寸为 30nm;而对于 BASO 微晶玻璃,颗粒的平均尺寸为 10nm。

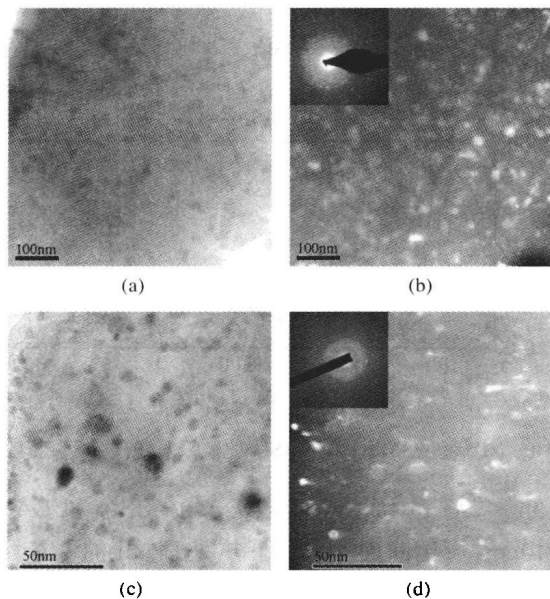


图 1.8 MSO 微晶玻璃的明场和暗场 TEM 图(a),(b);
BASO 微晶玻璃的明场和暗场 TEM 图(c),(d)

对于 MSO 和 BASO 样品,与前面获得的结果类似,热处理使玻璃样品的颜色发生了很大的变化,但是热处理后玻璃的颜色和前面实验中的有所不同,分别表现为黄绿色和黄色,如图 1.9 所示。

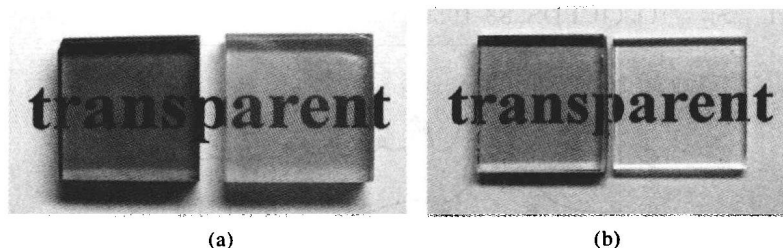


图 1.9 Ni^{2+} 掺杂 MSO 玻璃和微晶玻璃的数字照片(a), BASO 玻璃和微晶玻璃的数字照片(b)

利用吸收光谱表征 MSO 和 BASO 玻璃及热处理后微晶玻璃的光吸收特征,其结果如图 1.10 所示。热处理前后样品的吸收光谱发生了很大的变化,吸收峰位置的变化与前面讨论的其他体系较一致。对于 Ni^{2+} 离子掺杂 MSO 体系,小于 900nm 处的吸收峰很不明显,但是 1150nm 左右的小肩峰还是比较明显。根据上述的结果和前面几章的研究结果,可以推测玻璃在热处理后 Ni^{2+} 离子所占据的晶格位置发生了变化,其掺杂进入了玻璃中的微晶环境,且占据八面体配位中心。

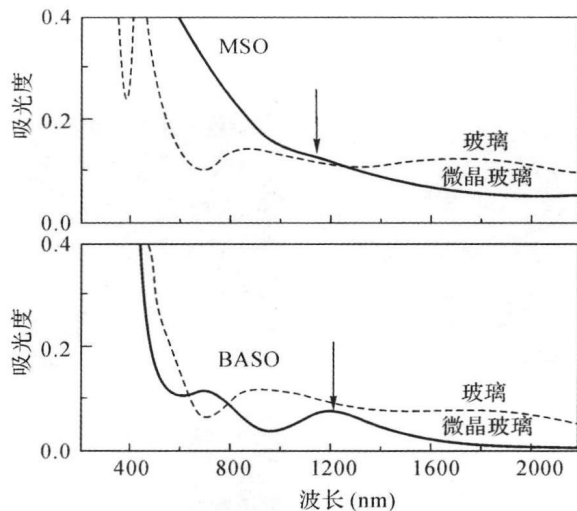


图 1.10 Ni^{2+} 掺杂 MSO 和 BASO 玻璃及微晶玻璃的吸收图谱

另外,计算了 Ni^{2+} 离子的晶体场强度 D_q ,在 MSO 和 BASO 体系中其值分别为 870cm^{-1} 和 840cm^{-1} ;比前面 750°C 下热处理 2h 的 Ni^{2+} 离子掺杂 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 微晶玻璃(LGS)的 D_q 值(953cm^{-1})要小。说明通过基质的选择,实现了中心发光离子的微环境的调控,且调控的幅度也要比前面介绍的仅通过控制微晶尺寸所获得调控程度要大。

晶体场参数的调控对于光学性能的影响在发光光谱中得到了很好的体现。图 1.11 所示是 MSO 和 BASO 微晶玻璃在 800nm 激光激发下的红外荧光光谱。作为比较,也将上面提到的在 750℃ 下处理 2h 的 LGS 微晶玻璃的红外荧光光谱一起给出。根据图中的结果,可以很明显地观察到在上述三个样品中,实现了红外发光的可控,发光峰的中心位置可从 1245nm 到 1450nm 和 1570nm,覆盖了 1.2~1.6 μm 的整个光通信波段。与前面提到的 LGS 微晶玻璃中利用微晶尺寸调控发光相比,这里的方法显得更加有效。

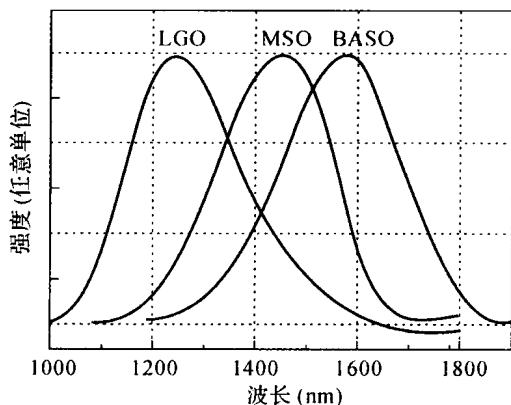


图 1.11 Ni^{2+} 掺杂 LGO, MSO 和 BASO 微晶玻璃的红外荧光光谱

进一步来分析这种大幅度可控发光的物理起因。在前面的设计思想中有提到,过渡金属离子的一个特殊性在于其受配位体的影响很大,因此,可以通过调控阴离子配位多面体实现发光特征的控制。利用半经验的分子轨道模型^[8],可以更好地理解这种可调光学性能的机理。

对于处于八面体配位中心的过渡金属离子,其 3d 波函数可以用 $e_g (3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$ 和 $t_{2g} (xy, xz, yz)$ 表示,其中 e_g 和 t_{2g} 的能级分裂程度即代表 $10D_q$ 的大小。这种能级的分裂程度也反映在波函数的重叠上,进行简化后,可以用中心离子和配位体阴离子的波函数重叠来代表晶体场能量的大小,即

$$S(N, v) = \langle \phi_M | \chi_v \rangle \quad (1-4)$$

利用 Wolfsberg-Helmholtz 法近似,可得

$$10D_q = \sum_v \frac{H_w^2 S^2(e_g, v)}{H_{MM}(e_g) - H_w} - \frac{H_w^2 S^2(t_{2g}, v)}{H_{MM}(t_{2g}) - H_w} \quad (1-5)$$

进一步简化后可得关系式

$$S \propto R^{-n} \quad (1-6)$$

从大多数过渡金属离子的量化分析可大致估计 n 值大约为 5。

从上述的理论预测可知,晶体场参数大小直接的影响因素就是中心活性离子和配位场阴离子之间的离子间距。因此,有必要对 Mg_2SiO_4 和 $\text{Ba}_{0.808}(\text{Al}_{1.71}\text{Si}_{2.29})\text{O}_8$ 的晶体结构进行分析。 Mg_2SiO_4 为橄榄石族化合物,其具有正交晶系,其中 Si 占据四面体中心,而 Mg 则处于两个不同的八面体中心。在 Mg_2SiO_4 结构中,对应