

碘化亚铜微晶掺杂硅酸盐玻璃的制备及其光学性质*

陈红兵 华仁忠 朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海嘉定 201800)

摘要 采用可分相的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系为基础玻璃, 以 CuO/SnO 、 NaI 为原料分别引入 Cu^+ 、 I^- , 成功地制备出 CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃. 通过 X 射线粉末衍射 (XRD) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析观察到玻璃中的晶相和微晶的分布情况; 由玻璃的室温透射光谱研究了玻璃的热处理条件与光吸收性的关系. 实验发现, 该玻璃对 Nd:YAG 激光器腔内自由振荡具有脉宽压缩效应.

关键词: CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃, 晶相, 透射光谱, 脉宽压缩效应

半导体纳米微晶掺杂玻璃是近年来新型非线性光学材料研究的热点. 这类材料由于微晶尺寸足够小, 其电子和空穴的波函数被定域在基质玻璃所提供的势阱中, 电子行为已不能用传统的布洛赫函数加以描述, 因而表现出与大块晶体材料不同的特性, 在非线性光学性质方面, 此材料表现出具有较大的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和快速反应时间^[1].

1983 年 Jain 和 Lind 首次报导了运用简并四波混频方法对 $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ 微晶掺杂玻璃的三阶非线性研究的结果^[2], 此后人们应用高温熔融法或溶胶-凝胶法制备出多种半导体化合物微晶掺杂玻璃, 并对部分材料进行了非线性光学性质的研究. 目前被广泛研究的这类玻璃主要包括 II-VI 族 ($\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ ^[2-3]、 ZnS ^[4] 等) 和 I-VII 族 (CuCl ^[5,6]、 CuBr ^[7] 等) 半导体化合物微晶掺杂玻璃, 迄今尚无关于 CuI 微晶掺杂玻璃的制备及其光学性质的研究报导.

本文报导了用高温熔融法制备 CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃的实验过程, 通过 X 射线粉末衍射 (XRD) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析了玻璃中的晶相和显微结构; 测量了不同热处理条件下的样品的室温透射光谱. 此外, 首次报导了该玻璃对 Nd:YAG 激光器腔内自由振荡的脉宽压缩效应的实验结果.

1 实验

1.1 样品的制备

含 0.5、0.75、1.0、1.25% (质量分数) CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃是采用高温熔融法制备的. 按照表 1 所列比例配制所需的玻璃配合粉料, 以高纯石英砂、碳酸钠 (CP)、硼酸 (CP)、氧化铝 (AR)、氧化铜 (AR)、碘化钠 (AR)、氧化亚锡 (AR) 和氟化铝 (AR) 为原料.

玻璃熔制使用硅碳棒电炉和刚玉坩埚, 在 1100-1300 °C 下, 将原料分三次加入刚玉坩埚进行预烧; 在 1300-1400 °C 下经 2h 熔制, 熔制过程中加以充分搅拌; 然后停止搅拌, 使玻璃液在 1400-

1420 °C下澄清 1h，出炉浇铸，稍冷，将玻璃置于退火炉内，在 580 °C下保温 2h 后，玻璃随炉降温，降温速率 40 °C · h⁻¹。炉温降至室温时，将玻璃取出，所得玻璃呈无色、透明。

表 1 CuI 掺杂玻璃的熔制配方 (计算组成, 质量分数)

Table 1 Calculated compositions of CuI-doped glass (mass fraction)

| No. | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | CuO | NaI | SnO | AlF ₃ ·3.5H ₂ O |
|-----|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------|------|------|---------------------------------------|
| 1 | 10.66 | 6.38 | 22.85 | 60.11 | 0.50 | 3.85 | 0.85 | 0.60 |
| 2 | 10.66 | 6.38 | 22.85 | 60.11 | 0.75 | 5.77 | 1.28 | 0.90 |
| 3 | 10.66 | 6.38 | 22.85 | 60.11 | 1.00 | 7.69 | 1.71 | 1.20 |
| 4 | 10.66 | 6.38 | 22.85 | 60.11 | 1.25 | 9.62 | 2.14 | 1.50 |

将玻璃切割成若干片，分别置于马福炉中进行不同条件下的热处理，表 2 列出热处理所采用的温度 (*T*) 和保温时间 (*t*)。保温结束后，玻璃随炉降温，降温速率 ≤1.5 °C · min⁻¹。将热处理后的玻璃抛光以供测试。

表 2 CuI 掺杂玻璃的热处理方案

Table 2 Heating treatment schedule of CuI-doped glass

| No. | a | b | c | d | e | f |
|---------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| <i>T</i> / °C | / | 500 | 560 | 600 | 560 | 560 |
| <i>t</i> /min | / | 200 | 200 | 200 | 100 | 300 |

1.2 X 射线衍射和 TEM 分析

含 1.25%CuI 微晶掺杂玻璃的 X 射线衍射分析采用 Rigaku X 射线衍射仪，用 CuK_α 靶，工作电压 40kV，工作电流 160mA，以步进扫描方式，步宽 0.02 度。含 1.25%CuI 微晶掺杂玻璃的高分辨透射电镜分析 (TEM) 是在 JEM-200CX 型高分辨透射电镜上进行的，工作电压为 200kV，相机长度 82cm。将玻璃块体样品磨成粉末，将其均匀地分散在载网上。

1.3 室温透射光谱的测量

含 0.75%CuI 微晶掺杂玻璃的室温透射光谱是在 Lambda 9 型紫外 - 可见分光光度仪上测得，样品厚度 1.6mm，测量的波长范围为 300-700nm。

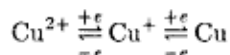
2 结果与讨论

2.1 样品的制备

欲制备 CuI 半导体微晶掺杂玻璃，遇到的首要困难是 CuI 在玻璃熔制过程中易氧化和挥发，以致 CuI 残留在玻璃基质中的量太低。为了将 CuI 掺入玻璃并形成微晶，本实验选择了 10.66Na₂O-6.38Al₂O₃-22.85B₂O₃-60.11SiO₂ 系玻璃为基础玻璃，该基础玻璃不仅具有良好的化学稳定性和强度，而且可分相、紫外透过性能好；形成 CuI 微晶所需要的 Cu⁺、I⁻ 由 CuO、NaI 引入并用 SnO 作还原剂。在高温熔制过程中，Cu²⁺ 经 SnO 还原成 Cu⁺，NaI 提供了 I⁻，于是在玻璃基质中便存留有一定浓度的 Cu⁺、I⁻。在热处理过程中，基础玻璃发生分相，由于化学势的差异，其中 Cu⁺、I⁻ 被富集到粘度低、溶解度大的 Na₂O-B₂O₃ 相内而形成 CuI 微晶。

经多次实验发现，制备 CuI 微晶掺杂玻璃的关键在于配合料 CuO、NaI、SnO 必须保持一个适当的比例，当采用配合料物质的量之比 CuO:SnO:NaI = 1:1:4 时，成功地制备出无色、透

明的 CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃. 而当还原剂 SnO 量不足时, 玻璃基质中仍存在一定浓度的 Cu^{2+} 未被完全还原, 因而制得的玻璃呈蓝色; 当还原剂 SnO 过量时, 部分 Cu^{2+} 被还原为 Cu, 因而制得的玻璃呈红色 (铜红玻璃). 可以认为, 在高温玻璃液中存在以下平衡^[8]



只有当还原剂 SnO 量适当时, 才能使玻璃基质中的 Cu^{2+} 被完全还原成 Cu^+ , 且不至于进一步被还原为 Cu, 从而为 CuI 微晶的析出提供一定浓度的 Cu^+ . 此外, 考虑到 NaI 会在熔制过程中氧化和挥发一部分, 同时过量浓度的 I^- 有利于 CuI 微晶的析出, 因此使 NaI 保持过量.

在熔制过程中, 还原剂 SnO 会因空气氧化而逐渐被消耗一部分, 因而在一定的配合料比例下, 还应保持适当的熔制时间. 如果熔制时间太长, 还原剂 SnO 被空气消耗过多, 以至不足以将 Cu^{2+} 完全还原, 则制得玻璃呈蓝色. 在如上配合料比例下, 熔制时间以 2-3 小时为宜. 为加速玻璃的熔制, 添加适量 $\text{AlF}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 作为助熔剂.

2.2 X 射线衍射和 TEM 分析

图 1 是样品的 X 射线衍射图. 由图中可以看到, 晶体的较弱衍射峰叠加在玻璃基质的弥散图形上, 表明微小的晶体弥散地分布在玻璃基质中. 图中可辨识出的三个衍射峰分别位于 $2\theta=26^\circ$ 、 42° 、 50° , 其衍射峰的位置和相对强度与立方 CuI 晶体的相应衍射峰极接近, 并指标化为 (111)、(220)、(311). 故玻璃中析出的微晶可确定为立方 CuI 晶体.

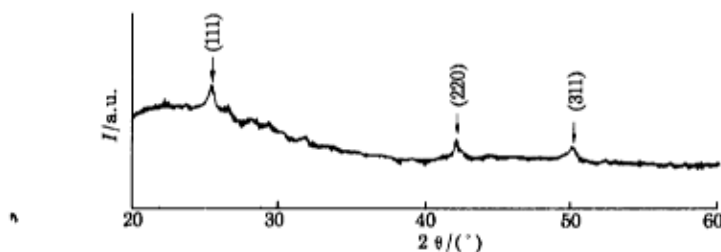


图 1 微晶掺杂玻璃的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD pattern of CuI-doped glass

通过高分辨透射电镜分析发现, 样品的电子衍射图存在着弥散的衍射环 (如图 2 所示), 表明玻璃基质中存在微晶, 这与 X 射线衍射分析的结果一致. 由图 3 的电镜显微照片可清晰地观察到玻璃基质中微晶的分布情况, 其中微晶平均尺寸为 10 纳米左右.

2.3 室温透射光谱

图 4 为在不同温度下 (500-600 °C) 经 200min 保温热处理的样品 (a、b、c、d) 的室温透射光谱, 图 5 为在 560 °C 下经 0-300min 保温热处理的样品 (a、c、e、f) 的室温透射光谱. 由图中可见, 该玻璃具有截止型的室温透射光谱, 随着热处理温度的提高和时间的延长, 其吸收截止限逐渐向长波方向移动 (红移). 这与其它半导体微晶掺杂玻璃的室温透射光谱的情形类似, 且为其量子尺寸效应的实验证据.

根据近年来关于半导体微晶掺杂玻璃的量子尺寸效应的研究结果, 当半导体微晶逐渐变小, 并小于一定的临界值 (微晶的玻尔半径) 时, 由于电子和空穴的波函数受到定域, 半导体的价带和导带就会分裂成一系列分立的亚能带, 在价带的亚能带顶部和导带的亚能带底部之间将形成



图 2 微晶掺杂玻璃的电子衍射图像
Fig.2 Electron diffraction pattern of CuI-doped glass



图 3 微晶掺杂玻璃的透射电子显微照片
Fig.3 TEM photograph of CuI-doped glass

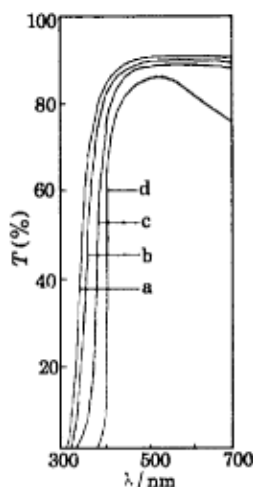


图 4 在不同温度下经 200min 保温热处理的样品的室温透射光谱
Fig.4 Transmission spectra of glasses heated for 200min at different temperature
a) no treatment; b) 500 °C; c) 560 °C; d) 600 °C

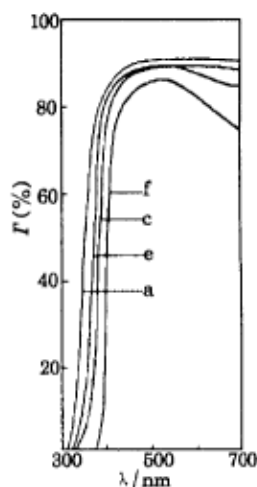


图 5 在 560 °C 下经不同时间保温热处理的样品的室温透射光谱
Fig.5 Transmission spectra of glasses heated for different time at 560 °C
a) no treatment; e) 100min; c) 200min; f) 300min

能隙, 该能隙 (E) 是微晶平均尺寸 (R) 的函数, 且满足以下关系^[9]

$$E = E_g + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2$$

其中 E_g 为相应半导体大块晶体的能隙, μ 为电子和空穴的约化质量. 玻璃基质中的半导体微晶的生长可看作是由扩散所控制的粗化并合过程, 半导体微晶的尺寸满足以下关系^[10]

$$R^3 \propto t \exp(-\Delta E/kT)$$

其中 T 和 t 分别是热处理的温度和时间, ΔE 为扩散活化能. 由上述可见, 随着热处理温度的提

高和时间的延长, 半导体微晶的尺寸 R 也逐渐增大 (且温度的效应更加明显), 相应地导致能隙 E 逐渐减小, 在透射光谱上就反映出表征能隙的吸收截止限逐渐向长波方向移动.

2.4 脉宽压缩效应

在研究 CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃的非线性光学性质的过程中, 发现该材料对 Nd: YAG 激光器腔内自由振荡具有脉宽压缩效应. 实验采用在 580 °C 下经 2h 保温热处理的样品, 以下是该实验研究的结果.

脉宽压缩实验所用的 Nd:YAG 激光器的腔内结构如图 6 所示, 激光介质系尺寸为 $0.4 \times 7.5 \text{cm}$ 的 Nd:YAG 棒, 腔长 1.5m, 腔片的反射率分别为 $T_1=99.8\%$ 和 $T_2=65\%$, 腔内加入一对焦距为 6.0cm 的镀有增透膜的透镜, 望远镜置于激光腔的中部, 而厚度为 5mm 的样品置于距望远镜中心 2-3cm 处. 当腔内未放置样品时, 输出激光为脉宽 500ns 左右的弛豫振荡, 弛豫振荡的个数随泵浦电压的增大而增多; 腔内放入样品后, 泵浦阈值上升, 弛豫振荡明显变窄, 其宽度 (FWHM) 为 100ns 左右. 由示波器接收的输出激光的波形 (置入样品后) 如图 7 所示. 实验中还发现, 调节腔内狭缝时, 只会改变腔的损耗, 引起压窄的弛豫振荡的个数发生改变, 对脉宽没有明显影响, 这表明 Kerr 效应对弛豫振荡的影响可以忽略. 有关具体的机理正在研究之中.

近期研究还发现, 该玻璃经高压直流电场诱导作用后可产生电致二阶非线性效应, 详细结果将另文报导.

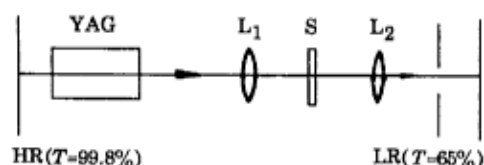


图 6 脉宽压缩效应实验装置

Fig.6 Experimental set-up for the compressing pulse-width effect

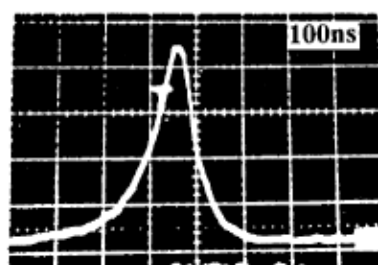


图 7 示波器接收的输出波形

Fig.7 Waveform of the output showed by oscilloscope

3 结论

(1) 本文采用可分相的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系为基础玻璃, 以 CuO、NaI 为原料并用 SnO 作还原剂引入 Cu^+ 、 I^- , 成功地制备出 CuI 微晶掺杂硅酸盐玻璃. 实验表明, 配合料 CuO、NaI、SnO 的适当比例和熔制时间是制备该玻璃的关键.

(2) 通过 X 射线粉末衍射 (XRD) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析观察到玻璃中的晶相和微晶的分布情况; 实验表明弥散分布在玻璃基质中的微晶系立方晶体.

(3) 通过测量不同热处理条件下玻璃的室温透射光谱, 发现随着热处理温度的提高和时间的延长, 玻璃的室温透射光谱的吸收截止限逐渐向长波方向移动, 是其量子尺寸效应的实验证据.

(4) 实验发现, 该玻璃对 Nd:YAG 激光器腔内自由振荡具有脉宽压缩效应, 在所述实验条件下, Nd:YAG 激光器腔内自由振荡的脉宽可由 500ns 压缩到 100ns 左右。

参 考 文 献

- 1 Schmitt Rink S, Miller D A B, Chemla D S. *Phys.Rev. B*, 1987, 35(15):8113
- 2 Jain R K, Lind R C. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, 73:647
- 3 Nogami Masayuki, Nagasaka Katsumi, Takata Masaki. *J. Non-Crystal. Solids*, 1990, 122:101
- 4 Tohge Noboru, Asuka Masahiro, Minami Tsutomu. *J. Non-Crystal. Solids*, 1992, 147&148:652
- 5 Ruller J A, Dutt D A, Williams G M, et al. *Proc. SPIE*, 1990,1327:145
- 6 Nogami Masayuki, Zhu Yiqing, Tohyama Yoshihide, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74(1):238
- 7 Nogami Masayuki, Zhu Yiqing, Nagasaka Katsumi. *J. Non-Crystal. Solids*, 1991, 134:71
- 8 周玉华, 黄熙怀. *硅酸盐学报*. 1965, 4(1):66
- 9 Efros Al L, Efros A L. *Sov. Phys. Semicond.*, 1982, 16(7):772
- 10 Ekimov A I, Efros Al L, Onushchenko A A. *Solid State Commun.*, 1985, 56(11):921

Preparation and Optical Properties of CuI Microcrystal Doped Silicate Glasses

Chen Hongbing Hua Renzhong Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract By selecting phase-separable glass system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ as the base glass and by introducing Cu^+ 、 I^- from the starting materials CuO/SnO and NaI respectively, CuI microcrystal doped silicate glasses have been prepared successfully. The microcrystal and its distribution in the glass medium are observed by means of X-ray diffraction and HRTEM. The effects of heating treatment on the optical absorption of glasses is studied by the transmission spectra of glasses at room temperature. It is also found from the experiment that the glasses have the effect of compressing the pulse-width of the free oscillation in the cavity of Nd:YAG laser.

Keywords: CuI microcrystal doped silicate glasses, Crystalline phase, Transmission spectra, Compressing pulse-width effect