

掺杂金微粒 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的 溶胶-凝胶方法制备及其光学性质的表征

向卫东^{1, 2, 3} 王承遇² 王中才¹ 杨全祖¹

赵文兴¹ 丁子上³ 王梦林² 王继红²

- [1, 中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130012
2, 大连轻工业学院玻璃及无机新材料研究所, 大连 116001
3, 浙江大学材料系, 杭州 310027]

摘 要 采用正硅酸乙酯, 硼酸, 乙醇钠为先驱体, 乙醇, 乙二醇甲醚和乙醇为先驱体溶剂, 并采用氯化金的水溶液为掺杂金微粒的先驱体, 通过热处理使氯化金分解出金原子而使其长出金微粒, 达到制备掺杂金微粒玻璃的目的。在钠硼硅系统干胶的制备过程中, 详细地研究了氯化金的引入量等对大块干胶性质的影响, 并确定了引入氯化金的适宜浓度。详细研究了干胶向玻璃转变的制备工艺, 并成功地制备了掺杂金微粒的大块玻璃。采用 X-射线衍射仪进行掺杂金微粒干胶和玻璃的析晶与否分析, 用紫外-可见吸收光谱研究了它们的光学性质。用透射电镜表征了金微粒在玻璃基质中的颗粒大小及分布, 采用 Z-Scan 装置表征了此种玻璃的三阶非线性光学性质, 得到折射率 $n_2 = 8.22 \times 10^{-12}$ esu。

关键词 溶胶-凝胶(sol-gel)法。

用于金属粒子掺杂玻璃制备的传统的技术主要是高温玻璃熔制方法。近年来, 几种制备金属粒子掺杂玻璃的技术已经取得成功。使用离子束注入技术和磁控技术, Fukimi 和 Wakabayashi 等制备了金掺杂的二氧化硅玻璃薄膜材料并获得三阶光学非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 在 10^{-7} esu 数量级^[1]。但薄膜材料长时间受激光照射时容易引起基质材料损伤。

近来, Matsuoka, Kozzuka, Schmidt 和 Tseng 等已经采用溶胶-凝胶方法制备了金胶掺杂的玻璃材料^[2~4], 但尚缺乏有关三阶非线性光学性质的报道。与高温玻璃熔制法和真空技术相比, 溶胶-凝胶技术提供了在较低温度下制备金粒子掺杂玻璃的机会, 而且金属粒子在溶胶中的浓度仅仅受到金属盐类在溶液基质中溶解度的限制。

本文介绍采用溶胶-凝胶方法成功地制备了掺杂 Au 微粒的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃, 详细地研究了这种玻璃材料的制备工艺, 光学性质和非线性光学性质。

* 这项工作得到了国家自然科学基金青年基金和大连市青年科学基金的资助。

收稿日期: 1995 年 4 月 22 日; 收到修改稿日期: 1995 年 7 月 24 日

1 实 验

在具有最终化学组成为 $5\text{Na}_2\text{O}-23\text{B}_2\text{O}_3-72\text{SiO}_2$ (wt%) 系统玻璃的基质玻璃中, 掺杂不同浓度的金, 采用正硅酸乙酯、硼酸、乙醇钠为先驱体, 先驱体溶剂分别为乙醇、乙二醇甲醚和乙醇。采用氯化金的水溶液为掺杂金微粒的先驱体, 通过热还原和光还原的方式使氯化金分解并还原成金原子而长成金微粒。其制备工艺流程如图 1 所示。用 UV-3100 光谱仪进行光学性质的表征。采用岛津 X 射衍射仪进行析晶与否分析, 采用 H-800 透射电镜进行显微结构分析, 采用 Z-Scan 装置进行非线性光学性质的表征。其实验装置如图 2 所示。

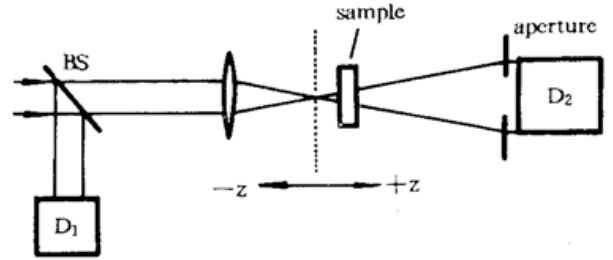
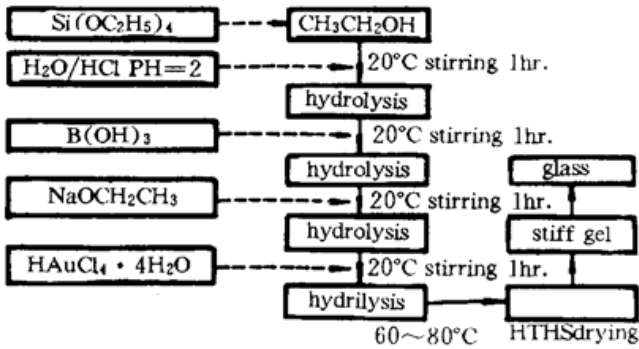
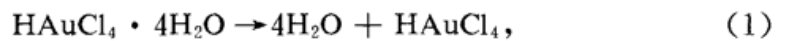


Fig.1 Sol-gel process for different Au-doped sodium borosilicate system glass Fig. 2 The Z-Scan experimental apparatus in which the ratio D_2/D_1 is recorded as a function of the sample position z

2 结果与讨论

掺杂金微粒 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的制备是伴随一系列复杂的物理变化和化学变化过程的。在透明的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统溶胶中, 伴随黄色的氯化金水溶液的引入, 该溶液由最初的无色透明变为淡黄色, 黄色, 兰灰色, 最后变为兰灰色, 棕色。颜色的变化与掺杂氯化金的浓度有重要关系, 同时说明氯化金的水溶液是不稳定的, 易与溶胶发生化学反应, 尤其在光照及加热的情况下, 易使下式反应加快:



溶液的颜色主要由氯化金分解出金的含量及其存在的状态决定的。掺杂 Au 的浓度与溶胶-凝胶性质的变化关系如表 1 所示。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统溶胶中, 引入氯化金的量是有一定限制的, 尤其是以去离子水为氯化金的先驱体溶剂时, 金在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中的含量不宜超过 1%wt, 否则易导致干胶粉化, 玻璃失透。

含有金的干凝胶呈现粉红色及紫红色。图 3 即是粉红色试样的含有 0.0372 wt% Au 及 0.124 wt% Au 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统干胶的吸收光谱。干胶在 500~600 nm 的范围内出现了一个吸收峰, 峰值为 545 nm。这是金的团聚体所表现的特征峰^[3]。说明经热饱和方法干燥后, 凝胶中已有部分金的微粒生成。这一吸收峰的出现是含有 0.0372 wt% Au 及 0.124 wt% Au 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统湿胶在 80~120℃ 的烘箱中进行

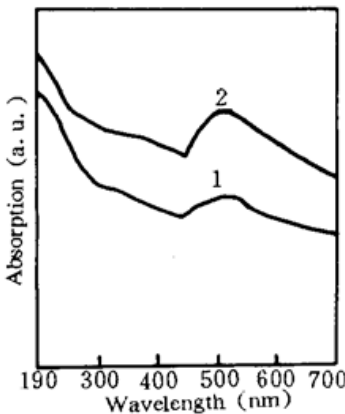


Fig. 3 Absorption spectra of different Au doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ stiff gel
1: 0.0372 wt% Au,
2: 0.124 wt% Au

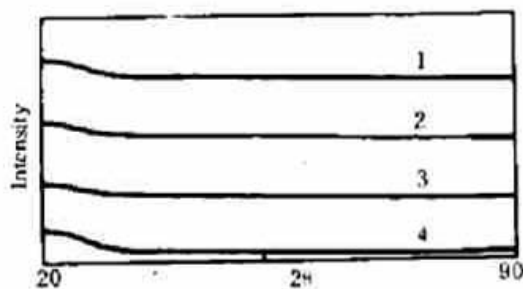
含有 0.0372 wt% Au 及 0.124 wt% Au 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统湿胶在 80~120℃ 的烘箱中进行

Table 1. Properties of Au-doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Sols and Gels

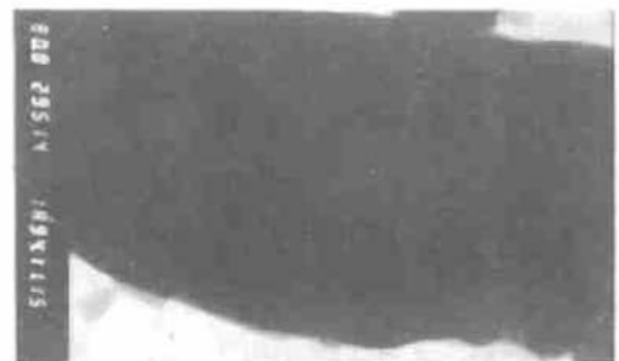
No.	concentration of Au (wt%) *	sol	wet gel	drying gel	glass
1	0.0372	clear, light yellow → light blue → light violetish grey	transparent light grey bulk	transparent light red bulk crackfree	transparent light redish glass
2	0.124	clear, yellow → blue → violetish grey	transparent brown bulk	transparent brown bulk crackfree	transparent light redish glass
3	0.2391	clear, yellow → blue → violetish grey	brown bulk	transparent brown bulk crackfree	transparent corackfree redish glass
4	0.2477	clear, yellow → blue → violetish grey	brown bulk	brown bulk crackfree	transparent crackfree redish glass
5	1.1952	clear, yellow → blue → violetish black	brown bulk opaque	brown bulk opaque	easily pulverized
6	2.4236	yellow → blue → violetish black	brown bulk opaque	brown bulk opaque	pulverized

* design value

两个月的热处理后, 氯化金部分缓慢分解而形成了含有金原子的团聚体的缘故。所进行的化学反应如(1), (2), (3), (4)反应式所示。比较图3中曲线1和2, 两个吸收峰的最大值均为545 nm, 所不同之处在于曲线2吸收强度大于曲线1, 这可归因于曲线2中金的含量大于曲线1中金的含量。X射线衍射曲线检测不到金微晶的衍射峰, 透射电镜也观察不到金微晶或其团聚体的微观形态。如图4和图5所示。

Fig. 4 X-ray diffraction of different Au doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ stiff gel and glass

1; 0.0372 wt% Au gel, 2; 0.124 wt% Au gel, 3; 0.0372 wt% Au glass 580 C × 1 h, 4; 0.0372 wt% Au glass 580 C × 4 h

Fig. 5 TEM micrograph for 0.0372 wt% Au doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ stiff gel

含有 0.0372 wt% Au 的干胶在 580 C 烧结 1 小时后玻璃的吸收光谱如图 6 中曲线 1 所示, 在 500~600 nm 之间出现了一个吸收峰, 其峰值在 541 nm 附近。这一吸收峰归因于 Au 微粒所致^[3]。将含有 0.037 wt% Au 的干胶在 580 C 烧结 4 小时后玻璃的吸收光谱如图 6 曲

线 2 所示, 吸收峰的峰值位于 538 nm, 与图 3 比较, 该峰向短波方向移动了 7 nm。

一般而言, 用离子注入方法和溅射方法制备的含有金微粒的玻璃随热处理时间的延长及温度的升高常引起金微晶颗粒平均半径的增加^[3, 4]。这与图 6 的结果相反, 主要是由于在离子注入法和溅射法制备的掺杂金的玻璃中, 金原子处于过饱和状态, 所以在热处理时, 金易从玻璃基质中析出而使金微晶长大。但是, 在溶胶-凝胶方法制备的掺金的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统凝胶中, 金的溶解度是较低的, 并且溶胶-凝胶方法本身是一个低温过程, 随着烧结温度的缓慢升高, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解成的金团聚在一起, 金的团聚体长大到一定程度以后, 随着烧结温度进一步升高, 金团聚体已不再长大, 而在较高温度下烧结掺金的钠硼硅玻璃可以相应地增加金的溶解度, 从而引起金的部分溶解, 这就是为什么金微粒的半径会在热处理时不增加反而略有减小的缘故。也就是引起的吸收峰蓝移的原因。X 射线衍射曲线未检测到 Au 微晶的衍射峰, 这可能与 Au 掺杂浓度低有关(图 4 所示)。透射电镜却观察到了金的颗粒状的结构形貌, 由透射电镜照片可以估算出金团聚体的平均半径为 6 nm(图 7)。

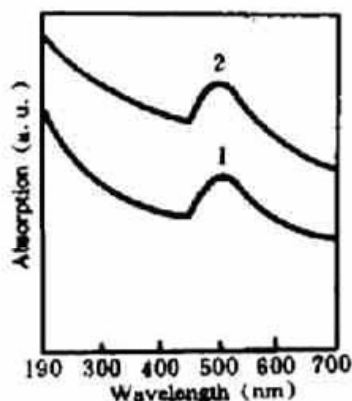


Fig. 6 Absorption spectra of different Au doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glass

1, 0.0372 wt% Au 580 °C × 1 h, 2, 0.0372 wt% Au 580 °C × 4 h

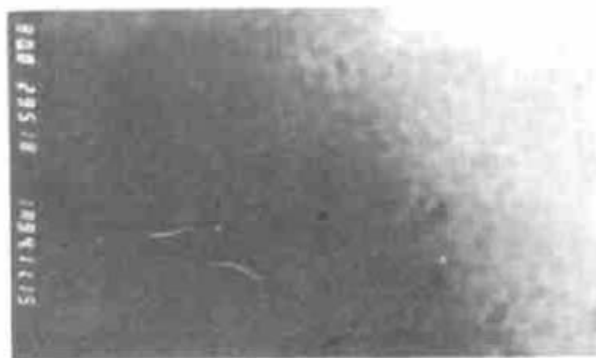


Fig. 7 TEM micrograph for 0.0372 wt% Au doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (580 °C × 4 h)

采用 Z-Scan 技术研究了掺杂 0.0375 wt% 金微粒玻璃的三阶非线性折射率 n_2 , n_2 值可由下式给出^[5, 6]

$$n_2 = \frac{cn_0}{40\pi} \cdot \frac{\Delta T_{p-v}/0.406}{(2\pi/\lambda) \{ [1 - \exp(-\alpha L)] / \alpha \} (1-S)^{0.25} \cdot I} \quad (5)$$

式中 c 为光速, n_0 为玻璃线性折射率, I 为高斯光束腰光强, ΔT_{p-v} 为归一化后峰-谷透过率之差, $[1 - \exp(-\alpha L)] / \alpha$ 为有效作用厚度, 本实验中, $n_0 = 1.47$, 透过率 $T = 0.335$, $L = 0.001$, $\Delta T_{p-v} = 0.127$, $S = 0$, $I = 1.868 \times 10^{13}$ 。所以, $n_2 = 8.22 \times 10^{-12}$ esu。

本实验中测得的三阶非线性折射率 n_2 偏小, 可能的原因: 1) 掺杂的金浓度还很低, 金微粒的平均半径及其单分散性尚不理想; 2) 基质玻璃尚存在光学不均匀缺陷, 造成光散射掩盖了非线性信号; 3) 测试方面尚存一定的误差等。

结 论 采用正硅酸乙酯, 硼酸, 乙醇钠和氯化金为先驱体制备了掺杂 Au 微粒的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃。对含有 0.0372 wt% Au 及 0.124 wt% Au 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统湿胶在 80~120 °C 的烘箱中进行缓慢的热处理后, 氯化金部分缓慢分解而形成了含有金原子的团聚体, 进一步热处理此胶, 可获得含有金团聚体的玻璃。由透射电镜计算了此种玻璃中金微粒

的平均半径为 6 nm。采用 Z-Scan 技术研究了此种玻璃的三阶非线性光学性质, 首次给出了掺杂金微粒 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的三阶非线性折射率, $n_2 = 8.22 \times 10^{-12}$ esu。

本项工作得到中关村联合分析测试中心和清华大学分析中心电镜组的帮助。感谢吉林大学物理系在 Z-Scan 实验中给予的帮助及有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono *et al.*, Au⁺-ion-implanted silica glass with non-linear optical property. *J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(48): L742~L744
- [2] J. Y. Tseng, Chia-Yen Li, T. Takada *et al.*, Optical properties of metal cluster-doped ormosil nanocomposites. *Proc. SPIE*, 1992, **1758**: Sol-Gel Optics, 612~621
- [3] J. Matsucka, R. Mizutani, J. Nasu. *et al.*, Preparation of Au-doped silica glass by Sol-Gel method. *J. Ceram. Soc.*, 1992, **100**(4): 599~601
- [4] H. Wakabayashi, H. Yamanaka, K. Kadono *et al.*, Science and Technology of New Glasses, *Proc. Interna. Conf. on Sci. and Technol. of New Glasses*. Tokyo., 1991: 412~417
- [5] M. Bertolotti, E. Fazio, G. Liakhou *et al.*, Non-linear refractive index measurement of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ doped glass. *Materials Science and Engineering*, 1991, **B9**: 441~447
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-26**(4): 760~769

Optical Characterization and Preparation of Au Doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass by Sol-Gel Method

Xiang Weidong^{1, 2, 3} Wang Chengyu² Wang Zhongcai¹
 Yang Quanzhu¹ Zhao Wenxing¹
 Ding Zishang³ Wang Menglin³ Wang Jihong²

{ 1, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022 }
 { 2, Institute of Glasses and Inorganic Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116001 }
 { 3, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027 }

(Received 22 April 1995; revised 24 July 1995)

Abstract The Sodium borosilicate glasses doped with Au particles were prepared by sintering sodium borosilicate transparent bulk gels doped with Au which were prepared by using tetraethyl orthosilicate, boric acid and sodium alkoxide as precursors; ethanol, glycolic methyl ether and ethanol as precursor solvents; hydrochloric acid as catalyst and $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as precursor of Au in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems. The effects of contents of $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ on the properties of stiff gels and the conversion mechanisms of gels containing Au into glasses were investigated in detail. The optical properties and microstructure of gels and glasses containing Au were studied by means of uv-visible absorption spectra and TEM respectively. And the third-order non-linear optical properties of glasses containing Au were characterized by Z-Scan technique, the third nonlinear refractive index of glass containing Au (n_2) is 8.22×10^{-12} esu.

Key words sol-gel method.