

湿化学法制备的 $\text{KTiOPO}_4@ \text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷纳米结构和透明性

李东林* 田 苗 李 倩 马守龙 谢 荣 苟 蕾 樊小勇 赵 鹏
(长安大学材料科学与工程学院, 长安大学新能源材料与器件研究所, 西安 710061)

摘要: 用湿化学法合成了 $25\text{KTiOPO}_4\text{-}75\text{SiO}_2$ 透明纳米玻璃陶瓷。采用 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜和二次谐波发生对玻璃陶瓷物相及纳米结构进行了分析。透明凝胶块经过热处理后, 从 SiO_2 基玻璃中析出了粒径为 $\sim 30\text{ nm}$ 的 KTiOPO_4 纳米晶体, 形成了透明 $\text{KTiOPO}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米玻璃陶瓷; 凝胶粒子的烧结致密化消除了大量不规则介孔, 但形成了少量 30 nm 的球状孔; 这种相对致密的玻璃陶瓷在可见光波段的光学透射率为 64% 左右。根据纳米结构数据, 利用瑞利散射模型分析了纳米结构对玻璃陶瓷透明性的影响, 结果表明, KTiOPO_4 晶体与 SiO_2 玻璃相折射率之差是降低致密纳米玻璃陶瓷透明性的主要因素。

关键词: 磷酸钛氧钾; 二氧化硅; 溶胶-凝胶; 纳米玻璃陶瓷; 透明性; 二次谐波发生

中图分类号: O611.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2013)09-1903-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.246

Nanostructure and Transparency of $\text{KTiOPO}_4@ \text{SiO}_2$ Nanocrystalline Glass-Ceramics by Wet-Chemical Route

LI Dong-Lin* TIAN Miao LI Qian MA Shou-Long XIE Rong
GOU Lei FAN Xiao-Yong ZHAO Peng

(New Energy Materials & Devices Group, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Transparent $25\text{KTiOPO}_4\text{-}75\text{SiO}_2$ ($\text{KTP}@ \text{SiO}_2$) nanocrystalline glass-ceramics were synthesized by the wet-chemical method. Morphology and nanostructure of the KTP nanocrystals embedded in the silicate glass were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). The results show that, KTP nanocrystals with the size of $\sim 30\text{ nm}$ are precipitated from SiO_2 -based glass in the heat-treated transparent gels, forming $\text{KTiOPO}_4@ \text{SiO}_2$ nanophase glass-ceramics. At the same time, a large amount of irregular mesopores were eliminated, but small amount of spherical nanopores with 30 nm -diameter form. This type of relatively dense glass-ceramic exhibits the optical transmittance of about 64% in the visible region. Based on nanostructure data, the effects of the nanostructure on the transparency of the glass-ceramics were analyzed according to Rayleigh model. It shows that the ratio of the refractive indices decreases the optical transmittance of the $\text{KTiOPO}_4@ \text{SiO}_2$ nano-glass-ceramics in the visible region.

Key words: KTiOPO_4 ; SiO_2 ; sol-gel; nano-glass-ceramics; transparency; second harmonic generation (SHG)

近年来, 含有非线性光学纳米晶体的玻璃陶瓷受到了很大的关注^[1-6], 在光功能器件方面如光波导、激光倍频和光开关等有潜在的应用前景。磷酸

钛氧钾(KTiOPO_4 , 简称 KTP)是一种具有二阶非线性光学效应的铁电材料, 广泛应用于激光倍频器件^[7]。将 KTP 纳米晶体分散于 SiO_2 玻璃陶瓷基质中, 形

收稿日期: 2013-01-21。收修改稿日期: 2013-03-18。

教育部高等学校科学技术重大项目培育资金项目(No.708084)、国家自然科学基金(No.21073021)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.CHD2010ZD008, CHD2011ZD007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dlli@chd.edu.cn

成的纳米玻璃陶瓷具有低的光学损耗、易于成形及廉价等优点,可望成为一种新型二阶非线性光学材料。

目前,制备玻璃陶瓷的主要方法是高温熔融法,其优点是制备的玻璃陶瓷致密而且透明性高,但该方法由于高温(1 400~1 600 °C左右)工艺的特点,极大地限制了易挥发组分的使用。以溶胶-凝胶为代表的湿化学法是一种低温合成玻璃陶瓷材料的新工艺,这种方法是利用金属醇盐或其它无机盐类溶解在醇、醚等有机溶剂中形成均匀的溶液,然后通过水解反应形成溶胶,经缩聚反应而转变成凝胶^[8-10],材料成型可在溶胶或凝胶状态下进行,随后进行干燥处理变成干凝胶,再经过热处理后,期望的晶体从基质玻璃中析出形成玻璃陶瓷。其优点是:(1) 原料在液相中发生分子级的混合,化学组成均匀,优于由传统高温熔融法获得的材料;(2) 在室温下就可以形成玻璃网络结构,因而其制备温度比传统高温熔融法低得多,并且易于控制化学组分,较容易制备包含高度分散的纳米第二相粒子的复合材料。与高温熔融法类似,湿化学法合成纳米玻璃陶瓷涉及玻璃分相和析晶等材料微纳结构的重构;与高温熔融法不同的是,由于有机溶剂的存在和挥发,大量的纳米孔存在于凝胶中,块体材料产生很大的收缩和变形,胶体粒子在加热晶化处理过程中发生烧结致密化会导致纳米孔的消失或生长和重新分布,玻璃陶瓷块很容易产生大气孔和裂纹,降低玻璃陶瓷的透明性;另外,不同的溶剂以及制备工艺与玻璃陶瓷块体的裂纹、气孔及晶相等微纳结构的形成有着密切的关系。Li 等^[8,11]采用溶胶-凝胶法合成了 KTP@SiO_2 纳米复合材料,这种纳米玻璃陶瓷在 1.064 μm 的红外激光作用下表现出强的二次倍频绿光。理想的倍频材料在入射光和倍频光波长范围内应该具有较高的透明性,这对提高倍频效率和损伤阈值非常有利。玻璃陶瓷的透明性受其晶相尺寸、气孔等微纳结构和玻璃相折射率的影响。虽然前期的工作采用化学方法成功地合成了 KTP@SiO_2 纳米玻璃陶瓷,并且报道了光学性能数据^[8,11],但化学法制备 KTP@SiO_2 材料透明性的重复性较差,这是由于对这种透明块体材料微纳结构尤其是纳米孔和胶体粒子烧结和尺寸分布的信息缺乏直观的物理图像,缺乏控制光学透明性的思路,因此,很难提高 KTP@SiO_2 纳米玻璃陶瓷的光学透明性。场发射扫描显微镜(FESEM)在样品非破坏条

件下为直接观察微纳结构提供了可能,揭示湿化学制备工艺、微纳结构和光学透明性的关系对设计合成高透明性 KTP@SiO_2 玻璃陶瓷非常重要。

本文分别以乙醇和乙二醇乙醚作为溶剂,以湿化学法制备多组分透明凝胶,采用原位析晶的方法,将透明凝胶直接进行原位析晶热处理,合成 KTP@SiO_2 纳米透明玻璃陶瓷,采用场发射扫描显微镜直接观察纳米孔形貌及胶粒的分布,揭示其微纳结构特征,并利用瑞利散射模型分析讨论纳米孔、晶体尺寸和折射率对 KTP@SiO_2 纳米玻璃陶瓷透明性的影响。

1 实验部分

按照以前报道的方法制备块体透明凝胶^[8,9]。典型地,以分析纯磷酸三乙酯($\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、二水乙酸钾($\text{KCOOCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)和正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 或 TEOS) 为原料,按照 25KTP-75SiO₂ 配料。将磷酸三乙酯、二水乙酸钾和用乙酰丙酮(Hacac)配位的钛酸丁酯分别溶于乙醇后,以 1:1:1 的物质的量之比混合,滴入稀 HCl 作为催化剂,使金属醇盐部分水解,于 50 °C 下搅拌得到均匀的 (K,Ti,P) 溶液。然后将正硅酸乙酯的乙醇溶液缓慢加入到混合液中,继续搅拌 3 h 得到均匀透明的溶胶。将 (K,Ti,P,Si) 溶胶倒入玻璃培养皿中,室温陈化 2~3 d 后转化为透明的湿凝胶。该凝胶在空气中常温干燥 10 d 左右后置于 80 °C~100 °C 下再干燥 2 d,随后在空气中以一定速率升温至 450 °C,使干凝胶中有机物的充分分解,再由 450 °C 升温至 600 °C~800 °C 温度区间保温处理 5 h 得到透明块状固体。

采用日本岛津 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,并根据 XRD 衍射峰展宽计算晶粒尺寸。采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察样品的微纳形貌和结构,扫描电镜样品没有进行任何腐蚀和破坏性处理;分光光度仪测试样品紫外-可见光区光学透射光谱。用 Q 开关 Nd:YAG 激光器和光谱分析仪组成的二次倍频测试系统观察二次谐波的发生,激光波长 1.064 μm ,输出脉冲宽度 8 ns。

2 结果与讨论

2.1 透明凝胶的制备

溶胶-凝胶法制备 KTP-SiO_2 凝胶过程中,液相始终保持均匀透明,无沉淀发生。在多组分反应体

系中, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 的水解速率缓慢甚至不水解, 而 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 极易水解缩聚产生沉淀。通过加入乙酰丙酮(Hacac)与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 反应生成 Ti-acac 配合物来控制其水解速率, 抑制钛的水解产物的沉淀, 以形成稳定的透明溶胶。这种配合物的形成使溶液或溶胶由无色透明转化为深黄色。同时, 也可对 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 进行预水解, 促进其与其他组分的反应。在酸性催化剂的作用下, TEOS 发生水解并聚合形成 Si-O-Si 网络, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-acac}$ 产生部分水解, 三者共同在(K,Ti,P,Si)多组分体系中构成了 $\text{-Si-O-(PO-OC}_2\text{H}_5\text{)-O-(Ti-acac)-}$ 有机-无机杂化网络, K^+ 离子处于有机-无机网络中^[9]。随着溶剂的挥发和金属醇盐的水解以及水解产物聚合程度的增加, 溶胶逐渐转化成透明块状凝胶。

凝胶在常温干燥过程中, 由于溶剂以及副产物的挥发, 凝胶发生一定的体积收缩并且颜色加深成为深红色, 但仍保持透明状态。样品在 30°C 陈化、干燥后, 形成了具有一定强度的直径约为 3 cm, 厚度约为 2~3 mm 的块状干凝胶, 如图 1 所示。

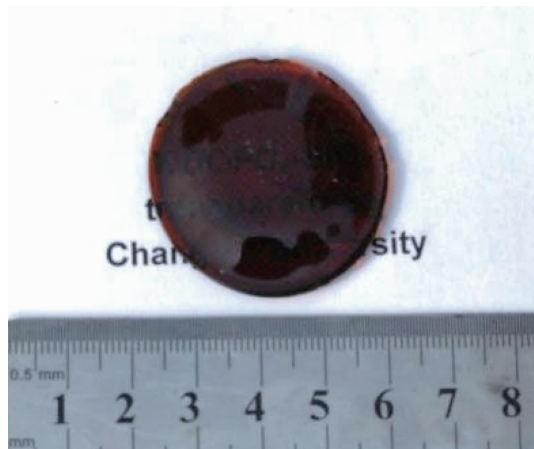


图 1 块状透明 25KTP-75SiO₂ 干凝胶

Fig.1 Appearances of transparent monolithic dried gels

采用溶胶-凝胶法制备透明玻璃陶瓷时, 为了防止湿凝胶干燥收缩过程中出现大量裂纹, 人们通常采用超临界干燥^[12]或添加化学添加剂^[13]来防止块体开裂, 但容易把杂质^[14]和气孔^[15]引入玻璃陶瓷中, 对材料的透明性产生影响。本实验在没有添加任何外加剂的情况下, 通过常温常压自然干燥获得了(K,Ti,P,Si)块状透明凝胶, 说明胶体内部产生的应力在自然干燥过程中得到释放。采用乙醇作为溶剂时, 由于乙醇分子量小, 在凝胶干燥过程中容易挥发, 降低了凝胶在较高温度干燥过程中碎裂的趋势, 并缩短了凝胶块体的干燥周期。

2.2 微纳结构与光性能

经过 450°C 热处理后, 由于有机物的挥发分解, 透明凝胶成为无色或淡蓝色透明无机非晶氧化物凝胶玻璃块体, 在 600°C 以上晶化处理使 KTP 纳米晶体从 $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 多组元非晶固体中析出。图 2 为热处理后样品的 XRD 图。从图中可以看出, 经过 600°C 热处理样品的 XRD 图仅在 $2\theta=25^\circ$ 左右有一个典型非晶态物质的宽化衍射峰包, 表明样品为非晶态。经过 750°C 热处理样品的 XRD 图中出现明显的衍射峰, 且每条衍射峰都与标准 KTP 晶体(PDF No.35-0802)的衍射图谱相对应, 在 $2\theta=15^\circ$ 、 28° 、 32° 和 33° 处的强峰分别对应 KTP 晶体(101)、(301)、(141)和(240)晶面衍射, 表明析出晶相为 KTP。使用谢乐(Scherrer)公式估算出样品的晶粒尺寸约为 30 nm。在 XRD 图中, 没有观察到其它晶相, 表明通过控制热处理工艺, KTP 单相可以从 SiO_2 基玻璃基体中析出。根据玻璃形成理论, SiO_2 以非晶态形式存在, 这也为 XRD 图中的 2θ 为 $20^\circ\sim 25^\circ$ 的衍射包所证实, 表明材料是由 KTP 纳米晶和 SiO_2 基玻璃组成, 形成了 25KTP-75SiO₂ 纳米玻璃陶瓷。

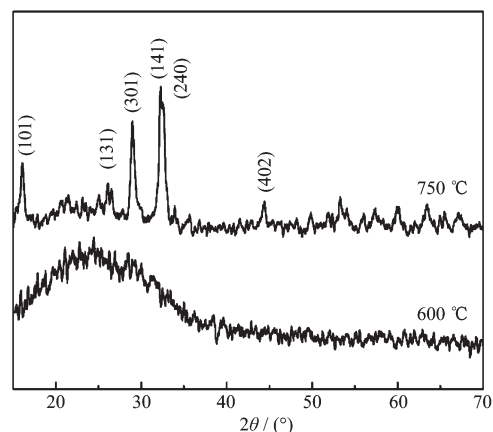


图 2 600°C 和 750°C 热处理样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the gel heat-treated at 600°C and 750°C

为了验证 XRD 物相分析结果, 在 Q 开关 Nd:YAG 激光作用下(激光波长 $1.064\ \mu\text{m}$, 脉宽 15 ns), 测试了 750°C 热处理的纳米玻璃陶瓷的二次谐波产生(SHG)的倍频信号, 结果观察到了肉眼可见的绿光, 正好与波长为 $0.532\ \mu\text{m}$ 的倍频光相对应, 如图 3 所示, 这表明通过热处理后所获得的纳米玻璃陶瓷具有倍频效应; 相反, 在 600°C 热处理的 $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 多组分透明玻璃中未观察到 SHG 效应, 玻璃陶瓷中二次谐波效应的产生主要是由析出

的 KTP 非线性光学纳米晶体所引起的, 与 XRD 分析一致, 因此可以进一步确认所得产品为 KTP@SiO_2 纳米玻璃陶瓷。

图 4 为 600 °C 和 750 °C 分别热处理所获得的样

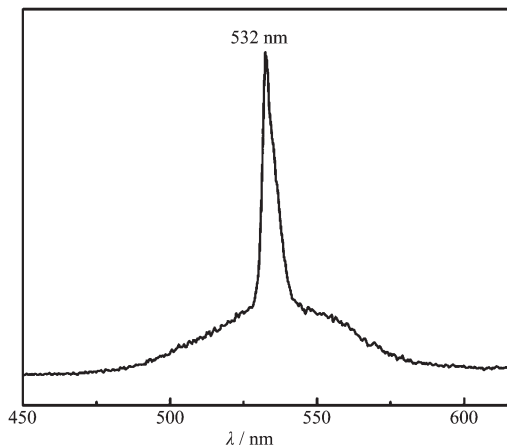


图 3 750 °C 热处理样品的 SHG 信号

Fig.3 SHG signal from sample heat-treated at 750 °C

品实物照片, 由图可见, 透过样品均能清晰地看到后面的字迹。600 °C 和 750 °C 热处理的玻璃陶瓷样品在可见光范围内具有较高的透射率, 如 0.532 μm 处的透射率分别为 73% 和 64% 左右(图 5(a) 和 (b) 曲线), 但 750 °C 热处理的样品透射率明显地降低。由图 6(a) 所示的 SEM 图可以看出, 600 °C 得到的样品的胶粒相对比较松散, 由于溶剂存在于胶粒之间, 600 °C 以下加热过程中溶剂挥发后, 凝胶颗粒间存在着大量的不规则介孔, 其尺度在 50 nm 以下; 在 750 °C 热处理的玻璃陶瓷样品中出现明显长大的由晶相和玻璃相组成的纳米复合粒子, 平均尺寸为 50~100 nm, 由于析晶等原因引起原始凝胶粒子的粘滞生长, 其结构变得比较致密, 大部分介孔消失, 同时, 一部分凝胶粒子之间小的介孔融合生长成少量球形纳米孔, 其尺寸也在 30 nm 以下, 如图 6(b) 所示。块体凝胶的烧结致密化程度与凝胶制备工艺密切相关, 尤其是凝胶的干燥周期对气孔的分布和大小有着重要的影响, 图 6(c) 为干燥周期减半的玻璃陶瓷的 SEM 照片, 有少量不规则 200~300 nm 的孔洞存在, 这些少量的孔洞则显著降低可见光范围内的光学透明性, 玻璃陶瓷在可见光范围则表现出半透明性, 如图 5(c) 曲线所示, 在 0.532 μm 处的光学透射率不足 30%。短的干燥周期使凝胶中的易挥发组分未得到充分释放, 残留在凝胶中的有机溶剂含量更多, 因此, 形成的孔尺寸较大。为了对比溶剂对裂纹和气孔的影响, 采用同样的制备工艺在相同的

制备周期内, 使用乙二醇乙醚作为溶剂, 样品在干燥过程中易碎裂, 则很难得到大块玻璃陶瓷; 同时, 在晶化过程中常生长出大量 100~200 nm 的不规则孔, 如图 7 所示, 这种样品在可见光范围内极易失透。这可能与乙二醇乙醚的沸点高于乙醇有关, 在凝胶的干燥过程中, 乙二醇乙醚相对于乙醇不易挥发, 大量的乙二醇乙醚残留在透明凝胶中, 在较高温度下干燥和热处理时, 使样品易产生裂纹和大量气孔, 这些气孔在高温烧结过程中生长成不规则大孔。

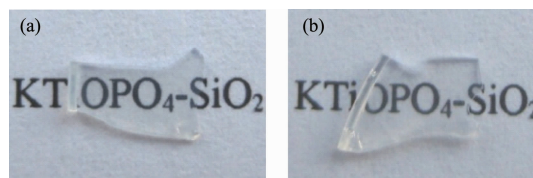
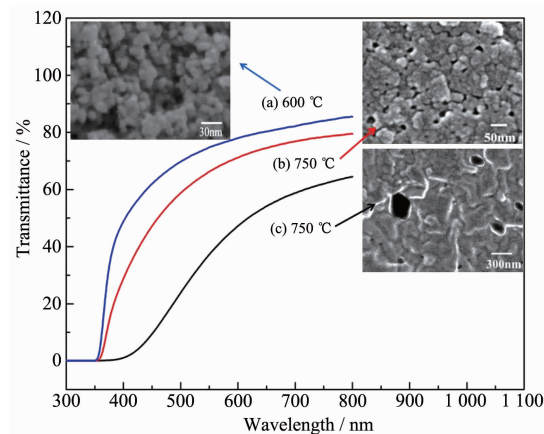


图 4 600 °C (a) 和 750 °C (b) 热处理样品的照片

Fig.4 Appearance of the transparent gels heat-treated at 600 °C (a) and 750 °C (b)



Drying periods: (a) 14 d, (b) 14 d, (c) 7 d

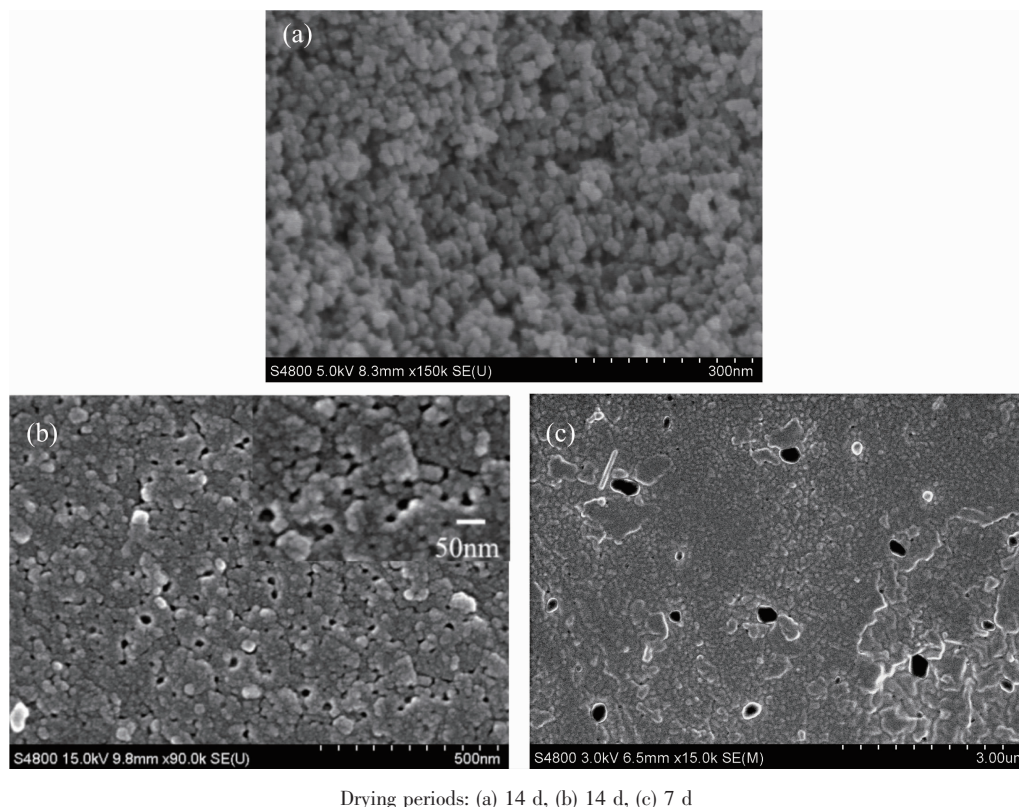
图 5 不同干燥周期的样品经过 600 °C 或 750 °C 热处理后的透射率曲线和相应的 FESEM 照片

Fig.5 Optical transmission spectra of the sample dried in different periods After heat-treated at 600 or 750 °C

2.3 微纳结构对透明性的影响

KTP 晶体对 1.064 μm 的红外光具有很高的倍频效率, 其倍频光是可见光范围内波长为 0.532 μm 的绿光, 由于玻璃陶瓷的微纳结构在红外区对透明性的影响相对地比可见光范围小, 因此, 可见光范围内的高透明性是 KTP@SiO_2 非线性玻璃陶瓷获得高效倍频效率的重要条件。

玻璃陶瓷的微纳结构由玻璃相、晶粒、晶界、异相杂质及气孔构成^[16-18]。当入射光照射到玻璃陶瓷上时会在表面发生反射与折射, 而在玻璃陶瓷内部



Drying periods: (a) 14 d, (b) 14 d, (c) 7 d

图6 乙醇体系不同干燥周期的样品经过 600 °C 或 750 °C 热处理后的 FESEM 照片

Fig.6 FESEM micrographs of the ethanol-derived sample dried in different periods after heat-treated at 600 or 750 °C

会发生多次散射和吸收,其中散射对玻璃陶瓷的光学透射率影响最大^[19]。在本实验中,如果玻璃陶瓷的气孔在 100~200 nm 时(见图 7),与可见光波长处于同一数量级而且数量很大,由于强烈的散射作用, KTP@SiO_2 纳米玻璃陶瓷完全失透。

当散射中心尺寸远小于可见光波长时,其散射率较小,就可以得到较高的光透过率。当散射中心

(晶体或气孔) 的尺寸小于可见光 1~2 个数量级时,瑞利(Rayleigh)散射起主要作用^[20],根据瑞利散射理论^[21],散射光的强度可以表达为:

$$I = \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{L^2} \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left(\frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right)^2 I_0 \quad (1)$$

其中 θ 为散射角, L 为距离半径为 r 的散射中心的距离, I_0 为入射光强度, λ 为光的波长, M 为不同相间的折射率比。从(1)式可以看出,当 θ, L, λ 给定时,散射中心的尺寸以及晶相与玻璃基体两相折射率的差别越大,玻璃陶瓷就越容易失透。

本实验中,为了确认影响由乙醇作溶剂制备的相对致密的 KTP@SiO_2 纳米玻璃陶瓷透明性的主要因素,根据瑞利散射模型,当晶体尺寸和气孔尺寸均为 30 nm 时,散射中心半径为 15 nm,它们作为散射中心(晶体或气孔)引起的散射光项 r^6/λ^4 约为 8.8×10^{-5} (当 $\lambda = 600$ nm),可以忽略不计,从计算结果来看,30 nm 的气孔或晶体对可见光的散射作用比较小,不会使纳米玻璃陶瓷透明性显著降低。经过 600 °C 热处理的样品中的不规则孔尺寸可达 20~50 nm,样品则保持 73% 的较高光学透射率,而 750 °C 热处理的样品虽然变得更致密,但光学透射率降为 64%,透明性

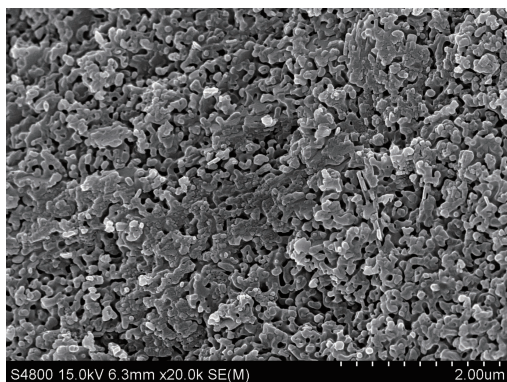


图7 750 °C 热处理的乙二醇乙醚体系样品的 FESEM 照片

Fig.7 FESEM micrograph of the sample prepared in 2-ethoxyethanol solvent after heat-treated at 750 °C

明显降低了。既然纳米孔不是透明性降低的主要原因,那么 KTP 晶体与玻璃的折射率之差过大可能使玻璃陶瓷的透明性下降。事实上, SiO₂ 基体与 KTP 晶体在 0.532 μm 波长处的折射率分别为 1.4 和 1.7, 这样可以计算得到折射率之差引起的光的散射项 $[(M^2-1)/(M^2+2)]^2$ 约为 0.014 4, 远大于 30 nm 散射中心引起的光散射强度, 计算结果表明, KTP 晶体和玻璃相折射率差引起的光散射不可忽略。由于本文制备的 KTP 纳米晶的晶粒尺寸约为 30 nm, 远小于可见光的波长(400~760 nm), 虽然 KTP@SiO₂ 玻璃陶瓷在可见光范围具有一定的透明性, 但低于石英玻璃的在可见光波段的透明性(约 90%), 因为 KTP 纳米晶体的尺寸对透明性影响很小, 影响纳米玻璃陶瓷透明性的主要因素是玻璃相的折射率较低, 如果气孔和晶粒尺寸为 100 nm, 它们引起的散射项约为 0.12, 则为玻璃陶瓷失透的主要因素。

应该指出, 虽然利用瑞利模型可从散射中心和折射率比率或之差的数量级上推断了玻璃陶瓷失透的主要因素, 但瑞利模型并未涉及散射中心的分布和数量, 而本实验中, 如果 100 nm 以上的散射中心数量很多, 则 KTiOPO₄@SiO₂ 纳米玻璃陶瓷完全失透, 如果大尺寸散射中心(100 nm)数量较少, 玻璃陶瓷仍具有一定的透明性, 这与凝胶制备工艺有关。因此, 进一步提高透明性的途径除了采用工艺措施减少大的气孔和大的晶体数量外, 对于致密的玻璃陶瓷应该设计合适的玻璃相, 使基质玻璃相化学组成与 KTP 晶体相近, 减小 KTP 晶体与玻璃相的折射率之差, 提高可见光范围的光学透射率。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备出了具有倍频效应的透明 KTiOPO₄@SiO₂ 纳米玻璃陶瓷。透明 K₂O-TiO₂-P₂O₅-SiO₂ 凝胶玻璃(尚未析晶)中存在着大量不规则的 50 nm 以下的介孔, 但表现出高的光学透射率。通过 750 °C 热处理, 在凝胶玻璃中析出了粒径为 ~30 nm 的单相 KTiOPO₄ 纳米晶体; 析晶过程中介孔的变化与制备工艺以及溶剂密切相关, 采用熔点较高的乙二醇乙醚作为溶剂, 则容易形成大量尺寸为 100~200 nm 的不规则孔, 使玻璃陶瓷完全失透; 采用易挥发的乙醇作为溶剂, 在相对较短的周期内可制备出致密的透明 KTiOPO₄@SiO₂ 纳米玻璃陶瓷块体, 晶化过程中凝胶粒子的烧结致密化消除了大量不规则的细长纳米孔; 虽然仍旧残留少量 30 nm

的纳米孔, 但不影响玻璃陶瓷的在可见光波段的光学透明性, KTP 晶体与 SiO₂ 玻璃的折射率之差则是降低致密化的 KTP@SiO₂ 玻璃陶瓷在可见光范围内透明性的主要因素。

参考文献:

- [1] Sigaev V N, Pernice P, Aronne A, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, **292**(1-3):59-69
- [2] Sigaev V N, Stefanovich S Y, Champagnon B, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, **306**(3):238-248
- [3] Aronne A, Depero L E, Sigaev V N, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, **324**(3):208-219
- [4] Murugan G S, Varma K B R, Takahashi Y, et al. *J. Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**(25):4019-4021
- [5] Vigouroux H, Fargin E, Gomez S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**(19):3985-3993
- [6] ZHANG Qin-Yuan(张勤远), JIANG Zhong-Hong(姜中宏), HU Li-Li(胡丽丽). *Chinese J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **1997**, **12**(4):482-486
- [7] Bierlein J, Vanherzeele H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**, **6**(4):622-633
- [8] Li D, Kong L, Zhang L, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, **271**(1/2):45-55
- [9] Li D, Zhang L, Yao X. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, **354**(15/16):1774-1779
- [10] Santana-Alonso A, Yanes A C, Mendez-Ramos J, et al. *Phys. Status Solidi A*, **2009**, **206**(10):2249-2254
- [11] Li D, Lin Y, Zhang L, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, **261**(1/2/3):273-276
- [12] Wallace S, Hench L L. *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1984**, **32**:47-52
- [13] Zarzycki J, Prassas M, Phallipou J. *J. Mater. Sci.*, **1982**, **17**(11):3371-3379
- [14] Parashar V K, Raman V, Bahl O P. *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, **201**(1/2):50-152
- [15] Fricke J, Emmerling A, Aerogels J. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1992**, **75**(8):2027-2035
- [16] DUAN Fei(段非), FANG Cheng-Pin(方承平), DING Zheng-Ya(丁振压). *Chin. J. Ceram. Soc.*(*Guisuanyan Xuebao*), **1998**, **26**(3):395-398
- [17] ZOU Xiang-Yu(邹翔宇), ZHANG Hong-Bo(张洪波), LÜ Ting(吕挺), et al. *Chin. J. Ceram. Soc.*(*Guisuanyan Xuebao*), **2013**, **41**(1):44-49
- [18] HOU Zhao-Xia(侯朝霞). *Chin. J. Ceram. Soc.*(*Guisuanyan Xuebao*), **2007**, **35**(6):761-764
- [19] ZHANG Chang-Jian(张常建), XIAO Zhuo-Hao(肖卓豪), LU An-Xian(卢安贤). *Mater. Rev.*(*Cailiao Daobao*), **2009**, **23**(7):38-43
- [20] Thiana Berthier, Fokin Vladimir M, Edgar Zanotto D. *J. Non-Cryst Solids*, **2008**, **354**(15-16):1721-1730
- [21] Beall G H, Duke D A. *J. Mater. Sci.*, **1969**, **4**(4):340-352