

光功能杂化凝胶玻璃器件研究进展

黄招娣, 唐小燕, 杨清芳, 王晶京, 谢 政

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘 要: 光功能杂化凝胶玻璃是一类具有广泛应用潜力的新型杂化材料与器件, 集成融合了凝胶玻璃和光功能材料的特性和优势。本文主要综述了多种玻璃基质为载体的光功能杂化玻璃器件, 尤其是凝胶玻璃基质作为光学材料载体的杂化凝胶玻璃器件的最新研究进展, 系统介绍了非线性光学激光防护/调制杂化玻璃器件和发光/转换杂化玻璃器件 2 大类。最后, 结合当前研究进展, 展望了光功能杂化凝胶玻璃未来发展过程中可能面临的问题和挑战。本综述将有望为光功能杂化材料与玻璃的设计制备、性能优化以及器件制备和应用提供一定的启示, 推动光功能杂化凝胶玻璃器件的发展。

关键词: 光功能杂化; 凝胶玻璃; 非线性光学; 发光转换; 光学器件

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2722-16

网络出版时间: 2024-06-19



玻璃具有优异的透明度、力学、化学和环境稳定性, 已成为探索未知世界的神奇视窗、实现万物互联的信息媒介、国家安全的重要保障。玻璃科学和功能材料的协同杂化作用导致各种根本性技术突破(智能玻璃、微晶玻璃、节能窗和玻璃陶瓷等)和商业成功(光敏玻璃、变色玻璃、触摸屏和偏振片等)^[1-3]。光功能杂化玻璃是指将光功能材料与玻璃基质相结合形成的一类杂化复合材料, 是实现光功能材料实用化和固态器件化的最主要手段之一^[4]。玻璃基质具有优异的透明性、化学稳定性和机械强度, 能够为光功能材料提供良好的支撑和保护。光功能杂化玻璃及其器件的研究可以实现多种功能的集成, 提高器件性能和效率, 有望用于透明光电器件(照明显示、触摸屏、透明电路等)、光学玻璃(非线性光限幅、全光开关、芯片和通讯网络等)、智能窗、数据存储、传感探测或诊疗器件等。因此, 对于推动材料科学、光电信息、能源科学等高新技术领域的发展具有重要的科学意义和应用价值。

光功能杂化玻璃器件的制备方法多种多样, 最常见的有原位生长、表面涂敷和直接掺杂等^[5-7]。原位生长是将光功能材料在玻璃基质内部或外表面直

接生长的一种方法。这种方法可以实现高浓度均匀掺杂, 但在玻璃中掺杂的材料极其有限。表面涂敷是将光功能材料涂敷在玻璃表面, 方法简单易行, 但玻璃表面形成的涂层薄膜与玻璃基质间的低附着力是很难解决的瓶颈。而直接掺杂是直接光功能化合物或材料掺入玻璃基质中, 通过烧结或熔融等固化方法实现光功能材料的器件化, 是最简单最常见的方法。之前玻璃表面和内部与多种光功能材料/结构结合多限于上述方法, 很难实现不同种类材料的高浓度均匀掺杂。

就玻璃基质本身而言, 以硅基体系为主的无机熔融玻璃和高分子基有机玻璃是光功能固体基质的主要材料。无机熔融玻璃具有非常高的理化和热稳定性, 优异的光学和力学性能, 是光学玻璃最合适的基质, 可实现多种离子的高浓度化学均匀掺杂。但是传统的熔制法需要高温加工, 而有机和碳纳米材料非常难于实现熔融玻璃掺杂, 并且在加工的高温下通常都会分解破坏。如果使用与有机光限幅材料相容性好、不存在溶解问题的有机玻璃作为基质, 优缺点都是非常明显的: 有机玻璃具有比无机玻璃更大的柔性和冲击强度, 并且制备周期短, 聚合可

收稿日期: 2024-02-08。 修订日期: 2024-05-09。

基金项目: 国家自然科学基金(20904063, 21274002, 51561145004, 21875267, 22275202); 济南大学 2023 年学科交叉会聚建设项目(XKJC-202312)。

第一作者: 黄招娣(1993—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 谢 政(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-08. Revised date: 2024-05-09.

First author: HUANG Zhaodi (1993—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: chm_huangzd@ujn.edu.cn

Correspondent author: XIE Zheng (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chm_xiez@ujn.edu.cn

在中性反应条件下进行, 透明的玻璃非常容易被切割和打磨成不同形状和尺寸来进行器件设计; 但同时, 该玻璃热稳定性较低, 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等有机高分子玻璃基质本身的玻璃化转变 (玻璃化转变温度 T_g 仅 100~113 °C) 限制了在极端环境下的应用^[8]。而溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 制备的凝胶玻璃具有低温制备、高浓度掺杂、均匀性好、工艺简单等诸多优势, 使这种高浓度均匀掺杂复合在常温常压成为可能。该技术已广泛应用于有机功能分子在无机基质中的掺杂, 使原有光学性质得以保持或者提升, 并出现了许多新的光学性质, 发展一系列的功能杂化玻璃器件。

为了实现更优异的光功能, 必须实现透明基质中各种光功能材料的高浓度均匀掺杂。虽然采用各种方法, 如包覆、分子间物理作用增容 (氢键、离子键、 π 共轭作用、静电力等), 共轭有机高分子和纳米等功能材料在玻璃等透明基质中掺杂浓度仍然局限于 1%(质量分数) 以内, 通常小于 0.1%。2011 年, 德国 Förster 教授^[9]报道了完全相容纳米复合材料的突破: 使用聚苯乙烯分子刷层包覆的纳米粒子 (CdSe, PbS, Fe₃O₄, FePt) 可实现与聚苯乙烯 0~100% 物理混溶, 无团聚产生, 并可调控部分纳米粒子在基质中的间距。但是, 尚存在仅为物理共混、多步制备复杂、功能受限, 未报道发光和透光性能等问题。而采用主客体之间共价键强烈化学作用对于制备高透明复合材料至关重要。实现光功能材料在透明固体玻璃基质中共价连接、高浓度和任意掺杂具有重要的理论意义和应用价值。

高分子科学的发展证明, 共聚合可充分保证高浓度和任意均匀掺杂, 保持客体的高性能。根据文献理论计算和实验证实, 当分散相尺度进入纳米量级和固定在基质上, 杂化复合材料都将产生一系列全新的物理和力学等非线性特征: 纳米材料共聚合比有机材料更有意义: 有机光功能材料共聚合后通常降低性能、不稳定、难以实现高浓度掺杂; 而单个纳米粒子上可链接很多功能基团, 从而实现高浓度均匀掺杂, 更能保持性能和提高浓度。对于可聚合无机纳米材料, 除了极少的文献报道低聚倍硅氧烷 (POSS) 和 SiO₂ 可以实现共价键共聚以外, 其他纳米材料 (量子点、金属、氧化物等)^[10-11] 均是使用可聚合表面活性剂或配体、离子键组装等利用物理弱键包覆后再进行聚合, 其掺杂浓度也均小于 10%(质量分数), 性能从包覆

到聚合后会依次下降 (如发光量子产率等)^[12-13]。凝胶玻璃的出现为实现上述目标提供可能。尤其是, 将可水解缩合基团三-烷氧基硅基团-Si(OR)₃ 引入到分子骨架上 (功能单元) 或者纳米材料表面得到硅烷功能化的功能分子或者纳米材料, 即可在溶胶-凝胶过程中同烷氧基硅烷 (基质单元) 共水解和缩合, 从而可保证和调节玻璃基质中显色团的浓度, 达到所需的性能。在 2011 年之前, 虽有极少数硅烷功能化共聚凝胶玻璃的报道^[6], 但纳米材料本身固有的性质和仅能后功能化使得无法引入足够多的聚合基团, 掺杂浓度和透明性很难解决。因此, 开展可聚合纳米材料与共聚透明凝胶玻璃体系的研究非常重要。

2010 年起, 科研人员研发出基于有机改性硅酸盐 (Ormosil) 的新型共聚杂化透明凝胶基质体系, 综合无机、硅树脂和高分子 3 类玻璃基质的优势, 具有高强、高透和高相容性, 制备工艺简单, 成型率提高到 90% 以上。这种基质具有优异的光学 (原始透光率 > 90%)、力学 (可抛光、打磨、裁剪和加工)、热学、时间和理化稳定性, 可作为新一代光功能玻璃基质。在发光、场发射、太阳能电池、发光二极管 (LED) 或有机发光二极管 (OLED) 器件中, 由硅烷形成的聚合凝胶玻璃既是电极等元器件的涂层保护层, 又是与基材的增强结合层^[6,14-21], 更能实现自封装^[17]。更为重要的是, 凝胶玻璃体系中光功能材料原有的光电性能, 如发光^[6,14,19-21]、光限幅^[6,16,21]、液晶^[18]、光响应^[18]、非线性光学^[16,21]和长期稳定性^[17]等都能保持, 甚至还有较大的提升。通过掺杂浓度的变化非常方便实现液固态的光、力、热学多种性能调控, 实现光功能纳米材料的器件化和实用化^[6,14]。

综上, 本文综述了多种玻璃基质, 尤其重点关注了凝胶玻璃基质作为光电材料载体的发展前景, 并深入探讨了光功能杂化凝胶玻璃的相关进展。研究者们已经通过改变材料的组分、种类、结构和制备工艺, 精确控制杂化凝胶玻璃的微结构和功能物质的分布, 可以实现对光、电、热等功能的高效调控。详细探讨了碳点及石墨烯量子点等在发光/转换杂化玻璃与器件应用方面的实验进展以及纳米颗粒、二维材料、有机高分子与配合物等杂化玻璃在非线性光学激光防护/调制杂化玻璃与器件应用方面的实验进展。最后, 结合当前的研究进展, 展望了光功能杂化凝胶玻璃发展过程中面临的问题和挑战。

1 杂化玻璃

1.1 掺杂无机熔融玻璃

无机熔融玻璃具有优异的物理和化学稳定性,使其成为制造高质量光学玻璃的理想选择。掺杂无机熔融玻璃一般都是通过掺入离子或其他可以与玻璃发生化学反应的化合物来改变其光、电、热性能等特性。例如,通过向玻璃中掺入金属离子,可以使玻璃具有特定的颜色和功能。玻璃掺杂后还可以具有较高的抗紫外线或防火性能,使其在建筑、汽车和电子行业中得到广泛应用。例如在 2022 年, Linganna 等^[22]制备了一种新型玻璃材料,由 $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 组成,并掺杂了 15%(摩尔分数)的 Dy_2O_3 。测试实验装置如图 1a 所示,工作波长为 1 550 nm 的光纤耦合激光二极管发出的信号光通过线性偏振器和光准直器后被发射到 10 mm 长的玻璃样品中进行测试。掺杂玻璃的 Verdet 数值可达 $-3.52 \text{ rad}/(\text{T}\cdot\text{m})$,明显高于 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 掺杂 SiO_2 光纤的数值。此外,这种玻璃

还具有良好的抗结晶性能。

近年来,玻璃在闪烁应用方面得到了较快的发展。2021 年, G. Kilic 等^[23]制备了一种 B-Te-Li 玻璃,并通过掺杂不同浓度的 Gd_2O_3 来提高玻璃密度。随着 Gd_2O_3 含量的增加,玻璃密度从 4.06 g/cm^3 提升至 5.43 g/cm^3 。最高含量的 Gd_2O_3 掺杂玻璃具有最高的伽马射线和带电粒子衰减能力(见图 1b),这充分证实高浓度的 Gd_2O_3 可以有效结合结构、光学和辐射特性。此外, Marcondes 等^[24]制备了 1 种铌锆酸盐玻璃,进行了 Eu^{3+} 、 Er^{3+} 单掺杂和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂实验,以确定稀土离子的光学跃迁参数(见图 1c)。在 1 530 nm 处,掺杂玻璃中 Er^{3+} 发射的激发光谱表明,稀土离子掺入 $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ 纳米晶体中的效果得到了证明。由于敏化作用的存在,掺杂样品在 980 nm 处的能带强度增加。通过适当的热处理条件,玻璃的发光效率提高,同时声子能量和羟基含量降低。这些结果进一步证明 $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂铌锆酸盐玻璃在近红外发光、可见激光以及通信领域具有广阔的应用前景。

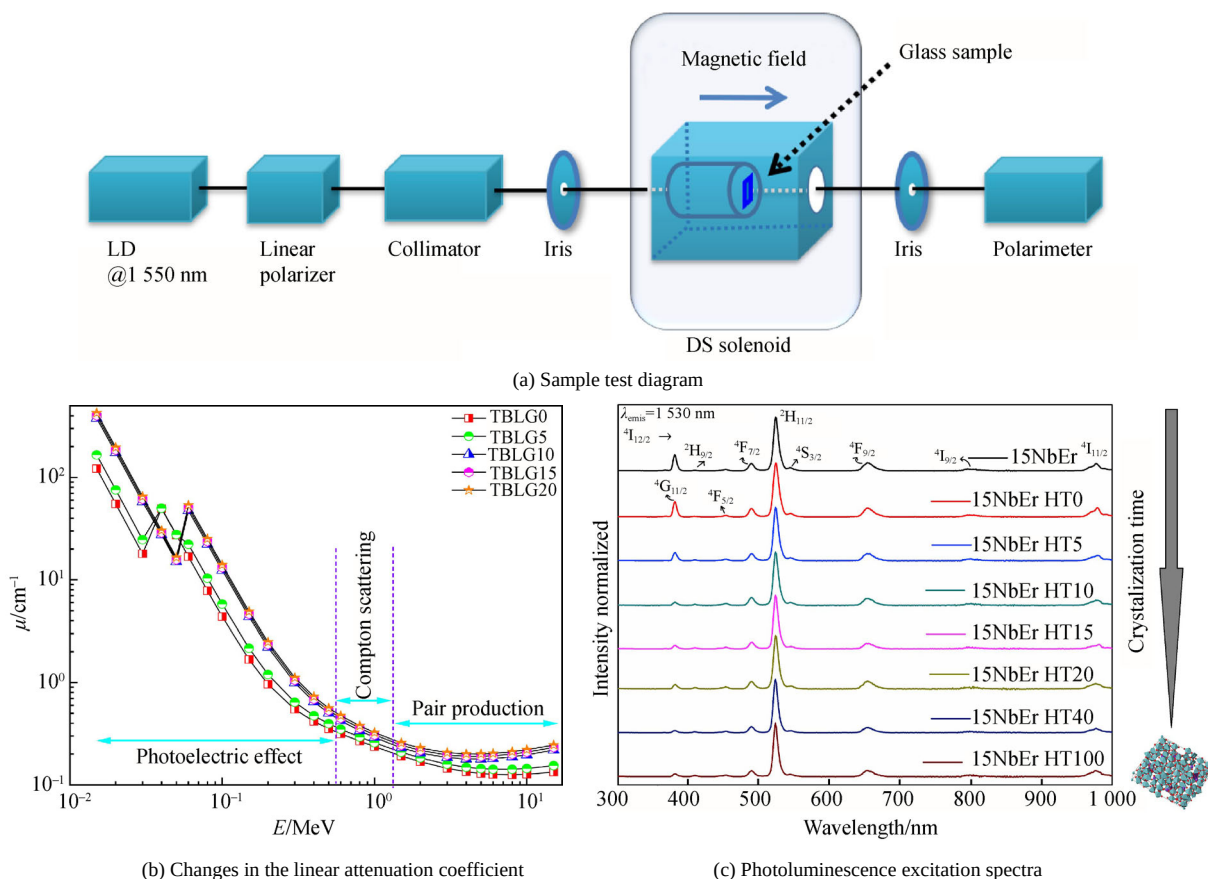


图 1 (a) 稀土离子掺杂玻璃样品的法拉第旋转角测量示意图^[22]; (b) 掺杂 B-Te-Li 玻璃线性衰减系数随入射光子能量的变化^[23]; (c) 掺杂不同离子铌锆酸盐玻璃的光致发光激发光谱^[24]

Fig. 1 (a) Schematic setup for Faraday rotation angle measurement of the RE ions doped glass samples^[22]. (b) Linear attenuation coefficient varies with the incident photon energy of doped B-Te-Li glasses^[23]. (c) Photoluminescent excitation spectrum of doped niobium germanate glasses^[24]

如前所述, 非常难于在熔融玻璃里面实现直接掺杂有机材料和纳米等功能材料, 并在加工的熔融高温下功能材料极易分解或氧化。但是, 量子点、纳米晶等纳米材料可以在无机熔融玻璃中原位生长, 受到更多的重视。通过精确控制纳米晶的尺寸、形状和分布, 可实现对玻璃的强度、硬度、抗磨损性等方面的调控。此外, 还可以提高玻璃的光学透明度和化学稳定性, 使其在光学器件、电子器件等领域具有更广泛的应用前景^[25-26]。最近, 玻璃中激光原位直写和生长技术可实现纳米晶的均匀高浓度掺杂。Qiu 等^[27]以含 Cl-Br-I 的卤氧化物复合玻璃, 实现了在玻璃中具有可调控成分和带隙的钙钛矿纳米晶 3D 直接光刻, 形成的材料在紫外线照射、有机溶剂浸泡和 250 °C 高温环境中表现出显著的稳定性, 展示了这种 3D 结构纳米材料在光存储、Micro-LED 和全息显示方面的应用。随后, 该团队在微米级精度内实现了应用于多维信息编码和防伪的钙钛矿纳米晶彩色图案化, 以及在 Cl-Br-I 共掺杂玻璃内部的全彩色发光图案和 3D 微螺旋直写以及三维全息显示。由于超快激光诱导的液相纳米分离只发生在玻璃内部的局部位置, 三维激光直写技术排除了材料制备和器件加工过程中有机组分(试剂和溶剂)的污染。此外, 稳定性实验表明该类器件可以在各种环境中长期使用。Qiu 等^[28]还提出基于玻璃原位生长钙钛矿半导体纳米晶, 其表面等离子体效应产生的可饱和吸收体可以同时覆盖近红外和中红外的超宽工作带宽(>400 THz), 超快的载流子衰减速率(~315 fs)以及非常大的调制深度(~7 dB)。上述非传统表面等离子体纳米晶的原位生长方法简单、共振峰位可调以及超宽带的光学非线性响应, 为红外非线性光子学及其功能构筑提供了一种新型载体。

1.2 有机玻璃

有机玻璃是一种透明高分子材料, 其光学、机械、绝缘、耐候、抗拉伸和抗冲击性能都比普通玻璃相当或者要高。其中最突出的是其优异的光学性能, 比普通玻璃透过范围广, 可透过大部分紫外线乃至部分红外线, 因此其产品及其杂化复合材料也广泛地应用于建筑、文教、航海、航空、日常生活等方面。Kim 等^[29]研究了长期暴露于热带气候下的定向有机玻璃座舱盖严重开裂现象。从化学方面进行分析, 与内表面相比, 外表面在紫外区的吸光度增加了约 0.1。这种增加的吸收意味着由于紫外线降

解或氧化, PMMA 材料中形成了 C—C、C—O 和 C=O 基团等发色团 (见图 2a)。结果表明, 内部大分子经光解造成的断链是引起开裂的原因, 裂纹出现在座舱盖的外表面, 与定向拉伸方向一致。

通过共聚杂化的方法可以更好地实现功能材料在有机玻璃里的均匀高浓度掺杂。Wang 等^[30]研究发现, 只要在甲基丙烯酸铅与甲基丙烯酸甲酯的共聚反应体系中加入易得且成本低廉的直链脂肪酸添加剂, 就可以显著提高所生产的含铅共聚有机玻璃的光学性能。X 射线屏蔽率随着样品厚度的增加而提升(见图 2b)。当 X 射线能量为 100 keV, 有机玻璃的厚度约 37 mm 时, 屏蔽率可达到 84%以上。因此, 含钷和铅的有机玻璃可以作为 X 射线屏蔽材料, 所制备的含铅有机玻璃具有良好的韧性和机械强度。同时, 该工作还可为制备具有良好光学性能和综合力学性能的 γ 射线屏蔽有机玻璃, 以满足原子能设施的要求提供关键技术。Hafsa Naznin 等^[31]将氧化石墨烯(GO)和介孔二氧化硅微粒的组合作为填料, 通过超声原位本体聚合的方法引入到 PMMA 基体中。复合材料中 PMMA、GO 和二氧化硅之间相互作用机制如图 2c 所示。氧化石墨烯表面的含氧官能团、羟基和环氧基以及氧化石墨烯边缘的羧基, 以及二氧化硅填料的氧原子均参与了与 PMMA 聚合物基体侧链极性基团形成氢键的过程。从而, 其拉伸强度显著提高, 使进一步提高聚合物材料的热性能及其机械性能成为可能。

1.3 玻璃陶瓷

玻璃陶瓷兼有玻璃和陶瓷 2 种材料的特性, 即玻璃的透明性和陶瓷的耐热性、耐腐蚀性和高硬度等。玻璃陶瓷及其杂化复合材料在高温下具有良好的热稳定性和机械强度, 因此广泛应用于高温热处理设备、化学反应容器和电子器件等领域。Ma 等^[32]开发了一种多功能的硅酸铝锂/碳纳米管复合材料, 采用 3D 孔结构的玻璃陶瓷作为骨架, 其中碳纳米管均匀生长并形成导电网络, 可用于气体过滤 (见图 3a)。随着碳纳米管的加入, 复合材料对各种粒径颗粒的过滤效率都有所提高, 在电磁波吸收、气体过滤和催化剂载体等领域具有巨大的应用潜力。Lin 等^[33]研制了一种掺杂了 Tb^{3+} 的 $AlPO_4$ 磁光玻璃陶瓷, 研究了其结构、形貌、磁光和荧光性能。CIE (国际照明委员会) 图中所有的色度坐标都在绿光范围内, 并且随着热处理时间增加而基本不变, 表明制备的玻璃陶

瓷具有良好的发光稳定性(见图 3b)。Youssif 等^[34]制备了一种具有支架结构的掺杂硼酸盐玻璃陶

瓷, 在三维多孔支架和骨再生方面具有重要的临床应用价值(见图 3c)。

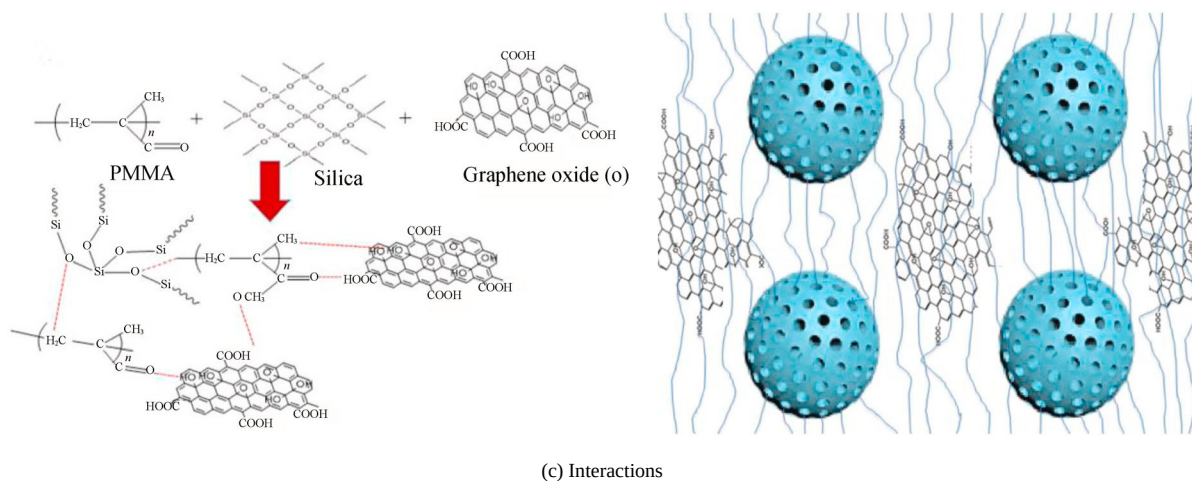
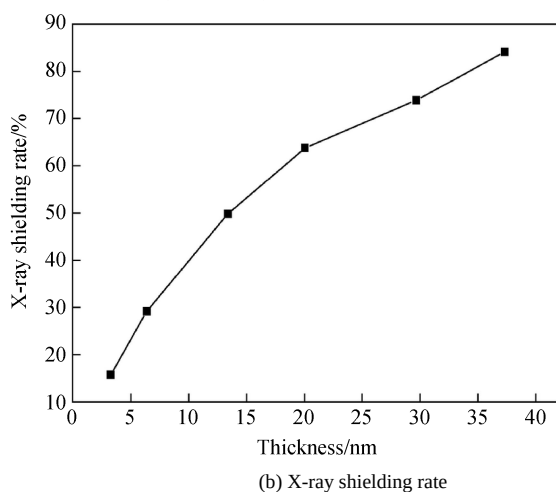
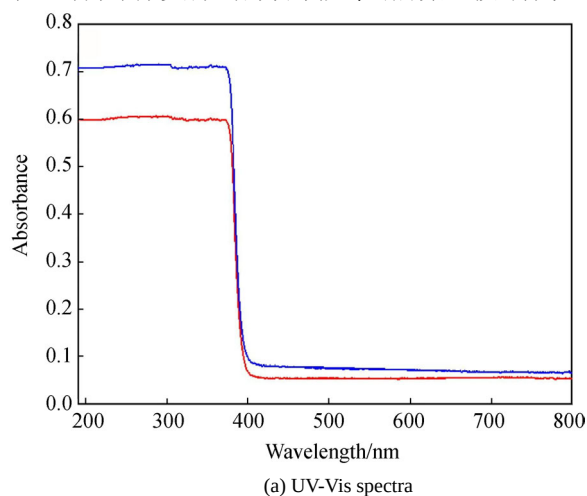


图 2 (a) 有机玻璃内(红)和外表面(蓝)的紫外吸收光谱^[29]; (b) 不同厚度含钆和铅有机玻璃的 X 射线屏蔽率^[30]; (c) 复合材料中 PMMA, GO 和二氧化硅之间相互作用的示意图^[31]

Fig. 2 (a) UV-Vis spectra of the inner (red line) and the outer surfaces (blue line) of plexiglass^[29]. (b) X-ray shielding rate of plexiglass containing both gadolinium and lead with different thicknesses^[30]. (c) An expected scheme of interactions between polymethyl methacrylate(PMMA), graphene oxide (GO) and silica in the composite^[31]

2 光功能杂化凝胶玻璃

光功能杂化凝胶玻璃是由凝胶玻璃基质和光功能材料相结合而成的 1 种新型的杂化复合材料, 通过控制凝胶中光功能材料的种类、浓度和结构, 可以调控材料的光、电、热和力学等性能。光功能杂化凝胶玻璃不仅可以实现光学器件的微纳加工和集成, 还可以保持甚至提高光学器件的性能。因而, 在透明光电器件、光学玻璃、智能窗、数据存储、传感探测或诊疗器件等领域具有广泛的应用前景。凝胶玻璃通常具有较好的稳定性, 这是因为在制备过程中, 通过溶胶凝胶法可以形成均匀的网络结构, 使得材料具有较高的结晶度和致密性^[35]。这种结构可以提高材料的热和力学稳定性, 使得凝胶玻璃在高温条件下仍能保持

较好的结构稳定性和性能。同时, 较高的损伤阈值也侧面证明了凝胶玻璃具有较好的高温稳定性。在制备凝胶玻璃时, 需要综合考虑材料的成分、制备条件以及结构特征等因素, 以确保凝胶玻璃具有较好的稳定性和性能^[36]。

2.1 发光/转换杂化玻璃与器件应用

2.1.1 碳点杂化玻璃与器件 碳点作为 1 种新型的发光纳米材料, 通过调控碳点的碳源、尺寸和表面修饰, 可以实现对其发光性质的调控。研究人员成功地将碳点掺杂到凝胶玻璃中, 并通过调整碳点的浓度和分布来控制凝胶玻璃的发光/转换性能。这种碳点凝胶玻璃具有优异的发光性能和稳定性, 使其在光电器件和传感器等方面有着广泛的应用前景。

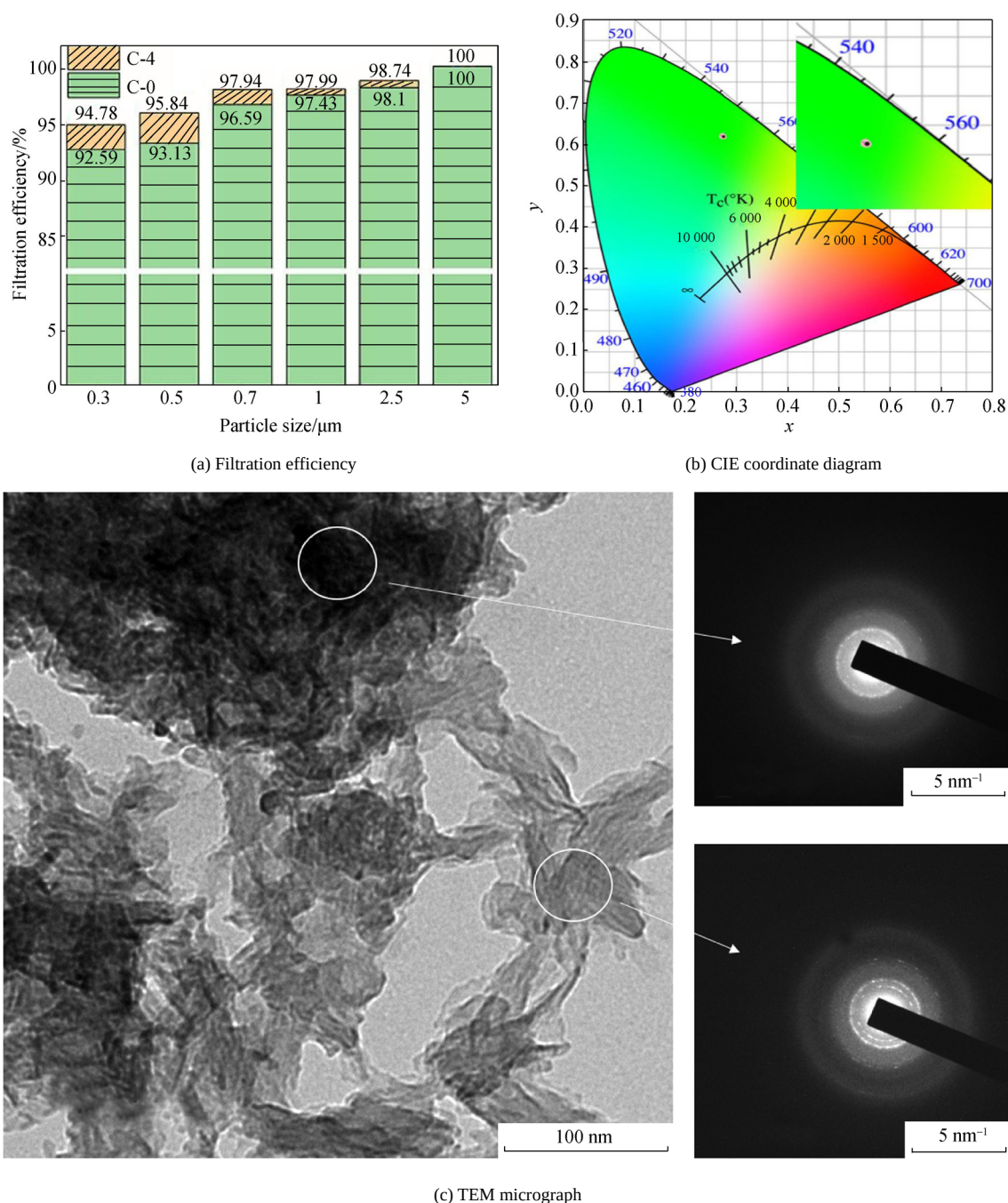
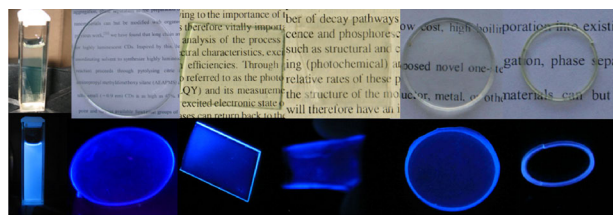


图 3 (a) 硅酸铝锂/碳纳米管玻璃陶瓷对不同粒径 NaCl 溶胶的过滤效率^[32]; (b) 在 378 nm 处激发的 Tb^{3+} 掺杂 BGAP 磁光玻璃陶瓷的 CIE 色度坐标图^[33]; (c) 硼酸盐玻璃陶瓷的明暗场 TEM 显微照片^[34]

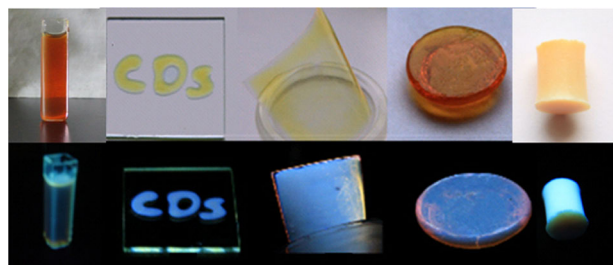
Fig. 3 (a) Filtration efficiency of lithium aluminum silicate/carbon nanotubes for NaCl sol with different size^[32]. (b) CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) coordinate diagram of Tb^{3+} doped BGAP glass-ceramics excited at 378 nm^[33]. (c) Bright and dark field TEM micrograph of borate glass ceramics^[34]

由于碳点的小尺寸和高反应活性, 实现了硅烷功能化碳点 (SiCDs) 在凝胶玻璃体系中的任意浓度 (0~100%) 掺杂和性能调控^[6,20-21]。在此基础上, 使用硅烷功能化碳点建立了一系列任意浓度可调的碳点液态体系和共聚杂化固态材料体系(溶胶、干凝胶玻璃和气凝胶块体), 可形成多种固体形态: 玻璃、块体、薄膜、粉末、纤维、涂层(玻璃、塑料、陶瓷、

金属等多种基体, 见图 4 和图 5), 实现碳点与凝胶玻璃固体基质的共价键化学连接、分子水平分散和 0~100% 的任意浓度掺杂, 没有任何团聚和相分离产生。通过掺杂浓度的变化非常方便实现液固态的光、力、热学多种性能调控, 实现碳点的器件化和实用化。有望通过上述技术建立起 1 种通用的制备纳米复合有机无机杂化材料的技术平台。



(a) Optical photographs of the SiCD-Gel nano hybrid solid structures



(b) Optical photographs of the CDs film

图 4 硅烷功能化碳点聚合的各种透明宏观体在可见光(上)和紫外光(下)照射下的光学照片: (a) 从左到右依次为硅烷功能化碳点及其共聚形成的薄膜、涂层, 玻璃、纤维和块体; (b) 从左到右依次为硅烷功能化碳点及其自聚合形成的涂层、薄膜、玻璃和气凝胶块体^[6,20–21]

Fig. 4 Optical photos of various macroscopic solid structures under visible light (top) and ultraviolet light (bottom) irradiation: (a) Nanoparticles, films, coatings, glass, fibers, and monoliths of silane functionalized carbon dots formed by chemical copolymerization (from left to right); (b) Silane functionalized carbon dots and their self polymerized nanoparticles, coatings, films, glasses, and aerogel monoliths (from left to right)^[6,20–21]

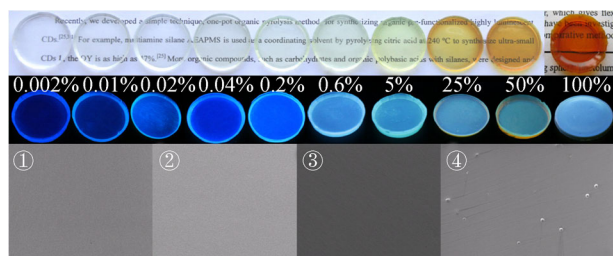


图 5 硅烷功能化碳点任意浓度掺杂凝胶玻璃的光学照片和扫描电子显微镜(SEM)照片(顶部和中间分别为可见光和 365 nm 紫外光照射下的光学照片, 底部为碳点掺杂凝胶玻璃断面部分, 比例尺为 10 μm): ① 0.2%(CD/SiO₂) SiCD(质量分数); ② 100% SiCD; ③ 0.4%的 SiCD; ④ 0.05% WCD^[21]

Fig. 5 Optical photographs and SEM images of SiCD polymerized gel glass monoliths doped with various ratios of SiCD (Optical photographs upon visible light (top) and 365 nm UV illumination (middle), the SEM images of fractured sections of CD doped gel glasses (bottom) and the scale bar is 10 μm): ① 0.2%(CD/SiO₂) SiCD (in mass); ② 100% SiCD; ③ 0.4% SiCD; ④ 0.05% WCD^[21]

进一步的研究表明, 通过精确控制碳点的尺寸、浓度和分布, 可以进一步优化复合凝胶玻璃的发光

和非线性光学等性能。例如碳点共聚玻璃的发光效率从液体的 47% 可以逐渐提升到 88%, 非线性光限幅性能也随着浓度增加而提升^[21]。Huang 等^[37]通过高效、简单的溶胶凝胶工艺, 将自由分散的碳纳米点引入到硅烷聚合的 Ormosil 凝胶玻璃中。研究发现, 随着碳点浓度的增加, 复合凝胶玻璃的发光和非线性光学性能得到了显著提升。当碳点浓度达到一定程度时, 复合凝胶玻璃的非线性折射率随之增加, 在光通信和激光器等领域具有更广泛的应用前景。Zheng 等^[38]采用溶胶-凝胶法将由 GO 和碳点组成的杂化材料掺杂到硅胶玻璃, 得到稳定的透明单片纳米复合材料。研究结果证明了 CDs/GO 凝胶玻璃的可行性和通用性, CDs/GO 凝胶玻璃是一种有前途的新型高效发光和非线性光学材料, 可应用于光通信、光电子和全光信号处理等。

2.1.2 石墨烯量子点杂化玻璃与器件 本课题组实现了硅烷功能化石墨烯量子点在凝胶玻璃中任意浓度 (0~100%) 掺杂和性能调控^[39]。如图 6a 所示, 通过自聚合和硅烷共聚合的方式, 成功地将硅烷功能化的石墨烯量子点 (SiGQDs) 掺杂到 Ormosil 玻璃中, 可以根据需要调整掺杂浓度(0~100%)。这些 SiGQDs 在溶液 (发光效率 82%) 和固态玻璃 (96%) 下都能发出强烈的光致发光。日光中微量的紫外线可以激发共聚玻璃发射蓝色荧光, 肉眼就能观察到日光发光现象。合成的 SiGQDs 及其凝胶玻璃能够吸收紫外光, 并可通过掺杂浓度的调节来有效调制实现全紫外波段屏蔽防护效果 (见图 6b)。这些材料具有无毒、低成本、长期稳定、多种固体器件结构、明亮的发光和高的全紫外屏蔽效率等特点, 具有广阔的应用前景。

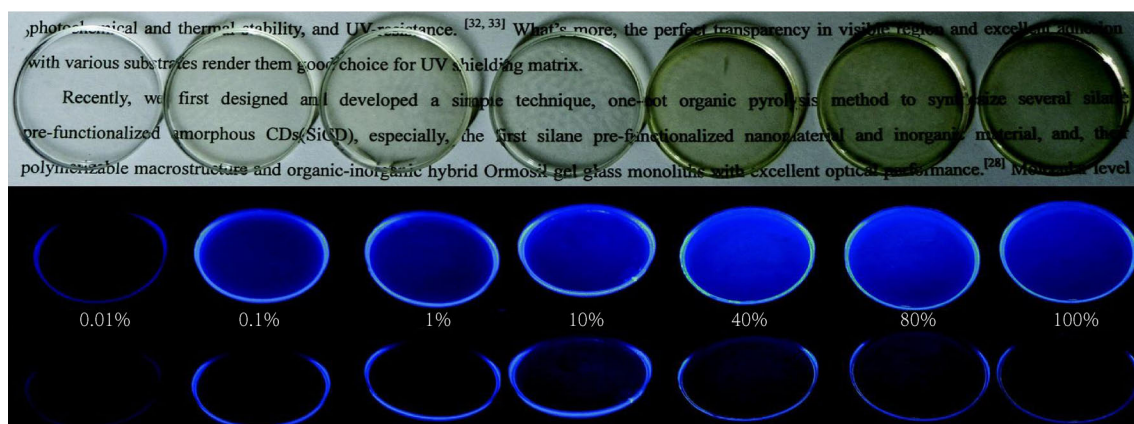
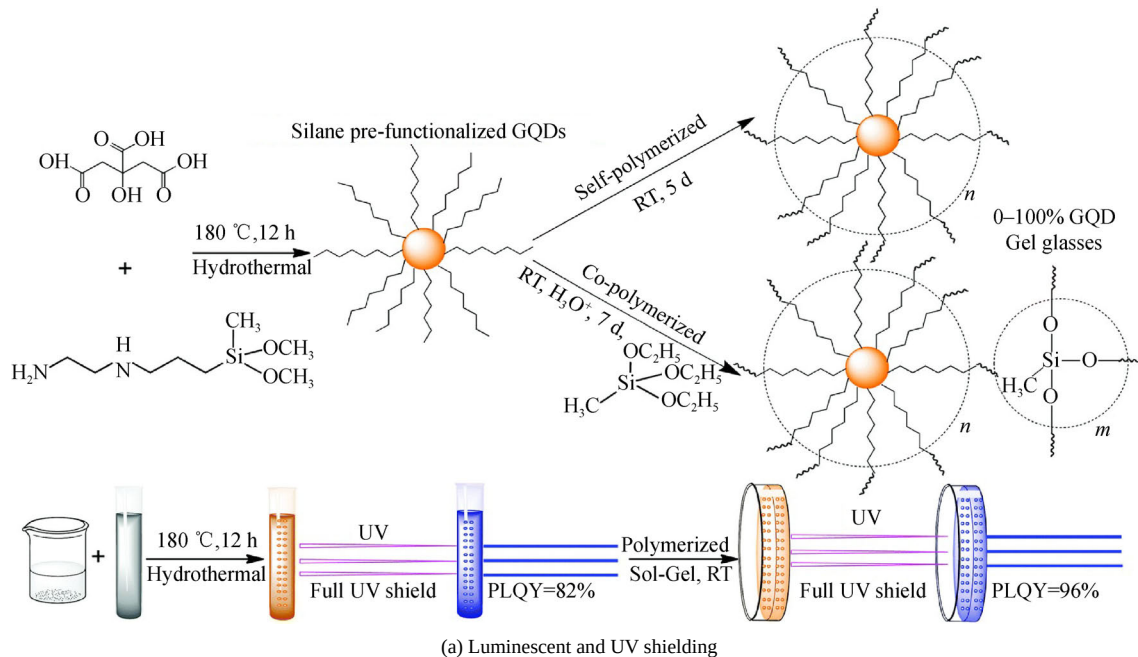
在上述基础上, 研究者们实现基于硅烷功能化碳点和石墨烯量子点及其共聚杂化材料的 LED、激光发射、非线性光学、光限幅、传感和紫外屏蔽等光电器件以及生物诊疗应用, 详见前期硅烷功能化碳点的综述^[6]。其中, 碳点聚合凝胶涂层基 LED 的 CIE 达到标准白光(0.33, 0.33), 并且光效达到 79 lm/W, 是当时光效最高和综合性能最好的碳点二基色和三基色 LED, 并能够实现 LED 器件的自封装, 实现发光和封装的双重效果。

2.2 非线性光学激光防护/调制杂化玻璃与器件

在非线性光学领域, 激光防护和调制杂化玻璃与器件的应用正在迅速发展, 通过在玻璃材料中掺入非线性光学材料, 改变玻璃的光学性质, 使其具有非线性光学特性, 可以用于激光防护和

调制, 实现非线性光学材料的器件化和实用化。例如, 制成激光防护眼镜和玻璃窗口, 可有效地防止激光束对眼睛和装备的伤害。根据掺杂材料

种类来分, 包括纳米颗粒杂化玻璃器件、二维材料杂化玻璃器件、有机高分子杂化玻璃器件以及配合物杂化玻璃器件等。



RT is room temperature. PLQY is photoluminescence quantum yield.

图 6 (a) 制备高发光和紫外屏蔽硅烷功能化石墨烯量子点及其聚合 Ormosil 凝胶玻璃的示意图; (b) 在可见光 (顶部)、365 nm (中间) 和 254 nm (底部) UV 照射下, 掺杂有不同比例 SiGQDs 的共聚凝胶玻璃块体的光学照片^[39]

Fig. 6 (a) Schematic diagram for the preparation of highly luminescent and UV shielding silane functionalized graphene quantum dots and their polymerized Ormosil gel glasses. (b) Optical photographs of SiGQDs gel glass monoliths doped with various ratios of silane functionalized graphene quantum dots under visible light (top), 365 nm (middle) and 254 nm (bottom) UV illumination^[39]

2.2.1 纳米颗粒杂化玻璃与器件 纳米颗粒杂化玻璃不仅具有传统玻璃的透明度和硬度, 还拥有纳米颗粒的特殊性质, 如光学、电子和磁性等, 这使得纳米颗粒杂化玻璃在各种领域都有广泛应用前景。最直接的方法是直接掺杂。Feng 等^[40]报告了一种简单的室温制备大面积、稳定、透明单片 CdS 纳米复合材料的直接掺杂法。这种方法以 2 种烷氧基硅烷作为前驱体, 通过溶胶凝胶化学将酸敏感的

功能分子/纳米颗粒引入氧化硅网络, 所得凝胶玻璃纳米复合材料为透明、致密、无裂纹的整体材料。Zheng 等^[41]报道了多壁碳纳米管-Ormosil 纳米杂化凝胶玻璃, 其中掺入的多壁碳纳米管与氧化硅网络共价键合。制备的纳米杂化凝胶玻璃在 532 nm 和 1 064 nm 激光波长下都表现出宽波段的非线性光学特性。Zheng 等^[42]采用溶胶凝胶法制备了银纳米片杂化凝胶玻璃。研究结果表明, 将银纳米片引入凝

胶玻璃后, 其非线性光学性质得以保持。此外, 采用液相法制备了新型银纳米五边形^[43]。这些银纳米片/杂化凝胶玻璃表现出从饱和吸收 (SA) 到反饱和吸收 (RSA) 的强度依赖转变。该研究组还采用简单、温和、无毒的超声法合成了 β -羟基氧化铁 (β -FeOOH) 纳米结构^[44]。研究表明, β -FeOOH 在液体和溶胶凝胶固体基质中均表现出优异非线性光学性能。

原位掺杂还原生长法是一种简便有效在玻璃基质中均匀分散纳米颗粒制备杂化玻璃的方法, 不仅可以控制纳米颗粒的尺寸和形貌, 还可以调控其在玻璃中的分布和浓度, 从而实现对杂化玻璃性能的精确调

控。Yu 等^[45]通过使用含氢硅烷作为还原剂, 在羧基硅烷低聚物中原位掺杂制备了纳米金 (Au NP)-凝胶玻璃复合材料 (见图 7a)。这种复合材料在 532 nm 和 1 064 nm 的波长下均展现出了良好的非线性光限幅性能。这种原位生长的制备方法简便, 制备的 Au NP 凝胶玻璃复合材料分布均匀, 粒度均匀, 因此是宽带非线性光限幅的理想选择。Sun 等^[46]采用原位还原生长法制备了一系列纳米银 (Ag NP) Ormosil 玻璃。这些玻璃在可见光和近红外区域具有较高的透过率。如图 7b~图 7e 所示, Ag NP Ormosil 玻璃展现出了优异的光限幅性能, 源于非线性吸收和非线性散射等效应, 具有潜在的应用前景。

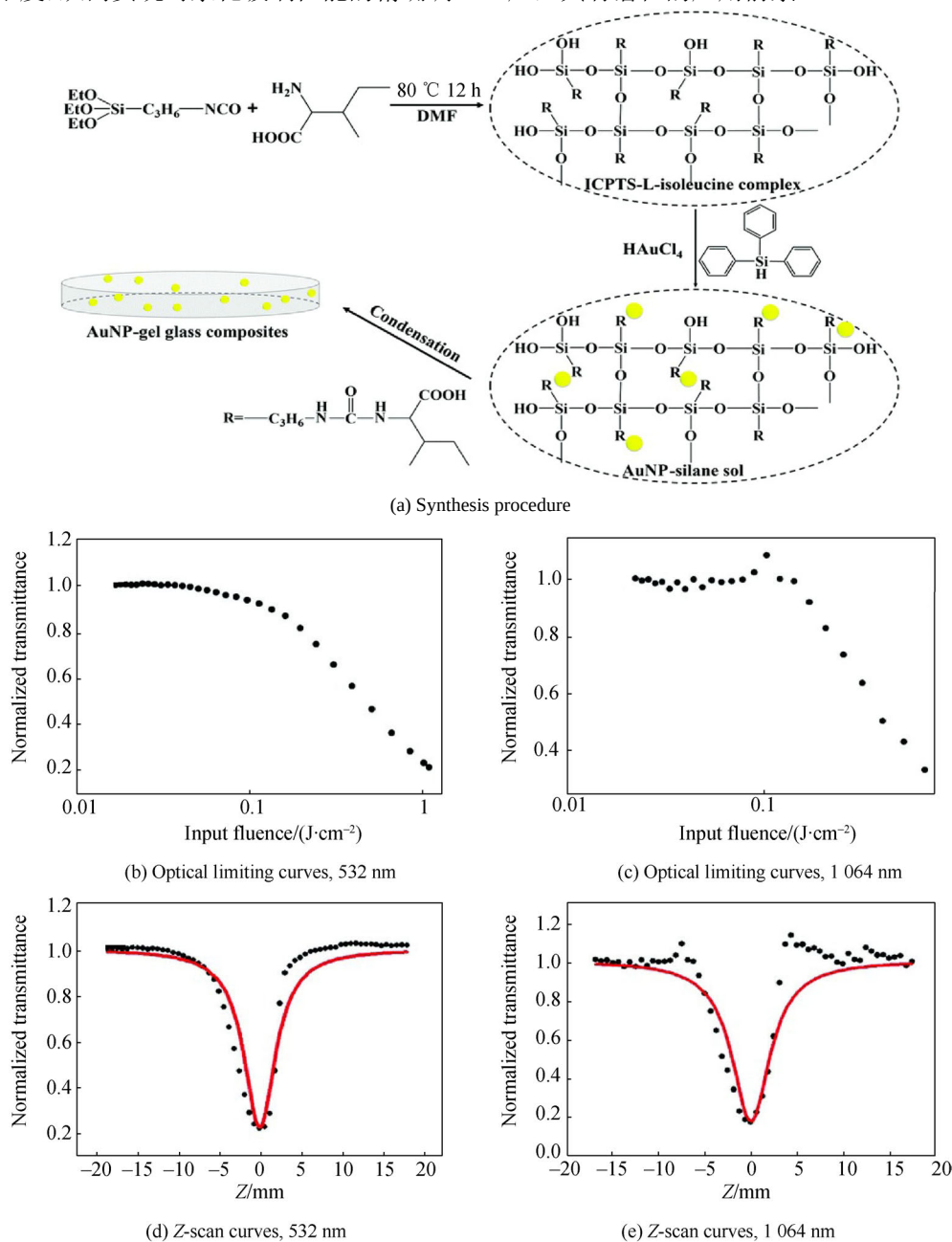


图 7 (a) Au NP-凝胶玻璃复合材料的制备过程^[45]; (b-e) Ag NP Ormosil 玻璃的非线性光学曲线图^[46]
Fig. 7 (a) Preparation procedure of AuNP-gel glass composites^[45]. (b-e) Nonlinear optical curves of Ag NP Ormosil glasses^[46]

2.2.2 二维材料杂化玻璃与器件 二维材料是目前非线性光学材料中最为活跃的材料之一。研究者们同样开展研究, 制备二维材料杂化凝胶玻璃来实现应用。但是因为二维材料一般平面的尺寸在几百纳米到微米量级, 通常要采取功能化才能较高浓度均匀掺杂。Zheng 等^[38]探索石墨烯基杂化材料在固态三维宏观结构中的非线性光学响应, 对于促进石墨烯基光子光电器件的实用化发展具有重要意义。这方面的研究较广, 但是受限于掺杂浓度和石墨烯本身的颜色。例如, 即使采取各种方法, 石墨烯在各种透明基体中掺杂浓度最高也难以达到 0.1%, 且此时透过率已接近于零^[25]。

因此, 科学家们一直在寻找比石墨烯更容易分散, 并且保持非线性光学性能和浅色的二维材料。其中, 六方氮化硼是一种典型的二维材料, 具有优异的热导率和机械性能, 在许多领域都有着广泛的应用前景。亲水性羟基化六方氮化硼纳米片 (h-BNNSs) 具有突出的近红外吸收和非线性光学性能。采用简单的溶胶凝胶法将羟基化的 BNNSs 掺杂到 Ormosil 基质中^[47]。所得的 BNNSs-玻璃杂化材料具有多种固体结构形态 (玻璃、涂层和薄膜)、均匀性好、热稳定性高、韧性好, 并且在可见光和近红外区域具有高的线性透射率。玻璃在不添加相容剂的情况下表现出较大的非线性光限幅效应和较高的掺杂浓度, 可作为可见光和长波近红外 (532~2 000 nm) 区域的高效固态光限幅器件 (见图 8a)。为了防止 h-BNNSs 团聚, 并改善其在溶剂和聚合物复合材料中的分散性和界面性能, 需要对其进行进一步功能化。Liu 等^[48]制备氨基和硅烷功能化的 h-BNNSs, 然后采用溶胶凝胶法将功能化的 h-BNNSs 共聚到 Ormosil 凝胶玻璃中。上述材料和玻璃都具有宽带吸收和光限幅性能, 可见光和近红外区域具有较高的透过率 (见图 8b)。

另外, Xing 等^[49]设计并制备了硅烷功能化的锑烯纳米片及其共聚凝胶玻璃, 功能化锑烯纳米片在凝胶玻璃中的掺杂浓度可达 2%, 高于传统的透明纳米复合杂化材料, 在可见光和长波近红外区域 (532~2 150 nm) 表现出出色的光限幅性能。并且阐明了其非线性吸收、非线性折射和非线性散射共同作用的光限幅机制。Lv 等^[50]采用自上向下的拓扑反应法, 通过氧化和脱钙制备了厚度约为 1.5 nm 的表面具有硅氢键的分散硅氧烯纳米片, 成功地将硅氧烯引入凝胶玻璃中。这种杂化凝胶玻璃具有良好的均匀性和高的可见光-近红外区线性透射率。硅氧烯杂化凝胶玻璃具有随杂化浓度变化而调谐的宽带光限幅特性, 因

此可用于光限幅激光防护和调制应用。黑磷(BP)具有超快宽带非线性光学特性。Ma 等^[51]通过溶胶凝胶法将 BP 引入凝胶玻璃中, 制备出高质量、透明的块状材料 (见图 8c)。如图 8d 和 8e 所示, 露天处理 12 个月后, BP 的非线性吸收系数仍为 62%, 优于未钝化的 BP 纳米片。原因在于致密的凝胶玻璃包裹了 BP, 基本上隔绝了氧气和水的渗透, 具有优异的空气稳定性和光稳定性。

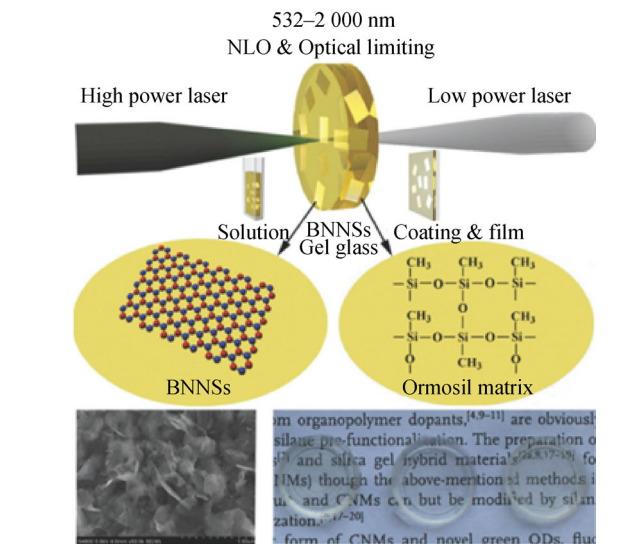
二维材料掺杂凝胶玻璃还可以实现多元纳米材料的掺杂。GO 是 1 种功能性石墨烯材料, 具有更多的化学反应性和表面活性。除了前述氧化石墨烯碳点杂化材料掺杂外^[38], Zheng 等^[52]还采用溶胶-凝胶技术将 GO/Au NP 杂化材料引入到 Ormosil 玻璃中。提高掺杂浓度将导致形成多孔结构, 更好的热稳定性和较低的线性透过率。通过调整基质中 GO/Au NP 片的掺杂浓度, 可以优化凝胶玻璃的非线性光学性能。过渡金属硫族化合物是石墨烯以外研究最多的二维材料家族成员, 是许多新兴光学和光电器件的有吸引力的候选者。Zheng 等^[53]采用简单的溶胶凝胶湿化学技术将二硫化钼 (MoS_2) 引入 PbO-SiO_2 二元凝胶玻璃中, 得到透明、三维的整体块体材料 (见图 9a)。由图 9b~图 9e 可见, $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ 凝胶玻璃的非线性光学响应主要是非线性吸收和非线性折射所致。并且, $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ 凝胶玻璃的光限幅起始阈值分别是最近报道的 MoS_2 悬浮液 (纳秒级) 和 MoS_2/PMMA 有机玻璃 (皮秒级) 的 12.4 倍和 7.8 倍。

2.2.3 有机高分子杂化玻璃与器件 有机高分子的引入使得杂化玻璃具有更好的柔韧性和可塑性, 同时也增强了其耐磨损和耐腐蚀性能。此外, 有机高分子在有机凝胶玻璃中的分散性和相容性也往往高于纳米材料, 可以提高杂化玻璃的整体性能和稳定性。Xie 等^[18]设计合成一系列多功能芳炔偶氮核心的星形和“绳-盘-绳”三嵌段星形平面共轭有机分子, 具有光限幅、非线性光学、光响应光回复、盘状液晶、自组装和易溶解等性能。其中带有聚乙二醇柔性链节的星形分子具有优异的水溶性和氢键增容作用, 可实现在凝胶玻璃中 0~20%(质量分数)的高浓度可控掺杂, 保持均质透明, 无团聚和相分离, 透光率达 85%以上。更重要的是, 完全保持甚至超过掺杂客体分子的光限幅 (损伤阈值提高)、光响应、非线性光学和液晶性能 (见图 10)。这也是有机高分子在透明基质里面掺杂浓度的最高值。

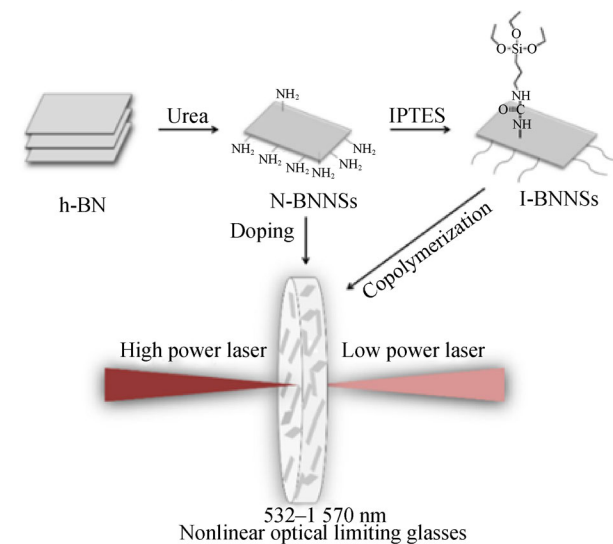
设计制备具有共轭结构的共价有机框架 (COFs) 对于提升其三阶非线性光学性质至关重要。Zheng

等^[54]采用溶胶-凝胶技术将 2,3,7, 8,12,13,17,18-辛乙基-21H, 23H-卟啉钴(II) (CoPor) 引入到 Ormosil 凝胶玻璃中。可通过调节 CoPor 分子的浓度来控制掺杂的 Ormosil 凝胶玻璃的非线性光学性质。Jiang 等^[55–56]制备了多种二维卟啉和酞菁基 COFs, 卟啉之间的键对共轭度和取向起着关键作用。研究表明: 具有

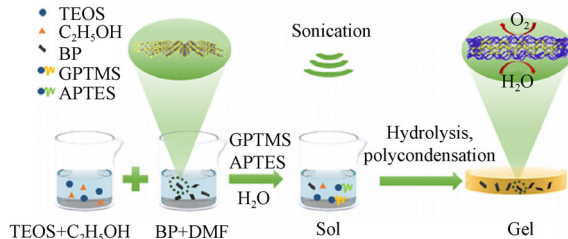
良好扩展共轭平面的二维 COFs 具有更出色的 3 阶非线性光学性质和更强的激化态吸收能力。此外, 通过调控卟啉或酞菁基团的取向和拓扑聚合方式, 可以进一步优化 COFs 的非线性光学性能。这些发现为设计理想的 COFs 结构和玻璃器件提供了重要的指导, 为开发高效的非线性光学材料提供了新的途径。



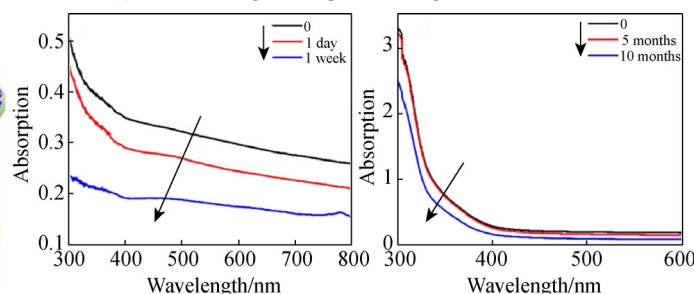
(a) Schematic diagram of optical limiting of hydroxyl-functionalized BNNSs



(b) Schematic diagram of optical limiting of silane-functionalized BNNSs



(c) Schematic depicting the passivation



(d) UV-Vis spectra

图 8 羟基(a)和硅烷(b)功能化六方氮化硼纳米片及其共聚凝胶玻璃光限幅示意图^[47–48]; (c) 黑磷纳米片在溶胶凝胶中钝化示意图^[51]; (d) 在溶剂中剥离的 BP 纳米片和凝胶玻璃中嵌入的黑磷纳米片随时间变化的紫外可见光谱^[51]

Fig. 8 Schematic diagram of optical limiting of hydroxyl- (a) and silane- (b) functionalized hexagonal boron nitride nanosheets and their co-polymerized gel glass^[47–48]; (c) Schematics depicting the passivation of black phosphorus nanoflakes in a sol-gel^[51]; (d) Time dependent UV-Vis spectra of BP nanosheets peeled in solution and black scale nanosheets embedded in gel glass^[51]

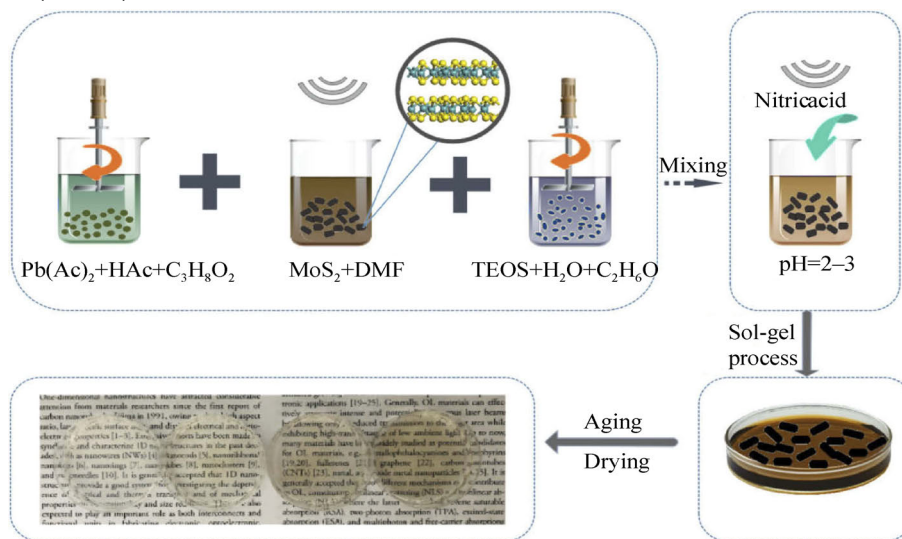
2.2.4 配合物杂化玻璃与器件 配合物掺杂到凝胶玻璃中制备成杂化玻璃, 具有许多独特的特点: 首先, 配合物的掺杂可以调控玻璃的光学性质, 使其具有特定的吸收和发射特性, 从而拓展了玻璃在光学器件中的应用潜力。其次, 杂化玻璃的力学性能也得到了显著提升, 配合物的加入可以增强玻璃的硬度和强度, 使其更加耐磨耐用。此外, 配合物的存在可以增强玻璃的化学稳定性。Wang 等^[57]成功合成了 6 层三明治型酞菁化合物 (见图 11a), 是当时最大的多层堆积三明治酞菁分子。通过对其非线性光学性质的研究, 发现该化合物具有出色的光限幅性能。接着, Liu 等^[58]制备了一系列由不同酞菁组成的 6 层四吡咯

杂金属钐配合物。这些配合物的酞菁排列形成了 6 层杂性酞菁异金属化合物。这些化合物在溶液和凝胶玻璃中展示出 3 阶非线性光学性质 (见图 11b)。Zhan 等^[59]采用溶胶凝胶技术将 5 种酞菁分子分别成功封装在凝胶玻璃中, 得到的复合材料透明均匀, 形状规则。研究表明, H_2Pc 、 $NiPc$ 和 $PbPc$ 3 种掺杂复合材料样品中, $PbPc$ 由于重原子效应而具有最明显的光限幅效应, 荧光 $ZnTSPc$ 或 $GaPcCl$ 掺杂复合材料的光限幅作用很小。随后 $PdPc$ 进行不同外周修饰, 并掺杂到玻璃中, 所得的复合材料透明均匀, 具有所需的光限幅性能。并且所有的 $PdPc$ 在复合材料中都比在溶液中具有更好的光限幅效果, 其中具有

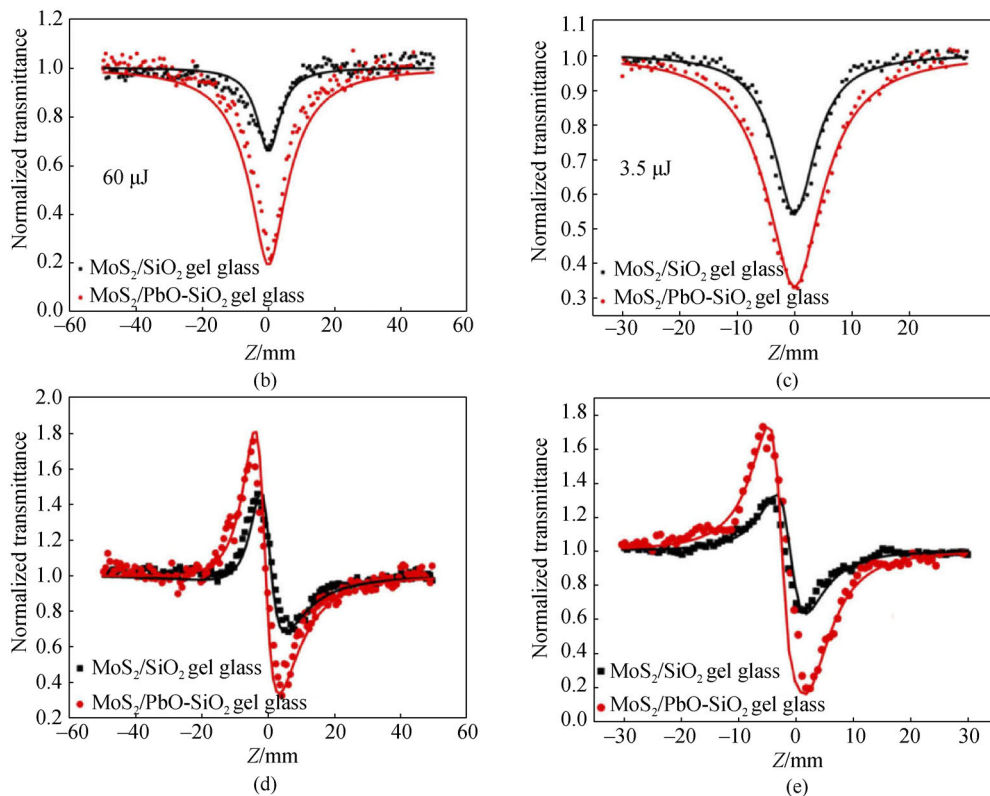
最大外围取代基的酞菁具有最好的光限幅效果^[60]。

Wang 等^[61]通过调整多金属氧酸盐(POMs)的结构, 成功改变固有的 3 阶非线性光学性质。采用取代补位原子策略, 通过酸化-沉淀-结晶步骤获得多种多氧钼钒酸盐, 包括 $[\text{TBA}]_3[\text{VMo}_5\text{O}_{19}](\text{V}_1\text{Mo}_5)$, $[\text{TBA}]_4[\text{V}_8\text{Mo}_2\text{O}_{28}](\text{V}_8\text{Mo}_2)$ 和 $[\text{TBA}]_4[\text{HV}_9\text{MoO}_{28}]$

(V_9Mo)。 V_9Mo_1 在所有化合物中表现出最小的透过率、最大的谷宽、最大的非线性吸收系数 β_{eff} 和 3 阶非线性光学极化率 $I_m \chi^{(3)}$ 的虚数部分。研究人员还制备了一系列掺杂不同 V_9Mo 浓度的 Ormosil 凝胶玻璃杂化材料, 在 532、1064 nm 和 2150 nm 的激光下表现出明显的光限幅行为。



(a) Schematic diagram of preparation of the $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ gel glasses



OA Z-scan curves at (b) nanosecond and (c) picosecond laser duration excitation. CA Z-scan curves at (d) nanosecond and (e) picosecond laser duration excitation.

图 9 (a) 用溶胶凝胶法合成 $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ 凝胶玻璃的示意图^[52]; (b, d) 纳秒和(c, e)皮秒激光激发下掺杂浓度约为 11.10×10^{-5} 的 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ 凝胶玻璃的 Z 扫描开孔(b, c)和闭孔(d, e)曲线^[52]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of preparation of the $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ gel glasses by sol-gel wet chemical method^[52]. Open (b, c) and closed (d, e) aperture Z-scan curves of $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (doping level $\sim 11 \times 10^{-5}$) and $\text{MoS}_2/\text{PbO-SiO}_2$ gel glasses at (b, d) nanosecond and (c, e) picosecond laser duration excitation^[52]

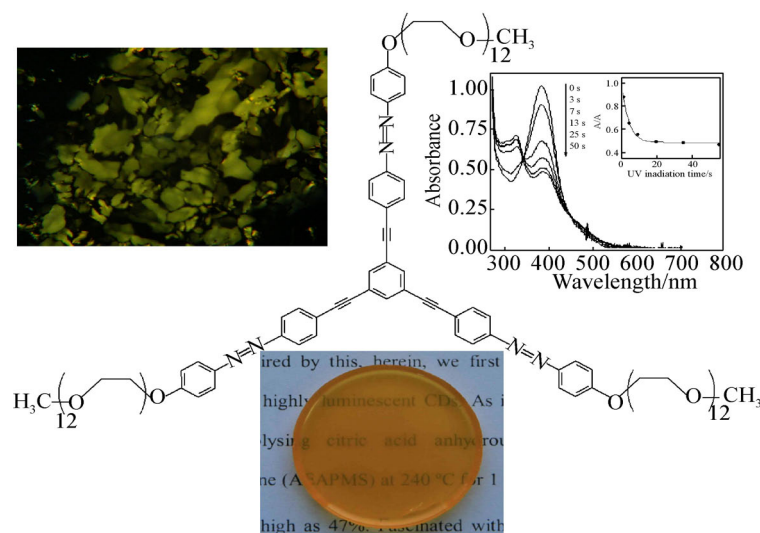
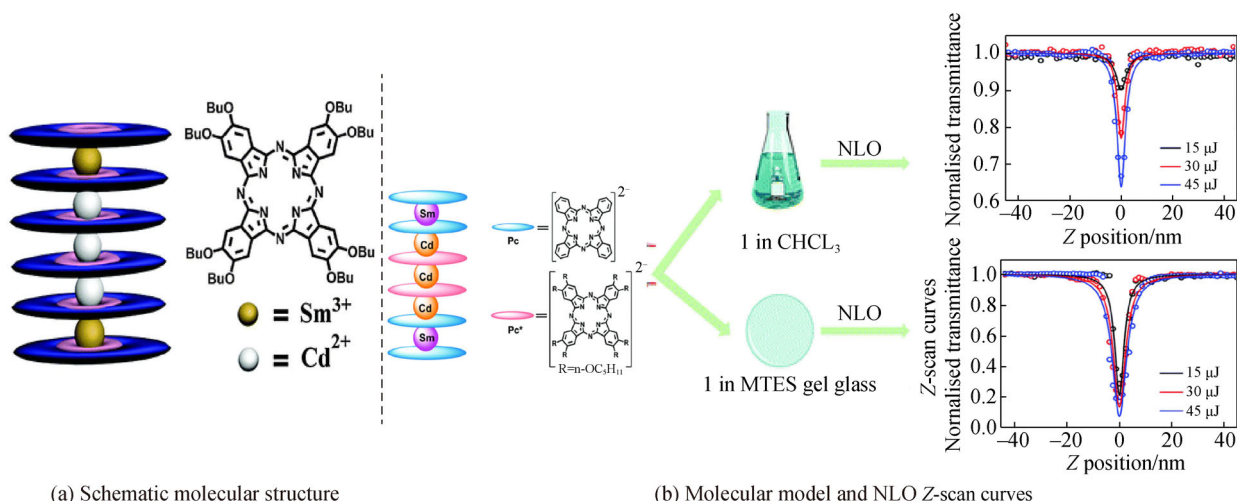


图 10 芳炔偶氮“绳-盘-绳”三嵌段星形多功能共轭有机分子的结构式、光响应、盘状液晶织构及其 12%(质量分数)高浓度掺杂凝胶玻璃的照片^[18]

Fig. 10 Molecule structures, photoresponse, photographs of discotic texture and 12% (in mass) high concentration doped gel glass of arylyne-azo "coil-disk-coil" triblock star-shaped multi-functional conjugated organic molecule^[18]



(a) Schematic molecular structure

(b) Molecular model and NLO Z-scan curves

图 11 (a) 六层金属酞菁的分子结构示意图^[57]; (b) 配合物的分子结构以及在不同的入射能量下, 在 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CHCl_3 和凝胶玻璃中的非线性光学 Z-扫描曲线^[58]

Fig. 11 (a) Schematic molecular structure of the hexakis(phthalocyaninato) samarium-cadmium sextuple-decker complex^[57]. (b) Molecular structure and nonlinear optical properties of sextuple-decker complex 1 in CHCl_3 with a concentration of $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ at different incident intensities and in gel glass at different incident intensities^[58]

3 总结与展望

光功能杂化凝胶玻璃器件研究主要集中在探索 and 开发材料的新特性和应用。研究者们通过改变材料的组分、结构和制备工艺, 精确控制杂化凝胶玻璃的微结构和功能物质的分布, 可以实现对光、电、热等功能的高效调控。随着人们对新材料和新技术的需求不断增加, 光功能杂化凝胶玻璃器件必将在光学^[62]、电子、光通信^[63]和光储存^[64]等领域发挥重要作用。通过对上述进展的分析, 希望能够为非线性光限幅和发光材料与器件的设计、性能优化以及

制备提供启示。这些研究成果将为光电技术的发展带来重要的推动力, 为实现更高效、更稳定的光功能杂化凝胶玻璃器件打下坚实的基础。

尽管取得了突破性的进展, 但是光功能杂化凝胶玻璃器件的研究面临着一些问题和挑战。

1) 凝胶玻璃基质本身形貌结构和性能需要明晰和继续优化: 需要通过控制成分和微观结构, 进一步提升玻璃的性能, 如不同的性能要求、应用环境和场合需要不同的窗口尺寸形状、环境适应性和光学性能; 本身强度、耐挠性、加工性及耐水性和表面润滑性需要改善, 更耐受水、酸、碱等侵蚀和

易于清洁维护; 需要寻找更加可靠和高效的制备方法, 以提高玻璃的制备一致性和稳定性。

2) 如何继续寻找和实现各种光功能材料在玻璃中的高浓度均匀掺杂的普适方法, 调控多种功能材料在凝胶玻璃基质中的分子水平分散复合和杂化, 建立其光电性能优化和协同机制也是一个永恒发展的重要问题。

3) 目前凝胶玻璃的光热力学等特性和多级次构效关系尚不清楚, 极大限制了进一步研究和应用。如何通过揭示凝胶玻璃基质和掺杂器件形貌结构特性、多级次构效关系、性能协同机理和调控规律, 进而建立新一代改性凝胶玻璃体系的设计、拓展及加工技术。

4) 杂化玻璃最重要的核心关键指标和瓶颈是实现高浓度杂化/高性能的同时, 还要保持很高的透过率, 这是无法避免的跷跷板天然矛盾关系。掺杂光功能材料通常都会对可见光产生线性吸收、散射、反射和折射, 因此线性透过率会极大降低。这就要求光功能材料本身透过率要高, 并且在玻璃中实现更高浓度更均匀的分散, 同时还需要对器件工作波段进行足够的增透。如何通过结构调控来调节玻璃的透过率, 并与高浓度均匀掺杂结合实现多种功能可调玻璃的通用制备技术, 推动凝胶玻璃材料与器件体系的进一步发展, 建立起 1 类制备纳米复合和有机无机杂化材料与器件的通用技术平台。

参考文献:

- [1] WEI Y L, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, ZHAO J T. Recent advances in hybrid optical materials: Integrating nanoparticles within a glass matrix[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(21): 1900702.
- [2] ALI M A, WINTERS W M W, MOHAMED M A, et al. Fabrication of super-sized metal inorganic-organic hybrid glass with supramolecular network via crystallization-suppressing approach[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(14): e202218094.
- [3] LIN R J, CHAI M, ZHOU Y H, et al. Metal-organic framework glass composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(13): 4149–4172.
- [4] HARDER C, ALEXAKIS A E, BULUT Y, et al. Optical properties of slot-die coated hybrid colloid/cellulose-nanofibril thin films[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, 11(13): 2203058.
- [5] ZHAO X J, LUO X J, BAZUIN C G, et al. *In situ* growth of AuNPs on glass nanofibers for SERS sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(49): 55349–55361.
- [6] DONG X Z, WANG Y F, GUAN R F, et al. Silane-functionalized carbon dots and their polymerized hybrids: From optoelectronics to biotherapy[J]. *Small*, 2021, 17(50): e2105273.
- [7] PAN Q W, YANG D D, DONG G P, et al. Nanocrystal-in-glass composite (NGC): A powerful pathway from nanocrystals to advanced optical materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 130: 100998.
- [8] ZHANG H, LI L C, WANG L Y, et al. Dinuclear indium phthalocyanine doped in PMMA glass used as nonlinear optical limiter[J]. *Mol Syst Des Eng*, 2023, 8(2): 240–250.
- [9] FISCHER S, SALCHER A, KORNOWSKI A, et al. Completely miscible nanocomposites[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(34): 7811–7814.
- [10] TOMCZAK N, JAŃCZEWSKI D, HAN M Y, et al. Designer polymer-quantum dot architectures[J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(5): 393–430.
- [11] JAŃCZEWSKI D, TOMCZAK N, HAN M Y, et al. Synthesis of functionalized amphiphilic polymers for coating quantum dots[J]. *Nat Protoc*, 2011, 6(10): 1546–1553.
- [12] ZHANG H, CUI Z, WANG Y, et al. From water-soluble CdTe nanocrystals to fluorescent nanocrystal-polymer transparent composites using polymerizable surfactants[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(10): 777–780.
- [13] ZHANG H, HAN J S, YANG B. Structural fabrication and functional modulation of nanoparticle-polymer composites[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(10): 1533–1550.
- [14] KIM Y H, LEE I, LEE H, et al. Sol-gel synthesized siloxane hybrid materials for display and optoelectronic applications[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2023, 107(1): 32–45.
- [15] JIN J, KO J H, YANG S, et al. Rollable transparent glass-fabric reinforced composite substrate for flexible devices[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(40): 4510–4515.
- [16] REN J, SUN X, WANG Y, et al. Controllable photoluminescent and nonlinear optical properties of polymerizable carbon dots and their arbitrary copolymerized gel glasses[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(12).
- [17] WANG Y F, YIN Z M, XIE Z, et al. Polysiloxane functionalized carbon dots and their cross-linked flexible silicone rubbers for color conversion and encapsulation of white LEDs[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(15): 9961–9968.
- [18] XIE Z, HE H F, DENG Y H, et al. Three-arm star compounds composed of 1, 3, 5-tri(azobenzeneethynyl)benzene cores and flexible PEO arms: Synthesis, optical functions, hybrid Ormosil gel glasses[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(9): 1791–1797.
- [19] CHAO T Y, WANG J J, DONG X Z, et al. Defects and structural limitation-induced carbon dots-silica hybrid materials with ultralong room temperature phosphorescence[J]. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13(41): 9558–9563.
- [20] WANG F, XIE Z, ZHANG H, et al. Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(6): 1027–1031.
- [21] XIE Z, WANG F, LIU C Y. Organic-inorganic hybrid functional carbon dot gel glasses[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(13): 1716–1721.
- [22] LINGANNA K, RYU Y, NAEEM K, et al. Fabrication and characterization of highly Dy³⁺- and Tb³⁺-doped germano-borate glasses for magneto-optic device applications at 1.55 μm [J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 585: 121520.
- [23] KILIC G, ILIK E, ISSA S A M, et al. Synthesis and structural, physical properties of Gadolinium (III) oxide reinforced TeO₂-B₂O₃-(20-x)Li₂O-xGd₂O₃ glass system[J]. *J Alloys Comp*, 2021, 877: 160302.
- [24] MARCONDES L M, RODRIGUES L, RAMOS DA CUNHA C, et al. Rare-earth ion doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical device applications[J]. *J Lumin*, 2019, 213: 224–234.
- [25] YANG H F, LI F H, SHAN C S, et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(26): 4632–4638.
- [26] LI X K, SUN K, WU J J, et al. Thermal-triggered phase separation and ion exchange enables photoluminescence tuning of stable mixed-halide perovskite nanocrystals for dynamic display[J]. *Laser Photonics Rev*, 2024, 18(5): 2301244.
- [27] SUN K, TAN D Z, FANG X Y, et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass[J]. *Science*, 2022,

- 375(6578): 307–310.
- [28] SUN K, ZHANG B, GAO K, et al. Localized temperature engineering enables writing of heterostructures in glass for polarized photoluminescence of perovskites[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(8): 6550–6557.
- [29] KIM I S, CHO H, SOHN K S, et al. A study on the severe crazing phenomenon of the PMMA canopy under prolonged exposure to tropical climates[J]. *Eng Fail Anal*, 2021, 129: 105719.
- [30] ZHANG Y J, GUO X T, WANG C H, et al. Self-polymerization and co-polymerization kinetics of lead methacrylate[J]. *Rare Met*, 2021, 40(3): 736–742.
- [31] NAZNIN H, MALLIK A K, HOSSAIN K S, et al. Enhancement of thermal and mechanical properties of PMMA composites by incorporating mesoporous micro-silica and GO[J]. *Results Mater*, 2021, 11: 100203.
- [32] MA G S, XIA L, YANG H, et al. Multifunctional lithium Aluminosilicate/CNT composite for gas filtration and electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2021, 418: 129429.
- [33] LIN H, JIA H J, ZHOU L N, et al. Magneto-optical and fluorescence properties of Tb³⁺ doped glass-ceramics containing AlPO₄[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 579: 121377.
- [34] YOUSSEF E, DOWEIDAR H, RAMADAN R. Bioactivity of microporous borate glass-ceramics prepared from solution and derived glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 557: 120649.
- [35] XU Y D, ZHOU W C, ZHANG L T, et al. Spinnability and crystallizability of silica glass fiber by the sol–gel method[J]. *J Mater Process Technol*, 2000, 101(1–3): 44–46.
- [36] KANEZASHI M, SASAKI T, TAWARAYAMA H, et al. Hydrogen permeation properties and hydrothermal stability of sol–gel-derived amorphous silica membranes fabricated at high temperatures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(9): 2950–2957.
- [37] HUANG L, ZHENG C, GUO Q H, et al. Characterization and enhanced nonlinear optical limiting response in carbon nanodots dispersed in solid-state hybrid organically modified silica gel glasses[J]. *Opt Mater*, 2018, 76: 335–343.
- [38] ZHENG C, HUANG L, GUO Q H, et al. Nonlinear optical responses of carbon quantum dots anchored on graphene oxide hybrid in solid-state transparent monolithic silica gel glasses[J]. *Opt Laser Technol*, 2018, 107: 281–290.
- [39] XIE Z, DU Q Q, WU Y Z, et al. Full-band UV shielding and highly daylight luminescent silane-functionalized graphene quantum dot nanofluids and their arbitrary polymerized hybrid gel glasses[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(41): 9879–9886.
- [40] FENG M, ZHAN H. Facile preparation of transparent and dense CdS–silica gel glass nanocomposites for optical limiting applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 3972–3977.
- [41] ZHENG C, FENG M, DU Y H, et al. Synthesis and third-order nonlinear optical properties of a multiwalled carbon nanotube–organically modified silicate nanohybrid gel glass[J]. *Carbon*, 2009, 47(12): 2889–2897.
- [42] ZHENG C, CHEN W Z, YE X Y, et al. Fabricating silver nanoplate/hybrid silica gel glasses and investigating their nonlinear optical absorption behavior[J]. *Opt Mater*, 2014, 36(5): 982–987.
- [43] ZHENG C, LI W, CHEN W Z, et al. Nonlinear optical behavior of silver nanopentagons[J]. *Mater Lett*, 2014, 116: 1–4.
- [44] ZHENG C, CHEN W K, DAI P Q. Efficient tailored nonlinear optical responses by nanoassemblies: Focus on spindle β -FeOOH nanorods[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(14): 17180–17188.
- [45] YU D J, SUN X M, CHEN X, et al. *In situ* hydrosilane reduction and preparation of gold nanoparticle–gel glass composites with nonlinear optical properties[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(21): 5624–5629.
- [46] SUN X M, HU X J, SUN J B, et al. Strong optical limiting properties of Ormosil gel glasses doped with silver nano-particles[J]. *New J Chem*, 2019, 43(16): 6274–6278.
- [47] XIE Z, WU Y Z, SUN X M, et al. Ultra-broadband nonlinear optical response of two-dimensional h-BN nanosheets and their hybrid gel glasses[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(9): 4276–4283.
- [48] LIU S X, JI J P, ZENG H B, et al. Functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets and their copolymerized solid glasses[J]. *2D Mater*, 2018, 5(3): 035036.
- [49] XING F Y, WANG J J, WANG Z, et al. Covalently silane-functionalized antimonene nanosheets and their copolymerized gel glasses for broadband vis-NIR optical limiting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(1): 897–903.
- [50] LV X G, LI N, LI Y F, et al. Siloxene nanosheets and their hybrid gel glasses for broad-band optical limiting[J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2143.
- [51] MA X T, LIU J L, ZHENG C, et al. Passivation of black phosphorus nanoflakes embedded in a silica glass matrix affords ambient saturable absorption stability enhancement[J]. *Appl Opt*, 2022, 61(15): 4638–4647.
- [52] ZHENG C, CHEN W Z, CAI S G, et al. Influence of doping level on the structure, texture, and nonlinear optical properties of graphene oxide/Au hybrids doped ORMOSIL gel glasses[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(10): 16245–16251.
- [53] ZHENG C, WANG T T, XIAO X Q, et al. Robust and efficient optical limiters based on molybdenum disulfide nanosheets embedded in solid-state heavy-metal oxide glasses[J]. *Opt Mater Express*, 2020, 10(6): 1463.
- [54] ZHENG C, HUANG L, LI W, et al. Encapsulation of cobalt porphyrins in organically modified silica gel glasses and their nonlinear optical properties[J]. *Appl Phys B*, 2016, 123(1): 27.
- [55] HAN B, LIANG B, ZHANG E H, et al. Phthalocyanine covalent organic frameworks: Dimensionality effect on third-order nonlinear optical properties[J]. *Adv Funct Mater*, 2024: 2404289.
- [56] LIANG B, ZHAO J, WANG J J, et al. Nonlinear optical properties of porphyrin-based covalent organic frameworks determined by steric-orientation of conjugation[J]. *J Mater Chem C*, 2023, 11(9): 3354–3359.
- [57] WANG H L, QI D D, XIE Z, et al. A sandwich-type phthalocyaninato metal sextuple-decker complex: Synthesis and NLO properties[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(9): 889–891.
- [58] LIU C, YANG W, WANG J J, et al. A sextuple-decker heteroleptic phthalocyanine heterometallic samarium-cadmium complex with crystal structure and nonlinear optical properties in solution and gel glass[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(39): 13661–13665.
- [59] ZHAN H B, CHEN W Z, WANG M Q. Study on the optical limiting mechanism of metallo-phthalocyanine/silica gel glass composites[J]. *Mater Lett*, 2005, 59(11): 1395–1399.
- [60] ZHAN H B, CHEN W Z, WANG M Q, et al. Optical limiting properties of peripherally modified palladium phthalocyanines doped silica gel glass[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 389(1–3): 119–123.
- [61] WANG L S, WANG Y, LV C L, et al. Polyoxometalates with tunable third-order nonlinear optical and superbroadband optical limiting properties[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(17): 4413–4424.
- [62] LU G F, CHEN J, CHAI Y, et al. GaN optical devices integrated with sol-gel films for pH detection[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 2024, 71(2): 1226–1230.
- [63] BHANDARKAR S. Sol–gel processing for optical communication technology[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(7): 1180–1199.
- [64] LI X F, WU Y M, LIN H, et al. Photochromic 3D optical storage: Laser-induced regulation of localized optical basicity of glass[J]. *Laser Photonics Rev*, 2024, 18(1): 2300744.

Research Progress on Optical Functional Hybrid Gel Glass Devices

HUANG Zhaodi, TANG Xiaoyan, YANG Qingfang, WANG Jingjing, XIE Zheng
(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Extended Abstract

Optical functional hybrid gel glass is a new type of device material with wide potential application. It integrates the characteristics and advantages of gel glasses and optical functional materials, has excellent optical, electrical and chemical properties, and has been widely used in energy, optoelectronics, sensors and other fields. It has become very appropriate device materials in the field of optics and other fields. It is mainly composed of transparent hybrid material glass and optical functional hybrid gel glass, with high refractive index and low scattering, mechanical strength and heat resistance, withstand high temperature and extreme environment, not easy to produce deformation or rupture. Researchers continue to explore and innovate by changing the composition, structure and preparation process of materials. By precisely controlling the microstructure and the distribution of functional substances of the hybrid gel glasses, the performance of optics, electricity and thermology can be effectively regulated.

This paper reviews a variety of optical functional hybrid glass devices supported by glass matrices, especially the latest research progress of hybrid gel glass devices supported by gel glass matrices, and mainly systematically introduces two types of glass devices: nonlinear optical laser protection/modulation and luminescence/conversion hybrid glass devices. The most common preparation methods for optical functional hybrid glass devices include *in-situ* growth, surface coating and direct doping, *etc.* These methods have their advantages and disadvantages. At present, the combination of glass matrices with a variety of nanomaterials/structures is limited to *in-situ* growth and surface coating, and it is difficult to achieve high concentration uniform doping of different kinds of functional materials. As far as the glass itself is concerned, inorganic glass has very high physicochemical and thermal stability and excellent optical properties, but the traditional melting method requires high temperature processing, and organic and carbon materials are very easy to oxidize at high temperatures. If we use organic glasses with good compatibility with organic optical materials and no dissolution problems as a matrix, the advantages and disadvantages are very obvious: organic glasses have greater flexibility and impact strength than inorganic glass, and polymerization can be carried out under neutral reaction conditions. However, the lower heat resistance of organic glasses could not be used in high temperatures and extreme environments. The gel glass prepared by the sol-gel method has the characteristics of low temperature preparation, good uniformity and simple process, which makes the high concentration and uniform doping composite possible at room temperature and pressure. This technique has been widely used in the doping of organic functional molecules in inorganic substrates, so that the original optical properties can be maintained or many new optical properties appear.

Despite the use of various methods, such as coating, intermolecular physical interaction enhancement (hydrogen bond, ionic bond, π conjugation, electrostatic force, *etc.*), doping concentration of conjugated organic polymers and functional nanomaterials in transparent substrates, such as gel glasses, is still limited to 1% (mass fraction), usually less than 0.1%. In order to achieve better optical performance, it is necessary to achieve high concentration and uniform doping of various optical functional materials in the transparent matrix. The researchers used silane-functionalized nanomaterials to establish a series of arbitrary concentrations of liquid systems and copolymerized hybrid solid material systems, which can form a variety of solid macroscopic structures: xerogel glasses, monoliths, films, powders, fibers, coatings (glass, plastic, ceramic, metal and other substrates), to achieve the nanomaterials and covalent bond chemical connection, molecular level dispersion and 0–100% arbitrary concentration doping in solid matrix, without any agglomeration and phase separation. This transparent glass is very easy to cut and polish into different shapes and sizes for device design. Through the change of doping concentration and types, it is very convenient to realize the control of optical, mechanics and thermal properties in liquid and solid states, and realize the device and practical application of optical nanomaterials. It is expected to establish a general technical platform for the preparation of nanocomposites and hybrid materials.

Summary and prospects Combined with the current research progress, this review looks forward to the problems and challenges that may be faced in the future development of optical functional hybrid gel glasses. The research of optical functional hybrid gel glass devices mainly focuses on exploring and developing new properties and applications of materials. By changing the composition, structure and preparation process of materials, the microstructure and distribution of functional substances of hybrid gel glass can be accurately controlled, and the performance of optical, electricity and heat can be effectively regulated. Despite the breakthrough progress, the research of optical functional hybrid gel glass devices is faced with the problems and challenges in preparation process, performance optimization and market demand. With the increasing demand for new materials and new technologies, by solving these problems, we are expected to promote the development of optical functional hybrid gel glass devices and realize their application and commercialization in various fields, optical functional hybrid gel glass devices will certainly play an important role in the fields of optics, electronics and other fields. This review will hopefully provide some insights into the design and synthesis, performance optimization, as well as device application of optical functional hybrid materials and glass devices, and further promote the development of optical functional hybrid gel glass devices.

Keywords optical functional hybrid; gel glasses; nonlinear optics; luminescence conversion; optical devices