

直流电场诱导下镓铟基氟磷玻璃的微晶化研究

曾 杰¹ 朱基千^{*,1,2} 刘军芳^{2,3} 周 凯¹

(¹ 同济大学物理系, 上海 200092)

(² 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

(³ 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用高温熔融法制备了 $20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}17\text{CdF}_2\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}10\text{SnF}_2\text{-}3\text{P}_2\text{O}_5$ 体系透明玻璃, 并利用电场的诱导作用, 对其微晶化进行了系统的研究。利用 DSC、SEM、XRD 等手段对材料进行了表征。结果表明, 在热处理过程中加载一个静电场, 能促进 ZnF_2 晶粒的形成, 其尺寸约为 20~30 nm。而且发现, 在正负电极至少有一个没有接触材料的情况下, 电场也能在远低于析晶起始温度的恒温环境中起到诱导析晶作用。

关键词: 镓铟基氟磷玻璃; 直流电场; 电极; 微晶化

中图分类号: O614.37¹; O614.37²; O613.41; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1904-05

Research on Glass-Ceramization of Ga/In Based Fluorophosphates Glasses by DC Electric Field

ZENG Jie¹ ZHU Ji-Qian^{*,1,2} LIU Jun-Fang^{2,3} ZHOU Kai¹

(¹Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(²College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(³Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A transparent glass with the composition $20\text{GaF}_3\text{-}15\text{InF}_3\text{-}17\text{CdF}_2\text{-}15\text{ZnF}_2\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}10\text{SnF}_2\text{-}3\text{P}_2\text{O}_5$ was prepared by melt quenching method. And a systematic investigation on glass-ceramization in the system by electric field was carried out. The samples were characterized by DSC, SEM and XRD. The results show that the presence of an external electric field, during the heat treatment, can improve the formation of ZnF_2 nanocrystals. And their dimensions are about 20~30 nm. This study demonstrates that when at least one electrode is isolated from the material, electric field can induce crystallization at temperature which is far lower than that of the onset of the crystallization peak as well.

Key words: Ga/In based fluorophosphates glasses; DC electric field; electrode; glass-ceramization

氟镓铟基玻璃是可用于光纤激光器和放大器的潜在基质材料, 其红外透过范围、声子能量、稀土离子溶解度等性能都优于其他氟化物玻璃^[1-4]。另一方面, 氟磷玻璃具有较低的非线性折射率、高的阿贝系数、低色散等性质, 在光学器件中也有广泛用途^[5-6]。然而, 现有氟化物玻璃的物化性能尚无法满

足光学器件制作的要求, 因此, 氟化物玻璃的微晶化成为一个研究热点。传统的微晶化研究是对玻璃进行恒温处理, 通过温度和时间的调整对微晶结构进行控制。然而温度场能量太大, 加上氟化物玻璃一般为多组分玻璃, 析出晶相复杂, 析晶速率快, 使氟化物微晶玻璃在制备过程中晶粒大小无法控制,

收稿日期: 2011-05-11。收修改稿日期: 2011-06-28。

国家自然科学基金(No.61008045)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jqzhu@tc.sh.cn

容易造成失透,阻碍了氟化物微晶玻璃的发展。近年来,电场诱导玻璃析晶的研究不断发展^[7-11],给氟化物玻璃的微晶化研究带来了新的思路。在电场处理过程中,电极与玻璃的组合方式有四种,即正负电极均贴紧玻璃材料,有一个电极不接触玻璃和正负电极均不接触玻璃。现阶段的研究仅限于正负电极均贴紧玻璃材料的情况^[7-15],M'Peko 等^[16]的研究甚至表明,对于 B_2O_3 - PbO - PbF_2 体系,处理过程中只有当正、负电极都与玻璃材料表面接触时,电场才有诱导析晶作用。

本文在玻璃热处理过程中加载一个静电场,通过对电场的调控,达到微晶可控的目的。与其他报道不同的是,本文对正负电极并非同时接触和不接触玻璃的组合方式进行了系统的研究,并在这些情况下均成功实现诱导析晶。

1 实验部分

采用高温熔融法制备了镓铟基氟磷玻璃,样品的具体组成配比(质量分数)为 $20GaF_3$ - $15InF_3$ - $17CdF_2$ - $15ZnF_2$ - $20PbF_2$ - $10SnF_2$ - $3P_2O_5$ 。玻璃组成中的 P_2O_5 可以拉开玻璃体系析晶双峰的间距,提高析晶可控性。实验以 Ga_2O_3 (99.9%)、 In_2O_3 (99.0%)、 CdO (99.5%)、 ZnO (99.0%)、 SnO (化学纯)、 PbF_2 (化学纯)为原料,按 10 g 玻璃的量,将称取的原料与过量的 NH_4FHF (分析纯)混合均匀,在铂金坩埚中于 400 °C 氟化 1 h,然后加入 $NH_4H_2PO_4$ (分析纯)混合均匀再升温至 900 °C 保温 20 min,在预热过的铜模中淬冷成型。整个熔制过程在 N_2 保护中进行。制得样品为直径约 20 mm,厚度约 2 mm 的表面平整的透明玻璃圆片。

将玻璃样品置于如图 1 所示的复合场装置进行微晶化处理。温度场的控制范围为 270~300 °C;静电场的加载范围为 0~480 V·mm⁻¹;处理时间为 9 h;所用电极材料为铂金电极。材料与电极的组合方式如图 2 所示,本实验分别采用(b)(c)(d)的组合方式

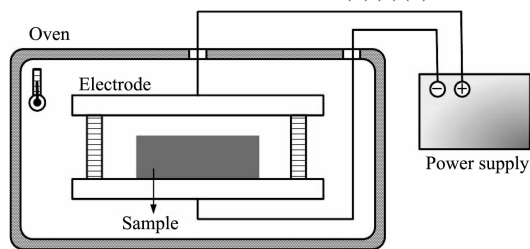


图 1 电场热处理装置示意图

Fig.1 Scheme of the thermoelectric treating apparatus

对电场诱导材料析晶进行研究,其中(d)方式,采取在玻璃样品的边缘下面垫绝缘陶瓷片的方法,使玻璃材料不与电极接触。

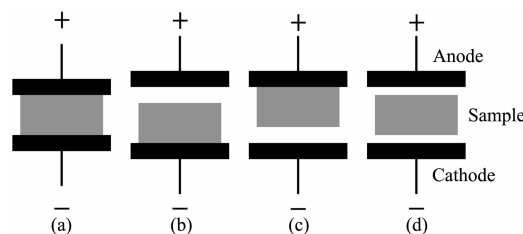


图 2 玻璃与电极的组合方式

Fig.2 Glass-electrode configurations

采用 CDR-4P 型差动热分析仪(上海天平仪器厂)对样品进行了 DSC 测试,参比样品为 $\alpha-Al_2O_3$,升温速率为 10 °C·min⁻¹,测试温度范围为 30~500 °C。日本 Rigaku 公司生产的 D/max2550VB3 型 X 射线衍射仪对处理后的样品进行 XRD 测试,测试使用 $Cu K\alpha$ 靶材,扫描速度为 6°·min⁻¹,扫描步长为 0.01°,扫面范围为 20°~80°,供测试粉末由样品在玛瑙研钵中研磨,样品过 320 目筛。采用 XL30FEG 型(Phillips)场发射扫描电子显微镜对样品的断面形貌进行观察。样品的傅里叶红外光谱分析采用 Bruker-TENSOR27 型光谱测试仪,测试范围为 4 000~1 000 cm⁻¹,测试前将样品研磨成粉,均匀分散于 KBr 粉末中,压制成透明薄片。利用 HEWLETT 4284A 介电性能仪测定玻璃和析晶产物的介电常数。

2 结果与讨论

2.1 DSC 结果分析

温度场所提供的能量是纳米晶体析出的关键,首先需要确定好热处理制度。图 3 为基质玻璃的 DSC 曲线。从图中可知,该样品的玻璃化转变温度 T_g 为 251 °C,析晶起始温度 T_x 为 329 °C,两个析晶峰的温度 T_{p1} 、 T_{p2} 分别为 335 °C、424 °C,不同的析晶峰代表在升温过程中有不同晶相析出。析晶起始温度和玻璃化转变温度之差 $\Delta T=78$ °C,较纯氟化镓铟基玻璃有更好的成玻能力^[17]。氟化镓铟基玻璃的析晶动力学研究表明,该体系玻璃形核和晶体长大的过程是重叠的^[18]。为了获得透明度较高的微晶玻璃,根据 DSC 测试分析结果,采取一步法工艺对镓铟基氟磷玻璃的微晶化进行研究。将样品置于 270 °C、280 °C、290 °C、300 °C 环境中恒温处理 9 h。样品经上述处理后的 DSC 曲线如图 4 所示。从图中可以看出,热处理温度升高到 290 °C 后,第一析晶峰变小,

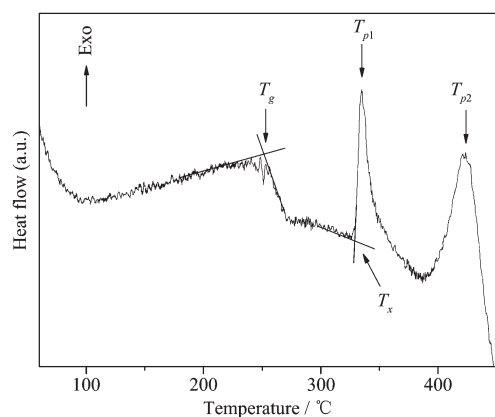


图 3 基质玻璃的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of the host glass

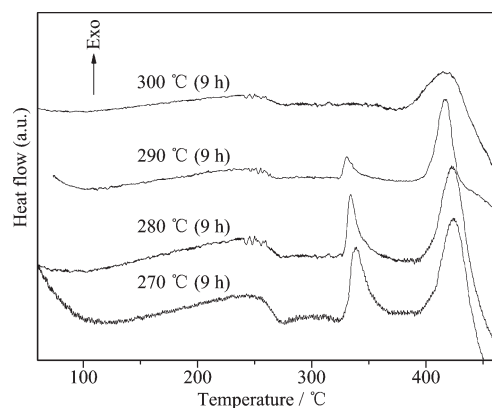


图 4 样品经不同温度处理 9 h 后的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of sample heated at different temperatures for 9 h

且第二析晶峰的位置下降到 415 °C, 在 300 °C 恒温处理 9 h 后第一析晶峰彻底消失。第一析晶峰的变小和消失分别代表其对应的晶相部分和全部析出。根据以上结果, 将电场热处理的晶化温度确定为 280 °C, 分别采用不同的处理制度进行研究(具体见表 1)。

表 1 基质玻璃的电场热处理制度

Table 1 Thermoelectric treatments schedules for host glass

Sample	Thermoelectric treatments schedule	Glass-electrode configuration
280HT	280 °C+0 V·mm ⁻¹ for 9 h	
280B	280 °C+480 V·mm ⁻¹ for 9 h	Fig.2(b)
280C	280 °C+480 V·mm ⁻¹ for 9 h	Fig.2(c)
280D	280 °C+480 V·mm ⁻¹ for 9 h	Fig.2(d)

2.2 SEM 结果分析

经过单一热场和复合场处理 9 h 后样品断面的微观组织形貌如图 5 所示。从图中可以看出, 经恒温处理, 样品 280HT 内已有极少数晶核形成, 尺寸非常小。而经过电场诱导处理, 280B、280C、280D 样品内析出大量尺寸约为 20~30 nm 的微小颗粒, 分布在玻璃基体中。这是由于玻璃分相成核的结果。图 5 显示的结果, 表明在 280 °C 条件下, 加载一个 480 V·mm⁻¹ 的直流电场, 玻璃内部晶粒数明显增多的规律。

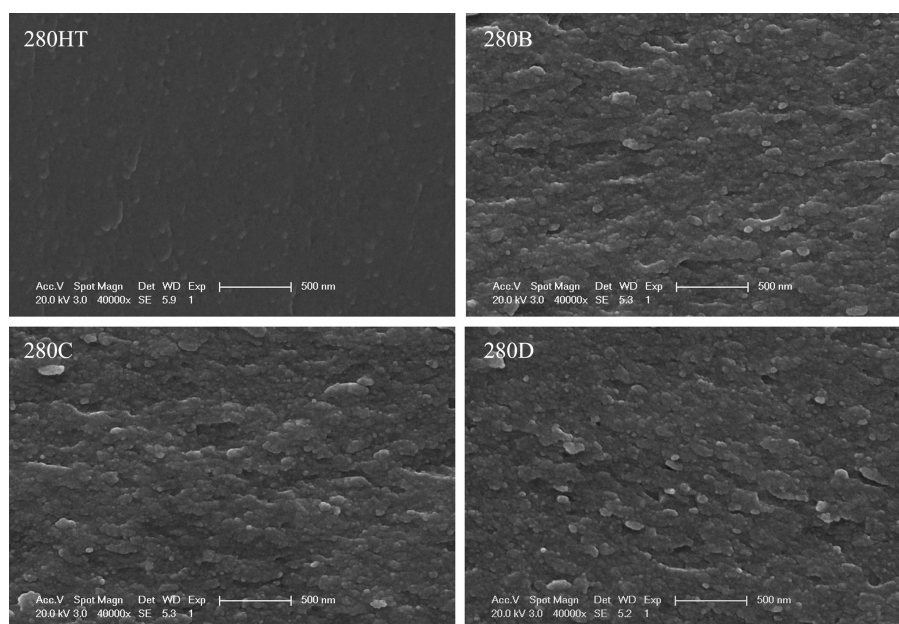


图 5 处理后样品断面的 SEM 照片

Fig.5 Cross-sectional SEM micrographs of glass samples after treatment

2.3 XRD 结果分析

图 6 为样品置于单一温度场和复合场处理后的 XRD 图。从图中可以看见,280HT 样品的 XRD 图为一-条无明显衍射峰的平滑曲线,主体保持均匀玻璃相的弥散峰,说明该样品仍保持较好的玻璃态。280B、280C、280D 样品的 XRD 图均有数个明显衍射峰出现。对比 PDF 卡片,这些衍射峰依次与四方晶相 ZnF_2 的峰相对应,表明玻璃内部出现了 ZnF_2 晶体的单相析出。图中衍射峰形并不十分尖锐,说明样品中已经形成大量晶核,但尺寸非常小,SEM 照片中尺寸约为 20~30 nm 的颗粒即为 ZnF_2 晶粒。从 280HT 样品至 280B 样品的 XRD 图对比可以看出,直流电场能在低温环境中促进该系统玻璃析晶。此外,280B、280C、280D 样品的 XRD 图中较强且很宽的非晶衍射峰,对应了微晶玻璃中存在的基质玻璃。

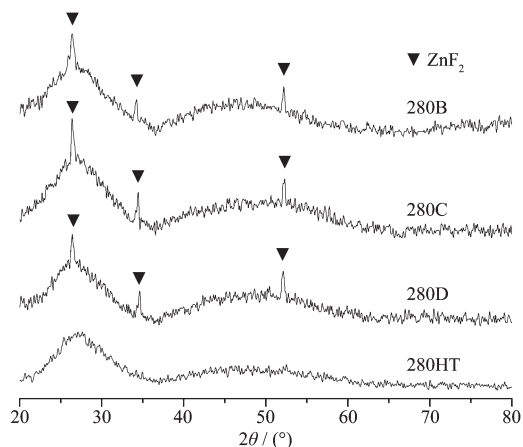


图 6 处理后样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of samples after treatment

2.4 红外透过分析

图 7 给出了样品处理前后的红外透过曲线。由图可见,样品主要有两个吸收带,分别位于 2036 cm^{-1} 、 3420 cm^{-1} 。 2036 cm^{-1} 处的吸收峰由 $[\text{PO}_3]$ 基团引起^[19], 3420 cm^{-1} 处的吸收来源于 O-H 的伸缩振动和弯曲振动^[20]。处理后,红外吸收边的位置发生一定的蓝移,这是由微晶的散射造成^[21],但影响不大。280B 样品的透过率有所下降,这表明经电场热处理玻璃内部已有大量晶粒形成。

2.5 介电性能

图 8 为基质玻璃及其析晶产物在不同频率下的介电常数。从图中可以看出,玻璃析晶产物的介电常数明显大于基质玻璃的介电常数,这表明镓铟基氟磷玻璃中晶体析出后,其介电常数增大的趋势。

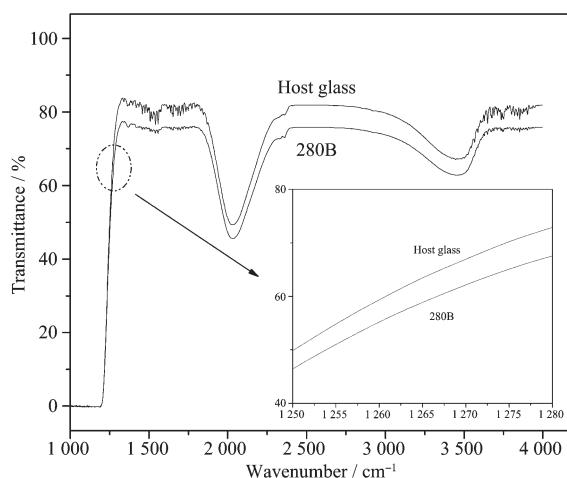


图 7 处理前后样品的红外透过光谱

Fig.7 Infrared transparent spectra of samples before and after treatment

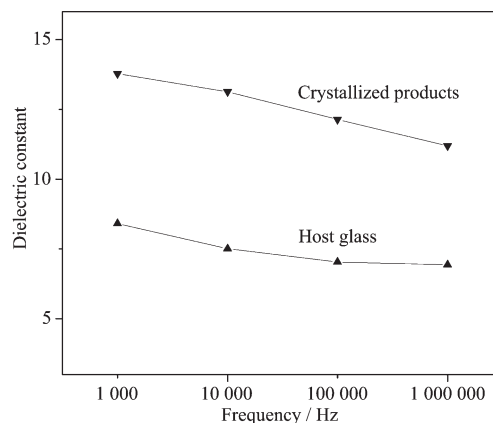


图 8 基质玻璃及其析晶产物的介电常数

Fig.8 Dielectric constants of host glass and its crystallized products

根据前期的机理研究^[7,22],直流电场诱导作用下,玻璃成核的过程中系统的自由能变化和基质玻璃、析出晶相的介电常数有关。当析出晶相的介电常数大于基玻璃相时,电场对玻璃的析晶有促进作用,反之,电场抑制基质玻璃析晶。图 8 的结果显示,析晶产物的介电常数增大,成为电场促进玻璃核化的推动力,这和电场诱导作用的机理相符合。

2.6 结果讨论

玻璃的形核过程就是玻璃结构中不稳定的近程排列的原子集团在一定条件下迁移聚集转变成稳定的晶态核心的过程。在本实验中,不管何种组合方式(如图 2 所示)对材料进行处理,粒子都在电场作用下产生了迁移扩散聚集最终形成稳定的晶核,而现阶段对电场诱导玻璃析晶的研究局限于图 2(a)方式^[7-15]。另外,M'Peko 等^[16]也曾对玻璃与电极的

组合方式进行过研究。他们的研究结果显示,在图 2(b)(c)(d)的条件下电场并没有体现出诱导 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ 体系析晶的作用。在图 2(a)条件下,电场会引发电极表面的法拉第过程,正负电极将分别作为电子的接受者和提供者参与到整个诱导过程中。在这种条件下,不仅要考虑电场提供能量促进玻璃析晶,还要考虑正负电极与材料之间的氧化还原反应所提供粒子迁移的驱动力。所以相对于其他组合方式,图 2(a)方式下外场提供的总的有效动力更大,粒子更容易在这种情况下发生定向迁移聚集而形成晶核,这种工艺条件也适用于绝大部分玻璃体系形核。然而,在这种情况下发生在电极与材料之间的氧化还原反应会引起元素价态的改变,影响到材料的性能,尤其给材料的结构研究带来困难。此外,在这种条件下,会导致玻璃材料由于氧化而出现黑色区域^[10,16,23-24],采用图 2(b)(c)(d)的组合方式进行处理,则可以有效的抑制法拉第过程,克服这些缺点。

一般认为,氟氧体系玻璃的电阻率和材料中 F/O 有关,F/O 越大,玻璃的电阻率越小^[23]。对于本文所研究的体系,F⁻较其他离子更容易在外场作用迁移扩散,是主要的载流子。而且,F⁻浓度非常大,说明体系的电阻率较小。玻璃的电阻率关系式为^[23,25]:

$$\rho = \rho_0 \exp[E/(kT)] \quad (1)$$

式中, ρ_0 为常数, T 为温度, k 为波尔兹曼常数, E 为离子扩散的自由能。本体系材料的电阻率小,则离子扩散所需的自由能小,体系的析晶活化能小,离子的跃迁势垒低。再者,前期工作也表明该体系的析晶活化能为 $237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[26],较之其他氟氧玻璃小^[27]。这说明离子的跃迁相对更容易,迁移率更大,所以在不是正负电极都贴紧材料的情况下,电场也可能松软玻璃网络、降低体系的粘度,仅在电场提供能量的情况下有显著的析晶现象。

致谢: 作者对同济大学功能材料研究所白王峰博士在介电常数测试过程中提供的帮助和指导表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] Adam J L. *J. Flu. Chem.*, **2001**,**107**:265-270
- [2] Zhang G, Friot B, Poulain M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**,**213** & **214**:6-10
- [3] Boutarfaia A, Poulain M. *J. Phys. Chem. Solids*, **2002**,**63**: 2129-2133
- [4] Nishida Y, Kanamori T, Sakamoto T. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**,**221**:238-244
- [5] Lebullenger R, Nunes L A O, Hernandez A C. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**,**284**:55-60
- [6] Ishikawa E, Aoki H, Yamashita H. *Electron. Lett.*, **1992**,**28** (16):1497-1498
- [7] Liu W, Liang K M, Zheng Y K et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1997**,**30**:3366-3370
- [8] Wang G L, Liang K M, Liu W et al. *Appl. Phys. A*, **2005**,**81**: 413-417
- [9] Graca M P F, Ferreira da Silva M G, Sombra A S B, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**,**352**:5199-5204
- [10] Graca M P F, Ferreira da Silva M G, Valente M A. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**,**354**:901-908
- [11] Ma Y, Lin J, Qin S. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**:1413-1418
- [12] Liu W, Gu X M, Liang K M et al. *Metal. Mater. Trans. B*, **1999**,**30B**:685-688
- [13] Gu X M, Liu W, Liang K M. *Mater. Sci. Eng. A*, **2000**,**278**: 22-26
- [14] Wang G, Liang K, Liu W et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2004**, **367**:272-276
- [15] Graca M P F, Ferreira da Silva M G, Valente M A. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2008**,**28**:1197-1203
- [16] M'Peko J C, De Souza J E, Hernandez A C. *Scr. Mater.*, **2009**,**60**:133-136
- [17] Tang G, Zhu J, Zhu Y et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,**453**: 487-492
- [18] ZHU Ji-Qian(朱基千), LI Zhi-Guo(李志国), TANG Gao(唐高), et al. *J. Tongji Univ.: Nat. Sci. (Tongji Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2005**,**33**(12):1656-1659
- [19] Gan F, Jiang Y, Jiang F et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**,**52**: 263-273
- [20] Ouchetto M, Elouadi B, Parke S, et al. *Phys. Chem. Glasses*, **1991**,**32**(2):43-47
- [21] Beall G H, Pinckney L R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82**(1): 5-16
- [22] LIN Jian(林建), HUANG Wen-Hai(黄文崑), LUO Li-Qing(罗丽庆). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(3): 557-562
- [23] M'Peko J C, De Souza J E, Rojas S S, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**103**:044908(10pages)
- [24] De Souza J E, M'Peko J C, Hernandez A C. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**91**:064105(doi:10.1063/1.2767196(3pages))
- [25] Liu W. *Mater. Sci. Eng. A*, **2000**,**284**:280-284
- [26] ZHOU Kai(周凯), YANG Zhi-Jie(杨智杰), ZHU Ji-Qian(朱基千). *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2011**,**29**(2):210-213
- [27] LI Chen-Xia(李晨霞), KANG Juan(康娟), ZHENG Fei(郑飞), et al. *Chin. J. Lasers (Zhongguo Jiguang)*, **2009**,**36**(5): 1184-1189