

P₂O₅ 对氟镓铟基玻璃析晶稳定性和结构的影响

朱基千^{1,2}, 杨智杰², 周 凯²

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 物理系, 上海 200092)

摘要: 以 20GaF₃-15InF₃-20CdF₂-15ZnF₂-10SnF₂-20PbF₂ (GICZSP) 为基玻璃, 用 P₂O₅ 替代等摩尔含量 CdF₂, 以改善玻璃的抗析晶能力. 利用差示扫描量热分析、拉曼光谱和 X 射线衍射分析手段, 表征不同含量 P₂O₅ 对玻璃抗析晶性能及结构的影响. 结果表明, P₂O₅ 的引入提高了玻璃的析晶稳定性. P₂O₅ 在玻璃中以不含 P=O 双键的 [PO₄⁻, Q⁰] 四面体存在. 随着 P₂O₅ 量的增加, 新出现了 M[O, F]₆ 八面体结构.

关键词: 氟化物玻璃; 析晶稳定性; 差示扫描量热分析; 拉曼光谱; X 射线衍射分析

中图分类号: TQ 171.1

文献标识码: A

Effect of P₂O₅ Contents on Crystallization Stability and Structure of Ga- and In-Based Fluoride Glasses

ZHU Jiqian^{1,2}, YANG Zhijie², ZHOU Kai²

(1. College of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To improve the ability of anti-crystallization, P₂O₅ was introduced to substitute CdF₂ in the fluoride glass, consisting of 20GaF₃-15InF₃-20CdF₂-15ZnF₂-10SnF₂-20PbF₂ (GICZSP). The effect of P₂O₅ contents on crystallization stability and structure was studied by differential scanning calorimetry (DSC), Raman spectroscopy and X-Ray Diffraction analyses (XRD). The results indicate that P₂O₅ can improve the crystallization stability. P₂O₅ exists as [PO₄⁻, Q⁰] tetrahedron which has no P=O bond. When the amount of P₂O₅ being increased, a new M[O, F]₆ octahedral structure emerges.

Key words: fluoride glass; crystallization stability; differential scanning calorimetry; Raman spectroscopy; X-ray diffraction analyses

重金属氟化物玻璃具有较其他玻璃更宽的红外透过范围和较大的稀土离子溶解度, 是可用于光纤激光器和放大器的潜在基质材料^[1]. 但在制备过程中容易析晶, 较弱的析晶稳定性限制了它的应用. 因此, 如何提高它的抗析晶性能受到关注^[2-3]. 另一方面, 相比于其他氧化物玻璃, 在紫外到红外波段, 磷酸盐玻璃具有较宽的透过范围, 并且比氟化物玻璃更稳定, 应用更广泛^[4]. P₂O₅ 是具有四面体结构单元的网络形成体, 在氟化物熔体中能稳定其玻璃态^[5], 可以通过在氟化物玻璃中掺入少量 P₂O₅, 在保持其透光范围的同时提高其析晶稳定性. 玻璃的性质由组成和结构决定, 改变组成的同时, 探究结构的变化, 对进一步改善析晶稳定性有着重要意义. 对氟磷酸盐玻璃的结构, 很多研究者进行了较为系统的研究^[4,6], 而关于 P₂O₅ 对镓铟基氟化物玻璃结构的影响报道较少. 笔者制备了掺不同浓度 P₂O₅ 的镓铟基氟化物玻璃, 并讨论 P₂O₅ 对抗析晶能力和结构的影响.

1 实验

以 Ga₂O₃ (99.9%), In₂O₃ (99.0%), CdO (99.5%), ZnO (99.0%), SnO (化学纯), P₂O₅ (化学纯), PbF₂ (化学纯), NH₄H₂PO₄ (分析纯) 为原料, 按 5 g 玻璃的量, 将称取的原料与 10 g 左右的 NH₄FHF (分析纯) 混合均匀, 在带盖的铂金坩埚中于 400 °C 氟化 1 h, 再升温至 800 °C 保温 20 min, 在预热过的铜模中淬冷成型. 整个熔制过程处在氮气中. 制得样品为直径 20 mm、厚度约 2 mm 表面平整的透明玻璃圆片. 按 GICZSP (20GaF₃-15InF₃-15ZnF₂-10SnF₂-20PbF₂)-(20-x)CdF₂-xP₂O₅ (x=0, 3, 5, 7, 9) 组成要求配比药品, 制备了 FP-x (x=0, 3, 5, 7, 9) 系列玻璃样品.

采用 CDR-4P 型差动热分析仪 (上海天平仪器厂生产) 对样品进行 DSC (differential scanning

calorimetry, 差示扫描量热分析)测试, 参比样品为 α -Al₂O₃, 升温速率为 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹. 用英国雷尼昭公司生产的显微共聚焦拉曼光谱仪测试样品的拉曼光谱, 激发波长 514 nm, 测试范围 100 ~ 1 500 cm⁻¹. 用日本 Rigaku 公司生产的 D/max2550VB3 型 X 射线衍射仪, 对晶化处理后的样品进行 XRD(X 射线衍射分析)测试, 测试使用 Cu 靶材, 扫描速度 10° · min⁻¹, 扫描步长 0.01°, 扫面范围 10° ~ 80°.

2 结果与讨论

2.1 P₂O₅ 对玻璃析晶稳定性的影响

图 1 为 FP-*x* 样品在升温速率 $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 DSC 曲线, 其余升温速率下的 DSC 曲线类似. 从图中看出, 存在两个向上的析晶峰和一个向下的熔化峰, 随着 *x* 增大, 玻璃化转变温度 T_g 和析晶峰向高温方向移动, 析晶峰呈宽化. 随着 P₂O₅ 的增多,

曲线开始变平坦, 峰形也变化. 说明 P₂O₅ 的增加对玻璃的结构产生了影响.

表 1 为不同升温速率下由 DSC 曲线得到的各玻璃样品的玻璃化转变温度 T_g 及其第一个析晶峰值温度 T_p .

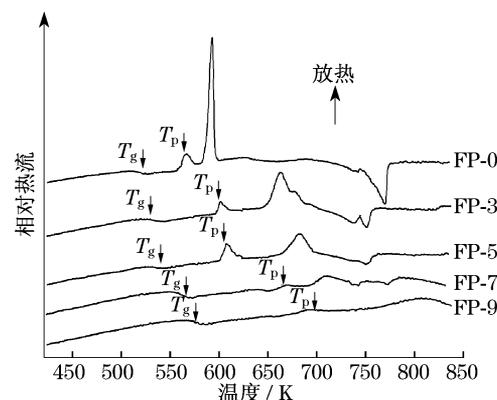


图 1 $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 FP-*x* 的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of FP-*x* sample at the heating rate $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

表 1 不同升温速率下的特征温度

Tab.1 Character temperature at different heating rates

$\beta /$ (K · min ⁻¹)	T_g / K					T_p / K				
	FP-0	FP-3	FP-5	FP-7	FP-9	FP-0	FP-3	FP-5	FP-7	FP-9
5	509.6	519.4	527.7	539.5	564.7	560.4	593.5	600.9	654.7	672.8
10	513.7	523.4	537.6	544.1	571.5	567.4	600.6	608.5	668.7	688.3
15	517.7	529.3	543.0	547.4	583.4	573.8	612.3	617.7	678.4	698.6
20	519.7	531.5	548.3	553.5	585.7	575.5	614.2	624.3	685.9	706.6

采用克服升温速率影响的 $K(T_{0,p})$ 判据^[7]

$$K(T_{0,p}) = v \exp(-E/RT_{0,p})$$

其中: v 为频率因子; E 为析晶活化能; R 为气体普适常数; $T_{0,p}$ 为将析晶峰温度 T_p 对 β 线性回归得到的 $\beta = 0$ 时的析晶峰温度. v 和 E 可通过修正的 Kissinger 方程^[8] 算出. $K(T_{0,p})$ 越小, 析晶稳定性越好. $T_{0,p}$, v , E 和 $K(T_{0,p})$ 的计算见图 2, 3, 结果见表 2.

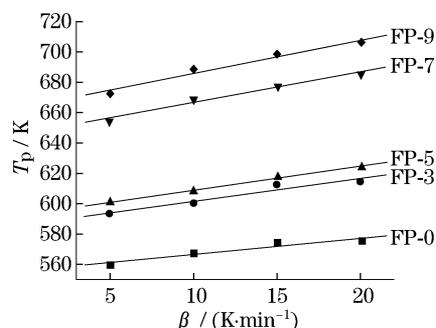


图 2 FP-*x* 样品的 $T_p - \beta$ 关系

Fig.2 Plots of T_p versus β for FP-*x* samples

玻璃转变为晶体, 需要克服分子或原子移动时的阻力, 这种阻力主要为玻璃的剪切黏度. 在温度确

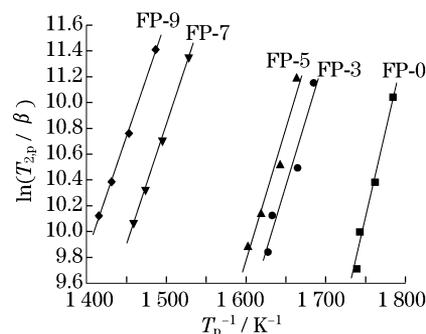


图 3 FP-*x* 样品的 $\ln(T_{2,p}/\beta) \sim 1/T_p$ 的关系

Fig.3 Plots of $\ln(T_{2,p}/\beta)$ versus $1/T_p$ for FP-*x* samples

表 2 FP-*x* 样品的析晶动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of FP-*x* samples

参数	FP-0	FP-3	FP-5	FP-7	FP-9
$T_{0,p} / \text{K}$	556.4	586.7	593.0	646.1	663.7
$E / (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	223.7	171.0	169.4	155.1	151.1
v / min^{-1}	3.11×10^{20}	3.56×10^{14}	1.67×10^{14}	5.31×10^{11}	1.11×10^{11}
$K(T_{0,p})$	0.300	0.211	0.195	0.150	0.138

定的情况下, 黏度与玻璃的结构紧密相关. 表 1 中, 玻璃化转变温度 T_g 随着 P₂O₅ 量的增多而逐渐增

大.由表2计算得到,析晶活化能 E , v 以及 $K(T_{0,p})$ 都随着 P_2O_5 掺入量的增加而减小.说明 P_2O_5 的掺入,加强了玻璃内部结构的连接,使熔体冷却过程中因黏度大而难于调整为晶体结构,从而提高了玻璃的形成能力和析晶稳定性.

2.2 P_2O_5 对玻璃结构的影响

2.2.1 样品的拉曼光谱分析

图4是FP- x 系列玻璃的拉曼(Raman)光谱图.主要有位于220,550,980 cm^{-1} 处的三个振动带.980 nm处为加入 P_2O_5 后新出现的振动带,峰的相对强度随着 x 的增大而增大,峰位不变.说明玻璃的声子密度增大,最大声子能量不变.

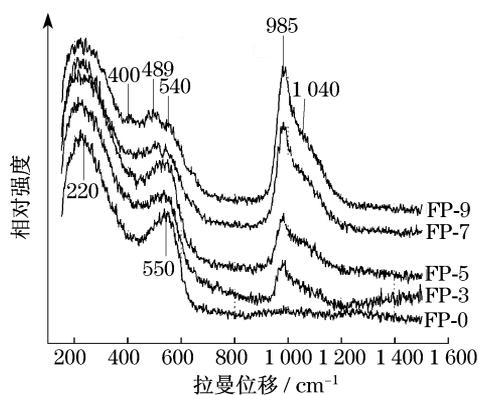


图4 FP- x 样品的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectroscopy of FP- x samples

位于220 cm^{-1} 的振动峰通常称为Boson峰.由于玻璃的无序性,Boson峰的形成与玻璃网络的中程结构原子团簇的振动(声学声子)相关^[9].在纯氟化物玻璃中,峰值强度由非桥氟决定^[10].在550 cm^{-1} 的振动峰归结为 $[MF]_6$ 八面体: $M = In, Ga$ ^[11-12].随着 P_2O_5 增加,该峰红移,并分裂为两个峰,其中483 cm^{-1} 处的振动是红移的八面体 $[MF]_6$ 基团对称振动^[6],540 cm^{-1} 是 $In[O, F]_6$ 氧氟的八面体振动^[6].400 cm^{-1} 处的尖峰由 $[PO_4]$ 结构单元弯曲变形振动引起^[13].在高频区,相对于FP-0样品,新出现900~1200 cm^{-1} 的振动带,980 cm^{-1} 附近的主峰由 $[OPOF_2]$ 或 $P[OF]_4$ 基团振动引起^[14-15],对应于 Q_0 四面体单元特征(Q_n 中的 n 为四面体单元中桥氧数目).1040~1070 cm^{-1} 范围的振动由含1个桥氧的 $[P_2O_7]^{2-}$ 基团的焦磷酸盐 Q_1 结构单元造成^[14,16].由于没观察到 Q_1 结构单元700~750 cm^{-1} 范围的P—O—P对称伸缩振动^[16],故认为结构中不存在 Q_1 单元,而1040~1070 cm^{-1} 范围的振动由 Q_0 四面体单元 $P[OF]_4$ 基团中 PO_2 的非对称伸缩振动造

成^[17].图4中没有观察到位于1270 cm^{-1} 的 $P=O$ 非对称伸缩振动^[18],说明 PO_4 四面体中的双键被打开,可能和3价阳离子 Ga^{3+}, In^{3+} 有关.

P_2O_5 在玻璃中的结构和P和F的数量之比有关.当该比值较小时,主要以正磷酸根离子 $[PO_4]^{3-}, Q_0$ 四面体形式存在.随着二者比值增大,结构中会出现更多的桥氧,形成更多的P—O—P键,出现焦磷酸根 $[P_2O_7]^{2-}, Q_1$ 和偏磷酸根 $[PO_3]^{-}, Q_2$ 四面体结构.对于所研究的FP- x 玻璃,该比值较小,拉曼光谱显示,磷氧四面体主要以不含桥氧和 $P=O$ 双键的四面体结构 Q_0 存在. P_2O_5 的引入增加了化学键,提高了玻璃网络的交联度,使其结构紧密,增加了剪切粘度.随着 P_2O_5 量的增加($x=7$),新出现了 $M[O, F]_6$ 八面体结构.说明已经有部分氧原子占据原 $[MF]_6$ 中氟原子的位置, Q_0 磷氧四面体与原 $[MF]_6$ 八面体连接形成了新的 $M[O, F]_6$ 八面体.新的结构使得玻璃的结构更加稳定,提高了析晶稳定性.

2.2.2 样品的XRD分析

图5是晶化处理后FP-0,3,9样品的XRD图.图中标出了各样品析出的晶相,没有标出的衍射峰是一些组成复杂的固溶体.对于纯氟化物样品FP-0,由于氟化物玻璃析晶稳定性差,析出的晶相比较复杂,其主晶相为四方晶相 $ZnF_2, In_{0.9}Pb_{0.1}$ 和 GaF_3 . Zn^{2+} 没有与网络形成体 Ga^{3+}, In^{3+} 以共同晶相出现.这与其网络调整体作用相符.而 Pb^{2+} 参与了网络,起到网络中间体的作用,以 $In_{0.9}Pb_{0.1}$ 晶相析出.少量的FP-3样品,没有改变玻璃的主晶相 ZnF_2 ,但析出新的主晶相 ZnP_2 .含较多 P_2O_5 的FP-9样品,析出 $Pb_5Ga_3F_{19}$ 晶相.主晶相的减少和改变说明 P_2O_5 的引入能抑制析晶,也说明较多的 P_2O_5 改变了玻璃的结构.这与DSC曲线得到的结论一致.

一般认为,以 InF_3 和 GaF_3 为基础的无锆重金属氟化物玻璃与氟锆酸盐玻璃的结构有着相似性,可将其看成 $[ZrF_n]$ 多面体被其他等价的 $[MF_n]$ 结构单元取代而形成^[19].但这类玻璃在组成中一般要有多种氟化物才能满足成玻条件,其结构研究困难很大.GICZSP玻璃以 InF_3 和 GaF_3 为网络形成体,以 $[MF]_6$ 八面体结构存在.从XRD晶相分析可知, PbF_2 部分进入网络结构, ZnF_2, CdF_2 和 SnF_2 在网络中主要与非桥氟离子连接,起网络调整体作用.同时扩展X射线精细结构研究表明, Ga^{3+} 在玻璃网络中能稳定存在,是比 In^{3+} 更稳定的网络形成体^[20].

在原氟化物玻璃中, Ga^{3+} 是比 In^{3+} 更稳定的网络形成体,所以,不稳定的 In^{3+} 更容易与磷氧四面体

结合,形成新的更稳定的结构,导致当 $x=9$ 时,新的含 Ga^{3+} 的 $Pb_5Ga_3F_{19}$ 晶相析出. 阳离子除 Pb^{2+} 部分参与网络结构外,其他 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} 可以与 F^- 或 O^{2-} 连接,填充在骨架中,起网络调整作用.

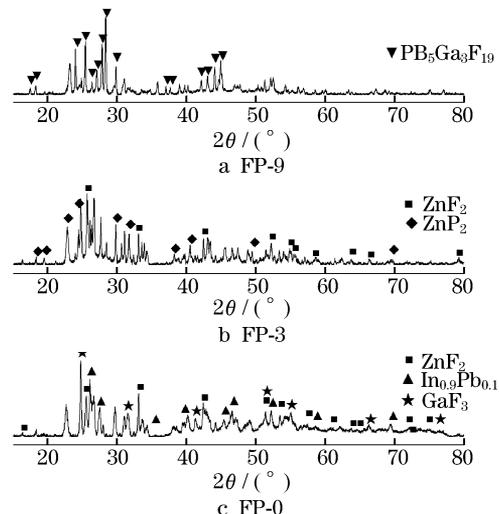


图5 晶化后 FP-0,3,9 样品的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of FP-x samples after being crystallized

3 结论

(1) 根据由 $K(T_{0,p})$ 判据计算得到的结果, P_2O_5 的引入可以提高玻璃的析晶稳定性. 在研究范围内, P_2O_5 引入越多,玻璃的抗析晶稳定性越好.

(2) 根据拉曼光谱, P_2O_5 在玻璃中主要以不含 $P=O$ 双键的 $[PO_4]^{3-}$, Q^0 四面体结构存在.

(3) 从 DSC, Raman 光谱和 XRD 图谱看, P_2O_5 对玻璃结构的影响和引入量有关. 少量的引入增加了网络交联度,使结构更加紧密,增加了剪切黏度,对玻璃结构影响较小;引入量较多 ($x>5$) 时,不含桥氧和 $P=O$ 双键的四面体结构中的氧原子取代了原 $[MF]_6$ 八面体结构中的氟原子,形成了更稳定的 $[MF]_6$ 八面体和磷氧四面体相连接的 $M[O, F]_6$ 八面体结构,提高了玻璃的析晶稳定性.

参考文献:

[1] Poulain M. New trends in halide glass compositions[J]. J Non-Crystalline Solids, 1995(184):103.
[2] Rigout N, Adam J L, Lucas J. Chemical and physical compatibilities of fluoride and fluorophosphate glasses[J]. J Non-Crystalline Solids, 1995(184):319.
[3] Pisarska J, Kaczmarczyk B, Mazurak Z, et al. Influence of P_2O_5 concentration on structural, thermal and optical behavior of Pr-activated fluorindate glass[J]. Physica B, 2007(388):331.

[4] Le bullenger R, Nunes L A O, Hernan des AC. Properties of glasses from fluoride to phosphate composition[J]. J Non-Cryst Solids, 2001(284):55.
[5] Itaru Y, Hirokata H, Hiroyuki I. The effect of addition of oxides on the crystallization behavior of aluminum fluoride based glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1992(140):130.
[6] Marcelo Nalin, Sidney José Lima Ribeiro, Younés Messaddeq, et al. Scandium fluorophosphate glasses: a structural approach[J]. J Comptes Rendus Chimie, 2002, 5 (12):915.
[7] 朱基千,李志国,贺芸芬. 衡量氟化镓基玻璃稳定性的一种新判据[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11):1437.
ZHU Jiqian, LI Zhiguo, HE Yunfen. An improved stability criterion for GaF_3 -based glass [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32(11):1437.
[8] 胡丽丽,姜中宏. 玻璃析晶难易的一种新判据[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(4):315.
HU Lili, JIANG Zhonghong. A new criterion for crystallization of glass[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1990, 18 (4):315.
[9] Parshin D A, Tikhomorovk, Kotsai ASIP, et al. Enhanced boson peak in Pr-doped Ge-S-I glasses with varying composition and Pr-content[J]. Solid State Communication, 1998, 106(3):145.
[10] 朱基千,贺芸芬,李志国. 掺 Pr^{3+} , Lu^{3+} 氟化镓玻璃系统玻色峰的研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(1):37.
ZHU Jiqian, HE Yunfen, LI Zhiguo. Boson peak of Pr^{3+} , Lu^{3+} -doped InF_3/GaF_3 based fluoride glasses[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(1):37.
[11] Almeida R M, Pereira J C, Messaddeq Y, et al. Vibrational spectra and structure of fluorindate glasses [J]. J Non-Crystalline Solids, 1993(161):105.
[12] Hewek Dan(Ed.). Glass and rare earth-doped glasses for optical fibres[M]. INSPEC, Lodon, 1999.
[13] Murali Krishna G, Veeraiiah N, Venkatramiah N, et al. Induced crystallization and physical properties of $Li_2O-CaF_2-P_2O_5:TiO_2$ glass system[J]. J Alloys and Compounds, 2008(450):477.
[14] Jean-Jacques Videau, Josik Portier, Bernard Piriou. Raman spectroscopic studies of fluorophosphate glasses [J]. J Non-Crystalline Solids, 1982(48):385.
[15] Messaddeq Y, Grando D, Melnikov P, et al. In $(PO_3)_3$ stabilised fluorindate glasses [J]. J Alloys and Compounds, 1998 (275):81.
[16] Zhang L Y, Sun H T, Xu S Q, et al. Special effects of YbF_3 on the structural changes for fluorophosphate glass[J]. J Physica B, 2005(367):1.
[17] Sun H T, Zhang L Y, Xu S Q, et al. Structure and thermal stability of novel fluorophosphate glasses [J]. J Alloys and Compounds, 2005(391):151.
[18] El-Egili K, Doweidar H, Moustafa Y M, et al. Structure and some physical properties of $PbO-P_2O_5$ glasses[J]. J Physica B, 2003(339):237.
[19] Zarzycki J. 玻璃与非晶态材料[M]. 干福熹译. 北京: 科学出版社, 2001.
ZARZYCKI J. Glass and amorphous materials[M]. Translated by GAN Fuxi. Beijing: Science Press, 2001.
[20] Zhu J Q, Li Z G, Liu T, et al. EXAFS study of $20GaF_3-15InF_3-20CdF_2-15ZnF_2-20PbF_2-10SnF_2$ glass [J]. J Non-Crystalline Solids, 2008(354):1182.