

掺金玻璃在电场热处理中的形核过程 *

王国梁 梁开明 刘伟 周锋

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

(2003 年 12 月 19 日收到 2004 年 4 月 6 日收到修改稿)

利用电场热处理工艺,成功制备出含纳米尺寸金颗粒掺杂的硼硅酸盐玻璃,采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和吸收光谱分析了在不同工艺条件下制备得到的玻璃样品的相成分、微观形貌和光学性能。然后在理论上分析了外电场对掺杂玻璃热处理过程的影响,提出了适合掺金玻璃的电场热处理热力学模型。模型中的关键因素是电场能量变化量。对此采用两种方法计算,一种是在一定简化后的理论计算;另一种是利用计算机有限元方法计算。两种方法的结果比较相近,并且都能解释前面的实验现象。

关键词:掺金玻璃,形核,电场

PACC:8120Q, 8110J, 0570L

1. 引言

掺杂贵金属纳米颗粒的玻璃具有超快的非线性光学响应速度,是一种优良的非线性光学材料,在光开关和光计算领域有着很大的应用前景^[1]。在这些贵金属中,金元素是很常用的一种。为了得到性能优异的掺金玻璃,人们采用各种制备工艺,常见的有玻璃热处理^[2]、激光诱导法^[3]、离子注入法^[4]、溶胶-凝胶法^[5,6]等等。随着制备工艺的发展,关于掺杂物在玻璃中形核的理论研究也在不断地发展^[7-9]。

玻璃在电场中进行热处理是一种新型的制备工艺。以前有人研究过电场对硅玻璃相分离过程的影响,发现电场对相分离过程有较大影响^[10]。最近的研究表明,电场对相分离过程影响与玻璃基体和析出物的介电常数有关^[11-13]。但是这些研究都缺乏系统性和理论性。要研究电场对玻璃相分离的影响,关键是要分析玻璃相分离过程中电场的变化。由于电场在这个过程中变化复杂,所以除了利用经典的静电场理论,还应该利用计算机方法计算。有限元方法是一个非常有效的方法,被广泛用于解决各种各样的电磁问题^[14]。

本文提出一个新的热力学模型,用来描述玻璃在电场中的形核过程,并且用有限元方法模拟和计

算了这个模型,计算结果和简化模型比较接近,并且能够较好地解释实验现象。

2. 实验过程

2.1. 样品制备

实验所用玻璃由熔融法制得。原料是化学纯的 SiO_2 , H_3BO_3 , NaOH , KOH , Sb_2O_3 和 HAuCl_4 粉末试剂。在 1400°C 高温熔化后冷却制得的玻璃,玻璃中各组分的重量百分比为 $60.3\% \text{ SiO}_2$, $23.9\% \text{ B}_2\text{O}_3$, $10.4\% \text{ Na}_2\text{O}$, $4.0\% \text{ K}_2\text{O}$, $1.0\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$, $0.4\% \text{ Au}$ 。

将玻璃加工成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 长方体块状样品,置于电炉中在不同电压下进行热处理。热处理过程在 N_2 保护中进行。热处理温度为 550°C ,时间为 5 h,施加外电压分别为 0, 160 和 300 V(电场强度分别为 0, 800, 1500 V/cm),制得的样品分别为试样 A、试样 B、试样 C。

2.2. 样品分析

采用 X 射线衍射(XRD)分析热处理后的玻璃的相组成,X 射线衍射仪型号为 D/max-rB, $\text{CuK}\alpha$ 钝, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 160 mA, 采用步进扫描方式, 步宽为 0.02° , 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。采用 Leo

* 国家自然科学基金(批准号 50001005)资助的课题。

1530 thermal FEG-SEM 扫描电子显微镜观察玻璃的微观形貌。在观察微观形貌之前,用 1% 氢氟酸腐蚀玻璃表面,为了增加玻璃的导电性,在玻璃表面喷碳处理。使用 Hilachi U2001 紫外可见分光光度计测量了玻璃试样的吸收光谱。

制备了含金量不同的玻璃(分别为 0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 和 0.5%),用介电常数测试仪测量它们在 550℃ 时的介电常数。

3. 实验结果

图 1 是试样的 XRD 分析谱图。从图 1 可以看出,当没有外电场时,玻璃仍然保持均匀的玻璃态,没有晶体衍射峰出现,如曲线 a 所示。当施加外电

场后,谱图中出现新的衍射峰,如曲线 b 所示,而且衍射峰随着电场的增大而增强,如曲线 c 所示。

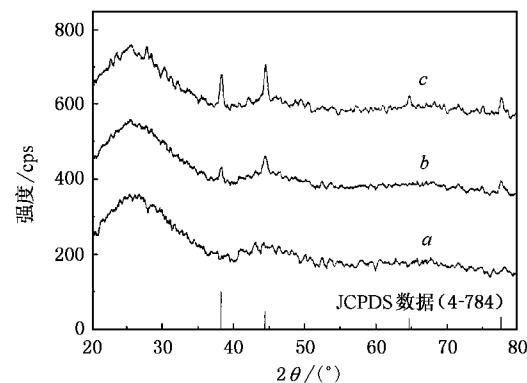


图 1 玻璃试样的 XRD 分析

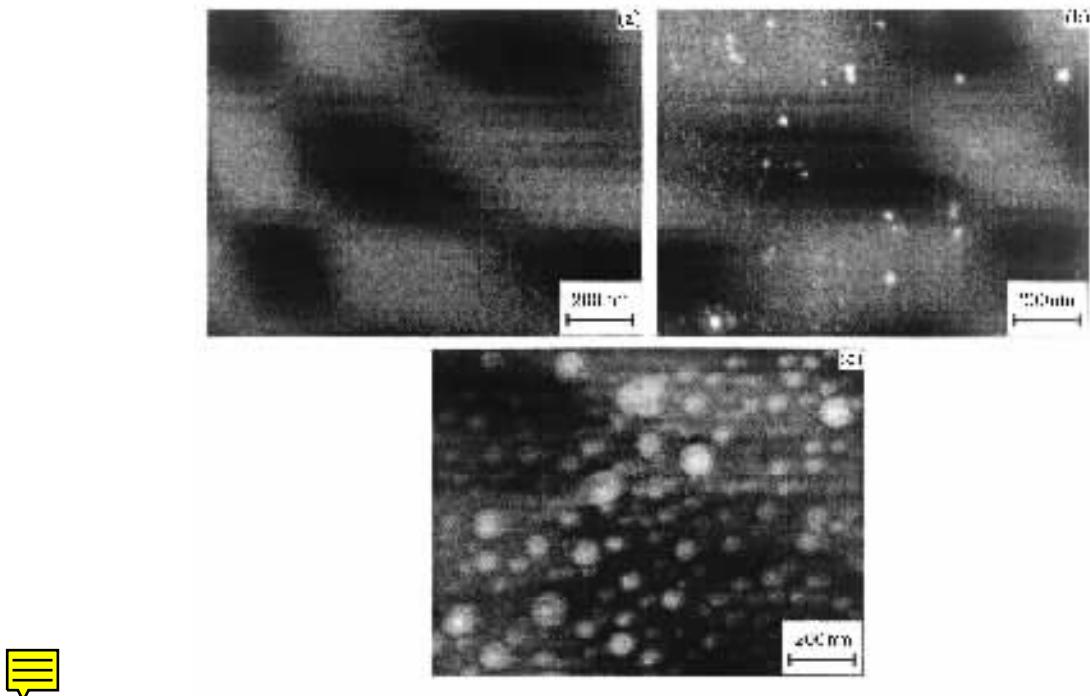


图 2 电场热处理后玻璃的微观组织及形貌 (a)为试样 A(0V/cm) (b)为试样 H(800V/cm) (c)为试样 C(1500V/cm)

试样的微观组织形貌如图 2 所示。图 2(a)是无电场 550℃ 热处理 5h 后玻璃试样的显微形貌图,玻璃基体仍然均匀致密,没有析出物产生。图 2(b)是 800V/cm 电场 550℃ 热处理 5h 后玻璃试样的显微形貌图,玻璃基体中析出很多细小的球形析出物,直径为 20nm 左右。图 2(c)是 1500V/cm 电场 550℃ 热处理 5h 后玻璃试样的显微形貌图,析出物比图 2(b)的大,且大小分布不均,直径为 20—80nm。

试样的吸收光谱如图 3 所示。试样的吸收率由试样 A 到试样 C 逐渐增强,吸收峰位置约为 530nm。

图 4 是含有不同浓度金玻璃的介电常数。从图 4 可以看出,介电常数和金的浓度近似呈线性关系。并且通过计算,得到 $k_e = 2.64$ 。

4. 分析与讨论

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转变成稳定的晶态核心的过程。在一般条件下,这个过程伴随着两个主要的能量变化:体积自由能变化和表面能变化。但是当

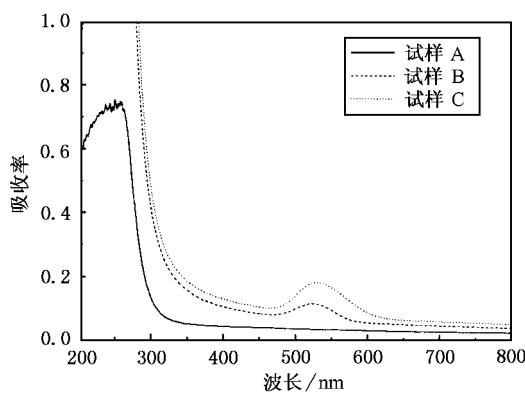


图3 玻璃试样的吸收光谱

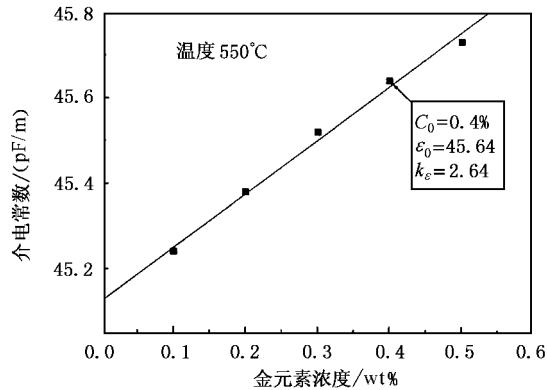


图4 不同浓度玻璃的介电常数

形核过程在电场中进行时,电场能量的变化也是重要的组成部分。电场作用下,形核过程的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta G_E \\ = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \sigma + \Delta G_E, \quad (1)$$

式中 ΔG_0 是常规热处理下自由能变化量, ΔG_E 是电场能变化量, ΔG_V 是体积自由能变化量, σ 是比表面积能, R 是析出物的半径。

电场热处理时电场能量的变化量取决于介质介电常数分布的变化情况,而介质的介电常数分布取决于介质材料的成分分布,所以要计算电场能量的变化量,首先要研究介质形核后成分的分布情况。

在掺杂玻璃形核前后,成分变化主要表现在掺杂物质浓度的变化,包括析出物和贫溶质区浓度的变化。贫溶质区是由于掺杂物质的亚稳扩散得到,因此它的浓度分布为

$$C(r) = -\frac{r_1 r_2 (C_0 - C_1)}{\kappa (r_2 - r_1)} + \frac{C_0 r_2 - C_1 r_1}{r_2 - r_1}$$

$$\approx C_0 - \frac{r_1 (C_0 - C_1)}{r}, \quad (2)$$

式中 r_1 是晶核的半径, r_2 是贫溶质区的半径, C_1 是金在玻璃中的溶解度, C_0 为玻璃原有浓度。

在理论计算时,为了简化,假设析出物周围的贫溶质区浓度不变,根据物质总量守恒,可以求得贫溶质区体积大小和浓度之间的关系:

$$V = \left| \frac{1}{C_i - C_0} \right| V_M = \left| \frac{1}{\Delta C} \right| V_M = k V_M, \quad (3)$$

式中 V_M 是析出物的体积, C_i 为贫溶质区浓度。

由于玻璃中金含量很小,可以假设贫溶质区的介电常数和掺杂的浓度呈线性关系,设玻璃原介电常数为 ϵ_0 , 贫溶质区的介电常数为 ϵ_i , 则 ϵ_i 与 ϵ_0 的比值是浓度变化量的一个函数:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_0} = 1 + k_e \Delta C, \quad (4)$$

式中 k_e 是介电常数变化量和浓度变化之间的一个比例系数,可以通过测定含不同浓度金玻璃的介电常数得到。

在建立了玻璃浓度和介电常数的关系之后,就可以根据浓度的分布来确定介电常数的分布。玻璃形核后电场的分布情况如图5所示。

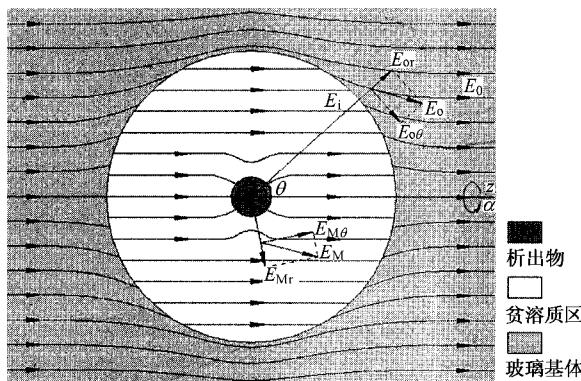


图5 析出物周围的电场分布

通过求解拉普拉斯方程,可求得电场在析出物周围分布情况,然后可计算出电场能量变化的大小。为了从拉普拉斯方程出发求得电场能量,做如下假设:1) 析出物之间的距离很大,析出物和析出物之间没有相互作用;2) 贫溶质区的半径远远大于析出物的半径,两者没有相互作用;3) 析出物和贫溶质区均为球形。

采用分离变量法求得拉普拉斯方程的通解,然后对于析出物周围的不同区域使用不同的边界条件

求得电势的分布,再由电势分布可以求得电场强度的分布^[15],最后对整个体积内的电场强度和电位移的乘积积分得到电场能量的变化为

$$\Delta G_E = \left(\frac{1}{2} - \frac{k_\epsilon}{3} \right) V_M \epsilon_0 E_0^2. \quad (5)$$

从(5)式可以看出,在析晶过程中,电场能量增减与否关键取决于 k_ϵ 的大小,根据能量观点, k_ϵ 也将决定电场是否促进玻璃形核。当 $k_\epsilon > 1.5$ 时, $\Delta G_E < 0$, 电场促进析晶过程;反之,当 $k_\epsilon < 1.5$ 时, $\Delta G_E > 0$, 电场阻碍析晶过程。

采用有限元方法模拟和计算电场的变化,就不需要介电常数的近似处理。根据(2)和(4)式可以求出贫溶质区介电常数的分布,然后对贫溶质区的介电常数实行离散化处理。利用 Ansys 软件,构造比较接近实际情况的模型。计算之前,很多参数需要调整和优化,主要有颗粒、贫溶质区大小和计算域大小的关系,离散化程度还有有限元网格参数的处理等等。

有限元方法模拟析出物周围电场的分布如图 6 所示,从图 6 可以看出,离析出物较远的位置电场仍保持匀强电场,颗粒附近的电场被强烈扭曲。

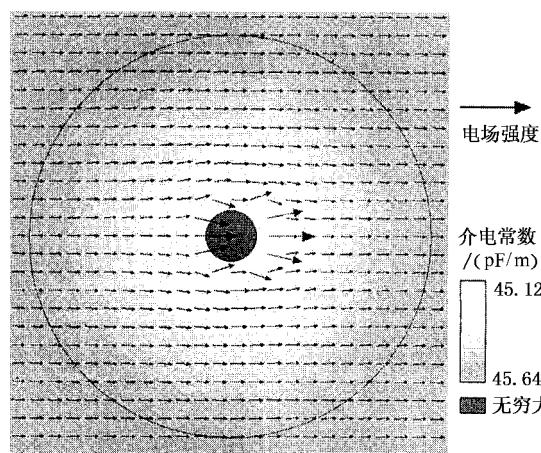


图 6 析出物周围电场分布图

用有限元方法计算了电场能量变化量随介电常数浓度系数 k_ϵ 变化情况,如图 7 所示。从图 7 可以看出,简化模型理论计算值与有限元方法计算值差别不大;电场能量变化量随 k_ϵ 的增加而减小,直至

负值,简化模型理论和有限元方法计算得到电场能量变化量为零对应的 k_ϵ 值分别为 2.64。

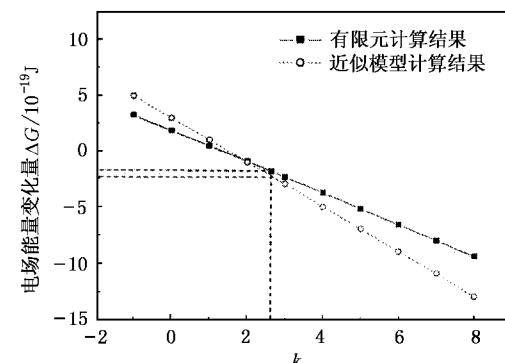


图 7 电场能量变化量与介电常数浓度系数 k 的关系图 计算条件为析出物半径 = 10nm; 贫溶质区半径 = 80nm; 电场强度 = 10^5 V/m; 玻璃介电常数 = 45.64 pF/m

对于实验中用到的金玻璃体系,介电常数与浓度的关系如图 6 所示, $k_\epsilon = 2.64$ 。将它代入(5)式,得

$$\begin{aligned} \Delta G_E &= \left(\frac{1}{2} - \frac{2.64}{3} \right) V_M \epsilon_0 E_0^2 \\ &\approx -0.38 V_M \epsilon_0 E_0^2. \end{aligned} \quad (6)$$

由(6)式可以看出,玻璃形核后电场能量降低,所以电场能够促进形核的进行。

从图 7 可以看出,当 $k_\epsilon = 2.64$ 时,有限元方法计算得到析出半径为 10nm 的金颗粒,电场能量变化量约为 -1.81×10^{-19} J。可见,玻璃析出金颗粒后,电场能量降低,所以电场的存在有利于玻璃析晶过程的进行。

5. 结 论

1. 采用电场热处理工艺,成功制备出具有纳米金颗粒均匀掺杂的玻璃材料,并且发现电场促进了掺金硼硅酸盐玻璃热处理时的形核过程。

2. 提出了电场热处理形核过程的热力学模型,近似计算出析晶前后电场能量的变化量。从能量观点出发,解释了结论 1 中的实验现象。

3. 采用有限元方法模拟和计算了电场在玻璃形核前后的变化。计算结果与结论 2 比较接近。

- [1] Recard D , Roussignol P and Plytzanis C 1985 *Opt . Lett .* **10** 511
- [2] Sasai J and Hirao K 2001 *J . Non-Cryst . Solids* **290** 49
- [3] Zeng H D , Qu S L , Jiang X W , Qiu J R , Zhu C S and Gan F X 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 2525 [in Chinese] 曾惠丹、曲士良、姜雄伟、邱建荣、朱从善、干福熹 2003 物理学报 **52** 2525]
- [4] Battaglin G , BoscoloBoscoletto A , Mazzoldi P , Meneghini C and Arnold G W 1996 *Nucl . Instr . Meth . B* **116** 527
- [5] Matsuoka J , Mizutani R , Kaneko S , Nasu H , Kamiya K , Kadono K , Sakaguchi T and Miya M 1993 *J . Ceram . Soc . Japan* **101** 53
- [6] Selvan S T , Hayakawa T , Nogami M , Kobayashi Y , Liz-Marzan L M , Hamanaka Y and Nakamura A 2002 *J . Phys . Chem . B* **106** 10157
- [7] Valentin E , Bemas H , Ricolleau C and Creuzet F 2001 *Phys . Rev . Lett .* **86** 99
- [8] Fu G S , Yu W , Li S Q , Hou H H , Peng Y C and Han L 2003 *Chin . Phys .* **12** 75
- [9] Wang Y S , Sun P , Ding S , Luo X H , Li N and Wang R Z 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 2892 [in Chinese] 王引书、孙萍、丁硕、罗旭辉、李娜、王若桢 2002 物理学报 **51** 2892]
- [10] Hopper R W and Uhlmann D R 1973 *Phys . Chem . Glasses* **14** 37
- [11] Liu W , Liang K M , Zheng Y K , Gu S R and Chen H 1997 *J . Phys . D : Appl . Phys .* **30** 3366
- [12] Liu W , Gu X M , Liang K M , Chen H , Zheng Y K and Gu S R 1999 *Metall . Mater . Trans . B* **30** 685
- [13] Liu W , Liang K M , Gu X M , Zheng Y K and Gu S R 1999 *J . Mater . Sci .* **34** 3455
- [14] Wang Z H , Tian X G , Wang S H and Yao X 1998 *Acta Phys . Sin .* **47** 2053 [in Chinese] 王志宏、田晓耕、王三红、姚熹 1998 物理学报 **47** 2053]
- [15] Bleaney B I and Bleaney B 1976 *Electricity and Magnetism* 3rd ed (Oxford :Oxford University Press)chaps 1 and 2

The investigation on the nucleation mechanism of Au-containing glass in an electric field *

Wang Guo-Liang Liang Kai-Ming Liu Wei Zhou Feng

(Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 19 December 2003 ; revised manuscript received 6 April 2004)

Abstract

By means of x-ray diffraction , scanning electron microscopy and absorption spectroscopy , we have studied Au-containing glass which is heat-treated under an applied electric field. The experimental results are consistent with the conclusions obtained from a new thermodynamic model , which is proposed based on the static electromagnetic theory and thermodynamic theory in order to describe the nucleation process of glass doped with metals. As a key factor in the model , the electric energy change is calculated by two methods in this study. One is based on some approximation treatment , and the other the finite element method. The results obtained by the two methods are similar and can explain the experimental results fairly well.

Keywords : Au-doped glass , nucleation , electric field

PACC : 8120Q , 8110J , 0570L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50001005).