

Al₂O₃ 对氟氧化物玻璃微结构和析晶的影响*

刘敏 余华 张盼 张铭 刘艳 赵丽娟†

(南开大学物理科学学院, 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

(2011年9月13日收到; 2011年10月18日收到修改稿)

采用红外, Raman, X射线衍射测试分析方法, 研究了 Al₂O₃ 对氟氧化物玻璃微结构和析晶的影响. 结果表明, Al³⁺ 主要以 [AlO₄] 的形式与 [SiO₄] 以顶角相连的方式构成基本网络骨架, Al₂O₃ 含量的增加, 使氧化物玻璃基质的网络向单体和二聚体结构转变, 并使氟化物微晶尺寸有一个先变小后增大的趋势, 但不影响微晶结构.

关键词: 氟氧化物玻璃, 微结构, 析晶

PACS: 81.05.Pj, 61.43.Fs, 81.10.Jt

1 引言

含晶核的玻璃经一定温度热处理会产生析晶, 含有微晶的玻璃称为玻璃陶瓷. 稀土掺杂氟氧化物玻璃陶瓷是以氧化物为基质, 同时嵌有稀土掺杂氟化物纳米晶的玻璃陶瓷, 这种玻璃陶瓷兼具氟化物的低声子能量和氧化物的高机械强度及稳定性, 是近年来研究的新型功能材料, 已经被证明在光通信、固态激光器和三维显示等领域具有潜在的应用前景^[1,2]. 在稀土离子掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷中, 析出的低声子能量氟化物纳米晶相均匀地分布于氧化物玻璃网络基质, 稀土离子则选择性地富集于氟化物晶相, 使得这种材料具有较高发光效率, 该材料的微晶结构和发光性能已经得到广泛研究^[3,4].

氧化物的基质结构是决定微晶结构和大小的主要因素, 作为玻璃基质之一的 Al₂O₃ 对氧化物基质结构的影响受到了越来越多的重视^[5-7]. Mysen 等^[5] 对铝硅酸盐熔体的研究认为, 当体系中 Al₂O₃ 小于 10 mol% 时, Al³⁺ 全部以四配位形式进入三维网络结构中; 当 Al₂O₃ 在 10—20 mol% 时, Al³⁺ 存在多种结构单元(网状、层状、链状), 但以三维网络结构为主. Hatta 等^[6] 研究了 Al₂O₃ 在 SiO₂-Nd₂O₃ 系统中的相分离作用, 表明 Al₂O₃ 会减少

不溶性范围和降低临界温度. 宋树欣等^[7] 报道了 Al₂O₃ 对 R₂O-CaO-SiO₂-F 系统微晶玻璃结构及析晶影响, 表明 Al³⁺ 以四配位参与到玻璃的硅氧网络结构中, 随着 Al₂O₃ 引入量的增大, 母体玻璃的网络结构得到加强并且主晶相发生相应的改变. 但是, 对 Al₂O₃ 含量在稀土掺杂氟氧化物玻璃陶瓷中的影响目前尚无系统研究.

硅酸盐玻璃的振动光谱主要取决于网络形成离子, 网络外体离子的影响是次要的^[8], 本文使用红外光谱 (infrared spectra, IR) 和 Raman 光谱的分析测试方法来研究氧化物玻璃基质的微结构, 用 X射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 技术研究玻璃陶瓷中微晶的大小和结构. 通过改变 Al₂O₃ 在氟氧化物玻璃和玻璃陶瓷中的含量, 对其氧化物玻璃基质的微结构及其对氟化物微晶析晶过程的影响进行了研究.

2 实验

在高温下制备组成为 (49-x)SiO₂-xAl₂O₃-40PbF₂-10CdF₂-1NdF₃ (x = 0, 5, 10 和 15 mol%) 的氟氧化物玻璃, 分别命名为 0Al, 5Al, 10Al, 15Al. 所有的原料均为高纯试剂. 原料放置在 Pt 坩埚中, 在 1000 °C 下熔融 120 min, 然后倾倒在铁盘中迅速冷却, 得到最初的氟氧化物玻璃样品. 样品在核化

* 天津市重点自然科学基金 (批准号: 9JCZDJ16700) 和中央高校基本科研业务费专项基金 (批准号: 65010831) 资助的课题.

† E-mail: zhaolj@nankai.edu.cn

温度附近经过 8 h 热处理, 得到玻璃陶瓷.

IR 光谱用美国 Nicolet 公司生产的 MAGNA-560 型傅里叶变换红外光谱仪测量, 测试范围为 400—4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 20, 用 KBr 压片法制样. Raman 谱由 RENISHAW 2000 Raman 光谱仪给出, 用波长为 514 nm 的氩离子激光器激发. XRD 谱用 Cu 靶 K_{α} 线 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪测量. 所有测试均在室温下进行.

3 实验结果与分析

3.1 硅酸盐玻璃中硅氧四面体基本单元的振动模式

硅氧四面体之间共用的氧离子为桥氧, 根据桥氧数目不同硅酸盐玻璃中的硅氧四面体可以分成 5 种, 用符号 Q^i 表示, i 表示四面体中桥氧的数目. 5 种硅氧四面体的结构如图 1 所示, 位于角上的实

心球表示非桥氧, 空心球表示桥氧, 通常称之为单体、二聚体、链状、层状和架状硅氧四面体.

硅酸盐玻璃的振动谱 (IR 与 Raman 谱) 主要来源于上述 5 种 Si—O 四面体的内部振动和外部振动. 以 Q^0 为例, 振动模式共有九种 [9], 包含 4 个基频, 即 ν_1 对称伸缩振动、 ν_2 双重简并的弯曲振动、 ν_3 三重简并不对称伸缩振动和 ν_4 三重简并面内弯曲振动. 根据 Raman 活性和 IR 活性振动的定义, Q^0 的 4 个振动都是 Raman 活性的, 同时 ν_3 和 ν_4 也是 IR 活性的.

根据点群判断流程可知 Q^0 和 Q^4 属于 T_d 点群, Q^1, Q^3 属于 C_{3v} 点群, Q^2 属于 C_{2v} 点群 [10]. 点群的可约表示可以约化为不可约表示, 不可约表示则对应该群以简正坐标为基的平动、转动和振动. 对于 T_d, C_{3v} 和 C_{2v} 点群对应的硅氧四面体, 其不可约表示及其平动、转动、振动模式以及根据点群特征标表判断的振动模的 Raman 活性或者 IR 活性列于表 1.

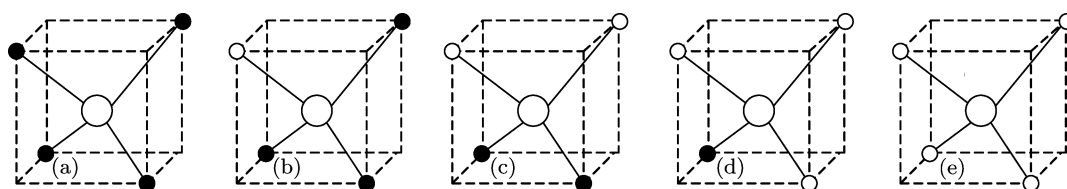


图 1 五种硅氧四面体基本结构单元 (a) Q^0 ; (b) Q^1 ; (c) Q^2 ; (d) Q^3 ; (e) Q^4

表 1 含不同桥氧数硅氧四面体的不可约表示和振动活性分析

[SiO ₄]	不可约表示	Raman 活性振动	IR 活性振动
$T_d (Q^0, Q^4)$	$A_1 + E + F_1 + 3F_2$	$A_1 + E + 2F_2$	$2F_2$
$C_{3v} (Q^1, Q^3)$	$4A_1 + A_2 + 5E$	$3A_1 + 3E$	$3A_1 + 3E$
$C_{2v} (Q^2)$	$5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$	$5A_1 + 2B_1 + 2B_2, A_2$	$5A_1 + 2B_1 + 2B_2$

表 1 中对比列出了含有不同桥氧数的所有 Si—O 四面体振动的 Raman 或 IR 活性, 该结果是分析氟氧化物玻璃中氧化物基质玻璃的微结构的基础.

3.2 氟氧化物玻璃的 IR 透射光谱

图 2(a) 是含不同 Al_2O_3 的玻璃在 400—4000 cm^{-1} 范围的 IR 透射谱, 图中各个组分的玻璃在 1635, 3432 和 1395 cm^{-1} 有共同的吸收峰, 其中 1635 和 3432 cm^{-1} 是水分子的特征峰, 1395 cm^{-1} 是 Nd^{3+} 的 $4F_{7/2}$ 到 $4F_{9/2}$ 能级的吸收. 770—1200 cm^{-1} 范围的吸收谱带归属于含不

同桥氧数的硅氧四面体的伸缩振动. 为了研究方便, 把 400—1000 cm^{-1} 范围的透射谱放大, 如图 2(b) 所示. 从图 2(b) 中可以看出, 不同组分的样品在 473 cm^{-1} 附近有共同的吸收峰 (对应波谷), 归属于 Si—O—Si 键的弯曲振动. 相对于不含 Al_2O_3 的玻璃样品, 含有 Al_2O_3 的玻璃在 585 和 701 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 585 cm^{-1} 的吸收峰可以归属于 Si—O—Al 的弯曲振动, 701 cm^{-1} 附近的吸收峰可能归属于 Al^{3+} 以四配位体作为玻璃网络形成体进入玻璃网络结构时的 Si—O—Al 的伸缩振动 [11,12], 说明 Al_2O_3 的加入使网络结构中出现了 Si—O—Al 键. 从图 2 还可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 473 cm^{-1} 处的峰强有减小

的趋势, 而 585 和 701 cm^{-1} 处的峰强逐渐增强, 表明 Si—O—Si 键的减少和 Si—O—Al 键的增多, 玻璃网络聚合结构发生了改变. Al^{3+} 是网络中间体离子, 它可以以 $[\text{AlO}_4]$ 的形式处于网络结构中, 也可以以 $[\text{AlO}_6]$ 的形式处于网络间隙. 由上面的讨论可知, 在研究的玻璃体系中, Al^{3+} 主要以 $[\text{AlO}_4]$ 的形式存在, 与硅氧四面体以顶角相连的方式构成基本网络骨架. Al_2O_3 含量从 $5\text{Al}_3\text{O}_2$ 到 $15\text{Al}_3\text{O}_2$ 的改变过程中, 各个吸收峰的峰位没有明显变化, 也没有出现其他吸收峰, 表明没有其他键生成, Al^{3+} 的存在方式基本没有改变.

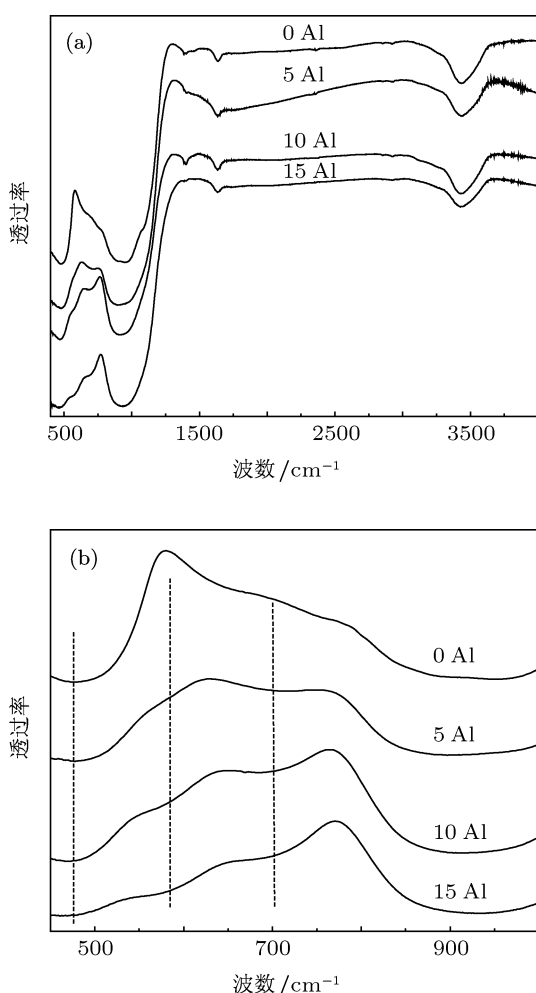


图 2 不同 Al_2O_3 含量氟氧化物玻璃的红外透射谱 (a) 400—4000 cm^{-1} 范围; (b) 400—1000 cm^{-1} 范围

3.3 氟氧化物玻璃中氧化物基质结构的研究

根据前面的分析, Al_2O_3 的加入使氟氧化物玻璃网络中出现了 $[\text{AlO}_4]$, 并且与硅氧四面体以顶角相连的方式构成基本网络骨架, 但是不能清楚解释

随着 Al_2O_3 含量的变化, 氟氧化物玻璃网络体系中的硅氧四面体基本单元 Q^i 如何变化, 玻璃网络结构如何变化的问题, 故需要通过 Raman 光谱作进一步的分析, 从而对 Al_2O_3 对玻璃结构的影响有更加清楚的认识.

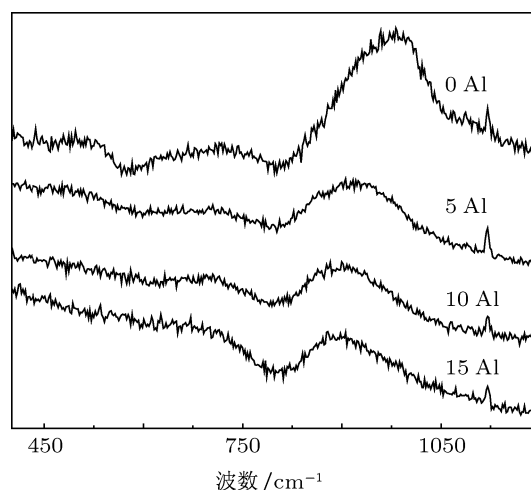


图 3 514 nm 激光激发下不同组分的玻璃的 Raman 光谱

图 3 为 514 nm 激光激发下的氟氧化物玻璃的 Raman 光谱. 800—1200 cm^{-1} 范围内的 Raman 谱峰是硅氧四面体中 Si—O 非桥氧的对称伸缩振动, 而且随着硅氧四面体中桥氧数 i 值的增大, Q^i 中非桥氧对称伸缩振动的频率也增大^[13-16]. 从图 3 可以看出, 在玻璃样品中, 975 cm^{-1} 的 Raman 峰随着 Al_2O_3 含量的增加向低频方向移动到 894 cm^{-1} , 这是因为 Al 的加入引起了硅氧四面体单元结构的变化, 使振动产生了畸变. 1120 cm^{-1} 处的尖锐的峰是 Raman 光谱仪自身的噪声信号, 不是样品的 Raman 信号.

对 800—1200 cm^{-1} 范围的 Raman 谱带进行高斯线形拟合分峰, 确定各个单元结构的位置和面积比值, 列于表 2.

表 2 各个硅氧四面体基本单元的位置及面积比值

	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	$Q^0 : Q^1 : Q^2 : Q^3$
0Al	852	948	1003	1091	0.4 : 74.2 : 13.8 : 11.6
5Al	858	901	936	1068	10.6 : 1.7 : 77.8 : 10.0
10Al	871	911	942	1083	19.5 : 7.6 : 67.9 : 5.0
15Al	865	910	959	1022	29.2 : 31.8 : 35.8 : 3.2

从表 2 中可以看出, 不含 Al_2O_3 的玻璃中存在 Q^0, Q^1, Q^2, Q^3 四种结构单元, 而没有 Q^4 单元. 在本文的玻璃体系中, 由于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体处于 $\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 阳离子力场的作用下, 其对

称性遭到了破坏,所以网络体系中 Q^4 基本单元不存在, Q^0 含量很少,出现了较多的 Q^1 , Q^2 , Q^3 基本单元.

当加入 $5Al_2O_3$ 时, Q^1 结构单元减少, Q^2 单元占主要成分. 这是因为加入少量 Al_2O_3 且有游离氧存在的情况下, Al^{3+} 首先夺取游离氧形成四面体 $[AlO_4]$, $[AlO_4]$ 与含量最多的 Q^1 单元连接,形成 $Si-O-Al$ 键,使桥氧数增加, Q^2 单元含量增大. Q^2 结构单元的增加使玻璃网络中链状结构增加,这将导致玻璃网络聚合度和玻璃黏度增加,从而抑制微晶的析出. 在图 2 的红外光谱中出现了归属于 $Si-O-Al$ 的弯曲和伸缩振动吸收峰,也证明了 $Si-O-Al$ 键的产生.

随着 Al_2O_3 含量的增加 (> 5%), Q^2 和 Q^3 结构单元减少, Q^0 和 Q^1 增加,说明氧化硅结构向单体和二聚体结构转变,而这种结构的转变会使氧化物玻璃网络聚合度和玻璃黏度降低,结构变得疏松,从而有利于微晶的析出,使微晶尺寸相较于 Al_2O_3 含量为 5% 时增大.

Al^{3+} 是网络中间体离子,它可以以 $[AlO_4]$ 的形式处于网络结构中,也可以以 $[AlO_6]$ 的形式处于网络间隙. 在本文研究的玻璃体系中, Al^{3+} 主要以 $[AlO_4]$ 的形式存在,在玻璃中加入少量 Al_2O_3 且有游离氧存在的情况下, Al^{3+} 首先夺取游离氧形成四面体 $[AlO_4]$, 增强网络结构,与 $[SiO_4]$ 形成以顶角相连的方式构成基本网络骨架. 但是铝原子为三价,所以在 $[AlO_4]$ 中,有一个氧原子的电价没有得到中和,而产生电荷不平衡,使整个 $[AlO_4]$ 带负电. 为了保持中性,必须有带正电的离子来抵消,一般是由碱金属和碱土金属离子来补偿,如 Na^+ , Ca^{2+} 及 Ba^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 等金属离子,在本文研究的玻璃体系中,可能由 Pb^{2+} , Cd^{3+} 和 Nd^{3+} 来中和 $[AlO_4]$ 所带的负电,以达到电荷平衡.

在本文研究的氟氧化物玻璃体系中,除了 Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} 组成网络结构外,还存在 F^- . 根据文献 [11] 相关的报道, F^- 有一部分取代 O^{2-} 进入玻璃网络,造成了硅氧四面体单元对称性的破坏,使样品即使不加 Al_2O_3 , 硅氧四面体也可能以 Q^0 , Q^1 , Q^2 或 Q^3 形式存在. 另一部分 F^- 停留在网络间隙,与重金属离子 Pb^{2+} , Cd^{2+} 和 Nd^{3+} 等形成新的晶相. F^- 取代 O^{2-} 进入玻璃网络,削弱了玻璃的网络结构,使玻璃发生了分相,其中一相富含 Si^{4+} 和 Al^{3+} , 另一相富含 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , 热处理时, $\beta-PbF_2$ 晶体首先从这一相中析出,形成镶嵌于玻璃

基质中的氟化物微晶.

3.4 氧化物基质结构对氟氧化物玻璃陶瓷析晶性能的影响

在氟氧化物玻璃中,氧化物玻璃基质的结构对玻璃析晶起重要作用,为此本文在 $440^\circ C$ 温度下对不同 Al_2O_3 含量的玻璃进行热处理,得到含有氟化物微晶的氟氧化物玻璃陶瓷,以此来分析 Al_2O_3 含量对析晶的影响.

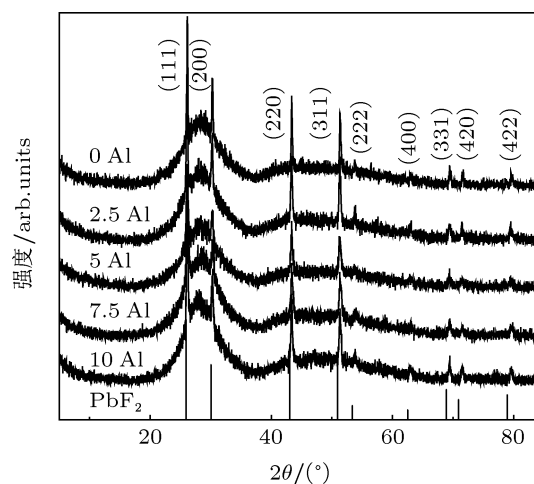


图 4 $440^\circ C$ 热处理条件下不同 Al_2O_3 含量的玻璃陶瓷的 XRD 谱

图 4 是在 $440^\circ C$ 热处理条件下,各个不同组分的玻璃陶瓷的 XRD 谱.从图 4 中可以看出,图谱中出现了若干很明显的衍射峰,随着 Al_2O_3 含量的增加,各个衍射峰的峰位没有变化.与标准的 $\beta-PbF_2$ XRD 标准谱图相对比可以看出,含不同 Al_2O_3 的前驱体玻璃中形成的微晶均为 $\beta-PbF_2$. XRD 谱线的整体偏移是由于稀土离子掺杂导致微晶晶格常数变小所致 [17].

表 3 玻璃陶瓷样品中氟化物微晶的晶格常数和微晶尺寸

	0Al	2.5Al	5Al	7.5Al	10Al
晶粒大小/nm	25.481	21.781	21.484	24.958	28.250
晶格常数/nm	0.5904	0.5895	0.5908	0.5908	0.5902

根据玻璃陶瓷的 XRD 衍射数据,可以计算氟化物微晶的晶格常数,根据谢乐公式和 XRD 衍射峰谱宽还可以计算氟化物微晶大小,为研究 Al_2O_3 在玻璃析晶中的作用提供实验依据.表 3 是计算得到的各玻璃陶瓷样品中氟化物微晶的微晶尺寸和晶格常数,微晶尺寸的误差范围为 ± 4 nm,晶格常数的误差范围为 ± 0.0005 nm.可以看出,

Al_2O_3 含量改变几乎不影响晶格常数, 说明氟化物微晶结构相同. 但微晶尺寸有一个先变小后增大的趋势, 含 $5\text{Al}_2\text{O}_3$ 时是一个转折点, 在前面的红外和 Raman 光谱分析中已知, 当加入 $5\text{Al}_2\text{O}_3$ 时, Al^{3+} 以 $[\text{AlO}_4]$ 形式存在, 并与 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连的方式构成基本网络骨架, 增强网络结构, 网络中链状结构的大量增加会使网络聚合度和玻璃黏度增加, 从而抑制微晶的形成. 所以在同样的热处理温度下, 微晶尺寸有一个变小的趋势. 在前面的 Raman 分析中, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃的网络结构从 Q^2 和 Q^3 向 Q^0 和 Q^1 转变, Q^0 和 Q^1 含量增加, 氧化硅结构向单体和二聚体结构转变, 玻璃网络聚合度降低, 变得相对疏松, 玻璃黏度降低, 有利于微晶的形成, 所以微晶尺寸又有了一个变大的趋势.

4 结论

根据硅氧四面体五种结构单元的红外活性和 Raman 活性, 通过 IR, Raman 和 XRD 分析研究表明氟氧化物玻璃中 Al^{3+} 主要以 $[\text{AlO}_4]$ 的形式存在, 并与 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连的方式构成基本网络骨架. Al_2O_3 含量的改变不影响微晶的结构, 少量的 Al_2O_3 具有增强玻璃网络的作用, 抑制析晶. 但是随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃网络结构中的硅氧四面体单元结构向单体和二聚体转变, 玻璃黏度降低, 结构变得相对疏松, 又有利于氟化物微晶的形成. 该结果对硅铝酸盐类玻璃陶瓷的制备具有指导意义, 为研制高效稀土发光材料提供了理论基础.

- [1] Wang Y, Ohwaki J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
- [2] Tikhomirov V K, Driesen K, Görrler-Walrand C, Mortier M 2007 *Opt. Express* **15** 9535
- [3] Meng J, Zhao L J, Yu H, Tang L Q, Liang Q, Yu X Y, Tang B Q, Su J, Xu J J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1442 (in Chinese) [孟婕, 赵丽娟, 余华, 唐莉勤, 梁沁, 禹宣伊, 唐伯权, 苏静, 许京军 2005 物理学报 **54** 1442]
- [4] Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, Ma E, Liu F 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 193
- [5] Mysen B O, Virgo D, Kushiro I 1981 *Am. Mineral.* **66** 678
- [6] Hatta B, Tomozawa M 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 3184
- [7] Song S X, Chen J S, Zhen W H, Deng W 2009 *Glass Enamel* **37** 5 (in Chinese) [宋树欣, 程金树, 郑伟宏, 邓炜 2009 玻璃与搪瓷 **37** 5]
- [8] Gan F X 1992 *Optical and Spectroscopic Properties of Glass* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) pp39–54 (in Chinese) [干福熹 1992 玻璃的光学和光谱性质 (上海: 上海科学技术出版社) 第 39—54 页]
- [9] Herzberg G (translated by Wang D C) 1986 *Molecular Spectra and Molecular Structure II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Beijing: Science Press) pp291–301 (in Chinese) [赫兹堡 G 著 (王鼎昌译) 1986 分子光谱与分子结构 (第二卷) 多原子分子的红外光谱与拉曼光谱 (北京: 科学出版社) 第 291–301 页]
- [10] Wu Y Q, Jiang G C, You J L, Hou H Y, Chen H 2002 *J. At. Mol. Phys.* **19** 433 (in Chinese) [吴永全, 蒋国昌, 尤静林, 侯怀宇, 陈辉 2002 原子与分子物理学报 **19** 433]
- [11] Duan R G, Liang K M, Gu S R 1998 *J. Inorg. Mater.* **13** 593 (in Chinese) [段仁官, 梁开明, 顾守仁 1998 无机材料学报 **13** 593]
- [12] de Maeyer E A, Verbeeck R M, Verduyck C W 2002 *Dent. Res.* **81** 552
- [13] Iguchi Y, Kashio S, Goto T, Nishina Y, Fuwa T 1981 *Can. Metall. Quart.* **20** 51
- [14] McMillan P 1984 *Am. Mineral.* **69** 622
- [15] You J L, Jiang G C, Hou H Y, Hou H Y, Chen H, Wu Y Q, Xu K D 2004 *J. Raman Spectrosc.* **36** 237
- [16] Dowty E 1987 *Phys. Chem. Miner.* **14** 80
- [17] Hu N, Yu H, Zhang M, Zhang P, Wang Y Z, Zhao L J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1499

Effects of Al_2O_3 on micro-structure and crystallization of oxyfluoride glass*

Liu Min Yu Hua Zhang Pan Zhang Ming Liu Yan Zhao Li-Juan[†]

(Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, School of Physics, Nankai University, Tianjin 300457, China)

(Received 13 September 2011; revised manuscript received 18 October 2011)

Abstract

The effects of Al_2O_3 on micro-structure and crystallization of oxyfluoride glass are investigated by infrared spectra, Raman spectra and X-ray diffraction analyses. The results show that $[\text{AlO}_4]$ is connected with $[\text{SiO}_4]$ units by means of angle connection, thereby forming the basic network of glass. When the content of Al_2O_3 increases, the structures of monomer and dimer increase in oxide glass matrix. Under the condition, the size of nanocrystals has a minimum value, while the structure of nanocrystals is not affected.

Keywords: oxyfluoride glass, microstructure, crystallization

PACS: 81.05.Pj, 61.43.Fs, 81.10.Jt

* Project supported by the Key Natural Scientific Foundation of Tianjin, China (Grant No. 9JCZDJC16700) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 65010831).

[†] E-mail: zhaolj@nankai.edu.cn