

# 氧化物杂质对氟锆酸盐玻璃 物理性质的影响\*

胡和方

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

J. D. MacKenzie

(美国洛杉矶加州大学材料科学和工程学)

## 提 要

用 BaO 等分子取代 BaF<sub>2</sub> 的方法研究了氧化物杂质对 62ZrF<sub>4</sub>·8LaF<sub>3</sub>·32BaF<sub>2</sub> (mol%) 玻璃物理性质的影响。结果表明, 杂质氧化物的存在使玻璃在 6μm 以后的红外透过率下降, 在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近产生附加吸收峰, 使并玻璃的转变温度、析晶开始温度和粘度升高。杂质氧化物在氟锆酸盐玻璃中引起的附加吸收是由 F—Zr—O 键在 680 cm<sup>-1</sup> 处振动的多声子过程所引起。

## 一、前 言

以氟锆酸盐玻璃为代表的重金属氟化物玻璃是近几年来迅速发展并引起人们注意的新的玻璃系统。这类玻璃透光范围宽(从 0.2~9 μm), 还具有折射率低, 色散系数大, 非线性折射率小, 化学稳定性较好, 能耐 HF 和 F<sub>2</sub> 气的腐蚀, 以及无毒性等优点。它们除了作为透红外玻璃用于各类红外和多光谱光学仪器外, 还可作为高功率 HF 和 CO 激光器的窗口材料。此外, 它还有可能取代石英玻璃用于拉制超低损耗(<10<sup>-2</sup> db/km) 红外通信光纤, 实现远距离无中继站通信。近几年来国内外对这类玻璃的制备方法和性质, 结构等都进行了大量的工作<sup>[1~5]</sup>。

本工作的目的是研究氟锆酸盐玻璃中氧化物杂质对玻璃红外透过, 熔体粘度, 转变温度和析晶起始温度等物理性质的影响, 并对氧在氟锆酸盐玻璃中可能的结构位置进行初步讨论。

## 二、实 验

本工作选择化学组成为 30 BaF<sub>2</sub>·8 LaF<sub>3</sub>·62 ZrF<sub>4</sub> (mol%) 的氟锆酸盐玻璃为基础玻璃。用 BaO 等分子取代基础玻璃中的 BaF<sub>2</sub> (即 62 ZrF<sub>4</sub>·8 LaF<sub>3</sub>·(30-x) BaF<sub>2</sub>·x BaO) 系统以研究杂质氧对重金属氟化物玻璃性质的影响。熔制玻璃的原料为试剂级的无水 BaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, ZrF<sub>4</sub> 和 BaO, 最高熔化温度为 850~950°C。为防止氟化物在高温与空气中的 H<sub>2</sub>O

收稿日期: 1984年2月29日

\* 本文曾在1984年北京国际玻璃科学讨论会上宣读。

气反应, 整个制备过程, 包括熔化、浇注、退火都是在充满高纯氮(>99.99%)的手套箱内进行的。在基础玻璃的配合料中还引入了一定量的  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  以减少玻璃中杂质氧化物的含量。

退火玻璃经抛光后在 Perkin-Elmer 457 型双光路光栅分光光度计上测定  $4000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外透射光谱。玻璃的转变温度和析晶开始温度是用差热分析法在高纯氮气氛下测定的, 样品的升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。氟锆酸盐熔体的粘度是用 Brookfield LVT 型旋转式粘度计在氮气氛下测定的<sup>[3]</sup>。

### 三、结果和讨论

表 1 列出了实验玻璃的化学组成和一些物理性质。从表 1 可见, 得到的基础玻璃中有少量氧的存在。氧的引入量与分析结果一致。

表 1 玻璃的化学组成和一些物理性质

Table 1 Chemical composition and some physical properties of glasses

编 号	化 学 组 成 (mol%)				氧含量(重量%)		$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_x$ ( $^\circ\text{C}$ )
	ZrF <sub>4</sub>	LaF <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>	BaO	引入量	分析值		
1	62	8	30	0	0	0.18	297	367
2	62	8	29	1	0.09	—	298	373
3	62	8	28	2	0.19	0.27	300	383
4	62	8	26	4	0.37	0.50	309	384
5	62	8	24	6	0.56	0.68	321	388
6	62	8	22	8	0.75	—	325	390

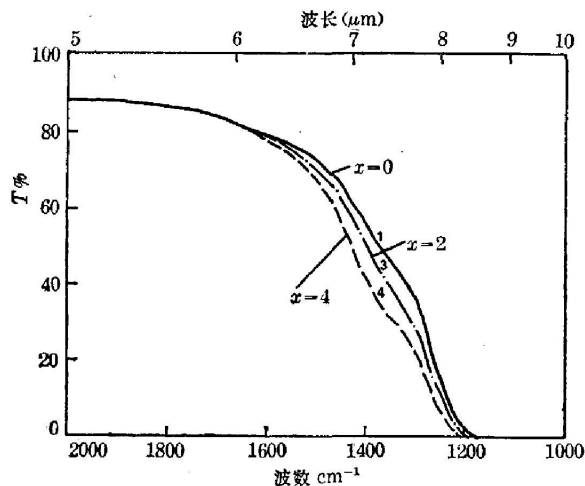


图 1 红外透射光谱

Fig. 1 Infrared transmission spectra of  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-(30-x)\text{BaF}_2-x\text{BaO}$  glass. sample thickness: 3.8 mm

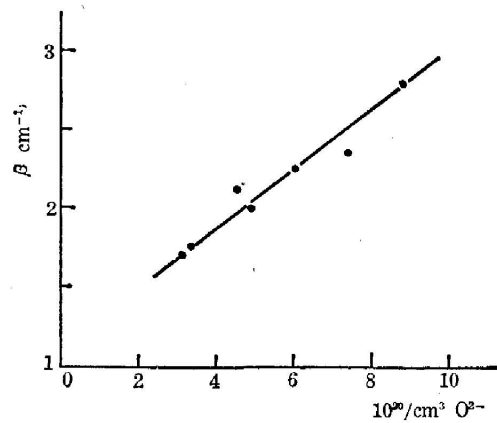


图 2  $1350\text{ cm}^{-1}$  处吸收系数与氧含量的关系  
Fig. 2. Absorption coefficient of fluorozirconate glass at  $1350\text{ cm}^{-1}$  as a function of oxygen content.

图 1 是含氧氟锆酸盐玻璃的红外透射光谱。由图可见, 透过率从  $6\mu\text{m}$  起就随氧含量的增加发生明显下降, 并在  $1350\text{cm}^{-1}$  附近出现一个新的吸收峰; 玻璃的红外截止波长也随玻璃中含氧量的增加明显地向短波段移动。图 2 是将玻璃在  $1350\text{cm}^{-1}$  处的吸收系数与氧离子的体积浓度作图, 可得一直线关系, 符合比尔定律。即:

$$\beta_1 = AC, \quad (1)$$

式中  $\beta_1$  是由氧离子引起的玻璃吸收系数,  $C$  是杂质氧离子的浓度,  $A$  是杂质氧离子的吸收率。而玻璃总的吸收系数  $\beta$  则应为:

$$\beta = \beta_0 + \beta_1, \quad (2)$$

式中  $\beta_0$  是由基质玻璃, 包括除氧外的其它杂质引起的吸收系数。从图 2 中直线的斜率可得玻璃中氧离子的吸收截面为  $0.19 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ , 由基质玻璃引起的吸收系数  $\beta_0$  为  $1.1\text{cm}^{-1}$ 。

图 3 中给出了用溴化钾压片法测得的实验玻璃和  $\text{ZrO}_2$  的红外振动光谱。在氟锆酸盐的红外振动光谱中, 主要振动带位于  $500\text{cm}^{-1}$  附近, 其被解释为  $\text{Zr—F—Zr}$  键的反对称拉伸振动<sup>[9]</sup>。氟锆酸盐玻璃的红外透过极限也是由此振动的多声子吸收所决定的。 $\text{Zr—O}$  键的强度比  $\text{Zr—F}$  键强, 相对应的  $\text{Zr—O}$  键振动频率也比  $\text{Zr—F}$  键高。在氧化锆的红外光谱中存在着一系列位于  $800\sim 300\text{cm}^{-1}$  的振动带, 其峰值分别在  $745, 580, 510, 425$  和  $365\text{cm}^{-1}$  附近。而在含氧氟锆酸盐玻璃的红外振动光谱中, 除了在  $500\text{cm}^{-1}$  附近存在着由  $\text{Zr—F—Zr}$  键反对称拉伸振动所引起的主峰外, 在短波方向还有一个弱的附加振动峰, 其中心位于  $680\text{cm}^{-1}$  附近。这个峰在纯氟锆酸盐玻璃中和二氧化锆中都是不存在的, 不可能由纯的  $\text{Zr—F}$  键或  $\text{Zr—O}$  键的振动所引起, 而很可能是与  $\text{O—Zr—F}$  键的振动有关。很明显, 含氧氟锆酸盐玻璃中  $1350\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰则是该振动的双声子吸收所引起, 它也导致了含氧氟锆酸盐玻璃在  $6\mu\text{m}$  以后透过率下降以及红外截止波长向短波段移动。

含氧氟锆酸盐玻璃的差热分析曲线列于图 4 中。图 5 表明了氟锆酸盐玻璃的转变温度  $T_g$ , 析晶开始温度  $T_s$ , 以及表征成玻璃能力的  $T_s - T_g$  与引入的氧化钡含量的关系。由图可见, 玻璃的转变温度和析晶开始温度随氧化钡含量的增加而增大, 而其差  $T_s - T_g$  则在氧化钡含量为  $2\text{mol}\%$  处出现极大值, 差热曲线的形状也随氧含量发生变化。随玻璃中氧含量的增加, 在主晶化放热峰后出现了新的放热峰, 其强度也逐渐增加, 当氧化钡含量增至  $8\text{mol}\%$  时, 差热曲线中出现第三个放热峰。 $500^\circ\text{C}$  以上的吸热峰数量也随玻璃中含氧量的增加而增多。氟锆酸盐玻璃中少量氧的存在能改善成玻璃能力很可能是少量氧离子的存在增强了玻璃结构网络, 增大了玻璃的粘度, 减缓了  $\text{F}^-$  离子和金属离子为形成氟锆酸盐晶体所必须的扩散速度。而随着氧离子浓度的继续增加, 这些氧离子就可能首先积聚在高场强

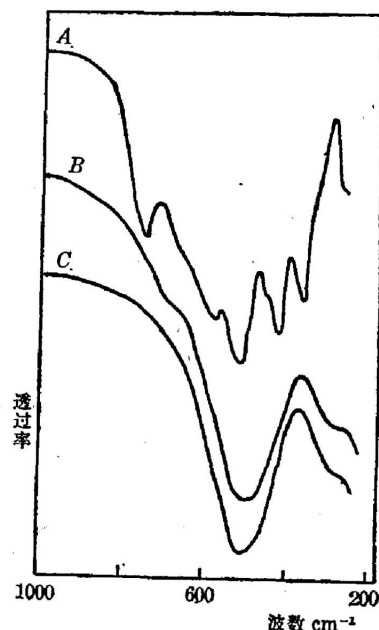


图 3  $\text{ZrO}_2$  和氟锆酸盐玻璃的红外振动光谱

Fig. 3 IR Vibration spectra of (A)  $\text{ZrO}_2$ , (B)  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-22\text{BaF}_2-8\text{BaO}$  glass and (C)  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-30\text{BaF}_2$  glass

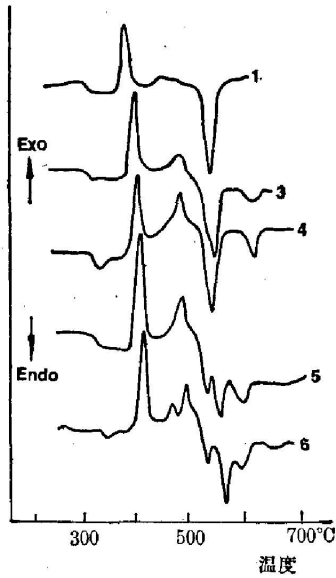


图 4 差热分析谱

Fig. 4 DTA curves of  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-(30-x)\text{BaF}_2-x\text{BaO}$  glass.

1.  $x=0$ ; 3.  $x=2$ ; 4.  $x=4$ ; 5.  $x=6$ ; 6.  $x=3$

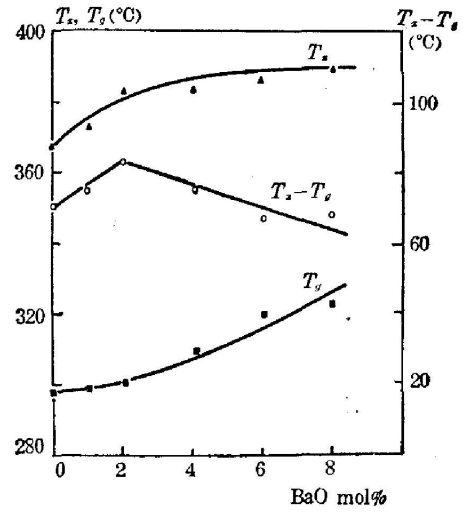


图 5  $T_g$ ,  $T_z$  和  $T_z-T_g$  与氧含量的关系

Fig. 5  $T_g$ ,  $T_z$  and  $T_z-T_g$  of fluorozirconate glass as a function of oxygen content

的  $\text{Zr}^{4+}$  离子周围, 形成高熔点的锆的氧氟化物或氧化物的微晶, 充当了新的晶核, 使玻璃易于析晶, 同时也使氟锆酸盐玻璃的析晶产物发生变化。

含氧氟锆酸盐熔体的粘度与温度的关系见图 6。对大多数成玻璃系统来讲, 其熔体粘

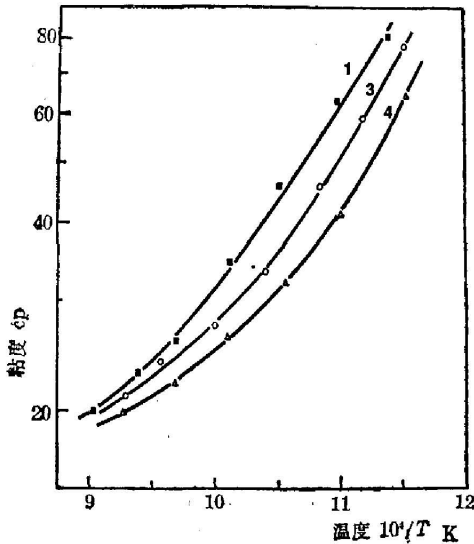


图 6 熔体粘度与温度的关系

Fig. 6 Viscosity of  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-(30-x)\text{BaF}_2-x\text{BaO}$  melt as a function of temperature

1.  $x=0$ ; 3.  $x=2$ ; 4.  $x=4$

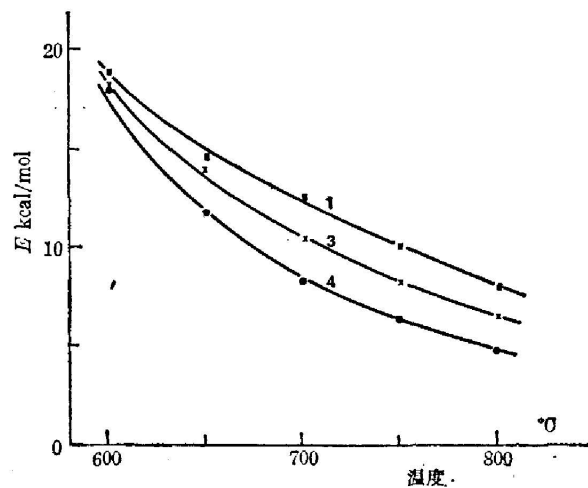


图 7  $E$  与温度的关系

Fig. 7 Activation energy for viscous flow of  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-(30-x)\text{BaF}_2-x\text{BaO}$  melt as a function of temperature

1.  $x=0$ ; 3.  $x=2$ ; 4.  $x=4$

度  $\eta$  在有限的温度范围内与温度  $T$  的关系可以用 Arrhenius 方程来表示:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

式中  $\eta_0$ ,  $R$  和  $E$  均为常数, 其中  $R$  是气体常数,  $E$  称为粘滞活化能。粘滞活化能的温度导数被定义为活化熵  $S$ , 即

$$S = \frac{dE}{dT}. \quad (4)$$

图 7 中列出了含氧氟锆酸盐熔体的  $E$  与温度的关系。从图 6 和图 7 可见, 与氟锆酸盐熔体<sup>[8]</sup>一样, 含氧氟锆酸盐熔体的  $\eta$  和  $T$  的关系是不符合 Arrhenius 方程的。它们的  $\eta$  和  $E$  随  $T$  的下降而迅速增加, 并且它们的  $S$  也是随  $T$  而变化的。在 850°C 左右含氧氟锆酸盐熔体的  $\eta$  与氧含量的关系不大; 而随温度下降, 含氧量高的氟锆酸盐熔体  $\eta$  的上升要比含氧量低的更快。它们  $E$  的差别则随  $T$  下降而缩小。

熔体的  $\eta$  和  $E$  决定于熔体的聚合程度和结构单元中阴、阳离子间的键强。键强愈大, 聚合程度愈高则熔体的  $\eta$  和  $E$  也愈大。氟锆酸盐熔体的结构单元是  $ZrF_6$  多面体, 它们之间互相连接形成了短的结构链或小的环。随着温度的降低, 这些短链或小环进一步相连, 形成较长的链或较大的环, 增加了熔体的聚合程度, 反映在粘滞性质上, 其  $\eta$  和  $E$  随  $T$  下降迅速增大<sup>[8]</sup>。与  $F^-$  离子相比,  $O^{2-}$  离子的离子半径与它相近, 但具有更高的负电价。因此多氟锆酸盐熔体中含有  $O^{2-}$  离子时, 高场强的  $Zr^{4+}$  离子就容易积聚在  $O^{2-}$  离子的周围, 使由  $ZrF_6$  多面体组成的短链或小环通过“氧桥”形成更长的链或较大的环。随着熔体中氧含量的增加, 氧的这种作用就更加明显, 它使氟锆酸盐熔体在较高温度下就能达到较低温度下才能达到的聚合程度。另一方面, 随含氧量的增加, 熔体中  $Zr^{4+}$  离子与  $O^{2-}$  离子等结合形成高熔点的锆的氧化物或氧氟化物的几率也增大, 这导致熔体在较高温度下出现晶相。

根据上述氧化物杂质对氟锆酸盐玻璃和熔体物理性质的影响的实验结果和讨论可以认为, 由于  $Zr^{4+}$  离子的高场强, 在氟锆酸盐熔体和玻璃中  $O^{2-}$  离子首先与  $Zr^{4+}$  离子相结合, 并作为桥氧离子存在于玻璃的结构网络中, 而与氧的引入形式无关。

#### 四、结 论

氟锆酸盐玻璃中杂质氧离子的存在使玻璃的红外截止波长向短波方向移动,  $6\mu m$  以后的红外透过率下降, 并在  $1350\text{ cm}^{-1}$  附近产生附加吸收峰。杂质氧的存在对氟锆酸盐玻璃的其它物理性质, 诸如转变温度, 析晶开始温度以及熔体的粘滞性质也会产生明显影响。这些氧离子在玻璃中首先同  $Zr^{4+}$  离子相结合, 作为“桥氧”离子存在于氟锆酸盐玻璃的结构网络中, 它在氟锆酸盐玻璃中产生的附加吸收是由中心波长为  $680\text{ cm}^{-1}$  的  $F-Zr-O$  键振动的多声子过程所引起。

#### 参 考 文 献

- [1] M. Poulain, M. Poulain and J. Lucass; *Mat. Res. Bull.*, 1975, **10**, No. 4 (Apr), 243.
- [2] C. M. Baldwin, R. M. Almeida and J. D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, **43**, No. 3 (Apr), 309.
- [3] J. Lucas, M. Chanthanasinh *et al.*; *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, **27**, No. 2 (Feb), 273.
- [4] M. G. Drexhage, C. T. Moynihan and B. Bendow; *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, No. 2 (Feb), 213.

- [5] N. P. Bansal, R. H. Doremus, A. J. Bruce *et al.*; *J. Amer. Cer. Soc.*, 1983, **66**, No. 4 (Apr), 233.  
[6] M. Poulain; *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**, No. 1~3 (Jul), 1.  
[7] M. Robinson, R. O. Pastor *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, No. 6 (Jun), 735.  
[8] Hefang Hu and J. D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **54**, No. 3 (Mar), 241.  
[9] R. M. Almeida and J. D. Mackenzie; *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, No. 11 (Jun), 5954.

## The effect of oxide impurity on the physical properties of fluorozirconate glass

HU HEFANG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

J. D. MACKENZIE

(Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles, U. S. A.)

(Received 29 February 1984)

### Abstract

The effect of oxide impurity on the physical properties of  $62\text{ZrF}_4-8\text{LaF}_3-30\text{BaF}_2$  (mol %) glass was studied by equimolecular substitution of BaO for BaF<sub>2</sub>. It is shown that oxide impurity decreases the infrared transparency beyond  $6\mu\text{m}$ , lead to an additional absorption band at  $1350\text{cm}^{-1}$ , and increases the glass transition temperature, the crystallization temperature and the viscosity of glass. The additional infrared absorption of oxide impurity in the fluorozirconate glasses result from the multiphonon process of the vibration of F—Zr—O bonds at  $680\text{cm}^{-1}$ .

---

\* This paper was presented at 1984 ISG (Beijing, China).