

氟钨酸盐光纤玻璃中析晶相的 电子探针分析*

李瑞华 邓珮珍 王浩炳

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文利用大视场光学显微镜、扫描电子显微镜配合能量色散谱仪及分光光谱仪对 ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF 氟化物玻璃中存在的一些微晶颗粒进行了分析, 确定为玻璃中不同尺寸的 LaF_3 晶粒的存在, 并对所采用的分析方法的利弊进行了讨论。

关键词: 氟钨酸盐玻璃; 电子探针。

一、引 言

理论分析表明: 用重金属氟化物玻璃制备的红外光纤有可能达到低于 10^{-3} dB/km 的传输损耗^[1,2]。但实际测量值却与之相差甚远, 其中原因是 $3d$ 变价金属, 稀土元素及 OH^- 离子等杂质造成的吸收损失和纤维的非本征散射中心和结构缺陷造成的散射损失, 杂质吸收损耗可以通过提高原材料的纯度而减少, 散射损失则成为影响光衰减的重要因素。

氟化物玻璃中的非本征散射主要是由于玻璃中的微晶颗粒造成的, 与传统的氧化物玻璃不同, 它属于离子性玻璃, 根据鲍林判据^[3]通常在氟钨酸盐玻璃中作为网络形成体的 ZrF_4 具有 82% 的离子性, 其结果是这种玻璃很不稳定, 工作温度范围窄, 一般 T_s-T_g 在 $60 \sim 90^\circ C$ 左右(其中 T_s 为玻璃的析晶温度, T_g 为玻璃的转变温度), 玻璃的形成区狭小, 熔体冷却时极易析出晶相而成为非本征散射中心, 因此分析玻璃中的微晶及其形成机理, 并由此指导玻璃成分的设计及工艺参数的选择, 对降低光纤的损耗, 改善玻璃的质量具有重大的意义。

本文利用大视场光学显微镜, 扫描电子显微镜, 结合能量色散谱仪及分光光谱仪, 对 ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF 氟化物玻璃中存在的微晶颗粒进行了分析。

二、实验和结果

1. 实验

(1) 所分析的玻璃的组成为: $53ZrF_4$ - $20BaF_2$ - $4LaF_3$ - $3AlF_3$ - $20NaF$ (mol%)。

(2) 样品的制备。将实验所用的块状玻璃样品两面抛光, 利用带有长焦距物镜的 Leitz

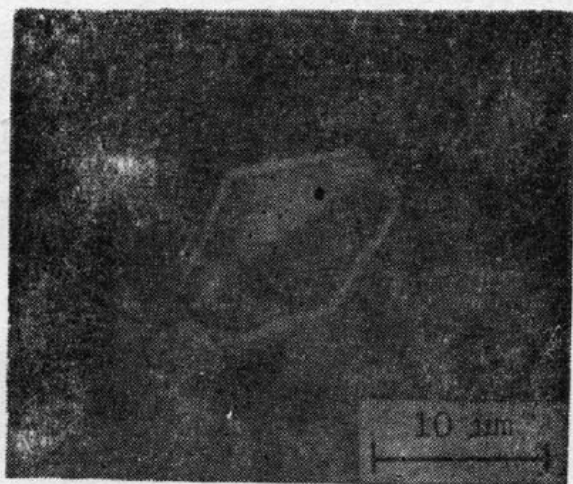


Fig. 1 The hexagonal crystallite in the glass

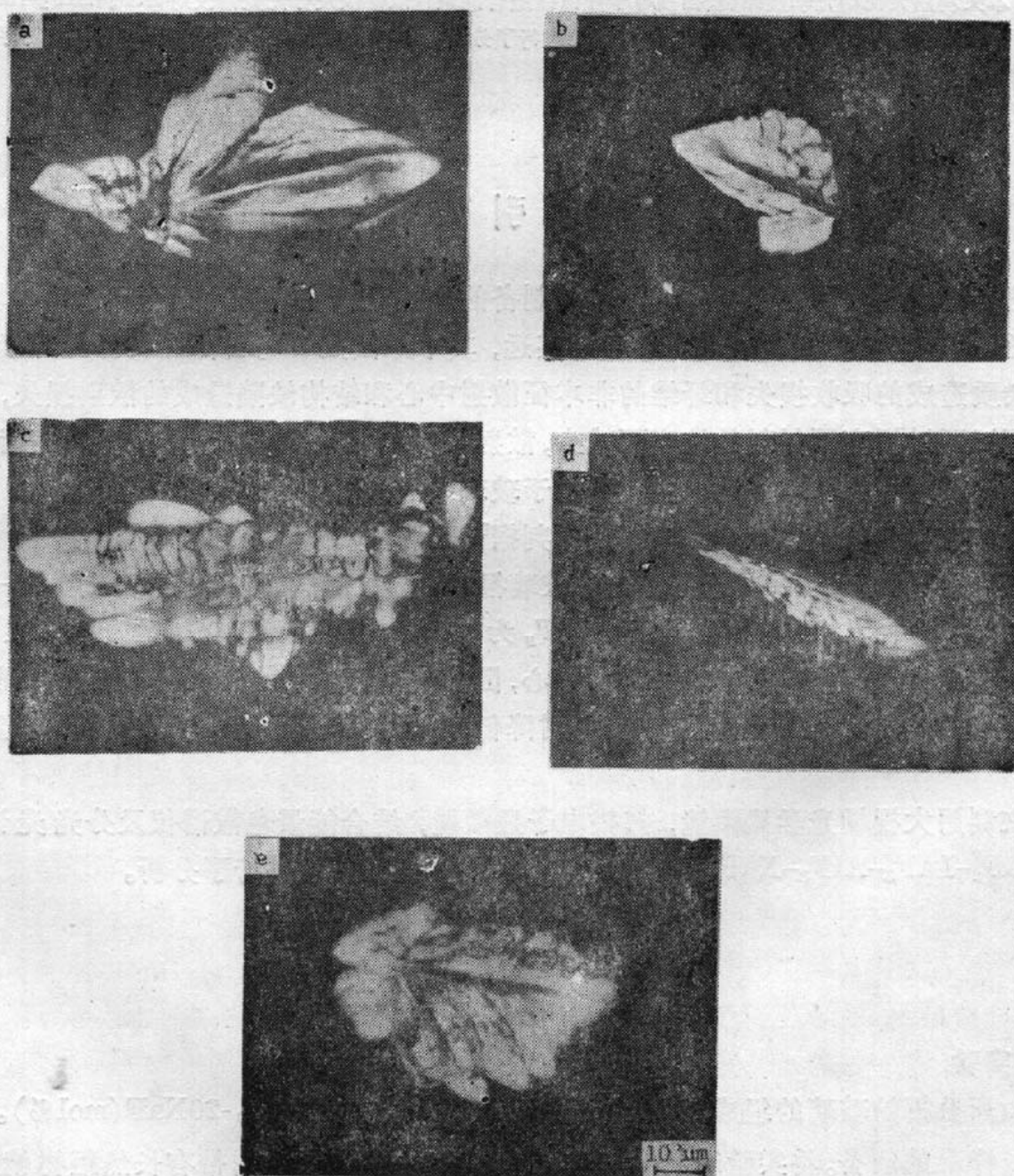


Fig. 2 The crystallites of different shapes in the glass

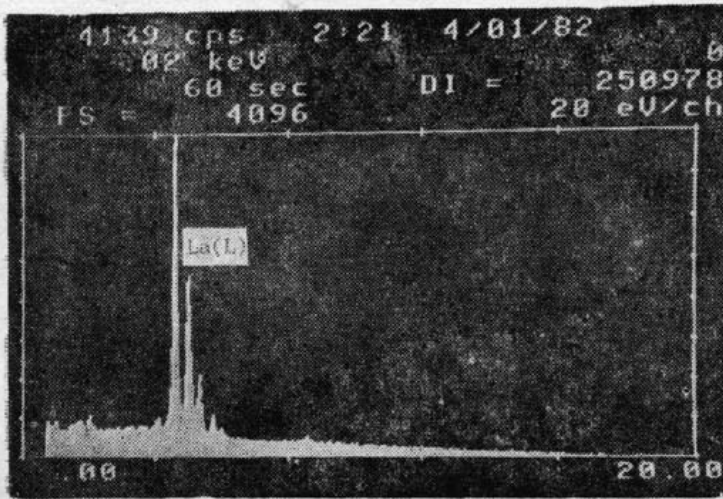


Fig. 3 The EDS of the crystallite in the Fig. 1.

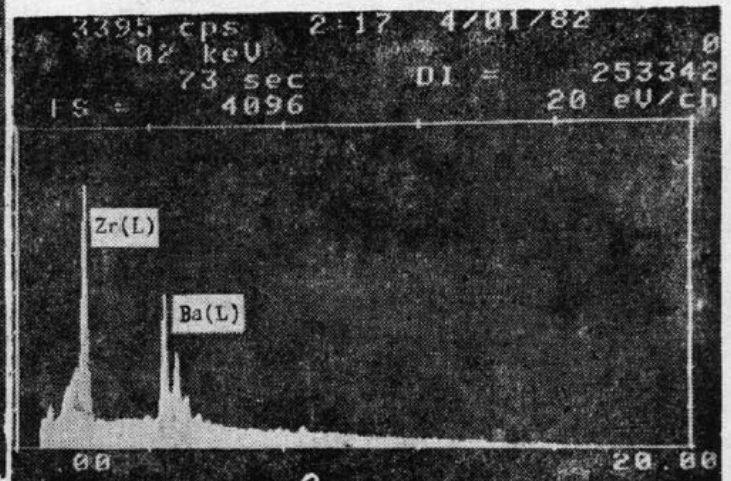


Fig. 4 The EDS of the matrix in the glass.

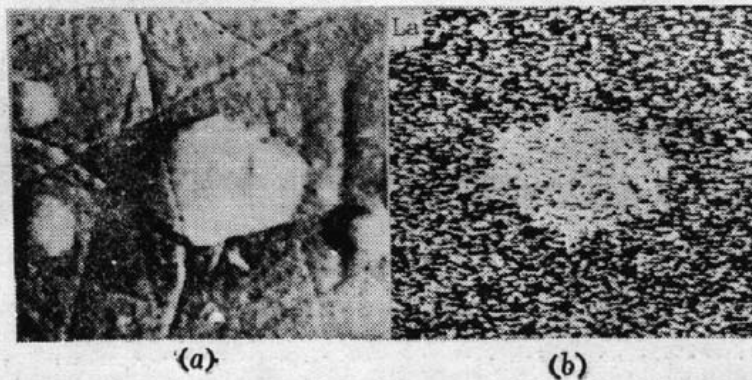


Fig. 5 The back scattered electron image (a) and two dimensional distribution of element La (b) of the crystal in the Fig. 1

大视场光学显微镜在透射光下观察玻璃内部存在的各种缺陷的形貌及其分布,并确定我们所要分析的晶体颗粒的大致方位,利用 CeO_2 粉将玻璃继续抛光直至所要分析的晶体颗粒显露在样品表面,利用显微硬度计在颗粒周围打上一些记号,以便在扫描电子显微镜下观察。然后在样品表面喷镀上一层薄薄的($200\sim 400\text{\AA}$)碳膜,增加导电性,以免样品受到电子束轰击时产生电荷积累,造成电子束位置不稳定,并使试样的电位改变。

(3) 利用 DX-3 型扫描电子显微镜观察分析上面制备好的样品,获得晶体颗粒的背散射电子像,结合 EXAC 2000 能量色散谱仪,通过点分析得到晶体或基体上某点内各元素的特征 X 射线及强度,而面分析则给出某种指定元素的二维分布,对于 O^{2-} , F^- 等阴离子,用能谱仪不能探测到的,则用 JEOL 733 电子探针的分光光谱仪作进一步的分析。

2. 结果

在光学显微镜下,发现该玻璃中主要存在如图 1 和图 2 所示的两种类型的晶体颗粒。

图 1 所示的六边形颗粒,颗粒尺寸一般的 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间,图 3 所示为颗粒中某点对应的 X 射线能谱图,图 4 为周围基体中某点对应的能谱图,比较两谱线表明,颗粒中所含的金属元素为 La,这一结果更直观地反映在图 5 所示的 La 元素面分布图上。由分光光谱仪分析确定其阴离子为 F^- 而非 O^{2-} ,因此可以断定该晶体颗粒为 LaF_3 。

图 2 中 a、b、c、d、e 所示的不同形状的枝状晶体,颗粒较大,一般有几个微米,经过上述同样方法的分析,获知它们也是 LaF_3 晶体,其中晶体 a 所在的玻璃表面 Zr、Ba、La 元素的面分布图如图 6 所示,表明颗粒内部 La 元素富集而不含 Zr、Ba 元素。

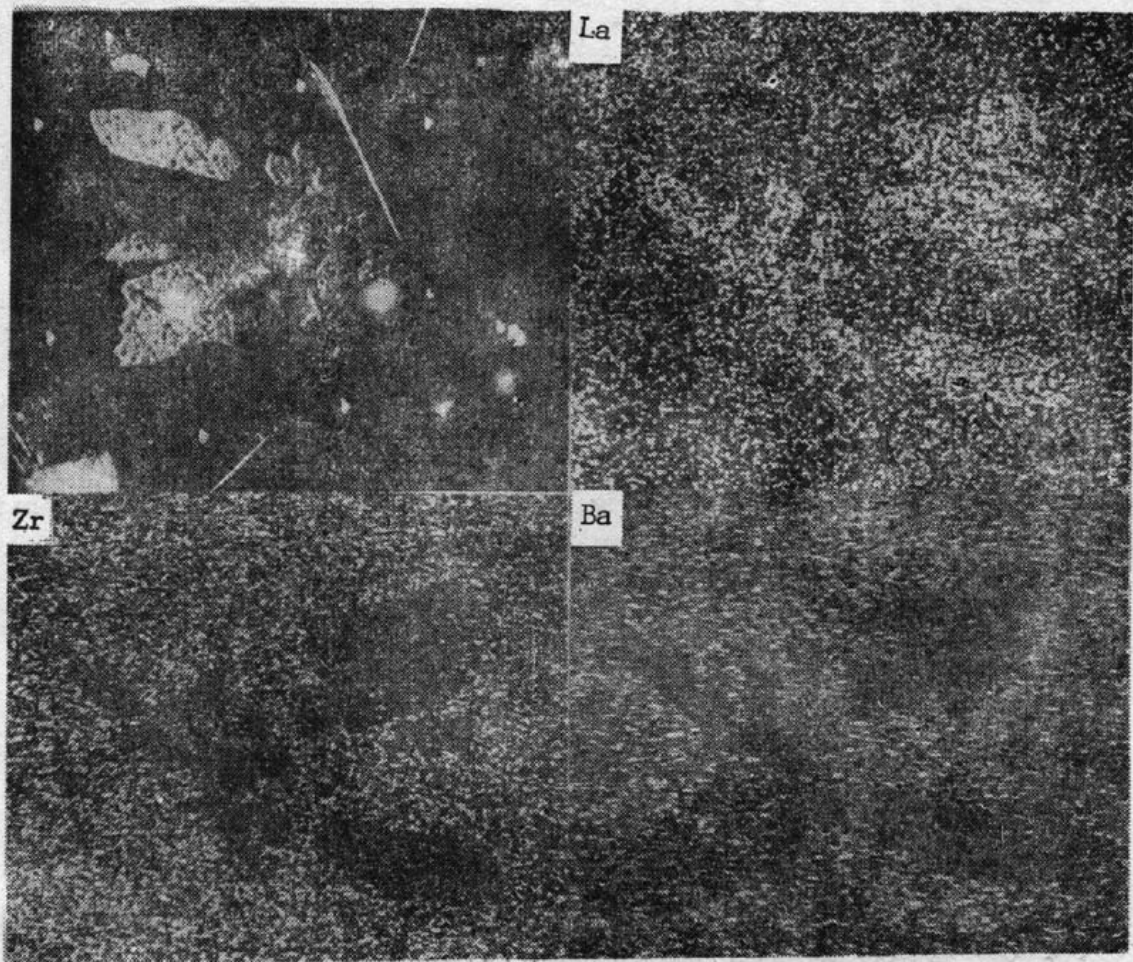


Fig. 6 The back scattered electron image and two dimensional distribution of element Zr, Ba, La of the crystal in the Fig. 2a

三、讨 论

经过上述一系列的实验, 确认了 $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ 玻璃中存在 LaF_3 晶体颗粒, 下面就所采用的分析方法进行一些讨论。

光学显微镜是检验玻璃质量, 分析玻璃析晶程度的一种快速有效的方法, 借助于长焦距物镜, 能直接观察数毫米厚的玻璃内部的晶粒的形貌及其分布, 决定其中的晶体的种类, 数目和尺寸等, 所能观察的颗粒的最小尺寸与其形状及双折射率有关, 如要比较清楚地显示颗粒的形状, 则大小至少应有 2 个微米左右, 光学显微镜的不足点是不能获得晶粒的化学组成的信息。

X 射线显微分析(电子探针)是基于电子束和固体原子中不同壳层电子之间的非弹性散射产生的特征 X 射线信息进行的。其中能量色散谱是以对由电子束从试样微区激发出来的 X 射线谱按能量大小进行展谱, 并加以检测而达到微区分析的目的, 它可一次同时测定试样中所有元素的 X 射线谱, 分析速度快, 比较方便, 但能谱仪只能分析从原子序数 11 号(Na)到 92 号(U)之间的元素。波长色散谱是用波长色散(展谱)来辨认特征峰的, 它一次只能测定一个元素的一种波长的 X 射线, 并且还需要将分光晶体调整到指定位置, 很费时, 但它能探测到原子序数从 5 号(B)到 92 号(U)之间的所有元素, 是分析氟化物玻璃中的晶体颗粒

是氧化物还是氟化物非常有效,因此采用的能谱与波谱相结合的方式是可取的。

电子探针分析获得的结果主要是晶体组成的元素信息,对于象 LaF_3 这样只含有一种金属元素的晶体,比较容易确定相组成,而对组成比较复杂的例如含有一种以上的金属元素,则一般的定性分析很难确定元素之间的比例而给出准确的相组成,因此必须借助于其它的方法如显微 X 射线衍射作进一步的分析。

参 考 文 献

- [1] M. Poulain, M. Chanthanasinh *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, 1977, **12**, No. 1(Jan), 151~156.
- [2] D. C. Tran *et al.*; *Electron. Lett.*, 1982, **18**, No. 24(Jun), 1046~1048,
- [3] L. Pauling; *«The Nature of the Chemical Bond»*, 1rd ed. (Corneu, Ithaca, NY, 1960), **48**.

Electron-probe studies of crystalline in a fluoroaluminate glass

LI RUIHUA, DENG PEIZHEN AND WANG HAOBING

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

(Received 14 July 1989; revised 9 October 1989)

Abstract

The crystals in the $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ fluoride glasses were studied by using Leitz optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and wave dispersive spectroscopy (WDS). The LaF_3 crystals with different sizes and shapes were characterized. The merits of various analytical techniques are discussed.

Key words: fluorozirconate glass; electron-probe.