

文章编号: CN31-1363(2000)01-0114-05

卤化银多晶红外光纤显微结构与相关性能的研究

张 议, 高建平, 卞蓓亚, 沈菊云

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要: 借助 TEM、XRD、硬度微观测量等方法, 研究了卤化银多晶红外光纤的显微结构与相关性能的关系. 发现光纤是以 $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 多晶体为主骨架, 纳米晶粒 Ag 镶嵌其中. 由纳米晶粒带来的损耗光纤的散射损耗增加很小, 即 $\Delta N \propto \lambda^{-4}$. 通过控制光纤的制备工艺条件, 可以改变光纤的晶粒大小和光纤硬度.

关 键 词: 卤化银多晶红外光纤; 显微结构; 晶粒大小

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 卤化银多晶光纤基于它的传输波段宽 ($3\sim 20\mu\text{m}$), 而且它具有柔韧性好、无毒性、不溶于水及几乎所有的有机溶剂等一系列的优良性能^[1], 一直得到人们的普遍关注. 因此, 卤化银多晶光纤作为红外晶体光纤的首选材料之一, 在红外传感器、红外传像、红外激光能量传输等方面大有发展前途^[2], 特别是利用该种光纤可以传输 CO_2 激光能量 ($\lambda=10.6\mu\text{m}$), 在医学诊断和治疗方面有很大的应用前景^[3].

但是, 目前制备的卤化银多晶光纤的传输损耗与传统石英光纤相比, 仍是比较高的. 卤化银光纤的传输损耗主要来自两个方面: 吸收损耗和散射损耗. 对于后者, 可分为外在散射损耗和内在散射损耗. 关于外在散射损耗, Harrington 等人认为产生散射损耗的主要原因在于光纤表面不光滑; 另外, 由于光纤是采用热压法制备的, 光纤中不可避免地存在残余应力, 而光纤的散射损耗和应力的平方成比例关系^[4,5]. 至于光纤的内在散射损耗, 它和光纤的结构, 材料的晶粒尺寸有关. 因此, 研究光纤的结构、晶粒大小的变化, 对于进一步搞清楚光纤的散射损耗机理是很有意义的. 迄今, 国内外对于这方面的研究工作鲜有报道. 卤化银多晶光纤要应用到医学方面作为 CO_2 激光治疗仪或是内窥镜^[3]等医疗仪器的波导部分, 对它的机械性能也有一定的要求.

本文研究了光纤的显微结构, 讨论了不同制备条件下光纤晶粒大小的变化及光纤的机械性能的变化.

2 实验过程

采用高真空熔炼, 在氯气气氛下区域融熔提纯 AgCl 、 AgBr 原料, 在高真空石英安瓿内

收稿日期: 1999-01-06, 收到修改稿日期: 1999-02-08

基金项目: 863 计划新材料领域资助项目 (7150010211)

作者简介: 张 议, 女, 1973 年生, 硕士研究生

采用沉降法进行单晶生长, 制成不同原料配比的 $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ (x 是混合组成物中 AgCl 的摩尔比) 单晶预制棒. 用热压成型法制备不同条件下的卤化银多晶光纤, 温度 $70\sim 240^\circ\text{C}$, 压力 $10\sim 33\text{MPa}$. 制得光纤的长度为 $1\sim 2\text{m}$, 直径为 1mm , 用来传输 CO_2 激光能量 ($\lambda=10.6\mu\text{m}$).

应用 JEM200CX 高分辨率透射电子显微镜对光纤 ($\text{AgCl}_{0.1}\text{Br}_{0.9}$) 的显微结构进行分析. 将每次制得的光纤采用用 RAX - 10 旋转靶 X 射线衍射仪分析其晶粒大小, 采用维氏硬度来表征光纤的机械性能.

3 结果与讨论

3.1 卤化银多晶光纤的结构分析

图 1 为光纤横截面的 TEM 形貌图. 由图可知, 许多晶体相互交联在一起, 均匀分布. 图 2 为交联在一起的多晶体的电子衍射图. 图 3 为图 1 中 A 点处的放大, 图中可以看到一些微小粒子. 图 4 为光纤横截面中的微小晶粒图, 这是图 3 中 B 点处的放大, 将这些微小晶粒的电子衍射图指标化, 可知是单晶 Ag .

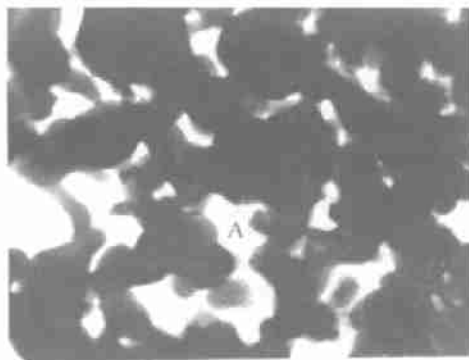


图 1 光纤横截面的 TEM 形貌图

Fig. 1 TEM micrograph of the fiber transverse section



图 2 主晶相多晶粒子的电子衍射图

Fig. 2 Electron diffraction pattern of host polycrystals

根据 TEM 相片, 认为制备的光纤结构是多晶粒子 $\text{AgCl}_{0.1}\text{Br}_{0.9}$ 构成了光纤的主骨架, 单晶 Ag 逐渐移动到主骨架的空隙当中. 从图 4 可以直观地测得 Ag 晶粒直径, 为 $10\sim 80\text{nm}$ 之间. 因此, 空隙当中的 Ag 颗粒是一种纳米晶粒. 对于卤化银晶体而言, 晶体中存在很多填隙银离子, 银离子很容易在卤化银颗粒中移动. 在挤压光纤的过程中, 由于温度, 压力等的作用, 少量的银离子从多晶相中分离出来, 形成单晶 Ag 颗粒. 分离过程的驱动力是总系统的自由能量的减少, 多相系统的自由能量比均匀单相的自由能量要低. 一旦分离了, Ag 纳米晶粒将以非常细的分散体存在, 因为使之变大的驱动力可以忽略.

光纤中 Ag 单晶的出现是光纤长期暴露于空气中逐渐变黑的原因. 光纤长期置于空气中, 由于受到外界条件 (温度、湿度、氧气、大气成分等) 的影响, 更多的 Ag 单晶将逐渐分离出来, 引起光纤发黑. 因此, 卤化银光纤应该保存在恒温, 干燥处, 而且要尽量避光.

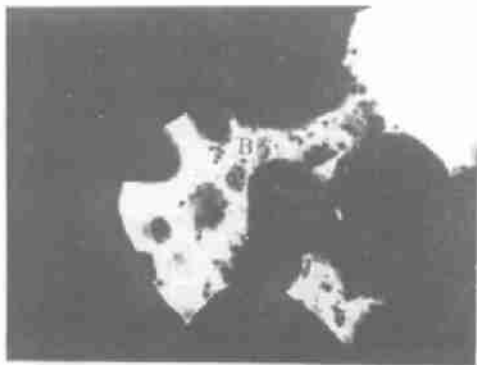


图 3 主晶相 A 点处的放大

Fig. 3 Amplification of point A of host polycrystals in Fig.1

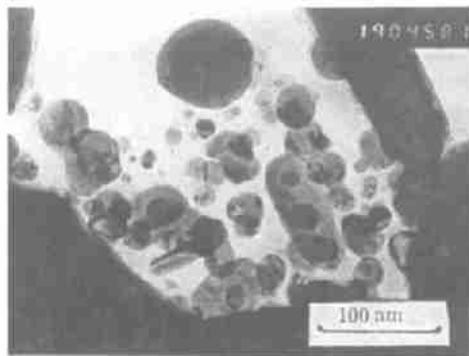


图 4 光纤横截面中的纳米晶粒 (B 点)

Fig. 4 Nanocrystals in fiber transverse section for point B in Fig.3

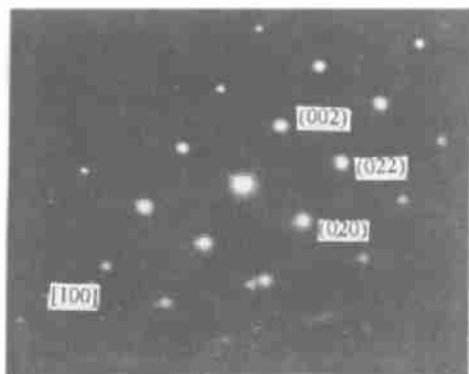


图 5 Ag 纳米晶粒的电子衍射图

Fig. 5 Electron diffraction pattern of Ag nanocrystals

至于单晶 Ag 对光纤内在散射损耗的影响, 可以这样认为, 在光纤中, Ag 纳米晶粒类似于分散相或分散粒子, 分散于“分散介质”即主晶相中, 形成“分散物系”, 由于纳米粒子的高分散性和不均匀性使得分散物系具有特殊的光学效应——丁达尔效应^[6]. 当光线投射到粒子上时, 由于粒子的直径小于入射光波长, 光波可以绕过粒子而向各方向传播, 发生散射. 由于纳米晶粒的直径比入射光波长 ($10.6\mu\text{m}$) 小得多, 这种分散应以 Rayleigh 散射为主, 根据 Rayleigh 公式, 散射强度为:

$$I = \frac{24\pi^3 NV^2}{\lambda^4} \times \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \times I_0 \propto AN\lambda^{-4} \quad (1)$$

式中 λ 为入射光波长, N 为单位体积中的粒子数. 由 (1) 式可知: 散射强度与入射光波长的四次方成反比, 与单位体积中纳米粒子数成正比. 因此 Ag 纳米晶粒从主晶相中分离出来, 将增加光纤的内在散射损耗. 而且纳米晶粒越多, 散射强度越大.

对于光纤总的散射损耗, 根据文献, 普遍认为总的散射强度是^[7]:

$$I_{sc} \propto a\lambda^{-2} \quad (2)$$

式中 λ 为入射光波长, a 为散射粒子的平均直径.

对比 (1)、(2) 式, 可以发现, 由 Ag 纳米晶粒造成的 Rayleigh 散射损耗, 在总的散射损耗中所占的比例是很小的, 可以忽略不计.

3.2 不同原料配比与光纤晶粒大小的关系

在提纯工艺条件相同、成型工艺略有差异的情况下 (因为成型工艺是很难控制到完全相同的), 制备了三种不同 AgCl、AgBr 原料摩尔配比的光纤. 发现, 由此得到的光纤晶粒大小变化较大, 从而影响了光纤的机械性能. 不同的原料比对光纤性能的影响见表 1.

表 1 不同的原料比对光纤性能的影响

Table 1 Effect of different compositions on fiber properties

Mixture ratio	Average grain size	Vickers-hardness*
AgCl:AgBr	/Å	/N·mm ⁻²
0.5:0.5	1650	166.8
0.3:0.7	1100	202.1
0.1:0.9	1300	196.4

* The load is 10g

表 1 给出了不同原料比对光纤性能的影响. 从表中可知, 随着原料配比的变化, 光纤的晶粒大小随之改变, 光纤的硬度随着晶粒的长大而减小.

从 Tel Aviv 大学所作的系列研究结果来看, Shalem 等人认为应以 $\text{AgCl}_{0.49}\text{Br}_{0.51}$ 光纤的硬度值是所有不同配比的 $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 光纤中最高的, 随着配比中 AgCl 的减少, 光纤的硬度逐渐降低^[1]. 但是由表 1 可以看到, $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 光纤的硬度较低. Shalem 等人制备光纤的成型工艺与本文是不同的, 这说明工艺过程不同, 对光纤的结构和性能的影响很大. 工艺过程对光纤晶粒大小的影响有待于进一步研究.

3.3 不同的成型温度与光纤晶粒大小的关系

在不同的成型温度, 其它工艺条件大致相同的情况下, 制备 $\text{AgCl}_{0.1}\text{Br}_{0.9}$ 多晶光纤. 图 6 是不同的成型温度对光纤晶粒大小的影响. 由图 6 可知, 随着温度的升高, 光纤的晶粒逐渐长大.

晶粒 $< \lambda/10$ 的孤立散射区域, 造成的散射称为 Rayleigh 散射. 由 3.1 中的讨论可知, 这部分引起的散射损耗相对于光纤总的散射损耗是很小的一部分. 当晶粒过大, 尺寸接近于 $\lambda/10$, 散射的强度与晶粒尺寸就有一种依赖关系, 叫做 Mie 散射. 如果尺寸接近 λ , 这种散射将会较大. 同时, 晶格畸变增加, 这也将对散射损耗产生影响^[7]. 另外晶粒过大, 光纤的硬度降低.

由图 6 可以看到, 在 90~120°C 之间, 制备的光纤的晶粒大小均匀适中, 硬度约为 196.2N/mm², 性能较稳定.

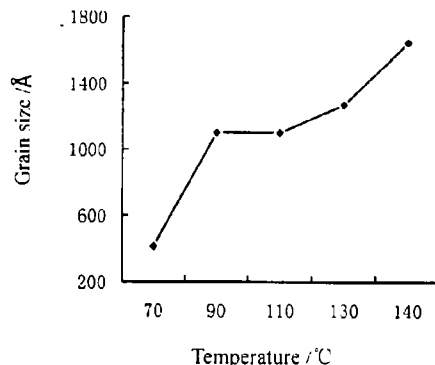


图 6 不同的成型温度对晶粒大小的影响

Fig. 6 Effect of preparative temperature on grain size

4 结论

1. 借助 TEM 分析法, 发现光纤的结构是以 $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 多晶体为主骨架, Ag 纳米晶

表 1 不同加热温度下醇-水溶液中产生沉淀所需时间

Table 1 Time for precipitation to occur in alcohol-aqueous salt solution at different temperatures

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	50	60	70	75	80
Time/min	~	90	30	10	2

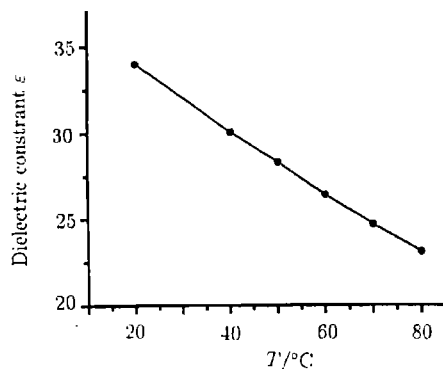


图 1 乙醇-水溶液介电常数随温度的变化曲线
Fig. 1 Relation of dielectric constant with temperature

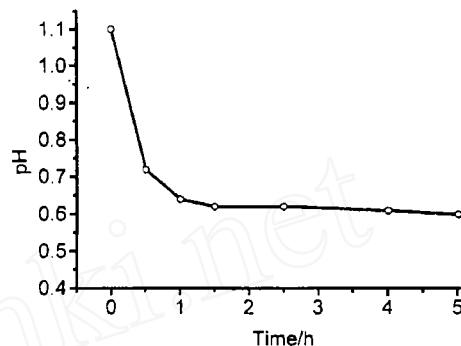


图 2 醇-水溶液加热过程中 pH 值的变化
Fig. 2 Changing of pH during the heating period

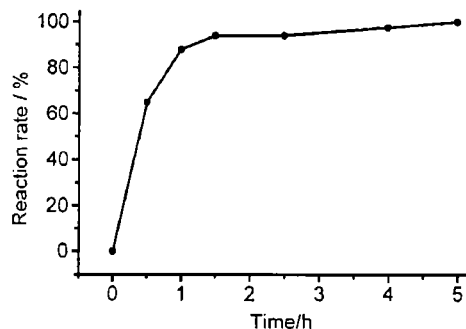


图 3 ZrOCl_2 的反应率随时间的变化
Fig. 3 Reaction ratio of ZrOCl_2 versus time

3.3 加热时间对反应过程及粉体的影响

图 2 是醇-水溶液加热过程中 pH 值的变化. 图 2 表明, 溶液的 pH 值在反应的前 1.5h 变化较大, 而 1.5h 后的变化较小. 这说明反应在 1.5h 后基本达到平衡. 根据图 2 所示的 pH 值的变化及 (1) 式的反应, 计算得到 ZrOCl_2 的反应率如图 3 所示. 从图 3 可见, ZrOCl_2 的反应率在 1.5h 后就达 94 % 以上. 这比在没有醇加入时 ZrOCl_2 直接在水中加热水解的速度快得多^[5], 这主要是因为醇的加入加速了反应产物的沉淀过程的完成.

表 2 不同的加热时间所得粉体的粒径和比表面积

Table 2 Diameter and specific surface area of the powders gotten from different heating times

Heating time/h	Diameter of the particle/nm	Specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1	10~15	46
5	10~15	65