

$\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 系统玻璃的 X 射线衍射与分子动力学研究*

蒋 洋 赵修建 梁开明[†]

(武汉工业大学新材料研究所 武汉 430070)

[†](清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

采用无水氟化物直接熔化法得到了 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 系统玻璃的玻璃形成区, 用 X 射线衍射和分子动力学计算机结构模拟等手段研究了成分为 $36\text{CdF}_2\text{-}34\text{BaF}_2\text{-}30\text{LiF}$ (mol%) 的玻璃的结构. 研究表明, Cd 原子主要为 6、7 和 8 配位, Ba 原子主要为 8 配位, Cd-F 的平均键长为 2.29\AA . 玻璃结构可以看作是由 Li^+ 连接的 $[\text{CdF}_n]$ 多面体共边或共角堆积而成. Cd-Cd 键长在共边连接时为 3.52\AA , 共角时为 4.03\AA . 对氟化物玻璃中 Li^+ 原子所起的作用进行了比较.

关 键 词 氟化物玻璃, 玻璃结构, 分子动力学, X 射线衍射

分 类 号 TQ 171

1 引言

重金属氟化物玻璃作为七十年代初发展的一类新型玻璃, 由于其具有的独特物理和化学性质引起了人们的注目. 目前研究较为成熟的是氟钨酸盐玻璃等以较强玻璃形成体离子如 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Th^{4+} 、 Al^{3+} 等为基础的玻璃, 而对以 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等较弱形成体离子为基础的玻璃研究较少, 对其结构特点的了解也很不完善. 另外在对氟化物玻璃结构中碱金属离子状况的研究中, Li^+ 对玻璃结构的影响较为特殊. 由于它半径较小, 可以进入四面体或八面体空隙, 增加了玻璃形成的能力. 如在含 LiF 高的偏磷酸盐玻璃中, Li^+ 减弱了阴离子的平均电场强度, 使其倾向于生成玻璃^[1]. 在某些急冷得到的氧化物玻璃中 Li_2O 的含量很高^[2]. 在一些卤化物玻璃系统中, Li^+ 甚至用为网络形成体与合适的修饰体形成玻璃^[3]. 由于 Li^+ 的加入使玻璃具有离子导电等一系列的特殊性能^[4]. Li^+ 在卤化物玻璃中的作用随相应网络中阳离子的不同而有所不同. 按其作用可分为三方面: 以较强形成体如 ZrF_4 、 ThF_4 为基的玻璃; 本身作为形成体的玻璃; 以较弱形成体如 CdF_2 、 ZnF_2 为基础的玻璃. 对最后一种情况, 即 Li^+ 在以较弱形成体为基础的玻璃如 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等玻璃中的结构信息及其对玻璃性能的影响目前研究甚少, 从而妨碍了它们的开发和应用. 为了解这些方面的情况, 本文以 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2$ 基玻璃为基础, 对 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 系统玻璃进行了研究.

* 1997-04-07 收到初稿, 1997-06-06 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (59102014)

通讯联系人现地址: 蒋洋, 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

2 实验

2.1 玻璃制备

实验中采用化学纯 CdF_2 (纯度 $>97\%$)、分析纯 BaF_2 、 LiF (纯度 $>99.5\%$) 为原料, 按设计配比分别将 5g 玻璃的配合料充分混合均匀, 加入少量的 NH_4HF_2 作为氟化剂, 将反应物置于铂坩埚中在电热炉中熔制, 在 $720\sim 760^\circ\text{C}$, 氮气保护气氛下熔融 15min 后, 将熔体浇在室温不锈钢板上, 并迅速用另一冷不锈钢板将其加压成约 0.5mm 厚的薄片, 用肉眼和低倍光学显微镜观察玻璃的形成情况, 以确定玻璃形成区域大小, 同时得到供测试和模拟研究的设计成分的玻璃样品。

2.2 测试分析

重点选取了成分为 $36\text{CdF}_2\text{-}34\text{BaF}_2\text{-}30\text{LiF}$ (mol%) 的玻璃 (简称为 CBL) 进行了测试分析与计算研究。

玻璃成分测试分析采用电子探针多次选点定量分析结合光电子能谱仪分析, 测得玻璃成分和设计成分的偏离约在 $1\%\sim 3\%$ 之间。考虑到仪器本身的误差和很低的偏离程度, 可以认为玻璃成分和设计成分基本是一致的。

玻璃的密度采用比重瓶法测试。实验在室温 (15°C 左右) 下进行, 介质采用液体石蜡, 并做几次重复测定。最后得到的样品密度 $\rho_{\text{CBL}}=5.255\text{g}/\text{cm}^3$ 。为计算各玻璃用电子密度表示的径向分布函数, 再由各系统的玻璃组成计算得到各系统玻璃的电子密度 ρ_e 值。

将 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 系统玻璃在空气中长时间放置, 观察其在空气中的化学稳定性, 并作 X 射线物相分析, 表明该系统玻璃是较不稳定的, 选取的几个组份进行分析可知, 析出的晶相主要是 CdF_2 和 LiBaF_3 , 也有部分 LiF 晶相。在 $54\text{CdF}_2\text{-}35\text{BaF}_2\text{-}11\text{LiF}$ 中, 有少量 BaF_2 晶相析出。除此之外, 尚未发现低 LiF 含量的 ($54\text{CdF}_2\text{-}35\text{BaF}_2\text{-}11\text{LiF}$) 玻璃、高 CdF_2 含量的玻璃 ($47\text{CdF}_2\text{-}13\text{BaF}_2\text{-}40\text{LiF}$) 和低 CdF_2 含量的玻璃 ($29\text{CdF}_2\text{-}31\text{BaF}_2\text{-}40\text{LiF}$) 析出的晶相之间有明显的区别。值得注意的是, 以上 CBL 玻璃中所析出的晶相中含有极少的 OH^- 根。实验表明, 随 LiF 含量的增加, 玻璃不稳定的趋势趋向明显。

在 Dmax-rB 型转靶 X 射线衍射仪上测定了 CBL 玻璃的 X 射线衍射强度, 实验采取对称背射法, X 射线源为 $\text{MoK}\alpha$, 功率 4.8kW ($40\text{kV}\times 120\text{mA}$), 扫描角度 (2θ) 测定范围为 $2\sim 100^\circ$, 扫描步长为 0.2° , 计数时间为 20s, 石墨单色器置于衍射束中, 衍射角 (2θ) 为 12.17° , 同时做一次空白实验。

在测得的强度数据中, 包括相干散射, 非相干散射和其它寄生散射, 即包含许多非样品结构因素产生的部分, 并且是由任意单位度量的, 所以必须扣除非样品的结构产生的强度, 并将结果用电子单位表示, 因此将测得的强度数据通过背底、吸收与偏振校正, 然后用 Krogh-Moe^[5] 和 Norman^[6] 方法将其归一化, 将得到的干涉函数进行傅立叶变换, 进而由通常方法^[7] 求出玻璃的 $4\pi r\rho(r)$ 即 RDF/ r 曲线见图 2。

3 分子动力学计算

分子动力学计算主体程序采用了日本北海道大学河村雄行等人设计的 MDINPUT 和 MDORTO 程序^[8]. 在计算中, 假定玻璃中的键合为 100% 离子键, 双体势采用带有分散项的 Giliberd-Ida 型函数:

$$U_{ij}(r) = e^2/4\pi\epsilon_0 \cdot Z_i Z_j / r_{ij} + f_0(b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij})/(b_i + b_j)] - c_i c_j / r_{ij}^6 \quad (1)$$

其中 Z 为化合价, a 、 b 、 c 为离子的特征参数, f_0 为单位匹配参数, $4.18\text{kJ}\cdot\text{\AA}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 体系沿 x 、 y 、 z 轴三个方向上的分压均控制在 0.0001GPa . 所用的各离子的特征参数由晶体结构的 MD 结构模拟确定, 并用试凑法进行修正, 最后采用的参数列于表 1.

表 1 36CdF₂-34BaF₂-30LiF 玻璃各离子的势能参数

Table 1 Potential energy parameters for the 36CdF₂-34BaF₂-30LiF glass

Ion	Z	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}^3\text{kJ}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$
F	-1.0	1.620	0.125	40.94
Cd	2.0	1.430	0.080	36.85
Ba	2.0	1.745	0.085	40.94
Li	1.0	1.015	0.075	10.23

36CdF₂-34BaF₂-30LiF 玻璃的分子动力学计算所用一个单元内的原子数为 405 个. 在 4000K 下将所定数量的原子按乱数随机排列在一给定边界的立方体元胞内, 各离子速度由玻尔兹曼分布给出, 在周期性边界条件下计算 2000 步, 使熔体结构达到平衡. 其中系统中动力学方程每隔 2.5fs 计算一次. 然后以 $0.2\text{K}/\text{步}$ (即 $8\times 10^{13}\text{K/s}$) 的冷却速度降到 300K 再计算 1000 步, 使玻璃结构达到平衡. 最后由该玻璃最终获得的结构构型计算出玻璃的径向分布函数. 玻璃的密度、原子间键长和有关配位信息由最后 100 步统计求得.

4 实验结果和分析

CdF₂-BaF₂-LiF 三元系统的玻璃形成范围如图 1 所示. 图中的三条线分别代表 F/Cd=4、5、3.5 玻璃组成. 标准 CdF₂-BaF₂ 玻璃的组成为 50CaF₂-50BaF₂, 其 F/Cd 值为 4. 由图可见, 随 LiF 的加入, 玻璃形成的范围扩大, 并向低 Cd 含量、高 F/Cd 区域移动, 表明具有较高场强、较低半径的 Li⁺ 离子的加入降低了氟阴离子场强, 并促进了网络形成体多面体基团之间的连接, 扩大了玻璃形成范围, 使系统在较低 Cd 含量的情况下仍能形成玻璃. 但本文所研究的 Cd 基玻璃中 Li⁺ 的加入量不能太多, 这一点和 ThF₄ 基玻璃^[9] 不同. 实验表明, 当 LiF 的加入量超过 35%(mol%) 时, 玻璃极不稳定, 倾向于晶化甚至根本不能够形成玻璃. 这种现象正是我们研究的重点.

图 2 表示 36CdF₂-34BaF₂-30LiF 玻璃的实测 $4\pi r\rho(r)$ 曲线与 MD 计算曲线的比较. 图 3 是各原子对间的双体函数. 由 MD 计算出的体系密度是 5.21g/cm^3 , 和测量结果基本一致. 计算得出的体系原子结构简图示于图 5. 图中只显示了 1/4 的计算原子.

从图 2 可以看出, MD 计算得出的玻璃径向分布函数的实测 RDF 符合较好, 说明 MD 计算得出的结构模型确切地反映了玻璃的结构特征, 可以认为该结构模型中原子结构, 尤其是近程结构与实验得出的玻璃结构是一致的. 计算表明玻璃中存在 6、7 和 8 配位的 Cd

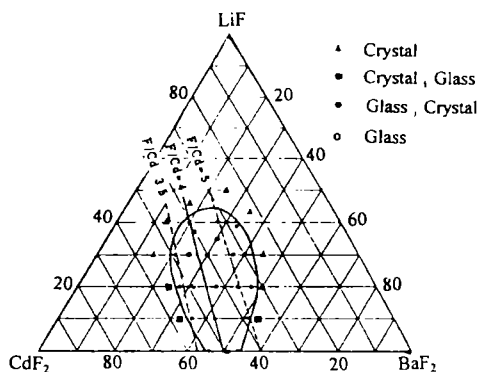


图 1 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 系统的玻璃形成区
Fig.1 Glass forming regions in the $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ system

离子, 它们的百分率分别是 24、63 和 13, Cd^{2+} 平均配位数 6.89, 比 CdF_2 (萤石型结构, Cd 为 8 配位) 中 Cd 的配位要小. 不同原子对间的累积配位数示于图 4. 对 Li-F 原子对, 第一配位处曲线较平缓, 其平均配位数约为 4.5 (主要为 4 和 5 配位). 对 Ba-F 原子对的累积配位曲线随距离上升较快, Ba^{2+} 平均配位数大致为 8. 由结构的精确计算可得 Cd-F 平均键长为 2.291\AA , 比 CdF_2 晶体 (萤石结构) 中 Cd-F 键长 (2.34\AA) 稍小, 这是由于 CBL 玻璃中 Cd 的配位数较低, 拉近了 Cd-F 间的距离. 在 MD 计算玻璃中得到此玻璃中存在五种形式的 F 离子: F4b 即同时与 4 个 Cd^{2+} 离子成键的 F 离子占 1.18%; F3b 即 3 配位 F, 同时占 32.94%; Fnb 即非桥 F, 只与一个 Cd^{2+} 成键, 为网络的部分中止点, 占 38.04%; 网络中还存在相当数量的“游离” F, 即只与 Ba^{2+} 、 Li^+ 成键与 3 个 Cd^{2+} 成键的 F, 占 12.16%; F2b 为通常的桥 F, 与 2 个 Cd^{2+} 成键, 的 F 离子, 其百分含量为 15.69%. 精确的计算表明, Cd-F3b 的平均键长为 2.335\AA , Cd-F2b 为 2.282\AA , Cd-Fnb 为 2.259\AA . 对 F3b 或 F4b, 由于实际上往往两个 Cd-F 键较短, 一个或两个 Cd-F 键较长, 所

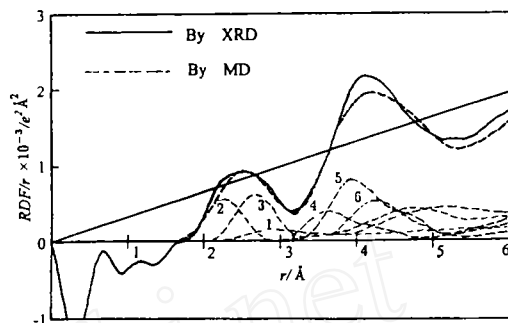


图 2 CBL 玻璃的 XRD 实测与 MD 计算得出的 RDF 曲线的比较及各原子对的相关分布函数

Fig.2 Radial distribution functions derived by XRD & MD and radial correlation functions of atomic pairs
1. F-F; 2. F-Cd; 3. F-Ba; 4. Cd-Cd; 5. Cd-Ba; 6. Ba-Ba

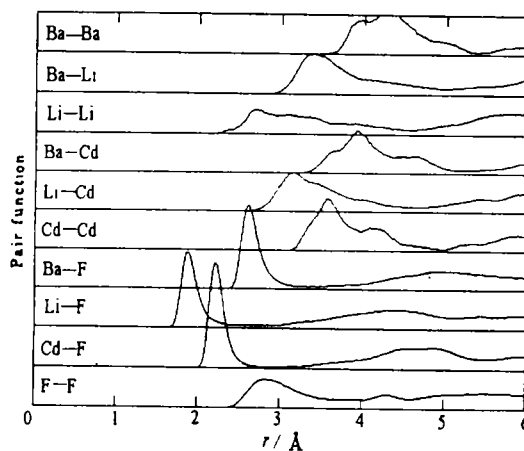


图 3 CBL 玻璃的双体相关函数

Fig.3 Differential correlation numbers of atomic pairs

以可作为 F2b 对待. 玻璃中 $F_b/[Cd]$ 的值为 2.22, 也就是说平均每个 $[CdF_n]$ 多面体中有大约 5 个桥 F 离子与其它 $[CdF_n]$ 多面体相连, 这足以使 $[CdF_n]$ 多面体互相连接并形成网络.

从图 3 中不同原子对的双体函数可以看出, Cd-Cd 原子对有两个峰, 一个峰位于 3.52\AA 处, 是由于 $[CdF_n]$ 多面体以共边连接的方式产生. 一个在 4.03\AA 处, 是由于 $[CdF_n]$ 多面体以共角连接方式产生. 由峰面积的计算可得共角连接的 $[CdF_n]$ 多面体约占 30%, 共边连接的约占 70%.

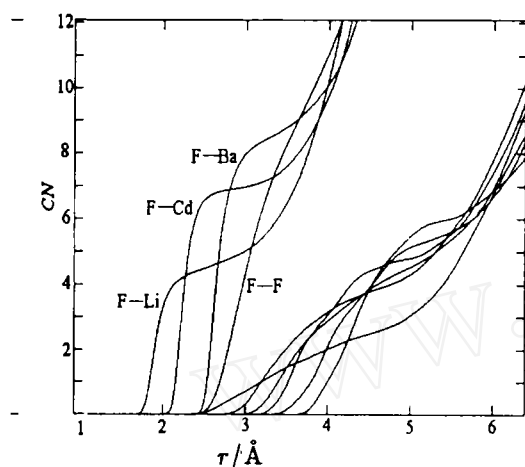


图 4 CBL 玻璃各原子对间配位数

Fig.4 Running coordination numbers of atomic pairs

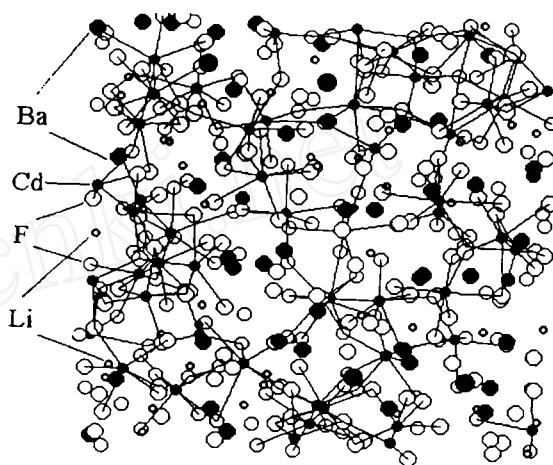


图 5 CBL 玻璃的 MD 计算结构简图

Fig.5 Snapshot of the MD-derived CBL glass

5 讨论

与 CdF_2 晶体萤石型结构相比, CBL 玻璃中 $[CdF_n]$ 多面体共边的比例较低 (为 70%, 而在 CdF_2 晶体中为 100%), 这是由于 F/Cd 比较高, 而 Cd 表现出来的配位数又低于它在 CdF_2 晶体中的配位数, 造成比晶体结构略为疏松的玻璃结构. 同时配位数的降低拉近了 Cd-Cd 之间的距离, 阳离子之间的斥力使 $[CdF_n]$ 之间倾向于共角连接. 电场强度较高的 Li^+ 作为网络中间体以 $[LiF_4]$ 或 $[LiF_5]$ 形式存在于网络中, 加强了网络中 CdF_n 基团的外部连接, 但与此同时, 我们认为较强的 Li-F 键削弱了 $[CdF_n]$ 多面体的内部结构, 这可归因于 Li^+ 对弱的 Cd-F 键强的外极化作用. 由于前一因素和由于 Li^+ 的加入引起的阴离子电场斥能降低和熵增效应, 使得 CdF_2 - BaF_2 - LiF 体系比单纯的 CdF_2 - BaF_2 体系容易成玻, 扩大了 CdF_2 - BaF_2 体系玻璃的玻璃形成范围, 可制得厚度为 $0.5\sim 1\text{mm}$ 厚的玻璃片. 然而后一种因素则为不稳定因素, 将会削弱玻璃中 $[CdF_n]$ 基团中 Cd-F 键, 它导致玻璃结构的不稳定乃至分裂的趋势. 这一点在玻璃的弛豫和晶化中表现得很明显. $50CdF_2$ - $50BaF_2$ 体系玻璃是十分稳定的^[10], 但如前所述, 随 LiF 含量的增高, 我们所研究的 CdF_2 - BaF_2 - LiF 体系玻璃的析晶趋向明显, 表明此时该玻璃结构是较为不稳定的.

在 CBL 玻璃中一般认为 Cd^{2+} 是网络形成体, $[CdF_n](n=6, 7, 8)$ 立体连接形成网

络. 由上述分析, Li^+ 为强的网络中间体, 玻璃结构由 $[\text{CdF}_n]$ 和 $[\text{LiF}_x]$ 多面体基团无序堆积而成. 当 Li^+ 含量较高时, 由于 F/Cd 的增高, 玻璃中的 Cd-F 网络趋于间断, 例如从间断联接的层间结构向带有分支的链状结构转变. 在以 ZrF_4 和 ThF_4 为基的玻璃中, Li^+ 可以很高含量地加入, 使网络中 $[\text{F}]/[\text{Zr}]$ 和 $[\text{F}]/[\text{Th}]$ 达到较大的比值. 与此同时, 网络中形成了较多的游离 F , 使网络中保持了较多的桥 F , 从而使玻璃中并没有形成象人们所推测的孤立原子团结构, 而形成了链状、层状乃至三维的连续网络. 和较强的玻璃形成体形成的玻璃相比较, 笔者认为 Li^+ 在较弱的玻璃形成体玻璃中 (如本文所研究的 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 玻璃) 中的作用可合理地推测为两个方面. 共同的一面是, 由于 Li^+ 的加入引起的阴离子区域势能的降低等原因, 它对两种体系的玻璃形成有其有利的一面, 从而往往使两者的玻璃形成区扩大并能够在形成体含量较低的情况下得到玻璃. 另一方面情况则有所不同.

对较强的形成体基团如 $[\text{ThF}_n]$ 、 $[\text{ZrF}_n]$ 等基团形成的玻璃, 由于 Th-F 、 Zr-F 单键均较强, Li^+ 和其基团内的强键联相比较, 其作用就不很强, 不足以影响其内部 Th-F 、 Zr-F 强的键合. 这时 Li^+ 围绕着带负电的形成体多面体, 和 Th^{4+} 或 Zr^{4+} 构成了合适的场强匹配, 减小了结构间的应力, 有利于无序状态的生成. 此时 Li^+ 甚至可以很高含量地加入, 造成体系中很高的 F/M ($M=\text{Zr}^{4+}$ 、 Th^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Al^{3+} 等) 比, 使玻璃结构趋于离散化. 如在 $\text{ThF}_4\text{-LiF}$ 二元系统中 LiF 的掺入量约为 70%^[11], 这样既避免了 Th 原子团作类似于晶体的紧密堆积, 又在玻璃中形成了一定量的非桥 F , 从而增大了体系堆积的自由度, 使玻璃可以形成. 在较强的形成体形成的玻璃 (如 ZrF_4 基玻璃, AlF_3 基玻璃) 中, Li^+ 所起的稳定化效应已表现在很多实验结果上^[9,12,etc].

然而对于较弱形成体形成的玻璃, 情况可能相当不同. 例如对于 CBL 玻璃, 相对于 Li^+ 强的外极化作用, 较强的 Li-F 键较大程度地削弱了 Cd-F 之间的键接, 使形成体基团不够稳定, 并倾向于分裂. 从 CBL 玻璃化稳性的分析中析出的晶相组成 (主要是 CdF_2 、 LiBaF_3 和 LiF 而极少出现 OH^- 根) 可以推测, 在 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 系统玻璃中, 玻璃的析晶行为很可能关键在于其本身结构上的不稳定性, 即在于其内部弱的键合, 而微小的外界影响 (如湿气、 CO_2 等) 即可起到诱导和加速这一进程的作用. 为验证和完善这一模型将需要大量的实验工作来证实. 然而目前对在较弱形成体形成的玻璃中, LiF 对玻璃的形成和稳定性的影响尚缺乏相应的研究.

6 结论

可以认为 $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ 玻璃结构为 $[\text{CdF}_n]$ 在强的 Li^+ 场强作用下共顶角或共有棱边构成的网络, Cd 为 6、7 或 8 配位. Cd-F 平均键长为 2.291Å. 网络在 Li^+ 含量增高时趋于不稳定.

可以认为 Li 在卤化物玻璃 (尤指氟化物玻璃) 中存在着类似于其在氧化物玻璃中的外极化作用. 在弱的玻璃形成体 M 形成的玻璃中, Li^+ 对 $M\text{-F}$ 表现出相对强烈的外极化作用, 此时 Li^+ 对玻璃的形成及稳定性的影响是矛盾的两个方面. 在较少 Li^+ 含量时, 可认为其有利于成玻. 在较高 Li^+ 含量时, 网络将不稳定, 且趋向离解. 此时很小的外界干扰可能会诱导并在很大程度上加速这一进程.

参 考 文 献

- 1 Poulain M. *Nature*, 1981, **293** (5830): 279-280
- 2 Iwamoto N, Umesaki N, Takahashi M, *et al.* *J. Non-cryst. Solids*, 1987, **95 & 96**: 233-240
- 3 Kawamoto Y, Kanno R, Shojiya M, *et al.* *Extended Abstracts of 9th International Symposium on Non-oxide Glasses (Halide Glasses)*, Hangzhou, China, May 24-28 1994. 264-269
- 4 Reau J M, Senegas J. *J. Non-cryst. Solids*, 1990, **116**: 175-178
- 5 Krogh-Moe J. *Acta Crystallogr.*, 1956, **9**: 951-953
- 6 Norman N. *Acta Crystallogr.*, 1997, **10**: 370-373
- 7 Warren B E. *X-Ray Diffraction London: Addison-Wesley*, 1969. 116
- 8 Kawamura K. *Molecular Simulation by Personal Computers*. Tokyo: Kaibundo, 1990
- 9 Zhao Xiu-jian. *Study on alkali-containing heavy metal fluoride glasses*. Doctor thesis, Kyoto University, 1988
- 10 Matecki M, Poulain M, Poulain M. *J. Non-cryst. Solids*, 1983, **56**: 81-86
- 11 Poulain M, Poulain M. *J. Non-cryst. Solids*, 1983, **56**: 57-62
- 12 Fogret E, Gharron C, Fonteneau G, *et al.* *Extended Abstracts of 9th International symposium on Non-oxide Glasses (Halide Glasses)*. Hangzhou, China, May, 24-28, 1994. 532-537

X-ray Diffraction and Molecular Dynamics Study of CdF₂-BaF₂-LiF Glass

JIANG Yang ZHAO Xiu-Jian LIANG Kai-Ming[†]

(Research Institute of Advanced Materials, Wuhan University of Technology Wuhan 430070 China)

[†](Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract

Glass forming regions in the CdF₂-BaF₂-LiF system were determined through melting-quenching technique. The structure of 36CdF₂-34BaF₂-30LiF (mol%) (CBL glass) was studied by X-ray diffraction and molecular dynamics simulation methods. The Cd atoms are six-, seven- and eightfold coordinated by fluorines. The average Cd-F bond length is 2.29Å. The Cd-Cd atom distance is about 3.52Å for edge-sharing and 4.03Å for corner-sharing in the MD-derived glass. The glass structure can be described as a network made up of edge-sharing and corner-sharing [CdF_n] polyhedra which are partial linked by Li⁺ ions. The role of Li⁺ ions in the fluoride glasses was discussed. It was proposed that Li⁺ may play the outpolarization effort in fluoride glass as it does in the oxide one. This effort can play a positive role to the connectivity of the network based on the good glass formers. However, in the glass based on the weak-bonded glass formers, the relative strong Li-F bond results in a decrease of its chemical durability as it does in the CdF₂-BaF₂-LiF system.

Key words halide glass, glass structure, molecular dynamics simulation, X-ray diffraction