

文章编号: 1000-324X(2005)03-0557-06

辅助电场下 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 系统玻璃的核化与析晶机理研究

林 健, 黄文昱, 罗丽庆

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 在玻璃材料热处理过程中施加辅助电场, 如果玻璃相的介电常数小于析出晶相的介电常数, 则对玻璃的核化、晶化过程起促进作用, 反之则起抑制作用。本文推导了辅助电场与温度场共同作用对玻璃核化、析晶过程的影响机理, 研究了辅助电场对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 系统玻璃核化与析晶过程的促进作用。结果发现, 辅助电场能帮助玻璃在稍低于核化和晶化温度区域的温度下成核和析晶, 它可以成为控制玻璃核化和晶化过程的一个“开关”, 有可能用以精确控制玻璃中纳米晶体的生长。

关 键 词: 碲酸盐玻璃; 电场; 核化; 晶化

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

碲铋基重金属氧化物玻璃是一种综合品质优良的新型非线性光学玻璃材料, 其三阶光学非线性远优于其他氧化物玻璃材料, 成为极具前途的非线性光学玻璃材料之一^[1]。然而, 现有的非线性光学玻璃材料的非线性光学性能尚无法满足实用光学器件制作的要求。为此, 近年来国内外纷纷通过在玻璃中掺入纳米晶的手段、利用纳米晶的量子效应来大幅提高玻璃材料的非线性光学品质。纳米晶掺入的方法包括离子注入、多孔玻璃法、溶胶-凝胶法、热处理法等^[2~6]。

传统的热处理法可以制备各种形状、尺寸的微晶玻璃材料, 应用相当广泛。但在含纳米晶玻璃制备过程中, 由于热处理过程中的温度场波动、升降温过程中的热惯性等因素无法精确控制玻璃中纳米晶体的生长, 使得含纳米晶非线性光学玻璃材料的制备较为困难。

静电场对玻璃的核化、相变同样具有相当的影响, 同时由于对静电场强度、加载时间和加载范围的控制较对温度场的控制更为容易而精确, 因而近年来国内外纷纷开始尝试利用静电场控制玻璃体中的成核、生长及相变, 取得了许多进展^[7~10]。本文提出了一种利用温度场和辅助电场相结合的手段, 来控制玻璃核化和晶化过程的方法, 并从理论上推导了辅助电场对玻璃核化、晶化的影响机理, 为含纳米晶非线性光学玻璃的制备提出了一种新的思路。

收稿日期: 2004-05-10, 收到修改稿日期: 2004-08-05

基金项目: 上海市科学技术委员会的资助 (0352nm055)

作者简介: 林 健 (1964-), 男, 博士, 副教授。E-mail: linjayk@online.sh.cn

2 实验

配制组成为 $81.5\text{TeO}_2\text{-}18\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0.5\text{AgCl}$ (wt%) 的玻璃配合料, 置于黄金坩锅中, 在 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 下熔融 $10\sim 20\text{min}$ 后, 浇注在预热的不锈钢板上, 经抛光制成尺寸为 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ 、厚 2mm 的玻璃样品. 样品置于自制的核化-晶化实验装置中进行温度场和辅助电场相叠加的核化和晶化处理, 温度场控制范围为 $360\sim 500^\circ\text{C}$, 加载的静电场强度为 $400\sim 600\text{V/mm}$, 热处理及静电场加载时间为 $0.5\sim 3\text{h}$.

观察处理后的玻璃样品的外观变化, 并利用 CRT760 双光速 UV-VIS 分光光度计在波长为 $360\sim 800\text{nm}$ 范围内测玻璃的透光率, 利用 CRY-2P 差热分析仪研究玻璃的核化和晶化过程, 并利用 HEWLETT 4284A 介电性能测定仪测定玻璃和析晶产物的介电常数.

3 结果和讨论

3.1 辅助电场下的玻璃核化与析晶机理

将一个物相移入静电场所需的能量为^[11]:

$$U = \frac{1}{2} \int_V E D dV \quad (1)$$

式中: U 为物相的内能, E 为静电场强度, D 为物相的内场电感应, V 为物相体积. 则在静电场作用下, 在玻璃中形成一个晶核而引起的静电自由能变化为^[12,13]:

$$\Delta G_E = -\frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)E^2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (2)$$

式中: ΔG_E 为静电自由能变化, ε_1 、 ε_2 分别为玻璃相和晶相的介电常数, r 为晶核半径.

因此玻璃在静电场作用下形成晶核时, 产生的自由能变化应包括系统体积自由能变化 ΔG_V 、界面自由能变化 ΔG_S 和静电自由能变化 ΔG_E :

$$\Delta G = V\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_E = \frac{4}{3}\pi r^3 [\Delta G_V - \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)E^2] + 4\pi r^2 \sigma \quad (3)$$

式中: σ 为晶核的界面能.

若要在玻璃中形成稳定的晶核, 由外界能量提供的起伏必须超过一定程度, 形成稳定晶核的临界半径 r^* 可以利用 $\frac{d\Delta G}{dr}=0$ 计算得到:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V - \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)E^2} = \frac{2\sigma}{|\Delta G_V| + \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)E^2} \quad (4)$$

则形成临界晶核 r^* 所需的成核活化能量 ΔG_{r^*} 为:

$$\Delta G_{r^*} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(|\Delta G_V| + \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)E^2)^2} \quad (5)$$

而玻璃中的临界晶核数则为:

$$n_{r^*} = n \exp[-\Delta G_{r^*}/kT] \quad (6)$$

在晶核的形成过程中, 核化速率 I 取决于临界晶核的数量 n_{r^*} 和粒子加到核胚上的速度 g :

$$g = \alpha v_0 \exp[\Delta G_a/kT] \quad (7)$$

$$I = n_{r^*} g = n \alpha v_0 \exp(-\Delta G_a/kT) \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3(|\Delta G_V| + \frac{1}{2}(\epsilon_2 - \epsilon_1)E^2)kT}\right] \quad (8)$$

式中: α 为常数, v_0 为原子振动频率, ΔG_a 为原子(离子)迁移到核胚界面所需的活化能。

当玻璃中形成稳定的晶核后, 在一定的条件下可按一定的速度生长成晶体颗粒。晶体的生长速度取决于粒子从玻璃相向晶核扩散和晶核上的粒子向玻璃相扩散的两者综合的结果。其中粒子从玻璃相向晶核扩散需克服活化能 ΔG_a 的阻碍, 其速度为:

$$\frac{dn_{g \rightarrow c}}{dt} = f S v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (9)$$

而晶核上粒子向玻璃相扩散时, 除了考虑活化能 ΔG_a 、体积自由焓变 ΔG_V 外, 还要考虑静电自由能的变化, 因此其速度为:

$$\frac{dn_{c \rightarrow g}}{dt} = f S v_0 \exp\left[-\frac{(\Delta G_a + V_C \Delta G_V + \frac{1}{2} V_C (\epsilon_2 - \epsilon_1) E^2)}{kT}\right] \quad (10)$$

因此晶体生长速度 U 为以上两者之差:

$$U = f S v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V_C (|\Delta G_V| + \frac{1}{2}(\epsilon_2 - \epsilon_1) E^2)}{kT}\right)\right] \quad (11)$$

式中: f 为附加因子, S 为晶体界面的原子数目, V_C 为晶粒体积。

3.2 利用辅助电场控制玻璃的核化与晶化过程

在传统的热处理法中, 热惯性与温度场波动等因素使得精确控制玻璃的核化与晶化过程较为困难, 尤其是较难获得理想的纳米晶玻璃材料。而辅助电场的可迅速加载和撤销、易控制等特点使得精确控制玻璃的核化与晶化过程成为可能。

通过玻璃核化与晶化机理的推导可以发现, 静电场对玻璃核化、析晶过程的影响与玻璃相、析晶相的介电常数有关。如果玻璃相的介电常数小于析出晶相, 即 $\epsilon_1 < \epsilon_2$, 则由式(4)、(8)、(11)分别可知, 在热处理过程中附加静电场后, 随着附加电场强度的增加, 临界晶核尺寸变小, 所需要克服的势垒降低, 核化和晶化速度均加快。说明当玻璃的介电常数小于析出晶相时, 辅助电场可对玻璃的核化与晶化起促进作用。

而如果玻璃相的介电常数要大于析出晶体, 即 $\epsilon_1 > \epsilon_2$, 则辅助电场对玻璃核化与晶化的作用正好相反。随着附加电场强度的增加, 临界晶核尺寸变大, 需要克服更大的势垒才能核化, 核化和晶化速度均减慢, 说明辅助静电场对玻璃核化与晶化起了抑制作用。

为了精确控制玻璃的核化与晶化速度, 以获得所需尺寸的纳米晶体, 可以利用热处理温度场与辅助电场相结合的手段来实现。

由式(8)和式(11)可知, 玻璃的核化、晶化速度与热处理温度的关系为指数关系, 因而温度变化对核化和晶化的影响相当大。故对于玻璃相介电常数小于析出晶相的玻璃材料来说, 如果热处理温度稍低于通常的核化温度区域, 温度场所提供的活化能量不足以使玻璃核化; 而此时如果通过辅助电场给予成核所需的剩余能量, 则玻璃即可在低于通常的核化

温度区域的情况下大量核化;而一旦成核的数量达到要求,即可迅速撤去辅助电场,此时的玻璃因单一的温度场无法提供足够的能量而无法继续核化,从而达到精确控制核化的目的。

同样,晶化过程中,若将热处理温度控制在稍低于析晶温度区域的条件下,此时只有通过辅助电场提供的附加能量才能维持足够的析晶速度,则电场可瞬时施加和撤销的特点为精确控制析晶过程提供了方便。因此利用温度场与辅助电场相结合的手段控制玻璃核化与晶化,可以解决单一温度场的热惯性和温度波动等局限性。

而对于玻璃相的介电常数大于析出晶相的玻璃材料来说,虽然辅助电场对玻璃的核化与晶化起抑制作用,但仍可用于控制玻璃的析晶。当玻璃的热处理温度处于核化和晶化温度区域时,玻璃可依赖单一温度场提供的能量来成核与析晶;一旦成核数量与晶体尺寸达到要求,则可立即加载辅助电场,利用提高成核势垒与降低晶化速度来迅速抑制核化与晶化过程,阻止晶体长大,抑制的效果远好于迅速降低热处理温度的传统方法。

3.3 辅助电场对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系统玻璃核化与析晶过程的影响

将 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 玻璃置于不同温度下热处理 2h, 结果发现原为无色透明的玻璃样品经 415°C 以下各温度点处理后外观上未发生任何变化, 而经 $420\sim 440^\circ\text{C}$ 之间的各温度点

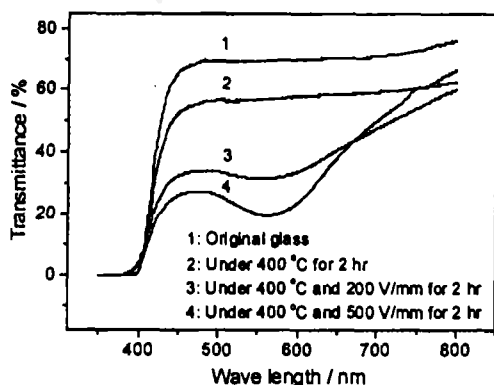


图 1 辅助电场对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 玻璃透过率的影响

Fig. 1 Effect of assistant electric field on the transmittance of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ glass

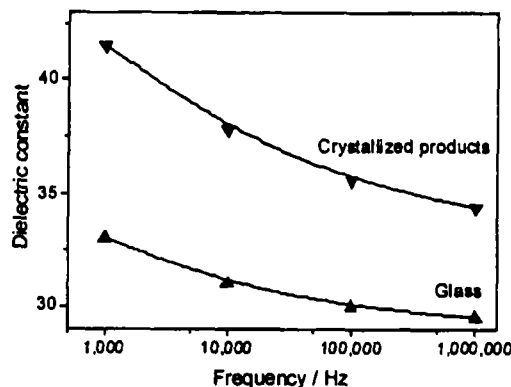


图 2 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 玻璃及其析晶产物的介电常数

Fig. 2 Dielectric constants of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ glass and its crystallized products

热处理的玻璃样品则变成浅紫色,说明在此温度范围处理的玻璃中已经形成尺寸很小的晶核。而加载静电场的玻璃样品在 400°C 及其以上各温度点热处理时则已呈浅紫色,说明静电场所提供的附加能量能促使玻璃提前核化。图 1 为辅助电场对玻璃光学透过性能的影响,从图中可以看出,在 400°C 热处理时,单纯的温度场下处理 2h 并未使玻璃试样的透过率产生明显变化;而分别加载 200 和 500 V/mm 的辅助电场后,玻璃在 550 nm 处出现特征吸收,随着辅助电场强度的增大,该特征吸收带愈加明显,说明辅助电场对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 系统玻璃核化、析晶过程的促进作用。图 2 显示了 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 玻璃在不同频率下的介电常数数据。从图中可以看出,玻璃析晶产物的介电常数明显高于玻璃,且随着电场频率的下降,两者的差距愈加明显。材料介电常数的增大成为辅助电场促进玻璃核化、析晶的推动力,这与辅助电场的作用机理相符。

在 420°C 以上各温度点热处理时,无论加载电场与否,玻璃样品均变色,但加载电场的

样品颜色较深, 进一步说明加载静电场可促进玻璃核化. 而对这些玻璃样品进行 DTA 分析表明, 在 420°C 以下各温度点热处理时, 电场加载与否对玻璃的转变温度 T_g 和第一析晶峰外延始点温度 T_{p1} (图 3)、以及第一、第二析晶峰的焓变 (图 4) 均没有明显的影响. 说明在核化温度附近, 静电场的诱导作用对玻璃基体的热性能的改变不大, 仅晶核形成温度稍有提前, 但尺寸没有长大. 利用静电场对碲铌基玻璃核化的促进作用, 若把玻璃置于稍低于玻璃核化温度的条件下, 玻璃将无法单靠温度场提供的推动力来达到足够的核化速度, 而必须利用辅助电场所提供的附加能量共同推动玻璃核化; 而一旦辅助电场撤销, 玻璃的核化速度将迅速减缓, 从而达到控制玻璃核化过程的目的.

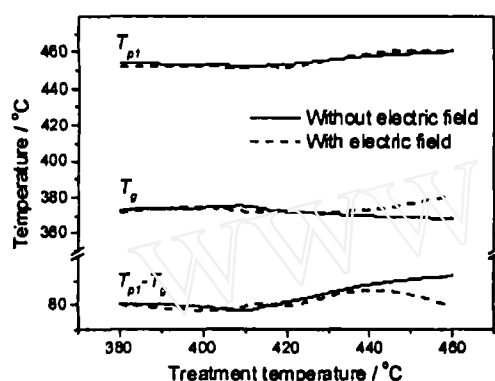


图 3 热处理温度对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 玻璃的 T_g 与 T_p 的影响
Fig. 3 Effect of treatment temperature on T_g and T_p of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ glass

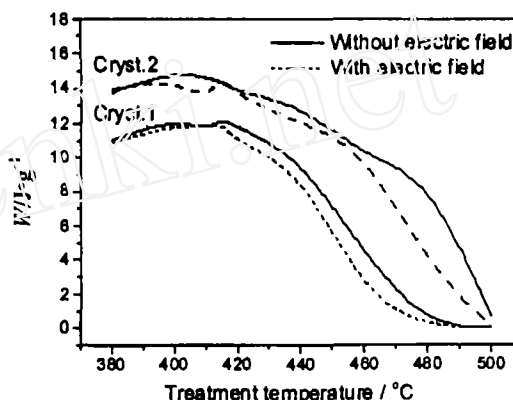


图 4 热处理温度对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 玻璃的析晶焓变的影响
Fig. 4 Effect of treatment temperature on crystallizing energy of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ glass

在玻璃的晶化过程中, 静电场的影响尤为明显. 由图 3 可见, 对于经 440°C 以上各温度点热处理的玻璃样品, 加载静电场样品的 T_g 要高于未加载电场的样品, 而反映玻璃成玻性能的 $T_p - T_g$ 值则明显变小, 说明静电场的加载提高了玻璃相的析晶倾向. 同时从图 4 可见, 加载静电场后两个析晶峰的焓值均小于未加载电场的样品, 说明碲铌基玻璃在加载静电场时已有更多的晶体析出, 导致在 DTA 分析时试样中可供析出的晶体量减少, 也证明了静电场对碲铌基玻璃析晶的促进作用. 因而若将玻璃置于较低的析晶速度区域内, 而通过辅助电场来提高析晶速度, 则一旦电场撤销, 晶体生长立即减缓, 从而达到了对晶体生长的控制.

4 结论

附加静电场会对玻璃的核化与晶化过程产生两种不同的影响. 本文推导了辅助电场与温度场共同作用对玻璃核化、析晶过程的影响机理, 当基玻璃的介电常数小于析出晶相的介电常数时, 静电场会对玻璃的成核与析晶起促进作用, 反之则起抑制作用. 因而在热处理过程中, 附加静电场可用来帮助精确控制晶体的成核和生长, 从而达到精确控制析出晶体尺寸的目的.

在 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 系统玻璃中, 静电场对玻璃的核化与晶化过程起促进作用. 辅助静电场可帮助玻璃在稍低于核化温度区域形成微小的晶核, 并因晶核的散射作用而引起玻

璃的颜色改变;静电场对 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ 系统玻璃中晶化过程的促进作用则相当明显。因此在稍低于玻璃的核化及晶化温度区域的温度下,利用辅助静电场有可能帮助准确控制晶体的成核与生长。

参考文献

- [1] Lin J, Huang W H, Sun Z R, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **336**: 189-194.
- [2] 林 健, 黄文岳. 材料导报, 2002, **16**(10): 16-18.
- [3] Takada T, Mackenzie J D, Yamane M, *et al.* *J. Mat. Sci.*, 1996, **31**: 423-430.
- [4] Chen H B, Xia H P, Zhou C S, *et al.* *Mat. Lett.*, 2001, **50**: 333-336.
- [5] 王德亮, 邵长明. 玻璃, 1999, **26**(4): 1-4.
- [6] Townsend P D, Hole D E. *Vacuum*, 2001, **63**: 641-647.
- [7] Gonna G, Keding R, Russel C. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **243**: 109-115.
- [8] Liu W, Gu X M, Liang K M. *Mat. Sci. & Eng.*, 1999, **A265**: 25-28.
- [9] 肖学山, 李维火, 董远达. 等. 上海大学学报(自然科学版), 2001, **7**(3): 235-238.
- [10] Shyu J J, Chen Y H. *J. Mat. Sci.*, 2004, **39**: 159-163.
- [11] Stratton J A. *Electromagnetic Theory*. New York: McGraw-Hill, 1941. 118-121.
- [12] 浙江大学, 武汉建筑材料工业学院, 上工学院等编. 硅酸盐物理化学, 第一版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 290-296.
- [13] Gu X M, Liu W, Liang K M. *Sci. & Eng.*, 2000, **A278**: 22-26.

Nucleation and Crystallization Mechanism of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ Glass under Auxiliary Electric Field

LIN Jian, HUANG Wen-Hai, LUO Li-Qing

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To control nucleation and crystallization of glass exactly is one of key steps for preparing nano-crystalline embedded glass. The auxiliary electric field, applied on the glass, which is in thermal treatment process, may accelerate nucleation and crystallization of glass when the dielectric coefficient of the glass is less than that of crystalline. On the contrary, the nucleation and crystallization of glass will be inhibited. The auxiliary electric field, whether it plays an accelerating or inhibiting effect on glass, can be used to control nucleation and crystallization exactly when preparing nano-crystalline embedded glass. The mechanism of effects of auxiliary electric field and temperature field on nucleation and crystallization of glass was deduced. Their effects on $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ glass were also studied in this paper. The results show that the electric field can aid the glass to nucleate in the temperature little lower than traditional nucleation region. The speed of crystallization can be accelerated under auxiliary electric field. The electric field can stimulate nucleation and crystallization of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-AgCl}$ glass under little below corresponding temperature, which can not provide with enough activation energy for nucleation and crystallization. The characteristic of very fast loading and unloading of auxiliary electric field will become a kind of “switch” to control the nucleation and crystallization of the glass. The “switch” will be used to control the growth of nano-crystallines in the glass accurately.

Key words tellurite glass; electric field; nucleation; crystallization