

Mg(PO₃)₂-BaF₂-AlF₃系统玻璃 的振动谱研究

陈滨江 米庆洲 王世焯

摘要: 应用红外及拉曼光谱研究了Mg(PO₃)₂-BaF₂-AlF₃系统氟磷玻璃的结构特征。证实了双键氧(P=O)及由Al(O.F)₄四面体和P(O.F)₄四面体所混合构成的网络结构存在于玻璃之中。在拉曼光谱中, ν_{Ba-F} 、 ν_{Mg-F} 和 ν_{Al-F} 振动吸收峰分别出现在480—510cm⁻¹、530—550cm⁻¹和580cm⁻¹处。根据红外及拉曼光谱的结果得出: 随系统中氟化物含量的增加, 玻璃结构逐渐由聚磷酸盐转变为焦磷酸盐和一氟正磷酸盐混合物, 同时双键氧(P=O)消失。

一、引言

氟磷玻璃以其良好的光学特性如: 宽光谱透过范围, 高阿贝值, 折射率变化范围大, 低或负的折射率温度系数及低的非线性折射率等^[1], 近年来受到越来越多的研究者的关注。由于具有特殊色散特性, 氟磷玻璃可作为光学系统中良好的消除宽光谱范围内剩余色差的光学材料。由于具有低的非线性折射率, 氟磷玻璃又是高功率激光系统中正在发展的激光工作物质的基质玻璃^[2]。但迄今为止, 有关氟磷玻璃结构方面的研究还不十分深入, 有关Mg(PO₃)₂-BaF₂-AlF₃系统玻璃结构方面的研究还未见报导。本工作旨在应用红外及拉曼光谱研究在不同组成下该系统玻璃结构的变化规律。

二、实验

以化学纯Mg(H₂PO₄)₂、AlF₃、3 $\frac{1}{2}$ H₂O和BaF₂为原料, 按100g玻璃配取原料, 所选取样品的目标成份为(1-x-y)Mg(PO₃)₂-xBaF₂-yAlF₃ (详见表1)。原料混合均匀后放入100ml铂坩锅中于1100—1400℃条件下熔制, 然后将玻璃液浇注在长方形钢板模上, 待玻璃液固化后立即放入马福炉中退火, 退火温度为400℃。

表1 本工作所选取的玻璃组成

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-x-y	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.7	0.6	0.5	0.45	0.4
y	0	0	0	0	0	0.1	0.2	0.3	0.35	0.4

红外光谱采用KBr压片法在Perkin-Elmer783型双光束红外光谱仪上进行测量, 扫描时间6分钟, 扫描范围200—4000cm⁻¹。

拉曼光谱采用JY—T800型激光拉曼光谱仪测量。光源为Ar⁺离子激光光源，输出波长为5145 Å，应用90°散射方式，激发功率48mW，狭缝宽度1000μm，扫描速度100cm⁻¹/min。

三、结果与讨论

图1为1号玻璃样品及热处理后多晶态的红外光谱图。图中的晶态谱是一个典型的环状偏磷酸盐和链状聚磷酸盐混合晶体的谱图^[3-4]，其各特征吸收峰峰位、振动模式及所属集团间的对应关系如下：

峰位 (以波数cm ⁻¹ 表示)	振动模式,	所属集团
1338	$\nu_p, P=O$	
1325 1293	$\nu_{as} PO_2$	偏磷酸盐、聚磷酸盐
1180	$\nu_{as} PO_3$	端点单元
1125 1110	$\nu_s PO_2$	偏磷酸盐、聚磷酸盐
1050 940	$\nu_{as} P-O-P$	偏磷酸盐、聚磷酸盐
746 720	$\nu_s P-O-P$	偏磷酸盐、聚磷酸盐

图1中玻璃态谱图与晶态谱图符合得很好。玻璃态谱图中的1290cm⁻¹峰与晶态的1338cm⁻¹、1325cm⁻¹、1293cm⁻¹三峰相对应，1080cm⁻¹宽峰是由 $\nu_{as} PO_3$ 、 $\nu_s PO_2$ 和 $\nu_{as} P-O-P$ 环等吸收峰所组成，910cm⁻¹峰为 $\nu_{as} P-O-P$ 链间振动吸收峰，770cm⁻¹和730cm⁻¹分别为环状和链状 $\nu_s P-O-P$ 振动吸收峰。从图中可以看出，玻璃态谱图中 $\nu_{as} PO_3$ 峰较相应晶态峰(1180cm⁻¹)强，说明玻璃态中端点结构(-PO₃)较晶态多。玻璃态的 $\nu_{as} P-O-P$ 环间振动吸收峰较相应晶态峰(1050cm⁻¹)弱，而 $\nu_{as} P-O-P$ 链间振动吸收峰(910cm⁻¹)则较晶态(940cm⁻¹)强，说明玻璃中以链状结构为主，P—O链较短。由此可以得出结论：1号玻璃样品是由链状聚磷酸盐所组成，结构中只存在少量的环状偏磷酸盐结构。

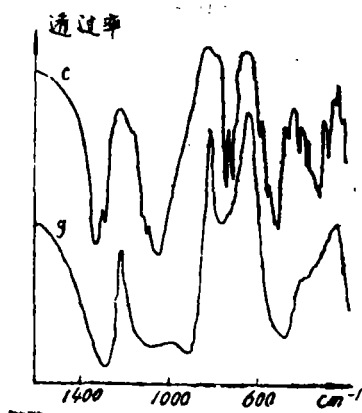


图1 1号样品及其热处理后多晶态IR谱图
g—玻璃 c—晶态

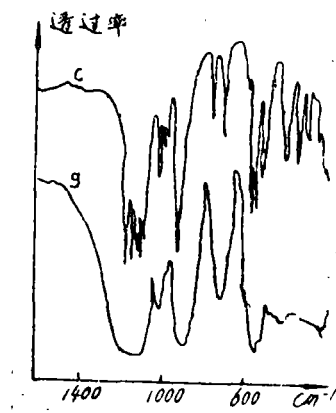


图2 5号样品及其热处理后多晶态IR谱图
g—玻璃 c—晶态

图2为5号玻璃样品及其热处理后多晶产物的红外光谱图。图中的晶态谱图为焦磷酸盐和一氟正磷酸盐混合晶体的谱图^[2-4]。各峰的对对应关系为：

1183、1146、1123、1096cm⁻¹、 $\nu_{as} PO_3$ ；930cm⁻¹ $\nu_{as} P-O-P$ ；
1040、1018、1000、cm⁻¹ $\nu_s PO_3$ ；783、733cm⁻¹ $\nu_s P-O-P$ 。

图中玻璃态谱图与晶态谱图符合得相当好。可以断定，5号样品也是由焦磷酸盐和—氟正磷酸盐结构混合构成。各峰的对应关系为：

1140 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$; 890 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{P—O—P}$;
1015 cm^{-1} $\nu_s\text{PO}_3$; 730 cm^{-1} $\nu_s\text{P—O—P}$ 。

图3为1—10号玻璃样品的红外光谱图。在图3左中，随 BaF_2 含量增加 (x 值增大)，1290—1260 cm^{-1} ($\nu_s = \text{O}$ 和 $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$) 振动吸收峰逐渐变弱，同时其频率逐渐降低，最后消失。而 $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$ (1140—1170 cm^{-1}) 和 $\nu_s\text{PO}_3$ (1020附近) 两吸收峰的强度则逐渐增强。说明随 BaF_2 含量的增加磷氧链发生断裂， PO_2 单元含量减少，而 PO_3 单元含量增加。随 x 值的增大， $\nu_s\text{P—O—P}$ 环 (770 cm^{-1}) 峰逐渐消失，这是由于环状结构消失所致。另外900 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{P—O—P}$) 和730 cm^{-1} ($\nu_s\text{P—O—P}$) 两吸收峰均逐渐变弱，说明玻璃中 P—O—P 结构单元减少，即 P—O 链变短。由图3左可以得出，玻璃结构随 BaF_2 含量的增加逐渐由聚磷酸盐转变为焦磷酸盐和—氟正磷酸盐的混合结构。

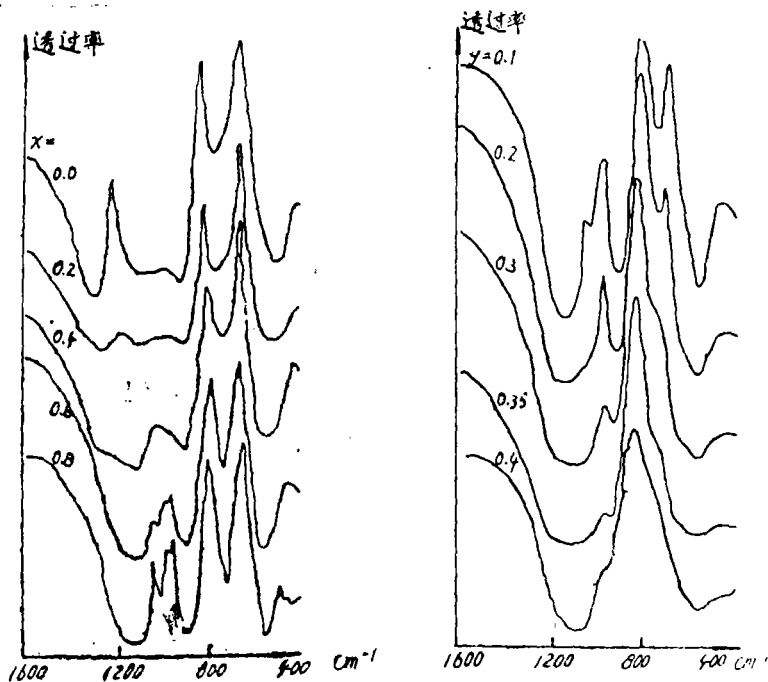


图3 (1-x-y) $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2-x\text{BaF}_2-y\text{AlF}_3$ 系统玻璃的IR谱图
其中：(左) $y=0$ 。 (右) $x+y=0.8$ 。

在图3右中，随 AlF_3 含量的增加 (y 值增大)，在610—630 cm^{-1} 处出现了一个肩峰，这是由 $\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4$ 的振动所引起的，说明部分 Al 原子以四配位状态参加玻璃网络^[5]。同时，1030—1060 cm^{-1} 吸收带的强度迅速增加，这个吸收带的频率比孤立 PO_3^{3-} 振动吸收峰稍高些^[13]，但又低于 PO_3 的振动吸收峰，可以被认为是与 $\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4$ 四面体相间连接的 $\text{P}(\text{O}, \text{F})_4$ 四面体的伸缩振动吸收峰^[5,6]。这证明，由于 Al 的加入玻璃中形成了类似于 SiO_2 的 $\text{AlP}(\text{O}, \text{F})_4$ 三维网络结构。

拉曼光谱 (见图4) 与红外光谱符合得十分好。其各峰峰位，振动模式和所属结构单元之间的对应关系见表2。

在图4左中, 随 x 值增大, A 、 B 两峰逐渐减弱, 最后消失, C 、 D 两峰强度则逐渐增加, 所有四个峰频率均逐渐降低。这符合了随 BaF_2 的加入, $P-O$ 键断裂, $P-O$ 键变短, 网络解聚, 磷氧键的键强减弱, 玻璃结构逐渐由聚磷酸盐转变为焦磷酸盐和一氟正磷酸盐混合体的结果。另一方面, F 峰的峰强逐渐减弱, 而频率则逐渐增高。这可被解释为 $P-O-P$ 结构单元减少, 而 $P-O-P$ 键间夹角减小^[4]。

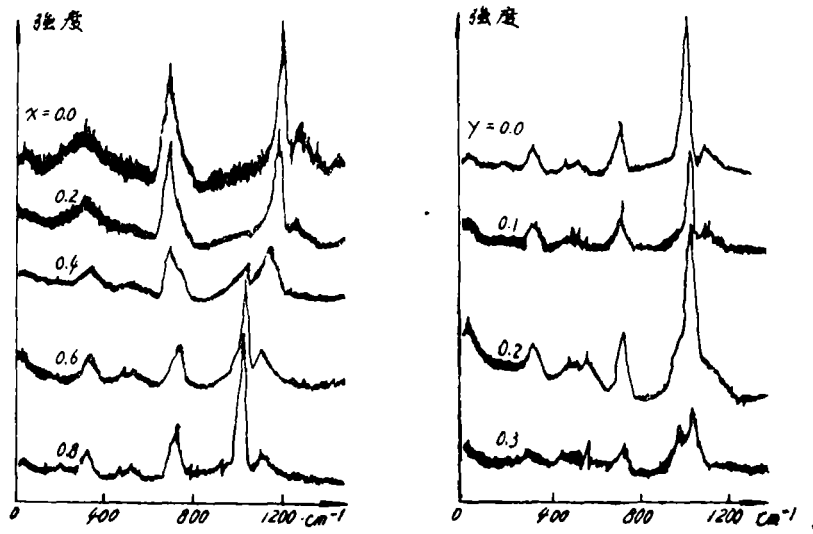


图4 $(1-x-y)Mg(PO_3)_2-xBaF_2-yAlF_3$ 系统玻璃的拉曼光谱图
其中: (左) $y=0$ (右) $x+y=0.8$ 。

在图4右中, 随 y 值增大出现了 E 、 G 两个新峰。 G 峰为 $Al(O,F)_4$ 或 $Al(O,F)_6$ 中 $Al-F$ 键的伸缩振动吸收峰。 E 峰为 $AlP(O,F)_4$ 三维网络中的 $P(O,F)_4$ 单元的伸缩振动吸收峰。在 $480-550cm^{-1}$ 区域内出现了两个小峰, 这是由于 $Mg-F$ 及 $Ba-F$ 键的伸缩振动吸收引起的。图中还可看出随 y 值的增大, 所有吸收峰均移向高频, 说明加入 Al 原子使得网络间键强增强, 网络强度增加。

表2 Raman谱中各峰峰位、振动模式和相应结构单元的对应关系

编号	峰位 (cm^{-1})	振动模式	相应结构单元	参考文献
A	1280	$\nu_{as} PO_2$	聚磷酸盐	7.8.
B	1150-1210	$\nu_s PO_2$		
C	1110-1120	$\nu_{as} PO_3$	焦及一氟正磷酸盐	4.9.10
D	1030-1060	$\nu_s PO_3$		
E	990-1000	$\nu P(O,F)_4$	PO_2F_2 、 POF_3	9.11
F	700-750	$\nu_s P-O-P$	磷氧链	8.9.
G	580	$\nu Al-F$	$Al(O,F)_4$ 、 $Al(O,F)_6$	12.
H	530-550	$\nu Mg-F$	MgF_2	
I	480-510	$\nu Ba-F$	BaF_2	
J	330-350	$\delta P-O$		10

四、结 论

Mg(PO₃)₂-BaF₂-AlF₃系统氟磷玻璃基本保持了磷酸盐玻璃的结构特征。在高磷区,玻璃主要由聚磷酸盐结构组成,且存在磷氧双键(P=O)。随BaF₂的加入P=O消失,玻璃结构由聚磷酸盐结构逐渐转变为焦磷酸盐和氟正磷酸盐的混合结构。当玻璃中引入AlF₃后,部分Al原子以四配位状态参加网络,形成了AlP(O,F)₄三维网络结构。

参 考 文 献

- [1] B.Kumar, R.Harris, Phys.Chem.Glasses, 25(1984)155.
- [2] Gan Fuxi et al, J.Non-cryst.Solids, 52(1982)263.
- [3] D.E.C.Corbridge, E.J.Lowe, J.Chem.Soc, (1954)493.
- [4] D.E.C.Corbridge, Topics in Phosphorus Chemistry, 6, 237.
- [5] M.Sammet, R.Bruckner, XIV Intl Congr on Glass, (1986)102.
- [6] John R.Van Wazer, Phosphorus and Its Compounds, .1, Interscience Publishers, INC., New York (1958)76.
- [7] C.Garrigou-Ingrange, Proceedings of the Eighth International Conference on Raman Spectroscopy (1982)551.
- [8] Gan Fuxi et al, J.Non-cryst Solids, 52(1982)203.
- [9] J.J.Videau, J.Portier, J.Non-cryst Solids 48(1982)385.
- [10] F.L.Galeener, J.C.Mikkelsen, Solid State Comun, .30, 505.
- [11] A.Bertoluzza et al, Ban.J.Spectrosc, 27(6), (1982)171.
- [12] Chen Haiyan, Gan Fuxi, J.Chinese Silicate Soc, 14(1) (1986)123.
- [13] C.Nelson, D.R.Tallant, Phys.Chem.Glasses, 26(4) (1985)119.

An Investigation of Glass Structures of the $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$ by Vibrational Spectroscopy

Chen Binjiang Mi Qingzhou Wang Shizhuo

Abstract

Glass structures of the $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3$ fluorophosphate glasses has been investigated by infrared and Raman spectroscopy. The experimental data have provided evidences for the existence of double bonded oxygen ($\text{P}=\text{O}$) and mixed network of $\text{Al}(\text{O}, \text{F})_4$ and $\text{P}(\text{O}, \text{F})_4$ tetrahedra. The $\nu_{\text{Ba-F}}$, $\nu_{\text{Mg-F}}$ and $\nu_{\text{Al-F}}$ vibrations occur at $480\text{-}510\text{cm}^{-1}$, $530\text{-}550\text{cm}^{-1}$ and 580cm^{-1} respectively in Raman spectra. Changes in both IR and Raman spectra show that with increasing of fluoride content the glass structure changes gradually from poly-phosphate to pyrophosphate and monofluorophosphate mixture, and $\text{P}=\text{O}$ bond vanishes simultaneously.