

含铌无机玻璃的振动光谱

张勤 王中才 王世焯

摘要 依据红外、可见和喇曼等光谱论述了氧化铌引入硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐玻璃时,各系统玻璃的结构及其变化规律。

一、前言

在新品种光学玻璃研制中,基础系统的选择越来越引起人们的注意。但迄今含铌无机玻璃系统的研究工作,文献报导很少。尤其是 Nb^{6+} 离子在无机玻璃中配位状态和化学键特征,目前尚无统一的结论。由于含铌无机玻璃具有低阿贝数、低密度等一系列的特殊性质,因此研究含铌无机玻璃光谱与结构特征关系有一定的实用价值和理论意义。

我们从获得的轻质、高透过和低阿贝数的含铌硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐玻璃入手,系统地研究了 $x\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (60-x)(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 35\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$ 等系列玻璃的光谱,为深入了解 Nb_2O_5 在玻璃中的结构特点及发展新品种光学玻璃提供了科学依据。

二、实验工作

1. 玻璃的熔制

熔制的玻璃系统为 $x\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (60-x)(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 35\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$, 原料使用分析纯的化学试剂,氧化物由 SiO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 H_3BO_3 、 H_3PO_4 和 K_2CO_3 引入每次用万分之一天平配制玻璃料200g,用100ml 铂锅在电炉中熔制,熔化温度为 $1100^\circ\text{C} \sim 1380^\circ\text{C}$ 。熔融的玻璃液充分搅拌后,浇注到预热好的铁模中成型并立即进行退火,退火时间约为14小时,玻璃冷却后加工成所需的测试样品。

2. 样品的制备与测试

试样的光学常数是用精度为 2×10^{-5} 的 V 棱镜折光仪测定,密度用排液失重法测定,精度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ 。光谱透过率样品规格为 $30 \times 30 \times 2 \text{mm}^3$,两透光大面抛光。光谱透过率由 HITACHI-340 分光光度计测定,测定波长范围为 $(200 \sim 2000) \text{nm}$,扫描时间10分钟。

Raman 光谱曲线由 T-800 激光喇曼光谱仪测定,分辨率为 0.25cm^{-1} ,波长精度 $\pm 0.2 \text{cm}^{-1}$,扫描速度为 15cm/min 光谱范围为 $20 \text{cm}^{-1} \sim 1000 \text{cm}^{-1}$,计数器灵敏度为 10^6 计数/s。

红外吸收光谱采用 KBr 压片法在 Perkin-Elmer-400 型红外分光光度计上测定。吸收峰频率误差小于 10cm^{-1} 。

三、实验结果

测定了三个系统的玻璃的折射率。阿贝数和密度数据。列于表1(A-C)中。

表1 (A) $x\text{Nb} \cdot (60-x)\text{Si} \cdot 35\text{K} \cdot 5\text{Ti}$ 系统性质

序号	x 值	N_D	v_D	$d(\text{g}/\text{cm}^3)$
S_1	5	1.5816	42.9	2.761
S_2	10	1.6178	37.9	2.875
S_3	15	1.6653	33.0	2.248
S_4	20	1.7120	28.4	3.493
S_5	25	1.7551	26.8	3.607
S_6	30	1.7780	25.8	3.649

表1 (B) $x\text{Nb} \cdot (60-x)\text{Si} \cdot 35\text{K} \cdot 5\text{Ti}$ 系统性质

序号	x 值	N_D	v_D	$d(\text{g}/\text{cm}^2)$
B_1	5	1.5752	43.7	2.693
B_2	10	1.6157	38.6	2.786
B_3	15	1.6614	33.9	3.093
B_4	20	1.7094	29.7	3.383
B_5	25	1.7501	27.4	3.692
B_6	30	1.7815	26.4	3.634

表1 (C) $x\text{Nb} \cdot (60-x)\text{P} \cdot 35\text{K} \cdot 5\text{Ti}$ 系统性质

序号	x 值	N_D	v_D	$d(\text{g}/\text{cm}^3)$
P_1	5	1.5849	41.3	2.647
P_2	10	1.6253	37.5	2.754
P_3	15	1.6796	34.1	2.863
P_4	20	1.7072	30.4	2.969
P_5	25	1.7239	27.9	3.104
P_6	30	1.7533	26.1	3.213

玻璃的 N_D 和 v 值随 Nb_2O_5 含量变化规律如图1。

由图1 (a) 可以看出, 在 Nb-Si-K-Ti 系统中, 随 Nb_2O_5 含量的增加, 其 N_D 值增加而 v 值减小。当 Nb/Si 值小于1时, N_D 值随 Nb_2O_5 含量的增加呈线性增加, 当比值大于1后, N_D 值增加较为平缓而且不呈线性。

图1 (b) 给出了 Nb-B-K-Ti 系统 N_D 、

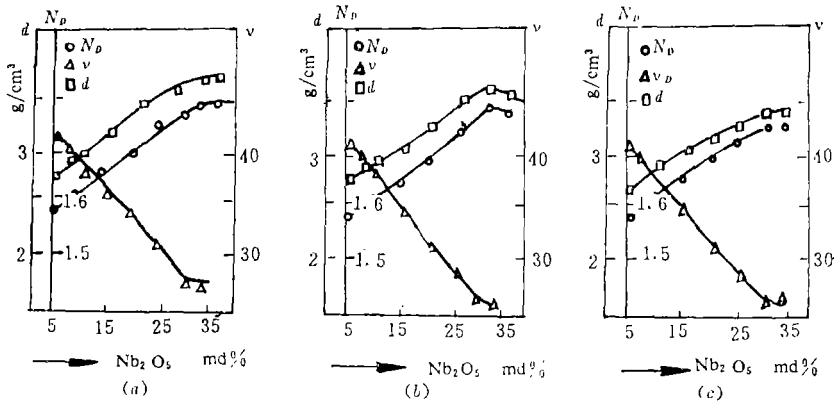


图1 三个系统的性质曲线

(a)-铌硅; (b)-铌硼; (c)-铌磷

v 值及 d 值的变化曲线, 当 Nb/B 值接近1时, N_D 和 d 值呈极大值, v 值呈极小值。当 Nb/B 值大于1时, N_D 、 d 和 v 值变化较为平缓。

在 Nb-P-K-Ti 系统中, N_D 、 d 、和 v 值的变化规律见图1 (c)。由图可以看出, 当 Nb/P 比值为1时, 三种性质的变化规律与铌硅、铌硼酸盐玻璃结果相似。

玻璃的Raman光谱图2 (a) — (c)中, 铌硅系统玻璃的波峰出现在 940cm^{-1} 、 865cm^{-1} 、 480cm^{-1} 和 219cm^{-1} 处, 而 650cm^{-1} 、 690cm^{-1} 和 770cm^{-1} 处有重迭峰, 随 Nb_2O_5 含量的增加, 690cm^{-1} 峰变强而 860cm^{-1} 峰减弱; 在铌硼系统中, 1230cm^{-1} 、 $(760\sim 800)\text{cm}^{-1}$ 有强峰, 430cm^{-1} 、 690cm^{-1} 、 $(860\sim 900)\text{cm}^{-1}$ 处, 也有显峰; 铌磷系统玻璃在 $(1080\sim 1060)\text{cm}^{-1}$ 、 905cm^{-1} 、 770cm^{-1} 、 690cm^{-1} 、 650cm^{-1} 处有散射峰, 随 Nb_2O_5 含量的增加, 690cm^{-1} 峰减弱而 905cm^{-1} 峰增加。

图3 (a) — (c) 给出了玻璃的红外光谱, 在铌硅系统玻璃的吸收曲线中, $(670\sim$

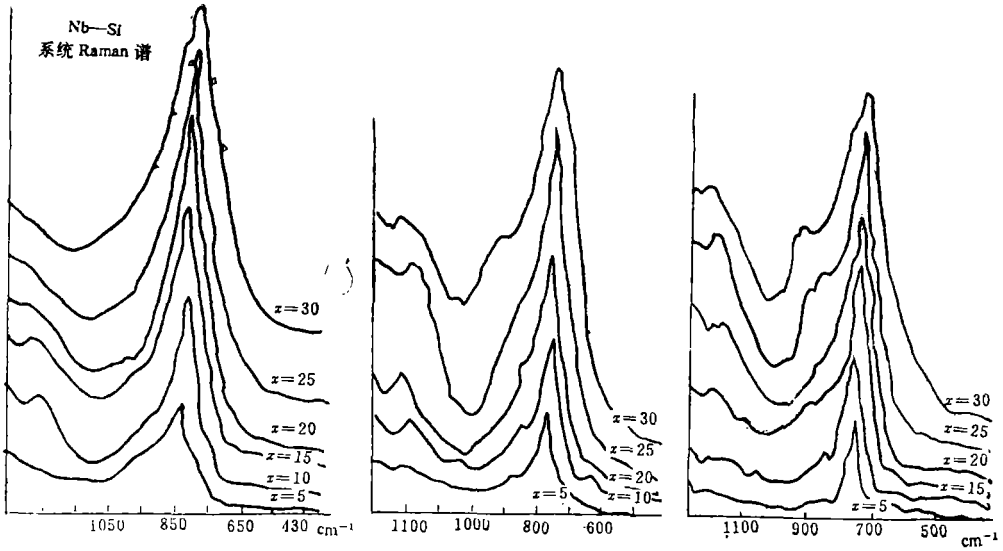


图2 各系统玻璃的Raman光谱
(a)-Nb-Si; (b)-Nb-B; (c)-Nb-P

690 cm^{-1} 、(460~430) cm^{-1} 、910 cm^{-1} 、1030 cm^{-1} 处有吸收峰。当 Nb_2O_5 含量增加时,其(690~670) cm^{-1} 峰增强而910 cm^{-1} 处减弱,在铌硼系统中,1130 cm^{-1} 、1080 cm^{-1} 、910 cm^{-1}

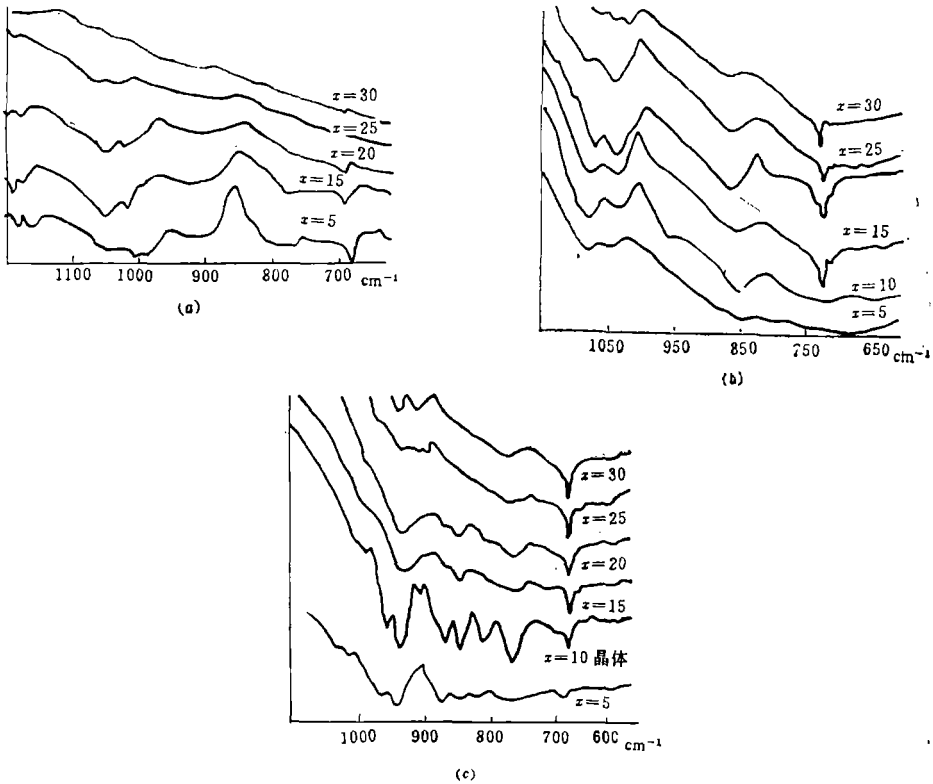


图3 各系统玻璃的红外光谱
(a)-Nb-Si; (b)-Nb-B; (c)-Nb-P

(690~630) cm^{-1} 、510 cm^{-1} 、470 cm^{-1} 处有明显吸收峰, 且 380 cm^{-1} 、690 cm^{-1} 峰随 Nb_2O_5 增加而增强, 430 cm^{-1} 峰则减弱; 在铌磷系统中, 690 cm^{-1} 、(650~635) cm^{-1} 、525 cm^{-1} 、430 cm^{-1} 、350 cm^{-1} 等处有显峰。随 Nb_2O_5 含量的增加, (1080~1060) cm^{-1} 峰减弱, 而 430 cm^{-1} 、650 cm^{-1} 峰增强。

四、结 果 讨 论

1. 结构与光谱

许多学者都证实了 Nb_2O_5 能以 $[\text{NbO}_6]$ 形式进入玻璃结构网络中^[1-3]。我们根据实验所得到的振动光谱, 认为 Nb_2O_5 在无机玻璃中存在着 $[\text{NbO}_4]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 两种配位状态。

红外吸收光谱带的强度反比于振子偶极矩速率改变的平方, 故有

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}} \quad (1)$$

(1) 式中, k 为力常数

$$k = aN \left(\frac{x_A \cdot x_B}{d^2} \right)^{3/4} + b \quad (2)$$

上两式中 m_A 、 m_B 为两原子的质量, x_A 、 x_B 为 A、B 两原子的电负性, d 为两原子核间距, a 、 b 为经验常数。在考虑氧原子和铌原子间的键力时, 除了两原子质量影响化合键的振动频率外, 其余的影响因素都包含在力常数中。组成玻璃结构网络的配位多面体中, 原子间的位移引起的原子键数目的增加, 一般认为:

$$k_{\text{单键}} \quad 4 \sim 6 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$k_{\text{双键}} \quad 6 \sim 8 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$k_{\text{三键}} \quad 8 \sim 12 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$$

我们用已知的 Si—O、B—O、P—O、P=O 键的振动光谱频率, 选择合适 k 值, 定出了 (2) 式中 $a = 1.67$, $b = 0.3$, 进而确定了红外吸收曲线上 910 cm^{-1} 为 Nb=O—Si 键吸收峰, 690 cm^{-1} 为 Nb—O—Nb 键振动吸收峰。

在铌硅系统中, 引入 Nb_2O_5 后, 结构中 $[\text{NbO}_6]$ 大部份与 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连接, 红外光谱中 760 cm^{-1} 峰应为共顶点的 $[\text{NbO}_6]$ 中的 O—Nb—O 键伸缩所致, 而 850 cm^{-1} 、520 cm^{-1} 归结为 $[\text{NbO}_6]$ 和 $[\text{NbO}_4]$ 与其他结构单元形成新化学键所致。同时由于玻璃中有双键存在, 使结构的极化率上升。

在铌硼系统中增加 Nb_2O_5 时, 硼主要以 $[\text{BO}_4]$ 形式存在于结构中。从获得的红外和 Raman 谱图分析, 可以得出铌氧多面体与 $[\text{BO}_4]$ 多为顶角相连接结构。红外吸收谱中 1130 cm^{-1} 、1080 cm^{-1} 峰为 $[\text{BO}_4]$ 的 B—O 键的振动所致, 随铌含量增加, Nb=O 双键增多。Raman 谱中 640 cm^{-1} 、770 cm^{-1} 峰增强而 430 cm^{-1} 、380 cm^{-1} 峰减弱说明了 $[\text{BO}_4]$ 由于 Nb=O 双键增多而减少。这种多面体形成了环状网络结构, 这解释了当引入了大原子量的铌时玻璃密度并不高的原因。

在铌磷系统玻璃中, P_2O_5 本身有双键。随 Nb_2O_5 引入量的增加, 其双键氧更多, 故结构网络的松散程度加大。Raman 光谱中 650 cm^{-1} 、770 cm^{-1} 峰增强展宽说明了 Nb=O 双键数有所增加。同时, 红外谱中 1080 cm^{-1} 峰减弱而 690 cm^{-1} 、380 cm^{-1} 峰增强, 说明了 Nb_2O_5 引入量增加后 $[\text{NbO}_6]$ 增加。

2. 结构与性质

在铌硅玻璃中增加 Nb_2O_5 时, 由于铌原子的高极化率, 使玻璃的色散较大。组成中 $[NbO_6]$ 与 $[NbO_4]$ 的产生, 使极化率上升, 折射率和色散线性增加。但由于玻璃网络的克分子体积较大, 多面体间产生了较大空隙, 使密度增加不大。当 Nb/Si 大于 1 时, $[NbO_4]$ 随 Nb_2O_5 的增加不明显, 而 $[NbO_6]$ 与 $[SiO_4]$ 的连接方式和阳离子的充填趋于一定的准稳定状态, 玻璃的极化程度趋于平衡而使性质出现拐点; Nb_2O_5 引入组成中后, 双键的 $Nb=O$ 使体系极化率上升, 导致结构网络的电子能级产生变化, 使氧离子向铌离子变形倾向大, 玻璃本征吸收移向长波。

在铌硼体系中, 铌氧多面体与 $[BO_4]$ 顶角相连, 使结构网络空隙大。这种松散而高极化的结构, 使玻璃的折射率上升不快, 而色散增加很快, 故阿贝数值很低, 且随 Nb_2O_5 的增加, $[BO_4]$ 逐渐转向 $[BO_3]$ 。这是由于场强大的铌氧多面体较多, 限制了硼离子获取“激离氧”。当 Nb/B 大于 1 时, 体系性质出现极值; 当 Nb_2O_5 含量较低时, $B-O-Nb$ 键强相对较强, 截止波长向长波移动较慢。当 Nb/B 大于 1 时, $[BO_3]$ 增多, 高色散的 Nb_2O_5 也增多, 这使得键强相对较弱, 玻璃基质中的电子跃迁几率大, 截止波长向长波移动加快。

在铌磷体系中随 Nb_2O_5 含量的增加, 玻璃中双键成份增加, 体系的极化率更大, 因此与前两个体系相比, 阿贝数变得更低, 同时截止波长向长波移动的较快。当 Nb/P 比值为 1 时, 玻璃的折射率, 密度出现极值。我们认为是 BO_5 与 Nb_2O_5 配位多面体间出现了一定量的 $P-O-Nb$ 不对称结合键, 增强了结构网络的骨架键强所致。

五、结 论

1. 含铌无机玻璃中引入 Nb_2O_5 后, 在铌硅、铌硼和铌磷酸盐玻璃结构中存在铌氧双键 $Nb=O$ 结构特征振动光谱, 证实了有铌氧四面体结构单元 $[NbO_4]$ 生成。

2. 在各系统玻璃中分别获得了 $Nb-O-Si$ 、 $Nb-O-B$ 和 $Nb-O-P$ 新化学键的特征振动光谱, 表明铌氧多面体 $[NbO_6]$ 和 $[NbO_4]$ 与硅氧、硼氧和磷氧多面体已构成玻璃网络结构。

3. 各系统玻璃具有相对低的比重和低阿贝数, 这进一步证实了含铌无机玻璃具有较松散的结构特征。

4. 三个系统的光学性质变化范围广, 本工作结果对研究光学玻璃新品种具有指导作用, 有很好的实用价值。

参 考 文 献

- [1] P.T.Sarjeant, R.Roy; J.Am.Ceram.Soc., 50 [10] 1967
- [2] G.T.Retrovski et al.; J.Glass Phys.and Chem., 1959.5
- [3] Gan Fuxi et al.; J.Non-Cryst.Solids; 52 203 1982
- [4] I.Wong, C.A.Angall; App.Seactres Rev., 4 155
- [5] Wang Zhongcai; The Second International conference, U.S.A.TN.80 (1986) 160~

Vibrational Spectra of Glasses Containing Inorganic Nb_2O_5

Zhang Qin, Wang Zhongcai and Wang Shizhuo

Abstract

On the basis of measuring infrared, visible and Raman spectra, this paper discussed the change rules of the structure and its properties of glasses of the silicate, borate and phosphate with composition of Nb_2O_5 added.