

亚碲酸铅玻璃微结构的 Raman 光谱研究

黄 丽, 尤静林*, 陈 辉, 蒋国昌

上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072

摘 要 测定了亚碲酸铅玻璃的常温及高温 Raman 光谱。实验表明随着 PbO 浓度增大, 亚碲酸盐玻璃中的四配位与三配位结构单元之间存在转化关系, 体系总体非桥氧数增加。当加入的 PbO 摩尔浓度增大至 50 % 后, 四配位结构单元密度相对较少, 这时玻璃结构中主要以三配位结构单元形式存在。同时还测定了 40PbO · 60TeO₂ 玻璃的升温 Raman 光谱, 观察到四配位结构单元桥氧、四配位结构单元非桥氧以及三配位结构单元非桥氧对称伸缩振动的谱峰由于温度升高引起的结晶化过程导致向高频移动, 谱峰变得尖锐, 强度增大。熔点后, Raman 光谱出现展宽效应, 强度降低。在玻璃处于熔化状态下, 四配位中的微结构单元会进一步向三配位转化, 熔体内部微结构单元含量会相对平衡。

关键词 亚碲酸盐玻璃; Raman 光谱; 微结构单元

中图分类号: TB303

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2008)07-1564-05

引 言

亚碲酸盐玻璃具有高折射率、高绝缘常数以及较宽的红外透射范围等许多优良的光学性质, 近几十年来一直是研究的热点^[1]。尤其是在作为宽带放大器用掺 Er³⁺, Tm³⁺ 等稀土离子基质材料的应用, 目前已成为光通信领域中宽带玻璃主动光纤研究的重要组成部分^[2-4]。

图 1 列出了亚碲酸盐玻璃中可能存在的结构单元, 采用 T_m (Ternary, 代表三配位结构)、Q_n (Quadrant, 代表四配位结构) 来描述, 其中 *m*, *n* 均表示中心碲原子连接的桥氧数。由于三配位结构中含有碲氧双键, 所以 *m* ≤ 2, 而 *n* ≤ 4。亚碲酸盐玻璃的结构较为复杂, 长期以来对其微结构与光谱特征的关联研究较少。有学者认为亚碲酸盐玻璃中主要以 TeO₄ 双三角锥体 (trigonal bipyramids, tbp) (图 1a)、TeO₃₊₁ 配位多面体^[5]和 TeO₃ 三角锥体 (trigonal pyramids, tp) (图 1f) 形式存在^[6-8]。TeO₄ 结构单元中, 碲原子自身带有一对孤对电子, 还有两个氧原子 O_{eq} 在赤道位置, 另外两个氧原子在 O_{ax} 轴向位置。TeO₃ 中的 3 个氧原子分别占据着四面体结构中的 3 个顶角, 形成三角锥体结构。

Bürger 等^[9]研究了 ZnO-TeO₂ 玻璃体系的结构和性质, 认为亚碲酸锌玻璃是由无序的 TeO₄, TeO₃₊₁, TeO₃ 结构单元组成, 其中 TeO₃₊₁ 结构单元含量主要取决于 ZnO 的浓度。Himei 等^[10]阐述了二元亚碲酸盐玻璃中随着金属氧化物的

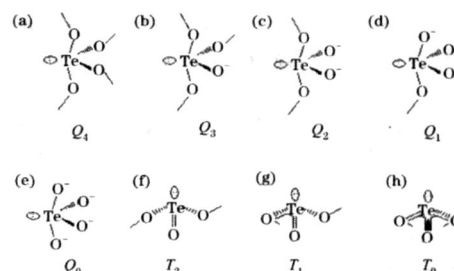


Fig 1 Probable basic tellurite structure units in tellurite solids

加入, TeO₄ 中的桥氧会转变成具有非桥氧的结构单元 O_{3/2} Te-O⁻ (见图 1b)和 O_{2/2} Te=O (见图 1f), 而 O_{3/2} Te-O⁻ 结构进一步会转变为有更多非桥氧的 O_{1/2} (=O) - O⁻ 结构 (见图 1g)。将以上转化关系表达式结合, 得出 TeO₃/TeO₄ 以及 NBO/(BO + NBO) 的比值。McLaughlin 等^[5, 11, 12]随后利用 XRD、中子衍射等手段对碱金属亚碲酸盐玻璃做了系列测试, 并且在 Himei 的基础上归纳了亚碲酸盐玻璃中存在的五种结构单元 (分别见图 1a, b, f ~ h), 还描述了在不同氧化物浓度下存在的结构单元及其数量。Khatir 等^[13]针对掺铋亚碲酸盐玻璃的 Raman 光谱特性作了报道, 但只是简单的用 TeO₄, TeO₃ 两种结构单元分析亚碲酸盐玻璃的变化, 指出不同的 PbO、ZnO 浓度对 I_{TeO₄}/I_{TeO₃} 的相对密度比值有不同

收稿日期: 2007-10-06, 修订日期: 2008-01-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50334040, 40203001, 50472104, 50334050) 资助

作者简介: 黄 丽, 女, 1983 年生, 上海大学材料科学与工程学院硕士研究生

*通讯联系人

e-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn

的影响,与 Raul 等^[14]得到相似的结论。认为 $I_{\text{TeO}_4}/I_{\text{TeO}_3}$ 在金属氧化物浓度较低时,先随其浓度增加而明显减少;当添加的 PbO 摩尔浓度 > 30%, 或者 ZnO 摩尔浓度 > 20% 时, $I_{\text{TeO}_4}/I_{\text{TeO}_3}$ 的比值不再显著变化。但是,针对复杂的亚碲酸盐体系,仅用 TeO_4 、 TeO_3 两种结构单元进行描述难以深入了解其微结构,而 McLaughlin 等对亚碲酸盐中结构单元的描述不尽妥帖,并且忽略了其他可能存在的结构单元。

本文测试了亚碲酸铅玻璃的常温和高温 Raman 光谱,分析在不同 PbO 浓度下玻璃的光谱变化及升温过程中 Raman 谱峰的展宽及峰位的频移,解释了不同的微结构单元及其转化规律。

1 实验部分

1.1 玻璃的熔制

实验中,称取一定量的 TeO_2 粉末,按 $x\text{PbO} \cdot (1-x)\text{TeO}_2$ ($x=0 \sim 0.6$) 的比例分别加入 PbO 粉末,置于玛瑙研钵中研磨约 30 min,以确保 TeO_2 和 PbO 粉末充分混匀,装入铂金坩埚中,置于高温电炉内。逐渐升温至熔点以上,恒温保持一段时间待试样完全熔融,然后迅速将样品放入水中,急冷后再立即取出在 100 °C 下烘干 30 min,便得到亚碲酸铅玻璃,置于干燥器皿内以备光谱测量。

1.2 实验装置

实验用法国 Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR800 型激光 Raman 光谱仪,配置了脉冲激光光源和增强型电荷耦合探测器(intensified charge coupled device, ICCD),集成了空间分辨和累积时间分辨耦合测量机制以降低诸如高温和荧光背景等因素的影响^[15, 16]。在实验过程中,升温速率为 $\sim 5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在每个测量温度点上,恒温保持大约 20 min,以确保样品温度的平衡。主要参数为,激光波长 532 nm,脉冲频率 10 kHz,脉冲持续时间 10 ns,脉冲功率 2 kW,平均功率 0.16 W,扫描波数范围 $100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$,狭缝宽 $300 \text{ }\mu\text{m}$ 。

实验测量了不同组分的亚碲酸铅玻璃在室温下的 Raman 光谱。另外,升高温度,保持其他测试条件不变,每隔一定温度分别测量一次各个组分亚碲酸铅的高温 Raman 光谱。

2 结果与讨论

在图 1 中,对亚碲酸盐各结构单元的命名与硅酸盐、磷酸盐不同,后两者的氧化态和配位数一般都是以四配位存在的,如在硅酸盐的结构命名中都是统一以 Q_n 进行分类^[16, 17],而在亚碲酸盐中存在三配位结构,所以不能笼统的以 Q_n 统一来命名各个结构单元。为此,引入了 T_m 来表示三配位的结构单元。通过量子化学计算,亚碲酸盐中这些四配位、三配位结构的振动光谱和实验值有着对应关系,并且进一步时精细结构的研究发现,四配位除了会转变为三配位从而逐渐形成 T_2 、 T_1 、 T_0 外,一部分还会转变为 Q_2 ,但是综合文献发现^[18-22] Q_1 、 Q_0 结构在亚碲酸盐玻璃中还未被确认。在晶体 TeO_2 中都是以 Q_4 多面体形式存在的。随着金属氧

化物的加入,一部分 Q_4 结构被三配位结构单元代替,一部分 Q_4 转变为 Q_3 、 Q_2 等非桥氧数不断增加的结构,玻璃网络逐渐断裂。

实验得到的 Raman 光谱如图 2 所示。参考量子化学从头计算的结果,并结合 XRD 晶体研究所得到的信息^[18-22],将 $600 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 范围的谱峰主要分为 TeO_4 四配位结构的桥氧伸缩振动(用 Q_b 表示)、 TeO_4 四配位结构的非桥氧伸缩振动(用 Q_{nb} 表示)、 TeO_3 三配位结构的非桥氧伸缩振动(用 T_{nb} 表示) 3 个谱峰进行了初步的解谱,图 3 和图 4 是经过解

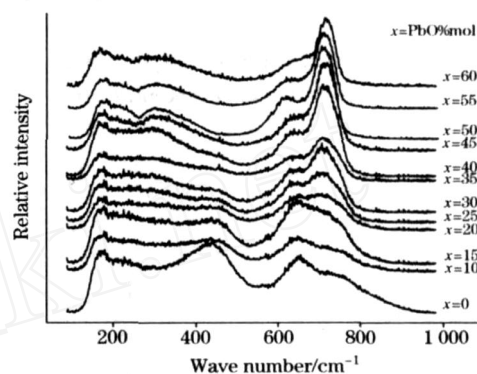


Fig. 2 Raman spectra of binary $x\text{PbO} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ glasses at room temperature

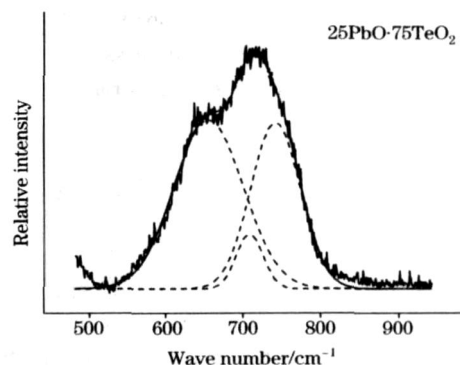


Fig. 3 Deconvolution of Raman spectrum of $25\text{PbO} \cdot 75\text{TeO}_2$ glass

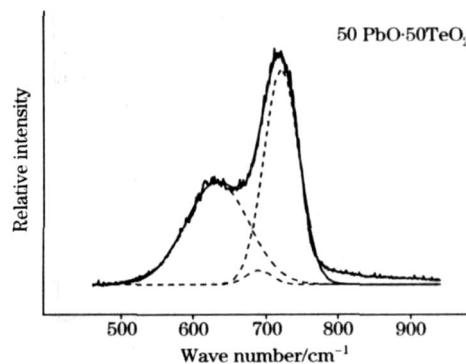


Fig. 4 Deconvolution of Raman spectrum of $50\text{PbO} \cdot 50\text{TeO}_2$ glass

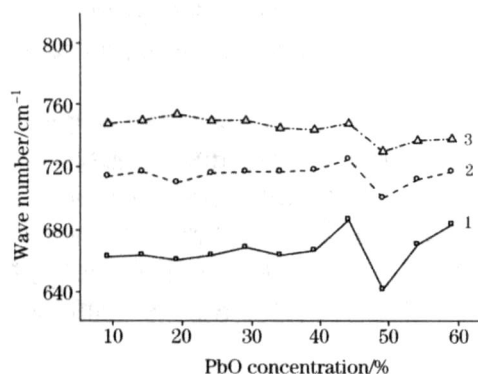


Fig. 5 Peak frequencies variation with increasing PbO concentration

1: Q_b ; 2: Q_{nb} ; 3: T_{nb}

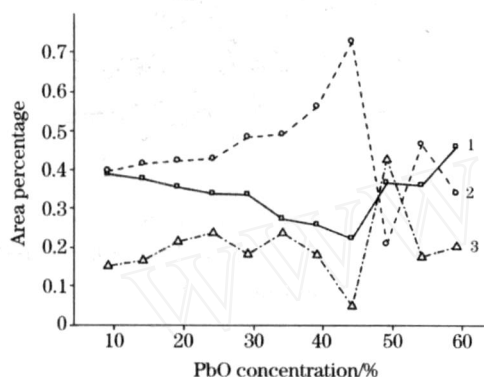


Fig. 6 Area percentage of peaks with increasing PbO concentration

1: Q_b ; 2: Q_{nb} ; 3: T_{nb}

谱后得到的光谱, 图 5 是不同 PbO 浓度下这 3 个谱峰中心的频率变化线性图, 可以看到在 $PbO\% < 45\%$ 时, 谱峰的中心位置变化不大。

由 Champarnaud-Mesjard 提供的不同晶相下的 TeO_2 晶体 Raman 光谱^[23]和图 2 中 $x = 0$ 的光谱, 可以判断 450 cm^{-1} 对应的是 $Te-O-Te$ 键的弯曲振动, 660 cm^{-1} 处的谱峰是 TeO_4 结构中 $O-Te-O$ 桥氧的对称伸缩振动。图 2 中 $720 \sim 730\text{ cm}^{-1}$ 范围主要是 Q_3 、 Q_2 以及其他可能还存在的四配位结构的非桥氧对称伸缩振动, 750 cm^{-1} 附近主要是 T_1 、 T_0 等由三配位结构的非桥氧对称伸缩振动引起的。随着 PbO 浓度的增加, 660 cm^{-1} 处的谱峰强度有所减弱, $720 \sim 730\text{ cm}^{-1}$ 和 750 cm^{-1} 处的强度则显著增强。但是在图 6 中看到, 由于 Q_4 结构中的桥氧断裂为非桥氧, 四配位桥氧伸缩振动的面积比值随着 PbO 浓度的增加逐渐降低, Q_3 、 Q_2 、 T_1 等结构数目增加, 四配位非桥氧和三配位非桥氧的面积比值都增大。但是, 当 $PbO\% > 45\%$ 时, 玻璃体系中三配位结构密度较大, Q_3 、 Q_2 也都进一步转变成三配位结构, 因此导致 Q_{nb} 的面积比值减少, 而 T_{nb} 的面积比值增大。这表明 PbO 浓度增大到一定程度时, 四配位的结构数目相对较少, 玻璃结构中主要以 T_1 、 T_0 等结构形式存在。但是当 PbO 浓度继续增大时, 分析变得相对复杂, 目前为止还难以辨别其中的四配位、三配位各自内部的精细结构, 这有待进一步研究。

同时, 可以看到 450 cm^{-1} 附近的 Raman 谱峰强度也随着 PbO 浓度增加逐渐减弱, 即 $Te-O-Te$ 键不断发生断裂, 而在 300 cm^{-1} 左右出现一个 Raman 宽峰, 属于 $TeO_3(tp)$ 中非桥氧的弯曲振动, 即加入的 Pb^{2+} 联接 $Te-O$ 键端部的非桥氧, 形成 $Te-O-Pb$ 键。在这个过程中, PbO 以 $[PbO_8]$ 多面体的形式进入玻璃网络结构, $Te-O-Te$ 链逐渐解聚, 非桥氧数不断增加, 因此 300 cm^{-1} 处的强度有所增大^[14]。

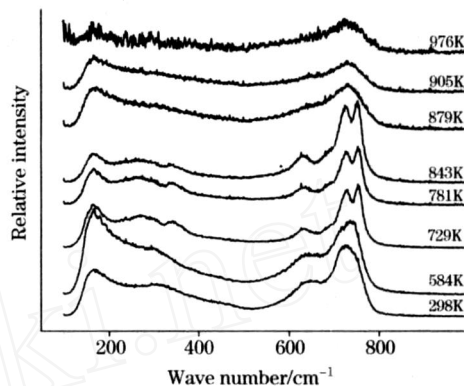


Fig. 7 High temperature Raman spectra of $40PbO \cdot 60TeO_2$ glass and its melt

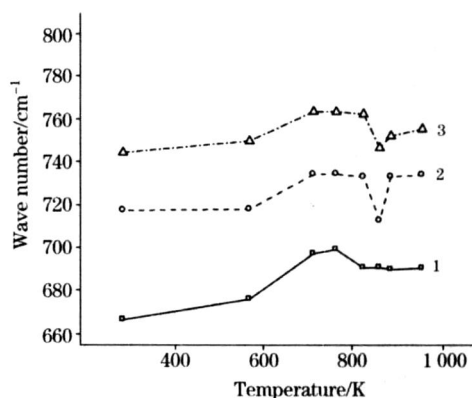


Fig. 8 Peak frequencies variation with increasing temperature

1: Q_b ; 2: Q_{nb} ; 3: T_{nb}

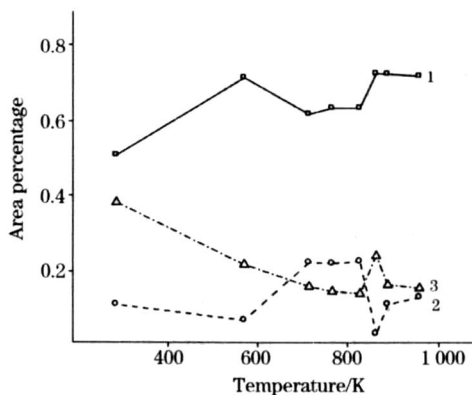


Fig. 9 Area percentage of peaks with increasing temperature

1: Q_b ; 2: Q_{nb} ; 3: T_{nb}

在 $x\text{PbO} \cdot (1-x)\text{TeO}_2$ 中, 当 $x = 0.4$ 时, 在 $\text{PbO} \cdot \text{TeO}_2$ 二元相图上对应有稳定化合物 $40\text{PbO} \cdot 60\text{TeO}_2$ 。在上面的讨论中可以看出 $x > 0.4$ 时, 玻璃的结构发生了较大的变化。采用高温 Raman 测试 $40\text{PbO} \cdot 60\text{TeO}_2$ 化合物玻璃随着温度升高至熔体的变化过程, 见图 7 所示。从图中可以看出, 随着温度的升高, 无论是四配位桥氧振动、四配位非桥氧振动还是三配位非桥氧振动, 它们的谱峰都有明显的频移和展宽, 并且强度降低。 135 cm^{-1} 处对应于 $\text{Te}-\text{O}-\text{Pb}$ 弯曲振动的谱峰也表现出类似的变化, 具体如图 8 所示。但是, 与通常物质的高温 Raman 光谱变化不同的是, 3 个谱峰的中心位置都向高频移动。在温度小于 879 K 时, 四配位非桥氧振动的谱峰随温度升高向高波数偏移, 伸缩振动由 718 cm^{-1} 渐变至 733 cm^{-1} , 三配位非桥氧振动则由 744 cm^{-1} 变化至 762 cm^{-1} 。这可能是由于升温而引起的玻璃结晶化过程使得团簇增大, 从而应力也增大导致; 同时, 键长和键角随温度升高其分布逐渐展宽, 是引起各振动谱峰不断变宽的主要原因。

当温度为 870 K 或更高时, 亚碲酸盐玻璃(熔点 868 K)已完全熔化为液态, 多个谱峰形成了一个包络线。但是在达到熔点前, 玻璃经历了明显的结晶化过程, 谱峰变得尖锐, 强度增强。由图 9 可以看到, 在整个过程中, 四配位桥氧振动的面积比值先增大, 然后有所降低, 接着再缓慢增加, 玻璃完全熔化后比值几乎不变; 而四配位非桥氧的面积比值先

逐渐增加, 随后减小至熔点以后比值开始增大; 三配位非桥氧的面积比值先持续减小, 在 850 K 附近时增大然后又降低。说明温度的升高, Q_4 更多的转变为 Q_3 , Q_2 等四配位结构, 同时 Q_3 , Q_2 也会转变为三配位结构, 在熔态下, 这些微结构单元的含量会达成动态的平衡。

3 结 论

在亚碲酸盐玻璃中存在 Q_4 , Q_3 , Q_2 四配位和 T_2 , T_1 , T_0 三配位结构, Q_0 , Q_1 在目前的研究中还未被确认。随着 PbO 浓度的增加, Q_4 结构不断转化为 Q_3 , Q_2 等四配位结构和 T_2 , T_1 等三配位结构, 体系中非桥氧数增加。当加入的 PbO 达到一定的浓度后, 四配位的结构单元相对较少, 这时玻璃结构中主要以三配位结构单元形式存在。温度升高, 四配位桥氧振动、四配位非桥氧以及三配位非桥氧对称伸缩振动的谱峰中心都向高频移动, 出现展宽效应, 并且强度降低。在温度升高直至玻璃熔化后, 四配位微结构单元会进一步向三配位转化, 熔体内部微结构单元含量会达成动态的平衡。但是到目前为止, 亚碲酸盐玻璃中的四配位和三配位各自内部的精细结构仍难以辨别, 这方面工作还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Stanworth J E. J. Soc. Glass Tech., 1952, 36: 217.
- [2] Mori A, Ohishi Y, Sudo S. Electronics Letters, 1997, 33(10): 863.
- [3] Yamada M, Mori A, Kobayashi K. IEEE Photonics Technology Letters, 1998, 10(9): 244.
- [4] Mori A, Kobayashi K, Yamada M. Electronics Letters, 1998, 34(9): 887.
- [5] McLaughlin J C, Tagg S L, Zwanziger J W, et al. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 274: 1.
- [6] Neov S, Gerassimova I, Krezhov K. Phys. Status Solidi, 1978, 47: 743.
- [7] Johnson P A V, Wright A C. J. Non-Cryst. Solids, 1986, 81: 163.
- [8] Mochida N, Takahashi K. Nippon Seimikikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi—Journal of Ceramic Society of Japan, 1978, 86: 316.
- [9] B ü rger H., Kneipp K., Hobert H. et al, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 151: 134.
- [10] Himei Y, Osaka A, Nanba T, et al. J. Non-Cryst. Solids, 1994, 177: 164.
- [11] Becker C R, Tagg S L, Huffman J C, et al. Inorg. Chem., 1997, 36: 5559.
- [12] McLaughlin J C, Tagg S L, Zwanziger J W. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 67.
- [13] Khatir S, Bolka J, Capoen B, et al. J. Molec. Struct., 2001, 563 & 564: 283.
- [14] Raul F Cuevas, Ana M de Paula, et al. Quimica Nova, 1998, 21(3): 361.
- [15] LI An-lin, YOU Jing-lin, CHEN Hui, et al(李安林, 尤静林, 陈 辉, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2005, 33: 587.
- [16] You J L, Jiang G C, Hou H Y, et al. J. Raman Spectrosc., 2005, 36: 237.
- [17] ZENG Hao, YOU Jing-lin, CHEN Hui, et al(曾 昊, 尤静林, 陈 辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1143.
- [18] CHEN Hui, JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, et al(陈 辉, 蒋国昌, 尤静林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2469.
- [19] Dewan J C, Edwards A J, Jones G R, et al. J. Chem. Soc.-Dalton Transaction, 1978, (11): 1528.
- [20] Tagg S L, Huffman J C, Zwanziger J W. Acta Chemica Scandinavica, 1997, 51: 118.
- [21] Tagg S L, Huffman J C, Zwanziger J W. Chemistry of Materials, 1994, 6: 1884.
- [22] Masse R, Guitel J C. Materials Research Bulletin, 1980, 15: 431.
- [23] Champarnaud-Mesjard J C, Blanchandin S, Thomas P, et al. J. Phys. Chem. Solids, 2000, 61: 1499.

Raman Spectroscopic Study of Binary PbO-TeO₂ Glasses

HUANG Li, YOU Jing-lin^{*}, CHEN Hui, JIANG Guo-chang

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract Raman spectra of lead tellurite glasses and their melts were measured. Results show that four coordinate tellurite units convert into three coordinate units with increasing the concentration of PbO, and the number of non-bridging oxygen bonds (NBO) increases accordingly in this system. Three spectral peaks in the high frequency range were assigned to stretching vibration of bridging oxygen in four coordinate tellurite units (Q_b), stretching vibration of non-bridging oxygen in four coordinate tellurite units (Q_{nb}) and in three coordinate tellurite units (T_{nb}). The relative density of four coordinate structure units decreases and the three coordinate tellurite units considerably exist in tellurite glasses when the concentration of PbO > 50 %. Besides, the Raman frequencies of the three species' peaks become blue-shifted because of the temperature induced crystallization at high temperature, and the peak intensities increase and the peaks sharpen. The peaks merge together and become much broader while the glass is heated above the melting point because of multiple microstructure units coexisting.

Keywords Tellurite glasses; Raman spectra; Microstructure units

(Received Oct. 6, 2007; accepted Jan. 8, 2008)

^{*} Corresponding author