

# 含多种玻璃生成体氧化物玻璃的 振动光谱和结构

干福熹 黄国松 林凤英  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文报导了以下三种含多种玻璃生成体氧化物玻璃系列的喇曼光谱和红外光谱: I.  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}$ - $\text{SiO}_2$  以及  $\text{GeO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ 。II.  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{R}_m\text{O}_n\cdot 60\text{SiO}_2$ 、 $\text{R}_m\text{O}_n$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。III. 以 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  逐步代替  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  中的  $\text{SiO}_2$ 。注释了各振动峰值的相应的化学键振动方式,分析了在含碱金属和碱土金属氧化物玻璃中和在无碱和碱土金属氧化物玻璃中  $\text{GeO}_2$  和  $\text{TeO}_2$  的不同结构状态,指出含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃的结构是均匀的,而含  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的结构是不均匀的。

## 一、引 言

振动光谱技术(红外吸收和喇曼光谱)是研究玻璃结构的重要手段。关于玻璃生成体氧化物,如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  以及简单二元系统,如硅酸盐、锗酸盐、硼酸盐和磷酸盐玻璃的振动光谱和结构已有较多研究,在文献[1, 2]中已有综述。本文作者最近也已系统地报导了多组分无机玻璃(硅酸盐,锗酸盐,硼酸盐,磷酸盐,氟磷酸盐和氟化物玻璃)的红外吸收光谱和喇曼光谱的研究结果<sup>[3]</sup>。虽然上述研究的玻璃的成分变化范围相当广泛,但都只有一种玻璃生成体,含多种生成体氧化物玻璃(即玻璃网络结构中有多种氧离子集团)的振动光谱至今还研究不多。

近来,为发展 CVD 制备的光导纤维,在石英玻璃中引入  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,所以已经研究了  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  系统玻璃的振动光谱。用 CVD 制备的二元系统玻璃薄膜的红外光谱研究表明,这些玻璃主要由  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{GeO}_4]$  及  $[\text{PO}_4]$  氧多面体组成结构网络,与单个玻璃生成体氧化物玻璃结构相似,因此红外光谱的变化也是单调的<sup>[4~6]</sup>。最近 N. Shibata 等研究了上述三个二元系统玻璃的喇曼光谱<sup>[7]</sup>。

## 二、实验方法

所有玻璃样品是在 300 ml 刚玉坩埚中熔制,浇注成方块后退火,经粗选后抛光,制成  $20\times 10\times 5\text{ mm}$  样品作喇曼光谱测定。无碱玻璃系列是用化学气相沉积法制备。

红外吸收光谱采用 KBr 压片法在 Perkin-Elmer 580B 型红外光谱光度计上进行测

量,吸收峰波数误差小于  $10\text{ cm}^{-1}$ 。

采用组装的激光喇曼光谱仪测定样品的喇曼光谱。用输出波长为  $5106\text{ \AA}$  的铜蒸汽激光器作为激光光源,激光脉冲频率为  $15\text{ kHz}$ ,平均功率为  $1\text{ W}$ ,峰值功率为  $\text{kW}$  级。在与激发光垂直方向上,分别用与分光系统相对孔径角相匹配的聚光系统和球面反射镜收集  $\pm 90^\circ$  方向上的喇曼散射光。分光系统采用 GDM1000 双光栅单色计,狭缝宽度为  $1000\text{ }\mu\text{m}$ ,相应的分辨率为  $10\text{ cm}^{-1}$ 。用 M12FC051 光电倍增管接收散射光信号。该装置配有偏振片系统,以便记录 HH 与 HV 喇曼光谱,它们分别代表记录的偏振方向与激发光偏振方向平行与垂直的喇曼散射的偏振分量。

### 三、实验结果

#### 1. $\text{SiO}_2$ , $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃

我们测定了  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  以及  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$  玻璃的喇曼光谱,其中  $\text{GeO}_2$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量在  $10\sim 15\%$  之间。用 CVD 方法制备的玻璃毛坯和拉制成的玻璃纤维的喇曼光谱是一致的,见图 1(a), (b), 不仅主喇曼峰的频率位置而且退偏程度也是一致的。熔石英和两个二元玻璃以及一个三元玻璃系统的喇曼光谱见图 2。表 1 列出了主要喇曼峰的频率,强度以及相应的化学键振动方式。

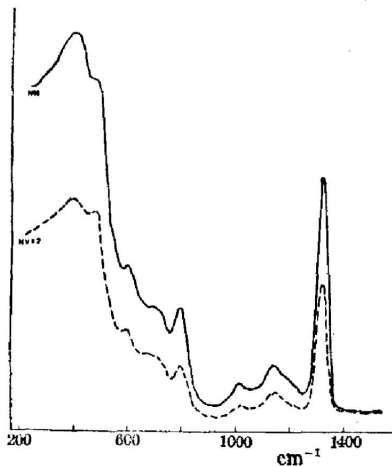


图 1(a)  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  玻璃块喇曼光谱  
Fig. 1(a) Raman spectra of glass block  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

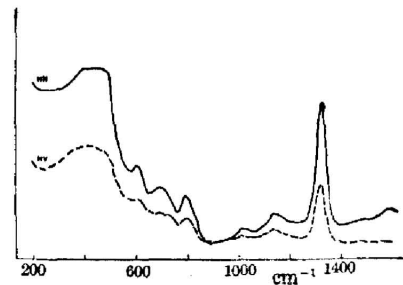


图 1(b)  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  玻璃纤维喇曼光谱  
Fig. 1(b) Raman spectra of glass fiber  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

#### 2. $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{R}_m\text{O}_n\cdot 60\text{SiO}_2$ 玻璃系列

在玻璃结构网络含有两种氧离子集团的硅酸盐玻璃中 ( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO-R}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$ ), 以往只对硼硅酸盐玻璃和铝硅酸盐玻璃的振动光谱研究较多<sup>[8~11]</sup>, 大部分为红外光谱, 但解释是不一致的。其它系统玻璃的振动光谱很少见到。我们测定了玻璃系列  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{R}_m\text{O}_n\cdot 60\text{SiO}_2$  (其中  $\text{R}_m\text{O}_n$  为  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) 的红外和喇曼光谱, 其结果见图 3 和图 4, 相应的各主峰的频率位置和化学键振动方式见表 2。

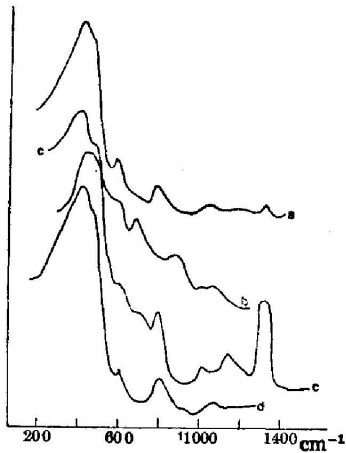
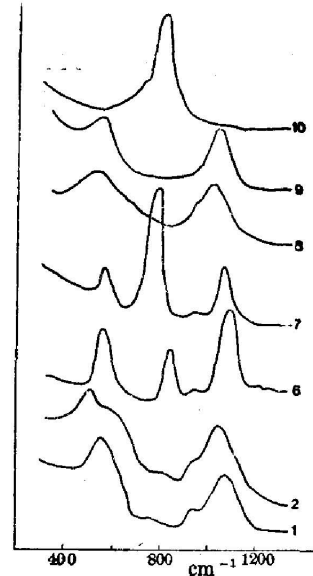


图2 玻璃的喇曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of glasses

(a)  $P_2O_5-GeO_2-SiO_2$ ; (b)  $GeO_2-SiO_2$ ;  
(c)  $P_2O_5-SiO_2$ ; (d)  $SiO_2$

图3  $15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 10R_mO_n \cdot 60SiO_2$  玻璃系列的喇曼光谱Fig. 3 Raman spectra of glass series  $15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 10R_mO_n \cdot 60SiO_2$ 

1— $SiO_2$ , 2— $B_2O_3$ , 6— $GeO_2$ , 7— $TeO_2$   
8— $Al_2O_3$ , 9— $Ga_2O_3$ , 10— $Nb_2O_5$

表1  $SiO_2$ 、 $GeO_2-SiO_2$ 、 $P_2O_5-SiO_2$  及  $P_2O_5-GeO_2-SiO_2$  玻璃的喇曼光谱峰及化学键振动方式Table 1 Spectral peaks in Raman spectra and vibration bands of glass series  $SiO_2$ ,  $GeO_2-SiO_2$ ,  $P_2O_5-SiO_2$  and  $P_2O_5-GeO_2-SiO_2$ 

玻璃系统	$\sqrt{R}$ ( $cm^{-1}$ )	化学键振动	玻璃系统	$\sqrt{R}$ ( $cm^{-1}$ )	化学键振动	
SiO	1060(m)	Si—O—Si 不对称伸缩	$P_2O_5-SiO_2$	1320(s)	P=O 伸缩	
	800(s)	O—Si—O 对称弯曲		1200(w)	P—O—P 伸缩	
	600(w)	Si <sup>+</sup> ...O <sup>-</sup> —Si		1140(m)	P—O—Si 伸缩	
	480(s)	Si—OSi 弯曲(LO)		1020(w)	Si—O—Si 或 Si—O <sup>-</sup> 伸缩	
	420(s)	Si—O—Si 弯曲(TO)		790(m)	O—Si—O 伸缩	
$GeO_2-SiO_2$	1060(w)	Si—O—Si 伸缩		710(m)	O=P—O 弯曲	
	1000(w)	Ge—O—Si 反对称伸缩		590(w)	—P=O 弯曲	
	860(m)	Ge—O—Ge 反对称伸缩		420~480(s)	Si—O—Si, O—P—O 弯曲	
	675(m)	Ge—O—Si 对称伸缩		$P_2O_5-GeO_2-SiO_2$	1320(s)	P=O 伸缩
	580(sh)	Ge—O—Ge 对称伸缩			1140(w)	P—O—Si 伸缩
	425(s)	Ge—O—Ge, 弯曲	1040(w)		Si—O—Si, Si—O <sup>-</sup> 伸缩	
	Si—O—Si	790(m)	O—Si—O, Ge—O <sup>-</sup> 伸缩			
		590(m)	P=O 弯曲			
		400~530(s)	Si—O—Si, O—P—O, 弯曲			
			O—Ge—O			

注:  $\sqrt{R}$  喇曼峰频率。s—强, m—中等, w—弱, sh—峰肩。

表 2  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{BaO} \cdot 10\text{R}_m\text{O}_n \cdot 60\text{SiO}_2$  玻璃系列的各谱峰频率及化学键振动  
 Table 2 Spectral peaks in Raman and IR spectra and vibration bands of glass series  
 $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{BaO} \cdot 10\text{R}_m\text{O}_n \cdot 60\text{SiO}_2$

No.	$\text{R}_m\text{O}_n$	$\sqrt{IR}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sqrt{R}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	化 学 键 振 动
1	$\text{SiO}_2$	$990 \begin{cases} 1060(\text{s}) \\ 940(\text{sh}) \end{cases}$ 770(m) 460(s)	1080(s) 940(sh) 760(w) 540(s)	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 反对称 伸缩 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲
2	$\text{B}_2\text{O}_3$	1340(sh) $1000 \begin{cases} 1040(\text{s}) \\ 920(\text{sh}) \end{cases}$ 770(m) 460(s)	1050(s) 940(sh) 820(w) 620(sh) 520(s)	$\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 反对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ , $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称 伸缩 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 对称 伸缩 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲 $\text{Si}-\text{O}^-$ 对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 弯曲
6	$\text{GeO}_2$	$980 \begin{cases} 1040(\text{s}) \\ 940(\text{sh}) \end{cases}$ 780(m) 470(s)	1080(s) 944(w) 854(s) 565(m)	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 不对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 不对称 伸缩 $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ 反对称 伸缩 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ , $\text{Ge}-\text{O}^-$ 伸缩 $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ , $\text{Si}-\text{O}^-$ 对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲
7	$\text{TcO}_2$	$1000 \begin{cases} 1040(\text{s}) \\ 940(\text{sh}) \end{cases}$ 750(m) 460(s)	1080(s) 945(w) 775(s) 540(m)	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 反对称 伸缩 $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$ 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲
8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$1000 \begin{cases} 1040(\text{s}) \\ 950(\text{s}) \end{cases}$ 720(m) 470(s)	1060(s) 950(sh) 760(m) 572(sh) 515(s)	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 反对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 伸缩 $\text{Si}-\text{O}^-$ 对称 伸缩 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲

(续表)

No.	$R_mO_n$	$\sqrt{IK}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sqrt{K}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	化学键振动
9	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	1000 { 1040 (s) 930 (s) 750 (m) 590 (w) 470 (s)	1070 (s)	Si—O—Si 伸缩
			957 (sh)	Si—O <sup>-</sup> 反对称伸缩
			575 (s)	Si—O—Ga 反对称伸缩
				Si—O—Ga 对称伸缩
				Si—O—Si 弯曲
10	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	980 { 1050 (s) 920 (sh) 680 (sh) 460 (s)	1040 (sh)	Si—O—Si 伸缩
			837 (s)	Si—O <sup>-</sup> 伸缩
			700 (sh)	O—Nb—O 伸缩
				Si—O—Si 弯曲

注:  $\sqrt{IK}$  —— 红外吸收峰频率。**3. 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  代替  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  玻璃中的  $\text{SiO}_2$** 

至今在文献中很少见到含有两种以上生成体氧化物玻璃的振动光谱和结构的研究工作。我们在玻璃成分  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  基础上, 逐步用 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  及  $\text{TeO}_2$  代替  $\text{SiO}_2$ 。玻璃系列的红外吸收光谱和喇曼光谱见图 5 和图 6。主要谱峰的频率位置和化学键振动方式列于表 3。

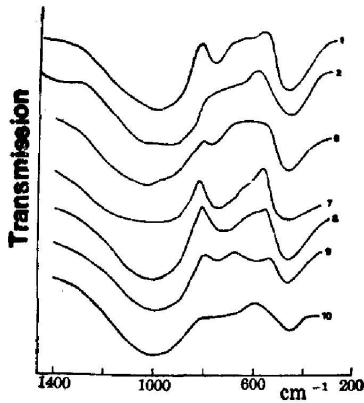


图 4  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10R_mO_n\cdot 60\text{SiO}_2$  玻璃系列的红外吸收光谱

Fig. 4 IR spectra of glass series  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10R_mO_n\cdot 60\text{SiO}_2$

1— $\text{SiO}_2$ , 2— $\text{B}_2\text{O}_3$ , 6— $\text{GeO}_2$ , 7— $\text{TeO}_2$ , 8— $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
9— $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 10— $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。

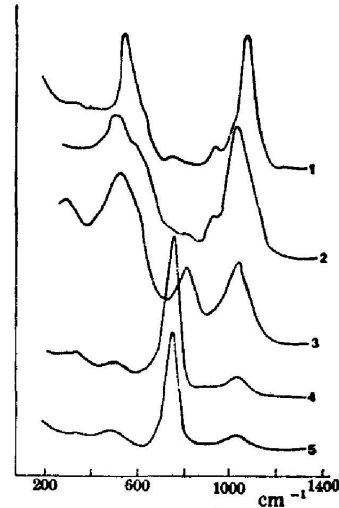


图 5  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  玻璃用 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$  替代  $\text{SiO}_2$  后玻璃的喇曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  glass with 10% substitution of  $\text{SiO}_2$  by  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$

1— $\text{SiO}_2$ , 2— $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3— $\text{B}_2\text{O}_3+\text{GeO}_2$ , 4— $\text{B}_2\text{O}_3+\text{TeO}_2$ ,  
5— $\text{B}_2\text{O}_3+\text{GeO}_2+\text{TeO}_2$

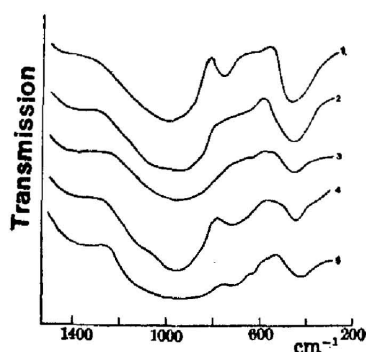


图 6  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  玻璃用 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  替代  $\text{SiO}_2$  后玻璃的红外吸收谱

Fig. 6 IR spectra of glass  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  with 10% substitution of  $\text{SiO}_2$  by  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$

1— $\text{SiO}_2$ , 2— $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3— $\text{B}_2\text{O}_3+\text{GeO}_2$ , 4— $\text{B}_2\text{O}_3+\text{TeO}_2$ , 5— $\text{BW}_3+\text{GeO}_2+\text{TeO}_2$

表 3 多种玻璃生成体氧化物玻璃的主谱峰频率及化学键振动

Table 3 Spectral peaks in Raman and IR spectra and vibration bands of glasses with multi-glassforming oxides

No.	玻璃成分	$\sqrt{IR}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sqrt{R}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	化学键振动
1	$15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$	见表 2, No. 1		
2	$15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$	见表 2, No. 2		
3	$15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$ $\times 10\text{GeO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$	1370(sh) 960 { 1040(s) 920(sh)	1040(m)  820  560(s)  300(m)	O—B—O 反对称 伸缩 Si—O—Si 反对称 伸缩 Si—O <sup>-</sup> 反对称 伸缩  { O—Ge—O 反对称 伸缩 O—B—O 对称 伸缩 O—Ge—C 对称 伸缩 Si—O—Si 弯曲 R <sup>+</sup> , R <sup>2+</sup> —O
4	$15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$ $\times 10\text{TeO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$	1360(sh) 960 { 1040(s) 920(s) 700 460	1040(w)  760(s)  480(w) 320(m)	O—B—O 伸缩 Si—O—Si 伸缩 Si—O <sup>-</sup> 伸缩 O—Te—O 伸缩 [TeO <sub>6</sub> ] 振动 Si—O—Si 弯曲 R <sup>+</sup> , R <sup>2+</sup> —O
5	$15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{GeO}_2$ $\times 10\text{TeO}_2\cdot 40\text{SiO}_2$	1350(sh) 960 { 1040(s) 920(s) 710(m) 630(sh) 460(s)	1030(w)  760(s)  485(m) 340(w)	O—B—O 伸缩 Si—O—Si 伸缩 Si—O <sup>-</sup> 伸缩 O—Te—O 伸缩 [TeO <sub>6</sub> ] 振动  Si—O—Si 弯曲 R <sup>+</sup> , R <sup>2+</sup> —O

## 四、讨论结果

分析了上述红外吸收光谱和喇曼光谱的测试结果,可以看出以下玻璃结构和光谱的若干变化规律:

(1) 从图 1 表示的整块玻璃和玻璃纤维的喇曼谱峰的位置以及退偏度的一致性,说明整块玻璃和玻璃纤维的结构是一样的,纤维拉制过程并没有改变玻璃的微观结构。

(2) 对比图 2, 表 1 和文献[12]所列举的单组分玻璃  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的喇曼光谱,可以看到,在无碱金属和碱土金属氧化物(玻璃网络外体)的情况下,多种生成体氧化物玻璃的喇曼光谱不是各生成体氧化物玻璃的光谱的迭加,这反映了玻璃近程区域的结构的变化。在  $\text{GeO}_2$ — $\text{SiO}_2$  玻璃中保留了氧四面体  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{GeO}_4]$  的特征振动峰( $1060\text{ cm}^{-1}$   $\text{Si—O—Si}$  伸缩,  $860\text{ cm}^{-1}$   $\text{Ge—O—Ge}$  伸缩,  $\text{Si—O—Si}$  弯曲  $420\text{ cm}^{-1}$  与  $\text{Ge—O—Ge}$  弯曲  $440\text{ cm}^{-1}$  叠加而加强),同时出现新的  $\text{Ge—O—Si}$  的振动( $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $675\text{ cm}^{-1}$ )说明四面体  $[\text{SiO}_4]$  及  $[\text{GeO}_4]$  相互联接。在  $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{SiO}_2$  玻璃中,保留了氧四面体  $[\text{PO}_4]$  的特征振动峰,但移向长波( $\text{P=O}$  伸缩由  $1390\text{ cm}^{-1}$  移至  $1320\text{ cm}^{-1}$  和弯曲由  $640\text{ cm}^{-1}$  移至  $590\text{ cm}^{-1}$ )。同时出现新的  $\text{Si—O—P}$  振动( $1140\text{ cm}^{-1}$ ),说明四面体  $[\text{SiO}_4]$  及  $[\text{PO}_4]$  相互联系,四面体  $[\text{PO}_4]$  中  $\text{P=O}$ , 受  $\text{Si—O—P}$  的影响,四面体  $[\text{SiO}_4]$  的特征峰移向长波(由  $1060\text{ cm}^{-1}$  至  $1020\text{ cm}^{-1}$ ),表明了  $\text{Si—O}^-$  的出现。在  $\text{GeO}_2$ — $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{SiO}_2$  玻璃中保留了  $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{SiO}_2$  玻璃的各振动峰,但消失了  $\text{Ge—O—Ge}$  的特征峰值,说明四面体  $[\text{GeO}_4]$  之间的联接减少。由此可见  $\text{GeO}_2$ — $\text{SiO}_2$  玻璃基本上由氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{GeO}_4]$  组成,并且两种四面体的分布是较均匀的。 $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{SiO}_2$  玻璃由氧四面体  $[\text{PO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  组成,部分  $[\text{PO}_4]$  保留  $\text{P=O}$  键,而部分  $[\text{SiO}_4]$  间产生非桥氧  $\text{Si—O}^-$ 。 $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{GeO}_2$ — $\text{SiO}_2$  玻璃由  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{PO}_4]$  及部分  $[\text{GeO}_4]$  组成,相当数目的  $\text{Ge}^{4+}$  位于网络外,形成  $[\text{GeO}_6]$  八面体,因此  $\text{O—Ge—O}$  振动强度下降。

(3) 在含碱金属和碱土金属氧化物( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ )的硅酸盐玻璃中明显出现  $[\text{SiO}_4]$  中非桥氧  $\text{Si—O}^-$  的振动,见图 3~6 及表 2~3 中列出的  $940\text{ cm}^{-1}$  红外吸收峰和  $940\text{ cm}^{-1}$ ,  $540\text{ cm}^{-1}$  喇曼峰。随  $\text{SiO}_2$  含量的降低,即非桥氧的增多,使  $\text{Si—O—Si}$  伸缩振动减弱,红外吸收峰  $1080\text{ cm}^{-1}$  移向长波直到与  $940\text{ cm}^{-1}$  峰合并,明显地出现了  $\text{R}^+$ ,  $\text{R}^{2+}$ — $\text{O}$  的喇曼峰。

(4) 在含碱金属和碱土金属氧化物的硅酸盐玻璃中引入  $\text{GeO}_2$  和  $\text{TeO}_2$  时,红外光谱变化不大。由于  $\text{Ge}^{4+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  有较大的非线性极化系数,所以在喇曼光谱中明显出现  $\text{O—Ge—O}$  和  $\text{O—Te—O}$  的特征峰值( $820\sim 850\text{ cm}^{-1}$  与  $775\sim 760\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>。与无碱玻璃比较,峰值位置移向长波, $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$  部分处于四面体  $[\text{GeO}_4]$ ,  $[\text{TeO}_4]$ , 部分处于八面体  $[\text{GeO}_6]$ ,  $[\text{TeO}_6]$ 。这和含  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  玻璃物理性质变化所反映的玻璃结构改变相一致<sup>[13]</sup>。

(5) 在含碱金属和碱土金属氧化物的硅酸盐玻璃中引入  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  后,在红外吸收光谱和喇曼光谱中明显地出现  $\text{Si—O—B}$ ,  $\text{Si—O—Al}$  及  $\text{Si—O—Ge}$  振动的特征峰(如  $940\text{ cm}^{-1}$ ,  $760\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  的伸缩振动)。所以氧四面体  $[\text{BO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{GaO}_4]$  都进入以  $[\text{SiO}_4]$  为主体的结构网络。与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  不同之处是,含  $\text{B}_2\text{O}_3$  硅酸盐玻璃都出现硼酸盐玻璃所具有的  $\text{B—O—B}$  的伸缩振动( $1340\text{ cm}^{-1}$  红外吸收峰,  $820\text{ cm}^{-1}$  喇曼峰),这种振动解释为系由  $[\text{BO}_4]$  和  $[\text{BO}_3]$  组成的硼氧集团如  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ ,  $(\text{B}_5\text{O}_9)^{1-}$  等所引起的。因

而可以认为硼硅酸盐玻璃的结构上的不均匀性要大于铝硅酸盐和镓硅酸盐玻璃。

玻璃中引入  $Nb_2O_5$  后, 虽然  $Nb^{5+}$  有较大的离子半径, 不易进入玻璃结构网络, 但  $Nb^{5+}$  离子具有较大的库仑场强度, 对已断裂的网络能起积聚作用, 在  $700\text{ cm}^{-1}$  左右出现振动峰。由于  $Nb^{5+}$  有较大的非线性极化系数, 所以在喇曼光谱出现很强的  $837\text{ cm}^{-1}$  的峰值, 标志 O—Nb—O 的振动。

(6) 含多种玻璃生成体的硅酸盐玻璃中, 氧四面体  $[BO_4]$ ,  $[AlO_4]$ ,  $[GaO_4]$ ,  $[GeO_4]$ ,  $[TeO_4]$ , 都可以进入以  $[SiO_4]$  为主的结构网络, 由于四面体  $[SiO_4]$  互相联接程度的降低和 Si—O—Si 键受周围其它化学键的影响而使  $1080\text{ cm}^{-1}$  的喇曼峰的频宽展宽, 峰值位置移向长波, 见表 4。随着阳离子的配位数的增加, 如处于网络外的八面体,  $[GeO_6]$ ,  $[TeO_6]$ ,  $[NbO_6]$  等, 化学键的振动频率下降。不论处于四面体或八面体, 它们的最高振动频率决定于化学键强度。表 5 列举多种玻璃网络结构单元的最高红外振动频率与以  $2z/a^2$  表示的化学键强度的关系。喇曼峰的强度决定于非线性极化系数, 我们曾用化学键的折射度表示非线性极化系数<sup>[14]</sup>, 如表 5 所示, 喇曼峰强度与化学键的折射度相关。

陈世正, 顾冬红等同志参加了本工作部分实验, 在此表示感谢。

表 4 多种玻璃生成体氧化物玻璃中 Si—O—Si 振动的喇曼频移、频宽的退偏度

Table 4 Raman shift, bandwidth and depolarization of Si—O—Si vibration of glasses with multi-glassforming oxides

玻 璃 成 分	频 移 ( $\text{cm}^{-1}$ )	频 宽 ( $\text{cm}^{-1}$ )	退 偏 度
$15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 70SiO_2$	1080	70	0.07
$15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 60SiO_2$	1050	130	0.04
$15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 10GeO_2 \cdot 50SiO_2$	1040	140	0.11
$15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 10TeO_2 \cdot 50SiO_2$	1040	150	0.12
$15Na_2O \cdot 15BaO \cdot 10B_2O_3 \cdot 10TeO_2 \cdot 10GeO_2 \cdot 40SiO_2$	1030	170	0.12

表 5 氧化物  $R_mO_n$  的化学键长度 ( $2z/a^2$ ) 的折射度  $(\frac{R_A}{n_A} + \frac{R_B}{n_B})$

以及 R—O 最高振动频率和相对喇曼强度。

Table 5 Relation of chemical band strength and refractivity of oxide  $R_mO_n$  with the R—O high vibrational frequency and relative Raman intensity

化学键 R—O	P—O	B—O	Si—O	Ge—O	Nb—O	Al—O	Te—O	Ga—O
$2z/a^2$	3.4	2.8	2.6	2.4	2.35	1.6	1.5	1.47
$\sqrt{IR}$ 或 $\sqrt{R}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1390	1340	1080	860	837	760	750~770	750
$\frac{R_A}{n_A} + \frac{R_B}{n_B}$	3.32	3.31	3.33	3.40	3.42	3.35	5.3	3.40
$I_R$ (相对)	1.5	0.8	1.0	5.0	8	0.8	18	4.5



## 参 考 文 献

- [1] I. Simon in «*Modern Aspects of the Vitreous State*», Ed. by J. D. Mackenzie, (Butterworth London, 1960), 120.
- [2] J. Wong, C. A. Angell; *Appl. Spectros. Rev.*, 1971, **4**, No. 2, 155.
- [3] Gan Fuxi, Huang Guosong *et al.*; *J. Non-crystalline Solids*, 1982, **52**, No. 1~3 (Dec), 203.
- [4] A. S. Tenney, J. Wong; *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, No. 11 (June), 5516.
- [5] J. Wong; *J. Non-crystalline Solids*, 1976, **20**, No. 1 (Jan), 83.
- [6] T. Ale *et al.*; *Suppl. J. Jap. Soc. App. Phys.*, 1970, **39**, 88.
- [7] N. Shibata, M. Horigudhi *et al.*; *J. Non-crystalline Solids*, 1981, **45**, No. 1 (July), 115.
- [8] Я. С. Бобович, В. А. Колесова *и др.*, об «*Стеклообразное Состояние*», (Изд. АН СССР, М.-Л.), 1960, стр 198~206; 1965, стр 215~221.
- [9] S. A. Brawer, W. B. White; *J. Non-crystalline Solids*, 1977, **23**, No. 2 (Feb/Mar), 261.
- [10] W. L. Konijnendijk *et al.*; *Philips Resear. Reports, Suppl.*, 1975, No. 1, 1. *J. Non-crystalline Solids*, 1975, **18**, No. 3 (Nov), 307.
- [11] Jin Yifen, Chen XiangSheng, *Glastech. Ber.*, 1983, Bd2, 56 k, 110.
- [12] F. L. Galeener, G. Lucovsky *et al.*; *Phys. Res. Lett.*, 1976, **37**, No. 22 (Nov), 1474.  
F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, No. 1 (Jan), 34.
- [13] 千福熹; «*中国科学*», 1974, **17**, No. 4 (Aug), 351.
- [14] 千福熹, 林凤英; «*光学学报*», 1981, **1**, No. 1 (Jan), 75.

## Structure and vibrational spectra of glasses with multi-glassforming oxides

GAN FUXI HUANG GOOSONG AND LIN FENGYING

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 22 January 1983; revised 24 October 1983)

### Abstract

In this paper the infrared spectra and Raman spectra of three series of glasses with multi-glassforming oxides have been reported:

I.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$ .

II.  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 10\text{R}_m\text{O}_n\cdot 60\text{SiO}_2\cdot \text{R}_m\text{O}_n$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

III. 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  gradually substituted  $\text{SiO}_2$  in  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{BaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  glasses.

The spectral peaks in Raman and IR spectra and vibration bonds of glass structure have been illustrated. The different structural states of  $\text{GeO}_2$  and  $\text{TeO}_2$  in alkali and alkali-earth oxides contained and non-alkali and alkali-earth contained glasses are analysed. It is pointed out that the structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contained glasses is homogeneous and the structure of  $\text{B}_2\text{O}_3$  contained glasses is inhomogeneous.