

# 以 $\text{AlF}_3\text{-YF}_3$ 为基础的氟化物玻璃 的振动光谱及结构研究

陈海燕 张立鹏 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文报道了氟化物玻璃系统室温下的红外和喇曼光谱,并根据振动光谱结果讨论了玻璃中  $\text{AlF}_3$ 、 $\text{YF}_3$  的结构状态。

关键词: 氟化物玻璃, 振动光谱。

## 一、引 言

近年来,氟化物玻璃已经引起人们极大的兴趣,这些材料在结构上以更高的配位形式出现。以  $\text{AlF}_3$  为基础的氟化物玻璃从近紫外到红外约  $6\mu\text{m}$  的波段中有较高的透过率,是中红外光纤,光纤传感器,红外激光窗口等应用的良好材料,这些玻璃的生成范围等性质已经有了较多的报道<sup>[1~3]</sup>,在此基础上,人们也对这些玻璃的喇曼光谱及结构作了一些研究, J. J. Videan<sup>[4]</sup> 和 Y. Kawamoto<sup>[5]</sup> 等人先后报道了  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  系统玻璃的喇曼光谱以及结构讨论,然而,他们对  $\text{AlF}_3$  在玻璃结构中的形成方式所作的结论略有不同,前者认为  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{AlF}_4]^-$  集团同时出现,而后者则提出只有  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  集团存在。此外,对  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3$  为基础的氟化物玻璃的振动光谱还未见报道。本文给出了  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca} + \text{Ba} + \text{Mg} + \text{Sr}$ ) 系统玻璃的喇曼光谱和红外吸收谱的研究结果,并根据光谱结果对  $\text{AlF}_3$  和  $\text{YF}_3$  在玻璃骨架中的存在形式作了较详细的讨论。

## 二、实验结果

### 1. 样品制备

本工作所采用样品组分根据  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_2$  系统玻璃生成范围来确定,尽可能使组分在成玻璃区域内变化最大,具体组分列于表1。玻璃样品由熔融法制备,由于这些组分中样品多数需要在熔化后快速冷却才能形成玻璃(以避免分相或析晶),因此,除了3\*样品外其余均呈约1mm的薄片状。

### 2. 振动光谱的测量

在 Spex-Ramalog 光谱仪上测量了所有样品的喇曼光谱,用  $\text{Ar}^{3+}$  离子激光器的

收稿日期: 1987年7月15日

\*  $50\text{MeF}_2 = 12.5\text{CaF}_2 + 12.5\text{BaF}_2 + 12.5\text{MgF}_2 + 12.5\text{SrF}_2$

Table 1 Compositions of glass samples

No.	Compositions
1	$50\text{AlF}_3 \cdot 12.5\text{CaF}_2 \cdot 12.5\text{BaF}_2 \cdot 12.5\text{MgF}_2 \cdot 12.5\text{SrF}_2$
2	$40\text{AlF}_3 \cdot 10\text{YF}_3 \cdot 12.5\text{CaF}_2 \cdot 12.5\text{BaF}_2 \cdot 12.5\text{MgF}_2 \cdot 12.5\text{SrF}_2$
3	$35\text{AlF}_3 \cdot 15\text{YF}_3 \cdot 12.5\text{CaF}_2 \cdot 12.5\text{BaF}_2 \cdot 12.5\text{MgF}_2 \cdot 12.5\text{SrF}_2$
4	$30\text{AlF}_3 \cdot 20\text{YF}_3 \cdot 12.5\text{CaF}_2 \cdot 12.5\text{BaF}_2 \cdot 12.5\text{MgF}_2 \cdot 12.5\text{SrF}_2$
5	$20\text{AlF}_3 \cdot 30\text{YF}_3 \cdot 12.5\text{CaF}_2 \cdot 12.5\text{BaF}_2 \cdot 12.5\text{MgF}_2 \cdot 12.5\text{SrF}_2$

5145 Å 线作为激发光源, 激光输出功率为 400 mW, 光谱仪狭缝为 400 μm, 相应于约 5cm<sup>-1</sup> 的分辨率。根据样品呈薄片状这一特点, 采用背散射形式测量光散射, 由于多数样品表面未经抛光, 影响了光谱的信噪比, 因此在记数过程中采取多次叠加, 以增大信号强度, 本文所得到的光谱均是由 2cm<sup>-1</sup>/sec 扫描, 二次叠加而成。此外, 从光谱上还可以看出 3<sup>#</sup> 组分能形成大块玻璃的样品经抛光后测出的光谱信噪比高且轮廓清晰。喇曼光谱结果示于图 1。为了进行进一步的比较和讨论, 作者还用毛细管测量了 YF<sub>3</sub> 多晶粉末的喇曼光谱, 示于图 2。振动峰值位置列于表 2。

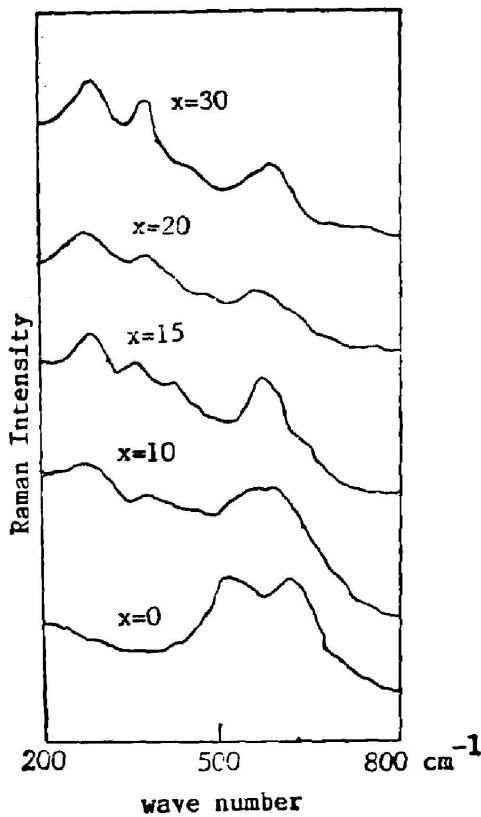


Fig. 1 Raman spectra of glasses with the compositions of  $(50-x)\text{AlF}_3-x\text{YF}_3-50\text{MgF}_2$ ,  $x=0, 10, 15, 20, 30$  respectively

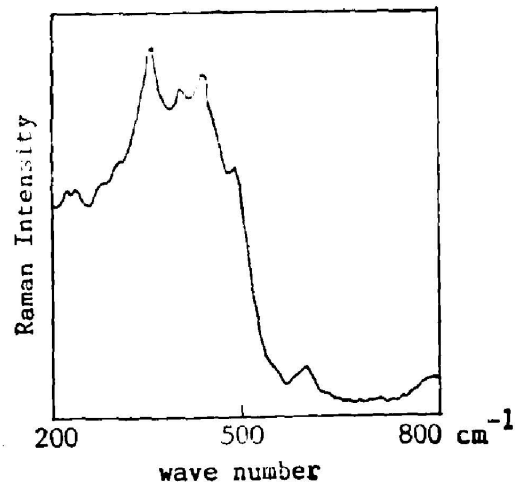


Fig. 2 Raman spectrum of YF<sub>3</sub> powder sample

Table 2 Vibrational peaks in Raman spectra

No.	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )				
1				520(s)	614(s)
2	272(s)	368(m)		568(s)	640(sh)
3	274(s)	365(s)	431(w)	572(s)	640(sh)
4	274(s)	365(s)	440(w)	572(s)	
5	274(vs)	368(vs)	440(m)	581(s)	
$\text{YF}_3$	236(m)	356(vs)	406(s)	438(s)	

Note: s—strong, vs—very strong, m—medium, w—weak, sh—shoulder.

用 KBr 压片测量了样品的红外吸收谱, 玻璃样品在 Hitachi 红外光谱仪上测量, 光谱仪分辨率为  $3\text{cm}^{-1}$ 。同时, 在 Perkin-Elmer 580B 红外光谱仪上测量了  $\text{AlF}_3$  和  $\text{YF}_3$  化合物粉末的红外吸收谱, 仪器分辨率为  $3\text{cm}^{-1}$ , 误差 2%。光谱示于图 3~5。峰值位置及二主峰之间强度比列于表 3。

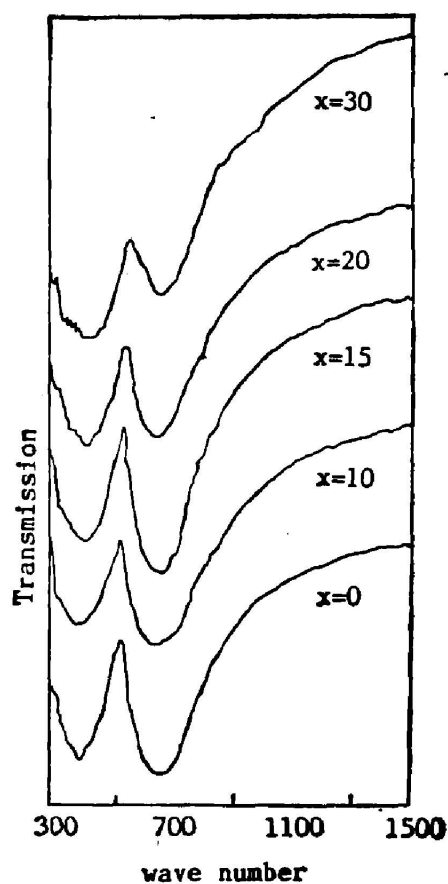


Fig. 3 Infrared spectra of glasses with the compositions of  $(50-x)\text{AlF}_3-x\text{YF}_3-50\text{MeF}_3$ ,  $x=0, 10, 15, 20, 30$  respectively

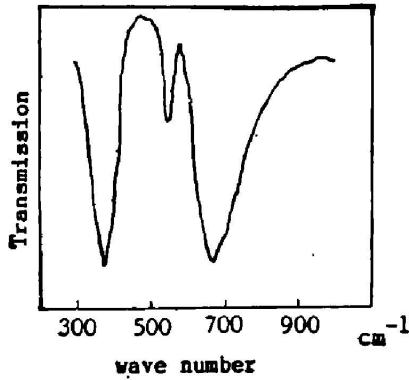


Fig. 4 Infrared spectrum of  $\text{AlF}_3$  powder sample

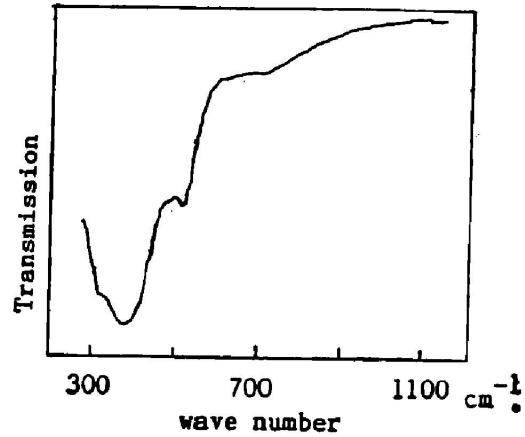


Fig. 5 Infrared spectrum of  $\text{YF}_3$  powder sample

Table 3 Vibrational peaks in infrared spectra

No.	Peak positions	$I_A/I_B$
1	360                      630	0.902
2	360                      640	0.9
3	360                      640	0.904
4	380                      640	1.033
5	340(sh)390                      640	1.147
$\text{AlF}_3$	360                      533(w)640	
$\text{YF}_3$	315 366 508	

Note.  $I_A/I_B$  is the intensity ratio of peaks at  $360\text{ cm}^{-1}$  and  $640\text{ cm}^{-1}$ .

### 三、讨 论

#### 1. 玻璃中氟铝集团的结构

有关氟化物玻璃中氟铝集团的配位形式, J. J. Videan<sup>[4]</sup>等人通过对  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$  系统玻璃的喇曼光谱的研究进行了阐述, 认为玻璃结构中同时存在  $[\text{AlF}_4]^-$  和  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  集团, 它们的特征峰分别出现在  $620\text{ cm}^{-1}$  和  $570\text{ cm}^{-1}$ 。最近, Y. Kawamoto<sup>[5]</sup>等人也对这一系统玻璃的喇曼光谱进行了较为详细的讨论, 它们将玻璃光谱与具有  $[\text{AlF}_6]$  结构的晶态物质 (如  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  等) 的光谱进行比较, 得出结论认为玻璃中只有  $[\text{AlF}_6]$  集团存在, 它的振动峰出现在  $450\text{ cm}^{-1}\sim 700\text{ cm}^{-1}$  范围, 峰值位置及强度随组分的变化是由于 Al-F-Al 或 F-Al-F 之间键长或键角的变化所引起的。

本文着重研究  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_3$  系统玻璃的红外和喇曼光谱, 从图 1 中可以看出, 在  $\text{AlF}_3$  含量为 50 mol% 且不含  $\text{YF}_3$  时, 光谱中出现了峰值位于  $530\text{ cm}^{-1}$  和  $614\text{ cm}^{-1}$  两个

较强的峰,随着  $\text{AlF}_3$  含量的降低,  $530\text{ cm}^{-1}$  的峰逐渐增强而  $614\text{ cm}^{-1}$  的峰减弱,同时峰值位置移向高频,这表现为当  $\text{AlF}_3$  含量为  $40\text{ mol}\%$  时,  $530\text{ cm}^{-1}$  和  $614\text{ cm}^{-1}$  的峰连成一个强而宽的带,峰值位置为  $568\text{ cm}^{-1}$  和  $640\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{AlF}_3$  为  $35\text{ mol}\%$  时,  $640\text{ cm}^{-1}$  的峰只能从光谱上看到一个小峰肩,而随  $\text{AlF}_3$  含量继续降低,它几乎完全消失。相反地,  $568\text{ cm}^{-1}$  的峰虽然由于  $\text{AlF}_3$  含量的降低,强度略为减小,但它始终在光谱中占主要地位,峰值略为变化,移至  $572\text{ cm}^{-1}$ 。

从以往人们进行的研究工作中,可以得知处于熔融态时氟化物中  $[\text{AlF}_4]^-$  离子集团的喇曼振动主要出现在  $622\text{ cm}^{-1}$ , 这是一个偏振振动<sup>[6]</sup>, 而  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  离子集团的振动峰主要出现在  $550\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[7, 8]</sup>, 对熔融态氟化物  $\text{AlF}_3\text{-LiF-NaF}$  系统的喇曼光谱的研究<sup>[9]</sup>, 可以看到当  $\text{AlF}_3$  含量为  $15\sim 25\text{ mol}\%$  时, 结构中主要是  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  集团, 其峰值出现在  $550\text{ cm}^{-1}$  附近, 随  $\text{AlF}_3$  含量增大到  $35\text{ mol}\%$  时, 结构中开始出现  $[\text{AlF}_4]^-$  集团, 振动峰为  $622\text{ cm}^{-1}$ , 且强度随  $\text{AlF}_3$  含量的增大而加强; 当  $\text{AlF}_3$  含量达  $50\text{ mol}\%$  左右时, 熔融体中几乎全是  $[\text{AlF}_4]^-$ 。

因此, 将本实验所得到的喇曼光谱与文献所报道的结果相比较, 可以看出在  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_3$  系统中, 当  $\text{AlF}_3$  含量为  $50\text{ mol}\%$  时, 玻璃的主要骨架由  $[\text{AlF}_4]^-$  和  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  共同构成, 它们的振动峰分别出现在  $530\text{ cm}^{-1}$  和  $614\text{ cm}^{-1}$ , 随着  $\text{AlF}_3$  含量的降低,  $[\text{AlF}_4]^-$  集团逐渐消失, 峰值位置移向高频, 说明了键强度增大, 这可能与  $\text{YF}_3$  的掺入有关。这样  $\text{AlF}_3$  主要以  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  形式出现在玻璃结构中, 其特征峰为  $570\text{ cm}^{-1}$  左右。众所周知, 玻璃是无序态结构, 它的骨架由微观有序的基元组成, 而这些配位形式不同的基元将在振动谱上产生不同的特征峰, 所以认为振动峰的变化是由于基元的转化所引起的。

作为振动光谱另一方面的信息, 玻璃系统的红外吸收谱显示了  $360\text{ cm}^{-1}$  和  $640\text{ cm}^{-1}$  两个吸收峰。为了进一步说明, 首先分析一下  $\text{AlF}_3$  化合物粉末样品的红外光谱, 它出现了三个吸收峰, 分别为  $640\text{ cm}^{-1}$ ,  $533\text{ cm}^{-1}$ ,  $360\text{ cm}^{-1}$  (见图 4), 已知化合物多晶是铝和氟的六配位结构, 可以认为这些峰是由  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  的  $O_h$  群振动所引起, 它们属于  $F_{1g}$  的几个振动模式。玻璃的红外光谱中没有观察到  $533\text{ cm}^{-1}$  附近的峰, 这与该峰本身红外活性较弱, 强度较低有关, 此外由于玻璃的吸收峰往往是形成一个带, 有可能与  $640\text{ cm}^{-1}$  的带相连。玻璃样品的吸收谱与粉末样品基本一致, 这说明了  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  集团的存在, 且  $640\text{ cm}^{-1}$  的峰随组分没有明显变化, 当然还应该注意  $[\text{AlF}_4]^-$  的  $T_d$  群的振动模式没有明显反映出来, 原因可能是它在结构中所占比例较少, 或是振动峰与  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  的峰重叠而难以区分, 这有待于进一步的讨论。正如下面将要讨论的那样,  $360\text{ cm}^{-1}$  的峰随组分的变化与  $\text{YF}_3$  的掺入有关。

以上述几个方面, 可以知道  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  和  $[\text{AlF}_4]^-$  是以  $\text{AlF}_3$  为基础的氟化物玻璃的主要结构单元, 当  $\text{YF}_3$  掺入玻璃组分中部分替代  $\text{AlF}_3$  后,  $[\text{AlF}_4]^-$  集团随  $\text{AlF}_3$  含量的减少而逐渐消失,  $\text{AlF}_3$  主要以  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  形式出现, 与此同时, 形成了氟钇集团, 它将以更高的配位形式出现。

## 2. 玻璃中氟钇集团的结构

$\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_3$  系统的氟化物玻璃虽已有了报道, 但是对  $\text{YF}_3$  在结构中所起的作用人们了解的并不多。  $\text{YF}_3$  晶态属于  $D_{3h}^{15}$  点群<sup>[10]</sup>, 它的结构和配位数如图 6(a)、(b) 所示, 为  $8+1$  配位, 即钇与单胞中的八个氟离子是等距离的, ( $2.3\text{ \AA}$ ) 而与另一个氟离子的距离则是

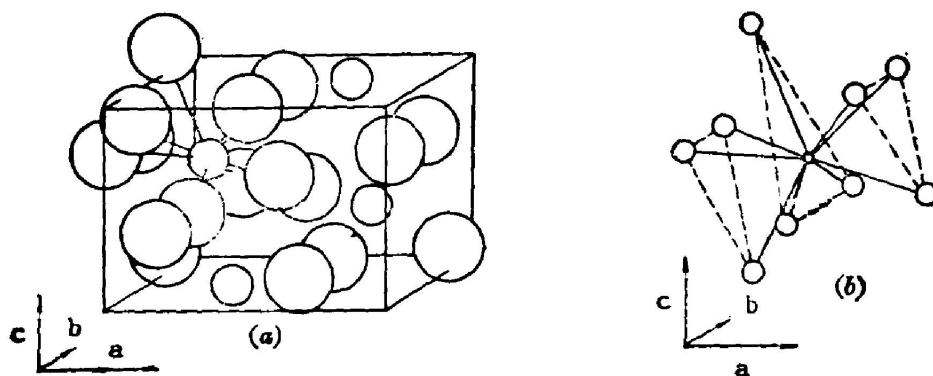


Fig. 6

(a) Structure of  $\text{YF}_3$ ; (b) Coordination of  $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{YF}_3$ 

2.6 Å。根据群论选择定则,  $D_{2h}$  群红外活性的模是  $B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$ , 喇曼活性的模是  $A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$ , 在  $\text{YF}_3$  化合物粉末样品的红外光谱中, (见图 5), 出现了  $315 \text{ cm}^{-1}$ ,  $366 \text{ cm}^{-1}$ ,  $508 \text{ cm}^{-1}(\text{sh})$  三个峰, 它们对应于红外活性的三个模式; 同时,  $\text{YF}_3$  粉末样品的喇曼光谱 (见图 2) 中出现了  $236 \text{ cm}^{-1}$ ,  $356 \text{ cm}^{-1}$ ,  $406 \text{ cm}^{-1}$  及  $438 \text{ cm}^{-1}$  等振动, 对应于  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  和  $B_{3g}$  的振动模式, 由于所测的是多晶样品, 所以无法将具体的振动峰与模式作一一对应。尽管如此, 从这些实验结果还是可以获知具有  $D_{2h}^h$  对称性的  $\text{YF}_3$  样品振动光谱的整体信息。

从所测得的  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_2$  系统玻璃的红外和喇曼光谱中, 都可以明显地看出  $\text{YF}_3$  替代  $\text{AlF}_3$  后的变化。喇曼光谱从  $\text{YF}_3$  含量为 10 mol% 时就出现了不同于只有  $\text{AlF}_3$  情况的新的振动峰, 它们位于  $272 \text{ cm}^{-1}$  和  $368 \text{ cm}^{-1}$ , 随着  $\text{YF}_3$  含量的增大, 这两峰都增强, 且出现了  $440 \text{ cm}^{-1}$  左右的新的振动峰, 在  $\text{AlF}_3$  和  $\text{YF}_3$  的含量比达到 2:3 时, 这三个峰都很清晰 (见图 1), 而且强度要比氟铝集团位于  $570 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰强得多。与  $\text{YF}_3$  粉末样品的喇曼光谱相比较, 二者十分相似, 只是峰值向高频略有移动, 这种频移显然与形成玻璃有关。从红外光谱上看, 随  $\text{YF}_3$  含量的增大,  $360 \text{ cm}^{-1}$  为中心的吸收带明显增强, 它与  $640 \text{ cm}^{-1}$  带的峰值强度比从 0.902 增至 1.14, (见表 3), 而且吸收带加宽, 出现另一些隐约可辨的峰, 如  $340 \text{ cm}^{-1}$  等, 这些峰与  $\text{YF}_3$  粉末的吸收带一致, 显然与  $\text{YF}_3$  有关。因此, 可以认为在  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-MeF}_2$  玻璃中, 当  $\text{YF}_3$  替代  $\text{AlF}_3$  后, 它形成类似多晶状态的八、九配位, 但主要是八配位集团, 这是因为在晶态中的第九个配位体距离较远, 在形成玻璃时有可能不构成配位状态。

作为对配位状态的另一方面说明, 在此定性地简述一下键折射度与喇曼散射强度的关系。从某种意义上说, 键折射度反映了玻璃的非线性折射率, 且正比于喇曼散射截面<sup>[11]</sup>, 它可以表示为:  $R_0 = \frac{R_A}{n_A} + \frac{R_B}{n_B}$ , 其中  $R_A, R_B$  分别为阴、阳离子折射度,  $n_A, n_B$  为它们各自的配位数。从文献 [12] 可知在  $\text{YF}_3$  中, 离子折射度为  $R_{\text{Y}^{3+}} = 2.388$ ,  $R_{\text{F}^-} = 2.2013$ , 当氟铝集团为九配位时,  $R_{\text{Y-F}}^9 = 0.999$ , 而为八配位时,  $R_{\text{Y-F}}^8 = 1.124$ , 由此可知八配位振动的喇曼散射截面要大。而  $\text{AlF}_3$  中六配位的键折射度则为  $R_{\text{Al-F}} = 1.065 (R_{\text{Al}^{3+}} = 0.356, R_{\text{F}^-} = 2.012)$ , 比较

Y—F 和 Al—F 的键折射度, 不难得出八配位氟钇集团振动比氟铝集团强, 而九配位的却较之弱, 从图 1 的光谱上看, 在组分比例相近时, 甚至  $\text{YF}_3$  比  $\text{AlF}_3$  略少时, 氟钇集团的振动峰要比氟铝集团的峰强得多, 这也说明了结构中氟钇集团是八配位占主要地位。

#### 四、结 论

综合上述讨论结果, 可以得到以下结论:

1. 在以  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3$  为基础的玻璃系列中, 不含  $\text{YF}_3$  时,  $\text{AlF}_3$  以  $[\text{AlF}_4]^-$  和  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  形式存在于玻璃结构中, 随  $\text{YF}_3$  在组分中的出现并增多,  $[\text{AlF}_4]^-$  从结构中逐步消失, 玻璃骨架中主要是  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  和具有更高配位形式的氟钇集团。

2.  $\text{YF}_3$  在该系统玻璃中主要以八配位形式出现, 随  $\text{YF}_3$  含量的增大, 它完全取代了  $[\text{AlF}_4]^-$  而存在于玻璃骨架中。

本文光谱测试工作得到了上海科学技术大学李郁、马光同志、上海光学精密机械研究所姜妍彦等同志的大力支持, 表示衷心感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] J. J. Videan, J. Portier *et al.*; *Rev. Chim. Min.*, 1979, **16**, No. 2 (Feb), 393.
- [2] S. Shibata *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, No. 1 (Jan), 129.
- [3] T. Kanamori *et al.*; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, **20**, No. 5 (May), L326.
- [4] J. J. Videan, J. Portier *et al.*; *J. Non-cryst. Solids*, 1982, **48**, No. 2, 3 (Apr), 385.
- [5] Y. Kawamoto, a. Kono; *J. Non-cryst. Solids*, 1986, **85**, No. 1~3, (Aug), 335.
- [6] B. Gilbert *et al.*; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1974, **10**, No. 12 (Dec), 1123.
- [7] M. J. Reisfeld; *Spectrochimica Acta.*, 1973, **29A**, No. 10 (Oct), 1923.
- [8] S. K. Raikje; *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, No. 15 (Jul), 1499.
- [9] B. Gilbert, G. Mamantov *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, No. 3 (Feb), 950.
- [10] A. Zalkin, D. H. Templeton; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, No. 10 (May), 2453.
- [11] 干福熹, 黄国狄等; 《光学学报》, 1984, **4**, No. 4 (Apr), 339.
- [12] 张立鹏, 干福熹; 《硅酸盐通报》, 待发表。

## Structure and vibrational spectra of fluoride glasses based on $\text{AlF}_3\text{-YF}_3$

CHEN HAIYAN, ZHANG LIPENG AND GAN FUXI

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

(Received 15 July 1987)

### Abstract

Raman and infrared spectra measurement of  $(50-x)\text{AlF}_3-x\text{YF}_3-50\text{MeF}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Mg}+\text{Sr}$ ,  $x=0, 10, 15, 20, 30$ ) glasses have been conducted.  $\text{AlF}_3$  and  $\text{YF}_3$  skeletons in glass structure are discussed based on the vibrational spectra. It is shown that the structure unit in a glass without  $\text{YF}_3$  is composed of both  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  octahedrons and  $[\text{AlF}_4]^-$  tetrahedrons. In the case where a part of  $\text{AlF}_3$  is replaced by  $\text{YF}_3$  in glass compositions, however, the  $\text{YF}_3$  will be present in the form of 8-coordination in glass structure, meanwhile  $[\text{AlF}_4]^-$  tetrahedrons will disappear with the increasing of  $\text{YF}_3$  component.

**Key words:** fluoride glasses; vibrational spectra.