

BiCl₃-KCl-As₂S₃ 系玻璃的 形成、性质和结构*

江浩川 孙洪维 干福熹

(中国科学院上海精密光学机械研究所, 上海, 201800)

摘要——报道了 BiCl₃-KCl-As₂S₃ 系玻璃的形成。以 BiCl₃ 和 As₂S₃ 为基础的玻璃的红外透过率直到 11 μm 以后才开始下降, 这对 CO₂ 激光(10.6 μm) 传输非常有利。在 BiCl₃-KCl 系中引入 As₂S₃ 可显著改善玻璃的化学稳定性。根据喇曼光谱结果, 分别研究了 BiCl₃-KCl 系全氯化物玻璃及 BiCl₃-KCl-As₂S₃ 混合系玻璃的结构。

关键词——透红外, 硫系氯化物玻璃, 玻璃结构, 喇曼光谱。

1. 引 言

自从 1974 年 Poulain 等^[1]发现了重金属氯化物玻璃以来, 有关透红外玻璃材料的研究日益活跃。氯化物玻璃的红外截止波长在 20 μm 以上, 在低损耗光通讯和 CO₂ 激光传输方面有很大的应用潜力^[2]。但氯化物玻璃易吸潮, 化学稳定性很差, 转变温度亦较低, 这些缺点限制了它的实际应用。Angell 等^[3]报道了若干以 BiCl₃ 为主的玻璃, 其红外多声子吸收边在 14 μm 以上, 但化学稳定性很差, 在空气中露置几分钟表面便生成白色的 BiOCl 薄膜, 使玻璃失透, 另外, 其转变温度仅在 30~50°C 左右, 在室温下会很快失透。我们设想在 BiCl₃-KCl 系中引入 As₂S₃, 以期获得化学稳定性更好的新的透红外玻璃材料——硫系氯化物玻璃(Chalcochloride Glass)。

2. 实 验 方 法

2.1 玻璃制备

用反应气氛方法(RAP)制备无水 ZnCl₂, 其它氯化物原料均为市售 AR 级, 并经真空干燥 48 h。将高纯 S(5 N)和 As(6 N)用安瓿瓶方法合成 As₂S₃ 玻璃, 然后与氯化物原料在 N₂

本文 1989 年 6 月 6 日收到, 修改稿 1989 年 9 月 5 日收到。

• 国家自然科学基金资助项目。

气氛中称量并充分研磨混合后装入石英玻璃安瓿瓶,经真空干燥 24 h 后,用氢氧焰真空封管,然后用卧式电阻炉在 400~500°C 下熔炼 5~8 h,将安瓿瓶取出置于水浴中淬冷.为了使玻璃熔体充分均匀,熔炼时安瓿瓶保持水平旋转,转速为 0.5~1 r/min. 观察样品的断面并结合 X 射线衍射方法判断玻璃的形成.

2.2 物理性质测试

用非液失重法测定样品的密度:将粉末样品密封于铝坩埚中,用 Rigaku DPS-1 型热分析仪测定其 DSC 曲线.升温速率为 10°C/min.

2.3 IR 光谱

将块状样品磨成 1~2 mm 厚的薄片,表面经粗抛光后,用 Hitachi 270-50 红外光谱仪测定其透过曲线,参考光路为空气. As_2S_3 玻璃样品厚 8 mm,表面经细抛光.

2.4 喇曼光谱

将粉末状的无水 $BiCl_3$ 及组成为 60 $BiCl_3$ -40 KCl 的玻璃样品在 N_2 气氛中密封于石英玻璃比色槽内,其它样品进行单面抛光,用 Ramanlog-1403 型激光喇曼光谱仪测试其喇曼光谱,用背散射方法测试.对于 $BiCl_3$ 使用的激发光源为 488.0 nm Ar^+ 离子激光,其它均为 632.8 nm He-Ne 激光.

3. 结果和讨论

3.1 玻璃的形成及若干性质

$BiCl_3$ -KCl- As_2S_3 (BKA) 系玻璃的形成区见图 1. 要注意玻璃熔炼时发生下述反应

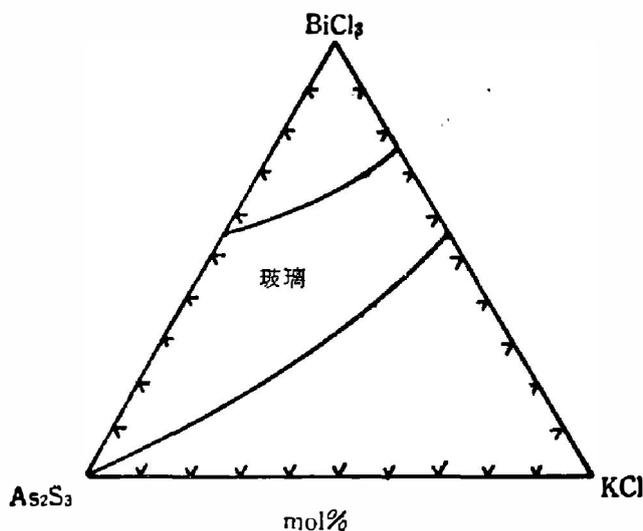


图 1 $BiCl_3$ -KCl- As_2S_3 三元系玻璃的形成区

Fig. 1 The glass forming region in the ternary system of $BiCl_3$ -KCl- As_2S_3 .

$AsCl_3$ 在高温时呈气态,冷却到室温时变为无色透明的粘滞液体,在空气中变成白色烟雾,并有剧毒.为了避免反应(1)的发生,应尽可能将安瓿瓶的自由体积控制到最小.

形成 $BiCl_3$ -KCl- As_2S_3 系玻璃所需要的冷却速率较大,由于反应式(1)的存在,淬冷后玻璃内部产生不少气泡或真空泡,并且只能获得小块样品,其力学性能较差,容易破裂.用 $ZnCl_2$ 取代部分 $BiCl_3$,用 $PbCl_2$ 或 $AgCl$ 取代部分 KCl,同样可制得玻璃,将一些典型样品的组成及性质列于表 1.

实验结果表明,在高 $BiCl_3$ 区域,玻璃仍易吸潮,当 As_2S_3 含量 > 30 mol% 时,样品基本不吸潮,这说明 As_2S_3 的引入能够显著地改善 $BiCl_3$ -KCl 系玻璃的化学稳定性.有关 BKA 系玻璃化学稳定性的研究将另文报道.

表 1 用安瓿法制成的一些 BiCl₃-KCl-As₂S₃ 系玻璃样品的组成及其性质
 Table 1 Compositions and properties of some glasses in the system of BiCl₃-KCl-As₂S₃ prepared by ampoule method.

样品	组成 (mol%)						T _g (°C)	T _c (°C)	d (g/cm ³)
	BiCl ₃	KCl	As ₂ S ₃	ZnCl ₂	PbCl ₂	AgCl			
BKA1	40	20	40				135	220	3.448
BKA2	30		70				135	215	3.617
BKA3	30	30	40				132	252	3.366
BKA4	20	20	60				145	274	3.198
BKA5	20	30	50						3.202
BKA6	50	20	30				133	205	3.606
BKA7	30	20	50				142	242	3.408
BKA8	35	25	40				120	250	3.361
BKA9	55		45				127	352	
As ₂ S ₃									3.173
BZA1	21	21	42	10.5		5.5			3.358
BZA2	20	20	40	15	5				3.350

从 1 表看出, 当 KCl 含量不变时, 玻璃转变温度随着 BiCl₃ 含量的提高而下降, 这是由于 BiCl₃ 使玻璃结构变得松散所致. 在 BKA2 和 BKA6 样品的 DSC 曲线上, 我们看到两个转变温度, 较高者都在 170°C 左右, 这与 As₂S₃ 玻璃的转变温度相近. 因此我们认为 BKA2 和 BKA6 玻璃中发生了分相, 第二相为 As₂S₃.

图 2 是几种玻璃样品的红外透过曲线. 由于 BKA5 和 BZA1 样品是在水浴中淬冷的,

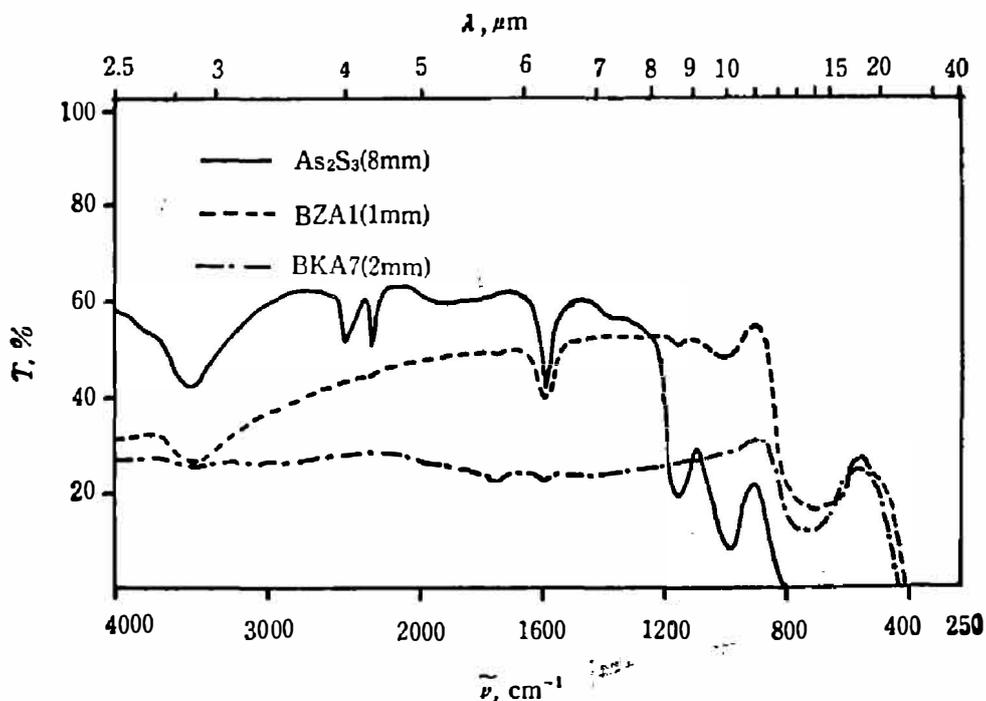


图 2 用安瓿法制备的硫系氯化物及 As₂S₃ 玻璃的红外透过光谱
 Fig. 2 The IR transmitting spectra of chalcochloride glasses and As₂S₃ glass prepared by ampoule method.

有不少气泡和真空泡,加之玻璃易碎,表面未经细抛光,故透过率较低.图2表明 As_2S_3 玻璃的透过率从 $8\mu m$ 处开始由于多声子过程而陡然下降,但 BKA5 及 BZA1 样品的透过率直到 $11\mu m$ 后才开始下降,这种透红外特性使其有可能作为 CO_2 激光的传输材料.

3.2 喇曼光谱与玻璃结构

图3是无水粉末 $BiCl_3$ 的喇曼光谱.在晶态 $BiCl_3$ 中, Bi^{3+} 同时与3个较近的 Cl^- 和5个较远的 Cl^- 相配位,组成畸变的双重三棱柱状配位多面体,并构成复杂的层状结构^[4].图4是 $60BiCl_3-40KCl$ 玻璃的喇曼光谱,由图可知, $BiCl_3-KCl$ 系统玻璃的喇曼光谱中各振动模的位置同晶态 $BiCl_3$ 基本相同,主振动峰 305cm^{-1} 可能属于 $Cl-Bi$ 键的伸缩振动.因此我们认为, Bi^{3+} 在玻璃中具有与晶态时相同的配位数,配位数 $ON=8$. $[BiCl_6]$ 多面体作无规则堆积,以共顶或共边形式相互连接, KCl 起着提供非桥 Cl 的作用, K^+ 则统计地填在 $[BiCl_6]$ 多面体堆积的空隙中.

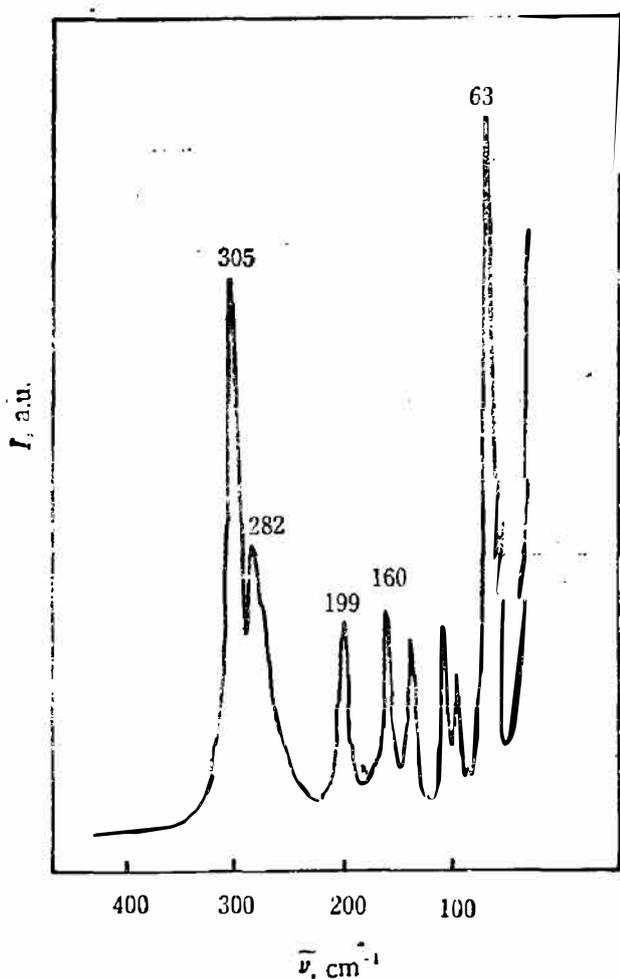


图3 无水粉末 $BiCl_3$ 的喇曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of $BiCl_3$ powder.

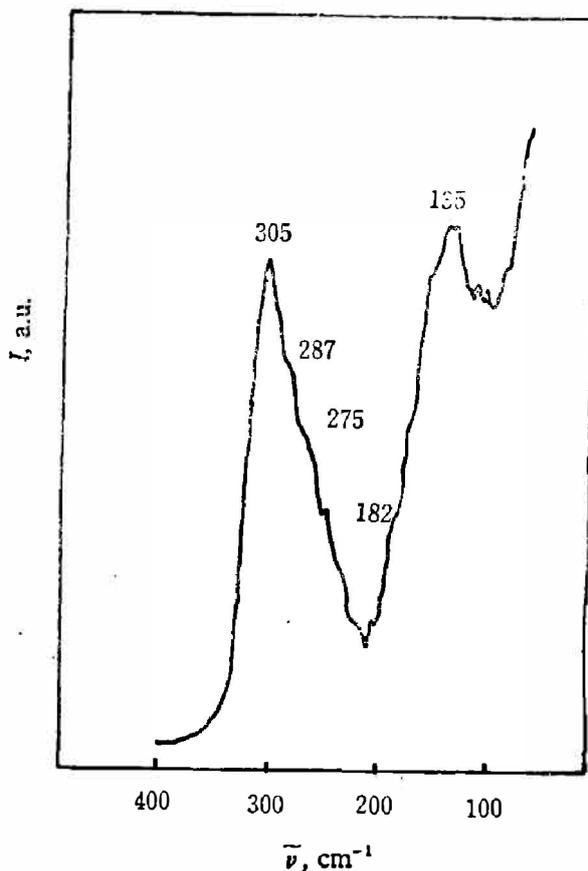


图4 $60BiCl_3-40KCl$ 玻璃的喇曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of $60BiCl_3-40KCl$ glass.

图5是 As_2S_3 玻璃的喇曼光谱,其中 350cm^{-1} 处的振动模属于 $As-S-As$ 键的对称伸缩振动. As_2S_3 玻璃以 (AsS_3) 三角体为结构单元,通过桥 S 共顶连接,组成链状结构.

图6是3个混合系统玻璃样品的喇曼光谱,其中: 345cm^{-1} (或 340cm^{-1}) 处的振动峰是 $As-S-As$ 的对称伸缩振动; 309cm^{-1} 、 190cm^{-1} 及 140cm^{-1} 振动模属于 $Bi-Cl$ 键的振

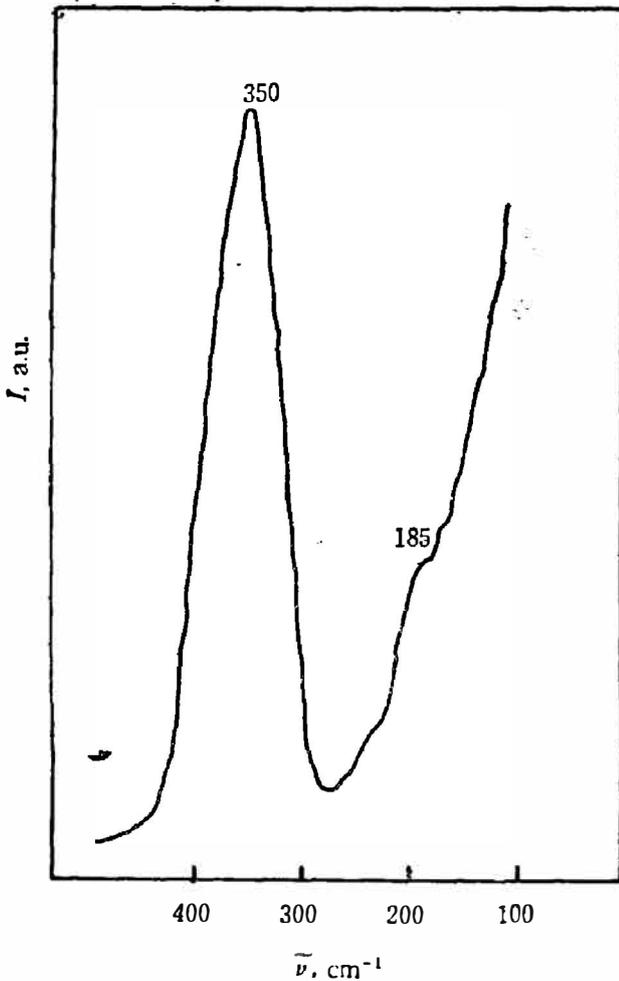


图 5 As₂S₃ 玻璃的喇曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of As₂S₃ glass.

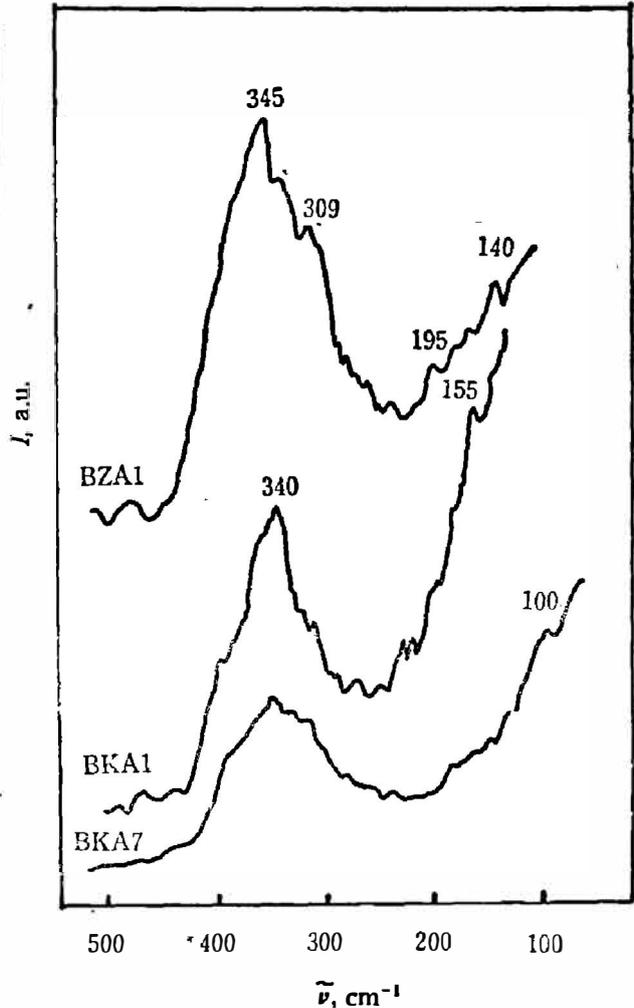


图 6 硫系氯化物玻璃的喇曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of some chalcogenide glasses.

动; 155 cm⁻¹ 的峰与 Pb—Cl 键的振动有关。结构单元为 (AsS₃) 三角体及 [BiCl_n] 多面体, n 可能比 8 略小。据此, 我们提出一个如图 7 所示的链状结构模型。为方便起见, 图中只画 6 个与 Bi³⁺ 相配位的 Cl⁻, 并不表示 Bi³⁺ 的配位数是 6。BiCl₃-KCl-As₂S₃ 系统硫系氯化物玻璃的结构可以描述为: (AsS₃) 三角体通过桥 S 相互连接, 组成具有一定长度的链, [BiCl_n] 多面体通过桥 Cl 共顶或共边连接构成的链处于 As—S 链之间, K⁺ 填在 [BiCl_n] 多面体间的空隙中, K—Cl 离子键的作用加强了 [BiCl_n] 多面体之间的结合。由于 Bi³⁺ 的最外层 5d 电子很活跃, 而 (AsS₃) 中的非桥 S 原子有一个 3sp³ 杂化轨道未充满, 因此 Bi³⁺ 以其核外 2 个 5d 电子分别和 2 个非桥 S 原子的 3sp³ 孤对电子形成配位键, 从而使 As—S 链和 Bi—Cl 链得以结合在一起, 这些链不会很长, 大约为

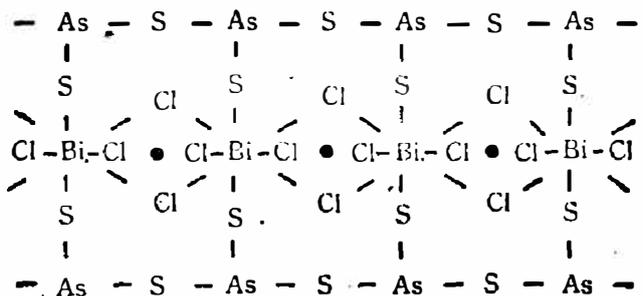


图 7 BiCl₃-KCl-As₂S₃ 系玻璃的结构模型 (“•”是 K⁺ 的位置)

Fig. 7 The structural model of the BiCl₃-KCl-As₂S₃ system glasses (“•” is the position of K⁺).

几个 nm 数量级。当引入 $ZnCl_2$ 时, $[ZnCl_4]$ 四面体通过桥 Cl 和 $[BiCl_n]$ 多面体共顶连接, 然后一起参与“网络”的形成。

4. 结 论

1. 本文首次报道了 $BiCl_3-KCl-As_2S_3$ 三元混合系统硫系氯化物玻璃的形成, 其红外多声子吸收边达 $11\mu m$ 以上, 并具有良好的化学稳定性, 为 CO_2 激光传输提供了可能的材料, 对今后进一步探索卤化物-硫系化合物混合系统玻璃材料具有重要意义。

2. $BiCl_3-KCl$ 系玻璃的结构可用多面体无规则堆积模型来描述, 其中 Bi^{3+} 的配位数为 8。

3. 提供一个描述 $BiCl_3-KCl-As_2S_3$ 系玻璃结构的链状结构模型, 并认为 Bi-S 配位键的形成是玻璃结构得以稳定的重要因素。

参 考 文 献

- [1] Poulain M. et al., *Mat. Res. Bull.*, **10**(1975), 4: 243.
- [2] Van Uitert L. G. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 1: 57.
- [3] Angell C. A. et al., *Mat. Res. Bull.*, **16**(1981), 3:279.
- [4] Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1975, p. 273.

FORMATION PROPERTIES AND STRUCTURE OF $BiCl_3-KCl-As_2S_3$ SYSTEM GLASSES

JIANG HAOSHUAN, SUN HONGWEI, GAN FUXI

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica,*
201800, P. O. Box 2816, Shanghai, China)

ABSTRACT

The glass forming region in the ternary system of $BiCl_3-KCl-As_2S_3$ is identified. The IR transmittance of the glasses based on $BiCl_3$ and As_2S_3 does not decrease until the wavelength of $11\mu m$, therefore, these glasses are proper for the transmission of CO_2 laser. The chemical durability of the $BiCl_3-KCl$ system glasses is increased by the introduction of As_2S_3 . The structure of $BiCl_3-KCl$ system chloride glasses and the glasses based on the mixed system of $BiCl_3-KCl-As_2S_3$ is studied by Raman spectra.