

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

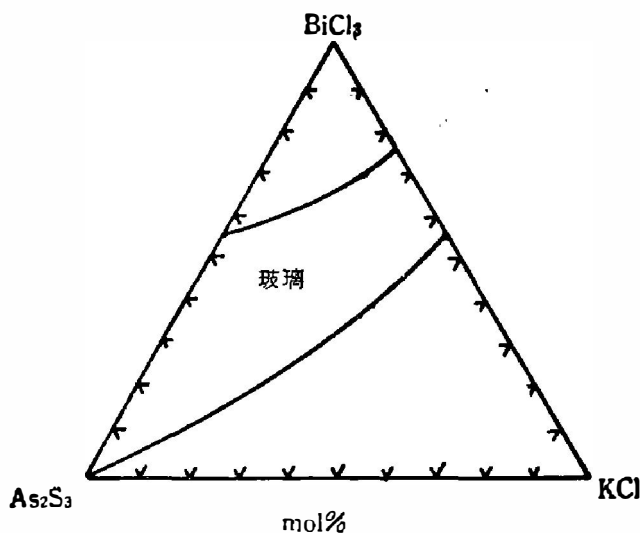


图 1 $BiCl_3$ -KCl- As_2S_3 三元系玻璃的形成区

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,

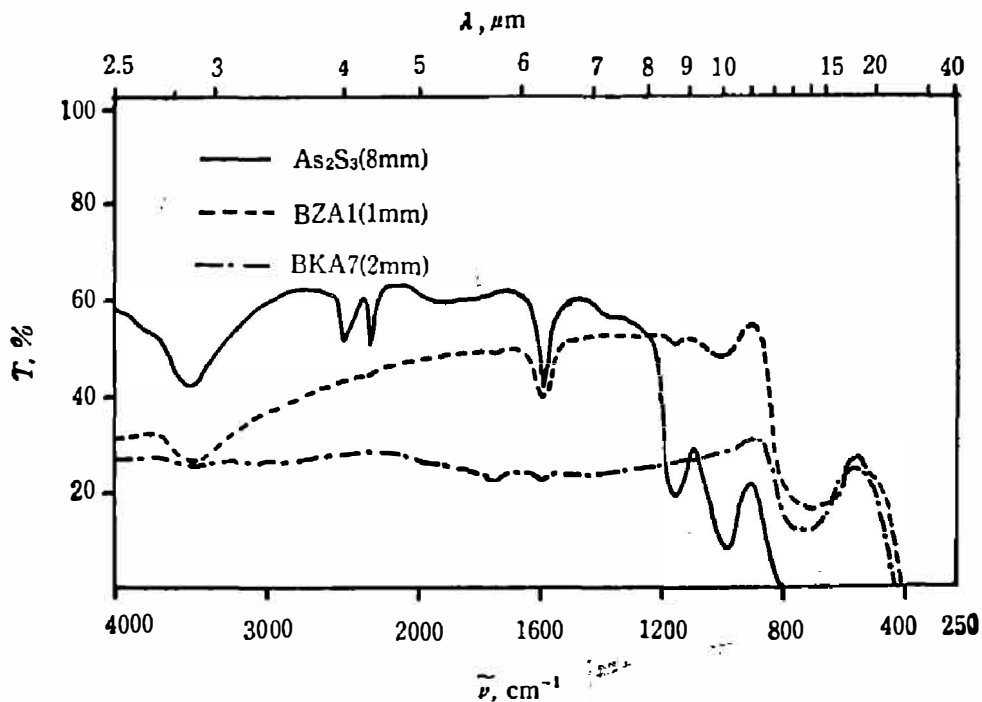


图 2 用安瓿法制备的硫系氯化物及 As₂S₃ 玻璃的红外透过光谱
 Fig. 2 The IR transmitting spectra of chalcochloride glasses and As₂S₃ glass prepared by ampoule method.

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.

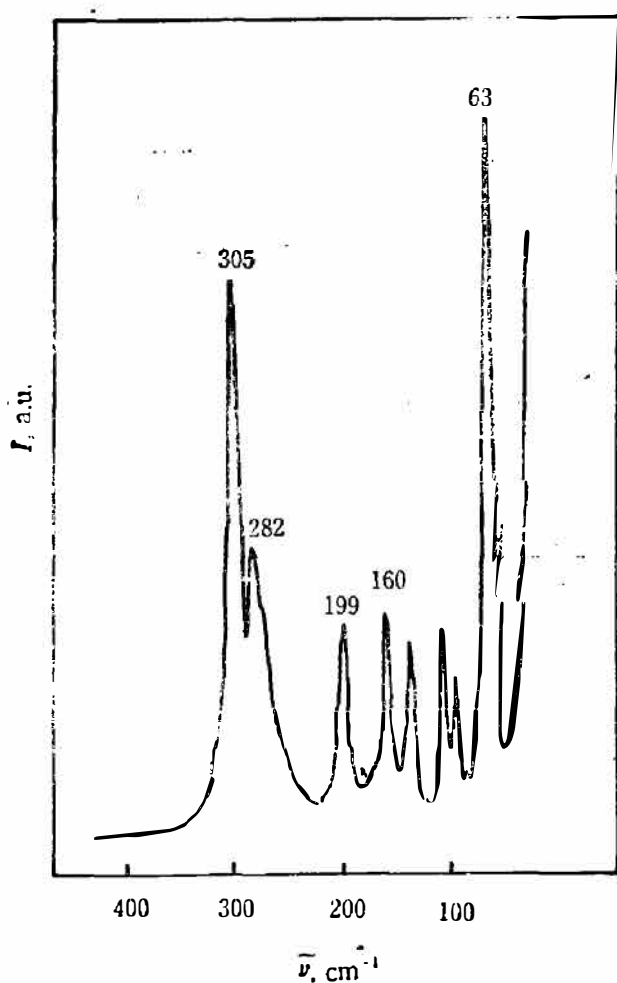


图3 无水粉末 $BiCl_3$ 的喇曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of $BiCl_3$ powder.

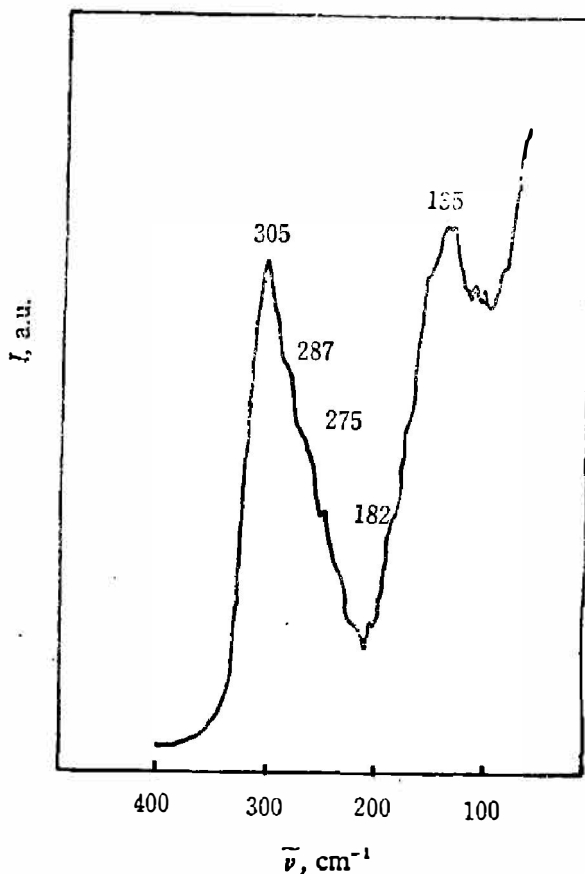


图4 $60BiCl_3-40KCl$ 玻璃的喇曼光谱

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

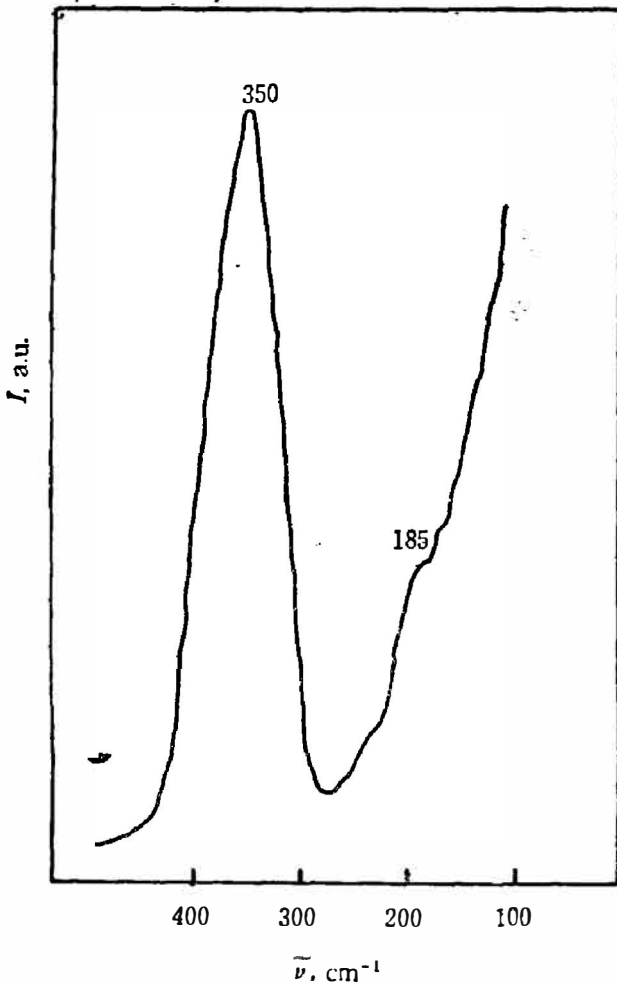


图 5 As₂S₃ 玻璃的喇曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of As₂S₃ glass.

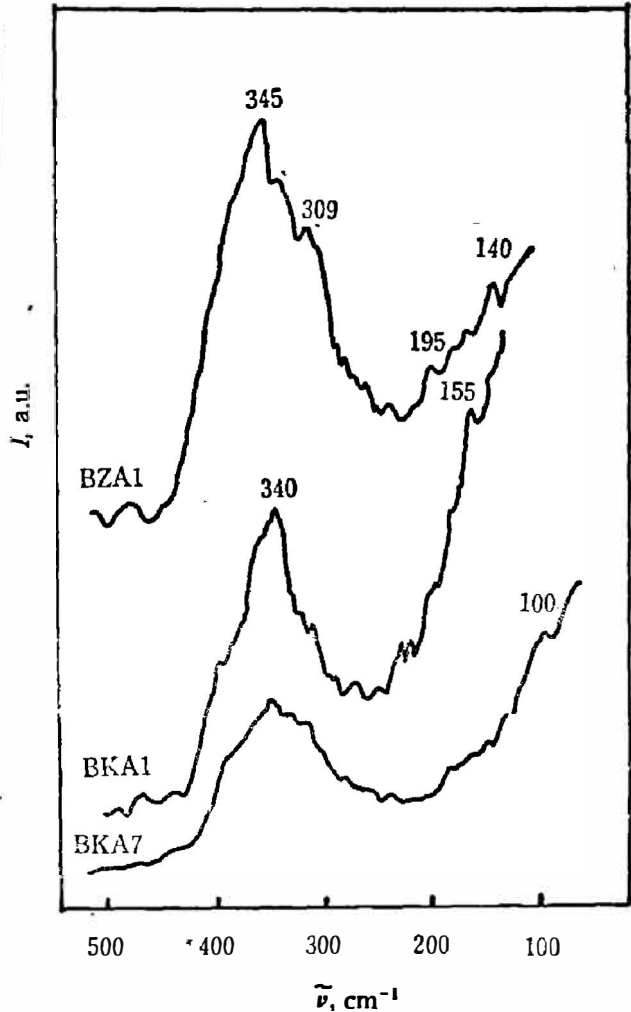


图 6 硫系氯化物玻璃的喇曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of some chalcogen chloride 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

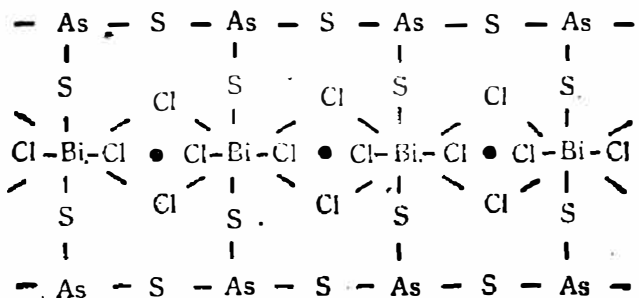


图 7 BiCl₃-KCl-As₂S₃ 系玻璃的结构模型 (“•”是 K⁺ 的位置)

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.