

文章编号:1671-6833(2013)04-0090-04

氟磷酸盐玻璃的光学性质研究

曹国喜¹, 胡和方², 干福熹²

(1. 河南煤业化工集团研究院有限责任公司, 河南 郑州 450046; 2. 中国科学院上海精密光学机械研究所, 上海 201800)

摘要:在氟铝酸盐玻璃中引入 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 替代 BaF_2 , 采用紫外和红外光谱分析方法, 研究了玻璃的紫外及红外光学性质. 研究表明, 引入 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 可以降低玻璃中晶体缺陷的散射和吸收, 使玻璃的紫外吸收边向短波移动; 由于本征吸收的影响, 随着 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量的增加, 玻璃的紫外吸收边重新移向长波, 当 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量为 1% 摩尔时具有最短的紫外截止波长. 磷氧键(P—O)振动在约 4 700 nm 处产生一个强吸收峰, P—O—H 键的振动导致产生 5 850 nm 吸收峰, 玻璃的红外吸收边带向短波方向移动; 受氢键的影响, 氢氧基吸收峰移向长波, 并明显宽化, 从而影响了玻璃在 3 000 ~ 4 000 nm 区域的光透过性能.

关键词:玻璃; 氟磷酸盐; 光学性质; 氢氧基

中图分类号: TQ171

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.04.021

0 引言

氟化物玻璃的典型透过范围为 0.2 ~ 7 μm , 可用于制备超低损耗光纤、光波导、光纤放大器等. 氟化物玻璃中可以掺入大量过渡金属和稀土金属离子, 具有低声子能, 加上氟化物玻璃宽广的红外透明性和高发射效率, 使氟化物玻璃成为激光应用的候选材料.

在氟化物玻璃家族中, 氟铝酸盐玻璃具有低折射率、低色散、低非线性折射率和高光学透明度等许多优点, 氟铝酸盐的玻璃转变温度高、化学稳定性和机械强度高, 缺点是具有相对低的玻璃形成能力, 阻碍了其在各种光学应用如激光介质、能量传输波导材料等方面的应用. Yasui 等^[1]的研究表明, 在氟化物玻璃中引入氧化物 AlPO_4 对改善玻璃的稳定性具有显著的作用, 对含磷的氧氟化物玻璃的研究重点主要涉及玻璃的结构和稀土离子掺杂性能方面, 在氟化物玻璃中引入磷的物质包括 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ^[2]、 NaPO_3 ^[3]、 P_2O_5 ^[4]等.

胡和方等^[5]在氟铝酸盐玻璃中同时引入四种不同的碱土金属氟化物, 制得了具有良好稳定性的玻璃, 即 $\text{AlF}_3 - [\text{MgF}_2 - \text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2] - \text{YF}_3$ (AMCSBY) 系统玻璃. 但 AMCSBY 型玻璃

在熔体冷却和再加热过程中仍有较高的析晶倾向, 在制备大块玻璃特别是厚度较大的玻璃时, 仍然容易产生失透, 对工艺要求过于苛刻. 在 AMCSBY 玻璃中以少量的 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 替代 BaF_2 , 形成以 AlF_3 为基础的氟磷酸盐玻璃, 使玻璃形成能力明显增加^[6]. 笔者主要研究了偏磷酸钡 ($\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$) 对氟铝酸盐玻璃的光透过性能的影响.

1 实验部分

以组份为 $10\text{MgF}_2 \cdot 20\text{CaF}_2 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{SrF}_2 \cdot 15\text{YF}_3 \cdot 35\text{AlF}_3$ (摩尔百分数) 的氟铝酸盐玻璃为基础, 以 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 替代等摩尔的 BaF_2 , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 引入量为 0.5% ~ 8% (摩尔分数, 以下同), 分别按 FP-x 编号, x 为 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量. AlF_3 以氟铝酸铵的形式引入, 其它氟化物均为高纯氟化物原料. 玻璃的制备分两步: 首先在铂坩埚中制得不含 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 的熟料, 然后再加入 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. 150 克玻璃的配合料在 1 100 $^\circ\text{C}$ 熔制 1.5 h, 随后降温到 780 $^\circ\text{C}$, 然后浇注到预热铝模内, 于 430 $^\circ\text{C}$ 退火 1 h, 随炉冷却.

用于光学测定的玻璃加工成 20 mm \times 20 mm \times 5 mm 的片状, 两面抛光. 紫外到近红外光谱测量范围为 200 到 2 500 nm, 中红外光谱测量范围

收稿日期: 2013-03-01; 修订日期: 2013-06-09

基金项目: 国防科工委项目 (1hd0-00188)

作者简介: 曹国喜 (1966-), 男, 河南遂平人, 博士, 高级工程师, 主要从事光学材料, 特种玻璃等方面的研究, E-mail: acbccgx2005@126.com.

为 2 500 ~ 10 000 nm,测试设备分别为 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪和 Nicolet FT-IR 红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 Ba(PO₃)₂ 对玻璃透过光谱的影响

图 1 为 FP 系列玻璃的透过光谱,由于磷氧键(P—O)的振动吸收,含偏磷酸根(PO₃⁻)的玻璃在 4 700 nm 附近有一强吸收峰,并随 Ba(PO₃)₂ 含量增加而迅速增强,同时磷氧键的吸收直接影响到 3 000 ~ 4 000 nm 之间的透过率。Ba(PO₃)₂ 引起的另一个明显变化是 2 800 nm 附近的氢氧基(OH)吸收中心向长波方向迁移。

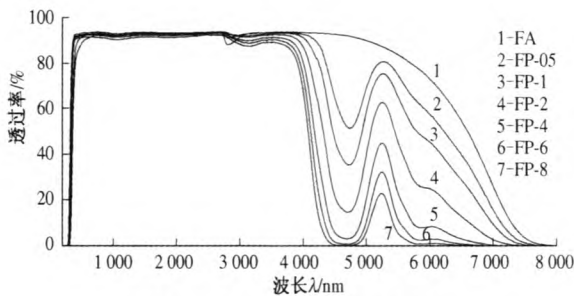


图 1 FP 系列玻璃的透过光谱
Fig.1 Transmission spectra of FP series glasses

2.2 Ba(PO₃)₂ 对玻璃紫外吸收边带的影响

如图 2 所示,氟铝酸盐玻璃的紫外透过率低于所有含 Ba(PO₃)₂ 的玻璃, Ba(PO₃)₂ 含量超过 1% 时玻璃具有更陡峭的透过边带.将透过率转换为单位厘米厚度光密度 ($D/l, D = \log(1/T), T$ 为透过率, l 为样品厚度), 结果示于图 3, 部分含 Ba(PO₃)₂ 的玻璃具有比氟铝酸盐玻璃更短的紫外截止波长, 氟铝酸盐玻璃紫外及近紫外区透过率的降低主要是由非本征的吸收和散射造成的. 在 Ba(PO₃)₂ 含量为 0 ~ 1% 的范围内, 随 Ba(PO₃)₂ 含量增加, 玻璃的紫外吸收边带向短波方向迁移; 当 Ba(PO₃)₂ 含量超过 1% 时, 玻璃的紫外吸收边带则随 Ba(PO₃)₂ 含量增加向长波方向迁移. Ba(PO₃)₂ 含量为 1% 时玻璃具有最短的紫外截止波长, 如图 4 所示。

氧离子的亲电势 (3.80 eV) 小于氟离子的亲电势 (4.03 eV), 在氟化物玻璃中氧离子的存在使玻璃的禁带变窄, 电子从价带跃迁到导带需要的能量较小. 从化合物来考虑, P₂O₅ 的紫外本征截止波长 (138 nm) 大于 AlF₃ 的紫外本征截止波长 (102 nm), 因此在氟铝酸盐玻璃中引入偏磷酸根将造成玻璃紫外吸收边向长波迁移, 但实验结果显示, 少量的偏磷酸盐使玻璃的紫外吸收边移向。

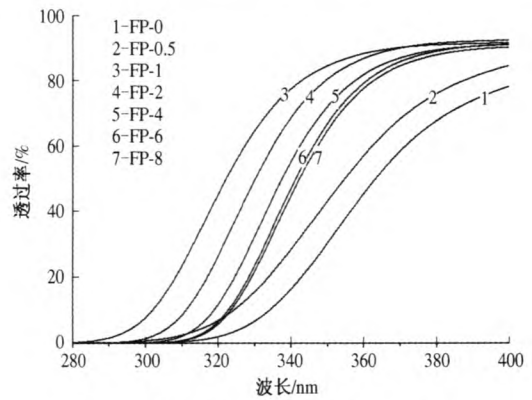


图 2 FP 系列玻璃的紫外透过光谱
Fig.2 UV Transmission spectra of FP series glasses

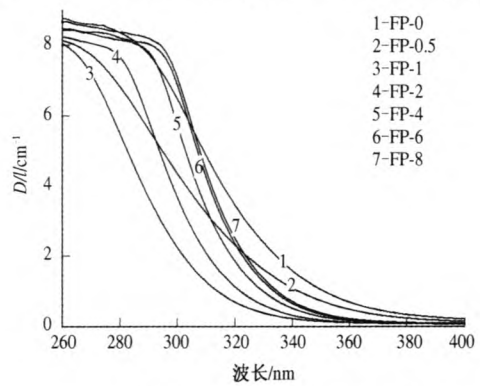


图 3 FP 系列玻璃的紫外吸收光谱
Fig.3 UV absorption spectra of FP series glasses

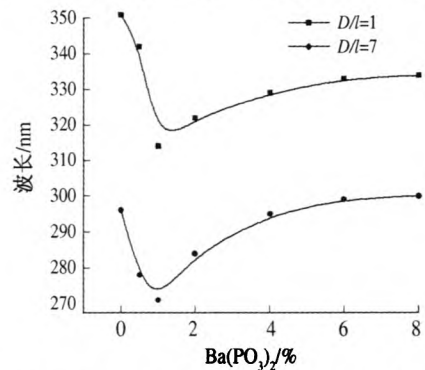


图 4 FP 系列玻璃光密度为 1 和 7 时的波长随 Ba(PO₃)₂ 的变化
Fig.4 The wavelength variation with Ba(PO₃)₂ content of FP series glasses when unit optical density being 1 and 7

短波.事实上,由于缺陷和杂质吸收,玻璃的实际紫外截止波长远大于理论截止波长.由于氟铝酸盐玻璃熔体冷却时容易产生析晶,除一些肉眼可见较大晶体外,还存在大量的微晶、雏晶及一些类似晶核的有序区域.一方面,晶体缺陷对光的散射导致紫外透过率下降;另一方面,这些晶体缺陷内部可能产生电子缺陷,由于氟的易挥发性,玻璃中微晶或雏晶内部会产生氟离子空位,俘获一个电子的氟离子空位(色心)在玻璃禁带中产生施主能级,造成紫外吸收边向长波移动,氟铝酸盐玻璃中的这些缺

陷甚至影响到了玻璃在可见光区的透过(图2)。

由于 FP-0.5 玻璃中 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 的加入量少,玻璃抗失透能力改善不够,其紫外吸收边带与氟铝酸盐玻璃(FP-0)类似.当玻璃中 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 加入量达到 1% 时,玻璃抗失透能力的增强使玻璃中缺陷减少,紫外吸收边进一步移向短波侧;随着 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量的增加,缺陷影响不再明显,磷和氧的影响起主导作用,使玻璃的紫外吸收边向长波移动。

2.3 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 对玻璃红外吸收的影响

2.3.1 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 对玻璃红外吸收边带的影响

在氟铝酸盐玻璃加入 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 可以明显提高玻璃的抗失透能力和紫外透过性能,但却使玻璃红外区域的透过性能变差, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 对玻璃红外透过的影响主要表现为:(1)由于 P—O 键的声子能($1\,250\text{ cm}^{-1}$)远大于 Al—F 键的声子能(650 cm^{-1}),磷氧键在约 $4\,700\text{ nm}$ 处产生一个强吸收峰;(2) $3\,000\text{ nm}$ 附近氢氧基吸收峰移向长波并变宽;(3)当 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量达 2% 以上时,上述两相吸收的影响波及 $3\,300\sim 4\,000\text{ nm}$ 区域;(4)玻璃的红外吸收边带随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量增加向短波方向移动,同时 $5\,850\text{ nm}$ 处的一个吸收肩逐渐增强。

图 5 为 FP 系列玻璃的红外吸收边带部分的吸收光谱, $4\,700\text{ nm}$ 附近的吸收峰随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量增加略向短波移动.关于该峰的归属,一般认为是磷氧键伸缩振动的二次谐波^[1],Karmakar 等进一步认为该吸收峰起源于磷氧四面体的双 O—P—O 对称伸缩振动(ν_{as})的谐波和(或)O—P—O 与 P—O—P 非对称伸缩振动(ν_{as})的结合^[7].随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量增加,玻璃中磷氧四面体增加,链增长引起磷氧键振动加强,磷氧键二次谐波峰吸收强度几乎线性增加,并向短波(高频)移动,如图 6 所示. $5\,850\text{ nm}$ 的吸收峰随着 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量增加而愈加明显,在磷酸盐玻璃中,该区域完全截止,在有关氟磷酸盐玻璃文献中未见相关报道和解释. Ouchetto 等^[8]研究磷酸盐玻璃耐水性时,在 Raman 光谱中观察到 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 的 P—O—H 振动吸收, $5\,850\text{ nm}$ 的吸收与此吸收在频率上相符,因此,可将该吸收归属于 P—O—H 键的振动吸收。

2.3.2 氢氧基吸收中心的变化

图 7 为玻璃在 $2\,600\sim 3\,500\text{ nm}$ 区域的吸收谱,氟铝酸盐玻璃的氢氧基吸收峰位于 $2\,813\text{ nm}$,含 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 玻璃的氢氧基吸收峰明显加宽,中心波长迁移到 $3\,085\sim 3\,141\text{ nm}$,仅在约 $2\,860\text{ nm}$ 保留了一个弱的吸收肩,并随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量增加而减弱。

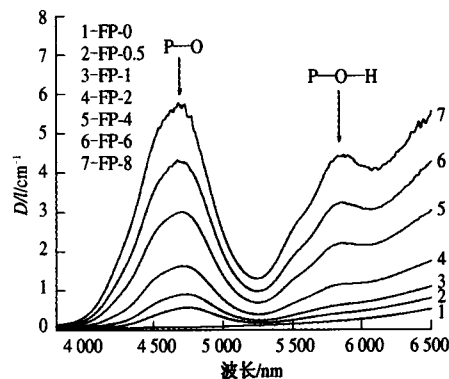


图 5 FP 系列玻璃的红外吸收边带

Fig. 5 Infrared absorption edges of FP series glasses

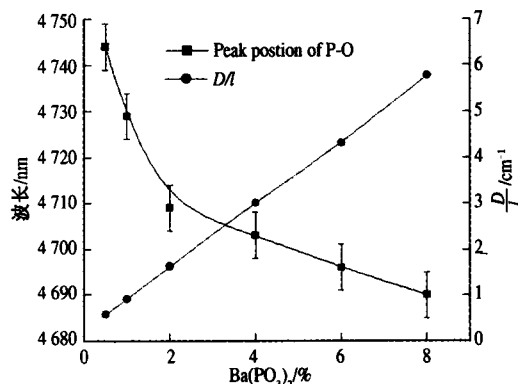


图 6 P-O 键谐波吸收峰位置和峰值强度随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量的变化

Fig. 6 The variation of absorption peak and strength for P-O harmonic with $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ content

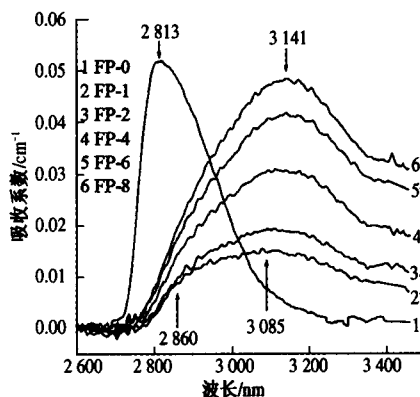


图 7 玻璃中 OH 基吸收谱变化

Fig. 7 The variation of OH absorption spectra of glass with $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ content

根据 Harrison^[9]的研究,熔融石英中的氢氧基吸收带位于 $2\,700\text{ nm}$,氧化硼玻璃中位于 $2\,850\text{ nm}$,四硼酸钠玻璃中位于 $2\,950\text{ nm}$,熔融偏磷酸中位于 $3\,200\text{ nm}$;Scholze^[10]也在石英玻璃中观察到了 $2\,750\text{ nm}$ 的氢氧基吸收带,并发现硅酸盐玻璃中存在 3 个峰位置明显不同的氢氧基伸缩带^[10],其中 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ ($2\,780\text{ nm}$) 峰归因于 Si—OH 与桥氧的弱相互作用.在硅酸盐玻璃中,一般

将 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收归因于自由氢氧基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 的伸缩振动吸收,但由于受各种氢键的影响^[11],该吸收带位置会发生变化.在磷酸盐玻璃中,自由氢氧基的吸收带移向长波,表明氢氧键振动减弱.从键的连接强度来考虑,硅氧键强度大于磷氧键,与 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 结构中的氢氧键振动相比, $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 结构中的氢氧键振动频率应偏向于高频(短波),但结果并非如此,其原因可以归结为 $\text{P}-\text{OH}$ 结构中的氢氧基受到比硅酸盐玻璃中更强的氢键影响.与其它玻璃形成体离子相比,磷酸离子的特殊性在于其有一对孤对电子,可以与氧形成双键, $\text{P}-\text{OH}$ 结构中的氢可以与双键连接的氧形成较强的氢键,减弱了 $\text{P}-\text{OH}$ 结构中的氢氧键连接,使氢氧基的振动频率减小,吸收带向长波迁移. $2\ 860\ \text{nm}$ 处的吸收肩显然是受氢键影响较弱的自由氢氧基引起的振动吸收,随着玻璃中偏磷酸根含量的增加,更多的氢氧基受强氢键影响,自由氢氧基越来越少,相应的吸收越来越弱,使氢氧基的吸收重心进一步向长波移动,直至达到一个稳定波长(如图8所示).

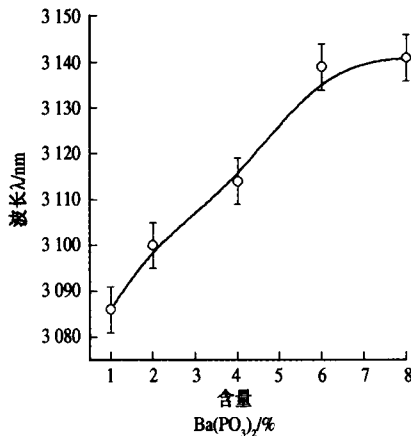


图8 OH基吸收中心波长随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量的变化

Fig.8 The wavelength variation of OH group absorption center with $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ content

3 结论

(1)在氟铝酸盐玻璃中引入 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$,玻璃稳定性的提高减少了玻璃中晶体缺陷的散射和吸收,使玻璃的紫外吸收边向短波移动;由于本征吸收的影响,随着 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量的增加,玻璃的紫外吸收边向长波迁移,当 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量为1%(摩尔)具有最短的紫外截止波长.

(2)磷氧键($\text{P}-\text{O}$)振动在 $4\ 700\ \text{nm}$ 处产生一个强吸收峰, $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 键的振动产生 $5\ 850\ \text{nm}$ 吸收峰,随 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 含量增加,这些吸收峰显著

增强,玻璃的红外吸收边带向短波方向移动.

(3)受氢键的影响,氢氧基吸收峰移向长波,并明显宽化,从而影响了玻璃在 $3\ 000 \sim 4\ 000\ \text{nm}$ 区域的光透过性能.

参考文献:

- [1] YASUI I, HAGIHARA H, INOUE H. The effect of addition of oxides on the crystallization behavior of aluminum fluoride-based glasses [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1992, 140:130 - 133.
- [2] GAN Fu-xi, JIANG Ya-si, JIANG Fu-song. Formation and structure of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ containing fluorophosphate glass [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1982, 52: 263 - 273.
- [3] LEBULLENGER R, NUNES L A O, HERNANDES A C. Properties of glasses from fluoride to phosphate composition [C] // Proc. 12th. Int. Symp. on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials, Florianópolis - S. C., Brazil, 2000:439 - 444.
- [4] SILVA M A P, BRIOIS V, POULAIN M, et al. Preparation, rare earth doping and characterization of glasses and transparent glass - ceramics in the system $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-MO}$ ($\text{MO} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{TeO}_2$ and P_2O_5) [C] // Proc. 12th. Int. Symp. on Non-Oxide Glasses and Advanced Materials, Florianópolis - S. C., Brazil, 2000:101 - 106.
- [5] HU H, LIN F, YUAN Y, et al. Effect of rare earth fluoroaluminate glasses [J]. J Mater Sci Forum, 1991, 67 - 68:239 - 244.
- [6] 曹国喜,冯际田,胡和方,等. AlF_3 基氟磷酸盐玻璃的析晶动力学及其红外透过性能 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(1):52 - 56.
- [7] Karmakar B, Kundu P and Dwivedi R N. Infrared spectroscopic method of determination of thermal properties of fluorophosphate glasses [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83:1305 - 1307.
- [8] OUCHETTO M, ELOUADI B, PARKE S, Infrared investigation of chemical durability of lanthanum - zinc ultraphosphate glasses [J]. Phys. Chem. Glasses, 1991, 32(2):43 - 47.
- [9] HARRISON A J. Water content and infrared transmission of simple glasses [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1947, 30:362 - 366.
- [10] SCHOLZE H. The nature of water in glass(der einbaudes wassers in glasern) [J]. Glastech. Ber., 1959, 32:81 - 88.
- [11] ZARUBIN D P. Infrared spectra of hydrogen bonded hydroxyl groups in silicate glasses. A reinterpretation [J]. Phys. Chem. Glasses, 1999, 40(4):184 - 192.

(下转第98页)

- [9] LIANG H R, VYORELA H, VUORELA P, et al. Isolation and Immunomodulatory effect of flavonol glycosides from *Epimedium hunanense* [J]. *Planta Med*, 1997, 63, 316 - 319.
- [10] 贾宪声, 吴家其, 茅青. 粗毛淫羊藿根的化学成分研究(II) [J]. *中国中药杂志*, 1998, 23(12): 737 - 739.
- [11] 韩冰, 沈彤, 刘东, 等. 黔岭淫羊藿的化学成分研究 II [J]. *中国药学杂志*, 2002, 37(10): 740 - 742.
- [12] 方起程, 赵天增, 秦海林. 天然药物化学研究 [M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2006: 28 - 54.

NMR Study on Epimedin C

ZHANG Hai-yan¹, KANG Jian-xun², DONG Jian-jun¹, ZHAO Tian-zeng¹, WU Ming-jian³

(1. Key Laboratory of Natural Products, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China; 2. The College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Department of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Epimedin C, a 8-isopentene flavonol glycoside isolated from *Epimedium speices*, was detected through 1D (¹H, ¹³C NMR and DEPT) and 2D NMR (¹H-¹H COSY, HSQC, and HMBC) techniques. Finally, its ¹H and ¹³C NMR spectra were completely analyzed and assigned and its structure was further identified. This research provided NMR data analysis method and evidences for the identification of 8-isopentene flavonol glycosides, especially the isopentene group and glucose units.

Key words: NMR; assignment; 2D NMR; Epimedin C

(上接第 93 页)

Study on the Optical Properties of Fluorophosphate Glass

CAO Guo-xi¹, HU He-fang², GAN Fu-xi²

(1. Institute of Henan Coal and Chemical Industry Group, Zhengzhou, 450046, China; 2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800, China)

Abstract: The ultraviolet and infrared optical properties of glasses were studied when BaF₂ was substituted by Ba(PO₃)₂ in fluoroaluminate glass by ultraviolet and infrared spectroscopy methods. Research indicates that, the introduction of Ba(PO₃)₂ can reduce the scattering and the absorption of crystal defects in glass, and causes a migration of ultraviolet absorption edge to short wavelength. However, due to the intrinsic absorption, the ultraviolet absorption edge moves to long wavelength again with the increase of Ba(PO₃)₂ content, and the glass with 1% mole Ba(PO₃)₂ content has the shortest ultraviolet cut-off wavelength. The phosphorus-oxygen bond(P-O) vibration produces a strong absorption peak at about 4700 nm, and the vibration of P-O-H bond results in the absorption peak of 5850 nm, that cause the shift of infrared absorption edge to short wavelength direction. Influenced by hydrogen bonds, the absorption peak of hydroxyl group shifts to longer wavelength, and obviously broadened, reducing the transmission of glass in 3000 ~ 4000 nm scope.

Key words: materials; glass; fluorophosphate; optical property; hydroxyl group