

文章编号: 1000-324X(2002)02-202-08

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃的结构研究

陈丹平, 姜雄伟, 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 用 X 射线光电子能谱和拉曼光谱方法研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系玻璃的结构. X 射线光电子能谱显示 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃的 O1s 电子结合能非常低, 甚至低于碱硅酸盐玻璃中断桥氧的 O1s 电子结合能, 并且 O1s 电子结合能随着氧化锂含量的增加而增加. 拉曼光谱显示随着氧化锂含量的增加, 位于高波数的拉曼振动带朝着更高的方向移动并且强度增加, 而位于低波数的拉曼振动带朝着更低的方向移动并且强度下降, 这反映了此系玻璃结构中的铋氧多面体的变形程度随 Li_2O 含量的增加而增加.

关 键 词: 玻璃结构; 拉曼光谱; X 射线光电子能谱

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

以 Bi_2O_3 为主要成分的重金属氧化物玻璃在性能上显示出高的非线性光学系数和超快速光响应以及高折射率、高介电常数和优异的透红外性能等, 被认为是新型的透红外、超快速光开关和高非线性光学系数等光子学功能材料的候选之一^[1,2]; 另外, 由于在结构上明显不同与 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 和 GeO_2 等常规玻璃, 用经典的玻璃理论难以解释这类玻璃的形成和它的结构, 被称之为异常玻璃^[3], 近年来在性能和结构两方面受到玻璃和光子学研究者的注意, 而 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ 三元系统又特别受人注目^[4], 因为该系统可以容易地制备出大块玻璃又不需要 SiO_2 、 B_2O_3 等常规玻璃形成体, 所以重金属氧化物玻璃的关键性能不致于受到破坏. 红外和拉曼光谱以及中子衍射研究显示^[3,5], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ 系统玻璃中的铋离子是 6 配位, 而氧离子周围有 4 个铋离子, 在结构上不符合 Zachariasen 的玻璃形成规则^[6]. 由于氧化铋有着很大的 X 射线吸收系数, 并且结晶氧化铋结构中 BiO_6 多面体变形很大, 所以准确地分析氧化铋晶体结构也常常很困难, 例如亚稳态的 β -和 δ -phases Bi_2O_3 晶体中的键长和配位的尚未确定^[7]. 这反映了研究重金属氧化铋玻璃结构同样也很困难. 红外光谱对铋酸盐玻璃结构的变化不敏感, 而采用拉曼光谱研究铋酸盐玻璃结构时, 由于铋氧多面体被认为是玻璃形成中间体, 因此有关 Bi-O 键的振动峰往往被忽视, 仅有 300cm^{-1} 波数以下个别峰被归属铋氧多面体的振动峰. 我们注意到拉曼散射强度, 即拉曼散射截面相关于非线性光学系数^[8,9], 而含有氧化铋的玻璃显示出很高非线性光学系数, 并且这种高非线性光学系数被认为是来自于氧化铋^[3], 因此铋酸盐玻璃的拉曼光谱中的主要的峰应该

收稿日期: 2001-03-08, 收到修改稿日期: 2001-03-26

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金; 中国科学院留学经费择优支持; 国家自然科学基金 (50072037)

作者简介: 陈丹平 (1960-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: danpingchen@bj.homeway.com.cn

来源于铋氧多面体. 由于氧化铋不能单独形成玻璃, 为了证实这种推测, 选择成分最简单的铋酸盐玻璃可能助于对玻璃中各个 Bi-O 键的拉曼振动峰进行归属. Nassau 等用双辊急冷方法制备出了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃并研究了它们的离子导电性能^[10]. 付杰等人用常规的熔融法也制备出了大块的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃^[11], M. Mayhew 等人研究了该玻璃的一些基本性能^[12]. 但是有关 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃的结构研究尚没有报道. 在通常的情况下, 由于玻璃中 Li-O 键振动时产生的极化率变化很小, 它对拉曼光谱的贡献是可以忽视的, 因此如果 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃存在有拉曼散射峰, 那么这些峰就应该全部归属于 Bi-O 振动.

X 射线光电子能谱被广泛的应用于探测固体材料的电子结构, 在研究玻璃结构中主要被用于分析形成玻璃的各种元素的化学环境, 特别是可以便利地区分碱硅酸盐玻璃中的桥氧和非桥氧^[13], 因此我们也希望通过采用 X 射线光电子能谱来测定 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃, 以区分 Bi-O-Bi 和 Bi-O-Li 两种不同的化学键中的氧, 并有可能获得关于这种异常玻璃新的结构信息. 由此本文报道了氧化铋和氧化锂所形成的玻璃的 X 射线光电子能谱和拉曼光谱方法测定结果, 研究了该玻璃的结构和形成.

2 实验

2.1 样品的制备

将分析纯的 Bi_2O_3 和 Li_2O 的试剂, 根据组成要求按比例称量为 15g 左右后, 充分混合放入带盖的金坩埚内, 先在 550~650°C 温度范围内煅烧混合料 1h, 再升温至 900~980°C 并保温 30min. 随后将熔融液体迅速倒在不锈钢板上并压制成型, 再放入退火炉在接近玻璃转变温度 (160~250°C) 之下保温 1h 后随炉冷却. 经目测和 X 射线散射确认后的玻璃, 再用原子等离子体激发光谱分析了这些玻璃的组成, 结果显示称量组成和分析组成基本一致, 退火后的玻璃经过抛光后就可以作为测定拉曼光谱的样品.

2.2 样品的测量

拉曼光谱测量是采用 JASCO NR-1000S 拉曼光谱仪来完成的, 波长为 514.5nm 的氩离子激光器作为光源. 得到拉曼光谱后再根据 Bose-Einstein 热分布将所得到的拉曼光谱还原到绝对零度^[14], 最后, 假定所有的拉曼峰均为高斯曲线, 采用最小二乘法对修正过的拉曼光谱进行曲线分离. X 射线光电子能谱测量是采用 Fisons Instruments 的 S-Probe ESCA (SSX100S) 光谱仪来完成的. 单色 AlK α 源被用作为激发源 ($h\nu=1486.6\text{eV}$). 为了获得清洁的表面, 是将玻璃在 $6.7\times 10^{-8}\sim 12.0\times 10^{-8}\text{Pa}$ 的高真空条件下敲断后, 测定该断裂面, 结合能为 284.6eV 的 C1s 信号被用作为测定基准.

3 结果和讨论

3.1 拉曼光谱

图 1 是经过 Bose-Einstein 热分布修正还原后的 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的拉曼光谱. 尽管关于铋酸盐玻璃的拉曼光谱有不少的研究^[3,5], 但有关 Bi-O 键的振动峰往往被忽视, 仅有 300 cm^{-1} 波数以下个别峰被归属铋氧多面体的振动峰, 由此图可以看到, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃从 150~650 cm^{-1} 范围内有着一个很宽拉曼散射峰, 由于 Li-O 键对于拉曼散射的贡献几乎可以忽略, 所以这个很宽的散射峰应该都是来源于 Bi-O 键, 很可能是多个 Bi-O 键拉曼

散射峰的重叠, 为了对这些拉曼光谱进行详细的分析有必要对它们进行曲线分离. 目前对铋酸盐玻璃的拉曼光谱进行曲线分离尚无好的参考文献, 一个基本的方法就是参照与玻璃组成相近的铋酸盐晶体的拉曼光谱, 对玻璃的拉曼光谱进行曲线分离.

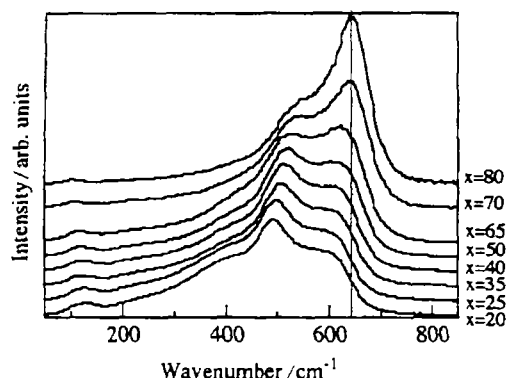


图 1 组成为 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ glass

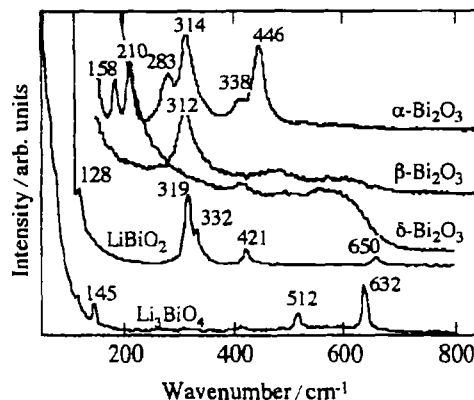


图 2 α , β , δ - Bi_2O_3 , LiBiO_2 和 Li_3BiO_4 晶体的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of α , β , δ - Bi_2O_3 , LiBiO_2 and Li_3BiO_4 crystals

图 2 是 α , β , δ - Bi_2O_3 , LiBiO_2 和 Li_3BiO_4 晶体的拉曼光谱. 室温稳定的 α - Bi_2O_3 晶体属于单斜晶系^[7], 图 2 中有 446, 338, 314, 283, 210 和 158cm^{-1} 六个明显的拉曼散射峰; 亚稳态的 β - Bi_2O_3 属于四方晶系在 312cm^{-1} 处只有一个峰; 高温稳定的 δ - Bi_2O_3 属于立方晶系, 类似于玻璃有一个很宽的峰^[7]. 晶体 LiBiO_2 在 650, 421, 332, 319 和 128cm^{-1} 处有五个拉曼散射峰, 而晶体 Li_3BiO_4 只有 632, 512 和 145cm^{-1} 三个峰.

由于铋酸盐晶体结构中铋氧多面体往往变形都很大, 难以准确地确定其结构, 为此 Hardcastle 等人^[7] 认为铋氧多面体中的伸缩和反伸缩振动的波数相差不大而且强度很高, 剪切振动等与伸缩振动相比散射强度太低可以忽略, 因而每一个拉曼峰就代表一个 Bi-O 键, 而波数的大小则相应于键的强度和键长, 即高波数反映了短的 Bi-O 键长. α - Bi_2O_3 具有复杂的结构, 结构中有两种不同的铋氧多面体, 一种铋离子与氧是五配位, Bi-O 键长分布在 $2.1\sim 3.4\text{\AA}$ 之间, 另一种铋离子与氧是六配位, Bi-O 键长分布在 $2.1\sim 2.8\text{\AA}$ 之间^[7], 所以 α - Bi_2O_3 具有多个拉曼光谱; β - Bi_2O_3 晶体结构中被认为仅存在有 BiO_6 多面体, 多面体中的 Bi-O 键的键长都为 2.40\AA , 因此只有一个拉曼散射峰; δ - Bi_2O_3 晶体在结构上是类似于液体的无序结构, 其准确的结构还未确定, 在其结构中可能存在有 BiO_6 , BiO_7 和 BiO_8 等多种单元, 因而其拉曼散射峰是一个宽带. 关于晶体 LiBiO_2 和 Li_3BiO_4 , 目前尚未见到的拉曼光谱研究的报道, 但根据上述方法, 我们可以解释它们的拉曼光谱, 对于低于 150cm^{-1} 的散射峰, 它可能是属于外振动或者是声学拉曼散射, 因此就不做讨论了. 晶体 LiBiO_2 的基本结构单元是一个变形的 BiO_5 , 它其中有两种氧原子位置, 一种 Bi-O(1) 键长是 2.2\AA , 而另四种 Bi-O(2) 键长分布在 $2.2\sim 3.2\text{\AA}$ ^[15]. 晶体 Li_3BiO_4 中铋离子是 5 价, 其基本结构单元是一个稍有变形的 BiO_6 ^[16], 其 Bi-O 键长位于 $1.95\sim 2.2\text{\AA}$ 之间. 由于晶体 Li_3BiO_4 的对称性高于 LiBiO_2 , 并且平均键长较短, 所以晶体 Li_3BiO_4 的拉曼散射峰就少于 LiBiO_2 , 而拉曼散射的最高峰也高于 LiBiO_2 .

Lines^[17] 就解释氧化物玻璃的绝对拉曼强度提出了一个理论并把它应用于含有重金属氧化物的玻璃中^[18]. 他认为在玻璃中可以鉴别出四种强度较高的拉曼振动模, 即声学声子模、架桥-阴离子对称伸缩模、非架桥-阴离子反对称伸缩模和重金属本身的固有振动, 其中非架桥-阴离子反对称伸缩模强度最高. 根据铋酸盐晶体的结构, 并将玻璃的拉曼光谱和晶体的拉曼光谱相比较, 认为变形的 BiO_5 和 BiO_6 多面体是 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃的基本单元, 而且每一个拉曼光谱都被分离为五个谱带, 曲线分离的结果显示在图 3 中, 而

每个玻璃各个谱带的波数和相对强度显示在表 1 中.

在 $125\sim 102\text{cm}^{-1}$ 处的谱带, 由于频率太低可能是属于外振动或者是重金属本身的固有振动. 其余的四个谱带中位于 $595\sim 650\text{cm}^{-1}$ 处的谱带, 其强度最高并且随着 Li_2O 含量增加谱带朝着高波数方向移动同时强度明显提高, 由此可以推测这个谱带应归属于 Bi-O(-Li) 振动模, 即这个 Bi-O 键长在铋氧多面体中最短, 剩下的三个谱带则归属于铋氧多面体中具有不同键长的各个 Bi-O-Bi 键的振动模. 铋酸盐晶体结构中铋氧多面体往往变形都很大, 其主要原因是 Bi^{3+} 离子中的未参与成键的 $\text{Bi}6s^2$ 孤对电子对周围氧离子的静电排斥作用, 因此当 Bi-O(-Li) 键长在铋氧多面体中最短时, 在此键相反方向的 Bi-O 键 (即以铋为中心的铋氧多面体中 Bi-O-Bi-O-Li 画线部分的键) 中的氧离子由于受到较大的 $\text{Bi}6s^2$ 孤对电子的静电排斥作用, 这个键就较长, 其拉曼谱带应该位于波数最低的 $285\sim 250\text{cm}^{-1}$

处, 另外的两个谱带: $495\sim 550\text{cm}^{-1}$ 和 $398\sim 450\text{cm}^{-1}$ 则可以归属于位于铋氧多面体中与 Bi-O-Bi-O-Li 相交的平面内的两个 Bi-O-Bi 键的振动, 波数一大一小也反映了 $\text{Bi}6s^2$ 电子的静电排斥不均匀. 如图 3 和表 1 所示随着 Li_2O 含量的增加 $285\sim 250\text{cm}^{-1}$ 处的谱带渐渐变弱, 而别的谱带则朝着高波数移动并且强度增加. 这可以解释为随着 Li_2O 含量的增加, 由于碱金属锂有很强的给电子能力, 使得铋氧多面体中短 Bi-O(-Li) 键中的氧的电子密度升高, 这个氧强烈地静电排斥 $\text{Bi}6s^2$ 电子, 又使得 Bi-O(-Li) 键相反方向上的 Bi-O 变长和变弱, 降低了它的拉曼振动峰的强度并使其往低波数移动, 这也反映了增加 Li_2O 含量会使得铋氧多面体变形上升. 但是, 当 Li_2O 含量足够高时, 由于铋氧多面体中氧离子和 Bi^{3+} 离子的 $\text{Bi}6s^2$ 电子之间静电排斥很强, 有可能使得 Bi^{3+} 离子失去 $\text{Bi}6s^2$ 电子而变为 Bi^{5+} 离子, 玻璃的结构由类似于 LiBiO_2 晶体的结构逐渐变为类似于 Li_3BiO_4 晶体的结构, 高变形的铋氧多面体反而趋近于变形较小的 BiO_6 多面体, 使得玻璃的拉曼振动模减少, 玻璃的整个拉曼光谱变窄. 硅酸盐玻璃的最大拉曼振动模在 1000cm^{-1} ^[19] 左右, 磷酸盐玻璃在 1100cm^{-1} ^[19]

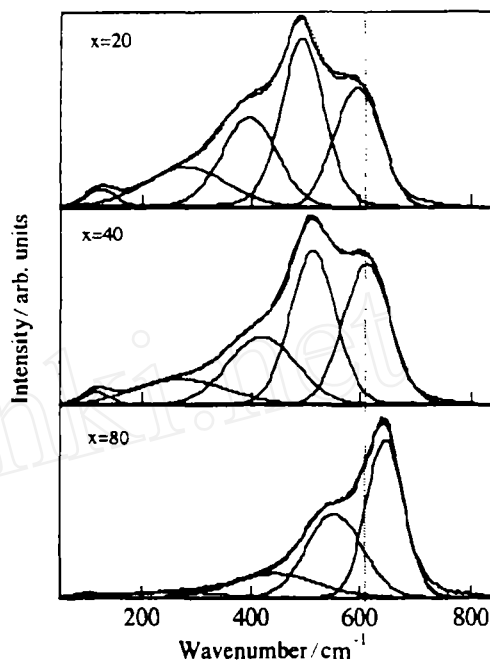


图 3 组成为 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的拉曼光谱的曲线分离

Fig. 3 Deconvolution Raman spectra for $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ glass

左右,而硼酸盐玻璃在 950cm^{-1} ^[20] 左右.相比之下,铋酸盐玻璃的频率是非常的低,这是铋酸盐玻璃显示优异的透红外性能、产生热致变色现象^[21]和适合于做稀土掺杂上转换玻璃基质材料的重要原因.

表 1 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃拉曼光谱曲线分离后各个振动峰的波数和强度
Table 1 Positions and intensity of Raman bands of $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ glass

x	Peak band position (Intensity)				
20	596(0.26)	496(0.34)	398(0.23)	283(0.15)	125(0.02)
25	601(0.27)	501(0.34)	406(0.23)	280(0.14)	124(0.02)
30	602(0.30)	506(0.31)	410(0.24)	279(0.13)	121(0.02)
35	606(0.29)	510(0.34)	415(0.23)	277(0.12)	120(0.02)
40	613(0.31)	515(0.33)	422(0.22)	273(0.11)	118(0.02)
50	621(0.35)	522(0.31)	430(0.23)	268(0.09)	117(0.02)
65	627(0.37)	530(0.29)	438(0.25)	263(0.07)	118(0.01)
70	644(0.37)	548(0.39)	442(0.19)	254(0.04)	108(0.01)
75	647(0.45)	556(0.35)	446(0.15)	253(0.04)	102(0.01)
80	642(0.47)	548(0.39)	448(0.15)		106(0.01)

3.2 X 射线光电子能谱

图 4 是组成为 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 O1s X 射线光电子能谱,图 5 是它们的 Bi4f X 射线光电子能谱.相对于碱硅酸盐玻璃 $R_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($R=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[13], $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 O1s X 射线光电子能谱有三个特点,一是 O1s 的峰很窄不可能分为桥氧和断桥氧;二是 O1s 的电子结合能非常低,甚至低于碱硅酸盐玻璃中的断桥氧的电子结合能;三是随着 Li_2O 的增加, O1s X 射线光电子结合能上升,而碱硅酸盐玻璃是随着 Li_2O 的增加, O1s X 射线光电子结合能下降.

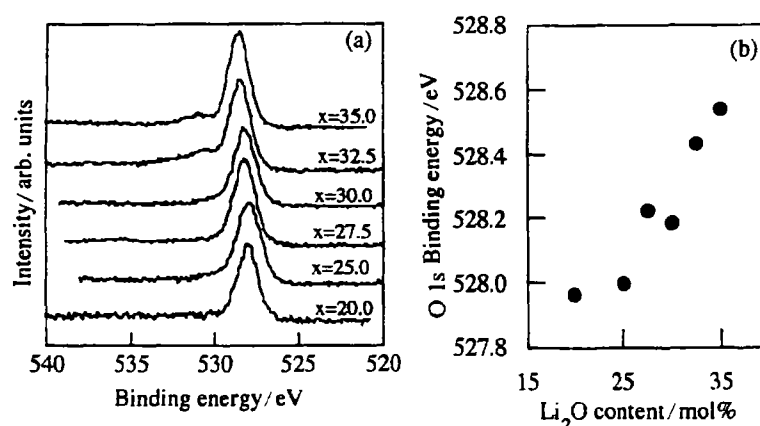


图 4 (a) 组成为 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 O1s X 射线光电子能谱; (b) O1s 结合能与 Li_2O 含量的关系

Fig. 4 (a) O1s X-ray photoelectron spectra and (b) O1s binding energy as a function of Li_2O content in $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ glass

按照 Zachariasen 的玻璃形成规则^[6], 常规玻璃中的氧只能是 2 配位, 因此玻璃结构中的氧主要有两种状态, 一种是桥氧 (在氧的两面都是玻璃网络形成离子例如 Si-O-Si), 另一种是非桥氧 (在氧的一面是玻璃网络形成离子另一面则是玻璃网络修饰离子例如 Si-O-Li), 由于碱金属离子的给电子能力远大于玻璃网络形成离子, 所以非桥氧上的电子密度也就会高于桥氧, 反映在 $\text{O}1\text{s}$ X 射线光电子能谱上就出现明显的两个重叠峰或者是 $\text{O}1\text{s}$ 的峰很宽, 而 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃的 $\text{O}1\text{s}$ 的峰很窄的可能原因有两个, 一是此类玻璃中的氧是 3 或者 4 配位, 所以即使是玻璃网络中的氧也还可以与碱金属 Li 离子相结合, 所以桥氧和非桥氧不可区分, 这也从另一个角度论证了铋酸盐玻璃中氧应是 3 或者 4 配位; 另一个原因就是 Bi^{3+} 离子的给电子能力与碱金属 Li 离子的给电子能力相差不大, 所以随着 Li 离子取代 Bi^{3+} 离子, 氧上面的电子密度不会产生明显的变化. 在这里需要说明的一点是从表面上看铋酸盐玻璃是违反 Zachariasen 的玻璃形成规则^[6], 但应该注意到 Zachariase 是根据能量最低原理提出了著名的玻璃形成规则, 由于 SiO_2 、 B_2O_3 和 P_2O_5 等常规玻璃中的化学键非常短在 $1.35\sim 1.65\text{\AA}$ 之间, 如果氧配位 >2 , 则带正电荷的阳离子之间的距离会太近而产生静电排斥, 使网络结构不稳而析晶, 但是铋酸盐玻璃中 Bi-O 键长在 $2.2\sim 2.8\text{\AA}$ 之间^[3], 玻璃中的氧即使是 3 或者 4 配位也不至于距离会太近而产生大的静电排斥影响玻璃网络结构的稳定性, 并且 Bi^{3+} 离子的 6s^2 电子还可以消除部分这种由正电荷产生的静电排斥, 所以说从本质上来说铋酸盐玻璃并不违反 Zachariasen 的原理.

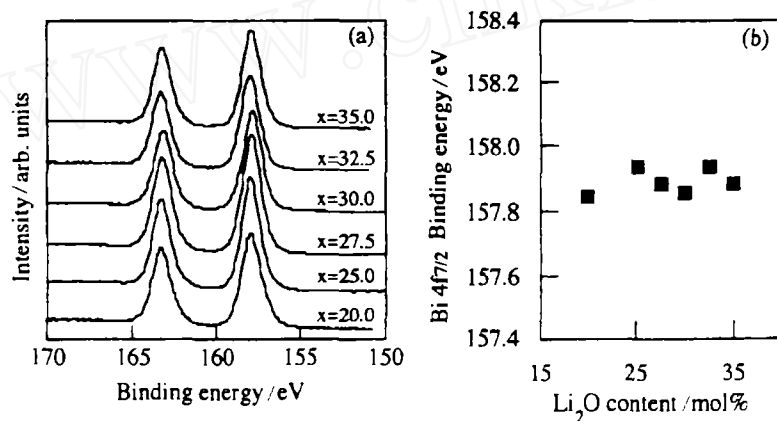


图 5 (a) 组成为 $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 玻璃的 $\text{Bi}4\text{f}$ X 射线光电子能谱; (b) $\text{Bi}4\text{f}_{7/2}$ 结合能与 Li_2O 含量的关系

Fig. 5 (a) $\text{Bi}4\text{f}$ X-ray photoelectron spectra and (b) $\text{Bi}4\text{f}_{7/2}$ binding energy as a function of Li_2O content in $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ glass

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃中 $\text{O}1\text{s}$ 的电子结合能非常低则反映了氧离子的电子密度非常高, 在 $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ 玻璃中 ($\text{R}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), 其断桥氧的结合能在 $530.1\sim 528.6\text{eV}$ 之间^[13], 而现在的玻璃其氧的结合能在 $527.9\sim 528.6\text{eV}$ 之间, 甚至比碱硅酸盐玻璃中的断桥氧的电子密度还高, 如上所叙这主要是来源于 Bi^{3+} 离子强的给电子能力, 并且随着 Li_2O 的增加, $\text{O}1\text{s}$ X 射线光电子结合能从 527.9eV 上升到 528.6eV , 也反映了 Bi^{3+} 离子的给电子能力甚至高于碱金属 Li 离子的给电子能力, 另一个可能是随着 Li_2O 含量的增加导致了部分 Bi^{3+} 离子转变为 Bi^{5+} 离子, 使得氧离子上的电子密度下降, 但这还需要别的实验来证实. 铋酸盐玻璃中高的电子密度是该玻璃表现高的非线性光学系数和高折射率以及高介电常数的主要原因.

铋酸盐玻璃中氧离子的电子密度很高说明了该玻璃的盐基性非常高,这一特性将反映在当铋酸盐玻璃作为功能材料的母体材料时,玻璃基质将强烈地影响被掺元素并调制其功能特性;另外,如图5所见随着 Li_2O 含量的增加,尽管 $\text{O}1s$ X射线光电子结合能在上升,但 $\text{Bi}4f$ X射线光电子结合能几乎不变,这反映了 Bi-O 键上电子密度是随 Li_2O 的增加而降低,即 Bi-O 键的平均极化率在下降;由于铋原子和氧原子间的电子密度差在缩小, Bi-O 键上的平均共价性在上升,反映在拉曼光谱上则是随 Li_2O 的增加整个谱带往高波数方向移动。

Li^+ 离子在该系统的玻璃中,增加了铋氧多面体的变形,降低了铋原子和氧原子间的电子密度差,增加了 Bi-O 键的共价性,这些可能在玻璃网络的形成中起了重要作用.测量 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃的电性能发现,在 Li_2O 含量低于40离子不象在硅酸盐玻璃中时容易移动。 Li^+ 离子在碱金属中离子半径最小场强最高,因此对氧离子的亲和力较大,使得部分 Li^+ 离子与氧离子结合较强,参与了玻璃网络的形成,从 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃中 Li_2O 含量可高到85%,也可以推测出 Li^+ 离子参与了玻璃网络的形成。

4 结论

用X射线光电子能谱和拉曼光谱方法研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃的结构.根据铋酸盐晶体的拉曼光谱和玻璃的拉曼散射强度理论,对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系统玻璃的拉曼光谱进行了曲线分离和归属,拉曼光谱显示随着氧化锂含量的增加,位于高波数的拉曼振动带朝着更高的方向移动并且强度增加;而位于低波数的拉曼振动带朝着更低的方向移动并且强度下降,这反映了随着氧化锂含量的增加,较长的 Bi-O 键变得更长,而较短的 Bi-O 键变得更短,增加了铋氧多面体的变形.X射线光电子能谱显示出非常低的 $\text{O}1s$ 电子结合能,甚至低于碱硅酸盐玻璃中断桥氧的 $\text{O}1s$ 电子结合能,并且 $\text{O}1s$ 电子结合能随着氧化锂含量的增加而降低,降低了铋原子和氧原子间的电子密度差,增加了 Bi-O 键的共价性。

参考文献

- [1] Dumbaugh W H, Lapp J C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 2315-2326.
- [2] Sugimoto N, Kanbana H, Fujiwara S, et al. *Optics Lett.*, 1996, **21**: 1637-1639.
- [3] Miyaji F, Sakaka S. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **134**: 77-85 and Miyaji F, Yoko T, Jin J, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **175**: 211-223.
- [4] Hai W H, Ray C S, and Day D E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1017-1024.
- [5] Janewicz M, Wasylak J. *Phys. Chem. Glasses*, 1994, **35**: 169-173.
- [6] Zachariasen W H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1932, **54**: 3841-3851.
- [7] Hardcastle F D, Wachs I E. *J. Solid State Chem.*, 1992, **97**: 319-331.
- [8] Pan Z, Morgan S H, Long B H. *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, **185**: 127-134.
- [9] Gan F. *Optical and Spectroscopic Properties of Glass*. Shanghai: Springer-Verlag Berlin Heidelberg and Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992. 33-34.
- [10] Nassau K, Grasso M, Glass A M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, **34**: 425-436.
- [11] Fu J. *Phys. Chem. Glasses*, 1996, **37**: 84-86.
- [12] Mayhew M, Hogan D, Woods K, et al. *Phys. Chem. Glasses*, 1999, **40**: 1-5.
- [13] Matsumoto S, Miura Y, Nanba T, et al. *Proc. 17th Intern. Congr. on Glass*, 1995, **3**: 72-87.

- [14] Ribeiro S J L, Dexpert-Ghys J, Piriou B, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **159**: 213–221.
- [15] Hoppe R, Schwedes B. *Revue de Chimie minerale*, 1971, **8**: 583–590.
- [16] Blasse G, Anorg Z. *Allg. Chem.*, 1964, **331**: 44–50.
- [17] Lines M E. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **89**: 143–162.
- [18] Lines M E, Miller A E, Nassau K, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **89**: 163–180.
- [19] Layne C B, Lowdermilk W H, Weber M J. *Phys. Rev.*, 1977, **B16**: 10–15.
- [20] Meera B N, Ramafrushna J. *J. Non-Cryst. Solids*, 1977, **159**: 1–21.
- [21] Chen D, Miura Y, Watanabe T, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, to be submitted for publication

Study on the Structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ Glass

CHEN Dan-Ping, JIANG Xiong-Wei, ZHU Cong-Shan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The structure of the binary $(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ glass was investigated by Raman scattering and X-ray photoelectron spectroscopies. Their O1s binding energies of X-ray photoelectron spectroscopy were lower than that of non-bridging oxygen of alkali silicate glass, and it shifted to higher binding energy with increasing Li_2O content. The main Raman peak shifted to higher wave number and the Raman bands at lower wave numbers disappeared with increasing Li_2O content, which was interpreted that the distortion of network-forming BiO_x ($x=5$ or 6) structural unit was increased with increasing Li_2O content.

Key words glass structure; Raman scattering spectrum; X-ray photoelectron spectrum