

远红外光纤材料 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃结构的 EXAFS 和 WAXS 研究*

向士兵¹⁾ 黄胜涛

(武汉大学物理系)

1987年1月19日收到

提 要

本文用扩展X射线吸收谱 (EXAFS) 和X射线大角散射谱 (WAXS) 对远红外光纤材料复合卤化物玻璃 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ ($x = 65, 60, 55$) 的短程结构进行了研究。从 MnK 吸收限的 EXAFS 和样品的非晶衍射图, 得到了 Mn 原子的近邻原子配位信息。结果表明 F, Cl 原子在 Mn 原子周围形成了混合配位的八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$, 这些八面体以 Mn—F 键为桥键连成“之”字型链, Ba 分布于各链之间将它们连结起来。随着 BaCl_2 含量从 35% mol 增加到 45% mol, “之”字型链发生断裂, 形成孤立的八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$ 。

一、引 言

近年来卤化物玻璃以其优异的光学性能和快离子导电性能得到了学术界的广泛重视^[1], 其结构的研究也相继展开。目前见诸文献的工作大多是对单一卤化物玻璃进行的, 而且主要是以红外光谱、喇曼光谱为分析手段^[2], 用 WAXS 研究的报道很少, 用 EXAFS 的报道则尚未见到。

本文研究的样品是复合卤化物玻璃 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ ($x = 65, 60, 55$)。它们的红外光可透过波长超过 $10.6\mu\text{m}$, 是有应用前景的远红外新光纤材料。我们结合 EXAFS 和 WAXS 对它们进行研究, 不仅对这种材料的短程结构获得全面而充分的了解, 而且对其它复合卤化物玻璃结构也有了较全面的认识, 为探索它们的光学性质提供必要的结构依据。

二、实 验

我们研究的 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃是武汉大学化学系红外光纤科研组研制的。制备方法是將 MnF_2 和 BaCl_2 的粉末按规定的比例, 在 $650-800^\circ\text{C}$ N_2 气保护下熔化。经 20—30min 保温均匀化后, 将熔体倒入加热到一定温度的金属铜模中, 在空气中冷却制

* 中国科学院科学基金资助的课题。

1) 现在中国科学院物理研究所。

成的。制成的样品呈片状,对可见光透明。用X射线衍射检验证明是非晶态,无部分晶化迹象。

1. EXAFS 实验

样品粉末均匀撒在两层 scotch 胶纸之间。将数层这种含有样品的胶片重叠,使得吸收系数 $\mu_{Tx} \approx 2.0$, 以获得最佳信噪比。

MnK 限的 EXAFS 测量是在 RU-1000, 60kW 转靶X射线衍射仪上用透射法进行的。用 Si(111) 为分光晶体, Ag 靶的连续辐射,测量模式为步阶扫描、定时计数。测量中管压、管流分别选为 20kV, 400mA; 发散、防散和接收狭缝分别为 $1/6^\circ$, 0.15mm 和 0.3mm。采用双探测器对入射光强 I_0 和出射光强 I 同时进行测量,以消除光源波动及杂质谱的影响。测量范围为 $35.5-32.5^\circ(2\theta)$, 步阶 $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, 定时 80s 以保证每点累积计数不低于 $10^3(I)$ 和 $10^6(I_0)$ 。

2. WAXS 实验

样品为经过表面磨光的厚度均匀的块状。实验是在岛津 XD-3A 衍射仪上进行。用 MoK α 辐射, 散射几何为对称反射法, 石墨单色器置于衍射束中。适当调整脉高分析器的基线与道宽以消除单色器不能滤掉的 $\lambda/2$, $\lambda/3$ 等辐射。用步阶扫描、定时计数的测量方式, 每点的累积计数均大于 10^4 。

三、数 据 处 理

EXAFS 数据处理我们主要按文献[3]介绍的步骤进行。处理过程中, 我们对 MnK 吸收限的 EXAFS 采用 MnF_2 和 $MnCl_2$ 两种晶体作标样。由 $RSF(r)$ 的第一峰作反 Fourier 变换得到第一配位原子层的贡献 $k^3\chi_i(k)$, 用最小二乘法拟合

$$k^3\chi_i(k) = \frac{B_i k^4}{R_i^3} f_i(k) e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin[2kR_i + \phi_i(k) + \Delta\phi(E_i)], \quad (1)$$

求得结构参数 B_i , R_i , σ_i^2 。再利用拟合得到的标样的 B_i 值和已知配位数 N_i^s , 按下式求得未知样品中 Mn 原子的近邻原子配位数:

$$N_i = \frac{B_i}{B_i^s} N_i^s, \quad (2)$$

其中 F, Cl 原子的配位数分别由标样 MnF_2 , $MnCl_2$ 的 B_i 值代入得到。计算中所用的 Mn, F, Cl 原子的散射振幅 $f_i(k)$ 和相移 $\phi_i(k)$ 均采用 Lee 和 Teo^[4] 理论计算的数值。

在 WAXS 数据处理中, 从衍射图经过数据处理求出干涉函数 $I(s)$ 的过程采用文献[5]介绍的步骤进行。由于高角区的信噪比很低, 在 $s = 110\text{nm}^{-1}$ 以上区域的实验数据噪音很大, 因此将实验值截断于 $s_{\max} = 110\text{nm}^{-1}$, 并用我们发展的 Gauss 函数逼近法^[6] 求出双体几率分布函数 $g(r)$ 。应用 $g(r)$ 计算样品的偏结构参数的过程如下:

假设近邻原子为 Gauss 分布

$$g_{ij}(r) = \frac{A_{ij}}{2\pi\sigma_j} e^{-(r-r_{ij})^2/2\sigma_j^2} \quad (3)$$

其中 A_{ij} 为峰下面积。用上式拟合 $g(r)$, 得到 i - j 原子对的距离 r_{ij} 和 i 原子相对于 j 原子的 Debye-Waller 因子 σ_{ij}^2 , 并用下式计算 i 原子周围的 j 原子配位数 N_{ij} :

$$N_{ij} = \begin{cases} \frac{4\pi\rho_a r_{ij}^2 c_j}{w_{ij}(0)} A_{ij} & i = j, \\ \frac{2\pi\rho_a r_{ij}^2 c_i}{w_{ij}(0)} A_{ij} & i \neq j, \end{cases} \quad (4)$$

其中 c_j 为 j 原子的原子百分数,

$$w_{ij}(0) = \frac{c_i c_j f_i(0) f_j(0)}{\langle f(0) \rangle^2}. \quad (5)$$

四、结 果

按上述数据处理方法得到的标样 MnK 吸收限的 RSF 示于图 1。多晶 MnF_2 的 MnK 限 RSF 曲线中(图 1 中 a)出现了两个大峰。由 MnF_2 晶体结构^[7]可以推断第一主峰是由在 0.212nm 处的 6 个 F 原子产生的, 第二大峰则产生于 0.331nm 处的 2 个 Mn 原

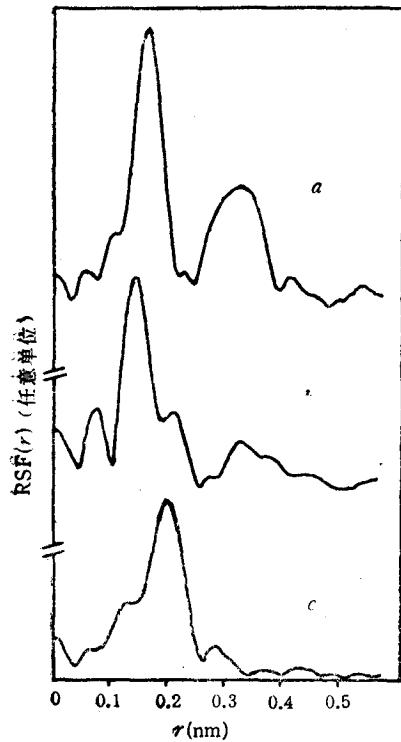


图 1 标样 MnF_2 和 MnCl_2 与玻璃的 MnK 限 RSF
曲线 a 为晶态 MnF_2 ; 曲线 b 为非晶态
(MnF_2)₆₀(BaCl_2)₄₀; 曲线 c 为晶态 MnCl_2

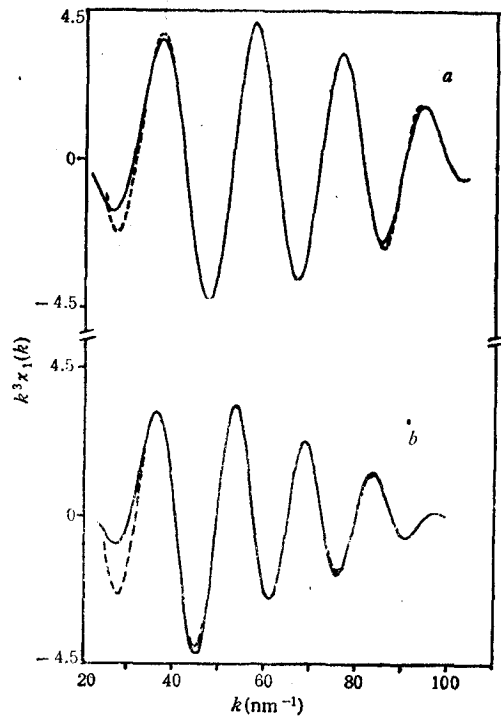


图 2 标样 MnF_2 和 MnCl_2 的 MnK 限第一配位
层的 $k^3 X_1(k)$ ——为实验曲线; ----- 为拟合
曲线; 曲线 a 为 MnF_2 晶体; 曲线 b 为 MnCl_2 晶体

表 1 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃及标样的 EXAFS 分析结果

	中心原子	配位原子	N	$r(\text{nm})$	$\sigma^2(\times 10^{-2}\text{nm}^2)$	$\Delta E(\text{eV})$
MnF_2	Mn	F	6(已知)	0.210	0.004	-5.4
MnCl_2	Mn	Cl	6(已知)	0.250	0.017	-1.6
$(\text{MnF}_2)_{65}(\text{BaCl}_2)_{35}$	Mn	F	3.8	0.200	0.0048	1.5
		Cl	1.8	0.246	0.012	-1.2
$(\text{MnF}_2)_{60}(\text{BaCl}_2)_{40}$	Mn	F	3.7	0.201	0.0048	0.9
		Cl	1.9	0.252	0.013	-2.9
$(\text{MnF}_2)_{55}(\text{BaCl}_2)_{45}$	Mn	F	3.9	0.201	0.0048	1.0
		Cl	2.1	0.265	0.019	-4.5

子、0.382nm 处的 8 个 Mn 原子和 0.393nm 处的 8 个 F 原子。同样从晶体 MnCl_2 的结构^[8]可以推断 MnCl_2 的 RSF 第一峰是与 Mn 相距 0.255nm 的 6 个 Cl 原子产生的。对

RSF 的第一峰进行 Fourier 反变换得第一配位层的贡献 $k^3 \cdot \chi_1(k)$ 。图 2 的 a, b 分别为多晶 MnF_2 和 MnCl_2 的实验曲线和拟合曲线, 曲线拟合结果列于表 1。径向距离的拟合值 $r_{\text{Mn-F}} = 0.210\text{nm}$, $r_{\text{Mn-Cl}} = 0.250\text{nm}$, 比由衍射法求出的结构参数都略小些。

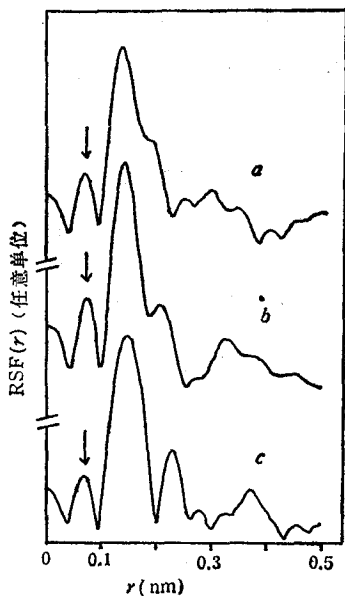


图 3 玻璃 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 的 MnK 限 RSF 曲线 a 为 $x = 65$; 曲线 b 为 $x = 60$; 曲线 c 为 $x = 55$

玻璃的 MnK 限 RSF 如图 3 所示。RSF 的第一峰由 2 个次峰构成, 由红外光谱的研究^[9]已经肯定 Mn 原子周围为 F, Cl 原子的混合配位, 因此我们认为这 2 个次峰分别对应于 Mn 原子的第一近邻配位原子 F, Cl 的贡献。随着 BaCl_2 含量从 35mol% 增加到 45mol%, 第二次峰向大 r 方向移动。值得注意的是, 在图 3 中第一峰前大约 0.07nm 处均出现了一个小峰(“↓”所示), 经分析证明系非截断效应所致, 其产生机制有待进一步研究。对由第一峰得到的 $k^3 \cdot \chi_1(k)$ 进行曲线拟合, 图 4 即为拟合曲线与实验曲线的比较。很明显, 在 $70-90\text{nm}^{-1}$ 区域拟合曲线与实验曲线符合得不够好, 改变拟合参数进行多次拟合均无改进。将拟合曲线作 Fourier 变换后得到的 RSF 与未经滤波的 RSF 第一峰比较, 发现除了

0.07nm 处有些差异外, 其它部分符合得很好。因此我们认为拟合曲线与实验曲线在 $70-90\text{nm}^{-1}$ 区域的偏差是由于 0.07nm 处的小峰造成的。在数据处理时, 将拟合曲线与实验曲线的 RSF 第一峰相符合作为结果取舍的附加判据, 因此这种差异并不会引起拟合结果的偏差。计算结果列于表 1。

图 5 为按 WAXS 数据处理方法得到的双体几率分布函数 $g(r)$ 。应用(3)和(4)式计算得到的参数列于表 2。其中与每个峰对应的原子对是由峰位与晶体结构中原子间

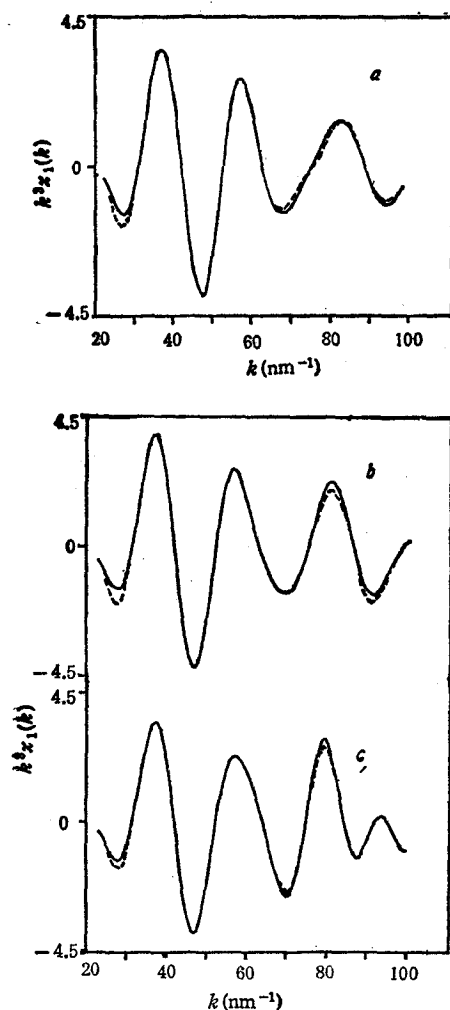


图 4 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃 MnK 限第一配位层的 $k^3\chi_1(k)$ —— 为实验曲线; ----- 为拟合曲线; 曲线 a 为 $x=65$; 曲线 b 为 $x=60$; 曲线 c 为 $x=55$

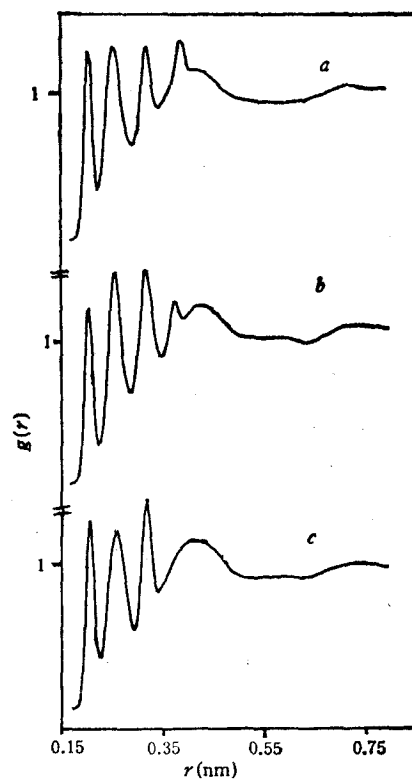


图 5 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃的双体几率分布函数 $g(r)$ 曲线 a 为 $x=65$; 曲线 b 为 $x=60$; 曲线 c 为 $x=55$

表 2 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃的 WAXS 分析结果

		$x=65$	$x=60$	$x=55$	对应的原子对
第一峰	$r_1(\text{nm})$	0.204	0.205	0.207	Mn—F
	$N_{\text{Mn-F}}$	3.9	3.7	3.8	
	$\sigma^2(\times 10^{-2}\text{nm}^2)$	0.005	0.005	0.005	
第二峰	$r_2(\text{nm})$	0.255	0.256	0.259	Mn—Cl, Ba—F
第三峰	$r_3(\text{nm})$	0.316	0.316	0.317	Ba—Cl 等
第四峰	$r_4(\text{nm})$	0.384	0.371	—	Mn—Mn

距对比来确定的,配位数是根据 $g(r)$ 的第一峰为 Mn—F 原子对的贡献,应用(4)式计算得到的。

五、讨 论

从表 1 和表 2 可知待测样品的第一峰峰位、配位数和 Debye-Waller 因子与 EXAFS 求出的 Mn—F 原子对的相应参数符合很好。两种分析方法的结果相互验证,表明结果是可靠的。根据实测的 $N_{\text{Mn-F}}$ 和 $N_{\text{Mn-Cl}}$, 考虑到实验有一定误差,可以认为 Mn 原子的第一近邻有 4 个 F 原子和 2 个稍远的 Cl 原子,这些 F, Cl 原子构成畸变的八面体而 Mn 原子位于八面体中心。综合 MnK 限 EXAFS 和 WAXS 的测定结果来看,随着 $(\text{MnF}_2)_x(\text{BaCl}_2)_{100-x}$ 玻璃中 BaCl_2 含量的增加,尽管 Mn 周围 F 和 Cl 原子的混合配位并不改变,但 Mn—F 原子间距有微量增大, Mn—Cl 原子间距增大很多。特别值得注意的是

EXAFS 测定的 Mn—Cl 原子对在 BaCl_2 由 40 mol% 增大到 45 mol% 时键长增加 0.013 nm, Debye-Waller 因子增加 $0.006 \times 10^{-2} \text{nm}^{-2}$, 这意味着随成分的变化结构发生了某种突变,而且配位数的微小增加可能是少量的 (MnCl_6) 原子集团形成所致。事实上,随着 BaCl_2 含量的增加, $g(r)$ 的第二峰由宽变窄再变宽就是这种变化的反映。当 BaCl_2 含量增加时, Mn—Cl 键长增加, Mn—Cl 峰向高 r 的某个峰靠近,使得总峰的宽度减小,峰变得敏锐; BaCl_2 含量再进一步增加, Mn—Cl 峰变宽,因此总峰又变宽。另外,随 BaCl_2 含量的增加,第二峰稍向高 r 方向移动,特别是在 $x = 55$ 的情形最为明显,这与 EXAFS 观察到的 Mn—Cl 键长突然增加相符,只是由于在第二峰中 Mn—Cl 原子对的贡献不起主要作用,它所能引起的峰的变化很小。

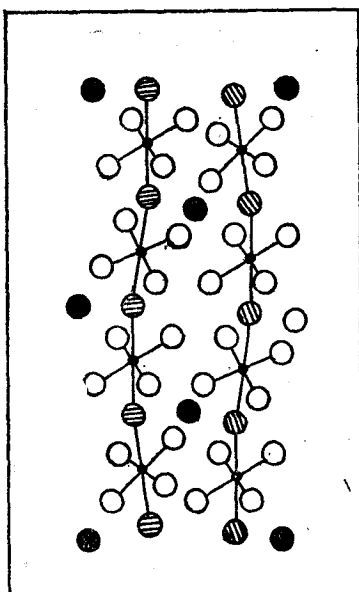


图 6 混合配位八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$ 的“之”字形链组成的 $(\text{MnF}_2)_{65}(\text{BaCl}_2)_{35}$ 玻璃结构

样品中 F, Cl 原子在 Mn 原子周围形成六配位的畸变八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$ 。随着 BaCl_2 含量的增加,这个八面体畸变增大,到了 $x = 55$ 时,有少量的 (MnCl_6) 原子集团形成,其配位形式与晶态 MnCl_2 相似。根据这个模型可以解释图 5 中 $g(r)$ 第四峰随 BaCl_2 含量的增加而迅速减小,在 $x = 55$ 时消失的现象。在 $x = 65$ 的情形,第四峰峰位与晶态 MnF_2 中 2 个相邻八面体 MnF_6 的 Mn—Mn 键长 0.382 nm 相近。Almeida 和 Mackenzie^[10] 曾经对类似的卤化物玻璃 $2\text{ZrF}_4 \cdot \text{BaF}_2$ 作过研究。从红外光谱和喇曼光谱他们得出结论:在这种玻璃中 F 原子形成了八面体 ZrF_6 , 这些八面体通过分享桥键上的 F 原子连接起来组成“之”字形链, Ba 原子处在这些链之间,将它们连接在一起。在 MnF_2 的晶体结构中也有八面体 MnF_6 。组成的链存在。对于我们研究的 $(\text{MnF}_2)_{65}$,

$(\text{BaCl}_2)_{35}$ 玻璃, Mn 和 Ba 的原子数之比约为 1.9, 因此我们认为 F, Cl 原子混合配位的八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$ 也形成了类似的链状, Ba 原子则处在这些链之间将它们连接起来, 如图 6 所示. 据这样的模型就可以将第四峰解释为八面体链上近邻 Mn 原子对的贡献. 由 Mn—Mn 间距算出的 $(\text{MnF}_2)_{65}(\text{BaCl}_2)_{35}$ 玻璃中两相邻八面体的平均 Mn—F—Mn 夹角为 139° , 较 MnF_2 晶体中的 126.55° 大, 这与 Etherington 等人^[2] 在 $2\text{ZrF}_4 \cdot \text{BaF}_2$ 和 $2\text{HfF}_4 \cdot \text{BaF}_2$ 玻璃中观察到的两相邻八面体的平均 Zr—F—Zr (Hf—F—Hf) 键角大于晶体 ZrF_4 (HfF_4) 的相应键角一致. 随 BaCl_2 含量增加, 第四小峰向低 r 方向移动, 同时逐渐消失. 通过计算同样可知, 在 $x = 60$ 时平均 Mn—F—Mn 键角减小为 129° . 在 Almeida^[10] 等人提出的 $2\text{ZrF}_4 \cdot \text{BaF}_2$ 玻璃结构的八面体链模型中, 当 Zr—F—Zr 键角减小到 120° 时, 八面体之间的耦合被瓦解, 从而形成孤立的八面体 ZrF_6 . 由此看来, 在我们研究的玻璃中, 当 BaCl_2 含量增大时, Mn—F—Mn 键角减小反映了八面体链趋于断裂, 当键角减小到 120° 时断裂发生, 所以在 $x = 55$ 时已无 Mn—Mn 配位峰的踪迹.

六、结 论

总结上面的分析得出以下结论:

1. 在 $(\text{MnF}_2)_{65}(\text{BaCl}_2)_{35}$ 玻璃中, F, Cl 原子构成混合配位的畸变八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$. 相邻八面体通过桥键上的 F 原子连成“之”字形链, 平均 Mn—F—Mn 键角为 139° , Ba 原子分布于链之间起着连接各链的作用.

2. 随着 BaCl_2 含量从 35mol% 增加到 45mol%, “之”字形链趋于断裂, 平均 Mn—F—Mn 键角减小, 八面体进一步畸变, 致使 Mn—Cl 键长增加, 但 Mn—F 键长基本不受影响. 当 BaCl_2 含量增加到 45mol% 时, “之”字形链已经全部断开, 八面体 $(\text{MnCl}_2\text{F}_4)$ 被 Ba 原子所包围, 发生了更大的畸变, 而且还有少量的 (MnCl_6) 集团形成.

感谢武汉大学唐承欢、王大俭同志的热情帮助和有益讨论, 戴国钧、张诚善同志提供的优质样品和中国科学院物理研究所陆坤权、赵雅琴等同志在实验中的大力支持.

参 考 文 献

- [1] 戴国钧等, 自然杂志, 8(1985), 572.
- [2] G. Etherington, L. Keller, A. Lee, C. N. J. Wagner and R. M. Almeida, *J. Non-Crystalline Solids*, 69 (1984), 69.
- [3] 陆坤权, 物理学进展, 5(1985), 125.
- [4] B. K. Teo and P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 28.
- [5] 黄胜涛主编, 固体 X 射线学(一), 高等教育出版社, (1985), 第十二章.
- [6] Xiang Shibing and Huang Shengtao, to be published.
- [7] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, London, (1975).
- [8] A. Anderson, Y. W. Lo and J. P. Todoreschuck, *Spectroscopy Letters*, 14(2) (1981), 185.
- [9] 戴国钧, 武汉大学理学硕士学位论文, (1985).
- [10] R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.*, 78(1983), 6502.

STRUCTURE INVESTIGATIONS ON HALIDE GLASSES (MnF₂)_x(BaCl₂)_{100-x} WITH THE EXAFS AND WAXS TECHNIQUES

XIANG SHI-BING HUANG SHENG-TAO

(Department of Physics, Wuhan University)

ABSTRACT

A short range structure investigation of halide glasses (MnF₂)_x(BaCl₂)_{100-x} ($x=65, 60, 55$) has been made using the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and the wide angle X-ray scattering (WAXS) techniques. The local structure information around the Mn is derived from the study of the MnK absorption edge EXAFS and the X-ray scattering intensity of the materials, respectively. The results show that the F and Cl atoms in the first neighbour shell of the Mn atom construct a octahedra (MnCl₂F₄) with the bond-length $r_{\text{Mn-Cl}}=0.246$ nm and $r_{\text{Mn-F}}=0.200$ nm in the glass of $x=65$, which share the atom F with the neighbouring one to form zigzag chains linked by Ba atoms distributed between them. With decreasing of the amount of MnF₂ below $x=65$, the bond-length $r_{\text{Mn-Cl}}$ and the Debye-Waller factor $\sigma_{\text{Mn-Cl}}^2$ of Mn-Cl increase, and that of Mn-F is almost invariant. The disappearance of the Mn-Mn peak has been found from $x=60$ to $x=55$ with an abrupt increase in $r_{\text{Mn-C}}$ and $\sigma_{\text{Mn-Cl}}^2$, which can be explained as the chains being broken to form the solitude octahedra (MnCl₂F₄).