

# Ge-As-S 系统玻璃物理和声光性质的研究

毛锡贲 杨佩红

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

系统地研究了 Ge-As-S 系统玻璃的物性和声光性质。实验结果表明:随着 Ge 含量的增加,玻璃的密度,硬度软化温度,化学稳定性均增加,热膨胀系数减小,本征吸收限向长波方向移动,透过区域为 0.6~11  $\mu\text{m}$ 。另外,超声衰减随着 Ge 含量的增加而减少,该系统玻璃的超声衰减很低,可与熔石英相比。当使用  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{16}\text{S}_{55}$  玻璃制成的样品进行腔外实验时,观察到 4~5 级衍射,而同样大小的熔石英样品则没有此现象,故该系统玻璃具有优良的声光性质,是一种有前途的红外声光调制材料。

六十年代初,人们发现硫系玻璃具有引人注目的声光特性,如  $\text{As}_2\text{S}_3$ <sup>[1]</sup>,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ <sup>[2]</sup>,  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ <sup>[3]</sup> 等,它们不仅具有折射率高、声速低和品质因素高的特点,而且具有很好的透红外性能,可作红外声学 and 声光方面的应用。但也存在超声衰减大,机械强度低,化学稳定性差的弱点。为了扬长避短,本工作系统地研究了 Ge-As-S 玻璃的物性、超声性质和声光衍射效应,实验结果表明:Ge-As-S 系统玻璃具有优良的物理化学性质和声光性能。

## 一、实验和结果

### 1. 样品制备

原料为光谱纯的 Ge、As 和 S,按配方要求配制成的化学混合料装在石英安瓿瓶中,抽真空封接置于感应炉内,边旋转,边加热到 900°C 左右,保温 12 小时,熔融后置于空气中淬冷。再从石英安瓿瓶中取出玻璃,按要求加工成所需的测试样品,熔制后的玻璃组成经 X 荧光分析与原始组成基本一致。

### 2. 实验结果

玻璃的物理性质测试采用以下方法:密度用静水失重法;硬度用 71 型显微硬度计;热膨胀系数采用自装的竖式气氛石英比较法;化学稳定性用碱溶法(在 1 M NaOH 溶液中放置一小时);SV-50 型光谱仪测定样品的透过曲线,从而确定玻璃的本征吸收限,用 Perkin-Elmer 599B 红外分光光度计测定 2.5~25  $\mu\text{m}$  波长范围内的透过极限。折射率(在 2  $\mu\text{m}$  时)按干福熹计算法则估算,声速和超声衰减采用脉冲回波重迭法,测试频率为 10~20 MHz,温度为 30°C。实验结果见表 1、2 及图 1~7。

从实验结果可以看出,该系统玻璃随着 Ge 含量的增加,其密度,硬度,软化温度和化学稳定性均随之而提高,本征吸收限随之而向长波方向移动,透过区域为 0.6~11  $\mu\text{m}$ ,而从表 1 和表 2 可看出超声衰减随之而减小(见 II、III),其值很小,可与熔石英相比,且超声衰减随

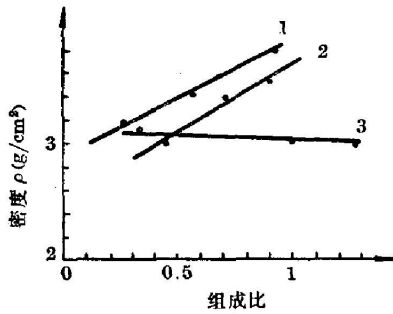


图 1 Ge-As-S 系统玻璃密度与组成比的关系  
 1— $\rho$ :As/S, 2— $\rho$ :Ge/S, 3— $\rho$ :Ge/As  
 Fig. 1 The dependence of density on the composition ratio for Ge-As-S system glasses

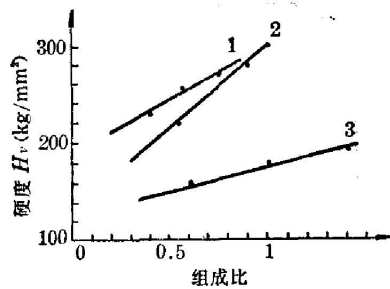


图 2 Ge-As-S 系统玻璃硬度与组成比的关系  
 1— $H_v$ :As/S, 2— $H_v$ :Ge/S, 3— $H_v$ :Ge/As  
 Fig. 2 The dependence of hardness on the composition ratio for Ge-As-S system glasses

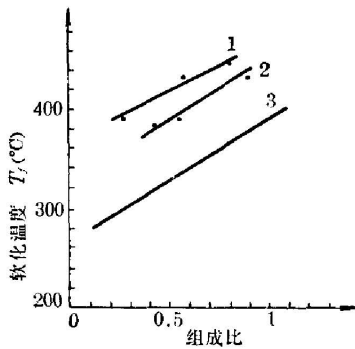


图 3 Ge-As-S 系统玻璃软化温度与组成比的关系  
 1— $T_f$ :As/S, 2— $T_f$ :Ge/S, 3— $T_f$ :Ge/As  
 Fig. 3 The dependence of softening temperature on the composition ratio for Ge-As-S system glasses

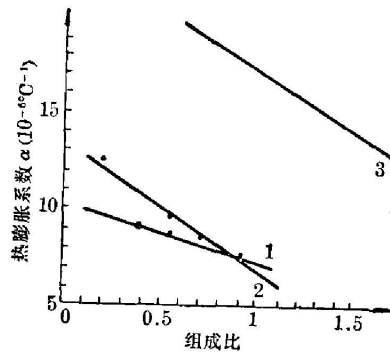


图 4 Ge-As-S 系统玻璃热膨胀系数与组成比的关系  
 1— $\alpha$ :As/S, 2— $\alpha$ :Ge/S, 3— $\alpha$ :Ge/S  
 Fig. 4 the dependence of thermal expansion coefficient on the composition ratio for Ge-As-S system glasses

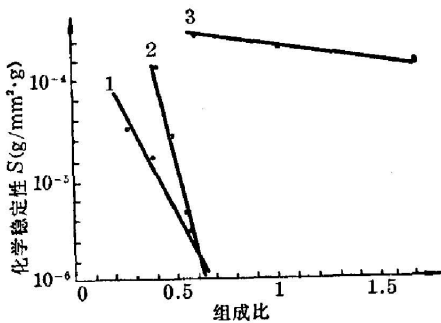


图 5 Ge-As-S 系统玻璃化学稳定性与组成比的关系  
 1— $S$ :As/S, 2— $S$ :Ge/S, 3— $S$ :Ge/As  
 Fig. 5 The dependence of chemical durability on the composition ratio for Ge-As-S system glasses

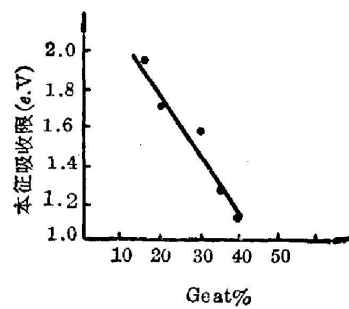


图 6 Ge-As-S 系统玻璃中 Ge 含量与本征吸收限的关系  
 Fig. 6 The dependence of fundamental absorption edge on Ge contents in Ge-As-S system glasses

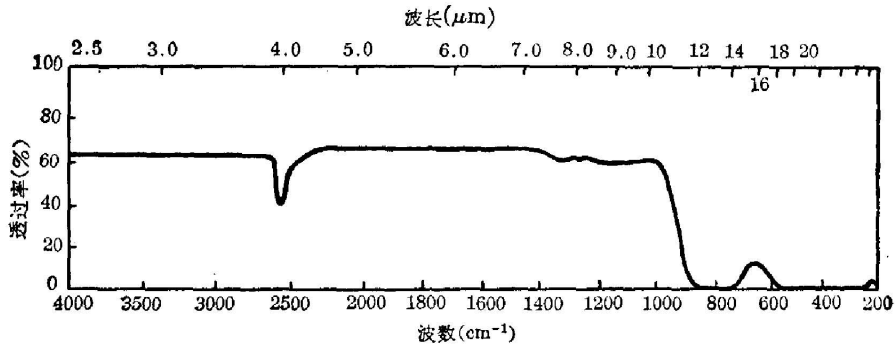
图7  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{15}\text{S}_{50}$  玻璃的红外透过曲线Fig. 7 Infrared transmission curve of the  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{15}\text{S}_{50}$  glass

表1 Ge-As-S 系统玻璃组成与性质的关系

Table 1 The relationship of compositions and properties in Ge-As-S system glasses

| 编 号 | 组 成<br>at % |    |    | 密 度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 硬 度<br>( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) | 软化温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 热膨胀系数<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 化学稳定性<br>( $\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{g}$ ) | 声 速<br>( $\times 10^{-5} \text{cm}/\text{sec}$ ) | 超声衰减<br>( $\text{dB}/\text{cm}$ ) | 折射率<br>( $2\mu$ ) |       |
|-----|-------------|----|----|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------|
|     | Ge          | As | S  |                                   |                                    |                                |                                                |                                                    |                                                  |                                   |                   |       |
| I   | 1           | 30 | 15 | 55                                | 3.1729                             | 216.5                          | 390                                            | 9.56                                               | $5.12 \times 10^{-5}$                            | 2.6533                            | 1.63              | 2.245 |
|     | 2           | 30 | 25 | 45                                | 3.4081                             | 254.3                          | 430                                            | 8.72                                               | $7.05 \times 10^{-6}$                            | 2.8757                            | 1.2               | 2.375 |
|     | 3           | 30 | 30 | 40                                | 3.6235                             | 267.4                          | 440                                            | 8.03                                               | 无变化                                              | 2.9795                            | 0.56              | 2.44  |
| II  | 4           | 30 | 15 | 55                                | 3.1729                             | 216.5                          | 390                                            | 9.56                                               | $5.12 \times 10^{-5}$                            | 2.6533                            | 1.63              | 2.245 |
|     | 5           | 35 | 15 | 50                                | 3.4276                             | 263.1                          | 420                                            | 8.55                                               | 无变化                                              | 2.7736                            | 1.50              | 2.27  |
|     | 6           | 40 | 15 | 45                                | 3.5250                             | 276.6                          | 425                                            | 7.707                                              | 无变化                                              | 3.3212                            | 1.08              | 2.295 |
| III | 7           | 15 | 25 | 60                                | 3.0525                             | 158.85                         | 285                                            | 19.39                                              | $4.27 \times 10^{-4}$                            | 2.2517                            | 9.95              | 2.30  |
|     | 8           | 20 | 20 | 60                                | 3.0066                             | 178                            | 335                                            | 18.05                                              | $3.02 \times 10^{-4}$                            | 2.2757                            | 6.56              | 2.26  |
|     | 9           | 25 | 15 | 60                                | 2.9978                             | 200.45                         | 385                                            | 12.77                                              | $1.42 \times 10^{-4}$                            | 2.6124                            | 5.76              | 2.22  |

表2  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{30}\text{S}_{40}$  玻璃与熔石英的超声衰减Table 2 The acoustic attenuation of  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{30}\text{S}_{40}$  glass and quartz glass

| 材 料                                         | 频 率 (MHz) | 超 声 衰 减 ( $\text{dB}/\text{cm}$ ) |
|---------------------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| 熔 石 英                                       | 30        | 1.6                               |
| $\text{Ge}_{30}\text{As}_{30}\text{S}_{40}$ | 31        | 2.5                               |

表3 几种硫系玻璃的性质比较

Table 3 Comparison of the properties for some chalcogenid glasses

| 玻璃名称                                         | 密 度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 硬 度<br>( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) | 软化温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 热膨胀系数<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 化学稳定性<br>( $\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{g}$ ) | 透过区域<br>( $\mu\text{m}$ ) | 折射率<br>( $1\mu\text{m}$ )  | 声波<br>模式 | 声 速<br>( $\times 10^5 \text{cm}/\text{sec}$ ) | 超声衰减<br>( $\text{dB}/\text{cm}$ ) |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{As}_2\text{S}_3$                      | 3.19                              | 138                                | 208                            | 23.9                                           | $3.3 \times 10^{-4}$                               | 0.6~11                    | 2.46                       | L        | 2.6                                           | ~10<br>(150 MHz)                  |
| $\text{As}_2\text{Se}_3$                     | 4.62                              | 143                                | 189                            | 20.9                                           |                                                    | 0.95~11                   | 2.89                       | L        | 2.25                                          | 3<br>(80 MHz)                     |
| $\text{Ge}_{30}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ | 4.40                              | 215                                | 395                            | 13                                             | $1.42 \times 10^{-6}$                              | 1~14                      | 2.70                       | L        | 2.52                                          | 7.1<br>(500 MHz)                  |
| $\text{Ge}_{35}\text{As}_{15}\text{S}_{50}$  | 3.43                              | 263                                | 420                            | 8.55                                           | 无变化                                                | 0.6~11                    | 2.30<br>( $2\mu\text{m}$ ) | L        | 2.77                                          | 1.5<br>(20 MHz)                   |

温度变化的曲线很平坦, 优于  $As_2S_3$  和  $GeS_2$  玻璃。另外, 该系统的玻璃衰减与频率的关系与熔石英相似<sup>[4,5]</sup>。

若以  $Ge_{30}As_{15}S_{55}$  玻璃为例, 与  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  和  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  等玻璃相比, 具有软化温度高, 硬度大, 化学稳定性好和超声衰减也较小的优点, 如表 3 所示。当使用  $Ge_{30}As_{15}S_{55}$  玻璃制成大小为  $10 \times 10 \times 1$  和  $10 \times 10 \times 4$  两种试样, 经两大面抛光并侧面镀铬和金做成电极后, 用镀金的铌酸锂作为换能器, 氦氛激光为光源, 超声波频率为 50 MHz 时在腔外实验中, 观察到 4 级和 5 级衍射, 见图 8(a、b、c)。而同样厚度的石英样品则没有观察到衍射现象。

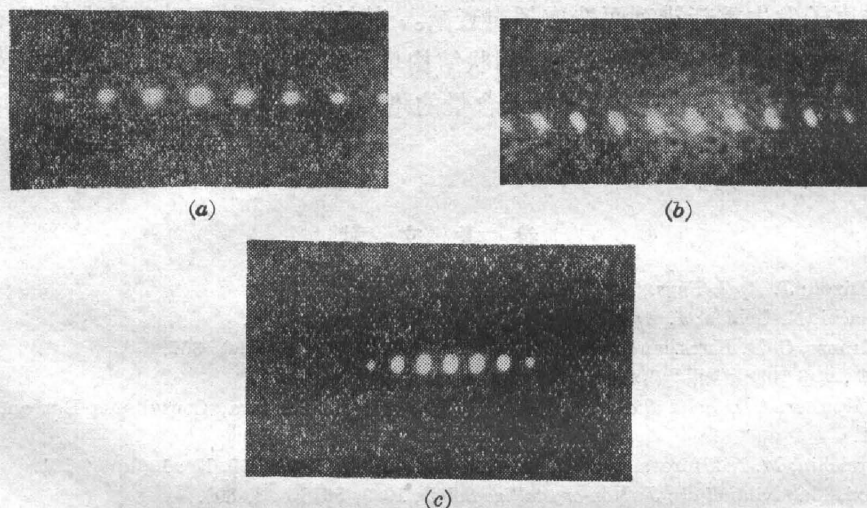


图 8  $Ge_{30}As_{15}S_{55}$  的声光衍射效应照片

Fig. 8 The photos of the acousto-optic diffractive effect in  $Ge_{30}As_{15}S_{55}$  glass sample

## 二、讨 论

Ge-As-S 系统玻璃的结构 Myuller、Andreichin 等已有研究<sup>[5,6]</sup>, 认为玻璃是通过分子大小的结构单元相互间主要以共价键交叉连接, 聚集成  $10 \sim 20 \text{ \AA}$  那样大小的基团。后来根据红外吸收光谱和激光喇曼光谱分析确定了结构单元的种类为:  $As_2S_3$ 、 $As_2S_2$ 、 $GeS$  和  $Ge_2S_3$ , 并证实组成中随着 Ge 的加入, 玻璃中除原来的 As-S 键外, 还出现 Ge-S 键, 甚至在 As 含量高时出现 As-As 键。在 Ge 含量高时存在 Ge-Ge 键。这些键出现的情况视组成中各元素的含量而定。其键能值见文献[8]。

众所周知, 在 As-S 二元系统, As-S 呈层状和链状结构, 它类似于有机化合物的大分子, 其层与层, 链与链之间依靠范德瓦引力, 故结构强度低。当组成中加入 Ge 后, 玻璃中的结构单元发生了变化<sup>[8]</sup>, 由此可见, 随着 Ge 含量的增加(如 Ge 取代 As 表示组成 1、2、3 或 Ge 取代 S 表示组成 2、4), 结构中  $As_2S_2$  单元减少, 因此  $As_2$ -As 键逐渐减少直至消失。而产生  $Ge_2S_3$  结构单元, 出现 Ge-Ge 键, 使原来的层状结构逐渐向三维网络结构发展。根据干福熹等对硫系玻璃的综合研究<sup>[9]</sup>, 认为有些物理性质如折射率、密度等主要决定于引入元素的原子量, 而有些物理性质如硬度  $H_V$ 、软化温度  $T_f$  和化学稳定性  $S$  等与玻璃结构中各原子间化学键作用和空间排列有关。故 Ge 取代 As(或 S)时, 由于 Ge 和 As 的原子量相近, 故

密度变化不大。而  $H_V$ 、 $S$ 、 $T$  和  $\alpha$  等随结构状态的变化而变化。在表 1 中由 II 系列组成的这些性质的变化速率(增加或下降)大于由 I 系列组成的同样性质的变化速率,即 Ge 的影响大于 As(见图 1~5)。

有关材料的超声衰减问题,已有的资料表明:非晶态材料的超声衰减机理与晶体完全不同,在晶体中引起超声衰减的机理可以用超声声子与热声子的相互作用来描述,但玻璃与晶体相比,超声衰减的值大得多。Anderson 等<sup>[10,11]</sup>认为玻璃的超声衰减是由于热引起的结构弛豫过程。当超声波作用于玻璃时,其内部结构单元因产生振动引起热效应,同时也使玻璃中的一些原子发生重新排列而造成超声衰减。其结构单元的振动频率与形状有关,如二配位的长链比短链稳定,三配位的三维网状结构单元的振动频率最低,能量损耗最小,因而产生的超声衰减也较小,故随着组成 Ge 含量的增多,玻璃中三维网状结构单元增加,超声衰减变小。

### 参 考 文 献

- [1] R. W. Dixon; *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, No. 13 (Dec), 5149.
- [2] Y. Ohmachi, N. Uchida; *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**, No. 4 (Apr), 1709.
- [3] J. T. Krause, G. R. Kurkjian; *Appl. Phys. Lett.*, 1970, **17**, No. 9 (Nov), 367.
- [4] 渡部昭典, 泉谷彻郎;《应用物理》, 1972, **41**, No. 4 (Apr), 402.
- [5] R. L. Myuller; 《*In Solid State Chemistry*》, (Ed. by Z. U. Borisova, Consultants Bureau, New York 1966), 1.
- [6] R. Andreichin, M. Nikiforova *et al.*; *J. Non-Crystalline Solids*, 1976, **20**, No. 1 (Jan), 101.
- [7] Gan Fuxi, Mao Xilai *et al.*; *J. Non-crystalline Solids*, 1983, **56**, No. 3, 309.
- [8] Koichi. Shmakawa; *J. Non-crystalline Solids*, 1981, **43**, No. 2 (May), 229.
- [9] 干福熹, 毛锡贵等;《硅酸盐学报》, 1964, **3**, No. 3 (Aug), 167.
- [10] O. L. Anderson, H. E. Bömmel; *J. Am. Cera. Soc.*, 1955, **38**, No. 4 (Apr), 125.
- [11] S. Hunklinger; 《*Stellite Symposium of the 8th International Congress on Acoustic on Microwave Acoustics, University of Lancaster*》, 31 st July-2nd. 1974, 1.

## Study of acousto-optic properties for Ge-As-S glass system

MAO XILAI AND YANG PEIHONG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 11 October 1983)

### Abstract

This paper studied systematically the physical and acousto-optic properties for Ge-As-S glass system.

Experimental results show that the density, hardness, softening temperature, chemical durability etc. of these glasses increase with Ge contents in glasses. The thermal expansion coefficient of the glasses decreases with Ge contents in glasses. The fundamental absorption edge of the glasses shifts to longer wavelengths. Meanwhile, the acoustic attenuation of the glasses decreases with increasing Ge contents. The acoustic attenuation of glasses of the system is as small as quartz glass. When  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{15}\text{S}_{55}$  glass sample was used to carry out the experiment outside the laser cavity, diffraction effect of four or five grades was observed. However there isn't such a phenomenon in the same size quartz glass sample. So Ge-As-S glass system has excellent acousto-optic properties. It is a prospective infrared acousto-optic modulation material.