

文章编号:1004-4213(2010)03-0460-4

新型 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ 玻璃性能的研究*

王国祥¹, 聂秋华¹, 王训四¹, 徐铁峰¹, 戴世勋^{1,2}, 沈祥¹, 朱明星¹

(1 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

(2 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

摘要:用传统熔融淬冷法制备了新型硫卤玻璃 $(100-x)(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)-x\text{KI}(x=0, 10, 20 \text{ mol}\%)$. 利用差热分析、可见/近红外吸收光谱、红外透射光谱等技术对准三元硫卤玻璃体系 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ 的组成、结构和性能关系进行了研究. 分析结果表明: $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ 三元系统玻璃具有较宽的玻璃形成区; 当 KI 的含量为 10 mol% 时, 玻璃热稳定性最好; 随着 KI 的加入, 玻璃的红外截止波长无明显变化, 皆为 12.5 μm ; 然而随着局域电位场的增大, 玻璃的短波吸收限向短波方向发生了移动, 光学带隙存在增大趋势.

关键词:硫卤玻璃; 热稳定性; 局域电位场; 光学性能

中图分类号: TQ171.73+4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103903.0460

0 引言

在光通信材料的研究中, 硫卤玻璃由于具有各向同性、结构均匀且在可见光和红外波长区域的高透过性等优点一直受到人们的关注. 硫卤玻璃是在硫系玻璃中引入第 V_{II} 族元素 Cl、Br、I 或其化合物形成的玻璃态材料^[1]. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 基硫系玻璃具有较高的转变温度, 较好的化学稳定性, 但其高折射率和弱吸收尾影响了该玻璃在可见光波段的应用. 研究表明^[2-3] $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 基卤化物的加入可以扩大玻璃的成玻区和降低中红外本征吸收. 在硫卤玻璃中, 当不同的阴离子的电负性接近即化学键的特性接近时, 形成玻璃的区域就扩大, S、Cl、Br、I 的电负性依次为 2.5、3.0、2.8、2.5. I 和 S 的电负性相等, 从另一角度说明碘化物与 As_2S_3 、 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 之间的玻璃形成区比氯化物和溴化物与 As_2S_3 、 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 之间大^[4]. Tver'yanovich 等人^[5] 研究了 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MCl}(M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag})$ 系统的微结构, 认为 $\text{MGaS}_{3/2}\text{Cl}$ 这个复杂结构单元的存在提高玻璃形成能力, 扩大了系统的玻璃形成区. 赵修建等人^[6] 通过在 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 玻璃中引入 KCl, 获得了光学性能、稳定性改进的硫卤玻璃, 但是对于和 S 电负性相当, 且声子能更低的含 I 玻璃, 却鲜有相关报道.

本文以 KI 为改良组分, 对 $(100-x)(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)-x\text{KI}(x=0, 10, 20 \text{ mol}\%)$ 玻璃系统进行组分探索和化学、光学性能研究, 对硫系玻璃中一价碱金属碘化物含量进行控制, 测试了该玻璃体系中的稳定性、吸收光谱、红外透射光谱等, 分析讨论了光学带隙与含量的变化关系, 发现了该类硫卤系统玻璃高光学带隙和长红外截止波长与玻璃组分、局域电位场之间的依赖性关系.

1 实验

玻璃样品组分为 $(100-x)(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)-x\text{KI}(x=0, 10, 20 \text{ mol}\%)$, 依次标记为 GGS_0 , GGS_1 , GGS_2 . 选用纯度为 5 N 的 Ge、Ga、S 和光谱纯的 KI 为原料, 封装用的石英玻璃管首先用去离子水冲洗, 用王水浸泡 2~3 h, 再用去离子水漂洗 5 遍, 然后在 200 °C 的干燥箱中干燥 5 h, 将原料按所用的化学配比, 用分析天平在手套箱中各精确称量 6 g, 将高纯度原料置于预处理过的石英管内, 抽真空至 10^{-1} Pa. 用氢氧焰熔封放入特制摇摆炉中, 按照一定的熔制曲线升温, 在 1 000 °C 保温 6 h 以确保熔融物的均匀性, 取出后放入水中迅速淬冷. 在 200 °C 的退火炉中保温 4 h, 花 14 h 降至室温. 打破石英玻璃管即得所需玻璃样品. 将所制备的玻璃样品切割成薄片, 双面抛光后进行性能测试.

所有光学测试均在室温下进行. 用排水失重法测玻璃密度; 折射率用韩国 SAIRON 公司 SPALITE 型棱镜耦合仪测定; 采用型号为 CRY-2 的差热仪测试玻璃的热稳定性, 测定温度为 100 °C ~ 650 °C, 升温速度为 10 °C/min, 样品质量为 15 mg;

*国家自然科学基金(60878042)、浙江省自然科学基金(Y407253)、浙江省教育厅科研计划(20070964)、中国博士后基金(20080430204)和宁波大学王宽诚幸福基金资助
Tel:0574-87600947 Email:guoxiang_568@163.com
收稿日期:2009-06-04 修回日期:2009-08-19

采用 PerKin-Elmer-Lamba 950UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试玻璃的可见和近红外吸收光谱,测试范围为 300~2 500 nm;采用日立 F-4500 光谱仪测定样品的红外光谱,测试范围为 4 000~400 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 玻璃的物理性质

随着 KI 含量的增加,玻璃的密度显著增大,折射率则有所下降.玻璃的密度和折射率在表 1 中列出,可以发现,玻璃的密度从 2.416 g·cm⁻³变化到了 2.835 g·cm⁻³,这是因为玻璃的密度由其组分的相对原子质量决定.由于 I 的相对原子质量比 Ge、Ga 大很多,KI 的分子量较大,随 KI 含量的增加,玻璃的密度显著增加,但玻璃的耐水性随 KI 的增加,而逐渐减弱,这是因为 KI 在空气中易吸水潮解的缘故.

表 1 样品参量

Table 1 Parameters of the samples

Samples	<i>x</i>	<i>d</i> /cm	<i>A</i> /(g·cm ⁻³)	Refractive index
GGs ₀	0	0.25	2.416	2.412
GGs ₁	0.1	0.22	2.527	2.280
GGs ₂	0.2	0.30	2.835	2.216

2.2 玻璃的稳定性

表 2 为 GeS₂-Ga₂S₃-KI 样品的 *T_g*, *T_x* 以及 ΔT 数值. Hruby^[7] 指出玻璃的稳定性是由 ΔT 决定, $\Delta T = T_x - T_g$ 中 *T_x* 为玻璃析晶温度, *T_g* 为玻璃转变温度. ΔT 越大,玻璃的热稳定性越好^[8-9],一般而言, $\Delta T > 100$ °C 时,玻璃的稳定性较好.从表 2 中可以看出 72GeS₂-18Ga₂S₃-10KI 玻璃的析晶温度为 470 °C,转变温度为 340 °C 为 130 °C,说明该玻璃抗析晶能力最强,具有最好的稳定性.

表 2 玻璃转变温度 (*T_g*)、析晶开始温度 (*T_x*) 及差值 $\Delta T(T_x - T_g)$

Table 2 *T_g*, *T_x* and $\Delta T(T_x - T_g)$

Samples	<i>T_g</i> /°C	<i>T_x</i> /°C	ΔT /°C
GGs ₀	353	475	122
GGs ₁	340	470	130
GGs ₂	331	434	103

2.3 可见、近红外吸收光谱和光学带隙分析

样品的吸收光谱如图 1. 随卤化物 KI 含量的增加,局域电位场能增大,玻璃的短波吸收限向短波方向移动.玻璃短波吸收限通常由价带至导带的电子跃迁所引起的,同时由于 I⁻¹ 断键作用产生了非桥碘和非桥硫, I⁻¹ 对阳离子的极化作用和本身的极化率均比 S²⁻ 小,所以在硫系玻璃中引入 KI 并且随着其含量的增加,玻璃的短波吸收限向紫外移动,大

约位于 350 nm 处,玻璃的颜色也逐渐变浅.这现象表明 Ga₂S₃-GeS₂ 二元系统中引入一价碱金属卤化物完全不同于引入二价卤化物, Petrova 等人^[10] 在 Ga₂S₃-GeS₂ 二元系统中引入二价卤化物 MnCl₂ 后,该三元系统玻璃的短波吸收限反而略向长波位移.

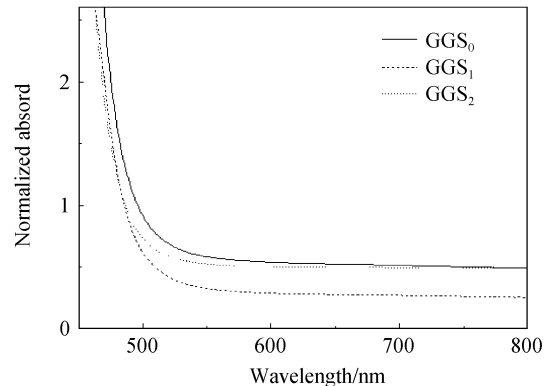


图 1 GeS₂-Ga₂S₃-KI 玻璃的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of GeS₂-Ga₂S₃-KI glasses

光学带隙(能隙)是导带的最低点和价带的最高点间的能量之差,导带的最低点称为导带边,价带的最高点称为价带边^[11].

Tauc 和 Menth 给出了吸收系数 $\alpha(\omega)$ 作为光子能量 $\hbar\omega$ 的函数关系式^[12]

$$\alpha(\omega) \cdot \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{opt})^m \quad (1)$$

式中, $\alpha = 2.303A/d$ (*A* 为光密度, *d* 为样品厚度如表 1), ω 是入射光角频率, *E_{opt}* 是带隙, *m* 是由电子跃迁是否被允许和截止决定的系数,对于无定形材料, *m* = 1/2, 或 2 分别对应允许间接跃迁和直接允许跃迁. *B* 是与带尾相关的常量,如式(2).

$$B = \frac{(4\pi/c)\sigma_0}{n_0 \Delta E} \quad (2)$$

式中, σ_0 是绝对零度下的电导率, ΔE 是局域态禁带尾部的宽度.

在图 2、图 3 中可以通过延长曲线的线性部分到 X 轴 ($\hbar\omega$) 的交点直接得到 *E_{opt}* 的值.

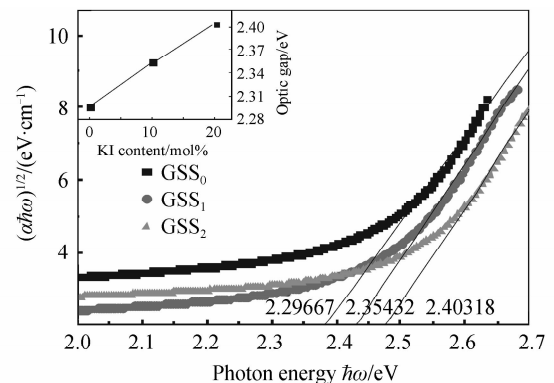


图 2 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 的关系

Fig. 2 The relationship between $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ and $\hbar\omega$ for glass samples

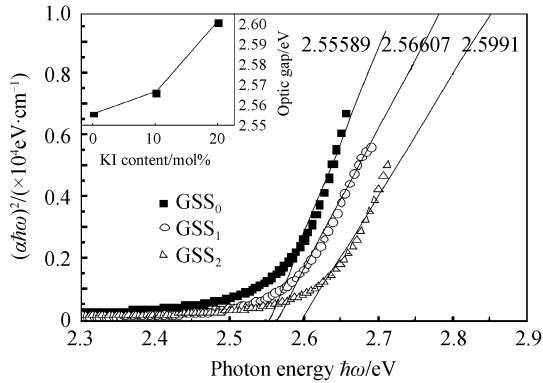


图3 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 和 $\hbar\omega$ 的关系

Fig. 3 The relationship between $(\alpha\hbar\omega)^2$ and $\hbar\omega$ for glass samples

图2、图3分别给出了玻璃样品的间接跃迁和直接跃迁。从图中可以看出,玻璃的能量带隙随KI含量增加而逐渐增大。这是由于 I^{-1} 具有亲电子特性, I^{-1} 的增多会导致空穴带的上边带直接飘移到低能带。所以能量带隙会随着KI的增加而增大。

2.4 红外透过光谱分析

图4为 $(100-x)(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)-x\text{KI}$ ($x=0, 10, 20 \text{ mol}\%$)玻璃从可见到中红外区域归一化透过光谱曲线,从图中可知,随KI含量的增加,玻璃样品在 $12.5 \mu\text{m}$ 处出现红外截止边,这是由Ge-S键多声子吸收引起的^[13]。随着 GeS_2 的含量减少,KI含量的增加,玻璃的红外截止波长无明显变化。光谱中,该系统玻璃在红外透射光谱上存在较强的杂质吸收峰。 3610 cm^{-1} 处的吸收峰是 OH^{-1} 的振动产生的杂质吸收峰, 2500 cm^{-1} 处的吸收峰是S-H振动所引起, 1600 cm^{-1} 处的吸收峰是 H_2O 的振动产生的吸收峰。随着KI含量的增多,吸收峰开始减弱。导致这些吸收峰存在的主要原因是KI易潮解,原料中的氧杂质和石英玻璃中残留的氧气和水分也是原因之一。由此可知,影响硫系玻璃透红外性能的因素有很多,必须严格控制实验的每个步骤。实验表明,在高度清洁和除湿的环境下制备的硫卤玻璃的

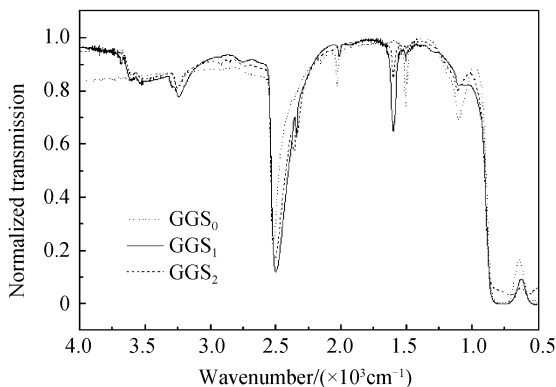


图4 为 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ 玻璃的红外透过光谱

Fig. 4 Infrared transmission spectrum of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ glasses

红外透过性能有明显的提高。

3 结论

制备了组分不同比例的 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ 玻璃系统,通过差热分析后,研究表明该玻璃系统具有很好的稳定性。随着KI的引入和含量的增加,局域电位场场能增大,在可见范围内,玻璃的吸收截止带蓝移。通过红外光学透过光谱分析表明随着KI的加入,玻璃的长波截止波长没有明显变化,皆为 $12.5 \mu\text{m}$ 。此外,通过KI的加入,大大提高了Ge-Ga-S玻璃的成玻性能,增加了玻璃中光学带隙,扩展了硫卤玻璃形成区,降低了声子能量,为稀土掺杂上转换硫系玻璃基质材料选择提供了重要的参考。

参考文献

- [1] LIMA S M, CATUNDA T, BAESSO M L. Thermal and optical properties of chalcogenide glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **284**(1-3): 203-205.
- [2] ZHAI Yan-bo, ZHAO Xiu-jian, TAO Hai-zheng. Preparation and properties of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ chalcogenide glasses [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(11): 1445-1447.
翟延波, 赵修建, 陶海征. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ 硫卤玻璃的制备及性质 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(11): 1445-1447.
- [3] ZHU Ming-xing, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, et al. Study on optical gap in Ge-Ga-S-CsCl chalcogenide glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(z1): 10-13.
朱明星, 聂秋华, 王训四, 等. Ge-Ga-S-CsCl 硫卤玻璃的光学带隙研究 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(z1): 10-13.
- [4] CHEN Wei, CHENG Ji-jian, CHEN Guo-rong. Research progress on several new type non-oxide glasses [J]. *Shanghai Chemical Engineering*, 1999, **24**(22): 4-8.
陈玮, 程继建, 陈国荣. 若干新型非氧化物玻璃的研究进展 [J]. *上海化工*, 1999, **24**(22): 4-8.
- [5] TVER'YANOVICH Y S, ALEKSANDROV V V, MURIN I V, et al. Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, **256**(357): 237-241.
- [6] TAO Hai-zheng, ZHAO Xiu-jian, JING Cheng-bin. Raman spectra study on the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ system glasses [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **15**(1): 44-47.
陶海征, 赵修建, 敬承斌. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ 系统玻璃的拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **15**(1): 44-47.
- [7] HRUBY A. Glass-forming region in the cadmium arsenic ternary system [J]. *J Phys B*, 1972, **22**(1): 89-92.
- [8] WANG J S, VOGEL E M, SNITZER E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. *Opt Mater*, 1994, **3**(3): 187-203.
- [9] GAO Guo-jun, WANG Guo-nian, HU Li-li. Effect of SiO_2 on thermal stability, optical properties and structural characteristic of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ binary glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(z1): 49-52.
高国军, 汪国年, 胡丽丽. SiO_2 对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃体系光学、热学及结构的影响 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(z1): 49-52.
- [10] PETROVA B, FRUMAR M, CERNOSKOVA E, et al. New chalcogenide glasses from the system $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MnCl}_2$ [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1993, **161**(22): 316-319.
- [11] KITTEL C. Introduction to solid state physics [M]. XIANG Jin-zhong, WU Xing-hui transl. Beijing: Chemistry Industry Press, 2005: 253.

- 基太尔 C. 固体物理导论[M]. 项金钟, 吴兴惠, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 253.
- [12] ABELES F. Optical properties of solids[M]. North Holland, 1969: 105.
- [13] HEO J, MACKENZIE J D. Chalcogenide glasses vibrational spectra of Ge-S-I glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1989, **24**(111): 29-36.

Investigation of GeS₂-Ga₂S₃-KI Chalcogenide Glasses

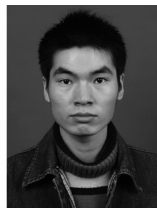
WANG Guo-xiang¹, NIE Qiu-hua¹, WANG Xun-si¹, XU Tie-feng¹,
DAI Shi-xun^{1,2}, SHEN Xiang¹, ZHU Ming-xing¹

(1 College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

Abstract: (100 - x) (80GeS₂ - 20Ga₂S₃) - xKI (x = 0, 10, 20 mol%) chalcogenide glasses are prepared by traditional melt-quenching method. The differential thermal analysis (DTA), visible/near-infrared absorption spectroscopy, infrared transmission spectra are adopted to the analysis of the relationships of the composition, structure and properties of the GeS₂-Ga₂S₃-KI ternary glass system. The results show that: the glass-forming regions of GeS₂-Ga₂S₃-KI ternary system glasses are fairly big. When the content of KI is 10 mol%, the glass is of the best thermal stability. With the addition of KI, there has been no significant change in infrared cut-off wavelength of the glasses which are all 12.5 μm. While with the local field potentials increasing, the short-wave absorption of the glasses shifts to the shorter wavelength and the optical band gap increases.

Key words: Chalcogenide glasses; Thermal stability; Local field potentials; Optical properties



WANG Guo-xiang was born in 1985. Now, he is pursuing his M. S. degree at College of Information Science and Engineering, Ningbo University. His major research interests focus on the optical properties and spectrum of chalcogenide glasses.



NIE Qiu-hua was born in 1954, and received his M. S. degree in precision measurement and testing from Zhejiang University in 1985. He is now a professor and his research interests focus on optical fiber communications.