Vol. 40 No. 2 February 2011

文章编号:1004-4213(2011)02-0217-5

远红外 Ge-Te-AgI 硫卤玻璃光学性能

白坤1,聂秋华1,王训四1,戴世勋1,2,沈祥1,王国祥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一系列(100-x)(GeTe_{4.3})-xAgI(x=5,10,20,30)硫卤玻 璃.并通过阿基米德法、XRD衍射、差热分析、可见/近红外吸收光谱、红外透射光谱等手段研究了 该硫卤玻璃的热稳定性和光学特性.研究表明随着 AgI含量的增加,玻璃的密度从 5.591 g·cm⁻³ 递增到 6.314 g·cm⁻³;折射率从 3.73 上升到 5.70;XRD衍射数据表明该玻璃体系在较宽的组分 范围内没有微晶析出,说明成玻范围较宽;差热分析表明当 x=5 时玻璃有着最高的转变温度 206 °C;AgI含量增多时短波截止限发生红移,红外截止波长基本不变(均超过 25 μ m),表明此硫 卤玻璃材料在远红外领域有很大的潜在应用前景.

关键词:硫卤玻璃;光学性能;光学带隙;红外透过谱 中图分类号:TQ171.73+4 文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114002.0217

0 引言

Te基硫系玻璃有着较长的红外截止波长和较 低的声子能量,是很好的远红外光学材料,可应用于 军事、医学、民用领域,用来制作外太空探测器、生物 传感器和红外夜视仪等红外光学器件.并且在光开 关、光放大器、红外激光器、红外传输光纤、波长转换 器、光滤波器等红外光学器件方面有着独特的作 用^[1].但是这种玻璃的转变温度和热力学性能较差, 在中红外波段有着较高的本征损耗,这些缺点限制 了其应用.而卤化物玻璃有着较宽的红外传输区域, 损耗一般要比硫系玻璃低几个数量级.目前,金属卤 化物引入后的硫卤玻璃已引起人们的广泛关注.硫 卤玻璃是在硫系玻璃中引入第 VⅡ族元素 Cl、Br、I 或其化合物形成的玻璃态材料^[2].在硫系玻璃中引 入卤族元素后,不仅使玻璃的光学透过范围会向短 波或长波扩展,而且形成能力也能得到很大的改善. 同时,转变温度增加,析晶倾向、光学本征损耗下降, 化学稳定性提高.此外,重金属卤化物有着很高的极 化率,因此将卤族元素引入硫系玻璃中,会增加玻璃 的密堆积结构,从而使得玻璃有着非常好的光学三 阶非线性.基于此硫卤玻璃制成的光子学器件,有望 解决光纤通信网络中用于信号切换和处理的电子

"瓶颈"问题.

Feng Yan^[3] 等人对 Ge_xTe_{100-x} (x = 15, 20,30)玻璃结构的研究表明,GeTe4 玻璃的转变温度 (161 °C) 最高, *ΔT* 最大, 抗析晶能力最强. K. Ramesh^[4] 对 Ag_xGe₁₅Te_{85-x}(2.5 $\leq x \leq 21.5$) 玻璃的 光学性能等进行了研究,结果表明 Ag 进入 Ge-Te 玻璃并不是随机取代 Ge 的位置,也不是以微小内 嵌物的形式存在于 Ge-Te 网络中,而是会形成自身 连续的结构并使这种网络结构显著加强.玻璃形成 能力显著提高. Pattanayak P^[5]等人对 Ge22 Te78-x Ix (3≪x≪10)玻璃研究表明 I 的掺入对 Ge-Te 网络 产生破坏,从而对其它元素或者化合物的掺入提供 了有利条件.X.H.Zhang^[6]指出纯碲掺卤素(I, Br,CL)的玻璃在 8~14 µm 的大气红外窗口有着很 低的光学损耗.J. Portier^[7]对卤化物玻璃形成机理 进行了系列研究.但是,对于 Te 玻璃中 I 的挥发问 题和低软化点问题没有进一步的文献报道.

本文通过掺入不同摩尔百分比的 AgI 即 (100-x)(GeTe_{4.3})-xAgI (x=5,10,20,30 at. %) 来深入研究所引起玻璃光学特性的变化.通过 XRD 衍射、差热分析 (Differential Thermal Analysis, DTA)、可见/近红外吸收光谱、红外透射光谱等技术研究 AgI 的加入对玻璃形成能力、转变温度、结晶温度、光学带隙、透红外性能的影响.并得出该玻

基金项目:国家自然科学基金(No. 60878042)、浙江省基金(No. R1101263)、浙江省优秀青年教师、浙江省教育厅科研计划(No. 20070964)、宁波市自然科学基金(No. 2010A610171)和宁波大学王宽诚幸福基金资助

第一作者:白坤(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为硫系玻璃的光学特性.Email:xianbaikun@163.com

导师(通讯作者):聂秋华(1954-),男,教授,主要研究方向为光纤通信.Email:nieqiuhua@nbu.edu.cn

收稿日期:2010-07-80;修回日期:2010-10-25

璃系统光学带隙、红外截止波长与玻璃组分之间的 依赖性关系.

1 实验

1.1 制备玻璃样品

实验选用纯度为 99.999%的 Ge、Te 和 99.5% 的 AgI 原料. 组分为(100-x)(GeTe_{4.3})-xAgI (x=5,10,20, 30 at. %)的四个样品均被配为 8 g, 并依次标记为 H1, H2, H3, H4. 封装用的石英玻璃 管首先用去离子水清洗,再用王水浸泡3h,然后再 用去离子水清洗 6 次,并在 200 ℃的烘干箱中烘干 5 h. 将在真空箱中所配的 8 g 样品装入该玻璃试 管,采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对试管抽 真空至 10⁻³ Pa,然后用氢氧焰对石英管进行封接. 再将其放入特制摇摆炉中按照预先设定好的熔制曲 线熔制.并在 200 ℃左右开始慢摇,600 ℃开始快 摇,850 ℃保持17h以确保熔融物的均匀性.再经 过2h降温到600℃,保温后迅速在饱和的NaCl盐 水中淬冷.然后快速移至预先设定为170℃的退火 炉中退火,经过4h保温后再经6h降到50℃,再 保温一定时间后降至室温.将制备的样品通过切割、 双面抛光加工成 Φ10 mm×1.4 mm 尺寸样品以进 行相关方面的测试与研究.

1.2 测试方法

以下测试均在室温下进行.采用排水失重法测量玻璃密度;折射率用韩国 SAIRON 公司 SPA-LITE 型棱镜耦合仪测定;用 Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪测试玻璃的 XRD 谱;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 ℃~650 ℃,升温速度为 10 ℃/min,样品质量 为 14 mg;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 350~2 500 nm;红外透过光谱测 试采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪(Fourier Transfom Infrred Spectrometer, FTIR),在 400~4 000 cm⁻¹范围内对块状玻璃样品进行测试, 以观察红外透过、多声子或氧化物杂质吸收.

2 结果与讨论

2.1 样品的成玻性能

图 1 为含不同 AgI 样品的 X 射线粉末衍射图 谱. XRD 谱中没有出现尖锐的析晶峰,既没有明显 晶相析出,表明该玻璃体系有着良好的成玻性,并且 成玻范围也较宽. AgI 含量不同的玻璃样品均表现 出典型的非晶态物质包络图案,说明该玻璃样品显 示出典型的非晶态性质.



图 1 粉末状玻璃样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the powdered glass samples

2.2 样品的物理属性

表1给出了玻璃的密度和折射率.可以看出随着 AgI 含量的增加,玻璃的密度从5.591g•cm⁻³ 依次递增到6.314g•cm⁻³,这是因为玻璃的密度 由其组分的相对原子质量决定的.AgI 的相对原子 质量比 Ge、Te 大很多,因而随着 AgI 含量的增加玻 璃的密度显著增加,同时玻璃的折射率从3.73 依次 上升到5.70,源于金属卤化物 AgI 较大的极化率.

表 1 样品的物理性质 Table 1 Physical properties of the chalcogenide glasses

	v		0	0	
Glass	AgI/	Density/	Refractive	Thick	
samples	$(mol \frac{0}{0})$	$(g \cdot cm^{-3})$	indices	/mm	
H_1	5	5.591	3.73	1.4	
H_2	10	5.758	4.20	1.4	
H_3	20	5.951	4.66	1.4	
H_4	30	6.314	5.70	1.4	

2.3 样品的特征温度及稳定性

如图 2,样品均表现出单一的转变温度和析晶 温度. *x*=5(AgI 含量 5at. %)时 Tg(转变温度)为 206 ℃,表明该样品有着较高的转变温度.从表 2 可 以看出,玻璃样品的转变温度随着 AgI 含量的增加 呈现出下降趋势,这归因于玻璃中 AgI 的掺入.一 些碘离子会破坏玻璃的网络结构使其分裂^[8].此外, 含有 AgI 成分玻璃中的银离子被认为处在碘离子 的 四面体环境中,形成α-AgI类四面体^[9-11]. AgI四



表 2 玻璃样品的特征温度 T_g 、 T_x 及差值 $\Delta T = T_x - T_g$ Table 2 T_g , T_x and ΔT of glass samples

	-			
Glass samples	H_1	H_2	H_3	H_4
X/mol	5	10	20	30
$T_{\rm g}/{ m ^\circ C}$	206	196	191	185
$T_{\rm x}$ / °C	268	256	266	250
$\Delta T/^{\circ} C$	62	60	75	65

面体单元为三维体结构,可加强玻璃的网络结构.电 负性高的碘通过捕获碲表面电子而形成共价键结 构,破坏了金属链状结构(即削弱了碲的金属性),从 而有利于长程无序玻璃态的形成,减缓了碲基玻璃 的析晶趋势.促使玻璃的形成能力大大提高^[12]. Hruby^[13]指出玻璃的稳定性是由 $\Delta T (\Delta T = T_x - T_g)$ 决定,其中 T_x 为玻璃析晶温度, T_g 为玻璃转变 温度. ΔT 越大,说明玻璃的热稳定性越好^[14-15].由 表 2 可以看出该系列样品的最高转变温度为 206 ℃ (x = 5 at. %).然而, ΔT 最高只有 75 ℃(x =20at. %).表明该玻璃不适合拉光纤.因此要合理配 料并高度提纯以增加 ΔT 和抗析晶能力.

2.4 近红外吸收光谱和光学带隙分析

图 3 为样品的近红外吸收、透过光谱.随着卤化 物 AgI 含量的增加,红外截止波长基本保持不变. 玻璃的短波吸收限向长波方向移动).玻璃短波吸收 限通常由价带至导带的电子跃迁所引起.虽然所掺 I (2.66)的电负性高于 Te (2.1)(电子亲合能),理 论上会导致所需激发能增加.但是掺入 Ag(7.2× 10⁻²⁴ cm³)的极化率大于 Ge(6.07×10⁻²⁴ cm³)的 极化率,最终导致玻璃的短波吸收限向红外移动.光 学带隙(能隙)是导带最低点和价带最高点间的能量 之差.所以在硫系玻璃中引入 AgI 并且随其含量的 增加,能隙减少,玻璃短波吸收限向红外移动.此外, 材料在吸收过程中,不仅发生带间跃迁,还有小于能 隙的激子吸收,杂质吸收.



图 3 玻璃样品近红外吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of Ge-Te-AgI glasses

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^[16]

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

式中, α =2.303A/d(A为光密度,d为样品厚度), \hbar 是 Plank常量, 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分别对应允许直接跃迁和间接允许跃迁.B是与带尾相关的常量,如式(2)

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

c是真空中的光速, σ_0 是绝对零度下的电导率, ΔE 是局域态禁带尾部的宽度.

图 4 和图 5 分别为玻璃样品的直接跃迁和间接 跃迁,插入图为光学带隙 E_{opt} 和 AgI 含量的关系.延 长曲线的线性部分到 X 轴 ($\hbar\omega$)的交点便得到 E_{opt} 的值,可以看出随着AgI含量的增加,直接带隙



图 4 玻璃样品(ahw)² 和 hw 的关系

Fig. 4 The relationship between $(\alpha \hbar \omega)^2$ and $\hbar \omega$ for glass samples



- 图5 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 的关系
- Fig. 5 The relationship between $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ and $\hbar \omega$ for glass samples

值(0.428 到 0.386 eV)和间接带隙值(0.627 到 0.565 eV)各自按特定函数呈下降趋势.光学带隙 的减少可以通过玻璃系统的平均键能来解释.键能 可以根据 Pauling^[17]提出的公式计算得出

$$D(A-B) = [D(A-A) \times D(B-B)]^{1/2} +$$

$$30 (\chi_A - \chi_B)^2$$

式中A和B分别为两种原子,D(A-A)和D(B-B)分 别为A-A和B-B间的键能,χA和χB分别为两种原 子的电负性. 计算得出 Ge-I(212 kJ/mol)键能小于 Ge-Te(456kJ/mol)键能,因此 AgI 的掺入导致 Ge-Te键减少,Ge-I 键增加. 玻璃的平均键能下降,使 得光学带隙减少.

2.5 金属标准和能量带隙

Duffy^[18]指出硫系玻璃能隙和摩尔折射度关系为

$$E_{\rm g} = 20 \, (1 - R_{\rm m} / V_{\rm m})^2 \tag{3}$$

由洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)公式,可以得到

$$1 - (n^2 - 1)/(n^2 + 2) = (E_g/20)^{1/2}$$
(4)

式中 R_m 是摩尔折射度, V_m 是摩尔体积, n 为线性折射率.

硫系玻璃的金属标准可以通过线性折射率和能 隙计算得到^[19].表达式为

$$M = 1 - R_{\rm m}/V_{\rm m} \tag{5}$$

$$R_{\rm m} = \left[(n^2 - 1) / (n^2 + 2) \right] V_{\rm m} \tag{6}$$

$$V_{\rm m} = (\sum_{i} M_i) / \rho \tag{7}$$

式中 M_i 是对应玻璃组分的摩尔质量($M_i = C_i A_i, C_i$)为摩尔分数, A_i 为对应组分的分子量, ρ 为对应玻璃 组分的密度). $R_m/V_m < 1$ 和 $R_m/V_m > 1$ 分别表示非 金属和金属.由表3可以看出,随着AgI含量的增 加,摩尔体积 V_m 、摩尔折射度 R_m 均呈下降趋势,金 属性M和能量带隙 E_g 呈现下降趋势,并且玻璃样 品均表现为非晶态性质($R_m/V_m < 1$).样品 H₄的金 属性(0.087)和能量带隙(0.151)最小.因为小的金 属性会导致导带和价带的宽度变宽,最终导致能量 带隙减少.

表 3 玻璃样品的光学参量 Table 3 The optical parameters of glass samples

Samples	$\overline{V}_{\mathrm{m}}$	$R_{ m m}$	M	$E_{\rm g}/{ m eV}$	$E_{\rm opt}/{ m dir}$	$E_{\rm opt}/{ m indir}$
H_1	22.0	17.8	0.188	0.711	0.428	0.627
H_2	22.5	19.1	0.153	0.467	0.412	0.603
H_3	23.6	20.6	0.127	0.320	0.397	0.587
H_4	24.2	22.1	0.087	0.151	0.386	0.565

2.6 红外透过光谱分析

图 6 为样品(100-x)(GeTe_{4.3})-xAgI(x=5, 10,20,30)的红外透过光谱.可以看出随着 AgI 含量的增加,玻璃样品的红外透过范围超过 20 μ m 甚 至高达 25 μ m,有着较宽的光学窗口.红外截止边超 过 20 μ m,这是由于 Ge-Te 和 Ge-I 键的本征多声子 振动能量较小.该玻璃体系在 20~25 μ m 之间的透 过率突然下降是由于多声子吸收造成的,即当高能 声子较弱地与横向光学模耦合时,就衰变为相当于 振动基模的两个或者更多个低能声子.此外该系统 玻璃在红外透射光谱上存在较强的杂质吸收峰.这 是由于原料杂质、吸附在石英玻璃表面的或者原料



图 6 Ge-Te-AgI 玻璃红外透过谱

Fig. 6 Infrared transmission spectrum of Ge-Te-AgI glasses 中的高温脱离熔入玻璃中的-O-集团的伸缩振动引 起的. 红外透过谱中最强的吸收峰位于 13 μm 处, 这是由于 Ge-O 共价键的振动造成的. 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、除湿和 提纯的环境下制备的碲卤玻璃的红外透过性能有明 显的提高.

3 结论

制备并研究了不同组分(100-x)(GeTe_{4.3})xAgI(x=5,10,20,30)的硫卤玻璃样品.结果表 明,随着 AgI含量的增加,玻璃的密度依次从 5.559g·cm⁻³递增到6.314g·cm⁻³;折射率从 3.56依次上升到5.70;XRD衍射表明该玻璃体系 有较宽的成玻范围;差热分析(DTA)数据表明该类 玻璃有着较高的转变温度($185 \ C \ J \ 206 \ C$);因 Ge-I($212 \ kJ/mol$)键能小于Ge-Te($456 \ kJ/mol$)键 能,AgI的掺入导致Ge-Te键减少,Ge-I键增加,从 而玻璃的平均键能下降,光学带隙减少,短波截止限 发生红移;红外透过延至 $25 \ \mu m$,表明此碲基硫卤玻 璃材料在远红外应用方面有着很大的开发价值.

参考文献

- [1] OVSHINSKY S R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures[J]. *Physical Review Letters* 1968, 21 (20): 1450-1453.
- [2] LIMA S M, CATUNDA T, BAESSO M L. Thermal and optical properties of chalcohalide glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 284(1-3): 203-205.
- [3] YAN F, ZHU T J, ZHAO X B, et al. A study of the crystallization kinetics of Ge-Te amorphous systems [J]. J Univ Sci Technol B, 2007, 14(Sup 1): 64-67.
- [4] RAMESH K, ASOKAN S, SANGUNNI K S. Glass formation in germanium telluride glasses containing metallic additives[J]. J Phys Chem Solid, 2000, 61(1): 95-101.
- [5] PATTANAYAK P, MANIKANDAN N, PAULRAJ M, et al. Photo-thermal deflection and electrical switching studies on Ge-Te-I chalcohalide glasses [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2007, 19(3): art. no. 036224.
- [6] ZHANG X H, FONTENEAU G, LUCAS J. Tellurium halide

glasses. New materials for transmission in the $8 \sim 12 \ \mu m$ range [J]. J Non-cryst Solids, 1988, 104(1): 38-44.

- [7] PORTIER J. Halogenide, chalcogenide and chalcohalogenide glasses: materials, models, applications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989, 112(1-3): 15-22.
- [8] YANG Z, TANG G, LUO L, et al. Visible transparent GeSe2-Ga2Se3-KX (X = I, Br, or Cl) glasses for infrared optics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(2): 667-669.
- [9] CRAMER C, GRIMSDITCH M, SABOUNGI M L. Raman and ir spectroscopy of silver iodide/silver selenate fast ion-conducting glasses[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(20): 4018-4022.
- [10] BENASSI P, FONTANA A, RODRIGUES P A M. Light scattering in superionic glasses (AgI)x(AgPO₃)1-x. Brillouin and Raman scattering[J]. *Phys Rev B*, 1991, 43(2): 1756-1762.
- USUKI T, SAITO S, NAKAJIMA K, et al. Structural and electrical properties of AGI dispersed As-chalcogenide glasses
 J. J Non-Cryst Solids, 2002, 312-314: 570-574.
- [12] WILHELM A A, BOUSSARD-PLEDEL C, COULOMBIER
 Q, et al. Development of far-infrared-transmitting te based
 glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics
 [J]. Adv Mater, 2007, 19(22): 3796-3800.

- [13] HRUBY A. Glass-forming region in the Cd-Ge-As ternary system[J]. J Phys B, 1972, 22(1); 89-92.
- [14] WANG J S, VOGEL E M, SNITZER E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices[J]. Opt Mater, 1994, 3(3): 187-203.
- [15] GAO Guo-jun, WANG Guo-nian, HU Li-li. Effect of SiO₂ on thermal stability, optical properties and structural characteristic of Bi₂O₃-B₂O₃ binary glasses [J]. Acta Photonica Sinica, 2008, **37**(Sup 1): 49-52.
 高国军,汪国年,胡丽丽. SiO₂ 对 Bi₂O₃-B₂O₃ 玻璃体系光学、热学及结构的影响[J]. 光子学报,2008,**37**(Sup 1):49-52.
- [16] TAUC J. Amorphous and liquid semiconductor [M]. New York: Plenium Press, 1974: 171.
- [17] PAULING L. The nature of chemical bonds [M]. 3rd ed. New York: Cornell University, 1960: 175.
- [18] DUFFY J A. Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal[J]. J Solid State Chem, 1986, 62(2): 145-157.
- [19] DIMITROV V, KOMATSU T. Effect of interionic interaction on the electronic polarizability, optical basicity and binding energy of simple oxides[J]. J Ceram Soc J pn, 1999, 107: 1012-1018.

Optical Properties of Ge-Te-AgI Far Infrared Chalco-halide Glasses

BAI Kun¹, NIE Qiu-hua¹, WANG Xun-Si¹, DAI Shi-xun^{1,2}, SHEN Xiang¹, WANG Guo-xiang (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: A series of (100-x) (GeTe_{4.3})-xAgI(x=5, 10, 20, 30) chalcogenide glasses were prepared by traditional melt-quenching method. The density was obtained by the Archimedes principle. The thermal property was analyzed by XRD diffraction and DTA curves. The optical property was analyzed by UV-VIS-NIR absorption spectrum and Infrared transmission spectrum, respectively. The results show that with the increasing of AgI content, the density of the glasses increases from 5.591 g \cdot cm⁻³ to 6.314 g \cdot cm⁻³ and the glass system has high refractive index from 3.73 to 5.70. The glass samples are amorphous, resulting in a wide composition range of glass formation. A maximum glass transition temperatures value of Tg (206 °C) was obtained for x=5. A red-shifting occurs in the short-wavelength absorption cutting-off edge and the infrared cut-off wavelength is nearly unchanged. The infrared Te-based chalcogenide glass materials.

Key words: Chalco-halide glasses; Optical properties; Optical band gap; Infrared transmission spectrum