

文章编号:1004-4213(2011)09-1307-5

新型远红外 Ge-Te-I 硫系玻璃性能研究

何钰钜, 聂秋华, 孙杰, 王训四, 王国祥, 戴世勋, 沈祥, 徐铁峰

(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要:采用传统的熔融-淬冷法制备了系列 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$ ($x=2, 4, 6, 8 \text{ mol}\%$) 玻璃样品. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、差热分析仪等设备系统测试了玻璃结构和物化性质, 分析了卤素 I 对玻璃形成及稳定性的影响; 利用分光光度计、红外光谱仪等研究了玻璃光谱性质, 分析了 I 对玻璃的短波吸收及红外透过光谱的影响; 利用 Tauc 方程计算了样品的直接和间接光学带隙. 实验结果表明: I 的引入, 降低了 Te 的金属性, 提高了 Te 基硫系玻璃的成玻能力; 随着卤素 I 含量的增加, 玻璃的密度减小, 摩尔体积增大, 且短波吸收截止边发生红移, 光学带隙减小; I 的引入提高了玻璃的热稳定性, 其中玻璃组分为 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{72}\text{I}_8$ 样品热稳定性最好, 其特征温度 (ΔT) 达到 121°C ; 各 Ge-Te-I 玻璃样品均具有良好的红外透过性能, 其红外透过范围为 $1.8\sim 25 \mu\text{m}$.

关键词: Te 基硫系玻璃; 热稳定性; 红外透过光谱

中图分类号: TQ171.73

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114009.1307

0 引言

现代光通信、医学、军事、计测和大功率激光传输等诸多尖端科技的发展越来越需要红外光学和纤维光学技术. 由于石英玻璃光纤难以应用于 $5 \mu\text{m}$ 以上的中远红外波段, 故国内外对中远红外光纤材料的研究已经掀起了热潮. 硫系玻璃具有较大的质量和较弱的键强, 因此具有较长的透红外截止波长, 可用于制备多波段红外窗口材料. 掺 Se 的 As_2S_3 硫系玻璃光纤工作在 $2\sim 5 \mu\text{m}$ 大气窗口, 可用于红外对抗系统. 而 Te 基硫系玻璃去除了 S、Se 成分, 声子能量较低, 具有更宽的红外窗口^[1], 在红外透过光谱上可扩展到 $20 \mu\text{m}$, 是一种可透射 $2\sim 16 \mu\text{m}$ 的新型的红外光纤材料. 因此在诸多民用和军事领域有着广泛的潜在应用, 如: 地球遥感探测、环境中 CO 、 HBr 、 CH_4 等有毒痕量气体探测、生物、医疗和远红外成像等.

但是, Te 基玻璃由于结构缺陷必须附加 Se、As 等轻元素, 造成其光纤透过红外波长 ($< 13 \mu\text{m}$) 远小于理论水平 ($20 \mu\text{m}$), 且 Te 基硫系玻璃转变温度 (T_g) 低、抗热稳定性差等缺点, 不利于 Te 基硫系玻璃的制备. Aldon 等人^[2]报道了 Ge-As-Te 三元玻璃系统, As 的引入有利于提高玻璃的形成能力和热稳

定性, 其中 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{54}\text{Te}_{36}$ 玻璃组分具有最高的 ΔT 值, 达到 119°C , 但是由于 As 有公害性, 对环境存在污染, 影响了其实际应用价值. Zhang 等人^[3]发现碲卤系玻璃 (Te-X) 在 $8\sim 14 \mu\text{m}$ 大气窗口范围内特别是在 $10.6 \mu\text{m}$ 光波长处有很低的光损耗, 引起了人们对碲卤硫系玻璃的重视. Tichy 等人^[4]通过在 Te-Se 系中引入 I, 获得了稳定的碲卤基质红外玻璃, 但是 Se 原子限制了其在远红外波段的应用. 目前针对 Te 基硫系玻璃中引入卤素的研究并没有进一步的文献报道.

本文在 Ge-Te 系硫系玻璃中引入卤素 I, 研究其对 Te 基玻璃的网络结构的改善情况, 同时研究其对 Te 基玻璃的形成能力、抗热稳定性和光学性能的影响. 通过分析玻璃热稳定性以及光学性能与玻璃组分的关系, 制备系列抗热稳定性好且远红外透过好的新型 Ge-Te-I 硫系玻璃.

1 实验

1.1 玻璃样品制备

实验采用传统的熔融-淬冷法制备了组分为 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$ ($x=2, 4, 6, 8 \text{ mol}\%$) 的玻璃样品, 具体玻璃组分详见表 1. 以高纯单质 Ge、Te ($\geq 99.99\%$) 和分析纯卤素 I 为原料按照上述配比混合配制成玻

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60878042, No. 60908032, No. 60978058)、宁波市自然科学基金 (No. 2010A610171) 和浙江省杰出青年基金 (No. R1101263) 资助

第一作者: 何钰钜 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃的制备及光纤研究. Email: heyuju@163.com

导师 (通讯作者): 王训四 (1979-), 男, 副研究员, 主要研究方向为光通信与光纤材料. Email: wangxunsi@nbu.edu.cn

收稿日期: 2011-05-25; **修回日期:** 2011-07-04

璃混合料;将配合料装入经脱羟基处理的石英玻璃管中抽真空,同时采用 100℃ 预热,当真空度为 2×10^{-3} Pa 时用炔氧焰进行封接;将封接好的装有玻璃混合料的石英玻璃管放入特制摇摆炉中,按照一定的熔制曲线升温,在 820℃ 保温 15 h 以确保熔融物的均匀性,取出后放入水中迅速淬冷.再放入退火炉中在 T_g 温度附近保温 4 h,之后慢退火至室温.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.

1.2 样品性能测试

用排水失重法测量玻璃密度,精确度为 ± 0.001 g/cm³;采用型号为 CRY2 的差热仪测试玻璃的热稳定性,测定温度为 115℃~700℃,升温速度为 10℃/min,样品质量为 15 mg;采用日本 Rigaku(理学)公司生产的 D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD), ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 060$ nm)),工作电压 40 kV,电流 50 mA)表征玻璃样品的组成和晶相.采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)(日本,型号 JSM-5610LV, JEOL LTD)表征玻璃样品表面形貌;采用 PerKin-Elmer-Lamaba 950 UV/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 1 500~2 700 nm;采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪(FTIR)测定样品的红外光谱,测试范围为 4 000~400 cm⁻¹.以上所有光学测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射和 SEM 分析

图 1 为 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$ ($x = 2, 4, 6, 8$ mol%) 玻璃样品的 XRD 粉末衍射分析图.随着单质 I 含量的增多,XRD 衍射图中没有任何尖锐的析晶峰出现,表现出了典型的非晶态物质晕圈图案.但是考虑到在玻璃基质中有可能出现分相或存在微尺寸或少量晶体颗粒,所以应该进一步从结构上确定玻璃是否

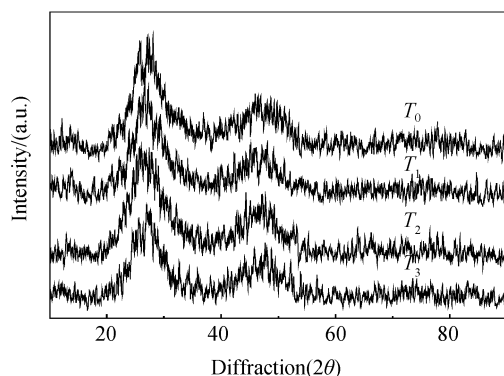


图 1 玻璃样品的 XRD 粉末衍射图
Fig. 1 XRD pattern of the powdered glass samples

晶态,故采用 SEM 分析了玻璃样品表面的结构组成,观察其是否存在晶体颗粒.

图 2 为玻璃样品的 SEM 分析图,SEM 分析图显示,在 1 μm 分辨条件下该玻璃结构均匀,未见明显的晶核或晶相,从而证实了该玻璃样品保持着良好的非晶态特性^[5-7].

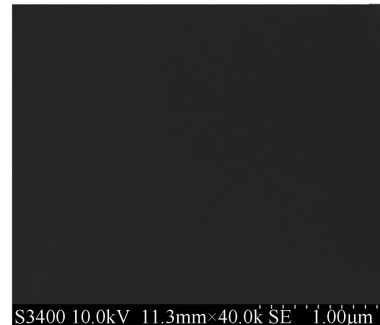


图 2 玻璃样品的 SEM 分析图
Fig. 2 SEM images for glass samples

2.2 物理性质

表 1 列出了玻璃样品的组分和各个样品的物理参量.随着卤素 I 含量的增加,玻璃的密度(ρ)略有下降,摩尔体积(V_m)则有所增加.这是因为玻璃的密度由其组分的相对原子质量决定. I 的相对原子质量比 Te 的相对原子质量小,所以在 Ge 含量保持不变的情况下,卤素原子 I 的增加,Te 含量的减少,玻璃组分的摩尔质量减小,使得玻璃的密度减小.而玻璃的摩尔体积随着卤素原子 I 含量的增加而增大.这是因为 I 起到了网络调节剂的作用,降低了玻璃结构的堆积密度,使玻璃网络结构变得疏松,原子填充效率降低,从而引起了平均摩尔体积的增加.

玻璃组分的平均摩尔体积可以由式(1)计算得到^[8]

$$V_m = \frac{\sum_i M_i}{\rho} \quad (1)$$

式中 M_i 是对应玻璃组分的摩尔质量 ($M_i = A_i B_i$, A_i : 摩尔分数, B_i : 对应组分的分子量, ρ : 对应玻璃组分的密度).

表 1 Ge-Te-I 玻璃样品的组分和各物理、热学参量

Table 1 Glass composition, physical and thermal parameters of Ge-Te-I glass samples

Sample	T_0	T_1	T_2	T_3
x /(mol%)	2	4	6	8
ρ /(g·cm ⁻³)	5.56	5.43	5.39	5.30
V_m /(m ³ ·mol ⁻¹)	20.97	21.47	21.62	21.99
T_g /(°C)	153	151	150	149
T_x /(°C)	241	258	264	270
ΔT /(°C)	88	107	114	121
λ_{vis} /nm	1 694	1 804	1 833	1 898

2.3 热学性能

图 3 给出了玻璃样品的差热分析图,测得的玻璃转变温度(T_g)、析晶温度(T_x)以及 $\Delta T(=T_x - T_g)$ 数值列于表 1 中.从表 1 中可以看出,随着 I 含量的增加,玻璃转变温度 T_g 基本保持不变, ΔT 则逐步提高,说明 I 元素的引入提高了玻璃的整体抗析晶能力.其中 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{72}\text{I}_8$ 玻璃的析晶温度为 270°C ,转变温度为 149°C , ΔT 为 121°C ,说明该玻璃的抗析晶能力最强,具有最好的热稳定性. I 是一种高电负性元素,在 Ge-Te 基硫系玻璃中引入 I,一方面,卤素 I 可以与 Te 形成共价键来俘获自由电子,降低 Te 的金属性,减少 Te 玻璃中的结构缺陷,改善 Te 玻璃的成玻能力^[9];另一方面, I 元素与 Te 元素在周期表中位置靠近,卤素 I 可以打开 $[\text{Ge-Te}_4]$ 等玻璃网络体,进而形成电子阱,改善玻璃网络结构,从而提高 Te 基玻璃的抗析晶性能^[10-11].

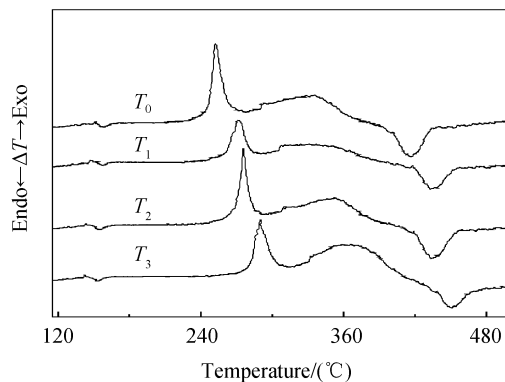


图 3 Ge-Te-I 玻璃样品的 DTA 图

Fig. 3 DTA curve of Ge-Te-I glass samples

2.4 可见-近红外吸收光谱和光学带隙分析

图 4 是玻璃样品的可见-近红外吸收,透过光谱.由图 4 可以看出随着 I 含量的增加,玻璃样品的短波吸收限发生了明显的红移现象(表 1 列出了样品的短波截止波长),从 1700 nm 到 1900 nm .这是由于玻璃的短波吸收限取决于玻璃网络的链状结构

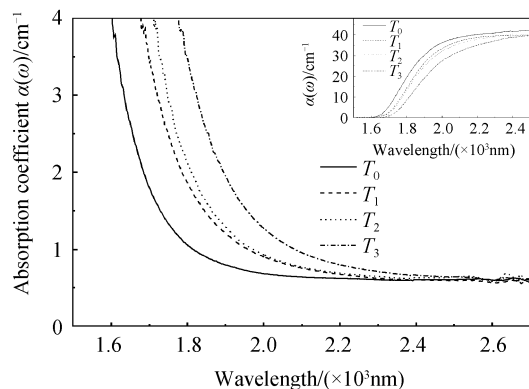


图 4 玻璃样品的可见-近红外吸收光谱(插图是可见-近红外透过光谱)

Fig. 4 Absorption spectra of glass samples(insert figure is Vis-IR transmission spectra corresponding)

的数目.卤素 I 的引入,打开 $[\text{Ge-Te}_4]$ 等玻璃网络体,使玻璃中的非桥原子增多,导致短波截止边发生红移^[12].

在玻璃的吸收光谱中,紫外区域的光吸收由基质内部本征吸收决定,经典的 Tauc 方程给出了吸收系数 $\alpha(\omega)$ 作为光子能量 $h\omega$ 的函数^[13]

$$\alpha(\omega) \cdot h\omega = B(h\omega - E_{\text{opt}})^m \quad (2)$$

式中, E_{opt} 是光学带隙, $\alpha = 2.303 A/d$ (A 为光密度, d 为样品厚度), h 是 Planck 常量, ω 是入射光角频率, m 是由电子跃迁是否被允许和截止决定的系数, B 是从 $(\alpha(\omega)h\omega)^{1/m}$ 对 $h\omega$ 的效率得出的一个常量,对于无定形材料, $m=2$ 和 $1/2$ 分别对应允许直接跃迁带隙和间接允许跃迁带隙.图 5 和图 6 分别为玻璃样品的直接跃迁带隙和间接跃迁带隙,通过延长曲线的线性部分到 X 轴($h\omega$) 的交点便得到 E_{opt} 的值.从图中可以看出,随着卤素 I 含量的增加,直接带隙值和间接带隙值各自按特定函数单调减少.这是由于卤素 I 的加入使得玻璃基质中的原子与原子之间的间距增大,玻璃的连通度减小,导带和价带之

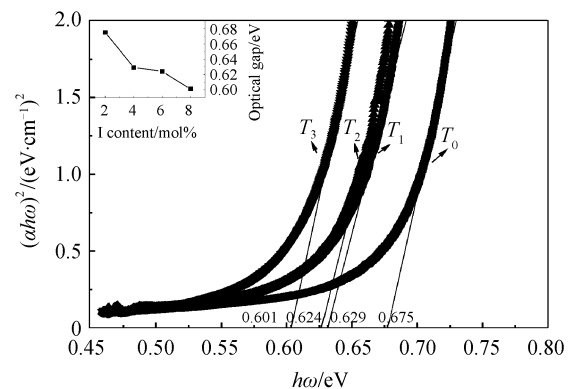


图 5 玻璃样品 $(\alpha h\omega)^2$ 和 $h\omega$ 的关系(插图为直接带隙 E_{opt} 与 I 含量的关系)

Fig. 5 Relationship between $(\alpha h\omega)^2$ and $h\omega$ for glass samples(insert figure is the relationship between direct optical gap: E_{opt} and I contents)

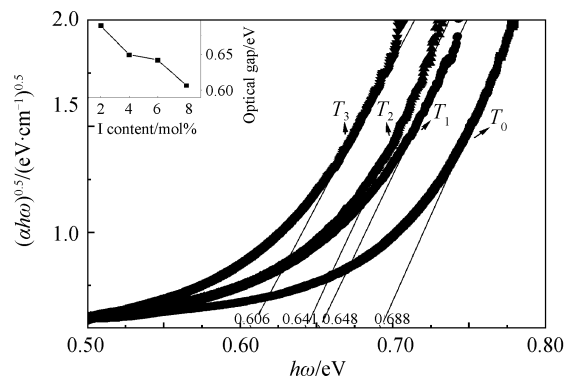


图 6 玻璃样品 $(\alpha h\omega)^{1/2}$ 和 $h\omega$ 的关系(插图为间接带隙 E_{opt} 与 I 含量的关系)

Fig. 6 Relationship between $(\alpha h\omega)^{1/2}$ and $h\omega$ for glass samples(insert figure is the relationship between indirect optical gap: E_{opt} and I contents)

间的距离缩小,玻璃的光学带隙减小^[14].

2.5 红外透过分析

图 7 给出了 Ge-Te-I 玻璃样品的红外透过谱.从图 7 可以看出,随着卤素 I 含量的增加,玻璃样品均保持良好的红外透过性能,玻璃的长波吸收限基本保持在 25 μm 处不变,这是由 Ge-Te 键多声子吸收引起的^[15-17].在 Te 基硫系玻璃中,硫族中最重元素——碲,使玻璃的基频分子振动减少,降低了玻璃的声子能量,这样降低了多声子吸收的影响,提高了碲基硫系红外玻璃透红外波段的截止边,可以达到 25 μm .该玻璃体系在红外透过光谱上存在几个明显的杂质吸收峰.9.8 μm 处的吸收峰为 Si-O 键振动所引起的吸收峰^[18],12.8 μm 处的吸收峰是 Ge-O 键振动所引起的吸收峰^[19],Ge-O 吸收峰的强度取决于玻璃原料的纯度.5~7 μm 处的吸收峰是 H₂O 的振动产生的吸收峰^[20],实验中,石英玻璃管中残留的氧气和水分是导致该峰存在的原因之一.这些制备的玻璃样品都有着良好的红外透过性能,为远红外成像系统,生命传感等应用提供了良好的候选材料.

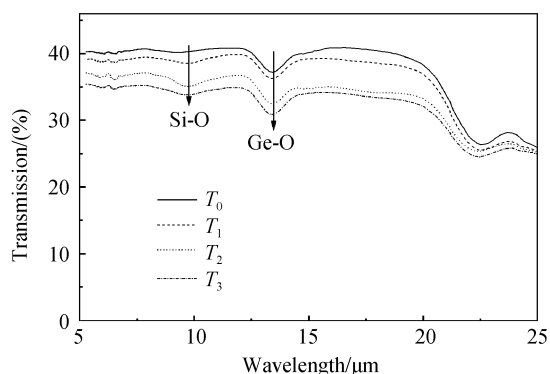


图 7 Ge-Te-I 玻璃样品的红外透过光谱

Fig. 7 Infrared transmission spectra of Ge-Te-I glass samples

3 结论

本文在 Ge-Te 基硫系玻璃中加入适量的卤素 I,成功制备了一系列块状新型 Ge-Te-I 硫卤玻璃.讨论了卤素元素 I 对玻璃的热学性质、析晶性能、稳定性和光学性能的影响,通过实验证明了卤素元素提高了 Te 玻璃的形成能力,XRD 和 SEM 分析表明制备的 Te 基硫系玻璃均具有良好的非晶态性质.通过 DTA 分析,玻璃组分为 Ge₂₀Te₇₂I₈ 玻璃具有最好的热稳定性,ΔT 达到 121℃.该 Ge-Te-I 玻璃系统具有很宽的红外透过范围,从 1.8 到 25 μm ,表明此 Te 基硫系玻璃材料在远红外应用方面有着巨大的潜在应用前景.

参考文献

[1] XIONG C, MAGI E, LUAN F, *et al.* Characterization of picosecond pulse nonlinear propagation in chalcogenide As₂S₃

fiber[J]. *Applied Optics*, 2009, **48**(29): 5467-5474.

- [2] ALDON L, DELI M L, LIPPENS P E, *et al.* Thermal stability of some glassy compositions of the Ge-As-Te ternary [J]. *Chalcogenide Letters*, 2010, **7**(3): 187-196.
- [3] ZHANG X H, FONTENEAU G, LUCAS J. Tellurium halide glasses new materials for transmission in the 8-12 μm range [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **104**(1): 38-44.
- [4] TICHY L, SMRCKA V, TICHA H, *et al.* Preparation and some physical properties of Se-Te-I glasses [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1990, **9**(6): 681-685.
- [5] SEZNEC V, MA H L, ZHANG X H, *et al.* Preparation and luminescence of new Nd³⁺ doped chlorosulphide glass - ceramics [J]. *Optical Materials*, 2006, **29**(4): 371-376.
- [6] WANG G X, NIE Q H, WANF X S, *et al.* Composition dependence of optical band gap of the Se-Ge-Te far infrared transmitting glasses [J]. *Physica B*, 2010, **405**(21): 4424-4428.
- [7] VASSILEV V, KARADASHKA I, PARVANOV S. New chalcogenide glasses in the Ag₂Te - As₂Se₃ - CdTe system [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(7): 1835-1840.
- [8] EL-DIASTY F, ABDEL-WAHAB F A, ABDEL-BAKI M. Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr³⁺ ions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(9): 093511-093511-7.
- [9] YANG Z Y, LUCAS P. Tellurium-based far-infrared transmitting glasses [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2009, **92**(12): 2920-2923.
- [10] BUREAU B, DANTO S, MA H L, *et al.* Tellurium based glasses: A ruthless glass to crystal competition [J]. *Journal of Solid State Sciences*, 2008, **10**(4): 427-433.
- [11] JÓVÁRI P, KABAN I, BUREAU B, *et al.* Structure of Te-rich Te-Ge-X (X=I, Se, Ga) glasses [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2010, **22**(40): 4207-4216.
- [12] WILHELM A A, BOUSSARD-PLEDEL C, LUCAS P, *et al.* New tellurium based glasses for use in bio-sensing applications [C]. *SPIE*, 2007, **6433**: 64330U-1-64330U-8.
- [13] BAI Kun, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, *et al.* Optical properties of Ge-Te-AgI far infrared chalcogenide glass [J]. *Acta photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 217-221.
- 白坤, 聂秋华, 王训四, 等. 远红外 Ge-Te-AgI 硫卤玻璃光学性能研究 [J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 217-221.
- [14] YANG Shen-dong, NING Zhao-yuan, HUANG Feng, *et al.* Relationship between thermal stability and optical bandgap of fluorinated amorphous carbon films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(6): 1321-1325.
- 杨慎东, 宁兆元, 黄峰, 等. a-C:F 薄膜的热稳定性与光学带隙的关联 [J]. *物理学报*, 2002, **51**(6): 1321-1325.
- [15] MAURUGEON S, BUREAU B, BOUSSARD-PLEDEL C, *et al.* Te-rich Ge-Te-Se glass for the CO₂ infrared detection at 15 μm [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355**(37-42): 2074-2078.
- [16] DAI S X, WANG G X, NIE Q H, *et al.* Effect of CuI on the formation and properties of Te based far infrared transmitting chalcogenide glasses [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2010, **53**(5): 392-395.
- [17] AFIFI M A, HEGAB N A, ATYIA H E, *et al.* Investigation of DC conductivity and switching phenomenon of Se₈₀Te_{20-x}Gex amorphous system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **463**(1-2): 10-17.
- [18] VALENTINA F K. Glasses for infrared optics [M]. Boca Raton: CRC Press, 1996: 315-320.

- [19] SHARMA P, KATYAL S C. Far-infrared transmission and bonding arrangement in $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ semiconducting glassy alloys[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(32): 3836-3839.
- [20] WANG Guo-xiang, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, *et al.* Investigation of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KI}$ chalcogenide glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 460-463.
王国祥, 聂秋华, 王训四, 等. 新型 $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{KI}$ 玻璃性能的研究[J]. *光子学报*, 2010, **39**(3): 460-463.

Novel Ge-Te-I Far-Infrared-Transmitting Chalcogenide Glasses System

HE Yu-ju, NIE Qiu-hua, SUN Jie, WANG Xun-si, WANG Guo-xiang,
DAI Shi-xun, SHEN Xiang, XU Tie-feng

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

Abstract: A novel Ge-Te-I far infrared transmitting chalcogenide glass system $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$ ($x=2, 4, 6, 8\text{mol}\%$) was prepared by traditional melt-quenching method. Structure and physicochemical properties of Te-based glass system were studied with XRD, SEM and DTA. The effect of halogen on the glass formation and thermal stability was investigated. Optical spectra of Te-based glass system were obtained by spectrophotometer and infrared spectrometer. Effect of halogen on the short-wavelength absorption cut-off edge and infrared transmitting spectra was analyzed. The Tauc equation was used to calculate the direct and indirect optical band gap. The results show that halogen can reduce Te metallic character and improve the glass-forming ability. The density decreased while the molar volume increased with the added I_2 content. With the addition of I_2 , the short-wavelength cut-off edge of the glasses shifts to the longer wavelength (1 700 ~ 1 900 nm), the band gap decreased. The thermal stability was enhanced by the addition of halogen. A maximum ΔT value of 121°C was obtained for the glass composition $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{72}\text{I}_8$. These prepared Ge-Te-I glasses all have wide optical transmission window from 1.8 to 25 μm , which is a novel far infrared transmitting glass materials.

Key words: Te-based Chalcogenide glasses; Thermal stability; Infrared spectroscopy