

doi:10.3788/gzxb20184708.0816003

# 大带隙 Ge-S-I 硫系玻璃制备及性能研究

焦凯<sup>1,2</sup>, 陈朋<sup>1,2</sup>, 薛祖钢<sup>1,2</sup>, 田优梅<sup>1,2</sup>, 司念<sup>1,2</sup>, 王弦歌<sup>1,2</sup>,  
赵浙明<sup>3</sup>, 王训四<sup>1,2</sup>, 戴世勋<sup>1,2</sup>, 聂秋华<sup>1,2</sup>

(1 宁波大学 信息学院 高等技术研究院 红外材料与器件实验室, 浙江 宁波 315211)

(2 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211)

(3 嘉兴学院 南湖学院, 浙江 嘉兴 314001)

**摘 要:** 为了探究碘元素对贫 S 基  $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$  和  $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$  ( $x=5, 10, 20, 30, 40$ ) 两个系列玻璃性质的影响, 用快速真空和高温熔融淬冷技术制备了这两个系列的玻璃样品, 对比测试了两组样品的密度、近红外吸收光谱、红外透过光谱、折射率、光学带隙和热膨胀, 并在折射率数据的基础上计算了材料零色散波长。研究表明: 随着碘含量的增高, 近红外吸收截止波长发生明显的蓝移现象, 玻璃转变温度和软化温度明显下降, 玻璃的转变温度范围分别为  $222\sim 330^\circ\text{C}$  和  $236\sim 332^\circ\text{C}$ , 软化温度范围分别为  $267\sim 375^\circ\text{C}$  和  $282\sim 364^\circ\text{C}$ , 膨胀系数增大, 红外透过性明显提高, 光学带隙逐渐增大。通过扫描电子显微镜测定了玻璃组分的归一化质量比, 并对比了抽真空时与有液氮冷却情况下玻璃原料中碘的含量损失差异, 结果表明使用液氮冷却方法会增强玻璃中的杂质吸收峰。优化了玻璃制备工艺, 采用高温聚合物做保护层对  $(\text{GeS}_{1.5})_{60}\text{I}_{40}$  玻璃进行了拉丝实验, 测得其最低损耗为  $2.8\text{ dB/m}$ 。

**关键词:** 硫卤玻璃; 光学带隙; 材料色散; 中远红外; 光纤损耗

中图分类号: TN253

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)08-0816003-9

## Preparation and Properties of Large Gap Ge-S-I Chalcogenide Glass

JIAO Kai<sup>1,2</sup>, CHEN Peng<sup>1,2</sup>, XUE Zu-gang<sup>1,2</sup>, TIAN You-mei<sup>1,2</sup>, SI Nian<sup>1,2</sup>, WANG Xian-ge<sup>1,2</sup>,  
ZHAO Zhe-ming<sup>3</sup>, WANG Xun-si<sup>1,2</sup>, DAI Shi-xun<sup>1,2</sup>, NIE Qiu-hua<sup>1,2</sup>

(1 Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technology, College of Information, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 Key Laboratory of Photoelectric Detection Materials and Devices of Zhejiang Province Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(3 Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of iodine on the properties of two series of glasses with poor S-based  $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$  and  $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$  ( $x=5, 10, 20, 30, 40$ ), two series of glass samples were prepared by rapid vacuum and high temperature melt quenching. The density, near infrared absorption spectra, transmission spectra, refractive index, optical band gap and thermal expansion were measured and compared. Based on the measured refractive index data, the zero-dispersion point of the material was calculated. The results show that with the addition of iodine, the blue shift is observed in the near-infrared absorption cut-off wavelength, and the glass transition temperature and softening temperature decrease obviously. The transition temperature ranges of the two series are kept near  $222\sim 330^\circ\text{C}$  and  $236\sim 332^\circ\text{C}$ , the soften temperature ranges from  $267^\circ\text{C}$  to  $375^\circ\text{C}$  and  $282^\circ\text{C}$  to  $364^\circ\text{C}$ , respectively, the expansion coefficient, infrared transmittance and the optical band gap gradually increased. The actual composition of the glass was measured by scanning electron microscopy, and the loss of iodine in the

**基金项目:** 国家自然科学基金 (Nos. 61705091, 61627815, 61377099), 浙江省杰出自然科学基金 (No. LR18F050002), 浙江省光电探测材料及器件重点实验室开放课题 (No.2017004), 嘉兴市科技局项目 (No.2017AY13010), 嘉兴学院南湖学院科研重点资助项目和宁波大学王宽诚幸福基金课题资助

**第一作者:** 焦凯 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃制备及其光学性能. Email: 2386380788@qq.com

**通讯作者:** 赵浙明 (1982-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为硫系玻璃光纤及超连续谱. Email: zhaozheming\_27@sina.com

**收稿日期:** 2018-03-15; **录用日期:** 2018-05-30

<http://www.photon.ac.cn>

glass raw material was compared with or without liquid nitrogen cooling in process of vacuuming, which shows that the impurity absorption peak intensity in the glass will be enhanced with liquid nitrogen cooling. The glass preparation and purification processes were optimized. Finally, the  $(\text{GeS}_{1.5})_{60}\text{I}_{40}$  glass covered by high temperature polymer was drawn and its loss was measured, which is 2.8 dB/m.

**Key words:** Chalcogenide glass; Optical band gap; Material dispersion; Mid and far-infrared; Loss of fiber

**OCIS Codes:** 160.2290; 160.2750; 060.2290; 060.2280; 060.2390

## 0 引言

硫系玻璃具有优异的红外透过率、低声子能量、高非线性折射率和良好的玻璃形成能力等优点<sup>[1-5]</sup>,在红外光学中有很大的应用潜力,如热成像、激光功率传输,以及超高速全光开关等方面.但是由于硫系玻璃折射率大、色散值高,使得其本征散射和光学传输损耗比较大,极大地限制了其在远距离光纤通信和光纤传感方面的应用<sup>[6]</sup>.虽然低折射率和低色散值的卤化物(非氟化)玻璃可以弥补硫系玻璃性能的不足,克服硫系玻璃光学损耗大的缺点,但其成玻性与化学稳定性差,玻璃转变温度比较低,极易析晶,不易大规模生产制备.硫卤玻璃兼具了两者的优点,可通过在硫属化物组合物中添加适量的卤素得到.

Ge-S-I体系硫卤玻璃凭借其在0.5~12  $\mu\text{m}$ 光谱范围内的高光学透过率(最高可达80%)、高玻璃转变温度(高达332 $^{\circ}\text{C}$ )、低结晶倾向、易成玻、较高的稀土元素溶解能力,并且无砷环保,对环境和人类的危害比较低等一系列优点在新型硫系玻璃中脱颖而出.碘(Iodine, I)的加入提高了Ge-S体系玻璃的结晶稳定性,同时,碘作为网络结构终结剂会破坏三维玻璃状网络,进而导致玻璃性质显著变化.除此之外,将易蒸馏提纯、低折射率的卤素或卤化物引入硫系玻璃能够显著提高玻璃和光谱的性能<sup>[7]</sup>.Ge-S体系存在 $\text{GeS}_{1.31-1.50}$ 和 $\text{GeS}_{2.0-9.0}$ 两个玻璃形成区域<sup>[8]</sup>,关于极易成玻璃的富S组分 $\text{GeS}_{2.0-9.0}$ ,其玻璃形成区域已经有很多报道<sup>[9]</sup>,但是在贫S情况下碘含量的增高会导致玻璃脆性急剧增加,玻璃极易破碎,给玻璃的制备带来了较大的难度,限制了富S硫卤玻璃实用化发展.除此之外,碘含量的升高还会导致拉制出的光纤易潮解,所以基于 $\text{GeS}_{1.31-1.50}$ 系列玻璃拉制成高激光阈值功率光纤的研究鲜有报道.因此,本文探究了碘元素对贫S基 $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$ 和富S基 $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$ 两个系列玻璃各项性质的影响,进而选择各项参数符合要求的玻璃组分进行光纤拉制.为了防止卤化物含量的挥发并增强光纤的机械强度和柔韧性,制备硫卤光纤采用聚合物保护.玻璃和匹配的聚合物在高温和真空环境下紧密粘合在一起,从而除去隔离层中的水分和空气以避免硫卤光纤的潮解问题.选择玻璃软化温度匹配的玻璃组分 $(\text{GeS}_{1.5})_{60}\text{I}_{40}$ 与高温聚合物(Polyetheretherketone, PEEK)相匹配,从而进行光纤的拉制工作,随后测量光纤损耗,分析其频谱透过特性.

## 1 实验

通过快速真空和传统熔融淬冷法制备了 $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$ 和 $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$ 两个系列玻璃样品,其中 $x$ 在5~40范围内.所有组分玻璃的制备条件完全相同,并将其加工成2 mm厚的玻璃样品.所有的性能测试都在室温下进行,基于阿基米德原理,在去离子水中测量玻璃样品的密度,精度为 $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ .通过热膨胀仪(DIL402C, NETZSCH, Germany)以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率测定玻璃化转变温度、软化温度和膨胀系数.用UV-vis-NIR分光光度计在400~2 500 nm(PerkinElmer Lambda 950, Waltham, MA)和400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)(Nicolet 381, USA)测试透过光谱.用红外椭偏仪(IR-VASE Mark2)测量折射率.

## 2 结果和讨论

卤素碘在室温下极易升华,所以在进行含碘玻璃的制备时不可避免地出现碘损失的情况.以往报道中采用在进行抽真空处理时使用液氮冷却,减少单质碘损失的方法,但是,对比测试结果证明其效果并不理想<sup>[9]</sup>.图1和表1是抽真空时未用液氮( $\text{N}_2$ )冷却制备的 $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$ 样品的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)测试结果,图1(b)是用液氮冷却制备的 $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$ 的SEM组分测试结果,通过对比可以看出,在抽真空处理时是否使用液氮冷却对玻璃中碘含量的影响不明显.

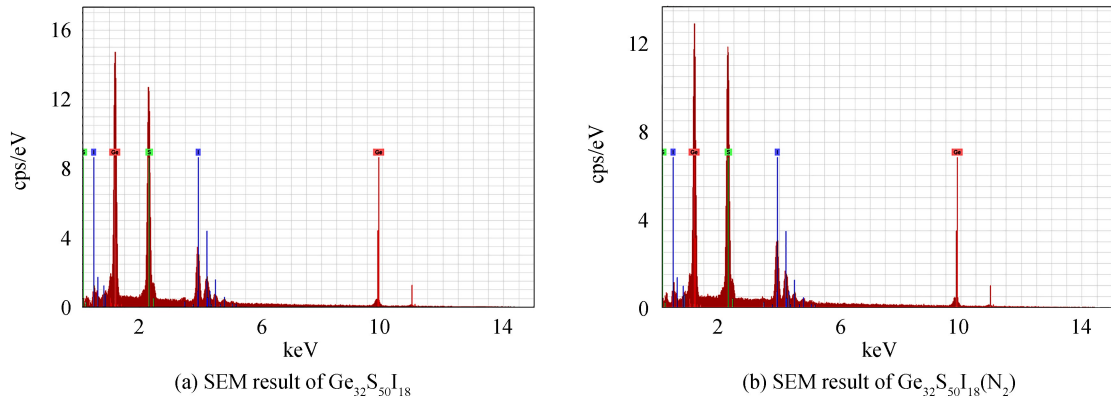


图 1  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$  和  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$  的 SEM 结果  
Fig.1 SEM results of  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$  and  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$

表 1 表 1  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$  和  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$  的 SEM 参数  
Table 1 SEM parameters of  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$  and  $\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$

Samples	Element	Series	C norm/(wt.%)	C atom/(wt.%)	C error/(wt.%)
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$	Germanium	L-series	42.27	45.11	38.18
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$			39.25	43.11	36.17
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$	Sulfur	K-series	23.06	24.61	47.17
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$			23.43	25.73	48.88
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}$	Iodine	L-series	28.36	30.27	14.66
$\text{Ge}_{32}\text{S}_{50}\text{I}_{18}(\text{N}_2)$			28.37	31.16	14.96

分别测试了两种玻璃的热膨胀参数,结果如图 2(a)所示,从对比结果来看,液氮冷却的方法对玻璃的转变温度  $T_g$ 、软化温度  $T_p$  以及膨胀系数影响很小,但是通过图 2(b)的测试结果可知,液氮冷却的方法在对玻璃性能提升极小的同时却导致玻璃中的杂质峰增强。

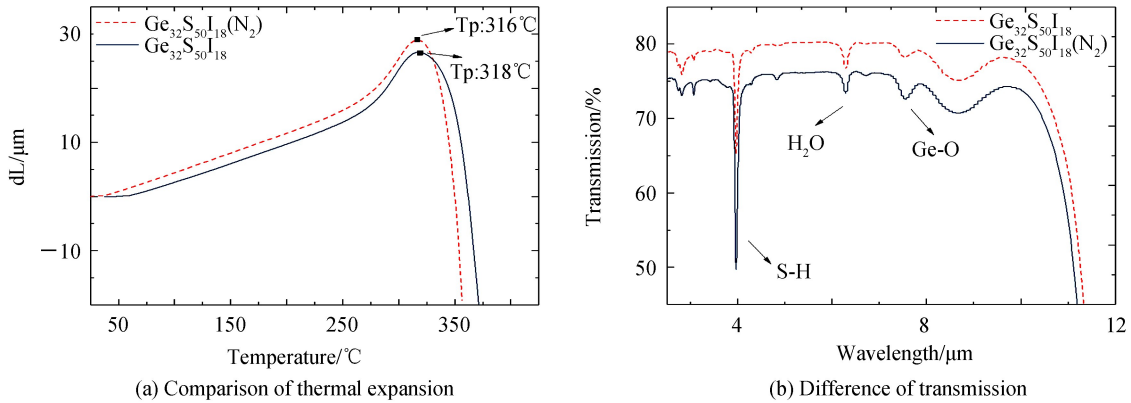


图 2 液氮对玻璃参数的影响  
Fig.2 Effect of liquid nitrogen on glass parameters

利用熔融淬冷法成功制备了  $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$  和  $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$  ( $x = 5, 10, 20, 30, 40$ ) 两个系列的玻璃,抛光处理后的玻璃样品如图 3 所示。

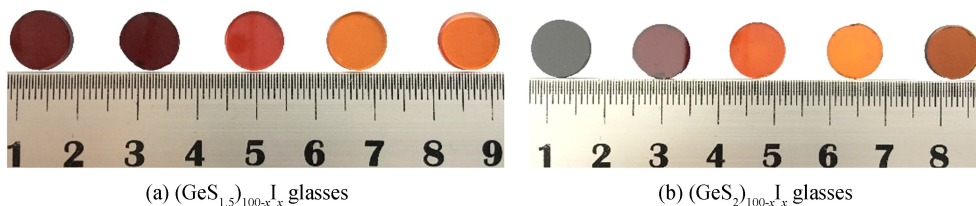


图 3  $(\text{GeS}_x)_{100-x}\text{I}_x$  玻璃样品  
Fig.3  $(\text{GeS}_x)_{100-x}\text{I}_x$  glasses

从图 3 可以看出,随着碘含量的增加,玻璃样品的颜色逐渐变得透明,这是因为随着玻璃中碘含量的增加,其透过率也会逐渐增加,在可见光范围内表现为玻璃样品逐渐变得透明.表 2 给出了两个系列不同组分玻璃的密度、玻璃转变温度、软化温度、折射率和膨胀系数.

表 2 制备的玻璃样品的组分和参数

Table 2 Components and parameters of prepared glass samples

	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\alpha \times 10^{-6}/\mu\text{m}$	$n@2 \mu\text{m}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$E_{\text{opt}}$
$(\text{GeS}_{1.5})_{95}\text{I}_5$	330	375	9.089 0	2.175	3.073	1.62
$(\text{GeS}_{1.5})_{90}\text{I}_{10}$	326	352	11.457	2.138	3.088	1.71
$(\text{GeS}_{1.5})_{80}\text{I}_{20}$	305	336	12.214	2.098	3.159	1.90
$(\text{GeS}_{1.5})_{70}\text{I}_{30}$	271	310	16.719	2.051	3.170	2.05
$(\text{GeS}_{1.5})_{60}\text{I}_{40}$	222	267	23.842	2.013	3.217	-
$(\text{GeS}_2)_{95}\text{I}_5$	332	364	8.9530	2.225	3.181	1.54
$(\text{GeS}_2)_{90}\text{I}_{10}$	330	361	11.199	2.202	3.203	1.66
$(\text{GeS}_2)_{80}\text{I}_{20}$	317	357	11.476	2.125	3.287	1.71
$(\text{GeS}_2)_{70}\text{I}_{30}$	313	353	11.609	2.075	3.316	1.77
$(\text{GeS}_2)_{60}\text{I}_{40}$	236	282	29.007	1.975	3.334	-

从表中可以看出两个系列玻璃的各项参数均与碘含量呈线性关系,其中玻璃密度、膨胀系数和光学带隙  $E_{\text{opt}}$  随碘含量的增加逐渐增大,而玻璃转变温度  $T_g$ 、软化温度  $T_p$  和折射率则与之成反比.

Ge-S-I 体系的玻璃形成区域如图 4 所示,其中实心黑点数据表示成玻璃组分,空心数据点表示析晶组分.Ge-S-I 玻璃体系有  $\text{Ge-S}_{1.31-1.50}$  和  $\text{Ge-S}_{2.0-9.0}$  两个成玻区,图中实线代表  $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$  系列玻璃,虚线代表  $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$  系列玻璃.

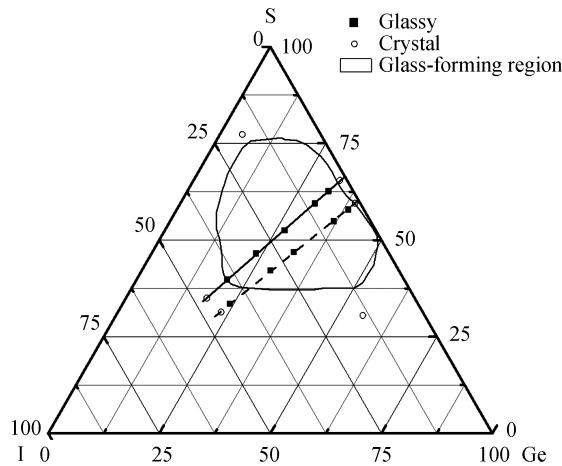


图 4 Ge-S-I 系统的玻璃形成区域  
Fig.4 Glass-forming region in Ge-S-I system

### 2.1 密度

由表 2 可以看出玻璃的密度与碘的含量成正比,这是因为玻璃的密度是由原子的平均原子摩尔质量和填充效率决定的.碘原子具有较大的原子质量(127)和较强的极化率,而且在硫系玻璃中引入碘会增大玻璃结构的堆积密度.因此,碘含量的增加直接造成玻璃的密度增大.玻璃的密度公式为

$$\rho = \sum_i M_i / V_m \quad (1)$$

式中,  $M_i$  表示玻璃的摩尔质量,  $M_i = C_i A_i$  ( $C_i$  是摩尔浓度,  $A_i$  是组分的分子量).

### 2.2 玻璃红外透过特性研究

由图 5 可知,由于 Ge-S-I 玻璃体系中碘含量逐渐增加,短波截止波长逐渐向短波长区域移动,即发生了蓝移现象.玻璃样品的短波截止波长的位置取决于玻璃组分中光学带隙的大小<sup>[10]</sup>.



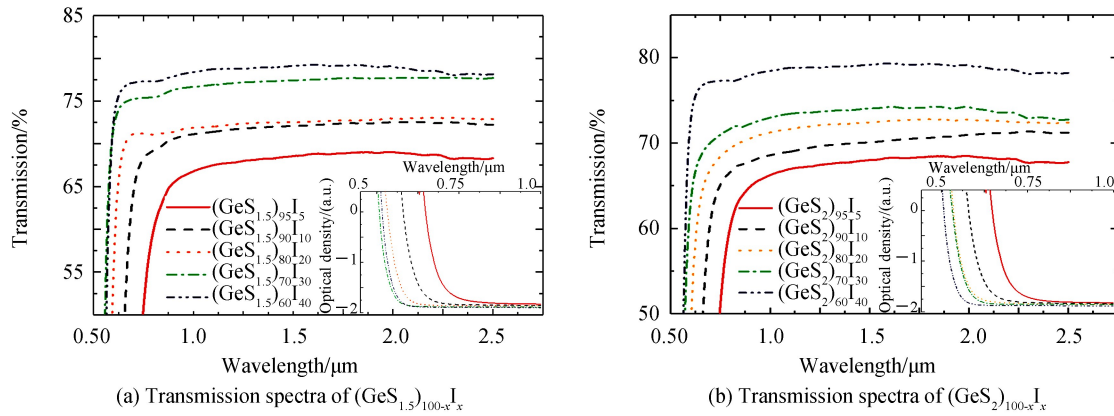


图 5 玻璃样品红外透过光谱(插图为吸收谱)

Fig.5 Infrared transmission spectra of sample (inset figure shows the absorption spectra)

Tauc 方程为

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

式中,  $E_{opt}$  为光学带隙,  $\alpha = 2.303 A/d$ ,  $A$  为光强,  $d$  为玻璃样品厚度),  $B$  为常数,  $m = 1/2$  或  $2$  ( $m = 1/2$  为直接光学带隙,  $m = 2$  为间接光学带隙)<sup>[11]</sup>.

根据式(2)结合测得的两个系列玻璃的吸收谱数据, 分别计算出两个系列玻璃的光学带隙, 结果如图 6 所示. 随着碘含量的增加, 价带的能量增加, 导带的能量不变, 两个系列的玻璃光学带隙均逐渐增大, 红外透过短波截止边随着光学带隙的增大, 逐步蓝移<sup>[12]</sup>. 这主要是因为玻璃结构网络末端的部分硫被碘替代, 阳离子与玻璃中阴离子之间的结合力增强, 对电子的束缚也随之增大, 激发电子所需的能量就越大, 所表现的紫外截止波长也就越短<sup>[13]</sup>.

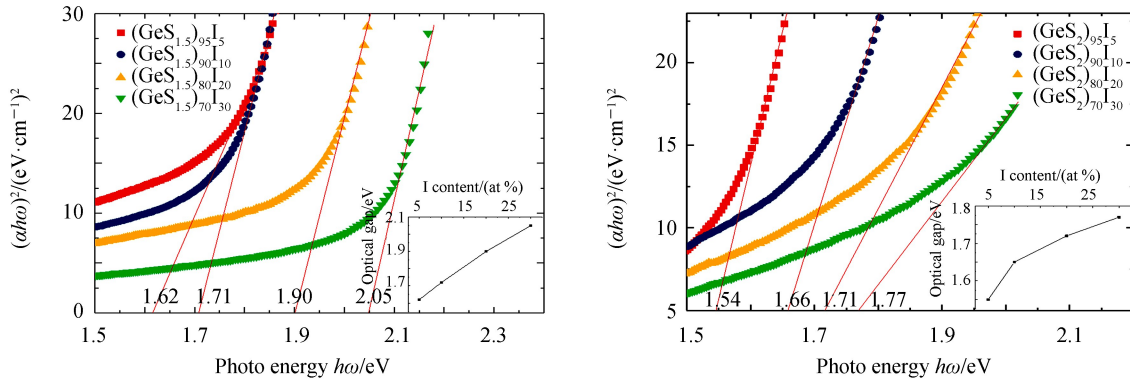


图 6 玻璃样品光学带隙(插图为玻璃光学带隙与碘含量关系)

Fig.6 Optic gap  $E_{opt}$  of sample (inset figure is the relationship between  $E_{opt}$  and I contents)

光学透过谱显示  $(\text{GeS}_{1.5})_{100-x}\text{I}_x$  和  $(\text{GeS}_2)_{100-x}\text{I}_x$  玻璃体系的透明度从  $0.5 \mu\text{m}$  的带隙区域延伸到  $12 \mu\text{m}$ , 并且当碘的含量为 40% 时玻璃的透过率达到最大 80%。影响红外透过率的因素很多, 如折射率、反射、吸收、散射等. 在本课题中, 玻璃样品的熔化时间和温度是相同的, 使用相同模具同时将一个系列的玻璃研磨成厚度为  $2 \text{ mm}$  的样品, 然后进行精抛光. 因此, 透过率的差异主要是由玻璃的折射率和本征吸收引起的. 随着碘含量的增多, 折射率呈现降低的趋势, 其表面反射率会适当降低, 部分增加了玻璃的透过率. 一般来说, 本征吸收主要是由于光的频率与分子振动的频率相同或相近所引起的共振. 玻璃网络体系中各基团的振动对本征吸收有较大的影响. 随着碘含量的增加,  $[\text{GeS}_2]$  在玻璃网络中的相对含量逐渐减少, 碘取代了  $[\text{GeS}_2]$  结构末端的 S, 这在一定程度上抑制了  $[\text{GeS}_2]$  的振动, 玻璃的本征吸收随之减小, 因此玻璃的红外透过率增加.

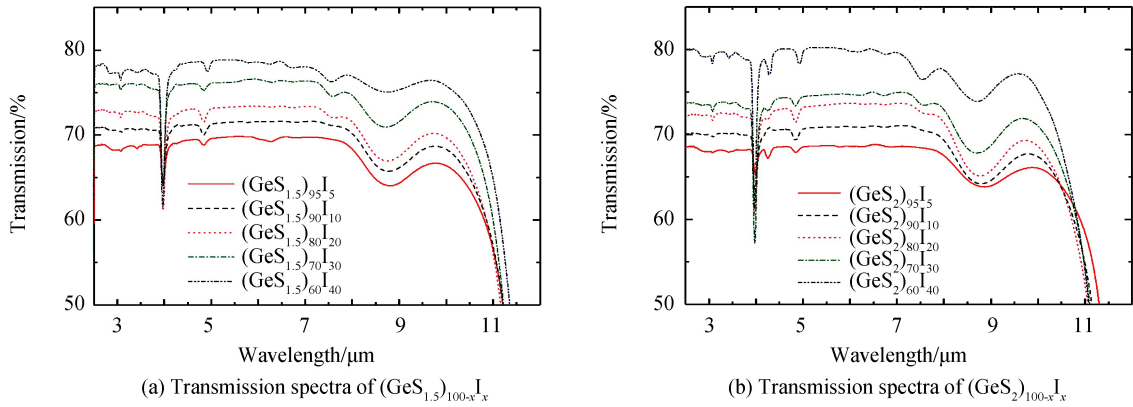


图7 玻璃红外透过光谱  
Fig.7 Transmission spectra of glasses

### 2.3 折射率测量

玻璃的折射率是由玻璃的密度和极化率决定的.从表 1 和图 8 可以看出,玻璃的折射率在 1.90~2.25 范围内,且随着碘含量的增加逐渐减小.这是因为当光在玻璃中传播时会发生极化现象,同时玻璃的极化率会影响光在玻璃中的传播速度,碘含量的增加降低了玻璃的平均键能,从而影响了玻璃的折射率.此外,随着 S-S 单键共价键的增加,玻璃的折射率随之增大<sup>[14-15]</sup>,由于碘置换出了共价键中的硫原子,导致 S-S 键减少,所以碘含量的增加会导致玻璃的折射率降低.

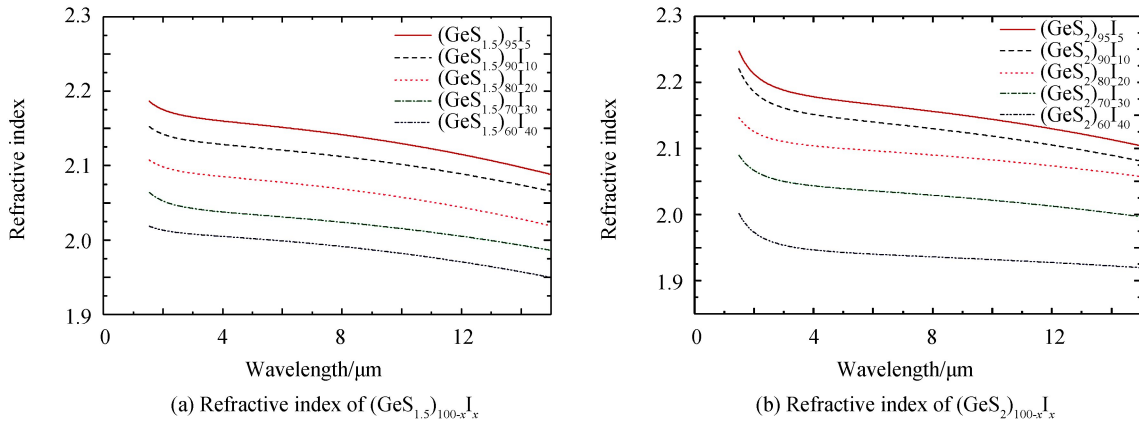


图8 玻璃样品折射率  
Fig.8 Refractive index of glasses

在测得的折射率数据的基础上分别计算出两个系列玻璃的零色散波长(Zero Dispersion Wavelength, ZDW),如图 9.从图中可知随着碘含量的增加,两个系列玻璃的零色散波长逐渐减小,这与从红外透过谱中观察到的短波截止波长蓝移的现象相符合.

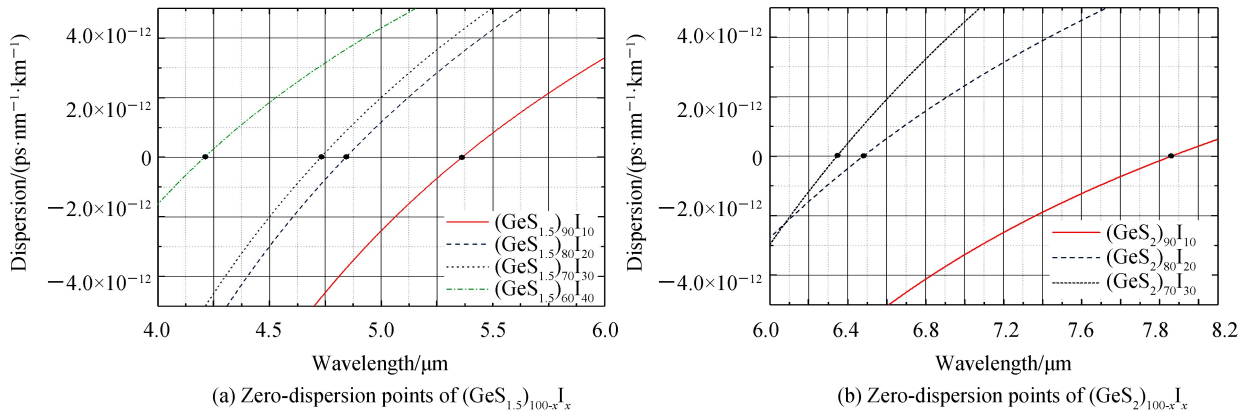


图9 玻璃样品的零色散波长  
Fig.9 Zero-dispersion points of glass samples

## 2.4 玻璃热性能研究

使用热膨胀计研究了玻璃样品的热特性,表 1 和图 10 显示了玻璃的热性能( $T_g$ ,  $T_p$  和膨胀系数)与碘含量之间的关系.如插图所示,  $T_g$  随着  $x$  的增加而下降( $x=5, 10, 20, 30, 40$ ), 并且膨胀系数增加, 这表明玻璃网络的键能逐渐减弱.  $T_g$  和  $T_p$  的降低是由于随着 I 含量的增加使玻璃网络的连接性降低并形成更开放的网络结构引起的.

碘是一种诱导玻璃结构转变的改性剂, 如  $\text{GeI}_2\text{S}_{4-x}$  结构单元的形成<sup>[16]</sup>. 文献<sup>[17]</sup> 已经表明在 Ge-S 系统中添加碘单质会导致  $\text{GeS}_4$  四面体中的 Ge-S 键被 Ge-I 键取代. 碘是单价的, 无法像 S 原子一样连接两个 Ge 原子. 由于碘代替了硫, 玻璃网络的整体连接性降低, 无定形网络的维度将降低(由三维降为二维). 另外, 被碘置换出的硫原子形成链状, 并将两个锗原子或自聚合物连接到  $\text{S}_8$  分子上. 由于 S-S 键比 Ge-S 键弱, 因此整体玻璃网络的连接性降低.

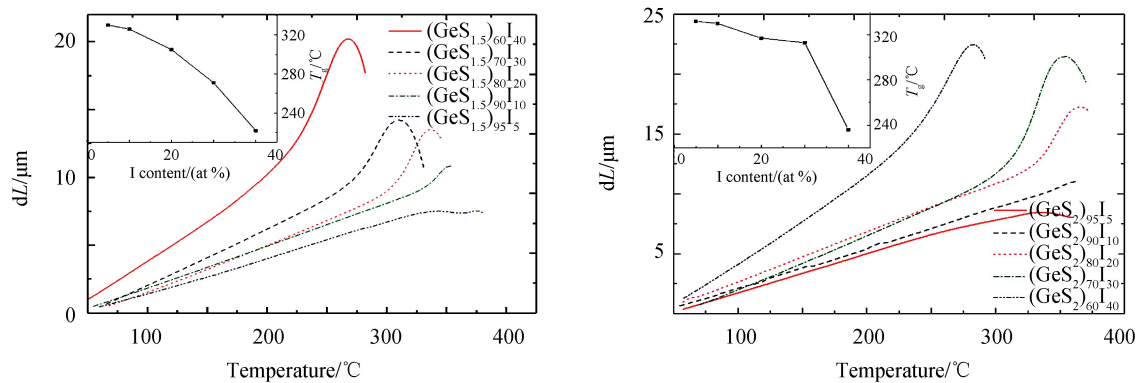


图 10 玻璃样品热膨胀分析图(左上角插图为  $T_g$  与 I 含量的关系)

Fig.10 Thermal expansion analysis diagram of samples (up-left inset figure is the  $T_g$  with I contents variation)

## 2.5 玻璃的提纯和光纤的控制

为了降低原料中的杂质含量, 在熔制之前采用了直管蒸馏的方式对原料硫和碘进行提纯, 经过提纯除杂工艺后玻璃的红外透过率有所提高, 如图 11 所示, 玻璃中的  $\text{H}_2\text{O}$  峰和 Ge-O 峰强度有明显减弱, 为接下来的光纤拉制工作奠定了良好的基础.

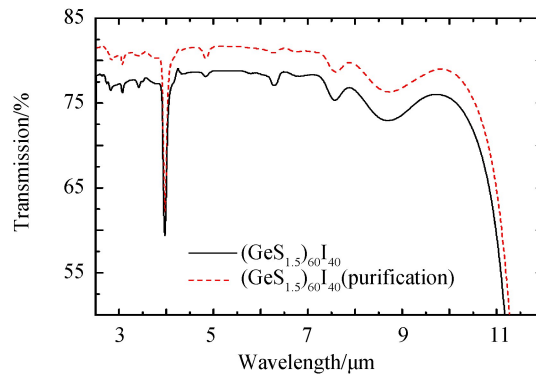


图 11 提纯对玻璃透过的影响

Fig.11 Effect of purification on glass transmission

在直径 9 mm 的  $(\text{GeS}_{1.5})_{60}\text{I}_{40}$  玻璃棒上均匀地缠绕 PEEK 聚合物, 并将其放置于真空、高温的环境下进行缩棒操作, 使 PEEK 贴在玻璃表面, 排出表面间的水分和空气. 在自制的光纤拉丝机进行光纤拉制, 光纤截面如图 12(a) 所示, 光纤表面光滑, 粗细均匀, 并且具有较好的柔韧性, 通光性能优异, 表明在拉制过程中无析晶现象. 最后利用截断法对所得光纤进行损耗测试, 测试结果如图 12(b) 所示, 光纤透过谱上的杂质峰主要有:  $2.86 \mu\text{m}$  和  $6.31 \mu\text{m}$  处的  $\text{H}_2\text{O}$  峰,  $4.01 \mu\text{m}$  处的 S-H 峰,  $4.95 \mu\text{m}$  处的 Ge-H 峰和  $6.68 \mu\text{m}$  处的  $\text{CS}_2$  杂质峰. 根据截断法测量不同长度光纤的通光光强计算出了  $(\text{GeS}_{1.5})_{60}\text{I}_{40}$  光纤的损耗可低至 2.8 dB/m.

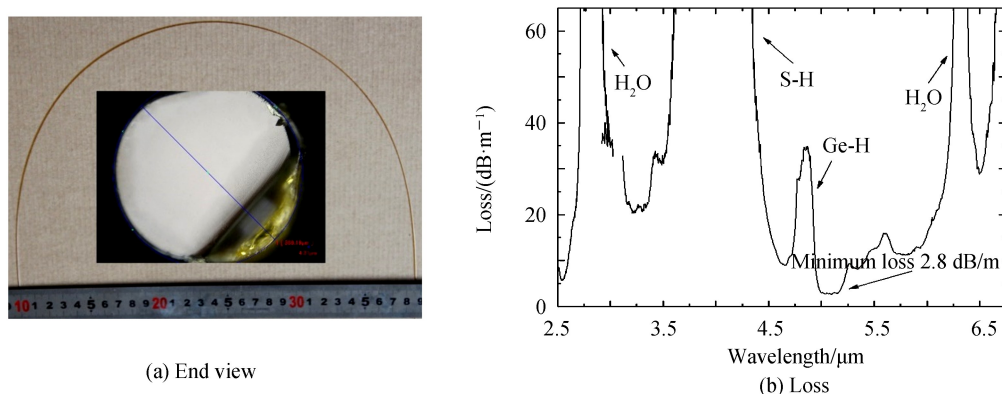


图 12 (GeS<sub>1.5</sub>)<sub>60</sub>I<sub>40</sub> 光纤端面与损耗  
Fig.12 End view and loss of (GeS<sub>1.5</sub>)<sub>60</sub>I<sub>40</sub> fiber

### 3 结论

将不同含量的卤素碘单质添加到贫 S 的 Ge-S 二元玻璃体系中,成功制备了贫 S 的 (GeS<sub>1.5</sub>)<sub>100-x</sub>I<sub>x</sub> 和 (GeS<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>I<sub>x</sub> ( $x=5, 10, 20, 30, 40$ ) 两个系列的硫卤玻璃,测试并分析了两个系列玻璃的密度、红外透过光谱、热性能、折射率、零色散波长和玻璃的光学带隙,研究了碘的含量对玻璃各项性能的影响.结果表明碘单质的加入会破坏 Ge-S 二元玻璃体系原有的结构,进而改变玻璃的一系列性能,具体表现为碘的加入会使玻璃的密度、红外透过率、热膨胀系数、光学带隙增大,并且碘含量的增加会使玻璃红外透过短波截止波长发生蓝移;另一方面碘含量的增高也会使玻璃的转变温度  $T_g$ 、软化温度  $T_p$ 、折射率减小,根据玻璃的折射率计算出两个系列玻璃的材料色散分布,玻璃的零色散波长随着碘含量的增加逐渐减小.在两个系列的玻璃中选取了与高温聚合物 PEEK 使用温度相匹配的 (GeS<sub>1.5</sub>)<sub>60</sub>I<sub>40</sub> 成分进行提纯除杂,有效降低了玻璃中的 H<sub>2</sub>O 峰和 Ge-O 峰.成功拉制出光纤,并进行了光纤损耗的测试,测得光纤的最低损耗可达 2.8 dB/m.

#### 参考文献

- [1] GUIMOND Y, BELLEC Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **326**(4):519-523.
- [2] LEZAL D, PEDLIKOVA J, ZAVADIL J. Chalcogenide glasses for optical and photonics applications[J]. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*, 2004, **6**(1):133-137.
- [3] GELAZIR G, PIERRE L, ZHANG Xiang-hua, et al. Infrared glass-ceramics with fine porous surfaces for optical sensor applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **90**(7):2073-2077.
- [4] NGUYEN V, SANGHERA JS, BAYYA SS, et al. Manufacturing process for chalcogenide glasses: US, US 8726698 B2[P]. 2014.
- [5] ZHOU Peng, YOU Guan-jun, LI Jing, et al. Annealing effect of linear and nonlinear optical properties of Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films.[J]. *Optics Express*, 2005, **13**(5):1508-1514.
- [6] ZAKERY A, ELLIOTT S. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **330**(1):1-12.
- [7] LIMA S.M, ANDRADE A, CATUNDA T, et al. Thermal and optical properties of chalcogenide glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **284**(1):203-209.
- [8] YOJI K, SHOJI T. Glass-forming regions and structure of glasses in the system Ge-S[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **52**(11):626-627.
- [9] ZHU Min-ming, WANG Xun-si. Freely adjusted properties in Ge-S based chalcogenide glasses with iodine incorporation [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2015, **69**:118-122.
- [10] VELMUZHOV A.P, SUKHANOW M, PLEKHOVICH A, et al. Preparation and investigation of Ge-S-I glasses for infrared fiber optics[J]. *Optical Materials*, 2016, **52**:87-91.
- [11] WANG Guo-xiang, Nie Qiu-hua, WANG Xun-si, et al. Compositional dependence of the optical properties of novel Ge-Ga-Te-CsI far infrared transmitting chalcogenide glasses system[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2011, **72**(1):5-9.
- [12] CHENG Ci, WANG Xun-si, XU Tie-feng, et al. Research on preparation and optical properties of far infrared Ge-Te-I chalcogenide glasses with high halogen[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(2):0216002.  
程辞,王训四,徐铁峰,等. 远红外 Ge-Te-I 高卤硫系玻璃的制备及其光学性能的研究[J]. 光子学报, 2015, **44**(2):0816003-8



0216002.

- [13] FAN Xin-ye XU Tie-feng DAI Shi-xun, *et al.* Synthesis and spectral properties of Ge-S-I and Ge-S-CsI glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(1):18-21.  
范鑫烨,徐铁峰,戴世勋,等. Ge-S-I 和 Ge-S-CsI 玻璃制备及其光谱性质研究[J].光子学报. 2008, **37**(1):18-21.
- [14] MAO A W, AITKEN B G, SEN S. Synthesis and physical properties of chalcogenide glasses in the system BaSe-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-GeSe<sub>2</sub>[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **369**(6):38-43.
- [15] OGUSU K, YAMASAKI J, MAEDA S, *et al.* Linear and nonlinear optical properties of Ag-As-Se chalcogenide glasses for all-optical switching[J]. *Optics Letters*, 2004, **29**(3):265-267.
- [16] CHAZOT M, AMRAOUI M E, MORENCY S, *et al.* Investigation of the drawing region in the production of Ge-S-I optical fibers for infrared applications[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, **476**:137-143.
- [17] LI L, JIAO Qing, LIN Chang-gui, *et al.* Structural characterization and compositional dependence of the optical properties of Ge-Ga-La-S chalcogenide glass system[J]. *Optical Materials*, 2018, **78**:295-301.

---

**Foundation item:** The Natural Science Foundation of China (Nos. 61705091, 61627815, 61377099), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No. LR18F050002), the Opening Project of Key Laboratory of Optoelectronic Detection Materials and Devices of Zhejiang Province, China (No.2017004), Program for Science and Technology of Jiaxing, China (No.2017AY13010), the Key Project of Nanhu College, Jiaxing University, China, and the K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University, China.

引用格式:JIAO Kai, CHEN Peng, XUE Zu-gang, *et al.* Preparation and Properties of Large Gap Ge-S-I Chalcogenide Glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8):0816003

焦凯,陈朋,薛祖钢,等.大带隙 Ge-S-I 硫系玻璃制备及性能研究[J].光子学报,2018, **47**(8):0816003