

GeSe₂-Sb₂Se₃-CsCl 玻璃的光学 性质与析晶动力学研究*

沈 祥[†] 聂秋华 徐铁峰 戴世勋 王训四 吴礼刚

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2009 年 7 月 2 日收到; 2009 年 11 月 9 日收到修改稿)

采用熔融淬冷法制备了 20GeSe₂-(80-x)Sb₂Se₃-xCsCl (x=2, 4, 8, 10 mol%) 硫卤玻璃系统, 测试了样品在可见至中远红外区域的透过光谱, 研究了硫卤玻璃中 CsCl 对玻璃短波吸收限的影响; 并测试了典型的 20GeSe₂-76Sb₂Se₃-4CsCl 样品在不同升温速率下的 DTA 曲线, 利用非等温方法研究了其析晶动力学; 结果表明, 引入 CsCl 后降低了非键孤对电子所处的能级能量, 导致禁带宽度 E_g 变大, 短波吸收限蓝移. 而较之经典的 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 模型, 双参数的自催化 Šesták-Berggren (SB) 模型可以更好地描述样品的析晶动力学过程.

关键词: 硫卤玻璃, 非等温过程, 析晶动力学

PACC: 7280N, 0570F

1. 引 言

硫卤系玻璃指将周期表中 VII 族的卤素 (Cl, Br, I) 和 VI 族的硫族 (S, Se, Te) 为主并引入一定量的其他类金属或金属元素所形成的玻璃. 硫卤系玻璃结合了硫系玻璃和卤化物玻璃的基本优点, 具有化学稳定性好、本征损耗低和透过范围宽等特点, 被认为一种新型的多光谱材料^[1]. 但硫卤系玻璃没有在本质上改善硫系玻璃的热稳定性和机械性能, 为了进一步满足应用需求, 目前国内外一些研究机构把研究重点放在含有纳米尺度的硫卤系微晶玻璃上, 通过玻璃陶瓷在热和机械方面的优良性能来克服玻璃材料的缺点^[2-4].

热分析法被广泛应用于研究玻璃的析晶过程, 而基于等温过程的 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 模型是析晶动力学的理论基础. 与等温过程相比, 非等温测试过程具有操作简单、测试速度快等特点, 因此采用非等温过程研究玻璃的析晶过程近几年备受关注^[5-9]. Henderson^[10,11] 和 DeBruijn^[12] 等认为 JMA 方程适用于非等温过程中的条件为: 核化过程

在晶核生长之前结束, 在晶核生长过程中不产生诱导的新核. 但是实际应用中, 很难判断样品测试过程中是否满足这一适用条件.

本文制备了 20GeSe₂-(80-x)Sb₂Se₃-xCsCl (x=2, 4, 8, 10 mol%) 玻璃系统, 系统地测试了玻璃样品的光谱特性, 分析了 CsCl 含量对材料的带隙的影响, 并利用 Z 函数考察了样品的 JMA 适用性, 建立了适合玻璃样品分析的动力学模型, 为进一步制备含有纳米晶的玻璃提供理论依据.

2. 实 验

2.1. 样品制备与测试

实验选用纯度为 5N 的 Ge 锭, Sb, Se 粉及分析纯 CsCl, 将所有原料按所用的化学配比进行计算, 精确配置 10 g 原料, 装入内表面预先清洗并烘干的石英试管. 采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对试管抽真空, 当真空度为 10^{-3} Pa 时, 用氢氧焰对石英管进行封接. 将封接好的石英管放入摇摆炉中, 在 970℃ 下熔制 10 h, 石英管在 800℃ 出炉并直接用

* 国家自然科学基金 (批准号: 60878042, 60908032), 浙江省自然科学基金 (批准号: Y1090996), 宁波市自然科学基金 (批准号: 2007A610004), 宁波大学人才基金 (批准号: 2006494) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

[†] E-mail: shenxiang@nbu.edu.cn

水淬冷,然后在 260℃ 下退火,经过 20 h 降至室温.将制备的样品加工成 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 尺寸,差热分析(DTA)采用 CRY-2 型差热分析仪,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标准参比物.近红外透过光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试,测量范围为 500—2500 nm;中远红外透过光谱采用 Thermo Nicolet 公司的 380 型光谱仪测量,测量范围为 400—4000 cm^{-1} .所有光谱测试均在室温下进行.

2.2. 理论分析

在等温或非等温条件下,DTA 的热分析满足

$$d\alpha/dt = \Phi/\Delta H_c, \quad (1)$$

式中 $d\alpha/dt$ 为析晶反应速率, α 为析晶分数, Φ 为实验测得的单位质量的热流, ΔH_c 为析晶过程总的单位质量热焓.一般情况下,析晶反应速率也可以表示成

$$d\alpha/dt = K(T)f(\alpha), \quad (2)$$

式中 $f(\alpha)$ 为动力学模式函数,它表示了物质反应速率与 α 之间遵循的某种函数关系,代表了反应的机理; $K(T)$ 为析晶反应速率常数,与温度是有密切相关,一般认为其满足 Arrhenius 关系式

$$K(T) = A\exp(-E/RT), \quad (3)$$

式中, A 为指前因子, E 为活化能, R 为摩尔气体常量, T 为热力学温度.结合(1)—(3)式可得到热流的数学表达式

$$\Phi = \Delta H_c A \exp(-E/RT) f(\alpha). \quad (4)$$

从(4)式中可以看出,给出合适的析晶动力学模型函数就能建立其吸热或放热的析晶动力学过程.文献中最常见的 $f(\alpha)$ 为经典的 JMA 模型,其表达式 $f(\alpha) = n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$,其中 n 为晶体

生长指数.为了方便 JMA 适用性判断,Henderson 提出了 $Z(\alpha)$ 函数并定义为^[13]

$$Z = \Phi T^2. \quad (5)$$

用该函数证明了 JMA 模型中转变分数 α 在热分析峰值时其数值应该接近 0.63,并且这数值与晶体生长指数 n 和升温速率 β 的相关度很小.但考虑到实验和计算误差, $Z(\alpha)$ 获得最大值时, α_p^∞ 应该在 $[0.62, 0.64]$ 的区间范围之内,这区间也成了 JMA 模型的一个判断标准.

3. 结果与讨论

3.1. 玻璃的光学性质研究

图 1 给出了 $20\text{GeSe}_2-(80-x)\text{Sb}_2\text{Se}_3-x\text{CsCl}$ ($x = 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mol\%}$) 的紫外—可见—近红外透过曲线.从图中可以看出,该体系玻璃具有较高的透过率,最高透过率约为 60%.玻璃组分的变化对透过率影响不大,但随着 CsCl 含量的增加,短波截止波长发生明显的蓝移.这与玻璃样品表面颜色变浅相一致.判定短波截止波长 λ_0 的变化可以利用一个经验式子^[14]

$$\lambda_0 \propto 1/(\chi + \omega - \varphi), \quad (6)$$

χ 指的是阴离子平均亲和能, ω 指的是平均键能, φ 指的是阴离子平均极化能.由于 Cl^- (3.1) 离子比 Se^{2-} (2.4) 离子有着更高的电负性,从而满足 $\chi(\text{Cl}^-) > \chi(\text{Se}^{2-})$,而且 Cs^+ 的极化率比 Ge^{4+} 和 Sb^{3+} 低,因此随着 CsCl 含量的增加,使得 $\chi-\varphi$ 明显增大.同时,因为 CsCl 的加入对键能 ω 影响不明显,所以短波截止波长 λ_0 向短波长移动.

根据半导体材料的能带理论^[15],当入射光的光

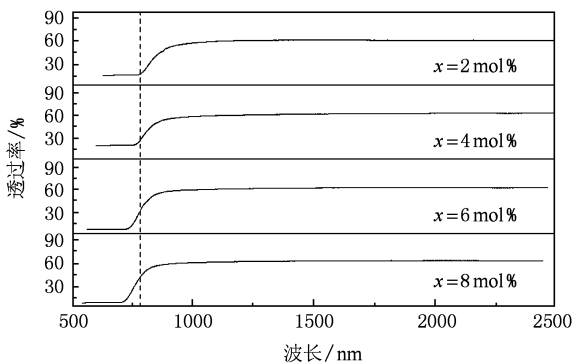


图 1 $20\text{GeSe}_2-(80-x)\text{Sb}_2\text{Se}_3-x\text{CsCl}$ 的紫外—可见—近红外透过曲线

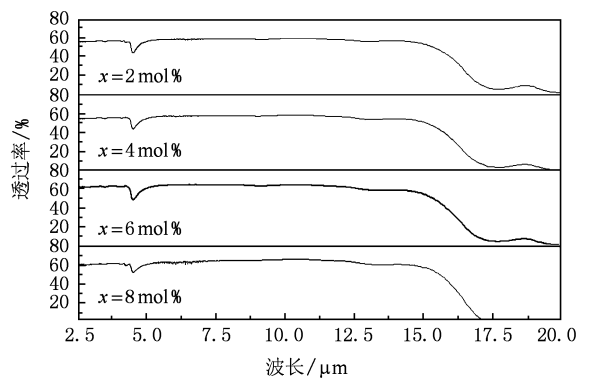


图 2 $20\text{GeSe}_2-(80-x)\text{Sb}_2\text{Se}_3-x\text{CsCl}$ 的中远红外透过曲线

子被价带电子吸收而使得价电子穿过禁带进入导带时,会出现带隙吸收衰减现象,从而在材料的短波段出现一个吸收限(λ_0). 材料的 λ_0 波长通常由禁带宽度(E_g)决定, λ_0 波长越短禁带宽度(E_g)越大. 在本文所研究的玻璃系统中,Ge-Se 成键能级 σ 和反键能级 σ^* 分别构成了材料的价带和导带^[16]. 而其他四面体键非晶态半导体不同的是,在 Ge-Se 成键所构成的价带上部还存在着非键孤对电子所形成的 σ_{nb} 能级,这个能级由 Se 原子的孤对(非键)电子与相邻的 Cl 或 Sb 原子的结合情况决定的^[1]. 引入 CsCl 后,Cl⁻ 离子吸引了 Se²⁻ 离子的孤对电子,并使它处于定域态,起到了降低 σ_{nb} 能级的作用,因此导致禁带宽度 E_g 变大,而相应的 λ_0 波长蓝移.

材料的长波截至取决于声子的振动吸收. 声子的吸收与材料的结构、组成的性质有关. 由图 2 可知,材料的长波截至波长未发生明显的位移,基本位于 16 μm 左右,它主要由玻璃中 Ge-Se 键稳定的伸缩振动决定^[17].

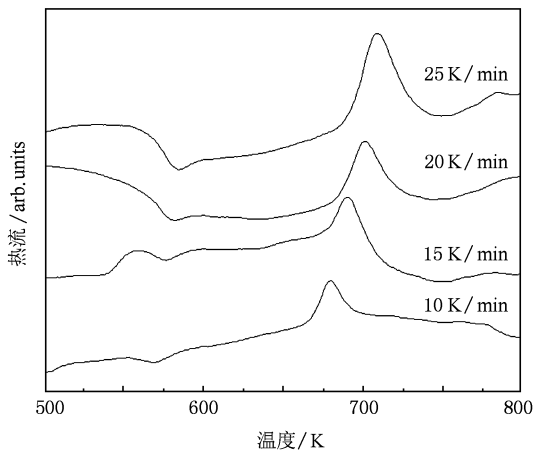


图 3 20GeSe₂-76Sb₂Se₃-4CsCl 样品在不同升温速率下的 DTA 曲线

3. 2. 玻璃的析晶动力学研究

图 3 为典型的 20GeSe₂-76Sb₂Se₃-4CsCl (摩尔比)玻璃样品分别在 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min 和 25 K/min 升温速率下的 DTA 测试曲线. 从图中可以发现,玻璃样品有明显的析晶峰,其的析晶起始温度(T_x)大约位于 650—680 K. 并随着升温速率的提高,各样品的析晶放热峰向高温方向移动,这主要与测试玻璃粉受热充分与否有关^[18]. 众所周知,当玻璃态向晶态转化时,需具有一定的活化能

以克服结构单元重排时的势垒. 势垒越高,所需的析晶活化能也就越大. 因此,析晶活化能在一定程度上反映了玻璃析晶能力的大小. 文献中通常利用 Owaza, Kissinger 和 Matusita 法等方法来计算析晶活化能 E , 但此类方法受到各自动力学方程 $f(\alpha)$ 的不确定性的影响^[12]. 因此,考虑到同一样品在不同热分析速率下其动力学方程 $f(\alpha)$ 基本不变的条件,利用(4)式可以获得某一转变分数 α 下玻璃的析晶活化能 E , 而与 $f(\alpha)$ 的具体表达式无关,其 E 的计算表达式如下所示:

$$\left[\frac{d \ln \phi}{d(1/T)} \right]_{\alpha} = - \frac{E}{R}. \quad (7)$$

图 4 给出了不同转变分数 α 与玻璃析晶活化能 E 的关系曲线. 从图中可以看出,析晶活化能 E 与转变分数 α 的关联度甚小,考虑到在析晶初始阶段和结束阶段测量误差相对较大,实验中取 $0.3 < \alpha < 0.7$ 区间内 E 的值为 $144.64 \pm 16 \text{ kJ/mol}$. 该数值小于 Ge₁₀Sb₃₀Se₆₀ 的析晶活化能 ($232 \pm 16 \text{ kJ/mol}$)^[19], 其原因归结于 CsCl 降低了玻璃由玻璃相向晶相转变的势垒. 为了检测样品的析晶过程是否满足 JMA 模型,图 5 给出了不同升温速率下扣除热平衡基线的 Z 函数曲线,从图中可以得到 Z 函数最大值时的横坐标 α_p^* 分别为 0.51 ($\beta = 10 \text{ K/min}$), 0.455 ($\beta = 20 \text{ K/min}$) 和 0.445 ($\beta = 25 \text{ K/min}$), 远小于 JMA 模型所标定的区域范围 $[0.62, 0.64]$, 说明 JMA 模型不适用于分析 20GeSe₂-76Sb₂Se₃-4CsCl 玻璃析晶动力学过程.

JMA 模型不适用的原因可以归结于样品热处理时不满足“Site saturation”情况,说明晶体的生长过程又进一步诱发了核化过程^[20]. 因此,本论文选用了双参数的自催化 Šesták-Berggren (SB) 模型作为反应机理函数 $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$ ^[21], 该表达式是一

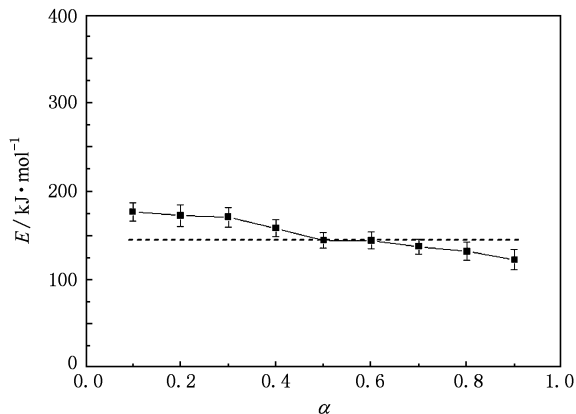


图 4 转变分数 α 与析晶活化能 E 的关系曲线

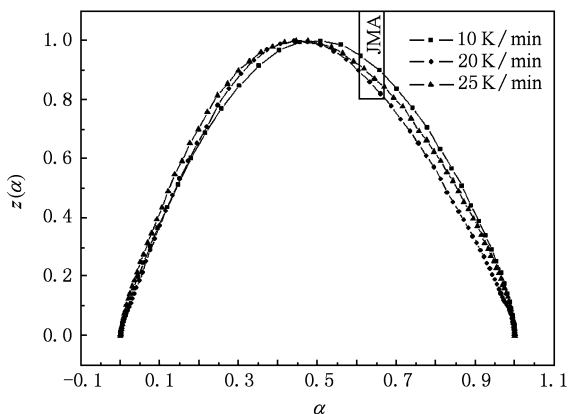


图 5 转变分数与归一化 Z 函数的关系曲线

个经验公式, 其中的两个参数 m 和 n 分别起到了加速和减缓析晶过程的作用, 其具体的物理意义还有待于进一步的研究. 为了确定 SB 函数中的 m 和 n 数值, 可以先通过 $y(\alpha)$ 函数来获得 m 和 n 之间的关系式, $y(\alpha)$ 函数在非等温过程中可以定义为^[22]

$$y(\alpha) = \phi \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = \Delta H_c A f(\alpha), \quad (8)$$

从定义式中可以发现, $y(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 的谱线形状是一致的 (由于 $\Delta H_c A$ 项是常数). 由扣除基线的析晶峰与 $\exp(E/RT)$ 因子的乘积就可以得到 $y(\alpha)$ 曲线 (如图 6 所示), 其中 $E = 144.64 \text{ kJ/mol}$ 由前面的计算获得. $y(\alpha)$ 函数的极值 α_M 与 SB 模型中的生长指数 m 和 n 满足以下关系^[18]:

$$\alpha_M = \frac{m}{m+n}, \quad (9)$$

从图 6 可以得到 α_M 为 0.48, 0.455 和 0.445 分别对应着测试速率 β 为 10, 20 和 25 K/min. 因此 n/m 的比值分别对应着 1.2463, 1.1958 和 1.0833. 利用

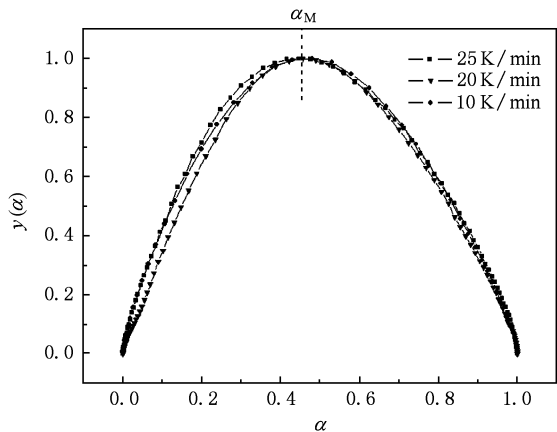


图 6 转变分数与归一化 y 函数的关系曲线

$y(\alpha)$ 的表达式和 m 与 n 之间的关系式, 通过最小二乘法拟合 $y(\alpha)$ 曲线, 就得到了 m 和 n 的数值, 其结果见表 1.

表 1 不同升温速率下对应的晶体生长指数 n 和 m , Z 和 y 函数的极值 α_p^z 和 α_M , 析晶活化能 E

β	n	m	α_p^z	α_M	E/kJmol^{-1}
10	0.776	0.717	0.510	0.480	144.64 ± 16
20	0.705	0.589	0.455	0.455	
25	0.701	0.562	0.445	0.445	

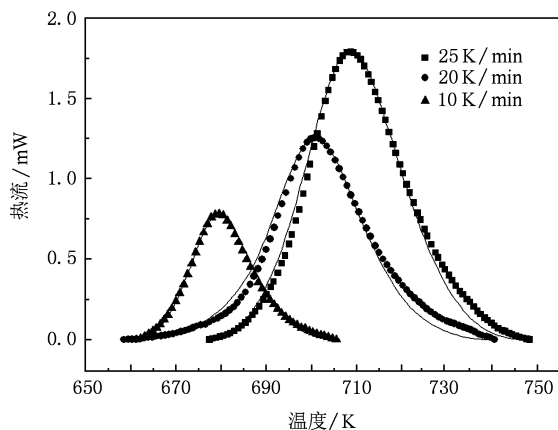


图 7 DSC 析晶峰 (扣除基线后) 与 SB 模型的拟合结果

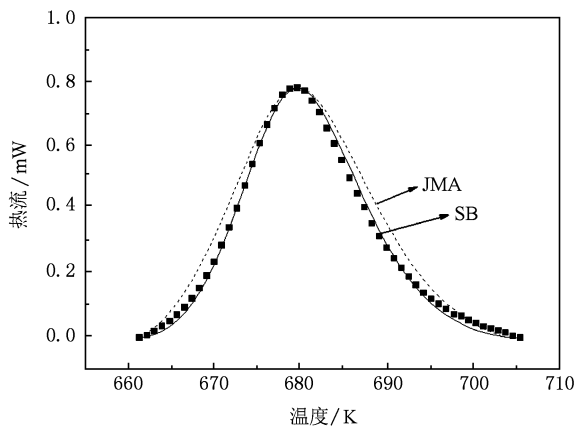


图 8 JMA 和 SB 模型对 10 K/min 的 DSC 析晶峰的拟合结果比较

图 7 给出了测试的 DSC 析晶峰 (扣除基线后) 与 SB 模型的拟合结果, 可以看出测试数据和拟合结果基本一致. 为了对比 JMA 模型和 SB 模型在分析样品析晶过程中的准确性, 分别采用两种模型对 $\beta = 10 \text{ K/min}$ 时的析晶情况进行了分析, 其结果如图 8 所示. 其中利用 $y(\alpha)$ 极值处 $\alpha_M = 0.48$ 和 α_M 与

n 的关系式 $\alpha_M = 1 - \exp(n^{-1} - 1)$, 获得 JMA 模型中的生长指数 $n = 2.89$. 从图中明显可以看出, SB 模型的拟合曲线与实测的数据更加吻合, 说明双参数的自催化 SB 模型更加适合于本次实验样品的析晶动力学分析.

4. 结 论

制备了 20GeSe₂-(80-x)Sb₂Se₃-xCsCl ($x = 2, 4, 8, 10$ mol%) 玻璃系统, 测试了样品在可见至中远红外区域的透过光谱, 发现随着 CsCl 含量的提高, 光谱在可见波段的吸收限发生明显的蓝移现象. 根据

硫系玻璃的半导体性质中可以得到, 引入 Cl⁻ 离子降低了位于价带上部的非键孤对电子 σ_{nb1} 能级, 导致禁带宽度 E_g 变大. 测试了典型的 20GeSe₂-76Sb₂Se₃-4CsCl 样品在不同升温速率下的 DTA 曲线, 利用非等温方法研究了其析晶动力学. 研究表明, 通常采用的 JMA 模型不适合于该材料的析晶动力学分析, 说明玻璃材料在升温过程中晶体的生长又进一步诱发了核化过程. 因此, 论文中提出了双参数的自催化 SB 模型, 获得的理论值与实测结果基本一致, 说明 SB 模型可以更好地描述玻璃的析晶动力学过程. 本次研究为进一步制备含有纳米晶的硫卤玻璃提供了理论依据.

-
- [1] Calvez L, Ma H L, Lucas J, Zhang X H 2007 *Adv. Mater.* **19** 129
- [2] Zhang X H, Ma H L, Lucas J 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **337** 130
- [3] Zhu S Z, Ma H L, Calvez L, Zhang X H, Lucas J, Adam J, Shang H, Touxel T 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 1298
- [4] Calvez L, Ma H L, Lucas J, Zhang X H 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1123
- [5] Vázquez J, Barreda D, López-Alemány P, Villares P, Jiménez-Garay R 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **345&346** 142
- [6] Zhuang Y X, Wang W H, Zhang Y, Pan M X, Zhao D Q 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2392
- [7] Fang Q, Wang Q, Zhao Z L, Dong Y D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1292 (in Chinese) [方 祺、王 庆、赵哲龙、董远达 2007 物理学报 **56** 1292]
- [8] Tong Y Q, Shen B C, Gan Y S, Yan Z J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4556 (in Chinese) [同育全、申宝成、甘玉生、闫志杰 2005 物理学报 **54** 4556]
- [9] Zhang X R, Yang K, Song Y L 2005 *Chin. Phys.* **14** 1900
- [10] Henderson D 1979 *J. Therm. Anal.* **15** 325
- [11] Henderson D, 1979 *J. Non-Cryst. Solids* **30** 301
- [12] DeBruijn T, DeJong W, Berg P 1981 *Thermochim. Acta* **45** 315
- [13] Málek J, 1995 *Thermochim. Acta* **267** 61
- [14] Yang Z Y, Tang G, Luo L, Chen W 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 667
- [15] Liu E, Zhu B, Luo J 2008 *Physics of semiconductors* (Volume 7) (Publishing house of electronics industry) p11 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2008 半导体物理学(第7版)(电子工业出版社)第11页]
- [16] Kastner M 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 355
- [17] Yang Z Y, Tang G, Luo L, Chen W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 131117
- [18] Gao Y Q, Wang W, Zheng F Q, Liu X 1986 *J. Non-cryst. Solids* **81** 135
- [19] Černošková E, Ivanova Z, Pamukchieva V 1998 *Thermochim. Acta* **316** 97
- [20] Frade J 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2654
- [21] Šesták J, Berggren G 1971 *Thermochim. Acta* **3** 1
- [22] Vázquez J, González-Palma R, López-Alemány P, Villares P, Jiménez-Garay R 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 855

Optical properties and crystallization of GeSe_2 - Sb_2Se_3 - CsCl glasses *

Shen Xiang[†] Nie Qiu-Hua Xu Tie-Feng Dai Shi-Xun Wang Xun-Si Wu Li-Gang

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

(Received 2 July 2009; revised manuscript received 9 November 2009)

Abstract

Chalcohalide glasses $20\text{GeSe}_2-(80-x)\text{Sb}_2\text{Se}_3-x\text{CsCl}$ ($x = 2, 4, 8, 10$ mol%) were synthesized by the conventional melt-quenching method. The optical transmission spectra were measured from the visible to the far-infrared range. The effect of CsCl content on the short-edged wavelength was investigated. Moreover, the differential thermal analysis curves of a typical $20\text{GeSe}_2-76\text{Sb}_2\text{Se}_3-4\text{CsCl}$ glass were measured under different heating rates, and its crystallization kinetics was analyzed under the non-isothermal condition. The results show that, the introduction of CsCl into the glass lowers the non-bonding energy level, which leads to the increase of the electronic bandgap E_g , and blue-shift of the short edged wavelength. Compared with the conventional Johnson-Mehl-Avrami model, the autocatalytic model gives a better description of the kinetic process for the glass sample.

Keywords: chalcohalide glass, non-isothermal process, crystallization kinetics

PACC: 7280N, 0570F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60878042, 60908032), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y1090996), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2007A610004), the Foundation of Ningbo University, China (Grant No. 2006494) and K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University, China.

[†] E-mail: shenxiang@nbu.edu.cn