

PbI₂ 对远红外 Te 基硫系玻璃光学性能的影响*

孙杰[†] 聂秋华 王国祥 王训四 戴世勋 张巍 宋宝安 沈祥 徐铁峰

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2010年11月22日收到; 2011年2月14日收到修改稿)

用传统的熔融淬冷法制备了一系列新型 Ge-Te-PbI₂ 硫系玻璃, 并且讨论了玻璃的形成区域。利用 X 射线衍射 (XRD)、差热分析 (DTA)、可见/近红外吸收光谱、红外透过光谱等技术, 研究重金属卤化物 PbI₂ 对 Ge-Te 硫系玻璃组成、结构和性能的影响。利用 Tauc 方程计算了样品的直接和间接光学带隙, 根据金属标准和能量带隙理论讨论了玻璃光学带隙与组分变化的关系。结果表明: PbI₂ 的引入, 提高了 Te 玻璃的形成能力, 而且玻璃的热稳定性良好; 随着 PbI₂ 含量的增加, 玻璃的密度和折射率均增大, 光学带隙减小, 短波吸收截止边发生红移, 玻璃的红外截止波长基本不变, 达到了 25 μm。该系列玻璃可用于制备远红外长波波导器件。

关键词: Te 基玻璃, PbI₂, 光学带隙, 红外光谱

PACS: 42.70.Ce

1. 引言

Te 基硫系玻璃是一种新型透远红外玻璃材料, 其成型性好, 声子能量低, 远红外透过范围可达 25 μm, 因而在红外传感、生命探测、军事遥感和远红外太空等领域有着广泛的应用前景^[1,2]。但是 Te 不能单独形成玻璃, 而且成玻玻璃转化点 (T_g) 偏低、抗热稳定性差、机械强度低, 这些缺陷的存在, 使得 Te 基玻璃的发展停滞不前。目前, 随着宇宙探测与红外频谱等远红外技术的兴起^[3], 传统的远红外材料已不能满足新应用的要求, 因此, 迫切需要开发新一代机械强度高、抗热稳定性好、红外透过范围宽的新型 Te 基硫系玻璃材料。

相关研究表明在 Te 基玻璃体系中加入高配位的重金属 (Ge, Ga, In 等) 及卤族元素 (I 和 Br) 能有效改善玻璃的热稳定性与成玻能力^[4,5], 但是 I, Br 等卤素易于挥发, 所以在玻璃制备时容易污染抽真空系统。Saheb 等^[6] 研究了 $Ge_{20}Te_{80-x}Pb_x$ ($2 \leq x \leq 8$) 玻璃的光导性与玻璃组分变化的关系, 结果表明 Pb 原子的引入, 降低了玻璃的光导性。Lucas 等^[7] 报道了一类基于 Ge-Te-I 的硫系玻璃, 利用高电负性原子碘来俘获自由电子, 增加了 Te 基玻璃的抗析

晶性, 但是并没有解决原料 I₂ 的挥发问题。Portier^[8] 系统研究了卤化物玻璃的形成机理。Arif 等^[9] 研究了在硫系玻璃中加入卤族元素的方法。但是, 目前就如何克服 I 的挥发问题和玻璃转变温度较低问题还没有进一步的文献报道。

本文在 Te 基硫系玻璃中引入重金属卤化物 PbI₂ 来深入研究其对玻璃形成及玻璃各方面性能的影响, 初步解决卤素 I 的挥发问题。通过 XRD 衍射、差热分析 (DTA)、可见/近红外吸收光谱、红外透射光谱等技术研究 PbI₂ 的加入对玻璃形成能力、转变温度、析晶温度、光学带隙、透红外性能的影响, 并得出该玻璃系统光学带隙、红外透过与玻璃组分之间的关系。

2. 实验

实验制备了两组不同组分的玻璃样品 A: $(GeTe_4)_{(100-x)} - (PbI_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10, 12$ mol%), 依次标记为 A1, A2, A3, A4, A5; B: $Ge_xTe_{93-x} - (PbI_2)_7$ ($x = 11, 14, 17, 20, 23$)。选用纯度为 5N 的 Ge, Te, PbI₂ 为原料, 将所有原料按所用的化学配比进行计算, 用分析天平在手套箱中精确配置 8 g 原料, 装入到内表面预先用王水浸泡、去离

* 国家自然科学基金(批准号: 60878042, 60908032, 60978058)、宁波市自然科学基金(批准号: 2010A610171)、浙江省杰出青年基金(批准号: R1101263) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题。

† E-mail: sunsky0314@163.com

子水冲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至 10^{-3} Pa, 然后用氢氧焰熔封并将封接好的石英管放入特制摇摆炉熔制, 按照一定的熔制曲线升温, 在 850 °C 保温 17 h 以确保熔融物的均匀性, 取出后放入水中迅速淬冷。在 100 °C 的退火炉中保温 4 h, 花 14 h 降至室温。将所制备的玻璃样品加工成 $\varnothing 10$ mm \times 1.4 mm, 双面抛光后进行性能测试。

用排水失重法测量玻璃密度; 采用 Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪测试玻璃的 XRD 衍射图谱, 测试条件为 Cu 靶 ($\lambda = 0.154$ nm, 36 kV, 20 mA), 扫描速度 4 °/min; 采用型号为 CRY-2 的差热仪测试玻璃的热稳定性, 测试温度为 100—650 °C, 升温速度为 10 °C/min, 样品质量为 15 mg; 采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃的可见和近红外吸收光谱, 测试范围为: 1500—2700 nm; 红外透过光谱测试采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪(FTIR)在 400—4000 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。以上所有的测试均在室温下进行。

3. 结果与讨论

3.1. 玻璃的成玻性能

图 1 为 Ge-Te-PbI₂ 三元系统的玻璃形成区, 主要制备了两组不同组分的玻璃样品: A: $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10, 12$ mol%); B: $\text{Ge}_x\text{Te}_{93-x} - (\text{PbI}_2)_7$ ($x = 11, 14, 17, 20, 23$)。从图中可以看到该系统的玻璃形成区主要集中在 PbI₂ 含量较少的位置, A 系列玻璃样品中 PbI₂ 的含量最高为 10 mol%, 并且玻璃体系中的 Ge 含量基本维持在 20 mol% 左右。图 2 为 A 系列玻璃样品的 X 射线粉末衍射图谱。从图 2(a)可以看出, 玻璃样品均表现出典型的非晶态物质晕圈图案, 随着 PbI₂ 含量的增加, XRD 衍射光谱中没有出现尖锐的析晶峰, 即没有明显的晶相出现, 表明该玻璃体系的成玻性能相对较好。相比 Ge-Te 玻璃系统^[10], PbI₂ 的加入在很大程度上提高了玻璃的形成能力, 但是, 当 PbI₂ 含量增加到 12 mol% 时, 样品的 XRD 图谱中出现了很明显的析晶峰, 表明该玻璃组分出现了析晶现象, 经过与标样比较可知晶体的主要成分为 Te, PbI₂

和 GeTe。因为重金属 Pb 原子体积过大, 很难与其他原子匹配生成新的物质, 所以在玻璃网络结构中易于以 PbI₂ 的形式析出。

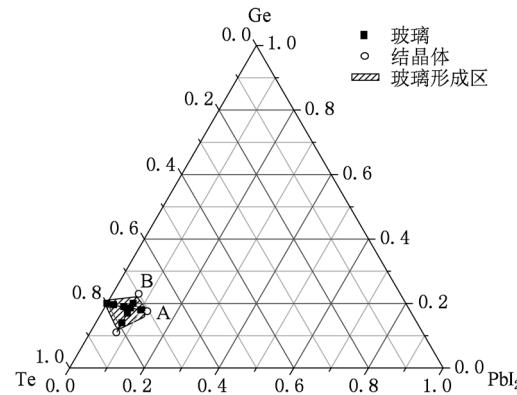


图 1 Ge-Te-PbI₂ 玻璃的形成区

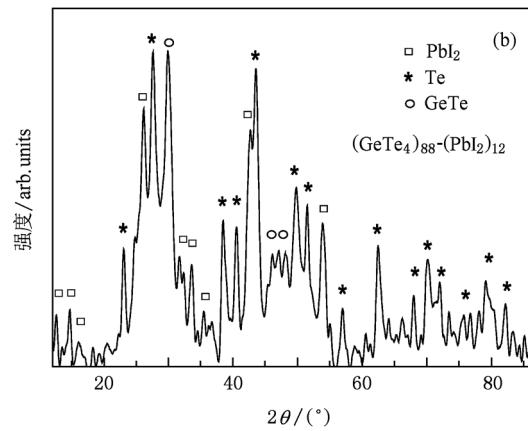
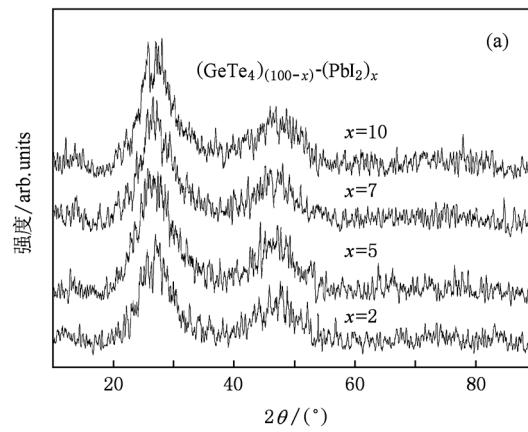


图 2 粉末状 $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10, 12$ mol%) 玻璃样品的 XRD 图 (a) $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10$ mol%); (b) $(\text{GeTe}_4)_{88} - (\text{PbI}_2)_{12}$

3.2. 玻璃的热稳定性及物理性质

图 3 为 A 系列玻璃样品的 DTA 曲线。玻璃样

品均表现出单一的玻璃转变温度(T_g)和析晶温度(T_x),其中玻璃组分为98(GeTe_4)-2 PbI_2 玻璃具有最高的转变温度和析晶温度分别为206 °C和289 °C,相比文献[11]中报道的 GeTe_4 玻璃的特征温度 $T_g=132$ °C, $T_x=220$ °C均有较大幅度的提高.这是由于卤素碘原子能够捕捉Te的孤对电子,形成共价键,减低Te的金属性,提高玻璃的热性能.同时从表1中可以看出玻璃样品的转变温度随着 PbI_2 含量的增加呈现单调下降,一方面,过量的碘离子会破坏玻璃网络结构单元[GeTe_4]四面体的连接性,对玻璃网络结构产生负面影响^[12];另一方面,由于Pb—Te键的键能小于Te—Te键和Ge—Te键,所以Pb—Te键的形成降低了玻璃的平均键能,进而降低了玻璃的转变温度^[13,14].玻璃的稳定性一般是由 ΔT ($\Delta T=T_x-T_g$)决定. ΔT 越大,说明玻璃的热稳定性越好^[15].由表1可以看出90(GeTe_4)-10 PbI_2 玻璃的析晶温度为275 °C,转变温度为184 °C, ΔT 为91 °C,说明该玻璃抗析晶能力最强,具有最好的稳定性.

玻璃的密度和折射率如表1中所示.从表中可

表1 (GeTe_4)_(100-x)-(PbI_2)_x ($x=2, 5, 7, 10, 12$ mol%) 玻璃样品的特征温度和物理性质

样品	x/mol	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	n	d/cm	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	
GeTe_4 ^[11]	0	5.332	3.23	1.5	132	220	88	玻璃态
A1	2	5.591	3.73	1.4	206	289	83	玻璃态
A2	5	5.758	4.20	1.4	195	279	84	玻璃态
A3	7	5.951	4.66	1.4	192	282	90	玻璃态
A4	10	6.314	5.70	1.4	184	275	91	玻璃态
A5	12	—	—	—	—	—	—	微晶

3.3. 金属标准和能量带隙

在光学材料中由 p 条能级相同的原子轨道组成能量几乎连续的 p 条分子轨道的总称为能带,并且用能量带隙 E_g 来表示不同能带间的能量差. Duffy^[16]指出硫系玻璃能隙和摩尔折射度关系如下:

$$E_g = 20(1 - R_m/V_m)^2. \quad (1)$$

由洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)公式,可以得到

$$1 - ((n^2 - 1)/(n^2 + 2)) = (E_g/20)^{1/2}, \quad (2)$$

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

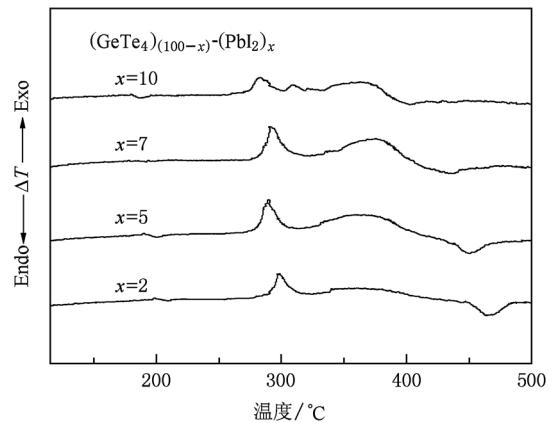


图3 (GeTe_4)_(100-x)-(PbI_2)_x ($x=2, 5, 7, 10$ mol%) 玻璃样品的 DTA 曲线

以看出随着 PbI_2 含量的增加,玻璃的密度增加,这是因为玻璃的密度是由其组分的相对原子质量决定的. PbI_2 的相对原子质量比Ge,Te大很多,因而随着 PbI_2 含量的增多,Ge,Te含量的减少,玻璃的密度逐渐增加.同时玻璃的折射率逐渐增加,这是由于重金属卤化物 PbI_2 具有较大的极化率的缘故.

能隙计算得到^[17]. 表达式如下:

$$M = 1 - R_m/V_m, \quad (3)$$

$$R_m = ((n^2 - 1)/n^2 + 2)V_m, \quad (4)$$

$$V_m = (\sum_i Q_i)/\rho. \quad (5)$$

其中 Q_i 是对应玻璃组分的摩尔质量($Q_i = C_i D_i$, C_i 为摩尔分数, D_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. 表2为各光学参数的计算结果. 从表2中可以看出,随着 PbI_2 含量的增加,摩尔体积 V_m 和摩尔折射度 R_m 均增大,金属标准 M 减小,能量带隙 E_g 减小. 较小的金属标准值表明玻璃的金属化趋势增大,导带和价带的宽度变宽,所以能量带隙减小.

表2 $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10$ mol%) 玻璃样品的光学参数

样品	$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$R_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	M	E_g/eV
$\text{GeTe}_4^{[11]}$	17.4	13.2	0.24	1.15
A1	22.0	17.8	0.19	0.71
A2	22.5	19.1	0.15	0.47
A3	23.6	20.6	0.13	0.32
A4	24.2	22.1	0.09	0.15

3.4. 近红外吸收光谱和光学带隙

图4为A系列玻璃样品的近红外吸收和透过光谱。由于Pb在紫外区域有着强烈的紫外吸收,所以随着卤化物 PbI_2 含量的增加,玻璃的短波截至边向长波方向移动。电子跃迁所引起的本征吸收决定了材料透光区域的短波限,它是由电子价带激发越过禁带而引起的能量吸收。

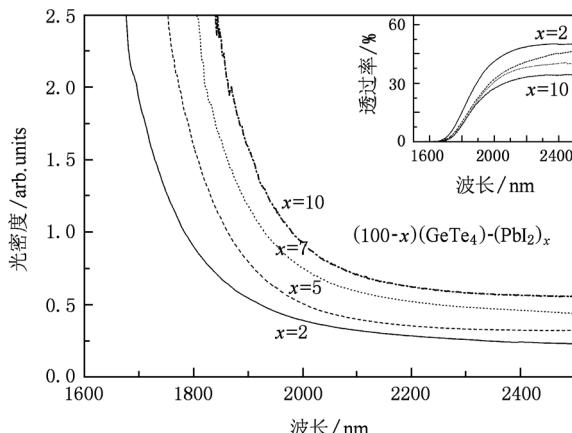


图4 $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10$ mol%) 玻璃样品近红外吸收谱(右上角对应透过谱)

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 $\hbar\omega$ 的函数^[18]

$$\alpha(\omega) \cdot \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{\text{opt}})^m. \quad (6)$$

式中, E_{opt} 是光学带隙, $\alpha = 2.303A/d$ (A 为光密度, d 为样品厚度如表1所示), \hbar 是Plank常数, 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 $(\alpha(\omega)\hbar\omega)^{1/m}$ 对 $\hbar\omega$ 的效率得出的一个常数, 对于无定形材料, $m = 1/2$ 和 2 分别对应允许直接跃迁带隙和间接允许跃迁带隙。图5,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 ($\hbar\omega$) 的交点便得到

E_{opt} 的值^[19]。首先,相比文献[11]中 GeTe_4 玻璃的直接带隙值(0.635)和间接带隙值(0.710), PbI_2 的引入减小了玻璃样品的光学带隙;其次,随着 PbI_2 含量的增加,玻璃样品的直接带隙值(0.630到0.572 eV)和间接带隙值(0.627到0.565 eV)各自按特定函数单调减少。光学带隙的减小可以通过玻璃系统的平均键能来解释,玻璃中各化学键的键能可以根据Pauling^[20]提出的下式计算得出。

$$D(A-B) = [D(A-A) \times D(B-B)]^{0.5} + 30(\chi_A - \chi_B)^2, \quad (7)$$

其中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, χ_A 和 χ_B 分别为两种原子的电负性。表3为计算得出的各化学键的键能。

表3 玻璃样品中的各化学键的键能

化学键	键能/kJ·mol ⁻¹
Ge—Ge	205.2
Te—Te	142.4
Ge—Te	171.2
Pb—Pb	85.7
Pb—Te	117.9

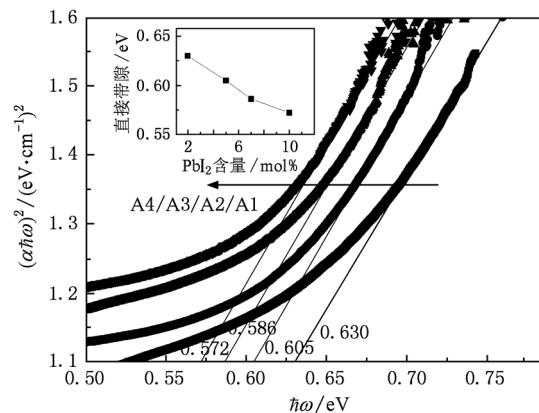


图5 $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10$ mol%) 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 和 $\hbar\omega$ 的关系(插入图为直接带隙 E_{opt} 和 PbI_2 含量的关系)

由表3可知,玻璃中由于Pb—Te键能小于Ge—Te和Te—Te键能,随着 PbI_2 的掺入,Ge—Te键和Te—Te键减小,Pb—Te键增加,玻璃的平均键能下降,从而使得光学带隙减小。

3.5. 红外透过光谱分析

图7为A系列玻璃样品的红外透过光谱。从图

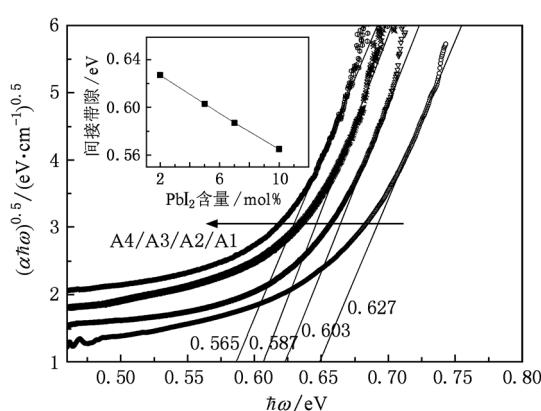


图 6 $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10$ mol%) 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 的关系(插入图为间接带隙 E_{opt} 和 PbI_2 含量的关系)

7 可以看出, 玻璃样品的红外透过范围均达到 25 μm , 与已报道的未引入 PbI_2 的 GeTe_4 玻璃的性能保持一致^[11], 并且样品的红外截止波长在 PbI_2 含量增加时仍基本保持不变. 该玻璃体系在 20—25 μm 之间的透过率突然下降是由于多声子吸收造成的, 它主要取决于 $\text{Ge}-\text{Te}$ 键的伸缩振动. 在红外谱中, 随着 PbI_2 的含量增加, 玻璃的红外透过率降低, 可能是由于高极化率的卤化物 PbI_2 引入玻璃网络, 引起玻璃的折射率变大, 端面发射增大所致. 红外透过谱中位于 13 μm 附近的较强的吸收峰, 是由 $\text{Ge}-\text{O}$ 共价键的振动造成的, 它对该体系玻璃中的红外透过影响较大, 随着 PbI_2 含量的增加, 位于此处的谱带逐渐变强, 这是由于重金属卤化物 PbI_2 易于潮解, 因而引入 H_2O 等杂质的缘故. 此外该系统玻璃在 9.8 μm 处也存在一个较强的杂质吸收峰. 这是由于原料杂质、吸附在石英玻璃表面的或者原料中的高温脱离熔入玻璃中的—O—集团的伸缩振动引

起的.

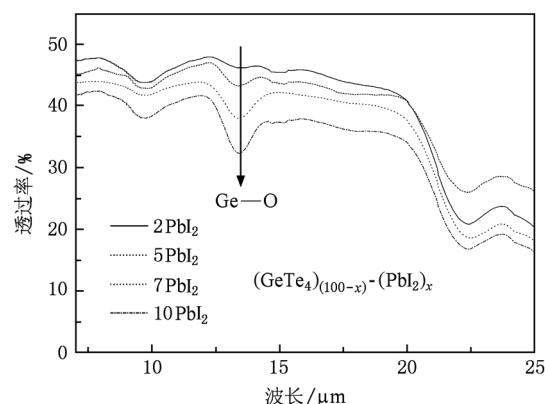


图 7 $(\text{GeTe}_4)_{(100-x)} - (\text{PbI}_2)_x$ ($x = 2, 5, 7, 10$ mol%) 玻璃样品的红外透过谱

4. 结 论

制备并研究了不同组分的新型 $\text{Ge}-\text{Te}-\text{PbI}_2$ 硫系玻璃样品. 通过 XRD 和 DTA 分析研究表明该玻璃体系具有较好的成玻能力, 玻璃的转变温度最高达到了 206 $^{\circ}\text{C}$, 通过对样品的物理性质测试、吸收光谱测试及光学带隙计算表明随着 PbI_2 含量的增加, 玻璃的密度增加, 折射率随之也增大, 短波截止边向长波方向移动; 通过金属标准和平均键能分析, PbI_2 的掺入, 玻璃基质中 $\text{Ge}-\text{Te}$ 键和 $\text{Te}-\text{Te}$ 键减少, $\text{Pb}-\text{Te}$ 键增加, 从而使得玻璃的平均键能减小, 金属标准值减小, 光学带隙降低. 通过红外光谱分析, 该玻璃系统有着很宽的红外透过范围, 红外截止波长达到了 25 μm , 表明此 Te 基硫系玻璃材料在远红外应用方面有着很大的应用前景.

- [1] Ford E B, Seager S, Turner E L 2001 *Nature* **412** 885
- [2] Fridlund C V M, Capaccioni F 2002 *Advances in Space Research* **30** 2135
- [3] Zhang X H, Bureau B, Lucas P, Boussard-Pledel C, Lucas J 2008 *Chem. Eur. J.* **14** 432
- [4] Danto S, Houizot P, Boussard-Pledel C, Zhang X H, Smektaala F, Lucas J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1847
- [5] Nie Q H, Wang G X, Wang X S, Dai S X, Deng S W, Xu T F, Shen X 2010 *Opt. Commun.* **283** 4004
- [6] Saheb P Z, Asokan S, Gowda K A 2003 *J. Opt. and Adv. Mater.* **5** 215
- [7] Wilhelm A A, Boussard-Plédel C, Coulombier Q, Lucas J, Bureau B, Lucas P 2007 *Adv. Mater.* **19** 3796
- [8] Portier J H 1989 *J. Non-cryst. Solids* **112** 15
- [9] Arif M, Blinov L. N 2004 *Glass Phys. Chem.* **30** 337
- [10] Wang G X, Nie Q H, Wang X S, Dai S X, Xu T F, Shen X, Zhang X H 2010 *Physic B: Condensed Matter* **405** 4424
- [11] Nie Q H, Wang G X, Wang X S, Xu T F, Dai S X, Shen X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 414 (in Chinese) [聂秋华、王国祥、王训四、徐铁峰、戴世勋、沈祥 2010 物理学报 **59** 414]

[12] Yang Z, Tang G, Luo L, Chen W 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 667

[13] Cramer C, Grimsditch M, Saboungi M L 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4018

[14] Ishikawa M, Sekine M, Usuki T, Nasu T 2010 *J. Phys. Soc. Japan* **79** 137

[15] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **3** 187

[16] Duffy J A 1986 *J. Solid State Chem.* **62** 145

[17] Dimitrov V, Komatsu T 1999 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **107** 1012

[18] Tauc J 1974 *Amorphous and Liquid Semiconductor* (New York: Plenum Press) p171

[19] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H, Wang X Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2640 (in Chinese) [叶超、宁兆元、程珊华、王响英 2002 物理学报 **51** 2640]

[20] Pauling L 1992 *J. Chem. Educ.* **69** 519

Effect of PbI_2 on optical properties of Te-based far infrared transmitting chalcogenide glasses^{*}

Sun Jie[†] Nie Qiu-Hua Wang Guo-Xiang Wang Xun-Si Dai Shi-Xun Zhang Wei
Song Bao-An Shen Xiang Xu Tie-Feng

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

(Received 22 November 2010; revised manuscript received 14 February 2011)

Abstract

A novel series of Ge-Te-PbI₂ chalcogenide glasses is prepared by traditional melt-quenching method, and the glass-forming region is determined. X-ray diffraction, differential thermal analysis, visible/near-infrared absorption spectroscopy and infrared transmission spectra are adopted to analyze the composition, the structure, and the performance of the Te-based glasses system with an addition of PbI₂. The Tauc equation is used to calculate the direct and the indirect optical band gaps, based on the metallization criterion and the band gap energy theory, the relationship between optical band gap and composition is investigated. The results show that with the addition of PbI₂, the glasses-forming ability and the thermal stability are improved. Also, the density and the refractive index of glass sample both increase, the short-wavelength edges shift to ward a longer wavelength, the band gap decreases and the infrared cut-off wavelength of glass is 25 μm which keeps almost unchanged. The series of glasses can be adopted to fabricate the far-IR optical wave-guide devices.

Keywords: Te-based glasses, PbI₂, optical band gap, infrared spectrum

PACS: 42.70.Ce

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60878042, 60908032, 60978058), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2010A610171), the Special Foundation for Young Scientists of Zhejiang Province, China (Grant No. R1101263), and the Magna Fund sponsored by K. C. Wong in Ningbo University of China.

[†] E-mail: sunsky0314@163.com