

GeS₂-Ga₂S₃-CsI 硫系玻璃的析晶行为及其组成依赖研究*

林常规^{1)2)†} 李卓斌²⁾ 覃海娇¹⁾ 倪文豪²⁾ 李燕颖¹⁾ 戴世勋²⁾

1) (宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315201)

2) (宁波大学红外材料及器件实验室, 宁波 315211)

(2011年12月12日收到; 2012年1月4日收到修改稿)

硫系玻璃晶化过程中析出晶相的控制是硫系玻璃陶瓷制备中的一个重要环节. 在制得的 65GeS₂ · 25Ga₂S₃ · 10CsI(GGC25) 和 70GeS₂ · 20Ga₂S₃ · 10CsI(GGC20) 玻璃和玻璃陶瓷基础上, 利用可见—近红外透过光谱, SEM, XRD, Raman 光谱等测试技术表征了其透过性能、晶粒尺寸、晶相类型等信息. 研究发现在这两组玻璃样品中少量的组分差别就能导致其显著的析晶行为改变: GGC20 玻璃在热处理过程中析出的是 GeS₂ 晶体; GGC25 样品则拥有两步析晶过程, 其率先析出 Ga₂S₃, 而后才有 GeS₂ 晶体出现. 此外, 研究讨论了这种析晶行为与组成的依赖关系及其与玻璃网络结构之间联系, 可为今后硫系玻璃的可控晶化研究提供实验依据和理论指导.

关键词: 硫系玻璃, 微晶化, 玻璃网络结构, 拉曼光谱

PACS: 42.70.Km, 63.50.Lm, 78.30.-j, 65.60.+a

1 引言

在过去的数十年里, 工作于 2—10 μm 中红外光谱范围内的红外光学材料的设计、制备与性能研究一直是人们关注的热点之一. 在众多红外光学材料中, 硫系玻璃因其优异的红外透过性能、可模压成型、低的折射率热差系数等优势脱颖而出, 在气体传感、环境监测、光通讯、光调制器、生物/化学传感和热成像等红外光电子领域有着广泛的应用前景¹⁻⁴. 然而, 硫系玻璃的应用仍受玻璃本质上较差热-机械性能的极大制约. 而且玻璃功能单一, 目前仅局限于红外硫系玻璃的被动应用, 如热成像、红外传输等, 在小型化集成化红外光学系统的开发方面, 有源红外硫系玻璃的研发显得至关重要. 一种简单可行的解决办法是使硫系玻璃微晶化, 制成透红外玻璃陶瓷改善热-机械性能, 同时玻

璃陶瓷多样的微观结构(晶粒类型、晶粒尺寸和分布等)也适于进行特定功能设计, 为低成本高性能有源红外光学材料的实现提供基础保障.

硫系玻璃的微晶化研究起步于 1976 年, Mecholsky 等人^[5]报道了硫系玻璃的微晶化研究工作, 通过将 0.3PbSe-0.7Ge_{1.5}As_{0.5}Se₃ 玻璃在玻璃转变温度以上 (> T_g) 热处理获得了在 8—12 μm 红外窗口可透的玻璃陶瓷材料, 研究表明析晶处理大大地增强了各项机械性能, 如断裂韧性和硬度等. 但析出的晶粒尺寸较大, 中红外光的散射损耗明显, 影响了所得样品的最大透过率. 要获得透明硫系玻璃陶瓷, 需要使析出晶粒的折射率与剩余玻璃基质的折射率相近或相匹配, 并且还要将晶粒的尺寸限制于纳米尺度减小散射损耗. 由此, 人们开始对透红外硫系玻璃陶瓷开展了大量的探索工作, 以期获得性能优良的硫系玻璃陶瓷. 2004 年, Zhang 等人^[6,7]报道了一种新型硫系玻璃陶瓷材料, 通过合

* 国家自然科学基金(批准号: 61108057), 浙江省自然科学基金(批准号: Y4110322), 宁波市自然科学基金(批准号: 2011A610091), 宁波大学学科项目计划(批准号: XKL11053) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† E-mail: linchangui@nbu.edu.cn

理的热处理在 Ge-Sb-S 玻璃基质中析出亚微米级的 CsCl 颗粒. 这些尺寸为 100 nm 左右的 CsCl 晶体很好地阻止了玻璃中裂纹传播, 同时不影响样品在中红外光谱范围内的透过. 此后, 基于这类硫卤组成玻璃, 通过在较低温度 ($T_g + 15\text{—}30\text{ }^\circ\text{C}$) 较长时间的热处理, 获得了一系列制备重复性好、具有良好热-机械性能的硫系玻璃陶瓷材料^[8-10]. 但至今针对硫系玻璃晶化机理未开展行之有效的研究工作, 特别是对硫系玻璃析晶行为与其组成、结构之间的依赖关系认识不清, 析晶处理较为盲目, 不能控制特定纳米晶析出而有效地实现功能剪裁. 因此, 本文选择 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ 硫系玻璃作为研究对象, 研究不同组成玻璃样品的析晶行为差异, 探究其组成或结构层次的依赖关系, 制备出不同晶相析出的透红外硫系玻璃陶瓷样品.

选择 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 基硫系玻璃作为研究对象, 是因为 Ga 的引入所形成的结构基团能使其拥有大的稀土离子溶解度, 是红外激光基质或增益介质的理想候选材料之一, 而且该类玻璃在析晶处理后, 其发光效率能够得到进一步地增强. 研究和理解 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 基硫系玻璃的析晶行为有助于获得适于固态激光器或放大器等应用的红外光学材料. 碱金属卤化物 (CsI) 的引入极大地提高了 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 基玻璃的形成能力, 但大量卤化物的引入会降低玻璃的化学稳定性. 因此, 本文选择 CsI 含量较低的 $65\text{GeS}_2 \cdot 25\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC25) 和 $70\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC20) 两个玻璃组成, 热处理得到不同晶相复合的透红外硫系玻璃样品, 利用示差扫描量热法 (DSC)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱等测试技术研究了样品的热学属性和析晶行为, 并从玻璃网络结构方面出发探讨了组成变化对该析晶行为的影响.

2 实验

实验用 $65\text{GeS}_2 \cdot 25\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC25) 和 $70\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC20) 玻璃样品由传统的熔融-淬冷法获得, 按化学计量比称取 10 g 的高纯原料 (所用的原料: 5 N 的 Ge 粒、Ga 粒和 S 粉, 3N 的 CsI) 后, 置于内径为 9 mm 的石英玻璃管内, 抽真空至 10^{-3} Pa 后熔封. 将熔封好的石英玻

璃管移至摇摆炉中, 缓慢升温至 $960\text{ }^\circ\text{C}$, 反应并均化 18 h, 然后降温到 $860\text{ }^\circ\text{C}$, 静置 1 h 后取出在冷水中淬冷, 随后快速放入退火炉中在玻璃转变温度 T_g 附近保温 3 h, 最后随炉冷却至室温得到完整的玻璃棒. 将所得的 GGC25 和 GGC20 玻璃棒切片并双面抛光, 得到厚度为 1.2 mm 的玻璃片用于之后热处理和相关测试表征.

将约 10 mg 的样品装入铝锅中密封, 利用美国 TA Q2000 型示差扫描量热仪 (DSC) 在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测试样品热力学属性, 获得其特征温度如玻璃转变温度 T_g 、初始析晶温度 T_x 等. 根据所得的热力学信息, 将玻璃样品放置于空气循环炉 (德国, Nabertherm N60 型) 中在 T_g 温度以上热处理, 获得玻璃陶瓷样品. 利用美国 PE 公司 Lambda 950 型分光光度计获得硫系玻璃陶瓷样品的可见-近红外光谱. 所析出晶粒的形貌采用捷克 Tescan VEGA3 SBH 型扫描电子显微镜和日本 Keyence VHX-1000E 显微光学系统观察, 晶相信息则通过德国 Bruker D2 Phaser 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试获知 (测试电压: 30 kV, 电流: 10 mA). 英国 Renishaw inVia 型共聚集显微拉曼光谱仪辅助分析了样品中晶相类型, 并提供了随着晶化程度加深, 样品微观结构变化的信息. 拉曼测试采用 488 nm 的 Ar^+ 激光作为激发光源, 1800 l/mm 光栅处理, 测试范围为 $100\text{—}600\text{ cm}^{-1}$. 激光在样品表面聚焦至直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的光斑, 为防止激光对样品的损伤, 样品上的激光功率约为 0.2 mW.

3 结果与分析

图 1 给出了样品在 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 DSC 曲线 (由于测试用铝锅的限制, 在此最高测试温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$). 由图可知 GGC25 和 GGC20 玻璃的各类特征温度, 其中 T_g 分别为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $415\text{ }^\circ\text{C}$, T_x 分别为 $476\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $523\text{ }^\circ\text{C}$. 此外, 它们有着截然不同的放热曲线, GGC25 样品显现出两个析晶放热峰, GGC20 玻璃则从 $523\text{ }^\circ\text{C}$ 开始有微小的放热信号, 而没有明显的放热峰, 表明尽管仅有小的组成差别, 这两个玻璃样品的析晶行为存在较大差异.

根据热力学结果, 将玻璃样品在 T_g 以上温度进行热处理不同时间, 其中 GGC20 样品的热处理温度选择为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g + 35\text{ }^\circ\text{C}$), GGC25 样品的

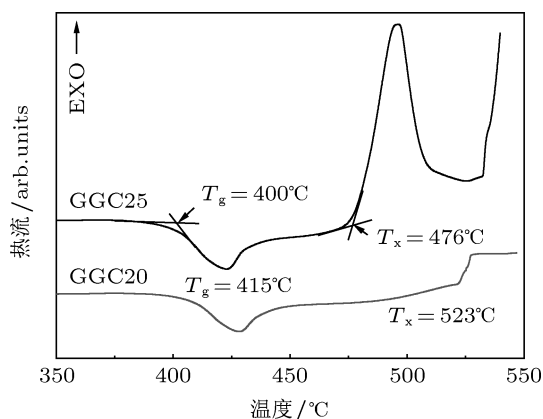


图 1 $65\text{GeS}_2 \cdot 25\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC25) 和 $70\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC20) 硫系玻璃的 DSC 曲线

热处理温度选择为 $435\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g + 35\text{ }^\circ\text{C}$). 在晶化处理后, 测试样品的可见—近红外透过光谱、显微结构以及晶相类型等, 认识其析晶行为. 晶化后 GGC25 和 GGC20 样品的可见—近红外透过光谱及其照片整理于图 2 中. 随着热处理温度的升高或热处理时间的延长, 样品的可见截止边逐渐红移, 表观上呈现混浊甚至可见不透的状态. 这是因为样品中晶粒的长大或增多引起的散射损耗造成的. 值得注意的是, GGC25 和 GGC20 样品的透过光谱随着热处理过程的推移表现不尽相同. 不同于 GGC25 样品, 随着热处理时间的延长 GGC20 样品的最大透过率有所降低, 表示其晶粒生长较快,

晶粒尺寸较大, 反映了这两组玻璃样品的晶粒成核与生长行为不同. 利用 SEM 和光学显微镜观测热处理后样品的显微结构, 如图 3 所示, GGC25 玻璃样品在 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 5 h 后析出了球形颗粒, 尺寸约为 200 nm , GGC20 样品在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 20 h 后出现了长约 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的柱状颗粒. 正是由于这种晶粒尺寸的差异导致样品的透过光谱有着不同的变化.

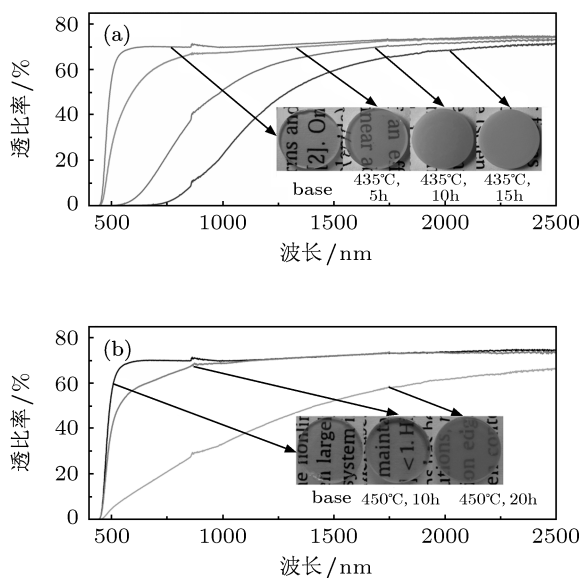


图 2 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ 硫系玻璃及玻璃陶瓷的可见—近红外透过光谱及其照片 (a) GGC25; (b) GGC20, 其中照片下标注的是热处理温度与时间

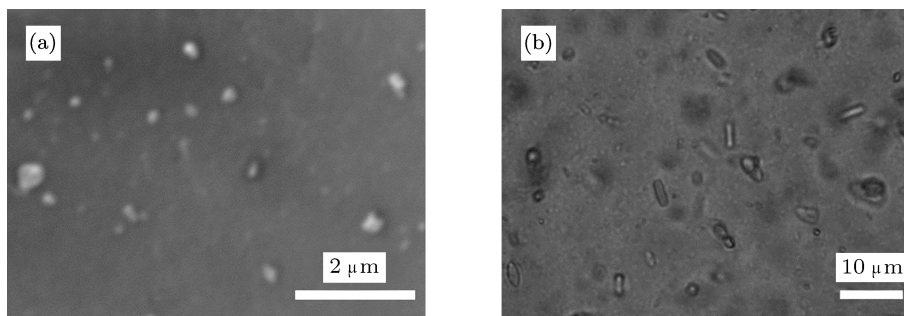


图 3 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ 硫系玻璃陶瓷的显微结构照片 (a) GGC25 玻璃在 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 10 h 后的 SEM 照片; (b) GGC20 玻璃在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 20 h 后的光学显微照片

利用 XRD 测试鉴定热处理后样品中所析出晶粒的晶相, 测试结果整理于图 4 中, 其中图 4(a) 是 GGC20 玻璃样品在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 处理不同时间的 XRD 图谱, 图 4(b) 是 GGC25 玻璃样品在 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 处理不同时间的 XRD 图谱. 从图中可

以看出, GGC20 玻璃样品在热处理 5 h 后的 XRD 图谱在 13.9° 处开始有尖峰出现, 并且随着热处理时间的延长, 逐步在 15° , 26° 和 28.4° 等位置冒出衍射峰. 对比标准晶体 GeS_2 的 PDF 卡片数据可以知道, 析出的晶相主要是 GeS_2 . 此外, 从这

些衍射峰的较窄半高宽可以推断, 所析出的 GeS_2 晶体尺寸较大, 很好地验证了光学显微镜的观测结果(图 3(b)). 与之不同, GGC25 玻璃样品则有着不一样析晶行为. 如图 4(b) 所示, GGC25 样品随着热处理程度的加深, 呈现出两步析晶过程. 首先, 在 29.4° 和 49.7° 处有较宽的衍射峰出现, 并且逐渐尖锐化. 对比标准晶体 Ga_2S_3 的 PDF 卡片数据可以知道, 此时析出的晶相主要是 Ga_2S_3 . 而且根据谢尔公式可知, 该 Ga_2S_3 晶粒的尺寸较小, 与图 3(a) 的 SEM 测试结果一致. 当热处理时间延长至 15 h 时, 可见样品中除了有 Ga_2S_3 晶体以外还有 GeS_2 晶体析出.

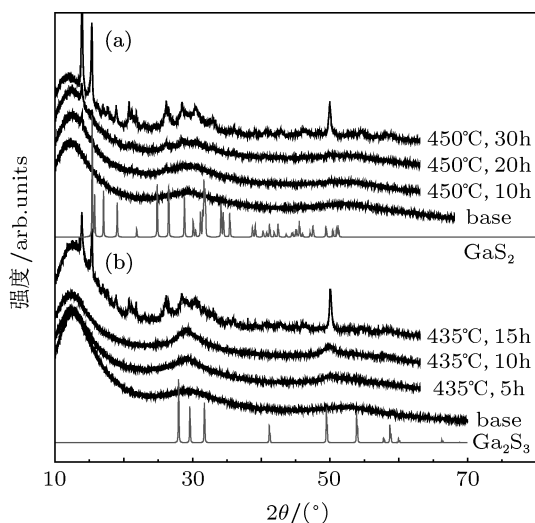


图 4 (a) GGC20 和 (b) GGC25 玻璃样品分别在 450°C 和 435°C 进行不同时间热处理之后的 XRD 图谱, (其中 GeS_2 和 Ga_2S_3 分别是 29-644 GeS_2 和 84-1441 Ga_2S_3 标准晶体的 PDF 卡片图谱)

为了进一步研究硫系玻璃样品的析晶行为, 采用了拉曼光谱测试技术获得样品在晶化处理过程中各类振动基团的特征拉曼峰的变化. 首先从图 5 可见, GGC20 和 GGC25 硫系玻璃样品的拉曼光谱主要存在有 236 cm^{-1} , 269 cm^{-1} , 340 cm^{-1} , 372 cm^{-1} 和 432 cm^{-1} 等拉曼振动峰/肩峰. 尽管对 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 体系硫系玻璃的微观结构描述仍有些争议, 但近年来研究学者均认为该体系硫系玻璃的网络结构是由共角/共边 $[\text{GeS}_4]$ 四面体结构单元和 $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类乙烷结构单元通过桥硫键连接而成的^[11-13]. 其中, 位于 340 cm^{-1} , 372 cm^{-1} 和 432 cm^{-1} 的拉曼振动峰均归因于共角/共边 $[\text{GeS}_4]$ 四面体结构单元的振动, $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类

乙烷结构单元中金属键振动对应于 269 cm^{-1} 的拉曼振动峰^[11-14], 而 236 cm^{-1} 的拉曼振动峰则与 CsI 的引入有关. 根据 Hooke 规则和先前的文献报道^[15-17] 可以推断, 236 cm^{-1} 的拉曼振动峰应归属于 $[\text{Ga}_2\text{S}_{6-x}\text{I}_x]$ 混合六面体结构单元的振动. 其次, 从图 5(a) 可以看到, 随着热处理时间的延长 ($< 20\text{ h}$), GGC20 样品的拉曼光谱并无较大变化, 尤其是在 210 cm^{-1} — 290 cm^{-1} 段没有明显变化, 仅 128 cm^{-1} 处有拉曼峰逐渐显现和长大, 在 30h 热处理后可观察到拉曼光谱已尖锐化, 呈现出晶体的拉曼振动谱型, 所析出的晶体为 GeS_2 晶体^[18], 与图 4(a) 的 XRD 结果一致. 然而如图 5(b) 所示, GGC25 样品的拉曼光谱则呈现出截然不同的随热处理时间变化的依赖关系. 同样地与图 4(b) 的 XRD 结果一致, GGC25 样品的拉曼光谱也有着两步变化. 在初始的 10 h 热处理中, 归属于 $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类乙烷结构单元的 269 cm^{-1} 的拉曼振动峰随着热处理时间的延长逐渐变小, 表明了与 Ga 相关的晶体 (由 XRD 证实为 Ga_2S_3 晶体) 的析出, 致

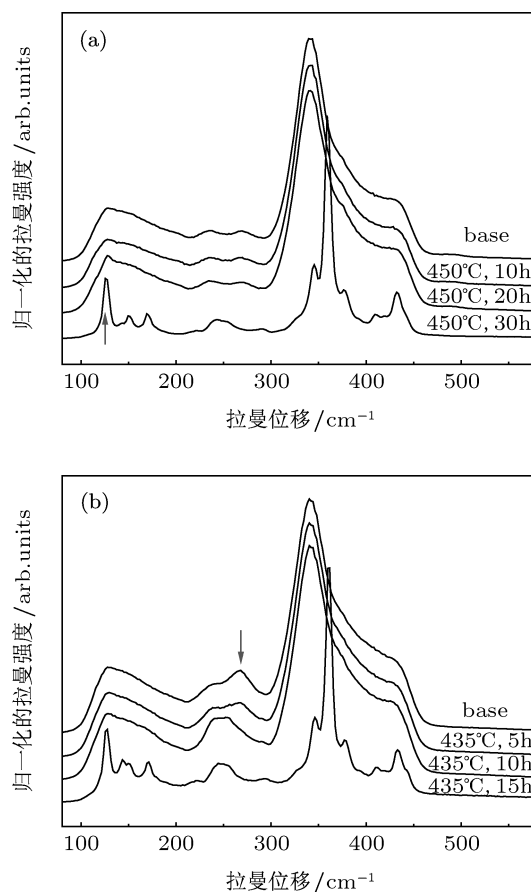


图 5 (a) GGC20 和 (b) GGC25 玻璃样品分别在 450°C 和 435°C 进行不同时间热处理之后的拉曼光谱

使剩余玻璃基质中 Ga-Ga 金属键数量的减少; 在进一步热处理后, 其拉曼光谱变得与热处理 30h 后 GGC20 样品类似, 表明在该样品中亦析出了 GeS_2 晶体. 至此可见, 尽管 GGC20 和 GGC25 两组硫系玻璃样品仅有较小的组成差别, 但其析晶行为则截然不同.

$\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 体系硫系玻璃有着类似的析晶行为^[14]. Ga_2S_3 含量小于 15 mol% 的硫系玻璃将优先析出 GeS_2 析晶; 在 Ga_2S_3 含量超过 15 mol% 时, 其析晶顺序发生了改变, 先有 Ga_2S_3 晶体析出, 而后才有 GeS_2 析晶. 研究表明, 该组成依赖的析晶行为与其随着组成的网络分层变化有关. 随着 Ga_2S_3 含量的增多 (> 15 mol%), $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类乙烷结构单元之间开始联接, 从而致使 Ga_2S_3 晶体的优先析出. 但在本研究中, 情况则有所不同. CsI 的引入导致网络中大量的断键产生, 严重削弱了玻璃网络结构的刚性, 从而也影响了玻璃的析晶行为. 特别是与 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 玻璃不同, 尽管 Ga_2S_3 含量均超过 20 mol%, $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ 玻璃的析晶行为仍出现变化拐点. 由图 5 可知, 保持 10% 的 CsI 含量不变, 随着 Ga_2S_3 的加入玻璃网络中 $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类乙烷结构单元和 $[\text{Ga}_2\text{S}_{6-x}\text{I}_x]$ 混合六面体结构单元的量同时增多, 表明 I 原子的加入破坏了 $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类乙烷结构单元之间的联接^[19], 使其不能参与到核化和晶粒生长的热处理过程中. 因此, CsI 的加入改变了 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ -基玻璃的析晶行为的组成依

赖关系. 细致的结构依赖关系还需做进一步的实验研究进行解释, 这亦将是今后研究工作的重点之一.

4 结论

选择 $65\text{GeS}_2\cdot 25\text{Ga}_2\text{S}_3\cdot 10\text{CsI}$ (GGC25) 和 $70\text{GeS}_2\cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3\cdot 10\text{CsI}$ (GGC20) 两个玻璃组成, 利用传统的熔融-淬冷和后续的热处理工艺制得了不同晶相复合的硫系玻璃陶瓷样品, 并进行了相应的可见—近红外透过光谱, SEM, XRD, Raman 光谱等表征. 研究表明: GGC20 玻璃样品在析晶热处理后析出了尺寸约为 4 μm 的柱状 GeS_2 晶粒, 该较大尺寸晶粒的析出导致了所得玻璃陶瓷样品最大透过率的降低; GGC25 玻璃样品中则析出的是 200 nm 左右的 Ga_2S_3 晶体, 与此同时晶化后样品仍能保持有与基础玻璃一样的最大红外透过率. 由此可知, 尽管该两组玻璃仅有较小的 (5 mol%) 组分差异, 但其有着截然不同的析晶行为. 该组成依赖的析晶行为应与其玻璃网络结构的变化有关, 特别是其中 $[\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3]$ 类乙烷结构单元之间的联接起着至关重要的作用. 而且 I 原子的引入也改变了样品中网络结构的联接, 从而影响其析晶行为. 该项研究将为硫系玻璃陶瓷的可控制备提供一定指导, 通过选择合适的硫系玻璃组成获得相应晶体复合的硫系玻璃陶瓷样品, 并为今后硫系玻璃晶化机理研究奠定基础.

- [1] Sanghera J S, Aggarwal I D 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **256-257** 6
- [2] Zakery A, Elliott S R 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **330** 1
- [3] Song B A, Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Shen X, Wang X S, Lin C G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 084217 (in Chinese) [宋宝安, 戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华, 沈祥, 王训四, 林常规 2011 物理学报 **60** 084217]
- [4] Sun J, Nie Q, Wang G, Dai S, Zhang W, Song B, Shen X, Xu T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 114212 (in Chinese) [孙杰, 聂秋华, 王国祥, 戴世勋, 张巍, 宋宝安, 沈祥, 徐铁峰 2011 物理学报 **60** 114212]
- [5] Mecholsky Jun J J, Moynihan C T, Macedo P B Srinivasan G R 1976 *J. Mater. Sci.* **11** 1952
- [6] Zhang X, Hongli M A Lucas J 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **337** 130
- [7] Zhang X H, Calvez L, Seznec V, Ma H L, Danto S, Houizot P, Boussard-Plédel C, Lucas J 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 2411
- [8] Lin C, Calvez L, Bureau B, Ledemi Y, Xu Y, Tao H, Zhang X Zhao X 2010 *J. Optoelectron Adv. M.* **12** 1684
- [9] Lin C, Calvez L, Bureau B, Tao H, Allix M, Hao Z, Seznec V, Zhang X Zhao X 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 3780
- [10] Lin C, Calvez L, Rozé M, Tao H, Zhang X Zhao X 2009 *Appl. Phys. A Mater.* **97** 713
- [11] Heo J, Min Yoon J, Ryou S Y 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **238** 115
- [12] Tverjanovich A, Tveryanovich YS Loheider S 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **208** 49
- [13] Guo H, Zhai Y, Tao H, Dong G Zhao X 2007 *Mater. Sci. EngB-Adv.* **138** 235
- [14] Lin C, Calvez L, Tao H, Allix M, Moréac A, Zhang X Zhao X 2011 *J. Solid. State. Chem.* **184** 584
- [15] Tikhomirov V K, Kotsalas I P, Raptis C Parshin D A 1998 *Solid. State. Commun.* **106** 145
- [16] Tao H, Lin C, Gong Y, Mao S Zhao X 2008 *Optoelectron. Adv. Mater.* **2** 29
- [17] Lucovsky G, deNeufville J P, Galeener F L 1974 *Phys. Rev. B* **9** 1591
- [18] Črnošek Z, Črnošková E Beneš L 1997 *J. Mol. Struct.* **435** 193
- [19] Tao H, Zhao X, Jing C, Yang H, Mao S 2005 *Solid State Commun.* **133** 327

Compositional dependence of crystallization behavior in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ chalcogenide glass*

Lin Chang-Gui^{1)2)†} Li Zhuo-Bin²⁾ Qian Hai-Jiao¹⁾ Ni Wen-Hao²⁾
Li Yan-Ying¹⁾ Dai Shi-Xun²⁾

1) (*College of Materials Science & Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315201, China*)

2) (*Laboratory of Infrared Materials and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

(Received 12 December 2011; revised manuscript received 4 January 2012)

Abstract

Controllable precipitation of crystals is one of the key points in the fabrication of chalcogenide glass-ceramics. Glass compositions of $65\text{GeS}_2 \cdot 25\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC25) and $70\text{GeS}_2 \cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{CsI}$ (GGC20) are specifically selected, and their glass-ceramic samples are obtained by careful heat treatment. The transmission spectra, grain sizes, and crystal phases of obtained samples are characterized using visible-near IR spectroscopy, SEM, XRD, and Raman scattering. Different crystallization behaviors are evidenced that GeS_2 crystals are precipitated in GGC20 glass, and GGC25 samples show two crystallization mechanisms during the heat treatment, that is, Ga_2S_3 crystals were first precipitated and then the GeS_2 ones. The compositional and the microstructural dependences of crystallization behavior are discussed, which would be a significant reference for the controllable crystallization in chalcogenide glasses.

Keywords: chalcogenide glass, crystallization, glass network structure, Raman spectroscopy

PACS: 42.70.Km, 63.50.Lm, 78.30.-j, 65.60.+a

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61108057), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y4110322), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2011A610091), and the K. C. Wong Magna Foundation of Ningbo University, China.

† E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn