

Ge-As-S 硫系玻璃的结构与性能调控

杨艳 陈云翔 刘永华 芮扬 曹烽燕 杨安平 祖成奎 杨志勇

Tailoring structure and property of Ge-As-S chalcogenide glass

Yang Yan Chen Yun-Xiang Liu Yong-Hua Rui Yang Cao Feng-Yan Yang An-Ping Zu Cheng-Kui Yang Zhi-Yong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 127801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.127801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

自准直法测 GdTaO_4 晶体折射率

Measurement of refractive indices of GdTaO_4 crystal by the auto-collimation method

物理学报.2016, 65(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087801>

基于多角度偏振载荷数据的中国典型地物偏振特性研究

Polarized properties of typical surface types over China based on the multi-angular polarized remote sensing measurements

物理学报.2015, 64(22): 227801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227801>

$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 电子结构第一性原理计算及光学性能研究

First-principle study of electronic structure and optical properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

物理学报.2015, 64(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217801>

基于介质环形柱结构的二维光子晶体中 Dirac 点的实现

Photonic Dirac point realized in two dimensional annular photonic crystals

物理学报.2015, 64(14): 147802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147802>

基于磁/电介质混合型基体的宽带超材料吸波体的设计与制备

Design and fabrication of a broadband metamaterial absorber based on a dielectric and magnetic hybrid substrate

物理学报.2015, 64(7): 077801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077801>

Ge-As-S 硫系玻璃的结构与性能调控*

杨艳¹⁾ 陈云翔¹⁾ 刘永华²⁾ 芮扬¹⁾ 曹烽燕¹⁾ 杨安平¹⁾
祖成奎²⁾ 杨志勇^{1)†}

1) (江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 徐州 221116)

2) (中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

(2016年2月25日收到; 2016年4月5日收到修改稿)

制备了系列具有不同化学配比特征的 Ge-As-S 硫系玻璃, 并研究了玻璃的结构、折射率和光学带隙 (E_g). Ge-As-S 玻璃具有以 $[\text{GeS}_4]$ 四面体和 $[\text{AsS}_3]$ 三角锥为骨架结构单元相互交联形成的连续网络结构, 当 S 过量时, 结构中出现 S 链或 S_8 环; 当 S 不足时, 结构中形成 $\text{As}_4\text{S}_4/\text{As}_4\text{S}_3$ 分子, 甚至出现大量 As-As/Ge-Ge 同极键. 玻璃的组成元素在 2—10 μm 波段的摩尔折射度分别为 $R_{\text{Ge}} = 9.83\text{—}10.42 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $R_{\text{As}} = 11.72\text{—}11.87 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $R_{\text{S}} = 7.78\text{—}7.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Ge-As-S 玻璃的折射率与密度和组成元素的摩尔折射度之间存在较好的定量关系, 可根据该定量关系在 1% 偏差内对玻璃的折射率进行预测或调控. 提出了采用玻璃粉末的漫反射光谱确定可靠 E_g 的方法, 通过该方法可获得玻璃的强吸收数据用于确定 E_g . Ge-As-S 玻璃的 E_g 与玻璃的平均键能之间存在较好的关联, S 含量较高的玻璃更倾向于具有较大的平均键能, 因此具有较大的 E_g .

关键词: 光学材料, 硫系玻璃, 拉曼光谱, 折射率

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Ly

DOI: 10.7498/aps.65.127801

1 引言

硫系玻璃具有优异的红外透光性、高的三阶非线性、良好的玻璃态稳定性和化学稳定性、较低的成本, 因此它们在红外光学和非线性光学领域备受关注^[1–10]. 目前, 采用硫系玻璃制造的红外透镜已被应用于热成像系统^[1,5]; 硫系玻璃光纤和平面光波导也在红外传输^[3,7]、生物/化学传感^[2,6]、非线性光学信号的产生与处理等^[4,8–10]方面获得应用. 在硫系玻璃中, Ge-As-S 玻璃具有较大的玻璃形成区、较好的机械性能、较高的激光损伤阈值和可调谐的光敏性^[11–13], 被认为是较佳的红外非线性光学材料和有潜力的红外光栅材料. 在许多光学设计和实际应用中, 玻璃的折射率 (n) 和光学带隙

(E_g) 是两个重要的参数. 然而, 关于 Ge-As-S 玻璃的 n 和 E_g 调控方面的研究^[14] 极其有限. 因此, 本文考察了系列具有不同化学配比特征和结构特征的 Ge-As-S 玻璃的 n 和 E_g , 研究了它们与玻璃的密度 (d)、组成元素的摩尔折射度 (R_i)、化学键和微观结构之间的内在联系, 获得了调控 Ge-As-S 玻璃的 n 和 E_g 的有效途径.

2 实验

2.1 样品制备

为了系统研究化学配比和玻璃结构对 Ge-As-S 玻璃的 n 和 E_g 的影响, 制备了四组玻璃: 1) $\text{Ge}_{0.1}\text{As}_x\text{S}_{0.9-x}$, $x = 0.1, 0.2, 0.28, 0.31, 0.35$; 2) $\text{Ge}_x\text{As}_{0.1}\text{S}_{0.9-x}$, $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$,

* 国家自然科学基金 (批准号: 61205207, 61405080, 61575086) 和江苏省大学生创新创业训练计划 (批准号: 201410320016Z) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangzhiyong@jsnu.edu.cn

0.3, 0.35; 3) $\text{Ge}_x\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8-x}$, $x = 0.1, 0.15, 0.167, 0.2, 0.25, 0.3$; 4) $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{S}_{1-2x}$, $x = 0.1, 0.15, 0.182, 0.2, 0.25$. 每组玻璃具有各自显著的化学配比特征, 且包含了S不足、化学计量配比和S过量的组成, 因此这些玻璃具有较好的代表性.

玻璃的制备采用真空熔融-淬冷技术^[10,15], 起始原料为纯度为5N的Ge, 6N的As和S. 首先, 将As在320 °C真空处理1 h以尽可能消除其表面的氧化物杂质; 将S真空升华两次以尽可能减少其中的C和H杂质. 然后, 将原料Ge、预处理的As和S在水和氧浓度小于0.1 ppm的手套箱中称量并装入内径为15 mm的低羟基石英管中; 将石英管抽真空至约 1×10^{-3} Pa并用氢氧焰封接. 之后, 将装有原料的石英管放入摇摆炉中, 缓慢升温至800—850 °C并保温12 h以上使原料充分反应. 最后, 将装有熔融物的石英管在水中淬冷, 并将石英管中形成的Ge-As-S玻璃在其玻璃化转变温度附近退火3 h以充分消除玻璃中的应力.

2.2 样品表征

用BWTek BWS415拉曼光谱仪测试玻璃在65—1000 cm^{-1} 范围的拉曼光谱, 光谱分辨率约为3 cm^{-1} , 激发波长为785 nm. 采用阿基米德排水法测量玻璃的 d , 所用天平的精度为0.1 mg. 以 d 为5.765 g/cm^3 的单晶Ge对玻璃的 d 进行校准, d 的测量误差约为 ± 0.005 g/cm^3 . 采用J.A. Wool-lam IR-VASE红外偏振仪测量玻璃在2—12 μm 的 n , 所用样品为 $\phi 15$ mm \times 3—4 mm单面抛光玻璃片. 测量时, 将热棒(glowbar)发射的红外光准直后经起偏器入射到样品表面, 将反射光收集后经检偏器导入红外探测器(deuterated tri-glycine sulfate, DTGS), 从而获得反射光的偏振分量振幅比变化和相位差^[16]信息, 然后采用常用于描述硫系玻璃色散关系的Sellmeier模型^[6,17]对数据进行拟合, 得到玻璃在不同波长的 n . 当入射角为布儒斯特角时, 反射光的相位会发生突变, 可能导致较差的拟合效果, 因此选择入射角时避开样品的布儒斯特角. 每个样品测量三次以上, n 的测量误差约为 ± 0.0005 . 玻璃的 E_g 由玻璃粉末的漫反射光谱(diffuse reflectance spectrum, DRS)求得, 详细过程和该方法的合理性见3.3节. 将用玛瑙研钵研磨的Ge-As-S玻璃粉过1000目标标准筛, 将获得的尺寸小于15 μm 的粉末压片后用于DRS测试. 采用配

备PbS积分球的Perkin-Elmer Lambda 950分光光度计测得DRS, 光谱分辨率为1 nm. 上述测试均在室温环境中进行.

3 结果与讨论

3.1 拉曼光谱与结构分析

Ge-As-S玻璃的拉曼光谱如图1所示, 光谱被分为三组, 分别对应化学计量配比、(图1(a)), S过量(图1(b))和S不足的玻璃(图1(c)). 每个光谱根据玻璃偏离化学计量配比的百分数(dS)进行标记, 以 $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{(1-x-y)}$ 为例, 相应计算方法为 $dS = (1 - x - y) - 2x - 1.5y = 1 - 3x - 2.5y$. 为了消除热效应对光谱的影响, 对实测光谱进行了玻色-爱因斯坦热因子扣除处理^[18], 表1给出了相关拉曼峰的归属.

表1 Ge-As-S玻璃中拉曼位移的归属
Table 1. Peak assignments of Raman shifts in Ge-As-S glasses.

拉曼位移/ cm^{-1}	振动归属	文献
342, 365, 425	$[\text{GeS}_4/2]$ 四面体	[15, 19]
335, 378	$\text{AsS}_3/2$ 三角锥	[15, 20, 21]
492	短S链	[15, 22]
151, 218, 472	S_8 环	[15, 23, 24]
184, 215, 220	As_4S_4 分子	[14, 20]
202, 221, 272	As_4S_3 分子	[14, 20, 25]
225	含As—As键的结构单元	[20, 26]
250	含Ge—Ge键的结构单元	[14, 26]

对于化学计量配比的玻璃, 其拉曼光谱(图1(a))中只有一个280—450 cm^{-1} 的宽振动带, 归属于 $[\text{GeS}_4]$ 四面体和 $[\text{AsS}_3]$ 三角锥的特征振动(见表1). 对于S过量的玻璃, 当S过量 $\leq 20\%$ 时, 除280—450 cm^{-1} 主振动带外, 其拉曼光谱(图1(b))中还存在一个位于492 cm^{-1} 附近的小振动带, 与短S链的特征振动相一致, 其强度随S过量程度的减小而逐渐减弱; 对于S过量 $\leq 30\%$ 的玻璃, 除280—450 cm^{-1} 主振动带和492 cm^{-1} 附近的小振动带外, 其拉曼光谱(图1(b))中出现了151, 218和472 cm^{-1} 三个较尖锐的振动峰, 它们归属于 S_8 环的特征振动, 其强度随S过量程度的增加而增强. 对于S不足的玻璃, 当 $dS \geq -17.5\%$ 时, 其拉曼光谱(图1(c))中出现了184, 202, 220和272 cm^{-1}

等多个较尖锐的振动峰, 它们与 $\text{As}_4\text{S}_4/\text{As}_4\text{S}_3$ 分子的特征振动相一致; 当 $d\text{S} \lesssim -25\%$ 时, As_4S_4 和 As_4S_3 分子的特征振动峰消失, 同时形成一个 $190\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ 宽振动带, 对应于 $\text{As}\text{--}\text{As}/\text{Ge}\text{--}\text{Ge}$ 键的振动. 上述分析表明, $\text{Ge}\text{--}\text{As}\text{--}\text{S}$ 玻璃具有以 $[\text{GeS}_4]$ 四面体和 $[\text{AsS}_3]$ 三角锥为骨架结构单元相互交联形成的连续网络结构, 在具有化学计量

配比玻璃中, $[\text{GeS}_4]$ 四面体和 $[\text{AsS}_3]$ 三角锥通过桥 S 连接, 结构中几乎无同极键; 当 S 少量过量时 ($d\text{S} \leq 20\%$), 结构中形成短 S 链, 当 S 显著过量时 ($d\text{S} \geq 30\%$), 结构中出现 S_8 环; 当 S 少量不足时 ($d\text{S} \geq -17.5\%$), 玻璃中易形成 $\text{As}_4\text{S}_4/\text{As}_4\text{S}_3$ 分子, 当 S 严重不足时 ($d\text{S} \leq -25\%$), 玻璃中出现大量 $\text{As}\text{--}\text{As}/\text{Ge}\text{--}\text{Ge}$ 同极键.

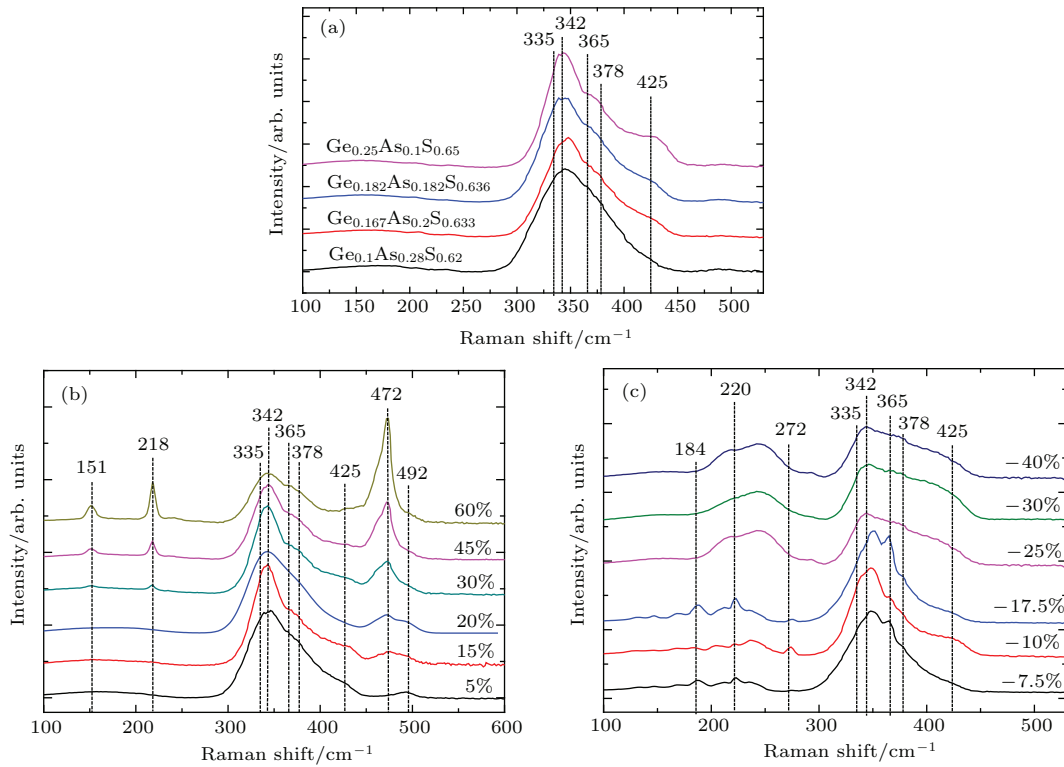


图1 (网刊彩色) $\text{Ge}\text{--}\text{As}\text{--}\text{S}$ 玻璃的拉曼光谱 (a) 化学计量配比; (b) S 过量; (c) S 不足
Fig. 1. (color online) Raman spectra of $\text{Ge}\text{--}\text{As}\text{--}\text{S}$ glasses: (a) Stoichiometric; (b) S-rich; (c) S-deficient.

3.2 折射率

表 2 和表 3 给出了 $\text{Ge}\text{--}\text{As}\text{--}\text{S}$ 玻璃的 d 和多个波长的 n . d 随 S 含量的增加而近似线性减小, 如图 2(a) 所示, 这与 S 具有远小于 Ge 和 As 的摩尔质量有关. 当 S 含量固定时, Ge 含量较高的玻璃大体上呈现较低的 d , 这与 $[\text{GeS}_4]$ 四面体更容易形成开放的结构有关. n 大体上随密度的增加而增大, 但它们之间的相关性较差 (见图 2(b)).

玻璃的 n 与 d 之间的关联须考虑组成元素的极化率, 它们之间存在如下关系^[27]:

$$\sum_i p_i x_i = K \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M_{\text{mol}}}{d}, \quad (1)$$

其中, x_i 和 p_i 分别为组成元素的摩尔百分比和极化率; K 为一常数; M_{mol} 为玻璃的摩尔质量. (1) 式

也可表示为

$$\sum_i R_i x_i = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times V_{\text{mol}}, \quad (2)$$

其中, $R_i = p_i/K$, 为摩尔折射度; $V_{\text{mol}} = M_{\text{mol}}/d$, 为摩尔体积. 若玻璃元素的 R_i 已知, 则可根据 d 计算或预测 n :

$$n = \sqrt{\frac{2 \sum_i R_i x_i + V_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}} - \sum_i R_i x_i}}. \quad (3)$$

根据 (2) 式和 $\text{Ge}\text{--}\text{As}\text{--}\text{S}$ 玻璃的实测 d 和 n , 通过最小二乘法拟合得到了 Ge, As 和 S 元素的摩尔折射度 (见表 4), 分别为 $R_{\text{Ge}} = 9.83\text{--}10.42\text{ cm}^3/\text{mol}$, $R_{\text{As}} = 11.72\text{--}11.87\text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $R_{\text{S}} = 7.78\text{--}7.86\text{ cm}^3/\text{mol}$.

R_i 以 As, Ge, S 的顺序依次减小, 且随波长的增大而减小, 这分别与各元素被极化的能力依次减弱和折射率色散变化趋势相一致. 为了评估使用拟合得到的 R_i 和实测 d 计算 n 的可靠性, 采用 (3) 式

计算了每个玻璃的 n 并附于表 2 和表 3 中. 与实测值相比, 计算值的偏差均小于 1%, 这表明玻璃的 n 能够根据组成元素的 R_i 和玻璃的 d 进行较准确的预测.

表 2 Ge-As-S 玻璃的密度 (d)、光学带隙 (E_g) 在 2 和 4 μm 的实测折射率 (n_{mea})、计算折射率 (n_{cal}) 及其偏差 (δ)
 Table 2. Densities (d), optical bandgaps (E_g), measured (n_{mea}) and calculated (n_{cal}) refractive indices at 2 and 4 μm , and the deviations (δ) of n_{cal} from n_{mea} for Ge-As-S glasses.

玻璃组成	dS/%	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	E_g/eV	2 μm 波长折射率			4 μm 波长折射率		
				n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$
Ge _{0.1} As _{0.1} S _{0.8}	45	2.516	2.72	2.1039	2.0947	-0.44	2.0920	2.0871	-0.24
Ge _{0.1} As _{0.2} S _{0.7}	20	2.816	2.61	2.2207	2.2019	-0.85	2.2019	2.1923	-0.43
Ge _{0.1} As _{0.28} S _{0.62}	0	3.065	2.51	2.2967	2.3000	0.14	2.2873	2.2885	0.05
Ge _{0.1} As _{0.31} S _{0.59}	-7.5	3.096	2.44	2.2841	2.2924	0.36	2.2715	2.2808	0.41
Ge _{0.1} As _{0.35} S _{0.55}	-17.5	3.145	2.46	—	—	—	—	—	—
Ge _{0.05} As _{0.1} S _{0.85}	60	2.374	2.72	2.0631	2.0583	-0.23	2.0613	2.0532	-0.40
Ge _{0.15} As _{0.1} S _{0.75}	30	2.646	2.70	2.1186	2.1234	0.22	2.1056	2.1131	0.36
Ge _{0.2} As _{0.1} S _{0.7}	15	2.785	2.71	2.1465	2.1586	0.56	2.1365	2.1456	0.43
Ge _{0.25} As _{0.1} S _{0.65}	0	2.882	2.79	2.1454	2.1664	0.98	2.1389	2.1510	0.56
Ge _{0.3} As _{0.1} S _{0.6}	-15	2.986	2.50	2.1762	2.1798	0.17	2.1637	2.1619	-0.08
Ge _{0.35} As _{0.1} S _{0.55}	-30	3.195	2.37	2.2868	2.2645	-0.97	2.2509	2.2409	-0.45
Ge _{0.15} As _{0.2} S _{0.65}	5	2.956	2.61	2.2375	2.2395	0.09	2.225	2.2269	0.09
Ge _{0.167} As _{0.2} S _{0.633}	0	2.978	2.59	2.2334	2.2344	0.04	2.2200	2.2211	0.05
Ge _{0.2} As _{0.2} S _{0.6}	-10	2.981	2.54	2.1866	2.1986	0.55	2.1715	2.1844	0.59
Ge _{0.25} As _{0.2} S _{0.55}	-25	3.135	2.35	2.2414	2.2466	0.23	2.227	2.2291	0.10
Ge _{0.3} As _{0.2} S _{0.5}	-40	3.328	2.23	2.3328	2.3227	-0.43	2.316	2.3009	-0.65
Ge _{0.15} As _{0.15} S _{0.7}	17.5	2.806	2.65	2.1807	2.1838	0.14	2.1695	2.1724	0.14
Ge _{0.182} As _{0.182} S _{0.636}	0	2.965	2.61	2.2209	2.2247	0.17	2.2054	2.2110	0.25
Ge _{0.25} As _{0.25} S _{0.5}	-37.5	3.318	2.12	2.3243	2.3285	0.18	2.306	2.3089	0.13

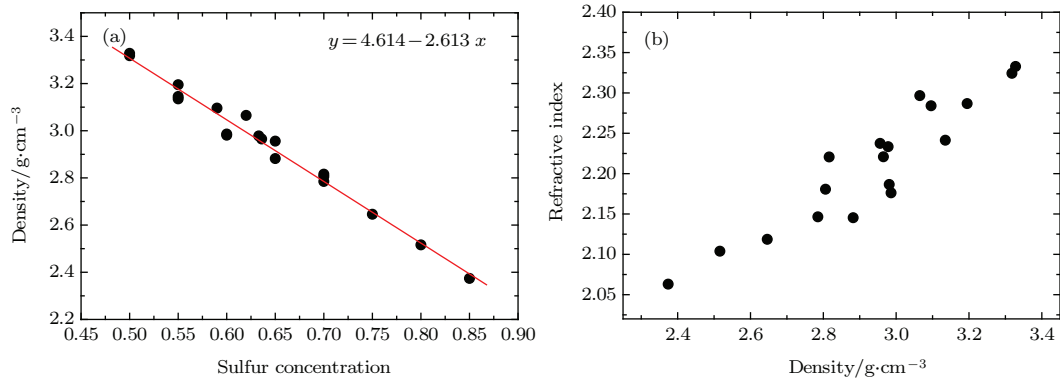


图 2 Ge-As-S 玻璃中参数间的关联 (a) 密度和 S 含量间的线性关系; (b) 折射率随密度的变化
 Fig. 2. Correlations between parameters of Ge-As-S glasses: (a) A linear plot of density vs S concentration; (b) the variation of refractive index with density.

表3 Ge-As-S玻璃在6, 8和10 μm的实测折射率(n_{mea})、计算折射率(n_{cal})及其偏差(δ)

Table 3. Measured (n_{mea}) and calculated (n_{cal}) refractive indices at 6, 8 and 10 μm, and the deviations (δ) of n_{cal} from n_{mea} for Ge-As-S glasses.

玻璃组成	6 μm 波长折射率			8 μm 波长折射率			10 μm 波长折射率		
	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$
Ge _{0.1} As _{0.1} S _{0.8}	2.0874	2.0815	-0.28	2.0826	2.0755	-0.34	2.0763	2.0672	-0.44
Ge _{0.1} As _{0.2} S _{0.7}	2.1950	2.1861	-0.40	2.1881	2.1793	-0.40	2.179	2.1699	-0.42
Ge _{0.1} As _{0.28} S _{0.62}	2.2797	2.2817	0.09	2.2694	2.2741	0.21	2.2553	2.2636	0.37
Ge _{0.1} As _{0.31} S _{0.59}	2.2644	2.2742	0.43	2.2558	2.2666	0.48	2.2443	2.2563	0.54
Ge _{0.05} As _{0.1} S _{0.85}	2.0591	2.0485	-0.51	2.056	2.0436	-0.60	2.0515	2.0366	-0.73
Ge _{0.15} As _{0.1} S _{0.75}	2.0991	2.1066	0.36	2.0917	2.0996	0.38	2.082	2.0899	0.38
Ge _{0.2} As _{0.1} S _{0.7}	2.1295	2.1380	0.40	2.1204	2.1298	0.44	2.1079	2.1187	0.51
Ge _{0.25} As _{0.1} S _{0.65}	2.1300	2.1426	0.59	2.1171	2.1335	0.77	2.0993	2.1200	0.99
Ge _{0.3} As _{0.1} S _{0.6}	2.1548	2.1527	-0.10	2.1434	2.1426	-0.04	2.128	2.1294	0.07
Ge _{0.35} As _{0.1} S _{0.55}	2.2392	2.2298	-0.42	2.2281	2.2178	-0.46	2.214	2.2021	-0.54
Ge _{0.15} As _{0.2} S _{0.65}	2.2174	2.2196	0.10	2.2077	2.2115	0.17	2.1944	2.2006	0.28
Ge _{0.167} As _{0.2} S _{0.633}	2.212	2.2135	0.07	2.2022	2.2052	0.14	2.1888	2.1940	0.24
Ge _{0.2} As _{0.2} S _{0.6}	2.1641	2.1767	0.58	2.1554	2.1682	0.59	2.1437	2.1569	0.61
Ge _{0.25} As _{0.2} S _{0.55}	2.2196	2.2202	0.03	2.2106	2.2103	-0.01	2.1984	2.1973	-0.05
Ge _{0.3} As _{0.2} S _{0.5}	2.3080	2.2902	-0.77	2.2985	2.2785	-0.87	2.2858	2.2631	-0.99
Ge _{0.15} As _{0.15} S _{0.7}	2.1629	2.1655	0.12	2.1546	2.1579	0.15	2.1433	2.1476	0.20
Ge _{0.182} As _{0.182} S _{0.636}	2.1972	2.2032	0.27	2.1873	2.1947	0.34	2.1738	2.1833	0.44
Ge _{0.25} As _{0.25} S _{0.5}	2.2981	2.2992	0.05	2.2892	2.2884	-0.04	2.2775	2.2741	-0.15

表4 Ge-As-S玻璃中Ge, As和S的摩尔折射度

Table 4. Molar refractivity of Ge, As and S in Ge-As-Se glasses.

波长 /μm	R_{Ge} /cm ³ ·mol ⁻¹	R_{As} /cm ³ ·mol ⁻¹	R_{S} /cm ³ ·mol ⁻¹
2	10.42	11.87	7.86
4	10.18	11.81	7.85
6	10.08	11.79	7.83
8	9.97	11.76	7.81
10	9.83	11.72	7.78

3.3 光学带隙

玻璃的 E_g 通常取吸收系数(α)达到某一值时(一般为 10^4 或 10^3 cm⁻¹)对应的光子能量^[28-30],或采用Tauc方法确定^[28].采用后者确定 E_g 的公式为:

$$(h\nu\alpha)^m = A(h\nu - E_g), \quad (4)$$

式中, $h\nu$ 为光子能量; m 代表电子跃迁的特征, $m = 2$ 和 $1/2$ 分别对应直接允许跃迁和间接允许跃迁; A 为常数.在非晶态材料中,电子跃迁一般为间接允许跃迁,因此通常取 $m = 1/2$.在玻璃的吸收边附近(Tauc做图区),将 $(h\nu\alpha)^{1/2}$ vs. $h\nu$ 曲线的线性部分外推至 $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 时对应的光子能量即为 E_g .值得注意的是,采用Tauc方法确定 E_g 时,要求实测 α 的范围覆盖4个数量级以上,即 α 的最大值须达到约 10^4 cm⁻¹以上^[28],这样才能获得用于确定 E_g 的有效吸收曲线.对于一个1 mm厚的玻璃样品,分光光度计的探测极限一般为 $\alpha < 100$ cm⁻¹.为了获得足够大的 α ,样品的厚度需小于10 μm,因此一般使用薄膜样品进行测试.然而,许多具有特定组成的硫系薄膜很难制备,因此一些研究人员^[31-33]在测试中使用了很薄(< 1 mm)的块体样品,由此获得的 E_g 显著小于玻璃的真实 E_g ,因为采用块体样品的吸收数据确定

E_g 时使用的曲线并非在 Tauc 做图区, 而是在具有较小 α 的区域. 事实上, 并非所有非晶态材料的有效 E_g 都可通过 Tauc 方法获得. 例如, 对于一些非晶半导体材料, 采用 Tauc 方法 (取 $m = 1/2$) 确定的 E_g 与材料的实际 E_g 并不相符 [29]. 相比而言, 通过特定吸收系数确定的 E_g 通常较合理有效. 因此, 本文 Ge-As-S 玻璃的 E_g 取吸收系数达到某一值时对应的光子能量.

为了确定有效的 E_g , 采用玻璃粉末的 DRS 计算玻璃的有效吸收数据. 从 DRS 可计算出 Kubelka-Munk 函数 $F(R)$ [34,35],

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (5)$$

式中, R 为漫反射率; $F(R)$ 与 α 成正比, 因此 E_g 可根据 $F(R)$ 进行确定. 然而, 在 DRS 中有效的吸收厚度很难确定, 故无法计算 α 的准确值, 但用于确定 E_g 的 $F(R)$ 可通过已知 E_g 的硫系玻璃进行标定. As_2S_3 是研究最广泛的已知 E_g (2.40 eV) 的硫系玻璃 [36], 且具有与 Ge-As-S 玻璃类似的电子价带结构, 因而被选为标准样品. 图 3(a) 和图 3(b) 分别显示了 As_2S_3 粉末的 DRS 和从 DRS 中计算得到的吸收光谱, 为了便于比较, 图中也附上了厚度为 1 mm 的 As_2S_3 块体样品的透过或吸收光谱. 从图 3 中可以看出, 块体样品的透过或吸收光谱在远大于带隙对应的波长 (约 516 nm) 截止, 因此无法获得用于确定 E_g 的有效吸收数据. 相比而言, 粉末样品的 DRS 或根据其计算得到的吸收光谱提供了 516 nm 附近的有效数据, 使得这些数据可用于确定有效的 E_g . As_2S_3 的 E_g (2.40 eV) 对应的吸收约为 3.93 (图 3(b)), 若所有 DRS 在相同条件下测试, 相同的吸收应该对应各自的 E_g . 因此, 根据相同条件下测试的 Ge-As-S 玻璃粉末的 DRS, 使用相同的吸收确定了 Ge-As-S 玻璃的 E_g , 如表 2 所列. E_g 与玻璃中 S 的含量存在一定关联, 它大体上随 S 含量的增加而增大 (见图 4). 当 S 不足时, 这种变化趋势较显著; 而当 S 过量时, 这种变化趋势较平缓; 当 S 含量水平相同时, As 含量较高的玻璃表现出较小的 E_g .

玻璃的 E_g 取决于阴离子的平均电子亲和能、玻璃的平均键能和离子的平均极化能 [27,28]. 一些研究 [28,36] 表明, 具有较小 E_g 的硫系玻璃更倾向于具有较大的 n , 特别地, 当硫系玻璃经历光致暗化时, n 随 E_g 的减小而增大. 但本研究未发现 Ge-As-S 玻璃的 n 与 E_g 之间存在明显关联, 这是因为尽管

n 和 E_g 都与组成元素的极化率有关, 但它们的影响因素差异较大. 从 E_g 的决定因素考虑, Ge-As-S 玻璃的 E_g 应主要受玻璃的平均键能和离子的平均极化能影响. Ge—S, As—S, S—S, Ge—Ge 和 As—As 的键能分别为 265, 260, 280, 185 和 200 kJ/mol [28], 因此 S 含量较高的玻璃具有较大的平均摩尔键能, 从而表现出较大的 E_g . S 不足的玻璃中存在键能较小的 Ge—Ge 和 As—As 键, 随着 S 含量的增加, 玻璃中键能较大的 Ge—S 和 As—S 键逐渐增多, 使得玻璃的平均摩尔键能显著增大; S 过量的玻璃中只有 Ge—S, As—S 和 S—S 键, 它们的键能差别不显著, 随 S 含量的增加, 玻璃中键能稍大的 S—S 键增多, 使得玻璃的平均摩尔键能缓慢增大. 这与 E_g 随 S 含量变化的趋势 (图 4) 基本一致. 此外, As^{3+} 比 Ge^{4+} 更易被极化, 使得 As 含量较高的玻璃易表现出较大的 E_g , 这与 S 含量水平相同时 E_g 随 As 含量增加而减小的趋势一致.

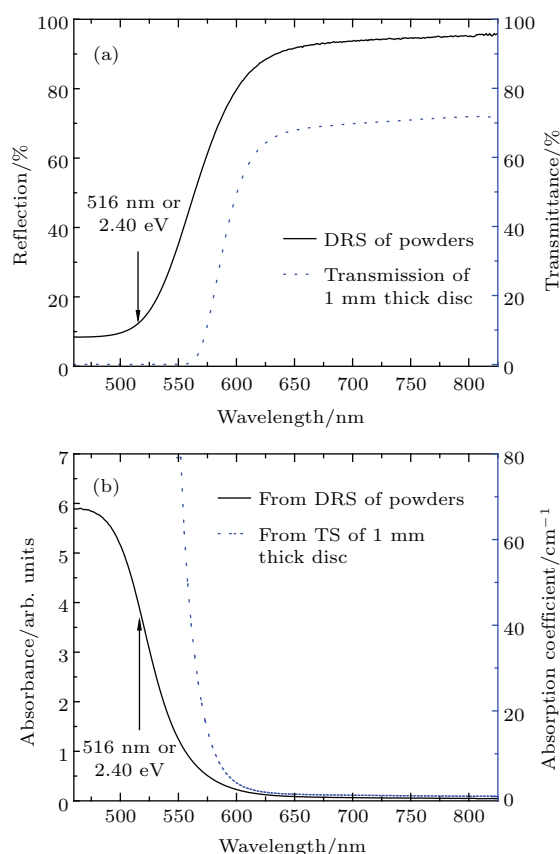


图 3 (a) As_2S_3 玻璃粉末的漫反射光谱 (DRS) 和 1 mm 厚 As_2S_3 玻璃片的透射光谱 (TS); (b) 由 (a) 中光谱计算获得的 As_2S_3 玻璃的吸收光谱

Fig. 3. (a) Diffuse reflectance spectrum of As_2S_3 glass powders, and transmission spectra (TS) of an As_2S_3 glass disc with a thickness of 1 mm; (b) absorption spectra of As_2S_3 glasses derived from corresponding data in (a).

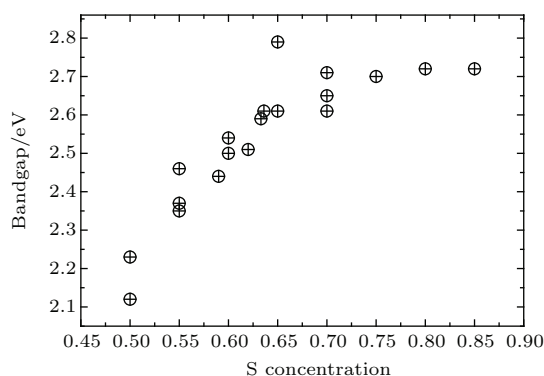


图4 Ge-As-S玻璃的光学带隙与S含量之间的关联

Fig. 4. Correlation between optical bandgap and sulfur concentration in Ge-As-S glasses.

4 结 论

化学计量配比的Ge-As-S玻璃具有以 $[\text{GeS}_4]$ 四面体和 $[\text{AsS}_3]$ 三角锥为骨架结构单元通过桥S原子相互交联形成的连续网络结构. 当S少量过量时, 结构中形成短S链, 当S显著过量时, 结构中出现 S_8 环; 当S少量不足时, 结构中形成 $\text{As}_4\text{S}_4/\text{As}_4\text{S}_3$ 分子; 当S显著不足时, 结构中出现大量As—As/Ge—Ge同极键. Ge-As-S玻璃的 d 随S含量的增加近似线性减小. 玻璃的组成元素在2—10 μm 波段的摩尔折射度分别为 $R_{\text{Ge}} = 9.83\text{—}10.42 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $R_{\text{As}} = 11.72\text{—}11.87 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $R_{\text{S}} = 7.78\text{—}7.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 且随波长增大而减小. n 与 d 和 R_i 之间存在较好的定量关系, 据此可在1%偏差内对 n 进行预测或调控. 玻璃合理的 E_g 可根据粉末样品的DRS确定, E_g 与玻璃的平均键能之间存在较好的关联, S含量较高的玻璃更倾向于具有较大的平均键能, 因此表现出较大的光学带隙.

感谢美国亚利桑那大学材料科学与工程系Pierre Lucas在玻璃结构分析和光学带隙确定方面的讨论.

参考文献

[1] Zhang X, Guimond Y, Bellec Y 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **326** 519
 [2] Lucas P, Riley M R, Boussard-Plédel C, Bureau B 2006 *Anal. Biochem.* **351** 1
 [3] Snopatin G E, Shiryaev V S, Plotnichenko V G, Dianov E M, Churbanov M F 2009 *Inorg. Mater.* **45** 1439
 [4] Eggleton B J, Luther-Davies B, Richardson K 2011 *Nat. Photonics* **5** 141

[5] Cha D H, Kim H, Hwang Y, Jeong J C, Kim J 2012 *Appl. Opt.* **51** 5649
 [6] Ma P, Choi D, Yu Y, Gai X, Yang Z, Debbarma S, Madden S, Luther-Davies B 2013 *Opt. Express* **21** 29927
 [7] Sanghera J, Gibson D 2014 *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications* (Oxford: Woodhead Publishing) p113
 [8] Petersen C R, Møller U, Kubat I, Zhou B, Dupont S, Ramsay J, Benson T, Sujecki S 2014 *Nat. Photonics* **8** 830
 [9] Qiao B J, Chen F F, Huang Y C, Dai S X, Nie Q H, Xu T F 2015 *Acta. Phys. Sin.* **64** 154216 (in Chinese) [乔北京, 陈飞飞, 黄益聪, 戴世勋, 聂秋华, 徐铁峰 2015 物理学报 **64** 154216]
 [10] Zhang B, Guo W, Yu Y, Zhai C, Qi S, Yang A, Li L, Yang Z, Wang R, Tang D 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1389
 [11] Stabl M, Tichy L 2004 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6** 781
 [12] Kincl M, Tichy L 2007 *Mater. Chem. Phys.* **103** 78
 [13] Yu Y, Zhang B, Gai X, Zhai C, Qi S, Guo W, Yang Z, Wang R, Choi D, Madden S, Luther-Davies B 2015 *Opt. Lett.* **40** 1081
 [14] Aitken B G, Ponader C W 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **256–257** 143
 [15] Musgraves J, Wachtel P, Gleason B, Richardson K 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **386** 61
 [16] Woollam J A, Johs B D, Herzinger C M, Hilfiker J N, Synowicki R A, Bungay C L 1999 *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **CR72** 3
 [17] Dantanarayana H, Abdel-Moneim N, Tang Z, Sojka L, Sujecki S, Furniss D, Seddon A, Kubat I, Bang O, Benson T 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1444
 [18] Brooker M H, Nielsen O F, Praestgaard E 1988 *J. Raman Spectrosc.* **19** 71
 [19] Lucovsky G, Nemanich R J, Solin S A, Keezer R C 1975 *Solid State Commun.* **17** 1567
 [20] Bertoluzza A, Fagnano C, Monti P, Semerano G 1978 *J. Non-Cryst. Solids* **29** 49
 [21] Lin F, Gulbiten O, Yang Z Y, Calvez L, Lucas P 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 045404
 [22] Ward A T 1968 *J. Phys. Chem. B* **72** 4133
 [23] Becucci M, Bini R, Castellucci E, Eckert B, Jodl H J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 2132
 [24] Ewen P, Sik M J, Owen A E 1980 *Solid State Commun.* **33** 1067
 [25] Christian B H, Gillespie R J, Sawyer J F 1981 *Inorg. Chem.* **20** 3410
 [26] Gan F X, Mao X L, Wang H, Yang P H 1984 *J. Chin. Ceram. Soc.* **12** 301 (in Chinese) [干福熹, 毛锡贇, 王豪, 杨佩红 1984 硅酸盐学报 **12** 301]
 [27] Cui M L 1987 *Glass Technology* (Beijing: Light Industry Press) p140 (in Chinese) [崔茂林 1987 玻璃工艺学 (北京: 轻工业出版社) 第140页]
 [28] Feltz A 1993 *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (Weinheim: VCH) p319
 [29] Elliott S R 1983 *Physics of Amorphous Materials* (London: Longman) p236
 [30] Street R A 1976 *Adv. Phys.* **25** 397

- [31] Munzar M, Tichy L 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1647
- [32] Xu Y, Yang G, Wang W, Zeng H, Zhang X, Chen G 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 902
- [33] Wang T, Gai X, Wei W, Wang R, Yang Z, Shen X, Madden S, Luther-Davies B 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1011
- [34] Torrent J, Barron V 2008 *Methods of Soil Analysis: Part 5-Mineralogical Methods* (Madison: Soil Science Society of America) p367
- [35] Karvaly B, Hevesi I 1971 *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **26** 245
- [36] Tanaka K 2014 *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications* (Oxford: Woodhead Publishing) p139

Tailoring structure and property of Ge-As-S chalcogenide glass*

Yang Yan¹⁾ Chen Yun-Xiang¹⁾ Liu Yong-Hua²⁾ Rui Yang¹⁾ Cao Feng-Yan¹⁾
 Yang An-Ping¹⁾ Zu Cheng-Kui²⁾ Yang Zhi-Yong^{1)†}

1) (Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

2) (China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

(Received 25 February 2016; revised manuscript received 5 April 2016)

Abstract

Chalcogenide glass has been considered to be a promising optical material for infrared (IR) transmission and non-linear optics because of its favorable physical properties such as wide IR transparent windows, high linear and nonlinear refractive indices, and tunable photosensitivity. In many optical designs and practical applications, the refractive index (n) and optical bandgap (E_g) are two important parameters. Aiming to evaluate the composition dependence of the n and E_g in Ge-As-S chalcogenide glasses, a series of glasses with different stoichiometric characteristics are synthesized in quartz tubes under vacuum by the melt quenching technique. The structure, n and E_g of the glass are investigated by Raman spectroscopy, ellipsometry, and diffused reflectance spectroscopy, respectively.

To eliminate thermal effects on the measured Raman spectra, the data are corrected by the Bose-Einstein thermal factor. Raman spectrum analyses indicate that Ge-As-S glass has a continuous network structure with interconnected $[\text{GeS}_4]$ tetrahedra and $[\text{AsS}_3]$ pyramids forming the backbone. When S amount is excess, S chains or S_8 rings emerge. When S amount is deficient, $\text{As}_4\text{S}_4/\text{As}_4\text{S}_3$ molecules are formed, and even a large number of As-As/Ge-Ge homopolar bonds appear in the structure. The n values at different wavelengths are obtained by fitting the ellipsometry data with the Sellmeier dispersion model. The values of molar refractivity (R_i) of Ge, As and S elements are evaluated by using the measured n and density (d) of the investigated glass. The optimal values of R_i at 2–10 μm for each element are $R_{\text{Ge}} = 9.83\text{--}10.42 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $R_{\text{As}} = 11.72\text{--}11.87 \text{ cm}^3/\text{mol}$, and $R_{\text{S}} = 7.78\text{--}7.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectively; and the values decrease with increasing wavelength. The n of Ge-As-S glass is well quantitatively correlated to the d and the R_i of constituent elements, so that its value can be predicted or tailored within 1% deviation. A method to determine reliable E_g of a glass is proposed based on diffuse reflectance spectrum (DRS) of glass powders. To determine E_g of a glass, the absorption coefficient (α) is required to be as low as $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. For a 1-mm-thick bulk glass, the detection limit of a spectrophotometer is typically $\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$. To obtain a reasonable E_g , the sample thickness used for the measurement must be less than 10 μm . Such a thin glass sample is difficult to prepare. In comparison, DRS of glass powders measured using a spectrophotometer is able to provide valid absorption data in a 10^4 cm^{-1} range required for E_g determination. In this proposed method, the Kubelka-Munk function $F(R)$, which is proportional to α of the glass, is calculated from the measured DRS on the glass powders. The $F(R)$ is calibrated by using the DRS of a glass (e.g. As_2S_3) with a known E_g . Using the same $F(R)$ absorbance value, E_g of the Ge-As-S glass is determined based on DRS of powders measured under the same condition. The E_g of Ge-As-S glass is broadly correlated to the average bond energy of the glass. The glass containing more S atoms tends to show a higher average bond energy, and therefore exhibits a larger E_g .

Keywords: optical materials, chalcogenide glasses, Raman spectroscopy, refractive index

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Ly

DOI: 10.7498/aps.65.127801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61205207, 61405080, 61575086) and the Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Jiangsu Province (Grant No. 201410320016Z).

† Corresponding author. E-mail: yangzhiyong@jsnu.edu.cn