

玻璃中 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) 胶体的 激子光谱*

雷为国 印保忠 黄熙怀

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1986 年 2 月 4 日收到

提 要

一个物质未必具有大晶体一样的周期结构,但只要形成了似晶体的集团,也可以显示出晶体一样的基本光吸收. 本工作研究了含 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) 胶体的玻璃制备和光吸收性质. 实验结果表明玻璃中达到一定大小的 CuCl , $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 和 CuBr 胶体粒子也可显示出与相应大块晶体相同的激子吸收光谱,玻璃具有和相应晶体相同的紫外吸收限.

一、引 言

一个物质未必具有大晶体一样的周期结构,但只要形成了似晶体的集团,也可以显示出晶体一样的基本光吸收^[1]. 六十年代初,本文作者之一^[2]按此观点分析了铜红、硒红和铋红玻璃的着色机理,指出引起此类玻璃着色的原因是分散在玻璃中的半导体 Cu_2O , CdSe 和 Sb_2S_3 胶体粒子对光的吸收,而不是胶体对光的散射. 为了有别于传统的胶体着色观点,他称此类玻璃的着色为“半导体着色”. 基于这种认识,采用把一些适宜的半导体化合物溶于玻璃中,并通过热处理使其集聚到胶体大小的办法,曾创造出两类新型的近红外滤光玻璃. 目前,关于玻璃半导体着色的观点已得到许多实验事实的证实,如玻璃的吸收限只决定于加入其中的半导体化合物种类而与粒子大小无关;玻璃吸收限及吸收限随环境温度的变化数值均与相应的半导体晶体数值相近;玻璃具有与半导体晶体相似的荧光和激发光谱,以及对激光具有开关作用等^[3]. 用高分辨透射电子显微镜也直接观察到了硒红玻璃中六角 CdSe 胶体的存在^[4]. 目前,这一观点已为国内外学者所接受^[5].

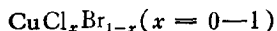
本文中研究了含 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) 胶体的玻璃的制备和光吸收性质,应用分光光度计和光声光谱测定了玻璃经不同热处理后的光吸收变化. 实验结果表明,这些玻璃具有和 CuCl , CuBr 晶体相同的吸收限和激子光谱.

二、实 验

为了制得含 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) 胶体的玻璃并研究其紫外吸收性能,我们选择了

* 中国科学院科学基金资助的课题.

可分相、透紫外性能好的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃作为基础玻璃。形成



胶体所需要的 Cu^{+} , Cl^- , Br^- 离子不由 CuCl 和 CuBr 而由 CuO , NaCl , NaBr 引入。原料选用高纯石英砂, 试剂级 CuO , 其它组份 (Na_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , NaCl 和 NaBr) 均选用化学纯原料引入。玻璃在硅碳棒电炉中于 1400°C 左右熔制, 采用刚玉坩埚。熔制时须保持还原气氛, 以使铜处于低价态 (+1 价)。玻璃熔体在钢板上冷却成型后于 $480-520^\circ\text{C}$ 保温 45 min 退火后随炉冷却。

样品热处理在马弗电炉中进行, 升温速率 ($3-5^\circ\text{C}/\text{min}$) 和保温时间、温度均由 PS-962 温度程序控制仪 (可准确到 $\pm 1^\circ\text{C}$) 自动控制, 保温结束后样品随炉冷却, 降温速率约 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。玻璃热处理分相时, 由于化学势的差异, 其中 Cu^{+} , Cl^- , 和 Br^- 离子被富集到粘度低、溶解度大的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相内, 从而提高了 Cu^{+} , Cl^- 和 Br^- 离子的相对浓度, 促进 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x} (x = 0-1)$ 胶体的形成。

用 UV-5270 型和 SV-50A 型分光光度计测定了室温下经不同热处理样品的光吸收性, 样品经抛光, 厚度为 2 mm。光声光谱在 edt Research OAS 400 Optoacoustic Spectrometer 上测定, 样品为粉末。

三、实验结果和讨论

图 1—3 分别给出室温下经不同热处理, 含 CuCl , $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 和 CuBr 玻璃的紫外吸收光谱; 图 4 所示为 CuCl 和 CuBr 晶体在 4K 温度下的激子吸收光谱^[6]; 图 5 为室温下经不同热处理、含 CuCl 玻璃的光声光谱。

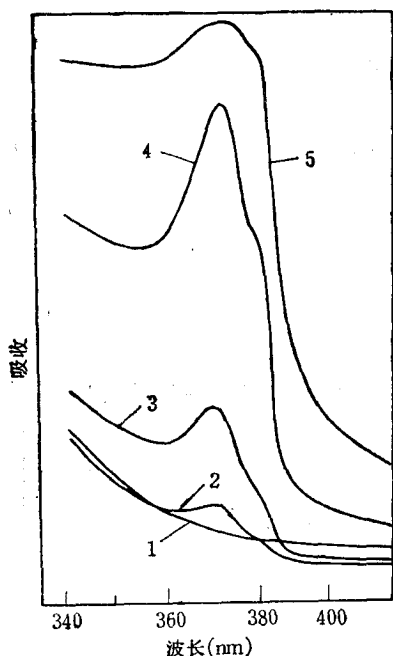


图 1 含 CuCl 胶体的玻璃的激子光谱 (281K)
热处理: 1 未经热处理; 2 $580^\circ\text{C}/2\text{h}$;
3 $580^\circ\text{C}/2\text{h}-410^\circ\text{C}/30\text{min}$;
4 $620^\circ\text{C}/2\text{h}-410^\circ\text{C}/30\text{min}$

从图 1—3 可以看出, 热处理前玻璃具有高的紫外透过率, 无吸收峰出现 (图 1)。随热处理温度的提高, 玻璃紫外吸收限逐渐向长波方向移动, 并最后达到与 CuCl , CuBr 和 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 晶体相近的数值, 而更进一步地提高热处理温度或延长处理时间对吸收曲线的形状、位置没有影响 (经 $640^\circ\text{C}/2\text{h}$ 热处理样品的吸收曲线与 $620^\circ\text{C}/2\text{h}$ 处理样品的吸收曲线重合, 未标出)。从图 5 中的光声光谱也可看出同样的变化规律。

图 1—3 中的吸收曲线亦清楚地表明, 玻璃紫外吸收限向长波方向移动的同时, 吸收峰的位置也向长波方向移动且峰的强度增加。

显然, 玻璃紫外光吸收性的变化与 CuCl , CuBr 和 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 胶体的成核、长大有关。

玻璃在热处理前不出现吸收峰, 紫外吸收限位于短波长处是因为此时在玻璃中无 CuCl 胶体

位于短波长处是因为此时在玻璃中无 CuCl 胶体

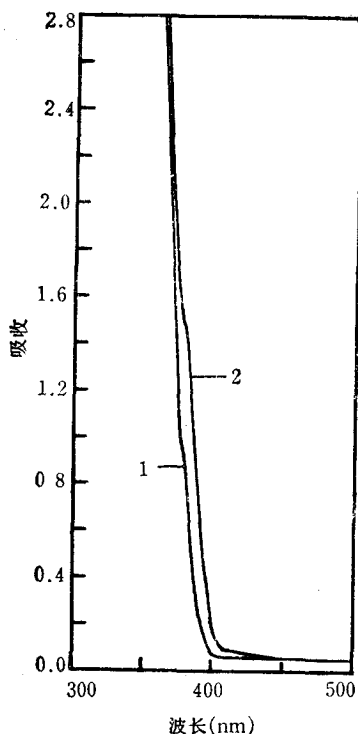


图2 含 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 胶体的玻璃的激子光谱 (286.5K)
热处理: 1 未经热处理; 2 620°C/2h

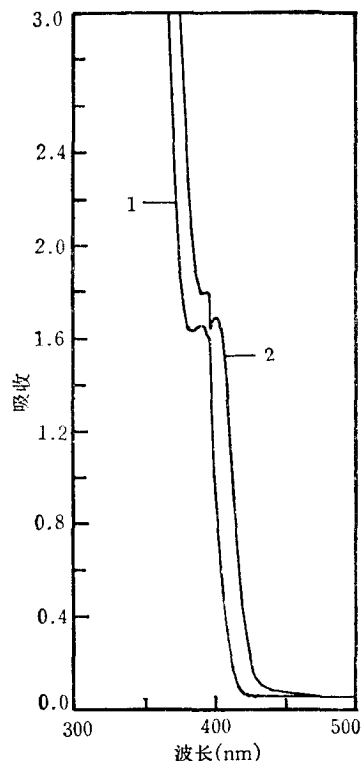


图3 含 CuBr 胶体的玻璃的激子光谱 (286.5K)
热处理: 1 560°C/2h; 2 640°C/2h

形成,或胶体尺寸很小。而热处理后吸收限达固定值,并且吸收限与相应晶体相近,则表明此时析出的胶体尺寸已达到能显示出大块晶体光吸收的大小。此后,如果继续升高热处理温度或延长时间使胶体进一步长大并不会改变玻璃的紫外光吸收性质,但胶体尺寸太大时有使玻璃产生乳光的危险。在达到晶体本征吸收前所表现出的光吸收变化是由于胶体大小所引起的,此时胶体尺寸还不足以大到能显示出晶体的光吸收性。按其他作者的研究结果,热处理温度升高或时间延长,析出的胶体(微晶)平均尺寸增大^[5-7]。

晶体 CuCl , CuBr 的激子光谱已有许多详细的研究报道^[8-14]。按文献[8]中数据,在 4K 和室温温度范围内, CuCl 的 $z_{1,2}$ 和 z_3 激子吸收峰随温度变化的平均系数为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C}$, CuBr 为 $1.3 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{C}$ 。在 4K 下, CuCl 的 $z_{1,2}$ 和 z_3 峰位置分别在 $3760 \text{ \AA}$ 和 $3837.3 \text{ \AA}$ (见图 4)。含 CuCl 玻璃的室温 $3730 \text{ \AA}$ 吸收峰可归结为 $z_{1,2}$ 激子吸收峰(根据计算, 281K 下 CuCl 晶体的 $z_{1,2}$ 峰应位于 $3715.8 \text{ \AA}$)；而吸收光谱中 $3817 \text{ \AA}$ 附近出现的吸收阶梯可归结为 z_3 激子吸收峰(见图 1, 玻璃吸收峰的位置按曲线 5 确定)。考虑到测量和计算引起的误差,实验值和计算值符合得很好。

在 4K 下, CuBr 有 4 个激子吸收峰 $z_{1,2}$, z_3 和 W_1 , W_2 。其中 $z_{1,2}$ 是强吸收峰,位于 $4159.4 \text{ \AA}$; z_3 是一弱峰,位于 $3960.1 \text{ \AA}$; W_1 和 W_2 是由于 CuBr 本身结构转变(闪锌矿结构 $\rightarrow$ 纤锌矿结构)而引起的 $z_{1,2}$ 峰分裂产生的,仅仅以弱的吸收阶梯出现(见图 4)。比较

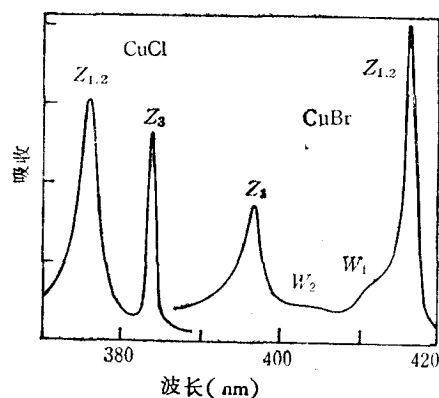


图 4 CuCl, CuBr 晶体的激子光谱 (4K)

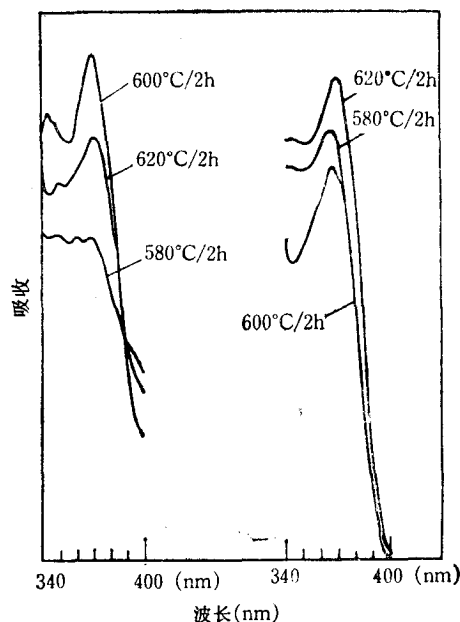
图 5 含 CuCl 胶体的玻璃的光声光谱 (296K)
热处理条件如图中曲线上所标出的数据

图 4 和图 3, 含 CuBr 玻璃的 $4010 \text{ \AA}$ 室温吸收峰可认为是 $z_{1.2}$ 激子吸收峰(按计算, 286.5 K 下 $\text{CuBr}z_{1.2}$ 激子吸收峰应出现在 $4109 \text{ \AA}$ 波长处);另一吸收峰 $3960 \text{ \AA}$ 可认为是 z_3 吸收峰,但此峰不对称,可能有若干个吸收机构(如 W_1, W_2, z_3) 对其作出贡献。此外,未经热处理的含 CuBr 玻璃出现吸收峰,说明在玻璃退火过程中就有 CuBr 胶体形成。

在图 2 中我们只能看出吸收阶梯,这些吸收阶梯恰好出现在 CuCl 和 CuBr 晶体激子吸收峰之间,而 CuCl 和 CuBr 两者可形成固溶体,因此可以认为这些吸收阶梯的出现是由于胶体 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 对光的吸收产生的。

四、结 论

1. 在可分相的基础玻璃中制得了 CuCl, CuBr 和 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 胶体。
2. 玻璃中达到一定大小的 CuCl, CuBr 和 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ 胶体粒子也可显示出与相应大块晶体相同的激子光谱。玻璃具有与相应晶体相同的紫外吸收限。

本所殷庆瑞、陈幼新和张玉峰同志分别为本工作测定了光声光谱和吸收光谱,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. Ф. 约飞, 半导体物理学, 科学出版社, (1958), 173页。
- [2] 黄熙怀, 硅酸盐学报, 1(2)(1962), 98。
- [3] 雷为国、印保忠、黄熙怀, Bi_2S_3 胶体在玻璃中的形成和光吸收性, 待发表。
- [4] 温树林、冯景伟, *J. Mat. Sci. Lett.*, 4(1985), 568。
- [5] J. A. Williams, G. E. Rindone and H. A. McKinstry *J. Am. Ceram. Sci.*, 64 (1981), 702; 709。

- [6] A. A. Ahmed & G. M. Asham, *Class Technol.*, 22(1981), 24.
- [7] 印保忠、沈菊云, 光学学报, 3(1983), 832.
- [8] M. Cardona, *Phys. Rev.*, 129(1963), 69.
- [9] K. S. Song, *J. Phys.*, 28(1967), 195.
- [10] T. Koda, D. W. Langer, *Phys. Rev. Lett.*, 20(1968), 50.
- [11] O. Akimoto, H. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.*, 20 (1968), 916.
- [12] M. Certier, C. Wecker and S. Nikitine, *Phys. Chem. Solids*, 3(1969), 2135.
- [13] T. Koda, T. Mitani and T. Murahashi, *Phys. Rev. Lett.*, 25(1970), 1495.
- [14] S. Sokoda *et al.*, *Phys. Chem. Solids*, 32(1971), 1365.

EXCITON SPECTRUM OF COLLOIDAL $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) IN GLASSES

LEI WEI-GUO YIN BAO-ZHONG HUNG XI-HAI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Clusters, which do must not have the same periodic structure as the corresponding large crystal, can also show an optical absorption similar to the crystal. In the present article, we report the results about the preparation and optical absorption properties of glasses containing $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x=0-1$) colloids. Experimental results indicate that colloidal CuCl , $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ and CuBr in glasses with definite size can also show exciton absorption peaks similar to the corresponding large crystals, and that glasses have the same violet absorption edges as the crystals.