

Ga 对新型远红外 Te 基硫系玻璃光学性能的影响*

聂秋华 王国祥[†] 王训四 徐铁峰 戴世勋 沈 祥

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2009 年 12 月 23 日收到; 2010 年 3 月 14 日收到修改稿)

用传统熔融淬冷法制备了新型远红外 Te 基硫系玻璃 $(100-x)(\text{GeTe}_4)_x\text{Ga}$ ($x=0, 5, 10 \text{ mol}\%$). 利用差热分析(DTA)、可见/近红外吸收光谱、红外透射光谱等技术, 在 GeTe_4 玻璃的基础上, 通过引入较高配位金属 Ga, 研究其对玻璃组成、结构和性能的影响, 利用经典的 Tauc 方程计算了样品光学带隙允许的直接跃迁、允许的间接跃迁及 Urbach 能量. 分析结果表明: 在 GeTe_4 玻璃中引入 Te—Ga 键, 减少 Te 的金属性, 提高了 Te 玻璃的形成能力. 当 Ga 的含量为 10 mol% 时, 玻璃热稳定性最好. 随着 Ga 含量的加入, 玻璃的红外透过性能得到提高, 红外截止波长达到 20 μm ; 利用金属标准和平均键能等相关理论, 讨论了玻璃光学带隙与组分变化的关系, 结果表明光学带隙按照特定函数关系递减.

关键词: 光学材料, 硫系玻璃, 光学带隙, 红外光谱

PACC: 6140D, 6780G, 7820P

1. 引 言

随着外太空生命探测、生物传感等远红外技术日益兴起, 越来越需要发展新型远红外光学材料. 由于硫系玻璃红外光纤具有较低的本征损耗, 宽红外透明, 其化学稳定性、力学性能等较好, 因而在热成像、远距离传感、放大器和激光器以及军事领域有着广泛的应用^[1]. 硫系玻璃通常是指由元素周期表第 VI 族元素 S, Se, Te 或其化合物形成的玻璃态材料. S 基玻璃是由最轻的硫元素构成玻璃, 其红外截止带在 10 μm 左右. Se 基玻璃能将截止带红移至 14 μm , 所以目前最适合远红外太空和光谱指纹探测应用的就是新型的采用硫族中最重元素 Te 为主要基质组分的新型 Te 基硫系玻璃材料. 但是 Te 不能单独形成玻璃且 Te 基硫系玻璃转化点低、抗热稳定差, 机械强度低, 这些缺陷长期以来限制了 Te 基玻璃的开发.

Yan 等^[2]研究了 $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ ($x=15, 20, 30$) 组分硫系玻璃, 结果表明 GeTe_4 玻璃的转变温度 (161 $^\circ\text{C}$) 最高, ΔT 最大, 抗析晶能力最强. Ziani 等^[3]在 GeTe_4 玻璃中引入绿色环保无公害性的 Sb,

将玻璃的 T_g 提高到了 200 $^\circ\text{C}$ 以上. Maurugeon 等^[4]在 GeTe_4 玻璃中引入 Se 制备了红外光纤, 可以探测 CO_2 分子在 16 μm 处引起的光谱吸收峰但是 Se 原子限制了其在远红外波段的应用. 目前国内外对新一代机械强度较高, 抗热稳定性好的新型 Te 基硫系玻璃材料研究缺乏.

本文以较高配位金属 Ga 对 GeTe_4 玻璃改良为基础, 对 $(100-x)(\text{GeTe}_4)_x\text{Ga}$ ($x=0, 5, 10 \text{ mol}\%$) 玻璃系统进行组分探索和热学、光学性能研究, 对硫系玻璃中较高配位的金属 Ga 含量进行控制, 测试了该玻璃体系中的稳定性, 吸收光谱, 红外透过光谱等, 分析讨论了光学带隙与含量的变化关系, 发现了该类玻璃系统光学带隙和长红外截止波长与玻璃组分之间的依赖性关系.

2. 实 验

实验制备了玻璃样品组分为 $(100-x)(\text{GeTe}_4)_x\text{Ga}$ ($x=0, 5, 10$ 摩尔分数), 依次标记为 G0, G1, G2. 选用纯度为 5N 的 Ge, Ga, Te 为原料, 封装用的石英玻璃管首先用去离子水冲洗, 然后用王水浸泡 3—4 h, 再用去离子水漂洗 5 遍, 然后在

* 国家自然科学基金(批准号:60878042, 60908032, 60978058), 浙江省教育厅科研计划(批准号:20070964), 中国博士后基金(批准号:20080430204)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wodehaiyang88@yahoo.cn

200 °C 的干燥箱中干燥 5 h, 将原料按所用的化学配比, 用分析天平在手套箱中各精确称量 8 g, 将高纯度原料置于预处理过的石英管内, 抽真空至 10^{-3} Pa, 用氢氧焰熔封放入特制摇摆炉中, 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. 打破石英玻璃管即得所需玻璃样品. 将所制备的玻璃样品切割成薄片, 双面抛光后进行性能测试.

所有光学测试均在室温下进行. 用排水失重法测玻璃密度; 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 $4^\circ/\text{min}$; 采用型号为 CRY-2 的差热仪测试玻璃的热稳定性, 测定温度为 100—650 °C, 升温速度为 $10^\circ/\text{min}$, 样品质量为 15 mg; 采用日立 S-3400N 型扫描电子显微镜测试玻璃样品表面的形貌; 采用 PerKin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度仪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.

3. 结果与讨论

3.1. 玻璃的成玻性能

图 1 为样品的 X 射线衍射粉末图谱, 由图可见这些玻璃样品都表现出典型的非晶态物质晕圈图案, 预示着该玻璃体系的成玻性能相对较好, 成玻范围也比较宽. 随着 Ga 含量的增加, 在 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, 这说明较高配位金属元素 Ga 含量的增加对样品的成玻性没有明显影响. 考虑到在玻璃基质中有可能出现分相或存在微尺寸或少量晶体颗粒, 故进一步从结构上确定玻璃是否非晶态, 采用 SEM 分析了玻璃样品表面的结构组成, 观察其是否存在晶体颗粒, 试验结果如图 2 所示. SEM 测试图中未看到明显的晶核或晶相出现, 证明了玻璃样品均保持了良好的非晶态特性.

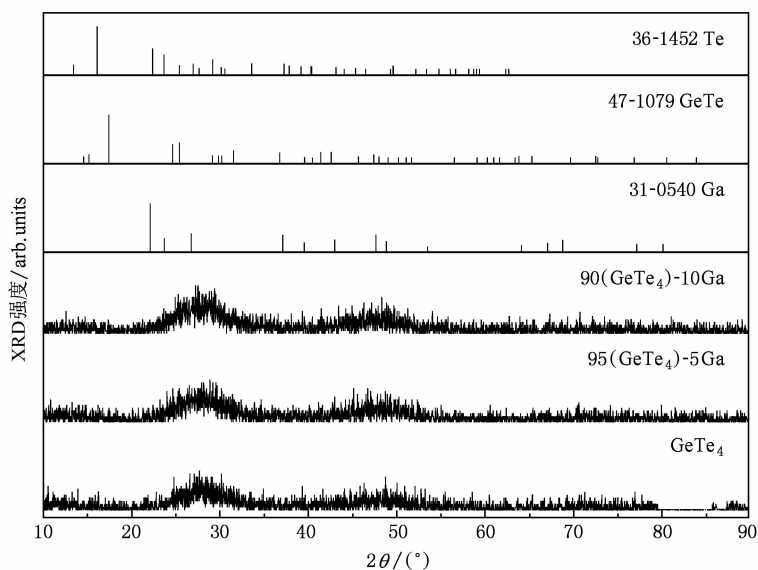


图 1 玻璃样品的 XRD 衍射图

3.2. 玻璃的物理性质

随着 Ga 含量的增加, 玻璃的密度减小, 折射率则有所增加. 玻璃的密度和折射率在表 1 中列出, 可以发现, 玻璃的密度从 6.724 g/cm^3 变化到了 5.532 g/cm^3 , 这是因为玻璃的密度是由平均摩

尔质量和原子填充效率决定^[5]. Ga 的相对原子质量比 Ge, Te 小很多, 玻璃组分的平均摩尔质量随着 Ga 含量的增多, 而逐渐减小. 另一方面, Ga 的引入, 打开了 $[\text{Ge-Te}_4]$ 等玻璃网络体, 降低了玻璃结构的堆积密度, 使玻璃网络结构变得疏松, 原子填充效率降低, 从而会引起了平均摩尔体积的增

加. 因此, 玻璃的密度会随着 Ga 含量的增多而逐渐减小. 根据克拉默斯-克勒尼希关系^[6]所得, 玻璃的折射率逐渐增加, 这是因为 Ga 原子的原子半

径比 Ge 大, Ga^{3+} 极化率比 Ge^{4+} 高. 随着 Ga 含量的增多, 高极化率的 Ga^{3+} 离子对玻璃的折射率的变化产生了影响.

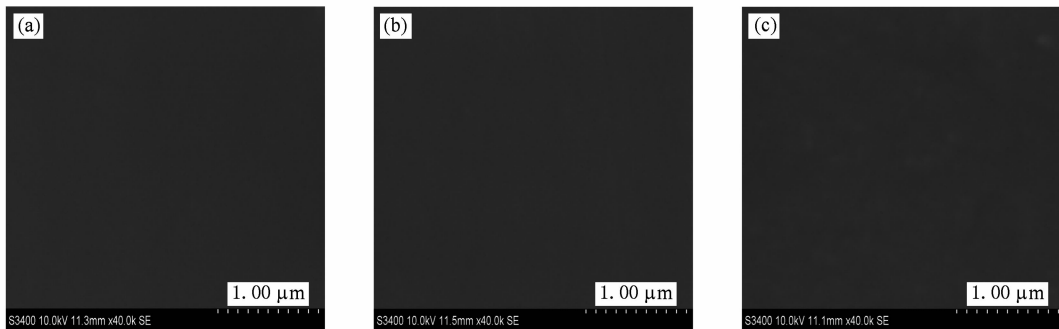


图2 玻璃样品的 SEM 照片 (a) GeTe_4 ; (b) $95(\text{GeTe}_4)-5\text{Ga}$; (c) $90(\text{GeTe}_4)-10\text{Ga}$

表1 玻璃样品的物理性质

样品编号	玻璃组分	d/cm	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	n
G0	GeTe_4	0.15	6.724	3.23
G1	$95(\text{GeTe}_4)-5\text{Ga}$	0.18	6.002	3.47
G2	$90(\text{GeTe}_4)-10\text{Ga}$	0.28	5.532	3.78

3.3. 玻璃的稳定性

图3为 $(100-x)\text{GeTe}_4-x\text{Ga}$ 样品的 DTA 曲线, 表2为测得的 T_g , T_x 以及 ΔT 数值. 玻璃的稳定性常常是由 ΔT 决定, $\Delta T = T_x - T_g$ 其中 T_x 为玻璃析晶温度, T_g 为玻璃转变温度. ΔT 越大, 玻璃的热稳定性越好, 一般而言, $\Delta T > 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 玻璃的稳定性较好. 从表2中可以看出 $90\text{GeTe}_4-10\text{Ga}$ 玻璃的析晶温度为 $290\text{ }^\circ\text{C}$, 转变温度为 $171\text{ }^\circ\text{C}$, ΔT 为 $119\text{ }^\circ\text{C}$, 说明该玻璃抗析晶能力最强, 具有最好的稳定性. 随着 Ga 含量的增加, 玻璃的 T_g , T_x 出现了单调增加的变化趋势. 在 GeTe_4 玻璃基础上引入 +3 价但较高配位的金属 Ga, 打开 $[\text{Ge}-\text{Te}_4]$ 等玻璃网络体, 有利于形成玻璃网络结构中局域电子场, 即三配位 Ga 原子会与 Te 的孤对电子因外层电子共享而形成配位键, 进而减少非定域金属键的形成, 提高 Te 玻璃的抗析晶性^[7].

表2 玻璃转变温度(T_g)、析晶开始温度(T_x)及差值 $\Delta T = T_x - T_g$

样品编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
G0	132	220	88
G1	154	260	106
G2	171	290	119

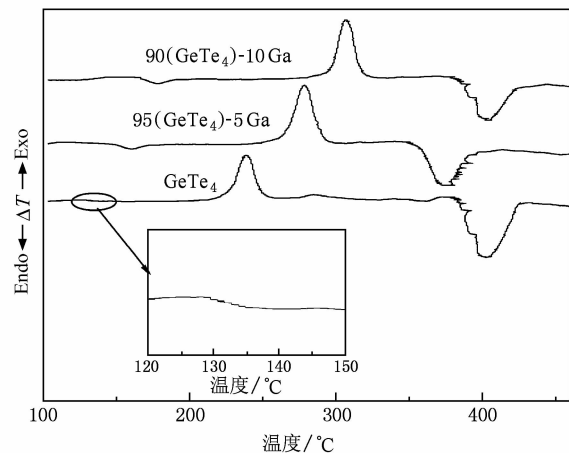


图3 玻璃样品的 DTA 曲线

3.4. 可见、近红外吸收光谱和光学带隙分析

图4为样品的吸收光谱和透过谱. 该玻璃系统的短波截止边位于 $1600-1800\text{ nm}$. 随 Ga 含量的增加, 玻璃的短波吸收限向长波方向移动. 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能量吸收. 材料在吸收过程中, 不仅仅发生带间跃迁, 还有小于能隙的激子吸收, 杂质吸收等, 由吸收光谱吸收边的位置来确定样品的光学带隙. 光学带隙是导带的

最低点和价带的最高点间的能量之差,导带的最低点称为导带边,价带的最高点称为价带边.

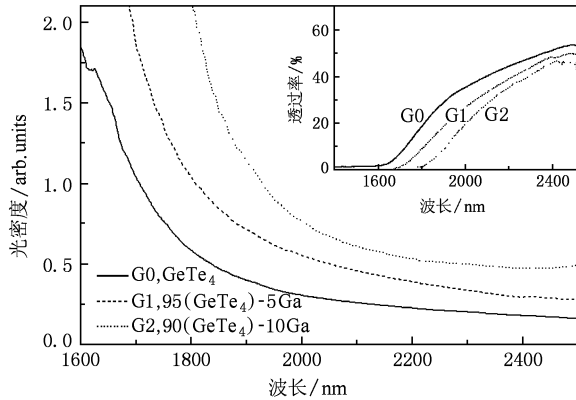


图 4 Ge-Ga-Te 玻璃的吸收光谱(插图为透过谱)

Tauc 和 Menth 给出了吸收系数 $\alpha(\omega)$ 作为光子能量 $h\omega$ 的函数关系式^[8]

$$\alpha(\omega) \cdot h\omega = B(h\omega - E_{opt})^m, \quad (1)$$

其中, $\alpha = 2.303A/d$ (A 为光密度, d 为样品厚度如表 1 所示), h 是 Plank 常数, ω 是入射光角频率, E_{opt} 是带隙, m 是由电子跃迁是否被允许和截止决定的系数, 对于无定形材料, $m = 1/2$, 或 2 分别对应允许直接跃迁和间接允许跃迁. B 是与带尾相关的常数为

$$B = \frac{(4\pi/c)\sigma_0}{n_0\Delta E}, \quad (2)$$

σ_0 是绝对零度下的电导率, ΔE 是局域态禁带尾部的宽度.

图 5, 图 6 分别给出了玻璃样品的间接跃迁和直接跃迁. 在图 5, 图 6 中可以通过延长曲线的线性部分到 X 轴 ($h\omega$) 的交点直接得到 E_{opt} 的值, 从左上角插图中可以看出, 玻璃的光学带隙随 Ga 含量增加而按照特定函数关系逐渐降低.

非晶态材料吸收边的吸收系数对光子能量成指数增长, 可表示为^[9]

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp(h\omega/\Delta E), \quad (3)$$

式中, α_0 是常数; ΔE 是 Urbach 能量, 代表局域态禁带尾部的宽度. 由于 α_0 和 ΔE 不能直接从吸收谱中表示出来, 于是将 $E_0 = -\Delta E \ln\alpha_0$ 代入(3)式, 得

$$\ln\alpha = (1/\Delta E)(h\omega - E_0). \quad (4)$$

图 7 为 $\ln(\alpha)$ 对光子能量的曲线, 对其进行线性拟合, 与 X 轴 ($h\omega$) 的交点直接得到 E_0 的值, 计算出曲线的斜率就可以得到 Urbach 能量值(表 3 中). 从图 7 中的插图可以看出, 该玻璃体系的 Urbach 能量很小, 随着 Ga 含量的增加, Urbach 能量值降低,

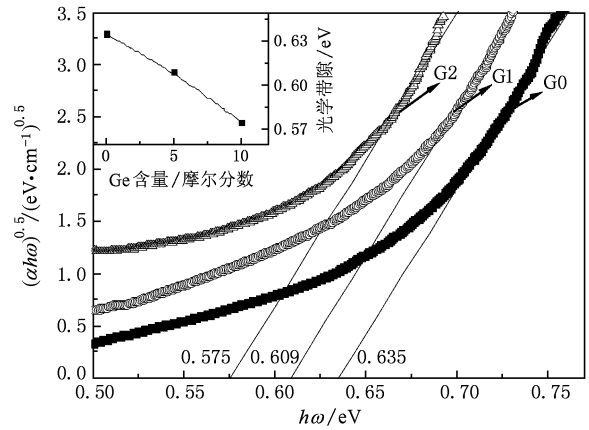


图 5 玻璃样品 $(\alpha h\omega)^{1/2}$ 和 $h\omega$ 的关系(插图为间接带隙 E_{opt} 与 Ga 含量的关系)

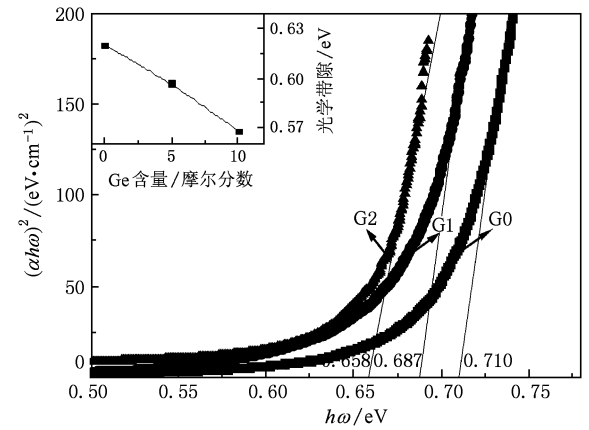


图 6 玻璃样品 $(\alpha h\omega)^2$ 和 $h\omega$ 的关系(插图为直接带隙 E_{opt} 与 Ga 含量的关系)

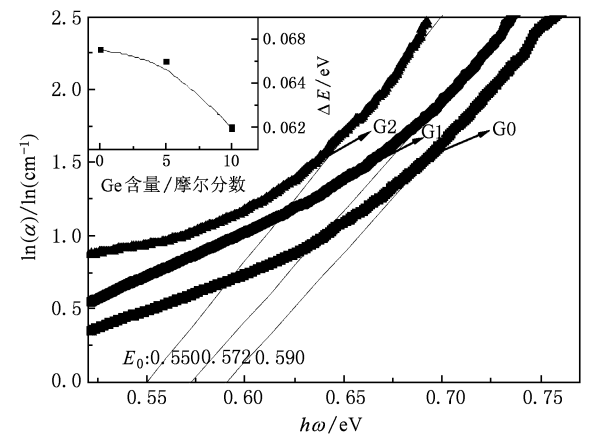


图 7 样品 $\ln(\alpha)$ 和 $h\omega$ 的关系曲线(插图为 Urbach 能量与 Ga 含量的关系)

表明玻璃的带破裂和缺陷形成的趋势越小^[10,11].

3.5. 金属标准和能量带隙

在光学材料中由 n 条能级相同的原子轨道组成能量几乎连续的 n 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^[12] 指出硫系玻璃能隙和摩尔折射度关系如下:

$$E_g = 20(1 - R_m/V_m)^2, \quad (5)$$

由洛伦兹-洛伦茨 (Lorentz-Lorenz) 公式, 可以得到

$$1 - ((n^2 - 1)/(n^2 + 2)) = (E_g/20)^{1/2}, \quad (6)$$

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能隙计算得到^[13]. 表达式如下:

$$M = 1 - R_m/V_m, \quad (7)$$

$$R_m = ((n^2 - 1)/(n^2 + 2))V_m, \quad (8)$$

$$V_m = (\sum_i Q_i)/\rho. \quad (9)$$

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). 当 $R_m/V_m < 1$ 和 $R_m/V_m > 1$ 分别表示非金属和金属. 表 3 列出了各光学参数计算结果. 从表 3 中可以看出, 随着 Ga 的含量增加, R_m/V_m 增大, 金属标准值减小, 能量带隙减小. 这是因为折射率的增大, 玻璃的金属标准值降低. 较小的金属标准值意味着价带和导带的宽度变大, 导致带隙的减小, 玻璃的金属化趋势增大, 所以光学带隙随着 Ga 的增加而减小.

表 3 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	$E_{\text{opt-dir}}/\text{eV}$	$E_{\text{opt-indir}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
G0	17.4	13.2	0.24	1.15	0.710	0.635	0.066
G1	19.1	15.0	0.21	0.88	0.687	0.609	0.071
G2	20.3	16.6	0.18	0.65	0.658	0.575	0.072

能量带隙和光学带隙中总的趋势是相同的, 它们随着 Ga 含量的增多而逐渐减少. 这是因为在均匀介质中, 光学带隙是能量带隙的其中一种表现形式, 它与玻璃基质中价带至导带的电子跃迁有关. 影响光学带隙值大小的主要是玻璃基质中原子之间的键强. Ga 的原子半径比 Ge 的原子半径大, 所以 Ga—Ga 键的键能比 Ge—Ge 键能小, 随着 Ga 的引入, 玻璃的平均键能降低. 另一方面, 由于 Ga 的引入, 玻璃基质中的原子与原子之间的间距增大, 玻璃的连通度减小, 导带和价带之间的距离将会缩小, 玻璃的光学带隙随之减小^[14].

3.6. 红外透过光谱分析

硫系玻璃作为红外光学材料, 其红外透过率、红外截止波长是决定硫系玻璃红外性能的两个重要指标.

图 8 为 $(100 - x)(\text{GeTe}_4) - x\text{Ga}$ ($x = 0, 5, 10 \text{ mol}\%$) 玻璃红外透过光谱曲线, 宽红外透过范围从 1.7—25 μm . GeTe_4 玻璃有最大的透过率达到 60%. 这是由于该玻璃的折射率 (3.23) 最小, 受菲涅耳损耗影响最小. 从图中可知, 随 Ga 含量的增加, 玻璃样品在 20 μm 处出现红外截止边, 这是由 Ge—Te 键多声子吸收引起的. 该玻璃体系在 20—

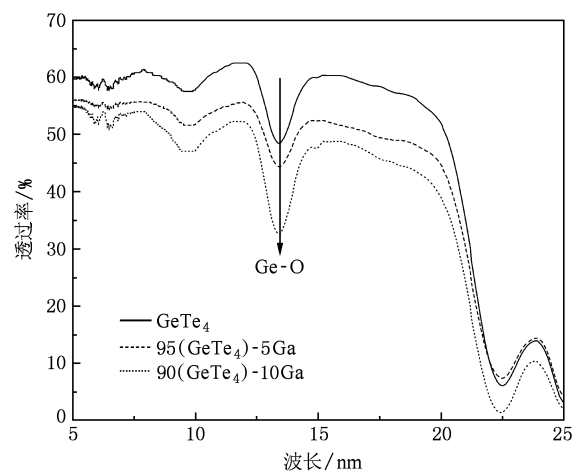


图 8 Ge-Ga-Te 玻璃的红外透过光谱

25 μm 之间的透过率突然下降是由于多声子吸收造成的, 即当高能声子较弱地与横向光学模耦合时, 就衰变为相当于振动基模的两个或者更多个低能声子. 光谱中, 该系统玻璃含有较多的杂质吸收带, 导致玻璃样品的吸收曲线在 7—10 μm 之间都有一个很宽的氧化杂质吸收带, 影响此处的实际透过率; 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一 O—集团的伸缩振动引起的 (如 Te—O, Ga—O). 13 μm 处的吸

收峰是 Ge—O 键的振动产生的杂质吸收峰,由此可知,影响硫系玻璃透红外性能的因素有很多,必须严格控制实验的每个步骤.实验表明,在原料整体蒸馏纯化工艺下制备的 Te 基硫系玻璃的红外透过性能会有明显的提高.

4. 结 论

制备了组分不同比例的 $(100 - x)(\text{GeTe}_4)_x\text{Ga}$ 玻璃系统,通过 DTA 分析后,研究表明该玻璃系统随着 Ga 的引入和含量的增加,玻璃的转变温度得

到提高,抗析晶性增强.通过对玻璃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 Ga 含量的增加,玻璃密度随之减小,折射率随之增大,吸收边向长波方向移动;此外,通过金属标准和平均键能分析,Ga 的引入降低了玻璃的光学带隙.通过傅里叶红外光谱仪分析,该玻璃系统有着宽红外透过范围,红外截止波长都超过 20 μm .通过玻璃的光学性质研究,促进了长红外透过且抗稳定性好的新型红外材料的发展,也为新型远红外光纤、光波导介质和光学传感器件等应用领域提供了重要的参考.

-
- [1] Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Shen X, Zhang J J, Hu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1479 (in Chinese) [戴世勋、徐铁峰、聂秋华、沈祥、张军杰、胡丽丽 2006 物理学报 **55** 1479]
- [2] Yan F, Zhu T J, Zhao X B, Dong S R 2007 *J. Univ. Sci. Technol. B* **14** 64
- [3] Ziani N, Belhadji M, Heireche L, Bouchaour Z, Belbachir M 2005 *J. Phys. B* **358** 132
- [4] Maurugeon S, Bureau B, Boussard-Pledel C, Faber A J, Zhang X H, Geliesen W, Lucas J 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 2074
- [5] Chung S, Kim H C, Lee S 2009 *Solid State Commun.* **149** 1739
- [6] Anedda A, Carbonaro C M, Serpi A, Chiodini N, Paleari A, Scotti R, Spinolo G, Pruneri V 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **280** 287
- [7] Danto S, Houizot P, Boussard-Pledel C, Zhang X H, Smektala F, Lucas J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1847
- [8] Tauc J 1974 *Amorphous and Liquid Semiconductor* (New York: Plenum Press) p171
- [9] Urbach E 1953 *Phys. Rev.* **92** 1324
- [10] Zhang G J, Gu D H, Gan F X 2005 *Chin. Phys.* **14** 218
- [11] Huang S P, Wu D S, Li X D 2005 *Chin. Phys.* **14** 1631
- [12] Duffy J A 1986 *J. Solid State Chem.* **62** 145
- [13] Dimitrov V, Komatsu T 1999 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **107** 1012
- [14] Yang S D, Ning Z Y, Huang F, Chen S H, Ye C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1321 (in Chinese) [杨慎东、宁兆元、黄峰、程珊华、叶超 2002 物理学报 **51** 1321]

Effect of Ga on optical properties of novel Te-based far infrared transmitting chalcogenide glasses *

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

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

(Received 23 December 2009; revised manuscript received 14 March 2010)

Abstract

A series of $(100 - x)(\text{GeTe}_4) - x\text{Ga}$ ($x = 0, 5, 10 \text{ mol}\%$) far infrared transmitting chalcogenide glasses is prepared by the traditional melt-quenching method. In this paper, the differential thermal analysis (DTA), visible/near-infrared absorption spectroscopy, infrared transmission spectra are adopted to analyze composition, structure and performance of the GeTe_4 glass system with the addition of Ga. The results show that the Te-Ga bond is formed, which can reduce Te metallic character. When the content of Ga is 10 mol%, the glass is of the best thermal stability. With the addition of Ga, the transmission percentage is improved and infrared cut-off wavelength of the glasses extends beyond 20 μm . Based on the metallization criterion and average bond energy, the relationship between optical band gap and composition is investigated.

Keywords: optical materials, chalcogenide glasses, optical band gap, infrared spectroscopy

PACC: 6140D, 6780G, 7820P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60878042, 60908032, 60978058) the Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department, China (Grant No. 20070964), China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20080430204).

[†] Corresponding author. E-mail: wodehaiyang88@yahoo.cn