

Ge-Sb-Se 硫系玻璃的折射率和热光系数

杨安平 王雨伟 张少伟 李兴隆 杨志杰 李耀程 杨志勇

Refractive index and thermo-optic coefficient of Ge-Sb-Se chalcogenide glass

Yang An-Ping Wang Yu-Wei Zhang Shao-Wei Li Xing-Long Yang Zhi-Jie Li Yao-Cheng Yang Zhi-Yong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 68, 017801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181869

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181869>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于拓扑优化设计的宽频吸波复合材料](#)

Broadband absorbent materials based on topology optimization design

物理学报.2018, 67(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181170>

[基于光强与吸收率非线性同步拟合的吸收光谱测量方法](#)

Laser intensity and absorbance measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy based on non-line fitting algorithm

物理学报.2018, 67(5): 057801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171905>

[辐射致折射率变化用于 MeV 级脉冲辐射探测的初步研究](#)

Research on MeV pulsed radiation detection based on refractive index modulation

物理学报.2016, 65(15): 157801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157801>

[Ge-As-S 硫系玻璃的结构与性能调控](#)

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

物理学报.2016, 65(12): 127801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127801>

[基于多角度偏振相机的城市典型地物双向反射特性研究](#)

Research on the bidirectional reflectance of typical urban surface types measured by the directional polarimetric camera

物理学报.2012, 61(7): 077801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.077801>

Ge-Sb-Se硫系玻璃的折射率和热光系数*

杨安平¹⁾ 王雨伟¹⁾ 张少伟²⁾ 李兴隆²⁾ 杨志杰¹⁾ 李耀程¹⁾ 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) (上海航天控制技术研究所, 上海 201109)

(2018年10月18日收到; 2018年11月23日收到修改稿)

Ge-Sb-Se硫系玻璃被认为是极佳的红外传输材料和有潜力的非线性光学材料. 在光学设计中, 玻璃的线性折射率(n)及其热光系数(ζ)是关键技术参数. 以预测和调控Ge-Sb-Se玻璃的 n 和 ζ 为目的, 考察了玻璃的 n , ζ , 密度(d)和体积膨胀系数(β)与化学参数 dSe 和拓扑网络结构参数($\langle r \rangle$)的内在联系. 研究发现, 玻璃的 n 随 d 的增加而增大; ζ 随 β 的增大而近似线性减小; β 随 dSe 的减小或 $\langle r \rangle$ 的增大而减小; 当Ge含量固定时, d 随 dSe 的减小或 $\langle r \rangle$ 的增大而增大, 当Sb含量固定时, d 在 $dSe = 0$ 时具有最小值. 基于实测 d 和 n , 拟合获得了Ge, Sb和Se元素在2—12 μm 波段的摩尔折射度(R_i), 分别为 $R_{\text{Ge}} = 10.16\text{--}10.50 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $R_{\text{Sb}} = 16.71\text{--}17.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $R_{\text{Se}} = 11.15\text{--}11.21 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 根据 d 和 R_i 计算得到的 n 与实测值的偏差小于1%. 基于实测 ζ 和 β , 拟合得到了Ge, Sb和Se元素在2—12 μm 波段的摩尔折射度温度系数(φ_i), 分别为 $\varphi_{\text{Ge}} = 21.1\text{--}22.6 \text{ ppm/K}$, $\varphi_{\text{Sb}} = 7.2\text{--}8.4 \text{ ppm/K}$ 和 $\varphi_{\text{Se}} = 90.2\text{--}94.2 \text{ ppm/K}$, 根据 β 和 φ_i 计算得到的 ζ 与实测值的偏差小于6 ppm/K.

关键词: 光学材料, 硫系玻璃, 摩尔折射度, 体积膨胀系数

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Ly

DOI: 10.7498/aps.68.20181869

1 引言

硫系玻璃是基于硫族元素(S, Se, Te)形成的非晶态材料, 它们具有优异的红外透明性、高的线性和非线性折射率、窄的光学带隙、易于制备和加工等优点, 在红外技术、集成光路和非线性光学等领域被广泛地研究和应用^[1-12]. 例如, 采用Ge-As-Se和Ge-Sb-Se硫系玻璃制成的红外透镜已被广泛应用于夜视系统^[1,2]; 基于硫系玻璃的集成光学器件已被开发应用于光电通信和光学传感^[4-7]; 色散调控硫系光波导已被用作非线性介质获得中红外超连续谱光源、拉曼和布里渊激光器^[8-12].

在硫系玻璃中, Ge-Sb-Se玻璃具有较大的玻璃形成区、较好的机械性能和较高的光学非线性, 且不含有毒元素, 被认为是极佳的红外传输材料和有潜力的非线性光学材料^[13-16]. 在硫系玻璃红外透

镜和光子器件的设计中, 材料的线性折射率 n 及其热光系数 ζ ($\zeta = dn/dT$)是关键技术参数^[17-19], 因此获悉 n 及其随波长和温度的变化规律对于红外光学设计至关重要. 然而, 关于Ge-Sb-Se玻璃 n 和 ζ 调控方面的研究极其有限. 因此, 本研究测试了系列Ge-Sb-Se玻璃的 n 和 ζ , 系统地研究了它们与玻璃组成的关联, 明确了影响 n 和 ζ 的主要因素, 提出了调控这两个参数的定性和定量方法.

2 实验

2.1 样品制备

为了系统研究Ge-Sb-Se玻璃中 n 和 ζ 与玻璃组成的关系, 制备了两组具有不同组成特征的玻璃: 1) $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$, $x = 8, 12, 14, 16, 20, 23.3, 26, 28, 30$; 2) $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$, $x = 4, 8, 12, 16,$

* 国家自然科学基金(批准号: 61575086, 61405080)和江苏省研究生科研与实践创新计划项目(批准号: KYCX17_1656)资助的课题.

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

20.8, 24. 这些玻璃包含了富 Se、化学计量配比和缺 Se 的组成; 且覆盖了大的平均配位数 $\langle r \rangle$ 范围 (2.28—2.72). 表 1 列出了各玻璃组成对应的化学参数 dSe [19,20] 和拓扑网络结构参数 $\langle r \rangle$ [19—21]. 其中, dSe 表示玻璃偏离化学计量配比的百分数, $\langle r \rangle$ 表示玻璃中每个原子形成共价键的平均数.

采用真空熔融淬冷法 [15,20] 制备 Ge-Sb-Se 玻璃. 首先, 将纯度为 6N 的 Se 和 Sb 分别在 220 °C 和 550 °C 真空预处理 1 h, 以去除高蒸气压氧化物杂质; 然后, 将纯度为 5N 的 Ge、预处理的 Sb 和 Se 在手套箱中称量并装入低羟基电熔石英管中; 将石英管连接真空系统抽至约 1×10^{-3} Pa 并封接; 之后, 将盛有混合料的石英管放入管式摇摆炉中, 升温至 850 °C 并保温 12 h 使混合料充分反应和均化; 最后, 将石英管内的熔体在水中淬火以形成玻璃, 并

对所得玻璃进行退火以消除内应力.

2.2 样品表征

玻璃在不同温度的折射率 n 采用美国 J. A. Woollam 公司生产的配备温度可控样品室的 IR-VASE 型椭偏仪测试, 测量光谱范围为 2—12 μm , 样品为单面精密抛光的玻璃片, 测试方法和原理描述见文献 [17, 22]. 玻璃的密度 d 采用阿基米德排水法测得, 样品为双面抛光的玻璃片. 玻璃的热膨胀曲线采用德国 NETZSCH 公司生产的 DIL 402C 型热膨胀仪测量, 样品为两端抛光的玻璃棒 ($\Phi 9 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$), 升温速率为 5 °C/min; 从热膨胀曲线上截取 25—100 °C 部分确定样品的线性膨胀系数 α .

表 1 Ge-Sb-Se 玻璃的组成、化学参数 (dSe)、拓扑网络结构参数 ($\langle r \rangle$), 25 °C 时 10 μm 波长的折射率 ($n_{10 \mu\text{m}}$)、实测热光系数 ($\zeta_{10 \mu\text{m}}$)、计算热光系数 ($\zeta_{10 \mu\text{m}}^*$)、密度 (d) 和体积膨胀系数 (β)

Table 1. Composition, chemical parameter (dSe), topological parameter ($\langle r \rangle$), refractive index at 10 μm ($n_{10 \mu\text{m}}$) at 25 °C, measured ($\zeta_{10 \mu\text{m}}$) and calculated ($\zeta_{10 \mu\text{m}}^*$) thermo-optic coefficients at 10 μm , density (d), and volume expansion coefficient (β) for Ge-Sb-Se glasses.

Composition	dSe (%)	$\langle r \rangle$	$n_{10 \mu\text{m}}$ (± 0.0005)	$\zeta_{10 \mu\text{m}}$ ($\pm 6 \text{ ppm/K}$)	$\zeta_{10 \mu\text{m}}^*$ (ppm/K)	d ($\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$)	β ($\pm 1.5 \text{ ppm/K}$)
Ge ₈ Sb ₁₂ Se ₈₀	46	2.28	2.6071	-12	-11	4.663	78.3
Ge ₁₂ Sb ₁₂ Se ₇₆	34	2.36	2.5928	4	4	4.656	70.8
Ge ₁₄ Sb ₁₂ Se ₇₄	28	2.4	2.584	26	21	4.652	64.2
Ge ₁₆ Sb ₁₂ Se ₇₂	22	2.44	2.5764	33	28	4.649	60.6
Ge ₂₀ Sb ₁₂ Se ₆₈	10	2.52	2.5527	41	39	4.631	54
Ge _{23.3} Sb ₁₂ Se _{64.7}	0	2.587	2.5182	56	59	4.59	44.4
Ge ₂₆ Sb ₁₂ Se ₆₂	-8	2.64	2.5685	58	59	4.635	43.5
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	-14	2.68	2.6085	61	61	4.665	42.3
Ge ₃₀ Sb ₁₂ Se ₅₈	-20	2.72	2.6541	67	65	4.723	40.8
Ge ₁₆ Sb ₄ Se ₈₀	42	2.36	2.4614	-5	0	4.448	75.9
Ge ₁₆ Sb ₈ Se ₇₆	32	2.4	2.5197	24	22	4.559	65.1
Ge ₁₆ Sb ₁₆ Se ₆₈	12	2.48	2.6438	49	51	4.76	51
Ge ₁₆ Sb _{20.8} Se _{63.2}	0	2.528	2.7218	55	57	4.865	46.6
Ge ₁₆ Sb ₂₄ Se ₆₀	-8	2.56	2.8467	57	59	4.998	45.3

3 结 果

表 2 和表 3 列出了测得的 Ge-Sb-Se 玻璃在多个波长的折射率 n . 每个玻璃的 n 随波长的增大而减小, 这与光学玻璃在其透明窗口的色散性质一致. n 在不同波长下表现出相同的变化趋势, 因此可使用 10 μm 这个特定波长的 n 分析玻璃的折射

率与化学参数 dSe 或拓扑网络结构参数 $\langle r \rangle$ 间的演变关系. 图 1 (a) 和图 1 (b) 分别显示了 Ge-Sb-Se 玻璃的 n 与 dSe 和 $\langle r \rangle$ 的关系. 当 Ge 的含量固定在 16 at.% 时, n 随 dSe 的增大而明显减小, 随 $\langle r \rangle$ 的增大而显著增大; 当 Sb 的浓度固定在 12 at.% 时, n 在 $dSe = 0$ (即 $\langle r \rangle = 2.587$) 时具有最小值, 在该点两侧, n 随着 dSe 偏离 0 程度的增加 (或 $\langle r \rangle$ 偏离 2.587

程度的增加)而逐渐增大. 表1给出了Ge-Sb-Se玻璃在10 μm波长的热光系数ζ, 该值为25—100 °C的平均值. 图2(a)和图2(b)分别绘制了ζ与dSe

和⟨r⟩的依赖关系. 可以看出, Ge-Sb-Se玻璃的热光系数ζ随dSe的增大而减小, 随⟨r⟩的增大而增大.

表2 25 °C时Ge-Sb-Se玻璃在2, 4和6 μm的实测折射率(n_{mea})、计算折射率(n_{cal})及其偏差(δ)
Table 2. Measured (n_{mea}) and calculated (n_{cal}) refractive indices at 2, 4 and 6 μm at 25 °C, and the deviations (δ) of n_{cal} from n_{mea} for Ge-Sb-Se glasses.

Composition	Refractive index at 2 μm			Refractive index at 4 μm			Refractive index at 6 μm		
	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$
Ge ₈ Sb ₁₂ Se ₈₀	2.6353	2.6195	-0.60	2.6191	2.6060	-0.50	2.6145	2.6012	-0.51
Ge ₁₂ Sb ₁₂ Se ₇₆	2.6202	2.6166	-0.14	2.605	2.6018	-0.12	2.6006	2.5967	-0.15
Ge ₁₄ Sb ₁₂ Se ₇₄	2.6138	2.6148	0.04	2.5977	2.5993	0.06	2.5928	2.5941	0.05
Ge ₁₆ Sb ₁₂ Se ₇₂	2.6104	2.6137	0.13	2.5921	2.5976	0.21	2.5865	2.5922	0.22
Ge ₂₀ Sb ₁₂ Se ₆₈	2.5880	2.6032	0.59	2.5698	2.5859	0.62	2.5639	2.5802	0.64
Ge _{23.3} Sb ₁₂ Se _{64.7}	2.5543	2.5764	0.87	2.5364	2.5585	0.87	2.5303	2.5528	0.89
Ge ₂₆ Sb ₁₂ Se ₆₂	2.6044	2.6091	0.18	2.5863	2.5896	0.13	2.5803	2.5835	0.12
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	2.6478	2.6315	-0.62	2.6272	2.6109	-0.62	2.6208	2.6044	-0.63
Ge ₃₀ Sb ₁₂ Se ₅₈	2.6964	2.6750	-0.79	2.6726	2.6526	-0.75	2.6658	2.6456	-0.76
Ge ₁₆ Sb ₄ Se ₈₀	2.4864	2.4835	-0.12	2.474	2.4721	-0.08	2.4698	2.4681	-0.07
Ge ₁₆ Sb ₈ Se ₇₆	2.5442	2.5540	0.38	2.5317	2.5402	0.34	2.5277	2.5355	0.31
Ge ₁₆ Sb ₁₆ Se ₆₈	2.6818	2.6922	0.39	2.6618	2.6731	0.43	2.6555	2.6669	0.43
Ge ₁₆ Sb _{20.8} Se _{63.2}	2.7611	2.7706	0.34	2.7415	2.7479	0.23	2.735	2.7408	0.21
Ge ₁₆ Sb ₂₄ Se ₆₀	2.9000	2.8793	-0.71	2.8702	2.8526	-0.61	2.8615	2.8443	-0.60

表3 25 °C时Ge-Sb-Se玻璃在8, 10和12 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 8, 10, and 12 μm at 25 °C, and the deviations (δ) of n_{cal} from n_{mea} for Ge-Sb-Se glasses.

Composition	Refractive index at 8 μm			Refractive index at 10 μm			Refractive index at 12 μm		
	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$	n_{mea}	n_{cal}	$\delta/\%$
Ge ₈ Sb ₁₂ Se ₈₀	2.6112	2.5968	-0.55	2.6071	2.5929	-0.54	2.6023	2.5866	-0.60
Ge ₁₂ Sb ₁₂ Se ₇₆	2.5971	2.5920	-0.20	2.5928	2.5874	-0.21	2.5876	2.5807	-0.27
Ge ₁₄ Sb ₁₂ Se ₇₄	2.5889	2.5893	0.01	2.584	2.5844	0.01	2.5781	2.5774	-0.03
Ge ₁₆ Sb ₁₂ Se ₇₂	2.582	2.5872	0.20	2.5764	2.5820	0.22	2.5697	2.5748	0.20
Ge ₂₀ Sb ₁₂ Se ₆₈	2.559	2.5749	0.62	2.5527	2.5691	0.64	2.5452	2.5616	0.65
Ge _{23.3} Sb ₁₂ Se _{64.7}	2.525	2.5474	0.89	2.5182	2.5412	0.91	2.5099	2.5336	0.94
Ge ₂₆ Sb ₁₂ Se ₆₂	2.5751	2.5776	0.10	2.5685	2.5708	0.09	2.5604	2.5626	0.09
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	2.6154	2.5982	-0.66	2.6085	2.5909	-0.69	2.6004	2.5823	-0.70
Ge ₃₀ Sb ₁₂ Se ₅₈	2.6605	2.6390	-0.81	2.6541	2.6310	-0.87	2.6465	2.6218	-0.93
Ge ₁₆ Sb ₄ Se ₈₀	2.4661	2.4641	-0.08	2.4614	2.4610	-0.02	2.4557	2.4545	-0.05
Ge ₁₆ Sb ₈ Se ₇₆	2.5242	2.5310	0.27	2.5197	2.5268	0.28	2.5143	2.5200	0.23
Ge ₁₆ Sb ₁₆ Se ₆₈	2.6503	2.6612	0.41	2.6438	2.6547	0.41	2.636	2.6472	0.42
Ge ₁₆ Sb _{20.8} Se _{63.2}	2.7291	2.7343	0.19	2.7218	2.7263	0.17	2.7129	2.7183	0.20
Ge ₁₆ Sb ₂₄ Se ₆₀	2.8547	2.8369	-0.62	2.8467	2.8273	-0.68	2.8373	2.8185	-0.66

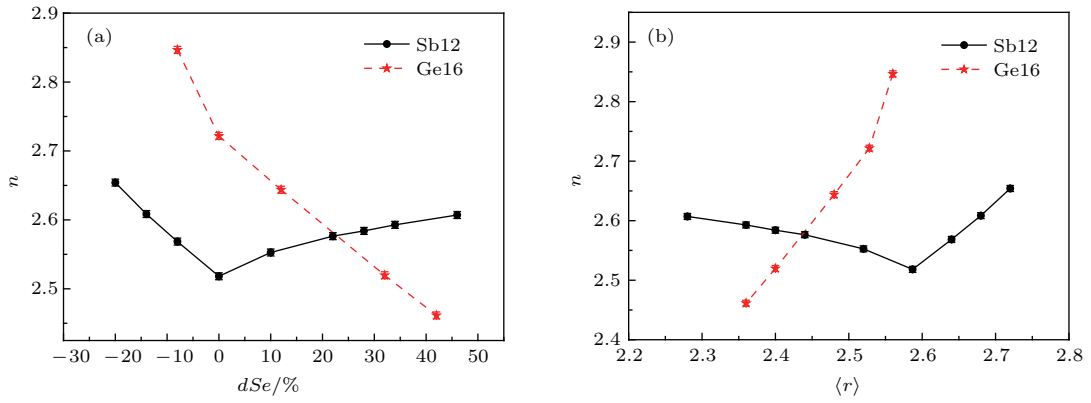


图1 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ 和 $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ 玻璃的折射率 n 与 dSe (a) 和 $\langle r \rangle$ (b) 的关联

Fig. 1. Dependence of the refractive index n on (a) dSe , and (b) $\langle r \rangle$ in $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ and $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ glasses.

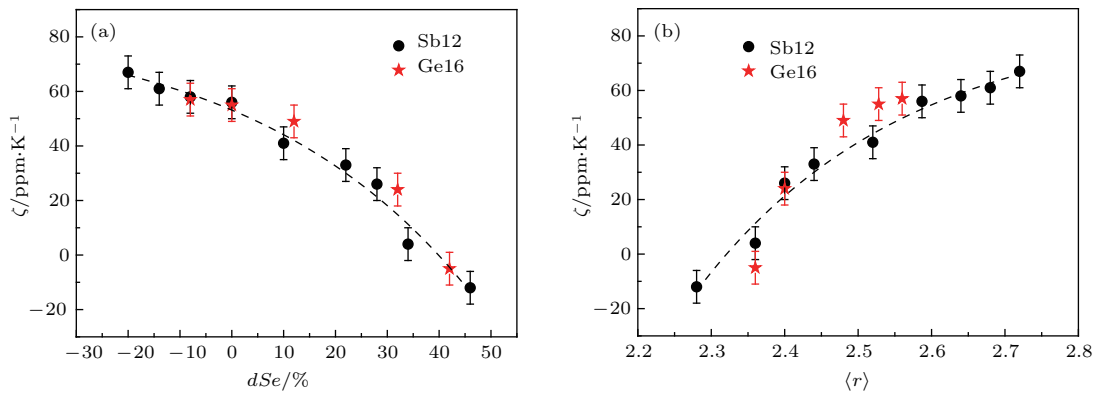


图2 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ 和 $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ 玻璃的热光系数 ζ 与 dSe (a) 和 $\langle r \rangle$ (b) 的关联

Fig. 2. Dependence of the thermo-optic coefficient ζ on (a) dSe , and (b) $\langle r \rangle$ in $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ and $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ glasses.

研究表明, 玻璃的折射率 n 与其组成元素的电极化率 p 和玻璃的密度 d 有关 [17,18,20]; 玻璃的热光系数 ζ 与 p 的温度系数和玻璃的体积膨胀系数 β 有关 [18,20,23]. 在这些参数中, 密度 d 和体积膨胀系数 β ($\approx 3\alpha$) 最容易被准确测量. 为了考察 n 和 d 之间及 ζ 和 β 之间是否存在良好的相关性, 测量了玻璃的

d 和 β 并列于表 1 中. d 表现出与 n 相似的变化趋势, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示; β 随 dSe 的增大而增大, 随 $\langle r \rangle$ 的增大而减小, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 图 5(a) 和图 5(b) 分别绘制了 $n-d$ 和 $\zeta-\beta$ 关系, 可以看出, Ge-Sb-Se 玻璃的 n 大体上随 d 的增加而增大; ζ 随 β 的增大近似线性减小.

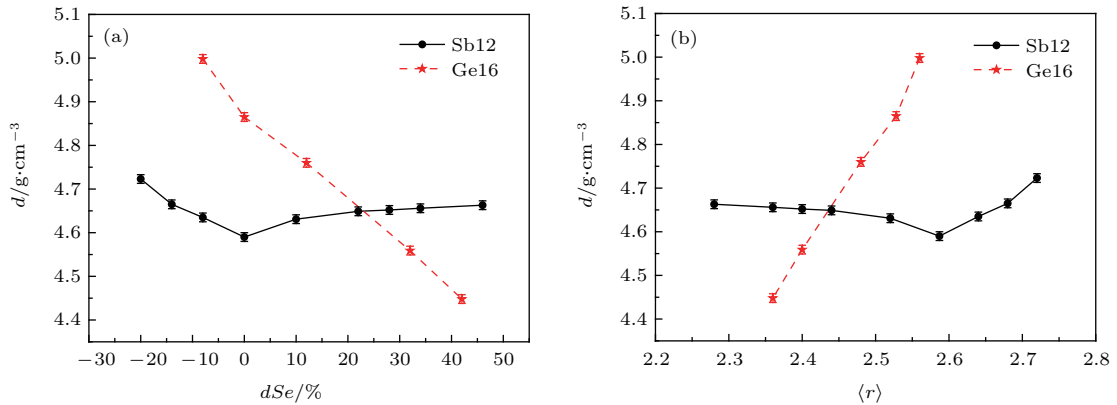


图3 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ 和 $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ 玻璃的密度 d 与 dSe (a) 和 $\langle r \rangle$ (b) 的关联

Fig. 3. Dependence of the density d on (a) dSe , and (b) $\langle r \rangle$ in $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ and $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ glasses.

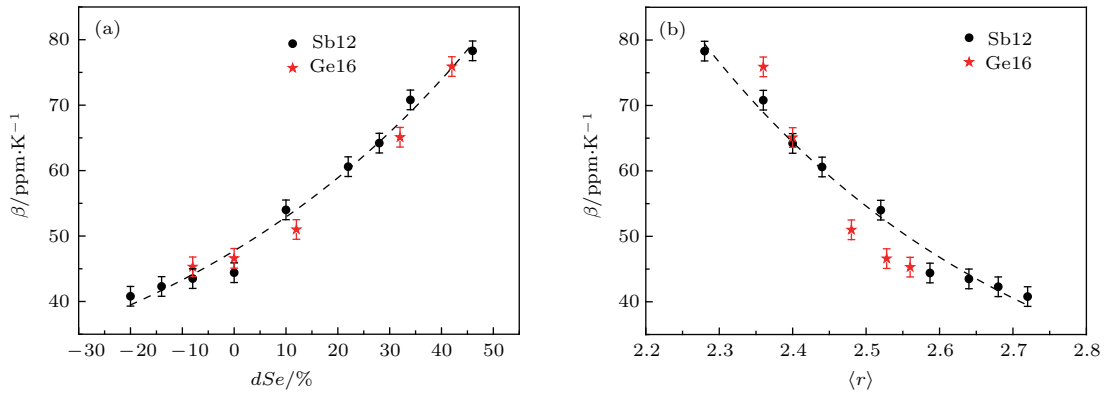


图4 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ 和 $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ 玻璃的体积膨胀系数 β 与 dSe (a) 和 $\langle r \rangle$ (b) 的关联
 Fig. 4. Dependence of the volume expansion coefficient β on (a) dSe , and (b) $\langle r \rangle$ in $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ and $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ glasses.

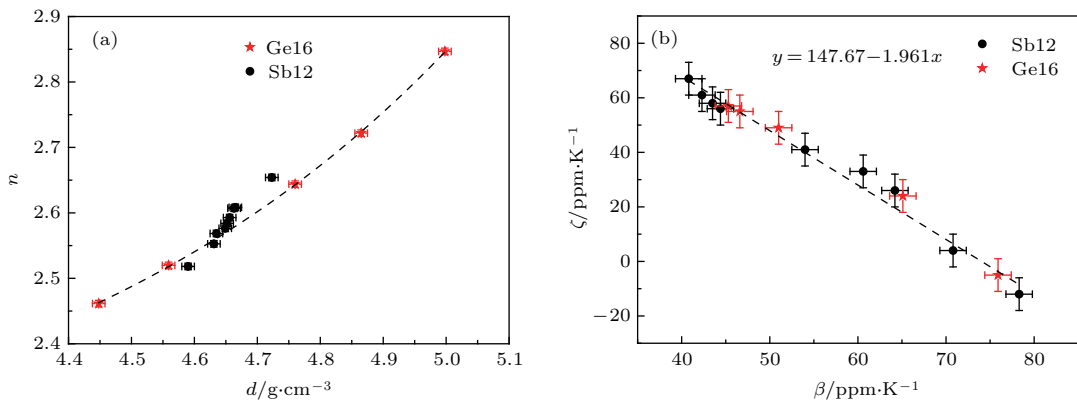


图5 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ 和 $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ 玻璃中 (a) 折射率 n 与密度 d 的关联; (b) 热光系数 ζ 与体积膨胀系数 β 的关联
 Fig. 5. Correlations between parameters in $\text{Ge}_x\text{Sb}_{12}\text{Se}_{88-x}$ and $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_x\text{Se}_{84-x}$ glasses: (a) Refractive index n and density d ; (b) thermo-optic coefficient ζ and volume expansion coefficient β .

4 讨论

图1和图3显示Ge-Sb-Se玻璃的折射率 n 表现出与其密度 d 相似的变化趋势,因此可根据 d 对 n 进行定性预测。 d 与玻璃的平均原子质量和玻璃中原子堆积的紧密程度有关。由于Sb具有远大于Se的原子质量,当Ge浓度固定时,Sb含量的增加和Se含量的降低(dSe 减小, $\langle r \rangle$ 增大)会使 d 显著增大(图3)。Ge和Se具有相近的原子质量,当Sb含量固定时, d 的变化主要取决于玻璃中原子堆积的紧密程度。在化学计量配比时($dSe = 0$),玻璃中由方向性很强的异极共价键构成的 $[\text{GeSe}_4]$ 四面体和 $[\text{SbSe}_3]$ 三角锥结构单元相互交联形成三维网络结构,网络中含同极键结构单元的浓度最低^[24-26],此时原子间堆积程度最疏松, d 表现出最小值;随着玻璃组成偏离化学计量配比程度的增加,玻璃中出

现越来越多的由Ge-Ge/Sb-Sb ($dSe < 0$)或Se-Se ($dSe > 0$)同极键构成的链状结构单元^[24-26],从而引起玻璃中原子堆积的紧密程度逐渐增加,结果导致 d 逐渐增大(图3)。

图5(b)表明Ge-Sb-Se玻璃的热光系数 ζ 可根据其体积膨胀系数 β 进行定性预测。 β 与玻璃网络的交联度(degree of crosslinking, DOC)和玻璃的平均键能(mean bond energy, MBE)有关^[27],其中DOC可直接量化为 $\langle r \rangle$ 。在Ge-Sb-Se玻璃中,MBE无显著变化,而 $\langle r \rangle$ 则会随组成的改变而剧烈变化,因此 β 与 $\langle r \rangle$ 之间应存在显著的相关性,这与图4(b)所示结果一致。对于给定的玻璃体系, p 的温度系数对组成不敏感^[20,23],因此热光系数 ζ 主要由 β 决定,这与 ζ 和 $\langle r \rangle$ 之间的良好关联相一致(图2(b))。尽管图2(a)和图4(a)显示Ge-Sb-Se玻璃的 ζ 和 β 与 dSe 似乎也有着较好的相关性,但从物理上无法给出它们有内在关联的普适性解释。

为了对 Ge-Sb-Se 玻璃的线性折射率 n 和热光系数 ζ 进行定量预测, 需综合考虑并量化相关影响参数. 研究表明, 光学玻璃的 n 可由玻璃的密度 d 和电极化率 p 根据下式进行定量估算 [18,20]:

$$n^2 = \frac{2 \sum_i R_i x_i + \frac{M}{d}}{\frac{M}{d} - \sum_i R_i x_i}, \quad (1)$$

其中, $R_i = p_i/K$ (K 为常数) 是组成元素的摩尔折射度, x_i 和 p_i 分别为该元素的摩尔百分比和电极化率, M 为玻璃的摩尔质量. 利用已测得的 Ge-Sb-Se 玻璃的 n 和 d , 可通过最小二乘法拟合计算得到不可直接测量的组成元素的 R_i . 表 4 列出了不同波长情况下计算得到的 R_i 的最佳值. Ge, Sb 和 Se 元素在 2—12 μm 波长范围内的 R_i 分别为 10.16—10.50, 16.71—17.08 和 11.15—11.21 cm^3/mol , 并且这些 R_i 的值均随波长的增加而轻微减小, 这与玻璃的折射率在透过窗口的色散现象相一致. 为了评估基于 (1) 式估算 n 的准确性, 在表 2 和表 3 中对计算得到的折射率 (n_{cal}) 和测试得到的折射率 (n_{mea}) 进行了比较. 可以看出, n_{cal} 相对 n_{mea} 的偏差小于 1%, 这

表明 Ge-Sb-Se 玻璃的折射率能够通过测量得到的 d 和计算得到的 R_i 较好地预测.

实验证明, 玻璃的 ζ 与组成元素的摩尔折射度温度系数 φ_i ($\varphi_i = dR_i/R_i dT$) 和 β 存在如下关系 [23]:

$$\zeta = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left(\sum_i \varphi_i - \beta \right). \quad (2)$$

基于 (2) 式, 利用已测得的 Ge-Sb-Se 玻璃的 ζ 和 β 可拟合计算得到 φ_i 的值, 表 4 列出了不同波长下 φ_i 的最佳值. Ge, Sb 和 Se 元素在 2—12 μm 波长范围内的 φ_i 分别为 21.1—22.6, 7.2—8.4 和 90.2—94.2 ppm/K. 为了评估基于 (2) 式估算 ζ 的准确性, 在表 1 中对特定波长 10 μm 处计算得到的热光系数 (ζ^*) 和测试得到的热光系数 (ζ) 进行了对比. 可以看出, ζ^* 与 ζ 之间的偏差小于 6 ppm/K, 与实验测量误差相当, 这表明两者之间有较好的匹配. 如果将计算得到的 φ_i 用于计算商业化玻璃 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 的 ζ , 根据 (2) 式得到的 ζ 为 43 ppm/K, 这与制造商提供的数据 (39 ppm/K) 相当. 这些结果表明, Ge-Sb-Se 硫系玻璃的 ζ 可通过测量得到的 β 和计算得到的 φ_i 较好地预测.

表 4 在 Ge-Sb-Se 玻璃中计算得到的元素的摩尔折射度 (R_i) 及其温度系数 (φ_i)

Table 4. Calculated elemental molar reflectivity (R_i) and their thermal coefficients (φ_i) in Ge-Sb-Se glasses.

Wavelength/ μm	$R_{\text{Ge}}/cm^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$R_{\text{Sb}}/cm^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$R_{\text{Se}}/cm^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\varphi_{\text{Ge}}/ppm \cdot \text{K}^{-1}$	$\varphi_{\text{Sb}}/ppm \cdot \text{K}^{-1}$	$\varphi_{\text{Se}}/ppm \cdot \text{K}^{-1}$
2	10.50	17.08	11.21	22.6	8.4	94.2
4	10.36	16.90	11.19	21.8	7.7	92.1
6	10.32	16.85	11.18	21.5	7.4	91.0
8	10.28	16.81	11.17	21.3	7.3	90.7
10	10.22	16.73	11.16	21.2	7.2	90.4
12	10.16	16.71	11.15	21.1	7.2	90.2

5 结 论

在 Ge-Sb-Se 玻璃中, 线性折射率 n 随密度 d 的增加而增大, 热光系数 ζ 随体积膨胀系数 β 的增大而近似线性减小. 当 Ge 含量固定时, d 随 $d\text{Se}$ 的减小或 $\langle r \rangle$ 的增大而增大; 当 Sb 含量固定时, d 在 $d\text{Se} = 0$ 时具有最小值. Ge, Sb 和 Se 元素在 2—12 μm 波段的摩尔折射度 R_i 分别为 10.16—10.50, 16.71—17.08 和 11.15—11.21 cm^3/mol . 基于 R_i 和

d , 可在 1% 偏差内对 n 进行预测. Ge, Sb 和 Se 元素在 2—12 μm 波段的摩尔折射度温度系数 φ_i 分别为 21.1—22.6, 7.2—8.4 和 90.2—94.2 ppm/K. ζ 与 β 和 φ_i 之间存在较好的定量关系, 据此可在 6 ppm/K 偏差内对 ζ 进行调控.

参考文献

- [1] Zhang X H, Guimond Y, Bellec Y 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **326** 519

- [2] Cha D, Kim H, Hwang Y, Jeong J, Kim J 2012 *Appl. Opt.* **51** 5649
- [3] Qi S S, Zhang B, Zhai C C, Li Y C, Yang A P, Yu Y, Tang D Y, Yang Z Y, Luther-Davies B 2017 *Opt. Express* **25** 26148
- [4] Adam J L, Zhang X H 2014 *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications* (Oxford: Woodhead Publishing) pp438–470
- [5] Singh V, Lin P, Patel N, Lin H, Li L, Zou Y, Deng F, Ni C, Hu J, Giammarco J, Soliani A, Zdyrko B, Luzinov I, Novak S, Novak J, Wachtel P, Danto S, Musgraves J, Richardson K, Kimerling L, Agarwal A 2014 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** 014603
- [6] Ma P, Choi D, Yu Y, Yang Z Y, Vu K, Thach N, Mitchell A, Luther-Davies B, Madden S 2015 *Opt. Express* **23** 19969
- [7] Yan T Y, Shen X, Wang R P, Wang G X, Dai S X, Xu T F, Nie Q H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 024213
- [8] Dai S X, Wang Y Y, Pen X F, Zhang P Q, Wang X S, Xu Y S 2018 *Appl. Sci. Basel* **8** 707
- [9] Guo W, Zhang B, Zhai C C, Qi S S, Yu Y, Yang A P, Li L, Yang Z Y, Wang R P, Tang D Y, Tao G M, Luther-Davies B 2016 *J. Inorg. Mater.* **31** 180 (in Chinese) [郭威, 张斌, 翟诚诚, 祁思胜, 余懿, 杨安平, 李雷, 杨志勇, 王荣平, 唐定远, 陶光明, Luther-Davies Barry 2016 无机材料学报 **31** 180]
- [10] Chen W, Zhu N, Zhao Z M, Zhang P Q, Wang X S, Dai S X 2018 *J. Inorg. Mater.* **33** 678 (in Chinese) [陈玮, 朱宁, 赵浙明, 张培晴, 王训四, 戴世勋 2018 无机材料学报 **33** 678]
- [11] Bernier M, Fortin V, Caron N, El-Amraoui M, Messaddeq Y, Vallee R 2013 *Opt. Lett.* **38** 127
- [12] Kabakova I, Pant R, Winful H, Eggleton B 2014 *J. Non-linear Opt. Phys. Mater.* **23** 1450001
- [13] Xu Y T, Guo H T, Lu M, Wei W, Peng B 2015 *Infrared Laser Eng.* **44** 182 (in Chinese) [许彦涛, 郭海涛, 陆敏, 韦玮, 彭波 2015 红外与激光工程 **44** 182]
- [14] Yan C Y, Wu L H, Dai S X, Zhang P Q, Liu Z J, Wang X S 2016 *Chin. J. Lasers* **43** 0803001 (in Chinese) [严春阳, 吴丽华, 戴世勋, 张培晴, 刘自军, 王训四 2016 中国激光 **43** 0803001]
- [15] Zhang B, Yu Y, Zhai C C, Qi S S, Wang Y W, Yang A P, Gai X, Wang R P, Yang Z Y, Luther-Davies B 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 2565
- [16] Zhang X Y, Chen F F, Zhang X H, Ji W 2018 *Chin. Phys. B* **27** 084208
- [17] Yang Y, Chen Y X, Liu Y H, Rui Y, Cao F Y, Yang A P, Zu C K, Yang Z Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 127801 (in Chinese) [杨艳, 陈云翔, 刘永华, 芮扬, 曹烽燕, 杨安平, 组成奎, 杨志勇 2016 物理学报 **65** 127801]
- [18] Gleason B, Richardson K, Siskin L, Smith C 2016 *Int. J. Appl. Glass Sci.* **7** 374
- [19] Wang T, Gulbiten O, Wang R, Yang Z, Smith A, Luther-Davies B, Lucas P 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 1436
- [20] Wang Y W, Qi S S, Yang Z Y, Wang R P, Yang A P, Lucas P 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **459** 88
- [21] Thorpe M F 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **57** 355
- [22] Woollam J A, Johs B D, Herzinger C M, Hilfiker J N, Synowicki R A, Bungay C L 1999 *Proc. SPIE* **CR72** 3
- [23] Prod'homme L 1960 *Phys. Chem. Glasses* **1** 119
- [24] Wei W H, Wang R P, Shen X, Fang L, Luther-Davies B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 16571
- [25] Han X, Tao H, Gong L, Wang X, Zhao X, Yue Y 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **391** 117
- [26] Xu S W, Wang L, Shen X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 223302 (in Chinese) [许思维, 王丽, 沈祥 2015 物理学报 **64** 223302]
- [27] Feltz A 1993 *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (Weinheim: VCH) pp46–258

Refractive index and thermo-optic coefficient of Ge-Sb-Se chalcogenide glass*

Yang An-Ping¹⁾ Wang Yu-Wei¹⁾ Zhang Shao-Wei²⁾ Li Xing-Long²⁾ Yang Zhi-Jie¹⁾
Li Yao-Cheng¹⁾ 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) (*Shanghai Aerospace Control Technology Institute, Shanghai 201109, China*)

(Received 18 October 2018; revised manuscript received 23 November 2018)

Abstract

Ge-Sb-Se chalcogenide glass is environmentally friendly, and has wide infrared transmitting window, high optical nonlinearity, as well as good mechanical property. These make it a good material for infrared transmission and non-linear optics. In optical designs, the refractive index (n) and thermo-optic coefficient (ζ) of the glass are key technical parameters. In order to predict and tailor the n and ζ of Ge-Sb-Se glass, compositions with different chemical and topological features are prepared, their n , ζ , density (d) and volume expansion coefficient (β) are measured, and the composition dependence of the parameters is systematically investigated. The chemical feature of the glass is quantified by the percentage deviation of the composition from the stoichiometric ratio and denoted as dSe . The topological feature is represented by the mean coordination number $\langle r \rangle$ of each atom in the composition. It is shown that the n of Ge-Sb-Se glass increases with d increasing; the ζ decreases almost linearly with β increasing; and the β decreases with dSe decreasing or $\langle r \rangle$ increasing. When the Ge content is fixed, the d increases with dSe decreasing or $\langle r \rangle$ increasing; when the Sb concentration is fixed, the d has a minimum value at $dSe = 0$. Based on the measured d and n , the molar refractivity (R_i) of Ge, Sb and Se elements in a spectral range of 2–12 μm are calculated. The obtained value of R_{Ge} is in a range of 10.16–10.50 cm^3/mol , R_{Sb} in a range of 16.71–17.08 cm^3/mol , and R_{Se} in a range of 11.15–11.21 cm^3/mol . When the R_i and d are used to compute n of any composition, the discrepancy between the calculated value and the measured one is less than 1%. According to the measured ζ and β , the thermal coefficients of the molar refractivity (φ_i) of Ge, Sb, and Se elements in a wavelength region of 2–12 μm are computed. The optimal value of φ_{Ge} is in a range of 21.1–22.6 ppm/K, φ_{Sb} in a range of 7.2–8.4 ppm/K, and φ_{Se} in a range of 90.2–94.2 ppm/K. When the φ_i and β are used to compute ζ of any composition, the discrepancy between the calculated value and the measured value is less than 6 ppm/K.

Keywords: optical materials, chalcogenide glasses, molar refractivity, volume expansion coefficient

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Ly

DOI: 10.7498/aps.68.20181869

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61575086, 61405080) and the Post-graduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China (Grant No. KYCX17_1656).

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