

S取代Se对 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃结构及光学性质的影响

许思维 杨晓宁 杨大鑫 王训四 沈祥

Effect of substitution of S for Se on structure and physical properties in $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glass

Xu Si-Wei Yang Xiao-Ning Yang Da-Xin Wang Xun-Si Shen Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 167101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210536

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210536>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ge-Sb-Se硫系玻璃的折射率和热光系数

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

物理学报. 2019, 68(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181869>

两种Ge-Sb-Se薄膜的光学性质及微观结构

Optical properties and microstructure of two Ge-Sb-Se thin films

物理学报. 2020, 69(11): 114201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200145>

Te基远红外硫系玻璃光纤的制备及性能分析

Investigation on Te-based chalcogenide glasses for far-infrared fiber

物理学报. 2017, 66(13): 134208 <https://doi.org/10.7498/aps.66.134208>

Cu₂O共掺杂AlN晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of Cu-O co-doped AlN

物理学报. 2018, 67(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172096>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

含磷酸胍基间作用的磷酸双乙酸胍晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of phosphate bis-guanidinoacetate crystal containing guanidine phosphate interaction

物理学报. 2019, 68(6): 064210 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181627>

S 取代 Se 对 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃结构及光学性质的影响*

许思维^{1)†} 杨晓宁¹⁾ 杨大鑫¹⁾ 王训四²⁾ 沈祥²⁾

1) (湖南文理学院数理学院, 常德 415000)

2) (宁波大学高等技术研究院, 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

(2021 年 3 月 20 日收到; 2021 年 4 月 12 日收到修改稿)

本文制备了硫系玻璃 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 16.125\%, 32.25\%, 48.375\%$ 和 64.5%) 并研究了其光学性质, 目的在于筛选可用于光学器件的最佳组分. 通过测试该系列玻璃的激光损伤阈值、折射率、三阶非线性折射率以及吸收光谱, 结果发现, 玻璃中的 Se 被 S 原子逐渐替代后, 玻璃的线性和三阶非线性折射率逐渐降低, 玻璃光学带隙和激光损伤阈值不断升高. 我们进一步利用拉曼散射光谱和高分辨率 X 射线光电子能谱研究导致这些物理性能变化的结构起源, 通过分析玻璃中不同结构单元的演变过程, 发现在这些玻璃网络结构中均以异极键 (Ge—Se/S, As—Se/S) 为主, 且相对于 Se 而言, Ge 和 As 优先与 S 结合成键. 随着玻璃结构中 S/Se 比例的增加, 与 Se 相关的化学键 (Ge—Se, As—Se 和 Se—Se) 数量逐渐减少, S 相关化学键 (Ge—S, As—S 和 S—S) 数量逐渐增加, 但这对玻璃的拓扑结构几乎没有影响. 由此可以断定引起玻璃物理性质变化的主要原因是玻璃结构体系中各个化学键强度之间的差异.

关键词: 硫系玻璃, 结构, 光学性质

PACS: 71.23.Cq, 79.60.Ht, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.70.20210536

1 引言

硫系玻璃因其自身具有极短的非线性光学响应时间、低的声音能、高的非线性系数和良好的红外透过区域而受到众多学者的广泛关注^[1-6], 是在光学存储、非线性光学、红外激光和生物传感等中红外光学领域具有广阔应用前景的基质材料^[7-13]. 例如, 在其高折射率 (n) 和低声子能方面, 近年来被用作中红外光纤的核心材料, 并成为拉曼增益介质的理想候选材料. 此外, 硫系玻璃一般具有宽的玻璃形成区域, 因此可以通过调整玻璃化学组分来获取其某些特定的光学性能.

为了更好地满足新型非线性波导器件应用的需求, 硫系玻璃必须具备三个重要条件: 1) 高的玻璃转变温度 (glass transition temperature, T_g); 2) 高的三阶非线性折射率 (n_2); 3) 较大的激光损伤阈值 (laser damage threshold, I_{th}). 与二元硫系玻璃 As-S 和 As-Se 相比, 三元硫系玻璃 Ge-As-S 和 Ge-As-Se 具有更高的 T_g . 一般而言, 随着四配位键的 Ge 原子引入, 可使得二元体系 As-S 和 As-Se 玻璃网络结构的三维立体程度更高, 从而提高其 T_g , 并且可以预期在更大范围内调节三元玻璃的物理性能^[1,2]. 对于三阶非线性而言, Ge-As-Se 和 As_2S_3 玻璃是硅基玻璃的成百上千倍^[14]. 最近, 对三元体系 Ge-As-Se 玻璃的研究表明, 当玻璃的

* 国家自然科学基金 (批准号: 62004067, 11847159)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2019JJ50410) 和湖南省教育厅科学研究项目 (批准号: 18C0744) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xusiwei1227@163.com

平均配位数 (mean coordination number, MCN) 在 2.45—2.5 之间时, 玻璃具有最小的玻璃转变活化能和脆性指数, 因此得以证明这类玻璃具有最小的结构弛豫动力^[15]. 但是, 在 I_{th} 方面, Se 基玻璃的表现却有点差强人意. 当激光功率一旦超过其损伤阈值, Se 基玻璃表面便会出现烧伤、蒸发和破斑等灾难性损伤, 而在同样激光功率的情况下, S 基玻璃却很难观察到^[16]. 这主要是归因于 S 基玻璃相比于 Se 基玻璃具有更大的平均化学键强. 因此与 Se 基玻璃相比, S 基玻璃表现出更高的激光耐受程度^[12]. 由于玻璃 $Ge_{11.5}As_{24}Se_{64.5-x}S_x$ 的 MCN 均为 2.47, 因此它的热稳定性可以很好地应用于波导器件. 为了筛选最佳的光学应用组分, 有必要了解玻璃的 I_{th} 和 n_2 等物理参数随玻璃组分配比中 Se/S 比例变化的演变情况. 再者, 从化学元素替代的角度出发了解 S 取代 Se 的过程中玻璃的结构是如何改变同样也是很有趣的事情.

本文选用 $Ge_{11.5}As_{24}Se_{64.5}$ 作为起始材料, 逐步将玻璃结构体系中的 Se 原子用 S 原子取代, 对其演变过程中光学性质 (I_{th} , n , n_2 和吸收光谱) 进行了对比研究. 同时借助拉曼散射光谱 (Raman scattering spectra) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 技术系统而深入地研究其微观结构中结构单元和化学键 (同极键和异极键) 的变化情况, 进一步分析了物理性能变化与玻璃结构参数之间的关系.

2 实验

采用熔融-淬冷技术制备了 $Ge_{11.5}As_{24}S_{64.5-x}Se_x$ 样品玻璃. 关于玻璃制备的流程见图 1 所示.

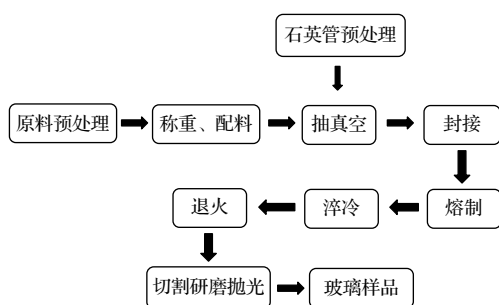


图 1 $Ge_{11.5}As_{24}Se_{64.5-x}S_x$ 玻璃制备的流程

Fig. 1. Flow chart of $Ge_{11.5}As_{24}Se_{64.5-x}S_x$ glasses fabrication.

值得注意的是在制备过程中, 按照玻璃不同的化学成分称重 Ge, As, S 和 Se 四种高纯度 (5N)

的化学单质, 总计 20 g; 而对于石英管需要在已配置好的王水中浸泡 2—3 h, 随后取出用去离子水和无水乙醇对其反复冲洗, 晾干之后放置于温度为 180 °C 的干燥箱中干燥; 将称量准确的原材料置于石英管中, 用真空泵将其抽至 10^{-4} Pa 以下, 然后用氢氧焰封管后放入摇摆炉中, 升温至 850 °C, 使其均匀熔化, 熔制时间控制在 10 h 以上; 采用水冷法对其进行淬冷后退火, 退火温度控制在 T_g 以下 20 °C 以下, 时间为 3 h 左右.

首先, 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和红外 (Infra-red) 显微镜对玻璃样品的质量进行了检测评估. XRD 谱图没有显示任何尖锐的衍射峰, 表明玻璃结构为非晶态, 红外显微镜显示所有样品中没有任何可见气泡. 用 X 射线能谱仪成分分析 (energy dispersive spectrometer, EDS) 检测了玻璃样品的组份 (考察了五个不同的点位). 总的来说, 实际制备的玻璃样品成分与称重的成分之间的差别均小于 0.5%. 为了获得玻璃样品的 I_{th} , 将其放置于波长为 830 nm 激光光束之下照射 (保证激光聚焦光斑的直径为 1 μ m), 照射时间为 2 min, 之后检测玻璃表面是否存在由于激光辐射引起的表面损伤. 由于激光功率计在功率为 0.1 mW 时表现非常不稳定, 所以对于富 Se 玻璃的不确定的程度影响较大. 玻璃的 n 采用 Metricon Moder 2010 棱镜耦合器测量, 激光光源为 1550 nm, 误差小于 0.001. 玻璃的三阶非线性采用是 Z-扫描技术, 样品的厚度为 1—2 mm, 所用的激光器为钛:蓝宝石飞秒激光器 (Clark-MXR CPA 2001 型), 泵浦源为 Quantronix Palitra 系列的光参数放大器, 激发光源的波长为 1.55 μ m, 脉冲宽度为 260 fs, 重复频率为 1 kHz. 通过紫外-可见-近红外分光光度计 (Varian Cary 5000 型) 测试了玻璃样品的吸收光谱, 波长范围为 400—1500 nm, 采用经典的 Tauc 方程对所测得的吸收光谱进行计算, 得出玻璃样品各自的光学带隙 (E_g).

拉曼散射光谱是由配备液氮冷却 CCD 探测器的显微拉曼光谱仪 (Jobin-Yvon-Horiba T64000 型) 记录的. 采用 830 nm 激光线作为激励源, 并尽可能减小激光功率以避免光诱导效应. 光谱仪的分辨率约为 0.5 cm^{-1} . 为了消除热效应对抽取不同结构单元振动信息的影响, 去除原始数据中的玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 热因子, 其原理如下^[17]:

$$I_{re}(\omega) = \frac{\omega}{n+1} \times \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^4} \times I_{mea}(\omega). \quad (1)$$

式中, ω 和 ω_0 分别为拉曼频率 (cm^{-1}) 和激发光源的绝对频率 (cm^{-1}); $I_{mea}(\omega)$ 和 $I_{re}(\omega)$ 分别是测试的拉曼强度和扣除热效应后的拉曼强度; n 是玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 因子, 其公式如下:

$$n = (\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1}, \quad (2)$$

其中 \hbar , k_B 和 T 分别为普朗克常数、波尔兹曼常数和拉曼散射光谱测量时的温度. 利用 PeakFit 软件将记录的拉曼散射光谱进一步分解为不同的结构单元, 并通过迭代法模拟得出每个拉曼振动峰的相关信息, 即位置 (position)、半峰宽度 (width at half maximum) 和强度 (intensity) 等.

采用 X 射线光电子能谱仪 (Scientia ESCA-300 型) 记录 XPS 光谱, 由单色 Al K_{α} X 射线 (1486.6 eV) 作为激发源, 其激发功率为 250 W. 对于所有的测量, 玻璃样品表面和探测器之间的角度都是 90° . 为了获得具有代表性的数据需要进行以下两各方面的操作. 第一, 在分析腔内的玻璃试样在真空度为 1.0×10^{-8} Pa 的压力下破损表面一层, 这样可以消除由于氧或其他污染物对玻璃样品表面的影响; 第二, 在玻璃样品不同的破损区域重复性测量, 并进行检查比对筛选. 在重复测量过程中需注意采用低能电子枪 (< 10 eV) 对由于光电子发射产生的玻璃样品表面电荷进行中和, 至于这个电势的大小取决于玻璃样品表面的几何形状和电导率. Ge 3d, As 3d, Se 3d 和 S 2p 光电子能谱的数据分析采用标准的 Casa-XPS 软件包进行. 为了能更准确地描述真实的原子核内层电子的光电能谱, 扣除掉 Shirley 背景, 并采用卷积 Voigt 线形峰进行拟合. 每个 Ge 3d, As 3d, Se 3d 和 S 2p 核级谱都包含一个或多个自旋轨道双峰, 由 Ge $3d_{5/2}$ - $3d_{3/2}$, As $3d_{5/2}$ - $3d_{3/2}$, Se $3d_{5/2}$ - $3d_{3/2}$ 和 $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ 组分组成, 通过迭代曲线拟合确定 XPS 特征峰内部双峰的个数.

3 结果与讨论

Ge, As 和 S(Se) 原子在硫系玻璃中的配位数分别是 4, 3 和 2. 因此, 在理想情况下, 一个 Ge 原子与 2 个 S (Se) 原子结合, 一个 As 原子与 1.5 个 S (Se) 原子结合, 那么本文中 Ge 和 As 所需要的

S (Se) 原子数量为 59 个. 然而对于所制备的 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃成分而言, S (Se) 原子数量超过了此数值, 故所有玻璃样品均存在轻微的富 S(或富 Se)^[18]. 表 1 列出了所有玻璃样品的组分、 n , I_{th} , E_g 和 n_2 .

表 1 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 的组分与光学参数 (n , I_{th} , E_g 和 n_2)

Table 1. Compositions and optical parameters (n , I_{th} , E_g and n_2) of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses.

$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$	n	$I_{th}/(\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_g/eV	$n_2/(10^{-14}\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$
$x = 0$	2.639	3.95×10^5	1.859	7.411
$x = 16.125$	2.546	14.78×10^5	1.898	5.498
$x = 32.25$	2.451	21.40×10^5	1.979	3.679
$x = 48.375$	2.378	35.29×10^5	2.069	2.751
$x = 64.5$	2.261	—	2.347	2.187

结果发现, I_{th} 和 E_g 随着玻璃组分中 S 含量的增加而增大, 同时玻璃的 n 和 n_2 随之降低. 对于 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5}$ 玻璃, 在激光器能够达到的最大输出功率均未有损伤的出现, 但所测得的 I_{th} 与之前同领域的研究结果的数据相当^[2,12].

众所周知, 材料的结构决定其性质. 因此, 了解玻璃的微观结构, 并研究其组分的变化对结构的影响具有重要意义. 对于缺乏长程有序的非晶硫系玻璃材料而言, 拉曼散射光谱测试技术被认为是了解玻璃结构的局部化学环境最有利的手段之一.

$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的拉曼散射光谱如图 2 所示. 由于玻璃成分中 S 或 Se 原子数量略微大于化学配比的组分, Ge 和 As 之间所形成的阳离子同极键 (Ge-Ge 和 As-As) 的数量则可以忽略. 由此可以认为在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃网络结构中, 主要由 $\text{GeSe}_{4/2}$ 和 $\text{GeS}_{4/2}$ 四面体结构 (共边和共角)、 $\text{AsSe}_{3/2}$ 和 $\text{AsS}_{3/2}$ 三角锥结构、以及 S(Se) 原子与自身结合形成的 S(Se) 链状或环状结构组成.

对于三元体系的 Ge-As-Se 硫系玻璃而言, 其内部结构中共享顶点 (corner-sharing, CS) $\text{GeSe}_{4/2}$ 和共边 (edge-sharing, ES) $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体结构单元所对应的拉曼振动峰位置分别为 198 cm^{-1} 和 215 cm^{-1} ^[19,20]. $\text{AsSe}_{3/2}$ 三角锥结构单元对应的拉曼振动峰为 230 cm^{-1} , As-Se 键振动峰为 265 cm^{-1} , Se 链状或环状结构单元 (Se chains or rings) 内阴离子同极键 Se—Se 的振动峰为 255 cm^{-1} 左右^[19,21–23].

另一方面, 在硫系玻璃 Ge-As-S 中, 344 和 370 cm^{-1} 附近的拉曼特征峰分别归因于 $\text{GeS}_{4/2}$ (CS) 和 $\text{GeS}_{4/2}$ (ES) 四面体结构单元^[24–26]. 三角锥结构单元 $\text{AsS}_{3/2}$ 中的 As—S 键振动出现在 338 cm^{-1} 附近, 而异极键 As—S 引起了 380 cm^{-1} 附近的拉曼振动峰的出现^[26,27]. S 链状或环状单元结构中的阴离子同极键 S—S 的拉曼振动峰在 490 cm^{-1} 附近出现^[26,28,29].

为了对 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃微观结构中各个单元结构的演变趋势进一步量化, 将这些玻璃的拉曼散射光谱进行分峰拟合, 通过分解所得到的每条谱线, 分别对应不同的结构单元, 如图 2 所示. 各个分解峰的积分面积与整个拉曼散射光谱积分面积的相对比例如表 2 所列. 结果表明, 研究对象

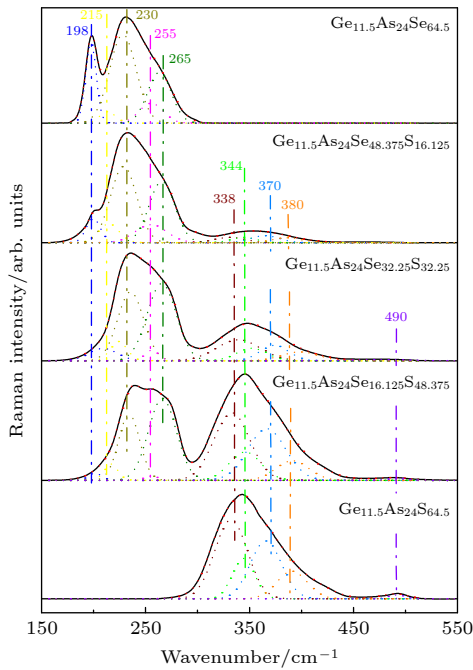


图 2 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的拉曼散射光谱分峰拟合图
Fig. 2. Raman scattering spectra of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses and their decompositions.

$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃结构体系中均以异极键 Ge—Se/S 和 As—Se/S 为主导地位. 总体情况是随着玻璃组分中 S 原子含量的增加, 与 S 原子结合形成的化学键 (Ge—S, As—S 和 S—S) 的数量也逐渐增加; 与此同时, 与 Se 原子结合形成的化学键 (Ge—Se, As—Se 和 Se—Se) 的数量却逐渐减少. 但是, 值得关注的是在玻璃样品 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{48.375}\text{S}_{16.125}$ 结构中的同极键 S—S 被完全抑制, 该情况表明在玻璃 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 结构体系中, 相比 Se 和 S 原子, Ge 和 As 原子更加优先与 S 原子结合成键, 形成结构单元; 这一点从原子电负性的角度也可以得到解释, 原子之间电负性的差异越大, 越容易形成化学键. 由于原子 Ge, As, Se 和 S 的电负性分别为 2.01, 2.18, 2.48 和 2.58, 所以 Ge 或 As 原子与 S 原子之间的结合能要高于其二者与 Se 原子之间的结合能^[30–33].

利用 X 射线光电子能谱仪对 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃表面的结构信息 (化学状态和化学键) 进行了测量, 并分解了 Ge 3d, As 3d, Se 3d 和 S 2p 的 XPS 光谱. 由于 Ge, As 和 S(Se) 的配位数分别为 4, 3 和 2, 过配位和欠配位原子的数目很少. 因此, Ge 和 As 原子在电负性方面的差异可以忽略, 将 S 2p 光谱分解为三种不同的近邻构型, 按照结合能依次递减的顺序分别对应 S—S—S, S—S—Ge/As 和 As/Ge—S—Ge/As; 与 S 2p 光谱类似, Se 3d 光谱按照结合能从高到低分解为 Se—Se—Se, Se—Se—Ge/As 和 As/Ge—Se—Ge/As 三种可能的成键结构, 分别如图 3(a) 和图 3(b) 所示.

对于前者 S 2p 光谱, 在大约 162.3 和 162.0 eV 左右的位置分别可以获得一个较高结合能的 S—S—Ge/As 结构单元和一个低结合能的 As/Ge—S—Ge/As 结构单元^[30,34]. 在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃中, 所有的 S 2p 光谱均以 As/Ge—S—Ge/As 结构为主, 并没有发现 S—S—S 结构单元的存在. 随着 Se/S

表 2 拉曼散射光谱分峰拟合中各个结构单元的相对比例

Table 2. Relative ratio of the different structural units derived from the decomposed Raman scattering spectra.

	Ge $\text{Se}_{4/2}$ (CS)/%	Ge $\text{Se}_{4/2}$ (ES)/%	As $\text{Se}_{3/2}$ /%	Se—Se/%	As—Se/%	As $\text{S}_{3/2}$ /%	Ge $\text{S}_{4/2}$ (CS)/%	Ge $\text{S}_{4/2}$ (ES)/%	As—S/%	S—S/%
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$	14.79	7.52	45.36	9.28	23.05	0	0	0	0	0
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{48.375}\text{S}_{16.125}$	10.24	6.97	36.36	6.27	21.57	5.96	2.35	7.63	2.65	0
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{32.25}\text{S}_{32.25}$	4.98	4.63	25.65	2.09	19.08	16.26	9.47	11.92	5.61	0.31
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{16.125}\text{S}_{48.375}$	0.94	2.20	13.92	0.58	16.84	26.16	11.94	19.16	7.47	0.79
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5}$	0	0	0	0	0	41.64	14.55	29.21	13.52	1.08

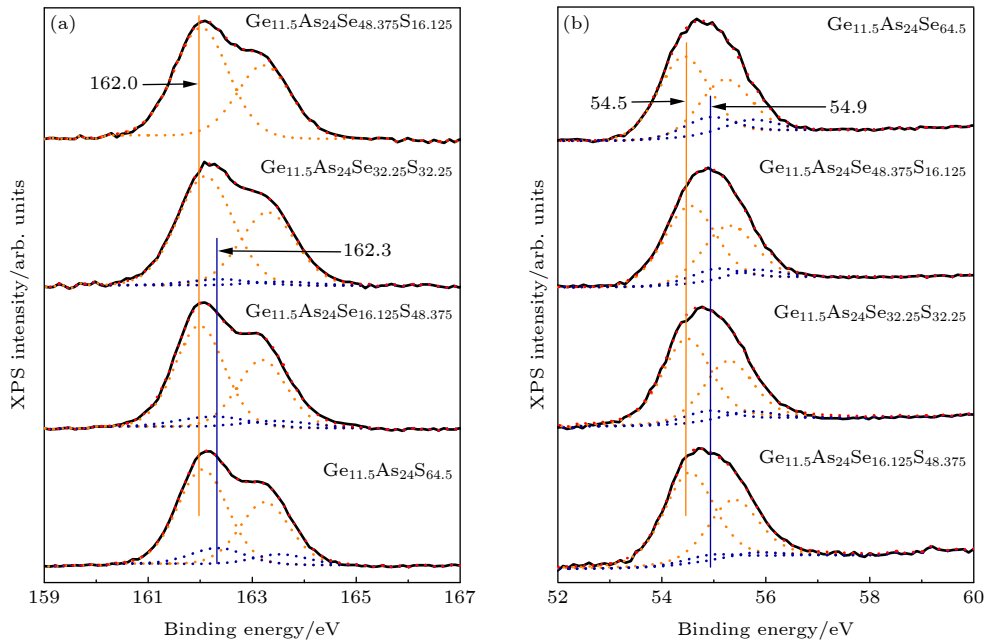


图 3 (a) $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的 S2p 的 XPS 分解; (b) $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的 Se3d 的 XPS 分解

Fig. 3. (a) S2p spectra of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses and their decompositions; (b) Se3d spectra of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses and their decompositions.

比例的增加, As/Ge-S-Ge/As 结构单元的积分面积随之增大, 而 S-S-Ge/As 结构单元的积分面积逐渐减小, 最终消失于 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{48.375}\text{S}_{16.125}$ 玻璃结构中. 而关于后者 Se 3d 光谱, 高结合能的 Se-Se-Ge/As 结构单元和低结合能的 As/Ge-Se-Ge/As 结构单元分别出现在 54.9 eV 和 54.5 eV 位置附近, 在所有光谱中, 主要是以 As/Ge-Se-Ge/As 结构单元的形式存在, 只有少量的 Se-Se-Ge/As 结构单元. 在任何玻璃样品中, 均未发现有 Se-Se-Se 结构单元的出现. 随着 Se/S 比例的减小, As/Ge-Se-Ge/As 结构单元的积分面积逐渐增加, Se-Se-Ge/As 结构单元的积分面积逐渐减小.

关于 Ge 3d 和 As 3d 光谱, Ge 原子一般存在四种最近邻配置构型, 分别是 Ge-4Se/S, Ge/As-Ge-3Se/S, 2Ge/As-Ge-2Se/S 和 3Ge/As-Ge-Se/S 成键结构. 再次忽略 Ge 和 As 的电负性的差异. 根据第一原理分子动力学模拟可知, 1 个 Ge 原子与其他四个 Ge 原子结合成键的情况是几乎不可能^[35]. 为了便于分析结构单元的变化情况, 故将所有的 Ge3d 光谱分解成完美的 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体结构和 Ge-Ge-相关结构这两种结构单元. 另一方面, As 原子有三种不同的最近邻构型, 即 As-3Se/S, As/Ge-As-2Se/S 和 2As/Ge-As-Se/S. 与 Ge 3d 谱

类似, 同样将所有的 As 3d 谱分为 $\text{AsSe}_{3/2}$ 三角锥结构和 As-As-相关结构. Ge 3d 和 As 3d 谱及其分解峰分别对应图 4(a) 和图 4(b). 其中位于 31.3 和 42.9 eV 附近分别对应 $\text{GeSe}/\text{S}_{4/2}$ 四面体和 $\text{AsSe}/\text{S}_{3/2}$ 三角锥结构单元^[31,32]. 在拟合过程中加入任何其他结构单元都无法改善其拟合的结果, 由此说明阳离子之间所形成的同极键数量可以忽略不计, 这与拉曼散射光谱分析的结果相一致.

XPS 谱中的各个不同的结构单元及其对应的结合能 (binding energy, BE)、半高全宽 (full width at half maximum, FWHM) 和各结构单元的积分面积占 XPS 峰总面积的百分比 (content), 如表 3 所列.

从 S 和 Se 基结构单元的逐渐演化情况表明, 由于 S 和 Se 都是 2 配位, 原子替代对玻璃拓扑结构的影响微乎其微. 这与表 2 中不同结构单元的比例随着 S 含量的增加而逐渐变化的结果相吻合. 分析了表 2 和表 3 中 S—S 和 Se—Se 键的演变过程, 可以发现 S 原子与 Ge 和 As 原子的结合成键数量不同于 Se 原子和二者 (Ge 和 As) 结合成键的数量. 虽然在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃体系内 S 和 Se 原子的总量相同, 但是从拉曼散射光谱和 XPS 光谱分析结果来看, 同极键 S—S 的数量相对比值要小于 Se—Se 键. 此外, 在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{48.375}\text{S}_{16.125}$

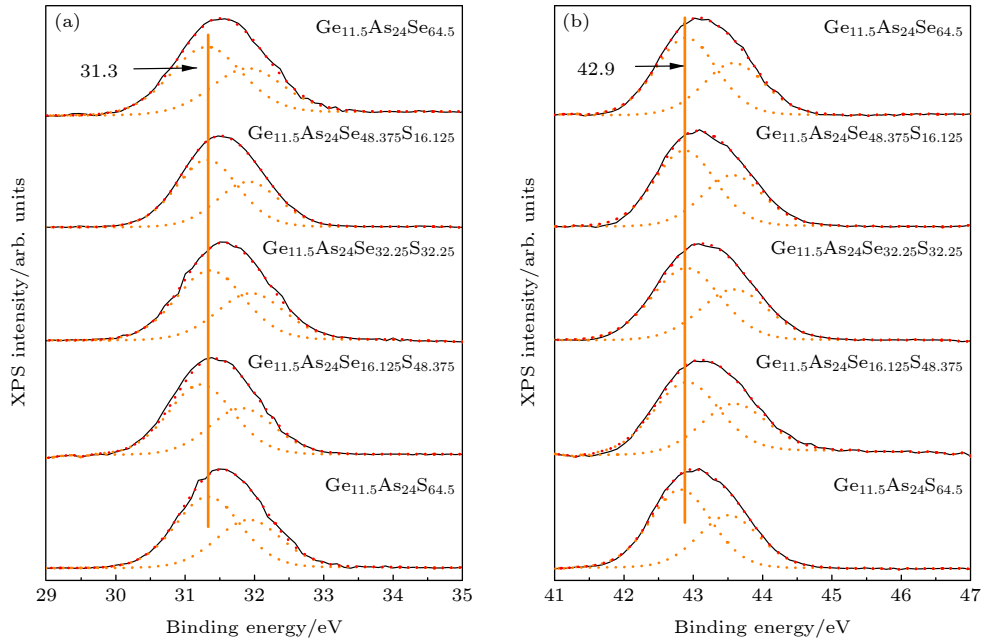


图 4 (a) $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的 Ge3d 的 XPS 分解; (b) $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的 As3d 的 XPS 分解

Fig. 4. (a) Ge3d spectra of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses and their decompositions; (b) As3d spectra of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses and their decompositions.

表 3 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃的 Ge3d, As3d, Se3d 和 S2p 的 XPS 的拟合参数

Table 3. The fitting parameters for the decomposed Ge3d, As3d, Se3d and S2p spectra of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glasses.

		Structural unit							
		Se-Se-Ge/As	As/Ge-Se-Ge/As	S-S-Ge/As	As/Ge-S-Ge/As	AsSe/S _{3/2}	As-As-related structure	GeSe/S _{4/2}	Ge-Ge-related structure
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$	BE/eV	54.9	54.5	—	—	43.0	—	31.3	—
	FWHM/eV	1.11	1.13	—	—	1.03	—	1.01	—
	Content/%	18	82	—	—	100	—	100	—
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{48.375}\text{S}_{16.125}$	BE/eV	55.0	54.6	—	162.1	42.9	—	31.3	—
	FWHM/eV	1.10	1.18	—	1.12	1.03	—	1.10	—
	Content/%	13	87	—	100	100	—	100	—
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{32.25}\text{S}_{32.25}$	BE/eV	54.9	54.5	162.4	162.1	43.0	—	31.4	—
	FWHM/eV	1.09	1.11	1.21	1.23	1.15	—	1.04	—
	Content/%	11	89	6	94	100	—	100	—
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{16.125}\text{S}_{48.375}$	BE/eV	55.0	54.6	162.3	162.0	42.9	—	31.2	—
	FWHM/eV	1.11	1.14	1.25	1.11	1.11	—	1.14	—
	Content/%	8	92	12	88	100	—	100	—
$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5}$	BE/eV	—	—	162.3	162.1	42.8	—	31.3	—
	FWHM/eV	—	—	1.21	1.12	1.03	—	1.09	—
	Content/%	—	—	16	84	100	—	100	—

玻璃样品中没有发现 S—S 键的存在, 而 Se—Se 键仍然出现在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{16.125}\text{S}_{48.375}$ 玻璃样品结构体系中. 同极键 S—S 在玻璃 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{48.375}\text{S}_{16.125}$ 结构中被完全抑制, 这一情况可以说明在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃结构中, S 要比 Se 原子更

容易与 Ge 和 As 原子结合成键, 这与它们之间电负性差异有关 (在之前分析拉曼散射光谱时已作过类似的解释).

这里需要指出, 无论表 2 中各个拉曼分解峰的积分面积所表示的结构单元的相对数值, 还是

表 3 中 XPS 各分解峰对应的结构单元的相对比例均不等于玻璃结构中各个结构单元的实际数量. 其主要因素是由于不同实验方法的探测范围和各个结构单元的敏感因子不同, 从而导致拉曼散射光谱和 XPS 的测试结果中每个结构单元的相对数量不完全相同. 但是, 我们可以从这两种测试手段的分析结果中发现, 在玻璃结构中各个结构单元随成分变化的演变趋势是一致的. 由于元素的置换导致玻璃拓扑结构的变化可以忽略不计, 这更容易解释 n 和 I_{th} 等物理性质的变化.

硫系玻璃 n 主要取决于玻璃内部的离子极化率和玻璃密度^[36]. 首先, 在 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃体系原子总数量不变的情况下, 离子极化率较高的 Se (12.57 \AA^3) 逐渐被离子极化率较低的 S (9.72 \AA^3) 所取代, 导致玻璃内部体系中各个离子的极化程度总体降低. 其次, 在玻璃结构保持一致的情况下, 随着 Se 原子逐渐被 S 原子所取代, 相对原子质量较小的 S 原子的增加会导致玻璃密度减小. 综上所述, 随着玻璃体系中 S 含量的增加, n 几乎呈线性下降. 根据米勒的预测, 高 n 的玻璃通常表现出高的三阶非线性特性, 换言之, 玻璃 n 的高低决定了其 n_2 的大小^[37]. 随着 S 原子含量的增加, I_{th} 的增加是由于玻璃中形成了更多更强的化学键. 化学键 Ge—S (133.0 kcal/mol), As—S (90.7 kcal/mol) 和 S—S (101.6 kcal/mol) 的键强度均高于化学键 Ge—Se (115.8 kcal/mol), As—Se (22.9 kcal/mol) 和 Se—Se (79.0 kcal/mol)^[33].

本文所研究的 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃具有拓扑结构相似而物理性质不同的特点. 这有利于更好地使用该类材料制备平面波导或光纤器件. 随着 Se 含量的增加, n 几乎呈线性增加, 可以帮助我们设计玻璃组分, 使其具有理想 n . 另一方面, 通过改变玻璃成分可以调控其 n_2 和 I_{th} 等物理特性. 例如, Se 基玻璃无法很好的抵御激光辐射; 而 S 基玻璃则相反, 但是 n_2 相对较低. 所以, 在玻璃中混合配比 Se 和 S 原子, 可以取长补短, 在降低 I_{th} 的前提下增加其 n_2 .

4 结 论

本文以高非线性 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 玻璃为起始材料, 并将 S 原子逐步替代 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 玻璃中的 Se 原子, 以提高玻璃的 I_{th} . 制备了一系列

$\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ 玻璃, 并对其物理性能进行测试与分析. 从中发现, 玻璃结构体系中 Se 被 S 取代不仅改变了玻璃的 E_g , n 和 n_2 , 而且玻璃的 I_{th} 得以显著改善. 进一步利用拉曼散射光谱和高分辨率 XPS 来探测玻璃的结构. 结果表明, 异极键 (Ge—Se/S, As—Se/S) 在玻璃中占主导地位, S 原子取代 Se 原子只会使得与 Se 相关的化学键 (Ge—Se, As—Se 和 Se—Se) 逐渐演变少, 与 S 相关的化学键 (Ge—S, As—S 和 S—S) 逐渐变多; 与 Se 基化学键相比, S 基化学键的强度更大, 从而造成 Ge 或 As 原子先与 S 原子结合成键. 因为 Se 和 S 都同属二配位, 所以在玻璃内, S 与 Se 的相互替换对于玻璃拓扑结构的变化几乎没有影响. 由此表明, 玻璃结构体系中各个化学键之间的强度差异是引起玻璃物理性质变化的主要因素.

参考文献

- [1] Wang R P 2014 *Amorphous Chalcogenides: Advances and Applications* (Singapore: Pan Stanford Publisher) pp97–118
- [2] Tanaka K, Shimakawa K 2011 *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (New York: Springer International Publishing) pp118–122
- [3] Niu L, Chen Y M, Shen X, Xu T F 2020 *Chin. Phys. B* **29** 087803
- [4] 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]
- [5] Xu S W, Wang R P, Yang Z Y, Wang L, Luther-Davies B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 057105
- [6] 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]
- [7] Eggleton B J, Luther-Davies B, Richardson K 2011 *Nat. Photonics* **5** 141
- [8] Ren J, Lu X S, Lin C G, Jain R K 2020 *Opt. Express* **28** 21522
- [9] Wang R P, Bulla D, Smith A, Wang T, Luther-Davies B 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023517
- [10] Lin H T, Song Y, Huang Y Z, Kita D, Deckoff-Jones S, Wang K Q, Li L, Li J Y, Zheng H Y, Luo Z Q, Wang H Z, Novak S, Yadav A, Huang C C, Shiue R J, Englund D, Gu T, Hewak D, Richardson K, Kong J, Hu J J 2017 *Nat. Photonics* **11** 798
- [11] Wang L L, Zeng J H, Zhu L, Yang D D, Zhang Q, Zhang P Q, Wang X S, Dai S X 2018 *Appl. Opt.* **57** 10044
- [12] Tian K Z, Hu Y S, Ren H, Qi S S, Yang A P, Feng X, Yang Z Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 047801 (in Chinese) [田康振, 胡永胜, 任和, 祁思胜, 杨安平, 冯宪, 杨志勇 2021 物理学报 **70** 047801]
- [13] Choi D Y, Madden S, Rode A, Wang R P, Luther-Davies B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 011115
- [14] Wang T, Gai X, Wei W H, Wang R P, Yang Z Y, Shen X, Madden S, Luther-Davies B 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1011
- [15] Wang T, Gulbiten O, Wang R P, Yang Z Y, Smith A, Luther-Davies B, Lucas P 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 1436

- [16] Wang R P, Yan K L, Yang Z Y, Luther-Davies B 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **427** 16
- [17] Kotsalas I P, Papadimitriou D, Raptis C, Vlcek M, Frumar M 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **226** 85
- [18] Wang R P, Smith A, Luther-Davies B, Kokkonen H, Jackson I 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 056109
- [19] Cernosek Z, Cernoskova E, Todorov R, Holubova J 2020 *J. Solid State Chem.* **291** 121599
- [20] Wang R P, Smith A, Prasad A, Choi D Y, Luther-Davies B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 043520
- [21] Yang G, Bureau B, Rouxel T, Gueguen Y, Gulbiten O, Roiland C, Soignard E, Yarger J L, Troles J, Sangleboeuf J C, Lucas P 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195206
- [22] Xu H, Peng X F, Dai S X, Xu D, Zhang P Q, Xu Y S, Li X, Nie Q H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 154207 (in Chinese) [徐航, 彭雪峰, 戴世勋, 徐栋, 张培晴, 许银生, 李杏, 聂秋华 2016 *物理学报* **65** 154207]
- [23] Jackson K, Briley A, Grossman S, Porezag D V, Pederson M R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14985
- [24] Mei Q, Saienga J, Schrooten J, Meyer B, Martin S W 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **324** 264
- [25] Zhang Y, Xu Y S, You C Y, Xu D, Tang J Z, Zhang P Q, Dai S X 2017 *Opt. Express* **25** 8886
- [26] Frumarova B, Nemecek P, Frumar M, Oswald J, Vlcek M 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **256-257** 266
- [27] Kotsalas I P, Papadimitriou D, Raptis C, Vlcek M, Frumar M 1998 *Journal of Non-Cryst. Solids* **226** 85
- [28] Rana A, Singh B P, Sharma R 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **523** 119597
- [29] Musgraves J D, Wachtel P, Gleason B, Richardson K 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **386** 61
- [30] Nefedov V I 1988 *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces* (Boca Raton: CRC Press) pp97–128
- [31] Wang R P, Choi D Y, Rode A V, Madden S J, Luther-Davies B 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113517
- [32] Xu S W, Wang R P, Luther-Davies B, Kovalskiy A, Miller A C, Jain H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 083518
- [33] Luo Y R 2007 *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Boca Raton: CRC Press) pp431–488
- [34] Kovalskiy A, Jain H, Miller A C, Golovchak R Y, Shpotyuk O I 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 22930
- [35] Opletal G, Drumm D W, Wang R P, Russo S P 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 4790
- [36] Li Q L, Wang R P, Xu F, Wang X S, Yang Z Y, Gai X 2020 *Opt. Mater. Express* **10** 1413
- [37] Lu X S, Li J H, Yang L, Zhang R N, Zhang Y D, Ren J, Galca A C, Secu M, Farrell G, Wang P F 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **528** 119757

Effect of substitution of S for Se on structure and physical properties in $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ glass*

Xu Si-Wei^{1)†} Yang Xiao-Ning¹⁾ Yang Da-Xin¹⁾
Wang Xun-Si²⁾ Shen Xiang²⁾

1) (*College of Mathematics and Physics, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China*)

2) (*Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

(Received 20 March 2021; revised manuscript received 12 April 2021)

Abstract

In this paper, chalcogenide glasses $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 16.125\%, 32.25\%, 48.375\%$ and 64.5%) are prepared and their optical properties are studied in order to select the best components for the use in optical devices. The values of laser damage threshold, refractive index, and third-order nonlinear refractive index, as well as the absorption spectra of the glasses are measured. The results show that the linear and third-order nonlinear refractive indices of the glass decrease gradually, the glass optical band gap increases gradually, and the laser damage threshold increases continuously after the high threshold component S atoms have been introduced gradually. We further investigate the structural origins of these changes in physical properties by Raman scattering spectra and high resolution X-ray photoelectron spectroscopy. By analyzing the evolution process of different structural units in the glass, it is found that the heteropolar bonds (Ge—Se/S, As—Se/S) are dominant in these glass network structures, and compared with Se, and that Ge and As prefer to bond with S. As the ratio of S/Se increases, the number of chemical bonds related to Se (Ge—Se, As—Se and Se—Se) decreases gradually, while the number of chemical bonds related to S (Ge—S, As—S and S—S) increases gradually, which has little effect on the change of the topological structure of glass. It can be concluded that the main reason for the change of physical properties of glass is the difference of the strength between chemical bonds in the glass structural system.

Keywords: chalcogenide glasses, structure, optical properties

PACS: 71.23.Cq, 79.60.Ht, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.70.20210536

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62004067, 11847159), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2019JJ50410), and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 18C0744).

† Corresponding author. E-mail: xusiwei1227@163.com