

# 元素取代对 Ge-As(Sb)-Se 玻璃 转变阈值行为的影响\*

许思维<sup>1)†</sup> 王训四<sup>2)</sup> 沈祥<sup>2)</sup>

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)

(2023 年 11 月 13 日收到; 2023 年 11 月 27 日收到修改稿)

本文针对 Sb 取代 As 元素对  $\text{Ge}_x\text{As}(\text{Sb})_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃阈值行为的影响进行研究. 对理想共价网络玻璃  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  的玻璃转变温度、密度和折射率等物理参数进行了系统测量, 在其平均配位数为 2.4 和 2.67 处验证了转变阈值的存在, 这两个转变分别代表玻璃内部的共价网络结构从欠限制的松散状态到过限制的紧致状态的转变和从二维到三维紧致状态的转变. 但是, 当金属性更强的 Sb 取代 As 时, 得到的非理想共价网络玻璃  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  则会引起转变阈值的变化, 转变阈值改变为化学计量组成. 进一步利用拉曼散射技术对其结构进行表征, 并将拉曼光谱通过分峰拟合分解成不同的结构单元的特征峰, 它们各自的强度变化表现出相同的行为, 这归因于 As 和 Sb 的原子半径差异较大所引起的化学效应以及 Sb 元素具有较强的离子特性.

**关键词:** 硫系玻璃, 玻璃转变, 拉曼散射

**PACS:** 71.23.Cq, 64.70.Q-, 33.20.Fb

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231797

## 1 引言

硫系玻璃的内部网络结构是由一种或多种硫族元素 (S, Se 和 Te) 与金属或非金属元素 (Ga, Ge, Sb, Si, P 和 As 等) 以共价键的形式结合而成. 其本身具有声子能量低、远红外透过率高、响应时间快、光学线性和非线性高等特点, 在红外光学和光子学领域具有广阔的应用前景<sup>[1-6]</sup>. 此外, 由于硫系玻璃具有较大的玻璃形成区域, 因此其物理性能可以通过玻璃的化学组分进行调节.

目前, 有两种模型可用于解释硫系玻璃的物理性质与其组分的依赖关系. 一种是化学序共价网络(chemically ordered covalent network, COCN)<sup>[7,8]</sup>, 另一种是基于约束理论的拓扑模型<sup>[9,10]</sup>. 在 COCN

模型中, 异极键占主导地位, 从而保持了化学序. 因此, 在玻璃的组分与物理性能的关系中, 一般在玻璃组分满足完全化学计量配比上观察到极值或斜率变化等特征, 这通常被称为化学阈值. 另一方面, 在拓扑模型中, 强调的是平均配位数 (mean coordination number, MCN), 其定义为各自元素含量乘以其共价配位数的总和, 是网络连通性的衡量标准. 对于 1 mol 三维连接的原子而言, 根据约束计数理论, 计算其键长和角度对总自由度的约束数表明, 在  $\text{MCN} = 2.4$  时存在从欠约束的“松软”相到过度约束的“刚性”相的转变<sup>[9,10]</sup>. Tanaka<sup>[11]</sup> 认为在  $\text{MCN} = 2.67$  处存在第二次转变, 该转变点代表从二维到三维“紧致刚性”相的拓扑变化. 越来越多的实验证据表明, 在这些 MCN 值下, 硫系玻璃的许多化学和物理性质会发生突然变化, 而与

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62004067) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2023JJ30438) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xusiwei1227@163.com

它们实际的化学组分无关. 例如, 在玻璃形成范围特别大的 Ge-As-Se 玻璃体系中, 其密度、弹性模量、折射率和光学带隙等均被发现存在转变为 [12–16].

虽然这两种模型都可以部分解释玻璃的物理性质的组分依赖性, 但很明显, 在硫系元素非常缺乏的玻璃中, 化学序将被打破, 因为会出现大量的阳离子同极键 (如 Ge—Ge 或 As—As). 另一方面, 发现基于拓扑模型的跃迁行为并不完全位于 MCN = 2.67 处 [17]. 由此提出的两个问题: 第一, 这两个模型在多大程度上可以有效解释玻璃中性质与化学组分的依赖性? 第二, 化学组分如何影响玻璃中转变阈值的行为?

为了回答以上问题, 本文集中研究了 Ge-As-Se 和 Ge-Sb-Se 两种玻璃体系. Ge-As-Se 是研究阈值为理想的体系, 因为组成玻璃的三种元素在元素周期表中彼此相邻, 因此玻璃是理想的共价键. 用金属性更强的 Sb 元素取代 As 元素, 可以有助于了解元素取代如何影响玻璃的性能. 此外, 在每个玻璃体系中, 分别将 As 或 Sb 的含量固定为 20%, Ge 含量从 5% 变化到 30% 左右, 以区分化学组分和 MCN 对性能的影响. 测量了玻璃的转变温度、密度和折射率, 并进一步记录了玻璃的拉曼光谱, 以了解玻璃性能变化的结构来源. 从中进而发现, 虽然 MCN 在决定玻璃的性质方面占主导地位, 但化学组分可以调节玻璃的性质, 特别是在偏离理想共价网络的玻璃中, 这一点变得越来越重要.

## 2 实验

采用熔融-淬冷工艺制备了  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  ( $x = 5\%, 10\%, 12.5\%, 15\%, 16.67\%, 20\%, 22.5\%, 25\%, 30\%, 32.5\%$ ) 和  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  ( $x = 5\%, 7.5\%, 10\%, 12.5\%, 15\%, 16.67\%, 17.5\%, 20\%, 22.5\%, 25\%$ ) 块体玻璃. 玻璃原料分别为高纯度 5 N (质量分数为 99.999%) 的 Ge, As, Sb 和 Se 元素. 首先, 在干燥的氮气手套箱中称重 50 g, 并装入预处理后的石英管中. 接着, 在 110 °C 的真空 ( $10^{-3}$  Pa) 下干燥 4 h, 以确保去除原料表面的水分. 然后, 在真空下使用氢氧焰对石英管进行熔封, 并将其置于摇摆炉, 根据不同的玻璃组分设定相应的熔制曲线 (在玻璃原料熔点温度附近的摇摆时间不低于 30 h), 摇摆结束后, 在约 700 °C 下静置 1–2 h, 然

后将石英管从摇摆炉中取出并进行水冷法淬火. 得到的玻璃球随后在玻璃转变温度 (glass transition temperature,  $T_g$ ) 以下的 30 °C 退火, 然后慢慢冷却至室温. 最后, 将玻璃棒切割成玻璃片 (直径为 10 mm, 厚度约为 1 mm) 进行研磨抛光, 使其具备光学性能. 使用携带 2.2  $\mu\text{m}$  波长敏感的探测器的红外显微镜对玻璃样品中的杂质和气泡进行观察, 以确保待测试的玻璃样品内无气泡. 利用安装了扫描电子显微镜的 X 射线能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析玻璃的化学组分, 以商用  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  为参考. 结果表明, 其称量玻璃组分与实际玻璃组分相差不超过 0.3%. 玻璃的非晶态结构性质通过 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 来确认.

将约 15 mg 玻璃样品粉末密封在铝锅中, 使用差示扫描量热仪 (Mettler-Toledo, DSC1) 测量  $T_g$ . 采用阿基米德原理测量玻璃样品的密度  $\rho$ , 所使用的天平 (Mettler-Toledo, H20) 精确度约为 0.05%, 以 MgO 晶体作为参照标准, 每个玻璃组分的样品各称重 5 次, 并记录其平均密度. 使用 Metricon Model 2010 棱镜耦合器测量玻璃的折射率  $n$ . 采用 Jobin-Yvon-Horiba T64000 型配备液氮冷却 CCD 探测器的显微拉曼光谱仪在 830 nm 激光激发下记录拉曼光谱. 激发功率保持尽可能小, 以避免任何光诱导效应. 光谱仪的分辨率控制在 0.5  $\text{cm}^{-1}$  左右. 关于消除拉曼热效应的详细信息可以在文献 [4, 5] 中找到.

## 3 结果与讨论

在硫系玻璃中, Ge, As(Sb) 和 Se 的配位数分别为 4, 3 和 2 [1, 2]. 因此,  $\text{Ge}_x\text{As}(\text{Sb})_{20}\text{Se}_{80-x}$  的 MCN 为  $[4x + 3 \times 20 + 2(80 - x)]/100 = 2.2 + 0.02x$ . 显然, 在玻璃中 Ge 含量和 MCN 之间存在一一对应关系. 图 1 显示了  $\text{Ge}_x\text{As}(\text{Sb})_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃的  $T_g$  随着 MCN 和 Ge 含量的变化趋势, 可以看出, 对于  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃, 其  $T_g$  随着 MCN 的增大几乎呈线性升高. 但对于  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃则不尽然, 当 Ge-Sb-Se 玻璃组分满足完全化学计量配比时 ( $\text{Ge}_{16.67}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{63.33}$ ), 其  $T_g$  表现出了最大值. 众所周知,  $T_g$  反映了玻璃网络的连接程度 [18], 因此  $T_g$  最大值的出现表明 Ge-Sb-Se 玻璃网络已被破坏.

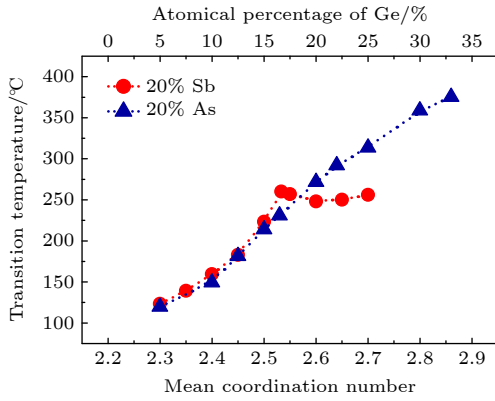


图 1 玻璃转变温度随平均配位数和 Ge 原子含量的变化趋势

Fig. 1. Glass transition temperature as a function of MCN and Ge concentration.

图 2 显示了  $\text{Ge}_x\text{As}(\text{Sb})_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃的密度随 MCN 和 Ge 含量的变化情况. 由于 Sb 原子的质量大于 As 原子, 所以一般来说, Ge-Sb-Se 玻璃的密度要大于 Ge-As-Se 玻璃的密度. 在 MCN = 2.4 时, 可以观察到含有 20% As 的 Ge-As-Se 玻璃中在 MCN = 2.67 处玻璃密度的值最小, 而在 MCN = 2.4 处的最大值可以观察到轻微的转变迹象. 然而, 对于含有 20% Sb 的 Ge-Sb-Se 玻璃密度在 MCN = 2.53 时达到最小值, 并且最小值对应的  $\text{Ge}_{16.67}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{63.33}$  玻璃组分为完全化学计量配比组分.

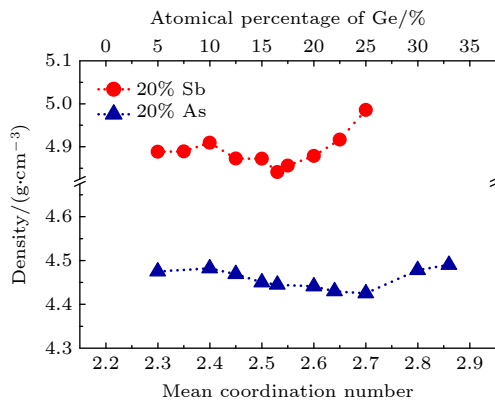


图 2 玻璃密度随平均配位数和 Ge 原子含量的变化趋势

考虑到 Ge-As-Se 玻璃体系中各个原子的质量都略有不同. 如果假设固定 As 含量为 20% 的 Ge-As-Se 玻璃中原子排列相同, 那么用 Ge 代替 Se 势必会导致玻璃密度的降低, 这主要是由于相对原子质量 Se(78.96) 比 Ge(72.64) 大的原因所导致. 因

此, MCN 在 2.4 以下和 2.6 以上时, 玻璃密度增大的事实表明在玻璃结构中原子排列发生了显著变化. 同样的行为也可以在 Ge-Sb-Se 玻璃中发现, 尽管在 MCN = 2.4 时的最大值很弱, 在图 2 中不太明显. 总而言之, 从目前的结果表明, Ge-As(Sb)-Se 玻璃均存在两个特定的转变阈值, 并且在这两个特定的转变阈值上存在原子排列的变化, 同时这也是共价网络玻璃的一般特征. 尽管密度随 MCN 的变化在 Ge-As-Se 和 Ge-Sb-Se 玻璃中表现出一些相似的行为, 但 Ge-As(Sb)-Se 玻璃中不同的转变阈值表明, 化学组分可能在决定 Ge-Sb-Se 体系的结构中起着重要作用.

玻璃的折射率很大一部分原因是由其密度所决定. 对所测得的玻璃折射率进行观察, 如图 3 所示. 再次发现, 虽然  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃的折射率最小值出现在 MCN = 2.67 处, 但对于  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃的折射率最小值变为 MCN = 2.53.

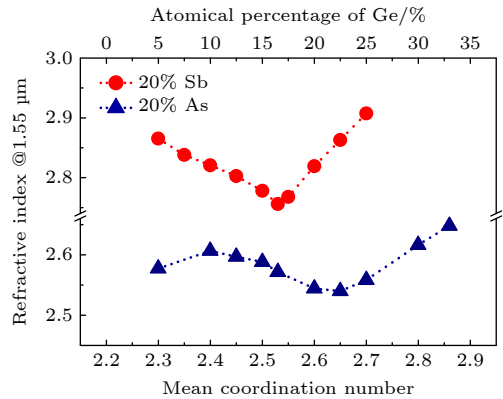


图 3 玻璃折射率随平均配位数和 Ge 原子含量的变化趋势

Fig. 3. Refractive index of the glass as a function of MCN and Ge concentration.

为了解 Ge-As(Sb)-Se 玻璃中不同阈值行为的结构来源, 对其进行拉曼散射的测试. 图 4(a), (b) 分别为  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  和  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃中一些典型玻璃样品的拉曼光谱. 根据玻璃组成的不同, 一般认为  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体结构单元、 $\text{AsSe}_{3/2}$  三角锥结构单元和一些同极键 (Ge—Ge, As—As 和 Se—Se) 交联形成 Ge-As-Se 玻璃网络结构. 与此类似 Ge-Sb-Se 玻璃网络结构是由  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体结构单元、 $\text{SbSe}_{3/2}$  三角锥结构单元和一些同极键 (Ge—Ge, Sb—Sb 和 Se—Se) 交联形成. 对于 Ge-As-Se 玻璃而言, 在  $195\text{ cm}^{-1}$  和  $213\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰可以分别归因于角共享 (corner-sharing, CS) 和边共享 (edge-sharing, ES)  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体结构



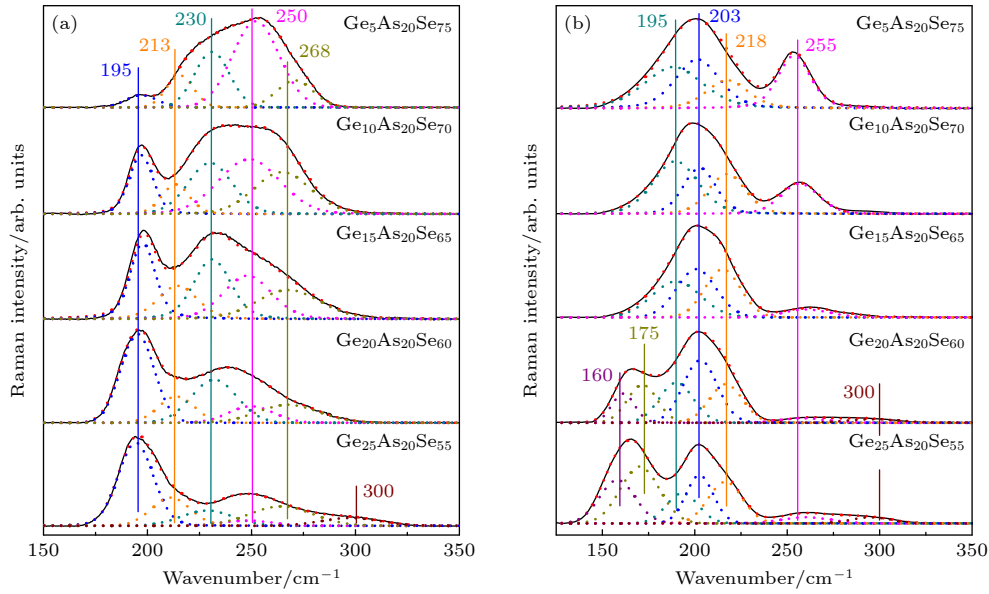


图 4  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  (a) 和  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  (b) 玻璃的拉曼散射光谱及其分峰拟合

Fig. 4. Raman scattering spectra of  $\text{Ge}_x\text{As}_{10}\text{Se}_{90-x}$  (a) and  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$  (b) glasses and their decompositions.

单元的振动模式<sup>[7,16,19-21]</sup>. 它们的强度随着 Ge 含量的增大而增大. 在  $230\text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼振动峰被认为是  $\text{AsSe}_{3/2}$  三角锥结构模式,  $268\text{ cm}^{-1}$  处为 As—Se 键振动峰<sup>[22-24]</sup>; 而在 Ge-Sb-Se 玻璃网络结构中,  $203\text{ cm}^{-1}$  和  $218\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别归因于  $\text{GeSe}_{4/2}$ (CS) 和  $\text{GeSe}_{4/2}$ (ES) 四面体结构中的 Ge—Se 键振动<sup>[16,25]</sup>;  $\text{SbSe}_{3/2}$  三角锥单元结构的拉曼振动峰在  $195\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[17,26]</sup>. 出现在  $250\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰可能是由于 Se 链状结构或环状结构的振动所造成<sup>[27,28]</sup>. 此外, 随着 Ge 原子含量的增大, Ge-As(Sb)-Se 玻璃结构中 Ge—Ge, As—As 和 Sb—Sb 等阳离子同极键的数量会随之增大. 乙烷类  $\text{Se}_2\text{Ge}=\text{GeSe}_2$  结构单元中 Ge—Ge 振动峰将大约在拉曼散射光谱的  $175\text{ cm}^{-1}$  和  $300\text{ cm}^{-1}$  两处, 而同极键 Sb—Sb 和 As—As 的振动峰分别在  $160\text{ cm}^{-1}$  和  $247\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[17,29,30]</sup>.

为了对玻璃  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  和  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  结构中各个结构单元的演化进行量化, 基于以上各个结构单元的信息将玻璃的拉曼散射光谱进行分峰拟合, 分解成多个高斯型峰. 各个单元结构所对应高斯型峰的积分面积占比总积分面积的情况如图 5(a), (b) 所示. 对于 Ge-As-Se 玻璃而言, 随着 MCN 值的增大, 角共享  $\text{GeSe}_{4/2}$  和边共享  $\text{GeSe}_{4/2}$  结构单元中的 Ge—Se 键的数量表现出先增加后减少的趋势, 其最大值出现在 MCN 为 2.67 附近; 而异极键 As—Se 的数量随着 MCN 的增大前期基

本保持不变, 在 MCN 为 2.67 时开始减少; 同极键 Se—Se 的数量随着 MCN 的增大而逐渐减少, 在 MCN 为 2.67 处几乎接近于零, 而同极键 Ge—Ge 和 As—As, 在 MCN 值较小的 Ge-As-Se 玻璃中的数量几乎不存在, 当 MCN 在 2.67 附近时分别先后开始出现, 并随之增加. Ge-Sb-Se 玻璃中各个结构单元随 MCN 的变化趋势大致上与 Ge-As-Se 玻璃相类似, 然而不同之处在于转变阈值. 总而言之,  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃中各个结构单元的转变行为均出现在 MCN 为 2.67 附近, 而  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  玻璃中各个结构单元的转变行为出现在 MCN 为 2.53 附近 (所对应的  $\text{Ge}_{16.67}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{63.33}$  玻璃满足完全化学计量配比), 与其物理性质的测试结构相一致.

对于 Ge-As-Se 玻璃, 由于其各个元素在化学元素周期表中彼此相邻, 以致于它们的原子半径和电负性相对比较接近, 因此通常认为 Ge-As-Se 玻璃是检验刚性渗滤理论的理想共价网络体系. 在 Ge-As-Se 玻璃中, 不同原子之间的失配可以很好地抑制, 因此在 MCN = 2.4, 2.67 处观察到的转变阈值与平均场理论的预测相一致. 相比之下, Ge-Sb-Se 玻璃的物理参数在满足完全化学计量配比的玻璃处表现出极值. 这种差异可能来自于原子半径上的失配较大, 或者是 Sb 元素的离子特性较强. 事实上, 类似的化学效应也可以在失配程度较大 Ge-Ga-S 和 Ge-Sb-S 玻璃中观察到<sup>[31,32]</sup>. 最近,

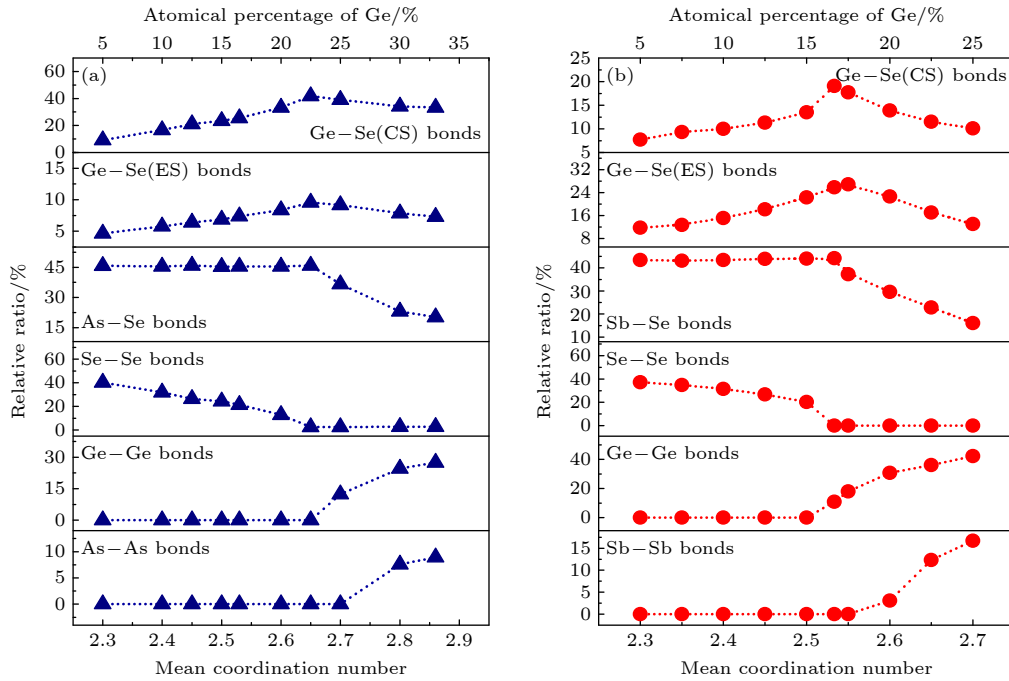


图 5  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  (a) 和  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  (b) 玻璃中各个结构单元的相对比例随平均配位数和 Ge 原子含量的变化趋势

Fig. 5. The content of different structural units as a function of MCN and Ge concentration in  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  (a) and  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  (b) glasses.

Opletal 等<sup>[33]</sup>模拟了 Ge-As-Se 和 Ge-Sb-Se 玻璃的结构, 通过逆蒙特卡罗方法生成了由 240 个原子组成的玻璃的初始构型, 然后通过第一性原理分子动力学模拟. 研究发现, 玻璃的物理参数极值的出现伴随着玻璃网络中 (As/Sb)Ge-Se-Ge(As/Sb) 单元数量的增加. 这与 Ge-Sb-Se 玻璃体系的化学计量配比相对应, 但在 Ge-As-Se 玻璃体系中, 其折射率的最小值以及 (As)Ge-Se-Ge(As) 结构单元含量最大值均出现在  $\text{MCN} = 2.67$  处. 进一步的结构分析表明, As-As- $\text{Se}_2$  单元的出现是以牺牲 As- $\text{Se}_3$  单元为代价, 导致 Ge-As-Se 玻璃转变后同极键数量的增加, 但在 Ge-Sb-Se 系统中从未观察到 Sb-Sb- $\text{Se}_2$  单元的类似情况, 此结果与图 5 相一致.

综上所述, 在理想的共价玻璃体系 (如 Ge-As-Se 玻璃) 中, 转变阈值分别为 2.4 和 2.67 的约束理论是有效的, 但在 Ge-Sb-Se 和 Ge-Ga-S 玻璃等非理想的共价玻璃体系中, 转变阈值可能会被违背, 化学序开始生效, 物理参数通常在化学计量配比处发生转变.

## 4 结 论

本文对比研究了  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  和  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$

玻璃的转变阈值. 通过对其  $T_g$ 、密度和折射率等物理参数的系统测量发现, 虽然 Ge-As-Se 玻璃的转变阈值在 2.4 和 2.67 处得到了验证, 但 Sb 原子取代 As 原子可以引起转变阈值的变化. 进一步利用拉曼散射光谱来探测玻璃的结构得到了证实, 玻璃的转变阈值与玻璃中不同结构单元含量的极值相关. Ge-As-Se 玻璃中各个结构单元的数量在  $\text{MCN} = 2.67$  时出现极值, 而 Ge-Sb-Se 玻璃的这种极值出现在满足化学计量配比的玻璃附近.

## 参考文献

- [1] Wang R P 2014 *Amorphous Chalcogenides: Advances and Applications* (Singapore: Pan Stanford Publisher) pp101–128
- [2] Tanaka K, Shimakawa K 2011 *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (New York: Springer International Publishing) pp110–121
- [3] Niu L, Chen Y M, Shen X, Xu T F 2020 *Chin. Phys. B* **29** 087803
- [4] Xu S W, Yang X N, Yang D X, Wang X S, Shen X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 167101 (in Chinese) [许思维, 杨晓宁, 杨大鑫, 王训四, 沈祥 2021 物理学报 **70** 167101]
- [5] Xu S W, Wang X S, Shen X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 017101 (in Chinese) [许思维, 王训四, 沈祥 2023 物理学报 **72** 017101]
- [6] Yang A P, Sun M Y, Ren H, Lin H X, Feng X, Yang Z Y 2021 *J. Lumin.* **237** 118169
- [7] Tronc P, Bensoussan M, Brenac A, Sebenne C 1973 *Phys. Rev. B* **8** 5947
- [8] Lucovsky G, Galeener F L, Keezer R C, Geils R H, Six H A

- 1974 *Phys. Rev. B* **10** 5134
- [9] Philipps J C 1979 *J. Non-Cryst. Solids* **34** 153
- [10] Philips J C 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **43** 37
- [11] Tanaka K 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1270
- [12] Bulla D A P, Wang R P, Prasad A, Rode A V, Madden S J, Luther-Davies B 2009 *Appl. Phys. A* **96** 615
- [13] Su X Q, Wang R P, Luther-Davies B, Wang L 2013 *Appl. Phys. A* **113** 575
- [14] Wang R P, Smith A, Luther-Davies B, Kokkonen H, Jackson I 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 056109
- [15] Wang T, Wei W H, Shen X, Wang R P, Luther-Davies B, Jackson I 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 165302
- [16] Wang R P, Smith A, Prasad A, Choi D Y, Luther-Davies B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 043520
- [17] Wei W H, Wang R P, Shen X, Fang L, Luther-Davies B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 16571
- [18] Georgiev D G, Boolchand P, Micoulaut M 2000 *Phys. Rev. B* **62** R9228
- [19] Cernosek Z, Cernoskova E, Todorov R, Holubova J 2020 *J. Solid State Chem.* **291** 121599
- [20] Xu S W, Liang T W, Zhu X Y 2023 *Chalcogenide Lett.* **20** 55
- [21] Stevens M, Boolchand P, Hernandez J G 1985 *Phys. Rev. B* **31** 981
- [22] Xu S W, Wang R P, Yang Z Y, Wang L, Luther-Davies B 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 015504
- [23] 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]
- [24] Jackson K, Briley A, Grossman S, Porezag D V, Pederson M R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14985
- [25] Wang R P, Zhou G W, Liu Y L, Pan S H, Zhang H Z, Yu D P, Zhang Z 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16827
- [26] Xu S W, Wang L, Shen X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 223302 [许思维, 王丽, 沈祥 2015 *物理学报* **64** 223302]
- [27] 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
- [28] Xu S W, Wang R P, Yang Z Y, Wang L, Luther-Davies B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 057105
- [29] Wang Y, Matsuda O, Inoue K, Yamamuro O, Matsuo T, Murase K 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **232** 702
- [30] Bhosle S, Gunasekera K, Boolchand P, Micoulaut M 2012 *Int. J. Appl. Glass. Sci.* **3** 205
- [31] Saffarini G 1994 *Solid State Commun.* **91** 577
- [32] Giridhar A, Narasimham P S L, Mahadevan S 1981 *J. Non-Cryst. Solids* **43** 29
- [33] Opletal G, Drumm D W, Petersen T C, Wang R P, Russo S P 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 6421

# Effect of elemental substitution on transition threshold behaviours of Ge-As(Sb)-Se glasses\*

Xu Si-Wei<sup>1)†</sup> Wang Xun-Si<sup>2)</sup> Shen Xiang<sup>2)</sup>

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 13 November 2023; revised manuscript received 27 November 2023 )

## Abstract

In this paper, We prepare two groups of glasses: one is  $\text{Ge}_x\text{As}_{20}\text{Se}_{80-x}$  with  $x$  ranging from 5% to 32.5%, the other is  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  with  $x$  spanning from 5% to 25%, by using the conventional melt-quench method, and investigate the effect of the elemental substitution of Sb for As on the threshold behaviors in  $\text{Ge}_x\text{As}(\text{Sb})_{20}\text{Se}_{80-x}$  glasses. We are to understand to what extent the topological model and chemical order model can explain the correlation between physical properties and glass compositions, and how the chemical composition can affect the glass transition threshold. Glass transition temperature is measured by the differential scanning calorimeter (Mettler-Toledo, DSC1) with different scanning rates ranging from 5 K/min to 30 K/min under a uniform nitrogen gas flow of 50 mL/min, the glass density is measured by a Mettler H20 balance with a MgO crystal used as a reference. Samples of each glass composition are weighed five times and the average density is recorded. The refractive index of the glass at 1.5  $\mu\text{m}$  is measured by a Metricon Model 2010 prism coupler. Raman spectra are measured by a T64000 Jobin-Yvon-Horiba micro-Raman spectrometer equipped with a liquid-nitrogen-cooled CCD detector. The 830 nm laser line is used as an excitation source, and the laser power is kept as small as possible to avoid any photo-induced effects. The resolution of the spectrometer is about 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . The systematic measurements of these physical parameters show that while the transition thresholds at  $\text{MCN} = 2.4$  and 2.67 are verified in the Ge-As-Se glasses with ideal covalent network, these two transitions represent the covalent network structure inside the glass from an under-constrained “floppy” network to an over-constrained “rigid” phase and from the two-dimensional to the three-dimensional “stressed rigid” phase respectively. However, when As is substituted by Sb, the the resulting  $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$  glass with non-ideal covalent network will change its transition threshold, changing into the chemically stoichiometric composition. We further deconvolve Raman scattering spectra into different structural units and the change of their respective intensity shows the same behavior, which is ascribed to the chemical effect induced by a large difference in atomic radius between As and Sb, and a relatively strong ionic feature of element Sb.

**Keywords:** chalcogenide glasses, glass transition, Raman scattering

**PACS:** 71.23.Cq, 64.70.Q-, 33.20.Fb

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231797

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62004067) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2023JJ30438).

† Corresponding author. E-mail: [xusiwei1227@163.com](mailto:xusiwei1227@163.com)



元素取代对Ge-As(Sb)-Se玻璃转变阈值行为的影响

许思维 王训四 沈祥

**Effect of elemental substitution on transition threshold behaviours of Ge-As(Sb)-Se glasses**

Xu Si-Wei Wang Xun-Si Shen Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 057102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231797

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231797>

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>

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

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

物理学报. 2021, 70(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210536>

2  $\mu\text{m}$ 波段硫系玻璃微球激光器的制备和表征

Fabrication and characterization of chalcogenide glass microsphere lasers operating at 2  $\mu\text{m}$

物理学报. 2019, 68(6): 064209 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181817>

非晶聚苯乙烯和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331>

高激光损伤阈值Ge-As-S硫系玻璃光纤及中红外超连续谱产生

Ge-As-S chalcogenide glass fiber with high laser damage threshold and mid-infrared supercontinuum generation

物理学报. 2021, 70(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201324>

外尔半金属 $\text{WTe}_2/\text{Ti}$ 异质结的热稳定性拉曼散射研究

Thermal stability study of Weyl semimetal  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  heterostructures by Raman scattering

物理学报. 2022, 71(19): 197501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220712>