

# Ge<sub>20</sub>Se<sub>80-x</sub>Te<sub>x</sub> 玻璃网络结构演变 及理论带隙-玻璃性能评价\*

夏克伦<sup>1)2)</sup> 管永年<sup>2)</sup> 顾杰荣<sup>1)</sup> 贾光<sup>1)</sup>  
仵苗苗<sup>1)</sup> 沈祥<sup>1)2)</sup> 刘自军<sup>1)2)†</sup>

1) (宁波海洋研究院, 宁波 315832)

2) (宁波大学, 全省先进光功能材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

(2024 年 5 月 7 日收到; 2024 年 5 月 27 日收到修改稿)

开发特殊性能红外材料是目前提升红外光学系统性能的关键, 硫系玻璃作为组分-性能可调的红外材料无疑成为了热门选项. Se 基与 Te 基玻璃涵盖中波、长波红外窗口, 是最典型的红外器件应用材料之一, 通过对 Ge<sub>20</sub>Se<sub>80-x</sub>Te<sub>x</sub> 玻璃体系的结构与性能分析, 阐述了 Te 含量对该玻璃体系结构与性能演变的规律. 随着 Te 含量的增大, 玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 受网络结构及平均键能的影响先升高后降低, 密度与折射率近似线性的梯度增高, 阿贝数逐渐增大, 而维氏硬度几乎不随 Te 含量的变化而变化, 断裂韧性随 Te 含量的增大而降低. 针对平均配位数无法评价两种及以上同族元素组成的玻璃体系问题, 成功建立了理论带隙-玻璃性能评价体系, 并对 Ge<sub>20</sub>Se<sub>80-x</sub>Te<sub>x</sub> 玻璃体系的密度、折射率、阿贝数、断裂韧性等参数与理论带隙建立了函数关系, 该体系可用于快速评估玻璃组分与性能.

**关键词:** 红外材料, 硫系玻璃, 理论带隙, 玻璃性能

**PACS:** 63.50.Lm, 74.25.nd, 33.20.Ea, 42.70.Km

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240637

## 1 引言

硫系玻璃近年来在红外成像器件中的装配量呈爆发式增长, 相比于传统晶体材料 Ge, ZnS, Si, GaAs 等, 硫系玻璃所具备的独特优势在于极大范围可调的物理与光学性能, 以及可加工性和低成本<sup>[1]</sup>. 综合 S 基、Se 基、Te 基硫系玻璃体系, 其红外透过范围可完全跨域短波红外、中波红外以及长波红外, 尤其是在中远红外领域可谓是独占鳌头<sup>[2-4]</sup>. 通过调整不同元素组成及其化学计量比, 硫系玻璃的折射率可从 2.0—3.5 连续变化, 其热膨胀系数、折

射率温度系数等也相应可调, 这为红外光学系统提供了巨大的设计自由度<sup>[5]</sup>. 此外, 极高的非线性折射率、低声子能量、可精密模压和光纤拉丝等特性也使得硫系玻璃的应用空间极广且自成体系. 因此, 尽管硫系玻璃的研究历史远短于其他红外晶体材料, 但其研究热度和价值正快速赶超.

Se 基玻璃的透过区域覆盖短波红外至长波红外, 是目前热红外成像系统中透镜材料的主流选择, 例如 Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub>, Ge<sub>10</sub>As<sub>40</sub>Se<sub>50</sub>, As<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> 等组分已广泛使用且商业成熟. 但随着红外器件的小型化、轻量化, 红外系统对具备高折射率、不同色散性能和折射温度系数等特性的材料提出了强烈

\* 国家自然科学基金区域创新发展联合基金项目 (批准号: U21A2056) 和国家自然科学基金 (批准号: 61975086, 62075110) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuzijun@nbu.edu.cn

需求,例如基于高折射率材料的透镜能够大幅缩短焦距,基于特殊色散属性或负折射率温度系数的透镜具有更高的色散/色差校正能力等<sup>[6]</sup>.而单 Se 基硫系玻璃因性能局限性已不能满足高性能成像系统的要求,加入更多元素如 Te, Ga, Sb, Ag 等,制备特殊性能玻璃成为解决这一需求的重要途径. Te 相比 Se,原子重量增加 1.6 倍,使得 Te 基玻璃的密度与折射率大幅提升,使其成为高折射率玻璃必不可少的组成元素. Te 元素更低的电负性和键能造成其玻璃网络结构以及带隙等重要特性发生变化,这种差异造成 Te 基玻璃的传输区域往远红外拓展,并展现出更小的远红外色散性.解析 Te 元素对硫系玻璃结构与性能的影响对开发用于长波红外的优质特性玻璃具有重要意义.

平均配位数 ( $\langle r \rangle$ ) 被认为是分析硫系玻璃拓扑网络结构最简单有效的方法,因“8-N”规则在硫系玻璃的配位形成过程中认为是严格执行的<sup>[7,8]</sup>.大量研究证实在硫系玻璃中通过建立平均配位数而发现了几个典型阈值的转变<sup>[9-12]</sup>,Phillips<sup>[13]</sup>认为  $\langle r \rangle = 2.4$  是硫系玻璃的刚性渗透阈值,若  $\langle r \rangle$  值小于 2.4,玻璃网络结构是柔性的,内部多呈现链状或层状,反之则往刚性发展,并且随着  $\langle r \rangle$  值的增大刚性程度不断增加,极限情况下,  $\langle r \rangle = 4$  时,形成晶体网络结构,晶体 Ge 便是这种结构的完美证明.通过建立  $\langle r \rangle$  值,硫系玻璃体系可与其自身物理、光学特性等参数建立函数关系,据此关系可分析更多玻璃组分所具有的特性.然而,若体系中存在 2 种及以上的同族元素(如 S, Se, Te),因其配位数不变(均为 2),  $\langle r \rangle$  值便不适用于区分该组分间的差异.另一方面,键能 ( $E$ ) 和平均键能 ( $\langle E \rangle$ ) 同样显示出很强的结构-性质相关性,也被用于预测玻璃性能和评估成分趋势<sup>[14,15]</sup>.Tichý 和 Tichá<sup>[16]</sup>建立了玻璃转变温度  $T_g$  和  $\langle E \rangle$  之间的良好相关性:  $T_g \approx 311 \times (\langle E \rangle - 0.9)$ ,这与阿伦尼乌斯黏度方程中的黏性流动和活化能关系如出一辙.但平均键能用于评估玻璃性能不具备简易性,因目前难有手段准确测量或计算具体组分的  $\langle E \rangle$  值,更不用说整个体系的  $\langle E \rangle$  值计算.因此,若能引入类似  $\langle r \rangle$  值评估体系,且能区分多硫族元素共存的差异,无疑对于解析这类硫系玻璃体系的意义重大.

$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  是典型的多硫族元素玻璃体系,其  $\langle r \rangle$  值不随 Te 含量变化,因此  $\langle r \rangle$  值无法有效评估整个体系的结构与性能变化.理论带隙值是评估

材料禁带宽度的理论计算值,对于不同组分,理论带隙值普遍情况下存在差异,因此用理论带隙评估网络结构演变,建立结构模型与性能关系的函数模型,有助于解析 Te 元素对玻璃结构及物理光学特性的影响,为开发高折射率、特殊色散等优质性能的玻璃材料提供科学依据.

## 2 实验

### 2.1 玻璃样品的制备

实验采用传统熔融-淬冷法制备硫系玻璃,原料选用纯度为 5N 的 Ge, Se, Te 金属单质,依据  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0-30\%$ ) 体系中具体组分的化学计量比,每一种玻璃称取 50 g 的原料投入洗净并烘干的石英管中,随后进行抽真空加热,加热温度为 100 °C,时长不少于 2 h,当石英管中压强降至约  $10^{-5}$  Pa 时,熔封石英管.将熔封的石英管用石棉包裹,置于摇摆炉中高温熔制,最高熔制温度为 800 °C,该温度段时长不少于 15 h,随后竖直静置并以约 150 °C/h 的速率降温至 500 °C 附近出炉,并在水中淬冷,观察到脱壁现象后,放入退火炉中消除内应力,退火温度设为  $T_g - 10$  °C 温度,保持 5 h 后以 10 °C/h 的速率缓慢降至室温即可取出.

### 2.2 玻璃样品的测试方法

玻璃样品的拉曼光谱由显微拉曼光谱仪(英国, Renishaw)测定,激发源是 785 nm 半导体激光器,功率设置为 5%,曝光时间为 2 s;近红外吸收光谱由 Perkin-Elmer Lambda 950 型分光光度计测定,测量范围是 600—2500 nm;折射率由红外椭偏仪(J.A. Woollam, IR-vase II, 美国)测定,测量范围是 1.4—20  $\mu\text{m}$ ;密度通过阿基米德排水法并选用酒精作为浸泡液测定;玻璃转变温度由差示扫描量热仪(DSC204F1, Netzsch, 德国)在  $\text{N}_2$  气氛保护下,以 10 K/min 的加热速度测定;硬度和断裂韧性由维氏硬度计(MH-30)测定.

## 3 实验结果与分析

硫系玻璃是典型的共价网络结构,其物理光学特性源于组成元素的性质,表 1 为 Ge, Se, Te 三种元素在形成共价玻璃网络结构时可用于计算分析其性质的重要参数.最外层电子轨道决定了 Ge

表 1 Ge, Se, Te 元素的基本特性参数

Table 1. The basic characteristic parameters of Ge, Se, and Te elements.

元素	配位数	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	摩尔质量/(g·mol <sup>-1</sup> )	摩尔体积/(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	电负性Pauling scale	带隙/eV	键能/(kcal·mol <sup>-1</sup> )
Ge	4	5.33	72.63	13.63	2.01	0.67	37.78
Se	2	4.81	78.97	16.42	2.55	1.95	44.04
Te	2	6.22	127.6	20.50	2.10	0.33	33.00

的配位数为 4, Se 和 Te 的配位数为 2, 因此任一  $\text{Ge}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-x-y}$  玻璃的平均配位数  $\langle r \rangle = 4x + 2y + 2(1 - x - y)$ , 对于  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  而言, 由于 Ge 原子百分比的固定, 其  $\langle r \rangle$  恒为 2.4, 因此从平均配位数的角度认为 Se 和 Te 的等量替换不影响整体的刚性. 但随着 Te 含量的增大, 其更大的原子密度, 以及不同的电负性、带隙、键能等势必对自身性能产生不同程度的影响.

依据化学成键规则 (CBA 规则)<sup>[17]</sup>, 键能主导了共价网络结构的成键顺序, 并且异类原子的成键优先级往往高于同类原子, 即异极键优先于同极键, 通过该方法可以估算体系中共价键的数量和类型. 异极键的键能 ( $E(\text{A-B})$ ) 可用 Pauling 方程计算<sup>[18]</sup>:

$$E(\text{A-B}) = [E(\text{A-A})E(\text{B-B})]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2, \quad (1)$$

其中  $\chi_A$  和  $\chi_B$  是原子电负性,  $E(\text{A-A})$  和  $E(\text{B-B})$  即为单质的键能, 数值如表 1 所示. 通过 Pauling 方程计算得到了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  玻璃中可能出现共价键及其键能如表 2 所示, 该结果表明, Ge—Se 键在该体系中具有最高的键能 49.54 kcal/mol, 因此它的成键优先级是最高的, 随之是 Se—Te 键、Se—Se 键、Ge—Te 键以及 Te—Te 键. 但是需注意的是, 键能大小不完全决定成键优先级, 玻璃网络结构总是趋向于整体的稳定, 或平均键能更高的方向发展.

表 2  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  的玻璃可能出现的共价键及其键能  
Table 2. Possible bond types and bond energies for  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  glass.

成键类型	Ge—Se	Se—Te	Se—Se	Ge—Te	Te—Te
键能/(kcal·mol <sup>-1</sup> )	49.54	44.20	44.04	35.55	33.00

Tichy 和 Tichá<sup>[16]</sup> 将硫系玻璃组分的化学计量比分为 3 种状态, 以  $\text{Ge}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-x-y}$  体系为例, 用  $R = 2(1-x)/(4x)$  表示组分偏离化学计量比的程度, 即 Se/Te 的平均配位数与 Ge 的平均配位数之比. 其中  $R = 1$  为完美化学计量比,  $R < 1$  为缺配位状态 (chalcogen-poor),  $R > 1$  为富配位状态 (chalcogen-rich). 在  $R < 1$  时, 预计会出现 Ge—Ge

同极键, 在  $R > 1$  时, 预计会出现 Se—Se 或 Te—Te 同极键. 对于  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  而言,  $R > 1$ , 表明该体系固定处于富配位状态.

在这些各不相同的配位情况下, 体系中的原子相互作用成键, 并使整个体系趋向最稳态, 这种大量独立的原子结合成固体时原子释放的能量被称为结合能或内聚能, 对于整个体系的结合能一般通过平均键能计算表示<sup>[19,20]</sup>:

$$\langle E \rangle = \sum_i f_i \cdot E_i, \quad (2)$$

其中,  $f_i$  是该材料中形成键的百分比含量,  $E_i$  是对应键的键能. 但对于大部分硫系玻璃体系而言, 目前还难有手段精准表征和计算内部的成键类型和数量, 一般仅依据 CBA 等规则估算内部成键类型和数量, 尤其对于偏离标准化学计量比较多的组分, 计算误差易增大. 平均键能或带隙的评估有助于解析硫系玻璃光学行为, Fouad<sup>[21]</sup> 提出半导体或合金材料理论带隙 ( $E_g^{\text{th}}$ ) 的计算可由下式表示, 以  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  为例:

$$E_g^{\text{th}} = f_{\text{Ge}}E_g(\text{Ge}) + f_{\text{Se}}E_g(\text{Se}) + f_{\text{Te}}E_g(\text{Te}), \quad (3)$$

其中,  $f$  是对应元素的原子百分比,  $E_g$  为对应元素单质带隙. 另一方面, 对于玻璃而言, 实际带隙值可以通过吸收光谱的测定而计算, 该值也被称为光学带隙 ( $E_g^{\text{opt}}$ ), 其与吸收系数 ( $\alpha$ ) 可以通过 Tauc 方程相关联<sup>[22,23]</sup>:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g^{\text{opt}})^m, \quad (4)$$

其中,  $h$  是普朗克常数,  $\nu$  是光子频率,  $B$  是常数,  $m$  是吸收边跃迁类型的参数,  $m = 1/2$  时, 对应直接带隙半导体允许的偶极跃迁;  $m = 3/2$  时, 对应直接带隙半导体禁戒的偶极跃迁;  $m = 2$  时, 对应间接带隙半导体允许的跃迁;  $m = 3$  时, 对应间接带隙半导体禁戒的跃迁. 硫系玻璃一般属于直接带隙偶极跃迁, 图 1(a) 展示了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  玻璃对应的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系曲线, 曲线切线在  $x$  轴上的截距值即为直接光学带隙能量, 显然, Te 含量的增大



导致玻璃体系金属性逐渐增强, 相应的带隙能量逐渐降低. 该体系理论带隙、光学带隙与 Te 含量的变化关系如图 2(b) 所示, 理论带隙因计算公式 (3) 式必然导致其线性变化, 相同 Te 含量变化对理论带隙的变化贡献度是相等的. 而玻璃的光学带隙值与其共价网络结构密不可分, 且与平均键能高度相关, 不同浓度的 Te 对该体系共价网络结构的影响不同, 特别是当 Te 浓度较高时, 金属性更强的 Te—Te 缺陷键使得光学带隙快速下降. 因此, 光学带隙更接近真实带隙能量, 而理论带隙则可用于快速预测该体系玻璃性能.

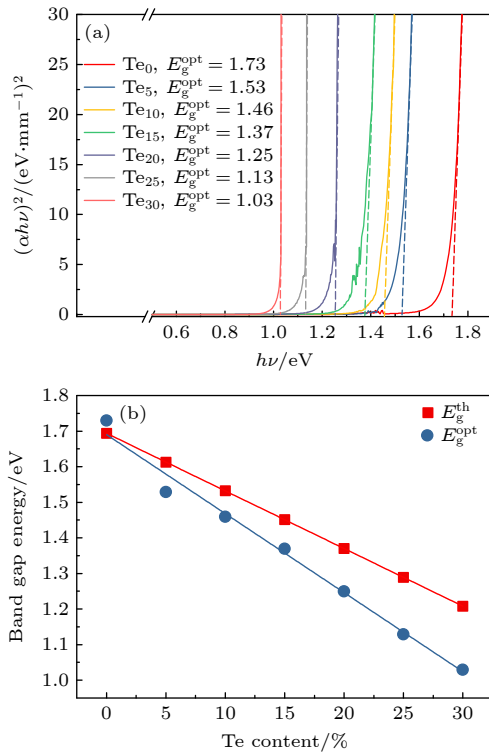


图 1 (a)  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃直接带隙对应的  $(\alpha h\nu)^2$  和  $h\nu$  之间的关系, 以及每种玻璃的光学带隙值; (b) 理论带隙、光学带隙与 Te 含量的变化关系

Fig. 1. (a) The relationship between  $(\alpha h\nu)^2$  and  $h\nu$  corresponding to the direct band gap of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series glasses, and the optical band gap value of each glass; (b) the relationship between the theoretical bandgap, the optical bandgap and the Te content.

带隙的差异与玻璃组分-结构密不可分, 图 2(a) 展示了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的归一化拉曼光谱. 在这三元配位结构中, Ge 与 Se/Te 构成的四面体单元, 以及 Se—Se, Se—Te, Te—Te 等不同形式链状结构的无规则排布形成了整体的玻璃网络结构 [24]. Te 加入并取代部分 Se 的位置, 使得部分结构发生变化, 这反应在拉曼散射光谱的频率响应

上. 当 Te 含量较低时, 如  $\text{Te}_5$  玻璃, 由于 Ge—Se 最高的成键优先级以及充足的 Se 配位量, 角共享 (corner-sharing) 和边共享 (edge-sharing)  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体的频率响应几乎没有变化, 而另一方面, 异极 Se—Te 键更高的键能表明其优先于 Se—Se 先成键, 因此, Te 会取代部分 Se—Se 键中 Se 的位置, 这反映在  $208\text{--}222\text{ cm}^{-1}$  范围的频率响应, 并伴随着  $260\text{ cm}^{-1}$  附近 Se—Se 键响应强度的降低. 当 Te 含量高于 10% 时, Se—Se 键含量快速下降, Se—Te 键含量增大, 并逐渐出现混合的 Ge—Te/Se 四面体结构, 首先出现的仅 1 个 Te 原子链接的 Ge—Se/Te 四面体频率响应位于  $170\text{ cm}^{-1}$ , 其次 2 个和 3 个 Te 原子链接的四面体频率响应分别位于  $160\text{ cm}^{-1}$  和  $145\text{ cm}^{-1}$ . 此外在  $145\text{--}164\text{ cm}^{-1}$  处为不同形式的 Te—Te 键频率响应, 表 3 归纳了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃可能出现的振动模式及其

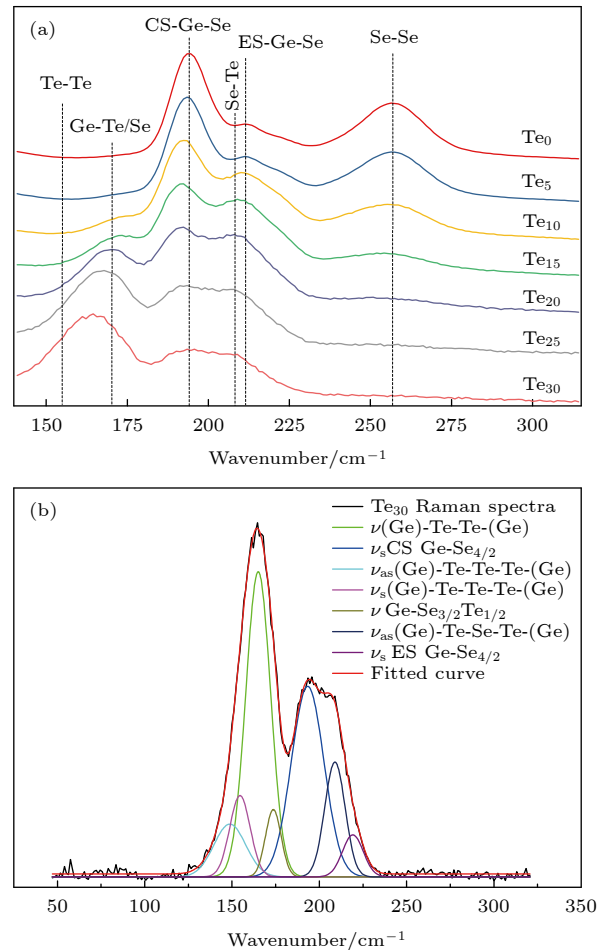


图 2 (a)  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃归一化拉曼光谱; (b)  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$  玻璃拉曼光谱曲线拟合

Fig. 2. (a) Normalised Raman spectra of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series glasses; (b) Raman spectral curve fitting of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$  glasses.

频率位置<sup>[25]</sup>. 有研究认为 Te 含量不高于 30% 时仅存在 1 个 Te 混合的四面体结构单元, 通过对  $\text{Te}_{30}$  玻璃的分峰拟合证实了仅存在位于  $170\text{ cm}^{-1}$  的单 Te 原子链接的 Ge—Se/Te 四面体, 而位于  $150, 154$  和  $164\text{ cm}^{-1}$  附近的振动频率均对应不同的 Te—Te 振动模式, 如图 2(b) 所示.

表 3  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃可能出现的振动模式及其频率位置

Table 3. Possible vibration modes and frequency positions of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series glasses.

Wavenumber/ $\text{cm}^{-1}$	Vibrational mode
145	$\nu$ (Te)—Te—Te—(Te)
151	$\nu_{\text{as}}$ (Ge)—Te—Te—Te—(Ge)
154	$\nu_{\text{s}}$ (Ge)—Te—Te—Te—(Ge)
157	$\nu$ (Ge)—Te—Te—(Te)
164	$\nu$ (Ge)—Te—Te—(Ge)
145	$\nu$ Ge—Se $_{1/2}$ Te $_{3/2}$
160	$\nu$ Ge—Se $_{2/2}$ Te $_{2/2}$
170	$\nu$ Ge—Se $_{3/2}$ Te $_{1/2}$
194	$\nu_{\text{s}}$ Corner-sharing Ge—Se $_{4/2}$
211	$\nu_{\text{s}}$ Edge-sharing Ge—Se $_{4/2}$
299	$\nu_{\text{as}}$ Ge—Se $_{4/2}$
208	$\nu_{\text{as}}$ (Ge)—Te—Se—Te—(Ge)
210	$\nu$ (Se)—Se—Te—(Ge)
211	$\nu_{\text{s}}$ (Ge)—Te—Se—Te—(Ge)
212	$\nu_{\text{as}}$ (Ge)—Se—Te—Se—(Ge)
219	$\nu_{\text{s}}$ (Te)—Te—Se—(Ge)
222	$\nu_{\text{s}}$ (Ge)—Se—Te—Se—(Ge)
245	$\nu$ -(Se—Se) $_n$ - long chain
252	$\nu_{\text{as}}$ Se—Se—Se
263	$\nu$ (Se)—Se—Se—(Ge)
270	$\nu$ Se—Se

大量研究表明硫系玻璃的热力学特性与平均键能关联, 尤其是玻璃转变温度与平均键能线性相关<sup>[26]</sup>. 图 3 给出了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃  $T_g$  随 Te 含量的变化趋势, 可见随着 Te 含量的增大,  $T_g$  先上升后降低, 且上升幅度逐渐减小, 当 Te 含量超过 20% 时,  $T_g$  快速降低. 从玻璃网络成键类型和数量的演变及其平均键能的变化可解释这一现象, 当 Te 含量较低时, 例如  $\text{Te}_5$  玻璃, 依据成键规则, 网络中会形成约 4.16% 的 Se—Te 键 (44.2 kcal/mol), 而 Se—Se 键 (44.04 kcal/mol) 占比则从  $\text{Te}_0$  玻璃的 33.33% 下降至 29.16%, 此外 Ge—Se 键占比不变, 因此依据 (2) 式整体的平均键能增大, 导致

$T_g$  上升. 随着 Te 含量的进一步增大, Se—Te 键占比进一步增大, Se—Se 键占比也逐渐减低, 但同时有一部分 Te 原子与 Ge 成键 (35.55 kcal/mol), 或独自形成 Te—Te 键 (33 kcal/mol), 且随着 Te 含量的增大, Ge—Te 与 Te—Te 键的数量仍然单调增加, 当这部分键所贡献的平均键能减小量超过 Se—Te 键所贡献的平均键能增大量时, 整体平均键能降低, 从而  $T_g$  降低. 拉曼光谱证实,  $\text{Te}_5$  玻璃仅包含 Se—Te 键的频率响应, 当 Te 原子分数超过 10% 时, Se—Te 键频率响应进一步增强, Se—Se 键频率响应降低, 同时开始出现更低键能的 Ge—Te, Te—Te 键频率响应, 这一网络结构的演变造成的平均键能变化, 与测量所得  $T_g$  的变化趋势是相符的.

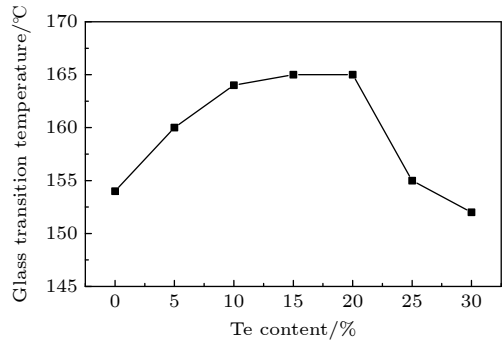


图 3  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的  $T_g$  随 Te 含量的变化

Fig. 3. The relationship between the  $T_g$  of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series glass and the Te content.

物理-光学特性是硫系玻璃作为红外材料应用的关键参数, 图 4 给出了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的密度、折射率 ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) 以及阿贝数 ( $8\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$ ) 随 Te 含量的变化关系, 并与  $E_g^{\text{h}}$  建立了函数关系. 显然, Te 与 Se 的原子百分比等量替换使得该系列玻璃密度不断增大, 这源于 Te 更大的原子摩尔质量 (为 Se 的 1.6 倍). 密度增大最显著的结果就是折射率增大, Lorentz-Lorenz 关系式<sup>[27]</sup> 表明了玻璃折射率与密度正相关性, 因此增大密度是提高硫系玻璃折射率最有效的手段. 此外, Te 的增加使得该系列玻璃的阿贝数增大, 这意味着 Te 可以降低玻璃长波红外的色散性. 该系列玻璃参数与  $E_g^{\text{h}}$  表现出良好的函数相关性, 如图 4(d) 所示, 密度随  $E_g^{\text{h}}$  的降低而增大, 且与  $E_g^{\text{h}}$  高度线性相关, 线性拟合度  $R^2 = 99.95\%$ , 这对预测密度无疑是高度可信的, 线性关系如下式:

$$\rho = 6.188 - 1.1E_g^{\text{th}}. \quad (5)$$

再者, 折射率与  $E_g^{\text{th}}$  的函数关系如下式:

$$n = 6.585 \exp(-E_g^{\text{th}}/0.464) + 2.237. \quad (6)$$

由于折射率与密度近似线性相关, 这使折射率值的梯度变化非常均匀, 且与  $E_g^{\text{th}}$  具有极高拟合度,  $R^2 = 99.74\%$ . 据此,  $E_g^{\text{th}}$  的理论计算可以快速预测对应折射率值. 此外, 该系列玻璃在 8—12  $\mu\text{m}$  窗口的阿贝数与  $E_g^{\text{th}}$  的函数关系如下式:

$$\text{AN} = 88.95 + \frac{46.314}{[1 + \exp(E_g^{\text{th}} - 1.444)/0.08]}. \quad (7)$$

可见, 在  $x = 0\text{--}30\%$ , 即  $E_g^{\text{th}} = 1.208\text{--}1.694$  范围内, 阿贝数随着  $E_g^{\text{th}}$  的降低而增大, 即 Te 含量的增大的方向, 阿贝数是红外光学系统调控色散的关键参数, 阿贝数的精准预测无疑为光学设计提供了巨大便利.

图 5 展示了  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的维氏硬度、断裂韧性与 Te 含量的变化关系, 以及维氏硬度、断裂韧性与理论带隙  $E_g^{\text{th}}$  的拟合关系. Te 含量的变化并没有明显改变该体系的硬度, 该批次的硬度测量值波动也处于测量误差范围内. 另一方面, Te 含量的增大明显降低了玻璃的断裂韧性,

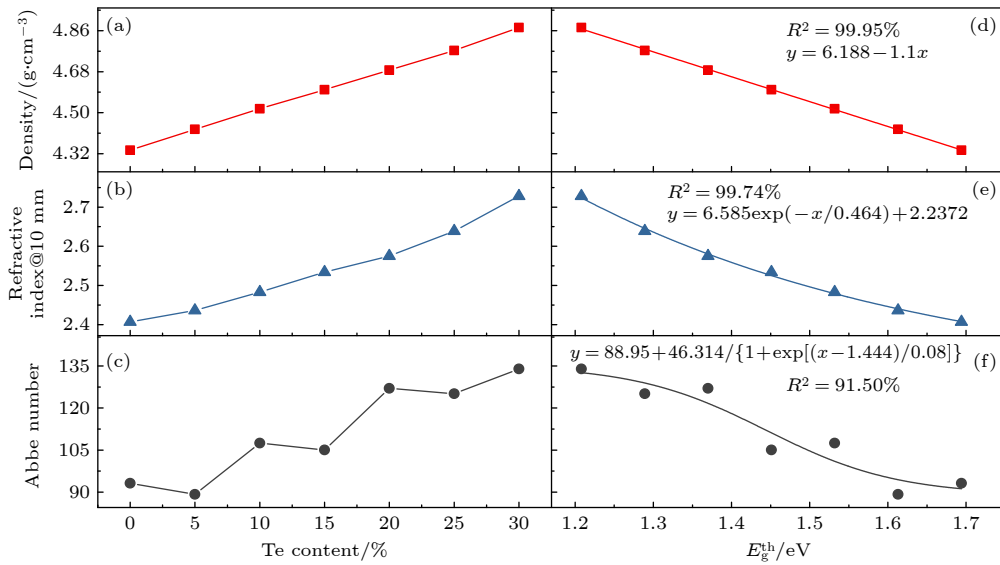


图 4  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的密度 (a)、折射率@10  $\mu\text{m}$  (b)、以及 8—12  $\mu\text{m}$  窗口的阿贝数 (c) 与 Te 含量的变化关系;  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的密度 (d)、折射率@10  $\mu\text{m}$  (e)、以及 8—12  $\mu\text{m}$  窗口的阿贝数 (f) 与理论带隙  $E_g^{\text{th}}$  的变化关系及其拟合曲线

Fig. 4. Variation of density (a), refractive index @10  $\mu\text{m}$  (b), and Abbe number (c) for the 8—12  $\mu\text{m}$  window versus Te content for  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series glasses; variation of density (d), refractive index @10  $\mu\text{m}$  (e), and Abbe number (f) for the 8—12  $\mu\text{m}$  window versus the theoretical bandgap  $E_g^{\text{th}}$  and their fitting curves for the  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series glasses.

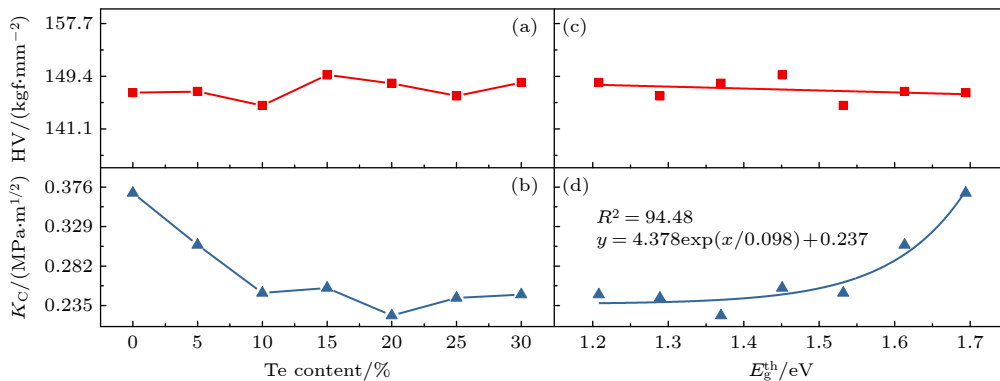


图 5  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的维氏硬度 (a)、断裂韧性 (b) 与 Te 含量的变化关系;  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  系列玻璃的维氏硬度 (d)、断裂韧性 (e) 与理论带隙  $E_g^{\text{th}}$  的变化关系及其拟合曲线

Fig. 5. Variation of Vickers hardness (a) and fracture toughness (b) versus Te content for the  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series of glasses; variation of Vickers hardness (d) and fracture toughness (e) versus the theoretical bandgap  $E_g^{\text{th}}$ , and their fitted curves for the  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  series of glasses.

且在 Te 掺入含量为 0—10% 区间就呈快速下降趋势, 随后趋于平稳, 这与大量 —Te— 键的形成相关. 图 5(d) 给出断裂韧性与  $E_g^{\text{th}}$  的拟合关系, 且由下式所示:

$$K_C = 4.378 \exp(E_g^{\text{th}}/0.098) + 0.237. \quad (8)$$

该式表明断裂韧性随  $E_g^{\text{th}}$  降低而降低, 仅在  $\text{Te}_{01}$  时达到断裂韧性最大值, 而更高的  $E_g^{\text{th}}$  或许有望使该玻璃具有高断裂韧性.

## 4 结 论

本文通过对  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  这一典型多硫族元素玻璃系体的研究, 详细解析了 Te 元素对玻璃网络结构与性能的影响. 利用 Ge, Se, Te 单质特性计算分析了该硫系玻璃体系可能存的共价类型和键能, 以及每一玻璃组分的理论带隙值. 通过拉曼光谱验证分析了网络结构随 Te 含量的演变, Te 原子占比的不断增大使得 Se—Te 键不断增加, 且当 Te 原子分数大于 10% 时, Ge—Te, Te—Te 键开始出现并增加. 该体系网络结构的演变代表了玻璃平均键能的变化趋势, 这种趋势在玻璃转变温度的变化中得到验证. 该玻璃体系的物理-光学性能包括密度、折射率、阿贝数, 以及机械性能包括维氏硬度、断裂韧性等参数被详细表征, 并建立了与理论带隙高拟合度的函数关系, 这为 Te 基硫系玻璃的设计提供了方向和便利性. 通过本文示例的理论带隙-玻璃性能评价机制, 阐述了理论带隙评价函数分析多同族元素组成玻璃体系的可行性, 可为其他存在多同族元素且各自具有带隙值的玻璃体系性能评估提供参考.

## 参考文献

[1] Adam J L, Zhang X H 2014 *Chalcogenide Glasses* (Sawston Cambridge: Woodhead Publishing) pxvii

- [2] Mauricegeon S, Boussard-Pledel C, Troles J, Faber A J, Lucas P, Zhang X H, Lucas J, Bureau B 2010 *J. Lightwave Technol.* **28** 3358
- [3] Calvez L, Ma H L, Lucas J, Zhang X H 2007 *Adv. Mater.* **19** 129
- [4] Mi H T, Yang A P, Huang Z X, Tian K Z, Li Y B, Ma C, Liu Z J, Shen X, Yang Z Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 047101 [米浩婷, 杨安平, 黄梓轩, 田康振, 李跃兵, 马成, 刘自军, 沈祥, 杨志勇 2023 物理学报 **72** 047101]
- [5] Wang Y W, Qi S S, Yang Z Y, Wang R P, Yang A P, Lucas P 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **459** 88
- [6] Carlie N A 2015 *Int. J. Appl. Glass Sci.* **6** 364
- [7] Lonergan J, Lonergan C, McCloy J, Richardson K A 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **510** 192
- [8] Yang G, Gueguen Y, Sangleboeuf J-C, Rouxel T, Boussard-Plédel C, Troles J, Lucas P, Bureau B 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **377** 54
- [9] Wang T, Wei W H, Shen X, Wang R P, Davies B L, Jackson I 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 165302
- [10] Wang R P, Wang T, Choi D Y, Madden S, Luther-Davies B 2011 *AIP Conf. Proc.* **1393** 34
- [11] Xu S W, Liang T, Zhu X Y 2023 *Chalcogenide Lett.* **20** 55
- [12] Xu S W, Wang X S, Shen X 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 057102 [许思维, 王训四, 沈祥 2024 物理学报 **73** 057102]
- [13] Phillips J C 1979 *J. Non-Cryst. Solids* **34** 153
- [14] Xia F, Baccaro S, Wang H, Hua W, Zeng H D, Zhang X H, Chen G R 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1365
- [15] Opletal G, Wang R P, Russo S P 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 4582
- [16] Tichý L, Tichá H 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **189** 141
- [17] Xia F, Baccaro S, Zhao D, Falconieri M, Chen G 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **234** 525
- [18] Sharma E, Sharma R, Sharma V, Sharma P 2018 *AIP Conf. Proc.* **2050** 020008
- [19] Zha C, Wang R, Smith A, Prasad A, Jarvis R A, Luther-Davies B 2007 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **18** 389
- [20] Arsova D 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1279
- [21] Fouad S S 1999 *Vacuum* **52** 505
- [22] Cheng C, Wang X S, Xu T F, Sun L H, Pan Z H, Liu S, Zhu Q D, Liao F X, Nie Q H, Dai S X, Shen X H, Zhang X H, Chen W 2016 *Infrared Phys. Techn.* **76** 698
- [23] Abd El-Rahman A A, Eid A, Sanad M, El-Ocker R 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 825
- [24] Sharma P, Katyal S C 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 3836
- [25] Gonçalves C, Mereau R, Nazabal V, Boussard-Pledel C, Roiland C, Furet E, Deschamps M, Bureau B, Dussauze M 2021 *J. Solid State Chem.* **297** 122062
- [26] Hassanien A S, Sharma I, Akl A A 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **531** 119853
- [27] Knotek P, Kutalek P, Cernoskova E, Vlcek M, Tichy L 2020 *RSC Adv.* **10** 42744

# Structural evolution of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ glass networks and assessment of glass properties by theoretical bandgap\*

Xia Ke-Lun<sup>1)2)</sup> Guan Yong-Nian<sup>2)</sup> Gu Jie-Rong<sup>1)</sup> Jia Guang<sup>1)</sup>  
 Wu Miao-Miao<sup>1)</sup> Shen Xiang<sup>1)2)</sup> Liu Zi-Jun<sup>1)2)†</sup>

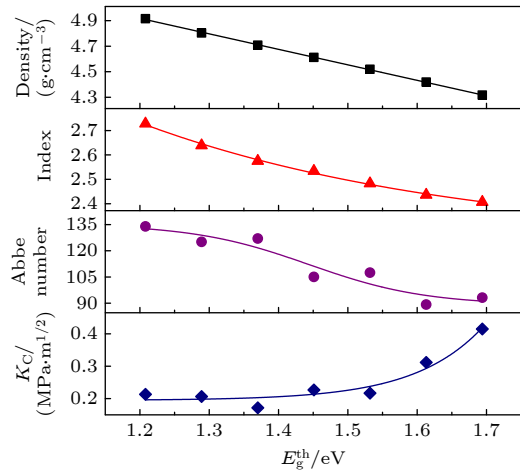
1) (*Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo 315832, China*)

2) (*Zhejiang Key Laboratory of Advanced Optical Functional Materials and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

( Received 7 May 2024; revised manuscript received 27 May 2024 )

## Abstract

Infrared imaging systems are being updated towards greater performance as well as lighter and smaller devices. Developing infrared materials with special properties is a critical for enhancing the performance of optical systems as well as miniaturizing devices. Chalcogenide glass becomes a popular option for advanced IR materials due to its component-property tunability. Se—based glasses such as  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ ,  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$ , and  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ , which completely cover the mid- and long-wave infrared windows, are the most typical materials used in infrared equipment. However, these classical materials can no longer meet the requirements of high-performance imaging systems, and adding more elements such as Te, Ga, Sb, and Ag to enhance the performance is a reliable way to solve this problem. By analysing the structure and properties of the  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  glass system, the law of its structure and properties evolving with Te content is illustrated. The obtained typical results are shown below. With the increase of Te content, the glass transition temperature ( $T_g$ ) increases and then decreases, which is caused by the network structure and the average bond energy; the density and refractive index increase in an approximately linear gradient; the Abbe number gradually increases, while the Vickers hardness hardly changes with Te content; the fracture toughness decreases with the Te content increasing. Aiming at the problem that the average coordination number is unable to evaluate the glass systems composed of two or more elements from the same main group, a theoretical bandgap-glass property evaluation system is successfully established. The functional relationships among parameters such as density, refractive index, Abbe number, and fracture toughness, and theoretical band gap are established for  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  glass system as shown in the summary figure, which can be used to rapidly evaluate the glass components and properties.



**Keywords:** infrared materials, chalcogenide glasses, theoretical bandgap, glass property

**PACS:** 63.50.Lm, 74.25.nd, 33.20.Ea, 42.70.Km

**DOI:** [10.7498/aps.73.20240637](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240637)

\* Project supported by the Regional Innovation and Development Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U21A2056) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61975086, 62075110).

† Corresponding author. E-mail: [liuzijun@nbu.edu.cn](mailto:liuzijun@nbu.edu.cn)



$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  玻璃网络结构演变及理论带隙-玻璃性能评价

夏克伦 管永年 顾杰荣 贾光 仵苗苗 沈祥 刘自军

Structural evolution of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$  glass networks and assessment of glass properties by theoretical bandgap

Xia Ke-Lun Guan Yong-Nian Gu Jie-Rong Jia Guang Wu Miao-Miao Shen Xiang Liu Zi-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 146303 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240637

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240637>

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

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>

$\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  硫系玻璃和光纤的制备及性能研究

Preparation and properties of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  chalcogenide glasses and fibers

物理学报. 2023, 72(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221380>

元素取代对Ge-As(Sb)-Se玻璃转变阈值行为的影响

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

物理学报. 2024, 73(5): 057102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231797>

结合高分辨率X射线光电子能谱和拉曼散射研究 $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92x}$ 玻璃结构

Structure of  $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92x}$  glasses studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering

物理学报. 2023, 72(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221653>

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>

月球玻璃

Lunar glass

物理学报. 2023, 72(23): 236101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231238>