

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0420

高 Ge 含量 Ge-As-Se 三元硫系玻璃制备及其性能研究

谢双权¹, 陈益敏^{1,2*}, 沈祥^{1,2}, 徐铁峰^{1,2}

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

摘要: 采用熔融-淬冷技术制备了 4 种位于传统成玻区域边缘的高 Ge 含量 Ge-As-Se 硫系玻璃, 研究了极高 Ge 含量对其成玻能力及机械、热学、光学性能的影响. 研究发现, 在 As 含量不变的情况下, 随着 Ge 含量增加, Ge-As-Se 体系成玻能力逐渐减弱, 其中 $\text{Ge}_{39}\text{As}_{16}\text{Se}_{45}$ 和 $\text{Ge}_{42}\text{As}_{16}\text{Se}_{42}$ 样品呈现出完全的非晶态结构, 并展现出较高的光学透过率和维氏硬度. 然而, 当 Ge 含量进一步增加时, 如位于成玻区外的样品 $\text{Ge}_{48}\text{As}_{16}\text{Se}_{36}$ 和 $\text{Ge}_{51}\text{As}_{16}\text{Se}_{33}$, 虽然维氏硬度能继续增加, 但内部结构出现不同程度的结晶, 导致其不再具备良好的光学透过性. 结果表明, 适当提高 Ge 含量可在保持良好红外光透性的同时显著提高机械性能, 如 $\text{Ge}_{42}\text{As}_{16}\text{Se}_{42}$ 样品具备 45% 的红外透过率和 $239.7 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 的维氏硬度, 这为获得更高机械强度的硫系玻璃用于红外镜头制备提供了可能.

关键词: 硫系玻璃; Ge-As-Se; 高锗含量; 维氏硬度

中图分类号: TN213

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 06-0108-05

硫系玻璃以其良好的红外透过性、高折射率、突出的非线性光学特性, 成为了现代光子应用领域内极具潜力的候选材料^[1-5]. 近年来, 随着对硫系玻璃研究的深入, 多种体系得以迅速发展, 其中以 Ge-As-Se 体系尤为引人注目, 这得益于其宽泛的玻璃形成区域和相对卓越的力学热学性能以及广泛适用性^[6]. Ge-As-Se 体系通常可划分为 3 个不同的玻璃体结构域^[5], 在区域 I 和区域 II 中 (富 Se), 硒原子数量足够, 可与体系内的所有锗和砷原子形成稳定的化学键, 进而构成 GeSe_4 四面体结构和 AsSe_3 锥体结构单元^[7], 这些结构单元为玻璃提供了良好的稳定性和光学性能. 在区域 III 中 (匮 Se), 硒原子数量不足, 不能与所有锗和砷原子完全结合, 因此体系中会出现所谓的“缺陷键”或“错键”, 如 Ge-Ge 和 As-As 等同极性键^[7-8]. 然而, 这些特殊的键合状态使其在特定应用中更具优势, 例如已经商业化的 $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ 和 $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ 玻璃^[6,9].

虽然现有的 Ge-As-Se 玻璃的机械性能已优于传统的 As_2S_3 和 As_2Se_3 玻璃, 但诸如上述商业化玻

璃仍因其机械性能不佳而在各种应用场景中使用受限. 为了进一步拓展 Ge-As-Se 玻璃的应用场景, 提高其机械性能是必要的. 值得一提的是, Ge 含量与硫系玻璃机械性能之间存在正相关性, 即随着 Ge 含量的增加, 硫系玻璃的硬度等会相应提升^[10], 这可弥补其在机械性能方面的不足. 然而, Ge 含量的提升是有限制的, 因为 Ge 的引入会导致硫系玻璃的成玻能力下降, 同时也会带来一定的光学透过性能损失. 因此通常在成玻区域之内讨论玻璃性能.

本文根据传统的 Ge-As-Se 体系成玻区选取匮 Se 的 III 区, 在其边缘成玻区附近继续提高 Ge 含量, 制备 $\text{Ge}_{39}\text{As}_{16}\text{Se}_{45}$ 、 $\text{Ge}_{42}\text{As}_{16}\text{Se}_{42}$ 、 $\text{Ge}_{48}\text{As}_{16}\text{Se}_{36}$ 和 $\text{Ge}_{51}\text{As}_{16}\text{Se}_{33}$ 共 4 种高 Ge 含量的 Ge-As-Se 体系玻璃, 并对其机械、热学、光学性能等进行研究讨论.

1 实验

1.1 实验样品制备

采用传统熔融-淬冷法制备 4 种高 Ge 含量的

收稿日期: 2024-04-15.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal1g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2056, 62374096, 62075110); 浙江省重点研发计划(2021C01025); 浙江省自然科学基金(LDT23F05012F0505).

第一作者: 谢双权, 硕士研究生, 主要研究方向: 硫系玻璃制备及其机械性能. E-mail: xie_sq99@163.com

*通信作者: 陈益敏, 讲师, 主要研究方向: 硫系材料及其光电器件. E-mail: cheniyimin@nbu.edu.cn

Ge-As-Se 玻璃样品. 实验采用的原料为 99.999% 的 Ge、As、Se 单质, 每种玻璃样品制备总质量为 30 g. 首先, 所有原料按照所用的化学计量比进行称重后, 放入已经预处理过的石英管中, 再在 10^{-3} Pa 的真空中密封. 接着, 将密封接好的石英管放入摇摆炉中, 按照设定的熔制温度曲线升温进行烧制并机械摇摆, 在熔制温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 时保温 10 h, 随后温度降至 600 $^{\circ}\text{C}$ 进行出炉. 然后, 把带有石英管密封的出炉熔体在冷水中淬火 10 s, 放入预先升温至玻璃化转变温度(T_g)以下 20 $^{\circ}\text{C}$ 左右的退火炉中进行退火处理. 最后, 将玻璃从石英管中取出用于后续的加工和测试分析.

1.2 玻璃样品测试

使用美国的 Nicolet 型傅里叶红外光谱仪(波长范围为 2.5~25 μm)对玻璃样品进行红外透过光谱测试; 采用德国的 Bruker D2 型 X 射线衍射仪(XRD, 线波长为 0.154 nm, 测试角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$)对玻璃样品的微结构进行测试; 利用德国的耐驰 DSC204F1 型差热扫描量热仪(DSC)测试玻璃样品的玻璃化转变温度; 通过捷克的 Tescan VEGA 3 SBH 型能量色散 X 射线光谱仪(EDS)对玻璃样品进行成分分析. 此外, 玻璃样品的密度(ρ)根据阿基米德原理, 以酒精为沉浸液, 在高精度电子天平(精度 ± 0.1 mg)中进行测量; 维氏硬度(HV)则通过 MH-30 型维氏硬度计进行测量, 维氏硬度测试样品的正反两面都需要经抛光处理, 维氏硬度计测试负载为 50 g, 金刚石压头与样品的接触时间为 5 s, 为保证实验数据的可靠性, 随机选择同一个样品的 10 个不同位置, 除去最大值和最小值, 利用其他压痕数据的平均值来计算维氏硬度.

2 结果与讨论

2.1 玻璃形成区

成玻区反映了材料形成非晶玻璃的能力, 具有较强玻璃形成能力的材料更容易形成非晶态, 在相图中的玻璃形成区域也相对更为广阔^[11]. 图 1 给出的是 Ge-As-Se 系统的现有玻璃形成区域, 其中阴影部分为可通过熔融法制备的 Ge-As-Se 块体硫系玻璃的形成区. 本文所要制备得到的 4 种玻璃样品的目标成分为 $\text{Ge}_{39}\text{As}_{16}\text{Se}_{45}$ 、 $\text{Ge}_{42}\text{As}_{16}\text{Se}_{42}$ 、 $\text{Ge}_{48}\text{As}_{16}\text{Se}_{36}$ 、 $\text{Ge}_{51}\text{As}_{16}\text{Se}_{33}$, 分别标记为 G1、G2、

G3、G4. 可见, 随着 Ge 含量的提高, 制备所得玻璃成分由成玻区边缘逐渐向非成玻区延伸.

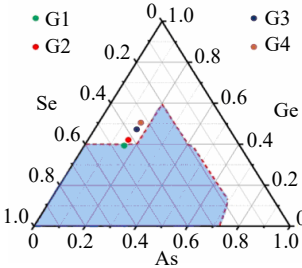


图 1 Ge-As-Se 体系的成玻区^[12-13]与本文制备样品的位置

鉴于所合成的玻璃位于成玻区边缘或外部, 玻璃样品的最终成分检测显得尤为关键. 这是因为位于成玻区边缘或外部的玻璃, 其组成成分往往对制备工艺极为敏感, 微小的成分变化都可能导致玻璃性能的显著改变, 甚至影响其能否成功形成玻璃态. 因此, 对最终玻璃样品进行精确的成分分析, 是确保所制备玻璃符合预期性能要求的基础. 本文利用 EDS 对制备得到的玻璃样品进行成分分析, 结果见表 1, 在允许的误差范围内^[14], 结果与目标玻璃元素的化学计量呈现出良好的一致性, 表明所合成的玻璃样品在成分上基本符合预设的配方要求, 为后续的性能分析提供了可靠的研究基础.

表 1 G1、G2 玻璃的成分分析			%
玻璃	Ge	As	Se
G1	38.54	15.27	46.19
G2	41.89	15.25	42.86

2.2 玻璃结构分析

硫系玻璃表面通常具有光滑且反光的特点, 这是由于其高折射率造成的. 因此, 观察样品表面是否光滑且有光泽可作为判断是否成玻的依据之一. 如图 2 所示, G1 和 G2 样品都展现出较好的玻璃光泽, 而 G3 和 G4 样品表面和剖面都呈现暗淡且无光泽的特征, 说明 G1 和 G2 应为非晶玻璃态, 而 G3 和 G4 则可能出现了大量的内部结晶.

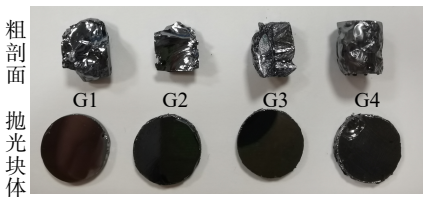


图 2 玻璃样品的粗剖面 and 抛光块体

图3所示为4种高Ge含量Ge-As-Se硫系玻璃的XRD衍射图谱,通过分析XRD图可对样品内部微结构有更为深入的理解.对于G1和G2玻璃样品,其XRD衍射图谱除去若干大包络,基本呈现出平滑的曲线特征,表明这些玻璃样品内部不存在析晶,是完全的非晶玻璃态.完全非晶玻璃态的结构通常意味着玻璃内部的原子排列是长程无序的,从而使其具备优异的光学透过性.然而,对于G3和G4样品,其XRD衍射图谱则显示出明显的析晶峰.经过与标准ICDD卡片比对,这些尖锐衍射峰可以确定为GeSe(ICDD: 32-411)和Ge(ICDD: 4-545)晶相的特征峰.这些衍射峰的出现表明在熔融过程中,Ge元素过剩且未能完全参与反应,从而导致GeSe和Ge晶相的产生.内部析晶会使得原本透明的玻璃变得不透明且表面失去光泽,对玻璃的光学性能产生不利影响.相比G4样品,G3则展现出较为明亮的外表,这说明其内部析晶较G4要少,其结构应是晶体和玻璃体共存的状态,图3的XRD衍射峰强弱对比也证实了上述结论.

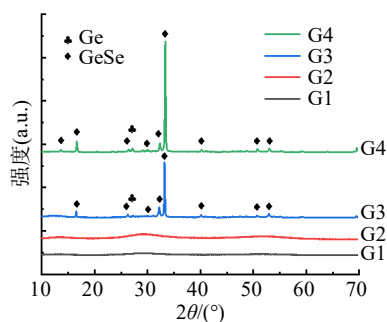


图3 玻璃样品的XRD衍射图谱

2.3 玻璃的热学和机械性能分析

玻璃的热学性质是评价其性能和应用潜力的重要参数之一,如 T_g 和结晶温度(T_x)等都可以通过DSC来进行精确表征.图4所示为4种高Ge含量Ge-As-Se样品的DSC热流曲线.从图中可以看到,G1、G2、G3玻璃都具有明显的 T_g ^[15].通过对比可以发现,随着Ge含量的增加, T_g 也呈现出上升趋势,这与文献报道的Ge元素的添加对硫系玻璃的热稳定性具有显著提高作用的规律一致^[16].值得注意的是,G3样品的DSC曲线展现出另一个特征温度 T_x 为418℃,则其过冷液相温区宽度(ΔT)仅为34℃. ΔT 是评价玻璃形成能力的重要指标^[17-18],较窄的过冷液相温区意味着非晶玻璃只有在较小的温

度范围内可以稳定存在,即表示玻璃的成玻(或抵抗晶化)能力差^[19].

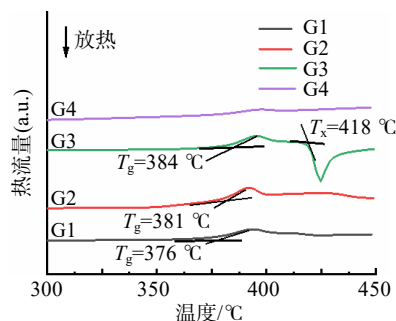


图4 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的样品DSC热流曲线

对于G1和G2样品,其DSC曲线在测试范围内均未出现 T_x ,表明其 ΔT 较大($>70\text{ }^{\circ}\text{C}$),成玻能力较强.上述DSC数据进一步解释了为什么G3样品在制备过程中会出现部分析晶现象而难以形成稳定的完全玻璃态结构.相比之下,G4样品的DSC曲线并未表现出明显的 T_g ,这表明G4样品已是完全结晶态的结构.

经过详细的实验测量与数据分析,得到样品维氏硬度、密度、平均配位数等能反映机械性能的关键物理参数(表2),可以发现Ge-As-Se样品同其他硫系玻璃一样^[20],其硬度与密度、平均配位数以及玻璃化转变温度之间存在正相关性.具体而言,在As含量保持不变的情况下,随着Ge含量的增加,Ge-As-Se的密度、配位数、玻璃化转变温度以及维氏硬度均呈现出增大的趋势.这表明,Ge元素在Ge-As-Se硫系玻璃结构中起到了至关重要的作用,其含量的变化直接影响到玻璃的物理性质.Ge元素对硫系玻璃性质的影响主要归因于其独特的电子结构和化学键合能力.Ge具有较高的原子序数和电子密度,这使得它能够在玻璃网络中形成更为复杂和稳定的化学键.随着Ge含量的增加,玻璃网络中的键合强度和密度得以提升,进而导致了玻璃密度、配位数和硬度的增大^[21].

表2 G1、G2、G3、G4玻璃的物理性质

样品	维氏硬度/ ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	玻璃化转变 温度/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	平均配位数
G1	204.8	376	4.531	2.94
G2	239.7	381	4.615	3.00
G3	271.8	384	5.035	3.12
G4	320.2	—	5.165	3.18

2.4 玻璃的光学性能分析

透过率是评价玻璃光学性能的重要指标之一。图 5 所示的红外透过光谱展示了玻璃样品在 3~14 μm 范围的透过性能。结果表明, G1 玻璃在红外光谱区域的高透过范围较宽, 其长波截止边可达 11.5 μm , 且在大部分波长下其透过率保持在 57% 左右, 这充分证明了 G1 玻璃在红外区域具有良好的透过性能。在红外光谱的某些特定波长处, G1 玻璃出现了明显的吸收峰, 如位于 3.5、4.3、6.3、8.0 和 9.3 μm 附近的吸收峰, 其出现与玻璃中的特定杂质密切相关。结合文献[22]报道, 这些吸收峰主要归因于 Se-H、CO₂、H₂O、Ge-O 和 As-O 等杂质的存在。杂质来源可以归结为原料表面的氧化和受潮, 进而导致配料中引入了水分等杂质。G2 硫系玻璃同样展现出较宽的红外透过范围, 其长波截止边可达 11 μm , 其整体透过率相较 G1 玻璃略低, 在 45% 左右。在红外光谱分析中, 观察到 G2 玻璃主要吸收峰位于 5 和 8 μm 附近, 这些吸收峰的出现主要归因于 As-H 和 Ge-O 等杂质的存在[22]。然而, 对于 G3 和 G4 玻璃, 由于在制备过程中未能完全形成稳定的玻璃态结构, 其透光率基本为零。图 5 的内插图展示了 4 种玻璃样品的红外热成像图, 可见 G1 和 G2 样品在 9 μm 附近红外波段清晰可透, 但 G3 和 G4 样品则完全不透。

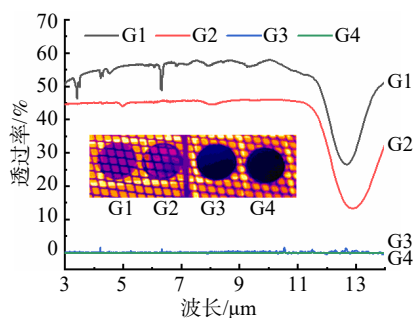


图 5 玻璃样品红外透过光谱与红外热成像图

3 结论

本文研究了 Ge-As-Se 系统在成玻区域 III(匱 Se 区域)附近的高 Ge 含量硫系玻璃的成玻性能及其热学、光学和机械性能。研究发现, Ge₃₉As₁₆Se₄₅ 和 Ge₄₂As₁₆Se₄₂ 展现出良好的成玻能力, 可通过传统的熔融-淬冷方法成功合成完全非晶态的玻璃块体, 其兼具良好的红外透过率、较宽的透过窗口、相对

较高的维氏硬度(分别为 204.8 和 239.7 kg·mm⁻²)和高的玻璃化转变温度。然而, 对于具有更高 Ge 含量的 Ge₄₈As₁₆Se₃₆ 和 Ge₅₁As₁₆Se₃₃, 虽然维氏硬度更高, 但透光率基本为零, 这是由于在熔制过程中样品出现了大量的内部析晶, 特别是 Ge₅₁As₁₆Se₃₃ 的析晶程度更为显著。通过 XRD 观察玻璃样品的内部微结构可证实上述观点。本研究制备获得的 2 种位于成玻区边缘的高 Ge 含量 Ge-As-Se 玻璃兼具红外高透和良好机械性能, 可作为高机械强度的硫系玻璃代表应用于红外领域。

参考文献:

- [1] WEN M X, WEI L Q, ZHUANG X Q, et al. High-sensitivity short-wave infrared technology for thermal imaging [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 95:93-99.
- [2] YANG X L, HUANG R C, MENG Y J, et al. Overview of the application of ground-penetrating radar, laser, infrared thermal imaging, and ultrasonic in nondestructive testing of road surface[J]. *Measurement*, 2024, 224:113927.
- [3] BUSTOS N, MASHHADI M, LAI-YUEN S K, et al. A systematic literature review on object detection using near infrared and thermal images[J]. *Neurocomputing*, 2023, 560:126804.
- [4] ZHAO Y X, SUN B, LIU S M, et al. Identification of mining induced ground fissures using UAV and infrared thermal imager: temperature variation and fissure evolution[J]. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2021, 180:45-64.
- [5] GOPINATH J T, SOLJACIĆ M, IPPEN E P, et al. Third order nonlinearities in Ge-As-Se-based glasses for telecommunications applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(11):6931-6933.
- [6] ZHA C J, WANG R P, SMITH A, et al. Optical properties and structural correlations of GeAsSe chalcogenide glasses[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18(Suppl.1):389-392.
- [7] SHPORTKO K, REVUTSKA L, PAIUK O, et al. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-As-Se and Ge-Sb-Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy[J]. *Optical Materials*, 2017, 73:489-496.
- [8] PETHES I, KABAN I, WANG R P, et al. Short range order in Ge-As-Se glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623:454-459.
- [9] 王衍行, 祖成奎, 赵华, 等. 长波红外玻璃的研究[J].

- 功能材料, 2010, 41(增刊 2):196-200.
- [10] PARK J K, LEE J H, SHIN S Y, et al. Compositional dependence of hardness of Ge-Sb-Se glass for molded lens applications[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2015, 60(2):1205-1208.
- [11] 纪秀林, 李洪彬. 玻璃形成能力的表征与预测[J]. 材料导报, 2011, 25(5):106-109.
- [12] WANG T, GULBITEN O, WANG R P, et al. Relative contribution of stoichiometry and mean coordination to the fragility of Ge-As-Se glass forming liquids[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(5):1436-1442.
- [13] QIU Z X, DAI S X, LIU C C, et al. Novel Ge-As-Se chalcogenide glass for potential high Brillouin gain coefficient of fiber[J]. Ceramics International, 2023, 49(10):16433-16439.
- [14] VOLKOVA E G, KNYAZEV Y, KOZLOV K A, et al. Microstructure and optical properties of the Al_2Au intermetallic compound synthesized by ball milling technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811:151989.
- [15] LORETZ R A, LORETZ T J. Corrections to theoretical glass transition temperature models and interpretations with application examples to chalcogenide glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2024, 628:122845.
- [16] ZHU L, YANG D D, WANG L L, et al. Optical and thermal stability of Ge-as-Se chalcogenide glasses for femtosecond laser writing[J]. Optical Materials, 2018, 85: 220-225.
- [17] WEN T Q, YAO W J, WANG N. Correlation between the Arrhenius crossover and the glass forming ability in metallic glasses[J]. Scientific Reports, 2017, 7:13164.
- [18] RAO V, SINGH P K, LOHIA P, et al. Thermal stability and hardness studies of Ge doped Se-Te glassy alloys[J]. Glass Physics and Chemistry, 2019, 45(6):459-466.
- [19] SI M D, GONG P, HUANG H, et al. The rheological behavior and constitutive model of $\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{30}\text{Be}_{27}\cdot 5\text{Cu}_{7.5}$ metallic glass under high strain rate tensile conditions within the supercooled liquid region[J]. Intermetallics, 2024, 167:108226.
- [20] WANG R P, ZHA C J, RODE A V, et al. Thermal characterization of Ge-As-Se glasses by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18(Suppl.1):419-422.
- [21] LEE J H, YI J H, LEE W H, et al. Crystallization behavior of Ge-Sb-Se glasses in the compositional range for use as molded lenses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 481:21-26.
- [22] XUE B, CALVEZ L, ALLIX M, et al. Amorphization by mechanical milling for making IR transparent glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(5):1573-1578.

Study on high germanium content Ge-As-Se ternary chalcogenide glasses

XIE Shuangquan¹, CHEN Yimin^{1,2}, SHEN Xiang^{1,2}, XU Tiefeng^{1,2}

(1.Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this study, four high Ge content Ge-As-Se chalcogenide glasses, located at the edge of the traditional glass-forming region, were fabricated and used to investigate the influences of extremely high Ge content on their glass-forming ability and mechanical, thermal, and optical properties. It was found that, with the As content being kept constant, the glass-forming ability of the Ge-As-Se system gradually decreases as the Ge content increases. The $\text{Ge}_{39}\text{As}_{16}\text{Se}_{45}$ and $\text{Ge}_{42}\text{As}_{16}\text{Se}_{42}$ samples exhibit a fully amorphous structure and show a good optical transmittance with high Vickers hardness. However, as the Ge content further increases in the sample, such as $\text{Ge}_{48}\text{As}_{16}\text{Se}_{36}$ and $\text{Ge}_{51}\text{As}_{16}\text{Se}_{33}$, the Vickers hardness continues to rise, their glass networks are broken due to the internal crystallization behavior, which results in significant loss of optical transmittance. These findings suggest that, an appropriate addition of Ge content can enhance the mechanical properties significantly while maintaining good infrared light transmittance, exemplified by the $\text{Ge}_{42}\text{As}_{16}\text{Se}_{42}$ glass sample with 45% infrared transmittance and a Vickers hardness of $239.7 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$. It provides a potential way to obtain chalcogenide glasses with higher mechanical strength for the preparation of infrared lenses.

Key words: chalcogenide glass; Ge-As-Se; high germanium content; Vickers hardness

(责任编辑 韩 超)