

新型 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 三元系统硫卤玻璃形成的研究

黄招煌^{1,2}, 聂秋华^{1,2*}, 王国祥^{1,2}, 白玉琢³, 王训四^{1,2}, 沈 祥^{1,2},
张腾宇^{1,2}, 李均鹏^{1,2}, 张 瑞^{1,2}, 木 锐³

(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;

3. 云南北方驰宏光电有限公司, 云南 昆明 650000)

摘要: 通过传统熔融-淬冷技术制备 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 新型硫卤玻璃, 确定其玻璃形成区. 讨论了 RbBr 对样品物理、热学和光学性能的影响, 其材料色散通过 Sellmeier 方程计算获得, 样品的直接带隙和间接带隙利用 Tauc 公式计算得出. 结果表明: 该系统玻璃具有较宽的玻璃形成区, 并且在覆盖可见至远红外的宽广光谱范围内(0.6~16 μm)具有良好的透光性能. 随着卤化物 RbBr 掺杂量的增加, 样品的密度和折射率减小、转变温度 T_g 降低、短波截止边和零色散波长发生蓝移、光学带隙逐渐增大等, 尤其是其零色散波长从传统硫系玻璃的 10 μm 直接蓝移至近红外激光可作用的 2.135 μm . 结果表明这些硫卤玻璃可作为多光谱玻璃材料和非线性光学应用.

关键词: 硫卤玻璃; RbBr; 成玻能力; 材料色散

中图分类号: TQ171; TN213

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 03-0048-07

硫系玻璃体系按阴离子划分, 可分为 S 基、Se 基和 Te 基玻璃三类, Se 基玻璃由于其从可见至中红外波段的宽透过范围、良好的玻璃形成能力和高折射率特点, 已被广泛用于红外非线性光学的许多潜在应用中^[1-4]. 在早期研究中, 干福熹等^[5]探究了 Ge-Ga-X ($X=\text{S}, \text{Se}$) 三元体系的玻璃形成区域. 但已知硒化物玻璃是黑色的, 且在可见光谱区域中透过性能差以及 Se 基带隙较小. 为增加可见光区域的透过范围, 通常引入碱金属卤化物, 形成带隙较大的硫卤玻璃是解决问题的良好方法, 这种硫卤玻璃表现出短波吸收边蓝移, 并且在 0.6~16 μm 具有良好的透过率, 加入碱金属卤化物还能大大提高玻璃的透过光谱性能和热稳定性^[1,3,6]. 杨志勇等^[7]做了此方面的一些相关研究, 得到 2 个准三元体系 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-KX}$ 和 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsX}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 较大的玻璃形成区. Se 基硫卤玻璃的短波截止边随着卤化物的增加, 蓝移至可见光区域, 长波截止边保持 16 μm 附近不变. 研究表明^[1,6], 向

$\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ 玻璃中添加溴化物可以产生比掺杂氯化物获得更好的玻璃形成能力, 并且产生与掺入氯化物类似的宽光谱透过性能. 同时与含碘化物相比, 具有更好的透射率. 此外, 更大的碱性半径可以改善系统的玻璃形成能力, R_{Rb}^+ 阳离子半径大于 R_{Na}^+ 和 R_{K}^+ 的阳离子半径, 但就目前来说, 有关掺 RbBr 的硫卤玻璃研究尚未见报道.

因此, 本文在 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ 二元系统中引入 RbBr, 系统地研究了 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 新型三元系统硫卤玻璃形成区, 同时利用差热扫描量热仪、拉曼显微镜、可见近红外以及中红外透过图谱和椭圆偏仪等仪器手段, 并通过数值拟合计算, 对该系统的物理性能、热性能和光学性能等进行研究讨论.

1 实验

1.1 玻璃样品的制备

采用传统熔融-淬冷技术制备 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 体系的玻璃样品, 实验选用纯度为 99.999%

收稿日期: 2017-01-12.

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

基金项目: 国家自然科学基金(61377099, 61177087, 61307060); 国家重点基础研究发展计划(2012CB722703); 国家科技部重大国际合作(2011DFA12040); 教育部新世纪优秀人才(NCET-10-0976); 浙江省 151 人才第三层次; 宁波大学王宽诚幸福基金.

第一作者: 黄招煌(1992-), 男, 福建宁德人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 硫系玻璃制备及光纤性能. E-mail: 496006441@qq.com

*通信作者: 聂秋华(1954-), 男, 江西南昌人, 教授, 主要研究方向: 光纤通信、红外光学材料. E-mail: nieqiuha@nbu.edu.cn

(质量分数)的 Ge 锭、 Ga 、 Se 粒以及 99.5% 的 RbBr 为初始原料, 将所有原料按照所用的化学配比计算并精确称量 10 g, 放入预处理(预先王水浸泡、超纯水清洗后置于干燥箱烘干 10 h)内径 9 mm 的石英安瓿内。然后抽真空至 1×10^{-3} Pa 后对石英管进行封接, 将封接好的石英管放入摇摆炉中, 按照试样组成选取一定的熔制曲线缓慢升温, 在 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 范围内保温 12 h, 并根据组成不同在 $750 \sim 820^\circ\text{C}$ 区间出炉, 在冷水中淬冷, 随后置于预先升温至 T_g 以下 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 的退火炉中进行退火处理。最后将玻璃样品加工成约 1 mm 厚的圆片。

1.2 玻璃样品的性能测试

玻璃密度根据 Archimedes 原理, 以酒精($\rho = 0.789 \sim 0.791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)为沉浸液在电子天平(精度 $\pm 0.1 \text{ mg}$)测量玻璃样品的密度(ρ)。将玻璃样品在玛瑙钵中碾成粉末, 通过粉末 X-射线衍射(XRD)方法确定所制备玻璃样品的形成。差热分析采用美国 TA 公司的 Q2000 型差热扫描量热仪(DSC)测定, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温范围 $20 \sim 450^\circ\text{C}$, 样品质量为 $6 \sim 7 \text{ mg}$ 玻璃块, 使用 Al_2O_3 坩埚, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标准参比物, 整个测试过程在氮气保护下进行, 测定玻璃的转变温度(T_g)和析晶起始温度(T_x)。

采用 Renishaw InVia 型拉曼显微镜(UK)测量样品拉曼光谱, 其分辨率为 1 cm^{-1} 。利用 Perkin-Elmer Lambda 950UV-VIS-NIR 型分光光度计在 $350 \sim 2500 \text{ nm}$ 范围内测试玻璃样品可见和近红外吸收光谱。红外透过光谱采用 Nicolet 公司 380 型傅立叶红外光谱仪, 测试范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。使用 IR-VASE Mark II 椭圆仪在 1310 nm 下进行折射率测量。所有的物理和光学性能测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 玻璃的形成区

图 1 给出了实验获得 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 系统的玻璃形成区。由图可知, $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 三元玻璃系统具有相对较大的玻璃形成区域(图中阴影区域), 该三元玻璃系统的玻璃形成区类似于文献 [3] 先前报道的 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-KBr}$ 玻璃体系。对于 A 组样品, 玻璃中引入 RbBr 量可达 35 mol%; 对于 B 组样品, RbBr 的引入量可以高达 40 mol%。并

且从图 2 可见, 随着 RbBr 掺杂量的增加, 玻璃样品的颜色由黑色→酒红色→大红色→桔红色变化。

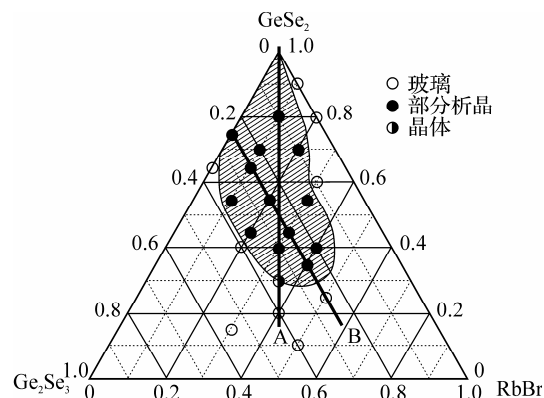


图 1 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 系统的玻璃形成区

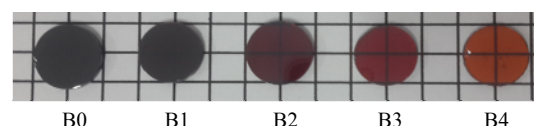


图 2 B 组样品照片

2.2 玻璃的物理、热学性能及其结构分析

如图 1 所示的玻璃形成区中, 在 A、B 的 2 条线上选取若干组分的玻璃样品进行性能研究。其中, A 组: $(1-2x)\text{GeSe}_2-x\text{Ga}_2\text{Se}_3-x\text{RbBr}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35$) (依次分别标记为 A0, A1, A2, A3); B 组: $(0.75-x)\text{GeSe}_2-0.25\text{Ga}_2\text{Se}_3-x\text{RbBr}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) (依次分别标记为 B0, B1, B2, B3, B4)。

A、B 两组玻璃样品的密度、摩尔体积、玻璃的转变温度 T_g 、玻璃的析晶温度 T_x 以及热稳定性参数 ΔT ($\Delta T = T_g - T_x$) 的测量结果列示于表 1。硫卤玻璃是均匀玻璃样品, 并且在红外光学透镜中没有观察到明显的缺陷和气泡。从表 1 所列数据可以看出, 随着 RbBr 比例的增加以及 GeSe_2 的含量减小, 样品密度呈递减趋势。这是因为玻璃密度通常取决于相对原子质量或相对分子质量, RbBr 的相对分子质量(165.37)小于 GeSe_2 (230.56), RbBr 所占比例增加以及 GeSe_2 的含量减小, 导致样品的平均摩尔质量降低、玻璃样品密度随之减小。

玻璃的硬度取决于原子的半径、电荷的大小以及玻璃网络结构中的化学键等。由表 1 可知, 样品的维氏硬度随着 RbBr 的增加而减小。

T_g 和 T_x 是硫系玻璃的 2 个重要参数, 其值可以从所测得的 DSC 曲线图确定(图 3)。在 DSC 曲线中观察到 2 个典型的特征温度——玻璃的转变温度 T_g

表1 玻璃样品的密度、摩尔体积和 DSC 参数

样品	组分/(mol%)			密度/ (g·cm ⁻³)	摩尔体积/ (cm ³ ·mol ⁻¹)	维氏硬度/ (kg·mm ⁻²)	玻璃转变 温度/°C	玻璃析晶 温度/°C	热稳定性 差值/°C
	GeSe ₂	Ga ₂ Se ₃	RbBr						
A0	0.80	0.10	0.10	4.195	56.888	190.333	348	-	-
A1	0.60	0.20	0.20	4.153	59.401	206.000	332	431	99
A2	0.40	0.30	0.30	4.143	61.489	169.700	322	408	86
A3	0.30	0.35	0.35	4.129	62.674	162.900	314	383	69
B0	0.75	0.25	0	4.403	60.645	215.613	372	437	65
B1	0.65	0.25	0.10	4.292	60.695	203.875	353	-	-
B2	0.55	0.25	0.20	4.189	60.634	189.467	336	-	-
B3	0.45	0.25	0.30	4.098	60.389	162.350	303	425	122
B4	0.35	0.25	0.40	4.022	59.897	136.200	277	392	115

和析晶温度 T_x 。首先, 在每个玻璃吸热过程中, 样品热容增加, 基线发生位移(对应于图中转变温度 T_g); 其次, 测试样品的结晶放热过程, 出现放热峰(对应显示在析晶温度 T_x)。随着 RbBr 掺杂的增加以及 GeSe₂ 含量减小, 观察到 A、B 两组样品的 T_g 和 T_x 值下降。已知玻璃的 T_g 与非晶结构的网络连通性密切相关^[8]。 T_g 值保持相当高, 表明其玻璃结构高度的连接性^[3]。在 B 组中, 样品 0.75GeSe₂-0.25Ga₂Se₃ 拥有最大的 T_g 和最稳定的结构, 这是由于其内部结构单元是[GeSe₄]和[GaSe₄]的四面体结构。在随后的样品中代入 RbBr, 原有网络体系结构发生改变, Se 原子被 Br 原子取代, 形成[Se₃Ge(Ga)-Br-(Ga)GeSe₃]结构单元, 并减少了[Ge(Ga)Se₄]结构单元的数量, 破坏玻璃结构。因此, 结构变松并且 T_g 降低。在这里我们假设[GeSe₄]的结构比[Se₃Ge-Br-GeSe₃]更稳定, 因为 Ge-Se 键的(480.6±1.7) kJ·mol⁻¹ 比 Ge-Br 键的(347±8) kJ·mol⁻¹ 强^[9]。热稳定性差值 ΔT 通过 T_g 和 T_x 之间的差值计算所得, 其值可作为衡量玻璃形成能力和热稳定性的基本判据^[10-11]。观察到在添加 RbBr 的样品中, ΔT 值大

于 100 °C。对于 B 组样品, 当 $x=30$ 时, 玻璃的热稳定性特别高, 具有最大的 ΔT 值, 比 B0 样品大 57 °C, 表明其热稳定性明显得到提高。在 RbBr 含量对玻璃结构的影响方面, 它可能与一些其他碱金属卤化物的影响类似, 如前人关于 KBr 的报道^[3]。

使用拉曼光谱来验证上述分析, 图 4 为在相同功率光源照射下获得样品的拉曼散射光谱。在 202 cm⁻¹ 位置处的最大强度谱峰是由[GeSe₄]或[GaSe₄]四面体的 Ga-Se 和 Ge-Se 结构单元的对称伸缩振动引起, 随着 RbBr 增加以及 GeSe₂ 减小, 其峰值从 202 cm⁻¹ 向右移动, 其中, A2 和 B4 样品均移动到 205 cm⁻¹ 附近^[12-13]。在 214 cm⁻¹ 处的肩峰逐渐减弱, 其变化可归因于[GeSe₄]或[GaSe₄]四面体的 ν_1 振动模式引起^[12-13]。对于 A 组玻璃样品, 在 174 cm⁻¹ 处的峰主要原因是随着 GeSe₂ 含量的减小而增强。对于 B 组玻璃样品而言, 随着 RbBr 含量的增加而减弱, 其原因均可归因于类已烷结构的[Se₃Ge-GeSe₃]以及 Br⁻有关^[14]。在 139 cm⁻¹ 处的峰, 对于 A、B 两组样品均有所增强, 根据元素相似原理, 其可归因于[Ga₂Br₇]单元的 Ga-Br-Ga 结构振动, 随着 Br⁻

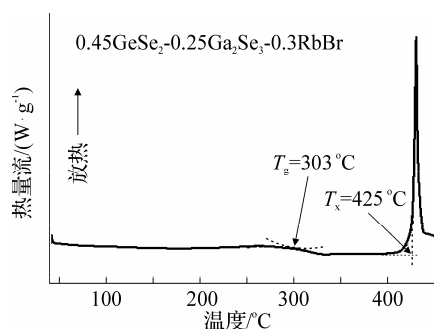
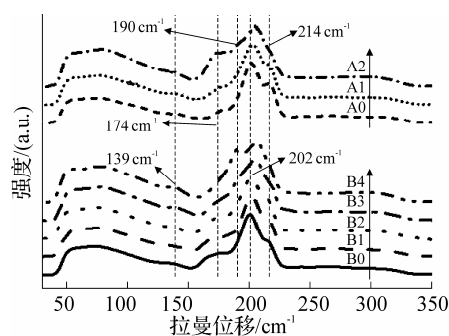
图3 玻璃样品在 10°C·min⁻¹ 升温速率下的典型 DSC 曲线

图4 玻璃样品的拉曼光谱

的含量增加而呈现出峰值增强趋势^[14-15]。同时在 B 组的 B3 和 B4 样品中, 位于 190 cm^{-1} 处出现一个新的峰值, 此处峰值可归因于 RbBr 的掺杂达到一定量时, Br 取代 Se 原子产生的 $[\text{GaBrSe}_3]$ 和 $[\text{GeBrSe}_3]$ 单元。这些现象表明在这些样品中发生显著的结构变化。

2.3 玻璃的折射率与材料色散分析

零色散波长是光学材料的一项重要参数, 短波零色散波长有利于更好地实现激光光学应用。表 2 是 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 三元玻璃系统的材料零色散点以及在 $632.8, 1310, 1550\text{ nm}$ 处的折射率。一般情况下, 玻璃样品的折射率与样品中离子的极化率和原子量有关。图 5 是玻璃样品 A、B 两组样品测试所得样品的折射率值随波长 λ 变化关系的拟合曲线图谱。由图 5 或表 2 都可以看出, 改变玻璃样品的组分可以明显观察到折射率的变化。对于 B 组样品, 随着 RbBr 含量的增加, 折射率呈下降趋势。这是因为随着 RbBr 的加入, 玻璃中的 Se^{2-} 逐渐被 Br^- 所取代, 即高离子极化率(10.5)的 Se^{2-} 被低离子极化率的 Br^- (4.77) 替换, 伴随着离子半径的缩小, 这些都导致玻璃的折射率降低^[16]。

表 2 玻璃样品的折射率和材料的零色散点

样品	折射率			零色散 波长/nm
	632.8 nm	1310 nm	1550 nm	
A0	2.253	2.233	2.224	2.135
A1	2.184	2.159	2.147	2.710
A2	2.108	2.079	2.064	4.500
B0	2.365	2.329	2.313	8.920
B1	2.265	2.236	2.221	6.100
B2	2.181	2.162	2.151	4.820
B3	2.094	2.077	2.067	3.885
B4	2.000	1.983	1.976	3.500

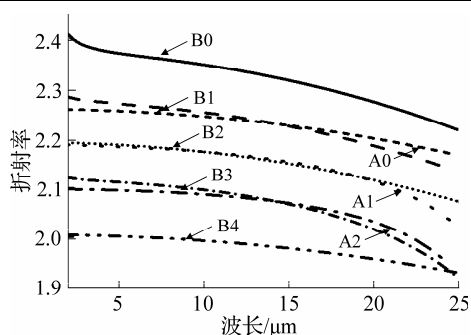


图 5 玻璃样品的折射率

图 6 为玻璃样品的色散拟合曲线。在硫系玻璃中, 材料色散可以通过三阶归一化标准 Sellmeier 方程计算得到^[17]。

$$n_{\lambda}^2 - 1 = \lambda^2 \left(\frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - L_1} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - L_2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - L_3} \right), \quad (1)$$

式中, n_{λ} 为折射率; λ 为波长; $A_1, A_2, A_3, L_1, L_2, L_3$ 为待定系数, 其值可由图 5 的折射率曲线数值点, 并在计算机上利用最小二乘法进行拟合计算得到。

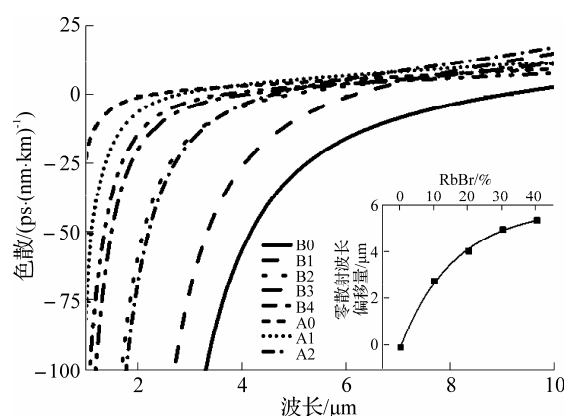


图 6 玻璃样品的材料色散

通过表 2 中材料的零色散波长(ZDW)可以清楚地知道, B0 玻璃的零色散波长为 $8.920\text{ }\mu\text{m}$, 表明在 Ge-Ga-Se 玻璃系统中添加 RbBr 可导致材料的零色散波长发生蓝移。对于 B 系列样品, 通过图 6 插图中材料的零色散波长偏移量和 RbBr 含量的关系曲线可见, 随着 RbBr 共掺杂量的增加, 材料零色散波长蓝偏移增加, 到一定量之后, 随 RbBr 含量的增多趋势变得平缓。而在 A 系列样品中, 随着 GeSe_2 所占比例的减少, 以及 RbBr 和 Ga_2Se_3 所占比例的增加, 其零色散波长逐步蓝移, 尤其是 A0 玻璃, 其零色散波长为 $2.135\text{ }\mu\text{m}$, 这为近红外激光激发硫系玻璃器件提供了前期的材料准备。

2.4 可见近红外光谱和光学带隙

图 7 为玻璃样品在 $500\sim 850\text{ nm}$ 范围内的可见及近红外吸收和透过光谱(插图显示相应的可见近红外透射光谱)。由图可见, 随着 RbBr 含量的增加, 短波截止波长 λ_s 发生蓝移。其中, B4 样品的短波截止波长最低(565 nm), 与前人对于 Se 基掺杂其他卤化物的研究相比, 在可见波段具有明显优势^[3,17-19]。相应地, 样品的颜色从黑色变为红色逐渐变浅。这是由于硫系玻璃的短波截止边带受光学带隙决定, 向玻璃网络中添加了具有低极化率的 Rb^+ 和具有

高电负性的 Br^- (2.9), 增加了禁带的宽度, 从而 λ_s 随着 RbBr 含量的增加有明显的蓝移^[20].

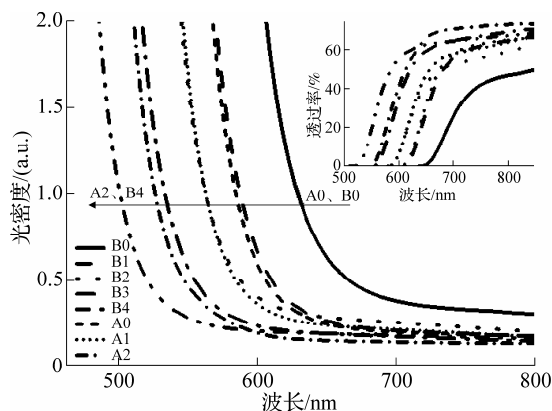


图7 玻璃样品的吸收光谱

在硫系玻璃中, 玻璃的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和光子能量 $\hbar\omega$ 的关系可根据经典的 Tauc 方程计算^[21]:

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{\text{opt}})^m, \quad (2)$$

式中, α 与吸收光谱的关系定义为 $\alpha = 2.303A/d$, 其中, A 为玻璃样品的光学密度, d 为玻璃样品的厚度; E_{opt} 为 Tauc 光学带隙; $\hbar\omega$ 为光子能量, ω 为入射光角频率, h 为 Planck 常数; m 为电子跃迁类型有关相关的参数, 对于无定形材料, $m = 1/2$ 或 2 分别对于直接允许跃迁和间接允许跃迁, 此时的带隙分别为直接带隙 $E_{\text{opt-dir}}$ 和间接带隙 $E_{\text{opt-indir}}$. B 为带隙中关于局域态的相关的常数. 因此可以从 $\alpha(\omega)$ 和 $\hbar\omega$ 的曲线图来估计 E_{opt} , 光学带隙计算曲线分别如图 8 和图 9 所示, 通过玻璃样品曲线的线性部分到 X 轴的交叉点, 可以确定 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 系统玻璃样品的光学带隙 E_{opt} .

根据 Duffy 的能量带隙 E_g 的经验推导公式以及 Lorentz-Lorenz 方程, 可以得到能量带隙 E_g 与折射率 $n(1310\text{ nm})$ 的关系式如下^[22]:

$$E_g = 20(1 - (n^2 - 1)/(n^2 + 2))^2. \quad (3)$$

能量带隙和光学带隙的计算结果见表 3. 从表 3 或图 8 和图 9(插图展示 B 组样品的光学带隙与 RbBr 含量的关系)可以看出, A 组样品的直接带隙和间接带隙变化范围分别为 1.871~2.058 eV 和 1.874~2.062 eV, B 组样品的直接带隙和间接带隙变化范围分别为 1.67~2.157 eV 和 1.704~2.165 eV, 2 组样品随着 GeSe_2 的减少和 RbBr 的增加均呈单调递增. 同时, 能量带隙总的变化趋势和光学带隙具有一致性. 可以得到能量带隙和光学带隙之间的

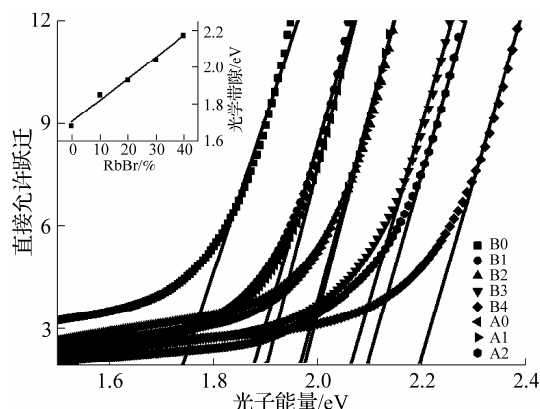


图8 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 的关系

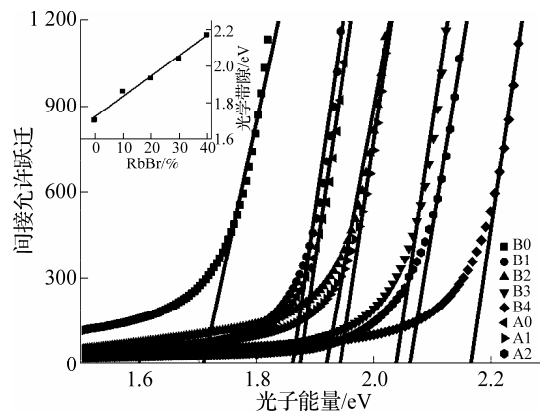


图9 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 和 $\hbar\omega$ 的关系

表3 样品的能量带隙、光学带隙和短波截止边带

样品	能量带隙 E_g/eV	直接带隙 $E_{\text{opt-dir}}/\text{eV}$	间接带隙 $E_{\text{opt-indir}}/\text{eV}$	短波截止 波长 λ_s/nm
A0	3.730	1.871	1.874	653
A1	4.046	1.943	1.943	633
A2	4.509	2.058	2.062	597
B0	3.270	1.670	1.704	713
B1	3.563	1.840	1.861	663
B2	4.046	1.919	1.932	638
B3	4.521	2.026	2.039	603
B4	4.921	2.157	2.165	565

关系式如下:

$$E_g \approx 2.098E_{\text{opt-dir}} \approx 2.085E_{\text{opt-indir}}. \quad (4)$$

光学带隙是能量带隙的其中一种表现形式. 在硫系玻璃中, 它与玻璃中导带到价带的电子跃迁有关, 随着 RbBr 含量的增加, 导带基本不受影响, 而价带受孤对电子影响, Br^- (2.9) 电负性比 Se^{2-} 电负性(2.4)高, 因此随着 RbBr 含量越高, 则玻璃样品的带隙也越大.

2.5 红外透过光谱

由图 10 的 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 系统玻璃样品红外透过光谱可见, 该系统玻璃具有良好透过率(均在 65%以上), 并且拥有较宽透过范围, 红外截止波长可达 $16\ \mu\text{m}$. 其中, $2.8\ \mu\text{m}$ ($3\ 571\ \text{cm}^{-1}$), $4.5\ \mu\text{m}$ ($2\ 222\ \text{cm}^{-1}$), $7.96\ \mu\text{m}$ ($1\ 256\ \text{cm}^{-1}$), $9.62\ \mu\text{m}$ ($1\ 040\ \text{cm}^{-1}$)和 $12.8\ \mu\text{m}$ ($780\ \text{cm}^{-1}$)附近的吸收峰分别归因于 O-H, Se-H, H_2O , Se-O 和 Ge-O 杂质^[23-24], 这些杂质吸收峰的存在主要原因是由于 RbBr 纯度不高, 且易受潮, 致使玻璃配料中存在水分, 以及原料表面的氧化所造成.

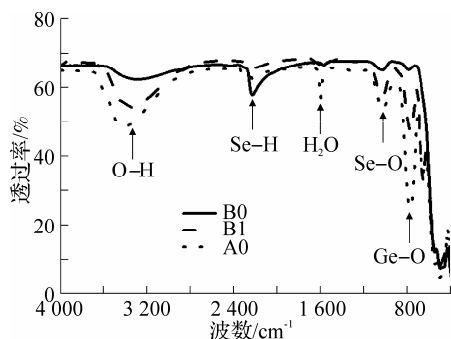


图 10 玻璃样品的红外透过图谱

3 结论

研究制备 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 系统玻璃, 并确定其玻璃形成区, 通过仪器测试与数值拟合计算等辅助手段对 A、B 两组系列样品的物理性能、热稳定性、拉曼光谱、吸收和透过光谱、光学带隙和色散等进行研究和讨论. 结果表明: RbBr 的引入量可以高达 40 mol%, 且具有良好的玻璃形成能力. 随着 RbBr 含量的增加, 玻璃网络结构发生改变, 玻璃样品的颜色依次由黑色→酒红色→大红色→桔红色变化, 并引起一系列的物理和光学性能改变, 包括样品的密度和折射率减小、样品的转变温度 T_g 降低、短波截止边带和零色散波长发生蓝移、光学带隙逐渐增大等. 在成玻区域内, 玻璃样品具有较高的透过率(>65%)和较宽的透过范围($0.6\sim 16\ \mu\text{m}$), 当 RbBr 量在 40 mol%时(B4), 短波截止为 565 nm.

这些良好的性能使得 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-RbBr}$ 玻璃在红外材料及器件的开发与应用中具有潜在的价值, 并有望用于多光谱材料, 以及在未来的短波泵浦方面实现超宽光学超连续谱产生和超宽带激光

光源的研究.

参考文献:

- [1] CALVEZ L, LUCAS P, ROZÉ M, et al. Influence of gallium and alkali halide addition on the optical and thermo-mechanical properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ glass[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(1):183-188.
- [2] KITYK I V, GUIGNARD M, NAZABAL V, et al. Manifestation of electron-phonon interactions in IR-induced second harmonic generation in a sulphide glass-ceramic with $\beta\text{-GeS}_2$ microcrystallites[J]. *Physica B (Condensed Matter)*, 2007, 391(2):222-227.
- [3] TANG G, YANG Z Y, LUO L, et al. Preparation and properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-KBr}$ new chalcogenide glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1):472-476.
- [4] YANG Z Y, LUO L, CHEN W. Red color GeSe_2 -based chalcogenide glasses for infrared optics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(7):2327-2329.
- [5] 干福熹, 毛锡赉, 张鸣黎, 等. Ge-Ga-X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 系统玻璃的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1987, 15(3):3-11.
- [6] 陈玮, 杨志勇, 刘存明, 等. 全波段光窗玻璃及微晶化[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(9):2265-2271.
- [7] 杨志勇. 全波段透射和红外激光硫卤玻璃[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2007.
- [8] TAO H Z, MAO S, TONG W, et al. Formation and properties of the $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ new chalcogenide glassy system[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(6):741-745.
- [9] 罗渝然. 化学键能数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2006:281-287.
- [10] ZHAO H S, ZHOU W C, LI Y Q, et al. Nucleation and crystallization of a lead halide phosphate glass by differential thermal analysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(4):903-908.
- [11] RAY C S, DAY D E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 280/281(7):163-174.
- [12] YANG Z Y, TANG G, LUO L, et al. Modified local environment and enhanced near-infrared luminescence of Sm^{3+} in chalcogenide glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(13):1117.
- [13] NĚMEC P, FRUMAROVÁ B, FRUMAR M. Structure and properties of the pure and Pr^{3+} -doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Se}_{70}$ and $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_5\text{Se}_{65}$ glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 270(1):137-146.
- [14] TANG G, LIU C M, YANG Z Y, et al. Micro-structural studies of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$ ($\text{MX}=\text{CsI}$ and PbI_2) glasses

- using Raman spectra[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2009, 355(31-33):1585-1589.
- [15] TAYLOR M J, KLOO L A. Raman investigations of indium iodide complexes: evidence for the In_2I_7 -ion[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31(6):465-468.
- [16] PAULING L. The theoretical prediction of the physical properties of many-electron atoms and ions. mole refraction, diamagnetic susceptibility, and extension in space[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1927, 114(767):181-211.
- [17] GAN F X. Optical properties of fluoride glasses: A review[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1995, 184(1):9-20.
- [18] ROZÉ M, CALVEZ L, ROLLIN J, et al. Optical properties of free arsenic and broadband infrared chalcogenide glass[J]. *Applied Physics A*, 2010, 98(1): 97-101.
- [19] TANG G, LIU C M, LUO L, et al. Thermal properties, microstructure, and conductivity of new glasses based on the GeSe_2 - Ga_2Se_3 -AgI system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(12):4171-4174.
- [20] LIU C M, TANG G, LUO L, et al. Effect of CsI addition on the thermal properties, crystallization kinetics and short-wavelength absorption edges of GeSe_2 - Ga_2Se_3 glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474(1):468-472.
- [21] TAUC J. *Amorphous and liquid semiconductors*[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2012:159-220.
- [22] WANG G X, NIE Q H, WANG X S, et al. Research on optical band gap of the novel GeSe_2 - In_2Se_3 -KI chalcogenide glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A (Molecular and Biomolecular Spectroscopy)*, 2010, 75(3): 1125-1129.
- [23] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 213(97):63-67.
- [24] 陈国荣, 程继健. 高纯透红外硫系玻璃材料的制备[J]. *硅酸盐通报*, 1997(4):63-69.

Study on formation of new GeSe_2 - Ga_2Se_3 -RbBr ternary system

HUANG Zhao-huang^{1,2}, NIE Qiu-hua^{1,2*}, WANG Guo-xiang^{1,2}, BAI Yu-zhuo³, WANG Xun-si^{1,2}, SHEN Xiang^{1,2}, ZHANG Teng-yu^{1,2}, LI Jun-peng^{1,2}, ZHANG Rui^{1,2}, MU Rui³

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

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

3.North Yunnan Chihong Photoelectric Co. Ltd., Kunming 650000, China)

Abstract: The glass-forming region of the GeSe_2 - Ga_2Se_3 -RbBr system is determined firstly in this paper by using the traditional melting-quenching technique. The effects of RbBr on the physical, thermal and optical properties of the samples are investigated. The material dispersion are calculated using the Sellmeier equation. The range of operable direct and indirect band-gaps of the samples is calculated based on the Tauc equation. The results indicate that the glass system has a large glass-forming region, and broad transparent region over the entire 0.6-12.5 μm . With the increase in RbBr content, the sample's density, refractive index and the transition temperature T_g decrease, the short-wavelength cut-off edges and zero-dispersion wavelength exhibit a blueshift, and the optical bandgap increases, and it is particularly so for the zero-dispersion wavelength, blue-shifted from 10 μm of traditional sulfur glass to 2.135 μm of near infrared laser. These properties indicate that these chalcogenide materials can be applied in multispectral glasses and non-linear optical glasses.

Key words: chalcogenide glasses; RbBr; glass forming ability; material dispersion

(责任编辑 章践立)