

doi: 10.3788/gzxb20154402.0216002

# 远红外 Ge-Te-I 高卤硫系玻璃的制备及其光学性能的研究

程 辞<sup>1</sup>, 王 训<sup>4</sup>, 徐 铁<sup>峰</sup><sup>1</sup>, 朱 敏<sup>鸣</sup><sup>1</sup>, 姜 晨<sup>1</sup>, 祝 清<sup>德</sup><sup>1</sup>, 廖 方<sup>兴</sup><sup>1</sup>,  
 聂 秋<sup>华</sup><sup>1</sup>, 戴 世<sup>勋</sup><sup>1</sup>, 沈 祥<sup>1</sup>, 张 培<sup>全</sup><sup>1</sup>, 章 向<sup>华</sup><sup>2</sup>

(1 宁波大学 信息科学与工程学院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

(2 Laboratory of Glasses and Ceramics, UMR 6226 CNRS-University of Rennes 1, Rennes Cedex 135042, France)

**摘 要:**为获得高质量的远红外硫系玻璃,采用传统的真空熔融淬冷法配合真空低温固化技术制备了高卤素含量的 Te 硫系玻璃(卤素  $I_{\max} = 40$  at. %),并分析了该系列  $Ge_{20}Te_{80-x}I_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ ) 硫卤玻璃样品.采用分光光度计和傅里叶红外光谱仪等光学仪器分析该玻璃的可见/近红外吸收光谱和红外透射光谱等频谱性质,利用 Raman 光谱仪和 X 射线衍射仪分析了玻璃的内部微观结构.研究表明,随着卤素 I 元素的增加,可见/近红外吸收光谱的短波截止边持续发生蓝移,光学带隙持续增大,从近红外的  $1 \mu\text{m}$  一直到远红外波长  $25 \mu\text{m}$  都保持透光性; $Ge_{20}Te_{65}I_{15}$  玻璃的转变温度最大,在  $138^\circ\text{C}$  附近,其红外透过率最高,达到 50%.

**关键词:**Te 基硫卤玻璃;红外透过;蓝移;光学带隙;吸收光谱

中图分类号:TQ171.1; TQ171.73 文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2015)02-0216002-6

## Research on Preparation and Optical Properties of Far Infrared Ge-Te-I Chalcohalide Glasses with High Halogen

CHENG Ci<sup>1</sup>, WANG Xun-si<sup>1</sup>, XU Tie-feng<sup>1</sup>, ZHU Min-ming<sup>1</sup>, JIANG Chen<sup>1</sup>,  
ZHU Qing-de<sup>1</sup>, LIAO Fang-xing<sup>1</sup>, NIE Qiu-hua<sup>1</sup>, DAI Shi-xun<sup>1</sup>, SHEN Xiang<sup>1</sup>,  
ZHANG Pei-quan<sup>1</sup>, ZHANG Xiang-hua<sup>2</sup>

(1 College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 Laboratory of Glasses and Ceramics, UMR 6226 CNRS-University of Rennes 1, Rennes Cedex 135042, France)

**Abstract:** In order to obtain high quality far-infrared chalcogenide glasses, traditional melt-quenching method jointing with dynamic glass water removing under high temperature and raw material solidifying under vacuum evacuating process have been adopt to prepare Te chalcogenide glasses with high halogen content (halogen  $I_{\max} = 40$  at. %), and analyzing a series of  $Ge_{20}Te_{80-x}I_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ ) chalcogenide glass samples. Vis-NIR absorption spectra and infrared optical transmission spectra will be acquired through using spectrophotometer and Fourier transform infrared spectroscopy instruments. Internal microstructure of the glasses is analyzed by using Raman spectroscopy and X-ray diffraction instruments. The research shows that with the increase of the halogen elements I, blue shift will occur in the visible / near-infrared absorption spectrum of short-cut edge, the optical band gap will increase gradually, and the glasses remain pervious to light from  $1 \mu\text{m}$  near-infrared to  $25 \mu\text{m}$  far-infrared

**基金项目:**国家重点基础研究发展计划 (No. 2012CB722703)、国家科技部重大国际合作 (No. 2011DFA12040)、国家自然科学基金 (Nos. 61377099, 61177087, 61307060)、宁波市自然科学基金 (No. 610118)、教育部新世纪优秀人才 (No. NCET-10-0976)、浙江省 151 人才第三层次、宁波大学王宽诚幸福基金和宁波大学优秀学位论文培育基金 (No. PY2014014) 资助

**第一作者:**程辞 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃制备及光纤性能研究. Email: chengci1990@163.com

**导师 (通讯作者):**王训四 (1979-), 副研究员, 博士, 主要研究方向为红外光学材料、光纤光学器件等. Email: xunsiwang@siom.ac.cn

**收稿日期:**2014-07-22; **录用日期:**2014-09-12

<http://www.photon.ac.cn>

wavelength. In addition, it is found that  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{65}\text{I}_{15}$  glass sample has the largest glass transition temperature near  $138^\circ\text{C}$  centigrade, and the infrared transmission rate is also the highest among these glasses, up to nearly 50%.

**Key words:** Te-based chalcogenide glasses; Infrared transmission; Blue shift; Optical band gap; Absorption spectra

**OCIS Codes:** 160.4760; 160.2750; 060.2290; 060.2390

## 0 引言

近年来,硫系玻璃及其适当添加卤素后形成的硫卤玻璃<sup>[1]</sup>由于在中、远红外光学材料中的广泛应用,受到了前所未有的关注<sup>[2-4]</sup>. 硫系玻璃是含有一种或多种除氧以外的第VI主族的S、Se、Te等元素的非晶态无定形材料. 硫系玻璃具有许多优良的特性,例如具有较低的声子能量,优异的红外传输特性,极高的线性和非线性折射率,高的光敏性等<sup>[5-6]</sup>. 硫系玻璃中的硫基玻璃和硒基玻璃有很好的化学稳定性和玻璃形成能力,玻璃析晶温度 $T_x$ 和玻璃转变温度 $T_g$ 的差值 $\Delta T$ 也大于 $100^\circ\text{C}$ ,拉制成光纤的能力较强. 由于 $\text{CO}_2$ 两个明显的吸收峰在 $4\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \mu\text{m}$ 附近<sup>[7]</sup>,S基玻璃光纤其红外截止边在 $12\ \mu\text{m}$ 附近,Se基玻璃光纤其红外截止边最远也到 $14\ \mu\text{m}$ 左右. 于是,需要发展比传统S、Se基硫系玻璃透更远红外的光学玻璃材料,以满足红外指纹以及生命特征区域的光学方面的应用. 元素周期表中第VI主族元素中的Te元素比S和Se元素的原子质量大,由声子振动能谱原理可知,Te基玻璃相比S基和Se基玻璃,拥有更宽的红外透过范围,较远的红外截止边(大于 $20\ \mu\text{m}$ ),能更好地满足远红外探测的要求. 但是,现存在的问题有,1)Te金属性强,不能单独构成稳定的共价键以形成稳定的玻璃态,热学稳定性差,成玻能力弱;2)传统Te-Cl玻璃转变温度低(小于 $100^\circ\text{C}$ );3)玻璃内部缺陷多,导致本征损耗高,这时需要增添网络改善剂来改善这些性质,弥补不足.

Aldon等<sup>[8]</sup>报道了关于Ge-As-Te一系列三元玻璃,在Ge-Te网络中引入元素As,能够很好地提高玻璃的形成能力和抗析晶能力,增强玻璃的热稳定性,提高成纤能力. 但是由于制备含硫玻璃会对环境造成严重污染,影响了其大范围应用的价值. Allison Wilhelm等<sup>[9]</sup>发现在硫系玻璃中加入卤素单质,也能够很好地提高玻璃的抗析晶能力和热稳定性,且该三元玻璃Ge-Te-I有较宽的红外透过和较长的红外截止边( $25\ \mu\text{m}$ 以上). 通过在硫系玻璃中添加卤素或卤化物,克服了硫系玻璃中悬挂键多的缺点,获得了较低的本征损耗. 但是该制备方法得到的Ge-Te-I三元玻璃的成玻范围较小(卤素I的含量仅为10at. %). He<sup>[10]</sup>等采取传统熔融淬冷方法配合真空加热除水装置制备了一系列的Ge-Te-I玻璃,这种方法存在的缺陷是,在抽真空加热时,碘单质容易升华,且易污染设备,导致无

法制备高卤素含量的硫系玻璃(I含量最高在8 at. %). 目前没有进一步研究增加卤素单质I对该玻璃体系影响的相关报道.

为了得到最佳的Ge-Te-I玻璃组成成分,以及探究高卤素I的掺入对Te基玻璃的影响. 本文在Ge-Te硫系玻璃网络中通过新型制备法引入I元素,并通过增加I元素的含量,减少Te玻璃中的结构缺陷,研究大含量的I元素对Te基硫系玻璃热稳定性、成玻能力、光学性能等方面的影响,最终制备了一系列热稳定性好、远红外透过宽的新型高卤素硫卤玻璃.

## 1 实验

### 1.1 玻璃样品的制备

采用传统的熔融-淬冷结合低温冷却固态碘的方法制备了一系列组分为 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$ 的硫卤玻璃样品. 实验选取纯度为99.999%的Ge,99.999%的Te和99.999%的I为原料,按照各玻璃组成成分来称量元素原料,然后将其混合装入预先处理过的石英玻璃管中,石英玻璃管经过王水浸泡4 h,然后用去离子水洗净并烘干. 将装有混合原料的石英管底部放入盛有液氮的容器中冷却(利用液氮的低温条件减少碘的升华),并对其抽真空,当真空度为 $1\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 时,用氧焰对石英管进行封接,并将封接好的石英管放入摇摆炉中进行升温熔制. 按照预先设定好的升温曲线升温,并在 $800^\circ\text{C}$ 保温17 h,确保原料混合均匀,反应充分. 降温到 $700^\circ\text{C}$ 出炉,迅速在冰水中冷却,然后将淬冷的玻璃放入退火炉中,在玻璃转变温度 $T_g$ 附近保温5 h之后慢慢降温至室温. 取出石英管中熔制好的硫系玻璃,将其切成薄片,用抛光粉进行正反两端面的抛光,最后进行有关的性能测试.

### 1.2 玻璃样品的测试方法

采用排水失重法(采用阿基米德原理)来测量玻璃样品的密度(精确度为 $\pm 0.001\ \text{g}/\text{cm}^3$ );采用德国Bruker D2型X射线衍射仪,测试玻璃样品的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱;玻璃样品的近红外光谱用Perkin-Elmer Lambda 950分光光度计,测量范围是 $400\sim 2\ 500\ \text{nm}$ ;红外透光谱用Nicolet 380傅里叶红外光谱仪,测量范围是 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ . 玻璃样品的热学参量采用DIL402C型热膨胀仪测试,测试范围是 $25\sim 1600^\circ\text{C}$ ,本实验测定范围为 $25\sim 500^\circ\text{C}$ . 喇曼谱图利用RENISHAW的显微共焦激光喇曼光谱

仪. 以上测试实验均在常温下进行.

## 2 结论与分析

### 2.1 物理性质

实验玻璃样品各组分和其物理参量如表 1, 从表中, 可以发现随着卤素 I 单质含量的增加, 玻璃样品的密度  $\rho$  逐渐减小. 这是由于玻璃的密度一般由组成玻璃的元素的相对原子质量决定. 元素 I 的相对原子质量比 Te 的相对原子质量小, 当 Ge 含量保持不变时, 随着卤素 I 的增加, Te 含量减少, 玻璃组分的摩尔质量减少, 导致玻璃样品密度随之减小. 玻璃样品的平均摩尔体积可以通过式(1)获得

$$V_m = \frac{\sum M_i}{\rho} \quad (1)$$

式中  $M_i$  对应玻璃样品的摩尔质量 ( $M_i = A_i B_i$ ,  $A_i$  为摩尔分数,  $B_i$  为对应玻璃组分的分子量,  $\rho$  为玻璃样品密度).

表 1  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$  玻璃样品的组分和其物理热学参量  
Table 1 Glass composition, physical and thermal parameters of  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{I}_x$  glass samples

Sample	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$
$x/(\text{at. } \%)$	10	15	20	25	30	35	40
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	5.456	5.336	5.170	5.106	4.840	4.774	4.544
$V_m/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	21.43	21.90	22.59	22.87	24.11	24.43	25.66
$T_g/(\text{C})$	124	138	128	112	-	100	-
Direct- $E_{\text{opt}}/\text{eV}$	0.838	0.858	0.888	0.936	-	1.034	-
Indirect- $E_{\text{opt}}/\text{eV}$	0.828	0.846	0.873	0.883	-	0.981	-
$\lambda_{\text{cutoff}}/\text{nm}$	1418	1381	1352	1207	1152	1089	-

### 2.2 XRD 分析

图 1 是 Ge-Te-I 玻璃样品的 XRD 衍射图谱, 从该图可以看到, 玻璃样品出现了少量的析晶峰. 在衍射角为  $28^\circ$  附近产生了较明显的析晶峰, 并且随着 I 含量的增加, 强度逐渐加大, 析晶现象越明显.  $38^\circ$  附近也产生了析晶峰. 利用 XRD 衍射图谱分析软件可知, 该处玻璃样品析晶峰是由 Te 微晶所致.

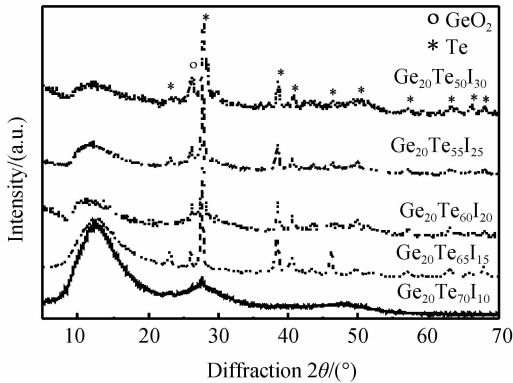


图 1 玻璃样品的 XRD 粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the powdered glass samples

### 2.3 热学性能

膨胀系数是硫系玻璃拉制光纤的一个重要参量, 是作为挤压法制作光纤预制棒中的一个重要参考因素, 因为纤芯玻璃和包层玻璃之间的膨胀系数要匹配. 测试的 Ge-Te-I 玻璃样品的数据结果如图 2, 从图中可以看到该  $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{65}\text{I}_{15}$  玻璃样品的  $T_g$  (玻璃转变温度) 最高, 在  $138^\circ\text{C}$  附近,  $T_p$  (玻璃软化点) 在  $157^\circ\text{C}$  左右. 从图 2 还可以得出此玻璃的热膨胀系数比较小, 适合匹配其它的包层玻璃进行光纤拉制. 图中左上角的插图表明, 随着 I 含量的增加, 玻璃样品的  $T_g$  先增大, 随后逐渐减小. 这是因为玻璃的  $T_g$  的变化和化学键能有关<sup>[11]</sup>, 刚开始随着 I 的引入, 打开了原有的网络体系结构, 形成了 Ge-I ( $44.82\text{kcal/mol}$ ) 键, 减少了 Ge-Te ( $35.47\text{kcal/mol}$ ) 键, 网络中整体平均键能增加, 所以  $T_g$  增大; 但是, 随着 I 含量的不断加大, 多余的 I 会自身结合形成 I-I ( $35.59\text{kcal/mol}$ ) 键, 小于 Ge-I 键的键能, 此时玻璃网络中平均键能相比之前有所下降, 导致  $T_g$  也逐渐下降. 得到各玻璃样品的  $T_g$  具体数值如表 1, 从中可以得出元素 I 的引入将原来的二元 Te-Cl 玻璃的  $T_g$  从  $100^\circ\text{C}$  以下提高到最大  $140^\circ\text{C}$  左右, 很好地增强了 Te 玻璃的热稳定性.

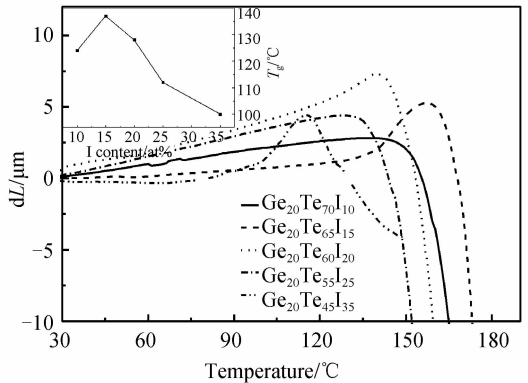


图 2 Ge-Te-I 玻璃样品的热膨胀分析图 (左上角插图是玻璃样品  $T_g$  随着 I 含量的变化图)

Fig. 2 Thermal expansion analysis diagram of Ge-Te-I glass samples (insert figure is the  $T_g$  of glass samples with I contents variation)

### 2.4 近红外吸收光谱和光学带隙

图 3 是 Ge-Te-I 玻璃样品的可见-近红外吸收光谱, 从中可以看到随着 I 含量的增加, 短波截止边发生了比较明显的蓝移现象, 这些截止边的波长从  $1720\text{ nm}$  到  $1080\text{ nm}$  (具体数值参见表 1). 这是因为随着 I 含量的增加, 价带的能量增加, 导带的能量不变, 可见-近红外截止边随着光学带隙的增大, 发生蓝移<sup>[12]</sup>, 表明卤素能有效且大幅度降低玻璃网络中的缺陷.

硫系玻璃的吸收系数  $\alpha(\omega)$  和光子能量  $\hbar\omega$  之间的函数关系通过 Tauc 方程给出<sup>[13]</sup>

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

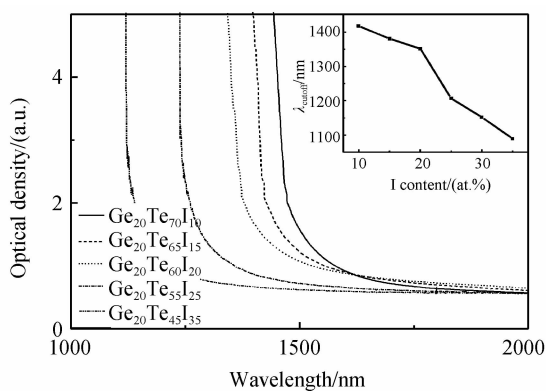


图3 Ge-Te-I玻璃样品的可见-近红外吸收光谱(右上角插图是短波截止边波长和I含量的关系图)

Fig. 3 Vis-IR absorption spectra of Ge-Te-I glass samples (insert figure is the relationship between Short-cut edge wavelength and I contents)

式中,  $\alpha = 2.303A/d$  ( $A$  为玻璃样品测试的光密度,  $d$  为样品的厚度),  $h$  是 Planck 常量,  $\omega$  为入射光的角频率,  $E_{opt}$  是玻璃的光学带隙,  $m$  是有关电子跃迁是否被允许和截止所决定的参量, 对于非晶态玻璃材料, 当  $m=1/2$  时, 对应允许直接跃迁, 此时的带隙是直接带隙;  $m=2$  时, 对应允许间接跃迁, 此时的带隙是间接带隙.  $B$  是带隙中关于局域态的一个常量, 可通过式(3)获得

$$B = \frac{(4\pi/c)\sigma_0}{n_0 \Delta E} \quad (3)$$

式中,  $c$  是真空中光速,  $\sigma_0$  是绝对零度下的电导率,  $\Delta E$  是局域态禁带尾部的宽度.

图4和图5分别为玻璃样品的直接跃迁和间接跃迁. 通过延长图中玻璃样品曲线的线性部分到  $X$  轴的交点可以得到  $E_{opt}$ , 从图4和图5中左上角的插图可以看到, 随着卤素单质 I 含量的增加, 玻璃样品的直接带隙值和间接带隙值都按照特定的单调函数关系而有所增加. 这是因为在电子吸收的近红外波段, 随着卤素单质 I 的增加, Te 的含量减少, 卤素 I 打开了原有的 Ge-

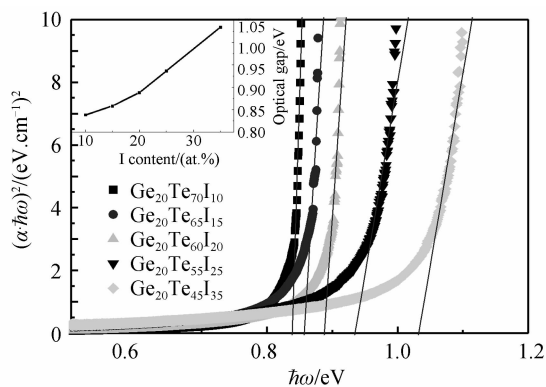


图4 玻璃样品  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$  和  $\hbar\omega$  的关系(内插图为直接带隙  $E_{opt}$  与 I 含量的关系)

Fig. 4 The relationship between  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$  and  $\hbar\omega$  for glass samples (insert figure is the relationship between direct optical gap:  $E_{opt}$  and I content)

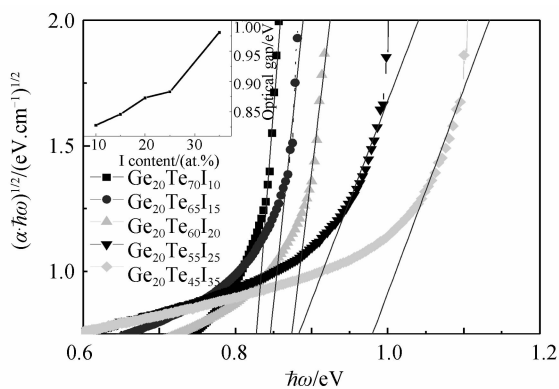


图5 图5玻璃样品  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$  和  $\hbar\omega$  的关系(内插图为间接带隙  $E_{opt}$  与 I 含量的关系)

Fig. 5 The relationship between  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$  and  $\hbar\omega$  for glass samples (insert figure is the relationship between indirect optical gap:  $E_{opt}$  and I content)

Te 的玻璃网络结构, 键长和键角的改变使得玻璃结构发生了改变, 并且导致了晶格的无序性. 在带隙中产生局域态, 又由于 I 亲电子特性, 电子从满带激发到空态, 形成了价带更低的 Ge-I 键. 在硫系玻璃材料中, 价带是由孤对电子形成, 而导带由空穴形成, 随着 I 含量的增加, 价带变得更低, 而导带受影响基本不大, 从而导致玻璃网络中价带整体降低, 使得带隙变大, 短波截止边发生蓝移<sup>[14]</sup>, 同时使玻璃中的结构缺陷也得到进一步的改善<sup>[15-16]</sup>.

## 2.5 Raman 光谱分析

如图6为 Ge-Te-I 玻璃样品的 Raman 光谱图, 从图6中可以看到两个明显的喇曼峰, 分别在  $120 \text{ cm}^{-1}$  和  $140 \text{ cm}^{-1}$  附近.  $120 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰主要归属于 Ge-Te 键的影响,  $140 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰归因于 Te-Te 键的作用<sup>[17]</sup>.  $\text{GeTe}_4$  玻璃体系中  $90 \text{ cm}^{-1}$  处由 Ge-Te 键引起的喇曼峰在此玻璃体系中几乎消失, 还有  $140 \text{ cm}^{-1}$  处的峰的强度在逐渐减小. 这是因为在 Ge-Te 二元玻璃中引入卤素 I, 打开了原有的四面体结构, 使 Ge-Te 键和 Te-Te 键减少, 导致这些位置的喇曼峰强度变小甚至消失<sup>[18]</sup>. 在  $159 \text{ cm}^{-1}$  附近还存在一个微弱的喇曼

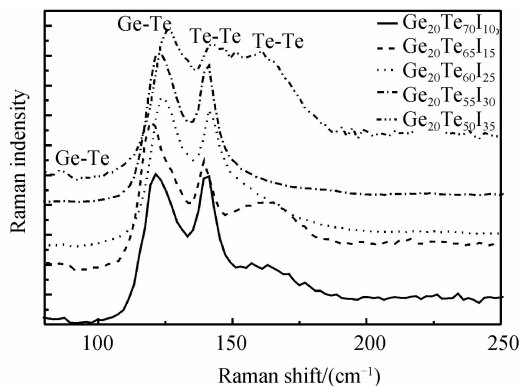


图6 玻璃样品的 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of glass samples

峰,这是由 Te-Te 键的振动引起的<sup>[19]</sup>. 该峰在 I 含量为 30 at. % 时基本消失,说明该 Te-Te 链状结构得到完全的抑制,或转化为其它的晶态结构(见图 1).

## 2.6 红外透过光谱分析

图 7 是玻璃样品的远红外透过光谱,从中可以看到随着卤素 I 含量的增加,玻璃的透过性能逐渐变好,但是增加到一定程度之后透过性能反而降低. 从图中也可以看到,在不提纯的前提下,该 Te 基硫系玻璃在远红外的最高透过率能达到 50% (接近理论极限),并且透过范围宽,红外截止波长都达到 25  $\mu\text{m}$  以上,透过率在更远的波段由于受 Ge-Te 键振动引起的多声子吸收影响而急剧降低<sup>[2]</sup>. 此外,新形成的 Ge-I 键的键能(212 kJ/mol)小于 Ge-Te 键(456 kJ/mol),所以随着 I 含量的增多可适当降低玻璃本身的声子能量,从而适当减少玻璃中 Ge-Te 键多声子吸收的影响,提高碲基硫系玻璃红外透过波段的截止边,所以红外截止边可达到 25  $\mu\text{m}$  以上. 键能的计算可以用 Pauling 公式<sup>[20]</sup>,即

$$D_{A-B} = (D_{A-A} \times D_{B-B})^{0.5} + 30(x_A - x_B)^2 \quad (4)$$

式中, A 和 B 分别表示两种不同原子,  $D_{A-A}$  和  $D_{B-B}$  分别为 A-A 和 B-B 间的键能,  $x_A$  和  $x_B$  分别是两种原子的电负性.

此外,图 7 中的红外透过光谱存在几个比较明显的杂质吸收峰, 8.2  $\mu\text{m}$  处的吸收峰是 Ge-O 键振动所引起的吸收峰, 11.3  $\mu\text{m}$ 、13.7  $\mu\text{m}$  处的吸收峰分别是由 Ge-O 和 Te-O 键振动引起的吸收峰<sup>[21]</sup>, 这些杂质吸收峰是由于原料中的杂质、吸附在石英管表面的氧化物或者高温时融入石英玻璃容器中的氧所造成的. 17.3  $\mu\text{m}$  处的吸收峰是由于 Te-Te 键的声子振动引起. 在 2.5~7  $\mu\text{m}$  波段,玻璃样品的透过谱曲线陡降,这是因为该玻璃样品中存在一定数量 Te 微晶的缘故,而且杂质的存在,加剧了晶核的生成,Te 微晶的形成还可能是因为高含量卤素的引入,破坏了原来的  $\text{GeTe}_4$  玻璃网络体系,又由于 Te 较强的金属性,导致微晶的形成.

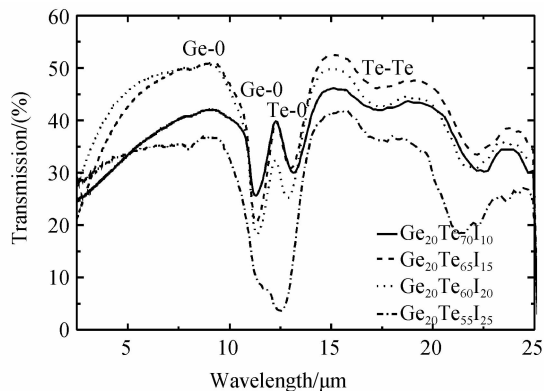


图 7 Ge-Te-I 玻璃样品的红外透过谱

Fig. 7 Infrared transmission spectra of Ge-Te-I glass samples

此外,氧化物杂质的存在,大大影响了该类玻璃的光谱透过性能,需要开发适当的提纯工艺来获得均匀性好、透过率高的远红外硫系玻璃.

## 3 结论

本文在  $\text{GeTe}_4$  二元玻璃系统中大量引入卤素单质 I, 制备了一系列高卤含量的 Ge-Te-I 硫卤玻璃样品. 分析了高浓度 I 元素的加入对 Te 基玻璃的物理性质、热学性质、稳定性及光学性能等方面的影响. 结果表明,随着少量 I 元素的引入,Ge-Te 的网络体系被打开, I 作为高电负性的元素,它能捕获电子从而和 Te 形成共价键,减少了硫系玻璃中的孤对悬挂键,减弱了 Te 微晶的形成趋势,增强了玻璃的稳定性. 但是随着 I 含量的大量引入( $\geq 15\text{at. \%}$ ),  $\text{GeTe}_4$  固有的网络体系遭到破坏,又由于 Te 的强金属性,导致玻璃中微晶析出. 但是从光谱性能来说,随着 I 元素的增加,玻璃样品的光学带隙持续增加,短波截止边持续发生蓝移,拥有越来越宽的红外透过窗口,从 1  $\mu\text{m}$  一直延伸到 25  $\mu\text{m}$ . 该 Te 基玻璃材料在超宽光谱的红外光学应用中有潜在应用价值.

### 参考文献

- [1] LUCAS J, ZHANG X H. The tellurium halide glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, **125**(1-2): 1-16.
- [2] DANTO S, HOUZOT P, LUCAS J, *et al.* A family of far-infrared-transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(14): 1847-1852.
- [3] CONSEIL C, SHIRYAEV V S, CUI S, *et al.* Preparation of high purity Te-rich Ge-Te-Se fibers for 5-15  $\mu\text{m}$  infrared range[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2013, **31**(11): 1703-1707.
- [4] ZHANG X H, FONTENEAU G, LUCAS J. Tellurium halide glasses. New materials for transmission in the 8-12  $\mu\text{m}$  range[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1988, **104**(1): 38-44.
- [5] PAMUKCHIEVA V, SZEKERES A, TODOROVA K, *et al.* Evaluation of basic physical parameters of quaternary Ge-Sb-(S, Te) chalcogenide glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355**(50): 2485-2490.
- [6] BAHISHTI A A, MAJEED M A, PATEL B S, *et al.* Effect of laser irradiation on thermal and optical properties of selenium-tellurium alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355**(45): 2314-2317.
- [7] KALTENEGGER L, FRIDLUND M. The darwin mission: search for extra-solar planets[J]. *Advances in Space Research*, 2005, **36**(6): 1114-1122.
- [8] ALDON L, LIPPENS P E, JOSETTE O F, *et al.* Thermal stability of some glassy compositions of the Ge-As-Te ternary[J]. *Chalcogenide Letters*, 2010, **7**(3): 187-196.
- [9] WILHELM A A, BOUSSARD-PLEDEL C, COULOMBIER Q, *et al.* Development of far-infrared-transmitting te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics[J]. *Advanced Materials*, 2007, **19**(22): 3796-3800.
- [10] HE Yu-ju, NIE Qiu-hua, SUN Jie, *et al.* Novel Ge-Te-I far-infrared-transmitting chalcogenide glasses system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(9): 1307-1311.

- 何钰钜, 聂秋华, 孙杰, 等. 新型远红外 Ge-Te-I 硫系玻璃性能研究[J]. 光子学报, 2011, **40**(9): 1307-1311.
- [11] DAI Shi-xun, WANG Guo-xiang, NIE Qiu-hua, *et al.* Effect of CuI on the formation and properties of Te-based far infrared transmitting chalcogenide glasses [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2010, **53**(5): 392-395.
- [12] WILHELM A, BOUSSARD-PLEDEL C, LUCAS P, *et al.* New tellurium based glasses for use in bio-sensing applications [C]//Biomedical Optics (BiOS) 2007. International Society for Optics and Photonics, 2007: 64330U-64330U-8.
- [13] TAUC J. Amorphous and liquid semiconductors[M]. Plenum Publishing Corporation, 1974.
- [14] WANG Guo-xiang, NIE Qiu-hua, BARJ M, *et al.* Compositional dependence of the optical properties of novel Ge-Ga-Te-CsI far infrared transmitting chalcogenide glasses system[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, **72**(1): 5-9.
- [15] MOTT N F, DAVIS E A. Electronic processes in non-crystalline materials[M]. Oxford University Press, 2012.
- [16] XIA F, BACCARO S, ZHAO D, *et al.* Gamma ray irradiation induced optical band gap variations in chalcogenide glasses[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, **234**(4): 525-532.
- [17] ANDRIKOPOULOS K S, YANNOPOULOS S N, KOLOBOV A V, *et al.* Raman scattering study of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change materials[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(5-6): 1074-1078.
- [18] WANG Xun-si, NIE Qiu-hua, WANG Guo-xiang, *et al.* Investigations of Ge-Te-AgI chalcogenide glass for far-infrared application [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **86**: 586-589.
- [19] NISHII J, YAMASHITA T, YAMAGISHI T. Oxide impurity absorptions in Ge-Se-Te glass fibres[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, **24**(12): 4293-4297.
- [20] PAULING L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry[M]. Cornell University Press, 1960.
- [21] YANG Z, LUCAS P. Tellurium-based far-infrared transmitting glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(12): 2920-2923.