

微量氧化物对 Se 基硫系玻璃中 H-Se 杂质的影响

王煜泽^{1,3}, 汪 俊^{1,3}, 焦 凯^{1,3}, 梁晓林^{1,3}, 孙伟路^{1,3}, 白胜闯^{1,3}, 赵浙明², 戴世勋^{1,3}, 王训四^{1,3}

(1. 宁波大学信息科学与工程学院高等技术研究院, 红外材料与器件实验室, 浙江 宁波 315211;

2. 嘉兴学院数据科学学院, 浙江 嘉兴 314001; 3. 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 传统硫系玻璃必须在完全隔氧的环境下进行熔制, 但是微量氧化物对硫系玻璃的具体性能影响仍是一个问题。为了探究微量氧化物对 As-Se 玻璃中 Se-H 杂质的影响, 使用 SeO₂ 药品对 Se 原料进行提纯, 通过主动蒸馏法制备了多组玻璃样品, 对比研究其在 Ge 引入后形成的弱还原条件对 SeO₂ 发挥作用的效率变化情况。光谱特性和相关数据表明: 2×10⁻³ 的 SeO₂ 可以使 As₂Se₃ 玻璃样品中的 Se-H 杂质含量在红外透过光谱中没有明显的吸收, 虽然会产生少量的 As-O、Se-O 等氧杂质; 当 SeO₂ 的添加量增加到 10⁻² 时, As-O、Se-O 等氧杂质的吸收增加。当在主动蒸馏过程中引入 Ge 单质之后, 需要适当增加 SeO₂ 的添加量才能最终降低 Se-H 杂质的浓度, 相比制备的 As₂Se₃ 样品, 该 Ge-As-Se 玻璃样品中的 As-O、Se-O 氧杂质含量有所减少, Ge-O 杂质明显增多。总之, Ge 金属的引入会使 SeO₂ 的作用效率减弱, 要想玻璃样品的 Se-H 杂质在红外透过光谱中没有明显的吸收, 则需要更高含量的 SeO₂ 进行补偿, 该研究为进一步了解硫系玻璃中的杂质来源和低羟基硫系玻璃光纤的制备提供了一种新的思路。

关键词: 硫系玻璃提纯; 杂质; 氧化铈; 光学透过谱

中图分类号: O433.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-0943-07

网络出版时间: 2022-03-23



Effect of Trace-Oxide on H-Se Impurity in Se-Based Chalcogenide Glasses

WANG Yuze^{1,3}, WANG Jun^{1,3}, JIAO Kai^{1,3}, LIANG Xiaolin^{1,3}, SUN Weilu^{1,3}, BAI Shengchuang^{1,3}, ZHAO Zheming²,
DAI Shixun^{1,3}, WANG Xunsi^{1,3}

(1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technology, College of Information, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;

2. College of Data Science, Jiaxing University, Jiaxing 314001, Zhejiang, China;

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

Abstract: Chalcogenide glasses can be melted in a completely oxygen-free environment, but the effect of trace amount of oxygen on the specific properties of chalcogenide glasses is still a challenge. To investigate the effect of trace-oxide components of Se-H impurities in As-Se glass system, SeO₂ and Ge were introduced for H and O impurities in the multi-processes of dynamic-vacuum distillation. The results indicate that the co-doping of SeO₂ (i.e., 2×10⁻³) can lead to the decrease of Se-H content in As₂Se₃ bulk glasses, although As-O and Se-O impurities increase. When the content of SeO₂ increases to 10⁻², the absorbing intensities of As-O and Se-O impurities increase. For the preparation of Ge-As-Se glass with low Se-H impurities, the more content of SeO₂ is needed. The introduction of Ge can weaken the efficiency of SeO₂ for eliminating Se-H impurities. If the Se-H impurities decrease to beyond a detecting limit of the FTIR in Ge-As-Se glasses, the more content of SeO₂ is needed for the compensation. This work provides a method for further clarifying the sources of impurities in chalcogenide glasses and the preparation of low-hydroxy chalcogenide glass fibers.

Keywords: chalcogenide glass; impurity; selenium dioxide; optical transmission spectrum

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2021-12-18。

基金项目: 国家自然科学基金(61875097, 61627815, 61705091); 浙江省杰出自然科学基金(LR18F050002)、浙江省万人计划; 装备预研重点实验室基金(6142107200316); 宁波市自然科学基金(202003N4101); 宁波市领军和拔尖人才培养工程择优资助; 嘉兴市科技局项目(2017AY13010); 王宽诚幸福基金课题资助。

第一作者: 王煜泽(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王训四(1979—), 男, 研究员。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2021-12-18.

First author: WANG Yuze (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1692437099@qq.com

Correspondent author: WANG Xunsi (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangxunsi@nbu.edu.cn

硫系玻璃是一种以元素周期表中第 VIA 族的硫、硒、碲元素(S、Se、Te)为主, 结合一些其他类金属元素锗、砷、锑(Ge、As、Sb 等)构成的非氧化物玻璃^[1]。硫系玻璃与氧化物和氟化物玻璃相比, 具有低声子能量、高折射率、宽红外透过等特点^[2], 这些优势会促使稀土掺杂的硫系玻璃具有更高辐射跃迁率、更低多声子弛豫速率、更大受激发射截面等优势^[3–7], 因此稀土掺杂硫系玻璃及光纤是制备中红外激光器的最佳光学材料之一。此外, 硫系玻璃还拥有极大的非线性折射率系数^[8–9] $[n_2=(2\sim 20)\times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}]$, 是石英玻璃的 100~1 000 倍, 硫系光纤也因此成为目前唯一实现 3~16 μm 红外波段超连续谱输出的高非线性玻璃光纤。但是, 硫系玻璃对 H、O 等杂质特别敏感, 如光谱性能俱佳的 Se 基硫系玻璃在中红外关键波长(如 4.5 μm)处存在强烈的 Se–H 杂质吸收, 此类杂质的存在会增加稀土能级的非辐射弛豫速率, 从而降低荧光寿命^[10], 这些都影响了硫系玻璃实际应用中的光学性能和荧光跃迁特性, 限制了中红外光纤激光器件的应用和发展。不仅如此, Se–H 杂质也会在超连续谱中产生吸收, 是影响超连续谱平坦输出的重要因素之一^[11–12]。

在 Se 基硫系玻璃体中, Se–H 杂质的来源与制备玻璃的石英安瓿纯度有关。合成硫系玻璃的石英安瓿 O–H 含量一般在 $\times 10^{-6}$ 范围内, M.F. Churbanov 等^[13]的研究表明, 在合成硫系玻璃的过程中, 由于受玻璃熔制的高温环境和持续时间的双重影响, H 杂质可以逐步从石英容器的内壁转移到硫系玻璃熔体中, 因此硫系玻璃体的纯度取决于石英管的等级。Se 原料也是 Se–H 杂质的重要来源之一, A.P. Velmuzhov 等^[14]通过检测单独成玻的 Se 玻璃的红外吸收谱发现, Se 原料在关键波长处(如 4.5 μm)存在微弱的 Se–H 杂质吸收。不仅如此, Mg、Al 等金属^[15–16]作为除氧剂在提纯 Se 基硫系玻璃过程中, 虽然能够有效的去除 Se 基玻璃的 O 杂质, 但是 O–H 和 H₂O 杂质的 H 元素会被释放出来, 也会导致 Se–H 杂质含量的增加。

关于如何改善 Se 基硫系玻璃的 Se–H 杂质已经有了大量报道及研究, 如多级蒸馏方案^[17–18], 其中报道最多的是结合了氯化物和金属组合的^[15,19–21] Se 基硫系玻璃提纯方案。2010 年, J. Troles 等通过提纯 Se 原料和使用多级蒸馏装置并引入 Mg 金属, 实现了 GeSe₄ 玻璃的提纯, 其玻璃的杂质 Se–H 浓度降低至 3×10^{-6} ; 2019 年, AP Velmuzhov 等通过单 GeSe 合成的方式并使用金属 Al 进行组合提纯, 该

GeSe₄ 玻璃中 Se–H 杂质浓度为 2.8×10^{-6} ; 2019 年, Marcello Meneghetti 等, 通过研究使用不同金属和氯化物组合的提纯方案, 使用双蒸馏法制备 Ge₁₀As₂₂Se₆₈ 玻璃, 该玻璃中 Se–H 杂质浓度为 1.2×10^{-6} 。在通过添加微氧化物来改善 Se 基硫系玻璃的 Se–H 杂质研究方面, 1975 年, Moynihan, C. T. 等^[22], 通过使用不同浓度的 As₂O₃ 对 As₂Se₃ 玻璃进行掺杂, 可以观察到 Se–H 杂质改善的初步效果, 但其氧化物的引入大大恶化了其红外光谱; 2018 年, AP Velmuzhov 等^[23]利用在高温高压的环境下, 使用 GeO₂、GeO 去改善玻璃的 Se–H 杂质, 制备的 GeSe₄ 玻璃中 Se–H 杂质含量为 2.8×10^{-6} ; 2019 年, A.P. Velmuzhov 等^[14]采用 SeO₂ 预提纯 Se 原料的方法, 所制备的 GeSe₄ 玻璃中 Se–H 杂质含量仍为 2.8×10^{-6} 。目前 IR-Flex 和 CoreActive 公司的商用 As₂Se₃ 光纤的 Se–H 杂质含量分别为 1.2×10^{-6} 和 0.5×10^{-6} 。

因此, 瞄准中红外典型的 As₂Se₃ 玻璃进行玻璃提纯工艺探索和超低 Se–H 杂质的实验研究。通过添加 SeO₂ 提纯 Se 原料, 利用氧化还原反应断裂 Se–H 键, 通过熔融淬冷法和主动蒸馏法制备玻璃样品, 可将 Se–H 杂质含量降低至 Fourier 红外光谱仪的检测下限, 系统分析了玻璃杂质的去除机理和整个实验过程。

1 实验

1.1 传统熔融–淬冷法制备 As₂Se₃

选用 As₂Se₃ 作为研究的基质材料, 采用传统熔融–淬冷法制备^[24]。将用于实验的石英管在王水(按体积比为 3:1 的浓盐酸和浓硝酸的混合物)浸泡 15 h, 以去除管内壁的金属杂质和悬浮物等, 接着用蒸馏水多次冲洗, 放入温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 的烘干箱, 利用真空环境去除石英管壁附着的游离水。将 As(99.999 9%)和 Se(99.999 9%)按照原子比 2:3 进行化学配比, 将精准称量后的原料装载入石英管后进行抽真空操作。当管内气压强度低于 10^{-4}Pa 时, 使用氢氧焰进行封管。将装有原料的石英管在摇摆炉内 650 $^{\circ}\text{C}$ 温度环境中熔制 12 h, 在温度降到 450 $^{\circ}\text{C}$ 后出炉, 采用水冷淬冷法进行降温脱壁, 在退火炉以 180 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 来释放玻璃的应力, 防止玻璃样品碎裂。

1.2 SeO₂ 提纯法制备 As₂Se₃

制备前使用的 Se 粒和 Se 块以及元素 As 都保存在氩气氛围的手套箱内, 具体实验过程为:

1) 通过向 Se 原料中加入不同含量的 SeO₂。接下

来将装有 Se 和 SeO_2 的石英安瓿抽至真空 10^{-4} Pa 后封断石英管, 在 550°C 的摇摆炉中熔制 5 h, 以除去 Se 中所含有的 Se-H 杂质。

2) 将 Se 元素和 As 元素放入石英安瓿 1 中, 0.5 h 内升温到 250°C 并保温 1.5 h, 同时将安瓿 2 升温至 250°C , 以去除原料表面可挥发性的杂质和安瓿内壁附着的游离水。

3) 原料 Se 和原料 As 在动态真空下 10^{-4} Pa 以低蒸发速率蒸馏来去除部分未参与反应 SeO_2 药品, 游离水等挥发性杂质, 安瓿 1 残留有非挥发性颗粒状杂质。安瓿 1 处的加热炉以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 开始升温, 安瓿 2 的温度恒定为 250°C , 将安瓿 1 的原料缓慢蒸馏到安瓿 2 中。

4) 安瓿 1 处的温度达到 490°C 时, 安瓿 1 的原料已经全部蒸馏到安瓿 2 中, 将安瓿 2 两处的连接管使用氢氧焰进行封断。

5) 将装有原料的石英管在摇摆炉内 650°C 熔制 12 h, 在温度降到 500°C 后出炉, 采用风冷淬冷的方式进行降温脱壁, 在退火炉以 180°C 保温 3 h 来释放玻璃的应力。

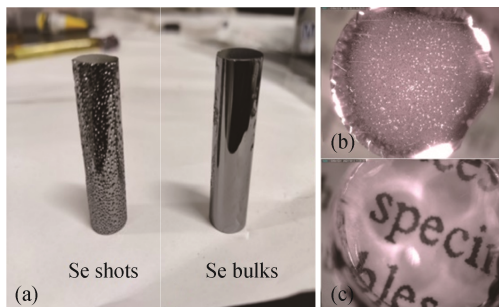
1.3 引入单质 Ge 制备 Ge-As-Se

在制备 As_2Se_3 玻璃的工艺基础上, 在石英安瓿 2 中添加一种弱还原态金属 Ge, 以此来制备 Ge-As-Se 玻璃, 在蒸馏过程中保持此前相同的蒸馏速度。将安瓿 2 两端进行封断后, 玻璃熔制的温度曲线、出炉方式、退火炉(LF 120/14 型, Nabertherm, GER)的降温曲线与制备 As_2Se_3 的工艺保持一致。

2 结果与讨论

2.1 杂质源对玻璃的影响

由于制备 As_2Se_3 玻璃所使用 Se 原料的生产工艺不同, 通过传统的熔融-淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃具有显著差异。根据图 1 所示, 使用 Se 粒制备的玻璃棒具有气泡状的表面缺陷, 经过光学抛磨端面



(a) As_2Se_3 glass rods; (b), (c) images through a NIR camera

图 1 熔融-淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃

Fig. 1 As_2Se_3 glass prepared by traditional melt-quenching method

之后, 在红外相机(AM4113 型, Dino-Lite, CHN)下发现玻璃内部析晶的现象。然而使用 Se 块制备的玻璃表面光泽, 在红外相机下透光性能良好。通过两者之间的比较发现, 采用 Se 块制备的 As_2Se_3 玻璃比 Se 粒成玻性更好, 且 Se 粒内含有更多的 H_2O 杂质。

为了获得样品的透过光谱, 需要将玻璃磨成 13 mm 厚的块状样品, 并将 2 平行表面抛光处理, 采用 Fourier 红外光谱仪(Nicolet 380 型, Thermo Electron Corporation, USA)进行玻璃的光谱测试, 结果如图 2 所示。由 Se 块制备的 As_2Se_3 玻璃没有明显的 As-O、Se-O 等氧杂质吸收峰, 这是由于原料在手套箱内得到了防止被空气氧化的作用, 但在 $4.5\ \mu\text{m}$ 处有明显的 Se-H 杂质吸收峰^[25], 通过公式计算得 96.78。玻璃吸收杂质的含量可以通过 Buger-Lambert-Beer 方程^[26]计算得出:

$$\alpha = \frac{\lg(T_1/T_2)}{\Delta T} \quad (1)$$

$$\alpha = \epsilon x \quad (2)$$

$$x = \frac{\lg(T_1/T_2)}{\Delta T \epsilon} \quad (3)$$

式中: T_1 为入射透过率; T_2 为出射透过率; ΔT 代表透过率差; α 为损失系数; ϵ 为杂质消散系数^[27]; x 为杂质含量(处于不同波段的杂质有不同的消散系数)。消散系数是评价杂质对玻璃光学损耗的定量标准。

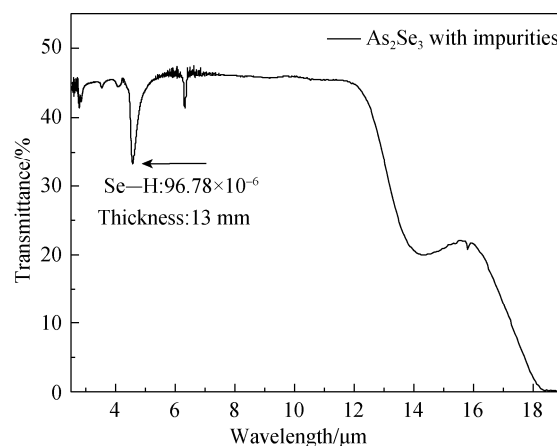


图 2 未提纯 As_2Se_3 玻璃(Se 块)样品的透过光谱

Fig. 2 Transmission spectra of unpurified As_2Se_3 glass samples (Se bulks)

2.2 不同 SeO_2 含量对 Se-H 杂质的改善变化情况

在使用一级主动蒸馏法制备 As_2Se_3 玻璃之前, Se 块组实验和 Se 粒组实验使用了不同含量的 SeO_2 进行了预纯化, 并使用 Fourier 红外光谱仪进行了光谱测试。

图 3a 所示,在不引入 SeO_2 的情况下,由 Se 块原料通过一级主动蒸馏法制备的 AS1 样品只在 $4.5\ \mu\text{m}$ 处有微弱的 Se-H 杂质。通过不断增加 SeO_2 的含量,Se-H 杂质逐渐减少,但是 O-H 杂质($2.9\ \mu\text{m}$)和 H_2O 杂质($6.3\ \mu\text{m}$)逐步出现,当 SeO_2 的添加量为 2×10^{-3} 时 Se-H 杂质在红外透过光谱中没有明显的吸收,此时也出现了微弱的 As-O、Se-O 氧吸收杂质峰。但当 SeO_2 的添加量高达 1×10^{-2} ,以 Se-O、As-O 为

主的氧吸收杂质的含量急剧增加,并引起透过率的急剧降低,平均透过率从 55.00% 降低至 47.25%。

在 Se 粒组的实验得到了类似的结果。根据图 3b 所示,由 Se 粒制备的 AS5 样品一开始就含有 O-H($2.9\ \mu\text{m}$)杂质和 H_2O ($6.3\ \mu\text{m}$)杂质,这是因为 Se 粒原料本身就含有较多的 H_2O 杂质,这已在前面的实验得到证明。表 1 给出了 2 个组别变化的 Se-H 杂质含量和 As-O、Se-O 为主的氧杂质含量。

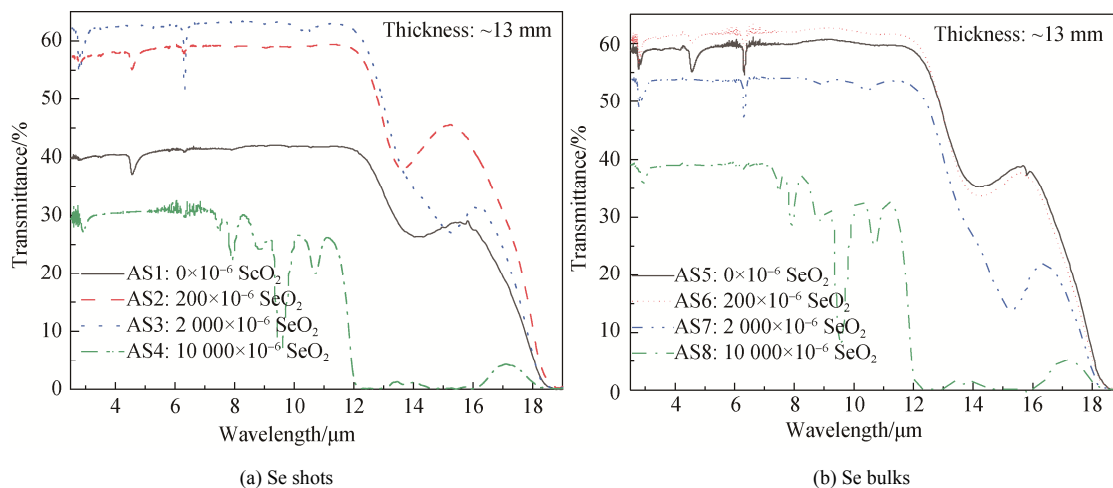


图 3 13 mm 厚已提纯 As_2Se_3 玻璃样品的透过光谱

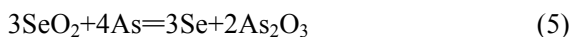
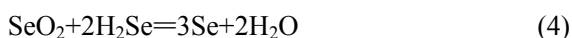
Fig. 3 Transmission spectra of 13 mm-thick purified As_2Se_3 glass samples

表 1 玻璃样品的氧化物添加量及吸收杂质含量

Table 1 Addition of Oxides and Content of absorbing impurities in glass samples

Raw material	Samples (As_2Se_3)	Content of $\text{SeO}_2/10^{-6}$	[H] in the form of Se-H groups/ 10^{-6}	[O] in the form of As-O、Se-O groups/ 10^{-6}	
				As-O	Se-O
Se bulks	AS1	0	30.00	0.00	0.00
	AS2	200	18.00	0.00	0.00
	AS3	2 000	0.00	7.28	19.48
	AS4	10 000	0.00	>100.00	>100.00
Se shots	AS5	0	21.58	0.00	0.00
	AS6	200	7.5.0	0.00	0.00
	AS7	2 000	0.00	4.83	24.86
	AS8	10 000	0.00	>100.00	>100.00

从表 1 看出,随着 SeO_2 的含量逐渐提高,Se-H 杂质逐渐降低,Se-H 杂质从 $2\times 10^{-5}\sim 3\times 10^{-5}$ 降为 0。在 2×10^{-3} 以后,随着 SeO_2 的添加量不断上升,直至达到 1×10^{-2} 以后,As-O、Se-O 等氧杂质含量急剧上升,不仅影响长波的透过窗口,也会引起玻璃内部的散射增加,使得透过率下降。此上是基于以下反应产生的:



SeO_2 由于其强氧化性,它可以破坏 Se 原料的 Se-H 键,并生成 H_2O 。此反应也解释了 Se 块组实

验在加入 SeO_2 之后,出现了 O-H 和 H_2O 的原因。但是 SeO_2 与 Se 原料的饱和蒸气压相似,不能在动态真空条件完全抽走未参与反应的 SeO_2 。因此,未反应的 SeO_2 会引起 As 原料被污染,导致 As-O 和 Se-O 杂质含量增加。表明图 3 和表 1 的数据描述是一致的。

2.3 在 Ge 引入的弱还原条件对 SeO_2 的作用效率变化及补偿情况

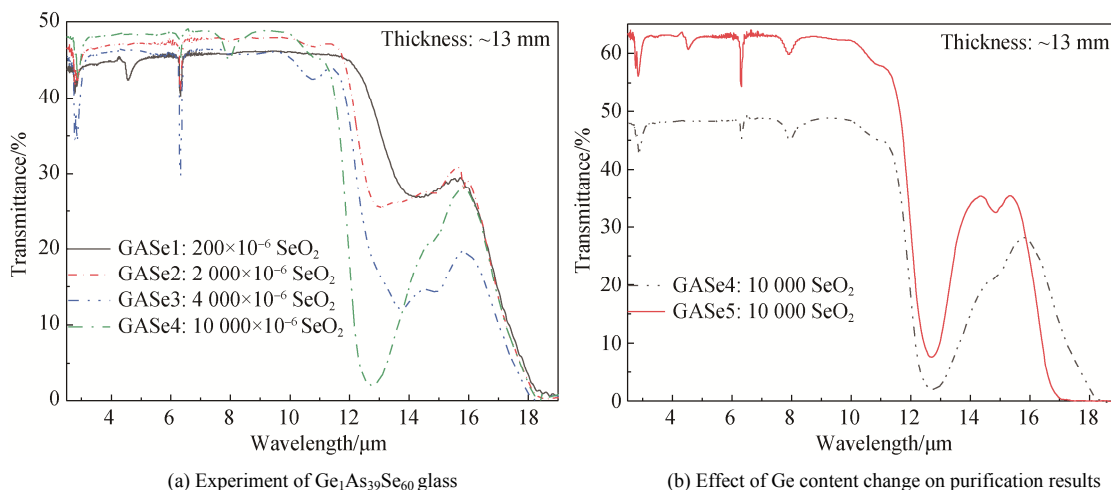
制备 As_2Se_3 的一级主动蒸馏过程中,在过渡管引入 Ge 单质,以此制备 Ge-As-Se 玻璃作为研究的基质材料,使用 Fourier 红外光谱仪测量其光

学透过谱。

图 4a 所示, 相较于之前的 As_2Se_3 数据, 2×10^{-3} 的 SeO_2 已不能使 $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ 玻璃的 Se-H 杂质在红外透过光谱中没有明显的吸收, 且 SeO_2 氧化 Se-H 杂质的效果下降。若要 Se-H 杂质达到 Fourier 红外光谱仪的检测下限(无明显吸收峰), 则需要更多含量的 SeO_2 补偿反应; 当 SeO_2 的含量提高到 4×10^{-3} 时, 满足了完全消除 Se-H 杂质的条件。与之前的数据比较, 不仅会造成以 As-O、Se-O 为主的氧吸收杂质含

量的增加, 同时也会引起 Ge-O 杂质($12.8 \mu\text{m}$)含量的增加。

图 4b 所示, 当 SeO_2 的添加量为 1×10^{-2} 时, 通过改变 Ge 的引入量, 使得弱还原态环境发生改变。通过观察 $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ 与 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ 两者的杂质变化发现, 当 Ge 的含量增加到 1 个数量级之后, 弱还原性条件得到增强, 但 $4.5 \mu\text{m}$ 处的 Se-H 杂质开始出现。表 2 给出了玻璃组分和对应的吸收杂质含量。



(a) Experiment of $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ glass

(b) Effect of Ge content change on purification results

图 4 提纯 Ge-As-Se 玻璃样品的透过光谱

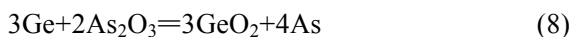
Fig. 4 Transmission spectra of 13 mm-thick purified Ge-As-Se glass samples

表 2 玻璃组分与吸收杂质的含量

Table 2 Compositions of glasses and content of absorbing impurities

Samples	Content of $\text{SeO}_2/10^{-6}$	Glass composition/%	[H] in the form of Se-H groups/ 10^{-6}	[O] in the form of As-O、Se-O groups/ 10^{-6}	
				As-O	Se-O
GAsel	200	$\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$	31.32	0.98	0.00
GAs2	2 000	$\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$	1.95	3.68	19.18
GAs3	4 000	$\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$	0.00	4.27	60.29
GAs4	10 000	$\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$	0.00	27.8.0	71.22
GAs5	10 000	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$	11.85	17.00	54.39

从 $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ 的数据来看, SeO_2 的添加量为 2×10^{-3} 时, Se-H 杂质为 1.95×10^{-6} ; 当 SeO_2 的添加量为 4×10^{-3} 时, Se-H 的杂质含量才在红外透过光谱中没有明显的吸收。这是由于一部分的 SeO_2 与 Ge 发生了反应, 导致了 SeO_2 的氧化作用效率下降。根据对比表 1 和表 2 的数据来看, 在相同 SeO_2 含量下, 掺 Ge 玻璃中的 As-O 和 Se-O 杂质浓度下降, 这是基于发生以下反应产生的:



由于 Ge 金属具有还原性, 玻璃中的一部分 As-O、Se-O 杂质被置换成 As 元素、Se 元素, 所以透过谱中 Ge-O 杂质含量增加。

从表 2 看出, 1×10^{-2} 的 SeO_2 对 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ 去除 Se-H 杂质效果并不理想, Se-H 杂质仍有 11.85×10^{-6} 。当通过增加 Ge 的引入量来改变玻璃制备过程中所处的氧化态环境时, 会有更多的 Ge 与 SeO_2 发生氧化还原反应, 造成了 SeO_2 作用效率进一步降低的情况。若继续改善 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ 玻璃中 Se-H 杂质, 需要添加更多的 SeO_2 补偿氧化反应。但是由于 As-O 吸收杂质减少, 进而改善玻璃内部

的散射情况, 玻璃的透过率提升了约 15%。

3 结论

利用不同氧化物(SeO_2)掺杂含量对比研究 As_2Se_3 玻璃的提纯工艺, 即研究不同 SeO_2 含量对 Se-H 杂质的改善变化情况; 然后在玻璃制备过程引入元素 Ge , 研究金属 Ge 产生的弱还原条件下, SeO_2 的作用效率变化及补偿情况。通过测试研究基质材料的光谱数据, 数据总结和定量分析了 Se-H 杂质的去除情况。结果表明: SeO_2 的加入可以有效的提纯 As_2Se_3 玻璃, 如当 SeO_2 添加量达到 2×10^{-3} 时, 可有效的改善 Se-H 杂质的影响, 使得 Se-H 杂质含量达到 Fourier 红外光谱仪检测的下限(无明显吸收峰), 但是继续增加 SeO_2 会导致 As-O 、 Se-O 氧吸收杂质含量的增加, 恶化玻璃的长波红外透过窗口。在 Ge 引入的弱还原性条件下, 原来的 2×10^{-3} 的 SeO_2 已不能使 $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ 玻璃的 Se-H 杂质含量在红外透过光谱中没有明显的吸收, 光谱显示该玻璃中的 Se-H 杂质含量为 1.95×10^{-6} ; 当 SeO_2 的添加含量为 4×10^{-3} 时, $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ 玻璃中的 Se-H 杂质重新在红外透过光谱中没有明显的吸收, 这是因为 Ge 中和了部分 SeO_2 , 降低了其氧化作用。对比前者 As_2Se_3 的数据, 在相同 SeO_2 添加量的条件下, 由于 Ge 的还原性, As-O 、 Se-O 杂质含量减少, 但是 Ge-O 杂质含量上升。当保持 SeO_2 添加量为 1×10^{-2} 的条件时, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ 玻璃的 Se-H 杂质含量为 11.85×10^{-6} , 相比同条件下的 $\text{Ge}_1\text{As}_{39}\text{Se}_{60}$ 玻璃, As-O 、 Se-O 杂质含量进一步减少, 且 Ge-O 杂质含量会进一步增加。要想保证 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{22}\text{Se}_{68}$ 玻璃的 Se-H 杂质含量在红外透过光谱中没有明显的吸收, 则需要更多的氧化性添加物 SeO_2 进行补偿。

参考文献:

- [1] 戴世勋, 王敏, 王莹莹, 等. 基于硫系玻璃光纤的中红外超连续谱产生研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(7).
- [2] DAI Shixun, WANG Min, WANG Yingying, et al. Laser Optoelectron Prog (in Chinese), 2020, 57(7): 071603.
- [3] ABE K, TAKEBE H, MORINAGA K. Preparation and properties of Ge-Ga-S glasses for laser hosts[J]. J Non-Cryst Solids, 1997, 212(2/3): 143–150.
- [4] SHIRYAEV V S, VELMUZHOV A P, TANG Z Q, et al. Preparation of high purity glasses in the Ga-Ge-As-Se system[J]. Opt Mater, 2014, 37: 18–23.
- [5] KARAKSINA E V, SHIRYAEV V S, KOTEREVA T V, et al. Preparation of high-purity Pr^{3+} doped Ge-Ga-Sb-Se glasses with intensive middle infrared luminescence[J]. J Lumin, 2016, 170: 37–41.
- [6] KARAKSINA E V, SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F, et al. Core-clad Pr^{3+} -doped Ga(In)-Ge-As-Se-(I) glass fibers: Preparation, investigation, simulation of laser characteristics[J]. Opt Mater, 2017, 72: 654–660.
- [7] KARAKSINA E V, KOTEREVA T V, SHIRYAEV V S. Luminescence properties of core-clad Pr-doped Ge-As-Se-Ga(In, I) glass fibers[J]. J Lumin, 2018, 204: 154–156.
- [8] SILVA O B, RIVERA V A G, LEDEMI Y, et al. Germanium concentration effects on the visible emission properties of Er^{3+} in tellurite glasses[J]. J Lumin, 2021, 232(4301): 117808.
- [9] SLUSHER R E, LENZ G, HOEDELIN J, et al. Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As_2Se_3 chalcogenide fibers[J]. J Opt Soc Am B, 2004, 21(6): 1146–1155.
- [10] PATRICK H, FRÉDÉRIC S, VINCENT C, et al. Selenide glass single mode optical fiber for nonlinear optics[J]. Opt Mater, 2007, 29(6): 651–656.
- [11] VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, PLOTNICHENKO V G, et al. Preparation of REE-doped Ge-based chalcogenide glasses with low hydrogen impurity content[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 525: 119669.
- [12] PETERSEN C R, MØLLER U, KUBAT I, et al. Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre[J]. Nat Photon, 2014, 8(11): 830–834.
- [13] XUE Z, LIU S, ZHAO Z, et al. Infrared suspended-core fiber fabrication based on stacked chalcogenide glass extrusion[J]. J Lightwave Technol, 2018, 36(12): 2416–2421.
- [14] CHURBANOV M F, VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, et al. Arsenic-sulfide glasses with low content of hydrogen impurity for fiber optics[J]. Opt Mater, 2018, 77: 87–92.
- [15] VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, ZERNOVA N S, et al. Preparation of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ glasses with low hydrogen and oxygen impurities content for middle IR fiber optics[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 521: 119505.
- [16] KING W A, CLARE A G, LACOURSE W C. Laboratory preparation of highly pure As_2Se_3 glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1995, 181(3): 231–237.
- [17] GUILLEVIC E, ZHANG X, ADAM J-L, et al. Fabrication of highly homogeneous As_2Se_3 glass under argon flow[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(15): 2897–2902.
- [18] TROLES J, SHIRYAEV V, CHURBANOV M, et al. GeSe_4 glass fibres with low optical losses in the mid-IR[J]. Opt Mater, 2009, 32(1): 212–215.
- [19] KURGANOVA A E, SNOPTIN G E, CHURBANOV M F. Purification of glass melts in the As-Se system with vacuum distillation[J]. Glass Phys Chem, 2012, 38(3): 300–306.
- [20] NGUYEN V Q, SANGHERA J S, PUREZA P, et al. Fabrication of arsenic selenide optical fiber with low hydrogen impurities[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 85(11): 2849–2851.
- [21] MENEGHETTI M, CAILLAUD C, CHAHAL R, et al. Purification of Ge-As-Se ternary glasses for the development of high quality microstructured optical fibers[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 503–504: 84–88.
- [22] DIMITRIJ TZŽNU, JITKA PEDLÍROVÁ J G R V. The preparation of chalcogenide glasses in chlorine reactive atmosphere[J]. J Non-Cryst Solids, 1996, 40(2): 55–59.
- [23] MOYNIHAN C T, MACEDO P B, MAKALAD M S, et al. Intrinsic and impurity infrared absorption in As_2Se_3 glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1975, 17(3): 369–385.

- [23] VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, SHIRYAEV V S, et al. Preparation of especially pure Ge-Se glasses via germanium monoselenide for Mid-IR fiber optics[J]. Opt Mater, 2018, 84: 888–892.
- [24] VOIGT B, DRESLER G. Microheterogeneities in infrared optical selenide glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1983, 58(1): 41–45.
- [25] NGUYEN V Q, DRAKE G, VILLALOBOS G, et al. Effect of aluminum and tellurium tetrachloride addition on the loss of arsenic selenide optical fiber[J]. Opt Mater, 2017, 64: 327–333.
- [26] SNOPATIN G E, SHIRYAEV V S, PLOTNICHENKO V G, et al. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics[J]. J Inorg Mater, 2009, 45(13): 1439–1460.
- [27] CHURBANOV M F, SNOPATIN G E, SHIRYAEV V S, et al. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(11-13): 2352–2357.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王煜泽，宁波大学电子信息专业硕士研究生，主要从事硫系玻璃制备及其光学性能的研究。所在课题组研究项目包括：中红外低损耗全硫系玻璃 Bragg 光纤隔离挤压制备及带隙特性研究；中红外全硫系玻璃空芯布拉格光纤挤压制备及其性能研究；国防科技创新特区项目：长波红外低损耗*****技术。



王训四，宁波大学宁波高等技术研究院研究员，博士研究生导师。长期从事红外光学玻璃、红外光纤器件应用基础研究和关键技术研发，相继主持 4 项国家自然科学基金项目、1 项浙江省杰出青年基金项目等 10 余项科研项目；作为研究骨干(前三)参加了科技部国家重点研发计划、科技部科技重大专项项目(973)、国家自然科学基金委重大仪器专项等项目，在 LaserPhotonicsRev., Opt.Lett., Opt.Express, J.Opt.Soc.Am.B.J. Non-CrystalSolids, 光学学报, 物理学报等知名期刊上发表 SCI 论文 126 篇，封面论文 3 篇，ESI 高引论文 1 篇，入选 2017 年中国光学重要成果推荐名单，论文 SCI 他引 1,048 次，H 因子=23，授权国家发明专利 26 件。担任 LaserPhotonicsRev., Opt.Lett., J.Phys.Chem.C 等期刊审稿人，10 余次应邀在国际国内学术会议上担任分会主席或做邀请报告。入选 2011 年“浙江省优秀青年教师”、2011 年“浙江省 151 第三层次人才”、2017 浙江省中青年学科带头人等人才工程。一直在推进红外硫系玻璃的产业化，成功孵化一个红外光学玻璃的高科技公司；利用独创的软玻璃光纤挤压制备技术积极服务国内的高校和研究所。