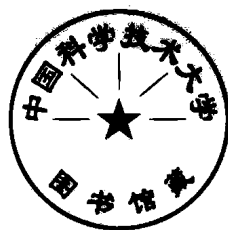


干福熹 著

玻璃的
光学
和光谱性质

玻璃的光学和光谱性质

干福熹 著



上海科学技术出版社

责任编辑 胡大卫

玻璃的光学和光谱性质

干福熹 著

上海科学技术出版社出版发行

(上海瑞金二路470号)

发行所上海发行所经销 常熟第七印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 11 插页 4 字数 280,000

1992年11月第1版 1992年11月第1次印刷

印数 1—J,200

ISBN 7-5323-2953-4/TQ·55

定价:10.00元

(沪)新登字 108 号

内 容 提 要

本书在量子光学的基础上分析和讨论玻璃,特别是新型玻璃的光学(包括非线性光学)和光谱性质(包括激光性质),以及这些性质与玻璃成分和结构的关系。内容分为十部分,包括:新系统玻璃的生成和结构,玻璃的光散射,玻璃的本征吸收,玻璃的折射率和色散,玻璃的非线性光学性质,玻璃中过渡元素的电子自旋共振(ESE)谱性质,玻璃中过渡元素的光学光谱性质,玻璃中过渡元素的激光性质,玻璃中半导体微晶的光学光谱性质,以及玻璃薄膜的光学、磁光和光学记录性质。本书是多年来该领域科研成果的总结。

本书可供从事玻璃开发、生产和应用的科技人员以及有关专业师生学习、参考。

序

无机玻璃，由于具有从紫外到红外宽的波长区域的高透明度以及各向同性性质；被用作光学材料已有很长的历史。掺杂的无机玻璃具有不同的光谱吸收，可以用作颜色玻璃和光学滤光玻璃。对于这些玻璃，光学和光谱性质是很重要的。已有不少的书籍和手册涉及玻璃的光学和光谱性质，但主要是列举了光学玻璃和颜色玻璃的一些性能和数据。

近20年来，为了满足近代光学和光电子学发展的需要，一系列新的玻璃系统产生了。在氧化物玻璃系统中，除了传统的硅酸盐玻璃以外，还有硼酸盐、磷酸盐、锗酸盐、碲酸盐以及钽酸盐玻璃等。新型玻璃还发展到非氧化物玻璃，如硫系玻璃、卤化物玻璃以及混合玻璃（如硫-卤、氧-卤、氧-氟化合物玻璃）。因此，有关这些新型玻璃的光学和光谱性质的文章不断涌现。

自从激光产生后，掺过渡元素（稀土离子和过渡族金属离子）的玻璃就成为重要的激光材料。因此，很多研究工作集中于掺杂玻璃的光学和光谱性质，除了吸收光谱以外，还研究了很多掺杂玻璃的发射光谱。新发展起来的激光光谱技术已成为研究玻璃结构的重要手段，由此我们对玻璃结构的了解也更为深化。强激光与玻璃介质相互作用产生了一系列的非线性光学效应，如自聚焦、自调制、激光引起破坏、受激光散射等，因此必须研究玻璃的非线性光学和光谱性质。

为了要知道玻璃的光学和光谱性质的基础知识，以及了解新型玻璃的光学与光谱性质和新的光学与光谱性质，读者必须查阅多种科技杂志。本书的写作目的就是把这些内容系统地归纳到一本书中。作者从50年代到70年代长期从事于光学玻璃和玻璃的光学性质的研究，从60年代开始又从事于激光玻璃和玻璃的光谱

性质研究。近10年来又在开拓光电子技术用的非晶态材料。对于玻璃的光学(包括非线性光学)和光谱性质(包括激光性质),作者和同事们曾在国内外科学期刊上发表过百余篇论文。本书也可以说是在这个科学领域的研究成果的总结。在本书中,玻璃的光学和光谱性质是从近代光学的基础上分析和讨论的,并着重于分析和讨论新型玻璃的光学和光谱性质以及光学和光谱性质与玻璃成分和结构的关系。

鉴于上述目的和原因,两年前上海科学技术出版社与施普林格出版社(Springer-Verlag)合作邀请作者用英文撰写本书,该英文版已快出版。作者曾写过《光学玻璃》一书(科学出版社出版,1964年第一版,1982~1985年第二版,分上、中、下册)。近年来也主编过《现代玻璃科学技术》一书(上海科学技术出版社出版,1988,1990年,分上、下册)。在这两本书中我都写了玻璃的光学和光谱性质。但这两本书是较全面地叙述了玻璃的各种性质、各种玻璃系统和品种以及各种玻璃制备工艺,不可能对玻璃的光学和光谱性质较详细地展开讨论和总结。这两本书中的一些内容也应用于《玻璃的光学和光谱性质》一书英文版中。所以在本书中文版要出版时,作者作了必要的修改和补充,即删去少量和上述两书较重复的内容而增加了近两年来的新的内容。

在本书中英文版都将出版之际,作者要向中、外各有关科学期刊社表示感谢,因为很多材料都取自在这些期刊中发表的文章的内容。本书所引用的很多研究结果是作者在不同时期与所在的研究集体共同完成的,凝聚了大家的努力和智慧。我的学生也协助我完成了本书的编写,第六章主要由刘慧民博士执笔,第八、九、十章由周建平硕士从英文版译出。本书中、英文稿能较快地完成,作者要感谢同事顾冬红先生,他为此做了很多细致的具体编务工作。本书中、英文版的出版,承上海科学技术出版社的大力协助和组织,没有他们的努力,本书也难于很快和读者见面。

干福熹 1991年11月于上海

目 录

第一章 新系统玻璃的生成和结构	1
第一节 化学键的特性是玻璃生成和结构的决定因素.....	2
第二节 按化学键参数估算玻璃的生成能力.....	3
第三节 玻璃态结构的近程有序与化学键的特性.....	8
第四节 无机玻璃的结构模型.....	10
第五节 无机玻璃结构的不均匀性.....	15
第二章 玻璃的光散射	20
第一节 固体光散射的基本原理.....	21
第二节 玻璃的雷莱散射.....	24
第三节 玻璃的布利渊散射.....	28
第四节 玻璃的拉曼散射.....	30
第五节 玻璃的受激光散射.....	59
第三章 玻璃的本征吸收	65
第一节 玻璃的电子价带结构.....	65
第二节 玻璃的紫外吸收和反射光谱.....	66
第三节 玻璃的红外本征吸收和多声子吸收.....	72
第四节 利用光学色散数据计算玻璃的本征吸收波长.....	79
第五节 根据玻璃的化学成分计算本征吸收波长.....	81
第四章 玻璃的折射率和色散	86
第一节 光学色散的基础.....	86
第二节 非氧化物玻璃的折射率色散性质.....	89
第三节 无机玻璃的部分色散.....	103
第四节 外场作用下无机玻璃光学常数的变化.....	113

第五章 玻璃的非线性光学性质	130
第一节 玻璃中非线性光学效应.....	130
第二节 玻璃非线性折射率的测量.....	136
第三节 玻璃非线性折射率的计算.....	141
第四节 玻璃非线性折射率 $n_2(E)$ 和激光感生破坏阈 值与频率的关系.....	143
第六章 玻璃中过渡元素的电子自旋共振(ESR)谱性质	147
第一节 电子自旋共振谱的基本原理和解析.....	147
第二节 玻璃中过渡金属离子的电子自旋共振.....	153
第三节 玻璃中稀土金属离子的电子自旋共振.....	176
第七章 玻璃中过渡元素的光学光谱性质	187
第一节 光谱理论基础.....	187
第二节 玻璃中过渡金属离子的光谱性质.....	201
第三节 玻璃中稀土金属离子的光谱性质.....	219
第四节 玻璃中钪属离子的光谱性质.....	250
第八章 玻璃中过渡元素的激光性质	257
第一节 激光原理.....	257
第二节 激光玻璃.....	260
第三节 激光性能.....	271
第九章 玻璃中半导体微晶的光学光谱性质	284
第一节 半导体微晶的电子运动性质.....	284
第二节 玻璃中 CdS(Se) 微晶的光谱性质.....	291
第三节 玻璃中 CuCl 微晶的光谱性质.....	303
第十章 玻璃薄膜的光学、磁光及光学记录性质	312
第一节 非晶稀土过渡金属(RE-TM)合金薄膜的磁 光性质.....	313
第二节 非晶半导体薄膜的光学和光记录性质.....	325
第三节 玻璃态薄膜光学性质变化的瞬态测量.....	340

第 一 章

新系统玻璃的生成和结构

从熔体冷却下来, 在室温下还保持着熔体结构的固体物质状态, 一般称玻璃态; 而从气相或液相沉积下来的具有远程无序的物质状态, 称为非晶态. 玻璃态和非晶态物质都具有近程($\leq 1\text{nm}$)有序和远程($\geq 2\text{nm}$)无序的特征. 这表现在宏观的物理性质具有各向同性, 从固态向液态转变时无明显的熔点(T_m), 而有一转变区域, 在这区域内物质呈塑性并有一明显的转变温度(T_g). 关于玻璃态物质的本质、特性和微观结构, 我们在文献[1]有较详细的叙述.

2000 多年以前, 人们已能人工制备玻璃态物质, 用作装饰品和日用器皿, 这些玻璃以二氧化硅(SiO_2)为主要原料, 因此称为硅酸盐玻璃. 以后硅酸盐玻璃有用作窗玻璃、镜子和建筑材料的平板玻璃, 有用于制作灯泡、灯管及其他电真空器件的电真空器件玻璃, 有用于化学仪器上的化学器皿玻璃, 以及用于光学工业和电子工业的光学和电子玻璃等. 这些玻璃常称为普通玻璃. 随着玻璃用途的日益扩展, 玻璃的组成和成分也越来越广泛. 在氧化物玻璃中除硅酸盐玻璃外, 还有硼酸盐、磷酸盐、碲酸盐、锗酸盐玻璃等. 最近又发展了铝酸盐、铌酸盐和钽酸盐玻璃等. 近 20 多年来, 非氧化物玻璃有了很大的发展, 如卤化合物、硫系化合物玻璃, 以及阴离子混合玻璃, 如卤氧化合物、氮氧化合物和卤硫化合物玻璃等. 另外还有半导体和金属玻璃. 从这些新系统的玻璃, 扩充了很多新的玻璃品种和用途, 对此我们在文献[2]中也作了较详细的介绍. 由于本书着重于介绍近年来有关新系统玻璃的光学和光

谱性质的研究结果,所以本章首先阐述新系统玻璃的生成和结构,以便读者在以后各章更好地理解这些新玻璃的光学和光谱性质。

我们试图把各种普通和新玻璃的生成和结构问题统一地归纳到以下几个要点。

第一节 化学键的特性是玻璃生成和结构的决定因素

20 多年前我们曾经指出过,化学键的特性是玻璃生成和结构的决定因素^[3]。在离子键、金属键和共价键之间存在着杂化混合是玻璃生成的前提。因为纯金属键和离子键化合物,典型的如金属铯(Cs)和氟化铯(CsF),具有高的配位数和化学键的无定向性,是很难形成玻璃的。纯共价键的分子,如 F_2 分子之间由 Van der Waals 力结合,化学键也无定向性,所以纯共价键的物质也难形成玻璃。只有当离子键和金属键向共价键过渡时,通过强烈的极化作用,化学键具有定向性和饱和性,在能量上有利于形成低配位数时,玻璃生成才容易产生。以简单的砷化物和锌化物为例,如表 1-1 所示,砷与周期表中 VI 族元素的化合物 As_2X_3 ,随 VI 族元素 X 的电负性的变化, As_2O_3 具有较高的共价键成分, As_2Te_3 有较高的金属键成分,而居其中的 As_2S_3 和 As_2Se_3 较易形成玻璃。在锌与周期表中 VII 族元素的化合物 ZnX_2 中, ZnF_2 具有较高的离子键成分,而 ZnI_2 有较高的共价键成分,居其中的 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 则较易形成玻璃态。

根据化合物中电子轨道的杂化和化学键的特性,也可以将无机玻璃分为以下三大类:

(1) 类金属元素(或弱金属元素)+非金属元素。类金属元素主要是周期表上第 IIIA 族、第 IVA 族和第 VA 族,非金属元素为 VIA 族和 VIIA 族,形成氧化物(B_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 等),硫系化合物(As_2S_3 、 $GeSe_2$ 等),氟化物(BeF_2),氯化物($ZnCl_2$)等。

表 1-1 As 与周期表中 VI 族元素以及 Zn 与 VII 族元素的
玻璃生成趋势, 电负性和化学键特性

系统	化合物	电负性	玻璃生成趋势	化学键特性
氧化物	As ₂ O ₃	O 3.5	↓	↑ 共价键
硫化物	As ₂ S ₃	S 2.5		
硒化物	As ₂ Se ₃	Se 2.4	↑	↓ 金属键
碲化物	As ₂ Te ₃	Te 2.1		
氟化物	ZnF ₂	F 4.0	↓	↑ 离子键
氯化物	ZnCl ₂	Cl 3.0		
溴化物	ZnBr ₂	Br 2.8		
碘化物	ZnI ₂	I 2.5	↑	↓ 共价键

(2) 类金属元素+金属元素. 金属元素主要为过渡元素和贵金属元素, 如 Pd-Si、Co-P、Fe-C 等.

(3) 金属元素+金属元素. 前者主要为 IIA、IIB、IIIB、IVB 族元素, 后者为贵金属以及稀土元素, 如 Gd-Co、Nb-Ni、Zr-Pd、Ti-Be 等.

第一类玻璃态物质的化学键主要包含 sp 杂化轨道, 如 σ 及 π 键的作用. 第二、三类玻璃态物质包括 spd 及 spdf 的一定的杂化轨道. 在这三类玻璃态物质中, 都含有原子半径较小而电负性较强的类金属元素或金属元素对半径较大而强度较小的非金属元素或过渡元素和稀土金属元素的一定的极化作用, 形成较低配位结构.

由以上粗略的讨论可知, 化学键的特性是决定玻璃态物质的生成和结构的主要因素.

第二节 按化学键参数估算玻璃的生成能力

我们较早就曾提出按照化学键参数来估算无机玻璃的生成能力^[4], 用电负性差 ΔX 和电荷-半径比 Z/r 两种化学键参数来概括表达各种简单化合物的玻璃生成规律. 电负性是化学键参数中

常使用的, 它缺乏严格的物理概念, 但可作为表征化学键的极性, 亦即价电子偏向一边的程度。电荷-半径比 Z/r 代表原子实对价电子的静电作用位能。用电子可以定域时波函数的计算方法以及用原子实容区和键容区的概念, 也可以表征上述化学键参数的性质。

近年来, 为了表示二元、三元以及多元化合物的玻璃生成规律, 我们对键参数作了如下规定: 纵坐标为 $1/n \sum Z/r_{cov}$, 横坐标为 $1/n \sum \Delta X_{ij} (1 \leq i \neq j \leq n)$, 且 ΔX 取正值, n 为化合物的组成数目。

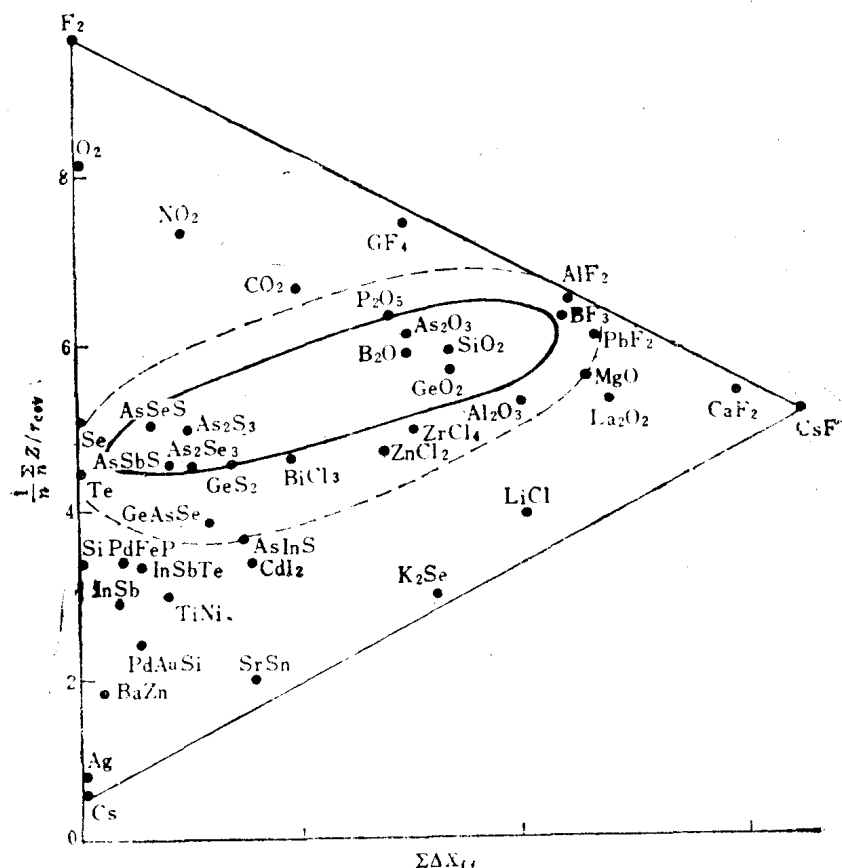


图 1-1 玻璃生成与化学键参数的关系

图 1-1 表示键参数与多元化合物玻璃生成的关系。三角形的顶点 Cs、CsF 及 F₂ 代表典型的金属键、离子键及共价键化合物。形成玻璃态的物质在图中趋向中心，例如在实线圈内的化合物易形成非晶态，冷却速度小于 10⁻¹°C/s；虚线圈内化合物形成玻璃态的冷却速度小于 10³°C/s；虚线圈以外形成玻璃态的冷却速度就要求更大。

在我们提出的混合型化学键参数作为形成玻璃态物质先决条件的观点基础上，温元凯等提出了对各种氧化物形成玻璃的准则^[5]。他们用两个标记化学键特性的参数。一个称 f 值，由下式表达^[6]：

$$f = Z/r + 3.0 \times \Delta X + 2.2 \quad (1-1)$$

其中， Z/r 为元素的电价和半径比值； ΔX 为电负性差。另一参数为 F_w ：

$$F_w = \sin(\pi N); N = \Delta X / 3.3 \quad (1-2)$$

在氧化物中他们只考虑离子键和共价键的混合，其中

$$\Delta X_{\max} = X_F - X_{Cs} = 3.3$$

因此：

- (1) 当 N 趋向 1 时， F_w 趋向 0，这是纯离子键；
- (2) 当 N 趋向 0 时， F_w 也趋向 0，这是纯共价键；
- (3) 当 N 等于 0.5 时， F_w 趋向 1，这是离子-共价键，或称极性共价键。

给出下式作为氧化物形成玻璃的判断准则：

$$\phi = f + 12.5 F_w - 11.6 \quad (1-3)$$

ϕ 值大于 0 时，氧化物容易生成玻璃。

梁振华也用上述混合化学键的概念讨论硫系化合物的玻璃生成规律^[7]。他将所谓离子性 R_o^{AB} 和金属性 R_m^{AB} 的概念^[8] 分别表达为：

$$R_o^{AB} = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B) \quad (1-4)$$

$$R_m^{AB} = (r_s^A - r_p^A) + (r_s^B - r_p^B) \quad (1-5)$$

其中， r_s 和 r_p 分别为 s 轨道和 p 轨道的半径。表 1-2 中列举了周

表 1-2 IIIA、IV 族元素在 As-Se 玻璃系统中的添加量和
硒化物的化学键特性

元素	B	Al	Ga	In	Tl	Si	Ge	Sn	Pb
添加量(%)	40	3	18	3	50	50	52	10	30
化学键	B-Se	Al-Se	Ga-Se	In-Se	Tl-Se	Si-Se	Ge-Se	Sn-Se	Pb-Se
R_o^{AB} (a. u.)	0.25	0.49	0.35	0.53	0.50	0.20	0.27	0.48	0.46
R_x^{AB} (a. u.)	0.31	0.49	0.55	0.58	0.64	0.23	0.45	0.48	0.54

期表中 IIIA 和 IVA 族元素与硒(Se)原子间的 R_o^{AB} 和 R_x^{AB} 值, 以及这些硒化物在 As-Se 玻璃中可能的添加量. 可以看出, 随着这些硒化物中离子性和金属性的减弱(即 R_o^{AB} 和 R_x^{AB} 值的下降), 在 As-Se 系统中可形成玻璃的这些硒化物含量升高(即玻璃生成区的范围扩大).

在混合阴离子的系统中, 我们可以发现, 当不同的阴离子的电负性接近, 即化学键的特性(键性)接近时, 形成玻璃的区域就扩大. 从表 1-1 中可以看到, 在 VII 和 VI 族元素之间, 氟与氧、氯与硫、溴与硒以及碘与碲的电负性是比较接近的. 因此, 氧化物容易和氟化物形成混合阴离子玻璃, 如氟磷酸盐玻璃和氟硼酸盐玻璃是比较稳定的, 是可实用的玻璃^[9]. 氯化物与硫化物之间、溴化物和硒化物之间、以及碘化物和碲化物之间容易生成比其他化合物之间更为宽阔的玻璃生成区. 图 1-2 表示了 As 与 VI 和 VII 族元素之间的玻璃生成区域, 反映了上述的规律性. 从图 1-3 中也可以看出, 硫化物(As_2S_3)可以连续地与氯化物($\text{BiCl}_3 + \text{KCl}$)形成玻璃.

从上述讨论可以看到, 用简单的化学键参数可以判断和估计玻璃生成的能力和范围. 用化学键模型方法估计形成玻璃态是比较方便的, 如果各元素的 Z/r 和 ΔX 值都是已知的, 就可以用来判断各种物质形成玻璃态的趋向, 它只从化学键的特征来确定而不涉及用何种方法来制备. 但是, 化学键模型方法用于对形成玻璃态作定量计算, 还要作进一步的修改和补充.

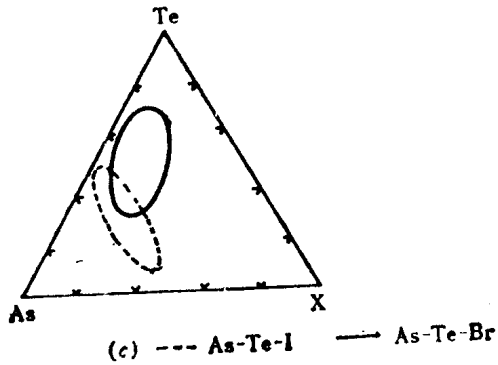
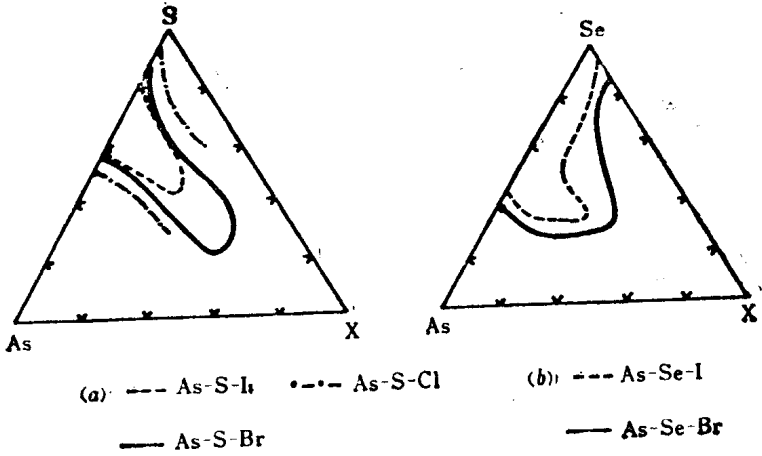


图 1-2 硫卤化物玻璃的生成范围

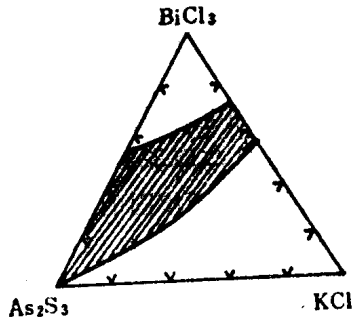


图 1-3 As_2S_3 - BiCl_3 -KCl 系统玻璃生成图

第三节 玻璃态结构的近程有序与化学键的特性

玻璃态物质具有近程有序和远程无序的结构特点。玻璃结构上的近程有序对玻璃的光学和光谱性质是十分重要的，因为固体的光学和光谱性质大都涉及电子在最邻近原子间的跃迁和迁移以及最邻近原子间的分布和相互作用。正因为玻璃态物质结构中有近程有序，我们才可以把玻璃的光学和光谱性质近似地与晶体的光学和光谱性质相比较。近代结构分析的结果证明，玻璃态物质在小于 1.0 nm 近程区域内结构上是有序的。有序的含义为，在这个区域内原子具有一定的定向排列，但每个原子的格位 (Site) 也不是完全相同的。从本世纪以来，衍射技术和光谱技术一直作为研究玻璃近程结构的主要手段，我们在文献[1, 10]中已有较系统的综合介绍。玻璃的光学和光谱性质与近程结构的关系将在以后章节中详细讨论。

从上节玻璃生成和分类中可以知道，在多原子系统的玻璃中，首先有一个电场强度 (Z/r) 高的 (即高的电价 Z 和低的半径 r) 原子 A (大部分为类金属原子)，通过极化作用与邻近的低电场强度 (低 Z 值和高 r 值) 的原子 B (大多数为非金属原子)，形成混合型化学键 (极性共价键或金属-共价键等) 组成一个多面体 $[AB_n]$ 。这是玻璃结构中的最基本单元，也是近程有序的主要部分。玻璃态结构中的多面体 $[AB_n]$ 往往和同类晶态结构中的多面体是相同的或相似的。首先明确这一点，对今后讨论玻璃的光学和光谱性质是很重要的。往往还有一种电场强度低的金属原子 C，它处于上述多面体之外，或者原子 C 与原子 B 间也组成多面体 $[CB_m]$ ，由于化学键力弱，这个多面体是不牢固的或不稳定的，即组成多面体的配位数 (n)、键角 (A) 和键长 (L) 是容易变化的。玻璃结构中在多面体 $[AB_n]$ 以外的原子排列的有序与否，视玻璃的组成和成分，也决定它的有序区域的大小。下面先讨论多面体 $[AB_n]$ 在玻璃态和

晶态中的差异以及多面体之间连接情况。

与最邻近原子间排列有关的近程有序可以用三种参数来表达,即中心原子与最邻近原子的键长、键角和配位数^[11]。对于不同的玻璃态物质,这三种结构参数与晶态的也不相同,如表1-3所示。可以明显看出,玻璃态单质和化合物(合金)与晶态比较,其近程结构的相似性,决定于物质的化学键特性。这里可以分为三类,第一类是形成玻璃很稳定的典型极性共价键化合物,如 SiO_2 、 B_2O_3 、 BeF_2 等,它们的三角体 $[\text{BO}_3]$,四面体 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BeF}_4]$ 结构与晶态一致(即键长、键角和配位数一致)。第二类为以共价键为主要成分的单质,如 Si 、 Ge 、 Se 、 As 和III-V族、 As_2S_3 类化合物等,与晶态比较,配位数与键长相同,而键角相差较多,这说明在玻璃态中,组成与晶体相似而不完全相同的四面体(或者讲是有畸变的四面体)。不论第一类或第二类物质,在玻璃态中各三角体和四面体的连接角度不是单值,而是有一定的变化范围,如 Si-O-Si 的角度变化为 $120^\circ \sim 180^\circ$ (多数为 144°)。这就给予顶角旋转的自由度,反映了玻璃态在三度空间结构上的拓扑无序性。第三类是金属合金,如 Fe-P 、 Pd-Si 和熔盐等。在玻璃态中高强度原子或离子(如 Si 、 P 、 Zn^{2+} 等)形成自己的配位结构,在配位数和键长上与晶态一致,键角不一致。但是低场强的原子和离子(如 Fe 、 Pd 、 Cl^-)的近

表 1-3 单质和化合物玻璃的近程结构参数

类别	氧化物	单质	半导体	卤化物	金属合金
成分	SiO_2 、 B_2O_3	C, Si, As, Se	III-V, As_2S_3 II-VI	BeF_2 , ZnCl_2	Fe-P , Pd-Si
中心原子	Si, B, O		III, V, II, VI, As, S	Be, F, Zn, Cl	Fe, Pd, P, Si
键角	✓✓×	××××	××××	✓×××	××××
键长	✓✓✓	×✓✓✓	✓✓✓✓	✓✓✓×	××✓✓
配位数	✓✓✓	×✓✓✓	✓✓✓✓	✓✓✓×	××✓✓

注: ✓ 表示与晶态一致, × 表示与晶态不一致。