

# 硫属铅化物在玻璃中着色机理的研究

王世焯 杨广治

用硒、硫化镉着色玻璃的着色机理研究，多年来各国玻璃科研工作者有不少人进行过工作。〔1〕1932年 Rooksby 在伦琴射线照像及紫外显微镜的帮助下，提出在硒宝石玻璃中存在类似于固态溶液的硫化镉、硒化镉的结晶结点，随着固溶体中硒化镉含量比例的增加，玻璃颜色由黄色逐渐移向红色。他认为着色原因在于胶体组成，这一论点构成了多年的，传统性的胶体着色理论，沿用至今。1963年上海硅酸盐研究所黄熙怀提出了另一种论点，〔2〕他认为硒宝石玻璃的着色机理是由于玻璃中形成的硫化镉、硒化镉微晶的半导体性质决定的。胶体着色学说只说出了事物的表面现象，没有说明问题的实质。他称这种玻璃的着色机理为玻璃的半导体着色。以有别于传统性的胶体着色理论。

有关硫属铅化物的着色机理研究，从前进行研究的人很少。本文是根据半导体在玻璃中的禁带宽度与晶体禁带宽度很接近，玻璃光吸收前截止波长位置决定于满带电子跃迁到导带所需的能量的事实〔3、4〕，进一步研究了把硫化铅、硒化铅、碲化铅等多种新的半导体引入玻璃中的半导体着色规律。最后以半导体玻璃及半导体晶体的内光电效应及红外吸收数据为基础，进一步阐明和论证了该类型玻璃的着色机理。

## 一 试验方法及试验项目

### 1. 研究硫化铅、硒化铅、碲化铅引入玻璃的途径问题。

众所周知，铅的硫、硒、碲化合物都是广泛应用的半导体材料。三种硫属铅化物是用作高灵敏度的红外探测器使用。三种材料的结晶为面心立方晶格，其晶格常数硫化铅为5.97埃，硒化铅6.14埃，碲化铅为6.34埃。从前在解释上述材料的电学性质时，曾碰到很大困难，因此主要依靠于光学和光电测量来确定这批半导体的激活能的真实数值。根据吉勃森的结果〔5〕，硫化铅、硒化铅和碲化铅的室温吸收光谱如图1(a, b, c)

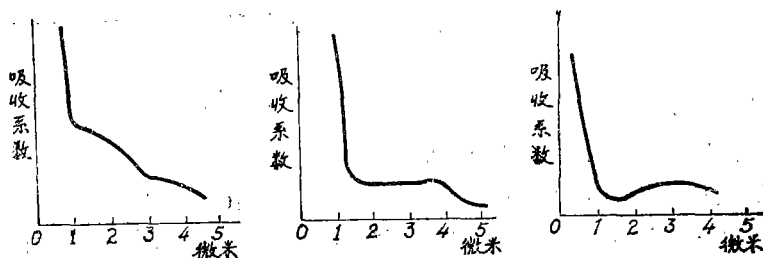


图1 a. 硫化铅 b. 硒化铅 c. 碲化铅

上面三种半导体在短波部份吸收系数变化很大，可解释为电子从满带到自由带或激子态的跃迁。其禁带宽度数值硫化铅为1.04电子伏，硒化铅为0.83电子伏，碲化铅最小，为0.62

电子伏。上升及下降均很有规律。为了先把单一的半导体引入玻璃，我们采用了表 I 中的试验配方组成。

表 I

名称	SiO <sub>2</sub>	PbO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Se	Te	S
H001	40	24	13	3	9	11	2	—	—
H002	40	24	13	3	9	11	—	4	—
H003	40	24	13	3	9	11	—	—	2
H004	40	24	13	3	9	11	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5	—	C 0.2

玻璃在硅碳棒电炉中熔炼，容器使用粘土坩埚，搅拌均匀的玻璃液浇注成型为 100×80×10 毫米。放入马伏炉中退火冷却后，切割成 33×20 毫米小块，在不同条件下进行显色试验。显色温度一般略高于退火温度，由于玻璃已接近软化，着色剂可改变存在的形态，由显色前的暗茶色变为深黑色。经过热处理的玻璃，冷却后加工抛光为 30×20×4 毫米玻璃片，用 Sp-700 及 IR27 分光光度计测定玻璃的光谱透过性质。

试验结果指出：用铅玻璃作基础组成，引入硒粉或碲粉，熔炼的玻璃经过显色处理，可以制得含硒化铅及碲化铅的深黑色玻璃。但硫化铅着色玻璃颜色很浅。为减少硫的损失，曾采用碳粉还原硫酸钠，作为引入硫的途径，都未成功。用硒化铅及碲化铅单独着色玻璃的光谱曲线见图 2、图 3。

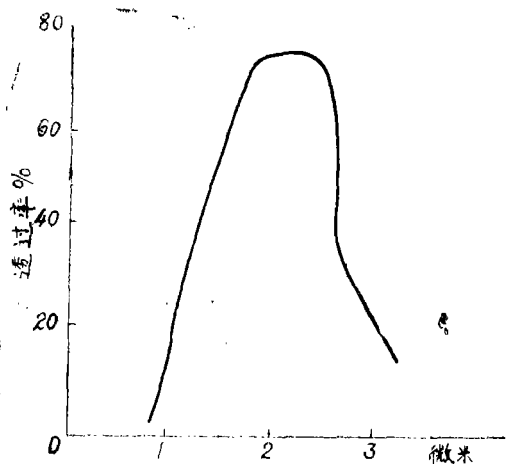


图 2 用硒化铅着色玻璃，d = 4 毫米

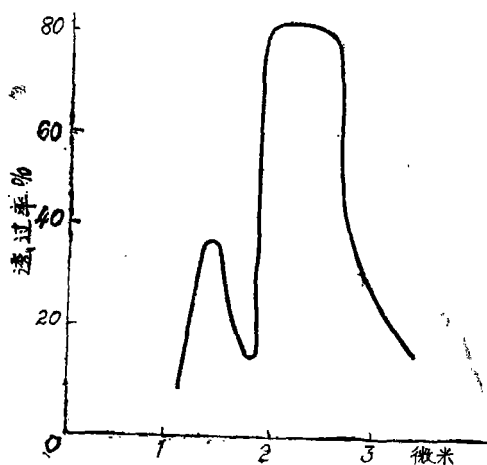
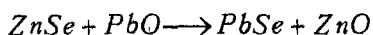
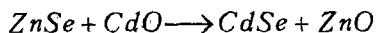


图 3 用碲化铅着色玻璃，d = 4 毫米

## 2. 向玻璃中同时引入硒化铅、硒化镉的试验

在引入硒化铅成功的基础上我们进一步向玻璃中引入硒化镉，研究硒化铅和硒化镉在玻璃中同时存在时，能否通过显色处理后，形成连续固溶体，得出和硒、硫化镉着色玻璃性质相似但前截止波长继续向长波方向移动的玻璃。试验结果指出，这一设想切合实际。玻璃显色条件对玻璃着色的影响和硒、硫化镉着色玻璃非常相似。显色过程中，由于产生了



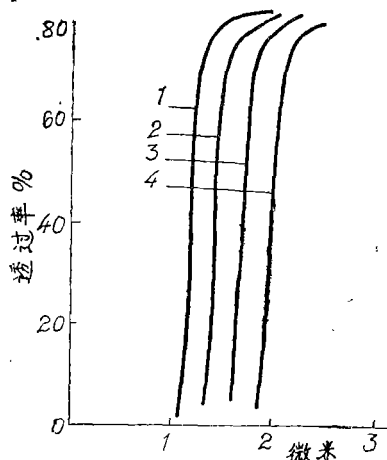


图4 不同显色温度对玻璃光谱曲线的影响

- 1—480℃保温6小时前截止, 1.2微米
- 2—490℃保温6小时前截止, 1.4微米
- 3—500℃保温6小时前截止, 1.7微米
- 4—520℃保温6小时前截止, 2.0微米

玻璃的光谱曲线见图6。由试验数据可以看出,多种半导体化合物在玻璃中的作用与两种半导体存在时的情况,也很相似。玻璃的前截止波长位于0.7~0.85微米之间。

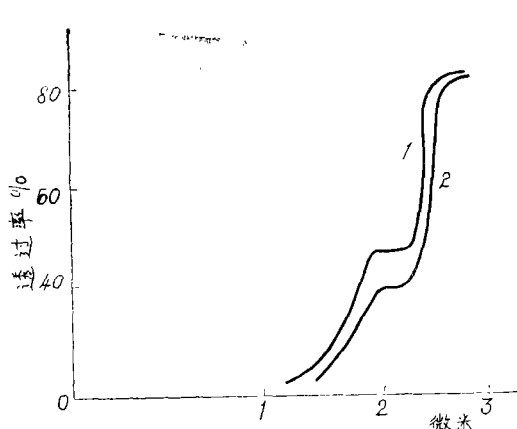


图5 用碲化铅、碲化镉着色玻璃的光谱曲线

反应过程。玻璃中形成 $CdSe \cdot PbSe$ 的新的连续固溶体,其禁带宽度随聚集物组成、显色温度与保温时间而变化。因而可以用同一组成的玻璃配方,通过不同的显色条件处理,得出一系列性质不同的玻璃。玻璃的光谱透过曲线如图4。

### 3. 向玻璃中同时引入碲化铅、碲化镉的试验

得出玻璃的光谱透过曲线见图5。实验结果证明,把禁带宽度比硒化镉硫化镉更小的碲化铅、碲化镉引入玻璃。同样可形成新的连续固溶体,禁带宽度也更加变小。玻璃前截止波长已移至2.5微米位置。

### 4. 同时引入硒化铅、硒化镉、硫化镉、碲化镉等多组份半导体添加物的试验

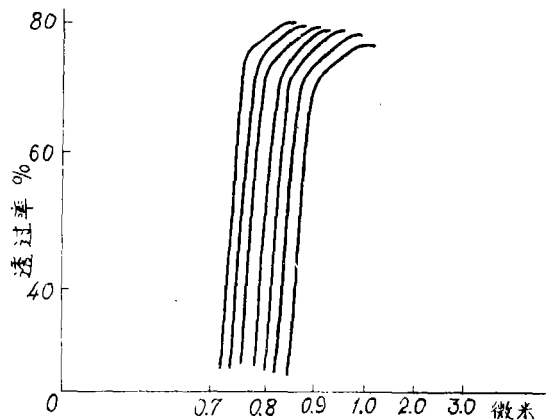


图6 多组份半导体着色玻璃的光谱曲线

### 5. 分子着色与半导体着色的综合效果

为了观察在同一块玻璃中,既有半导体着色剂,又有分子着色剂时的光谱变化情况,我们在半导体着色玻璃中,引入了氧化钴。进行了分子着色与半导体着色综合效果的试验。玻璃配方见表2。

表2 玻璃的试验配方

名称	SiO <sub>2</sub>	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Sc	CdS	CdCo <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C
H005	46	20	12	18	4	1	0.5	1	0.4	—	—
H006	46	20	12	18	4	0.6	—	1	0.2	0.2	0.1

上述玻璃熔制冷却后，最初得到的是氧化钴着色的蓝玻璃，但通过显色处理后，玻璃变得深黑。这说明玻璃未显色之前，分子着色剂起主要作用，显色之后玻璃中形成了半导体微晶，因而能切除可见光，又体现了半导体的性质。但玻璃在 1.2 微米的吸收仍然是氧化钴分子着色剂引起的，玻璃的光谱透过曲线如图 7。

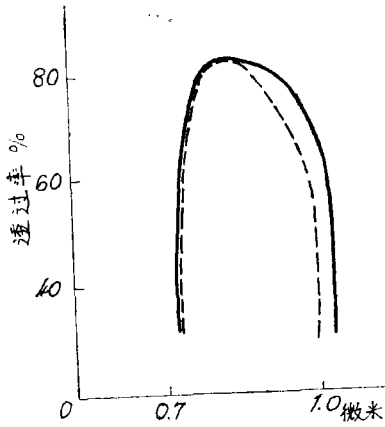


图 7 分子着色与半导体着色玻璃的光谱曲线。

## 二 讨 论

### 1. 半导体着色理论的论证及有关依据

(1) 从非氧化物玻璃的内光电效应及红外吸收数据可作借证

非氧化物玻璃组成中，含有硫化砷、硒化砷、硫化铅及硒化铅等多种半导体组份。该类玻璃由于具有半导体性质而被称为半导体玻璃。Назарова[8] 等人在硒化砷、碲化砷系统玻璃中曾用内光电效应与红外吸收数据计算了玻璃的禁带宽度，发现两者的结果是一致的。情况见图 8 及表 3。

表 3

玻 璃 组 成	活 化 能 (用电子伏单位表示)	
	按 内 光 电 效 应	按 吸 收 位 置
硒 化 砷	1.64 电子伏	1.54 电子伏
4 硒化砷、碲化砷	1.30 电子伏	1.10 电子伏
3 硒化砷、碲化砷	1.20 电子伏	1.05 电子伏
3 硒化砷、碲化砷	1.20 电子伏	1.05 电子伏
硒化砷、4 碲化砷	1.20 电子伏	0.85 电子伏

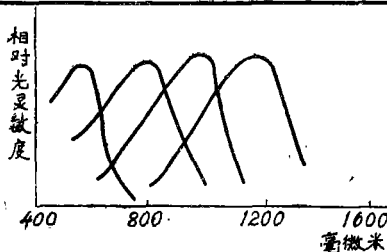


图 8 硒化砷、碲化砷系统玻璃内光电效应光谱性质

由上述的试验结果可以看出，随着玻璃组成中碲化砷含量增加，玻璃的禁带宽度逐步变小，很有规律。两种计算结果也比较一致。在该系统玻璃内光电效应光谱曲线中，光电导的光谱响应曲线常在吸收限的邻近呈现一个高峰。当这些波峰尖锐时，从它们的波长可求得

激活能，虽则这种能量值将常常偏高，但总的规律很一致，数据也比较接近。

众所周知，半导体的内光电效应的主要过程是电子吸收了一个足够能量的光子，而被激发到导带上。如果电子来自价带，那就形成本征光导性，产生光电流。这一效应的光谱分布主要由纯半导体的吸收光谱所决定，而灵敏度的长波极限处于吸收限的附近。由此可知，非氧化物玻璃在近红外陡峻连续吸收带的形成是由于电子自价带激发，越过禁带进入空的导带的结果，因而产生光电导现象。

### (2) 引入玻璃中的半导体材料仍具有半导体的性质

有关硫化镉及硒化镉单晶的光导本领及硫化镉、硒化镉固溶体中组成与禁带宽度关系的研究，Н.И.Пивторадни 及 Я.Ю.Нансваров<sup>[7]</sup> 等人均作过大量工作。所得的数据及结论都一致。他们的数据见表4图9。

表 4

单 晶	禁 带 宽 度	单 晶	禁 带 宽 度
硫化镉	2.37电子伏		
硫化镉 0.79 硒化镉 0.21	2.27电子伏	硫化镉 0.37 硒化镉 0.63	1.90电子伏
硫化镉 0.67 硒化镉 0.33	2.08电子伏	硒化镉	1.68电子伏

由以上数据可以看出，当硫化镉及硒化镉含量均为100%时，分别在5150埃及7250埃有最大的光灵敏度。结果和用硫化镉或硒化镉单独引入氧化物玻璃中的禁带宽度值相同，与用硫化镉、硒化镉混合着色的氧化物玻璃的数据也很近似。这说明引入玻璃中的半导体材料与以单晶或混晶存在时，有类似的性质。

由于以上数据的样品是用升华方式制备而成，(用氩气通入，在石英管中加热到1000℃)，是混合晶体半导体材料，而不是引入了半导体材料的玻璃，因此进一步作论证是必要的。

苏联学者 В.В. Варгин<sup>[6]</sup> 曾研究过温度对硒、硫化镉着色氧化物玻璃的光谱吸收的影响，这一实验结果对我们很有帮助。为了测定加热时玻璃光吸收曲线的位置变化，他把滤光片试样放在接近光源的地方，在温度可达200~300℃条件下，作了玻璃光密度的测定。实验结果证明，这些含有硫化镉及硒化镉着色剂的玻璃，在200℃~300℃区间，每改变100℃，起波位置变化为25毫微米，结果用图10表示。

在上面的四种玻璃中，ЖС<sub>7</sub> 为含硫化镉较多的黄色玻璃。ОС<sub>1</sub> 及 ОС<sub>2</sub> 为同时含硫化镉、硒化镉的玻璃，КС<sub>1</sub> 中硒化镉稍多。ОС<sub>1</sub> 玻璃在15℃时，前截止波长为534毫微米，而当加热到200℃时，移动到556毫微米，光谱性质已变成了ОС<sub>2</sub> 玻璃。这说明在加热情况下，该类型玻璃的光谱性质变化是很大的。

半导体禁带宽度与温度关系的理论表明，半导体在加热时，由于加热会使晶格常数增

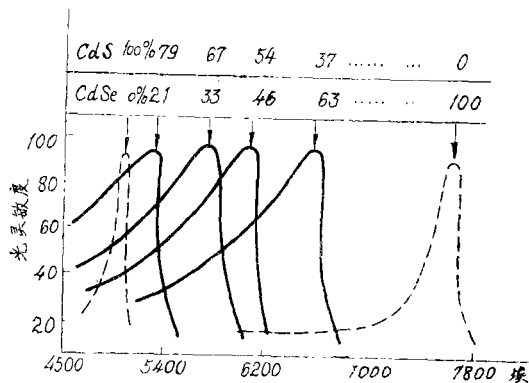


图 9 硫化镉、硒化镉混晶的光导性能

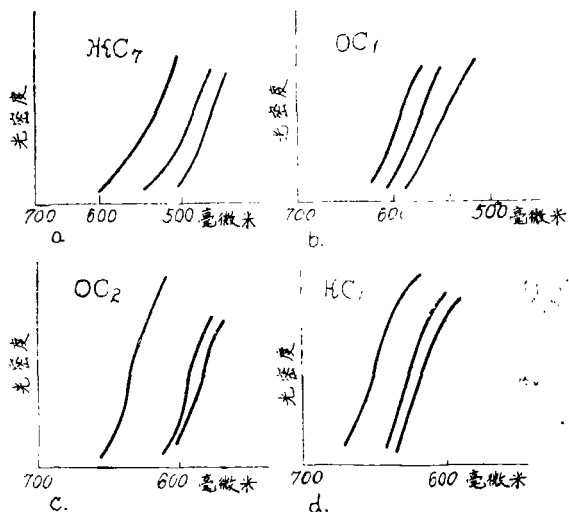


图10 温度对硒、镉着色玻璃光谱吸收的影响

大，晶格热运动加剧，从而引起禁带宽度变化。即随着环境温度升高的同时，产生了晶格膨胀效应和由于晶格振动的能级放宽，后一效应使禁带宽度变窄，本征吸收限移向长波。В.В.Варгин的试验数据为我们证实半导体着色机理，提供了一个有力的客观依据。

## 2. 新半导体在玻璃中的作用规律

本文研究了铅和镉的硫、硒、碲化合物在玻璃中的着色机理及着色规律。实验结果指出，玻璃中的半导体化合物可以单组份或多组份连续固溶体存在。当以两种禁带宽度相差较大的半导体引入玻璃时，可以通过调整两者之间的比值，改变显色温度或显色温度保持时间，而得出一系列禁带宽度不同，具有不同前截止波长的玻璃。结果和硒、硫化镉着色玻璃完全类似。

我们都知道玻璃在紫外区的吸收是由电子跃迁引起的。电子由价态跃迁到导带所需的能量，决定了紫外区吸收波长的位置。通过对硫属铅化物在玻璃中着色机理的研究，我们认为这一理论用于解释半导体在可见光区及近红外区的吸收界限，同样是适用的。由于本文中研究的半导体着色玻璃的光吸收界限，决定于半导体的性质，是由于硫、硒、碲等阴离子电子受激发引起的。它们的吸收界限决定于阴离子导电势的大小顺序。所以硫化物半导体的阴离子的价电子激发能大于硒化物阴离子价电子的激发能。它们随硫、硒、碲的顺序逐步减小。这就是我们把碲化镉、硒化铅、碲化铅等新的半导体引入玻璃中，能使玻璃前截止吸收界限移向长波的原因。铅的硫化物和镉的硫化物都具有同一规律，性质相似。

## 三 结 论

1. 本工作探讨了硫属铅化物在玻璃中的着色机理，初步掌握了硒化铅、硒化镉、碲化铅、碲化镉等半导体材料在玻璃中的着色规律。对研制新型红外滤光片玻璃有指导意义；

2. 硫属铅化物在玻璃中的着色机理，属于半导体着色。当玻璃中的半导体微晶半径处于20~100埃大小时，就可以体现出半导体的完整性质。这时玻璃的光吸收界限位置将决定于玻璃中的半导体性质，和混合晶体的性质相似。

3. 硫化铅, 硒化铅属于四面锥体结构, 铅离子位于四面锥体的顶端, 对称性较差, 因而趋向于层状结构, 光谱曲线的陡度不如硫化镉、硒化镉着色玻璃好。本文中研究的玻璃可称为半导体掺杂有色玻璃。

#### 参 考 文 献

- [1] Rooksby, H. P. j. S. G. T 1932. 16, 171
- [2] 黄熙恒 硅酸盐学报 1962 1 (2) 98
- [3] 王世焯 杨广治 光学机械 1979 2 1—6
- [4] 新无机材料 上海硅酸盐所 1977 1 1—5
- [5] 约飞 近代物理学中的半导体 1955 300—301 科学出版社
- [6] В. В. Варгин ОМП 1941 (5) 19
- [7] Киев Фотоэлектрические Оптические явления Полупроводниках 1959 ИЗД—во  
Акад Наук УССР
- [8] Стеклообразное Состояние 1960 М.—Л., А Н СССР 465