



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066274 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200980124384. 5

(22) 申请日 2009. 04. 28

(30) 优先权数据

12/111, 620 2008. 04. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/002577 2009. 04. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/134351 EN 2009. 11. 05

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 B·G·艾特肯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C03C 3/32 (2006. 01)

C03C 4/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6277775 B1, 2001. 08. 21,

US 2003064293 A1, 2003. 04. 03,

Silvia H. Santagneli 等. 《Preparation and Characterization of New Glassy System As₂P₂S₈-Ga₂S₃》. 《J. Phys. Chem. B》. 2008, 第 112 卷

Randall E Youngman 等. 《Structure and properties of GeGaP sulfide glasses》. 《Journal of Non-Crystalline Solids》. 2004, 第 345&346 卷

龚跃球等. 《新型硫系玻璃热电极化的倍频效应》. 《硅酸盐学报》. 2006, 第 34 卷 (第 7 期),

审查员 牛文婧

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

Ga-P-S 玻璃组合物

(57) 摘要

本文描述一种 Ga-P-S (镓-磷-硫) 硫族化物玻璃组合物, 该组合物可应用于红外 (IR) 窗、波导光纤, 或者作为发光掺杂剂的主体玻璃。该玻璃的组成范围按原子百分数表示如下: 45-85% 硫, > 0 至 25% 镓, > 0 至 20% 磷。所述玻璃还包含硒 (Se)、碲 (Te)、0-20% 铟、0-40% 砷、0-15% 锗、0-10% 铋, 以及总量为 0-5% 的锡、铊、铅、铟、或者它们的组合, Se 和 Te 必须小于或等于 S/2。

1. 一种玻璃组合物,包含按原子百分数表示的以下组分:

45-85% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合,其中, S 的百分数大于或等于 Se、Te 或者 Se 和 Te 的组合的百分数;

> 0 至 25% Ga 或 Ga 和 In 的组合,其中, In 的百分数小于或等于 20%;

> 0 至 20% P;

0-40% As;

0-15% Ge;

0-10% Sb;和

0-5% M,其中 M 选自 Sn、Tl、Pb、Bi 以及它们的组合;

其中,各百分数以玻璃组合物中 S、Se、Te、Ga、In、P、As、Ge、Sb 和 M 原子的总量为基准,所述组合物包含二元 Ga_2S_3 - P_2S_5 体系,其中,

一个或多个 S 原子被 Se 或 Te 替代或不被 Se 或 Te 替代;

一个或多个 Ga 原子被 In 替代或不被 In 替代;和

S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130%化学计量值。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃组合物,该组合物包含按原子百分数表示的以下组分:

60-70% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合;

6-20% Ga 或者 Ga 和 In 的组合;和

15-20% P。

Ga-P-S 玻璃组合物

[0001] 本申请要求 2008 年 4 月 29 日提交的美国专利申请第 12/111,620 号的优先权。

技术领域

[0002] 本发明涉及 Ga-P-S 玻璃组合物。所述玻璃组合物能够透射红外辐射。红外透射的玻璃能够应用于例如红外 (IR) 窗、波导光纤,以及用于发光掺杂剂如稀土掺杂剂的主体玻璃。

背景技术

[0003] 红外辐射是电磁光谱中频率仅低于红光的部分。红外透射的材料具有许多应用。例如,在天文学领域,地球大气层散射的红外辐射没有可见光那样多。因此,可以使用阻挡除红外线外的所有射线的特定滤光片在没有与可见光相关的散射的情况下获得准确的天文图像。例如,还可以使用透射的红外辐射在没有可见光的条件下探测物体或人的位置。这种性质已经用于军事用途,例如用于红外传感器。

[0004] 红外透射的玻璃例如在共同拥有的美国专利 5,240,885 中揭示的那些玻璃,因为它们的声子能低,使辐射很好透射成电磁辐射光谱中红外部分。这些玻璃可以用于例如制造高效激光器、放大器、以及用适当的稀土掺杂剂掺杂时制造升频器。

[0005] 因为金属-硫键通常弱于金属-氧键,硫化物玻璃的声子能小于氧化物玻璃的声子能,因此,能将辐射进一步透射成为电磁辐射光谱的红外区域。因此,硫化物玻璃具有在如美国专利 5,240,885 所述的玻璃应用中用于稀土金属的主体材料的可能性。

[0006] 但是,许多硫化物玻璃为黑色,因此不适合用于上述应用,因为这样一种主体玻璃而不是稀土元素会倾向于吸收辐射。

[0007] 一种示例的硫化物玻璃(硫化砷)能透过辐射光谱的可见光部分的长波长范围的辐射以及远至红外区域的辐射,因此会认为是稀土金属的合适主体玻璃。然而,已经发现稀土掺杂剂在硫化砷玻璃中相对不溶。

[0008] 已知稀土掺杂剂能很好溶解于大多数的氧化物玻璃,曾推测它们在硫化砷玻璃中明显的不溶解性是因为在硫化砷玻璃与氧化物玻璃的总体结构之间存在差异。据信,硫化砷玻璃是由长链和共价键合的棱锥体 AsS_3 基团的层组成,而氧化物玻璃通常包含相关离子结合的 MO_4 四面体的三维网络,其中 M 是所谓的形成网络的金属例如硅、磷、铝等。稀土掺杂剂容易容纳在这些离子网络结构中,在该结构中这些掺杂剂可弥补因铝硅酸盐玻璃中存在两个或多个形成网络的金属例如铝和硅造成的电荷不平衡。

[0009] 共同拥有的美国专利 5,392,376 揭示一种硫化物玻璃体系,该体系对电磁光谱的可见光和红外部分都显示良好的透明性,并具有相关离子的三维结构,包括硫化镓玻璃。与硫化砷玻璃不同,这些玻璃的结构是基于共享 GaS_4 四面体的角的三维连接。稀土金属易于溶解于这些玻璃。

[0010] 在非晶性固体杂志 (Journal of Non-Crystalline Solids) 中,在以下论文中描述了二元 AsP 硫化物玻璃:“As-P-S 玻璃的振动光谱和结构”以及“有形成化合

物倾向的形成玻璃的体系:As₄S₆-P₄S₁₀”(" Vibrational Spectra and Structure of As-P-S Glasses " 和 " A Glass-Forming System With Compound-Forming Tendency : As₄S₆-P₄S₁₀ " }。但是,在这些论文中描述的玻璃不含 Ga。

[0011] 共同拥有的美国专利 6, 277, 775 描述了富含 Ge 的 GeAs 硫化物玻璃含有 P₂S₅ 和任选的 Ga₂S₃ 或 In₂S₃, 这种玻璃可作为有用的主体玻璃, 稀土掺杂剂也可有效地分散于其中。

[0012] 具有另外的 Ga-P-S 玻璃组合物是有益的, 电磁光谱的红外部分可透过这种组合物, 该组合物能有效掺杂稀土金属。而且耐久性提高的 Ga-P-S 玻璃组合物是有益的, 电磁光谱的可见光部分也可透过这种玻璃组合物。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明的一个实施方式是一种玻璃组合物, 该组合物包含按原子百分数表示的以下组分:

[0015] 45-85% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合, 其中, S 的百分数大于或等于 Se、Te 或者 Se 和 Te 的组合的百分数;

[0016] > 0 至 25% Ga 或 Ga 和 In 的组合, 其中, In 的百分数小于或等于 20%;

[0017] > 0 至 20% P;

[0018] 0-40% As;

[0019] 0-15% Ge;

[0020] 0-10% Sb; 和

[0021] 0-5% M, 其中 M 选自 Sn、Tl、Pb、Bi 以及它们的组合;

[0022] 其中, 各百分数以玻璃组合物中 S、Se、Te、Ga、In、P、As、Ge、Sb 和 M 原子的总量为基准。

[0023] 发明人惊奇地发现, 尽管 Ga 在富含 As 的硫化物玻璃中的溶解度低, 但组合添加 Ga 和 P 导致在 As₂S₃-Ga₂S₃-P₂S₅ 的三元体系中形成大范围的玻璃。而且, 在这种体系中玻璃形成足够大的范围, 可以形成二元 Ga₂S₃-P₂S₅ 玻璃。使用这种组合物作为基础玻璃, 也能够证实在三元 GeS₂-Ga₂S₃-P₂S₅ 体系中玻璃形成的连续区域。

[0024] 这种玻璃组合物解决了常规玻璃组合物的一个或多个上述缺陷, 并提供一个或多个以下优点: 玻璃具有提高的热稳定性和在调整其他玻璃性质上有更大的灵活性, 例如, 特性温度如玻璃化转变温度 (T_g)、软化点、应变点、退火点等, 和热膨胀系数 (CTE), 以及对特定应用重要的折射率。

[0025] 在以下的详细描述中提出了本发明的附加特征和优点, 其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言由所述内容而容易理解, 或按文字描述和其权利要求书以及附图中所述实施本发明而被认识。

[0026] 应理解前面的一般性描述和以下的详细描述都只是对本发明的示例, 用来提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。

[0027] 包括的附图提供了对本发明的进一步理解, 附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图图示说明了本发明的一个或多个实施方式, 并与说明书一起用来说明本发明的原理和操作。

[0028] 附图简要说明

[0029] 仅通过以下详述或与附图一起可更好地理解本发明。

[0030] 图 1 是按照一个实施方式的玻璃组合物的固态 ^{31}P 魔角自旋核磁共振 (^{31}P MAS NMR) 谱图。

[0031] 图 2 是示例玻璃组合物的 T_g 与摩尔% GaPS_4 的关系图。

[0032] 图 3 是根据一个实施方式的玻璃组合物的红外透射光谱图。

[0033] 发明详述

[0034] 下面详细说明本发明的各实施方式。只要可能,在所有附图中使用相同的编号来表示相同或类似的特征。

[0035] 本发明的一个实施方式是一种玻璃组合物,该组合物包含按原子百分数表示的以下组分:

[0036] 45-85% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合,其中, S 的百分数大于或等于 Se、Te 或者 Se 和 Te 的组合的百分数;

[0037] > 0 至 25% Ga 或 Ga 和 In 的组合,其中, In 的百分数小于或等于 20%;

[0038] > 0 至 20% P;

[0039] 0-40% As;

[0040] 0-15% Ge;

[0041] 0-10% Sb;和

[0042] 0-5% M,其中 M 选自 Sn、Tl、Pb、Bi 以及它们的组合;

[0043] 其中,各百分数以玻璃组合物中 S、Se、Te、Ga、In、P、As、Ge、Sb 和 M 原子的总量为基准。

[0044] 在一些实施方式中,所述玻璃组合物包含 > 0% As, > 0% Ge, 0% Sb, 和 / 或 > 0% M。

[0045] 在玻璃组合物中可存在不同量,例如痕量、0.1、0.2、0.3,最多包含 10% 的 Sb。

[0046] 在一个实施方式中,玻璃组合物包含 > 0% M。在玻璃组合物中可存在不同量,例如痕量、0.1、0.2、0.3,最多包含 5% 的 M。因此,所述玻璃组合物可以包含例如 > 0% Sn, > 0% Tl, > 0% Pb, 和 / 或 > 0% Bi。所述元素,特别是 Sb 和 / 或 M 的用量可以不同,以改变玻璃的一种或多种物理性质,例如 T_g , CTE, 密度, 和 / 或吸收。

[0047] 在一个实施方式中,玻璃组合物包含二元 Ga_2S_3 - P_2S_5 体系,其中,一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代;一个或多个 Ga 原子可被 In 替代;S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0048] 在一个实施方式中,玻璃组合物包含二元 Ga_2S_3 - P_2S_5 体系,其中,一个或多个 S 原子被 Se 或 Te 替代;一个或多个 Ga 原子被 In 替代;S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0049] 根据一个实施方式,二元 Ga_2S_3 - P_2S_5 体系包含 40-60 摩尔% Ga_2S_3 和 40-60 摩尔% P_2S_5 ,其中,一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代;一个或多个 Ga 原子可被 In 替代;S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0050] 根据一个实施方式,二元 Ga_2S_3 - P_2S_5 体系包含 40-60 摩尔% Ga_2S_3 和 40-60 摩尔% P_2S_5 ,其中,一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代;一个或多个 Ga 原子可被 In 替代;S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0051] 在另一个实施方式中,玻璃组合物包含三元 GeS_2 - Ga_2S_3 - P_2S_5 体系,其中,一个或多

个 S 原子可被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子可被个 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0052] 在另一个实施方式中，玻璃组合物包含三元 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系，其中，一个或多个 S 原子被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0053] 三元 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系可包含例如 1-60 摩尔% Ga_2S_3 和 1-60 摩尔% P_2S_5 ，> 0 至 55 摩尔% GeS_2 ，其中，一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子可被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0054] 三元 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系可包含例如 1-60 摩尔% Ga_2S_3 、1-60 摩尔% P_2S_5 ，> 0 至 55 摩尔% GeS_2 ，其中，一个或多个 S 原子被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0055] 根据又一个实施方式，玻璃组合物包含三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系，其中，一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子可被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0056] 根据一个实施方式，玻璃组合物包含三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系，其中，一个或多个 S 原子被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0057] 三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系可包含例如 1-60 摩尔% Ga_2S_3 、1-60 摩尔% P_2S_5 ，> 0 至 95 摩尔% As_2S_3 ，其中，一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子可被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0058] 三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系可包含 1-60 摩尔% Ga_2S_3 、1-60 摩尔% P_2S_5 ，> 0 至 95 摩尔% As_2S_3 ，其中，一个或多个 S 原子被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0059] 在一个实施方式中，三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系包含大于 50 摩尔% 至小于或等于 60 摩尔% Ga_2S_3 ，大于或等于 1 摩尔% 至小于 50 摩尔% P_2S_5 ，以及 > 0 至小于 50 摩尔% As_2S_3 ，其中，一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子可被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0060] 在一个实施方式中，三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系包含大于 50 摩尔% 至小于或等于 60 摩尔% Ga_2S_3 ，大于或等于 1 摩尔% 至小于 50 摩尔% P_2S_5 ，以及 > 0 至小于 50 摩尔% As_2S_3 ，其中，一个或多个 S 原子可被 Se 或 Te 替代；一个或多个 Ga 原子可被 In 替代；S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130% 化学计量值。

[0061] 根据一些实施方式，所述玻璃组合物还包含一种或多种镧系元素。以玻璃组合物中全部原子为基准，组合物中各镧系元素的含量独立地为最多 5 原子%，包括一种或多种镧系元素。在玻璃组合物中存在不同量，例如痕量、0.1、0.2、0.3，最多包含 5 原子% 的一种或多种镧系元素。镧系元素例如是镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟、铊、铋和铷。

[0062] 上述玻璃组合物的各种子集形成了本发明的其他实施方式。例如，在一个子集中，玻璃组合物按原子% 包含以下组分：

[0063] 60-70% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合；

[0064] 6-20% Ga 或者 Ga 和 In 的组合；和

[0065] 15-20% P。

[0066] 这种玻璃组合物可以包含例如 > 0 至 15% In。

[0067] 在第二子集中,玻璃组合物按原子%包含以下组分:

[0068] 60-70% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合;

[0069] 1-16% Ga 或者 Ga 和 In 的组合;和

[0070] 1-17% P;和

[0071] 4-40% As。

[0072] 在第三子集中,玻璃组合物按原子%包含以下组分:

[0073] 60-70% S 或者 S 和 Se 的组合或 S 和 Te 的组合或 S、Se 和 Te 的组合;

[0074] 10-20% Ga 或者 Ga 和 In 的组合;和

[0075] 10-20% P;和

[0076] 1-15% Ge。

[0077] 在本文所述的玻璃组合物中,S、Se 和 Te 原子的结合总量为 70-130%化学计量值。根据一些实施方式,S、Se 和 Te 原子的结合总量的化学计量值不为 100%。

[0078] 本文所述的玻璃组合物的玻璃化转变温度可以例如大于或等于 150°C。玻璃化转变温度还可以例如是低于或等于 450°C。电磁光谱的近红外部分还可透过所述玻璃。电磁光谱,例如可见光光谱的长波长范围中的可见光部分可透过所述玻璃组合物。

[0079] 本发明具有的包含 Ga 和 P 的玻璃宽的玻璃形成范围提供了调整玻璃性质的灵活性,例如,特性温度如 T_g、软化点、应变点、退火点等和 CTE,以及对特定应用重要的折射率。

[0080] 玻璃中结合存在的 Ga 和 P 导致形成象 GaPS₄ 的结构单元,如图 1 的 GaPS₄ 玻璃的 ³¹P MAS NMR 谱图所示,在该实施例中,该实施例组成示于表 1。在 84ppm 的共振 16 与玻璃中的 PS_{4/2} 基团相关。

[0081] 这些象 GaPS₄ 的结构单元与含 P 但不含 Ga 的硫化物玻璃相比,改进了耐久性。在不含 Ga 但含 P 的硫化物玻璃中,P 通常以四面体 S = PS_{3/2} 基团存在,其中 4 个配位 S 原子中的一个原子没有键合,因此相对有反应性。结果,这种材料的防潮性能经常较差。Ga 的存在可将后者转化为四面体的 PS_{4/2} 基团,其中全部 4 个配位的 S 原子在 P 和相邻 Ga 原子之间形成键,结果形成耐化学性更高的网络。Ga 与 P 的比值大于或等于 1 时,P 上所有没有键合的 S 原子由 Ga 补充,因此达到最大耐久性。在一个实施方式中,玻璃组合物的 Ga/P 比值大于或等于 0.8,例如,大于或等于 1。

[0082] 图 2 是玻璃组合物的 T_g 与示例组合物中存在的 % GaPS₄ 的关系图,例如,曲线 10 显示示例的 GeS₂-GaPS₄ 玻璃的 T_g 与该玻璃组合物中存在的 % GaPS₄ 的关系,曲线 12 显示示例的 AsPS₄-GaPS₄ 玻璃的 T_g 与该玻璃组合物中存在的 % GaPS₄ 的关系,曲线 14 显示示例的 As₂S₃-GaPS₄ 玻璃的 T_g 与该玻璃组合物中存在的 % GaPS₄ 的关系。因此,光纤拉制或挤出的温度可以在至少 200°C 的范围内调整。

[0083] 和其他硫化物玻璃一样,本文所述玻璃组合物在电磁光谱的红外部分中的透明性提高,如图 3 所示。曲线 18 显示示例的 GaPAs 硫化物玻璃(表 2 所示的实施例 13)的红外透射光谱。该样品的厚度为 2 毫米。

[0084] 降低 S = PS_{3/2} 基团浓度或者不存在该基团的作用是减少或消除因 P = S 拉伸造成的相对高频率吸收。

实施例

[0085] 根据本发明,玻璃组合物可以采用本领域技术人员已知的将常规硫化物玻璃熔融和成形的制备方法制备。例如,对以下实施例的示例玻璃组合物,将 10-36 克的批料加入到在充满氮气的手套箱中的熔融石英安瓿中,所述批料例如由以下元素组成:Ga、P、As、Ge 和 S。将该安瓿抽真空至约 10^{-6} 毛,火焰密封,然后在摇摆式炉中加热至约 800℃。熔融之后,安瓿在室温水骤冷,以使硫化物熔体转化为玻璃。

[0086] 中所示的示例组成示于表 1,表 2,表 3,表 4 和表 5。各表示出实际批料重量,按原子百分数表示的玻璃组成和按摩尔百分数表示的玻璃组成。

[0087] 表 1 示出在二元 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系中玻璃形成的例子,以及其中 Ga 被 In 部分替代的例子。表 2 和表 3 示出在玻璃沿表 2 所示的 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GaPS}_4$ 结合点,以及玻璃沿表 3 所示 $\text{AsPS}_4\text{-GaPS}_4$ 结合点的情况下在三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系中玻璃形成的例子。表 4 示出来自三元 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系的玻璃。表 5 示出在二元 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系、三元 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系和三元 $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系中形成非化学计量玻璃的例子。在表 5 中,% xsS 是对特定玻璃组成当该玻璃包含在表中相应栏中的组分或者对正常化学计量的 100% 硫时超过正常化学计量的量的硫的百分数。例如,表 5 中实施例 31 在 % xsS 行中显示 -10。与特定玻璃组成的正常化学计量相比这一玻璃组合物具有 $100-10=90\%$ 硫。例如,表 5 中实施例 36 在 % xsS 行中显示 10。与特定玻璃组成的正常化学计量相比这一玻璃组合物具有 $100+10=110\%$ 硫。

[0088] T_g 采用差式扫描量热法 (DSC) 测量,软化点 (T_s) 采用平行板粘度测定法测量。按照透射率等于在 2.4 微米下的透射率的 50% 时的波长的透射率数据计算吸收带边缘 (λ_0)。

[0089] 表 1

[0090]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ga(克)	10.964	2.479	3.340	2.688	2.344	2.013	1.694	1.386	1.089
P(克)	4.871	1.493	1.214	1.327	1.302	1.277	1.254	1.232	1.210
In(克)				0.492	0.965	1.421	1.860	2.283	2.691
S(克)	20.166	5.758	5.446	5.493	5.389	5.289	5.192	5.099	5.009
Ga(原子%)	16.67	14.75	18.64	15	13.33	11.67	10	8.33	6.67
P(原子%)	16.67	18.03	15.25	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
In(原子%)				1.67	3.33	5	6.67	8.33	10
S(原子%)	66.67	67.21	66.10	66.67	66.67	66.67	66.67	66.67	66.67

Ga ₂ S ₃ (摩尔%)	50	45	55	45	40	35	30	25	20
In ₂ S ₃ (摩尔%)				5	10	15	20	25	30
P ₂ S ₅ (摩尔%)	50	55	45	50	50	50	50	50	50
T _g	~ 360	330	404	361	355	355	357	350	343

[0091] 表 2

[0092]

实施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ga(克)	1.027	2.069	3.126	4.197	5.285	6.387	7.506	8.642	9.794
P(克)	0.456	0.919	1.389	1.865	2.348	2.838	3.335	3.839	4.351
As(克)	19.872	17.788	15.675	13.532	11.358	9.152	6.914	4.643	2.238
S(克)	14.645	15.224	15.811	16.406	17.010	17.623	18.245	18.876	19.516
Ga(原子%)	1.96	3.85	5.66	7.41	9.09	10.71	12.28	13.79	15.25
P(原子%)	1.96	3.85	5.66	7.41	9.09	10.71	12.28	13.79	15.25
As(原子%)	35.29	30.77	26.42	22.22	18.18	14.29	10.53	6.90	3.39
S(原子%)	60.78	61.54	62.26	62.96	63.64	64.29	64.91	65.52	66.10
Ga ₂ S ₃ (摩尔%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
As ₂ S ₃ (摩尔%)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
P ₂ S ₅ (摩尔%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
T _g	185	191	195	211	225	236	254	284	322
T _s	253	260	272						
λ ₀	630	622	617	650	661				

[0093] 表 3

[0094]

实施例	19	20	21	22	23	24	25
-----	----	----	----	----	----	----	----

Ga(克)	1. 074	2. 154	3. 238	4. 326	5. 420	6. 519	7. 623
P(克)	4. 773	4. 784	4. 794	4. 805	4. 816	4. 827	4. 838
As(克)	10. 391	9. 257	8. 118	6. 974	5. 825	4. 670	3. 511
S(克)	19. 762	19. 806	19. 850	19. 895	19. 939	19. 984	20. 029
Ga(原子%)	1. 67	3. 33	5	6. 67	8. 33	10	11. 67
P(原子%)	16. 67	16. 67	16. 67	16. 67	16. 67	16. 67	16. 67
As(原子%)	15	13. 33	11. 67	10	8. 33	6. 67	5
S(原子%)	66. 67	66. 67	66. 67	66. 67	66. 67	66. 67	66. 67
Ga ₂ S ₃ (摩尔%)	5	10	15	20	25	30	35
As ₂ S ₃ (摩尔%)	45	40	35	30	25	20	15
P ₂ S ₅ (摩尔%)	50	50	50	50	50	50	50
T _g	193	204	211	226	242	254	269

[0095] 表 4

[0096]

实施例	26	27	28	29	30
Ga(克)	6. 864	7. 842	8. 729	9. 539	10. 281
P(克)	3. 050	3. 484	3. 878	4. 238	4. 568
Ge(克)	7. 147	5. 443	3. 895	2. 483	1. 189
S(克)	18. 939	19. 232	19. 497	19. 740	19. 962
Ga(原子%)	11. 11	12. 5	13. 75	14. 81	15. 79
P(原子%)	11. 11	12. 5	13. 75	14. 81	15. 79
Ge(原子%)	11. 11	8. 33	5. 88	3. 70	1. 75
S(原子%)	66. 67	66. 67	66. 67	66. 67	66. 67

GeS ₂ (摩尔%)	50	40	30	20	10
Ga ₂ S ₃ (摩尔%)	25	30	35	40	45
P ₂ S ₅ (摩尔%)	25	30	35	40	45
T _g	379	369	347	338	336

[0097] 表 5

[0098]

实施例	31	32	33	34	35	36
Ge(克)	—	—	1.144	1.026	—	—
As(克)	—	—	—	—	3.311	3.013
Ga(克)	3.226	2.884	2.564	2.300	1.541	1.402
P(克)	1.423	1.281	1.139	1.022	0.684	0.623
S(克)	5.341	5.835	5.153	5.651	4.463	4.963
Ge(原子%)	—	—	6.30	5.51	—	—
As(原子%)	—	—	—	—	19.42	17.10
Ga(原子%)	17.86	15.63	14.71	12.87	9.71	8.55
P(原子%)	17.86	15.63	14.71	12.87	9.71	8.55
S(原子%)	64.29	68.75	64.29	68.75	61.17	65.81
GeS ₂ (摩尔%)	—	—	30	30	—	—
As ₂ S ₃ (摩尔%)	—	—	—	—	50	50
Ga ₂ S ₃ (摩尔%)	50	50	35	35	25	25
P ₂ S ₅ (摩尔%)	50	50	35	35	25	25
% xsS	-10	10	-10	10	-10	10
T _g	402	327	401	338	225	197

[0099] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神或的情况下对本发明进行各种修改和变动。因此,本发明意图是本发明覆盖本发明的修改和变动,只要这些修改和变动在所附权利要求及其等同方案的范围之内即可。

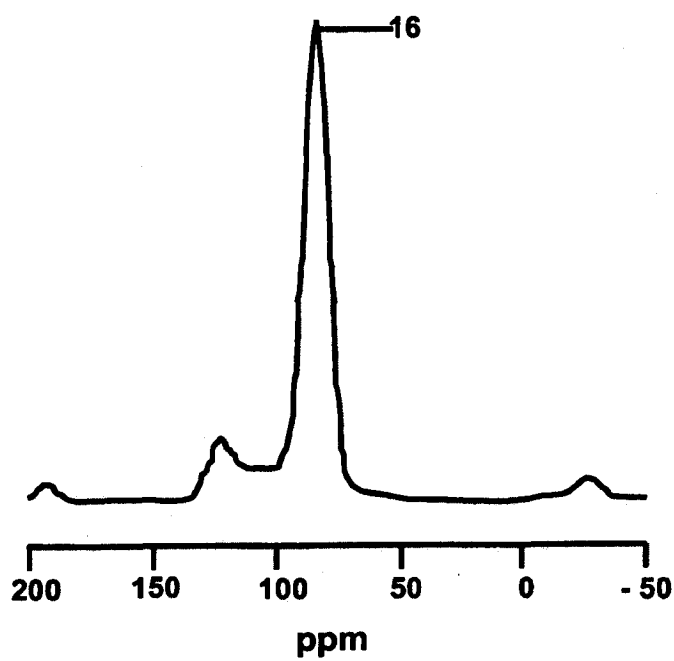


图 1

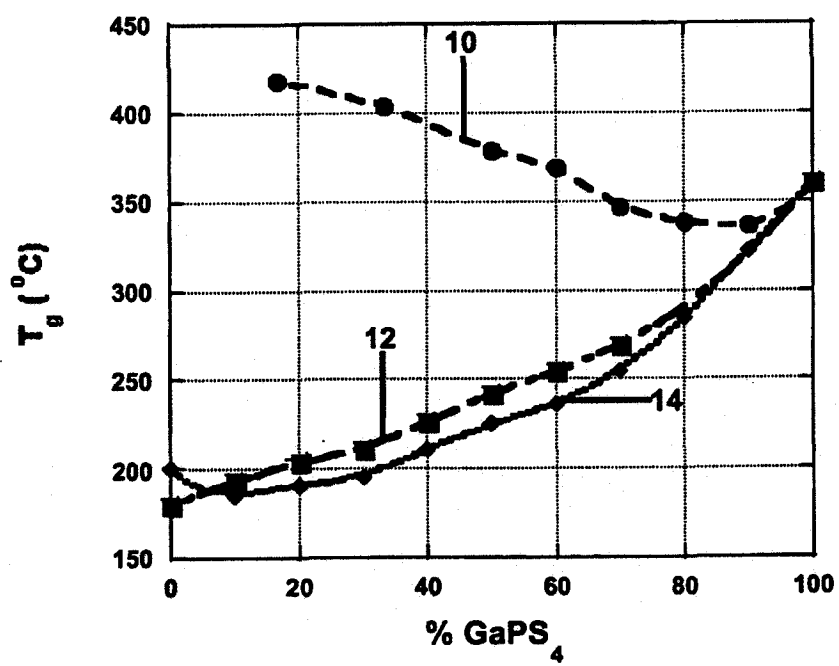


图 2

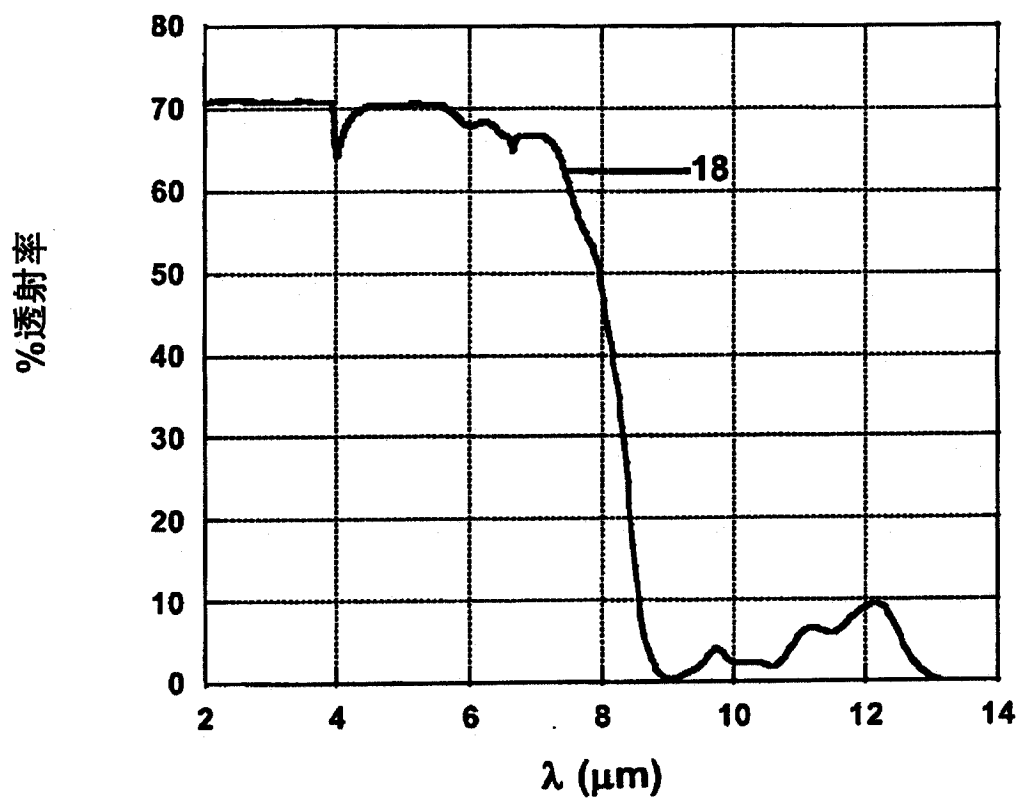


图 3