

文章编号: 0253-2239(2010)07-2047-06

KCl 对 $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ 硫系玻璃光学性能的影响

王训四¹ 梁小伟² 朱明星¹ 戴世勋^{1,3} 徐铁峰¹ 聂秋华¹ 沈祥¹ 董芙蓉¹ 黄毅¹

(¹宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211; ²公安海警高等专科学校电子系, 浙江 宁波 315801)
³中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)

摘要 采用熔融淬冷法制备了 $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{KCl}$ 系统玻璃, 然后测试了样品的厚度、密度、吸收光谱和透射光谱, 利用经典的 Tauc 方程计算了样品光学带隙允许的直接跃迁。结果显示, $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{KCl}$ 玻璃拥有较好的物理性能; 样品的密度、折射率随着 KCl 含量增多而减小, 而光学带隙则随着 KCl 含量增加而增大。此外, 傅里叶和拉曼红外光谱仪的测试结果表明, 随着 KCl 加入和含量的增加, 玻璃基质网络结构发生变化, 从而引起相应红外光学性能的改变; 同时玻璃拉曼谱出现阶段性的变化, 红外截止边带出现了规律性的红移。通过研究 KCl 含量对基质玻璃的结构影响, 给出了硫卤玻璃中基频声子振动与红外多声子吸收截止特性的定量描述, 归纳了该类硫卤玻璃的光学性质与基质的依赖关系。

关键词 光谱学; 硫卤玻璃; 光学带隙; 多声子吸收; Raman 光谱

中图分类号 O482.3 O433.5+4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103007.2047

Optic Effect of KCl on $\text{GeS}_2\text{G} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ Chalcogenide Glasses

Wang Xunsi¹ Liang Xiaowei¹ Zhu Mingxing¹ Dai Shixun^{1,3} Xu Tiefeng¹ Nie Qiuhua¹
Shen Xiang¹ Dong Furong¹ Huang Yi¹

¹ Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

² Faculty of Electronics, College of Public Safety and Sea Police, Ningbo, Zhejiang 315801, China

³ State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China

Abstract Series of $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{KCl}$ chalcogenide glasses were prepared by traditional melt-quenching method. Thickness, density, refractive index, visible/near-infrared absorption and infrared transmission spectra were adopted to the analysis of the allowed direct interband optical transitions of optic gap with Tauc equation. The results show a good physical performance as it possesses a wide glass-forming regions of $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{KCl}$ pseudo-ternary glass system. With the increasing of KCl content, there were significant decreases in glass density and refractive index, but there is a significant augmentation of optic band gap. Others, some corresponding changes of glass host structure were deduced from FTIR and Raman spectra, as that the IR optic spectra was improved, just like the Raman spectrum changed by steps, IR absorption cutting-off edge red-shifted with regular. Based on the analysis of KCl adding in the glass host, a quantitative description was given about the correlations between IR multi-phonon absorption and fundamental phonon-vibration, as it shows a deterministic dependence of the optic optical properties of chalcogenide glasses on glass host.

Key words spectroscopy; chalcogenide glass; optic band gap; multi-phonon absorption; Raman spectrum

1 引 言

在光学材料的研究中, 硫卤玻璃由于各向同性

和结构均匀性, 且在可见光和红外波长区域具有高透过率等优点一直受到人们的关注。硫卤玻璃是在

收稿日期: 2009-07-01; 收到修改稿日期: 2009-10-22

基金项目: 国家自然科学基金(60677015, 60908032)、浙江省自然科学基金(Y407253)、浙江省教育厅(20070964)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 王训四(1979—), 男, 博士, 讲师, 主要从事光通信材料方面的研究。E-mail: xunsiwang@siom.ac.cn

硫系玻璃中引入第 V_{II} 族元素 Cl, Br, I 或其化合物形成的玻璃态材料^[1]。传统硫系玻璃中 GeS₂ - Ga₂S₃ 组分玻璃具有较高的转变温度, 较好的化学稳定性, 但其高折射率和弱吸收尾影响了该玻璃在可见光波段的应用。研究表明^[2], GeS₂ - Ga₂S₃ 基卤化物的加入可以扩大玻璃的成玻区和降低中红外本征吸收。Tver'yanovich 等^[3]研究了 GeS₂ - Ga₂S₃ - MCl (M = Li, Na, K, Cs, Ag) 系统的微结构, 认为 MGaS_{3/2}Cl 这个复杂结构单元的存在提高玻璃形成能力, 扩大了系统的玻璃形成区。此外, KCl 绿色环保, 红外光学性能优良, 其单晶材料在红外光学领域有着广泛的应用。在含 KCl 的玻璃材料研究中, 赵修建等^[4,5]在 GeS₂ - Ga₂S₃ 玻璃中尝试了引入 KCl, 获得了热稳定性好的硫卤玻璃, 但是对卤化物 KCl 引入对硫系玻璃的短波截止带与带隙的关系、长波截止带与多声子吸收的阶数等细节上, 缺少系统的论述; 此外, 关于硫系玻璃中的多声子阶数和红外光谱关系, 国内外文献中也鲜有相关报道。

本文以 KCl 为改良组分, 对摩尔比为 m [$m(\text{GeS}_2) : m(\text{Ga}_2\text{S}_3) = 0.8 : 0.2$] : $m(\text{KCl}) = (1-x) : x$, ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 的玻璃系统进行组分探索和化学、光学性能研究, 对硫系玻璃中一价碱金属

氯化物含量进行控制, 通过测试该玻璃体系中的吸收光谱、红外透射和拉曼光谱等, 讨论了该类硫卤玻璃的短波光学截止、长波多声子吸收与卤化物含量的变化关系。

2 实 验

玻璃样品摩尔比为 m [$m(\text{GeS}_2) : m(\text{Ga}_2\text{S}_3) = 0.8 : 0.2$] : $m(\text{KCl}) = (1-x) : x$, ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $m(\text{GeS}_2) : m(\text{Ga}_2\text{S}_3) : m(\text{KCl}) = 0.775 : 0.075 : 0.15$, 依次标记为 GGS1, GGS2, GGS3, GSS4, GSS5, 如表 1 所示。封装用的石英玻璃管先用去离子水冲洗, 然后用王水浸泡 2~3 h, 再用去离子水漂洗 5 遍, 然后在 200 °C 的干燥箱中干燥 5 h, 选用纯度为 5 N 的 Ge, Ga, S 和光谱纯的 KCl 原料共 8 g, 将原料按所用的化学配比, 用分析天平在手套箱中各精确称量, 然后将高纯度原料置于预处理过的石英管内, 抽真空至 10^{-3} Pa, 用乙炔焰熔封放入特制摇摆炉中, 按照一定的熔制曲线升温, 在 1000 °C 保温 6 h 以确保熔融物的均匀性, 取出后放入水中迅速淬冷。在 200~280 °C 的退火炉中保温 4 h, 再经 14 h 降至室温。将所制备的玻璃样品切割成薄片, 双面抛光后进行性能测试。

表 1 硫系玻璃组分及物理性质

Table 1 Components and physical properties of the chalcogenide glasses

Glass samples	$m(\text{GeS}_2) / \%$	$m(\text{Ga}_2\text{S}_3) / \%$	$m(\text{KCl}) / \%$	Density / (g / cm ³)	Refractive index	Thickness / mm
GGSK1	0.8	0.2	0	3.134	2.412	2.20
GGSK2	0.72	0.18	0.1	2.908	2.266	3.20
GGSK3	0.64	0.16	0.2	2.828	2.206	3.16
GGSK4	0.56	0.14	0.3	2.728	2.185	3.64

玻璃密度由排水失重法测得; 折射率由韩国 SAIRON 公司 SPA-LITE 型棱镜耦合仪测定; 用拉曼光谱仪 (Advantage Nir) 观察 100~400cm⁻¹ 段声子带分布情况; 红外光谱测试采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 在 400~4000cm⁻¹ 范围内对块状玻璃样品或粉末 KBr 压片法进行测试, 以观察红外透过、氧化物杂质吸收; 采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃的吸收光谱, 测量范围为 300~2500 nm。采用 XRD 检验玻璃样品微晶化程度时, 预先将待测样品研磨成粒度小于 100 μm 的粉末, 在 D/max-rB 型转靶 X 射线衍射仪上进行测试, 采用 CuK_α 射线源, 测试条件为: 功率 2 kW (40 kV, 50 mA), 扫描角度 (2θ) 范围: 5°~80°, 扫描步长为 0.02°。所有光学测

试均在室温下进行。

3 物理属性和可见光谱测试

3.1 物理属性

玻璃样品的原料成分和基本物理性质如表 1 所示, 随着 KCl 含量的增加, 密度、折射率逐渐减小, 这是由于 KCl 的分子量和分子折射度较小, 以及玻璃结构方面的变化。玻璃的颜色随着 KCl 含量的增大而从淡红到淡黄变化。

3.2 可见透射光谱和带隙分析

图 1 是 GSSK1, 2, 3, 4 系列玻璃抛光后所获得的紫外-可见吸收/透射光谱, 该系统玻璃的紫外截止波长在 0.5 μm 左右。由于 4 块玻璃的厚度、折射率不完全一致, 导致吸收或透过光谱反映了一定

的厚度或折射率影响,例如 GGSK1 玻璃的厚度明显小于 GGSK2,在透射率变化不大情况下出现光吸收密度变小,导致 GGSK1 玻璃的吸收截止波长略小于 GGSK2;GGSK4 相比其它玻璃样品具有折射率最低,厚度最厚,因此透射谱中在吸收较大的波段($\lambda < 600 \text{ nm}$),透射率与 GGSK3 相近,在吸收较小的波段($\lambda > 600 \text{ nm}$),GGSK4 的透射率逐步增大。在该类玻璃的短波截止变化规律中,可通过图 1 中插图看出,随 KCl 含量增加,玻璃的短波透过截止边基本向短波(紫外)方向移动。这是因为玻璃中决定短波吸收的原子或离子的价带、导带间能隙变大引起的本征吸收能量增大。在材料的共振跃迁引起的本征吸收情况下,价带结构可以通过成键能级和反键能级两能级简化。KCl 的加入产生了非桥氧,由于 Cl^- 是负一价的电子,电子密度低,所以导致降低了玻璃极化率(相关折射率)和共价性(相关带隙宽度,即共价性越强,带隙越窄),增加了离子性,从而产生吸收端蓝移。结构上, Cl^- 破坏了玻璃中 $\text{S}_3\text{Ga}-\text{GaS}_3$ 金属-金属键链接和 GaS_4 四面体的共边链接,形成 $\text{Cl}-\text{Ga}$ 键, K^+ 则充当网络修饰体,作为电荷补偿剂填充于网络空隙。另外,电子密度的降低引起玻璃的极化率降低,使得 Raman 散射强度降低。

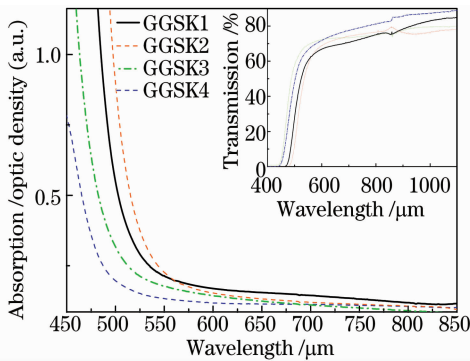


图 1 GGSK1,2,3,4 玻璃样品的可见吸收光谱,插图为归一化透射谱及截止波长

Fig. 1 UV/V is absorption spectra of glasses GGSK1, 2, 3, 4, the insert figure is normalized transmission spectra and cut-off wavelength

本征吸收引起的短波截止波长 λ_c 可估算为

$$\lambda_c = 1.24/E_g, \quad (1)$$

式中 λ_c 为短波截止波长(μm),1.24 为换算系数(单位为 $\mu\text{m}\cdot\text{eV}$), E_g 为材料的禁带宽度(eV),可用光学或热学方法测得。

Tauc 和 Menth 给出了吸收系数 $\alpha(\omega)$ 作为光子能量 $\hbar\omega$ 的函数关系式^[6,7]

$$\alpha(\omega) \cdot \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_p)^m, \quad (2)$$

式中 $\alpha = 2.303 A/d$, A 为光密度, d 为样品厚度(如表 1 所示), ω 是入射光角频率, E_p 是带隙, m 是由电子跃迁是否被允许和截止决定的系数,对于无定形材料, $m = 1/2$ 或 2 分别对应直接允许跃迁和间接允许跃迁。与带尾相关的常数 B 为

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

式中 σ_0 是绝对零度下的电导率, n_0 为静态折射率, ΔE 是局域态禁带尾部的宽度。

在图 2 中可以通过延长曲线的线性部分到 X 轴 $\hbar\omega$ 的交点直接得到带隙 E_p 的值^[8]。通过(2)式计算得出的直接允许跃迁及变化如图 2 所示,其带隙随 KCl 含量关系如图 2 内插图所示。可以看出,虽然在对厚度差别大的玻璃样品进行吸收系数归一化过程中的计算误差引起了 GGSK2 与 GGSK1 的带隙规律偏差,但在 $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{KCl}$ 系统玻璃中,光学带隙基本随着 KCl 的增加而增大,即光学带隙——KCl 含量基本保持着特定的递增函数关系。这同样是由于 Cl^- 的引入降低了玻璃整体的电子密度所致。

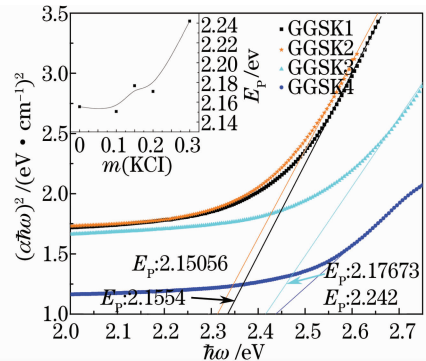


图 2 GGSK1,2,3,4 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 与 $\hbar\omega$ 的关系,插图为带隙 E_p 与 KCl 含量的关系

Fig. 2 Relation between $(\alpha\hbar\omega)^2$ and $\hbar\omega$ of glasses GGSK 1, 2, 3, 4, the insert figure is relation between optic gap E_p and content of KCl

4 XRD,拉曼及红外光谱分析

4.1 玻璃粉末的 XRD 测试

图 3 为针对玻璃样品 GGSK 2,3,4 进行的粉末 X 射线散射测试结果,其中图谱都表现为硫系非晶态物质典型特征,即 3 个宽化的衍射包,说明该玻璃中不存在明显的长程序晶态物质结构,是非晶态主体物质,只是 GGSK4 的有序化程度相对较高,从而引起该玻璃样品的红外吸收带尾稍强。

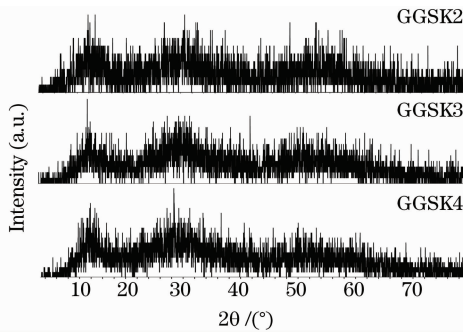


图 3 KCl 含量不同的 GGSK 2,3,4 玻璃样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of GGSK 2,3,4 with different contents of KCl

4.2 拉曼(Raman)光谱分析

由于本实验的红外光谱仪只能测到 400 cm^{-1} , 所以获得的是大部分非谐多声子振动谱, 故这里从反映基频声子的拉曼谱出发, 分析引起红外长波截止的基本化学键结构变化。拉曼红外谱反映了基质中声子振动的基模, 对应着基键的拉曼散射光强, 图 4 为 GSSK1, 2, 3, 4 玻璃在 $100\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱。Ge-S 基硫系玻璃是由桥硫连接 $\text{GeS}_{4/2}$ 四面体这个基础结构构成的三维网络结构体。表 2 显示了在 $200\sim 460\text{ cm}^{-1}$ 范围内本实验样品中比较重要的 6 个拉曼位移与其归属。

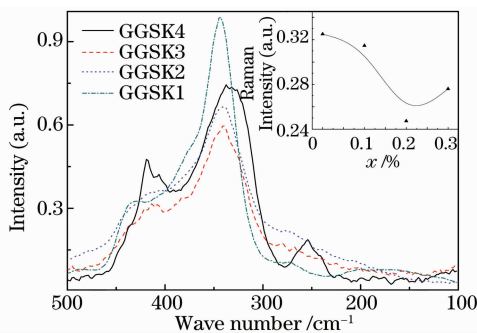


图 4 GSSK1,2,3,4 玻璃的拉曼光谱, 插图为 340 cm^{-1} 拉曼峰强度随 KCl 含量 x 的变化曲线

Fig. 4 Raman spectra of GSSK 1,2,3,4, the insert figure is the Raman intensity of peak 340 cm^{-1} along with the KCl contents of x

由图 4 可见所有谱线的形状很相似, 均有三个明显的峰。 340 cm^{-1} 处的最强峰是由 $\text{GeS}_{4/2}$ 四面体的 ν_1 振动模式所致, 起因于对称振动的拉曼活性最强。 250 cm^{-1} 处的峰归因于 $\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3$ 直链振动。在 372 cm^{-1} 处有一肩带, 它是由连接两个共边四面体的共价键振动所致。两个以桥 S 共角连接的四面体 (即 $\text{S}_3\text{Ge}-\text{S}-\text{GeS}_3$) 的振动导致了 430 cm^{-1} 处的峰。根据玻璃中声子能量的定义, 能量最强 (430 cm^{-1} 附近) 的稳定振动反映了该类 GGSK 玻璃的玻璃声子能量基本不变, 同时, 该玻璃基质中的基频声子可通过 2 阶多声子非谐振过程, 引起红外光谱中 $850\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 处双声子吸收, 以及发生相关的光吸收截止。

图 4 内插图中显示了玻璃基质在激光照射后出现的 430 cm^{-1} 处拉曼峰值强度随着玻璃中 KCl 含量的变化关系, 在 KCl 增加的含量较小时 ($x \leq 0.2$), 玻璃样品因基频声子振动而引起的散射强度逐渐变弱, 源于 KCl 的引入, 破坏了部分 Ge-S, Ga-S 键, 导致该键引起的拉曼散射峰值强度变小, 相对应的 2 阶声子吸收峰强度也会逐渐减小。但是在 $x > 0.2$ 后, 出现了拉曼峰值逐步恢复变大的迹象, 这与图 4 中的红外吸收情况 (GSSK4 的 510 cm^{-1} 吸收处明显增强) 基本一致, 可能是因为玻璃基质中 KCl 已饱和, 无法进一步减少 Ge-S, Ga-S 键数量, 相反, 玻璃网络的结构性要求也促使四面体结构的 Ge-S, Ga-S 键数量不减反增, 另外玻璃中微分相也可能引起该情况出现, 此外, GGSK4 玻璃中 $250\sim 270\text{ cm}^{-1}$ 处的明显振动峰则可能源于 S 含量的减少 (KCl 含量增加) 而引起的组分波动。类似于 $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 准二元系统, $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{KCl}$ 准三元系统玻璃中, 由于 Ga 是以 $\text{GaS}_4, \text{Ga}_2\text{Cl}_6$ 形式进入由 GeS_4 组成的玻璃网络, 随着 Ga_2Cl_6 组分的增加 (KCl 含量增加), GeS_4 组分的减少, 引起 S 的相对缺乏。Fontana^[9], 赵修建等^[4] 将该 $250\sim 270\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于类乙烷结构单元

表 2 GSSK1,2,3,4 系统玻璃的拉曼峰值与归属

Table 2 Raman peaks and distributions of GSSK1,2,3,4

Raman peaks / cm^{-1}	Attribution
250	$\text{S}_3\text{Ge}-\text{GeS}_3$ symmetric stretching vibration
270	unit of ethane: $\text{S}_3\text{Ga}-\text{GaS}_3$
318	normal mode of stretching vibration of Cl in non-plane bridging molecule: Ga_2Cl_6
340	symmetric stretching vibration of $\text{GeS}_{4/2}$
370	symmetric stretching vibration of bridging S in coterminial tetrahedron: Ge_2S_6
430	anti-symmetric stretching vibration of bridging S in coterminial tetrahedron: Ge_2S_6

$\text{S}_3\text{Ga}-\text{GaS}_3$ 的 $\text{Ga}-\text{Ga}$ 对称伸缩振动(ν_3)。这或许是由于在 KCl 增加引起玻璃结构调整下 $\text{Ga}-\text{Ga}$ 键相对于 $\text{Ge}-\text{Ge}$ 键较稳定的结果。通过对 GGSK2,3,4 玻璃粉末进行 KBr 压片,然后测试所得红外吸收谱如图 5 所示,在小于 470 cm^{-1} 区为基频声子振动区,与此对应的是双声子区: $470\sim 910\text{ cm}^{-1}$ 。其中 GSSK4 样品中的 510 cm^{-1} 处非谐双声子吸收峰的明显增强验证了该处的双声子吸收是由于 $\text{Ga}-\text{S}$ 键数量增加而引起的($250\times 2 < 510 < 270\times 2$)。

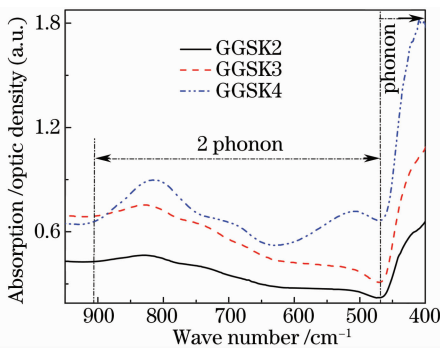


图 5 GGSK2,3,4 玻璃采用 KBr 压片后的红外吸收谱

Fig. 5 IR absorption spectra of GGSK 2,3,4 by KBr pelleting method

4.3 红外透过光谱测试

硫系玻璃作为红外光学材料,其红外透过射率、红外截止波长是决定硫系玻璃红外性能的两个重要指标。图 6 及其内插图分别是 GSSK1,2,3,4 四块玻璃样品的红外吸收/透过光谱及透射率衰减至最高透射率一半时的波数随 KCl 含量的曲线关系。

由图 6 可以看出,玻璃中含有较多的杂质吸收带,导致玻璃样品的吸收曲线在 $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之间有一个很宽的氧化杂质吸收带,影响此处的实际透过率;这是由于原料杂质、吸附在石英玻璃表面的或者原料、石英管的高温脱离熔入玻璃中的 $-\text{O}-$ 集团的伸缩振动引起的(如 $\text{Ge}-\text{O}$, $\text{Ga}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$)。此外由图 6 及其中内插图可看出,该玻璃体系在 $850\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 之间的透射率突然下降是由于多声子吸收造成的^[10,11],即结构声子聚合成相当于振动基模两个或者更多个低能声子,同时较弱地与横向光学模耦合,形成红外光吸收。由图 6 内插图及图 5 可知,随玻璃中 KCl 的引入(含量 $x\leq 0.2$),玻璃样品因多声子吸收而引起的红外截止波数变小,相应红外透过波长(最大透射率 50% 时对应的波长)逐渐变大,这是因为 $\text{Ge}-\text{S}$ 和 $\text{Ga}-\text{S}$ 键的伸缩振动^[4] 非谐共振后形成的双声子吸收峰位于

768 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 附近,且在 780 cm^{-1} 附近存在 $\text{Ge}-\text{O}$ 键的振动。引入 KCl 后, $\text{Ge}-\text{S}$, $\text{Ga}-\text{S}$ 键数量减少,导致 870 cm^{-1} 吸收峰减弱,引起红外截止边的长波偏移,即吸收截止下降斜率变小,从红外光谱上看,出现一定的长波红移,增大了红外透波长。但是在 KCl 含量 $x > 0.2$ 后,出现了截止波数逐步恢复变大的迹象,在保持均匀玻璃相情况下,这可能是由于玻璃基质中 $\text{Ga}-\text{Cl}$ 饱和,无法进一步减少 $\text{Ge}-\text{S}$, $\text{Ga}-\text{S}$ 键数量,相反,玻璃网络的结构稳定性要求也促使四面体结构的 $\text{Ge}-\text{S}$, $\text{Ga}-\text{S}$ 键数量不减反增。另外一种可能就是该硫卤玻璃中随着 KCl 含量增加逐步出现分相, X 射线散射, Raman 和 IR 试验图 3, 4, 5 和 6 都显示出 GGSK4 有分相的迹象。具体解释这一现象有赖于该研究的进一步深入。

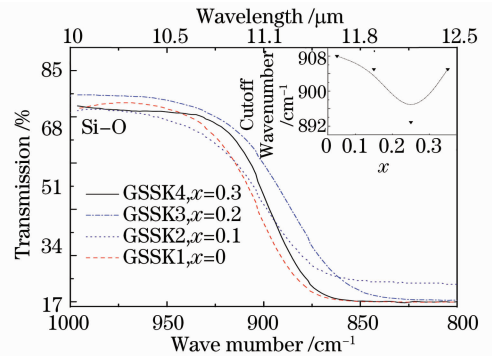


图 6 GGSK1,2,3,4 玻璃的红外透过谱, 插图为红外吸收光谱

Fig. 6 IR transmission spectra of GGSK 1,2,3,4 glasses, the insert figure is IR absorption spectra

5 结 论

通过对 4 组 $\text{Ge}-\text{Ga}-\text{S}-\text{KCl}$ 玻璃样品的物理性质测试、吸收光谱测试及光学带隙计算表明, $\text{Ge}-\text{Ga}-\text{S}-\text{KCl}$ 系统玻璃具有良好的物理和光学性能;随着 KCl 含量的增加,玻璃密度随之减小,折射率随之降低,吸收边向短波长方向移动;光学带隙(E_{opt})按照特定函数关系增大。此外,通过拉曼和傅里叶红外光谱仪分析,在 KCl 含量为摩尔分数 20% 时,能获得最长的红外光谱透过波长,也验证了该类玻璃中 2 阶声子吸收是引起玻璃红外波段截止波长的最大因素,而且在玻璃中可通过增加适量的卤化物组分,调节玻璃组分,改善玻璃基质基频声子振动位置和强度,直接调节红外硫系玻璃的红外透过谱和红外截止波长。通过该硫卤玻璃系统的研究,扩展了硫卤玻璃的光学性质研究,促进了长红外透过

且高短波透过的新型红外材料的发展,也为稀土掺杂上转换硫系玻璃基质材料选择提供了重要的参考。

参 考 文 献

- 1 S. M. Lima, T. Catunda, M. L. Baesso. Thermal and optical properties of chalcogenide glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **284**(1-3): 203~205
- 2 Zhai Yanbo, Zhao Xiujian, Tao Haizheng. Preparation and properties of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ chalcogenide glasses [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(11): 1445~1447
翟延波, 赵修建, 陶海征. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ 硫卤玻璃的制备及性质 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(11): 1445~1447
- 3 Yu. S. Tver'yanovich, V. V. Aleksandrov, I. V. Murin *et al.*. Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256**(357): 237~241
- 4 Tao Haizheng, Zhao Xiujian, Jing Chengbin. Raman spectra study on the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ system glasses [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **15**(1): 44~47
陶海征, 赵修建, 敬承斌. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ 系统玻璃的拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **15**(1): 44~47
- 5 Gu Shaoxuan, Hu Haiping, Zhao Xiujian. Second harmonic generation of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ chalcogenide transparent surface crystallized glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2070~2074
顾少轩, 胡海平, 赵修建. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ 透明表面微晶玻璃的二阶非线性光学效应 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2070~2074
- 6 Abeles Fox, A. Optical Properties of Solids [M]. America: Oxford University Press, 2002
- 7 Wang Yanling, Dai Shixun, Xu Tiefeng *et al.*. Thermal characteristics and optical band gap properties of $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Glasses [J]. *Acta Optica Sinica*. 2008, **28**(9): 1751~1756
王艳玲, 戴世勋, 徐铁峰等. $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系统玻璃的热学特性及光学带隙研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1751~1756
- 8 Zhang Debao, Tang Jingping, Liu Zhuping *et al.*. Optical band gap studies in erbium doped calcium aluminosilicate glasses containing a small amount of silica [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2005, **126**(14): 485~488
张德宝, 唐景平, 柳祝平等. 掺铒钙铝硅玻璃的光学带隙 [J]. *发光学报*, 2005, **126**(14): 485~488
- 9 M. Fontana, B. Rosi, Z. Ivanova *et al.*. Raman scattering in Ge-S-Ga glasses [J]. *Philosophical Magazine, Part B*, 1987, **56**(4): 507~514