

新型远红外 Ge-Te-Se-Sn 硫系玻璃的热学与光学性质研究

孙 杰¹ 聂秋华¹ 王训四¹ 戴世勋¹ 徐铁峰¹ 章向华² Bruno Bureau²
Catherine Boussard² Clément Conseil²

(¹ 宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211
² 法国雷恩第一大学 CNRS 玻璃和陶瓷实验室, 法国 雷恩 135042)

摘要 采用熔融淬冷法制备了新型远红外 Te 基硫系玻璃 $\text{Ge}_{20-x}\text{Te}_{65}\text{Se}_{15}\text{Sn}_x$ ($x=0, 2, 4$)。在 Ge-Te-Se 玻璃的基础上, 通过引入重金属 Sn, 研究其对玻璃组成、结构和性能的影响。测试了样品的中红外热成像、X 射线衍射 (XRD) 图谱、差热分析曲线 (DSC)、可见/近红外吸收光谱、红外透射光谱。利用经典的 Tauc 方程计算了样品的光学带隙, 根据金属标准和能量带隙理论讨论了玻璃光学带隙与组分变化的关系。分析结果表明, Ge-Te-Se-Sn 玻璃具有良好的热稳定性, 随着 Sn 的引入, 玻璃的光学带隙减小, 短波吸收截止边发生红移, 但玻璃的红外截止波长基本不变。此外 Sn 可以有效减弱 Ge-O 杂质吸收峰的强度, 提高玻璃红外透射性能。

关键词 材料; Te 基玻璃; Sn; 光学带隙; 红外光谱

中图分类号 TQ171.1⁺12 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1116003

Research on Thermal and Optical Properties of Novel Ge-Te-Se-Sn Far Infrared Transmitting Chalcogenide Glasses

Sun Jie¹ Nie Qiu-hua¹ Wang Xun-si¹ Dai Shixun¹ Xu Tiefeng¹ Zhang Xianghua²
Bruno Bureau² Catherine Boussard² Clément Conseil²

(¹ College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China
² Laboratory of Glasses and Ceramics, UMR 6226 CNRS-University of Rennes 1, Rennes Cedex 135042, France)

Abstract A novel series of $\text{Ge}_{20-x}\text{Te}_{65}\text{Se}_{15}\text{Sn}_x$ ($x=0, 2, 4$) chalcogenide glasses is prepared by traditional melt-quenching method. Infrared thermal (8~12 μm) image, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), visible/near-infrared absorption spectroscopy and infrared transmission spectra are adopted to analyze the composition, structure and performance of the Ge-Te-Se glasses system with addition of Sn. The Tauc equation is used to calculate the direct and indirect optical band gap. Based on the metallization criterion and band gap energy theory, the relation between optical band gap and composition is investigated. The results show that Ge-Te-Se-Sn glasses have good thermal stability. With the addition of Sn, the optical band gap of glass samples decreases, the short-wavelength edges shift to a longer wavelength, and the infrared cut-off wavelength almost keeps unchanged. Sn can weaken the intensity of the Ge-O absorption peak and improve the infrared transmission properties of glass samples.

Key words materials; Te-based glass; Sn; optical band gap; infrared spectrum

OCIS codes 160.2750; 060.2390; 300.6270; 110.3080

收稿日期: 2011-03-18; 收到修改稿日期: 2011-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(60878042, 60908032, 60978058)、宁波市自然科学基金(2010A610171)、浙江省杰出青年基金(R1101263)、宁波大学研究生科研创新基金资助和国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目资助课题。

作者简介: 孙 杰(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事红外玻璃光纤方面的研究。E-mail: sunsky0314@163.com

导师简介: 聂秋华(1954—), 男, 博士, 教授, 主要从事光纤方面的研究。E-mail: nieqiu-hua@nbu.edu.cn

1 引 言

随着宇宙探测、远红外传感和军事遥感等远红外技术的日益兴起,越来越需要发展新型远红外(波长大于 $20\ \mu\text{m}$)光学材料^[1,2]。硫系玻璃由于其红外透过范围宽,化学稳定性和热稳定性好,被认为是新一代红外光学材料,因而在热成像、生物传感以及军事领域有着广泛的应用^[3,4]。硫系玻璃中 S 基玻璃和 Se 基玻璃形成能力好,热稳定性高,但红外截止带分别在 $10\ \mu\text{m}$ 和 $14\ \mu\text{m}$ 左右^[5];而 Te 基玻璃成型性好,声子能量低,远红外透过范围可达 $25\ \mu\text{m}$,因此,目前最适合远红外太空和红外光谱探测应用的就是以 Te 为主要基质的新型 Te 基硫系玻璃材料。但是 Te 不能单独形成玻璃,而且玻璃转化温度(T_g)偏低,热稳定性差,机械强度低。所以迫切需要在 Te 基硫系玻璃的基础上开发新一代机械强度高、热稳定性好和红外透过范围宽的新型硫系玻璃材料。

关于 Te 基硫系玻璃材料的研究主要集中在两个方面。首先是在 Te 基玻璃体系中加入高配位的重金属(Ge、Ga 等)及卤化物(AgI、CuI 等)能有效改善玻璃的热稳定性与成玻能力。Danto 等^[1]研究了 Ge-Ga-Te 玻璃系统并进行了光纤拉制,但是 Ge-O 和 Ga 基团分别在 $13\ \mu\text{m}$ 和 $17\sim 20\ \mu\text{m}$ 处的杂质吸收峰强烈影响着玻璃的透过性能。Dai 等^[6]在 GeTe_4 玻璃中引入 CuI,将玻璃的 T_g 提高至 $180\ ^\circ\text{C}$,但是卤化物的加入在提高玻璃热性能的同时增强了 Ge-O 吸收峰的强度。另一方面则是以 Te 基玻璃为基础,引入 Se 以提高玻璃的形成能力和热性能,有利于光纤的拉制。Maurugeon 等^[7]在 GeTe_4 玻璃中加入了 Se 并制备了红外光纤,可以探测 CO_2 分子在 $16\ \mu\text{m}$ 处引起的光谱吸收峰,但是 Se 原子限制了其远红外波段的应用。Wang 等^[8]在 Se 基玻璃中加入 Sn,结果表明 Sn 的加入提高了玻璃的热性能,扩大了玻璃的红外透过范围。目前,国内外对如何克服 Ge-O 杂质吸收峰和 Se 对红外透过的影响还没有进一步的文献报道。

本文在 Ge-Te-Se 硫系玻璃中引入重金属 Sn 来深入研究其对玻璃形成及玻璃各方面性能的影响。通过 X 射线衍射(XRD)、差热分析(DSC)、可见/近红外吸收光谱、红外透过光谱等技术来研究 Sn 的加入对玻璃形成能力、转变温度、析晶温度、光学带隙和透红外性能的影响。并得出该玻璃系统光学带隙、红外透过与玻璃组分之间的关系。

2 实 验

实验制备了玻璃样品组分为 $\text{Ge}_{20-x}\text{Te}_{65}\text{Se}_{15}\text{Sn}_x$ (原子数分数 $x=0, 2, 4, 6$),依次标记为 G0, G1, G2, G3。选用纯度为 5N 的 Ge, Te, Se 和纯度为 3N 的 Sn 为原料,将所有原料按所用的化学配比进行计算,用分析天平在手套箱中精确配置 8 g 原料,装入到内表面预先用王水浸泡、去离子水冲洗并烘干的石英试管。采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对试管抽真空至 $2\times 10^{-3}\ \text{Pa}$,然后用氢氧焰熔封并将封接好的石英管放入特制摇摆炉熔制,按照一定的熔制曲线升温,在 $850\ ^\circ\text{C}$ 保温 17 h 以确保熔融物的均匀性,取出后放入水中迅速淬冷。在退火炉中保温 4 h,再用 14 h 降至室温。将所制备的玻璃样品加工成 $\phi 10\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ 的薄片,双面抛光后进行性能测试。

用基于阿基米德原理的排水失重法测量玻璃密度,测量精度为 $\pm 0.001\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。采用 Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪测试玻璃的 XRD 衍射图谱,测试条件为 Cu 靶($\lambda=0.154\ \text{nm}$, 36 kV, 20 mA),扫描速度 $4\ ^\circ/\text{min}$ 。采用美国珀金-埃尔默公司型号为 Pyris Diamond DSC 型的差示扫描量热仪测试玻璃的热稳定性,测试温度为 $30\ ^\circ\text{C}\sim 400\ ^\circ\text{C}$,升温速度为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,样品质量为 15 mg。采用 Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃的可见和近红外吸收光谱,测试范围为 $1500\sim 2700\ \text{nm}$ 。红外透过光谱测试采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪(FTIR)在 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内对块状玻璃样品进行测试,以观察红外透过、多声子和氧化物杂质吸收。以上所有的测试均在常压、室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 玻璃的成玻性能

图 1 为 $\text{Ge}_{18}\text{Te}_{65}\text{Se}_{15}\text{Sn}_2$ 玻璃样品实物图与其在红外热像仪($8\sim 12\ \mu\text{m}$)下的照片,由图可知,该玻璃样品的颜色为黑色,对可见光不透,但是在红外热像仪下可以清楚地看到玻璃的内部十分均匀,无明显析晶现象,并且保持在红外范围内的高透明度。此外,采用 X 射线衍射图谱来分析、衡量玻璃的非晶态特性。图 2 为样品的 X 射线粉末衍射图谱,由图可知当 Sn 的原子数分数为 0%, 2%, 4% 时,玻璃样品均表现出典型的非晶态晕圈图案,XRD 图谱中没有出现尖锐的析晶峰,即没有明显的晶相出现,表明该玻璃体系的成玻性能相对较好。但是当 Sn 的

原子数分数增加到 6% 时,样品的 XRD 图谱中出现了很明显的析晶峰,表明该玻璃组分出现了析晶现象。经过与标样比较可知晶粒的主要成分为 Te 和 GeTe^[9],可能源于过量的 Sn 弱化了玻璃结构网络,

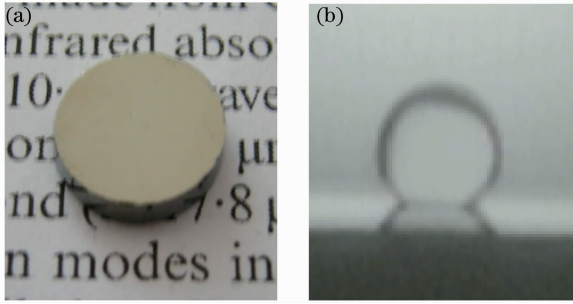


图 1 (a) Ge₁₈Te₆₅Se₁₅Sn₂ 玻璃样品的实物图(a)和红外(8~12 μm)成像图(b)
Fig.1 (a) Real-object image and (b) infrared thermal (8~12 μm) image of Ge₁₈Te₆₅Se₁₅Sn₂ glass

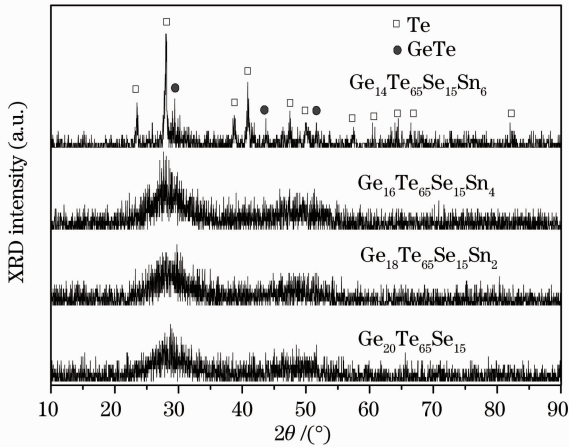


图 2 Ge_{20-x}Te₆₅Se₁₅Sn_x (x=0, 2, 4, 6)玻璃样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of the Ge_{20-x}Te₆₅Se₁₅Sn_x (x=0, 2, 4, 6) glass samples

表 1 Ge_{20-x}Te₆₅Se₁₅Sn_x (x=0, 2, 4)玻璃样品的组分、密度和热学参数

Table 1 Glass composition, density and thermal parameters of Ge_{20-x}Te₆₅Se₁₅Sn_x (x=0, 2, 4) glass samples

Sample	x	ρ/(g·cm ⁻³)	V _m /(cm ³ ·mol ⁻¹)	d /nm	T _g /°C	T _x /°C	ΔT /°C
G0	0	5.222	20.93	0.1514	169	260	91
G1	2	5.324	20.70	0.1509	161	248	87
G2	4	5.420	20.51	0.1504	148	222	74

玻璃组分的平均摩尔体积可以表示为^[12]

$$V_m = \left(\sum_i Q_i \right) / \rho, \quad (1)$$

式中 Q_i 是对应玻璃组分的摩尔质量(Q_i = C_iD_i, C_i 为摩尔分数, D_i 对应组分的分子量, ρ 对应玻璃组分的密度)。根据玻璃转变的微观模型^[13], 平面间距与平均摩尔体积之间的关系为

$$\frac{1}{d^3} \approx \frac{N^{4/3}}{V_m^{4/3}}, \quad (2)$$

从而导致部分 Te 与 GeTe 晶粒的析出。

3.2 玻璃的热稳定性

图 3 为玻璃样品的 DSC 曲线, 表 1 为测得的 T_g, T_x 以及计算得出的 ΔT 数值。玻璃的热稳定性一般是由 ΔT(ΔT = T_x - T_g) 决定, 其中 T_x 为玻璃析晶温度, T_g 为玻璃转变温度, ΔT 越大, 说明玻璃熔制时不产生析晶的可操作范围更广, 其热稳定性越好, 同时表明该玻璃更适合于光纤的拉制及其他光器件的制备^[10]。从表 1 中可以看出, Sn 含量的增加使得玻璃的 T_x 和 T_g 出现了单调递减的趋势。在 Ge-Te-Se-Sn 玻璃系统中, 主要结构化学键的键强的顺序从大到小依次为 Ge-Se > Sn-Se > Ge-Te > Sn-Te^[11]。Sn 的引入(Ge 含量相应减少)使得键强稍弱的 Sn-Se 键与 Sn-Te 键增多, 键强较强的 Ge-Se 键和 Ge-Te 键减少, 玻璃网络结构弱化, 从而导致玻璃的热稳定性降低。

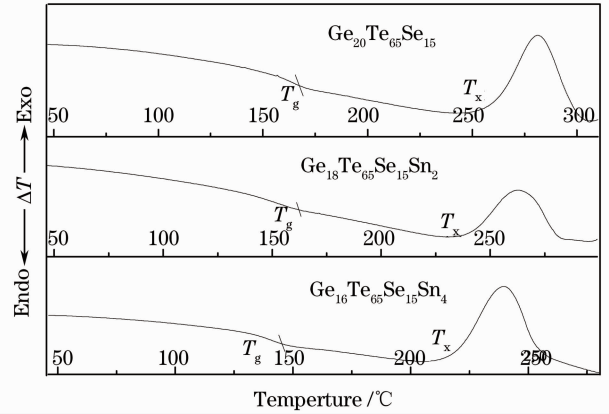


图 3 Ge_{20-x}Te₆₅Se₁₅Sn_x (x=0, 2, 4)玻璃样品的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curve of Ge_{20-x}Te₆₅Se₁₅Sn_x (x=0, 2, 4) glass samples

对原子质量(72.6)要大得多,因而随着 Sn 含量的增多,Ge 含量的减少,玻璃的密度逐渐增加。而玻璃的平面间距 d 则随着 Sn 含量的增加而逐渐减小,这是因为 Sn 起到了网络修饰体的作用,打破了 Te-Te 的长链条结构,提高了玻璃结构的堆积密度,使玻璃网络结构变得紧密,原子填充效率增大,平面间距减小,从而进一步导致玻璃样品的平均摩尔体积 V_m 减小。

3.3 近红外吸收光谱及光学带隙分析

图 4 为玻璃样品的近红外吸收光谱。由于 Sn 在紫外区域有着强烈的吸收,所以随着 Sn 含量的增加,玻璃的短波截止边向长波方向移动。这表明 Sn 的引入导致了 Ge-Te-Se 玻璃中电子导带或价带的变化。在玻璃的吸收光谱所对应的玻璃基质内部本征吸收过程中,不仅发生带间跃迁,还有小于能隙的激子吸收(自由激子、束缚激子等)、杂质吸收等。由吸收光谱吸收边的位置来确定样品的光学带隙^[14],假定靠近带隙的导带和价带中的电子态密度是呈抛物线分布的,Tauc 方程给出了吸收系数 $\alpha(\omega)$ 作为光子能量 $\hbar\omega$ 的函数^[15]:

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{opt})^m, \quad (3)$$

式中 E_{opt} 是光学带隙; $\alpha = 2.303A/d$ (A 为光密度, d 为样品厚度如表 1 所示); h 是普朗克常数; ω 是入射光角频率; 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, $m = 2$ 和 $1/2$ 分别对应直接允许跃迁带隙和间接允许跃迁带隙; B 是从 $[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{1/m}$ 对 $\hbar\omega$ 的效率得出的一个常数,可表示为

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

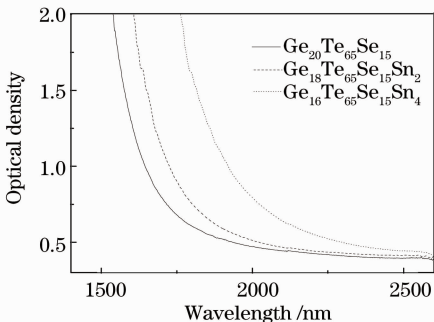


图 4 $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ ($x=0, 2, 4$) 玻璃样品的近红外吸收光谱

Fig. 4 Near-infrared absorption spectra of $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ ($x=0, 2, 4$) glass samples

图 5 和图 6 分别为玻璃样品的直接跃迁带隙和间接跃迁带隙,通过延长曲线的线性部分到 X 轴($\hbar\omega$)的交点便可得到 E_{opt} 的值。从图中可以看出,

随着 Sn 含量的增加,直接带隙值和间接带隙值各自按特定函数单调减小。光学带隙的减小可以与玻璃组分中各元素的电负性联系起来。根据 Kastner 等^[16]的报道,硫系玻璃中价带是由硫族元素的 p 轨道孤对电子组成的,这些孤对电子在毗邻电负性较小的原子比毗邻电负性较大的原子时具有更高的能量。因此,在玻璃中加入电负性较小的原子会增大这些孤对电子的能量,从而使得价带变宽、禁带变窄。Ge, Te, Se, Sn 的电负性分别为 2.01, 2.1, 2.4, 1.7, 所以在 Ge-Te-Se-Sn 玻璃中,用电负性较小的 Sn 原子来代替电负性较大的 Ge 原子,使得孤对电子的能量增大、价带展宽,从而导致玻璃的光学带隙减小^[17]。

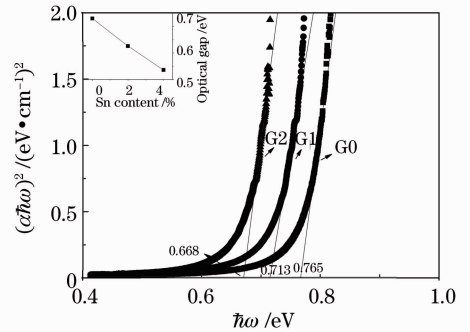


图 5 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 和 $\hbar\omega$ 的关系(插图为直接带隙 E_{opt} 与 Sn 含量的关系)

Fig. 5 Relation between $(\alpha\hbar\omega)$ and $\hbar\omega$ for glass samples. Inset shows the relation between direct optical gap E_{opt} and Sn contents

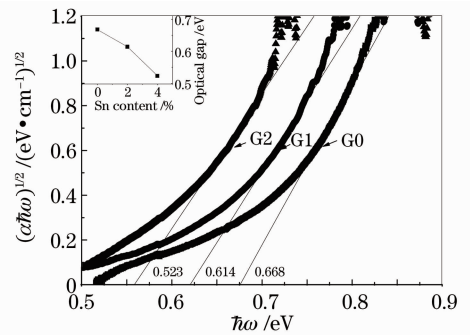


图 6 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 的关系(插图为间接带隙 E_{opt} 与 Sn 含量的关系)

Fig. 6 Relation between $(\alpha\hbar\omega)$ and $\hbar\omega$ for glass samples. Inset shows the relation between indirect optical gap E_{opt} and Sn contents

3.4 金属标准与能量带隙

在光学材料中由 k 条能级相同的原子轨道组成的能量几乎连续的 k 条分子轨道总称为能带,并且用能量带隙 E_g 来表示不同能带间的能量差。

Duffy^[18] 指出硫系玻璃能隙、摩尔折射度 R_m 及平均摩尔体积三者的关系为

$$E_g = 20(1 - R_m/V_m), \quad (5)$$

摩尔折射度反映了分子中电子云在外电场中变形的能力大小,由洛伦兹-洛伦茨公式^[19]可以得到

$$R_m = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]V_m, \quad (6)$$

式中 n 为线性折射率。

硫系玻璃的金属标准值展现了玻璃的自然属性,其表达式为

表 2 $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ ($x=0,2,4$)玻璃样品的光学参数

Table 2 Some optical parameters calculated for $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ ($x=0,2,4$) glass samples

Sample	n	$R_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	M	E_g/eV	$E_{\text{opt-dir}}/\text{eV}$	$E_{\text{opt-indir}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
G0	3.35	16.18	0.22	0.968	0.765	0.668	0.097
G1	3.41	16.22	0.21	0.882	0.713	0.614	0.099
G2	3.48	16.30	0.20	0.800	0.668	0.523	0.145

表 2 中同样列出了玻璃样品的直接带隙、间接带隙与能量带隙的变化情况。能量带隙和光学带隙总的趋势是相同的,它们随着 Sn 含量的增多而逐渐减小。这是因为在均匀介质中,光学带隙是能量带隙的表现形式之一,它与玻璃基质中价带至导带的电子跃迁有关^[20]。

3.5 红外透射光谱分析

图 7 为 Ge-Te-Se-Sn 玻璃样品的红外透射光谱。从图 7 可以看出,玻璃样品近红外短波截止边随着 Sn 含量的增加从 1900 nm 红移至 2200 nm,中红外截止波长则保持在 18 μm 左右。该玻璃体系在 18~20 μm 之间的透射率突然下降是由于多声子吸收造成的,它主要取决于 Ge-Se 键和 Ge-Te 键的组合伸缩振动^[21],Se 的引入在一定程度上加强了 Te 基硫系玻璃的成玻能力,但是玻璃的红外截止边

$$M = 1 - R_m/V_m, \quad (7)$$

$R_m/V_m < 1$ 和 $R_m/V_m > 1$ 分别表示非金属和金属。摩尔折射度越大,金属标准值越小;摩尔体积越大,金属标准值越大。表 2 列出了玻璃样品各光学参数计算结果。从表 2 中可以看出,随着 Sn 含量的增加,玻璃样品的折射率增大, R_m 与 V_m 均增大,金属标准值减小,能量带隙减小。较小的金属标准值意味着玻璃的金属化趋势增大,价带和导带的宽度变大,导致带隙的减小。

也会相应地受到 Ge-Se 键振动的影响。在红外谱中,随着 Sn 的含量增加,玻璃的红外透过率降低,这是由于高极化率的 Sn 引入玻璃网络,引起玻璃的折射率变大,端面反射增大所致。红外透射谱中位于 13 μm 附近的较强的吸收峰是由 Ge-O 共价键的振动造成的,它对该体系玻璃中的红外透射影响最大。随着 Sn 含量的增加,该杂质吸收峰相应地减弱,当 Sn 的原子数分数为 4% 时,Ge-O 峰已基本消失。在 Ge-Te-Se-Sn 玻璃中氧杂质的吸收峰在 900 $^\circ\text{C}$ 时的形成顺序为 Sn-O, Ge-O-Te-O-Se-O^[8,22],而 Sn-O 键的吸收峰在 20~30 μm 波段,因此,Sn 部分代替 Ge 进入玻璃系统中,减少了部分 Ge-O 键的生成,从而导致 Ge-O 吸收峰强度明显减小,提高了玻璃的红外透射性能(波长小于 20 μm)。

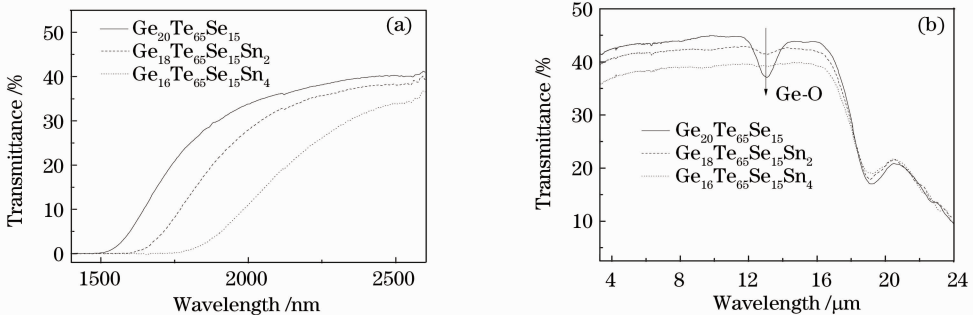


图 7 $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ ($x=0,2,4$)玻璃样品的红外透射光谱。(a)近红外透射光谱;(b)红外透射光谱

Fig. 7 Infrared transmission spectra of $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ ($x=0,2,4$) glass samples. (a) NIR transmission spectra; (b) IR transmission spectra

4 结 论

通过对 $Ge_{20-x}Te_{65}Se_{15}Sn_x$ (原子数分数 $x=0,2,$

4,6)系列 Te 基硫系玻璃的 XRD、DSC 和红外吸收光谱测试以及光学带隙、金属标准值的计算,表明该玻

璃体系中随着 Sn 的引入以及含量的增加,样品的近红外吸收边向长波方向移动,金属标准值减小,金属化趋势增大,光学带隙减小。Sn 的引入减弱了 Ge-O 杂质吸收峰对玻璃红外透过光谱的影响,增强了红外透射性能,其中玻璃组分为 $\text{Ge}_{18}\text{Te}_{65}\text{Se}_{15}\text{Sn}_4$ 的玻璃 Ge-O 吸收峰已基本消失。该玻璃有着较宽的红外透射范围,红外截止波长达到了 $18\ \mu\text{m}$,表明此 Te 基硫系玻璃材料在远红外应用方面有着巨大的潜在应用前景。

参 考 文 献

- 1 S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel *et al.*. A family of far-infrared-transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16** (14): 1847~1852
- 2 A. A. Wilhelm, C. Boussard-Pledel, Q. Coulombier *et al.*. Development of far-infrared-transmitting Te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics[J]. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(22): 3796~3800
- 3 W. Cash. Detection of Earth-like planets around nearby stars using a petal-shaped occulter[J]. *Nature*, 2006, **442** (7098): 51~53
- 4 X. Zhang, B. Bureau, P. Lucas *et al.*. Glasses for seeing beyond visible[J]. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**: 432~442
- 5 Zhang Pengjun, Dai Shixun, Peng Bo *et al.*. Near- and mid-infrared spectroscopic properties of Tm^{3+} -Doped Ge-Ga-S-CsI glasses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(2): 554~559
张鹏君,戴世勋,彭波等. Tm^{3+} 离子掺杂 Ge-Ga-S-CsI 硫卤玻璃近红外及中红外发光特性研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(2): 554~559
- 6 Dai Shixun, Wang Guoxiang, Nie Qiuhua *et al.*. Effect of CuI on the formation and properties of Te-based far infrared transmitting chalcogenide glasses[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2010, **53**(5): 392~395
- 7 S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard *et al.*. Terich Ge-Te-Se glass for the CO_2 infrared detection at $15\ \mu\text{m}$ [J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2009, **355**(37-42): 2074~2078
- 8 Wang Zhiyu, Tu Chongjiang, Li Yuanmei *et al.*. The effect of Sn and Bi additions on properties and structure in Ge-Se-Te chalcogenide glass[J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1995, **191**(1-2): 132~137
- 9 S. B. Bhanu Prashanth, S. Asokan. A composition dependent thermal behavior of $\text{Ge}_x\text{Se}_{35-x}\text{Te}_{65}$ [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, **355**(22-23): 1227~1230
- 10 J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. *Opt. Mater.*, 1994, **3** (3): 187~203
- 11 Feng Xian, Hu Hefang, Lin Fengying. Glass forming tendency and thermal properties of chalcogenide glass Ge-Se-Te-Sn [J]. *Physic and Chemistry of Glasses*, 1999, **40**(4): 225~228
- 12 F. El-Diasty, F. A. Abdel Wahab, M. Abdel-Baki. Resonant-type third-order optical nonlinearity and optical bandgap in multi-component oxide glasses [J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48** (13): 2444~2449
- 13 Ambika, P. B. Barman. Theoretical prediction of physical parameters of Ge-Te-Bi glassy alloys [J]. *Journal Ovonic Research*, 2007, **3**(1): 39~44
- 14 Zhang Jianliang, Nie Qiuhua, Dai Shixun *et al.*. Third-order nonlinearity investigation in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2060~2064
章健良,聂秋华,戴世勋等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃的三阶非线性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 2060~2064
- 15 S. H. Kim, T. Yoko, J. Am. Nonlinear optical properties of TeO_2 -based glasses; $\text{MO}_x\text{-TeO}_2$ (M= Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) binary glasses [J]. *J. Am. Cer. Soc.*, 1995, **78** (4): 1061~1065
- 16 M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **37**(22): 1504~1507
- 17 A. Sharma, P. B. Barman. An optical study of vacuum evaporated amorphous $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80-x}\text{Bi}_x$ thin films using transmission and reflection spectra [J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **97**(4): 835~840
- 18 J. A. Duffy. Chemical bonding in the oxides of the elements: a new appraisal [J]. *J. Solid State Chem.*, 1986, **62**(2): 145~157
- 19 V. Dimitrov, T. Komatsu. Effect of interionic interaction on the electronic polarizability, optical basicity and binding energy of simple oxides [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1999, **107** (1251): 1012~1018
- 20 Wang Xunsi, Liang Xiaowei, Zhu Mingxing *et al.*. Effect of KCl on $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2047~2052
王训四,梁小伟,朱明星等. KCl 对 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 硫系玻璃光学性能的影响 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 2047~2052
- 21 Wang Guoxiang, Nie Qiuhua, Wang Xunsi *et al.*. Composition dependence of optical band gap of the Se-Ge-Te far infrared transmitting glasses [J]. *Physica B*, 2010, **405**(21): 4424~4429
- 22 I. Haruvi-Busnach, J. Dror, N. Croitoru. Chalcogenide glasses Ge-Sn-Se, Ge-Se-Te, and Ge-Sn-Se-Te for infrared optical fibers [J]. *J. Mater. Res.*, 1990, **5**(6): 1215~1223