

文章编号:1004-4213(2010)07-1153-5

Ge₂₈Sb₆S_(66-x)Se_x 玻璃系统光学特性与结构*

曹莹^{1,2}, 聂秋华^{2,†}, 徐铁峰², 戴世勋^{2,3}, 沈祥², 王训四²

(1 浙江大学 宁波理工学院 信息科学与工程分院, 浙江 宁波 315100)

(2 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

(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, 西安 710119)

摘 要:采用熔融-急冷法制备了系列 Ge₂₈Sb₆S_(66-x)Se_x ($x=0, 10, 20, 30$ 摩尔比) 硫系玻璃样品. 分别测试了样品的密度、折射率、可见-近红外透过光谱、红外透过光谱以及喇曼光谱, 并分析了在 Ge-Sb-S 中引入 Se 对其物理、光学特性的影响. 利用喇曼光谱讨论了玻璃的结构与特性之间的关系. 结果表明:随着 Se 含量的增加, 样品的密度和线性折射率都增大, 可见和红外截止波长都发生红移, 纯硫化物玻璃样品主要由 GeS₄ 四面体和 SbS₃ 三角锥组成, 随着 Se 逐渐代替 S, 硫-硒混合样品中逐渐出现了 GeS_{4-x}Se_x 结构单元以及链状和环状的 Se-Se 键.

关键词:硫系玻璃; 光学特性; 喇曼光谱; 透过光谱

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

doi: 10. 3788/gzxb20103907. 1153

0 引言

随着红外技术的发展, 新型红外材料的研制成为当前的研究重点之一^[1]. 硫系玻璃具有较大的质量和较弱的键强, 因此红外截止波长较氧化物玻璃长, 在中、远红外区域有着优良的透过性能, 可有效用于大气的第二(3~5 μm)和第三(8~12 μm)通信窗口. 实验证明, 硫化物玻璃的红外截止波长约为 11 μm, 而硒化物玻璃的红外透过极限波长在 15 μm 附近^[2]. 而且硫系玻璃形成能力强、化学稳定性高, 制备简单, 易于成形. 硫系玻璃在红外区的优良透过性能使其在军事、民用和医学领域有着广泛的应用, 如制作夜视仪、激光传输、热探测等系统的红外光学部件^[3].

三元 Ge-Sb-S 硫系玻璃已有充分的研究^[4-6]. 据报道, Ge-Sb-S 硫系玻璃具有较好的红外透过性能, 较高的三阶非线性系数以及较好的热稳定性等优良性能. 一些文献还报道了 Ge-Sb-Se 玻璃的物理和光学性质^[7-8]. 然而, 用 Se 部分地代替 S, 组成四元 Ge-Sb-S-Se 硫硒混合玻璃, 对玻璃结构和光学特性的影响却较少被提及或研究不充分. 由于硫化物玻璃在可见区域有较好的透过特性, 而硒化物玻璃在远

红外区域有较好的透过特性, 因此, 本研究在 Ge-Sb-S 玻璃的基础上引进 Se, 可以在保持纯硫化物和纯硒化物玻璃良好性能的基础上, 同时兼顾可见和红外两个区域的透过范围, 从而为其在光学器件上的应用奠定了基础. 本文主要研究 Se 的含量对玻璃光学特性的影响, 并利用喇曼光谱分析了玻璃的结构与其特性之间的关系.

1 实验方法

玻璃组成为 Ge₂₈Sb₆S_(66-x)Se_x ($x=0, 10, 20, 30$, 摩尔分数), 编号分别为 G₀、G₁、G₂ 和 G₃. 实验选用纯度为 5N 的 Ge、Sb、S、Se 单质, 将所有原料按照化学配比精确配置 20 g, 装入内表面预先清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, 当真空度为 10⁻³ Pa 以下时, 用氢氧焰对石英管进行封接. 将封接好的石英管放入摇摆炉中熔制, 根据不同的玻璃组分确定不同的熔制温度曲线, 首先, 将玻璃升温至 950 °C, 再降温至 800 °C 在水中淬冷, 然后放入比 T_g 小 10 °C 的退火炉中降至室温. 并将制备的玻璃切割并加工成尺寸为 Φ10 × 2 mm², 两大面抛光的样品用于特性的测量.

样品的密度采用 Archimedes 排水法测定; 折射率采用韩国 SAIRON 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪测量, 测量波长分别为 632.8 nm、1 310 nm 和 1 550 nm, 其测量准确度为 ±0.001; 吸收和透过光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量, 测量范围为 38~2 500 nm; 红外

* 国家自然科学基金(60878042)、国家重点基础研究发展计划前期预研基金(2006CB708607)、中国博士后基金(20080430204)、浙江省自然科学基金(Y407253)和宁波大学王宽诚幸福基金资助

† Tel: 0574-87600947

Email: nieqiuhanbu.edu.cn

收稿日期: 2009-09-07

修回日期: 2009-12-31

光谱采用 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪测量,测量范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; 喇曼光谱由 DELTANU 公司生产的 NIR-785 型激光喇曼光谱仪测试. 所用激光光源为 785 nm 激光辐射线, 激光功率控制在 70 mW 左右, 所测波数范围为 $50 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 1 cm^{-1} . 本文测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 喇曼光谱

图 1 为 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_6\text{S}_{(66-x)}\text{Se}_x$ ($x=0, 10, 20, 30$) 硫系玻璃样品的喇曼散射光谱图. 由于用于喇曼测量的玻璃样品在研磨时很难做到颗粒大小相同, 因此在分析喇曼光谱时仅分析其频移特性. 通常, 喇曼光谱由三个主要光谱区域构成: $50 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 的低频区、 $300 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的中频区以及 600 cm^{-1} 以上的高频区. 如图 1, 该组玻璃的喇曼光谱主要集中在 $100 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的中低频区.

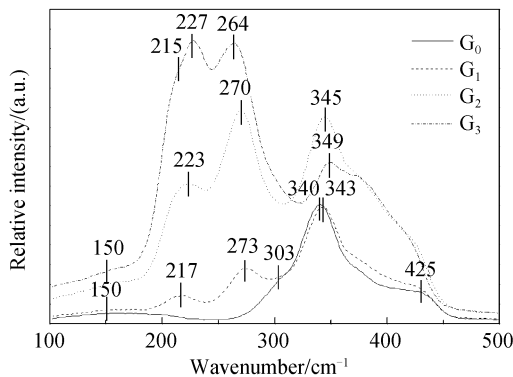


图 1 $G_0 \sim G_3$ 样品的喇曼光谱
Fig. 1 Raman spectra of $G_0 \sim G_3$

由图 1 的喇曼光谱可知, 纯硫化物玻璃样品 (G_0) 主要由 GeS_4 四面体和 SbS_3 三角锥组成^[5], 它们通过桥硫 (-S-S-) 相连. 150 cm^{-1} 的频带对应 $\text{GeS}_{4/2}$ 结构单元的振动, 它是由 Sb_2S_3 和 GeS_2 结构单元的喇曼峰叠加产生的. 303 cm^{-1} 附近的肩峰对应于 SbS_3 三角锥的振动模^[6]. 340 cm^{-1} 附近的振动峰主要由 GeS_4 四面体的对称伸缩振动引起^[5], 425 cm^{-1} 附近的肩峰主要由桥 S 连接的双四面体单元 $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ 的振动引起^[5].

硫-硒混合玻璃样品 ($G_1 \sim G_3$) 中, 由于 Se 的引入, 使得喇曼光谱出现 220 cm^{-1} 和 270 cm^{-1} 两个新的振动峰. 220 cm^{-1} 附近的振动峰由 GeS_2Se_2 和 GeSSe_3 单元的振动引起^[9]. 270 cm^{-1} 附近的振动峰说明链状 Se_n 的生成^[10], 同时, 随着 Se 含量的增加, 振动峰向低波数方向移动, 并且在 215 cm^{-1} 附近产生了一个肩峰, 说明生成了部分环状 Se-Se 单极键. 150 cm^{-1} 附近的微弱振动峰说明 $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$

结构单元中 Sb-Sb 键的存在^[11].

图 2 是根据喇曼光谱拟合出的结构曲线, 其中虚线是不同组分对应的喇曼光谱, 实线是将喇曼光谱进行拟合分解得到的各个组成结构单元特征峰. 在纯硫化物玻璃样品 (G_0) 中, 300 cm^{-1} 附近的肩峰对应于 $\text{SbS}_{3/2}$ 三角锥, 由于该组分中, Sb 的含量较少, 所以此肩峰不明显. 340 cm^{-1} 的特征峰是 GeS_4 分子单元. 375 cm^{-1} 对应于双共边 $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$ 四面体. 420 cm^{-1} 附近的肩峰是由通过桥硫连接的双四面体 $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ 结构单元的振动引起的.

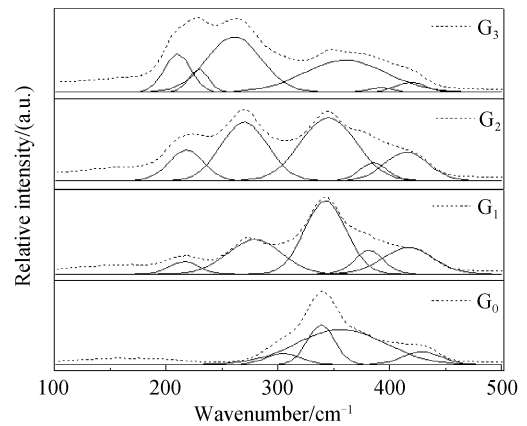


图 2 $G_0 \sim G_3$ 样品喇曼光谱的拟合
Fig. 2 Fitting of the Raman spectra of $G_0 \sim G_3$

在硫-硒混合玻璃样品 ($G_1 \sim G_3$) 中, 除了与纯硫化物玻璃有相同的特征峰以外, 还出现了新的特征峰, 215 cm^{-1} 附近肩峰对应于 GeSe_3S 混合单元的振动. 270 cm^{-1} 附近的特征峰对应于 Se 链, 当 Se 的含量较多时 (G_3 样品), 在 230 cm^{-1} 附近又出现了一个肩峰, 表明有环状 Se 的生成.

2.2 密度和折射率

表 1 列出了 $G_0 \sim G_3$ 系列玻璃样品的密度, 由测量数据可知, 随着 Se 含量的不断增加, 样品的密度从 2.82 g/cm^3 增加到 3.615 g/cm^3 .

表 1 $G_0 \sim G_3$ 样品的密度和折射率

Table 1 The density and refractive index of $G_0 \sim G_3$

No.	$x/$ (mol%)	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Refractive index/nm		
			632.8	1 310	1 550
G_0	0	2.820	2.224 9	2.136 6	2.134 9
G_1	10	3.196	2.277 9	2.182 3	2.178 6
G_2	20	3.385	2.346 5	2.238 3	2.229 7
G_3	30	3.615	2.418 2	2.293 1	2.283 7

玻璃的密度主要取决于形成玻璃的原子的质量, 也与玻璃的分子体积即组成玻璃结构单元的堆积紧密程度有关, 它们的关系式如式 (1)^[12]

$$d = M/V_M \quad (1)$$

式中, 玻璃的密度与玻璃的原子质量成正比, 与其分子体积成反比. 由于 Se 的原子质量 ($M_{\text{Se}} = 78.96$) 大于 S 的原子质量 ($M_{\text{S}} = 32.065$), 因此, Se 逐渐代替

S,使玻璃的密度增加.由该组玻璃的喇曼光谱可以看出,Se代替S,GeS(或Se)₂结构保持不变,化学键强度减弱,使玻璃的结构单元堆积的紧密程度下降,分子体积增大,密度减小,与测试结果不符,因此,原子质量的增大是使该玻璃体系密度升高的主要原因.

表1还列出了G₀~G₃系列玻璃样品分别在632.8 nm、1 310 nm、1 550 nm波长下的线性折射率,从表中可知,同一种组分的样品,其线性折射率随着波长的增加而减小,并且在同一波长下,随着Se含量的增加,样品的线性折射率有增加的趋势.

玻璃的折射率取决于分子体积和分子折射度,它们遵从^[13]

$$R_M = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \times V_M \quad (2)$$

式中,R_M是玻璃分子折射度,n是折射率,V_M表示分子体积.

分子折射度R_M与离子极化率χ成正比,即

$$R_M = (4\pi N_L) \times \chi \quad (3)$$

式中,N_L为配位数.离子的极化率越大,对R_M的贡献也越大,则玻璃的折射率n也越大.离子极化率包括体系中所有阳离子和阴离子的极化率之和.在该组体系中,由于阳离子未发生变化,因此玻璃的折射率变化主要取决于阴离子极化率的变化.由于Se的极化率要大于S,因此,Se逐渐代替S将导致离子极化程度的总和增加,玻璃的折射率增大.而分子体积与玻璃结构单元的堆积紧密程度有关,从喇曼光谱的分析可知,Se的引入,在保持GeS(或Se)₂结构不变的情况下,化学键强度减弱,使得玻璃网络中结构单元的堆积紧密程度下降.因此,玻璃的折射率也应随之减小,与测试结果不符,所以,离子极化率的改变才是影响该体系玻璃折射率的主要原因.

2.3 可见及红外透过光谱

G₀~G₃硫系玻璃样品的可见-近红外透过光谱如图3.由光学参量间的关系可知,玻璃样品透过率

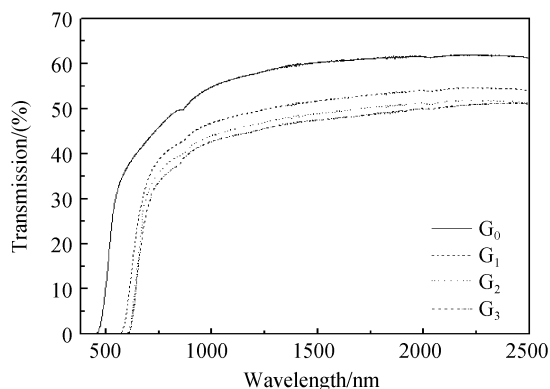


图3 G₀~G₃样品的可见-近红外透过光谱
Fig. 3 The VIS-NIR transmission spectra of G₀~G₃

的下降反映了玻璃折射率的增大^[14].从样品G₀到G₃,玻璃的折射率依次增大,但玻璃的透过率却有所下降.可见截止波长定义为当透过率下降到长波长透过率的50%时对应的波长.材料透光区域的可见截止波长是由电子跃迁引起的本征吸收所决定的,本征吸收可见截止波长可用式(4)简单估算^[15]

$$\lambda_{vis} = 1.24/E_g \quad (4)$$

式中,λ_{vis}为本征吸收波长,E_g为禁带宽度.该式表明,材料的可见截止波长由其禁带宽度决定.从图3和表2中可以看出,随着Se的引入以及含量的增加,玻璃的可见截止波长向长波长方向移动.这是由于属同族元素的S和Se,随着原子序数的增加,原子半径增大,即R_{Se}>R_S,原子核对外层电子的吸引力减弱,导致禁带宽度下降,故而玻璃的可见截止波长增大,产生红移.这和肉眼观察的样品的颜色逐渐加深,从黄褐色变为深红色现象相一致.

G₀~G₃硫系玻璃样品的红外透过光谱由图4.由图4和表2可以看出,随着Se含量的增加,玻璃的红外截止波长向长波长方向移动,并且G₃样品的λ_{IR}达到了11.73 μm.

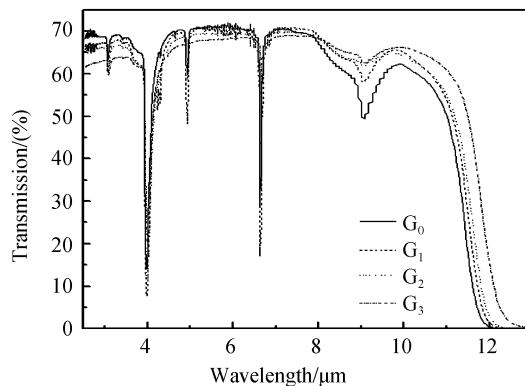


图4 G₀~G₃样品的红外透过光谱
Fig. 4 The IR transmission spectra of G₀~G₃

表2 G₀~G₃样品的可见和红外截止波长

Table 2 The visible and IR cut-off edges of G₀~G₃

No.	x/mol%	λ _{vis} /nm	λ _{IR} /μm
G ₀	0	545	11.24
G ₁	10	657	11.40
G ₂	20	669	11.49
G ₃	30	683	11.73

从图4可见,红外透过光谱中在不同波段对着不同的损耗,玻璃总的光损耗为本征损耗与非本征损耗之和.本征损耗与杂质无关,一般认为在红外区的吸收是属于分子光谱,吸收主要是由于红外光的频率与玻璃中分子振子或相当于分子大小的原子团的本征频率相近或相同引起共振所致.因此材料的红外多声子吸收边带位置与组分的最高振动频率

有关,多组分无机玻璃的最高振动频率取决于成键阴阳离子的折合质量 μ 和力常量 f ,其关系为^[16]

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (5)$$

式中 ν 为物质本征振动频率, f 为力常量, c 为光速, μ 为分子团折合质量,对于双原子分子来说,其表达式为

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} \quad (6)$$

式中 M_a, M_b 分别为阴阳离子质量. 力常量 f 表示化学键对于变更其长度的阻力,根据经验公式

$$f \propto (X_a X_b / r^2) \quad (7)$$

式中, X_a, X_b 分别表示成键的阴阳离子的电负性, r 为键长. 再将式(6)和(7)带入式(5),可得

$$\nu \propto \left(\frac{X_a X_b / r^2}{M_a M_b / (M_a + M_b)} \right) \quad (8)$$

由式(8)可以看出,物质的本征振动频率主要取决于组成该物质的阴阳离子的质量、电负性以及键长. 表3列出了玻璃中主要离子的质量、鲍林电负性和键长. 根据式(8)和表3给出的参量,可以计算出: $\nu(\text{Ge-S}) > \nu(\text{Ge-Se}), \nu(\text{S-S}) > \nu(\text{Se-Se})$, 可见, Se 逐渐代替 S, Ge-S 和 S-S 键逐渐减少, Ge-Se 和 Se-Se 键逐渐增多,因此玻璃的本征振动频率 ν 呈现出降低的趋势,玻璃的红外截止波长则向长波长方向移动.

表3 玻璃中主要离子的质量、鲍林电负性和键长

Table 3 The atomic weights, Ions Pauling electronegativity X and bond lengths of glass

Ions	M/(g · mol ⁻¹)	X	Bonds	$\gamma/\text{\AA}$
Ge	72.64	2.01	Ge-S	2.22
Sb	121.76	2.05	Ge-Se	2.37
S	32.065	2.58	S-S	2.06
Se	78.96	2.55	Se-Se	2.37

由于硫系玻璃是透光性对杂质特别敏感的材料,因此关于非本征损耗的研究就显得尤为重要. 非本征损耗主要指进入玻璃网络或溶解于玻璃中的杂质在红外透过区的不同波段发生程度不同的吸收. 硫系玻璃的红外透过性能对杂质,尤其对氧、碳和氢的存在非常敏感. 这些杂质或者彼此结合,或者与玻璃中的元素化合,由此而生成的化合物在硫系玻璃的红外透过区内产生一系列程度不同的吸收. 概言之,在 1~3 μm 段,有氢与氧键合产生的吸收,在 3~5 μm 段,有键入玻璃晶格的氢和与碳键合的氧引起的吸收,而出现在 5~12 μm 段的杂质吸收则主要归因于碳和各种氧化物. 表4根据图4的红外透过光谱分别列举了该硫系玻璃中由不同杂质引起的吸收带的归属.

表4 玻璃中吸收带的归属

Table 4 The assignment of absorption of glass

Wavenumber/ cm ⁻¹	Wavelength/ μm	Impurity	Reference
1 100	9.09	Si-O	[17]
1 500	6.66	-OH	[18]
2 031	4.92	Ge-H	[19]
2 507	3.98	S-H Se-H	[18]
3 248	3.07	H ₂ O(Free water, adsorption water)	[20]

消除杂质是硫系玻璃制备工艺的关键和难点. 当玻璃的光学质量要求较高的时候,通常要对原料进行多次蒸馏提纯并采用金属 Al、Mg 等进行除氧,以便消除玻璃中的各种杂质吸收,使玻璃的红外光谱透过性能得到改善.

3 结论

通过在 Ge-Sb-S 玻璃中引入 Se,分析了 Se 的引入对玻璃的密度、折射率以及可见、红外截止波长的影响,并利用喇曼光谱分析了样品的结构与其光学性质之间的关系. 结果表明,纯硫化物玻璃样品主要由 GeS₄ 四面体和 SbS₃ 三角锥组成,随着 Se 逐渐代替 S,使玻璃出现了 GeS_{4-x}Se_x 结构单元以及链状和环状的 Se-Se 键. 随着 Se 含量的增加,玻璃的密度和折射率都增大,玻璃的红外截止波长红移,可见 Se 的引入,可以使玻璃在折射率、红外透过等方面都表现出较为优良的性能,因此,本文所研究的 Ge₂₈Sb₆S_(66-x)Se_x 玻璃系统对其在红外窗口的应用有一定的参考价值.

参考文献

- [1] ZHAO Dong-hui, NIE Jia-xiang, CHEN Guo-rong, *et al.* The IR transmitting properties of new novel chalcogenide glasses [C]. Beijing: The Chinese Ceramic Society, 2003: 176. 赵东辉, 聂佳相, 陈国荣, 等. 新型硫系玻璃的红外光学透过性能研究[C]. 北京: 中国硅酸盐学会 2003 年学术年会论文摘要集, 2003: 176.
- [2] XUE Jian-qiang, XU Man, GONG Yue-qiu, *et al.* Preparation, characteristic and application of chalcogenide glasses[J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2003, 16(4): 28-31. 薛建强, 徐曼, 龚跃球, 等. 硫系玻璃的制备、特性及应用[J]. 光电子技术与信息, 2003, 16(4): 28-31.
- [3] ZAKERY A, ELLIOTT S R. Optical properties and application of chalcogenide glasses: a review[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330(1-3): 1-12.
- [4] EI-SAYED M F. Optical properties of amorphous Ge_{30-x}Sb_xS₇₀ films[J]. *Optics & Laser Technology*, 2006, 38(1): 14-18.
- [5] PETIT L, CARLIE N, ADAMIETZ F, *et al.* Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97(1): 64-70.
- [6] CHU Sai-sai, LI Feng-ming, TAO Hai-zheng, *et al.* SbS₃ enhanced ultra fast third-order optical nonlinearities of Ge-S chalcogenide glasses at 820 nm[J]. *Optical Materials*, 2008, 31(2): 193-195.

- [7] JIAN Zeng-yun, ZHENG Chao, CHANG Fang-e, *et al.* Effect of composition on characteristic temperature and properties of Ge_xSe_{90-x}Sb₁₀ glasses [J]. *Journal of Xi'an Technological University*, 2009, **29**(1): 52-55.
 坚增运,郑超,常芳娥,等.成分对 Ge_xSe_{90-x}Sb₁₀玻璃特征温度及性能的影响[J].西安工业大学学报,2009,**29**(1):52-55.
- [8] SHEN Xiang, NIE Qiu-hua, XU Tie-feng, *et al.* Investigation of nonlinear absorption coefficient in Ge₂₀Sb₅Se₇₅ glass [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, **29**(Z1): 185-187.
 沈祥,聂秋华,徐铁峰,等. Ge₂₀Sb₅Se₇₅玻璃的三阶非线性吸收系数研究[J].武汉理工大学学报,2007,**29**(Z1):185-187.
- [9] PETIT L, CARLIE N, VILLENEUVE R, *et al.* Effect of the substitution of S for Se on the structure and non-linear optical properties of the glasses in the system Ge_{0.18}Ga_{0.05}Sb_{0.07}S_{0.70-x}Se_x [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(50-51): 5413-5420.
- [10] NEMEC P, FRUMAROVA B, FRUMAR M. Structure and properties of the pure and Pr³⁺-doped Ge₂₅Ga₅Se₇₀ and Ge₃₀Ga₅Se₆₅ glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **270**(1-3): 137-146.
- [11] FRUMAROVA B, NEMEC P, FRUMAR M, *et al.* Synthesis and optical properties of the Ge - Sb - S; PrCl₃ glass system [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, **256-257**(2): 266-270.
- [12] 干福熹.光学玻璃[M].北京:科学出版社,1982.
- [13] DIMITROV V, KOMATSU T, SATO R, *et al.* Effect of interionic interaction on the electronic polarizability, optical basicity and binding energy of simple oxides [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1999, **107**(11): 1012-1018.
- [14] FU Zhu-xi, LIU Bi-xia, HE Yi-ping, *et al.* Optical constants of ZnO thin films [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, **25**(2): 59-62.
 傅竹西,林碧霞,何一平,等. ZnO 薄膜光学常量测量[J].发光学报,2004,**25**(2):59-62.
- [15] ZHAO Dong-hui, NIE Jia-xiang, CHEN Guo-rong, *et al.* Optical properties of chalcogenide glasses [C]. Beijing: The Chinese Ceramic Society, 2003: 185-189.
 赵东辉,聂佳相,陈国荣,等. 硫系玻璃的光学性能研究[C].北京:中国硅酸盐学会 2003 年学术年会玻璃论文集,2003: 185-189.
- [16] IVANOVA G Z, VASSILEV V S, VASSILEVA G K. New IR-transmitting chalcogenide glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, **162**(1-2): 123-127.
- [17] 杨南如,岳文海.无机非金属材料图谱手册[M].武汉:武汉理工大学出版社,2000:277-365.
- [18] 陈培榕,邓勃.现代仪器分析实验与技术[M].北京:清华大学出版社,1999:103-119.
- [19] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **213-214**(12): 63-67.
- [20] 杨南如.无机非金属材料测试方法[M].武汉:武汉理工大学出版社,2001:223-252.

Optical Properties and Structure of Ge₂₈Sb₆S_(66-x)Se_x Glasses

CAO Ying^{1,2}, NIE Qiu-hua², XU Tie-feng², DAI Shi-xun^{2,3}, SHEN Xiang², WANG Xun-si²

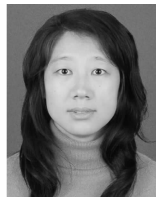
(1 School of Information Science and Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo, Zhejiang 315100, China)

(2 School of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

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

Abstract: A series of chalcogenide glasses with the composition of Ge₂₈Sb₆S_(66-x)Se_x ($x=0, 10, 20, 30$, molar fraction) are prepared by the melt-quenching technique. The densities, refractive indexes, VIS-NIR transmission spectra, IR transmission spectra and Raman spectra of the samples are measured respectively. The impact of the presence of Se on the physical and optical properties of Ge-Sb-S glass system are analyzed. The Raman spectra are used to discuss the relationship between structures and properties. Results show that with increasing Se content, the densities and refractive indexes of the samples increase, and the visible and IR cut-off edges shift towards longer wavelengths. The basic structural units of the pure sulfide glass are GeS₄ tetrahedra and SbS₃ pyramids. With the substitution of S by Se, the sulfur-selenide-containing samples present GeS_{4-x}Se_x units and Se-Se homopolar bonds both in rings and in chains.

Key words: Chalcogenide glass; Optical properties; Raman spectra; Transmission spectra



CAO Ying was born in 1980. Now, she is pursuing her M. S. degree and her current research interests focus on optical properties and structure in materials and the novel chalcogenide glasses.



NIE Qiu-hua is a professor and Doctoral Supervisor. His main research interests focus on the optical properties of chalcogenide glasses and fibers.