

doi: 10.3788/gzxb20124106.0718

# 新型 $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-AgI}$ 玻璃性能研究

王永辉, 陈芬, 王国祥, 沈祥, 周亚训, 李军, 戴世勋

(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘 要:** 采用传统熔融-淬冷法制备了一系列新型  $(100-x)(4\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3) - x\text{AgI}$  ( $x=20, 30, 40 \text{ mol}\%$ ) 硫系玻璃样品. 利用 X 射线衍射分析、差热分析、可见-近红外吸收光谱、红外透过光谱、喇曼分析等技术手段研究了该玻璃系统的组成、结构、热稳定性和光学特性等. 利用 Tauc 方程计算出了样品的间接带隙; 测试了部分样品在不同升温速率下的差示扫描量热曲线, 并采用 Kissinger 法计算了玻璃样品的析晶活化能. X 射线衍射数据表明, 该玻璃体系在较宽的组分范围内有良好的非晶特性, 成玻范围较宽; 差热分析和析晶动力学研究表明, 玻璃样品  $70(4\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3)\text{-}30\text{AgI}$  具有较好的热稳定性 ( $\Delta T=114^\circ\text{C}$ ) 和较高的活化能 ( $E_a=320.4 \text{ kJ/mol}$ ). 随着 AgI 含量的增加, 玻璃的短波吸收限蓝移, 并且光学带隙有增大的趋势. 此外, 红外透过光谱分析表明该玻璃体系具有良好的红外透过性能, 其红外截止波长不会随着 AgI 含量的增加而发生明显变化, 皆为  $16\mu\text{m}$  左右.

**关键词:** 硫系玻璃; 热稳定性; 光学带隙; 红外透过谱

**中图分类号:** TQ171.73+4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2012)06-0718-5

## 0 引言

Ge-In-Se 硫系玻璃具有较高的折射率, 较宽的红外透过范围, 较低的声子能量和良好的化学稳定性等特点<sup>[1]</sup>, 在热成像、超快全光开关和红外探测器等方面有着广泛的应用, 因而成为了近年来研究的热点. 然而在可见光区域, Ge-In-Se 硫系玻璃具有不透光, 热稳定性较差等缺点. 早期的研究表明<sup>[2]</sup>, 在 Ge-In-Se 硫系玻璃中加入碱金属卤化物 CsI, 其短波截止边发生蓝移, 可扩宽其在可见波段的应用. 此外 Xu 等人<sup>[3]</sup> 也研究了两种不同配比的  $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{CsI}$  玻璃, 结果表明该玻璃系统具有较宽的玻璃形成区, 在红外和大气通信窗口 ( $8\sim 14\mu\text{m}$ ) 波段有优异的透过性能, 这就使得此类硫卤玻璃成为红外光学材料的候选者之一. 文献<sup>[4-5]</sup> 先后在  $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$  玻璃中尝试了引入 KBr 和 KI, 获得了系列热稳定性好的硫卤玻璃, 且碱金属卤化物的引入也扩大了玻璃的光学带隙. 但是碱金属卤化物易吸潮, 从而对玻璃的红外透过性能造成影响.

考虑到重金属卤化物较好的化学稳定性, 及国内外对含 AgI 的 Ge-In-Se 硫系玻璃鲜有相关报道, 本文以重金属 AgI 作为改良剂, 通过掺入不同摩尔

百分比的 AgI, 制备了系列  $(100-x)(4\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3) - x\text{AgI}$  ( $x=20, 30, 40 \text{ mol}\%$ ) 玻璃样品, 系统地探索了重金属卤化物 AgI 对玻璃的物理、热学及光学特性的影响, 通过 X 射线衍射分析 (X-Ray Diffraction, XRD)、差热分析 (Differential Thermal Analysis, DTA)、喇曼光谱、可见/近红外吸收光谱、红外透过光谱等技术来研究 AgI 的引入对玻璃的成玻能力、转变温度、结晶温度、析晶活化能、光学带隙以及红外透过性能等的影响.

## 1 实验

### 1.1 玻璃样品制备

实验采用传统的熔融-淬冷法制备了组分为  $(100-x)(4\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3) - x\text{AgI}$  ( $x=20, 30, 40 \text{ mol}\%$ ) 的玻璃样品. 选用纯度为 5N 的 Ge、In、Se 和光谱纯的 AgI 为原料, 封装用的石英玻璃管首先用去离子水冲洗, 用王水浸泡 4h, 然后再用去离子水清洗, 并在  $200^\circ\text{C}$  的烘干箱中干燥 5 h. 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 10g, 将高纯度原料置于预处理过的石英管内, 采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对试管抽真空至  $10^{-3} \text{ Pa}$ , 然后用氧炔焰对石英管进行熔封并放入特

**基金项目:** 国家自然科学基金 (No. 60978058, No. 61008041, No. 61178063)、浙江省自然科学基金 (No. Y1090996)、瞬态光学与光子技术国家重点实验室开放课题 (No. SKLST201010) 和浙江省教育厅 (No. Y200907452, No. Y200803996) 资助

**第一作者:** 王永辉 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃薄膜及应用、光通信技术. Email: wangyonghui.886@163.com

**导师 (通讯作者):** 陈芬 (1973-), 女, 副教授, 主要研究方向为激光玻璃、特种光纤和光通信技术等方面研究. Email: chenfen@nbu.edu.cn

**收稿日期:** 2012-01-09; **修回日期:** 2012-02-17

制摇摆炉中,按照一定的熔制曲线升温,并在 400℃ 左右开始慢摇,600℃ 开始快摇,在 950℃ 保温 12 h 以确保熔融物的均匀性,再经过 2 h 降温到 750℃ 保温后迅速放入冷水中进行淬冷,然后快速移至预先设定为 200℃ 的退火炉中退火,经过 4 h 保温后再经 10 h 降到 100℃,然后直接经过 6 h 降至室温.最后将所制玻璃样品通过切割、双面抛光后进行性能测试.

## 1.2 样品性能测试

采用排水失重法测量其密度;用 Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪测试玻璃的 X 射线衍射特性;用型号为 CRY-2 的差热仪测试玻璃转变温度和晶化温度,测定温度范围为 100℃~500℃,升温速度分别为 5℃/min、10℃/min 和 15℃/min,样品质量为 10 mg;采用 PerKin-Elmer-Lamba 950UV/VIS/NIR 型分光光度仪测试玻璃的可见和近红外吸收光谱,测试范围为 300~2 500 nm;红外透过光谱测试采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR),测试范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>.用 Renishaw inVia 型显微共聚焦喇曼光谱仪观察玻璃在 100~400 cm<sup>-1</sup> 段声子带分布情况.

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的成玻性能

图 1 为 AgI 含量不同的玻璃样品的 XRD 粉末衍射分析图.从图中可以明显地看出,随着 AgI 含量的增多,XRD 图样中并没有出现任何尖锐的析晶峰,而是表现为非晶态物质典型的宽带图案,表明该玻璃体系有着良好的成玻性,并且成玻范围也较宽<sup>[6]</sup>.

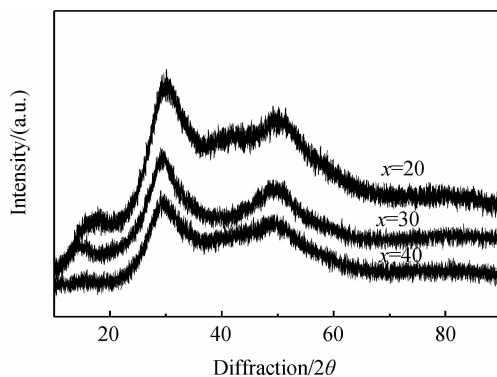


图 1 玻璃样品的 XRD 粉末衍射图

Fig.1 XRD pattern of the powdered glass samples

### 2.2 样品的物理性质

表 1 列出了玻璃的密度和平均摩尔体积,可以看出随着 AgI 含量的增加,玻璃的密度( $\rho$ )从 5.505 g·cm<sup>-3</sup>减小到 4.801 g·cm<sup>-3</sup>,这是因为玻璃的密度由其组分的相对原子质量决定.由于 AgI 的引入,GeSe<sub>2</sub> 和 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 减少,虽然 AgI 的相对分

子质量(235 g/mol)与 GeSe<sub>2</sub> (231 g/mol)接近,但比 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (467 g/mol)小很多,因此随着 AgI 含量的增加,玻璃的密度显著减小.这是因为 AgI 起到了网络调节剂的作用,降低了玻璃的堆积密度,使玻璃的网络结构变得疏松,原子填充效率变低,从而导致了平均摩尔体积的增加<sup>[7-8]</sup>.表 1 中玻璃的摩尔体积是由式(1)计算得到的<sup>[9]</sup>.

表 1 样品的物理参量

Table 1 Physical parameters of the samples

Samples/ (mol%)	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	$V_m$ / (m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	Thick/(mm)
$x=20$	5.505	48.97	2.2
$x=30$	4.952	53.56	2.0
$x=40$	4.801	54.35	1.8

$$V_m = \sum_i M_i / \rho \quad (1)$$

式中  $M_i$  是对应玻璃组分的摩尔质量( $M_i = A_i B_i$ ,  $A_i$  摩尔分数,  $B_i$  对应组分的分子量,  $\rho$  对应玻璃组分的密度).

### 2.3 可见-近红外吸收光谱和光学带隙分析

样品的吸收光谱和透过光谱如图 2.随着 AgI 含量的增加,玻璃的红外截止波长基本保持不变,短波吸收限蓝移.这是由于 I<sup>-</sup> 的极化率(7.1×10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>)<sup>[10]</sup>比 Se<sup>2-</sup> 的极化率(10.5×10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>)低的缘故<sup>[10]</sup>,I<sup>-</sup> 的低极化率导致了光学带隙的增加,从而使短波吸收限发生蓝移.

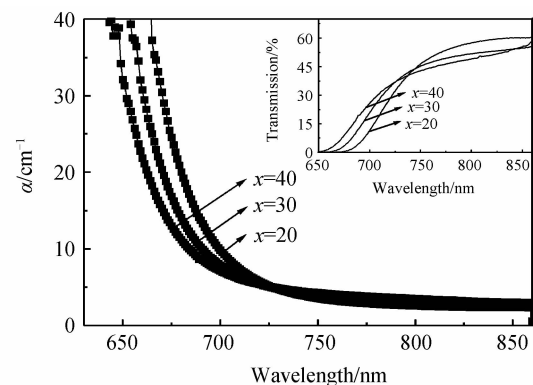


图 2 玻璃样品的可见-近红外吸收光谱(插图是可见近红外透过光谱)

Fig.2 Absorbion spectra of glass samples(insert figure is Vis-IR transmission spectra corresponding)

根据 Tauc 和 Mentsh 给出的吸收系数  $\alpha(\nu)$  作为光子能量  $h\nu$  的函数关系式为<sup>[11]</sup>

$$\alpha(\nu) \cdot h\nu = B(h\nu - E_{opt})^m \quad (2)$$

式中  $h$  是 Plank 常量, $\nu$  是入射角频率, $E_{opt}$  是光学带隙, $\alpha = 2.303A/d$  ( $A$  为光密度,  $d$  为样品厚度如表 1),  $m$  是由电子跃迁是否被允许和截止决定的系数,  $B$  是从  $(\alpha(\nu) h\nu)^{1/m}$  对  $h\nu$  的效率得出的一个常量.对于无定形材料,  $m=2$  和  $m=1/2$  分别对应允许直接带隙和间接允许带隙.

图 3 为所制备玻璃样品的间接跃迁带隙,通过延长曲线的线性部分到 X 轴( $h\nu$ )的焦点直接得到  $E_{opt}$  的值. 从图中可以看出,随着 AgI 含量的增加,间接带隙值从 1.684 eV 逐渐增加到 1.739 eV. 这是由于  $I^-$  具有亲电子特性及 I 和 Ag 原子之间较大的电负性决定的<sup>[12]</sup>,  $I^-$  和  $Ag^+$  的增多会导致空穴带的上边带直接漂移到低能带,所以能量带隙会随着 AgI 含量的增加而增大.

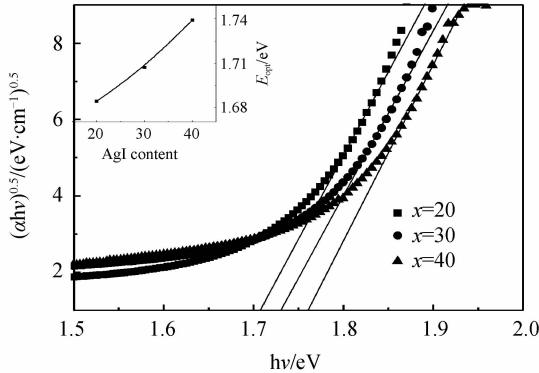


图 3 玻璃样品  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  和  $h\nu$  的关系(插图为间接带隙  $E_{opt}$  与 AgI 含量的关系)

Fig. 3 Relationship between  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  and  $h\nu$  for glass samples (insert figure is the relationship between indirect optical gap:  $E_{opt}$  and AgI contents)

## 2.4 热稳定性和析晶动力学分析

表 2 列出了玻璃样品在升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  条件下测得的玻璃转变温度 ( $T_g$ )、析晶温度 ( $T_x$ ) 以及  $\Delta T (=T_x - T_g)$  的数值. Hraby<sup>[13]</sup> 指出玻璃的稳定性是由  $\Delta T$  决定的,  $\Delta T$  越大,玻璃的热稳定性越好<sup>[14-15]</sup>. 一般而言,  $\Delta T > 100^\circ\text{C}$  时,玻璃的稳定性较好,从该表中可以看出,该系列玻璃的热稳定性都较好,与  $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$ <sup>[5]</sup> 相比,卤化物 AgI 的引入,提高了玻璃的热稳定性. 其中当  $x=30 \text{ mol}\%$  时,  $\Delta T$  最大,说明该玻璃的热稳定性最好,抗析晶能力最强. 随着 AgI 含量的增加,玻璃的转变温度  $T_g$  逐渐减小,这是由于玻璃网络结构变得疏松,  $[\text{InSe}_3\text{I}]$  结构单元增多的缘故. 这一点可以由喇曼光谱得到证实(详见图 6).

表 2 玻璃样品的热学参量

Table 2 Thermal parameters of the glass

Samples/ (mol%)	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$E_a/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$x=0$ <sup>[5]</sup>	304	395	437	91	/
$x=20$	325	428	475	103	290.1
$x=30$	317	431	465	114	320.4
$x=40$	312	405	45	93	204.1

利用差热分析法研究玻璃的晶化行为是目前通用的一种方法,当玻璃向晶态转化时,需要具有一定的活化能  $E_a$  以克服结构单元重排时的势垒,势垒越

高,需要的活化能越大. 因此,  $E_a$  在一定程度上反应了玻璃析晶的难易程度和热稳定性的好坏. 这对玻璃的研究和应用具有重要的意义. Kissinger<sup>[16]</sup> 基于 JMA 方程推导出了恒定加热速率为  $\alpha$  值的非等温过程,为 DTA 或 DSC 法研究玻璃的析晶动力学奠定了基础,其表示式为

$$\ln(\alpha/T_p^2) = C - E_a/RT_p \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为差热分析的升温速率 ( $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $R$  为气体常量 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $E_a$  为析晶活化能 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T_p$  为析晶放热峰温度 ( $\text{K}$ ),  $C$  为常量,以  $\ln(T_p^2/\alpha)$  为纵坐标,  $1/T_p$  为横坐标,所得直线的斜率为  $E_a/R$ ,就可以获得析晶活化能  $E_a$ .

图 4 为玻璃样品 ( $x=20 \text{ mol}\%$ ) 在  $a=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率下的 DSC 测试曲线图. 从图中可以看出,玻璃样品有明显的析晶峰,随着升温速率的提高,样品的析晶放热峰向高温方向移动,这是因为当升温速率较慢时,玻璃向晶相转变的时间充分,析晶放热峰温度  $T_p$  较低,瞬时热量变化较小,析晶转变峰较平坦;当升温速率较快时,析晶放热峰  $T_p$  温度提高,瞬时热量变化较大,析晶放热峰尖锐.

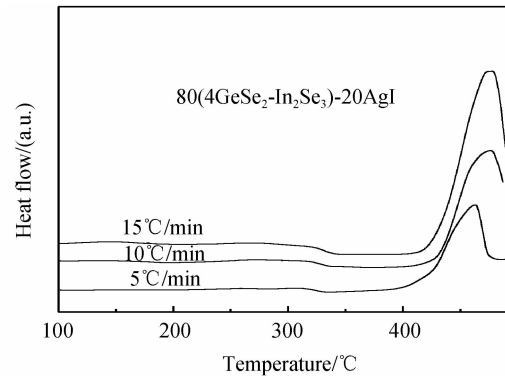


图 4 玻璃样品 ( $x=20 \text{ mol}\%$ ) 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC plots of glass sample ( $x=20 \text{ mol}\%$ ) at different heating rates

图 5 为 Kissinger 法利用 DSC 测定的数据作

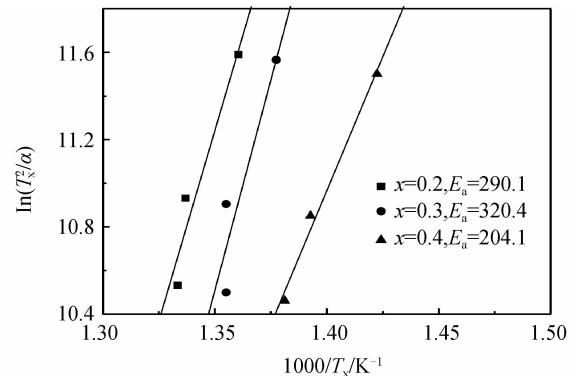


图 5  $\ln(\alpha/T_p^2) \sim 10^3/T_p$  关系变化

Fig. 5 Plot of  $\ln(\alpha/T_p^2)$  as a function of  $10^3/T_p$  for the glass samples

$\ln(\alpha/T_p^2) \sim 10^3/T_p$  的关系曲线,采用最小二乘法获得直线的斜率,并根据式(3)求出了玻璃样品的析晶活化能  $E_a$ ,其值详见表 2。

从表 2 中可以看出,玻璃的析晶活化能  $E_a$  值在 204~320 KJ/mol,可以得出玻璃的热稳定性较好,抗析晶能力强,适合拉制光纤,制作光器件。

### 2.5 玻璃样品的喇曼分析

为充分说明  $T_g$  随着 AgI 含量的增加而减小的原因,测量了玻璃样品的喇曼光谱曲线,如图 6。可以看出,玻璃样品的最强振动峰出现在 200  $\text{cm}^{-1}$  附近,据相关报道<sup>[3]</sup>,此峰归属于 Ge-Se 键在  $[\text{GeSe}_4]$  四面体的高频振动模式,这表明玻璃的网络主体是由  $[\text{GeSe}_4]$  团组成。在 150  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰是由玻璃中  $[\text{InSe}_4]$  基团的对称伸缩振动模式引入的。随着 AgI 含量的增加,  $[\text{GeSe}_4]$  和  $[\text{InSe}_4]$  结构单元都在减少。这是由于随着 AgI 的增多,卤素原子增加,通过取代  $[\text{InSe}_4]$  中的 Se 原子,形成了  $[\text{InSe}_3\text{I}]$  四面体,该四面体的增多,导致了玻璃网络结构变的疏松,从而降低了玻璃转变温度。通过以上的分析,我们可推断出该玻璃样品的网络主体结构是由  $[\text{GeSe}_4]$ 、 $[\text{InSe}_4]$  和  $[\text{InSe}_3\text{I}]$  四面体组成的。

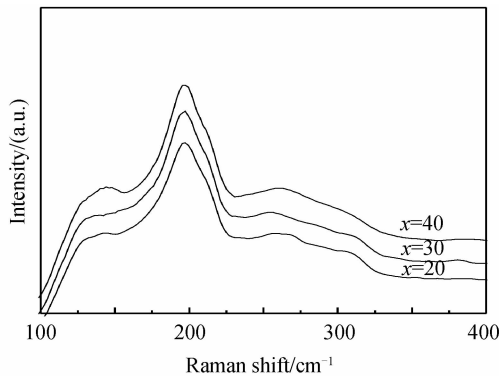


图 6 GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-AgI 玻璃的喇曼光谱  
Fig. 6 Raman spectra of the GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-AgI glass

### 2.6 红外透过光谱分析

图 7 为  $(100-x)(4\text{GeSe}_2-\text{In}_2\text{Se}_3)-x\text{AgI}$  ( $x=20, 30, 40 \text{ mol}\%$ ) 玻璃样品的红外透过光谱,从图中可以明显地看出,随着 AgI 含量的增加,玻璃样品均保持着良好的红外透过性能,玻璃的红外截止边没有明显的变化,大约在 16  $\mu\text{m}$  左右,这是由 Ge-Se 键的多声子吸收和 In-Se 键的振动引起的。

该玻璃体系在红外透射光谱上存在几个明显的杂质吸收峰,在 3 540  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 -OH 的振动产生的,2 203  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Se-H 振动所引起,1 603  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 H<sub>2</sub>O 的振动引起的吸收峰,989  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Ge-O 振动所引起,765  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Se-O 振动所引起。实验中,石英玻璃管中残留的水分和氧气是导致该峰存在的

主要原因之一。此外,原料杂质或是卤化物 AgI 易吸水潮解等特点都会导致玻璃中含有较多的杂质吸收带,从而影响了实际透过率,从图 7 中还可以看出,随着 AgI 含量的增多,杂质吸收峰有明显增大的趋势。因此急需采用有效措施消除杂质对红外透过的影响。近年来,戴世勋<sup>[17]</sup>和 Lucas<sup>[18]</sup> 等人在装有原料的石英玻璃管中加入适量镁条,并对其进行蒸馏提纯,可去除空气和水对原料的污染,清除杂质 O 和 H 原子,因此可消除杂质所引起的杂质吸收峰。

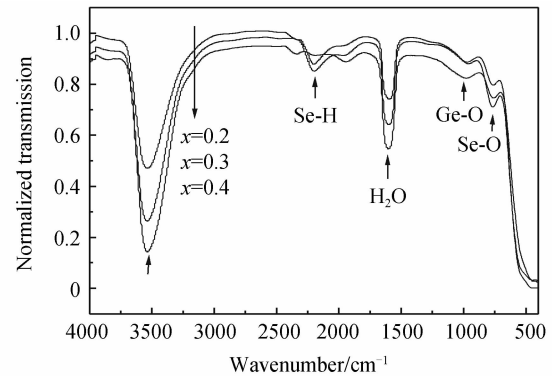


图 7 玻璃样品的红外透过光谱  
Fig. 7 Infrared transmission spectrum of the sample glasses

## 3 结论

本文制备并分析了系列  $(100-x)(4\text{GeSe}_2-\text{In}_2\text{Se}_3)-x\text{AgI}$  ( $x=20, 30, 40 \text{ mol}\%$ ) 玻璃样品,研究表明 AgI 的引入提高了玻璃的成玻性能,XRD 分析证实该玻璃体系具有良好的非晶态性质,其中 DSC 分析表明玻璃组分为  $70(4\text{GeSe}_2-\text{In}_2\text{Se}_3)-30\text{AgI}$  的玻璃具有较好的热稳定性 ( $\Delta T = 1140^\circ\text{C}$ ) 和较高的析晶活化 ( $E_a = 320.4 \text{ kJ/mol}$ ),随着 AgI 含量的增加,玻璃的短波吸收截止带发生了蓝移,光学带隙也随之增加,红外透过谱表明,该玻璃系统具有较宽的红外透过范围,玻璃的长波截止波长没有明显变化,约为 16  $\mu\text{m}$ 。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,促进了红外光学器件的发展,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] BOUDEBS G, CHERUKULAPPURATH S, LEBLOND H, *et al.* Experimental and theoretical study of higher-order nonlinearities in chalcogenide glasses [J]. *Optical Communications*, 2003, **219**(1-6): 427-433.
- [2] XU Y S, ZHANG Q M, WANG W, *et al.* Large optical Kerr effect in bulk GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CsI chalcogenide glasses [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, **462**(1-3): 69-71.
- [3] XU Y S, YANG G, WANG W, *et al.* Formation and properties of the novel GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CsI chalcogenide glasses [J]. *The American Ceramic Society*, 2008, **91**(3): 902-905.
- [4] WANG G X, NIE Q H, WANG X S, *et al.* Research on the

- novel GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-KBr chalcogenide optical glasses [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(9):1141-1144.
- [5] WANG G X, NIE Q H, WANG X S, *et al.* Research on the novel GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-KI chalcogenide glasses [J]. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, **75**(3): 1125-1129.
- [6] BAI Kun, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, *et al.* Optical properties of Ge-Te-AgI far infrared chalcogenide glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 218-221.  
白坤, 聂秋华, 王训四, 等. 远红外 Ge-Te-AgI 硫卤玻璃光学性能[J]. 光子学报, 2011, **40**(2): 218-221.
- [7] WANG Guo-xiang, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, *et al.* Investigation of GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-KI chalcogenide glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(3): 461-463.  
王国祥, 聂秋华, 王训四, 等. 新型 GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-KI 玻璃性能的研究[J]. 光子学报, 2010, **39**(3): 461-463.
- [8] HE Yu-ju, NIE Qiu-hua, SUN Jie, *et al.* Novel Ge-Te-I Far-Infrared-Transmitting chalcogenide glasses system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(9): 1308-1311.  
何钰矩, 聂秋华, 孙杰, 等. 新型红外 Ge-Te-I 硫系玻璃性能研究[J]. 光子学报, 2011, **40**(9): 1308-1311.
- [9] EL-DIASTY F, ABDEL-WAHAB F A, ABDEL-BAKI. Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr<sup>3+</sup> ions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(9): 093511-093511-7.
- [10] LIIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 87th ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2007: 1323-1335.
- [11] ABELES F. Optical properties of solids[M]. North Holland, 1969: 1120-1122.
- [12] ROZE M, CALVEZ L, LEDEMI Y, *et al.* Optical and thermo-mechanical properties of new Ge-Ga-Se-AgI glasses [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008, **10**(1): 141-144.
- [13] HRUBY A. Glass-forming region in the cadmium arsenic ternary system [J]. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1972, **22**(1): 89-92.
- [14] WANG J S, VOGEL E M, SNITZER E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices[J]. *Optical Materials*, 1994, **3**(3): 187-203.
- [15] GAO Guo-jun, WANG Guo-nian, HU Li-li. Effect of SiO<sub>2</sub> on thermal stability, optical properties and structural characteristic of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(zl): 49-52.  
高国军, 汪国年, 胡丽丽. SiO<sub>2</sub> 对 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃体系光学、热学及结构的影响[J]. 光子学报, 2008, **37**(zl): 49-52.
- [16] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, **29**(11): 1702-1706.
- [17] DAI Shi-xun, PENG Bo, SHEN Xiang, *et al.* Elimination of impurities in Ge-Se-Sb glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(Sup. 1): 1-4.  
戴世勋, 彭波, 沈祥, 等. Ge-Se-Sb 硫系玻璃中杂质消除研究[J]. 光子学报, 2008, **37**(Sup. 1): 1-4.
- [18] CALVEZ L, MA H L, LUCAZ J, *et al.* Selenium-based glasses and glass ceramics transmitting light from the visible to the Far-IR [J]. *Advanced Materials*, 2007, **19**(1): 129-132.

## Investigation of GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-AgI Chalcogenide Glasses

WANG Yong-hui, CHEN Fen, WANG Guo-xiang, SHEN Xiang, ZHOU Ya-xun, LI Jun, DAI Shi-xun  
(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract:** (100-x)(4GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-xAgI (x=20, 30, 40 mol%) chalcogenide glasses were prepared by traditional melt-quenching method. In this paper, the X-ray diffraction(XRD), differential thermal analysis (DTA), visible/near-infrared absorption spectroscopy, infrared transmission spectra, Raman analysis were adopt to the analysis of the relationships of the composition, structure, thermal stability, and optical properties of the GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-AgI ternary glass system. The Tauc equation was used to calculate the indirect optical band gap. From the heating-rate dependence of crystallization temperature, the activation energy for crystallization(*E*) was calculated by the Kissinger equation. The glass samples are amorphous, resulting in a wide composition range of glass formation. A maximum  $\Delta T$  value of 114°C and the activation energy for crystallization(*E*<sub>a</sub>=320.4 kJ/mol) were obtained for the glass composition 70(4GeSe<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-30AgI. With the addition of AgI, the short-wave absorption of the glasses shifts to the shorter wavelength and the optical band gap increases. In addition, the infrared transmission spectra shows that these prepared glasses all have wide optical transmission and there has been no significant change in infrared cut-off wavelength of the glasses which are all 16 μm or so.

**Key words:** Chalcogenide glasses; Thermal stability; Optical band gap; Infrared transmission spectrum