

doi: 10.3788/gzxb20144306.0616001

新型远红外 Ge-Ga-Te-KBr 硫系玻璃性能研究

朱敏鸣¹, 王训四¹, 徐会娟¹, 聂秋华¹, 姜晨¹, 张培全¹, 戴世勋¹,
沈祥¹, 徐铁峰¹, Xianghua Zhang²

(1 宁波大学 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

(2 Laboratory of glasses and Ceramics, UMR 6226 CNRS-University of Rennes 1, Rennes Cedex 135042, France)

摘 要: 用传统的熔融淬冷法制备了远红外 Te 基硫系玻璃 $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{KBr})_x$ ($x = 2, 4, 6, 8 \text{ mol}\%$)。利用 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪等设备测试玻璃的结构和物化性质, 分析了引入 KBr 对 Te 玻璃的结构、化学和物理热稳定性等方面的影响; 利用分光光度计、红外光谱仪等光学方法研究了该类 Te 玻璃的光谱性质, 分析了 KBr 对该类玻璃的短波吸收和红外透过光谱的影响; 利用 Tauc 方程估算了玻璃样品直接和间接的光学带隙。实验结果表明: 随着 KBr 含量的增加, 玻璃的短波截止边发生红移, 而红外截止边基本没有发生变化, 该组玻璃始终保持较宽的红外透过范围。

关键词: 硫系玻璃; 光谱性质; 光学带隙; 红外透过

中图分类号: O436

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)06-0616001-5

Novel Ge-Ga-Te-KBr Far-Infrared-Transmitting Chalcogenide Glasses System

ZHU Min-ming¹, WANG Xun-si¹, XU Hui-juan¹, NIE Qiu-hua¹, JIANG Chen¹,
ZHANG Pei-quan¹, DAI Shi-xun¹, SHEN Xiang¹, XU Tie-feng¹, Xianghua Zhang²

(1 Laboratory of Infraed Material and Devices, 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 series of $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{KBr})_x$ ($x = 2, 4, 6, 8 \text{ mol}\%$) far infrared transmitting chalcogenide glasses was prepared by the traditional melt-quenching method. Some instruments of X-ray diffraction, differential scanning calorimeter were adopted to test the structure and physicochemical properties of the glasses. At the same time, the effects of KBr to Ge-Ga-Te glasses on glass forming, net structure and thermal stability, UV-Vis absorption and FTIR spectrometer were adopted to study the optical properties of the glasses with the dopant of KBr. The Tauc equation was adopted to calculate the direct and indirect optical band gaps of the bulk glasses. The results show that a red-shift appears in the absorbing cut-off edge of short-wave in the glasses, cut-off edge of long-wave IR just keeps the same regardless of the increase of KBr content. The group of glasses can keep the superiorities of stable and wide infrared transmission.

Key words: Chalcogenide glasses; Optical properties; Optical band gaps; Infrared transmission

OCIS Codes: 160.4670; 160.2750; 060.2290; 060.2390

0 引言

现代光通信、医学、军事、计测和大功率激光传输等尖端科技的发展越来越需要红外光学和纤维光学技

术。传统的石英玻璃光纤难以应用于 $5 \mu\text{m}$ 以上的中远红外波段, 由于硫系玻璃红外光纤具有较低的本征损耗、宽红外透明、其化学稳定性及力学性能较好, 因而在热成像、远距离传感、放大器和激光器等领域有着广

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 61377099, 61177087)、宁波市自然科学基金 (No. 2013A610118)、教育部新世纪优秀人才 (No. NCET-10-0976)、浙江省 151 人才第三层次、宁波大学王宽诚幸福基金和宁波大学优秀学位论文培育基金 (No. PY2012015) 资助

第一作者: 朱敏鸣 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃制备及光纤性能。Email: 553158257@qq.com

导师 (通讯作者): 王训四 (1979-), 男, 副研究员, 主要研究方向为红外光学材料、光纤光学器件等。Email: xunsiwang@siom.ac.cn

收稿日期: 2013-10-10; **录用日期:** 2013-11-28

<http://www.photon.ac.cn>

泛的应用^[1]. 然而, 与同族的 S、Se 相比, Te 基硫系玻璃具有很强的金属性, 玻璃的形成能力较弱^[2]. 传统 Te 基硫系玻璃必须附加 Se、S 等轻元素, 其光纤的透过红外波长 ($<13 \mu\text{m}$) 远小于理论值 ($20 \mu\text{m}$), 在中红外波段有着较高的本征损耗; 同时, 传统 Te 玻璃中添加的 As 还会因为其环境有害性而影响了其应用, 此外, 传统 Te 基硫系玻璃的机械强度低, 很难应用于实际的应用中. 目前, 将中远红外具备良好透过性的卤化物引入硫系玻璃中的研究已经引起人们的广泛关注. 硫卤玻璃是指在硫系玻璃中引入第 VII 族的元素 Cl、Br、I 或其化合物形成的玻璃态材料^[3], 在硫系玻璃中引入卤族元素后, 会增加玻璃的密堆积结构, 从而改善玻璃的三阶非线性. 不仅玻璃的透过范围会向短波和长波扩展, 而且形成能力也得到很大的改善, 同时转变温度增加, 析晶倾向、光学本征损耗下降, 化学稳定性提高^[4].

Feng Yan^[5] 等对 $\text{Ge}_x\text{Te}_{(100-x)}$ 玻璃结构的研究表明, 虽然 GeTe_4 组分玻璃的转变温度 (161°C) 较高, 抗析晶能力相对较强^[6], 但是 Ge-Te 二元玻璃态的热稳定性和抗析晶能力总体较差. Maurugeon 等在 GeTe_4 玻璃中引入 Se 制备红外光纤, 可以探测 CO_2 在 $16 \mu\text{m}$ 引起的吸收峰, 但是 Se 原子限制其在远波段的应用. NIE 等^[7] 研究了 Ga 对新型远红外 Te 基硫系玻璃的光学性能影响, 在 Te 基硫系玻璃中引入 Ga 元素, 玻璃中形成 Te-Ga 键, 减少了 Te 的金属性, 提高了 Te 玻璃的形成能力, 随着 Ga 含量的增加, 玻璃的红外透过率得到提高, 红外截止波长达到 $20 \mu\text{m}$. 但是在 $15\sim 20$ 有较强的本征吸收, 因此这种类型的玻璃拉成光纤会产生额外的传输损耗, 同时当温度稍高于转变温度就会出现析晶现象. Pattanayak P^[8] 等对 $\text{Ge}_{22}\text{Te}_{78-x}\text{I}_x$ ($3 \leq x \leq 10$) 玻璃研究表明 I 的掺入对 Ge-Te 网络产生破坏, 从而为其他化合物的掺入提供可能性. 考虑到卤化物强的化学键和较轻的原子量, 纯 Te 掺卤素的玻璃在大气红外窗口将具备较低的光学损耗, 徐等^[9] 在 Ge-Ga-Te-Cu 系玻璃中 $(\text{GeTe}_4)_{68}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{26}\text{Cu}_6$ 有较好的热稳定性, 玻璃均有很宽的红外透过窗口.

本文在 Ge-Ga-Te 系硫系玻璃中引入 KBr, 研究其对 Te 基玻璃网络结构的改善情及对 Te 基玻璃的形成能力, 抗热稳定性及光学性能的影响, 通过分析玻璃热稳定性以及光学性能与玻璃组分的关系, 制备系列抗热稳定性好且远红外透过好的 Ge-Ga-Te-KBr 硫系玻璃.

1 实验

1.1 玻璃样品制备

实验采用传统熔融-淬冷法制备组分 $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{100-x}(\text{KBr})_x$ ($x=2, 4, 6, 8\text{mol}\%$ 的玻璃样品) 的玻璃样品, 分别标为 G_0, G_1, G_2, G_3 . 选用纯度为 5N 的

Ge、Ga、Te 和 3N 的 KBr 为原料, 封装用的石英玻璃管首先用王水浸泡 $4\sim 5$ h, 再用蒸馏水漂洗 5 遍, 然后在 200°C 的干燥箱中干燥 5 h. 将原料按化学配比, 用分析天平精确称量 10g. 将高纯度原料置于预处理过的石英管中, 采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对石英管抽真空至 1×10^{-3} Pa, 然后用氢氧焰熔封并放入摇摆炉中按照一定的熔制曲线升温, 熔制曲线如图 1, 在 850°C 保温 17 h, 以确保熔融物的均匀性. 取出后迅速放入含有 NaCl 的冰水混合物中淬冷. 然后快速将玻璃移至预先设定好温度的退火炉中保温 5 h, 再 10 h 降至室温. 最后打破石英管取出样品, 将样品切割、抛光制备成 $8 \text{mm} \times 2 \text{mm}$ 的玻璃片以进行下一步测试.

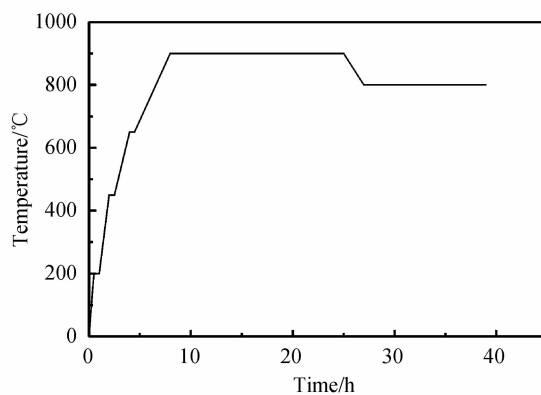


图 1 熔制温度曲线

Fig. 1 The curve of melting temperature

同时为了验证玻璃原料杂质对玻璃的影响, 设置了蒸馏过程去除杂质. 将玻璃和一定量的 Al 分别放入两个王水浸泡处理过的石英管中, 称料后将两个石英管熔接呈 H 型, 抽真空后再将其放入高温炉中反应 $1\sim 2$ h, 熔封石英管, 再次将高温熔封后石英管放入摇摆炉以一定的温度曲线升温, 与没有蒸馏的样品进行比较, 图 2 为其示意图.

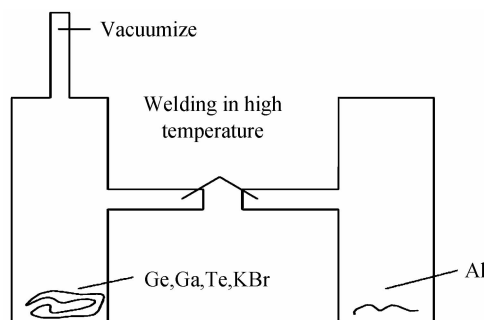


图 2 蒸馏示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the glass distillation

1.2 样品性能测试

用 BrukerD2X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD) 测量玻璃的 XRD 图谱; 用排水失重法测量玻璃的密度, 精确度为 $\pm 0.001 \text{g}/\text{cm}^3$; 采用型号为 CRY2 的差热仪 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 测试

玻璃的热稳定性,测定温度为 100~350℃,升温速度为 10℃/min,样品质量为 14 mg,测量误差±0.5℃;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 400~2 500 nm,分辨率是 1 nm;红外光谱测试采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR),在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内对块状玻璃样品进行测试,分辨率是 1 cm⁻¹,观察红外透过、多声子或氧化物杂质吸收,以上所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的成玻性能

图 3 为含不同 KBr 样品的 X 射线粉末衍射图,从图中可看出,不同样品的 XRD 谱皆表现出典型的非晶态物质晕圈图案,没有出现尖锐的析晶峰,没有出现明显的晶相,说明这批玻璃样品具备典型的非晶性质。

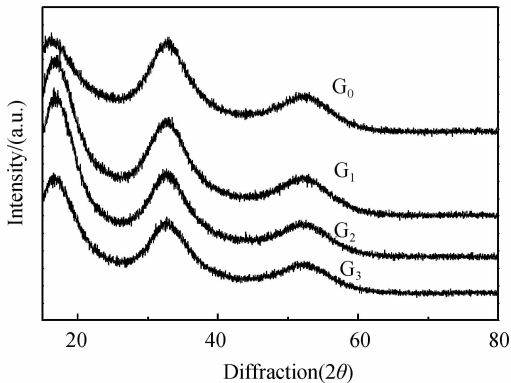


图 3 粉末状玻璃样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of the powdered glass samples

2.2 样品的物理属性

表 1 给出了该组玻璃的密度、玻璃软化温度(T_g)、析晶温度(T_x)等物理特性。可以看出随着 KBr 含量的增加,玻璃的密度从 5.488 g·cm⁻³ 依次递增到 5.550 g·cm⁻³,玻璃的密度由其相对原子质量和原子间的填充效率决定的^[10-11]。KBr 的相对原子质量比 Ge、Te 大,同时高极化率的 KBr 增加了玻璃结构的堆积密度;因此随着 KBr 含量的增加玻璃的密度逐步增加。

表 1 样品的物理属性和热学特性

Table 1 Physical and thermal properties of the chalcogenide glasses

Glass	KBr	Density	Thick	T_g	T_x	ΔT
Samples	(mol%)	g·cm ⁻³	/mm	/°C	/°C	/°C
G ₀	2	5.488	2.0	173	276	103
G ₁	4	5.497	1.5	174	279	105
G ₂	6	5.508	1.0	171	277	106
G ₃	8	5.550	3.5	173	282	109

2.3 样品的特征温度及稳定性

如图 4,样品均表现出单一的转变温度和析晶温

度,在 Ge、Ga、Te 含量不变的情况下,随着 KBr 含量的增加,玻璃的 T_g (转变温度)先增大后减小,玻璃的 T_x (析晶温度)是先增大后减小,热稳定性最好的是玻璃 G₃,其 T_g 是 173℃, T_x 是 282℃, ΔT 是 109℃ ($\Delta T = T_x - T_g$, ΔT 越大,说明玻璃的热稳定性越好)。

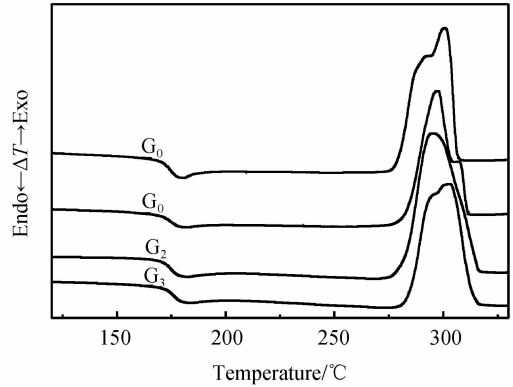


图 4 样品的差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)曲线

Fig. 4 DSC curves of glass samples

这是因为玻璃中 KBr 的掺入,Br 离子破坏玻璃的网络结构使其分裂^[12],电负性高的 Br 通过捕获碲表面电子而形成共价键结构,破坏了金属链状结构(即削弱了碲的金属性),从而有利于长程无序玻璃态的形成,减缓了碲基玻璃的析晶趋势,促使玻璃的形成能力提高^[13]。

2.4 近红外吸收光谱和光学带隙分析

图 5 为样品的近红外吸收和近红外透过光谱。可以看出, G₀ 玻璃的短波截止限在 1 700 nm 附近;随着 KBr 含量的增加,短波吸收限(定义为吸收系数)向长波方向移动。玻璃的短波限通常是由价带电子激发越过禁带进入导带引起的,当光子能量大于禁带宽度,光子被吸收,电子从价带跃迁到导带;当光子能量小于禁带宽度,电子不吸收光子,光子被反射或透射过材料。导带的最低点和价带的最高点的能量之差称为光学带隙。这是由于玻璃的短波吸收限取决于玻璃网络的链

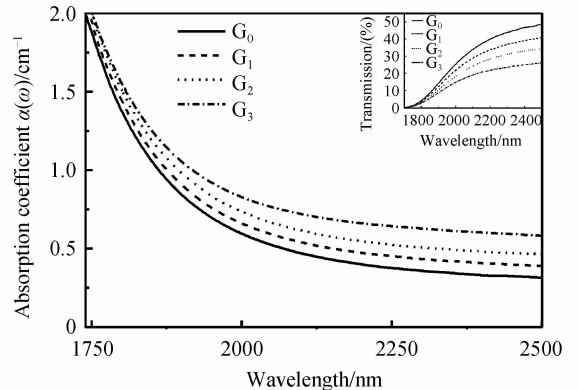


图 5 Ge-Ga-Te-KBr 玻璃样品近红外吸收和透过光谱
Fig. 5 Near-infrared absorption and transmission spectra of the Ge-Ga-Te-KBr glass samples

状结构的数目, KBr 的引入, 打开了 [Ge-Te₄] 等玻璃网络体, 使玻璃中的非桥原子增多, 导致短波截止边发生红移^[14].

在光学带隙的计算中, Tauc^[15] 给出了吸收系数 $\alpha(\omega)$ 作为光子能量 $h\omega$ 的函数关系式

$$\alpha(\omega) \cdot h\omega = B(h\omega - E_{opt})^m \quad (1)$$

式中: $\alpha = 2.303A/d$ (A 为光密度, d 为样品厚度); h 是 Planck 常量; ω 是入射光角频率, E_{opt} 是光学带隙; 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 , 分别对应允许直接跃迁带隙和间接允许跃迁带隙, 而对于无定形材料用间接跃迁过程来计算光学带隙更合适; $\alpha(\omega) \cdot h\omega = B(h\omega - E_{opt})^m$ 是与带尾相关的常量, 有

$$B = \frac{(4\pi/c)\sigma_0}{n_0 \Delta E} \quad (2)$$

式中: σ_0 是绝对零度下的电导率; ΔE 是局域态禁带尾部的宽度. 图 6 是按照 Tauc 方程近似计算的块状玻璃的间接跃迁带隙. 延长曲线的线性部分到 X 轴 ($h\omega$) 的交点便得到了 E_{opt} 值. 图 6(a) 和图 6(b) 显示了四个玻璃样品的间接跃迁和直接跃迁, 在图中可以通过延长曲线的线性部分到 X 轴 ($h\omega$) 的交点直接得到 E_{opt} 的值, 从左上的插图可以知道, 玻璃的光学带隙随 KBr 的增加逐渐增加. Ge-Ga-Te-KBr 玻璃的直接带隙和间

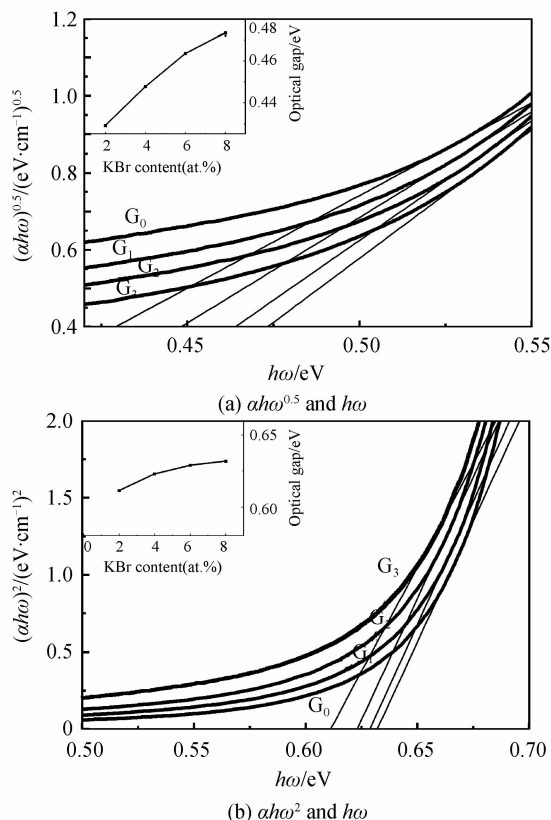


图 6 玻璃样品的间接跃迁和直接跃迁
Fig. 6 The direct and indirect optical band gaps of the glass samples

表 2 玻璃的带隙能量和组分之间的关系式
Table 2 Relationship between bandgap energy and composition of the glasses

Composition	$E_{opt-indir}/eV$	$E_{opt-dir}/eV$
G ₀	0.429 1	0.611 5
G ₁	0.447 9	0.623 0
G ₂	0.463 6	0.629 0
G ₃	0.473 5	0.632 0

接带隙的变化范围分别为 0.611 5~0.632 0 eV 和 0.429 1~0.473 5 eV, 如表 2 所示. 光学带隙不仅是由玻璃的化学组成还由玻璃样品的排列顺序决定的, 随着 Te 含量的增加, 带隙角度的改变和玻璃结构带隙长度调整了玻璃的结构, 并打破了原有的晶格次序. 较低的 Te 含量的组分禁带是由于 Te 原子导致化学结构的不稳定从而生成域态.

从另一方面讲, Te 原子具有较高的极化率, 随着 KBr 的增加, Te 中的单独电子不仅是由 Ga³⁺ 中的单独轨道而且是由高负电性的 Br 吸引. Br 具有亲电子特征, 电子受激至空能态, 价带是由单个电子对形成的, 导带是由空穴形成的. 综上所述, 随着 KBr 含量的增加, 价带降低, 导带很难影响, 带隙的增加导致了 E_{opt} 的增大.

图 7 为 Ge-Ga-Te-KBr 的傅里叶红外透过光谱. 可以看出, 该玻璃具有良好的红外透过性能, 其远红外透过达到了 25 μm , 透过率最大达到了 42% (不同玻璃的透过率变化可能源于玻璃样品的厚度不同引起, 具体见表 1). 玻璃样品在 25 μm 附近的透过截止是由于玻璃的本征吸收决定的. 在 20.0~22.5 μm 之间, 玻璃的红外透过率迅速下降, 是由于二阶、三阶声子吸收引起的, 即当高能声子较弱地与横向光学膜耦合时, 就衰变为相当于振动基膜的两个或更多个低声子. 此外, 玻璃在红外透过光谱上存在两个较强的杂质吸收峰: 9.8 μm 处的吸收峰: 由 Si-O 键引起的^[16] 和 17.6 μm 处的吸收峰: 由 Ga-O 键引起的^[17], 此外, 基本观察不到 11.6 μm 处由 Ge-O 键引起的吸收峰^[18] 和 13.6 μm

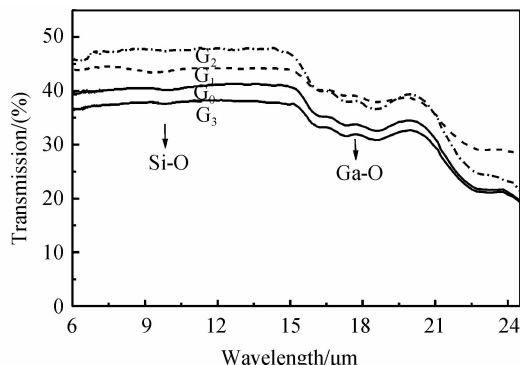


图 7 Ge-Ga-Te-KBr 玻璃的红外透过光谱
Fig. 7 Infrared transmission spectra of the Ge-Ga-Te-KBr glass samples

处 Te-O 键引起的吸收峰^[19].

图 8 是 $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{92}(\text{KBr})_8$ 玻璃加 500 ppm Al 蒸馏后的红外透过谱. 从图中可以看出,玻璃的透过明显提高,蒸馏后的玻璃 Si-O 峰和 Ga-O 峰明显消除,平坦透过窗口.

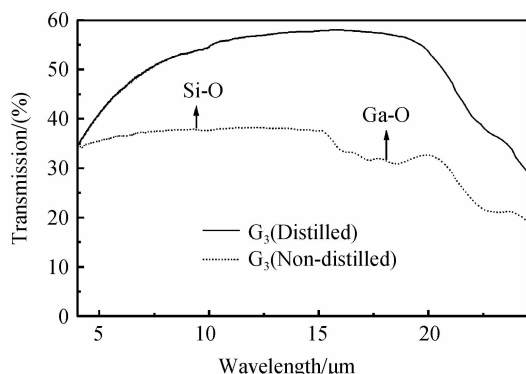


图 8 $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{92}(\text{KBr})_8$ 玻璃样品的红外透过光谱
Fig. 8 Infrared transmission spectra of the $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{92}(\text{KBr})_8$ glass samples

3 结论

制备了不同组分的 Ge-Ga-Te-KBr 硫系玻璃,通过 XRD 测试验证了该玻璃样品的非晶态特征,从玻璃的 DSC 曲线可以看到,玻璃具有较强的抗析晶能力,其中 $(\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75})_{92}(\text{KBr})_8$ 玻璃的抗析晶能力最强, ΔT 为 109℃;随着 KBr 的增加,玻璃样品的光学带隙逐渐增大;玻璃样品的红外透过窗口非常宽,可透过 22 μm 的红外光,该种类型的玻璃材料在远红外应用方面具有很大的开发价值.

参考文献

- [1] DAI Shi-xun, XU Tie-feng, NIE Qiu-hua, *et al.* Effect of radiation trapping on spectroscopic properties of Er^{3+} -doped oxide glasses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(3): 1479-1485.
戴世勋,徐铁峰,聂秋华,等. 荧光俘获效应对掺铒氧化物玻璃光谱性质的影响[J]. *物理学报*, 2006, **55**(3): 1479-1485.
- [2] SYLVAIN D, PATRICK H, CATHERINE B P, *et al.* A family of far infrared transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **14**(16): 1847-1852.
- [3] LIMA S M, CATUNDAT, BAESSO M L. Thermal and optical properties of chalcogenide glass[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2001, **284**(13): 203-205.
- [4] BAI Kun, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, *et al.* Optical properties of Ge-Te-AgI far Infrared chalcogenide glasses[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **40**(2): 217-221.
白坤,聂秋华,王训四,等. 远红外 Ge-Te-AgI 硫系玻璃的光学性能研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 217-221.
- [5] YAN F, ZHU T J, ZHAO X B, *et al.* A study of the crystallization kinetics of Ge-Te amorphous systems [J].

- Journal of University of Science and Technology Beijing B*, 2007, **14**(sup 1): 64-67.
- [6] MIHAI A P. Non-crystalline chalcogenides [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 188-190.
- [7] NIE Qiu-hua, WANG Guo-xiang, WANG Xun-si, *et al.* Effect of Ga on optical properties of novel Te-based far infrared transmitting chalcogenide glasses [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(11): 7949-7955.
聂秋华,王国祥,王训四,等. Ga 对新型远红外 Te 基硫系玻璃光学性能的影响[J]. *物理学报*, 2010, **59**(11): 7949-7955.
- [8] PATTANAYAK P, MANIKANDAN N, PAULRAJ M, *et al.* Photo-thermal deflection and electrical switching studies on Ge-Te-I chalcogenide glasses [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, **19**(3).
- [9] XU Hui-juan, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si, *et al.* Optical properties of the Ge-Ga-Te-Cu far-infrared-transmitting chalcogenide glasses [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2013, **1**: 018.
徐会娟,聂秋华,王训四,等. 远红外 Ge-Ga-Te-Cu 硫系玻璃光学性能研究[J]. *光电子·激光*, 2013, **1**: 018.
- [10] WANG Hua, YANG Guang, XU Yin-sheng, *et al.* Formation of new chalcogenide glasses in $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-KI}$ system [J]. *Journal Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(7): 922-925.
- [11] EL-SAYED S, SAAD H, AMIN G *et al.* Physical evolution in network glasses of the Ag - As - Te system [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(5): 1040-1045.
- [12] YANG Zhi-yong, TANG Gao, LUO Lan, *et al.* Visible transparent $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-KX}$ (X = I, Br, or Cl) glasses for infrared optics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(2): 667-669.
- [13] WILHELM A A, BOUSSARD-PLEDEL C, COULOMBIER Q, *et al.* Development of Far-Infrared-Transmitting Te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics [J]. *Advanced Materials*, 2007, **19**(22): 3796-3800.
- [14] WILHELM A A, BOUSSARD-PLEDEL C, LUCAS P, *et al.* New tellurium based glasses for use in bio-sensing application [C]. SPIE, 2007, 64330U-1-64330U-8.
- [15] TAUC J. Amorphous and liquid semiconductors [M]. Michigan: Plenum, 1974, 171-172.
- [16] WANG Xun-si, NIE Qiu-hua, WANG Guo-xiang, *et al.* Investigations of Ge-Te-AgI chalcogenide glass for far-infrared application [J]. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **86**: 586-589.
- [17] ZHANG Shao-qian, ZHANG Xiang-hua, BARILLOT Marc, *et al.* Purification of $\text{Te}_{75}\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}$ glass for far infrared transmitting optics for space application [J]. *Optical Materials*, 2010, **32**(9): 1055-1059.
- [18] SAVAGE J A, NIELSEN S. Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 μm —A state of the art review [J]. *Infrared Physics*, 1965, **5**(4): 195-204.
- [19] CHEN Guo-rong, CHENG Ji-jian. Preparation of high purity chalcogenide glasses as an IR transmitting material [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1998, **4**: 63-69.
陈国荣,程继健. 高纯透红外硫系玻璃材料的制备 [J]. *硅酸盐通报*, 1998, **4**: 63-69.