

doi: 10.3788/gzxb20164508.0816001

Se 改良的远红外 Te 基硫系玻璃

潘章豪^{1,2}, 王训四^{1,2}, 廖方兴^{1,2}, 孙礼红^{1,2}, 刘硕^{1,2}, 赵浙明^{1,2,3},
刘自军^{1,2}, 密楠^{1,2}, 吴波^{1,2}, 江岭^{1,2}, 章向华⁴

(1 宁波大学 高等技术研究院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

(2 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211)

(3 嘉兴学院, 浙江 嘉兴 314001)

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

摘 要: 将成玻性良好的 Se 逐步掺入到远红外 Ge-As-Te 玻璃中, 观察其物理、光学特性的渐变过程。采用传统熔融淬冷法制备 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 10, 20, 30, 40, 50$) 系列玻璃, 用 X 射线衍射仪、Raman 光谱仪、热膨胀仪测试玻璃的内部微观结构和物化性质; 用傅里叶红外光谱仪、分光光度计测试玻璃的可见/近红外与红外透射光谱等频谱性质; 利用经典 Tauc 方程估算玻璃样品的直接和间接带隙。测试结果表明: Se 含量的增加能有效提高玻璃的热稳定性, 最高玻璃转化温度可达到 233 °C; 可见/近红外短波截止边发生蓝移, 光学带隙增大, 透过范围广且透过性良好, 红外透过率最高可达到 56%, 红外截止边仍然保持在 20 μm , 当 Se 含量配比在低于 2 mol 的情况下, 其热稳定性改善明显但光谱变化最小。最后, 讨论了一种加还原剂 Mg 对该类玻璃进行提纯的方案, 实验表明提纯后玻璃的透过谱线均匀平滑且无明显杂质峰。

关键词: 远红外, Te 基硫系玻璃, 热稳定性, 光学带隙, 吸收截止边

中图分类号: TQ171.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)08-0816001-6

Se Improved Far-infrared Te-based Chalcogenide Glass

PAN Zhang-hao^{1,2}, WANG Xun-si^{1,2}, LIAO Fang-xing^{1,2}, SUN Li-hong^{1,2}, LIU Shuo^{1,2},
ZHAO Zhe-ming^{1,2,3}, LIU Zi-jun^{1,2}, MI Nan^{1,2}, WU Bo^{1,2}, JIANG Ling^{1,2}, ZHANG Xiang-hua⁴

(1 Laboratory of Infrared Materials and Devices, the Research of Institution of
Advanced Technologies of Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 325211, China)

(3 Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

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

Abstract: Se with good glass formation ability was gradually doped into the Ge-As-Te glasses, and then the gradual change processes of some key physical and optical properties were observed. A series of $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 10, 20, 30, 40, 50$) chalcogenide glass samples were prepared by the traditional melt-quenching method. The internal microstructure, physical and chemical properties of the glass samples were analyzed by using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and thermal dilatometer instruments. Vis-NIR absorption spectra and infrared optical transmission spectra of these glasses were recorded with Spectrophotometer and Fourier transform infrared spectroscopy instrument. Then, the Tauc equation was adopted to calculate the direct and indirect optical band gaps of the glass samples. The

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 61377099, 61177087, 61307060)、国家 973 计划 (No. 2012CB722703)、国家科技部重大国际合作 (No. 2011DFA12040)、浙江省重中之重学科开放基金 (Nos. xkx11508, xkx11318)、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: 潘章豪 (1990-), 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: panzhanghao@163.com

导师 (通讯作者): 王训四 (1979-), 男, 研究员, 博士, 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: 2016-01-18; **录用日期:** 2016-03-22

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

results show that with the increasing of the Se, the thermal stability can be effectively improved, the maximum T_g can reach up to 233 °C. A obvious blue shift of short infrared absorption spectrum cut-off edge appearance is observed in these glasses, *i. e.* The optical band gap increases gradually, which shows a wider range of transmission and better transparency spectrum, the maximum transmission rate can reach up to 56%. Infrared cut-off edge remains at 20 μm , while Se content is less than 2 mol, its thermal stability is improved obviously and the optical spectral changes little. At last, using metal Mg as an oxide redactor for the purification of these glasses, the results show that the transmission spectra is much smooth and without any obvious impurity absorption peaks after the appropriate purification process.

Key words: Far-infrared; Te-based chalcogenide glass; Thermal stability; Optical band-gap; Cut-off wavelength of absorption

OCIS Codes: 160.4670; 160.2750; 060.2290; 060.2390

0 引言

硫系玻璃通常是指由元素周期表第Ⅵ族元素 S, Se, Te 或其化合物形成的玻璃态材料, 具有较大的质量, 较弱的键强, 以及有较长的透红外截止波长, 可用于制备多波段红外窗口材料. Te 的原子质量比同族的 S, Se 大, 由声子振动能谱原理可知, Te 基玻璃比 S 和 Se 基玻璃拥有更宽的红外透过范围, 其红外截止边大于 20 μm , 能更好地满足红外探测的要求^[1-3]. 由于 Te 基硫系玻璃具有很强的金属性, 所以玻璃的形成能力较弱且热稳定性也较差, 所形成的玻璃网络结构缺陷更多^[4]. 因此, Te 基玻璃必须附加 Se, As 等轻元素或者卤素单质和卤化物以提高玻璃的形成能力和抗析晶能力, 改善玻璃的热稳定性和结构缺陷, 其中 Se 的引入可增强玻璃共价键性以形成稳定的玻璃态, As 的引入相当于网络改善剂可改善玻璃内部缺陷^[5].

Yan 等^[6]对 $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ ($x=15, 20, 30$) 系列组分进行了研究, 结果表明 GeTe_4 的热稳定性最好, 玻璃转化温度 T_g 最高达 161 °C, ΔT 最大, 抗析晶能力最强, 但是仍然不满足光纤拉制的基本要求 ($\Delta T > 100$ °C). Allison Wilhelm 等^[7]通过在硫系玻璃中添加卤素或卤化物来改善成玻能力并降低基质损耗, Ge-Te-I 三元玻璃有较宽的红外透过和较长的红外截止边 (25 μm 以上), 但是在光纤拉制时, 只要温度稍高于 T_g , 玻璃就会出现挥发现象, 此外, 由于卤素易挥发, 在抽真空的过程中易污染设备, 因此不能使用加热除水提纯, 无法制备高纯度高卤素含量的硫系玻璃. Nie 等^[8]发现在 Te 基硫系玻璃中引入 Ga 元素形成 Te-Ga 键, 可以降低 Te 的金属性, 提高 Te 玻璃的形成能力. 随着 Ga 含量的增加, 玻璃的红外透过能力得到提高, 红外截止波长达到 20 μm , 但是在 15~20 μm 有较强的杂质吸收, 无法通过高温蒸馏等方法提纯, 很难获得低损耗光纤, 且当温度稍高于 T_g 就会出现析晶现象. Aldon 等^[9]在 Ge-Te 网络中引入 As, 可以提高玻璃的形成能力和抗析晶能力, 并通过提高玻璃的热稳定性来提升成纤能力, 但是同样存在温度稍高于 T_g 玻璃就会出现析晶现象. 此外, As 元素有毒且易氧化, 所以掺入比例不宜过

高, 而引入同样成玻良好的 Se, 会大大提高 Te 玻璃的成玻能力, 只是需要控制 Se 的含量以减弱其对远红外透过性能的降低程度. 目前, 国内外对于 Se-Te 组合形成远红外玻璃的研究多为定性论述, 鲜有关于 Se 对远红外 Te 玻璃的定量讨论, 故本文在 Ge-As-Te 玻璃组分中逐步引入不同比例的 Se 元素, 在控制 As 比例不过高情况下, 提高远红外玻璃的成玻能力与热稳性, 并系统论述 Se 元素对于 Te 玻璃的综合影响.

1 实验

1.1 玻璃样品制备

实验选用纯度为 99.999% 的 Ge, Te, As, Se 为原料, 采用传统的熔融-淬冷法制备 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 10, 20, 30, 40, 50$) (依次标号为 G0, G1, G2, G3, G4, G5) 系列玻璃样品. 按照样品玻璃的组分分别称量各种单质原料, 再将称量好的原料 (15g) 混合好装入预先处理过的石英玻璃管内, 石英玻璃管用王水浸泡 3~5 h, 去离子水清洗 8~10 遍后, 放入高温烘干箱内烘干. 对装好原料的石英玻璃管进行抽真空, 当真空度为 1×10^{-3} Pa 后使用炔氧焰对石英管进行封接, 将封接好的石英管放入蒸馏炉或摇摆炉内进行高温蒸馏或熔制. 熔制过程严格按照设定的熔制温度曲线进行熔制, 在 880 °C 保温 18h 保证原料能够摇摆均匀反应充分, 再降温至 780 °C 出炉, 迅速放入冷水中淬冷, 然后将淬冷后的玻璃放入退火炉中, 退火温度设置为玻璃样品的 T_g 附近, 保温 5h 降温至室温后再取出石英管中的玻璃样品, 切成厚度统一的薄片, 对其进行正反面抛光, 最后对样品进行相关测试.

1.2 玻璃样品的测试方法

用排水失重法测量玻璃密度; 采用 Nicolet380 傅里叶红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectrometer) 测定样品的红外光谱, 测试范围为 400~4000 cm^{-1} , 观测样品的红外透过、多声子或氧化物杂质吸收; 采用 PerKin-Elmer-Lamaba 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃的可见与近红外吸收光谱, 测试范围 400~2 500 nm; 采用型号为 RENISHAW 的显微共焦激光喇曼光谱仪测试玻璃的喇曼光谱; 采

用 Bruker D2 型 X 射线衍射仪测试玻璃样品的 X 射线衍射图谱 (X-Ray Diffraction, XRD), 所有光学测试均在室温下进行。

2 结论与分析

2.1 样品的物理性质

实验玻璃样品的各物理参量如表 1, 包括玻璃的密度 ρ 、玻璃转化温度 (T_g) 等物理特性。可以看出随着 Se 含量的增加, 玻璃的密度逐渐降低, 从 $5.218 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 减小到 $4.493 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这是因为玻璃的密度是由其相对原子质量和原子间的填充效率决定的^[10-11], 在同族原子填充效率差别不大的前提下, Se 的相对原子质量比 Te 小, 因此 Se 含量增加以及 Te 含量减小引起玻璃组分的摩尔质量减小, 从而导致玻璃样品密度随之减小。

表 1 玻璃样品的主要物理参数

Table 1 The physical properties of glass samples

Samples	G0	G1	G2	G3	G4	G5
$x/(\text{mol}\%)$	0	10	20	30	40	50
Thickness/mm	1.19	1.33	1.37	1.34	1.43	1.42
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	5.218	5.141	5.129	4.872	4.762	4.493
$T_g/^\circ\text{C}$	180	185	190	191	233	224
Direct- E_{opt}/eV	0.751	0.807	0.910	1.005	1.139	1.519
Indirect- E_{opt}/eV	0.697	0.778	0.869	0.966	1.086	1.465

2.2 热学性能

光纤在拉制过程中, 玻璃转化温度和热膨胀系数是重要的参量, 纤芯与包层玻璃的热膨胀系数要匹配。Ge-As-Se-Te 玻璃样品的测试结果如图 1。由图可知, 随着 Se 含量增加, 玻璃样的 T_g (玻璃转化温度) 呈增加趋势, 从 GeAs_4Te_5 的 180°C 上升到 $\text{GeAs}_4\text{Se}_4\text{Te}$ 的 233°C 。玻璃 T_g 的变化主要与化学键能有关^[12], 从 Raman 光谱图 (图 7) 分析可知, 由于 Se 的增加, 使得 Ge-Te (94.8 kcal/mol) 键减少, Ge-Se (114.9 kcal/mol) 键增加, 玻璃网络中的平均键能增加, 因此 T_g 增大。而当 Te 含量为 0, 增加的 Se 形成 Ge-Se 键的同时, 也形成了键能较弱的 Se-Se (71.2 kcal/mol) 键, 因此 GeAs_4Se_5 的 T_g 相比 $\text{GeAs}_4\text{Se}_4\text{Te}$ 的反而下降。各样品玻璃的 T_g 详见表 1, 总体结果表明随着 Se 的加入, T_g 可从 180°C (G0) 提高至 233°C 左右 (G4), 从而显著提高了该 Te 基硫系红外玻璃的热性能。图 1 左上角的内插图显示的是玻璃的软化温度 T_p 随着 Se 含量的增加的变化情况, 与玻璃 T_g 呈现了完全一致的性质, 从而进一步验证了键强的影响。

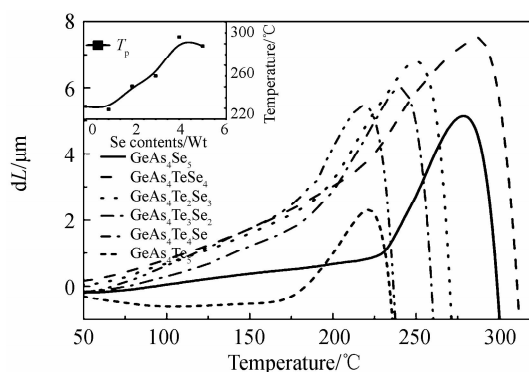


图 1 Ge-As-Se-Te 玻璃样品的热膨胀分析, 其中内插图玻璃软化温度 T_p

Fig. 1 Thermal expansion analysis diagram of Ge-As-Se-Te glass samples, the insert is the Soft temperature of the glasses

2.3 XRD 衍射分析

图 2 为 Ge-As-Se-Te 玻璃的 XRD 衍射图, 从图中可看出, 该 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。因此表明了该玻璃体系有着良好的成玻性, 且成玻范围也较宽。

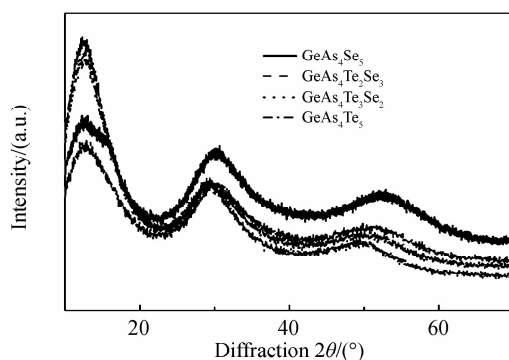


图 2 玻璃样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of the powered glass samples

2.4 可见/近红外吸收光谱和光学带隙

图 3 为样品的近红外吸收和近红外透过光谱。可以看出, GeAs_4Te_5 玻璃的短波截止限在 1500 nm 附近 (截止波长处透过率为最高透过率的一半); 随着 Se 含量的增加, 短波吸收限 (定义为吸收系数) 向短波方向移动 (如图 3 内插图)。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时, 光子被该材料反射或透射。导带的最低点和价带的最高点的能量之差称为光学带隙^[13]。由于玻璃的短波吸收限取决于玻璃网络的链

状结构的数目,因此 Se 的引入,打开了[Ge-Te₄]等玻璃网络体,减少了玻璃网络中的缺陷,导致短波截止边发生蓝移.

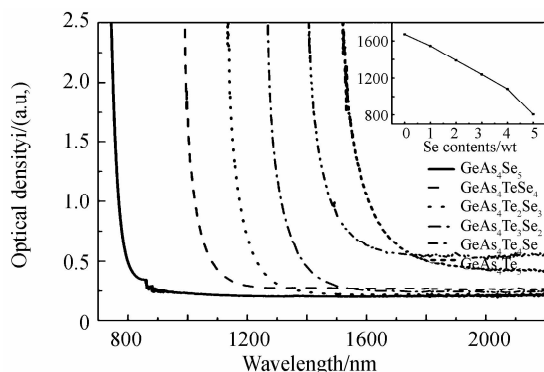


图 3 Ge-As-Se-Te 玻璃样品的可见-近红外吸收光谱 (右上角插图是光学截止边随着 Se 的变化曲线)
Fig. 3 Vis-IR absorption spectra of Ge-As-Se-Te glass samples (insert figure is the optical cut-off of glass samples with the variation of Se contents)

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

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

式中, $\alpha = 2.303A/d$ (A 为光密度, d 为样品厚度); h 是 Planck 常数; 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; B 是与带尾相关的常数, 表示为

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

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 4 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 4(a) 和图 4(b) 显示了 6 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, 从表 1 可以知道, 玻璃的光学带隙随 Se 含量的增加而逐渐增加. Ge-As-Se-Te 玻璃的直接带隙和间接带隙的变化范围分别为 0.751~1.519 eV 和 0.697~1.465 eV, 如表 2. 随着 Se 含量增加, Te 含量减少, Se 元素打开了原有的 Ge-Te 的玻璃网络结构, 使得键长与键角发生改变, 增加了玻璃晶格的无序性. Se^{2-} 的亲电子特性, 使得电子在受激至空能态时, 形成了价带更低的 Ge-Se 键. 价带是由单个电子对形成, 导带是由空穴形成, 所以 Se 含量增加使得价带变小, 导带基本不变, 导致玻璃网络结构中总价带整体降低, 使得带隙变大, 短波截止边发生蓝移, 玻璃结构中的缺陷得到了进一步改善^[14].

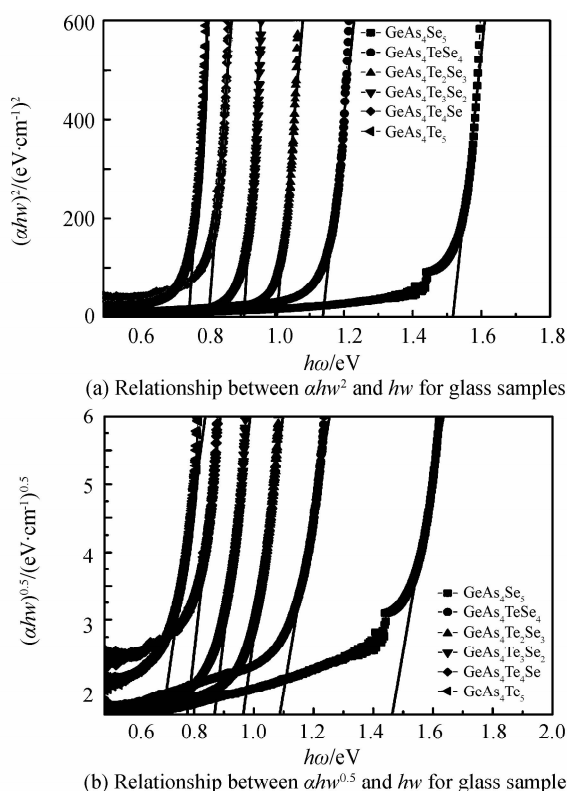


图 4 玻璃样品 ahw 与 hw 的关系
Fig. 4 Relationships between ahw and hw for glass samples
2.5 红外透过光谱分析

图 5 为 Ge-As-Se-Te 的傅里叶红外透过光谱, 红外透过范围从 2.4~25 μm . 其中除 GeAs_4Te_5 与 $\text{GeAs}_4\text{Se}_2\text{Te}_3$ 外, 其他玻璃样品的透过率均达到 55% 左右, 最高的红外透过率达到 56%. (不同透过率变化源于不同玻璃厚度和组分的变化). 由图可知, 随着 Se 含量增加, 玻璃样品在 16 μm 处出现红外截止边, 这是由 As-O 键多声子吸收引起的^[15-16], 且随着 Se 含量增加, 玻璃的红外截止波发生蓝移 (变小), 其中 $\text{GeAs}_4\text{Se}_2\text{Te}_3$ (Se 含量配比 2 mol) 透过率提高明显 (54%) 且截止波长最大在 20~25 μm 之间, 玻璃的红外透过率迅速下降, 这是由于材料中 2 阶、3 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, 从而引起玻璃在长波段产生吸收截止带^[17]. 从光谱中发现, 玻璃样品存在多个杂质吸收峰, 2.8 μm 处是 -OH 振动所引起的吸收峰^[18], 4.6 μm 与 5.0 μm 处分别由 As-H、Se-H 键振动引起的吸收峰^[19], 6.4 μm 处是由 H_2O 振动引起的吸收峰以及 12.9 μm 处 As-O 键振动引起的吸收^[19-20]. 产生杂质吸收峰的原因是由于原料杂质、吸附在石英玻璃表面的或高温时融入石英玻璃容器中的氧所造成的. 由此可知影响玻璃红外透过的因素很多, 其中氧化物杂质尤为严重, 因此在实验制备玻璃的过程中要严格遵守每个步骤要求, 再通过适当的除氧蒸馏和除羟提纯工艺, 提高玻璃的红外透过性

能.图 6 是对(GeAs₄TeSe₄)玻璃的除氧蒸馏工艺前后的透过光谱对比.从中可以看出,加入 800 ppm 的 Mg 能有效地降低玻璃中的杂质氧的吸收峰^[19].

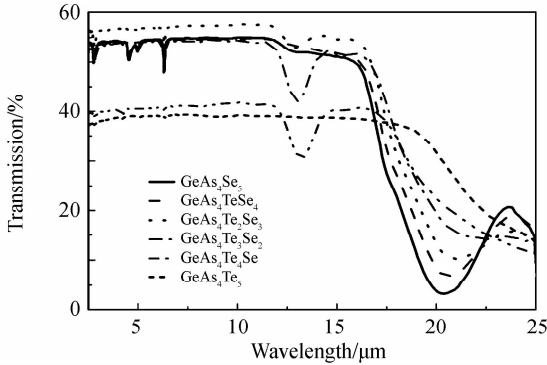


图 5 Ge-As-Se-Te 玻璃样品的红外透过谱

Fig. 5 Infrared transmission spectra of Ge-As-Se-Te glass samples

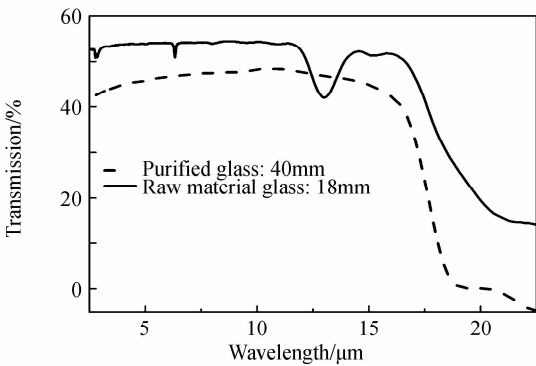


图 6 提纯后 Ge-As-Se-Te 玻璃样品红外透过光谱

Fig. 6 Infrared transmission spectra of Ge-As-Se-Te glass samples with purified

2.6 Raman 光谱分析

图 7 为 Ge-As-Se-Te 样品玻璃的 Raman 光谱图.可见 G0,G1,G2,G3,G4 在 50 cm⁻¹和 156 cm⁻¹附近有明显的喇曼峰,分别为 Ge-Ge 键与 Te-Te 键的影响^[21],且随着 Se 含量增加 Te 含量减少,Te-Te 键引起的喇曼峰逐渐减小,几乎消失.而在 186 cm⁻¹附近为 As-Te 引起的喇曼峰^[22]基本保持不变,且在 221 cm⁻¹附近逐渐形成由 As-Se 键振动与 236 cm⁻¹附近由 Se-

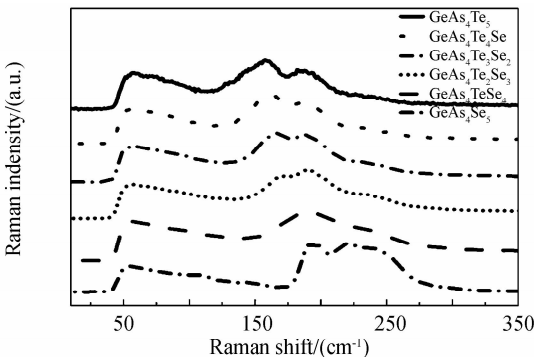


图 7 玻璃样品的 Raman 光谱

Fig. 7 Raman spectra of glass samples

Se 键振动引起的喇曼峰^[23].说明了 Se 的引入有效改善了玻璃结构,抑制了 Te-Te 链状结构,生成了新的 As-Se 键及少部分 Se-Se 键.因此 Se 的引入能有效抑制 Te-Te 键缺陷.

3 结论

制备了不同组分的 Ge-As-Se-Te 硫系玻璃,通过 XRD 测试验证了该玻璃样品的非晶态特征,喇曼测试结果表明,Se 的引入有效改善了玻璃结构,从而提高了 Te 基硫系玻璃和热稳定性,增强了抗析晶能力.随着 Se 含量增加,玻璃的可见-红外透过率均能得到提升,且短波截止边发生蓝移,而红外截止边仍然保持在 20 μm,保证了较宽的红外透过窗口.玻璃通过蒸馏法提纯工艺,可有效消除随 Se 带入的杂质吸收峰.总之,通过在 Ge-As-Te 硫系玻璃引入定量 Se 构成 Ge-As-Se-Te 硫系玻璃,尤其是 Se 含量配比在低于 2 mol 的情况下,其热稳定性改善明显而光谱变化最小.从而验证了可以利用组分微调的方法,在保持红外窗口足够宽广的前提下有效提高玻璃的物理、光学特性,这对于新型远红外光学玻璃的开发和材料应用方面具有参考价值.

参考文献

- [1] WANG X, NIE Q, WANG G, *et al.* Investigations of Ge-Te-AgI chalcogenide glass for far-infrared application [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **86**(4):586-589.
- [2] CHENG Ci, WANG Xun-si, XU Tie-feng, *et al.* Research on properties of far infrared Ge-Ga-Te-Ag chalcogenide glass[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(11):31-35.
程辞, 王训四, 徐铁峰, 等. 远红外 Ge-Ga-Te-Ag 硫系玻璃性能研究[J]. *光子学报*, 2015, **44**(11):31-35.
- [3] LÜ She-qin, WU Yue-hao, LU Lai-wei, *et al.* Fluorescent characteristics of Er³⁺ doped chalcogenide glass microsphere under 980 nm LD pumping [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(4): 454-459.
吕社钦, 吴越豪, 路来伟, 等. Er³⁺ 掺杂硫系玻璃微球在 980 nm 激光泵浦下的荧光特性[J]. *发光学报*, 2014, **35**(4): 454-459.
- [4] DANTO S, HOUZOT P, BOUSSARD-PLEDEL C, *et al.* A family of far-infrared-transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(14):1847-1852.
- [5] CHENG Ci, WANG Xun-si, XU Tie-feng, *et al.* Research on preparation and optical properties of far infrared Ge-Te-I chalcogenide glasses with high halogen [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(02):106-111.
程辞, 王训四, 徐铁峰, 等. 远红外 Ge-Te-I 高卤硫系玻璃的制备及其光学性能的研究[J]. *光子学报*, 2015, **44**(02):106-111.
- [6] YAN F, ZHU T, ZHAO X, *et al.* A study of the crystallization kinetics of Ge-Te amorphous systems [J]. *Journal of University of Science & Technology Beijing Mineral Metallurgy Material*, 2007, **14**(07):64-67.
- [7] WILHELM A A, BOUSSARD-PL DEL 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.
- [8] 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.
- [9] ALDON L, DELI M L, LIPPENS P E, *et al.* Thermal stability of some glassy compositions of the Ge-As-Te ternary [J]. *Chalcogenide Letters*, 2010, **7**(3):187-196.
- [10] CHUNG S, KIM H C, LEE S, *et al.* The effect of carrier density on magnetic anisotropy of the ferromagnetic semiconductor (Ga, Mn) As [J]. *Solid State Communications*, 2009, **149**(41-42):1739-1742.
- [11] EL-SAYED S M, SAAD H M, AMIN G A, *et al.* Physical evolution in network glasses of the Ag-As-Te system [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2007, **68**(5):1040-1045.
- [12] DAI S, WANG G, NIE Q, *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.
- [13] EL-ZAIAT S Y, EL-DEN M B, EL-KAMEESY S U, *et al.* Spectral dispersion of linear optical properties for Sm₂O₃ doped B₂O₃-PbO-Al₂O₃ glasses [J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, **44**(44):1270-1276.
- [14] XIA F, BACCARO S, ZHAO D, *et al.* Gamma ray irradiation induced optical band gap variations in chalcogenide glasses [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2005, **234**(4):525-532.
- [15] TIKHOMIROV V K, FURNISS D, SEDDON A B, *et al.* Glass formation in the Te-enriched part of the quaternary Ge-As-Se-Te system and its implication for mid-infrared optical fibres [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2004, **45**(2):115-123.
- [16] VIGREUX-BERCOVICI C, BONHOMME E, PRADEL A. Te-rich Ge-As-Se-Te bulk glasses and films for future IR-integrated optics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**(13):1388-1391.
- [17] ZHU Min-ming, WANG Xun-si, XU Hui-juan, *et al.* Novel Ge-Ga-Te-KBr far-infrared-transmitting chalcogenide glasses system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(06):53-57.
朱敏鸣, 王训四, 徐会娟, 等. 新型远红外 Ge-Ga-Te-KBr 硫系玻璃性能研究 [J]. *光子学报*, 2014, **43**(06):53-57.
- [18] SHIRYAEV V S, VELMUZHOV A P, TANG Z Q, *et al.* Preparation of high purity glasses in the Ga-Ge-As-Se system [J]. *Optical Materials*, 2014, **37**(18-23).
- [19] SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F, DIANOV E M, *et al.* Recent progress in preparation of chalcogenide As-Se-Te glasses with low impurity content [J]. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*, 2005, **7**(4):1773-1779.
- [20] TROLES J, SHIRYAEV V, CHURBANOV M, *et al.* GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR [J]. *Optical Materials*, 2009, **32**(1):212-215.
- [21] ANDRIKOPOULOS K S, YANNOPOULOS S N, KOLOBOV A V, *et al.* Raman scattering study of GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ phase-change materials [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2007, **68**(5-6):1074-1078.
- [22] SUN J, NIE Q, WANG X, *et al.* Structural investigation of Te-based chalcogenide glasses using Raman spectroscopy [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2012, **55**(4):316-319.
- [23] SEN S, GJERSING E L, AITKEN B G. Physical properties of Ge_xAs_{2x}Te_{100-3x} glasses and Raman spectroscopic analysis of their short-range structure [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356**(41-42):2083-2088.

Foundation item: The Natural Science Foundation of China (Nos. 61377099, 61177087, 61307060), the National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (No. 2012CB722703), the International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2011DFA12040), the Opened Key-Subject Construction Fund of Zhejiang Province (Nos. xkx11508, xkx11318), the Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Teachers in Higher Education Institutions of MOE, P. R. C. (No. NCET-10-0976), the 151 Talents in Zhejiang Province, and the K. C. Wong Magna Fund of Ningbo University and the Outstanding Dissertation Growth Foundation of Ningbo University (No. PY2012015)