

Tm³⁺/Ho³⁺ 共掺硫卤玻璃的 2.00 μm 荧光特性研究

魏淑林^{1,2}, 许银生^{1,3}, 张培晴^{1,2}, 陈飞飞^{1,2}, 聂秋华^{1,2}, 徐铁峰^{1,2}, 戴世勋^{1,2}

(宁波大学 1. 红外材料及器件实验室; 2. 信息科学与工程学院; 3. 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘 要: 通过真空熔融淬冷法制备了不同浓度 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺的 70GeS₂-20In₂S₃-10CsI 玻璃样品, 分析了样品的热稳定性及拉曼光谱, 测试了样品的吸收光谱以及 808 nm 激光泵浦下 Ho³⁺: ⁵I₇→⁵I₈ 辐射跃迁对应的 2.00 μm 荧光光谱特性. 结果表明: Tm³⁺ 离子掺杂浓度为 0.25mol% 时, 随着 Ho³⁺ 离子掺杂浓度从 0.05mol% 增加到 0.125mol%, Tm³⁺ 离子在 1.86 μm 的发光强度逐渐减弱, Ho³⁺ 离子 2.00 μm 荧光明显增强, 表明 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子之间存在有效的能量转移.

关 键 词: 铥/钬共掺; 硫卤玻璃; 能量转移; 荧光特性

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

2.00 μm Emission Properties of Tm³⁺/Ho³⁺ Co-doped Chalcogenide Glasses

WEI Shu-Lin^{1,2}, XU Yin-Sheng^{1,3}, ZHANG Pei-Qing^{1,2}, CHEN Fei-Fei^{1,2}, NIE Qiu-Hua^{1,2},
XU Tie-Feng^{1,2}, DAI Shi-Xun^{1,2}

(1. Laboratory of Infrared Material and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 3. The Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: 2 μm laser has many potential applications on the medical surgery, laser radar, and pollution monitoring *etc.* Tm³⁺ and Ho³⁺ ions co-doped 70GeS₂-20In₂S₃-10CsI chalcogenide glasses were synthesized by vacuumed melting-quenching technique. The DSC curves and Raman spectra showed that these glasses had good thermal stability and low phonon energy, respectively. The absorption and emission characteristics were evaluated with an emphasis on the 2.00 μm fluorescence from Ho³⁺: ⁵I₇→⁵I₈ transition. Under 808 nm excitation, the infrared emission bands extending from 1.80 μm to 2.10 μm can be seen on the emission spectra of the Tm³⁺ and Ho³⁺ ions co-doped glasses. This broad emission was consisted of two emission bands centered at 1.86 and 2.00 μm, corresponding to the optical transitions Tm³⁺: ³F₄→³F₅ and Ho³⁺: ⁵I₇→⁵I₈, respectively. At fixed Tm³⁺ ions concentration, the intensity of 2.00 μm emission increased with Ho³⁺ ions concentration increasing from 0.05mol% to 0.125mol%. The enhanced emission of Ho³⁺ ions gives another route to obtain the 2.00 μm infrared laser.

Key words: Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped; chalcogenide glass; energy transfer

收稿日期: 2011-08-08; 收到修改稿日期: 2011-10-24

基金项目: 国家科技部重大国际合作项目(2011DFA12040); 973 计划项目(2012CB722703); 国家自然科学基金(61177087, 60978058); 教育部新世纪优秀人才项目(NCET-10-0976); 浙江省杰出青年基金(R1101263); 宁波市新型光电功能材料及器件创新团队项目(2009B21007); 宁波大学王宽诚幸福基金

International Science & Technology Cooperation Program of China (2011DFA12040); National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (2012CB722703); National Natural Science Foundation of China; New Century Excellent Talents Project from Ministry of Education; Zhejiang Outstanding youth project; Ningbo Emerging Photoelectric Functional Materials And Devices Innovation Team Project; K.C. Wong Magna Fund in Ningbo University

作者简介: 魏淑林(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: yyyffyyy@163.com

通讯作者: 戴世勋, 研究员. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

2 μm 波段激光在医疗、激光雷达和空气污染监控等领域有着重要应用前景. 在众多稀土离子中, Ho^{3+} 离子在 2.0 μm 处有对应的能级跃迁, 是最佳候选稀土离子之一. 1962 年 Johnson 等首次在 CaWO_4 晶体基质中获得 Ho^{3+} 离子 2.0 μm 波长荧光. 随后, 陆续有关于 Ho^{3+} 离子掺杂的各种晶体、玻璃和光纤等研究报道^[1-4]. 但是由于缺乏高效且合适的激光源, Ho^{3+} 离子发射的荧光强度较弱. 目前, 国内外研究人员主要致力于引入敏化离子, 如 Pr^{3+} 、 Yb^{3+} 等离子, 以提高对泵浦源的吸收效率, 通过能量传递从而提高 Ho^{3+} 离子荧光发射强度. Ying 等^[5]研究了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺的氟磷酸盐玻璃的 2.0 μm 荧光特性, 利用 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 能量转移机制, 在 980 nm 激光泵浦下其荧光强度远远大于单掺 Ho^{3+} 离子样品. Zhang 等^[6]报道了 808 nm 激光泵浦下 Tm^{3+} 离子作为敏化离子, 通过能量转移在氧氟玻璃中得到 Ho^{3+} 离子在 2.0 μm 的荧光.

此外, 基质材料多声子弛豫引起的无辐射跃迁, 也大大制约了稀土离子荧光发光效率. 目前, 研究最广泛的 Ho^{3+} 离子掺杂的玻璃基质是氟化物玻璃^[5-8]. 而近年来, 硫系玻璃的低声子能量特性越来越引起人们的重视. Schweizer 等^[9]报道了 760 nm 泵浦下 Ho^{3+} : Ga-La-S 玻璃近红外和中红外荧光特性, You 等^[10]研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺 Ge-Ga-S 玻璃 2.0 μm 荧光特性. Tao 等^[11]最先提出 In 替代 Ga 的 In_2S_3 基硫卤玻璃可能具有更小的声子能量, 其应用前景值得关注. 随后, Guignard 等^[12]报道了 $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ 体系玻璃, Xu 等^[13]在该体系中引入 Tm^{3+} 离子后发现其发光强度较好. 此外, 在硫系玻璃中引入非氟卤化物后, 既可以拓宽硫系玻璃在可见区域的透过性能, 又可以降低玻璃的声子能量, 进而提高荧光量子效率.

本工作选取组分为 70 GeS_2 -20 In_2S_3 -10 CsI 的玻璃为基质, 引入 Tm^{3+} 作为敏化离子, 研究 Ho^{3+} 离子在 2.00 μm 的荧光发射特性. 通过差热分析、吸收光谱、荧光光谱及拉曼光谱等测试, 结合能级图综合分析了其发光机理.

1 实验

实验选取 70 GeS_2 -20 In_2S_3 -10 CsI (mol%)组分为研究对象, 其中 Ge、In、S 均以单质形式加入, 其纯度为 99.999%, CsI 为分析化合物, 在基质玻璃中引入 0.25mol% Tm_2S_3 及不同浓度的 Ho_2S_3 (0.05mol%、0.075mol%、0.125mol%), 此外选

取单掺 0.125 mol% Ho_2S_3 的样品作为参比样. 按化学计量配比精确计算, 在充满氮气的手套箱里各称取原料 10 g, 经充分混合后装入经过脱羧基处理的石英玻璃管中, 采用德国莱宝 PT50 型真空泵对石英玻璃管进行抽真空, 当真空度达 2×10^{-3} Pa, 然后用乙炔氧焰封管, 再放入摇摆炉中进行熔制. 将炉温缓慢升到 950 $^{\circ}\text{C}$, 保温 12 h 以确保熔融物的均匀性, 取出后放入水中淬冷. 最后放入低于玻璃转变温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 的退火炉中降至室温. 将所有制备得样品加工成 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的薄片, 双面抛光后进行性能测试.

玻璃的热稳定性采用 TA 公司的 Q2000 差热扫描量热仪测试, 测试范围为室温至 500 $^{\circ}\text{C}$. 采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量样品的吸收光谱, 测试范围为 400~2200 nm; 采用卓立汉光 Omni-3015 型红外单色仪(采用液氮制冷的 InSb 探测器)和英国 Scitec 公司 Model420 型的锁相放大器测量样品的中红外荧光光谱, 泵浦源为美国相干公司 Mira900-D 型钛宝石飞秒激光器, 泵浦波长为 808 nm, 泵浦功率为 0.3 W; 采用 Renishaw 公司的 inVia 型号拉曼光谱仪测量样品的拉曼光谱, 测试波长为 480 nm. 以上所有测试均在室温下进行.

2 实验结果与讨论

2.1 热稳定性

图 1 是玻璃 70 GeS_2 -20 In_2S_3 -10 CsI 掺杂 Ho^{3+} 离子及 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺(Ho_2S_3 为 0.05mol%)玻璃样

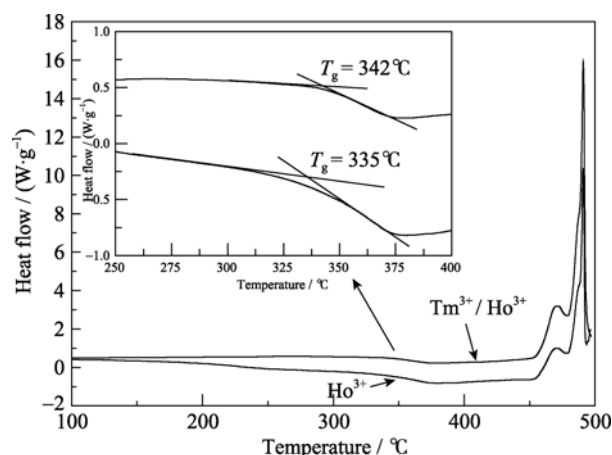


图 1 Ho^{3+} 离子单掺和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺的样品玻璃 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of Ho^{3+} -doped and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped glass samples

Insert is the partial enlargement

品的 DSC 曲线. 由图可知, 玻璃的转化温度 T_g 分别为 342 $^{\circ}\text{C}$ 及 335 $^{\circ}\text{C}$, 与基质玻璃 70GeS₂-20In₂S₃-10CsI 的转变温度($T_g=337^{\circ}\text{C}$)相比^[12,14], 基本没有变化. 但是, 由于 Ho^{3+} 离子的加入, 在 455 $^{\circ}\text{C}$ 处开始出现析晶峰, 而 Tm^{3+} 离子加入后未发现明显变化. 此外, 还可知该玻璃 $\Delta T > 100^{\circ}\text{C}$, 具有较好的稳定性, 抗析晶能力强, 适合拉制成光纤.

2.2 吸收光谱

图 2 为 Ho^{3+} 离子单掺和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃样品的吸收光谱, 可观测到 9 个明显吸收带. 对于 Ho^{3+} 离子单掺样品, 吸收峰分别位于 542、651、908、1177 和 1975 nm, 对应 Ho^{3+} 离子从基态 $^5\text{I}_8$ 能级到激发态 $^5\text{S}_2$ 、 $^5\text{F}_5$ 、 $^5\text{I}_5$ 、 $^5\text{I}_6$ 和 $^5\text{I}_7$ 能级的吸收跃迁. 而对于 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺样品的吸收光谱, 出现了 Tm^{3+} 离子 4 处新的吸收峰, 分别位于 700、800、1218 和 1731 nm, 对应于 Tm^{3+} 离子从基态 $^3\text{H}_6$ 能级到激发态 $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_4$ 能级的吸收跃迁. 值得注意的是, 引入 Tm^{3+} 离子后, 800 nm 附近出现明显的吸收, 故可以有效地被 808 nm 半导体激光器激发. 图 2 可以看出, Tm^{3+} 离子位于 1731 nm ($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) 的吸收带和 Ho^{3+} 离子位于 1975 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$) 的吸收带部分重叠, 说明 $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4$ 和 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7$ 能级较为接近, 有望通过 $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4$ 能级向 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7$ 能级传递能量.

2.3 荧光光谱与能级结构

图 3 为 808 nm 激光泵浦下 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺 70GeS₂-20In₂S₃-10CsI 玻璃在 1.8~2.2 μm 间的荧光光谱. 该荧光发射主要由两个发光峰组成, 中心波长分别位于 1.86 和 2.00 μm 处, 分别对应 $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_5$ 和 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁产生. 而 Ho^{3+} 离子单掺的样品在 808 nm 激光泵浦下, 并没有观察到荧光发射, 这是由于 Ho^{3+} 离子在 808 nm 附近没有吸收, 不

能被该波长激光泵浦. Tm^{3+} 离子掺杂浓度为 0.25 mol% 时, 随着 Ho^{3+} 离子浓度从 0.05 mol% 增加到 0.125 mol%, 2.00 μm 荧光不断增强, 荧光半宽高 (FWHM) 也从 102 nm 增至 123 nm, 而相应的 $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁产生的 1.86 μm 附近的荧光呈递减趋势. 这可以说明, Tm^{3+} 离子与 Ho^{3+} 离子间存在能量转移, 使得 2.00 μm 荧光逐渐增强. 另外, 随着 Ho^{3+} 离子掺杂浓度增加, 未出现荧光浓度猝灭现象.

根据样品的吸收光谱, 可以确定 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 在基质玻璃中的能级结构图, 如图 4 所示. 在 808 nm 激光泵浦下, Tm^{3+} 离子上的电子吸收光子, 从基态 $^3\text{H}_6$ 能级跃迁到 $^3\text{H}_4$ 能级. 随后, 部分电子从 $^3\text{H}_4$ 能级无辐射跃迁到 $^3\text{F}_4$ 能级, 并通过共振能量转移将能量传递给 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7$ 能级, 使得 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{I}_7$ 能级粒子数增加. 最后, $^5\text{I}_7$ 能级辐射跃迁至 $^5\text{I}_8$ 能级, 产生 2.00 μm 荧光. 整个过程可表示为:

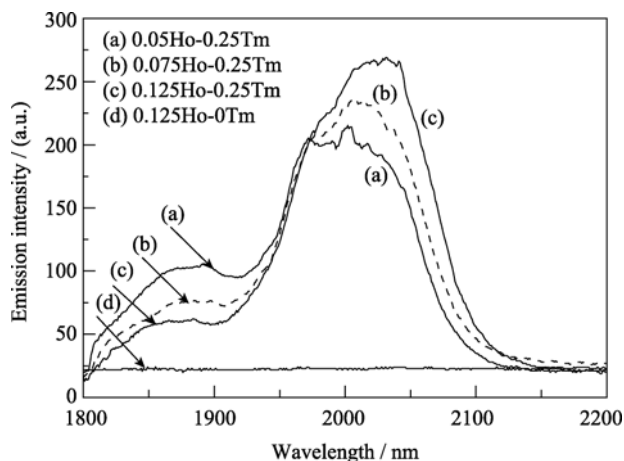
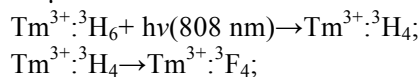


图 3 Ho^{3+} 离子单掺和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃的荧光光谱
Fig. 3 Emission spectra of Ho^{3+} ion doped and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ions co-doped glass samples

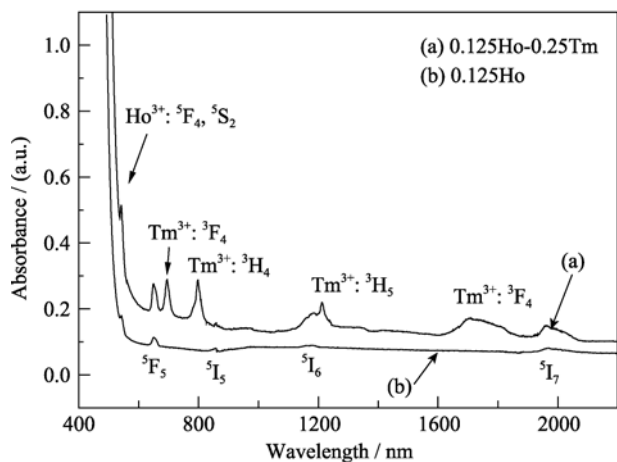


图 2 Ho^{3+} 离子单掺和 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃的吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectra of Ho^{3+} ion doped and $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ions co-doped glass samples

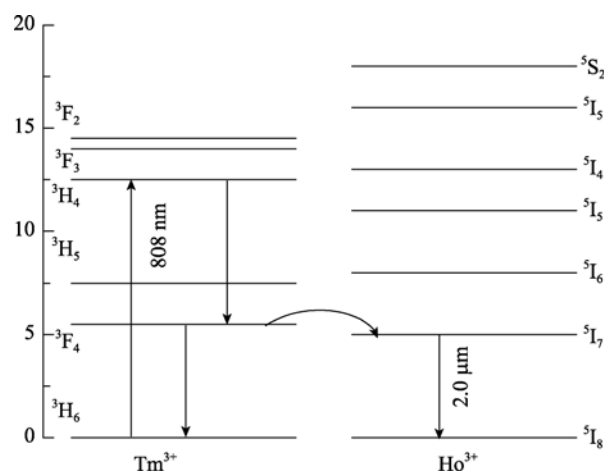
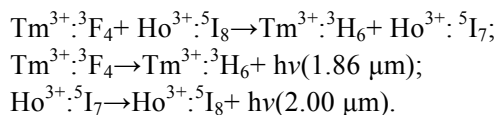


图 4 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子的能级示意图
Fig. 4 Energy level diagrams of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions



2.4 结构分析

一般来说,玻璃的结构变化也可能对荧光产生影响,进一步通过拉曼光谱分析其结构的影响.图5是 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃样品的拉曼光谱.随着 Ho^{3+} 离子浓度从 0.05mol% 增加至 0.075mol%, 拉曼光谱上并未观察到明显变化,这是由于引入的稀土离子浓度较低缘故.从图5可以看出拉曼峰分别位于 164、242、308、345、369 和 433 cm^{-1} . 频带 164 cm^{-1} (120~200 cm^{-1} 范围) 归结于复合阴离子团 $[\text{InS}_3\text{I}]$ 结构单元的振动,这是由于在 Ge-In-S 玻璃体系^[15]中, In 主要以 $[\text{InS}_4]$ 四面体形态存在,引入 CsI 后, I^+ 离子取代 S^{2-} 形成了 $[\text{InS}_3\text{I}]$ 四面体结构,同时, $[\text{InS}_3\text{I}]$ 四面体结构单元的振动向低频方向移动约 5 cm^{-1} ^[16]. 242 cm^{-1} 拉曼峰对应 $[\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3]$ 类乙烷结构单元的振动^[17],这是在 GeS_2 熔融淬冷时形成的亚稳态结构单元,此时微结构局部发生了变化,主要归因于 $[\text{InS}_4]$ 四面体的存在结合了更多的硫原子,导致玻璃网络中 S 不足而产生的. 308 cm^{-1} 拉曼峰是由四面体 $[\text{InS}_4]$ 结构单元以及复合阴离子团 $[\text{InS}_3\text{I}]$ 共同振动的结果,而 345、369 和 433 cm^{-1} 拉曼峰则是由锗硫四面体 $[\text{GeS}_4]$ 结构单元的振动引起的^[18]. 与 Ge-In-S^[19] 体系玻璃相比,加入 CsI 之后,有两个明显的变化: 345、369、433 cm^{-1} 频带明显的降低和 164、308 cm^{-1} 频带的明显加强. 由于 340~433 cm^{-1} 的频带对应于 $[\text{GeS}_4]$ 键,这种降低说明 $[\text{GeS}_4]$ 四面体结构单元有所减少, 164、308 cm^{-1} 频带的增强则是因为复合阴离子团 $[\text{InS}_3\text{I}]$ 产生的结果. 这种变化证明了声子能量出现了明显的降低,从而减小了多声子弛豫概率,提高了量子效率. 故在 Ge-In-S-CsI

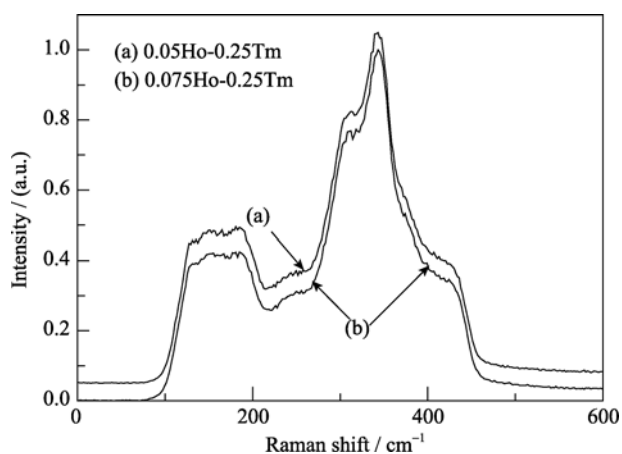


图5 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃样品的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped glass samples

玻璃中可以获得更强的荧光发射.

对于稀土离子某种跃迁,如果其能量间隔正好构成几个声子能量大小,无辐射跃迁将会有效地与稀土离子的荧光发射产生竞争,所以选择合适的玻璃基质尤为重要.稀土离子从某激发态能级向其紧邻低能级无辐射跃迁时要求至少 4~6 个声子参与跃迁.在多声子弛豫中,首先考虑的是基质材料的最大声子能量, GeS_2 基硫系玻璃的最大声子能量约为 340 cm^{-1} ,本工作中引入原子量更大的金属 In 及碱金属卤化物,更进一步降低了基质玻璃的声子能量,因此,实现了较高的荧光发射效率.

3 结论

实验研究了 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺 70 GeS_2 -20 In_2S_3 -10CsI 玻璃的荧光光谱特性.在 808 nm 激光泵浦下,得到了 Ho^{3+} 离子位于 2.00 μm 处,半高宽为 102~123 nm 的荧光发射.随着 Ho^{3+} 离子浓度不断增加, Tm^{3+} 离子在 1.86 μm 处荧光强度不断降低,而 Ho^{3+} 离子在 2.00 μm 处荧光强度逐渐增强,说明 Tm^{3+} 离子与 Ho^{3+} 离子间存在能量转移 ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4 + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_8 \rightarrow \text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 + \text{Ho}^{3+}:^5\text{I}_7$).

参考文献:

- [1] Orlovskii Y V, Basiev T T, Pukhov K K, *et al.* Low-phonon BaF_2 : Ho^{3+} , Tm^{3+} doped crystals for 3.5–4 μm lasing. *Opt. Mater.* 2010, **32**(5): 599–611.
- [2] Lee T H, Heo J. 1.6 μm emission and gain properties of Ho^{3+} in selenide and chalcogenide glasses. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(11): 113510–1–7.
- [3] Chen S, Yeo T, Leighton J, *et al.* Tm:Ho co-doped single mode optical fibre laser pumped by a 1600 nm Er fibre laser. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(9): 2567–2571.
- [4] Brierley M, France P, Millar C. Lasing at 2.08 μm and 1.38 μm in a holmium doped fluoro-zirconate fibre laser. *Electron. Lett.*, 1988, **24**(9): 539–540.
- [5] Tian Y, Zhang L, Feng S, *et al.* 2 μm Emission of Ho^{3+} -doped fluorophosphate glass sensitized by Yb^{3+} . *Opt. Mater.*, 2010, **32**(11): 1508–1513.
- [6] Zhang W J, Zhang Q Y, Chen Q J, *et al.* Enhanced 2.0 μm emission and gain coefficient of transparent glass ceramic containing BaF_2 : Ho^{3+} , Tm^{3+} nanocrystals. *Opt. Express*, 2009, **17**(23): 20952–20958.
- [7] Wang M, Yu C, He D, *et al.* Enhanced 2 μm emission of Yb–Ho

- doped fluorophosphates glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357(11/12/13)**: 2447–2449.
- [8] Gao G, Hu L, Fan H, *et al.* Investigation of 2.0 μm emission in Tm^{3+} and Ho^{3+} co-doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. *Opt. Mater.*, 2009, **32(2)**: 402–405.
- [9] Schweizer T, Samson B N, Hector J R, *et al.* Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass. *Infrared Phys. Technol.*, 1999, **40(4)**: 329–335.
- [10] Kim Y S, Cho W Y, Shin Y B, *et al.* Emission characteristics of Ge-Ga-S glasses doped with $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **203**: 176–181.
- [11] Tao H, Mao S, Tong W, *et al.* Formation and properties of the $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ new chalcogenide glassy system. *Mater. Lett.*, 2006, **60(6)**: 741–745.
- [12] Guignard M, Nazabal V, Moreac A, *et al.* Optical and structural properties of new chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354(12/13)**: 1322–1326.
- [13] Xu Y, Chen D, Zhang Q, *et al.* Bright red upconversion luminescence of thulium ion-doped $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ glasses. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113(22)**: 9911–9915.
- [14] Abdel-Aziz M M. Effect of thallium on the crystallization kinetics of the chalcogenide glasses GeSe_2 and GeSe_4 . *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005, **79(3)**: 709–714.
- [15] Tao H, Mao S, Dong G, *et al.* Raman scattering studies of the Ge-In sulfide glasses. *Solid State Commun.*, 2006, **137(8)**: 408–412.
- [16] Mao S, Tao H, Zhao X, *et al.* Microstructure and thermal properties of the $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ glassy system. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354(12/13)**: 1298–1302.
- [17] Tao H, Zhao X, Tong W, *et al.* Micro-structural study of the $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ glassy system by Raman scattering. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2006, **64(4)**: 1039–1045.
- [18] Dong G, Tao H, Chu S, *et al.* Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses. *Opt. Commun.*, 2007, **270(2)**: 373–378.
- [19] Repkova M, Nemec P, Frumar M. Structure and thermal properties of Ge-In-S chalcogenide glasses. *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 2006, **8(5)**: 1796–1800.