

Sb 对 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 硫系玻璃的结构和物性的影响

魏文猴^{1,2}, 方亮^{1,2}, 杨志勇³, 沈祥⁴

(1. 重庆大学 机械传动国家重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆大学 应用物理系, 重庆 401331; 3. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 徐州 221116; 4. 宁波大学 高等技术研究院红外材料与器件实验室, 宁波 315211)

摘要: 采用熔融-淬冷法制备了 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) 系列硫系玻璃, 并系统地研究了 Sb 对玻璃结构和物理性能的影响。拉曼光谱测试结果显示, 随着 Sb 含量增加, 玻璃结构逐渐从由 Se 链或 Se 环主导转变为由交联的 $\text{SbSe}_{3/2}$ 三角锥结构单元和 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体结构单元主导, 玻璃网络交联程度增加。同时, 玻璃的转变温度、密度、弹性模量和折射率都随着 Sb 含量的增加而增大。透过光谱研究表明, 随着 Sb 逐渐替换 Se 原子, 光学带隙逐步减小。

关键词: Ge-Sb-Se; 硫系玻璃; 拉曼光谱; 弹性模量; 折射率; 玻璃转变

中图分类号: TB484 文献标识码: A

Effect of Sb on Structure and Physical Properties of $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ Chalcogenide Glasses

WEI Wen-Hou^{1,2}, FANG Liang^{1,2}, YANG Zhi-Yong³, SHEN Xiang⁴

(1. The State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China; 3. School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 4. Laboratory of Infrared Material and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) chalcogenide glasses were prepared by the melt-quenching technique, and the effect of Sb on glass structures and physical properties were systematically investigated. Raman spectra of these glasses show that the glass structure gradually changes from Se chains or Se rings dominated to $\text{SbSe}_{3/2}$ pyramids and $\text{GeSe}_{4/2}$ tetrahedra cross-linked, and the degree of cross-linkage of glass network improves with Sb content increase. Meanwhile, the glass transition temperature, density, elastic moduli, and refractive index increase with Sb content increase. The transmittance spectra indicate that replacement of Se with Sb leads to gradually reducing the optical bandgap.

Key words: Ge-Sb-Se; chalcogenide glass; Raman spectrum; elastic moduli; refractive index; glass transition

硫系玻璃是以硫族元素(S、Se、Te)为主, 引入其它电负性较弱的元素而形成的一种非晶态材料。 Ge-As-Se 玻璃作为一种优良的硫系玻璃, 已应用于高速全光通信信号处理平面光波导、光纤、夜视仪、传感器等红外光学器件^[1-3]。但 Ge-As-Se 玻璃由于As的存在, 在其制备和使用环节中存在诸多安全隐患,

因此, 国际上研究者考虑用Sb取代As, 使其成为环境友好型玻璃体系。同时, 用更易被极化的Sb取代As可使玻璃的三阶非线性增大^[4], 而且 Ge-Sb-Se 玻璃同样具有优异的红外光学性能, 如较宽的红外透过范围(0.8~16 μm)、较高的红外透过率(60%)、较短的光学响应时间、较小的双光子吸收、较低的光学

收稿日期: 2014-03-04; 收到修改稿日期: 2014-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(61377061; 61205207) National Natural Science Foundation of China (61377061; 61205207)

作者简介: 魏文猴(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: wwh732@163.com

通讯作者: 方亮, 教授. E-mail: lfang@cqu.edu.cn

损耗^[5-6]以及良好的热稳定性和化学稳定性^[7-8], 使其在红外传感、红外成像、全息存储、非线性光学、能量传输、光倍频器等现代集成光电子学器件领域呈现出广阔的应用前景^[9-11]。

Ge-Sb-Se玻璃的一些结构和物理性能早有报道。Ivanova等^[12]报道了Se对 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ 玻璃的比热容、玻璃化转变温度、玻璃析晶活化能等热学性能的影响; Abdel-Rahim等^[13]讨论了Ge对 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_x\text{Se}_{80-x}$ 玻璃的导电率、玻璃化转变温度等性能的影响; 然而, Sb对Ge-Sb-Se玻璃结构和性能的影响研究却较少被提及。Parikshit等^[14]研究了Sb对 $\text{Ge}_{0.17}\text{Se}_{0.83-x}\text{Sb}_x$ 玻璃的红外光学性能的影响, 但并没有提供直接的结构数据以阐明玻璃的结构和性能间内在联系。

在硫系玻璃中, Sb 相对于 Ge, As, Se 原子表现出差异较大的理化性质, 如原子质量、半径、电负性、离子极化率等, Sb 应在 Ge-Sb-Se 玻璃系统中发挥重要的作用。因此, 本研究固定 Ge 原子浓度在 12.5%, Sb 浓度从 5% 到 25% 逐步改变(即 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$, $x = 0.4 \sim 2.0$), 系统地研究 Sb 对 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的结构和玻璃转变温度、密度、弹性模量、折射率和光学带隙等物理性能的影响。这对 Ge-Sb-Se 玻璃的设计与制备具有较强的指导意义, 并为促进结构稳定、力学、热学、光学性能优良的 Ge-Sb-Se 玻璃的开发和应用提供重要的科学依据。

1 实验方法

1.1 实验制备

$\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃采用熔融-淬冷法制备。高纯(99.999%) Ge、Sb、Se 单质在手套箱内按化学组分分配比称重, 并装入清洁、干燥的口径为 10 mm 的石英管中。保持管内处于真空环境, 并使用氢氧火炬熔封石英管, 然后置入摇摆炉中升温至 900~1000 °C 高温熔融。不少于 30 h 的摇摆时间以确保石英管内熔体充分均化。然后取出石英管放入冷水中快速淬火, 放入低于玻璃转变温度 20 °C 的退火炉中保温 3 h, 然后降至室温, 取出玻璃, 切割并抛光成尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的样品。

1.2 性能测试

玻璃化转变温度(T_g)使用差示扫描量热仪(Mettler-Toledo, DSC 1)以 10 °C/min 的扫描速度测得。密度(ρ)采用精确度为 $\pm 0.05\%$ 的天平(Mettler-Toledo, H20)基于阿基米德排水法测得。剪切(V_s)和压缩(V_c)波速度使用超声波脉冲干涉仪以 20 MHz 的共振频率在室温下测得, 精确度为 $\pm 0.5\%$ 。剪切(C_s)和压缩(C_c)弹性模量分别使用公式 $C_s = \rho V_s^2$ 和 $C_c = \rho V_c^2$ 算出。

样品的拉曼光谱用 Jobin-Yvon-Horiba T64000 拉曼光谱仪在室温下测得, 激发波长为 830 nm, 保持尽可能小的激光功率以避免产生热诱导效应。折射率使用波长 1550 nm 的激光基于棱镜耦合法测量。400~1500 nm 范围透过光谱使用 Varian Cary 5000 可见-近红外分光光度计记录, 1.5~25 μm 范围透过光谱采用 Vertex80v 傅里叶变换红外光谱仪测试。

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱分析

$\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 系列硫系玻璃的拉曼光谱如图 1 所示, 光谱中有 150~240 cm^{-1} 和 240~300 cm^{-1} 两个主要的特征带, 其中 150~240 cm^{-1} 振动带中 203 cm^{-1} 和其肩峰 218 cm^{-1} 分别对应共顶点和共边 $\text{GeSe}_4/2$ 四面体中的 Ge-Se 键振动模^[15], 195 cm^{-1} 对应 $\text{SbSe}_3/2$ 三角锥结构中的 Sb-Se 键振动峰^[16-17], 由于其振动峰与 Ge-Se 振动峰重叠在一起, Sb-Se 振动峰不能清楚地显示在拉曼光谱中显示出来。150~240 cm^{-1} 振动带归因于 Se 链或者 Se 环结构中的 Se-Se 键振动^[18]。拉曼光谱中未发现 Ge-Ge($\sim 170 \text{ cm}^{-1}$) 和 Sb-Sb($\sim 160 \text{ cm}^{-1}$) 同极键^[6,19]。

从图 1 中可看出, 随着 Sb 含量增加, 150~240 cm^{-1} 振动带的强度增大, 并伴随着带形状的改变及其峰值移动到高波数。振动带展宽是由于 $\text{SbSe}_3/2$ 中 Sb-Se 键数量增加, 振动带峰值移动到高波数归因于共边 $\text{GeSe}_4/2$ 四面体结构中 Ge-Se 键数量的增加。相反地, 240~300 cm^{-1} 振动带的强度随着 Sb 含量的增加而减小, 这是由于更多的 Sb/Ge 与 Se 成键, 逐渐消耗 Se 原子, 使得 Se-Se 结构单元的浓度降低, 直到完全化学计量配比的玻璃组分 GeSb_2Se_5 , 此时几乎所有 Se 被消耗完, Se-Se 浓度非常低, 导致 256 cm^{-1} 峰几乎消失。

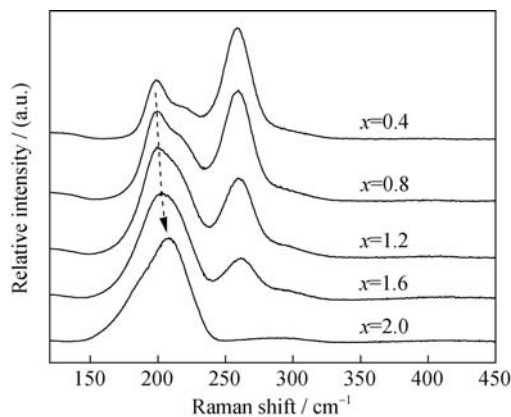


图 1 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra of $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ glasses

2.2 玻璃化转变温度

图2显示了 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的差示扫描量热曲线。可以看出, $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃化转变温度(T_g) 随Sb含量增加而升高。影响 T_g 的主要因素是玻璃网络的交联程度和系统的平均键能, 较高的交联程度和较大的平均键能通常意味着较高的 T_g ^[20]。一方面, Sb含量增加将与更多的Se原子成键, 更多的 $\text{SbSe}_{3/2}$ 三角锥结构单元形成, 链状和环状的Se结构逐渐减少, 玻璃网络结构从由Se链和Se环控制转为由交联在一起的 $\text{GeSe}_{4/2}$ 和 $\text{SbSe}_{3/2}$ 结构单元为主, 网络交联程度显著提高; 另一方面, 在Ge-Sb-Se玻璃中, Ge-Se、Sb-Se、Se-Se、Ge-Ge和Sb-Sb化学键键能分别是56、51、49、45和30 kCal/mol, 从能量的观点, 异极键(Ge-Se, Sb-Se)的形成优先于同极键(Se-Se)^[21], 这与图1中 $\bar{V} = \bar{M} / \rho$ 拉曼光谱的检测结果相一致。随着Sb逐渐替代Se原子, Sb-Se键增多的同时, Se-Se键减少, 平均键能增大。上述两方面原因使 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的 T_g 随Sb含量的增加而升高。

2.3 密度、平均摩尔体积和弹性模量

玻璃密度(ρ)主要取决于玻璃形成原子的质量和玻璃内部结构单元的堆积紧密程度。玻璃平均摩尔体积($\bar{V}$)是单位物质的量的玻璃体积, 它与密度的关系为 $\bar{M} = \sum x_i M_i$, 其中 $\bar{M}$ 为平均摩尔质量, x_i 为玻璃组分中对应原子的摩尔百分比, M_i 为相应原子的摩尔质量。

图3和表1显示了 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的密度和平均摩尔体积。玻璃密度随着Sb含量的增加而增大, 平均摩尔体积随着Sb含量的增加而减小。随着Sb含量增加, 玻璃网络交联程度增加, 由于共价键具有方向性, 对于共价化合物来说, 交联程度越大通常意

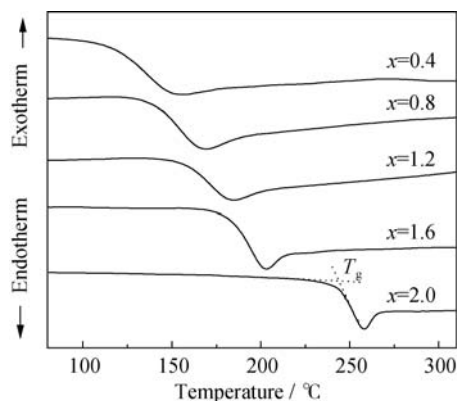


图2 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃差示扫描量热曲线
Fig. 2 DSC curves of $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ glasses

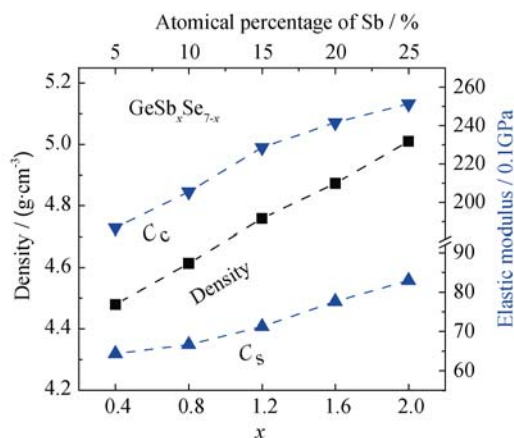


图3 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的密度、剪切弹性模量(C_s)和压缩弹性模量(C_c)

Fig. 3 Density, shear elastic modulus (C_s) and compression elastic modulus (C_c) of $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ glasses

味着结构伸展得越开, 这将导致玻璃密度减小。这一点已经在我们以前的工作中得到证实^[22-23], 在Sb含量固定且较小时, 随着Se(原子质量 $M_{\text{Se}}=78.96$)逐渐被Ge($M_{\text{Ge}}=72.64$)替换直到玻璃成为完全化学计量比, 玻璃系统总原子质量变化不大, 而交联程度明显提高, 因此玻璃密度减小。然而, 本实验中, 玻璃密度随网络交联程度的增加(Sb含量的增加)而增大, 这与Sb比玻璃系统其它原子大得多的原子质量有关。当Se逐渐被原子质量大得多的Sb($M_{\text{Sb}}=121.76$)取代时, 整个玻璃系统平均原子质量显著增加, 使玻璃密度增大。与由网络交联程度增加而导致玻璃密度减小的因素竞争, 平均原子质量增大的因素占优, 因此, 玻璃密度随Sb含量增加而增大, 相应地, 平均摩尔体积减小。

玻璃弹性模量衡量玻璃抵抗弹性形变能力的强弱, 主要受结构交联程度、键强和结构密实度的影响^[24]。玻璃弹性模量随玻璃结构交联程度的提高、化学键的增强、结构密实度的增加而增大。在 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 系统中, 随Sb含量的增加, 玻璃的交联程度增加、平均键能增大、结构密实度($\bar{V}$)变化不明显, 因此, 玻璃弹性模量增大, 这与图3和表1的实验结果相一致。

2.4 折射率

玻璃折射率主要取决于玻璃内部离子的极化率和玻璃密度^[25-26]。表1显示了用1550 nm激光测得的玻璃折射率, $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃中Sb浓度越高, 折射率越大。一方面, Sb的离子极化率(0.360)高于Se的离子极化率(0.075)^[27], Sb逐渐替换Se原子将导致玻璃内离子极化程度总和增加, 另一方面, Sb增加使得玻

表 1 GeSb_xSe_{7-x} 的玻璃转变温度(T_g)、密度(ρ)、平均摩尔体积($\bar{V}$)、剪切弹性模量(C_s)、压缩弹性模量(C_c)、玻璃折射率(n)、直接跃迁光学带隙(E_{optd})和间接跃迁光学带隙(E_{opti})

Table 1 Glass transition temperature (T_g), density (ρ), average molar volume ($\bar{V}$), shear elastic modulus (C_s), compression elastic modulus (C_c), refractive index (n), direct optical band gap (E_{optd}) and indirect optical band gap (E_{opti}) of GeSb _x Se _{7-x} glasses								
GeSb _x Se _{7-x}	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\bar{V} / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_s / (0.1 \text{ GPa})$	$C_c / (0.1 \text{ GPa})$	n	E_{optd} / eV	E_{opti} / eV
$x=0.4$	118.9	4.479	17.93	64.346	186.783	2.529	1.64	1.54
$x=0.8$	139.9	4.613	17.87	66.633	205.459	2.610	1.58	1.47
$x=1.2$	159.0	4.758	17.78	71.225	228.572	2.702	1.53	1.42
$x=1.6$	183.1	4.873	17.75	77.619	241.562	2.803	1.47	1.37
$x=2.0$	243.8	5.009	17.74	82.945	251.312	2.933	1.42	1.32

玻璃密度增大。综合因素导致GeSb_xSe_{7-x} 玻璃的折射率增大。

2.5 透过光谱和光学带隙

图4(a)和4(b)分别为GeSb_xSe_{7-x} 玻璃室温下可见-近红外透过光谱和红外透过光谱。从图中可以看出, GeSb_xSe_{7-x} 玻璃的透过率为60%左右, 透过窗口范围约为800 nm~16 μm。随着Sb含量逐渐增加, 玻璃透过率略为降低, 短波截止波长发生红移, 同时红外吸收边向短波长方向移动。根据经典Tauc方程^[28],

可以通过玻璃吸收边的位置推算出样品的光学带隙, 其公式如下:

$$\alpha H\nu = B(h\nu - E_{opt})^m \tag{1}$$

式中, α 是与吸收相关的函数, $h\nu$ 是光子能量, B 是与带尾相关的常数, E_{opt} 是光学带隙, m 代表了光学吸收的过程, $m=1/2$ 和2分别对应直接允许跃迁和间接允许跃迁。

图5和表1显示了GeSb_xSe_{7-x} 玻璃的直接跃迁光学带隙和间接跃迁光学带隙。随着Sb含量增加, 玻璃样品的直接跃迁光学带隙和间接跃迁光学带隙都减小的原因可能是由于玻璃网络结构的改变。Sb含量增加导致玻璃网络交联程度增加, 整个玻璃体系中电子的共有化运动更加显著。同时, Sb原子5s和5p电子层远离原子核, 价电子能量较高, 随着Sb逐渐替换原子半径较小的Se原子, 整个玻璃系统的价带顶能量升高, 使价带电子更容易被激发到导带上去, 导致光学带隙减小, 由关系式 $\lambda_0 = hc / E_{opt}$, 其中 λ_0 、 h 、 c 分别为短波吸收限、普朗克常数、真空光速, 可知玻璃的短波截止波长增大。

玻璃的红外光谱(图4(b))中, 2.8和6.3 μm处的吸收是由O-H杂质引起的, 4.5和13 μm处的吸收分别归因于Se-H和Ge-O杂质^[29-30], 通过原料的提纯和玻璃的蒸馏等技术可大幅降低杂质的含量, 改善玻璃的光学性能。

3 结论

采用高温熔融-淬冷法制备了GeSb_xSe_{7-x} ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$)系列硫系玻璃, 并对其结构和物理特性进行了分析, 结果表明随着Sb逐渐替代Se原子, GeSb_xSe_{7-x}玻璃网络结构从由Se链和Se环控制转变为由相互交联的GeSe_{4/2}四面体和SbSe_{3/2}三角锥结构单元共同主导。同时, 随着Sb含量增加, 玻璃的转变温度、密度、弹性模量和折射率增大, 玻璃的光学带隙逐步减小。

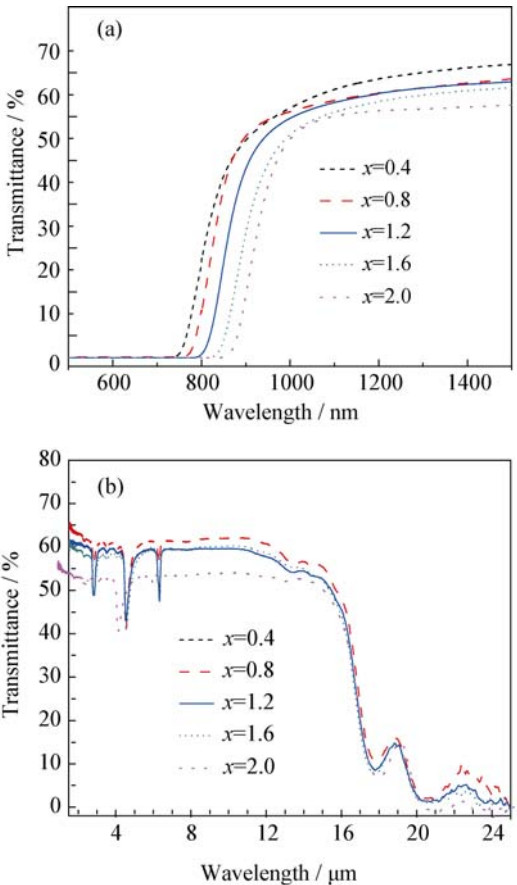


图 4 GeSb_xSe_{7-x} 玻璃在(a)可见-近红外区域和(b)红外区域的透过光谱
Fig. 4 Transmittance in the region of Vis-NIR (a) and IR (b) of GeSb_xSe_{7-x} glasses

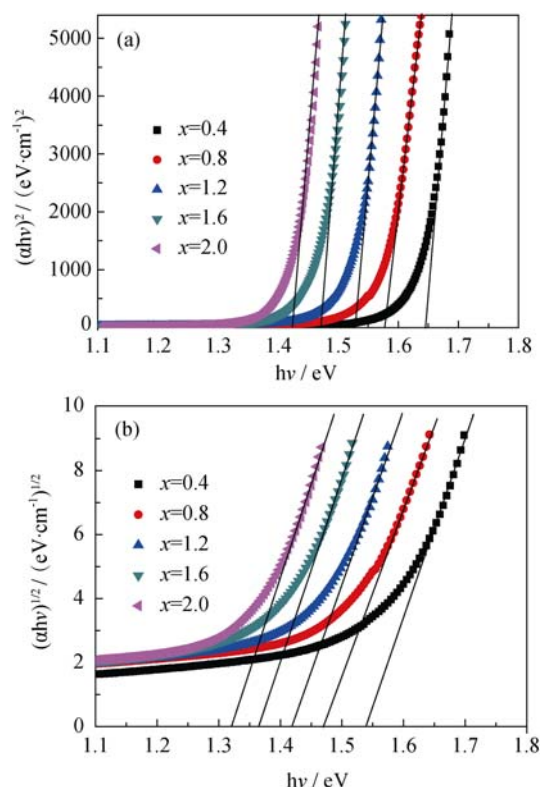


图 5 $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ 玻璃的 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ (声子能)的关系曲线(a) 及 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 的关系曲线(b)

Fig. 5 (a) The plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (photon energy) and (b) the plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ of $\text{GeSb}_x\text{Se}_{7-x}$ glasses

参考文献:

- [1] EGGLETON B J, LUTHER-DAVIES B, RICHARDSON K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photonics*, 2011, **5**: 141–148.
- [2] LUCAS P, RILEY M R, BOUSSARD-PLEDEL C, *et al.* Advances in chalcogenide fiber evanescent wave biochemical sensing. *Anal. Biochem.*, 2006, **351**(1): 1–10.
- [3] GAI X, HAN T, PRASAD A, *et al.* Progress in optical waveguides fabricated from chalcogenide glasses. *Opt. Express*, 2010, **18**(25): 26635–26646.
- [4] WANG T, GAI X, WEI W H, *et al.* Systematic z-scan measurements of the third order nonlinearity of chalcogenide glasses. *Opt. Mater. Express*, 2014, **4**(5): 1011–1022.
- [5] SAVAGE J A, WEBBER P J, PITT A M. An assessment of Ge-Sb-Se glasses as 8 to 12 μm infra-red optical-materials. *J. Mater. Sci.*, 1978, **13**: 859–864.
- [6] WEI W H, WANG R P, SHEN X, *et al.* Correlation between structural and physical properties in Ge-Sb-Se glasses. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(32): 16571–16576.
- [7] VARSHNEYA A K, MAURO D J, RANGARAJAN B, *et al.* Deformation and cracking in Ge-Sb-Se chalcogenide glasses during indentation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**: 177–183.
- [8] WEI W H, FANG L, SHEN X, *et al.* Crystallization kinetics and thermal stability in Ge-Sb-Se glasses. *Phys. Status Solidi B*, 2013, **250**(1): 59–64.
- [9] GU Y F, SONG Z T, ZHANG T, *et al.* Novel phase-change material GeSbSe for application of three-level phase-change random access memory. *Solid State Electron.*, 2010, **54**(4): 443–446.
- [10] TINTU R, NAMPOORI V P N, RADHAKRISHNAN P, *et al.* Reverse saturable absorption in nano colloidal $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ chalcogenide glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**(15): 2888–2891.
- [11] ZHANG X H, GUIMOND Y, BELLEC Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **326**: 519–523.
- [12] IVANOVA Z G, CERNOSKOVA E, PAMUKCHIEVA V, *et al.* Studies on $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ glasses by differential scanning calorimetry and thermomechanical analysis. *Thermochim. Acta*, 2000, **345**(1): 13–17.
- [13] ABDEL-RAHIM M A, MOHARRAM A H, DONGOL M, *et al.* Experimental studies of the Ge-Sb-Se system. *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, **51**(4): 355–359.
- [14] SHARMA P, RANGRA V S, SHARMA P, *et al.* Far-infrared study of amorphous $\text{Ge}_{0.17}\text{Se}_{0.83-x}\text{Sb}_x$ chalcogenide glasses. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **480**(2): 934–937.
- [15] JACKSON K, BRILEY A, GROSSMAN S, *et al.* Raman-active modes of a- GeSe_2 and a- GeS_2 : a first-principles study. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(22): R14985.
- [16] PETIT L, CARLIE N, RICHARDSON K, *et al.* Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.70-x}\text{Se}_x$. *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, **66**(10): 1788–1794.
- [17] HOLUBOVA J, CERNOSEK Z, CERNOSKOVA E. $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ system ($0 \leq x \leq 8$) studied by DSC and Raman spectroscopy. *Optoelectron Adv. Mat.*, 2007, **1**(12): 663–666.
- [18] WANG Y, MATSUDA O, INOUE K, *et al.* A Raman scattering investigation of the structure of glassy and liquid $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **232**: 702–707.
- [19] GUERY G, MUSGRAVES J D, LABRUGERE C, *et al.* Evolution of glass properties during a substitution of S by Se in $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60-x}\text{Se}_x$ glass network. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**(16): 1740–1745.
- [20] TICHY L, TICHA H. Covalent bond approach to the glass-transition temperature of chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **189**(1/2): 141–146.
- [21] BICERANO J, OVSHINSKY S R. Chemical-bond approach to the structures of chalcogenide glasses with reversible switching properties. *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, **74**(1): 75–84.
- [22] WANG T, WEI W H, SHEN X, *et al.* Elastic transition thresholds in Ge-As(Sb)-Se glasses. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, **46**(16): 165302.
- [23] WANG R P, SMITH A, LUTHER-DAVIES B, *et al.* Observation of two elastic thresholds in $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ glasses. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(5): 056109.
- [24] FELTZ A. Amorphous Inorganic Materials and Glasses. Weinheim: VCH, 1993: 48, 110–115.
- [25] SCHUBERT E F, KIM J K, XI J Q. Low-refractive-index materials: A new class of optical thin-film materials. *Phys. Status Solidi B*, 2007, **244**: 3002–3008.
- [26] KITAMURA N, TOGUCHI Y, FUNO S, *et al.* Density and Refractive-index of Densified Silica Glass. Hot Isostatic Pressing - Theory and Applications, 1992: 117–122.
- [27] YOU X Z. Ionic polarization. *Chin. Sci. Bull.* 1974, **9**: 419–423.
- [28] TAUC J, GRIGOROV R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Stat. Sol.*, 1966, **15**: 627–637.
- [29] YANG Z Y, TANG G, LUO L, *et al.* Glass formation and properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$ (MX is alkali halide) chalcogenide glasses. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(12): 3596–3600.
- [30] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **213**: 63–67.