

文章编号: 0253-2239(2008)09-1751-06

TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 系统玻璃的热学特性及 光学带隙研究

王艳玲 戴世勋 徐铁峰 聂秋华 沈 祥 王训四

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 采用熔融淬冷法制备了系列高折射率的 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 系统玻璃,测试了样品的密度、转变温度、析晶温度、折射率、吸收光谱,利用经典的 Tauc 方程计算了样品光学带隙允许的直接跃迁、允许的间接跃迁及 Urbach 能量。讨论了玻璃的热稳定性与组成之间的关系、研究了摩尔折射度、金属标准值、光学带隙、Urbach 能量、Bi₂O₃ 和 TiO₂ 含量及光学碱度对玻璃样品折射率的影响。结果表明 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 玻璃具有较好的热稳定性、样品的折射率随着摩尔折射度增大而增大,而光学带隙及金属标准值有减小的趋势,此外高的光学碱度对玻璃的高的三阶非线性也有一定的贡献。

关键词 光学材料; 碲酸盐玻璃; 折射率; 光学带隙; 能量带隙

中图分类号 O482.2; O433.5⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082809.1751

Thermal Characteristics and Optical Band Gap Properties of TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ Glasses

Wang Yanling Dai Shixun Xu Tiefeng Nie Qiuhua Shen Xiang Wang Xunsi

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract A series of TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ glasses were prepared by using conventional melting and quenching method. Their densities, transition temperatures, crystallization temperatures, refractive indices, absorption spectra were measured. The allowed direct transition and indirect transition, and Urbach energy of samples were calculated according to classical Tauc equation. The relationships between thermal stability and glass compositions were discussed. The effects of molar refraction, metallization criterion, optical band gap, Urbach energy, contents of TiO₂ and Bi₂O₃, and optical basicity on refractive indices of glass samples were also discussed. The results show that the TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ glass system has good stability. With the increase of molar refraction the refractive index increases, optical band gap and metallization criterion shrink. Meanwhile, the high third-order non linearity is associated with high optical basicity.

Key words optical material; tellurite glasses; refractive index; optical band gap; energy band gap

1 引 言

近年来,在三阶非线性材料研究领域非共振型硫系及重金属氧化物玻璃材料(以碲酸盐、铋酸盐、重铅氧化物玻璃为主)受到广泛的关注^[1-5],这些材料普遍具有在较宽波段透明性、较好的化学稳定性和热稳定性、较高的三阶非线性极化率、较快的光响应时

间、易于成纤成膜、易于机械光学加工等优点,并且取得了很快的应用发展。例如:日本研究者已在 2004 年研制出非线性系数 γ 数值为 $1360 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ 的铋酸盐玻璃光纤,是迄今为止报道的最大非线性系数的光纤,并且利用该光纤在光波长转换和超连续脉冲产生应用领域获得了成功^[8]。

收稿日期: 2007-08-13; **收到修改稿日期**: 2007-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(60677015)、宁波市自然科学基金(2006A610020)、浙江省教育厅资助课题(20061664)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 王艳玲(1983-),女,硕士研究生,主要从事非线性光学材料方面的研究。E-mail: ling153430918@yahoo.cn

导师简介: 戴世勋(1974-),男,博士,副研究员,主要从事信息功能材料方面的研究。E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

碲酸盐玻璃是以 TeO_2 为主要玻璃形成体^[6,7], 具有较高的折射率($n > 1.8$), 较低的熔制温度(800~950 °C), 低的声音能量(600~850 cm^{-1}), 较好的化学稳定性等特点, Te^{4+} 离子中的孤对电子、空 d^0 轨道和自身很大的极化率是碲酸盐玻璃高非线性特性的主要因素。如何在碲酸盐玻璃中引入其它离子进一步提高其三阶非线性特性并保持材料综合性能不降低是目前碲酸盐玻璃三阶非线性研究的热点之一。有研究表明加入 Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} 和 Bi^{3+} 等具有高离子极化率和三阶非线性极化率的重金属离子, 可进一步提高碲酸盐玻璃的三阶非线性^[9]。例如 S. H. Kim 等^[10] 研究了二元 TeO_2 - TiO_2 系统玻璃的光学三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 和线性折射率 n 与 TiO_2 含量的关系, 发现玻璃的 $\chi^{(3)}$ 和 n 都随着 TiO_2 含量的增加而增大。因此, 要得到高三阶非线性的光学玻璃, 首先要提高玻璃本身的折射率。

本文制备了系列 TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 玻璃, 研究了样品折射率、析晶稳定性与组成之间的关系, 通过测试样品在紫外波段的吸收光谱, 计算并讨论了不同 TiO_2 和 Bi_2O_3 组成对光学带隙、金属标准值和光学碱度的影响, 为进一步寻找合适的高非线性碲酸盐玻璃基质作了探索性的工作。

2 实 验

实验制备了玻璃组成为摩尔比: $(100 - x - y) \text{TeO}_2 - y \text{TiO}_2 - x \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, y = 5, 10, 15$) 的碲酸盐玻璃样品。表 1 列出了 5 组样品的具体成分及相应的编号。玻璃熔制实验采用分析纯的 TeO_2 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 作为原料, 按玻璃配方称取原料 30 g, 将其混合均匀后放入 30 ml 的铂金坩埚中, 置于 900 °C 硅碳棒熔炉中熔化 30 min, 待搅拌澄清 10 min 后, 将熔融态的液体浇铸到预热的铁模中, 迅速移入退火炉中退火, 在 350 °C 保温 2h, 自然降温冷却到室温。将退火后的玻璃样品切割抛光, 加工成尺寸为 20 mm × 10 mm × 1 mm 的两大面抛光样品用于光谱特性的测量。

表 1 TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 玻璃的 T_g , T_x 以及 ΔT

Table 1 T_g , T_x and ΔT of TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 glasses

Sample No.	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_x / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
$\text{Te}_{90}\text{Ti}_5\text{Bi}_5$	375	496	121
$\text{Te}_{85}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_5$	396	557	161
$\text{Te}_{85}\text{Ti}_5\text{Bi}_{10}$	419	526	107
$\text{Te}_{80}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_{10}$	400	586	186
$\text{Te}_{80}\text{Ti}_5\text{Bi}_{15}$	397	462	65

样品玻璃的密度采用排水法测定。样品折射率采用 SAIRON 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪测量(测量波长为 632.8 nm, 1310 nm 和 1550 nm, 测量误差为 ± 0.0002)。采用 Seiko TG/DTA 6300 型差热分析仪, 在氮气气流保护下, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物, 在室温至 800 °C 区间内测定玻璃的差热分析(DTA)曲线。样品的吸收光谱用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计进行测量。以上测试都是在室温下进行的。

3 结果与讨论

3.1 TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 玻璃的热稳定性

玻璃的热稳定性常常用 ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$, T_g 为玻璃的转变温度, T_x 为玻璃的析晶温度) 大小来衡量, ΔT 越大, 表明玻璃熔制时不产生析晶的可操作范围越广, 其热稳定性越好。一般而言, ΔT 大于 100 °C 时玻璃的热稳定性较好。图 1 给出了 5 组玻璃样品的 DTA 测试结果, 表 1 列出了 TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 玻璃系统 5 组样品具体的 T_g , T_x 数值。从图 1 和表 1 中可以看出, 除 $\text{Te}_{80}\text{Ti}_5\text{Bi}_{15}$ 样品外, 其它四组样品的 ΔT 数值都高于 100 °C, 表明所制备的样品普遍具有较好抗析晶能力, 热学稳定性较好。随着 Bi_2O_3 和 TiO_2 含量的增加, 玻璃的 T_g , T_x 出现了先增加后下降的非线性变化, 析晶峰形状由弥散峰转变为尖锐峰。从玻璃形成的键性考虑, 键的离子性质约为 50% 时, 有利于形成玻璃。单纯 TeO_2 的玻璃形成能力较差, TiO_2 和 Bi_2O_3 的加入提高了 TeO_2 玻璃的形成能力。Te 的电负性为 2.1, Bi 的电负性为 1.8, Ti 的电负性为 1.1, O 的电负性为 3.5, Bi-O 的离子性接近 50%, 显然, Bi_2O_3 的增加有利于提高玻璃的形成能力。当 Bi_2O_3 的掺入量为 10% 时, T_x 达最大值。 Bi_2O_3 的掺入量大于 10%

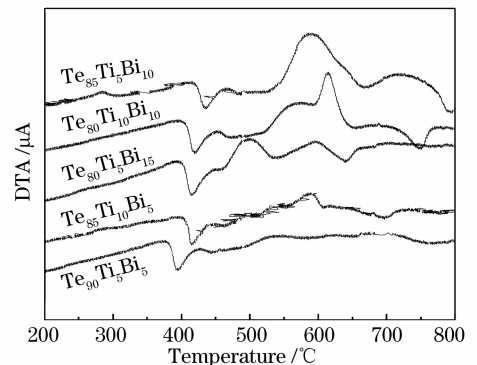


图 1 TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 玻璃样品的 DTA 曲线
Fig. 1 DTA curves of TeO_2 - TiO_2 - Bi_2O_3 glasses

时, T_x 稍微下降, 这极有可能是玻璃中的 $[\text{TeO}_4]$ 向 $[\text{TeO}_3]$ 转变, 并减少了 $[\text{TeO}_4]$ 中的桥氧数, 破坏了碲氧链结构, 使热稳定性变差, 玻璃的析晶倾向加剧。当 Bi_2O_3 的掺入量增加到 15% 时, T_x 下降, 表明此时玻璃析晶倾向上升, 玻璃的形成能力随着过量的 Bi_2O_3 的加入而变差。此外高铋玻璃在氮气份中容易析晶, 同时差热分析也受到玻璃状态、实验条件的影响。

3.2 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 玻璃的折射率及摩尔折射度

表 2 列出了 5 组 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 玻璃样品在三个波长下的折射率数据。可以看出 5 组样品的在 632 nm 波长下的折射率数值处于 2.0973~2.1870 范围, 并且随着 Bi_2O_3 , TiO_2 的增加, 样品的折射率随之增加说明高极化率 Ti^{4+} 离子和 Bi^{3+} 离子的加入对折射率的变化产生了影响。对 TeO_2 来说, 其构成玻璃的结构单元为 $[\text{TeO}_4]$ 双三角锥体, 在 $[\text{TeO}_4]$ 配位多面体中, Te^{4+} 以 sp^3d 杂化轨道形式

构成一个类似于 5 配位的碲氧结构单元, $[\text{TeO}_4]$ 中的 4 个 O^{2-} 分别处于近似赤道面和轴面上的 4 个顶角, 另 1 个顶角则由一对孤电子对占据, 形成双三角锥体结构。 Te^{4+} 的 $5s, 5p$ 轨道和 O^{2-} 的 $2p$ 轨道组成杂化分子轨道^[11,12]。比较图 2 中样品玻璃折射率(632 nm)大小, 当 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 < 3$ 时, Ti^{3+} 含量的增加相对 Bi^{3+} 离子而言对样品折射率的增加贡献比例更大一些。 Ti^{4+} 本身的极化率不是很高, 但含有参与成键的空 d^0 轨道, 以及较高的配位数, 使 $\text{Te}_{85}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_5$ 和 $\text{Te}_{80}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_{10}$ 的折射率明显高于 $\text{Te}_{90}\text{Ti}_5\text{Bi}_5$ 和 $\text{Te}_{85}\text{Ti}_5\text{Bi}_{10}$ 。但当 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 \geq 3$ 时, Bi_2O_3 对玻璃的折射率贡献较大, 折射率达最大值。这是因为 Bi^{3+} 离子极化率高达 1.508Å^3 , 离子中有孤对电子的存在, 离子半径大, 电子层数较多, 被极化的机率很高, 并且这种离子与 O^{2-} 形成的配位多面体可以导致较大的光学非线性。

表 2 玻璃样品的折射率, R_m 以及金属标准 M 值

Table 2 Refractive indices, molar refraction R_m and metallization criterion M of TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ glasses

Sample No.	Refractive index			$R_m(\lambda=632\text{ nm})$	$M(\lambda=632\text{ nm})$
	@632 nm	@1310 nm	@1550nm		
Te ₉₀ Ti ₅ Bi ₅	2.0973	1.9458	1.9325	15.845	0.4688
Te ₈₅ Ti ₁₀ Bi ₅	2.1489	2.0786	2.0455	16.125	0.4533
Te ₈₅ Ti ₅ Bi ₁₀	2.1152	2.0450	2.0202	16.826	0.4634
Te ₈₀ Ti ₁₀ Bi ₁₀	2.1808	2.0657	1.9523	17.290	0.4441
Te ₈₀ Ti ₅ Bi ₁₅	2.1870	2.1151	2.0241	18.339	0.4423

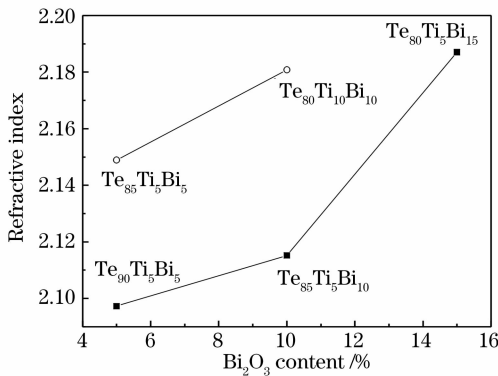


图 2 样品的折射率随 Bi_2O_3 含量变化情况

Fig. 2 Refractive indices of samples as a function of Bi_2O_3 content

重金属氧化物玻璃的线性折射率及非线性折射率大小与样品的摩尔折射度 R_m 有关。摩尔折射度 R_m 反映了分子中电子云在外电场中变形能力的大小由洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)公式得到^[14]:

$$R_m = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{M_m}{d} \right), \quad (1)$$

式中 n 为线性折射率, M_m 为摩尔质量, d 为密度。摩尔折射度 R_m 与材料的电子摩尔极化率呈比例:

$$\alpha_m = \left(\frac{3}{4\pi N} \right) R_m, \quad (2)$$

N 为每摩尔可极化的离子数。摩尔折射度和折射率随极化率的增大而增大。金属标准 M 展现了玻璃的自然属性, 表达式如下。 $R_m/V_m < 1$ 和 $R_m/V_m > 1$ 分别表示非金属和金属^[16], 摩尔折射度越大, 金属标准值越小, 摩尔体积 V_m 越大, 金属标准值越大:

$$M = 1 - R_m/V_m, \quad (3)$$

材料的摩尔折射度和 O^{2-} 离子有关, 增加 O^{2-} 离子相邻阳离子的离子半径可以改变该阳离子的离子折射和对称性从而增加 O^{2-} 离子周围的电场强度, 因此可以增加摩尔折射率。如表 2 所示, 玻璃样品的摩尔折射度 R_m 随着 Bi_2O_3 含量的增加而增大, 金属标准值则减小。产生该现象的原因是 Bi^{3+} 离子有着较高的原子量, 很大的配位数以及很大的离子半径。较小的金属标准值意味着价带和导带的宽度变大, 导致带隙的减小, 玻璃金属化趋势增大, 玻璃

的折射率变大。

3.3 玻璃的吸收光谱,光学带隙及 Urbach 能量

图 3 是 $\text{Te}_{90}\text{Ti}_5\text{Bi}_5$, $\text{Te}_{85}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_5$, $\text{Te}_{85}\text{Ti}_5\text{Bi}_{10}$, $\text{Te}_{80}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_{10}$ 和 $\text{Te}_{80}\text{Ti}_5\text{Bi}_{15}$ 五组玻璃样品的吸收光谱。材料在吸收过程中,不仅仅发生带间跃迁,还有小于能隙的激子吸收(自由激子、束缚激子等)、杂质吸收等,由吸收光谱吸收边的位置来确定样品的光学带隙^[15]。

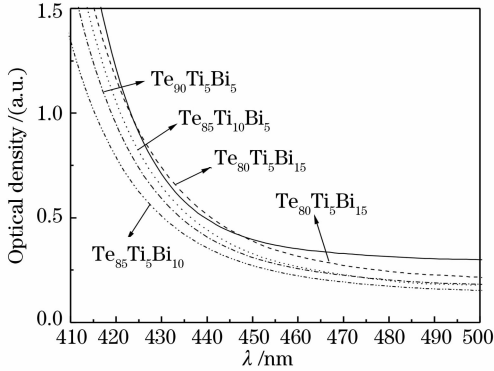


图 3 玻璃样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of glass samples

吸收系数作为光子能量的函数由下式表示^[10,13,15]:

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{\text{opt}})^m, \quad (4)$$

式中 E_{opt} 是光学带隙, $\alpha = 2.303A/d$, A 为光密度, d 为样品厚度, 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, $m=2$ 和 3 表示允许的直接跃迁和禁戒的直接跃迁, $m=1/2$ 和 $3/2$ 表示允许的间接跃迁和禁戒的间接跃迁。采用(4)式计算了玻璃样品的允许直接跃迁和允许间接跃迁。 B 是与带尾相关的常数, 由下式表示:

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

σ_0 是绝对零度下的电导率, ΔE 是局域态禁带尾部的宽度。 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 和 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 分别对应直接允许跃迁和间接允许跃迁如图 4 和图 5 所示。折射率增大, 光学带隙有减小的趋势, 这是由于随 TiO_2 和 Bi_2O_3 的加入, 非桥氧键数目的增多。有研究表明^[14,19], 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 随玻璃光学带隙的减小而增大。由吸收边指数描述的 Urbach 规则^[10,13], 可以表达如下:

$$\alpha(\omega) = \beta \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E}\right), \quad (6)$$

由 $\ln \alpha$ 和光子能量曲线的线性拟合, 确定的斜率就是 Urbach 能量 ΔE ^[14]

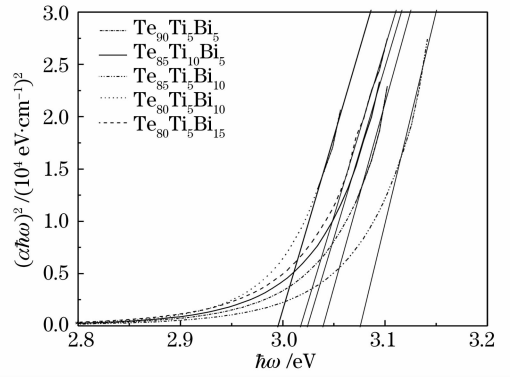


图 4 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^2$ 和 $\hbar\omega$ 的关系

Fig. 4 Plots of $(\alpha\hbar\omega)^2$ versus photon energy of glass samples

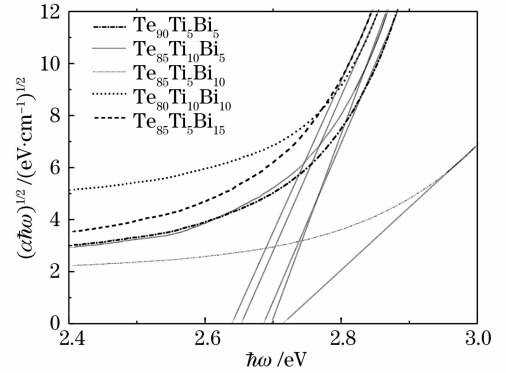


图 5 玻璃样品 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 和 $\hbar\omega$ 的关系

Fig. 5 Plots of $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ versus photon energy of glass samples

$$\ln \alpha = \frac{h\nu}{\Delta E}. \quad (7)$$

入射光能量和电子伏特之间的转换关系为

$$E(\text{eV}) = h\nu = 1.24/\lambda (\mu\text{m}). \quad (8)$$

五组玻璃样品 $\text{Te}_{90}\text{Ti}_5\text{Bi}_5$, $\text{Te}_{85}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_5$, $\text{Te}_{85}\text{Ti}_5\text{Bi}_{10}$, $\text{Te}_{80}\text{Ti}_{10}\text{Bi}_{10}$ 和 $\text{Te}_{80}\text{Ti}_5\text{Bi}_{15}$ 的对光子能量的曲线如图 6 所示。表 3 给出了计算得出的直接允许跃迁 E_{opt} , 间接允许跃迁 E_{opt} , Urbach 能量 ΔE 以及样品密度。从表 3 可以看出, TiO_2 含量固定时, 密度随 Bi_2O_3 的增大而增大, 这是由于 Bi_2O_3 具

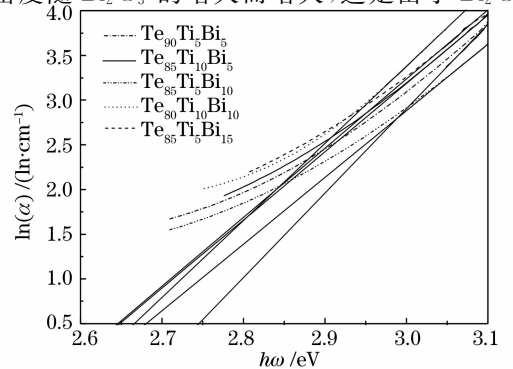


图 6 玻璃样品的 Urbach 能量

Fig. 6 Urbach energy plots of glass samples

有较大的分子量。表 3 中,直接允许跃迁的变化范围是 2.980~3.040,间接允许跃迁的变化范围是 2.641~2.715 eV。Urbach 能量的变化范围为 0.10~0.13 eV。Urbach 能量代表局域态能带尾部的宽度,是测量非晶态材料的一个度量标准。玻璃的 Urbach 能量越小,带断裂和缺陷形成的趋势越小。随着 TeO₂ 被大量 Bi₂O₃ 和 TiO₂ 所取代,折射率增大,而光学带隙减小。但是本实验玻璃样品采用铂金坩埚熔制,随着重金属 Bi₂O₃ 的增多,熔融环境下,离子更宜于氧化,玻璃溶液会侵蚀铂金坩埚,铂金进入玻璃溶液后,与重金属离子之间存在氧化还原反应,同时铂金进入玻璃后会影玻璃颜色,这些因素都直接或间接的影响了计算玻璃光学带隙的准确性^[19]。

表 3 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 系统玻璃样品的直接允许跃迁 E_{opt} , 间接允许跃迁 E_{opt} , Urbach 能量 ΔE 以及 样品密度

Table 3 Allowed direct transition E_{opt} , allowed indirect transition E_{opt} , Urbach energy ΔE and density of TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ glasses

Sample No.	Allowed direct transition E_{opt}/eV	Allowed indirect transition E_{opt}/eV	Urbach energy $\Delta E/\text{eV}$	Density g/cm^3
Te ₉₀ Ti ₅ Bi ₅	3.040	2.658	0.11	5.73
Te ₈₅ Ti ₁₀ Bi ₅	3.025	2.698	0.13	5.66
Te ₈₅ Ti ₅ Bi ₁₀	3.075	2.715	0.117	5.94
Te ₈₀ Ti ₁₀ Bi ₁₀	2.980	2.650	0.10	5.86
Te ₈₀ Ti ₅ Bi ₁₅	3.020	2.641	0.12	6.13

Dimitrov 等^[14]还提出了玻璃的光学碱度(Λ)和离子极化率 $\alpha_{O^{2-}}$ 的关系。光学碱度和离子电子极化率的关系可表示为: $\Lambda = 1.67(1 - 1/\alpha_{O^{2-}})$ 。低的光学碱度就意味着氧化物离子把电子转移到周围阳离子的能力降低,TeO₂, Bi₂O₃, TiO₂ 的光学碱度分别为 0.99, 1.19, 0.96^[9]。含过渡元素的玻璃体系在 UV 区有较宽的吸收,不同氧化物中,过渡元素会有不同的表现(如价态、成键特征等),TiO₂ 在玻璃中以[TiO₄]和[TiO₆]的形式存在,随着 Bi₂O₃ 含量的增加,[TiO₄]浓度降低[TiO₆]浓度增加,按 Duffy 微观碱度的观点^[17],[TiO₄]碱度比 [TiO₆]碱度小,随 Bi₂O₃ 的增加 TiO₂ 对玻璃光学碱度的贡献逐渐增大。Bi₂O₃ 含量最大时,TiO₂ 对玻璃光学碱度的贡献逐渐最大,此时 Te₈₀Ti₅Bi₁₅ 的折射率为最大值。在硅酸盐,锗酸盐,硼酸盐以及碲酸盐多种玻璃中^[19],碲酸盐玻璃随着光学碱度的变化,三阶非线性极化率表现最大,这对玻璃的三阶非线性有重

要的影响。

4 结 论

通过对五组 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 系统玻璃样品的热稳定性和吸收光谱测试及光学带隙,及 Urbach 能量计算,表明该玻璃体系具有较好的热稳定性,其中 Te₈₀Ti₁₀Bi₁₀ 玻璃的 $T_x - T_g$ 高达 186 °C。由于 TiO₂ 和 Bi₂O₃ 具有高的极化率,高的光学碱度,TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 玻璃呈现出极高的线性折射率。金属标准值 M 展现了玻璃的自然属性,随金属标准值 M 的减小,金属化趋势增大,玻璃的折射率增大,光学带隙有减小的趋势,此外光学碱度对 TeO₂-TiO₂-Bi₂O₃ 系统玻璃的三阶非线性极化率也有着较大的贡献。

参 考 文 献

- 1 J. C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreillat *et al.*. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂-BaO-TiO₂ [J]. *J. Solid State Chemistry*, 1997, **132**(2): 411~419
- 2 Lin Jian, Huang Wenhai, Sun Zhenrong *et al.*. The nonlinear optical performance of rare earth doped TeO₂-Nb₂O₅-ZnO glass [J]. *J. Functional Materials*, 2004, **35**(6): 745~749
林 健,黄文昂,孙真荣等. 稀土掺杂碲铌锌系统玻璃的非线性光学性能[J]. 功能材料, 2004, **35**(6): 745~749
- 3 Gu Shaoxuan, Ma Zhijun, Zhao Xiujian. Refractive index and third-order nonlinear optical properties of GeS₂-Ga₂S₃-CdS glasses[J]. *J. The Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(11): 1311~1314
顾少轩,马志军,赵修建. GeS₂-Ga₂S₃-CdS 玻璃的折射率与三阶非线性光学性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, **34**(11): 1311~1314
- 4 Yufei Wang, Zhengrong Sun, Shian Zhang *et al.*. Nonlinear optical properties of Er₂O₃-doped 75Nb₂O₅-20TeO₂-ZnO glasses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(2): 109~112
- 5 Ren Junjiang, Huang Wenhai, Lin Jian *et al.*. Third order nonlinear optical properties of TeO₂-Nb₂O₅-PbO glass[J]. *J. Optoelectronics · Laser*, 2002, **13**(6): 590~592
任军江,黄文昂,林 健等. 碲铌铅玻璃的三阶非线性光学特性[J]. 光电子激光, 2002, **13**(6): 590~592
- 6 Yang Jianhu, Dai Shixun, Hu Lili *et al.*. Spectroscopic properties of Er³⁺ and Yb³⁺ codoped tellurite glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(2): 210~215
杨建虎,戴世勋,胡丽丽等. Er³⁺和 Yb³⁺共掺碲酸盐玻璃的光谱性质[J]. 光学学报, 2003, **23**(2): 210~215
- 7 Dai Shixun, Yang Jianhu, Li Shunguang *et al.*. Luminescence of Tm³⁺-doped tellurite glass pumped at 793 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1): 1~4
戴世勋,杨建虎,李顺光等. 793 nm 抽运下的掺 Tm³⁺ 碲酸盐玻璃的发光特性[J]. 光学学报, 2003, **23**(1): 1~4
- 8 N. Sugimoto, T. Nagashima, T. Hasegawa *et al.*. Bismuth-based optical fiber with nonlinear coefficient of 1360 W⁻¹ · km⁻¹ [A]. OSA Technical Digest Series, 2004, **2**: 26
- 9 Silva M A P, Messaddeq Y, Ribeiro S J L *et al.*. Structural studies on TeO₂-PbO glasses[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, **62**(6): 1055~1060
- 10 S. H. Kim, T. Yoko, J. Am. Nonlinear optical properties of TeO₂-based glasses: MO_x-TeO₂ (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta,

- and W) binary glasses[J]. *J. American Ceramic Society*, 1995, **78**(4): 1061~1065
- 11 S. Sakida, J. Am. 125Te, 27Al, and 71Ga NMR study of M_2O_3 - TeO_2 ($M=Al$ and Ga) glasses[J]. *J. American Ceramic Society*, 2001, **84**(4): 836~842
- 12 Huang Wenhai, C. S. Ray, D. E. Day. The properties and structure of $PbO-NbO_{2.5}-TeO_2$ glasses[J]. *J. Shanghai Institute of Building Materials*, 1995, **8**(4): 291~301
黄文岳, C. S. Ray, D. E. Day. $PbO-NbO_{2.5}-TeO_2$ 玻璃的结构与性质[J]. 上海建材学院学报, 1995, **8**(4): 291~301
- 13 EL-Mallaway, Raouf A. H. *Tellurite Glasses Book* [M], 2001. 431~432
- 14 V. Dimitrov, T. Komatsu, R. Sato, J. Effect of interionic interaction on the electronic polarizability, optical basicity and binding energy of simple oxides[J]. *Ceram. Soc. Japan*, 1999, **107**(11): 1012~1018
- 15 David Adler. *Physics of Disordered Materials* [M], 1992. 335~338
- 16 V. Dimitrov, S. Sakka. Linear and nonlinear optical properties of simple oxides[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1741~1745
- 17 J. A. Duffy, M. D. Ingram. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts and glasses [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**(24): 6448~6454
- 18 William H. Dumbaugh, Josef C. Lapp. Heavy-metal oxide glasses[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(9): 2315~2326
- 19 V. Dimitrov, T. Komatsu. Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses[J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, **249**(2): 160~179