

文章编号: 1000-7032(2022)03-0371-10

Ta₂O₅对碲铋酸盐玻璃光学性能的影响

李佳航¹, 俞佳¹, 胡美凤¹, 曾惠丹^{1*}, 刘小峰²

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;

2. 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 通过高温熔融法制备了一系列(90-x)TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0%, 2%, 4%, 6%, 8%) TBT玻璃样品。拉曼光谱和X射线光电子能谱测试结果显示,随着Ta₂O₅的加入,玻璃网络中的[TeO₃]与[TeO₃₊₁]向[TeO₄]转变,玻璃网络结构更加致密。这解释了差示扫描量热法测试中TBT玻璃的玻璃化转变温度 T_g 随Ta₂O₅的含量增加而增加的变化原因。当Ta₂O₅从0升高到8%,吸收光谱以及光学带隙方程计算表明,玻璃样品的光学带隙和乌尔巴赫能(Urbach)不断降低。使用Z扫描方法测试了各个TeO₂-Bi₂O₃-Ta₂O₅玻璃样品的三阶非线性光学特性,结果表明,TBT玻璃的三阶非线性与Ta₂O₅的加入量呈正相关。当Ta₂O₅的加入量为8%时,其三阶非线性极化率为 $3.30 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ($2.36 \times 10^{-12} \text{ esu}$),这表明该组成的碲铋酸盐玻璃在非线性光学领域具备潜在的应用价值。

关键词: 碲酸盐玻璃; 氧化钽; 非线性光学

中图分类号: TQ171.733

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210382

Effect of Ta₂O₅ on Optical Properties of Tellurium Bismuthate Glass

LI Jia-hang¹, YU Jia¹, HU Mei-feng¹, ZENG Hui-dan^{1*}, LIU Xiao-feng²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

* Corresponding Author, E-mail: hdzeng@ecust.edu.cn

Abstract: By using differential scanning calorimetry (DSC) method, this research indicates glass transition temperature (T_g) of a series of (90-x)TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0%, 2%, 4%, 6%, 8%) (TBT) glass is increased with more Ta₂O₅ added. The phenomenon of increasing T_g is mainly contributed to transformation of [TeO₃] and [TeO₃₊₁] to [TeO₄] units. And the structure changes result in highly dense glass network structure which is supported by Raman spectroscopy and XPS characterizations. Based on results of absorption spectrum and optical band gap equation calculation, when Ta₂O₅ increases from 0 to 8%, the optical band gap and Urbach energy of such glass samples show decreasing trends. The third-order nonlinear optical properties of TBT glass demonstrate positive correlation with concentration of Ta₂O₅ through Z-scan measurement. The TBT glass with 8% Ta₂O₅ has $3.30 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ($2.36 \times 10^{-12} \text{ esu}$) of third-order nonlinear susceptibility. Thus, the outstanding properties of TBT glasses pave a way of nonlinear optical applications.

Key words: tellurite glass; tantalum oxide; nonlinear optics

收稿日期: 2021-12-07; 修订日期: 2021-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(51872092, 52072122)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51872092, 52072122)

1 引 言

随着光通信技术的不断发展,开发新型光开关、光转换器、光存储器、半导体激光器以及超连续光源等光电子器件的需求日益迫切。研发具有良好非线性光学性能的材料是这些器件开发的关键^[1]。在碲酸盐玻璃网络结构中,三种结构单元 $[\text{TeO}_4]$ 、 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 和 $[\text{TeO}_3]$ 均存在一对孤对电子(LPE),占据结构中一个 O^{2-} 的位置,助力实现碲酸盐玻璃网络的连续化和电荷平衡^[2-3]。多样化的内部基团结构可以为各种其他阳离子在碲酸盐玻璃中提供丰富的结构位点和电偶极环境,有利于产生非均匀的宽化光谱,为光通讯用光电子器件提供了优异的基质材料^[4]。同时,孤电子对存在于各结构单元使得 Te^{4+} 具有较大的离子半径和极化性质,介电常数与离子半径成正比,材料的折射率又正比于介电常数,因此碲酸盐玻璃通常具备较大的折射率和非线性光学系数^[5]。同时,碲酸盐玻璃还具有较高的高红外透射率和良好的热稳定性,这些特点使它们在非线性光学玻璃材料研究中备受关注^[6-7]。

对 TeO_2 基玻璃三阶非线性光学性能的研究一直在持续进行中。早在1997年,Sababde等^[8]通过比较特征晶体和两种体系的碲酸盐玻璃 $\text{TeO}_2\text{-BaO}$ 和 $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-BaO}$ 的拉曼光谱,发现加入 BaO 的碲酸盐玻璃体系中, TiO_2 的引入能够抑制玻璃中 Te-O-Te 结构的解体,维持玻璃良好的非线性性能。根据米勒规则,获得高折射率玻璃的方法是向玻璃中添加具有高折射率的玻璃网络修饰体或是引入极化率大的重金属氧化物^[9]。 Bi_2O_3 是一种具有高折射率的修饰体, Bi_2O_3 的添加能够改善 TeO_2 基玻璃的三阶非线性性能,Saddeek等^[10]对 $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃体系进行了研究,发现 Bi_2O_3 的增加使得 $[\text{TeO}_3]$ 转化为 $[\text{TeO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ 变成 $[\text{BO}_4]$,桥氧增加,密度升高,摩尔体积降低。此外,在 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 体系中添加极化率大的重金属氧化物,如 Ti^{4+} ^[6]、 Nb^{5+} ^[11]、 W^{6+} ^[12],都已有研究证明能提高玻璃体系的三阶非线性。

Ta_2O_5 作为重金属氧化物的一种,价态较高,且含有参与成键的空d轨道,能与玻璃中的 O^{2-} 离子形成具有较大极化率的基团^[13],使玻璃具

有很好的化学稳定性、热稳定性和电学性质^[14]。Kilic等^[15]探究了 Ta_2O_5 的增加对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-ZnO}$ 体系玻璃的结构和辐射屏蔽效果的影响。Yakine等^[16]对 Te-Bi-Ta 玻璃体系的相图、析晶性能进行研究,发现在 Bi_2O_3 含量约为10%时, Te-Bi-Ta 玻璃成玻范围最广。本文选定 Bi_2O_3 含量为10%的组成系列制备了 $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系列碲酸盐玻璃,探究了 Ta_2O_5 添加量对 Te-Bi 玻璃体系的结构以及三阶非线性光学性质的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

根据前期实验研究结果分析,当 Bi_2O_3 含量为10%时,成玻范围较广,且 Ta_2O_5 掺杂量大于8%时,不容易成玻。因此,选定 Bi_2O_3 含量为10%的组成制备了 $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x=0,2\%,4\%,6\%,8\%$)系列碲酸盐玻璃,分别表示为TBT0、TBT1、TBT2、TBT3、TBT4。首先按照化学计量比准确称量 TeO_2 (国药集团试剂有限公司,A.R.)、 Bi_2O_3 (国药集团试剂有限公司,A.R.)、 Ta_2O_5 (凌峰化学试剂有限公司,A.R.),移至玛瑙研钵中研磨至均匀混合后装入带盖的刚玉坩埚中。待硅碳炉温度达到 $950\text{ }^\circ\text{C}$,放入样品保温熔制30 min后浇注在预热好的铜板上,冷却成型的样品被快速放入马弗炉中进行退火处理。将部分玻璃样品在研钵中研磨并取过200目的玻璃粉用于测试。后续用金刚石切割机将玻璃块体切成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 1\text{ mm}$ 的薄片并双面抛光再测试其光学性能。

2.2 样品表征

采用阿基米德排水法测量碲酸盐玻璃的密度,多次测量取其平均值以减小实验误差。密度计算公式如下所示:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{\text{water}}, \quad (1)$$

其中 ρ 为玻璃样品的密度, m_1 为玻璃样品在空气中的质量, m_2 为玻璃样品浸泡在水中的质量, ρ_{water} 为水的密度。

玻璃的摩尔体积能够很好地反映出玻璃的结构变化。玻璃的摩尔体积(V_m)由以下公式计算^[17]:

$$V_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho}, \quad (2)$$

其中 x_i 是组成氧化物的摩尔分数, M_i 是氧化物的分子量。

折射率的数据是用布鲁斯特角方法采用美国 Metricon 公司的 Model 2010 棱镜耦合仪进行测量的。玻璃的热力学性能采用差示扫描量热法(DSC)进行分析,实验数据由 TA 公司生产的 SDT-2960 型 DSC 仪器在 N₂ 气氛下、以 10 K/min 的升温速率从室温升温至 600 °C 进行测试获得。玻璃中的分子振动与激发光互相作用造成的非弹性散射可以通过拉曼光谱测定。拉曼光谱数据的测试在常温下使用 100 mW 的氩离子激光器 532 nm 为激励源,以共焦 100 物镜进行。光谱仪的分辨率 ≤ 1 cm⁻¹。Z 扫描

表 1 TBT 玻璃的各物理参数值

Tab. 1 Physical parameter values of TBT glass

样品	密度/ (g · cm ⁻³)	摩尔体积/ (cm ³ · mol ⁻¹)	OPD/ (g · L ⁻¹)	电子极化率/ (10 ⁻²⁴ cm ³ · mol ⁻¹)	折射率	摩尔折射度/ (cm ³ · mol ⁻¹)
TBT0	6.07	31.34	67.01	7.533 1	2.02	19.002 6
TBT1	6.12	32.00	67.49	8.073 2	2.12	20.365 1
TBT2	6.16	32.72	67.86	8.369 9	2.15	21.113 0
TBT3	6.19	33.47	68.12	8.665 4	2.18	21.858 9
TBT4	6.25	34.05	68.72	8.944 7	2.22	22.563 6

从表 1 中可以看出,随着 Ta₂O₅ 含量的增加,TBT 系列玻璃样品的密度和摩尔体积 (V_m) 随 Ta₂O₅ 含量的增加而线性增加。通常,较低的摩尔体积值意味着玻璃网络结构是紧密堆积的^[18]。此外,OPD(ρ_{OPD})是衡量氧化物玻璃中氧化物网络交联程度的指标^[19]。玻璃的摩尔体积 (V_m) 和氧原子数目 (N_0) 可用于计算 ρ_{OPD} (g · L⁻¹)^[20]:

$$\rho_{OPD} = \frac{1000 \times N_0}{V_m}, \quad (3)$$

ρ_{OPD} 是解释玻璃结构的致密性以及测量氧化物网络的紧密性的重要参数。对于某些亚碲酸盐玻璃组合物,几位作者确立了较高的 OPD 值与网络的较高交联有关^[21-22]。如表 1 所示,玻璃中的 OPD 逐渐增加,表明随着 Ta₂O₅ 含量的增加 TBT 玻璃的网络结构更加紧密。通常情况下,玻璃的密度与摩尔体积成反比,但在本研究中,密度与摩尔体积随着钽含量的增加而增大。这可归因于 Ta₂O₅ 比其他玻璃成分氧化物 (TeO₂ 和 Bi₂O₃) 具有更

测试采用 1 030 nm、220 fs、重复频率为 30 kHz 的脉冲激光为泵浦光。用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了 TeO₂-Bi₂O₃-Ta₂O₅ 玻璃中 O 1s 的结合能变化。XPS 数据的测试使用了激发源为 Al K α 射线 ($h\nu = 1\,486.6$ eV) 的 Thermo Scientific K-Alpha 分析仪,激发功率为 18 kW。

3 结果与讨论

3.1 玻璃的密度与折射率

表 1 是玻璃组成为 (90 - x) TeO₂-10Bi₂O₃- x Ta₂O₅ ($x = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$) 玻璃的密度、摩尔体积、氧堆积密度 (OPD)、电子极化率、折射率和摩尔折射度。根据 X 射线荧光光谱分析,玻璃的实际组分与设计组分一致。

高的密度、原子半径和原子质量。此外,由上述结论可知,随着 Ta₂O₅ 含量增加,拓开了网络结构,但是氧化物网络交联程度增加,玻璃的密度增加。在其他掺杂重金属氧化物玻璃碲酸盐玻璃的研究中也有类似的现象^[20,23]。

玻璃的非线性性能研究与基质玻璃的线性折射率和非线性折射率密切相关。摩尔折射度 R_m 能够反映 TeO₂ 玻璃中电子云变形能力的大小,与 TeO₂ 玻璃的线性折射率大小有关,可由 Lorentz-Lorentz 公式得到^[20]:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \left(\frac{M}{\rho} \right), \quad (4)$$

其中, n 为线性折射率, M 代表摩尔质量, ρ 为玻璃样品密度。

$$\alpha_m = \left(\frac{3}{4\pi N} \right) R_m, \quad (5)$$

其中, N 为每摩尔可极化的离子数。图 1 (a) 是 TBT0 ~ TBT4 玻璃样品的线性折射率和摩尔折射

度随 Ta_2O_5 含量的变化图。图 1(b) 是 TBT 系列玻璃样品的摩尔极化率随 Ta_2O_5 含量的变化图。从图中可以看出,随着 Ta_2O_5 含量增加,玻璃的线

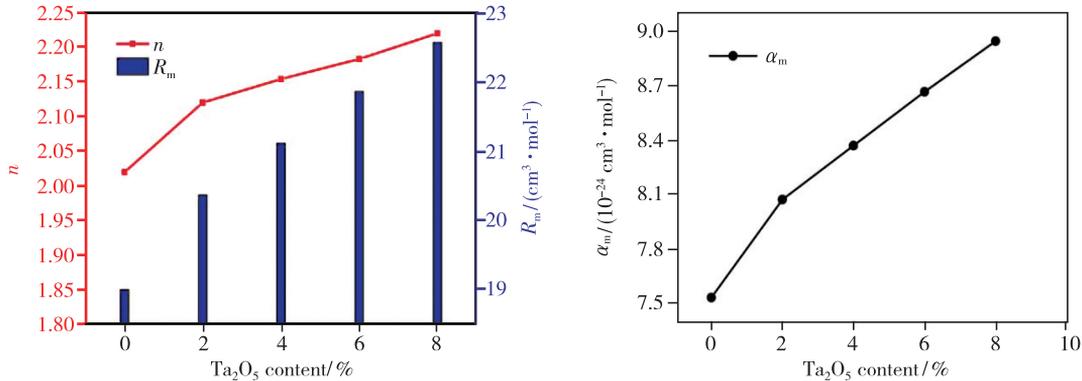


图 1 (a) TBT 玻璃样品的折射率和摩尔折射度随 Ta_2O_5 含量的变化; (b) TBT 玻璃样品的摩尔极化率随 Ta_2O_5 含量的变化。

Fig. 1 (a) Changes of refractive index and molar refraction index with Ta_2O_5 content in TBT glass samples. (b) Changes of molar polarizability of TBT glass samples with Ta_2O_5 content.

材料的摩尔折射度和 O^{2-} 有关,玻璃中,与 O^{2-} 相邻的阳离子半径增加能使该阳离子的对称性和离子折射发生改变^[24],使 O^{2-} 周围的电场强度增加,提高玻璃的摩尔折射度。 Ta_2O_5 含量的增加使得玻璃网络结构中阳离子的离子折射度和对称性改变,增加了玻璃中 O^{2-} 离子周围的电场强度。因此,随着 Ta_2O_5 含量的增加,TBT 玻璃的摩尔折射度增加,电子极化率增加,线性折射率增加。

由上述结论可知,随着 Ta_2O_5 含量的增加,玻璃的折射率和密度的变化有着相似的变化规律,呈

线性折射率和摩尔折射度增加。另外,由公式(5)计算出的摩尔电子极化率 α_m 也与摩尔折射度 R_m 成正比增长。

线性增加趋势。一方面,折射率的增加主要由密度的增加引起,密度越大,玻璃中的光波传播速度越慢,因此 TeO_2 玻璃的折射率也越高;另一方面,则主要是因为 Ta^{5+} 具有较高的极化率,使得 Ta_2O_5 的含量越高,玻璃的线性折射率越高。

3.2 玻璃的结构分析

为了研究 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 碲酸盐玻璃基质的结构,对碲酸盐玻璃进行了拉曼光谱测试,如图 2 所示。测试的范围是 $200 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 。该样品的拉曼光谱显示了波数区域内的三个峰值 A、B、

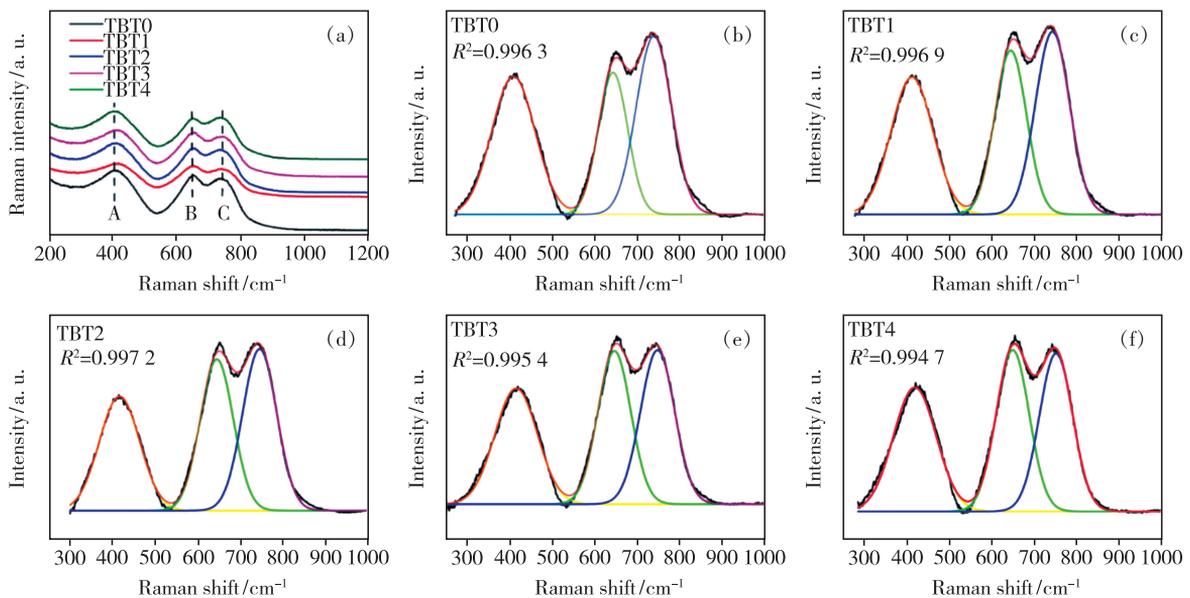


图 2 $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x=0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$) 玻璃的拉曼 (Raman) 图谱

Fig. 2 Raman spectra of $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x=0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$) glass

C, 分别位于 405, 650, 755 cm⁻¹ 附近, 不同的峰值对应于不同的振动频带, 不同的振动频带又对应于不同结构基团的振动。300 ~ 540 cm⁻¹ 低频带对应于 Te—O—Te 的弯曲振动, 550 ~ 690 cm⁻¹ 中频带为 TeO₄ 基团中的伸缩振动, 700 ~ 850 cm⁻¹ 高频带为 TeO₃/TeO₃₊₁ 基团中的伸缩振动^[25-26]。

表 2 所研究玻璃的拉曼光谱的反褶积参数 (C 为带中心, A 为相对面积 (%))

Tab.2 Deconvolution parameters of the Raman spectrum of the studied glass (C is the center of the band, A is the relative area (%))

样品		Te—O in [TeO ₄]	Te—O in [TeO ₃]/[TeO ₃₊₁]	TeO ₃ /TeO ₄
		伸缩振动	伸缩振动	
TBT0	C/cm ⁻¹	644	740	1.50
	A	25.47	38.26	
TBT1	C/cm ⁻¹	645	743	1.21
	A	30.15	36.35	
TBT2	C/cm ⁻¹	645	745	1.10
	A	33.06	36.47	
TBT3	C/cm ⁻¹	646	747	1.05
	A	33.12	34.62	
TBT4	C/cm ⁻¹	646	748	0.99
	A	33.48	33.08	

一方面随着 Ta₂O₅ 量增多, [TaO₆] 八面体增加可能使得 Te—O—Ta 生成, 加强玻璃网络结构, 因此玻璃的密度、折射率和玻璃的转变温度逐渐升高^[28]。另一方面, 由于 Ta⁵⁺ 离子的电负性较大, 离子场强大, 可将多个 Te—O 结构单元束缚在玻璃中的 Ta⁵⁺ 离子附近, 使玻璃网络结构更加致密, 玻璃的 T_g 增大, 密度与折射率增加。

3.3 XPS 光谱拟合和分析

XPS 测量被用来阐明 TeO₂-Bi₂O₃-Ta₂O₅ 三元玻璃中桥氧和非桥氧的相互变化。对每个样品记录了 0 ~ 1 200 eV 结合能区域的相对低分辨率 X 射线光电子测量扫描。收集了不同 Ta₂O₅ 含量的 TeO₂-Bi₂O₃-Ta₂O₅ 三元玻璃的 O 1s 轨道的高分辨率光谱。在大多数氧化玻璃的 XPS 研究中, O 1s 光谱比阳离子光谱更能反映玻璃的结构。具体地说, O 1s 电子的结合能是电子定位于氧或核间区域的程度的量度, 这是氧和不同阳离子之间成键性质的直接结果。图 3 显示了 TBT0 ~ TBT4 对应的 O 1s 轨道的高分辨率光谱。

所有样品的 O 1s 光谱都有轻微的非对称性, 表明有两个不同的氧位点的贡献: BO 和非桥接

从表 2 中可以明显看出, [TeO₃]/[TeO₄] 相对强度明显降低, 即随着 Ta₂O₅ 的加入, 所提供 O²⁻ 使 [TeO₃] 和中间的过渡结构 [TeO₃₊₁] 三角锥体逐渐转变为 [TeO₄] 三角双锥体, 桥接氧 (BO) 增加^[27]。且玻璃密度、电子极化率、折射率的增加表明, Ta⁵⁺ 也对玻璃的结构产生影响。

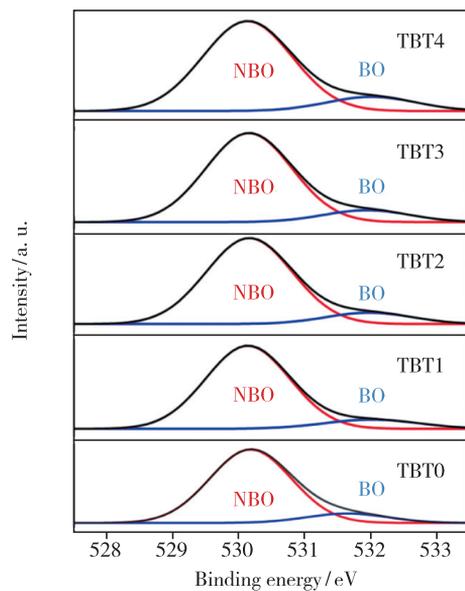


图 3 TBT0 ~ TBT4 玻璃样品高分辨率 O 1s 光谱, 以及由两个高斯-洛伦兹峰的最小二乘拟合得到的 NBO 和 BO 峰。

Fig.3 The high-resolution O 1s spectra of the TBT0 - TBT4 glass samples, and the NBO and BO obtained by the least square fitting program of the two Gauss-Lorentz peaks.

氧(NBO)。BO 贡献的峰值位于(530 ~ 530.5 eV),而 NBO 贡献的峰值位于(531.5 ~ 532 eV),与 SiO₂ 和 TeO₂ 基玻璃的报告值相似^[29-31]。每个 O 1s 谱被分峰

拟合成两个高斯-洛伦兹谱,较低的束缚能峰对应于 NBO,较高的束缚能峰对应于 BO。BO 和 NBO 的峰值位置、FWHM 及 NBO 与 BO 的比值见表 3。

表 3 TeO₂-Bi₂O₃-Ta₂O₅ 玻璃 O 1s 核心水平曲线拟合得到的峰位置、半峰宽和 NBO/BO 相对值

Tab. 3 Peak position, half-width and relative value of NBO/BO obtained by fitting the O 1s core level curve of TeO₂-Bi₂O₃-Ta₂O₅ glass

样品	O 1s/eV		FWHM/eV		NBO/BO
	NBO	BO	NBO	BO	
TBT0	530.18	531.64	1.45	1.45	7.846
TBT1	530.13	531.94	1.60	1.60	7.751
TBT2	530.16	531.97	1.53	1.53	7.587
TBT3	530.16	531.94	1.53	1.53	7.497
TBT4	530.13	531.99	1.59	1.59	7.347

由表 3 中 NBO/BO 的值可以看出,随着 Ta₂O₅ 含量的增加,非桥氧与桥氧的比值降低,即含非桥氧的[TeO₃]逐渐转变为含桥氧的[TeO₄],这一结果与 3.3 中通过拉曼光谱分析的结论相互印证。

3.4 玻璃的差热分析

玻璃组成为 (90 - x) TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0,2%,4%,6%,8%) 的差示扫描量热分析

(DSC)图谱如图 4(a)所示。从图中可以观察到玻璃存在明显的玻璃化转变温度 T_g 和析晶开始温度 T_x 。338,348,358,365,380 °C 分别为 TBT0 ~ TBT4 的玻璃化转变温度。394,410,423,438,440 °C 分别为 TBT0 ~ TBT4 的析晶开始温度。图 4(b)给出了由于 Ta₂O₅ 加入引起的所有玻璃样品的特征温度值变化。

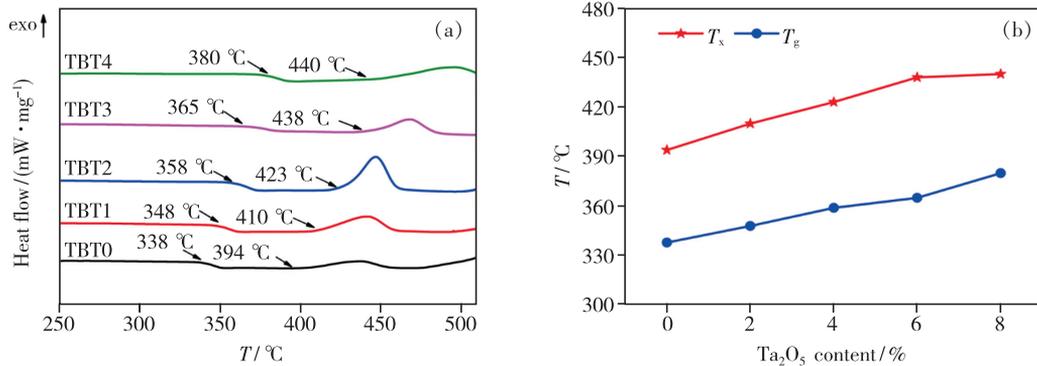


图 4 (90 - x)TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0,2%,4%,6%,8%) 玻璃的差示扫描量热分析(DSC)图谱(a)和特征温度值随 Ta₂O₅ 含量的变化(b)

Fig. 4 Differential scanning calorimetry(DSC) patterns(a) and changes of characteristic temperature of TBT glass samples with Ta₂O₅ content(b) of (90 - x)TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0, 2%, 4%, 6%, 8%) glass

在掺杂 0 ~ 8% Ta₂O₅ 的玻璃中,Ta₂O₅ 进入玻璃网络会显著改变 T_g 和 T_x 值。随着 Ta₂O₅ 含量的增加,玻璃化转变温度由最低的 338 °C 逐渐升高为最高的 380 °C,析晶开始温度也从 394 °C 逐渐升高为 440 °C。较高的玻璃化转变温度被认为是由于在由 TeO₄ 和一些 TeO₃ 单元组成的碲酸网络中插入了高配位数的钽(TaO₆ 或 TaO₇)。因此,这些氧化钽单元交联碲酸盐网络,导致更高

的连通性和更高的玻璃化转变温度^[28]。Te 的电负性为 2.1,Bi 的电负性为 1.8,Ta 的电负性为 1.5,O 的电负性为 3.5,Ta—O 的离子性大于 50%。因此一般来讲,Ta₂O₅ 含量的增加有利于提高 TeO₂ 玻璃的形成能力。随着 Ta₂O₅ 的掺入,析晶开始温度升高,这是因为在玻璃网络中,[TeO₃]三角锥体的基本结构单元向[TeO₄]三角双锥体转变^[32],与较弱的非桥接氧(NBOs)离子

键相比,引入了较强的共价键(桥接氧,BOs),从而提高了玻璃的稳定性^[33]。

3.5 玻璃的光学带隙

通过吸收光谱可以得到光学带隙和乌尔巴赫能 Urbach 值。玻璃的带隙减小表示电子更易从价带跃迁到导带,玻璃的非线性光学性能增强。其他研究也表明,较小的光学带隙值的玻璃具有

更高的三阶非线性^[34]。

利用经典光学带隙方程可以计算 TBT 碲酸盐玻璃的光学带隙和 Urbach 能量^[35]。图 6 为 TBT 玻璃直接光学带隙 E_d 、间接光学带隙 E_i 及 Urbach 能量的变化,可以直观地看出 TBT 玻璃中随 Ta₂O₅ 含量的增多,光学带隙及 Urbach 能量减小,说明 TBT 玻璃的三阶非线性性能逐渐增强^[12]。

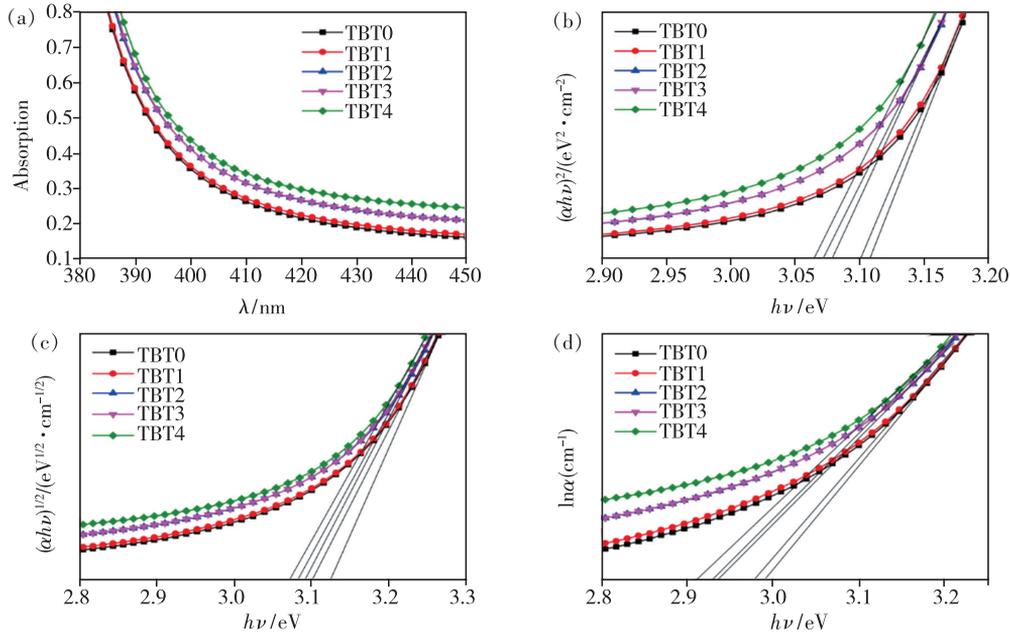


图 5 (a) (90-x)TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0,2%,4%,6%,8%) 玻璃的吸收光谱;(b)玻璃样品 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 的关系示意图;(c)玻璃样品 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系示意图;(d)玻璃样品的 Urbach 能量图。

Fig. 5 (a) Absorption spectra of (90-x)TeO₂-10Bi₂O₃-xTa₂O₅ (x=0, 2%, 4%, 6%, 8%) glass. (b) $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy $h\nu$ for the glass samples. (c) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. photon energy for the glass samples. (d) Determination of Urbach energies for the glass samples.

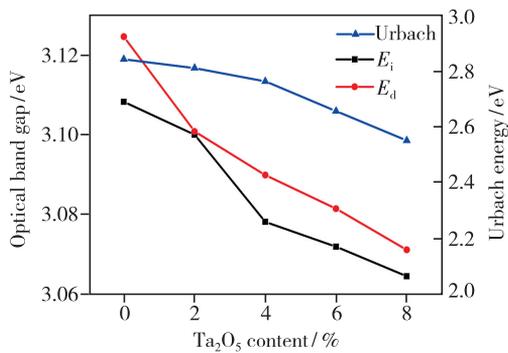


图 6 TBT 玻璃光学带隙及 Urbach 能量的变化

Fig. 6 The variation of optical band gap and Urbach energy of TBT glass

3.6 三阶非线性性能

Z 扫描技术(Z-scan)是测定玻璃材料三阶非线性光学性能的一种便捷有效的手段,灵敏度高

且实验光路简单^[36]。

图 7 是 TBT 玻璃样品的开孔 Z 扫描归一化透过率曲线对比。从图 7 中可以看出 TBT 玻璃的透过率曲线呈现反饱和吸收特性的特征波谷形

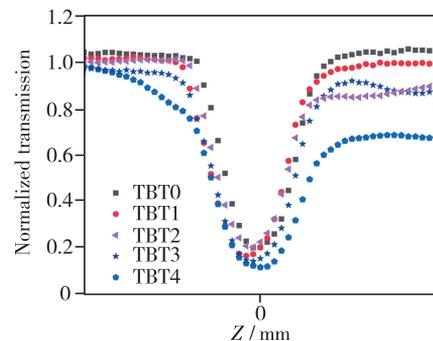


图 7 TBT 玻璃样品的开孔 Z 扫描归一化透过率曲线

Fig. 7 Open Z-scan normalized transmittance curves of TBT glass

状。此外,随着 Ta_2O_5 含量的增加,其波谷的宽度和深度均增长,其主要原因是随着 Ta_2O_5 增加,玻璃样品的非线性吸收将逐渐增强从而透过率曲线逐渐展宽并加深。

开孔归一化透过率曲线拟合方程为:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z,0)} \cdot$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z,0)\exp(-\tau^2)]d\tau, \quad (6)$$

$$q_0(z,0) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2), \quad (7)$$

其中, z 为 TBT 玻璃样品离焦点的距离, β 是 TBT 玻璃的非线性吸收系数, I_0 是焦点处的光强度值, L_{eff} 是 TBT 样品的厚度:

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha, \quad (8)$$

α 是线性吸收系数, L 是样品厚度。将数据带入公式(6)、(7)并拟合开孔 Z 扫描的实验结果,得出基质玻璃的非线性吸收系数 β 分别为 0.273, 0.404, 0.406, 0.415, 0.541 cm/GW。

闭孔归一化透过率曲线拟合方程为:

$$T(z, \Delta\varphi_0) = 1 + \frac{4\Delta\varphi_0(z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}, \quad (9)$$

$$\Delta\varphi_0 = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}, \quad (10)$$

其中 z 表示样品离焦点的距离, $k = 2\pi/\lambda$, γ 是非线性折射率系数, I_0 是焦点处的光强, L_{eff} 是样品的有效厚度。

三阶非线性极化率可以依据下述公式计算:

$$\text{Re} \chi^{(3)} [\text{esu}] = \varepsilon_0 c^2 n^2 \gamma / \pi [m^2/W], \quad (11)$$

$$\text{Im} \chi^{(3)} [\text{esu}] = \varepsilon_0 c^2 n^2 \beta / 4\pi^2 [m^2/W], \quad (12)$$

$$\chi^{(3)} [\text{esu}] = \sqrt{[\text{Re} \chi^{(3)}]^2 + [\text{Im} \chi^{(3)}]^2}, \quad (13)$$

其中 ε_0 是真空介电常数 (8.854×10^{-12} F/m), c 代表光速 (3×10^8 m/s), λ 是入射波长 (1030 nm), n 是线性折射率。本实验中将三阶非线性极化率的虚部 $\text{Im} \chi^{(3)}$ 近似作为三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 。将非线性吸收系数 β 代入上述公式,即可分别计算出 TBT 玻璃的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$, 如表 4 所示。

从表 4 可以看出, TBT 玻璃的三阶非线性极化率随 Ta_2O_5 含量的增加逐渐增大。同类型碲铋酸盐玻璃的三阶非线性极化率一般为 $(0.5 \sim 2.10) \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ($(0.35 \sim 1.5) \times 10^{-12}$ esu), 因此 Ta_2O_5 的加入极大地提高了碲铋酸盐的三阶非线性极化率, 是一种具备良好潜力的三阶非线性玻璃材料^[37-39]。

表 4 (90 - x) TeO_2 -10 Bi_2O_3 - $x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$) 玻璃的三阶非线性参数

Tab.4 Third-order nonlinear parameter of (90 - x) TeO_2 -10 Bi_2O_3 - $x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$)

玻璃样品	$\beta/$ ($\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1}$)	$\chi^{(3)}/(10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2})$ (10^{-12} esu)
TBT0	0.273	1.73 (1.242 22)
TBT1	0.404	2.26 (1.622 14)
TBT2	0.406	2.53 (1.815 13)
TBT3	0.415	2.90 (2.081 38)
TBT4	0.541	3.30 (2.363 41)

4 结 论

本文制备了 (90 - x) TeO_2 -10 Bi_2O_3 - $x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$) TBT 玻璃样品, 研究了其物理、光学性质, 并利用 Z 扫描技术研究了 TeO_2 - Bi_2O_3 - Ta_2O_5 玻璃的三阶非线性性能。拉曼和 XPS 测试表明, 随着 Ta_2O_5 含量的增加, 玻璃结构从 $[\text{TeO}_3]$ 逐渐由过渡态 $[\text{TeO}_{3+1}]$ 转变为 $[\text{TeO}_4]$, 从而使得玻璃网络结构更加致密。这一结果也印证了热分析测试中 TeO_2 - Bi_2O_3 - Ta_2O_5 玻璃的玻璃化转变温度 T_g 随着 Ta_2O_5 含量的增加不断升高。此外, Ta^{5+} 具有高的极化率, 因此随着 Ta_2O_5 含量的增加, TeO_2 - Bi_2O_3 - Ta_2O_5 玻璃的摩尔折射度、电子极化率和线性折射率也随之增加。吸收光谱和光学带隙方程计算结果表明, 当 Ta_2O_5 从 0 增加到 8% 时, 该玻璃样品的光学带隙和乌尔巴赫能呈减小趋势。 Z 扫描结果表明, TBT 玻璃的三阶非线性光学性质与 Ta_2O_5 浓度呈正相关。当 Ta_2O_5 浓度为 8% 时, TBT 玻璃具有 $3.30 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ (2.36×10^{-12} esu) 的三阶非线性极化率, 这表明该组成的 TBT 玻璃在非线性和光学领域具备潜在的应用价值。此外, TBT 玻璃的组成-结构-性能规律为其在非线性和光学领域的应用提供了理论基础。

致谢: 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所陈丹平教授有关玻璃中 Bi 结构的讨论。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210382>.

参 考 文 献:

- [1] TAN Z W, LU C. Optical fiber communication technology: present status and prospect [J]. *Strateg. Study Chin. Acad. Eng.*, 2020, 22(3):100-107.
- [2] SAKIDA S, HAYAKAWA S, YOKO T. Part 1. ¹²⁵Te NMR study of tellurite crystals [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 243(1):1-12.
- [3] NEOV S, KOZHUKHAROV V, GERASIMOVA I, et al. A model for structural recombination in tellurite glasses [J]. *J. Phys. C*, 2001, 12(13):2475-2485.
- [4] JHA A, SHEN S, NAFTALY M. Structural origin of spectral broadening of 1.5- μ m emission in Er³⁺-doped tellurite glasses [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(10):6215-6227.
- [5] SHEN S X, JHA A, LIU X B, et al. Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(6):1391-1395.
- [6] CHEN F F, XU T F, DAI S X, et al. Linear and non-linear characteristics of tellurite glasses within TeO₂-Bi₂O₃-TiO₂ ternary system [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(9):868-872.
- [7] SHARMA R P, GUPTA P K, SINGH R K, et al. Nonlinear laser pulse response in a crystalline lens [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(7):1423-1426.
- [8] SABADEL J C, ARMAND P, CACHAU-HERREILLAT D, et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂-BaO-TiO₂ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1997, 132(2):411-419.
- [9] MILLER R C. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 5(1):17-19.
- [10] SADDEEK Y B, ALY K A, SHAABAN K S, et al. Physical properties of B₂O₃-TeO₂-Bi₂O₃ glass system [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 498:82-88.
- [11] WANG Y L, DAI S X, CHEN F F, et al. Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃ system [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 113(1):407-411.
- [12] CHEN Y F, NIE Q H, XU T F, et al. A study of nonlinear optical properties in Bi₂O₃-WO₃-TeO₂ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354(29):3468-3472.
- [13] CORDEIRO L, SILVA R M, DE PIETRO G M, et al. Thermal and structural properties of tantalum alkali-phosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, 402:44-48.
- [14] 董伟霞, 包启富, 顾幸勇, 等. Ta₂O₅掺杂玻璃/钙长石复合绝缘材料性能的研究 [J]. *材料导报*, 2010, 24(S1):496-498, 511.
DONG W X, BAO Q F, GU X Y, et al. Effects of rare-earth tantalum oxide doping on the properties of glass/anorthite compositions [J]. *Mater. Rep.*, 2010, 24(S1):496-498, 511. (in Chinese)
- [15] KILIC G, EL AGAWANY F I, ILIK B O, et al. Ta₂O₅ reinforced Bi₂O₃-TeO₂-ZnO glasses: fabrication, physical, structural characterization, and radiation shielding efficacy [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 112:110757.
- [16] YAKINE I, CHAGRAOUI A, MOUSSAOUI A, et al. Synthesis and characterization of new amorphous and crystalline phases in Bi₂O₃-Ta₂O₅-TeO₂ system [J]. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2012, 3(4):776-785.
- [17] INABA S, FUJINO S, MORINAGA K. Young's modulus and compositional parameters of oxide glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(12):3501-3507.
- [18] GAAFAR M S, SHAARANY I, ALHARBI T. Structural investigations on some cadmium-borotellurate glasses using ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 616:625-632.
- [19] VEERANNA GOWDA V C. Effect of Bi³⁺ ions on physical, thermal, spectroscopic and optical properties of Nd³⁺ doped sodium diborate glasses [J]. *Physica B Condens. Matter*, 2013, 426:58-64.
- [20] GAIKWAD D K, SAYYED M I, BOTEWAD S N, et al. Physical, structural, optical investigation and shielding features of tungsten bismuth tellurite based glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 503-504:158-168.
- [21] ELKHOSHKHANY N, ABBAS R, EL-MALLAWANY R, et al. Thermal properties of quaternary TeO₂-ZnO-Nb₂O₅-Gd₂O₃ glasses [J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(8):11985-11994.
- [22] TIJANI S A, AL-HADEETHI Y, SAMBO I, et al. Shielding of beta and bremsstrahlung radiation with transparent Bi₂O₃-B₂O₃-TeO₂ glasses in therapeutic nuclear medicine [J]. *J. Radiol. Prot.*, 2018, 38(3):N44-N51.

- [23] EL-MALLAWANY R, EL-AGAWANY F I, AL-BURIAHI M S, *et al.* Optical properties and nuclear radiation shielding capacity of $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 106:109988-1-9.
- [24] 王克强. 硅烷摩尔折射度与其分子结构之间关系的探讨 [J]. *有机化学*, 1994(3):269-274.
WANG K Q. Studies on the relationship between molar refractions of silane and its molecular structure [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 1994(3):269-274. (in Chinese)
- [25] WÓJCIK N A, TAGIARA N S, ALI S, *et al.* Structure and magnetic properties of $\text{BeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glass-ceramic composites [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, 41(10):5214-5222.
- [26] JEANSANNETAS B, BLANCHANDIN S, THOMAS P, *et al.* Glass structure and optical nonlinearities in thallium(I) tellurium(IV) oxide glasses [J]. *J. Solid State Chem.*, 1999, 146(2):329-335.
- [27] OGBUU O, DU Q Y, LIN H T, *et al.* Impact of stoichiometry on structural and optical properties of sputter deposited multi-component tellurite glass films [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, 98(6):1731-1738.
- [28] DE PIETRO G M, PEREIRA C, GONÇALVES R R, *et al.* Thermal, structural, and crystallization properties of new tantalum alkali-germanate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, 98(7):2086-2093.
- [29] NESBITT H W, BANCROFT G M, HENDERSON G S, *et al.* Bridging, non-bridging and free (O^{2-}) oxygen in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses: an X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) and nuclear magnetic resonance (NMR) study [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, 357(1):170-180.
- [30] KHATTAK G D, MEKKI A, WENGER L E. Local structure and redox state of copper in tellurite glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 337(2):174-181.
- [31] 魏忆, 李国岗. 高对称性晶体结构中实现 Bi^{3+} 窄带蓝光发射 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9):1365-1375.
WEI Y, LI G G. Narrow-band blue emission of Bi^{3+} based on high crystal structure symmetry [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9):1365-1375. (in Chinese)
- [32] EL-MALLAWANY R. *Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond* [M]. Cham:Springer, 2018.
- [33] LAKSHMINARAYANA G, KAKY K M, BAKI S O, *et al.* Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-ZnO-R}_2\text{O}$ ($R = \text{Li, Na, and K}$)/ MO ($M = \text{Mg, Ca, and Pb}$) glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 690:799-816.
- [34] UPENDER G, RAMESH S, PRASAD M, *et al.* Optical band gap, glass transition temperature and structural studies of $(100-2x)\text{TeO}_2\text{-xAg}_2\text{O-xWO}_3$ glass system [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 504(2):468-474.
- [35] VON BLANCKENHAGEN B, TONOVA D, ULLMANN J. Application of the Tauc-Lorentz formulation to the interband absorption of optical coating materials [J]. *Appl. Optics*, 2002, 41(16):3137-3141.
- [36] WANG J, SHEIK-BAHAIE M, SAID A A, *et al.* Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, 11(6):1009-1017.
- [37] ZENG H D, LIU Z, JIANG Q, *et al.* Large third-order optical nonlinearity of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramic containing $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34(16):4383-4388.
- [38] HE J L, ZHAN H, LIN A X. Structural property of bismuth-doped tellurite glasses for nonlinear and Raman fiber applications [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 96:109280-1-8.
- [39] KUMARI S, MOHAN D, YADAV S. Effect of Bi_2O_3 content on non linear optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass system [J]. *AIP Conf. Proc.*, 2019, 2093(1):020049-1-4.



李佳航(1997 -),男,浙江台州人, 硕士研究生,2020年于中国计量大学获得学士学位,主要从事光学玻璃的研究。
E-mail: Y30200888@mail.ecust.edu.cn



曾惠丹(1976 -),女,江西吉安人,博士,教授,2004年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光功能材料、无机纳米材料等方向的研究。
E-mail: hdzeng@ecust.edu.cn