

TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaCl<sub>2</sub> 玻璃的结构及光学性能研究\*赵跃智<sup>†</sup> 廖桂华 陈文娟 曹钦存

(洛阳理工学院材料科学与工程系, 洛阳 471023)

(2012年4月21日收到; 2012年6月30日收到修改稿)

用传统熔融法制备了一种新型的氧氯碲酸盐玻璃:  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ), 用密度比重天平、显微拉曼光谱仪、红外-可见-紫外分光光度计和棱镜耦合仪研究了组分变化对玻璃密度、结构、光学性质、折射率和色散的影响. 研究表明: 随玻璃中 BaCl<sub>2</sub> 含量增加, 玻璃密度出现了先增大后减小的现象; 玻璃结构中双三角锥体 [TeO<sub>4</sub>] 量减少, 三角锥锥体 [TeO<sub>3</sub>] 量增加; 玻璃的折射率逐渐减小. 新型的氧氯碲酸盐玻璃具有较高的线性折射率  $n_{\text{max}} = 2.02259$ , 非线性折射率  $N_2 = 6.8 \times 10^{-12}$  esu 与三阶非线性极化率  $\chi^{(3)} = 3.7 \times 10^{-13}$  esu. 制备的新型碲酸盐玻璃在可见和中红外光谱区具有高透过, 在近紫外光谱区具有明显的吸收截止波长, 且随 BaCl<sub>2</sub> 含量增加吸收截止波长发生了明显的蓝移现象. 利用经典的 Tauc 方程计算了玻璃样品的直接跃迁光学带隙和间接跃迁光学带隙, 玻璃的光学带隙随 BaCl<sub>2</sub> 含量增加而增大.

**关键词:** 氧氯碲酸盐玻璃, 密度, 拉曼光谱, 透过率光谱

**PACS:** 78.20.-e, 42.70.Cc

## 1 引言

碲酸盐玻璃因有较低的声子能量、较高的折射率和绝缘常数、较宽的红外透过范围、较低的熔化温度等优点, 可被用于光通信元器件、红外光学材料、非线性光学材料等方面, 使其在军用或民用方面都具有广阔的应用前景而受到人们的广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 单纯 TeO<sub>2</sub> 很难形成玻璃, 通常在 TeO<sub>2</sub> 中加入一些氧化物或卤化物时可提高玻璃的形成能力和稳定性<sup>[7]</sup>. 目前, 研究比较多的是碲酸盐的氧化物玻璃和氟氧化物玻璃, 如林健等<sup>[8]</sup> 研究发现, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的引入有利于获得均匀而稳定的碲酸盐系统玻璃; 袁新强等<sup>[7]</sup> 研究发现掺入不同含量氟化铝也可制备出透明氟碲酸盐玻璃; Sakida 等<sup>[9]</sup> 研究发现碲酸盐系统中引入 BaO, 钡可形成多种钡氧配位多面体, 更好地连接碲酸盐玻璃的链状网络结构, 可提高碲酸盐玻璃稳定性. 然而, 含氟的氟化物玻璃耐水性能差, 机械强度低, 且生产过程中对耐火材料的侵蚀比较大, 并会对环境造成污染, 而纯

氧化物玻璃又缺少卤化物玻璃具有低色散、透射率高、[OH] 基团吸收少等方面优点<sup>[10-14]</sup>. 所以本文选用 TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaCl<sub>2</sub> 为研究体系, 旨在探索一种新型的具有优良中红外透过特性的氧氯碲酸盐玻璃, 通过密度比重天平、拉曼光谱、紫外-可见-红外透过率光谱等研究了 BaCl<sub>2</sub> 比例对碲酸盐玻璃密度、玻璃结构、紫外吸收截止波长、可见-红外光透射特性等方面性能的影响.

## 2 实验

## 2.1 材料制备

采用高纯的 TeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和分析纯的 BaCl<sub>2</sub> 为原料, 按照摩尔比为  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 的目标体系, 用电子天平准确称取试样 20 g, 混合料经充分混合均匀后放入刚玉坩埚中, 由于 TeO<sub>2</sub> 原料在 450 °C 开始升华, 为避免原料组分升华给原料的组成比带来大的影响, 高温炉升温至 950 °C 后再放入坩埚, 熔制 20 min, 迅速将

\* 河南省教育厅科研基金 (批准号: 2010A430013) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zyz\_1027@sohu.com

玻璃熔体倒入预热的不锈钢模具中成型, 并放入马弗炉中在预设的温度下退火 2 h 随炉冷至室温. 将退火后的玻璃根据不同的测试进行试样制备. 试样编号及制备条件见表 1.

表 1 试样编号及制备条件

样品组成	样品编号	熔制温度/ $^{\circ}\text{C}$	熔制温度/ $^{\circ}\text{C}$
80TeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10BaCl <sub>2</sub>	TNB1	950	20
70TeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20BaCl <sub>2</sub>	TNB2	950	20
60TeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30BaCl <sub>2</sub>	TNB3	950	20

## 2.2 性能测试

采用 BSA224S 密度比重天平, LabRam HR800 型拉曼光谱仪, CARY5000 型近红外 - 可见 - 紫外分光光度计, Mettler 公司的 MODEL 2010 型棱镜耦合仪等对玻璃的物理性能、光学性能等进行了表征.

## 3 结果与讨论

表 2 给出了  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 系统玻璃的密度. 测试方法为每一个玻璃试样检测三次, 取其平均值记为该试样的体积密度. 由表 1 可以看出, 在 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量不变的前提下, 当 TeO<sub>2</sub> 含量为 70%, BaCl<sub>2</sub> 含量为 20% 时玻璃密度最大. 这是由于玻璃的密度主要取决于构成玻璃原子的质量, 也与原子的堆积紧密程度以及配位数有关, 是表征玻璃结构的一个标志. 玻璃密度与成分关系十分密切, 当添加网络外体离子时, 若不太改变网络大小, 此时网络外离子对密度增加的作用大于网络断裂、膨胀及体积增加而导致密度下降的影响, 使玻璃的密度增大. Ba<sup>2+</sup> 离子作为网络外离子对密度有增加的作用, 但引进的原料 BaCl<sub>2</sub> 中 Cl<sup>-</sup> 为一价阴离子, 玻璃中随一价阴离子含量增加, 一价阴离子可替代 O<sup>2-</sup> 离子与 Te<sup>4+</sup> 离子配位, 造成形成玻璃的骨架网络断裂增多. 玻璃的密度正是在此两方面的影响下, 出现了先增大后减小的现象.

图 1 给出了  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 系统玻璃的拉曼光谱图. 拉曼光谱仪器为 Horiba Jobin Yvon 公司生产的 HR800 型拉曼光谱仪, 激发光源为氩离子激光器的 514.5 nm 波长激光, 光栅常数为 1800 mm<sup>-1</sup>, 针孔直径 300 μm,

采用 50 倍物镜将激光聚焦到样品表面, 拉曼光谱测试频率范围从 100 cm<sup>-1</sup> 到 1200 cm<sup>-1</sup>. 从图中可以看出, 三个试样的拉曼光谱都主要由四个强振动峰组成: 第一个为峰值在低频区 120 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰; 第二个为峰值在中频区 450 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰; 第三个和第四个分别为峰值在高频区 670 cm<sup>-1</sup> 和 770 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰.

表 2 不同组成的玻璃试样密度

样品编号	密度/g·cm <sup>-3</sup>
TNB1	4.9873
TNB2	5.0407
TNB3	4.8980

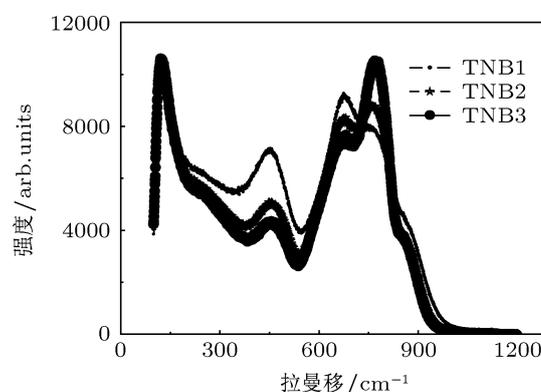


图 1 TNB1-TNB3 玻璃样品的拉曼光谱图

由于波数小于 250 cm<sup>-1</sup> 低频区域的拉曼振动一般归结为局域结构的集团振动模或是重金属离子的振动模<sup>[15-17]</sup>, 从图中可以看出, 随着 BaCl<sub>2</sub> 的含量增加, 在低频区 120 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼振动峰强度加强. 此振动峰与图 2 原料 BaCl<sub>2</sub> 的拉曼光谱的强振动峰对应, 所以认为此振动峰为 Cl-Ba-Cl 之间的强伸缩振动引起.

中频区 450 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰一般认为是由双三角锥体 [TeO<sub>4</sub>] 中 Te-O-Te 链对称伸缩振动引起<sup>[18]</sup>, 高频区 670 cm<sup>-1</sup> 附近的振动一般归结为由双三角锥体 [TeO<sub>4</sub>] 中碲与轴向氧 Te-O 的非对称伸缩振动引起<sup>[19]</sup>. 从图中可以看出, 随着 BaCl<sub>2</sub> 的含量增加 TeO<sub>2</sub> 含量减少, 中频区 450 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰和 670 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰强度都逐渐减弱, 这说明玻璃结构中的双三角锥体 [TeO<sub>4</sub>] 的总相对含量减少. 这一方面是由于 TeO<sub>2</sub> 含量的减少导致玻璃结构中双三角锥体 [TeO<sub>4</sub>] 量逐渐减少; 另一方面可能是由于引入 BaCl<sub>2</sub> 后促

使玻璃结构中双三角锥体  $[\text{TeO}_4]$  逐渐变为变形的双三角锥体  $[\text{TeO}_{3+1}]$ , 以及三角棱锥体  $[\text{TeO}_3]$ , 和  $\text{Cl}^-$  离子取代双三角锥体  $[\text{TeO}_4]$  中  $\text{O}^{2-}$  离子后形成  $[\text{TeO}_{4-x}\text{Cl}_x]$  基团等原因, 也导致玻璃中  $\text{Te-O-Te}$  链结对称伸缩振动和碲与轴向氧  $\text{Te-O}$  的非对称伸缩振动的相对含量减少, 从而引起此两处振动峰的减弱.

拉曼光谱中  $770\text{ cm}^{-1}$  附近的强振动峰一般认为是由变形的双三角锥体  $[\text{TeO}_{3+1}]$  和三角棱锥体  $[\text{TeO}_3]$  基团的振动引起<sup>[20]</sup>. 从图中可以看出, 随着  $\text{BaCl}_2$  的含量增加, 在  $770\text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰强度增强, 说明玻璃结构中变形的双三角锥体  $[\text{TeO}_{3+1}]$  以及三角棱锥体  $[\text{TeO}_3]$  相对含量的增加, 这验证了上面的分析结论.

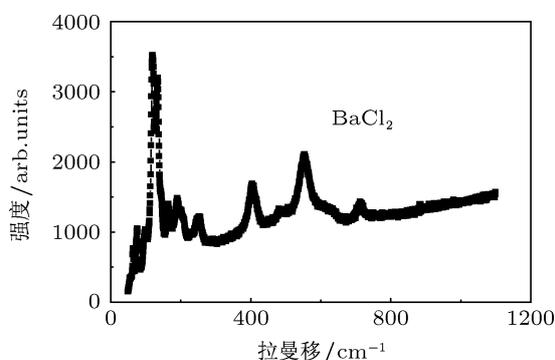


图2  $\text{BaCl}_2$  的拉曼光谱图

另外从拉曼光谱中可以看出, 在  $220\text{ cm}^{-1}$  附近存在一个弱的振动峰, 并且该峰值随着  $\text{BaCl}_2$  含量的增加和  $\text{TeO}_2$  含量的减少, 振动峰向高频方向移动, 且强度越来越弱.  $220\text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰通常认为是由  $[\text{NbO}_6]$  基团中的  $\text{Nb-O}$  键的振动引起的. 在玻璃组成中的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  属于网络中间体氧化物,  $\text{Nb}^{5+}$  离子在硝酸盐玻璃中能以  $[\text{NbO}_4]$  配位四面体和  $[\text{NbO}_6]$  配位八面体等形式存在. 当  $\text{Nb}^{5+}$  离子以  $[\text{NbO}_4]$  配位四面体形式存在时, 其直接参与到玻璃网络构建三维玻璃网络骨架, 起到了网络形成体的作用. 当  $\text{Nb}^{5+}$  离子以  $[\text{NbO}_6]$  配位八面体形式存在时, 其不参与玻璃网络且破坏三维玻璃网络骨架, 起到了网络修饰体的作用. 在本文研究的目标体系  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  中,  $\text{Ba}^{2+}$  离子属于网络修饰体离子, 随着  $\text{BaCl}_2$  的含量增加, 引起处于网络外的离子量的增加, 导致原本处于网络外的以  $[\text{NbO}_6]$  配位八面体形式存在的  $\text{Nb}^{5+}$  离子回到玻璃网络形成  $[\text{NbO}_4]$  配位四面体, 增强了

玻璃网络骨架, 其拉曼光谱图中表现为振动峰向高频方向移动. 玻璃中  $[\text{NbO}_6]$  配位八面体数量的减少和  $[\text{NbO}_6]$  基团中的  $\text{Nb-O}$  键减少, 导致了拉曼光谱图中振动峰强度减弱.

图3给出了  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 系统玻璃的紫外可见透过率光谱. 从图中可以看出, 碲酸盐玻璃在可见光区具有高透过率, 在紫外区具有强吸收, 且具有明显的吸收截止波长. 通常光通过玻璃介质时, 光能分成了光透过、光散射和光吸收三部分. 玻璃中的光散射一般是由于玻璃中条纹、气泡、结石等夹杂物引起; 光吸收是由于玻璃基质的电子跃迁、网络振动、过渡元素离子、稀土元素离子和  $\text{OH}^-$  基等因素所引起. 玻璃在紫外可见光谱区的吸收, 主要是由于玻璃基质电子跃迁和元素离子的选择吸收引起. 玻璃基质电子跃迁强度决定于构成网络化学键的强度和网络外体氧化物阳离子的性质. 当入射光的光子能量较小时, 无法使处于低能级上价带的电子跃迁到高能级导带上, 能量不被吸收, 表现为光的透过; 当入射光的光子能量较大时, 能激发电子跃迁, 能量被吸收.

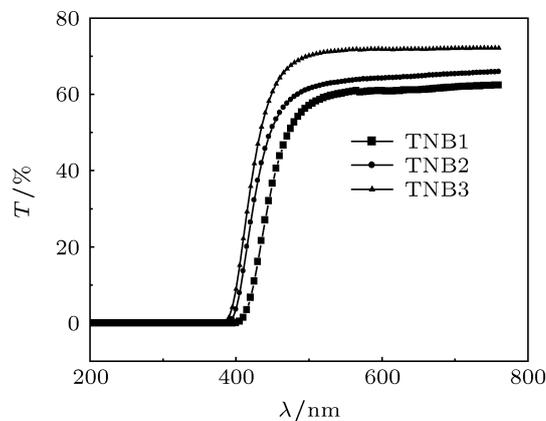


图3 TNB1-TNB3 玻璃样品的紫外可见透过率光谱

从图中可以看出, 随着玻璃中  $\text{BaCl}_2$  含量增加,  $\text{TeO}_2$  含量减少, 玻璃吸收截止波长向短波方向移动. 根据经典的 Tauc 方程<sup>[21-23]</sup>, 可以通过玻璃吸收光谱中吸收边沿的位置来推算出玻璃样品的光学带隙. 其方程的数学表达式为

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

式中  $\alpha = 2.303A/d$  ( $A$  为光密度,  $d$  为试样厚度) 是与吸收光谱有关的函数,  $E_{\text{opt}}$  是光学带隙,  $h\nu$  是光子能量,  $B$  是与带尾相关的常数, 指数  $m$  代表了光

学吸收的过程, 对于无定形材料,  $m = 1/2$  表示允许的直接跃迁,  $m = 2$  表示允许的间接跃迁. 以  $h\nu$  为横坐标, 以  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  为纵坐标做图, 通过分别外推  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  和  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  可得到直接跃迁光学带隙  $E_{\text{optd}}$  和间接跃迁光学带隙  $E_{\text{opti}}$ , 如图 4, 图 5 所示.

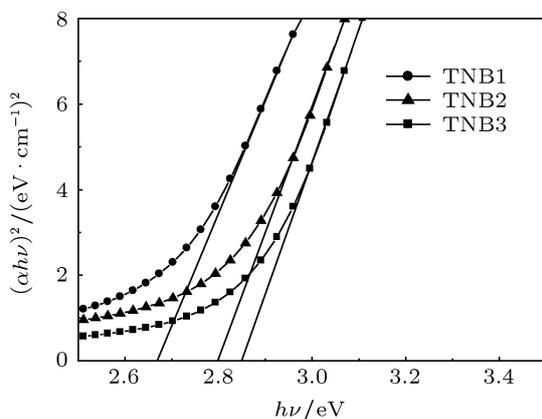


图 4 TNB1-TNB3 玻璃样品的直接跃迁光学带隙

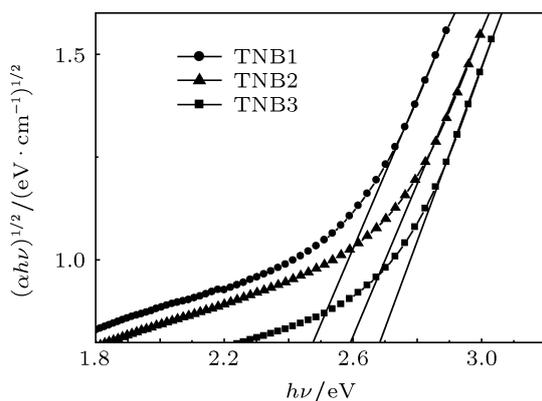


图 5 TNB1-TNB3 玻璃样品的间接跃迁光学带隙

从图 4 和图 5 可以看出: 当玻璃样品中  $\text{BaCl}_2$  的摩尔含量分别为 10%, 20% 和 30% 时, 玻璃样品的直接跃迁光学带隙  $E_{\text{optd}}$  分别为 2.6707, 2.8001 和 2.8526 eV; 玻璃样品的间接跃迁光学带隙  $E_{\text{opti}}$  分别为 2.4793, 2.5957 和 2.6838 eV. 随玻璃样品中  $\text{BaCl}_2$  的摩尔含量增加, 玻璃样品的直接跃迁光学带隙和间接跃迁光学带隙都增加的原因可能是由于  $\text{BaCl}_2$  的含量增加导致玻璃中更多的双三角锥体  $[\text{TeO}_4]$  逐渐变为变形的双三角锥体  $[\text{TeO}_{3+1}]$  以及三角棱锥体  $[\text{TeO}_3]$  结构, 导致玻璃结构中桥氧离子数减少, 非桥氧离子数增加. 而对于那些非桥氧离子来说, 电子跃迁所需克服的势垒更高, 同时随着  $\text{BaCl}_2$  的含量增加和  $\text{TeO}_2$  含量的减少,  $\text{Ba}^{2+}$

离子会部分取代  $\text{Nb}^{5+}$  离子在网络外的位置, 使得  $\text{Nb}^{5+}$  逐渐进入玻璃网络, 进入玻璃网络的  $\text{Nb}^{5+}$  离子也会对电子产生吸引作用, 由此所需的激发电子的能量就越大, 综合因素导致吸收截止波长蓝移, 光学带隙增大.

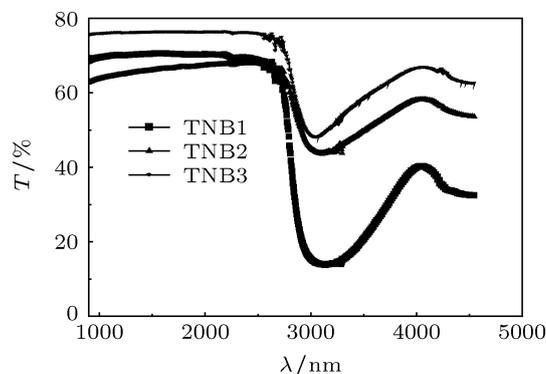


图 6  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_3-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 系统玻璃的红外透过率光谱图

图 6 给出了  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_3-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 系统玻璃的红外透过率光谱图. 从图中可以看出, 碲铌酸盐玻璃在近红外 (波长 780—2500 nm) 区具有较高的透过率, 厚度均为 4 cm 的三种组分玻璃的透过率都超过 60%. 在中红外区 (波长 2500—4000 nm) 玻璃的红外透过率相比于近红外区明显下降, 且随玻璃中  $\text{BaCl}_2$  含量的减少  $\text{TeO}_2$  含量的增加, 玻璃的红外透过率下降越多. 中红外区又称为指纹区, 主要反映的是玻璃组成中的基频吸收, 红外透过率图谱中 3000 nm 波长附近存在的大的吸收峰为  $[\text{OH}]$  基团吸收所致, 且玻璃中  $\text{BaCl}_2$  含量减少  $[\text{OH}]$  基团吸收越明显, 这可能是因为  $\text{BaCl}_2$  的存在一方面增加了玻璃中离子种类, 提高了玻璃析晶时离子扩散的相互干扰能力, 增强了玻璃的成玻能力和热稳定性能, 另一方面  $\text{Cl}^-$  的存在可与玻璃中  $[\text{OH}]$  基团发生反应形成  $\text{HCl}$  气体排出, 从而降低了玻璃中  $[\text{OH}]$  基团的数量, 增加了玻璃在中红外区域的透射率.

玻璃折射率测试仪器采用 Metricon 公司的 MODEL 2010 型棱镜耦合仪. 该仪器折射率测试范围 1.0—2.65, 测试精度可达 0.0001. 本实验采用的测试波长为 633 nm 和 1533 nm, 测试温度为室温. 不同玻璃试样的折射率数据见表 3.

从表 3 可以看出: 本文中所制备的碲酸盐玻璃系统均具有较高的折射率, 其折射率最高可达 2.0 以上; 选用不同的测试波长, 碲酸盐玻璃对应的折射率大小不同, 即存在光色散. 碲酸盐玻璃的折射

率随测试波长的增大而减小,这与理论一致.随着玻璃中  $\text{BaCl}_2$  的含量增加和  $\text{TeO}_2$  含量的减少,玻璃试样折射率降低.玻璃折射率大小主要决定于玻璃的密度及其内部离子的极化率.玻璃折射率可表示为  $n = C/V$  (其中  $C$  和  $V$  分别表示光在真空和玻璃中的传播速度),通常玻璃密度越大,光在其中的传播速度越慢,相应的玻璃的折射率越大.玻璃内部离子的极化率越大,光波在玻璃中的传播速度越慢,玻璃的折射率越大<sup>[24]</sup>.在所研制的碲酸盐玻璃系统中,  $\text{Te}^{4+}$  离子作为网络生成体阳离子,依靠  $\text{Te}^{4+}$  离子形成的  $[\text{TeO}_4]$  双三角锥形、 $[\text{TeO}_3]$  三角锥形和它们之间的过渡状态  $[\text{TeO}_{3+1}]$  基团通过共顶联结成链状或环状结构,形成三维网络结构.在三种碲氧配位多面体中,  $[\text{TeO}_4]^{4-}$  双三角锥体的极化率高于  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  三角锥体的极化率.这意味着  $[\text{TeO}_4]^{4-}$  双三角锥体将对玻璃的折射率和非线性光学性能做出较大的贡献<sup>[25]</sup>.玻璃样品中随  $\text{TeO}_2$  摩尔含量的不断减少,  $\text{BaCl}_2$  摩尔含量的不断增大,玻璃结构中  $[\text{TeO}_4]^{4-}$  双三角锥体量相应减少,造成玻璃样品的折射率逐渐降低.正是由于以上两方面的原因,使玻璃样品的折射率随  $\text{TeO}_2$  摩尔含量的不断减少,  $\text{BaCl}_2$  摩尔含量的不断增大,玻璃样品折射率逐渐减小.但由于试样 TNB2 号密度较大,使得 TNB2 号试样与 TNB2 号试样的折射率非常接近.

表3 不同测试波长时玻璃试样的折射率

试样编号	折射率 (633 nm)	折射率 (1533 nm)
TNB1	2.02259	1.96978
TNB2	2.02175	1.96961
TNB3	1.96917	1.92324

玻璃态物质为各向同性,随着激光强度的增强,其非线性光学效应中三阶极化率起重要作用.非线性极化率是一个非常重要的性质,它决定了材料中的所有非线性光学效应.研究非线性极化率是非线性光学的中心问题之一.

一种最简便的估算三阶非线性极化率

$\chi^{(3)}$ [esu] 的方法是 Miller's 规则<sup>[26]</sup>:

$$\chi^{(3)\text{[esu]}} = (\chi^{(1)})^4 \times 10^{-10}, \quad (2)$$

$$\chi^{(1)} = \frac{(n_0^2 - 1)}{4\pi}. \quad (3)$$

对于一个在各向同性介质中传播的线极化波而言,非线性折射率系数  $N_2$ [esu] 与三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  [esu] 的关系<sup>[27]</sup> 有

$$N_2\text{[esu]} = \frac{12\pi}{n_0} \chi^{(3)\text{[esu]}}. \quad (4)$$

由上面公式可估算出所制备的碲酸盐玻璃的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  可达到  $3.7 \times 10^{-13}$  esu, 非线性折射率  $N_2$ [esu] 可达到  $6.8 \times 10^{-12}$  esu. 说明此类碲酸盐玻璃具有较好的非线性光学性能.

## 4 结论

$(90-x)\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) 系统玻璃中引入的  $\text{BaCl}_2$  含量较少时  $\text{Ba}^{2+}$  离子作为网络外离子对密度增加起主要作用,但当  $\text{BaCl}_2$  含量较多时  $\text{Cl}^-$  造成形成玻璃的骨架网络断裂增多起主要作用,引起玻璃的密度随  $\text{BaCl}_2$  含量增加先增大后减小.

$\text{BaCl}_2$  含量增加促使更多处于网络外的  $\text{Nb}^{5+}$  进入网络起到补网作用,但也引起了碲酸盐玻璃中更多的双三角锥体  $[\text{TeO}_4]$  逐渐变为变形的双三角锥体  $[\text{TeO}_{3+1}]$  以及三角棱锥体  $[\text{TeO}_3]$ .

$\text{BaCl}_2$  含量增加造成玻璃中非桥氧数增加使电子跃迁需要克服更高的势垒和处于网络中  $\text{Nb}^{5+}$  离子数增加对电子的吸引作用导致了玻璃吸收截止波长蓝移,光学带隙增大.

$\text{BaCl}_2$  含量增加可降低  $[\text{OH}]$  基团在波长 3000 nm 附近吸收,改善了玻璃在中红外区的透射特性.

$\text{BaCl}_2$  含量增加使玻璃的折射率逐渐减小.新型的氧氯碲酸盐玻璃具有较高的线性折射率、非线性折射率  $N_2$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ .

- [1] Angelos G Kalamponias 2008 *Bull. Mater. Sci.* **31** 781  
 [2] Zhao Z Y, Lin J, Jia T Q, Sun Z R, Wang Z G 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 1164  
 [3] Liao M, Duan Z, Gao W 2011 *Appl. Phys. B* **105** 681  
 [4] Rachkovskaya G E, Zakharevich G B 2012 *Glass and Ceramics*

- 68** 385  
 [5] Yousef E, El-Adawy A, Makled M H, Al-Salami A E 2010 *J. Mater. Sci.* **45** 2930  
 [6] Jlassi I, Elhouichet H, Ferid M 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 806  
 [7] Yuan X Q, Fan Y Y, Hu H F 2005 *Journal of the Chinese Ceramic*

- Society* **33** 1494 [袁新强, 范有余, 胡和方 2005 硅酸盐学报 **33** 1494]
- [8] Lin J, Huang W H, Wang H B, Jing C, Luo L Q 2004 *Journal of Materials Science & Engineering* **22** 827 [林健, 黄文岳, 王海波, 井冲, 罗丽庆 2004 材料科学与工程学报 **22** 827]
- [9] Sakida S, Jin J, Yoko T 2000 *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology B* **41** 65
- [10] Chen B Y, Liu Y H, Chen D D, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3418 [陈炳炎, 刘粤惠, 陈东丹, 姜中宏 2005 物理学报 **54** 3418]
- [11] Wang D G, Zhou Y X, Wang X S, Dai S X, Shen X, Chen F F, Wang S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6256 [王大刚, 周亚训, 王训四, 戴世勋, 沈祥, 陈飞飞, 王森 2010 物理学报 **59** 6256]
- [12] Liu Y H, Chen D D, Zhang Q Y, Jiang Z H 2006 *Opt. Mater.* **28** 302
- [13] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E 1994 *Opt. Mater.* **3** 187
- [14] Sabry A I, El-Samanoudy M M 1995 *J. Mater. Sci.* **30** 3930
- [15] Wu J L, Zhang J J, Lai Y Q, Hu L L, Jiang Z H 2007 *Journal of Inorganic Materials* **22** 277 [吴家禄, 张军杰, 赖杨琼, 胡丽丽, 姜中宏 2007 无机材料学报 **22** 277]
- [16] Wu J L, Zhang J J, Wang G N, Hu L L, Jiang Z H 2007 *Acta Opt. Sin.* **27** 1449 [吴家禄, 张军杰, 汪国年, 胡丽丽, 姜中宏 2007 光学学报 **27** 1449]
- [17] Worrell C A, Henshall T 1978 *J. Non-Cryst. Sol.* **29** 283
- [18] Sidebottom D L, Hrusehka M A, Potter B G, Brow R K 1997 *J. Non-Cryst. Sol.* **222** 282
- [19] Bürger H, Kneipp K, Hobert H, Vogel W, Kozhukharov V, Neov S 1992 *J. Non-Cryst. Sol.* **151** 134
- [20] Nazabal V, Todoroki S, Nukui A, Matsumoto T, Suehara S, Hondo T, Araki T, Inoue S, Rivero C, Cardinal T 2003 *J. Non-Cryst. Sol.* **325** 85
- [21] Frederick C S, Chu T W, Chow W, John Chai 2007 *J. Prosthet. Dent.* **98** 359
- [22] Wang Y L, Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Shen X, Wang X S 2008 *Acta Opt. Sin.* **28** 1751 [王艳玲, 戴世勋, 徐铁峰, 聂秋华, 沈祥, 王训四 2008 光学学报 **28** 1751]
- [23] Zhang H, Nie Q H, Dai S X, Shen X, Wang X S, Zhang X H 2009 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **37** 98 [张花, 聂秋华, 戴世勋, 沈祥, 王训四, 章向华 2009 硅酸盐学报 **37** 98]
- [24] Zhu Z F, Pu Y P, Liu X N 2002 *Journal of Northwest University Of Light Industry* **20** 41 [朱振峰, 蒲永平, 刘新年 2002 西北轻工业学院学报 **20** 41]
- [25] Narayanan R A, Zwanziger J W 2003 *J. Non-Cryst. Sol.* **316** 273
- [26] Nasu H, Matsuoka J, Kamiya K 1994 *J. Non-Cryst. Sol.* **178** 23
- [27] Boling N N, Alexander J 1978 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14** 601

# Structure and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-BaCl}_2$ glass\*

Zhao Yue-Zhi<sup>†</sup> Liao Gui-Hua Chen Wen-Juan Cao Qin-Cun

(Department of Material and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(Received 21 April 2012; revised manuscript received 30 June 2012)

## Abstract

Oxygen-chlorine tellurite glasses:  $(90 - x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}x\text{BaCl}_2$  ( $x = 10, 20, 30$ ) are prepared using the conventional melting method. The influences of component on the density, structure, optical properties, refractive index and dispersion of the glasses are studied using density specific gravity balance, Raman spectroscopy, infrared-visible-UV spectrophotometer and Prism Coupler. The results show that the glass density first increases and then decreases with the increase of content of  $\text{BaCl}_2$ . Furthermore, the structural units are converted from  $[\text{TeO}_4]$  trigonal bipyramid into  $[\text{TeO}_3]$  trigonal pyramid. Moreover, glass refractive index gradually decreases. In addition, new tellurite glass has high linear refractive index  $n$  (2.02259), nonlinear refractive index  $N_2$  ( $6.8 \times 10^{-12}$  esu) and third-order nonlinearpolarizability  $\chi^{(3)}$  ( $3.7 \times 10^{-13}$  esu). The new tellurite glass exhibits a high transmittance in the visible and infrared spectral region and possesses an cut-off edge in the near UV spectral region, and they each undergo an obvious blue shift with the increase of content of  $\text{BaCl}_2$ . The direct and indirect transition optical band gaps of the samples are calculated according to the Tauc equation, and they increase with the content of  $\text{BaCl}_2$  increasing.

**Keywords:** oxygen-chlorine tellurite glasses, density, Raman spectrum, transmittance spectra

**PACS:** 78.20.-e, 42.70.Ce

---

\* Project supported by the Scientific Research Fund of Education Department of Henan Province, China (Grant No. 2010A430013).

<sup>†</sup> E-mail: zyz\_1027@sohu.com