

TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 微晶玻璃的结构与光学特性研究

乔北京, 陈飞飞, 聂秋华, 戴世勋, 黄益聪

(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: 通过热熔融法将作为成核剂的 TiO₂ 引入 Ge-Sn-Se 三元体系的硫系玻璃中, 并对玻璃样品进行不同时间的热处理。实验结果表明, 热处理能够使 TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 玻璃析出 SnSe₂ 六方晶体与 GeSe₂ 单斜晶体, 并且随着热处理时间的延长, 透明样品的短波吸收边发生了红移, 光学带隙减小, Urbach 能量增加, 说明玻璃中缺陷组织的数量在增加。通过 Z 扫描方法获得了各个样品在通信波长 1550 nm 下的三阶非线性参数, 研究了热处理时间对 TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 玻璃光学非线性性能的影响。结果表明: 玻璃内部在热处理后析出的纳米级晶体具有很强的局域场效应, 能够极大地增加玻璃的三阶非线性, 样品的非线性折射率 n_2 最高达到 $5.75 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$, 热处理 3 h 的样品同时具有较高非线性折射率和较高品质因子, 是一种性能优良的非线性光学材料。

关 键 词: 玻璃陶瓷; 非线性光学; 硫系玻璃; 红外和拉曼光谱

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Structure and Third-order Optical Nonlinearity Performance of Ge-Sn-Se Doped TiO₂ Glass-ceramics at 1550 nm

QIAO Bei-Jing, CHEN Fei-Fei, NIE Qiu-Hua, DAI Shi-Xun, HUANG Yi-Cong

(Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: TiO₂ manifested as nucleating agent was introduced in Ge-Sn-Se ternary chalcogenide glass by heat-melt method. Then the samples were heat-treated for different time. The experiment results indicated that heat treatment process can lead to the precipitation of GeSe₂ monoclinic crystals and SnSe₂ hexagonal crystals in the TiO₂ doped Ge-Sn-Se glass with the heat treatment time increasing. The variety of UV cut-off wavelength, optical band gap and Urbach energy revealed that the number of defect units in glass-ceramic samples increased with the increment of heat treatment time. The third-order optical nonlinearity of all samples was measured by Z-scan technology at 1550 nm. The results showed that the formation of nano-crystals in glass-ceramic samples can improve the third-order nonlinear refraction index significantly due to the strong local field effect. The largest value of nonlinear refraction index reached $5.75 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$, and the sample heat-treated for 3 h was considered as a high-quality nonlinear optical material for its high nonlinear refraction index as well as high figure of merit.

Key words: glass-ceramic; nonlinear optics; chalcogenide glass; infrared and Raman spectra

收稿日期: 2015-04-24; 收到修改稿日期: 2015-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(61435009, 61308094); 国家重点基础研究发展计划(973 计划项目子课题, 2012CB722703); 宁波大学王宽诚幸福基金

National Natural Science Foundation of China (61435009, 61308094); National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (2012CB722703); K.C. Wong Magna Fund in Ningbo University

作者简介: 乔北京(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: optic315211@163.com

通讯作者: 陈飞飞, 副研究员. E-mail: chencyin@sina.com

在众多红外光学材料中, 硫系玻璃由于具有良好的热学稳定性, 易于成玻成纤和加工处理, 而受到广泛关注^[1-2]。另外, 硫系玻璃还具有很高的非线性折射率(是石英玻璃非线性的 1000 倍以上)以及超快的非线性响应时间(<200 fs), 使其在全光开关、超连续谱、光纤激光器等全光网络器件和非线性光学等领域具有重要的科学研究价值和巨大的市场应用前景^[3]。由此, 寻找具有更高光学非线性性能的硫系玻璃材料, 进一步降低相关光学器件的体积与功耗一直是基础研究的热点。

TiO₂ 具有较高的线性折射率, 是一种良好的玻璃结构网络修饰体。根据研究报道^[4-5], TiO₂ 中的 Ti⁴⁺ 离子由于具有 1 对空的 d 电子轨道, 能够引起能带中电子云的快速畸变, 使其表现出超高的极化率, 因此能够明显提高氧化物玻璃的三阶非线性性能。另外, TiO₂ 还是一种性能优良的成核剂, 可以在不改变整个玻璃网络结构的前提下诱导玻璃中的晶相析出。到目前为止, 对 TiO₂ 掺杂的硫系玻璃的非线性性能的研究和报道还很少。

本工作选取 Ge-Sn-Se 三元硫系玻璃作为基质, 在基质玻璃中引入微量的 TiO₂, 并且采用一步热处理工艺对样品进行微晶化处理, 详细研究了不同热处理时间对样品的光学特性和三阶非线性性能影响。使用 Z 扫描技术测量各个玻璃样品在通信波段(1550 nm)的三阶非线性参数, 并通过计算非线性性能品质因子(Figure of merit, FOM), 对热处理不同时间的掺 TiO₂ 的 Ge-Sn-Se 三元微晶玻璃在实际器件设计中的应用价值进行评估。

1 实验方法

实验制备了摩尔组分为 99.9(Ge₂₀Sn₅Se₇₅)-0.1TiO₂ 玻璃样品, 原料选用纯度为 99.999%高纯单质和分析纯 TiO₂。所有原料按化学比精确称量后放入除杂干燥的石英管内, 采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对石英管进行抽真空至 10⁻⁵ Pa, 然后用乙炔枪封管, 将封接好的石英管放入摇摆炉中, 按照一定的熔制曲线升温。在最高温度下保温 12 h, 然后取出放入水中迅速淬冷, 取出放入退火炉中进行退火, 退火温度比玻璃转变温度低 20℃。取出制备的样品进行切割、抛光, 最后加工成厚度为 0.5 mm 的样品。

使用美国 TAQ 2000 差热扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC)测试硫系玻璃样品, 得到样品的转变温度($T_g=221^\circ\text{C}$)和玻璃开始析晶温度($T_x=375^\circ\text{C}$), 根据测试结果和多次实验, 最终确定热处理温度为 270℃, 对同一批次的玻璃样品在相

同环境下进行热处理, 时间分别为 0、3、6、12、18、30 h。用 Archimedes 排水法测得各个样品的密度。采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda 950 分光光度计测试样品的可见和近红外吸收光谱, 测试范围为 400~2500 nm。使用 Thermo Scientific Nicolet 380 傅里叶远红外光谱仪测试样品在 2.5~21 μm 范围内的远红外透过光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)。采用德国 Bruker AXS 公司 X 射线衍射仪测试样品的物相组成, 采用 Jade 6.0 晶相分析软件分析主晶相种类。采用英国 Renishaw in Via 型共聚焦显微拉曼光谱仪测试样品拉曼光谱。用 Z 扫描方法对样品在通信波段(1550 nm)下的三阶非线性性能进行了测量, 激光源采用美国 CALMAR LASER 公司生产的 FPL 型飞秒激光器, 脉宽为 80 fs, 重复频率为 50 MHz, 输出功率为 60 mW, 功率稳定度≤1%。以上所有光学测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)谱与 Raman 光谱

图 1 是 TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 硫系玻璃热处理前后的 XRD 图谱, 可以看到在高于玻璃转变温度 50℃ 进行热处理的前 12 h, 玻璃的 XRD 图谱不具有明显的衍射峰。随着热处理时间增加至 18 h, XRD 图谱上出现尖锐的衍射峰, 而且衍射峰的数量以及强度随着处理时间的增加而增强, 说明玻璃内部已经完全析晶。通过对比 PDF 卡片可以确定玻璃经热处理后析出了 SnSe₂ 六方晶系(PDF 89-2939)和 GeSe₂ 单斜晶体(PDF: 33-581)。

根据谢乐公式^[6], $D=K\lambda/\omega\cos\theta$, 其中 D 是晶粒的平均尺寸, K 是常量等于 0.899, λ 指入射波长等于 0.154 nm, ω 是半高宽(Full Width at Half Maximum,

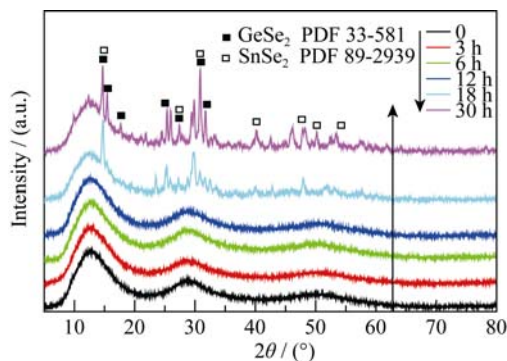


图 1 经 270℃ 热处理不同时间 TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 玻璃样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples after heat-treatment at 270℃ for different time

FWHM), θ 是衍射角, 可以计算得到热处理 18 h 样品中晶粒的平均尺寸为 83.1 nm, 热处理时间为 30 h 样品中的晶粒平均尺寸太大, 已经不适用于谢乐公式。

图 2 是不同热处理时间样品的拉曼光谱。通过对比发现, 随着热处理时间的增加, 样品拉曼光谱中位于 187 cm⁻¹ 的主峰变得尖锐(如图 2 插图所示, 主峰的积分面积减小), 当玻璃内部完全析晶时(即热处理时间增加到 18 h), 其主峰明显变得更加尖锐。拉曼主峰变尖锐, 表明样品中确实有晶相析出, 只是纳米晶粒的大小和数量还没有达到引起整个玻璃网络的平均键能产生较大变化的程度, 随着热处理时间进一步增加, 纳米晶粒的密度与大小都在增大, 所产生的粒子限制效应导致局域场中的电磁场产生较大变化, 进而使化学键振动增强, 使拉曼峰变得更加尖锐。另外, 各个样品的拉曼光谱中最强的拉曼峰位于 187 cm⁻¹ 处, 是由 Ge-Se 键(191 cm⁻¹)^[7]和 Sn-Se 键(184 cm⁻¹)^[8]的振动相互叠加而形成的新的拉曼峰。这与 XRD 分析结果一致。随着热处理时间的增加, TiO₂ 作为成核剂, 促使玻璃网络中的 [Sn(Se_{1/2})₄] 四面体析出 SnSe₂ 六方晶体, [Ge(Se_{1/2})₄] 四面体析出 GeSe₂ 单斜晶体。

2.2 吸收光谱

图 3 为不同热处理时间样品的吸收光谱, 可以看到各个样品的短波截止边波长位于 700 nm 附近。对样品短波吸收边的光谱区域进行放大可以看到(如图 3 插图所示), 热处理后样品的短波截止边向长波方向偏移, 并且随着热处理时间的延长, 截止边向长波偏移量也逐渐增加。从光损耗的角度可以

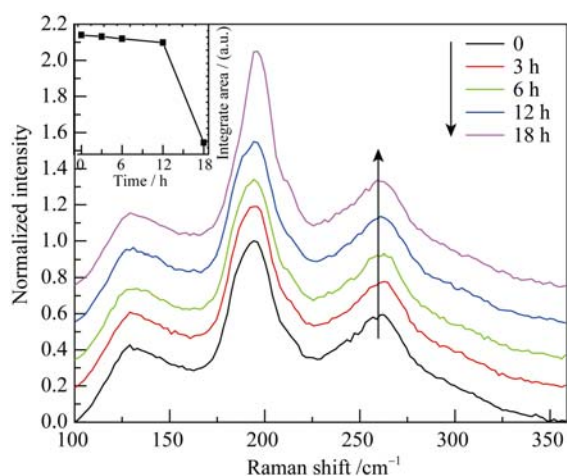


图 2 热处理不同时间 TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 玻璃样品的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of TiO₂ doped Ge-Sn-Se samples heat-treated for different time

Inset is the variation of integrated area from 170 to 210 cm⁻¹ with heat-treatment time

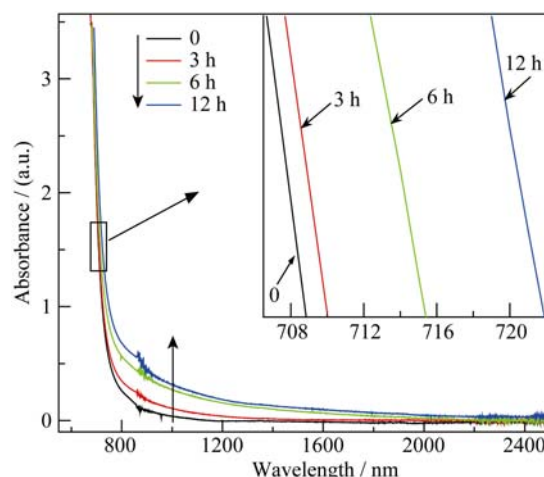


图 3 基质玻璃和玻璃陶瓷样品的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of host and glass-ceramic samples
Inset is enlarged absorption edge from 707 nm to 721 nm

认为玻璃由于热处理而产生的纳米尺度的晶体导致与其尺寸对应的波长范围内瑞利-高斯型的散射增加^[9], 使样品在短波范围内的光损耗增加, 吸收截止边逐渐移至长波长。

研究表明, 样品的光学带隙和非线性性能有较大的关系。一般来说, 光学带隙小的样品的非线性折射率会更高。根据经典的 Tauc 方法^[10], 可以计算玻璃的光学带隙(E_{opg})来反映短波吸收边随热处理时间的变化趋势, 具体计算公式如下所示:

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

式中 α 是线性吸收系数; $h\nu$ 为入射光子能量, B 为与带尾相关的常数, 表征非晶态材料结构有序性程度; m 是与电子跃迁种类有关的系数, 对于无定型材料(玻璃)而言, m 一般取值为 2, 对应间接型能带间跃迁。通过以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图得到 Tauc 曲线(如图 4 所示), 发现曲线在高吸收区域($\alpha > 10^4$ cm⁻¹)呈现高度的线性趋势, 对曲线的线性部分进行拟合, 得到横轴的截距即为光学带隙。通过 Tauc 曲线法可以确定实验样品的光学吸收主要来源于间接带间跃迁。对于硫系玻璃而言, 能带结构中的上能级(价带)与玻璃中的硫族元素的孤对电子的数量有关; 而下能级(导带)则与玻璃中的反成键带有关^[11]。将各个样品的热处理时间与 E_{opg} 作图(见图 4 插图), 可以发现 E_{opg} 与玻璃的热处理时间成反比, 可用一条直线近似拟合。由于热处理前后玻璃中的硫族元素(Si)总量不变, 从能带理论的角度可以认为热处理后玻璃短波截止边的红移是由于纳米晶体的析出导致玻璃的反成键带展宽, 导带到价带之间的光学带隙宽度减小, 电子跃迁的几率增加所引起的。

从图 3 还可以发现随着热处理时间的增加, 位

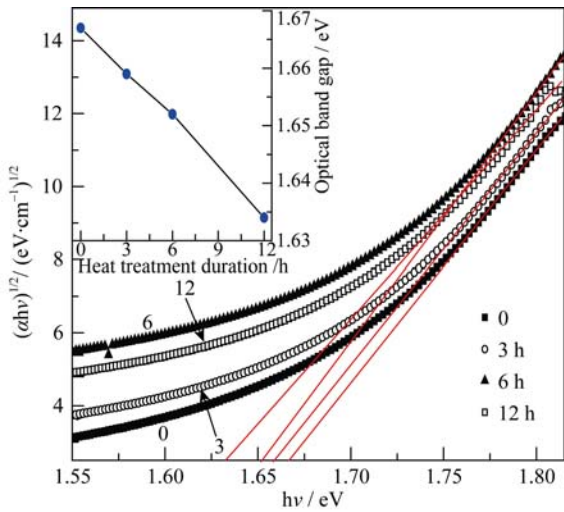


图 4 不同热处理时间 TiO_2 掺杂的 Ge-Sn-Se 玻璃样品的 Tauc 曲线
Fig. 4 Tauc curves and optical band gap E_{opt} of TiO_2 doped Ge-Sn-Se samples after heat-treatment for different time
Inset is variety tendency of E_{opt} with heat treatment time

于吸收截止边与吸收平坦交界处的过渡区域,即 Urbach 带在相同波长下的吸收在增加。对于指数边区域,吸收系数 $\alpha(\nu)$ 作为光子能量 $h\nu$ 的函数关系遵循 Urbach 规则^[12]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_c) \quad (2)$$

其中 α_0 是一个常量, E_c 是 Urbach 能量,代表局域态能带尾部的宽度,与材料的无定形本质有关。由于缺少长程有序或是存在缺陷,吸收边激发能级的展宽主要由随机电场起支配作用^[13]。绘出 $\ln\alpha$ 对 $h\nu$ 的曲线,如图 5 所示,对其进行线性拟合计算出的斜率,就是 Urbach 能量,结果如表 1 所示。从计算结果可以看到,在高温状态下,随着热处理时间的增加, Urbach 能量逐渐增加,而 Urbach 能量代表局域态能带尾部的宽度,与材料内部缺陷结构有关,也就是说热处理时间的增加导致玻璃网络中的缺陷结构单元的数量增加。

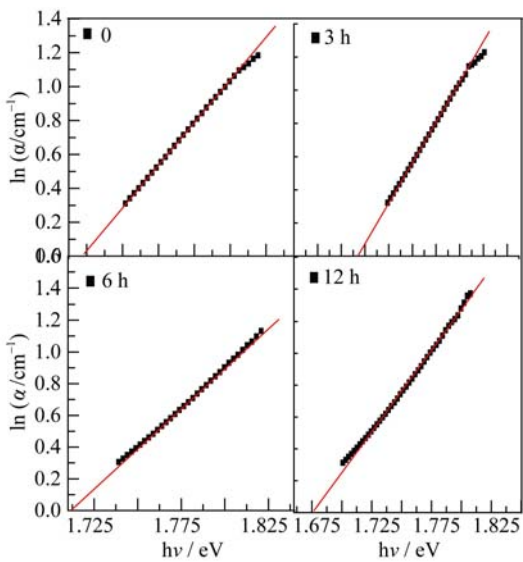


图 5 不同热处理时间的 TiO_2 掺杂 Ge-Sn-Se 硫系玻璃样品的 Urbach 能量
Fig. 5 Urbach energy of TiO_2 doped Ge-Sn-Se samples after heat-treatment for different time

热处理前后样品的傅里叶远红外透过光谱 (FTIR) 如图 6 所示,从图中可以看出,短时间热处理 ($<12\text{ h}$) 并不会对玻璃的中远红外透过性能造成很大影响,远红外截止波长均位于 $16\text{ }\mu\text{m}$,透过率高于 50%。随着热处理时间增加至 18 h,玻璃中晶体颗粒的大小与数量已经严重影响其在中远红外波段的透过率与透过范围^[14]。热处理 30 h 的样品在中远红外波段已完全不透,说明其内部析出的晶体尺寸 ($>1\text{ }\mu\text{m}$) 太大以致完全散射了中远红外的入射光。

2.3 通信波段的三阶非线性

采用 Z 扫描法对 TiO_2 掺杂 Ge-Sn-Se 基质玻璃及其热处理后样品在通信波段 (1550 nm) 下的三阶非线性光学特性进行了研究。需要说明的是,由于热处理时间为 18 h 和 30 h 的两个样品在 1550 nm 波长下基本不透,因此没有测试该波长下样品的三

表 1 不同热处理时间 TiO_2 掺杂 Ge-Sn-Se 玻璃样品的密度、光学带隙和三阶非线性参数
Table 1 Physical properties and nonlinearity parameters of TiO_2 doped Ge-Sn-Se glass-ceramic samples

NO.	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (± 0.001)	E_{opt}/eV (± 0.001)	E_c/eV (± 0.001)	$n_2/(\text{10}^{-17}\text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1})(\pm 10\%)$	$\beta/(\text{10}^{-12}\text{ m}\cdot\text{W}^{-1})(\pm 10\%)$	FOM ($\pm 20\%$)
GSS-Ti-0	4.492	1.667	0.082	5.59	2.22	16.25
GSS-Ti-3	4.479	1.659	0.087	23.36	4.01	37.58
GSS-Ti-6	4.475	1.652	0.099	57.50	93.73	3.96
GSS-Ti-12	4.451	1.634	0.100	49.24	110.27	2.88
GSS-Ti-18	4.367	--	--	--	--	--
GSS-Ti-30	4.360	--	--	--	--	--
As_2Se_3	--	--	--	1.22	1.20	13.12

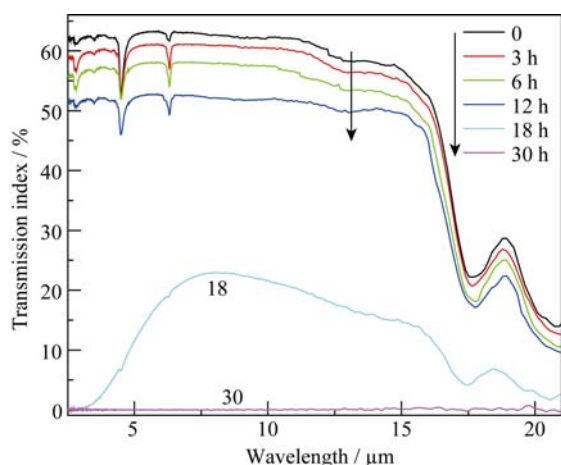


图 6 不同热处理时间样品的傅里叶远红外透过光谱

Fig. 6 FTIR of samples after heat-treatment for different time

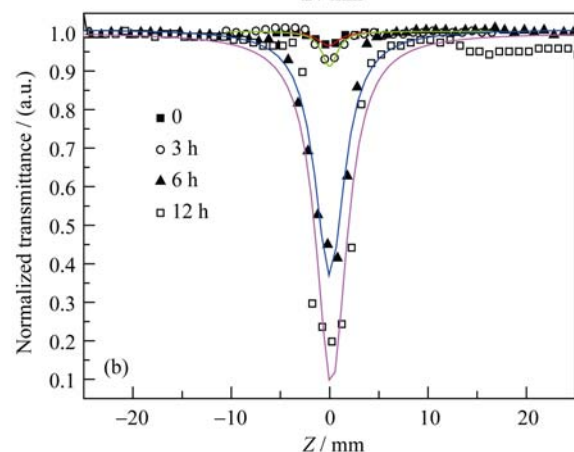
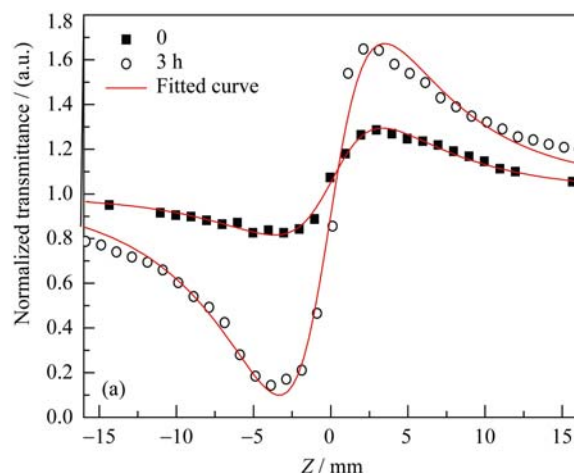
阶非线性性能。Z 扫描测试采用厚度为 1 mm 的 As₂Se₃ 玻璃进行校准, 通过实验获得 As₂Se₃ 玻璃在 1550 nm 波长下的三阶非线性折射率 n_2 与非线性吸收系数 β 分别为 $1.22 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $1.2 \times 10^{-12} \text{ m/W}$, 和文献^[15-16]报道的结果一致, 说明本次 Z 扫描测试的准确性。

图 7(a)是样品的闭孔 Z 扫描的测试结果, 图中对比了未进行处理和热处理 3 h 的 TiO₂ 掺杂 Ge-Sn-Se 玻璃样品的闭孔 Z 扫描曲线, 可以看到热处理后玻璃 Z 扫描曲线中的峰谷差明显比未处理样品的大, 说明前者的非线性折射率要远高于后者。此外, 从图 7(a)还可以看到, 闭孔 Z 扫描曲线呈现先谷后峰的形状, 说明掺 TiO₂ Ge-Sn-Se 样品基质和热处理样品都具有自聚焦效应, 即非线性折射率具有正值。另外, 图 7(b)中各个样品的开孔 Z 扫描曲线均表征出归一化透过率(T)随光功率密度增强而减小的趋势(谷型), 表明样品在飞秒激光的照射下能表现出反饱和吸收, 由于所测波长(1550nm)的入射光子能量($h\nu=0.83 \text{ eV}$)大约为所研究的玻璃样品光学带隙(E_{opt})的一半, 因此可以认为该反饱和吸收是由于双光子吸收(Two-photon absorption, TPA)所引起的。随着热处理时间的增加, 开孔 Z 扫描曲线中各个样品的谷加深, 双光子吸收的强度明显增强。

利用经典的三阶非线性理论公式来对所测得的闭孔与开孔 Z 扫描曲线进行拟合, 得到各个玻璃的非线性折射率 n_2 与双光子吸收系数 β , 拟合公式^[17]如(3)、(4)式所示:

$$T_{\text{OA}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2(x^2 + 1)}} \Delta \Psi_0 \quad (3)$$

$$T_{\text{CA}} = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta \Phi_0 - \frac{1}{\sqrt{2(x^2 + 1)}} \Delta \Psi_0 \quad (4)$$

图 7 不同热处理时间 TiO₂ 掺杂的 Ge-Sn-Se 玻璃样品的闭孔 z 扫描曲线(a)和开孔 z 扫描曲线(b)Fig. 7 Closed-aperture Z-scan curves (a) and open-aperture Z-scan curves (b) of TiO₂ doped Ge-Sn-Se glass-ceramic samples

其中 $\Delta \Psi_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}} / 2$, $\Delta \Phi_0 = \kappa n_2 I_0 L_{\text{eff}}$, $x = z/z_0$, $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$, $\kappa = 2\pi/\lambda$, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$, T_{OA} 表示开孔透过率, T_{CA} 表示闭孔透过率, z_0 代表光束衍射长度, ω_0 代表束腰半径, κ 代表波数, λ 代表激光波长, L_{eff} 代表样品的有效长度, L 代表样品实际长度, α 代表样品的线性吸收系数, I_0 代表激光功率密度。通过曲线拟合获得的最终计算结果如表 1 所示。

从表 1 的数据可以看到, 热处理后玻璃样品的三阶非线性折射率较热处理前有了明显的提升, 最高是基质玻璃的 10 倍。随着热处理时间的增加, 玻璃样品的 n_2 值也随之增加, 双光子吸收系数也随之增加。这是由于玻璃中析出的纳米尺度的晶体颗粒在飞秒激光的照射下产生了局域场效应^[18], 另一方面是由于热处理后玻璃反成键能带的展宽导致其光学带隙减小, 归一化光子能量($h\nu/E_{\text{opt}}$)从 0.498 增加至 0.508, 使导带中的电子以 TPA 形式的跃迁几率增加, 玻璃的非线性折射率 n_2 也伴随着 TPA 的增强通过克拉莫-克若尼效应而得到增加。

此外,从表 1 的数据可以看到,热处理时间 6 h 是玻璃样品非线性折射率(n_2)的一个转折点,热处理超过 6 h 玻璃的 n_2 下降或者完全失透,而其双光子吸收系数却仍随着热处理时间的增加而持续增加。这进一步说明玻璃三阶非线性的增强是由于纳米晶体颗粒(准量子点)产生的尺寸限制效应所产生的,热处理时间超过 6 h,玻璃中形成的纳米晶体尺寸已经超过了玻璃内部由于激光照射而产生的局域电场限制作用的最佳尺寸,减弱了由于电子云畸变效应所产生的非线性折射。

对于全光开关等器件,常采用品质因子 FOM ($\text{FOM}=2n_2/\lambda\beta$)来衡量材料在实际应用中的价值,从表 1 可以看到热处理时间为 3 h 样品的品质因子最大,说明这个样品的实际应用潜力最大。其他热处理样品的非线性折射率虽然比较大,但由于还具有巨大的双光子吸收系数,导致样品的品质因子较小。

3 结论

通过熔融-淬冷法制备了掺杂 TiO_2 的 Ge-Sn-Se 硫系玻璃基质,然后在相同条件下进行不同时间的热处理。热处理过程导致了掺杂 TiO_2 Ge-Sn-Se 硫系玻璃体系的光学带隙减小,电子跃迁的几率增加,样品双光子吸收系数增大。随着热处理时间的延长, TiO_2 促使玻璃网络体系中析出纳米晶体,在激光照射下产生了较强的微观局域场效应,提高了样品的三阶非线性折射率。热处理 3 h 的样品同时具有较高非线性折射率和较大的品质因子,对于设计和制备全光开关等器件具有应用前景。

参考文献:

- [1] YU Y, ZHANG B, GAI X, *et al.* 1.8–10 μm mid-infrared super-continuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power. *Opt. Lett.*, 2015, **40**(6): 1081–1084.
- [2] KIM W H, NGUYEN V Q, SHAW L B, *et al.* Recent progress in chalcogenide fiber technology at NRL. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrsol. 2015. 03.028.
- [3] YIN DONG-MEI, DE-YANG TU, BING-CHEN CHE, *et al.* Effect of Sn addition on the structure and optical properties of Ge-Se-Te chalcogenide glasses. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(3): 279–283.
- [4] CHEN FF, DAI S X, XU T F, *et al.* Redshifted surface plasma resonance-induced enhancement of third-order optical nonlinearities in silver nanoclusters embedded in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pseudo-ternary glasses. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 2011, **28**(5): 1283–1288.
- [5] CHEN FEI-FEI, XU TIE-FENG, DAI SHI-XUN. Third-order optical nonlinearity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ternary glasses. *Journal of Ningbo University (Natural Science & Engineering Edition)*, 2010, **23**(1): 109–114.
- [6] DWIVEDI A, JOSHI C, RAI S B. Effect of heat treatment on structural, thermal and optical properties of Eu^{3+} doped tellurite glass: formation of glass-ceramic and ceramics. *Opt. Mater.*, 2015, **45**: 202–208.
- [7] HOLOMB R, MITSA V, AKALIN E, *et al.* Ab initio and Raman study of medium range ordering in GeSe_2 glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2013, **373**(8): 51–56.
- [8] ADAM A B. Infrared and Raman studies on $\text{Sn}_x\text{-Sb}_5\text{-Se}_{95-x}$ chalcogenide glasses. *J. King Saud. Univ. Sci.*, 2009, **21**(2): 93–97.
- [9] CHEN F F, DAI S X, LIN C G, *et al.* Performance improvement of transparent germanium-gallium-sulfur glass ceramic by gold doping for third-order optical nonlinearities. *Opt. Express*, 2013, **21**(21): 24847–24855.
- [10] TAUC J, MENTH A. States in the gap. *J. Non-Cryst. Solids*, 1972, **8**(10): 569–585.
- [11] SHEN X, CHEN FF, LV X, *et al.* Preparation and third-order optical nonlinearity of glass ceramics based on $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ pseudo-ternary system. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**(11/12/13): 2316–2319.
- [12] CODY G. Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal review. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **141**: 3–15.
- [13] AL-ANI S K J, HOGARTH C A, EL-MALAWANY R A. A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**(2): 661–667.
- [14] JIAN ZENG-YUN, DONG GUANG-ZHI, CHANG FANG-E, *et al.* Effects of microcrystallization on the properties of $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{67}\text{Sb}_{10}$ glass for infrared transmission. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41**(10): 1741–1745.
- [15] WANG T, GAI X, WEI W, *et al.* Systematic z-scan measurements of the third order nonlinearity of chalcogenide glasses. *Opt. Mater. Express*, 2014, **4**(5): 1011–1022.
- [16] XU YAN-TAO, GUO HAI-TAO, LU MIN, *et al.* Research progress of chalcogenide glasses with large optical nonlinearities. *Materials Review*, 2010, **24**(19): 49–53.
- [17] YIN M, LI H, TANG S, *et al.* Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method. *Appl. Phys. B*, 2000, **70**(4): 587–591.
- [18] ROMANOVA E A, KUZUYUTKINA Y S, KONYUKHOV A I, *et al.* Nonlinear optical response and heating of chalcogenide glasses upon irradiation by the ultrashort laser pulses. *Opt. Eng.*, 2014, **53**(7): 1–7.