研究论文

金属离子半径对掺杂 SiO_2 凝胶玻璃非线性光学响应的调控作用

王亭亭*, 吴荣升, 胡立华
（福州职业技术学院 机电工程学院, 福州 350108）

摘要: 金属及其化合物在非线性光学中展现出高极化率、宽波段响应及可调谐性等显著优势，使其在光限幅、超快调制及频率转换领域具有广阔的应用前景。尽管其毒性和稳定性问题仍具挑战性，但通过将其引入固态基质中，不仅可显著提升其稳定性，还能进一步拓展重金属非线性光学器件在光子学领域的技术应用范围。本研究采用溶胶-凝胶法，将离子半径依次递增的锆离子（Zr^{4+}）、镉离子（Cd^{2+}）、铈离子（Ce^{3+}）和铅离子（Pb^{2+}）等 4 种重金属离子引入二氧化硅（SiO_2）凝胶网络，成功制备出环境稳定的重金属离子掺杂 SiO_2 凝胶玻璃。重金属离子通过引入中间能级对材料带隙进行调控，其中 Pb^{2+} 的强极化能力使 Si-Pb 体系的吸收边发生红移。基于 532 nm 激光的 Z-扫描测试表明，所有样品均表现出反饱和吸收（reverse saturable absorption, RSA）和自散焦特性，且非线性光学响应与重金属离子半径呈显著正相关。Si-Pb 体系因 Pb^{2+} 的高极化率展现出最优性能，其非线性折射率较 Si-Zr 体系提升了 2.3 倍。通过调控重金属离子种类，可优化凝胶玻璃的非线性光学性能，为高能激光防护及光限幅器件等固相光子学应用提供了实验依据与理论支持。

关键词: 重金属离子; 凝胶玻璃; 非线性光学; Z-扫描

中图分类号: TQ171.1　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2506037　　CSTR: 32180.14jfmd.2506037

Modulation of nonlinear optical response of doped SiO_2 gel glasses by metal ion radii

WANG Tingting*, WU Rongsheng, HU Lihua
(Mechanical & Electrical Engineering School, Fuzhou Polytechnic, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Heavy metals and their compounds exhibit advantageous properties in the field of nonlinear optics, including high polarizability, broadband response, and tunability. These characteristics make them promising candidates for applications such as optical limiting, ultrafast modulation, and frequency conversion. Despite the challenges associated with toxicity and stability, incorporating these materials into solid-state matrices has been shown to enhance their stability and expand the technological application space of heavy metal nonlinear optics in photonics. This study focuses on the incorporation of four heavy metal ions—zirconium ions (Zr^{4+}), cadmium ions (Cd^{2+}), cerium ions (Ce^{3+}), and lead ions (Pb^{2+})—with

收稿日期: 2025-06-21;　　**修订日期:** 2025-08-18

基金项目: 福建省中青年教师教育科研项目（科技类）（No. JAT241303）

通信作者: 王亭亭（1995—）, 女, 讲师, 研究方向为纳米光限幅材料（E-mail: 294144137@qq.com）

increasing ionic radii, into a silica (SiO_2) gel network. The sol-gel technique was utilized, resulting in the preparation of environmentally stable heavy metal ion-doped SiO_2 gel glasses. The presence of heavy metal ions modulated the band gap of the materials by introducing intermediate energy levels. The strong polarization ability of Pb^{2+} led to a significant red shift in the absorption edge of the Si-Pb system. Z-scan tests based on a 532 nm laser demonstrated that all samples exhibit reverse saturable absorption (RSA) and self-defocusing properties. Furthermore, the nonlinear optical response was strongly and positively correlated with the radius of the heavy metal ions. The Si-Pb system exhibited optimal performance due to the high polarizability of Pb^{2+}, with its nonlinear refractive index enhanced by a factor of 2.3 compared to that of the Si-Zr system. Modulating the heavy metal ion species optimized the nonlinear optical properties of the gel glass, providing both experimental basis and theoretical support for solid-phase photonics applications, such as high-energy laser protection and optical limiting devices.

Key words: heavy metal ion; gel glass; nonlinear optics; Z-scan

0 引言

重金属及其化合物因在非线性光学中表现出高极化率、宽波段响应和可调谐性等显著优势，在光限幅、超快调制和频率转换等领域展现出广阔的应用前景[1-4]。然而，这些材料在实际应用中仍面临诸多挑战，例如固有毒性和较差的环境稳定性严重限制了其进一步的实用化进程。为解决这一问题，研究人员[5-6]提出将材料嵌入固态基质中，从而有效隔离其与外部环境的接触。这种方法不仅避免了材料的潜在聚集现象，还显著提升了其在复杂环境下的结构稳定性和功能耐久性。

在众多固态基质材料中，二氧化硅（SiO_2）凝胶玻璃因制备简便、成本低廉、理化稳定性优异以及高光学透明性，被视为非线性光限幅材料固相化的理想基质[7-9]。近年来，大量研究[10-15]表明，通过将金属纳米颗粒（如 Au、Ag）或稀土离子（如 Eu^{3+}、Er^{3+}、Yb^{3+}）引入 SiO_2 凝胶网络，可显著调控其非线性光学响应，从而拓展其在光子器件和高能激光防护等领域的应用潜力。然而，现有研究多聚焦于单一金属离子的非线性光学特性，对不同金属离子半径的调控机制缺乏系统性探讨，尤其是离子极化率与非线性响应之间的关系尚不明确。

本研究选取离子半径依次递增的锆离子（Zr^{4+}，0.072 nm）、镉离子（Cd^{2+}，0.095 nm）、铈离子（Ce^{3+}，0.114 nm）和铅离子（Pb^{2+}，0.119 nm），将其均匀掺入 SiO_2 凝胶玻璃中，系统探究重金属离子半径对材料非线性光学性能的调控规律，并结合 Z-扫描技术测量其非线性吸收与折射性能，探讨重金属离子半径对 SiO_2 凝胶玻璃作用机制的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

以正硅酸乙酯（tetraethyl orthosilicate, TEOS）为硅源，按 TEOS、无水乙醇、去离子水、重金属盐的摩尔比为 1∶5∶5∶1/3 配制前驱体溶液。将 13.4 mL TEOS、17.6 mL 乙醇、5.4 mL 水和 8.8 mL N, N-二甲基甲酰胺（N, N-dimethylformamide, DMF）混合，得到溶液 1#，其中 DMF 作为溶剂和干燥控制化学添加剂，用量为无水乙醇体积的一半。将适量 $Pb(Ac)_2$、$Zr(Ac)_4$、$Cd(Ac)_2$、$Ce(Ac)_3$ 溶于 10 mL 丙二醇（$C_3H_8O_2$）和 23.7 mL 乙酸（HAc）中，得到溶液 2#。

将溶液 1#和 2#缓慢混合后，滴加催化剂（HNO_3）促进水解和聚缩反应（pH 值为 2~3）。在室温下连续搅拌 4 h 后，得到澄清溶胶，将湿凝胶等体积分装于塑料培养皿中，密封陈化干燥一段时间，得到透明且表面光滑的样品。最后，将样品在 120 ℃ 条件下干燥 24 h，使催化剂 HNO_3 随水分子挥发。

1.2 表征

采用扫描电子显微镜（SEM, NOVA NANOSEM 450）观察重金属凝胶玻璃的表面特性，并使用配套能谱分析仪进行元素分析。样品经喷金处理后，在 20.00 kV 工作电压下对其新鲜断面进行观察。采用傅里叶变换红外光谱（FTIR, NICOLET 6700）分析样品结构，波数范围为 400~4 000 cm^{-1}，

分辨率为 1 cm^{-1}。采用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis, Shimadzu UV-2600)记录样品的线性光学性能, 测试时将凝胶玻璃直接置于固体样品支架上。

1.3 Z-扫描测试

采用激光波长为 532 nm 的开孔(open aperture, OA)和闭孔(closed aperture, CA)Z-扫描技术, 研究重金属凝胶玻璃的非线性光学和光限幅性能。实验所用的纳秒激光光源为 Beamtech 公司的 Dawa-S 锁模 Q 开关 Nd: YAG 激光器, 脉冲激光波长为 532 nm, 脉冲宽度为 7 ns, 激发频率为 10 Hz, 束腰半径(ω_0)为 22 μm, 瑞利长度为 2.86 mm。皮秒激光光源为立陶宛 EKSPLA 公司的 PL2250 锁模 Q 开关 Nd: YAG 激光器, 脉冲激光波长为 532 nm, 脉冲宽度为 30 ps, 激发频率为 10 Hz, 束腰半径(ω_0)为 23 μm, 瑞利长度为 3.12 mm。样品固定于位移台的夹具上, 沿激光传输方向(z 轴)移动测试。

2 结果与讨论

2.1 重金属凝胶玻璃的形貌与结构

采用 SEM 及配套能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)对 Si-Zr、Si-Cd、Si-Ce、Si-Pb 等 4 种重金属凝胶玻璃的断面进行表征, 结果如图 1 所示。所有样品的微观结构均呈现粒径较小、尺寸分布不均的特征, 微粒间存在形状不规则且相互连通的气孔网络。EDS 能谱分析显示, 各样品中 Si、O 及对应重金属(Zr、Cd、Ce、Pb)的特征峰清晰且信号分布均匀, 表明重金属元素在凝胶基体中未发生明显偏聚或相分离。值得注意的是, 在 Si-Ce 体系中, Ce 元素虽整体分布较为连续, 但其信号密度相对较低且在局部区域存在轻微波动(图 1(l))。这主要归因于 Ce^{3+}的独特物化行为: 在酸性溶胶环境(pH 值为 2~3)中, Ce^{3+}易水解形成 $[Ce(H_2O)_9]^{3+}$或 $[Ce(OH)]^{2+}$中间体, 导致离子迁移率梯度[16]; 同时, 三价铈离子(Ce^{3+})与四价硅(Si^{4+})的电荷失配程度高于同价态 Zr^{4+}或二价 Cd^{2+}/Pb^{2+}, 可能诱发局部质量分数起伏[17]; 此外, Ce^{3+}较大的水合离子半径(约 0.114 nm)在凝胶干燥过程中受网络收缩动力学制约, 加剧了分布异质性[18]。尽管如此, Ce 元素仍保持着空间连续性(无非晶相分离), 其键合状态也未显著改变。上述结果表明, 4 种凝胶玻璃在固化过程中形成了多孔非晶态结构, 且重金属离子通过化学键合作用均匀分散于 SiO_2 网络中, 这些特

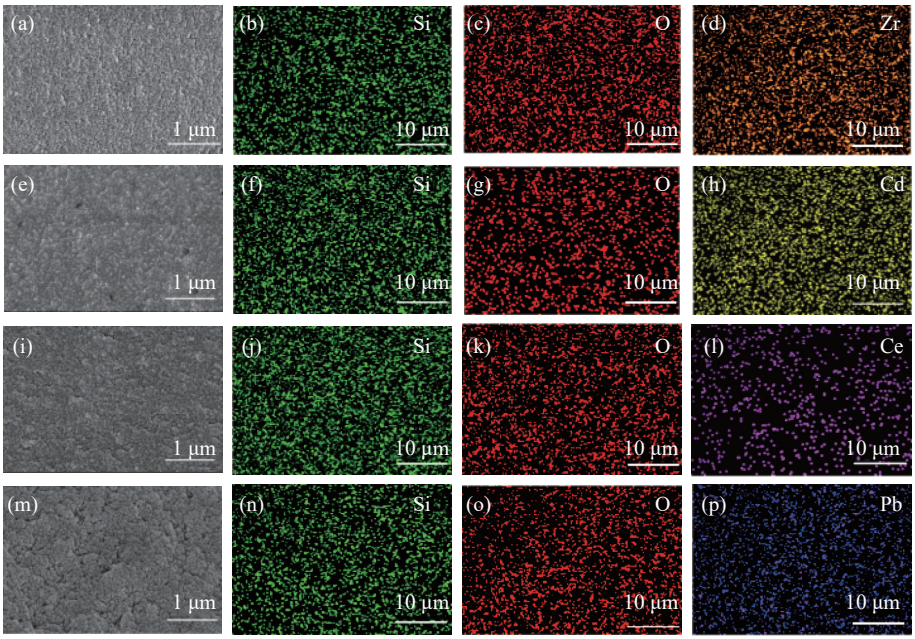


图 1 重金属凝胶玻璃的 SEM 及对应的 EDS 图。(a)~(d)Si-Zr 凝胶玻璃; (e)~(h)Si-Cd 凝胶玻璃; (i)~(l)Si-Ce 凝胶玻璃; (m)~(p)Si-Pb 凝胶玻璃

Fig. 1 SEM and corresponding EDS images of heavy metal gel glasses. (a) - (d) Si-Zr gel glass; (e) - (h) Si-Cd gel glass; (i) - (l) Si-Ce gel glass; (m) - (p) Si-Pb gel glass

性为该材料在重金属固封领域的应用提供了微观结构依据。

为探究不同重金属对凝胶玻璃微观结构的影响，采用 FTIR 系统分析 Si-Zr、Si-Cd、Si-Ce 和 Si-Pb 等 4 种体系的特征振动峰变化。如图 2 所示，在 3400 cm^{-1} 附近出现吸附水的 O—H 伸缩振动宽峰，1660 cm^{-1} 附近出现吸附水的 O—H 弯曲振动峰，表明材料中存在残留水分。460 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 弯曲振动特征峰，806 cm^{-1} 附近为 O—Si—O 对称伸缩振动特征峰，1072 cm^{-1} 附近为非对称 Si—O—Si 反对称伸缩振动特征峰。这些特征峰表明凝胶基体以硅氧四面体为骨架，形成了硅氧网络结构。1388 cm^{-1} 处的 C═O 振动峰提示部分有机前驱体未完全分解，可能与 DMF 残留有关。所有样品在 1380 cm^{-1} 附近均未出现 NO_3^- 不对称伸缩振动峰[19]，表明 HNO_3 催化剂已完全去除。669 cm^{-1} 处的 Si—OH 缺陷振动峰归属于未完全水解的硅羟基缺陷，表明体系中存在局部结构畸变。Si-Cd 与 Si-Pb 体系在此峰的强度高于 Si-Zr 和 Si-Ce 体系，这可能与 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的较大离子半径阻碍水解有关。值得注意的是，Si-Cd 体系在 1565 cm^{-1} 处出现 Cd^{2+} 特异性振动峰（可能源于 Cd—O—C 耦合），且其 Si—O—Si 反对称伸缩峰从 1072 cm^{-1} 偏移至 1022 cm^{-1}，表明 Cd^{2+} 通过电子效应改变了局部键合环境。相比之下，Pb^{2+} 因具有较大的离子半径（0.119 nm）及 $6s^2$ 孤对电子效应，形成了高共价的 [PbO_4] 基团[20]，增强了极化率并实现对光学响应的调控，这与 UV-Vis 中 Si-Pb 体系红移更显著（图 3）及非线性响应更高（表 1）的结果一致。表 1

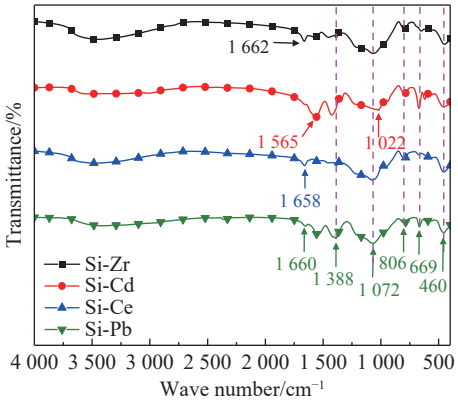


图 2　4 种重金属凝胶玻璃体系的 FTIR 光谱图

Fig. 2　FTIR spectra of four heavy metal gel glass systems

中 $\chi_R^{(3)}$、$\chi_I^{(3)}$ 分别为 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部，1 esu ≈ 1.256 × 10^{-8} $m^2 \cdot V^{-2}$。

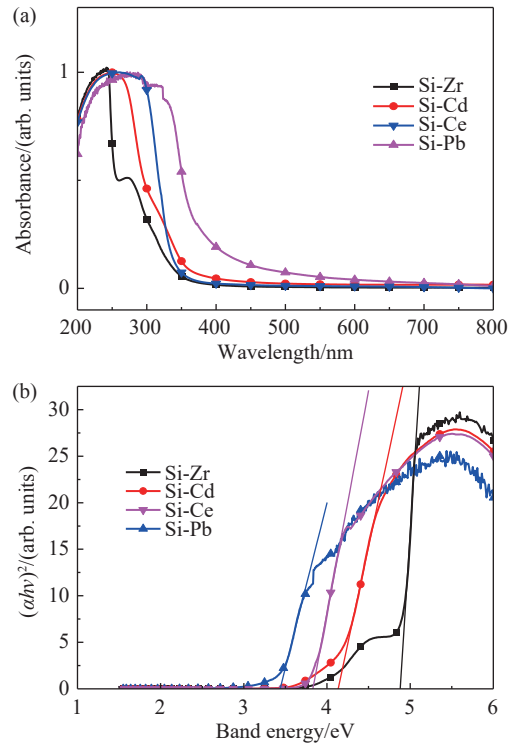


图 3　4 种重金属凝胶玻璃体系的 UV-Vis 光谱图

Fig. 3　UV-Vis spectra of four heavy metal gel glass systems

2.2　重金属凝胶玻璃的线性光学性能

图 3 展示了 Si-Zr、Si-Cd、Si-Ce、Si-Pb 等 4 种体系的 UV-Vis 光谱。所有样品在 200~400 nm 波长范围内均表现出明显的吸收峰，且其光学带隙随离子半径的增大呈现逐渐变窄的趋势。这一现象可归因于离子半径对能带结构的双重调控作用：一方面，大半径离子（如 Pb^{2+} 0.119 nm，Ce^{3+} 0.114 nm）嵌入 SiO_2 网络后，通过拉伸 Si—O—M 键长引发晶格畸变，导致导带底能级显著下移[25]；另一方面，大半径离子的 d/f 轨道能级更接近价带顶，从而缩小了中间能级与价带之间的跃迁能隙[26]。特别是 Pb^{2+} 的 $6s^2$ 孤对电子形成高极化的 [PbO_4] 基团，在导带下方产生局域态，使 Si-Pb 体系的吸收边红移最为显著（带隙约 3.43 eV）[27-28]。由此推测，通过改变重金属种类可调控硅氧网络的极化率及缺陷态密度，从而实现带隙结构的优化。其中，Pb 的强电子云变形能力显著增强了材料的紫外屏蔽性能。然而，残留缺陷态（如 Si-Ce 体系的异常吸收）可能

表 1　532 nm 纳秒(ns)及皮秒(ps)脉冲激光激发下4 种重金属凝胶玻璃的离子半径(r)、极化率(α)、线性透过率(T)、非线性吸收系数(β)、非线性折射率(n_2)和三阶非线性极化率($\chi^{(3)}$)的拟合参数

Table 1　Fitting parameters of ionic radius (r), polarizability (α), linear transmittance (T), nonlinear absorption coefficient (β), nonlinear refractive index (n_2), and third-order nonlinear polarizability ($\chi^{(3)}$) for four types of heavy metal gel glass underexcitation by 532 nm nanosecond (ns) and picosecond (ps) pulsed lasers

样品体系	r/nm	α/(C·m^2·V^{-1})	T/%	β/(cm·GW^{-1})		n_2/(10^{-14} cm^2·W^{-1})		$\chi_R^{(3)}$/(10^{-11} esu)		$\chi_I^{(3)}$/(10^{-11} esu)		$\chi^{(3)}$/(10^{-11} esu)	
				ns	ps	ns	ps	ns	ps	ns	ps	ns	ps
Si-Zr	0.072	0.37[21]	0.89	1.5	0.04	−18	−0.2	−2.15	−0.026	0.076	0.002	2.15	0.026
Si-Cd	0.095	1.76[22]	0.69	4	0.15	−28	−0.6	−4.40	−0.097	0.267	0.010	4.41	0.098
Si-Ce	0.114	2.96[23]	0.56	20	0.52	−40	−1.6	−4.90	−0.196	1.039	0.029	5.01	0.198
Si-Pb	0.119	6.80[24]	0.59	32	1.10	−60	−2.3	−5.18	−0.198	1.117	0.040	5.30	0.202

限制其在高精度光学器件中的应用,需通过优化烧结工艺来进一步进行改进。

2.3　重金属凝胶玻璃的非线性光学性能

采用 OA Z-扫描技术,在 532 nm 波长下分别对 Si-Zr、Si-Cd、Si-Ce 和 Si-Pb 等 4 种体系的重金属凝胶玻璃进行纳秒和皮秒脉冲激光激发下的非线性光学性能测试。实验结果如图 4 所示,在 60 μJ 的纳秒脉冲激光和 3 μJ 的皮秒脉冲激光下,4 种样品的 OA Z-扫描曲线均呈现关于轴对称的谷形分布,即激光焦点处透过率下降,这是典型的反饱和吸收特征。其中,Si-Pb 体系在两种脉冲模式下的谷深均为最大,这归因于大半径重金属离子通过增强电子云畸变促进载流子的非线性跃迁。对比发现,皮秒脉冲虽能量较低,但峰值功率较高,在相同线性透过率下可引发更陡峭的曲线谷,表明超短脉冲更易激发材料的瞬态非线性效应。由此推断,重金属离子半径通过调控局域电场分布和载流子迁移率影响光限幅效能。Si-Pb 体系因其强非线性响应和宽阈值适应性,在高能激光防护领域具有应用潜力,但仍需进一步优化成分设计,以平衡线性透光率与非线性损耗。

为深入探讨重金属离子半径对凝胶玻璃三阶非线性光学性能的调控规律,采用 CA Z-扫描技术测试 Si-Zr、Si-Cd、Si-Ce、Si-Pb 体系在 60 μJ 纳秒脉冲和 3 μJ 皮秒脉冲下的非线性折射特性,结果如图 5 所示。可以看出,4 种样品在两种脉冲模式下均表现出先“峰”后“谷”的自散焦特性,且随着重金

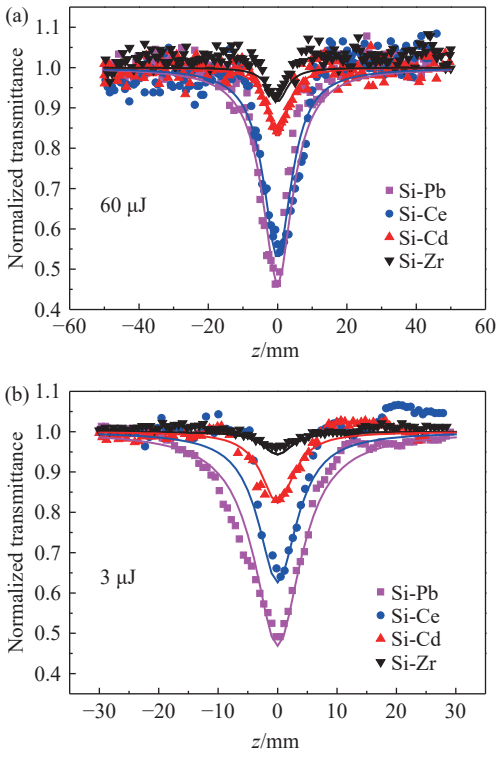


图 4　在波长为 532 nm 的(a)纳秒和(b)皮秒脉冲激光下的 OA Z-扫描曲线

Fig. 4　OA Z-scan curves under (a) nanosecond and (b) picosecond pulsed laser with the wavelength of 532 nm

属离子半径的增大(Zr^{4+} 0.072 nm → Pb^{2+} 0.119 nm),非线性折射率 n_2 显著升高。其中,Si-Pb 体系在纳秒脉冲下的 n_2 达−60×10^{-14} cm^2·W^{-1},较 Si-Zr 体系的−18×10^{-14} cm^2·W^{-1} 提高了 2.3 倍。

将测得的 OA Z-扫描曲线与三阶非线性过程的透射方程进行拟合计算:

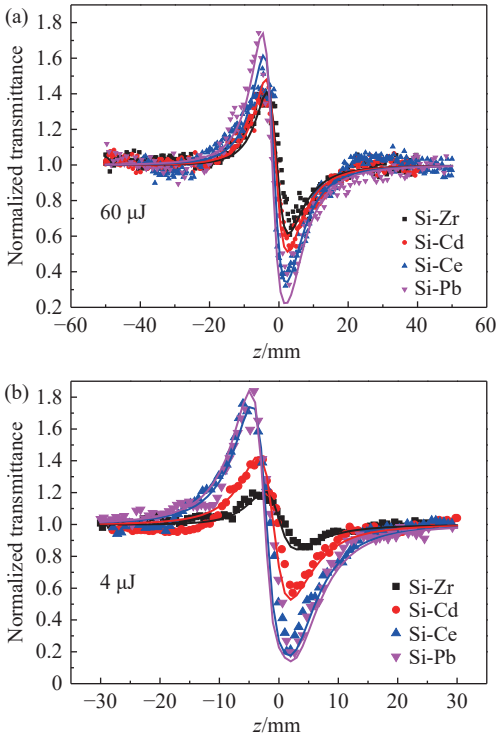


图 5　在波长为 532 nm 的(a)纳秒和(b)皮秒脉冲激光下的 CA Z-扫描曲线

Fig. 5 CA Z-scan curves under (a) nanosecond and (b) picosecond pulsed laser with the wavelength of 532 nm

$$T(z,\ s=1)=\frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z,\ 0)}\int_{-\infty}^{\infty}\ln\left[1+q_0(z,\ 0)\mathrm{e}^{-r^2}\right]\mathrm{d}r \quad (1)$$

式中，$q_0(z,\ 0)=\beta I_0 L_{\mathrm{eff}}$，$I_0$ 为焦点处的轴上峰值强度($z=0$)，L_{eff} 为样品的有效厚度。

n_2 和 $\chi^{(3)}$ 的计算公式如下：

$$n_2=\frac{cn_0}{40\pi}\gamma \quad (2)$$

$$\chi^{(3)}=(\chi_{\mathrm{R}}^{(3)2}+\chi_{\mathrm{I}}^{(3)2})^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式(2)~(3)中：$\chi^{(3)}$ 实部 $\chi_{\mathrm{R}}^{(3)}=\dfrac{\varepsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi}\gamma$，虚部 $\chi_{\mathrm{I}}^{(3)}=\dfrac{\lambda\varepsilon_0 c^2 n_0^2}{4\pi^2}\beta$；$\varepsilon_0$ 为自由空间的介电常数；c 为光速；n_0 为线性折射率系数。

由表 1 可知，离子半径(r)与三阶非线性光学参数呈显著正相关。此外，重金属离子的极化率(α)随着 r 的增加而显著提升，其中 Pb^{2+}的极化率(6.80 $C\cdot m^2\cdot V^{-1}$)达到了 Zr^{4+}(0.37 $C\cdot m^2\cdot V^{-1}$)的 18 倍[21-24]。这一现象的原因在于，大半径离子(如 Pb^{2+})外层电子束缚较弱，在 SiO_2 网络中形成的 $[MO_x]$ 基团(M=Zr/Cd/Ce/Pb)更易发生电子云畸变。这种畸变产生的强局域电场显著拓宽了载流子的非线性跃迁通道(如双光子吸收和激发态吸收)，从而显著增强了三阶非线性光学响应[29-31]。以 Si-Pb 体系为例，Pb^{2+}的高极化率使其非线性折射率(n_2)较 Si-Zr 体系提升了 2.3 倍，$\chi^{(3)}$ 值增加了 146%。同时，其三阶非线性极化率的实部($\chi_{\mathrm{R}}^{(3)}$)和虚部($\chi_{\mathrm{I}}^{(3)}$)也呈现出一致的趋势，表明其非线性折射率和吸收系数均显著高于其他体系，展现出优异的非线性光学应用潜力。

3　结论

本研究采用溶胶-凝胶法成功制备了掺杂 Zr^{4+}、Cd^{2+}、Ce^{3+}和 Pb^{2+}等 4 种重金属离子的 SiO_2 凝胶玻璃。SEM、EDS 和 FTIR 分析表明，重金属离子均匀分散在硅氧网络中，未破坏材料的非晶态结构。UV-Vis 光谱显示，重金属离子的引入可有效调控材料带隙，其中 Pb^{2+}的强极化能力导致吸收边红移最为显著。Z-扫描测试结果表明，所有样品均表现出反饱和吸收和自散焦特性，且非线性光学响应随重金属离子半径的增大而增强。特别值得注意的是，Si-Pb 体系表现出最优的三阶非线性性能，其非线性折射率和吸收系数均显著高于其他体系，这为重金属离子在高能激光防护和光限幅器件等领域的应用提供了重要的实验依据。

参考文献：

[1] 吕泽, 方佑, 冯迢, 等. 非线性光限幅材料原理、性能表征及研究进展[J]. 中国光学(中英文), 2022, 15(4): 625-639.
Lyu Ze, Fang You, Feng Tiao, et al. The principle, performance characterization and research progress of nonlinear optical limiting materials[J]. Chinese Optics, 2022, 15(4): 625-639.

[2] 焦洋, 孙晓泉, 王志荣, 等. 贵金属纳米粒子及其复合物的非线性光学性能和应用研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(S1): 188-192.
Jiao Yang, Sun Xiaoquan, Wang Zhirong, et al. Nonlinear optical properties and applications of noble metal nanoparticles and nanocomposites[J]. Materials Review, 2006, 20(S1): 188-192.

[3] Dutta D, Paul M C, Dhar A, et al. Newly developed chromium-doped fiber as a saturable absorber at 1.55- and 2.0-μm regions for Q-switching pulses generation[J]. Optical Fiber Technology, 2019, 48: 144-150.

[4] El Radaf I M, Hameed T A, El komy G M, et al. Synthesis, structural, linear and nonlinear optical properties of chromium

doped SnO_2 thin films[J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3072-3080.

[5] Phillips A M F, Suo H, de Fátima C Guedes da Silva M, et al. Recent developments in vanadium-catalyzed olefin coordination polymerization[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 416: 213332.

[6] Al-Buriahi M S, Alajerami Y S M, Abouhaswa A S, et al. Effect of chromium oxide on the physical, optical, and radiation shielding properties of lead sodium borate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 544: 120171.

[7] 黄招娣, 唐小燕, 杨清芳, 等. 光功能杂化凝胶玻璃器件研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(8): 2722-2737.
Huang Zhaodi, Tang Xiaoyan, Yang Qingfang, et al. Research progress on optical functional hybrid gel glass devices[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024, 52(8): 2722-2737.

[8] Huang Li, Zheng Chan, Guo Qiaohang, et al. Characterization and enhanced nonlinear optical limiting response in carbon nanodots dispersed in solid-state hybrid organically modified silica gel glasses[J]. Optical Materials, 2018, 76: 335-343.

[9] Zheng Chan, Huang Li, Guo Qiaohang, et al. Nonlinear optical responses of carbon quantum dots anchored on graphene oxide hybrid in solid-state transparent monolithic silica gel glasses[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 107: 281-290.

[10] Yu Dajiang, Sun Xingming, Chen Xin, et al. In situ hydrosilane reduction and preparation of gold nanoparticle–gel glass composites with nonlinear optical properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(21): 5624-5629.

[11] 李强, 孙国印. 溶胶-凝胶法制备 Ag 纳米粒子镶嵌的 TeO_2-SiO_2 玻璃及其非线性光学性能研究 [J]. 材料导报, 2017, 31(S1): 19-22,29.
Li Qiang, Sun Guoyin. Study on preparation of Ag nanoparticles inserted TeO2-SiO2 glass using sol-gel method and its nonlinear optical properties[J]. Materials Reports, 2017, 31(S1): 19-22,29.

[12] 肖勇, 冯苗, 詹红兵. Eu^{3+}/CdSe 量子点掺杂复合 SiO_2 凝胶玻璃的光学性能研究 [J]. 中国陶瓷, 2010, 46(10): 22-24.
Xiao Yong, Feng Miao, Tang Hongbing. Study on optical properties Eu3+/CdSe quantum dots doped SiO2 gel glass composites[J]. China Ceramics, 2010, 46(10): 22-24.

[13] Zheng Chan, Chen Wenzhe, Ye Xiaoyun, et al. Fabricating silver nanoplate/hybrid silica gel glasses and investigating their nonlinear optical absorption behavior[J]. Optical Materials, 2014, 36(5): 982-987.

[14] Sun Xingming, Hu Xiujie, Sun Jibin, et al. Strong optical limiting properties of Ormosil gel glasses doped with silver nano-particles[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(16): 6274-6278.

[15] WANG Q Q, HAN J B, GONG H M, et al. Linear and nonlinear optical properties of Ag nanowire polarizing glass[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(18): 2405-2408.

[16] Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1988, 18(4): 259-341.

[17] Ryšavá N, Barta Č, Tichý L. On the crystallization of Sb_2S_3 in glassy $(GeS_2)_{0.3}(Sb_2S_3)_{0.7}$[J]. Journal of Materials Science Letters, 1989, 8(1): 91-93.

[18] Pierre A C, Pajonk G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. ChemInform, 2003, 34(4): 200304237.

[19] Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach[M]//Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2006: 10815-10837.

[20] 王亭亭, 李巍, 郑婵, 等. 石墨烯纳米片/Si-Pb 二元复合凝胶玻璃光限幅性能研究 [J]. 红外与激光工程, 2019, 48(11): 1103003.
Wang Tingting, Li Wei, Zheng Chan, et al. Optical limiting properties of graphene nanosheet/Si-Pb binary composite gel glasses[J]. Infrared and Laser Engineering, 2019, 48(11): 1103003.

[21] Muller O, Roy R. The major ternary structural families[M]. Berling: Springer, 1974: 113-114.

[22] 程成, 雷鑫, 孙涛, 等. 铝离子电池正极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 3839-3865.
Cheng Cheng, Lei Xin, Sun Tao, et al. Research progress of cathode materials for aluminum-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 3839-3865.

[23] Pauling L. The nature of the chemical bond[M]. 3rd ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960: 514.

[24] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751-767.

[25] Chaves A, Azadani J G, Alsalman H, et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials[J].

npj 2D Materials and Applications, 2020, 4: 29.

[26] 张旭昀, 于馥瑶, 王勇, 等. Ce 掺杂对 $LiCoO_2$ 电子结构及 Li^+迁移影响的第一性原理研究 [J]. 功能材料, 2025, 56(1): 1106-1112.
Zhang Xuyun, Yu Fuyao, Wang Yong, et al. First-principles study on the effect of Ce doping on the electronic structure and Li^+ migration of $LiCoO_2$[J]. Journal of Functional Materials, 2025, 56(1): 1106-1112.

[27] 陈鹏, 周莹, 董帆. 二维光催化材料电子结构和性能调控策略研究进展 [J]. 物理化学学报, 2021, 37(8): 2010010.
Chen Peng, Zhou Ying, Dong Fan. Advances in regulation strategies for electronic structure and performance of two-dimensional photocatalytic materials[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(8): 2010010.

[28] 殷巧巧, 乔儒, 童国秀. 离子掺杂氧化锌光催化纳米功能材料的制备及其应用 [J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1619-1632.
Yin Qiaoqiao, Qiao Ru, Tong Guoxiu. Preparation and photocatalytic application of ion-doped ZnO functional nanomaterials[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(10): 1619-1632.

[29] Majles Ara M H, Afsary M, Hatami M, et al. Investigation of third-order nonlinear optical properties of lead sulfide nanoparticles[J]. Optics and Precision Engineering, 2011, 19(9): 2242-2246.

[30] 郭宏伟, 童强, Chi Longxing, 等. 高铝硼硅酸盐玻璃的介电特性及机理 [J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(3): 124-129.
Guo Hongwei, Tong Qiang, Chi Longxing, et al. Dielectric properties and mechanism of high alumina borosilicate glass[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2019, 37(3): 124-129.

[31] 吕馨, 聂秋华, 徐铁峰, 等. GeS_2-Ga_2S_3-$PbCl_2$ 玻璃的三阶非线性光学特性 [J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(1): 210-124.
Lyu Xin, Nie Qiuhua, Xu Tiefeng, et al. Third order nonlinear optical properties of GeS_2-Ga_2S_3-$PbCl_2$ glass[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(1): 210-124.