

# TeO<sub>2</sub>系のガラスの構造と非線形光学特性

京都大学化学研究所 横尾 俊信

## Structure and Non-Linear Optical Properties of Tellurite-Based Glasses

Toshinobu Yoko

Institute for Chemical Research, Kyoto University

### 1. はじめに

テルライトガラスに関する系統的な研究は、1950年代始めに Stanworth<sup>1)</sup>によって行われた。彼は、Teの電気陰性度がB, Si, P, Geなどの典型的なガラス形成酸化物となる元素のそれと同程度の2.1という比較的大きな値を示すことに着目し、TeO<sub>2</sub>はガラス形成酸化物であるはずであるという予測に基づいて研究を開始した。その結果、彼が得たテルライトガラスの性質に関する重要な知見は、以下の通りである。

- (1)低融点 (<1000°C), 低軟化点 (~250°C)
- (2)高屈折率 (>2)
- (3)高誘電率 (20~30)
- (4)高熱膨張係数 (~200×10<sup>-7</sup>/°C<sup>-1</sup>)

その後、Brady<sup>2)</sup>が1957年にX線動径分布解析によりLi<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>2成分系ガラスの構造解析を初めて行い、また、今岡ら<sup>3)</sup>は1960年代始めに数多くの2成分系及び3成分系テルライトガラスのガラス化範囲を詳細に調べた。テルライトガラスの構造についての本格的な研究は、1970年代後半からX線<sup>4,5)</sup>、中性子線回折<sup>6-9)</sup>、赤外<sup>10-12)</sup>、ラマン<sup>13,14)</sup>分光法などを用いて始まり、現在まで続いている。しかしながら、現在に至るまでガラス構造に関して確定的な結論は得られていないとい

うのが実状である。その主な原因は、(1)TeO<sub>2</sub>の単位構造がエカトリアル位置に非共有電子対を有する対称性の低い(C<sub>2v</sub>)TeO<sub>4</sub>三方両錐である、(2)アキシャル結合とエカトリアル結合では距離が異なり、前者の方が長い、(3)それに伴いTeO<sub>4</sub>配位多面体間の連結においてTe-O<sub>ax</sub>同士またはTe-O<sub>eq</sub>同士の結合は存在せず、Te-O<sub>eq</sub>O<sub>ax</sub>-Teという異種結合によってTeO<sub>4</sub>配位多面体が連結していることに由来すると考えられる。このようにテルライトガラスの構造は、典型的なケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩などのガラスよりもはるかに複雑であり、理解を困難にしている。

しかしながら、このような構造の複雑さが、Stanworthが見出したような工学的に重要な数多くの性質をテルライトガラスに賦与することになるとも言える。例えば、エレクトロニクス用低融点ガラス<sup>15)</sup>、音響光学素子用ガラス<sup>16)</sup>、アップコンバージョンのホストガラス<sup>17)</sup>として注目されている。最近、特に注目されていることは、第三高調波発生用非線形光学材料としての可能性であろう。

本稿では、テルライトガラスの構造と物性、特に非線形光学的性質について簡単に解説する。

## 2. テルライトガラスの構造

### 2.1 ガラス化

TeO<sub>2</sub> 単独では非常にガラス化し難く、超急冷しなければガラス化しない。アルミナまたはシリカ坩堝を用いてガラスを作製した例があるが、この場合 8 wt% 程度の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または SiO<sub>2</sub> がガラス中に混入してガラス化したので、試料作製には注意が必要である。著者ら<sup>12)</sup> は、0.2~0.3 g の β-TeO<sub>2</sub> 原料を白金または白金-5%金坩堝中で 750°C、約 15 分間熔融し、その後電気炉から取り出して坩堝の底を -10°C の氷浴中に入れて急冷することにより TeO<sub>2</sub> ガラスを得ている。但し、この方法では大きな形状のものは得られない。第 2 成分を添加すると比較的容易にガラス化し、大きな形状のガラスが得られる。

### 2.2 IR およびラマン分光法

TeO<sub>2</sub> の結晶には 2 種類の多形<sup>13)</sup> が知られている。高温型の α-TeO<sub>2</sub> (パラテルライト) は、正方晶 (ルチル型, P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub>, a=0.48122, c=0.76157 nm) であり、一方低温型の β-TeO<sub>2</sub> (テルライト) は斜方晶 (ブルッカイト型, Pbcn, a=1.2035, b=0.5464, c=0.5607 nm) である。これら多形間の関係は互変系ではなく、単変系である。すなわち、β-TeO<sub>2</sub> は加熱により α-TeO<sub>2</sub> に転移するが、その逆は通常の条件では起こらない。

それぞれの結晶構造は、Fig. 1 に示すように大いに異なっている。α-TeO<sub>2</sub> では TeO<sub>4</sub> 三方両錐

が頂点を共有して三次元ネットワークを構成している。非共有電子対間の反発を最小にするためと TeO<sub>4</sub> 三方両錐の対称性の低さのため空間群の対称性は P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub> と低い。結合様式はクリストバライトと同じである。一方、β-TeO<sub>2</sub> では TeO<sub>4</sub> 三方両錐が稜を共有してまず Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を構成し、これを構造単位として頂点を共有し、2 次元的層状構造を構成している。

結晶構造は、常にガラス構造の最も重要な参照物質である。α-TeO<sub>2</sub> および β-TeO<sub>2</sub> 結晶とガラスの IR スペクトルを Fig. 2 に、各ピークの振動モード及び波数を Table 1 に示す。スペクトルの形状及びピーク位置からガラスは、α-TeO<sub>2</sub> の結晶構造に類似していると言える。β-TeO<sub>2</sub> 結晶のピーク位置が、α-TeO<sub>2</sub> 及びガラスのそれよりも低波数側にシフトしているのは、Table 2 から明らかかなように平均 Te-O 結合距離が長いことを

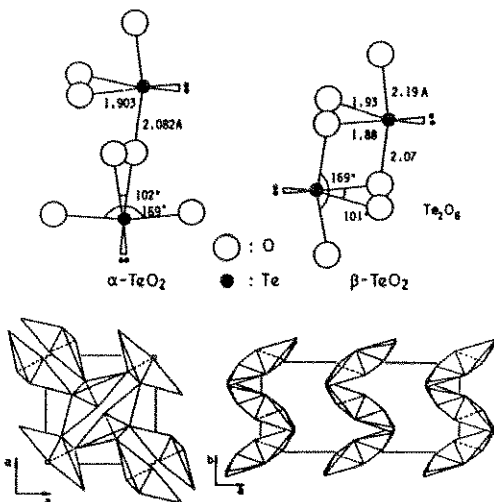


Fig. 1 Crystal structures of α-TeO<sub>2</sub> and β-TeO<sub>2</sub>.

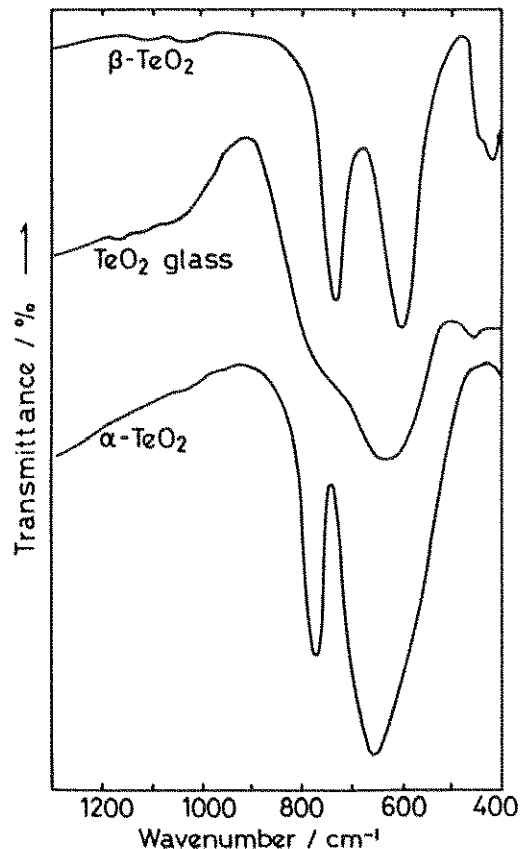


Fig. 2 IR spectra of TeO<sub>2</sub> glass and α-TeO<sub>2</sub> and β-TeO<sub>2</sub> crystals.

**Table 1** Vibrational frequencies of TeO<sub>2</sub> glass and crystals

Sample	Peak position/cm <sup>-1</sup>	
	Glass	780
$\alpha$ -TeO <sub>2</sub>	780	660
$\beta$ -TeO <sub>2</sub>	740	610
Mode	$\nu_1$ (A1) $\nu^s$ (Te-O <sub>eq</sub> )	$\nu_6$ (B1) $\nu^s$ (Te-O <sub>ax</sub> )

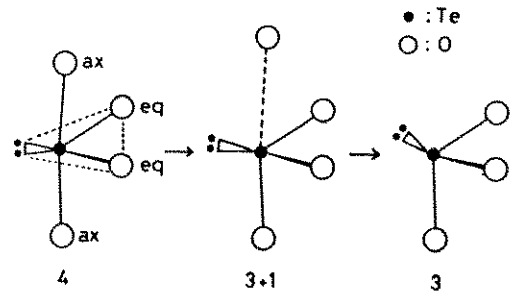
**Table 2** Bond length of Te-O in  $\alpha$ - and  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> crystals

Crystal	Bond length/nm		
	Te-O <sub>eq</sub>	Te-O <sub>ax</sub>	average
$\alpha$ -TeO <sub>2</sub>	0.190×2	0.208×2	0.199
$\beta$ -TeO <sub>2</sub>	0.188 0.193	0.207 0.219	0.202

反映している。ラマンスペクトルの研究<sup>13,14)</sup>でもほぼ同じ結果が得られている。

前述のように TeO<sub>2</sub> は単独ではガラス化し難いが、第 2 成分を添加すると容易にガラス化する。これは、Te<sup>-eq</sup>O<sub>ax</sub>-Te 結合を一部切断することにより非共有電子対間の反発、TeO<sub>4</sub> 多面体間の連結の制約が緩和されるためと考えることができる。しかしながら、添加量を多くすると再びガラス化しなくなる。これは、修飾酸化物の添加量を多くすると、Fig. 3 に模式的に示すように TeO<sub>4</sub> 三方両錐が TeO<sub>3+1</sub> を経由して TeO<sub>3</sub> 三方錐化するためと考えられている。IR、ラマンスペクトル<sup>10,13-14)</sup> において TeO<sub>3</sub> 三方錐の伸縮振動に帰属される 720 cm<sup>-1</sup> のピークの出現により、このことが確認されている。よって、ガラス化範囲は TeO<sub>3</sub> 三方錐の生成の容易さとも密接に関連している。

テルライトガラスの他の興味ある特徴は、ハロゲン化物(MX)の添加によっても容易にガラス化



**Fig. 3** Change of a structural unit from TeO<sub>4</sub> trigonal bipyramid to TeO<sub>3+1</sub> to TeO<sub>3</sub> trigonal pyramid.

することである<sup>12)</sup>。ケイ酸塩ガラスでは Si-X 結合(特に、Si-F 結合)は存在するものの、その量は極めて限られている。また、ホウ酸塩、燐酸塩ガラスではかなりの量の MX がガラスに溶解するもののガラスネットワークを修飾していないことが IR、ラマンスペクトルにより確認されている。それに対し、テルライトガラスでは酸化物と同じようにネットワークを修飾していることが、Te-O<sub>ax</sub> 結合の非対称伸縮振動に帰属される 640 cm<sup>-1</sup> のピークのシフトから確かめられている<sup>12)</sup>。この結果は、テルライトガラスの有用性を更に広げるものと思われる。

### 2.3 X線及び中性子線動分布解析

動径分布解析法はガラスの構造を調べる上で最も有用な方法であることは周知の事実であろう。前述の Brady<sup>2)</sup> はガラス化を容易にするために X 線に対してほぼ透明な Li<sub>2</sub>O を必要最低限加えたガラスの X 線動径分布解析を行い、Te の周りの局所構造は  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> 結晶類似の TeO<sub>4+2</sub> (0.94 nm×4, 0.275 nm×2) であると結論した。しかしながら、その後の X 線動径分布解析<sup>4,5)</sup> では 0.275 nm の位置にピークは見い出されておらず、TeO<sub>2</sub> ガラスの構造は  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 結晶に類似していると結論されている。特に、筆者ら<sup>5)</sup> はペアファンクション法を用いて詳細に調べた結果、 $\beta$ -TeO<sub>2</sub> 結晶に特有な Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 構造単位中の Te-Te ペアに対応するピークが 0.32 nm の位置に全く認められず、また、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 結晶の構造を緩和して作製したモデルによってガラスの実測動径分布関数が良く再現されることからガラスの構造は  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> 結晶に類似していると結論した。

一方、中性子線を用いた研究<sup>8-9)</sup>では結果が二分している。しかしながら、 $\beta$ -TeO<sub>2</sub>結晶に類似していると結論している上野らの論文<sup>7)</sup>では0.194 nmに3本、0.22 nmに1本のTe-O結合があると述べているが、このことは二本のうち一本のTe-O<sub>ax</sub>結合がTe-O<sub>eq</sub>結合距離に近いことを意味しており、不合理である。Table 2に示すように $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>、 $\beta$ -TeO<sub>2</sub>いずれの結晶でもTe-O<sub>eq</sub>の結合距離はTe-O<sub>ax</sub>よりも0.02~0.03 nmも短いのでこの結論は受け入れ難い。再実験が必要と思われる。いずれにしてもガラスが稜共有のTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を構成単位にしているとは考え難いこと及び $\beta$ -TeO<sub>2</sub>を加熱すると $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>に転移し、それが溶解するわけであるから、クリストバライトの結合様式に類似した構造をとる $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>結晶の方がガラスの構造に類似していると考えの方が妥当であろう。

#### 2.4 <sup>125</sup>Te MAS-NMR

固体高分解能MAS-NMRは近年、ガラスの構造解析に大きな威力を発揮している。<sup>125</sup>Teの核スピンはI=1/2であるので、筆者ら<sup>10)</sup>は<sup>125</sup>Te MAS-NMRによりLi<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>成分系ガラスの構造を調べた。Fig. 4に参照物質として用いた $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>および $\beta$ -TeO<sub>2</sub>結晶の<sup>125</sup>Te MAS-NMRスペクトルを示す。化学シフトはTe(OH)<sub>6</sub>の2本のピークのうち高周波数側のピークを基準にしている。いずれのスペクトルでもスパイク状のピークが幅広い範囲にわたって出現している。図中の○印は、試料のスピン速度を変えて決定した等方性化学シフト( $\sigma_{iso}$ )であり、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>で1560 ppm、 $\beta$ -TeO<sub>2</sub>で1669 ppmといずれも大きな化学シフトを示す。これは、Te原子の周りの遮蔽が著しく低い、すなわち、局部構造の対称性が極めて低いことを反映している。この現象は、非共有電子対の存在と深く関係していることは明白である。また、SSBが極めて広い範囲で出現することに対応するこのような大きな化学シフト異方性は、TeO<sub>4</sub>三方両錐が極めて歪んでいることを示唆している。また、 $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>および $\beta$ -TeO<sub>2</sub>結晶のスペクトルを比較すると、 $\beta$ -TeO<sub>2</sub>結晶の方が等方性化学シフトが大きく、各ピークの線幅およびSSBの出現範囲も若干広い。このことは、 $\beta$ -

TeO<sub>2</sub>結晶中でのTe-O結合距離がすべて異なり、また平均距離も $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>に比べて若干長いことを反映している (Table 2)。

では、ガラスではどうであろうか。同様に筆者ら<sup>10)</sup>が測定したLi<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>系ガラスの<sup>125</sup>Te MAS-NMRスペクトルをFig. 5に示す。図中のX=0のスペクトルがTeO<sub>2</sub>ガラスのNMRスペクトルを表す。もはや結晶で見られたスパイク状のプロファイルは見られず、一本の幅広いピークとなった。参考のため示した $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>結晶のピークと比較すると高周波数側へさらにテイルが延びている。すなわち、ガラスでは結晶と比べて化学シフト異方性がさらに大きくなっており、歪の大きい構造をとっており、Te原子のサイトに極めて大きな分布があることが示唆される。しかしながら、Fig. 4及び5を比較して明らかのように、<sup>125</sup>Te MAS-NMRスペクトルの結果からはガラスの構造がどちらの結晶に類似しているかという

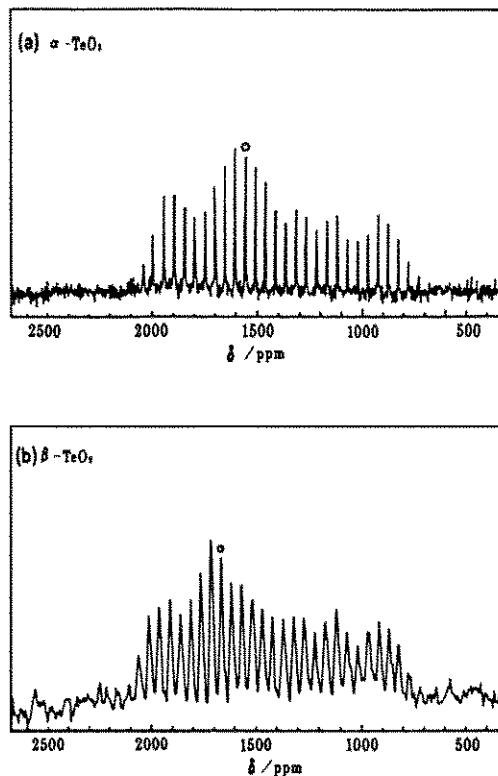


Fig. 4 <sup>125</sup>Te MAS NMR spectra of (a)  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> and (b)  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> crystals.

問いには答えることができなかった。

TeO<sub>2</sub>にLi<sub>2</sub>Oを加えるとFig. 5から分かるようにピークは高周波数側にシフトし、ピークの線幅はナローイングしている。特に、ガラス化限界に近いX=30では、下に示したTeO<sub>3</sub>三方錐から構成されるLi<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>結晶のピークの形状および位置が非常に近くなっている。ピークのナローイング、すなわち、化学シフト異方性の減少はTe原子の配位状態の対称性が増したことを意味する。と同時に観察されたピーク位置の高周波数へのシフトは遮蔽の低下を意味する。従って、この結果は、Li<sub>2</sub>Oの添加によってTeO<sub>3</sub>三方錐が生成することを明らかに示している。

### 3. 光学的性質-非線形光学効果

ガラスの光学的性質は、ガラスの性質の中でも最も利用価値の高いものである。その理由は、言うまでもなく、ガラスが光学的に等方的で透明で

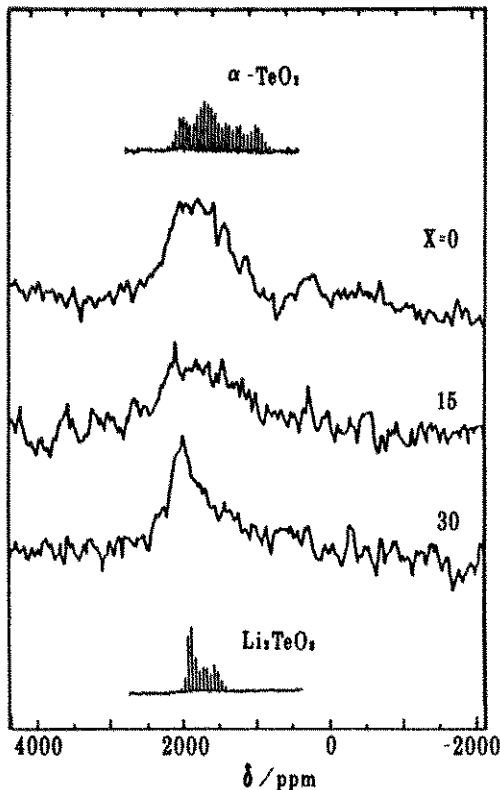


Fig. 5 <sup>125</sup>Te MAS NMR spectra of xLi<sub>2</sub>O·(100-x)TeO<sub>2</sub> binary glasses.

あることによる。近年、もう1つガラスに重要な価値が加わることになった。それは超高速光コンピューターの光デバイスなどに用いられる3次の非線形光学材料としてのガラスの可能性である<sup>20)</sup>。実用フォトンクス材料となるためには、勿論、3次の非線形光学効果 $\chi^{(3)}$ の大きなガラスの開発が必要不可欠である。

那須ら<sup>20)</sup>は、Millerの導出した簡単な法則から第一近似として線形の屈折率 $n$ が大きいほど $\chi^{(3)}$ が大きいという関係を提案した。いくつかの酸化物およびカルコゲナイドガラスにおいてこの関係が成立することを報告している<sup>21)</sup>。また、彼らはテルライトガラスの屈折率が大きなことに着目してPbO-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>3</sub>3成分系ガラスで $\chi^{(3)}=10^{-12}$  esuのオーダーの高い値を示すガラスを見出ししている<sup>22)</sup>。

筆者ら<sup>23)</sup>も大きな $\chi^{(3)}$ を有するテルライトガラスを設計する上で重要なパラメーターを見出すために基礎的な研究を行っている。その結果の一部を以下に簡単に紹介する。

種々の遷移元素を含むMO<sub>x</sub>-TeO<sub>2</sub>2成分系ガラスの第3高調波 (THG) による $\chi^{(3)}$ と633 nmにおける屈折率( $n_{3\omega}$ )の関係を調べた。その結果、Fig. 6に示すように基本的には $n_{3\omega}$ が大きいほど $\chi^{(3)}$ は大きくなるという関係は成立している。しかし、よくみるとMが同じで濃度が異なる場合にはその関係は成立しているが、Mが異なる場合必ずしもその関係は成立していない。

Fig. 7には $\chi^{(3)}$ をアッペ数に対してプロットし

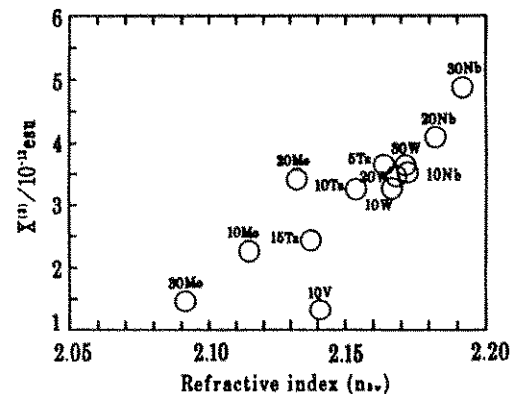


Fig. 6 Relation between the  $\chi^{(3)}$  and the refractive index ( $n_{3\omega}$ ).

である。アッペ数が小さいほど、すなわち分散が大きいほど  $\chi^{(3)}$  は大きくなることが明かである。しかしながら、アッペ数の定義は物理的根拠に欠けるので、もう少し定量的な取扱を試みる。Fournier と Snitzer<sup>24)</sup> は Wemple ら<sup>25)</sup> が導出した屈折率の光学分散を表す式から決定される分散エネルギー  $E_d$  および平均振動子エネルギー  $E_0$  を用いて 3 準位モデル (three-level model) により非線形屈折率  $n_{(2)}$  を表す式を導出した、

$$n_{(2)} = \frac{(n^2+2)^2(n^2-1)}{48\pi N n} \frac{E_d}{E_0^2} \left( \frac{x_{22}^2}{x_{20}^2} - 1 \right)$$

ここで  $n$  は屈折率、 $N$  はイオン密度、 $x_{ab} = \langle a|x|b \rangle$  で定義される双極子モーメント、 $g$  は基底状態、2, 3 は励起状態である。また、 $\chi^{(3)}$  と  $n_{(2)}$  との間には  $\chi^{(3)} = nn_{(2)}/12\pi$  という関係が存在するので  $\chi^{(3)}$  は次式のようになる。

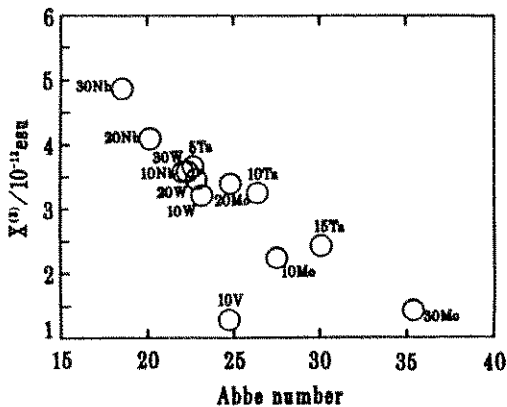


Fig. 7 Relation between the  $\chi^{(3)}$  and the Abbe number.

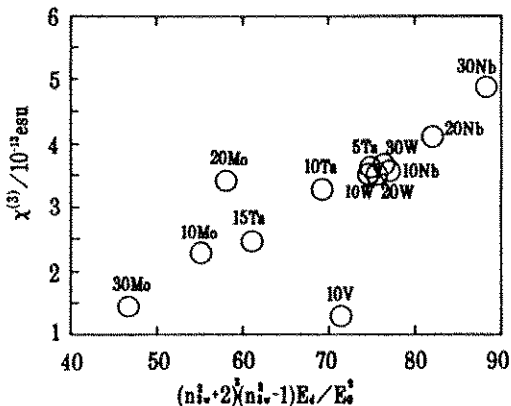


Fig. 8 Relation between the  $\chi^{(3)}$  and  $(n_{3w}^2+2)^2(n_{3w}^2-1)E_d/E_0^2$ .

$$\chi^{(3)} = C \frac{(n^2+2)^2(n^2-1)}{576\pi^2 N} \frac{E_d}{E_0^2}$$

現在、上式の最後の括弧の中の項は評価できないので、簡単のため一定と仮定して  $\chi^{(3)}$  と  $(n^2+2)^2(n^2-1)E_d/E_0^2$  との関係を図. 8 に示す。図から明らかのようにこれらの間には、密接な相関があることが明かとなった。すなわち、屈折率  $n$  および分散  $E_d$  が大きく、平均振動子エネルギー  $E_0$  が小さいほど大きな  $\chi^{(3)}$  が得られることが分かる。このことは、レーザー用ホストガラスに要求されることとまさに正反対のことである。これらのパラメーターは全て実験的に求められるので分子軌道計算により双極子モーメントを計算することができれば  $\chi^{(3)}$  を予測することが可能となる。

#### 4. おわりに

IR, ラマン分光法, X 線, 中性子線動径分布解析, <sup>125</sup>Te MAS-NMR などの手法によりこれまで研究されたテルライトガラスの構造について簡単に解説した。テルライトガラスは、対称性の低い (C<sub>2v</sub>)TeO<sub>4</sub> 三方両錐を構成単位としており、また修飾成分の添加により配位数変化が起こるなど非常に複雑な構造をとることを示した。

ところがこのような単位構造の対称性の低さのためにテルライトガラスは大きな屈折率を有することになり、非線形光学材料として有望であることが予想される。今後の成果が期待される。

#### 参考文献

- 1) J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Tech., **36**, (1952) 217T.
- 2) G. W. Brady, J. Chem. Phys., **27** (1957) 300.
- 3) 今岡, 山崎, 窯協誌, **76** (1968) 160.
- 4) Y. Dimitriev and V. Dimitrov, Mat. Res. Bull., **13** (1978) 1071.
- 5) T. Yoko et al., J. Non-Cryst Solids (投稿中).
- 6) S. Neov et al., Phys. stat. sol., **47** (1978) 746; J. Phys. C, **12** (1979) 2475; J. Mater. Sci., **15** (1980) 1153.
- 7) M. Ueno, M. Misawa and K. Suzuki, Rep.

Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ., **14** (1981) 33.

- 8) P. A. V. Johnson et al., *J. Non-Crystal Solids*, **81** (1986) 163.
- 9) V. Kozhukharov et al., *J. Mat. Sci.*, **21** (1986) 1707.
- 10) 持田統雄他, 窯協誌, **86** (1978) 317.
- 11) Y. Dimitriev, V. Dimitrov and M. Arnaudov, *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 1353.
- 12) T. Yoko et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) C-70; 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (1989) 28.
- 13) N. Mochida et al., 同上, **97** (1989) 1435.
- 14) T. Yoko et al., Proc. 6th Japan-Korea Seminar on Ceramics, Osaka, (1989) 173; *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, (1992) (印刷中).
- 15) 水野康男, *NEW GLASS*, **22** (1991) 258.
- 16) 浅原慶之, ガラスの事典, 作花済夫編, 朝倉書店, (1982) p. 200.
- 17) S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Crystal Solids*, **122** (1990) 79.
- 18) O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, **22** (1968) 977; H. Beyer, *Z. Krist.*, **124** (1967) 228.
- 19) T. Yoko et al., *Chem. Express*, **5** (1990) 549; *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, (1992) (印刷中).
- 20) H. Nasu and J. D. Mackenzie, *Opt. Eng.*, **29** (1987) 102.
- 21) H. Nasu et al., *J. Non-Crystal Solids*, **110** (1989) 229; *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1794.
- 22) H. Nasu et al., *J. Non-Crystal Solids*, **124** (1990) 275; Proc. of the Inter. Conf. on Science and Technology of New Glass (ICNG), Tokyo, (1991) p. 175.
- 23) S. H. Kim, T. Yoko and S. Sakka, Proc. of the Inter. Conf. on Science and Technology of New Glass (ICNG), Tokyo, (1991) p. 137; *J. Am. Ceram. Soc.* (投稿中).
- 24) J. T. Fournier and E. Snitzer, *IEEE J. Quan. Elect.*, **QE-10** (1974) 473.
- 25) S. H. Wemple and M. DiDomenico, Jr.,

*Phys. Rev.* **B3** (1971) 1338.

#### [筆者紹介]



横尾 俊信 (よこお としのぶ)  
昭和47年 東北大学工学部金属工  
学科卒業  
昭和54年 東北大学工学部工学研  
究科博士課程修了  
昭和54年~56年 米国レンスレア  
工科大学博士研究員  
昭和56年 三重大学工学部工業化  
学科助手  
昭和59年 同助教授  
昭和63年 京都大学化学研究所助  
教授

#### [連絡先]

〒 611 京都府宇治市五ヶ庄  
京都大学化学研究所  
TEL 0774-32-3111

#### Abstract

Structure of tellurite glasses has been briefly reviewed based on the results of IR and Raman measurements, X-ray and neutron diffraction analyses, and  $^{125}\text{Te}$  MAS NMR measurements which have been made so far by different researchers. As a result,  $\text{TeO}_2$  glass seems to have a structure similar to  $\alpha\text{-TeO}_2$  crystal rather than  $\beta\text{-TeO}_2$  crystal.

Various interesting properties of tellurite glasses, such as high refractive index and dielectric constant, result from the low symmetrical structural unit of  $\text{TeO}_4$  bipyramid with a lone pair of electrons at one of the three equatorial sites.

Non-linear optical properties of several tellurite-based glasses, which contain transition metal oxides belonging to V, VI and VII a groups, have been also discussed in terms of the refractive index, optical dispersion energy and average single oscillator energy in the present review article.