

УДК [546.246+546.47+546.763]:535.395

УДЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Cr^{3+} В СТЕКЛЕ $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$

© 2019 г. О. А. Замятин^{1, 2, *}, М. Ф. Чурбанов^{1, 2}, Е. В. Замятина¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

²Институт химии высококичистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
Россия, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

*e-mail: xef7@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2018 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

Теллуридные стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$, легированные ионами хрома($3+$) в интервале концентраций от 80 до 2500 ppm, получены расплавным методом из ортотеллуровой кислоты и нитрата цинка. Оптическое пропускание образцов исследовано в диапазоне длин волн 0.3–2.7 мкм. В спектрах пропускания стекол установлено наличие двух интенсивных полос поглощения с максимумами при 460 и 650 нм. Из серии стекол с различным содержанием хрома рассчитана спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения и показано, что в максимуме полосы поглощения при 650 нм он равен $(142 \pm 2) \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$.

Ключевые слова: теллуридное стекло, примесное поглощение, Cr^{3+} , удельный коэффициент поглощения

DOI: 10.1134/S0002337X19070224

ВВЕДЕНИЕ

Стеклообразные материалы на основе диоксида теллура обладают привлекательными свойствами для оптического материаловедения и фотоники [1]. Для них характерны хорошая растворимость оксидов редкоземельных элементов, приемлемая химическая стойкостью, высокая нелинейность оптических свойств. Из теллуридных стекол, содержащих оксид цинка, были изготовлены устойчивые волоконные световоды [2], волоконные лазеры [3] и широкополосные волоконные усилители [4]. Особую важность при этом приобретает чистота прекурсоров и получаемых стеклообразных заготовок для вытяжки волокна, обеспечивающая низкие оптические потери во всей области пропускания.

На прозрачность теллуридных стекол существенным образом влияют примесные ионы $3d$ -переходных элементов и гидроксильные группы, ответственные за широкие полосы поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра [5]. Наибольший вклад в избыточные оптические потери вносят ионы меди, хрома, никеля, кобальта и др. Их влияние оценивают на основании значений удельного коэффициента поглощения, спектральная зависимость которого для большинства примесных атомов исследована в кварцевых [6],

силикатных [7], германатных [8] и фторидных [9] стеклах. Имеются лишь отдельные работы, посвященные поведению переходных элементов в теллуридных стеклах [10, 11]. Легированные переходными элементами теллуридные стекла рассматриваются как потенциальные кандидаты в качестве лазерных сред, что требует знания об оптических и электронных состояниях ионов таких элементов в матрице стекла. Поэтому необходимо уточнить сведения о состоянии ионов переходных элементов и, в частности, ионов хрома в теллуридном стекле.

Целью данной работы было определение положения полос поглощения ионов Cr^{3+} в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$ и расчет спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения ионов хрома в видимой и ближней ИК-области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Легированные хромом стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$ были получены из шихты, приготовленной путем смешения точных навесок ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 и гексагидрата нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в заданном соотношении. В полученную смесь добавляли рассчитанный объем раствора дихромата аммония

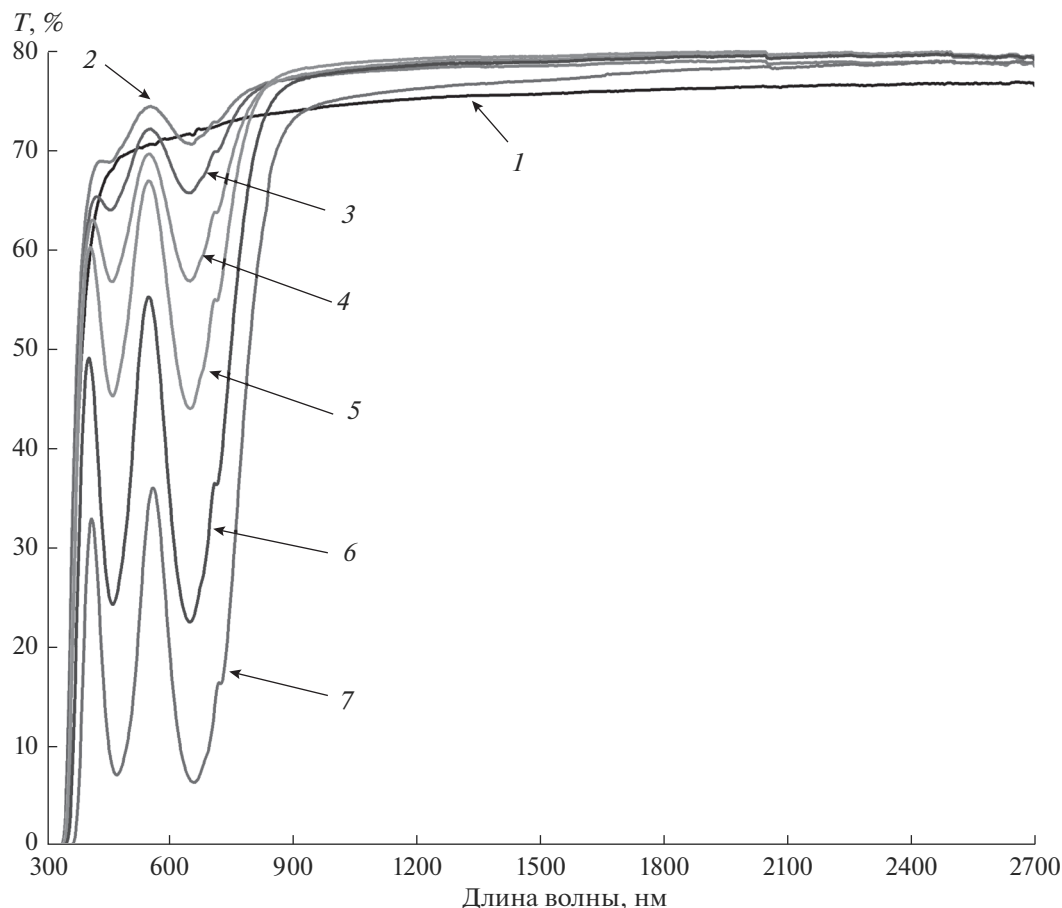


Рис. 1. Спектры пропускания стекол $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$ толщиной 0.7 мм с содержанием Cr^{3+} (мас. %): 1 – без легирования, 2 – 0.008, 3 – 0.015, 4 – 0.03, 5 – 0.06, 6 – 0.12, 7 – 0.25.

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (квалификации “ч.”, ГОСТ 3763-76) с концентрацией 4.1 ммоль/л для достижения содержания хрома в стекле от 0.008 до 0.25 мас. %. Раствор нагревался до полного растворения всех веществ, далее выпаривался, образовавшийся сухой остаток прокаливался на воздухе при 500°C, а затем перетирался в фарфоровой ступке до однородного состояния. Полученный порошок представлял собой шихту для синтеза стекол, плавление которой проводилось в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 800°C в течение 15 мин. Стеклообразующий расплав выливали в подогретую стальную форму, сформировавшееся стекло отжигали при температуре 310°C в течение 1 ч, далее охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Из полученных стеклянных цилиндров диаметром 9 и длиной до 70 мм были изготовлены диски толщиной от 0.7 до 2.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями. Спектры пропускания стекол были записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн от 0.3 до 2.7 мкм с шагом сканирования 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 изображены спектры пропускания легированных теллурично-цинкатных стекол толщиной ≈ 0.7 мм с заданным содержанием ионов хрома(3+). Установлено, что в исследуемом диапазоне длин волн проявляются две характерные для ионов Cr^{3+} полосы поглощения с максимумами при 650 и 460 нм. Интенсивность каждой из них возрастает пропорционально увеличению концентрации Cr^{3+} в стекле.

На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности (OD) для длины волны 650 нм, рассчитанная по закону Бугера–Ламберта–Берра

$$OD = -\ln\left(\frac{T}{100\%}\right)$$

из пропускания образцов стекол (T) различной толщины, содержащих 0.06 мас. % хрома. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой вклад в общие потери от отражения на границах образца и рассеяния в самом образце стекла. Тангенс угла наклона прямой характеризует объемное поглощение ионами Cr^{3+} в образце исследуемого стекла.

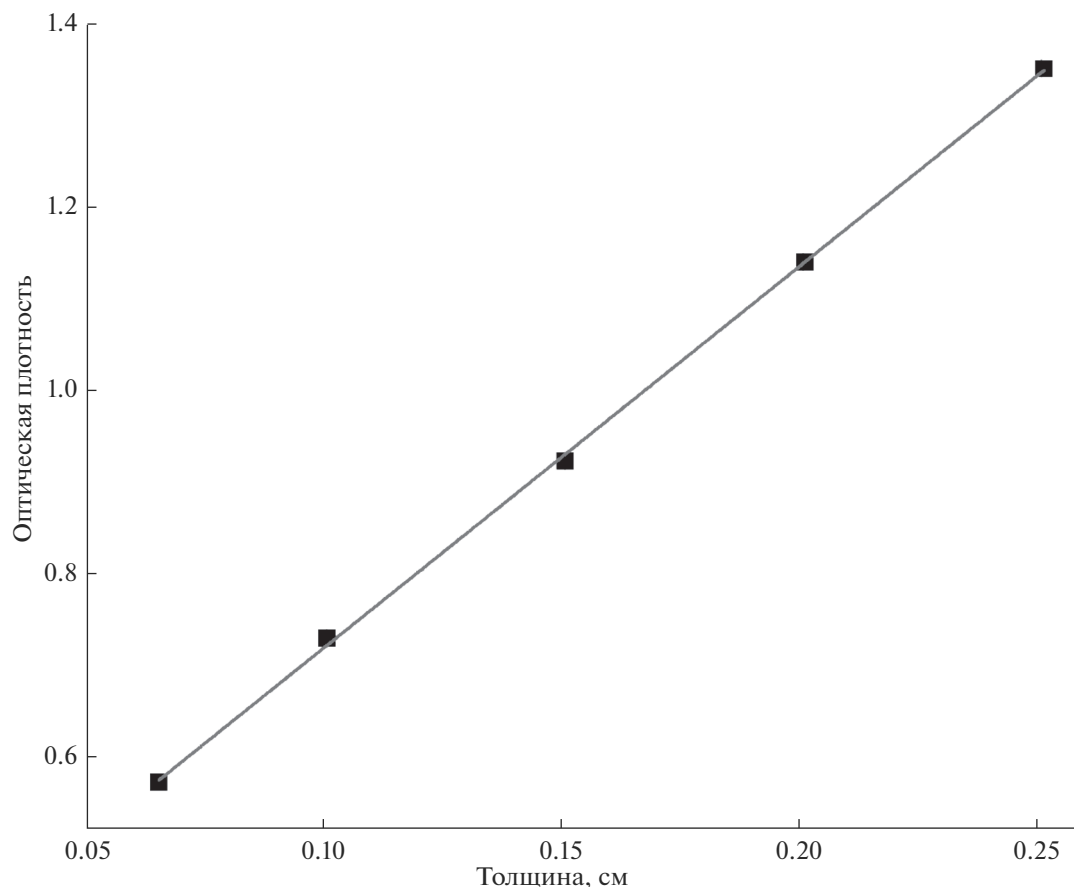


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от толщины стекла на длине волны 650 нм в образце, содержащем 0.03 мас. % хрома.

дуемого стекла. Линейная зависимость экспериментальных данных свидетельствует о равномерном распределении ионов хрома по всему объему образца стекла.

На рис. 3 изображена зависимость оптического поглощения в образцах теллуритно-цинкатных стекол от концентрации ионов хрома(3+) при длине волны 650 нм. Угол наклона прямой в указанных координатах определяет удельный коэффициент поглощения на данной длине волны.

На рис. 4 представлена спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения ионов Cr^{3+} в теллуритно-цинкатном стекле, рассчитанная из концентрационной зависимости коэффициента поглощения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Традиционный способ получения теллуритных стекол предполагает использование в качестве исходных веществ бинарных оксидов, которые в результате совместного нагревания и плавления формируют стеклообразующий расплав, а далее стекло [12]. В данной работе в качестве ис-

ходных веществ для синтеза стекол были использованы ортотеллуровая кислота и гексагидрат нитрата цинка, а ионы хрома(3+) вводились в шихту в виде водного раствора бихромата аммония. В условиях синтеза стеклообразующего расплава указанные вещества в индивидуальном состоянии претерпевают термический распад до наиболее стабильных бинарных оксидов. При совместном нагревании они способны взаимодействовать с образованием теллуридов цинка и хрома [13–15].

В спектрах пропускания хромсодержащих теллуритно-цинкатных стекол обнаруживаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~460 и ~650 нм. Эти полосы обусловлены соответствующими электронными переходами ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ и ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ в ионе Cr^{3+} , находящемся в октаэдрическом окружении [16]. Кроме того, на длинноволновом склоне второй полосы наблюдаются слабоинтенсивные максимумы при ~686 и ~716 нм, относящиеся к запрещенным по спину переходам ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$ и ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$ соответственно. Их появление можно объяснить влиянием низкосимметрично-

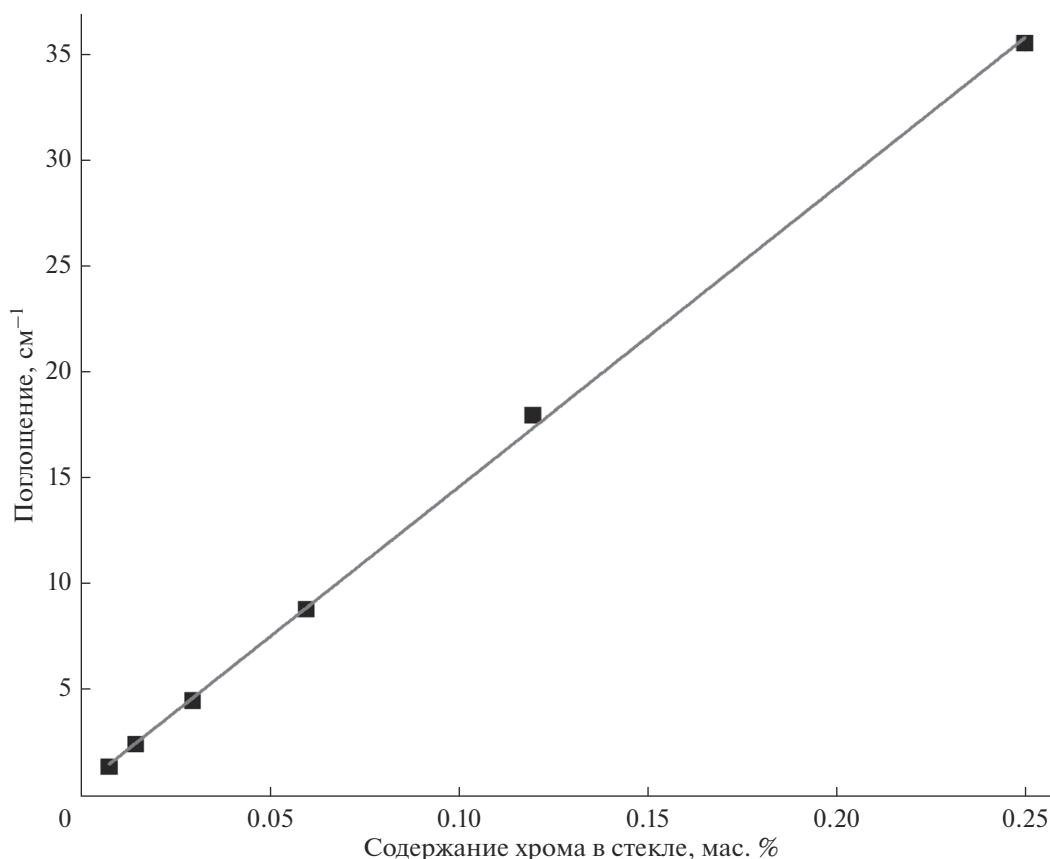


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения на длине волны 650 нм от концентрации ионов хрома(3+) в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$.

го поля, интерпретация которого выполнена в рамках антирезонансной теории Фано [17].

Сравнение положения максимумов полос для стекол различных систем приведено в табл. 1. Об-

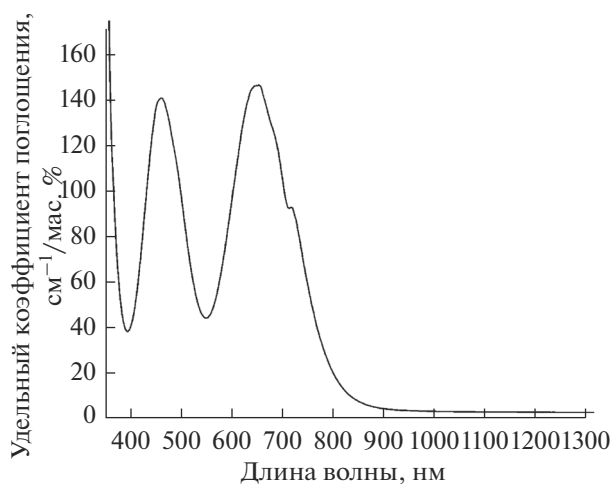


Рис. 4. Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения ионов хрома(3+) в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$ от длины волны.

рачает на себя внимание достаточно малый разброс значений длин волн, отвечающих максимуму полос поглощения, для стекол на основе диоксида теллура. Это свидетельствует о том, что ионы Cr^{3+} проявляют высокую стабильность, обусловленную достаточно сильным экранированием от внешнего воздействия, что придает дополнительную устойчивость и обеспечивает малую восприимчивость к внешним полям.

Некоторое отличие наблюдается для стекол на основе оксидов *p*- и *s*-элементов. По-видимому, это связано с различным координационным окружением атомов хрома в матрице стекла и возможностью “легких” атомов в большей степени поляризовать атомы хрома и деформировать их электронную оболочку.

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения для ионов Cr^{3+} рассчитана на основании закона Бугера–Ламберта–Берра. Удельный коэффициент поглощения, найденный из тангенса угла наклона прямой (рис. 3), равен $(142 \pm 2) \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$ или $(6170 \pm 90) \text{ дБ}/(\text{км ppm})$.

Полученное значение наиболее близко к таковому для теллуритно-молибдатного [18] и кварцевого [6] стекол.

Таблица 1. Положение максимумов поглощения полос иона Cr^{3+} в стеклах различных систем

Стеклообразная система	Положение максимума полосы поглощения, нм		Источник
	полоса 1	полоса 2	
$\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$	—	660	[18]
$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SrO--CdO}$	—	630	[19]
$\text{TeO}_2\text{--ZnO--ZnF}_2$	451	654	[20]
$\text{TeO}_2\text{--CdO--ZnF}_2$	456	658	
$\text{TeO}_2\text{--PbO--ZnF}_2$	462	661	
$\text{ZnO--P}_2\text{O}_5$	450	664	[21]
$\text{ZnF}_2\text{--As}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$	453	650	[22]
$\text{K}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4$	487	666	[23]
$\text{TeO}_2\text{--ZnO}$	460	650	Данная работа

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения ионов Cr^{3+} свидетельствует о том, что при длине волны меньше 400 нм наблюдается резкое возрастание удельного коэффициента поглощения. Это связано с присутствием дополнительной полосы поглощения, лежащей вне диапазона прозрачности стекла. Кроме того, эта полоса способствует смещению коротковолновой границы пропускания в длинноволновую область спектра.

На основании удельного коэффициента поглощения возможна оценка концентрации ионов хрома(3+) в стекле, вызывающая примесные избыточные оптические потери на ионе Cr^{3+} . Потери в 100 дБ/км на длине волны 650 нм будут вызваны содержанием Cr^{3+} , равным 16 ppbwt. Низкие предельные концентрации свидетельствуют о том, что ионы Cr^{3+} следует отнести к числу сильно поглощающих примесей и их содержание необходимо тщательно контролировать для получения высокочистых материалов волоконной оптики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теллуритно-цинкатные стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$, легированные ионами Cr^{3+} , были получены из ортотеллуровой кислоты и нитрата цинка. Их оптическое пропускание исследовано в видимой и ближней ИК-области спектра. Установлено, что ионы хрома в спектре пропускания стекла ответственны за интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~460 и ~650 нм.

Из концентрационной зависимости интенсивности полос поглощения вычислен коэффициент экстинкции для данного иона в максимуме полосы поглощения при 650 нм, равный $(142 \pm 2) \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$. Ионы Cr^{3+} относятся к числу сильно поглощающих примесей в теллу-

ритно-цинкатном стекле и избыточные оптические потери в 100 дБ/км на длине волны 650 нм соответствуют содержанию ионов Cr^{3+} 16 ppbwt.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-520010 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Mallawany R.* Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data. Second Ed. Taylor & Francis, 2011.
2. *Wang J.S., Vogel E.M., Snitzer E.* Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices // Opt. Mater. 1994. V. 3. № 3. P. 187–203.
3. *Mori A., Ohishi Y., Sudo S.* Erbium-Doped Tellurite Glass Fibre Laser and Amplifier // Electron. Lett. 1997. V. 33. № 10. P. 863.
4. *Mori A., Masuda H., Shikano K., Oikawa K., Kato K., Shimizu M.* Ultra-Wideband Tellurite-Based Raman Fibre Amplifier // Electron. Lett. 2001. V. 37. № 24. P. 1442.
5. *Churbanov M.F., Moiseev A.N., Chilyasov A.V., Dorofeev V.V., Kraev I.A., Lipatova M.M., Kotereva T.V., Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Kryukova E.B.* Production of High-Purity $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$ and $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$ Glasses with the Reduced Content of OH-Groups // J. Opt. Adv. Mater. 2007. V. 9. № 10. P. 3229–3234.
6. *Schultz P.C.* Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 7. P. 309–313.
7. *Newns G.R., Pantelis P., Wilson J.L., Uffen R.W.J., Worthington R.* Absorption Losses in Glasses and Glass Fibre Waveguides // Opto-electronics. 1973. V. 5. № 4. P. 289–296.

8. *Spierings G.A.C.M.* Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. № 10. P. 2519–2521.
9. *Day C.R., France P.W., Carter S.F., Moore M.W., Williams J.R.* Fluoride Fibres for Optical Transmission // *Opt. Quant. Electron.* 1990. V. 22. № 3. P. 259–277.
10. *Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Zamyatina E.V.* Optical Properties of the MoO₃–TeO₂ Glasses Doped with Ni²⁺-Ions // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 480. P. 74–80.
11. *Zamyatin O.A., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Zamyatina E.V., Karzanov V.V.* Optical Properties of Zinc Tellurite Glasses Doped with Cu²⁺ Ions // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 480. P. 81–89.
12. *Rivera V.A.G., Manzani D.* Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications. Springer, 2017. V. 254.
13. *Nawash J.M., Lynn K.G.* Czochralski Crystal Growth of Zn₂Te₃O₈ // *J. Cryst. Growth.* 2008. V. 310. № 18. P. 4217–4220.
14. *Feger C.R., Schimek G.L., Kolis J.W.* Hydrothermal Synthesis and Characterization of M₂Te₃O₈ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn): A Series of Compounds with the Spiroffite Structure // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 143. № 2. P. 246–253.
15. *Meunier G., Frit B., Galy J.* Cr₂Te₄O₁₁: Une Structure à Anions Complexes (Cr₂O₁₀)¹⁴⁻ // *Acta Crystallog. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1976. V. 32. № 1. P. 175–180.
16. *Rasheed F., O'Donnell K.P., Henderson B., Hollis D.B.* Disorder and the Optical Spectroscopy of Cr³⁺-Doped Glasses. II. Glasses with High and Low Ligand Fields // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. V. 3. № 21. P. 3825–3840.
17. *Fano U.* Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts // *Phys. Rev.* 1961. V. 124. № 6. P. 1866–1878.
18. *Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Zamyatina E.V., Gavrin S.A., Sibirkin A.A.* Specific Absorption Coefficient of Chromium in (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} Glass // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 12. P. 1307–1310.
19. *Santhan Kumar J., Lakshmi Kumari J., Subba Rao M., Cole S.* EPR, Optical and Physical Properties of Chromium Ions in CdO–SrO–B₂O₃–SiO₂ (CdSBSi) Glasses // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 7. P. 1320–1326.
20. *Laxmi Kanth C., Raghavaiah B.V., Appa Rao B., Veeraiah N.* Spectroscopic Investigations on ZnF₂–MO–TeO₂ (MO = ZnO, CdO and PbO) Glasses Doped with Chromium Ions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2005. V. 90. № 1. P. 97–113.
21. *Ravikumar R., Yamauchi J., Chandrasekhar A.V., Reddy Y.P., Rao P.S.* Identification of Chromium and Nickel Sites in Zinc Phosphate Glasses // *J. Mol. Struct.* 2005. V. 740. № 1–3. P. 169–173.
22. *Durga D.K., Reddy P.Y., Veeraiah N.* Optical absorption and Thermoluminescence Properties of ZnF₂–MO–TeO₂ (MO = As₂O₃, Bi₂O₃ and P₂O₅) Glasses Doped with Chromium Ions // *J. Lumin.* 2002. V. 99. № 1. P. 53–60.
23. *Kumar R.R., Reddy B.C.* EPR and Optical Absorption of Cr³⁺ Ions in Ternary K₂SO₄–Na₂SO₄–ZnSO₄ Glasses // *Rad. Effects Defects Solids.* 1999. V. 147. № 4. P. 293–302.