

УДК 544.236.2:[546.244'21+546.776'21+546.656'21]:544.174

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3\text{—Pr}_2\text{O}_3$

© 2021 г. М. Ф. Чурбанов^{1,2}, А. А. Сибиркин^{1,2,*}, В. М. Горяев¹, Л. В. Булдакова¹

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

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

*e-mail: as641641@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.11.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Исследовано стеклообразование в системе $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3\text{—Pr}_2\text{O}_3$, установлены границы области стеклообразования. Показана возможность получения стекол, содержащих до 30 мол. % $\text{PrO}_{1.5}$. Рассчитаны оптические характеристики спектров пропускания полученных образцов.

Ключевые слова: теллуридное стекло, область стеклообразования, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X21060014

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к празеодимсодержащим теллуридно-молибдатным стеклам обусловлен возможностью их применения в магнитооптике. Для изготовления компактных магнитооптических устройств необходимы вещества с большой величиной постоянной Верде. Это может быть достигнуто введением в стекло достаточного количества оксида празеодима. Материалы для изготовления магнитооптических элементов должны быть прозрачными для преобразуемого излучения во избежание их разогрева и, как следствие, разрушения элемента [1, 2]. Этим требованиям удовлетворяют празеодимсодержащие теллуридно-молибдатные стекла, которые прозрачны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Теллуридно-молибдатные расплавы способны растворять достаточное количество оксидов редкоземельных элементов, что необходимо для получения стекол с высоким содержанием оксида празеодима. Этот компонент обладает наиболее высокой величиной удельного вращения плоскости поляризации электромагнитного излучения [3] среди редкоземельных элементов.

Цель работы — исследование стеклообразования в системе $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3\text{—Pr}_2\text{O}_3$, установление границ области стеклообразования, изучение оптических свойств празеодимсодержащих теллуридно-молибдатных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали бинарные оксиды теллура, молибдена и празеодима. Диоксид теллура TeO_2 квалификации “ч.” (ТУ 6-09-1401-76) использовали без предварительной обработки. Триоксид молибдена MoO_3 получали термическим разложением гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 3765-78) в результате длительного нагревания на воздухе при температуре 400°C , что позволяло достичь полноты разложения исходного вещества и получить триоксид молибдена с возможно более низким содержанием молибдена в промежуточных состояниях окисления. Оксид празеодима Pr_6O_{11} получали прокаливанием при 500°C на воздухе нитрата празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученного действием избытка раствора азотной кислоты (квалификация “х. ч.” по ГОСТ 4461-77) на товарный оксид празеодима марки PrO-1 (ТУ 48-4-183-72). Это обеспечивало нахождение празеодима в заданной химической форме.

Рассчитанные количества бинарных оксидов, отвечающие составу стекла, были взвешены на аналитических весах Shimadzu AUX320 с точностью 0.0001 г и тщательно перемешаны в фарфоровой ступке. Полученную шихту нагревали в глазурованном фарфоровом тигле в муфельной печи ПМ-12 для расплавления при температуре $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ в зависимости от содержания оксида празеодима в шихте в течение 15–20 мин для гомогенизации. Извлеченный из печи расплав пе-

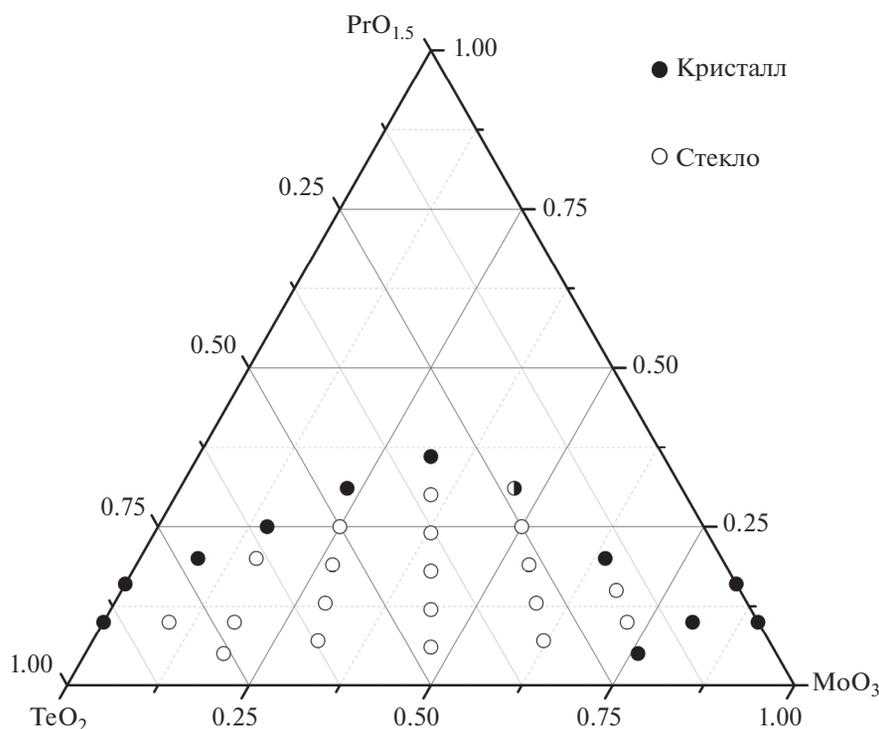


Рис. 1. Границы области стеклообразования системы $\text{PrO}_{1.5}\text{-TeO}_2\text{-MoO}_3$.

ремешивали на воздухе в течение 5–10 с и выливали в стальную разборную форму, выдержанную при температуре 300–400°C. Скорость охлаждения расплава, соответствующая условиям формования стекол, оценивается величиной порядка 10 К/с [4]. Полученные образцы стекол в виде пластин толщиной 2.5–5 мм охлаждали в режиме выключенной печи от 300–400 до 30–70°C в течение 10–18 ч.

Стеклообразный характер образцов подтверждали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, сканирование в диапазоне 2θ от 10° до 60° со скоростью 4 град/мин). Плотность образцов стекол определена методом гидростатического взвешивания. Спектры пропускания получены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 400–2500 нм с шагом сканирования 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Область стеклообразования. На рис. 1 отмечены границы области стеклообразования системы $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-PrO}_{1.5}$. Эта область охватывает интервал содержаний (мол. %): 25–90 TeO_2 , 10–75 MoO_3 , до 30 $\text{PrO}_{1.5}$. В отсутствие оксида празеодима интервал стеклообразования подсистемы $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$ находится в пределах 10–75 мол. % MoO_3 , что хорошо согласуется со значениями 30–70% [5], 12.5–58.5% [6], 12–62% [7] и приближается к со-

ставу 20–50% [8]. Наиболее высокое содержание оксида празеодима в теллуритно-молибдатном стекле, равное 30 мол. % $\text{PrO}_{1.5}$, достигнуто на образце с равным мольным содержанием оксидов теллура и молибдена.

Стеклообразное состояние исследованных образцов подтверждено методом рентгенофазового анализа. Порошковые дифрактограммы не содержат узких интенсивных пиков, характерных для кристаллических веществ.

Плотность и молярный объем стекол. Плотность образцов стекла определяли по методу Архимеда. Молярный объем стекол V_m как функция мольной доли каждого компонента рассчитан по формуле

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{\rho},$$

где x_i – мольная доля компонента i , M_i – молярная масса компонента i , ρ – плотность стекла.

Молярный объем атомов кислорода V_O (объем стекла, содержащий 1 моль атомов кислорода) был рассчитан по формуле

$$V_O = \frac{V_m}{m} = \frac{V_m}{\sum_{i=1}^m x_i n_i},$$

Таблица 1. Физические параметры празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол

Состав стекла, мол. %			ρ , г/см ³	V_m , см ³ /моль	V_O , см ³ /моль	η , моль/дм ³
TeO ₂	MoO ₃	PrO _{1.5}				
TeO ₂ : MoO ₃ = 9 : 1						
81	9	10	5.47	29.0	14.2	70.4
TeO ₂ : MoO ₃ = 4 : 1						
76	19	5	5.32	29.5	13.6	73.4
72	18	10	5.40	29.1	13.7	73.2
64	16	20	5.46	29.0	14.1	71.1
TeO ₂ : MoO ₃ = 2 : 1						
62	31	7	5.17	30.0	13.2	75.8
58	29	13	5.22	29.8	13.4	74.6
54	27	19	5.27	29.7	13.6	73.3
50	25	25	5.31	29.6	13.9	71.9
TeO ₂ : MoO ₃ = 1 : 1						
47	47	6	4.84	31.5	12.9	77.5
44	44	12	4.98	30.8	12.9	77.3
41	41	18	5.06	30.5	13.1	76.2
38	38	24	5.20	29.8	13.2	75.8
TeO ₂ : MoO ₃ = 1 : 2						
31	62	7	4.69	32.1	12.4	80.6
29	58	13	4.77	31.7	12.6	79.3
27	54	19	4.86	31.3	12.8	78.2
25	50	25	4.96	30.9	13.0	76.9
TeO ₂ : MoO ₃ = 1 : 4						
18	72	10	4.56	32.6	12.2	81.9
17	68	15	4.60	32.6	12.5	80.0

где x_i — мольная доля компонента i , n_i — число атомов кислорода в формульной единице компонента i .

Плотность кислородной упаковки η рассчитана по формуле

$$\eta = 1000\rho \frac{\sum_{i=1}^m x_i n_i}{\sum_{i=1}^m x_i M_i}$$

Молярный объем стекла, молярный объем атомов кислорода и плотность кислородной упаковки приведены в табл. 1. При одинаковом отношении содержаний оксидов теллура и молибдена в стеклах повышение концентрации оксида празеодима увеличивает плотность и уменьшает молярный объем стекла. Плотность образцов варьируется в пределах от 4.56 до 5.47 г/см³, причем в рядах с равным отношением содержаний оксидов теллура и молибдена она возрастает с увели-

чением содержания оксида празеодима. Увеличение содержания триоксида молибдена в стекле приводит к снижению плотности стекла, и это согласуется с результатами измерений плотности двойных теллуритно-молибдатных стекол [7, 9–14]. Молярный объем принимает значения от 29.0 до 32.6 см³/моль, и его зависимость от состава образцов противоположна таковой для плотности стекол.

Молярный объем атомов кислорода в стекле находится в пределах от 12.2 до 14.2 см³/моль и увеличивается с ростом содержания оксида празеодима при равном молярном соотношении количеств оксидов теллура и молибдена. Увеличение содержания триоксида молибдена в стекле уменьшает молярный объем атомов кислорода. Плотность кислородной упаковки в стекле изменяется от 70.4 до 81.9 моль/дм³. Она уменьшается по мере увеличения содержания оксида празеодима в стекле при равном мольном соотношении количеств оксидов теллура и молибдена. Увели-

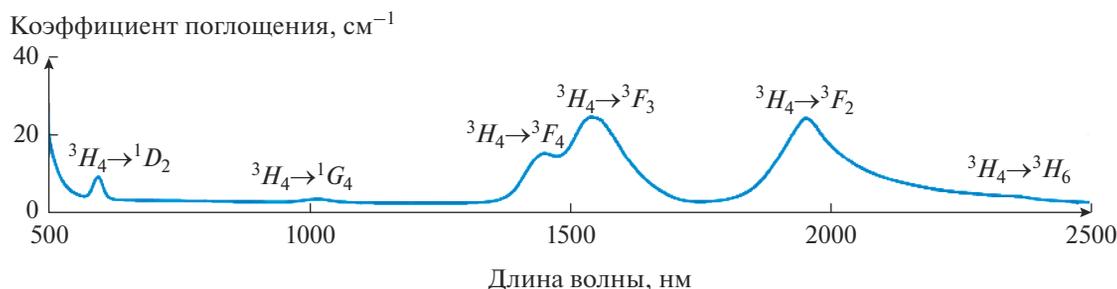


Рис. 2. Спектр поглощения стекла $(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{PrO}_{1.5})_{0.07}$.

чение содержания триоксида молибдена в стекле увеличивает плотность кислородной упаковки.

Оптические свойства стекол. На рис. 2 представлен типичный спектр поглощения празеодимсодержащего теллуритно-молибдатного стекла. В этих спектрах наблюдаются характерные для празеодима полосы поглощения, вызванные электронными переходами с основного уровня 3H_4 атома празеодима на уровни 1D_2 , 1G_4 , 3F_4 , 3F_3 , 3F_2 , 3H_6 . Соответствующие им полосы поглощения отмечены на рис. 2. Интенсивность полос поглощения увеличивается с ростом содержания оксида празеодима в образце.

Из спектров поглощения рассчитаны оптические характеристики изучаемых стекол, которые систематизированы в табл. 2.

Край поглощения многих разупорядоченных материалов в области малого поглощения (коэффициент поглощения $\alpha(\nu) < 10^4 \text{ см}^{-1}$) описывается уравнением Урбаха [15]

$$\alpha(\nu) = A \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right),$$

где $h\nu$ – энергия фотона; ΔE – ширина хвостовой части полосы поглощения, связанная с отсутствием дальнего порядка в стекле; A – некоторая константа. Пример расчета энергии Урбаха ΔE приведен на рис. 3. Во всех рядах изученных стекол энергия Урбаха снижается по мере возрастания содержания оксида празеодима в стекле (табл. 2).

Величиной, характеризующей электронные переходы в стеклах, является ширина запрещен-

Таблица 2. Оптические характеристики празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол

Состав стекла, мол. %			ΔE , эВ	E_g , эВ	R_m , см ³ /моль	$\alpha_{O^{2-}}$, Å ³	Λ	M
TeO ₂	MoO ₃	PrO _{1.5}						
TeO ₂ : MoO ₃ = 4 : 1								
76	19	5	0.121	2.39	19.3	2.94	1.10	0.346
72	18	10	0.098	2.38	19.1	2.94	1.10	0.345
68	17	15	0.078	2.41	19.3	3.03	1.12	0.347
64	16	20	0.051	2.45	18.8	3.00	1.11	0.350
TeO ₂ : MoO ₃ = 2 : 1								
62	31	7	0.115	2.34	19.7	2.95	1.10	0.342
58	29	13	0.101	2.37	19.6	2.98	1.11	0.344
54	27	19	0.083	2.42	19.4	3.01	1.11	0.348
50	25	25	0.052	2.44	19.2	3.05	1.12	0.349
TeO ₂ : MoO ₃ = 1 : 1								
44	44	12	0.099	2.19	20.6	3.04	1.12	0.331
41	41	18	0.094	2.36	20.0	3.01	1.12	0.344
38	38	24	0.061	2.42	19.4	2.98	1.11	0.348
TeO ₂ : MoO ₃ = 1 : 2								
25	50	25	0.100	2.35	20.3	3.06	1.12	0.342
23	46	31	0.049	2.46	20.0	3.08	1.13	0.351

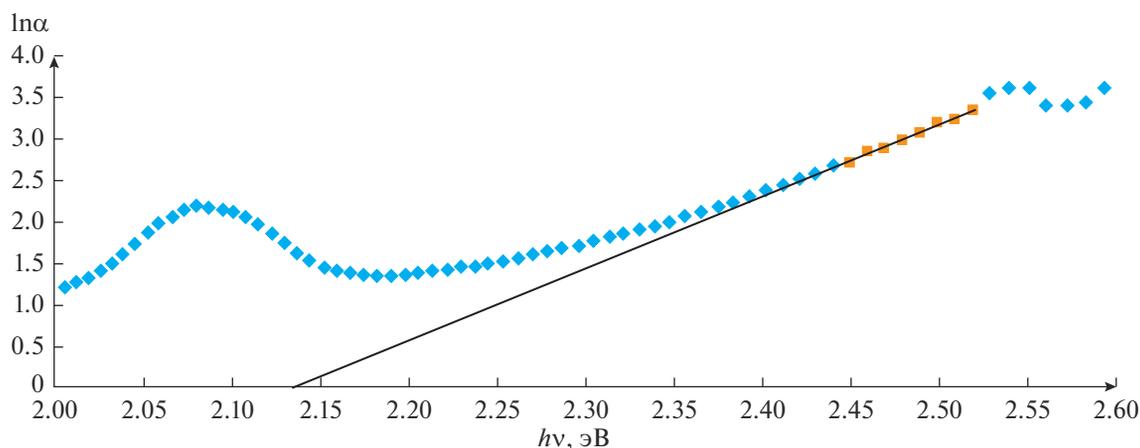


Рис. 3. Расчет энергии Урбаха для стекла $(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{PrO}_{1.5})_{0.07}$.

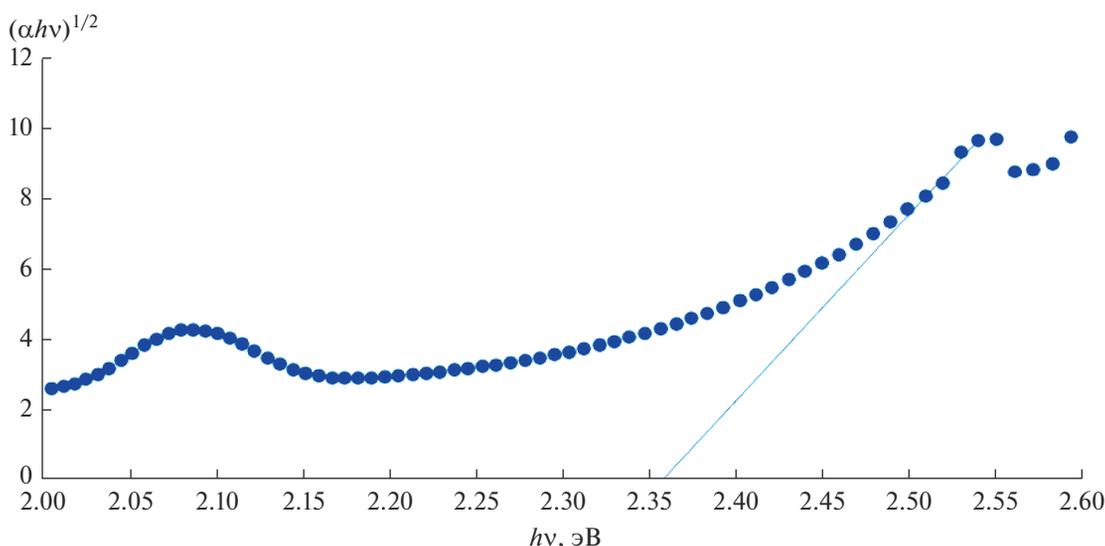


Рис. 4. Расчет ширины запрещенной зоны для стекла $(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{PrO}_{1.5})_{0.07}$.

ной зоны E_g , которая рассчитывается из оптических спектров. Для аморфных веществ эта величина связана с энергией фотона $h\nu$ уравнением [16, 17]

$$\alpha(\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^2,$$

где B – некоторая константа. Эта математическая зависимость соответствует непрямому разрешенному переходу, имеющему место в стеклах. Расчет E_g выполняется из линейной зависимости величины $(\alpha(\nu)h\nu)^{1/2}$ от энергии кванта света $h\nu$ (рис. 4).

Ширина запрещенной зоны используется для расчета молярной рефракции стекол R_m по эмпирической зависимости [18]

$$R_m = V_m \left(1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \right),$$

где V_m – молярный объем стекла. Найденные по этой формуле значения молярной рефракции приведены в табл. 2.

Поляризуемость иона кислорода $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ в стекле рассчитывается из соображений аддитивности на основе той же эмпирической зависимости по формуле [18, 19]

$$\alpha_{\text{O}^{2-}} = \left(\frac{V_m}{2.52} \left(1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \right) - \sum_{i=1}^n p_i \alpha_i \right) / \sum_{i=1}^m q_i,$$

где p_i и q_i – число катионов и анионов (соответственно) вида i в формульной единице стекла, α_i – поляризуемость катиона вида i . Необходимые для

расчетов значения поляризуемостей ионов Te^{4+} (1.595 \AA^3) и Mo^{6+} (0.169 \AA^3) взяты из работы [18], поляризуемость иона Pr^{3+} (1.27 \AA^3) найдена из данных [20].

Результаты расчета поляризуемости иона кислорода в празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стеклах представлены в табл. 2. Поляризуемость иона кислорода в исследованных стеклах находится на уровне 3 \AA^3 и превышает таковую для бинарных теллуритно-молибдатных стекол (около 2.3 \AA^3 [14]). Аналогичное явление имеет место и при введении в теллуритное стекло других редкоземельных элементов [21]. Примерное постоянство значений поляризуемости иона кислорода для празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол исследованных составов связано с тем, что во всех случаях имеет место пропорциональное замещение атомов теллура и молибдена на атомы празеодима, который характеризуется промежуточным значением поляризуемости.

Оптическая основность Λ (табл. 2) характеризует электронодонорные свойства атомов кислорода в стекле [22]. Ее расчет выполнен на основании корреляционной зависимости [18, 22]

$$\Lambda = 1.67 \left(1 - \frac{1}{\alpha_{\text{O}^{2-}}} \right).$$

В празеодимсодержащих стеклах оптическая основность находится на уровне 1.1, тогда как в бинарных теллуритно-молибдатных стеклах она принимает значения от 0.9 до 1.0 [14]. Это объясняется введением в стекло основного оксида и характерно для других теллуритных стекол, содержащих редкоземельные элементы [21].

Критерий металлизации M [14], рассчитываемый по формуле

$$M = 1 - \frac{R_m}{V_m},$$

указывает на неметаллическую природу ($M > 0$) празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Для бинарных теллуритно-молибдатных стекол он находится на уровне 0.45 [14] и снижается до значений порядка 0.35 в наших образцах в присутствии оксида редкоземельного элемента. Подобными значениями характеризуются и другие теллуритные стекла, содержащие оксиды редкоземельных элементов [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены празеодимсодержащие теллуритно-молибдатные стекла из бинарных оксидов элементов, содержащие (мол. %) 25–90 TeO_2 , 10–75 MoO_3 , до 30 $\text{PrO}_{1.5}$. Найдены границы области стеклообразования в системе $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3\text{—Pr}_2\text{O}_3$.

Измерены плотности и рассчитаны молярные объемы празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. При постоянном молярном отношении оксидов теллура и молибдена с ростом содержания оксида празеодима в стеклах их плотность увеличивается и молярный объем уменьшается.

Зарегистрированы спектры поглощения стекол системы $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3\text{—Pr}_2\text{O}_3$. В спектрах представлены полосы поглощения атомов празеодима. Из оптических спектров рассчитаны характеристики празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол, которые аналогичны таковым для теллуритных стекол с другими редкоземельными элементами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0729-2020-0039) в рамках базовой части государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borelli N.F.* Faraday Rotation in Glasses // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. № 11. P. 3289–3293.
2. *Айхлер Ю., Айхлер Г.-И.* Лазеры. Исполнение, управление, применение. М.: Техносфера, 2008. 440 с.
3. *Аннен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
4. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
5. *Pal M., Tsujigami Y., Yoshikado A., Sakata H.* Electrical and Optical Properties of $\text{MoO}_3\text{—TeO}_2$ Amorphous Films Prepared by PVD Method // *Phys. Status Solidi A.* 2000. V. 182. P. 727–736.
6. *Kozhukharov V., Marinov M., Grigorova G.* Glass-Formation Range in Binary Tellurite Systems Containing Transition Metal Oxides // *J. Non-Cryst. Solids.* 1978. V. 28. P. 429–430.
7. *Kozhukharov V., Marinov M., Nikolov S., Bliznakov G., Klissurski D.* Investigation on the $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ System. II. Properties of the Obtained Glasses // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. V. 476. P. 179–187.
8. *Kaur A., Khanna A., González F., Pesquera C., Chen B.* Structural, Optical, Dielectric and Thermal Properties of Molybdenum Tellurite and Borotellurite Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. V. 444. P. 1–10.
9. *Singh R., Chakravarthi J.S.* DC Conductivity of Molybdenum Tellurite Glasses // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. № 22. P. 16396–16399.
10. *Sekiya T., Mochida N., Ogawa Sh.* Structural Study of $\text{TeO}_2\text{—MoO}_3$ Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1995. V. 185. P. 135–144.
11. *Neov S., Gerasimova I., Sidzhimov B., Kozhukharov V., Mikula P.* Investigation of Short-Range Atomic Order in Glasses from the $\text{MoO}_3\text{—TeO}_2$ System // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 347–352.
12. *El-Mallawany R., Sidkey M., Khafagy A., Afifi H.* Elastic Constants of Semiconducting Tellurite Glasses // *Mater. Chem. Phys.* 1994. V. 37. P. 295–298.

13. *Ghosh A.* Electrical Transport Properties of Molybdenum Tellurite Glassy Semiconductors // *Philos. Mag.* B. 1990. V. 61. № 1. P. 87–96.
14. *Dimitrov V., Komatsu T.* Electronic Polarizability, Optical Basicity and Non-Linear Optical Properties of Oxide Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 249. P. 160–179.
15. *Urbach F.* The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Phys. Rev.* 1953. V. 92. P. 1324.
16. *Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi.* 1966. V. 15. P. 627–637.
17. *Davis E.A., Mott N.F.* Conduction in Non-Crystalline Systems. V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors // *Philos. Mag.* 1970. V. 22. P. 903–922.
18. *Dimitrov V., Sakka S.* Electronic Oxide Polarizability and Optical Basicity of Simple Oxides // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. P. 1736–1740.
19. *Dimitrov V., Komatsu T.* Classification of Oxide Glasses: A Polarizability Approach // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 831–846.
20. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высш. школа, 1976. 304 с.
21. *Elkhoshkhany N., Marzouk S.Y., Moataz N., Kandil Sh.H.* Structural and Optical Properties of $\text{TeO}_2\text{--Li}_2\text{O--ZnO--Nb}_2\text{O}_5\text{--Er}_2\text{O}_3$ Glass System // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 500 P. 289–301.
22. *Duffy J.A.* Optical Basicity of Titanium(IV) Oxide and Zirconium(IV) Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 10. P. 2012–2013.