

УДК [546.244-31+546.47-31+546.742+546.873]:666.247.2

УДЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Ni^{2+} В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Bi}_2\text{O}_3$

© 2024 г. М. В. Краснов¹, *, О. А. Замятин¹

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

*e-mail: m.v.krasnov@unn.ru

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Методом оптической спектроскопии исследовано пропускание многокомпонентных стекол системы $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Bi}_2\text{O}_3$, легированных ионами никеля($2+$). В спектрах присутствуют три интенсивные полосы поглощения с максимумами при 0.43, 0.80 и 1.32 мкм. Для данной стеклообразной матрицы, содержащей заданное количество Ni^{2+} , рассчитан удельный коэффициент поглощения, который на длине волны 0.80 мкм равен $15.9 \pm 1.3 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$. Также установлена его спектральная зависимость во всем диапазоне прозрачности стекла и оценен интегральный коэффициент поглощения в интервале волновых чисел от 3600 и до 16500 см^{-1} , равный $10.6 \pm 0.5 \text{ см}^{-2}/\text{ppm}$.

Ключевые слова: теллуритное стекло, примесное поглощение, ионы Ni^{2+} , удельный коэффициент поглощения, интегральный коэффициент поглощения

DOI: 10.31857/S0002337X24030131, EDN: LKVBCHL

ВВЕДЕНИЕ

Стекла на основе диоксида теллура обладают высокой термической и химической стабильностью, высокими показателями преломления и широкой областью прозрачности [1–3]. Такие материалы представляют особый интерес для фотоники и волоконной оптики при изготовлении лазеров, Рамановских усилителей, фильтров на эффекте Фарадея, а также нелинейных оптических устройств [4–6] и бесконтактных датчиков температуры [7]. Среди всех теллуридных систем особое место занимает бинарная $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$, которая выступает в качестве подходящего материала для генерации вторых гармоник при электротермической поляризации [8], а введение третьего компонента, например Bi_2O_3 , расширяет область стеклообразования, увеличивая плотность стекла, что повышает пригодность стекол для создания устройств преобразования солнечной энергии и хранения информации [9].

Однако, несмотря на все преимущества данных стекол, их применение по-прежнему ограничено высокими оптическими потерями, которые обусловлены переходными элементами

и гидроксогруппами [10, 11]. Наиболее важной для изучения примесью среди $3d$ -элементов, существенно снижающей пропускающую способность стекла, является никель [12, 13]. Атомы никеля, находясь в стекле, проявляют постоянную степень окисления и вызывают появление нескольких полос поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [14]. Такие материалы становятся непригодными для оптических применений, поэтому исследования, направленные на изучение поведения атомов никеля в теллуридных стеклах, являются актуальными.

Целью работы было исследование поведения атомов никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$, обладающем высокой оптической прозрачностью и хорошей термической устойчивостью, и определение удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне его прозрачности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза выступали: теллуровая ортокислота H_6TeO_6 , пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ква-

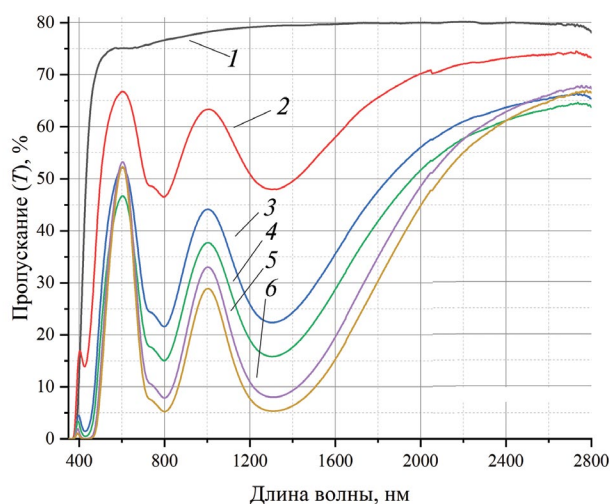


Рис. 1. Спектры пропускания стекол состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ толщиной 2.5 мм, легированных ионами Ni^{2+} : 1 – 0, 2 – 0.15, 3 – 0.30, 4 – 0.45, 5 – 0.60, 6 – 0.75 мас. %.

лификации “ч.д.а.”, ГОСТ 4110-75) и нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученный растворением оксида цинка (квалификации “ос.ч.”, ТУ 6-09-2175-72) в азотной кислоте (квалификации “х.ч.”, ГОСТ 4661-77). Эти вещества смешивали в заданном соотношении, далее к ним добавляли рассчитанный объем раствора нитрата никеля с концентрацией 9.2 ммоль/л. Примесное содержание ионов Ni^{2+} в стеклах изменялось от 0.15 до 0.75 мас. %, данные значения в дальнейшем были использованы для оценки удельного коэффициента. Полученный раствор выпаривали при температуре 150°C, получившийся сухой остаток прокаливали при 450 °C и далее твердый продукт перетирали в фарфоровой ступке и плавил в кварцевом тигле в муфельной печи при температуре 800°C в течение 15 мин. В результате формировался расплав, который выливали в подогретую до 280°C графитовую форму и отжигали в муфельной печи при температуре 310°C в течение 1 ч.

Перед исследованием пропускания образцы полировали с использованием алмазного порошка, а их толщину измеряли при помощи электронного микрометра. Спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.35 до 2.80 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры пропускания серии синтезированных теллуридных стекол с толщиной 2.5 мм представлены на рис. 1. Для всех легированных

ионами никеля(2+) образцов наблюдаются три широкие и интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~0.43, 0.80 и 1.3 мкм, обусловленные различными электронными переходами в ионе Ni^{2+} . Третья полоса при ~0.43 мкм является довольно узкой и находится около коротковолновой границы пропускания стекла.

Согласно закону светопоглощения Бугера–Ламберта–Берра [15] по экспериментальным значениям пропускания (T) во всем диапазоне прозрачности стекол была рассчитана абсорбционность:

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

Зависимость абсорбционности от толщины образца с содержанием 0.6 мас. % ионов Ni^{2+} представлена на рис. 2. Экспериментальные точки были аппроксимированы методом наименьших квадратов для линейной функции. Угловым коэффициентом наклона прямой показывает объемное поглощение образца многокомпонентного теллуридного стекла. Для всех изготовленных образцов данная линейная зависимость указывает на достаточно равномерное распределение атомов никеля в объеме образца стекла.

Поглощающая способность примесных ионов Ni^{2+} оценена как тангенс угла наклона прямой в координатах коэффициент поглощения–концентрация Ni^{2+} и графически проиллюстрирована на рис. 3 при длинах волн 0.80 и 1.32 мкм. На рис. 4 изображена спектральная зависимость рассчитанного удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне прозрачности стекла. Обращает на себя внимание достаточно резкое увеличение данного коэффициента при длине волны меньше 0.40 мкм. Результаты расчета величины интегрального коэффициента поглощения для данной серии стекол в виде зависимости площади полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от 3600–16500 cm^{-1} от концентрации ионов Ni^{2+} в стекле иллюстрирует рис. 5. Его величина, вычисленная как тангенс угла наклона, составила $10.6 \pm 0.5 \text{ cm}^{-2}/\text{ppm}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было обнаружено, что цвет полученных образцов менялся от светло- до темно-коричневого при увеличении концентрации никеля. Данное наблюдение, согласно классификации цветного стекла Уэйла [16], обусловлено шестикоординированными атомами никелям (NiO_6) в матрице стекла. Присутствие же четырехкоординированного

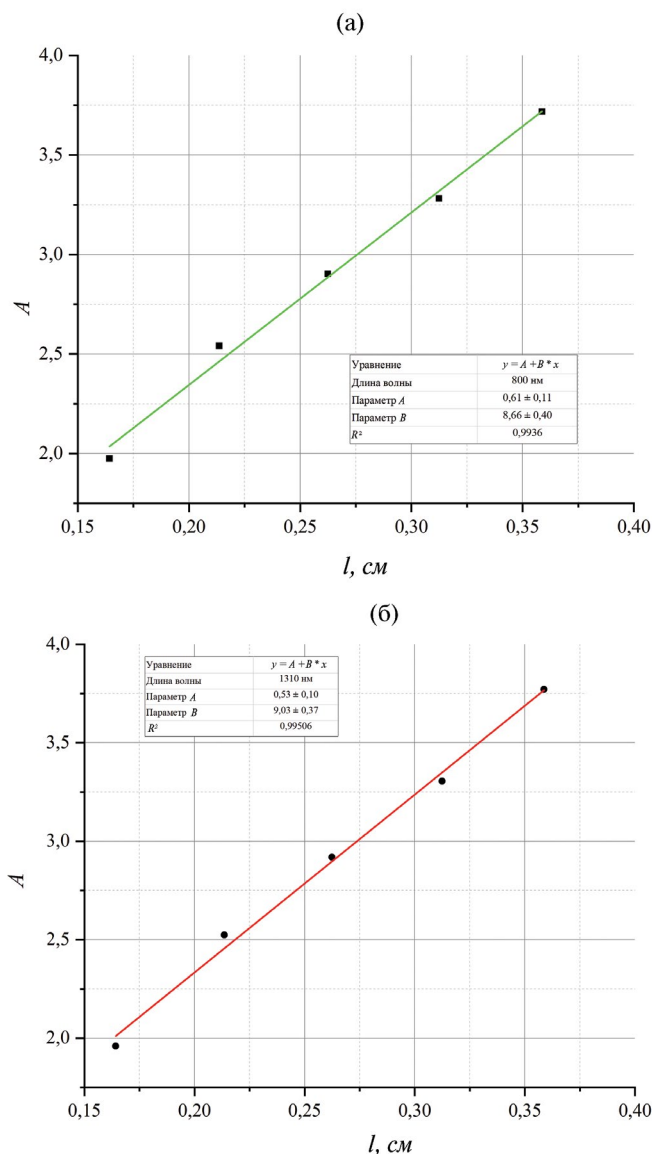


Рис. 2. Зависимости абсорбционности от толщины стекла на длине волны 0.80 (а) и 1.32 мкм (б) в образце, содержащем 0.6 мас. % Ni^{2+} .

никеля (NiO_4), который проявляется в виде фиолетовой окраски, для данных стекол не зафиксировано.

Для всех образцов стекол, легированных ионами Ni^{2+} , в спектре пропускания наблюдались три интенсивные полосы поглощения с максимумами при 0.43, 0.80 и 1.32 мкм. Подобные значения положения максимумов зафиксированы в других теллуридных системах и описаны в работах [9, 10, 16]. Для данных полос также наблюдался незначительный батохромный сдвиг положения максимумов полос поглощения с увеличением содержания никеля. Это может быть обусловлено присутствием атомов тяжелых

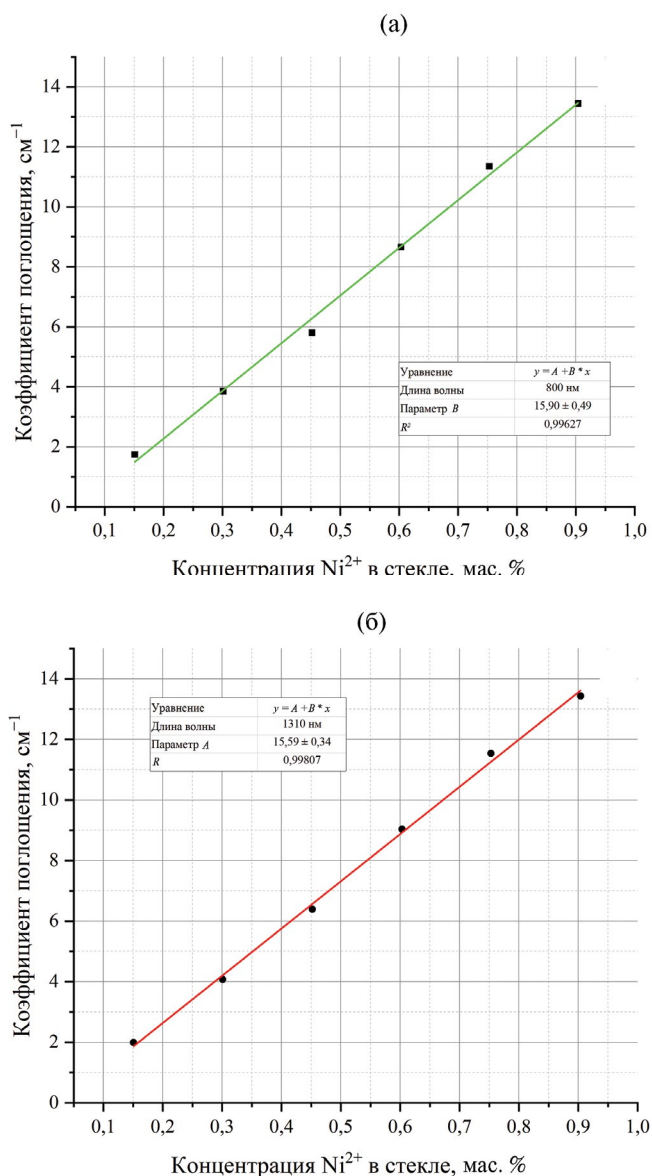


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения ионов Ni^{2+} от их концентрации в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ на длине волны 0.80 (а) и 1.32 мкм (б).

элементов, таких как цинк и висмут, которые обладают достаточно сильным поляризующим воздействием на ионы Ni^{2+} и деформируют их электронную оболочку, что вызывает заметное смещение полос поглощения в длинноволновую область [17].

На основании литературных данных было выполнено соотнесение зафиксированных полос поглощения. Так, полоса с максимумом при 1.30 мкм соответствует электронному переходу $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ в ионе никеля(2+), полоса при 0.80 мкм — $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^1E_g(D)$, а при 0.73 мкм —

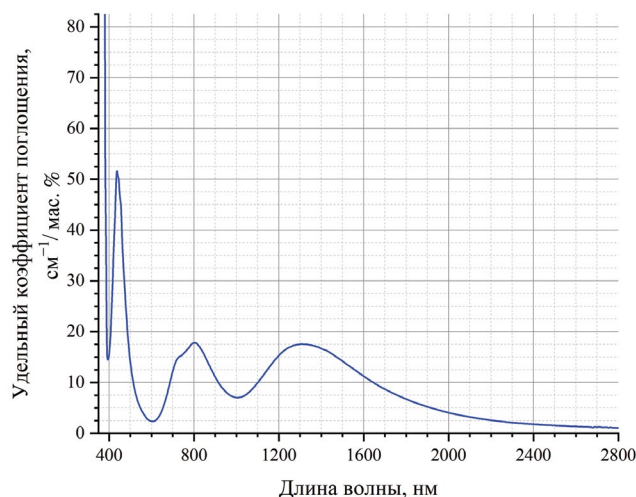


Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов Ni^{2+} в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ от длины волны.

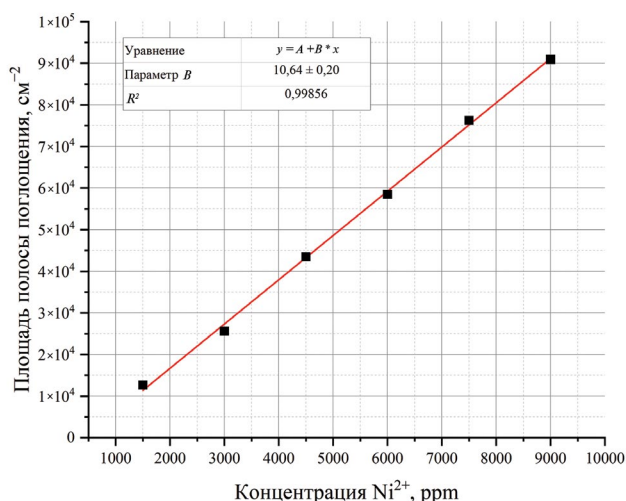


Рис. 5. Зависимость площади полосы поглощения от концентрации ионов Ni^{2+} в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$.

$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$, полоса при 0.43 нм соответствует электронному переходу $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ [17, 18]. Интенсивность данных полос поглощения возрастает пропорционально увеличению концентрации никеля в стеклах. Это хорошо согласуется с законом Бугера–Ламберта–Берра и подтверждает близкое координационное окружение большинства ионов Ni^{2+} в матрице стекла.

В табл. 1 представлены рассчитанные значения удельных коэффициентов поглощения для стекол различных систем. Обращает на себя внимание достаточно широкий разброс этих величин для заданной длины волны. В то же время для составов, макрокомпоненты которых содер-

жат атомы тяжелых элементов, удельные коэффициенты хорошо согласуются между собой, что также можно объяснить сильным поляризационным влиянием макрокомпонентов стекла.

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне длин волн представлена на рис. 4. Обнаружено, что в коротковолновой области спектра наблюдается резкое увеличение данного коэффициента, которое может быть связано с полосой поглощения, располагающейся вне области прозрачности данного стекла.

С помощью полученной спектральной зависимости удельного коэффициента можно

Таблица 1. Значение удельного коэффициента поглощения Ni^{2+} в окрестности максимума полосы при ~ 1.32 мкм для различных стекол

Состав стекла	Концентрация Ni^{2+} для расчета У КП, ppm	У КП, дБ/(км ppm) при ~ 1.32 мкм	Источник
SiO_2	400	200	[19]
$(\text{Na}_2\text{O})_{0.22}(\text{CaO})_{0.03}(\text{SiO}_2)_{0.75}$	0.015–0.050	300	[20]
$(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}$ $(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}$	20	240	[21]
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$	200–5000	(890 ± 17)	[13]
$(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$	100–10000	(870 ± 35)	[22]
$(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$	1500–7500	(680 ± 40)	Данная работа

Примечание. У КП – удельный коэффициент поглощения.

оценить минимальную концентрацию ионов никеля(II) в стекле при контролируемом уровне примесных оптических потерь в 100 дБ/км. Для диапазона длин волн от 0.35 до 2.80 мкм содержание Ni^{2+} в образцах не должно превышать 10 ppbwt. Исходя из полученного значения атомы никеля следует считать сильно поглощающей примесью и их содержание необходимо контролировать.

Рассчитанное значение интегрального коэффициента поглощения в диапазоне волновых чисел 3600–16500 см^{-1} , равное $10.6 \pm 0.5 \text{ см}^{-2}/\text{ppm}$, позволяет дополнительно выявить поглощающую способность атомов никеля и оценить его минимальное содержание в заданном спектральном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для многокомпонентной стеклообразной матрицы состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$, легированной ионами никеля(II), приготовленной из теллуровой ортокислоты, нитратов висмута и цинка, в спектрах пропускания в диапазоне длин волн от 0.35 до 2.70 мкм установлено наличие трех полос поглощения с максимумами при 0.43, 0.80 и 1.32 мкм.

Удельный коэффициент поглощения ионов никеля(2+) рассчитан во всем диапазоне прозрачности стекла и в максимуме полосы при 0.80 мкм равен $15.9 \pm 1.3 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$. Значение интегрального коэффициента поглощения в диапазоне волновых чисел 3600–16500 см^{-1} составило $10.6 \pm 0.5 \text{ см}^{-2}/\text{ppm}$.

Установленные количественные характеристики примесного иона Ni^{2+} в висмутсодержащем теллуритно-цинкатном стекле позволяют получать образцы с заданным уровнем оптических потерь, что делает возможным рекомендовать такие материалы для изготовления оптических волокон и фильтров с требуемыми параметрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10099).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Mallawany R.* The Optical Properties of Tellurite Glasses // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. № 5. P. 1774–1777.
<https://doi.org/10.1063/1.351649>
2. *Feng X., Shi J., Segura M., White N., Kannan P., Calvez L., Zhang X., Brilland L., Loh W.* Towards Water-Free Tellurite Glass Fiber for 2–5 μm Nonlinear Applications // *Fibers*. 2013. V. 1. № 3. P. 70–81.
<https://doi.org/10.3390/fib1030070>
3. *El-Mallawany R.* Introduction to Tellurite Glasses // *Springer Ser. Mater. Sci.* P. 1–13.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-53038-3_1
4. *Jose R., Arai Y., Ohishi Y.* Raman Scattering Characteristics of the TBSN-Based Tellurite Glass System as a New Raman Gain Medium // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2007. V. 24. № 7. P. 1517.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.001517>
5. *Qin G., Jose R., Ohishi Y.* Design of Ultimate Gain-Flattened O-, E-, and S+ C+ L Ultrabroadband Fiber Amplifiers Using a New Fiber Raman Gain Medium // *J. Lightwave Tech.* 2007. V. 25. № 9. P. 2727–2738.
<https://doi.org/10.1109/JLT.2007.902767>
6. *Stegeman R., Jankovic L., Kim H., Rivero C., Stegeman G., Richardson K., Delfyett P., Guo Y., Schulte A., Cardinal T.* Tellurite Glasses with Peak Absolute Raman Gain Coefficients up to 30 Times That of Fused Silica // *Opt. Lett.* 2003. V. 28. № 13. P. 1126–1128.
<https://doi.org/10.1364/OL.28.001126>
7. *Manzani D., Petrucci J.F.d.S., Nigoghossian K., Cardoso A.A., Ribeiro S.J.L.* A Portable Luminescent Thermometer Based on Green Up-Conversion Emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped Tellurite Glass // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 41596.
<https://doi.org/10.1038/srep41596>
8. *Murugan G.S., Fargin E., Rodriguez V., Adamietz F., Couzi M., Buffeteau T., Le Coustumer P.* Temperature-Assisted Electrical Poling of $\text{TeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ Glasses for Non-Linear Optical Applications // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. V. 344. № 3. P. 158–166.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.017>
9. *Garcia J.A.M., Bontempo L., Gomez-Malagon L.A., Kassab L.R.P.* Efficiency Boost in Si-Based Solar Cells Using Tellurite Glass Cover Layer Doped with Eu^{3+} And Silver Nanoparticles // *Opt. Mater.* 2019. V. 88. P. 155–160.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.028>
10. *Denker B.I., Dorofeev V.V., Galagan B.I., Koltashev V.V., Motorin S.E., Plotnichenko V.G., Sverchkov S.E.* 2.3 μm Laser Action in Tm^{3+} -Doped Tellurite Glass Fiber // *Laser Phys. Lett.* 2019. V. 16. № 1. P. 15101.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/aaeda4>
11. *Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M.* Characterization of High-Purity Tellurite Glasses for Fiber Optics. 2011. SOMC4.
<https://doi.org/10.1364/SOF.2011.SOMC4>

12. Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Medvedeva J.A., Gavrinn S.A., Zamyatina E.V., Plekhovich A.D. Glass-Forming Region and Optical Properties of The TeO_2 – ZnO – NiO System // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 479. P. 29–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.005>
13. Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Горева И.Г. Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ // *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. № 3. С. 328–332. doi 10.7868/S0002337X15030185
14. Zannoni E., Cavalli E., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M. Optical Spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ni}^{2+}$ // *J. Phys. Chem. Solids*. 1999. V. 60. № 4. P. 449–455.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00314-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00314-X)
15. Knowles A., Burgess C. Practical Absorption Spectrometry. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984.
16. Weyl W.A. Coloured Glasses: Society of Glass Technology, 1951.
17. Lakshminarayana G., Yang H., Qiu J. Photoluminescence of Pr^{3+} -, Nd^{3+} - and Ni^{2+} -doped TeO_2 – ZnO – WO_3 – TiO_2 – Na_2O Glasses // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 475. № 1–2. P. 569–576.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.083>
18. Oyamada R., Kishioka A., Sumi K. Optical Absorption Spectra of Ni^{2+} Ions and IR Spectra in $(100-x)(\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2) \cdot x\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 95–96. P. 709–716.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80672-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80672-5)
19. Scultz P.C. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. № 7. P. 309–313.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x>
20. 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.
<https://doi.org/10.1007/BF02057128>
21. Whitehouse C.R., Balchin A.A. Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. № 10. P. 2519–2521.
<https://doi.org/10.1007/BF00737045>
22. Снопатин Г.Е., Плотниченко В.Г., Волков С.А., Дорофеев В.В., Дианов Е.М., Чурбанов М.Ф. Коэффициент экстинкции Ni^{2+} в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$ // *Неорган. материалы*. 2010. Т. 46. № 8. С. 1016–1019.