

УДК 546.24+546.85+54–161.6

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ТЕЛЛУРА–ГЕКСАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

© 2023 г. Е. Л. Тихонова¹, *, А. В. Маркин¹, И. А. Гришин¹, А. П. Савикин¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603195 Россия

*e-mail: tihonova1410@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

Получены новые стекла системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение стекол в области 25–580°C, исследованы температурные зависимости теплоемкости в интервале 25–400°C. Определены характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, подобраны аналитические зависимости температур стеклования и термодинамических характеристик стекол от их состава при $t = 80^\circ\text{C}$. Проведен сравнительный анализ полученных зависимостей с аналогичными для изученных ранее бинарных систем на основе TeO_2 . Исследована оптическая прозрачность стекол в УФ-, видимой и ИК-областях спектра. Показана возможность введения в стекла оксидов редкоземельных элементов. Для стекла состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$ изучены люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: стекло, диоксид теллура, гексаметафосфат натрия, стеклование, теплоемкость, калориметрия, спектр пропускания, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X2302015X, **EDN:** YFCMYM

ВВЕДЕНИЕ

Теллуридные стекла являются востребованным материалом современного оптического материаловедения благодаря комплексу физико-химических свойств, к которым относят широкую область пропускания, химическую и термическую устойчивость, механическую прочность, устойчивость к кристаллизации, высокие значения показателя преломления и потенциально низкие оптические потери [1–3]. Стеклообразное состояние индивидуального диоксида теллура неустойчиво, для его стабилизации используют оксиды молибдена(VI), вольфрама(VI), фосфора(V), цинка и ряда других элементов. Поиск компонентов может привести к появлению новых или улучшению уже имеющихся характеристик теллуридных стекол. Ранее [4–6] была показана возможность использования в качестве стеклообразователя гексаметафосфата натрия, область применения которого в настоящее время ограничена использованием для умягчения воды и борьбы с коррозией, а также применением в керамической, пищевой, парфюмерной промышленности, при этом его способность к образованию устойчивых стекол практически не востребована. В работах [4, 5] он рассматривается в качестве стеклообразователя многокомпонентных

галогенидных стекол $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--RCl}$ и $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaF}_2\text{--ZnF}_2\text{--RF}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), в работе [6] – в качестве стеклообразователя в бинарной системе с диоксидом теллура. В качестве ограничений отмечена химическая неустойчивость стекол при длительном пребывании на воздухе.

Целью настоящей работы являлись установление возможности синтеза стекол бинарной системы диоксид теллура–гексаметафосфат натрия расплавным методом, определение термических, термодинамических характеристик стекол и их аналитических зависимостей от состава, исследование оптических свойств стекол в интервале длин волн 300–30000 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стекла синтезировали расплавным методом. В качестве исходных веществ использовали TeO_2 марки ОСЧ 7-4 по ТУ 6-09-4833-80, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ квалификации “ч.”. Навески общей массой 10.0 г растирали в фарфоровой ступке и выдерживали в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 800°C в течение 20 мин. Стеклообразующий расплав выливали на подогретую форму из нержавеющей стали, отжиг проводили при тем-

пературе 270°C в течение 3 ч. Полученные образцы представляли собой пластины прямоугольной формы толщиной около 3 мм. Наличие стеклообразного состояния подтверждали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-600.

Термическое поведение стекол исследовали с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Geratebau), поверку калориметра осуществляли с помощью калибровочных тестов по измерению термодинамических характеристик плавления стандартных образцов (н-гептана, ртути, индия, олова, висмута, свинца, цинка), проявляющих фазовые превращения в исследуемой области температур. Определение теплоемкости по данным ДСК-измерений осуществляли по стандартной методике фирмы Netzsch, подробно описанной в [7]. Теплоемкость определяли методом отношений, в качестве стандартного образца сравнения использовали корунд (α -Al₂O₃).

Для изучения спектральных характеристик образцы стекол подвергали оптической полировке, в качестве материала полировальника использовали смолу Gugolz № 55 и 64, в качестве полировальной суспензии — суспензию поликристаллического алмаза на водно-гликолевой основе (RDDM 4/8 ВГ и RDDM 1/0 ВГ), в качестве смазочно-охлаждающей жидкости — дистиллированную воду. Контроль геометрии осуществляли на интерферометре Kugler-KU6. Чистоту поверхности контролировали при помощи микроскопа МБС-9, согласно ГОСТ 11141-84. После завершения процесса полирования качество поверхности соответствовало 4 классу чистоты согласно ГОСТ 11141-84, с отклонением по плоскости не более 1 интерференционного кольца.

Спектры пропускания стекол регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 300–3100 нм и на спектрометре Shimadzu FTIR-Prestige-21 в спектральном диапазоне 1280–30000 нм. Полученные спектры пропускания совмещали и пересчитывали в зависимость оптической плотности, нормированной на толщину образца, от длины волны поглощения. Толщину образцов стекол измеряли электронным микрометром с точностью 1×10^{-3} см. Границы окна прозрачности материала определяли как диапазон длин волн, в котором более 90% излучения не поглощает образец толщиной 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что стекла образуются во всем интервале составов, однако с точки зрения хими-

ческой устойчивости к атмосферной влаге в долгосрочной (более 1 года) перспективе наибольший практический интерес представляют стекла, содержание гексаметафосфата натрия в которых не превышает 15 мол. % (в пересчете на количества исходных компонентов). Поэтому дальнейшие исследования были проведены для стекол, содержание гексаметафосфата натрия в которых находится в указанном интервале.

Для установления температурных интервалов существования синтезированных стекол в различных физических состояниях были получены ДСК-кривые. Термическое поведение стекол изучали в интервале температур от комнатной до 580°C, использовали стекла с содержанием гексаметафосфата натрия 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 мол. %. Массы образцов, помещенных в калориметрические ампулы, составляли 35.7, 26.6, 37.1, 30.8, 39.2 мг соответственно. ДСК-кривая в области температур от 25 до 580°C для образца состава 0.88TeO₂–0.12Na₆P₆O₁₈ представлена на рис. 1, ДСК-кривые остальных образцов имеют аналогичный характер. На всех полученных кривых можно выделить две области аномального термического поведения образцов. Область стеклования образцов проявляется в виде перегиба кривой ДСК, предшествующего пикам кристаллизации образцов, в области температур выше 300°C. Область кристаллизации образцов проявляется в виде экзотермического эффекта при температурах выше 500°C. На основе полученных данных по стандартной методике фирмы Netzsch с использованием программного пакета Netzsch Software Proteus графически (методом касательных) были рассчитаны температуры стеклования и кристаллизации. Значения рассчитанных величин представлены в табл. 1.

Разность температур начала кристаллизации и стеклования в интервале от 121 до 160°C является

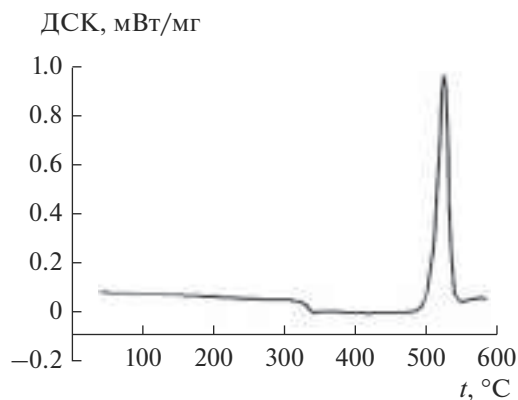


Рис. 1. ДСК-кривая образца стекла 0.88TeO₂–0.12Na₆P₆O₁₈.

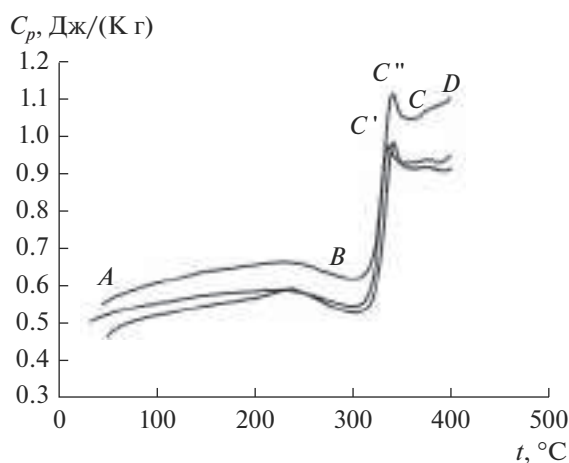
Таблица 1. Термические и термодинамические характеристики стекол системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$

TeO_2 , мол. %	96.0	94.0	92.0	90.0	88.0
$t_g \pm 1$, °C	327	330	330	330	329
ΔC_p , Дж/(моль К)	70.0 ± 0.7	64.1 ± 0.6	90.3 ± 0.9	97.4 ± 1.0	102.4 ± 1.0
$t_{cr, onset} \pm 1$, °C	448	470	475	490	487
$t_{cr, f} \pm 1$, °C	550	—	553	—	550
$\Delta_{cr}H$, кДж/моль	-25.5 ± 0.3	—	-36.7 ± 0.4	—	-44.4 ± 0.4
$t_{cr, onset} - t_g \pm 1$, °C	121	140	145	160	158

свидетельством достаточно высокой кристаллизационной устойчивости стекол и, как следствие, одним из преимуществ изучаемой системы с точки зрения ее практического применения.

Теплоемкость теллуритно-гексаметафосфатных стекол, содержащих 4.0, 8.0 и 12.0 мол. % гексаметафосфата натрия, измерена в области температур 25–400 °C. Массы образцов, помещенных в калориметрические ампулы, составляли 29.3, 34.2, 35.0 мг соответственно. Экспериментальные значения теплоемкости сглаживали с помощью специальных компьютерных программ так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^0 от сглаженной кривой $C_p^0 = f(t)$ не превышало погрешности измерения теплоемкости. Сглаженные кривые для образцов приведены на рис. 2. В исследованном интервале температур

образцы существуют в стеклообразном (участок *AB*) и “переохлажденном жидком” (участок *CD*) состояниях. В стеклообразном состоянии теплоемкость стекол плавно увеличивается с ростом температуры. В интервале температур от 310 до 340 °C (участок *BC'*) в исследуемых образцах наблюдается резкое увеличение C_p^0 , что обусловлено стеклованием образцов. В интервале стеклования теплоемкость достигает максимального значения, затем с ростом температуры она уменьшается и система переходит в “переохлажденное жидкое” состояние. Наблюдаемый характер изменения теплоемкости с ростом температуры в интервалах стеклования аналогичен обнаруженным ранее зависимостям при изучении стекол $(\text{TeO}_2)_x(\text{WO}_3)_{1-x}$ [8], $(\text{TeO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ [9] и $(\text{TeO}_2)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ [10]. Авторы перечисленных работ связывают такое по-

**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкости образцов стекол $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$: 1 — 96.0, 2 — 92.0, 3 — 88.0 мол. % TeO_2 .

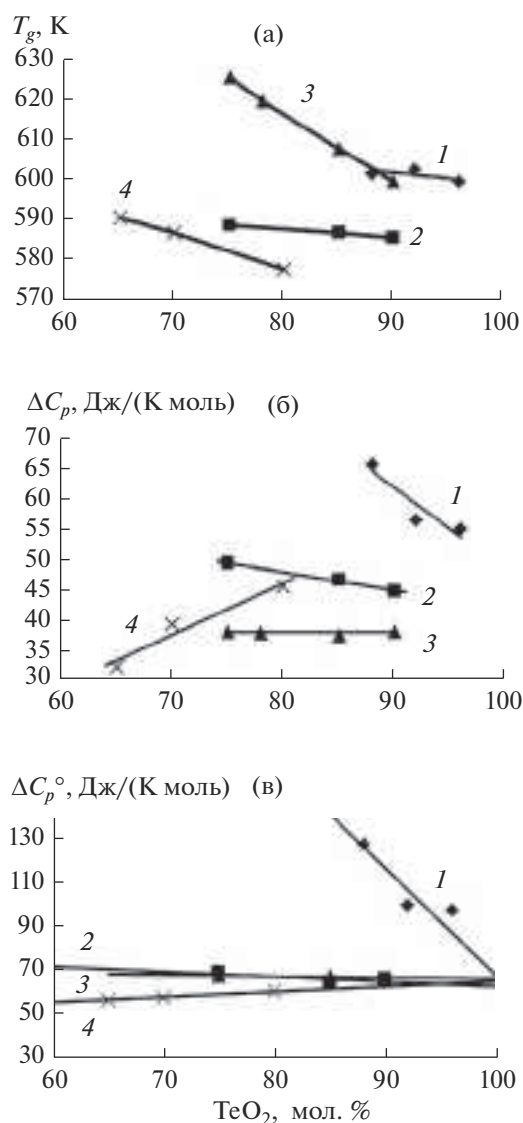


Рис. 3. Зависимости характеристик расстеклования T_g (а), ΔC_p (б), C_p^0 (в) от состава стекла: 1 – настоящая работа, 2 – система $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3$, 3 – система $\text{TeO}_2\text{--WO}_3$, 4 – система $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$.

Таблица 2. Границы окон прозрачности для изученных образцов стекол

TeO ₂ , мол. %	Окно прозрачности, нм
96.0	371–3048
94.0	350–4200
92.0	365–3200
90.0	358–3040
88.0	361–3050

ведение с кинетическими причинами, а теплоемкость образцов в интервале $C''C''C$ считают кажущейся. Вероятно, при скоростях нагревания калориметра с веществом, стремящихся к нулю, наблюдалась бы картина классического расстеклования (s -образная кривая).

Зависимости T_g , ΔC_p и C_p^0 (350 K) от состава (содержания диоксида теллура) для теллуритно-гексаметафосфатных стекол, а также для изученных ранее бинарных систем диоксида теллура с оксидами молибдена(VI), вольфрама(VI), цинка [8–10] представлены на рис. 3. Линейный характер зависимости перечисленных свойств от состава сохраняется, при этом наклон линейной изотермы состав–свойство изменяется, что объясняется различием значений теплоемкостей $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, MoO_3 , WO_3 и ZnO [8–11].

Спектры поглощения образцов теллуритно-гексаметафосфатных стекол представлены на рис. 4. Окна прозрачности изучаемых образцов находятся в интервале длин волн 350–3200 нм (табл. 2).

В диапазоне длин волн 2750–3900 нм, непосредственно примыкающем к окну прозрачности, наблюдается полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп, отнесенная нами к характерному для полифосфатных систем поглощению остаточной воды, содержащейся в исходном гексаметафосфате натрия [12]. Поглощение воды, таким образом, сужает рабочий спектральный диапазон. По нашему мнению, предварительная пробоподготовка гексаметафосфата натрия и создание условий, исключающих доступ атмосферной влаги к расплаву, могут привести к расширению окна прозрачности стекла до 4000 нм. Изменения спектральных характеристик при хранении образцов без специальной защиты от влаги воздуха, а именно помутнение и сужение окна прозрачности, не наблюдалось, что подтверждает наше предположение об устойчивости стекол к атмосферной влаге.

Важным преимуществом системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ является возможность введения оксидов редкоземельных элементов. Стекла исследуемой системы с введенными в них ионами редкоземельных элементов (лантана, гольмия, иттербия, неодима и ряда других) остаются прозрачными в рабочем спектральном диапазоне. Для стекла состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$ были изучены люминесцентные характеристики. Возбуждение люминесценции неодима осуществляли лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 532$ нм и длительностью импульсов генерации $\Delta\tau = 15$ нс. В спектре люминесценции в области ближнего ИК-диапазона наблюдались две интенсивные по-

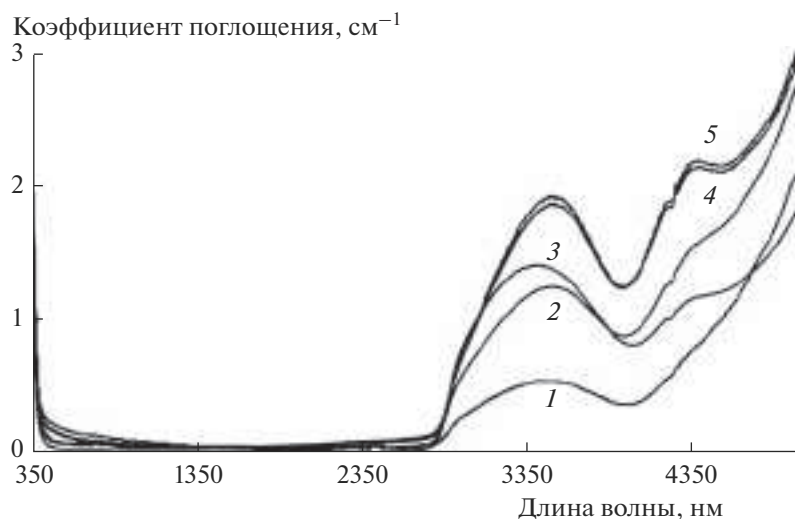


Рис. 4. Спектры поглощения стекол системы $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$: 1 – 96.0, 2 – 94.0, 3 – 92.0, 4 – 90.0, 5 – 88.0 мол. % TeO_2 .

лосы при переходе иона неодима с возбужденного уровня ${}^4F_{3/2}$ на основной уровень ${}^4I_{9/2}$ с $\lambda = 900$ нм и на уровень ${}^4I_{11/2}$ с $\lambda = 1064$ нм (рис. 5). Основное

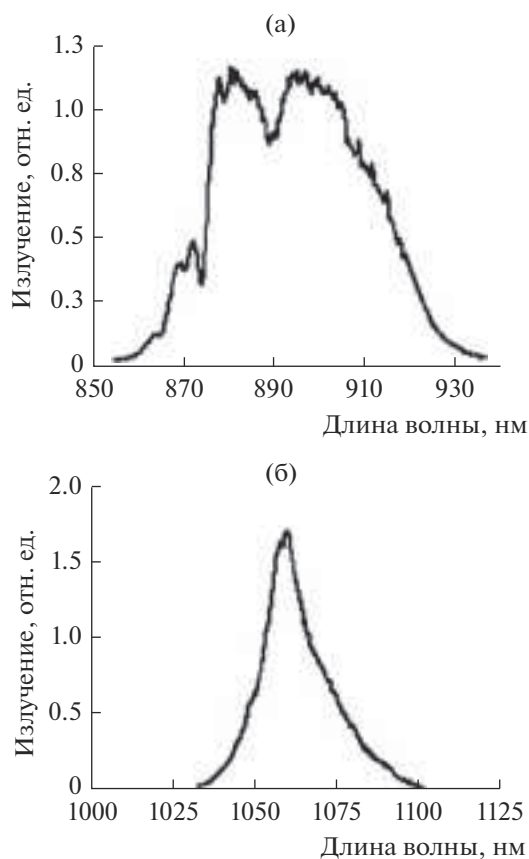


Рис. 5. Спектр люминесценции ионов Nd^{3+} в стекле состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$: переходы ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (а) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (б).

состояние расщеплено на две группы штарковских подуровней, что приводит к уширению и расщеплению полосы с $\lambda = 900$ нм. Уровень ${}^4I_{11/2}$ обычно содержит шесть равноудаленных штарковских подуровней, что приводит к отсутствию расщепления полосы с $\lambda = 1064$ нм и сужению полосы. Именно такой характер полосы наблюдался у исследованного образца стекла. Кривая затухания люминесценции описывается одной экспонентой. Найденное при аппроксимации значение времени жизни люминесценции с возбужденного уровня ${}^4F_{3/2}$ неодима составило 0.190 мс (рис. 6), что сопоставимо с результатами для стекол с фосфатной многокомпонентной матрицей и аналогичным содержанием оксида неодима [13, 14].

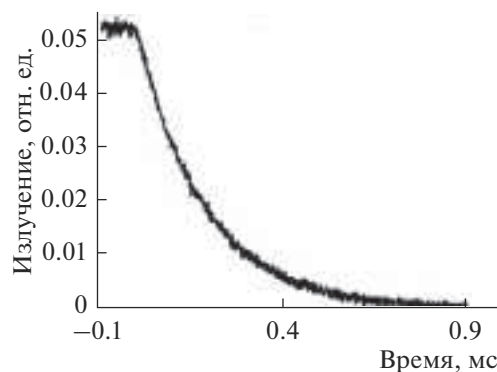


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в стекле состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение стекол состава $\text{TeO}_2\text{--Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в области 25–580°C и исследованы температурные зависимости их теплоемкости в интервале 25–400°C. Определены характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, подобраны аналитические зависимости характеристик стекол от их состава и проведен сравнительный анализ полученных зависимостей с аналогичными для изученных ранее бинарных систем на основе TeO_2 . Установлено, что замена второго компонента не изменяет линейного характера зависимости свойств от содержания компонентов.

Исследованы спектры пропускания стекол в УФ-, видимой и ИК-областях спектра, установлена оптическая прозрачность изучаемых образцов в интервале длин волн 350–3200 нм. Показана возможность введения в стекла оксидов редкоземельных элементов. Для стекла состава $0.89\text{TeO}_2\text{--}0.08\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\text{--}0.03\text{Nd}_2\text{O}_3$ изучены люминесцентные характеристики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90004-3)
2. Kim S.-H., Yoko T., Sakka S. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO_2 Glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 10. P. 2486–2490. <https://doi.org/10.1011/j.1151-2916.1993.tb03970.x>
3. 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* 2007. V. 24. № 7. P. 1517–1526. doi:10.1364/JOSAB.24.001517
4. Naidu K.S., Buddhudu S. Fluorescence Properties of Pr^{3+} -Doped $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--RF}$ Glasses // *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. V. 11. № 7. P. 386–389. <https://doi.org/10.1007/BF00728717>
5. Naidu K.S., Buddhudu S. Fluorescence Properties of Tm^{3+} -Doped $(\text{NaPO}_3)_6\text{--BaCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--RCl}$ Glasses // *Ferroelectr. Lett.* 1992. V. 14. № 3–4. P. 53–63. <https://doi.org/10.1080/07315179208203343>
6. Тихонова Е.Л., Гришин И.А., Будруев А.В., Илютина А.М., Лякаев Д.В., Маркин А.В. Стеклообразующая система $\text{TeO}_2\text{--}(\text{NaPO}_3)_6$ // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 1. С. 13–16. <https://doi.org/10.1134/S1070427218010020>
7. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. P. 209.
8. Смирнова Н.Н., Кандеев К.В., Кутын А.М., Чурбанов М.Ф., Гришин И.А., Маркин А.В., Быкова Т.А. Термодинамические свойства стекол состава $(\text{TeO}_2)_n(\text{WO}_3)_{1-n}$ в области 0–650 K // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 10. С. 1273–1280. <https://doi.org/10.1134/S0020168507100202>
9. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Кандеев К.В., Чурбанов М.Ф., Гришин И.А. Термодинамические свойства стекол состава $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$ области 0–650 K // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42. № 4. С. 502–510. <https://doi.org/10.1134/S0020168506040200>
10. Тихонова Е.Л., Лякаев Д.В., Гришин И.А., Коткова А.М., Маркин А.В. Термодинамические свойства стекол состава $(\text{TeO}_2)_n(\text{MoO}_3)_{1-n}$ // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1225–1232. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1711015X>
11. Chase M.V., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1998. V. 9. P. 1–1951.
12. Day D.E., Stevels J.M. Internal Friction of NaPO_3 Glasses Containing Water // *J. Non-Cryst. Solids*. 1973. V. 11 № 5. P. 459–470. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(73\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(73)90091-4)
13. Степко А.А., Савинков В.И., Жигунов Д.М., Ветчинников М.П., Сигаев В.Н. Влияние концентрации ионов Nd^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства лазерного фосфатного стекла // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2015. Т. 29. № 7. С. 74–77.
14. Денкер Б.И., Осико В.В., Пашинин П.П., Прохоров А.М. Концентрированные неодимовые лазерные стекла (обзор) // *Квантовая электроника*. 1981. Т. 8. № 3. С. 469–483.