

УДК 666.113.32

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ As_2S_3 НА ОПТИЧЕСКОЕ ПРОПУСКАНИЕ СТЕКЛА В СПЕКТРАЛЬНОМ ИНТЕРВАЛЕ 5–8 мкм

© 2023 г. Г. Е. Снопатин¹, И. В. Скрипачев^{1,*}, В. Г. Плотниченко², академик РАН М. Ф. Чурбанов¹

Поступило 29.08.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принято к публикации 21.11.2022 г.

Стеклообразные халькогениды $A^V B^VI$, получаемые отверждением высокотемпературных расплавов, наследуют полимолекулярный характер расплава. Влияние этого обстоятельства на оптические свойства стекол актуально при изготовлении волоконных световодов и исследовано недостаточно. Изготовлены массивные образцы особо чистых стекол $As_{40-x}S_{60+x}$ ($0 < x < 5$) с содержанием примесей металлов и кремния менее $(1-2) \times 10^{-5}$ мас. %, соединений углерода, кислорода, водорода – не более $(0.5-1) \times 10^{-4}$ мас. % и волоконные световоды из них. Записаны ИК-спектры массивных образцов длиной 12 см и волоконных световодов из них длиной до 15 м в спектральном интервале $1000-2000 \text{ см}^{-1}$. Спектры массивных образцов и световодов содержат полосы поглощения с максимумами около 1950, 1805, 1460 и 1320 см^{-1} , обусловленные содержанием сверхстехиометрической серы в стекле; определены соответствующие значения коэффициентов экстинкции. Результаты исследования позволяют рассматривать стехиометрию As_2S_3 как фактор, влияющий на оптические характеристики стекла.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, стеклообразный сульфид мышьяка, малые оптические потери, средний ИК-диапазон

DOI: 10.31857/S268695352260060X, EDN: EQDFJV

ВВЕДЕНИЕ

Особо чистые сульфидно-мышьяковые стекла зарекомендовали себя как перспективные материалы для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Они обладают высокой прозрачностью в спектральном интервале 2–8 мкм.

Волоконные световоды из стекол системы $As-S$ характеризуются малыми оптическими потерями. Стекла сердцевин и оболочки различаются по составу. Стекла с меньшим содержанием мышьяка имеют более низкий показатель преломления и используются для изготовления отражающей оболочки световодов.

Ключевым функциональным параметром световодов являются оптические потери. Их уровень определяется селективным поглощением передаваемого по волокнам излучения растворенными примесями, рассеянием на гетерофазных микро-

и нановключениях и на дефектах структуры волокна. Теоретическая оценка минимальных оптических потерь в световодах из беспримесного и структурно бездефектного As_2S_3 дает значения от 10 до 0.06 дБ км^{-1} в интервале 5–6 мкм [1–3].

Поглощающие примеси в As_2S_3 представляют собой соединения углерода, кислорода, водорода, кремния. Их допустимое содержание в стекле с оптическими потерями на уровне собственных не должно превышать уровень $(1 \times 10^{-6})-(1 \times 10^{-7})$ ат. % [4].

Повышение чистоты стекла As_2S_3 за счет совершенствования процессов глубокой очистки прекурсоров и синтеза стекол [5] значительно снизило интенсивность примесных полос поглощения. При этом в спектрах полных оптических потерь в интервале 5–6 мкм за счет большей длины световодов, по сравнению с массивными образцами стекол, проявились и стали доминирующими полосы поглощения с максимумами 1805 и 1950 см^{-1} . Расположение этих полос вблизи предсказываемого минимума оптических потерь делает актуальным выяснение их природы и количественного влияния на прозрачность стекол и волоконных световодов. Анализ литературных данных позволяет обсуждать происхождение этих полос как связанное с присутствием в стекле

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук, 603951 Нижний Новгород, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, 119333 Москва, Россия

*E-mail: skripachev@ihps-nnov.ru

As_2S_3 атомных группировок с гомосвязями “се-ра–се-ра” [6].

Структуру стекол As_2S_x ($2.95 < x < 12$) исследовали методом ИК-спектроскопии в широком диапазоне значений x на образцах с длиной оптического пути 0.2–2 мм [7]. Она описывается как двумерная сетка из $AsS_{3/2}$ -группировок, соединенных в стекле отдельными или несколькими атомами серы. Присутствие гомосвязей S–S в стеклах системы As–S подтверждается методами химического анализа [8], КР- и ИК-спектроскопии [9] и теоретическими расчетами [10, 11]. В ИК-спектрах пропускания они проявляются как полосы селективного поглощения в интервале 1000–2000 cm^{-1} .

В ИК-исследованиях [7], выполненных на образцах стекол с малой длиной оптического пути, полное число полос, обусловленных гомосвязями S–S, и соответствующие коэффициенты экстинкции не определены. Измерения на волоконных световодах позволяют надежно обнаруживать малоинтенсивные полосы поглощения, как это имеет место с полосами 1805 и 1950 cm^{-1} . На большом массиве спектров (более 100) полных оптических потерь световодов из стекол системы As–S было установлено, что интенсивность полос поглощения в интервале 5–7 мкм тем выше, чем больше содержание серы в стекле сердцевинки волокна.

Целью данной работы была количественная оценка влияния нестехиометрической серы на уровень оптических потерь и протяженность интервала высокой прозрачности в области 1000–2000 cm^{-1} в световодах из стекол системы As–S. Исследование состояло в получении особо чистых массивных образцов и волоконных световодов из стекол системы As–S стехиометрического и близкого к нему составов и в регистрации ИК-спектров их поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подтверждения собственной природы полос с максимумами при 1805 и 1950 cm^{-1} и определения зависимости их интенсивности от содержания нестехиометрической серы были изготовлены особо чистые стекла состава As_xS_{100-x} с содержанием мышьяка 35–40 ат. %. Используемая методика синтеза особо чистых сульфидно-мышьяковых стекол включала гомогенизирующее плавление шихты заданного элементного состава при 750°C в течение 8 ч в вакуумированных кварцевых ампулах и последующее охлаждение расплава. Детали методики изложены в [12, 13]. Макросостав полученных стекол и содержание примесей металлов контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [14].

ИК-спектрометрические измерения были выполнены на компактных образцах стекол толщиной до 12 см и волоконных световодах длиной до 15 м. Измерения проводились на вакуумном ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS-113V. Спектры пропускания записывали в диапазоне частот 5000–500 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} .

Тигельным методом были изготовлены волоконные световоды с сердцевиной из стекол состава $As_{36.7}S_{63.3}$, $As_{37.6}S_{62.4}$, $As_{38.3}S_{61.7}$, $As_{39.4}S_{60.6}$, $As_{40}S_{60}$. По интенсивности полос примесного поглощения в спектрах световодов оценивали содержание веществ, для которых определены значения коэффициента экстинкции (SH-групп, SO_2 , CO_2 , COS, CS_2) [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В полученных стеклах содержание примесей переходных металлов не превышало $(1–3) \times 10^{-5}$ мас. %, кремния $(1–3) \times 10^{-4}$ мас. %. Содержание водорода в форме SH-группы $(2–5) \times 10^{-5}$ мас. %, молекулярной воды и OH-групп было менее 1×10^{-4} и 5×10^{-5} мас. % соответственно.

На рис. 1 приведены спектры поглощения образцов As_2S_3 с длиной оптического пути 12 см с различным содержанием серы (60–65 ат. %) в спектральном диапазоне 1000–2200 cm^{-1} . Спектры поглощения получены для образцов высокочистых стекол, т.е. с минимальным на настоящее время содержанием примесей водорода и кислорода, не превышающим $(1–5) \times 10^{-5}$ мас. %.

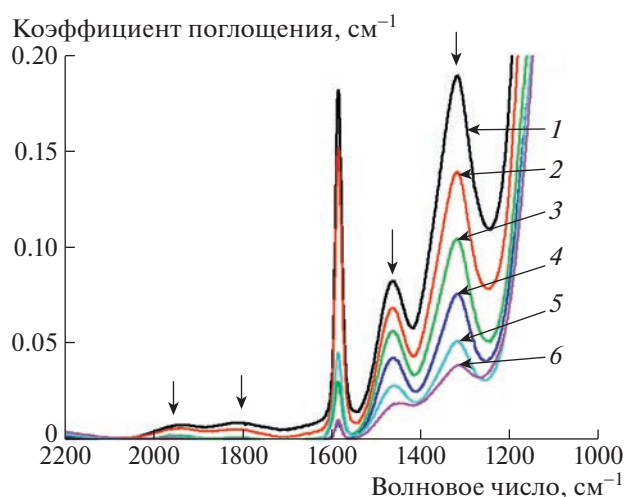


Рис. 1. Спектры поглощения объемных образцов сульфидно-мышьяковых стекол с различным содержанием серы (от 60 до 65 ат. %): 65 (1), 64 (2), 63 (3), 62 (4), 61 (5), 60 (6).

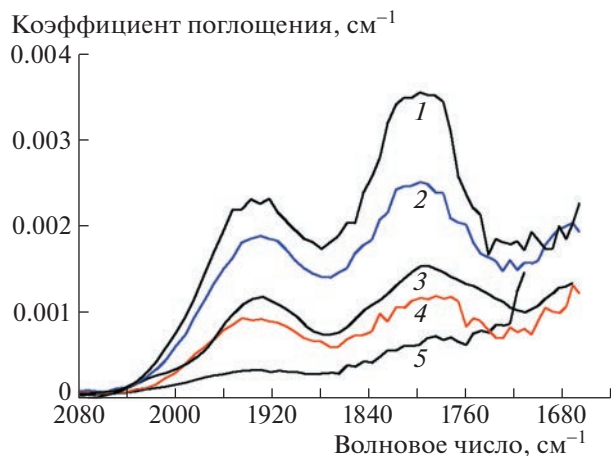


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения излучения в волоконных световодах из сульфидно-мышьяковых стекол с сердцевиной из: $As_{36.7}S_{63.3}$ (1), $As_{37.6}S_{62.4}$ (2), $As_{38.3}S_{61.7}$ (3), $As_{39.4}S_{60.6}$ (4), $As_{40.0}S_{60.0}$ (5).

На рис. 2 представлены спектры поглощения волоконных световодов из сульфидно-мышьяковых стекол различного состава. Из рис. 1 и 2 видна отчетливая корреляция интенсивности полос поглощения с максимумами при 1950 и 1805 cm^{-1} , а также полос 1460 и 1320 cm^{-1} в спектрах погло-

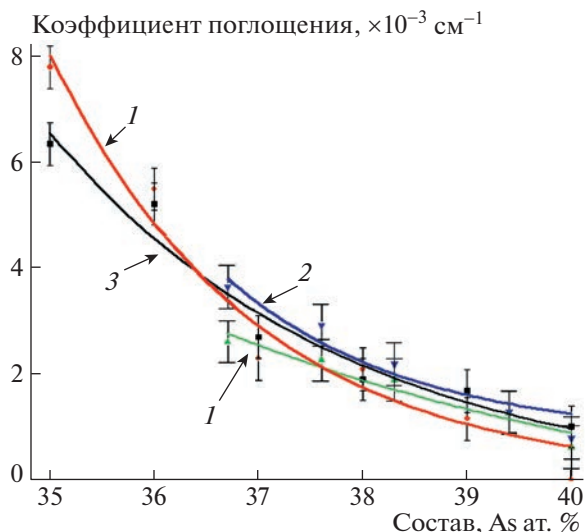


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения для полос 1805 (1, 2) и 1950 (3, 4) cm^{-1} от состава стекла сердцевины световода: волоконный световод (1, 3), объемные образцы стекол (2, 4).

щения стекол и световодов с различным содержанием серы в них. Это свидетельствует о собственной, а не примесной природе полос поглощения. С наибольшей вероятностью полосы соответ-

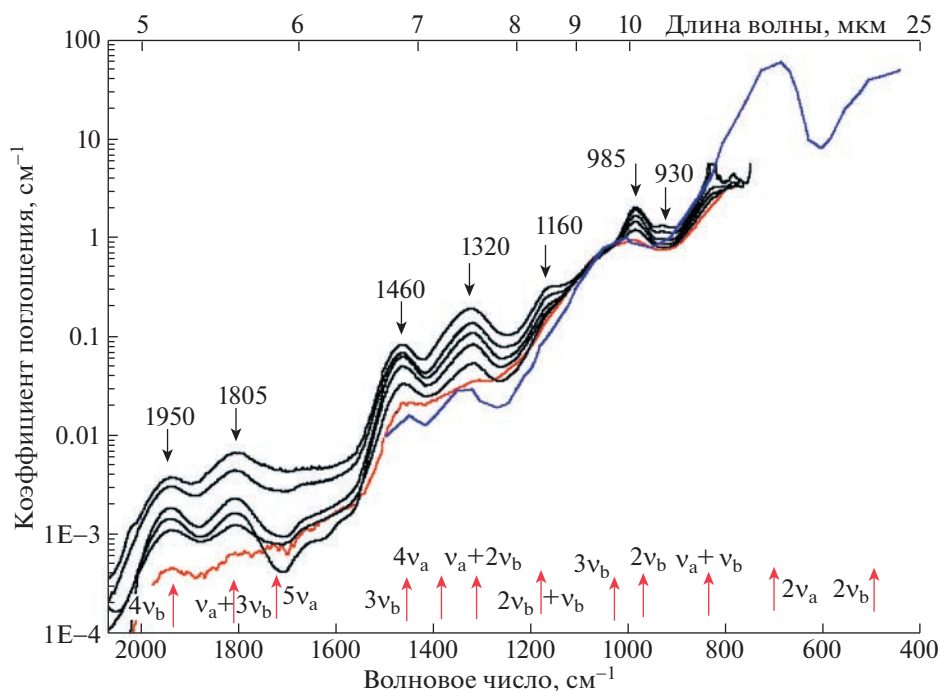


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в стеклах системы As–S при различном содержании серы: кривые черного цвета сверху вниз соответствуют содержанию серы в стеклах 65, 64, 63, 62, 61 ат. %; красная кривая – 60 ат. %; синяя кривая – для стекла стехиометрического состава As_2S_3 , по данным [9]. Внизу красными стрелками показано положение частот обертоновых и составных колебаний сетки стекла As_2S_3 , полученное простым суммированием частот колебаний пирамид (v_a) и связей S–As–S– (v_b), не учитывая вариацию этих частот, ни влияние ангармоничности на них. Стрелками над кривыми поглощения выделены полосы, растущие с увеличением содержания серы.

ствуют колебаниям связей S—S и их комбинациям с колебаниями атомов сетки стекла. Из зависимости коэффициента поглощения полос 1805 и 1945 см⁻¹ от содержания сверхстехиометрической серы (рис. 3) были рассчитаны значения коэффициента экстинкции для этих полос. Они оказались равными $(11 \pm 3) \times 10^{-4}$ и $(8 \pm 3) \times 10^{-4}$ см⁻¹/ат. %, соответственно. Из значений коэффициента экстинкции и рис. 4 следует, что в стекле со стехиометрическим соотношением As : S содержание серы в атомных группировках со связью сера—сера составляет 0.4–0.7% от общего содержания серы.

Сверхстехиометрическая сера может рассматриваться как умеренно поглощающая примесь. Обусловленные ею полосы поглощения 1805 и 1945 см⁻¹ (5.13 и 5.54 мкм) имеют интенсивность в максимуме на уровне 40 дБ км⁻¹ в световодах с сердцевиной из As₄₀S₆₀ в интервале 5–6 мкм. В соответствии с найденными значениями коэффициента экстинкции это соответствует содержанию S—S-связей на уровне 8×10^{-3} ат. %.

Установление природы полос 1805 и 1950 см⁻¹ дополняет представления о структуре края собственного длинноволнового поглощения стекла As₂S₃. На рис. 4 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения в стеклах системы As—S при различном содержании серы. Внизу стрелками показаны положения частот обертоновых и составных колебаний сетки стекла As₂S₃, полученные простым суммированием частот колебаний пирамид (ν_a) и связей S—As—S (ν_b), не учитывающим ни вариацию этих частот, ни влияние ангармоничности на них. Стрелками над кривыми поглощения выделены растущие с увеличением содержания серы полосы.

Количественные данные о крае длинноволнового поглощения важны для обоснованной оценки минимальных оптических потерь в волоконных световодах из этого стекла. Результаты такой оценки для As₂S₃, полученные ранее с использованием модельных представлений о взаимодействии света с оптической средой, дают значения от 1 до 0.06 дБ км⁻¹ в интервале 5–6 мкм [1–3]. Однако в этих исследованиях не было учтено влияние полос поглощения, обусловленных связями сера—сера.

Отметим также, что по интенсивности связанных с избыточной серой полос поглощения в спектрах оптических потерь в световодах с сердцевиной из As₂S₃ и оболочкой с увеличенным содержанием серы можно исследовать вклад оболочечных мод в потери и, таким образом, оптимизировать состав и диаметр оболочки световодов в зависимости от области применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных ИК-спектроскопии массивных образцов и волоконных световодов из стекол системы As—S исследовано влияние стехиометрии состава на оптическое пропускание стекла в области 5–8 мкм. Сверхстехиометрическую серу можно рассматривать как селективно поглощающую в спектральной области, близкой к области минимальных оптических потерь для стекла As₂S₃.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00226, <https://rscf.ru/project/22-13-00226/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дианов Е.М., Петров М.Ю., Плотниченко В.Г., Сысоев В.К. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 4. С. 798–800. <https://doi.org/10.1070/QE1982v012n04ABEH012237>
2. Kanamori T., Terunuma Y., Takahashi S., Miyashita T. // J. Lightwave Technol. 1984. V. 2. № 5. P. 607–613. <https://doi.org/10.1109/JLT.1984.1073657>
3. Lines M.E. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 11. P. 4058. <https://doi.org/10.1063/1.332995>
4. Snopatin G.E., Churbanov M.F., Pushkin A.A., Gerashin V.V., Dianov E.M., Plotnichenko V.G. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2009. V. 3. № 7. P. 669–671.
5. Snopatin G.E., Churbanov M.F., Pushkin A.A., Plotnichenko V.G., Matveeva M.Yu., Pyrkov Yu.N., Kryukova E.B. The origin of absorption bands at 2000–1650 cm⁻¹ in transmission spectra of As-S glasses. // Proc. Second International Workshop on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. 2005, Sinaia, Romania, June 20–24. P. 53–54.
6. Kozek F., Chlebny J., Cimpr Z. // Philos. Mag. B. 1983. V. 47. № 6. P. 627–639. <https://doi.org/10.1080/01418638308228268>
7. Tsuchihashi S., Kawamoto Y. // J. Non-Cryst. Sol. 1971. V. 5. P. 286–305. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(71\)90069-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(71)90069-X)
8. Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 3. С. 479–484.
9. Maklad M.S., Mohr R.K., Howard R.E., Macedo P.B. and Moynihan C.T. // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 855–858. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90679-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90679-6)
10. Halper V. // Philosophical Magazine. 1976. V. 34. № 3. P. 331–335. <https://doi.org/10.1080/14786437608222026>
11. Zitkovsky L., Boolchand P. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 111. Part 1. P. 70–72. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90071-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90071-9)
12. Churbanov M.F. // J. Non-Cryst. Sol. 1992. V. 140. P. 324–330. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80790-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80790-2)

13. Churbanov M.F., Plotnichenko V.G. Chapter 5. Optical Fibers from High-Purity Arsenic Chalcogenide Glasses. In: Semiconducting Chalcogenide Glass III. Applications of Chalcogenide Glasses. Fairman R., Ushkov B. (Eds.). Elsevier Academic Press, Oxford, 2004. V. 80. P. 209–230.
[https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(04\)80029-2](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(04)80029-2)
14. Evdokimov I.I., Fadeeva D.A., Pimenov V.G. // J. Non-Cryst. Sol. 2018. V. 480. P. 34–37.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.10.015>

INFLUENCE OF As₂S₃ STOICHIOMETRY ON THE OPTICAL TRANSMISSION OF GLASS IN THE SPECTRAL RANGE 5–8 μm

G. E. Snopatin^a, I. V. Skripachev^{a, #}, V. G. Plotnichenko^b, and Academician of the RAS M. F. Churbanov^a

^aG.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 603951 Nizhny Novgorod, Russian Federation

^bA.M. Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, Dianov' Research Center for Fiber Optics, 119333 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: skripachev@ihps-nnov.ru

Glassy chalcogenides A^VB^{VI} obtained by solidification of high-temperature melts inherit the polymolecular nature of the melt. The influence of this circumstance on the optical properties of glasses is important in connection with the use of optical fibers for fabrication and has not been adequately studied. Bulk samples of high-pure glasses As_{40-x}S_{60+x} (0 < x < 5) with the content of metal and silicon impurities less than 0.1–0.2 ppm wt., carbon, oxygen, hydrogen compounds – no more than 0.5–1 ppm wt. and optical fibers from them were obtained. The IR spectra of bulk samples 12 cm long and optical fibers up to 15 m long were recorded in the spectral range 1000–2000 cm⁻¹. Absorption bands with maxima near 1950, 1805, 1460, and 1320 cm⁻¹, due to the content of superstoichiometric sulfur in glass, were found in the spectra of bulk samples and fibers, and the corresponding values of the extinction coefficients were determined. The results of the study allow us to consider the As₂S₃ stoichiometry as a factor that significantly affects the optical characteristics of glass.

Keywords: chalcogenide glasses, glassy arsenic sulfide, low optical loss, mid-IR spectral range