На правах рукописи

ФЕДОТОВА Ирина Геннадьевна

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $TeO_2 – MoO_3 – La_2O_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Специальность 02.00.01 Неорганическая химия (химические науки)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород,

2019 г.

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГАОУВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Алексей Алексеевич Сибиркин

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и химии ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации»

Валерий Иванович Арбузов

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Олег Александрович Шляхтин

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Защита диссертации состоится " 16 " мая 2019 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) по адресу 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, кор. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) и на сайте https://diss.unn.ru/906
Автореферат разослан " ___ " _____ 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук **Буланов Е.Н.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время теллуритные стекла являются перспективным классом оптических материалов. Они обладают высокими значениями линейного и нелинейного показателя преломления, способностью растворять достаточно большие количества ионов редкоземельных элементов, термической стабильностью и химической устойчивостью. Эта совокупность свойств обусловливает их востребованность в оптоэлектронике, волоконной и нелинейной оптике. Теллуритные стекла, содержащие ионы редкоземельных элементов, разрабатываются как лазерные материалы и могут использоваться для создания оптических усилителей и лазеров, для изготовления магнитооптических элементов, защищающих лазерный источник от обратного излучения в оптических приборах.

Диоксид теллура образует устойчивые стекла с рядом оксидов, в том числе с триоксидом молибдена. Введение в бинарную систему $TeO_2 - MoO_3$ значительных количеств оксидов других элементов дает возможность изменять оптические (показатель преломления, прозрачность), термические (температура стеклования, коэффициент термического расширения) магнитооптические (постоянная Верде) и другие свойства стекла.

Наиболее изученными к началу данного исследования являются теллуритно-молибдатные стекла тройных систем $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$ [1], $TeO_2 - MoO_3 – CeO_2$ [2], $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ [3], $TeO_2 - MoO_3 - Ag_2O$ [4].

Перспективным модификатором сетки теллуритных стекол является оксид лантана. Введение оксида лантана в теллуритные стекла повышает их устойчивость к кристаллизации [5], что существенно при изготовлении из них волоконных световодов. К началу данного исследования (2012 г.) стекла тройной системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ не получали, а их оптические и термические свойства не изучались. Поэтому они были выбраны объектом данного исследования. Получение лантансодержащих теллуритно-

молибдатных стекол и знание их свойств расширит перечень материалов, пригодных для применения в фотонике и волоконной оптике.

Исследование оптической прозрачности стекол систем $TeO_2 - MoO_3$ и $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ [3] показало, что увеличение содержания оксида молибдена ведет к возрастанию оптических потерь в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Было предположено, что причиной увеличения оптического поглощения являются атомы молибдена в состоянии окисления +5, образующиеся при высокотемпературном плавлении исходной шихты. Однако обстоятельного изучения этого факта, интересного для химии высокочистых веществ и оптических материалов, проведено не было. Возможность частичного восстановления атомов молибдена в ходе синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ не изучалась. Химические взаимодействия, протекающие в шихте и стеклообразующем расплаве, детально не изучались. Поэтому разработка способов и нахождение условий получения лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол оптического качества является востребованной задачей.

Перспективность стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ как оптических материалов и отсутствие достаточной информации об их свойствах определяет актуальность этого научного исследования.

Целью данного исследования были разработка физико-химических основ и развитие способов получения стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, прозрачных в видимой и ближней ИК областях спектра, и исследование свойств полученных стекол.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить границы области стеклообразования в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.

2. Исследовать термические характеристики и оптические свойства стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, влияние на эти свойства состава

стекла, химической природы исходных веществ, условий термической обработки шихты и ее гомогенизирующего плавления.

3. Исследовать химические и фазовые превращения исходных компонентов в шихте и расплаве при получении стекла.

4. Качественно и количественно охарактеризовать влияние окислительно-восстановительных превращений атомов молибдена на прозрачность стекол этой системы в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Определены границы области стеклования в тройной системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.

2. Впервые получены стекла системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ с широким интервалом содержаний макрокомпонентов и охарактеризованы их оптические и термические свойства.

3. Разработаны способы получения стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ из новых видов шихты, представляющих собой:

- осадки, полученные действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена и лантана;

- смеси неорганических кислот и солей теллура, молибдена и лантана, способные в индивидуальном состоянии образовывать при термическом разложении бинарные оксиды – макрокомпоненты стекла;

- соединения класса сложных оксидов.

4. Установлена природа соединений, образующихся в шихте при ее термической обработке.

5. Установлено существенное влияние атомов молибдена в степени окисления +5 на прозрачность стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ в видимой и ближней ИК областях спектра. Впервые проведена количественная оценка содержания Mo^{+5} в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработаны методики получения лантансодержащих теллуритно–молибдатных стекол через шихту из прекурсоров различных химических классов. Найдены условия термической обработки, гомогенизирующего плавления и отжига, позволяющие получить стекла с улучшенной оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра.

2. Разработаны основы методики определения содержания Mo^{+5} в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ по интенсивности полосы поглощения в ближней инфракрасной области спектра.

3. Разработаны методики синтеза тройных и четверных сложных оксидов теллура, молибдена и лантана – перспективных компонентов шихты для получения лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол.

Личный вклад автора состоит в проведении описанных в работе экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Автор участвовал в постановке задач исследования, определении способов их решения и обсуждении всех полученных результатов.

На защиту выносятся:

1. Физико-химические основы и методы получения лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол через шихту из прекурсоров различных химических классов:

- осадков, полученных действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена и лантана;

- смесей неорганических кислот и солей теллура, молибдена и лантана, образующих при термическом разложении бинарные оксиды – макрокомпоненты стекла;

- соединений класса сложных оксидов.

2. Результаты исследования термических и оптических свойств стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.

3. Установление влияния атомов молибдена в степени окисления +5 на прозрачность лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVIII, XIX и XX Международных симпозиумах по неоксидным стеклам ISNOG (Сант-Мало, Франция, 2012 г., Джеджу, Республика Корея, 2014 г., Нижний Новгород, Россия, 2016 г.), XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), XIX, XX и XXI Всероссийских конференциях молодых ученых химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2016, 2017, 2018 гг.), 2-ом симпозиуме и 7-ой школе молодых ученых «Новые высокочистые материалы» (г. Нижний Новгород, 2013 г.); XIV, XV, XVI Конференциях «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2011, 2015, 2018 гг.), XIII, XIV, XV, XVI, XVII и XVIII Конференциях молодых ученых-химиков Нижегородской области (г. Нижний Новгород, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015 гг.).

Публикации

Материалы диссертации изложены в 5 статьях, опубликованных в журнале «Неорганические материалы», входящем в перечень ВАК, и тезисах 10 докладов на международных и всероссийских конференциях. По результатам работы получены 3 патента на изобретение.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по поставленной цели, решенным задачам и полученным результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 Неорганическая химия.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы, содержащего 127 источников, и 9 приложений. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 21 рисунок.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность:

научному руководителю доценту кафедры неорганической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, к.х.н., доценту А.А. Сибиркину за содействие при выполнении диссертационного исследования,

заведующему кафедрой неорганической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, д.х.н., профессору, академику РАН М.Ф. Чурбанову за помощь в проведении исследования и обсуждении результатов,

н.с. ИХВВ РАН к.х.н. А.Д. Плеховичу за проведение дифференциального термического анализа,

с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. А.И. Сучкову за проведение рентгенофлуоресцентного анализа,

н.с. ИХВВ РАН к.х.н. И.И. Евдокимову за проведение анализа исходных веществ и стекол методом АЭС-ИСП,

доценту кафедры электроники твердого тела физического факультета ННГУ к. ф.-м. н. В.В. Карзанову за помощь в проведении исследования стекол методом электронного парамагнитного резонанса,

с.н.с. НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, к. ф.-м. н. Ю.И. Чигиринскому за помощь в проведении измерения показателя преломления методом эллипсометрии.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 является литературным обзором по теме диссертации. Рассмотрены стеклообразующие системы на основе диоксида теллура с участием триоксида молибдена. Описаны методы получения теллуритно-молибдатных стекол плавлением шихты, состоящей из компонентов различной химической природы.

Рассмотрены структура и свойства диоксида теллура, триоксида молибдена и триоксида дилантана. Систематизированы литературные данные о химических взаимодействиях в системах $TeO_2 - MoO_3$, $La_2O_3 - MoO_3$, $TeO_2 - La_2O_3$, $TeO_3 - La_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, собрана информация о влиянии содержания триоксида молибдена на оптическую прозрачность теллуритных стекол. На основании рассмотренных литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Глава 2 посвящена описанию используемых реактивов, методик синтеза и очистки исходных соединений, методик получения шихты. Получение стекол включает плавление шихты заданного состава и последующее охлаждение стеклообразующего расплава в металлической форме. Описана методика определения области стеклообразования в исследуемой системе.

В главе описаны три новых методики приготовления шихты осаждением из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида лантана; осаждением из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана; из смесей бинарных и сложных оксидов теллура, молибдена и лантана.

Распределение макрокомпонентов в процессе осаждения из солянокислого раствора устанавливали по результатам

рентгенофлуоресцентного анализа полученных осадков (спектрометр ARL OPTIM'X) с использованием образцов сравнения.

Фазовый состав шихты и его изменение в ходе термической обработки устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD−6000 Shimadzu (CuKα-излучение).

Термические свойства полученных стекол исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449 PC LUXX со скоростью нагрева 10 К/мин в интервале температур от 20 до 800 °С.

Оптическую прозрачность теллуритно-молибдатных стекол характеризовали по спектрам поглощения, зарегистрированным на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu в диапазоне длин волн 400 – 2000 нм. Представлена методика определения оптической ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха из спектров поглощения стекол. Измерение показателя преломления проводили на эллипсометре PhE − 102 в интервале длин волн от 500 нм до 2100 нм с шагом сканирования 10 нм.

Описаны методики определения состояния окисления атомов теллура и молибдена в матрице стекла. Для определения состояния окисления атомов молибдена в лантансодержащих теллуритно-молибдатных стеклах использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре EMXplus-10/12 фирмы Bruker с разверсткой по полю от 1000 до 4000 Гс и с электромагнитным излучением постоянной частоты равной $9 \cdot 10^{12}$ Гц с чувствительностью 1.6×10^{9} спин/Гаусс. Для определения состояния окисления атомов теллура в лантансодержащих теллуритно-молибдатных стеклах использовали йодометрическое титрование.

В **Главе 3** представлены и обобщены результаты экспериментов по получению и исследованию свойств стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.

Для системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ установлены границы стеклообразования, из которых следует возможность получения компактных

образцов стекол с содержанием TeO_2 от 7 до 78 мол. %, MoO_3 от 7 до 78 мол. % и $LaO_{1.5}$ до 30 мол. %.

Одним из способов получения шихты для синтеза лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол является осаждение из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана действием аммиака. Пропорциональное осаждение всех трех макрокомпонентов, при котором состав осадка в пределах погрешности анализа соответствует составу исходного раствора, наблюдается при pH = 2 и pH = 4. Область пропорционального осаждения ограничена относительным содержанием лантана 25 мол. % и молибдена 30 мол. %. Нарушение хотя бы одного из этих трех условий приводит к тому, что состав шихты не соответствует составу исходного раствора.

Методом рентгенофазового анализа установлена аморфность шихты, осажденной из солянокислых растворов. Формирование кристаллических фаз в шихте такого типа происходит при ее выдерживании при температурах выше 300 °C. К моменту плавления шихта исследованных составов, полученная из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония, оксида лантана, состоит в основном из сложных оксидов Te_2MoO_7, $La_2Te_6MoO_{18}$ и небольшого количества диоксида теллура.

Шихта, полученная осаждением из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана, является аморфной. Формирование кристаллических фаз в такой шихте происходит при нагреве выше 300 °C. Перед плавлением шихта исследованных составов состоит в основном из сложных оксидов Te_2MoO_7, $La_2Te_6MoO_{18}$, $La_2Mo_4O_{15}$ и $La_2Te_6O_{15}$ и небольшого количества оксидов TeO_2 или MoO_3, в зависимости от состава осадка.

В рентгенограммах смесей бинарных оксидов исследуемых составов, выдержанных при температурах 200 и 300 °C, присутствуют рефлексы, относящиеся к бинарным оксидам и гидроксиду лантана. При выдерживании при температурах до 300 °C заметного химического взаимодействия между

компонентами смеси не наблюдалось. Присутствие в смеси гидроксида лантана связано с взаимодействием оксида лантана с парами воды из воздуха. Термообработка при более высокой температуре приводит к образованию небольшого количества сложных оксидов, природа которых зависит от соотношения макрокомпонентов в исходной смеси. К моменту плавления шихта исследованных составов состоит в основном из исходных бинарных оксидов и небольшого количества сложных оксидов Te_2MoO_7, $La_2Te_6MoO_{18}$, $La_2Mo_2O_9$.

Значения температур стеклования исследованных стекол лежат в интервале от 340 до 434 °C в зависимости от состава стекла (таблица 1). Разница между температурами кристаллизации и стеклования, является первичным критерием устойчивости стекла к кристаллизации, и для большинства полученных стекол превышает значение 120 °C. Это значение рассматривается как пороговое, свидетельствующее о возможности изготовления волоконных световодов вытяжкой из расплава методом двойного тигля.

Характерный вид спектров поглощения исследуемых стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы, приведен на рисунке 1. Из спектров поглощения исследованных стекол определены положения коротковолновых границ пропускания, значения оптической ширины запрещенной зоны и энергия Урбаха (таблица 1).

Коротковолновая граница пропускания исследованных стекол находится в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Наименьшие значения имеют стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана. Коротковолновые границы пропускания таких стекол для исследованных составов лежат в видимой области в интервале от 519 до 564 нм.

Таблица 1. Термические и оптические характеристики стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы:

T_g – температура стеклования, T_c – температура кристаллизации, λ – длина волны, соответствующая положению коротковолнового края пропускания, E_{opt} – оптическая ширина запрещенной зоны, ΔE – энергия Урбаха.

Состав стекла	T_g, °C	T_c, °C	λ, нм	E_{opt}, эВ	ΔE, эВ
Стекла из TeO_2, MoO_3, La_2O_3					
$62TeO_2 – 31MoO_3 – 7LaO_{1.5}$			1130	1.41	0.764
$58TeO_2 – 29MoO_3 – 13LaO_{1.5}$			772	2.11	0.244
$54TeO_2 – 27MoO_3 – 19LaO_{1.5}$			774	2.11	0.212
$50TeO_2 – 25MoO_3 – 25LaO_{1.5}$			544	2.32	0.129
$76TeO_2 – 19MoO_3 – 5LaO_{1.5}$			536	2.28	0.105
$72TeO_2 – 18MoO_3 – 10LaO_{1.5}$			572	2.26	0.129
$68TeO_2 – 17MoO_3 – 15LaO_{1.5}$			536	2.28	0.112
Стекла из La_2TeO_6, Te_2MoO_7, $La_2Mo_3O_{12}$					
$62TeO_2 – 31MoO_3 – 7LaO_{1.5}$	346	-	710	2.08	0.192
$58TeO_2 – 29MoO_3 – 13LaO_{1.5}$	373	569	547	2.23	0.119
$54TeO_2 – 27MoO_3 – 19LaO_{1.5}$	401	574	518	2.38	0.095
$50TeO_2 – 25MoO_3 – 25LaO_{1.5}$	434	567	506	2.42	0.109
$42TeO_2 – 42MoO_3 – 16LaO_{1.5}$			770	1.93	0.366
Стекла из H_6TeO_6, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$, $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$					
$76TeO_2 – 19MoO_3 – 5LaO_{1.5}$	345	500	548	2.29	0.107
$72TeO_2 – 18MoO_3 – 10LaO_{1.5}$	365	545	541	2.34	0.106
$68TeO_2 – 17MoO_3 – 15LaO_{1.5}$	387	574	523	2.39	0.099
$62TeO_2 – 31MoO_3 – 7LaO_{1.5}$	350	-	564	2.27	0.115
$54TeO_2 – 27MoO_3 – 19LaO_{1.5}$			519	2.40	0.090
$42TeO_2 – 42MoO_3 – 16LaO_{1.5}$			537	2.32	0.068
Стекла из осажденной шихты					
$63TeO_2 – 30MoO_3 – 7LaO_{1.5}$			1236	1.75	0.872
$60TeO_2 – 28MoO_3 – 12LaO_{1.5}$			1006	1.91	0.620
$77TeO_2 – 20MoO_3 – 3LaO_{1.5}$			820	2.03	0.215
$77TeO_2 – 18MoO_3 – 5LaO_{1.5}$			556	2.23	0.116
$74TeO_2 – 18MoO_3 – 8LaO_{1.5}$			518	2.34	0.108
$73TeO_2 – 17MoO_3 – 10LaO_{1.5}$			528	2.35	0.100
$60TeO_2 – 31MoO_3 – 9LaO_{1.5}$	340	-			
$56TeO_2 – 33MoO_3 – 11LaO_{1.5}$	345	490			
$53TeO_2 – 27MoO_3 – 20LaO_{1.5}$	363	577			
$48TeO_2 – 25MoO_3 – 27LaO_{1.5}$	379	562			

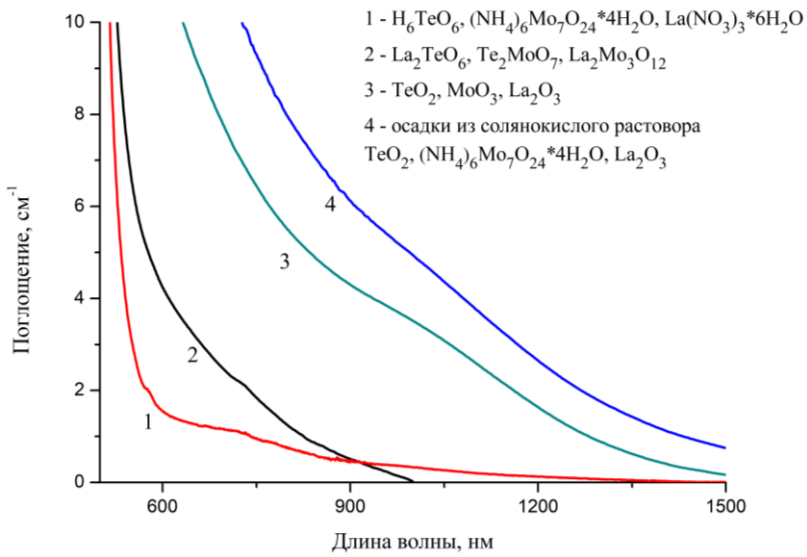

Рис. 1. Спектры поглощения стекол состава $62TeO_2 - 31MoO_3 - 7LaO_{1.5}$, полученных из различных типов шихты.

Положение коротковолновой границы пропускания стекол зависит от состава стекла и смещается в сторону больших длин волн с увеличением содержания MoO_3 в стекле (рис. 2). При содержании триоксида молибдена в стекле до 20 мол. % коротковолновая граница пропускания близка для стекол равного состава, полученных из шихты различной природы. У стекол, полученных из бинарных оксидов и из шихты, осажденной из солянокислого раствора, коротковолновая граница пропускания значительно смещается в длинноволновую область при возрастании содержания MoO_3 в стекле (рис. 2). Наименьшей зависимостью положения коротковолновой границы пропускания от состава обладают стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана.

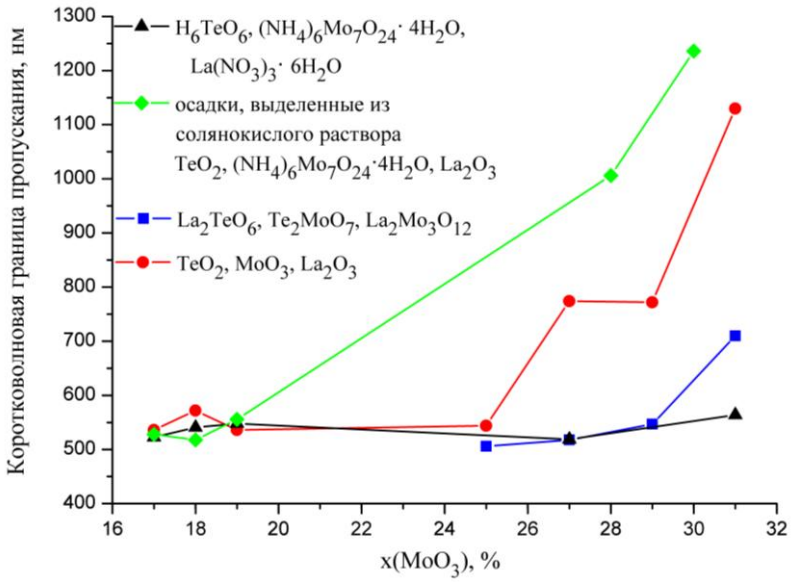

Рис. 2. Коротковолновая граница пропускания стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы.

Значения оптической ширины запрещенной зоны находятся в интервале от 1.41 до 2.42 эВ (таблица 1). Это значение зависит от состава стекла и типа используемой шихты. Наименьшим значением оптической ширины запрещенной зоны среди стекол равного макросостава обладают стекла, полученные из бинарных оксидов и из осадков, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана. Наибольшее значение ширины запрещенной зоны имеют стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана.

Значения энергии Урбаха, определенные для исследованных стекол, приведены в таблице 1. Эти значения составляют от 0.068 до 0.872 эВ в зависимости от состава стекла и типа используемой шихты.

Наименьшим значением энергии Урбаха среди стекол равного макросостава обладают стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана. Наибольшее значение энергии Урбаха имеют стекла, полученные из осадков,

выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана.

Исследована зависимость показателя преломления от длины волны для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из сложных оксидов. Показатель преломления исследуемых лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол уменьшается при увеличении длины волны и росте содержания оксида лантана в стекле (рис. 3).

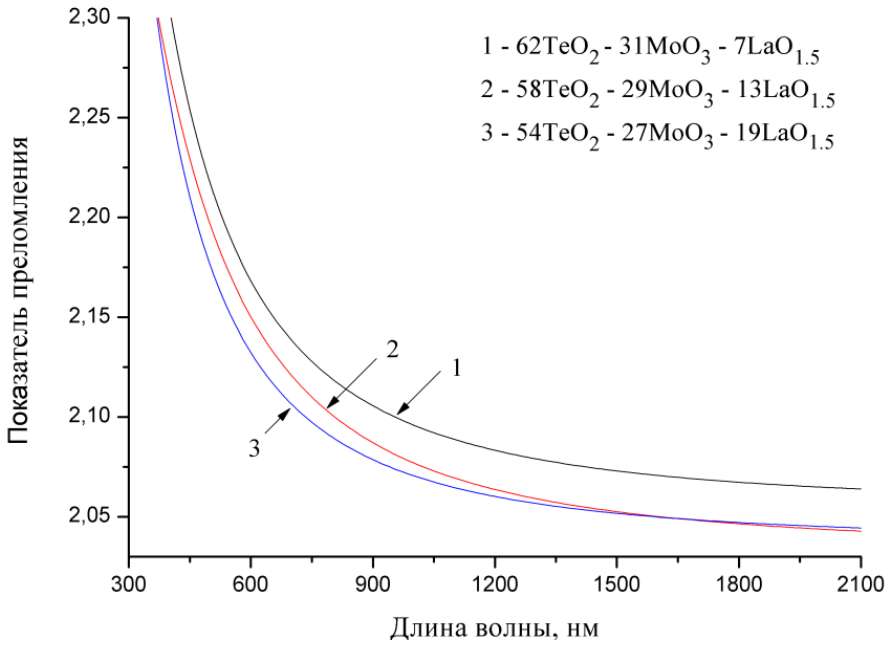

Рис. 3. Зависимость показателя преломления стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из сложных оксидов Te_2MoO_7, $La_2Te_4O_{11}$, $La_2Mo_3O_{12}$ от длины волны падающего излучения

В ходе синтеза стекла в стеклообразующем расплаве может происходить восстановление атомов молибдена. В результате этого процесса в стекле появляются атомы молибдена в степени окисления +5. Атомы Mo^{+5} содержат один неспаренный электрон ($4d^1$), что создает возможность получения информации об их содержании методом электронного парамагнитного резонанса. На рисунке 4 представлен характерный вид

спектра ЭПР стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$. В спектрах ЭПР всех исследуемых образцов наблюдается отчетливый сигнал в интервале 3550 – 3850 Гс.

Сравнение спектров ЭПР синтезированных образцов лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол с литературными данными позволяет утверждать, что частицей, несущей неспаренный электрон и дающей сигнал в интервале 3550 – 3850 Гс, является атом Mo^{+5}. На это указывает форма сигнала ЭПР и его положение (магнитная индукция или $g-$фактор) [6].

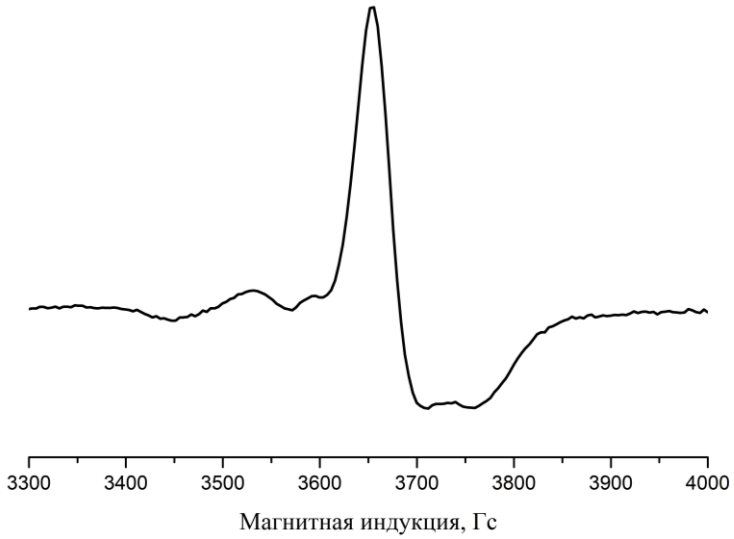

Рис. 4. Спектр ЭПР стекла состава $58TeO_2 – 29MoO_3 – 13LaO_{1.5}$, полученного из бинарных оксидов.

Для количественного определения Mo^{+5} в исследованных стеклах использовали образец сравнения Mn^{+2} в MgO. Количественная оценка содержания Mo^{+5} основана на том, что площадь, ограниченная интегральной кривой сигнала в спектре ЭПР, пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. Содержание Mo^{+5} в стекле состава $58TeO_2 - 29MoO_3 - 13LaO_{1.5}$, заметно отличается для различных типов шихты и варьируется от 0.7 до 21.7 ppm. Малым содержанием Mo^{+5} характеризуются стекла, полученные из неорганических кислот и солей и из сложных оксидов. Это можно объяснить тем, что в шихте такого типа

присутствуют соединения H_6TeO_6 и La_2TeO_6, обладающие окислительными свойствами, которые предотвращают образование Mo^{+5} в стеклообразующем расплаве.

Для стекол с близким содержанием Mo^{+5}, границы пропускания близки. При росте содержания Mo^{+5} коротковолновая граница пропускания заметно смещается в длинноволновую область, выходя даже за пределы видимого диапазона. Таким образом, Mo^{+5} является сильно поглощающей примесью и требуется контроль его содержания в стеклах оптического качества.

Использованная методика определения содержания атомов Te^{+6} основана на их способности окислять соляную кислоту до простого вещества хлора. Протекающие химические превращения можно отразить следующими реакциями:

$$TeO_3 + 8HCl \rightarrow H_2[TeCl_6] + Cl_2 + 3H_2O$$

$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Содержание атомов Te^{+6} в стекле состава $76TeO_2 - 19MoO_3 - 5LaO_{1.5}$, полученном из шихты различной природы составляло от 0.04 до 0.13 мол. %. Независимо от природы шихты содержание атомов Te^{+6} в полученном стекле невелико и составляет доли процента. Это указывает на то, что восстановление Te^{+6} в расплаве протекает достаточно быстро (~ 15 минут) и полно. Поэтому время воздействия на восстановленные атомы Mo^{+5} непродолжительно. Положительный эффект окислительного действия Te^{+6} имеет место в условиях кратковременного гомогенизирующего плавления.

Глава 4 посвящена обсуждению полученных результатов. Обсуждаются химические основы различных вариантов получения шихты для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, их преимущества и ограничения. Обсуждается зависимость температур стеклования и кристаллизации, ширины оптической запрещенной зоны, энергии Урбаха,

показателя преломления от состава стекла и типа используемой шихты.

В стекле состава $62TeO_2 - 31MoO_3 - 7LaO_{1.5}$, полученном при различном времени гомогенизирующего плавления, наблюдается увеличение интенсивности поглощения с увеличением времени плавки. Это связано с тем, что за больший промежуток времени в стеклообразующем расплаве восстанавливается больше атомов молибдена. Об этом свидетельствует увеличение мольной доли Mo^{+5} в стекле, определенной из спектров ЭПР. Увеличение поглощения в интервале длин волн 600−1500 нм происходит пропорционально увеличению содержания Mo^{+5} в стекле.

В работе [7] возрастание поглощения в этом интервале в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - P_2O_5$ связывают с ростом интенсивности полос поглощения при 620, 930 им 990 нм, относящихся к электронным переходам в атоме Mo^{+5}. С использованием результатов ЭПР-определений содержания Mo^{+5} из спектров поглощения стекла $62TeO_2 - 31MoO_3 - 7LaO_{1.5}$, по уравнению Бугера –Ламберта-Бэра рассчитан коэффициент экстинкции Mo^{+5} на длине волны 990 нм. Он оказался равным 140 $см^{-1}$/мас. %, что сопоставимо или выше коэффициента поглощения таких красящих примесей, как никель, кобальт, медь. Атомы Mo^{+5} можно отнести к сильно поглощающим примесям, и их содержание в стекле следует контролировать наряду с содержанием примесей *d*-элементов. Знание коэффициента поглощения позволяет оценивать содержание атомов Mo^{+5} по спектрам поглощения стекол.

ВЫВОДЫ

1. Впервые определена область стеклообразования в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, получены стекла с содержанием TeO_2 7−78 мол. %, MoO_3 7−78 мол. % и $LaO_{1,5}$ до 30 мол. %. Определены термические (температура стеклования и кристаллизации) и оптические (область прозрачности, показатель преломления, ширина запрещенной зоны) свойства стекол и факторы, их определяющие.

2. Предложены и реализованы новые варианты получения стекол, отличающиеся химической природой исходных веществ в шихте для получения стеклообразующего расплава. Испытаны три новых типа шихты для получения стекол исследуемой системы – осадки, выделенные из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана, осадки, полученные из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана и сложные оксиды теллура, молибдена и лантана.

3. Исследованы фазовые превращения исходных компонентов шихты, происходящие при ее термической обработке. Фазовый состав шихты определяется природой макрокомпонентов и их содержанием в ней. В результате термической обработки шихты в ней образуются сложные оксиды Te_2MoO_7, $La_2Mo_4O_{15}$, $La_2Te_6O_{15}$ и $La_2Te_6MoO_{18}$, которые представлены в шихте в индивидуальном виде или находятся в смеси друг с другом и бинарными оксидами TeO_2 и MoO_3.

4. Охарактеризованы термические свойства стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы. Температура стеклования определяется содержанием оксида лантана в стекле и лежит в интервале от 340 до 440^{O}C. Значения температур кристаллизации находятся в интервале от 490 до 580^{O}C. Исследуемые стекла достаточно устойчивы к кристаллизации, что делает их пригодными для изготовления из

них волоконных световодов. Наиболее устойчиво к кристаллизации стекло состава $62TeO_2{-}31MoO_3{-}7LaO_{1.5}$.

5. Охарактеризованы оптические свойства стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы. Положение коротковолновой границы пропускания смещается в длинноволновую область с увеличением содержания MoO_3 в стекле. Меньшими значениями длины волны (519 – 564 нм), характеризующими положение коротковолновой границы пропускания, обладают стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана.

6. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что в ходе синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ в них образуются атомы молибдена в степени окисления +5, проявляющие себя как примесь, поглощающую излучение. Низким содержанием Mo^{+5} (менее 1 ppm) характеризуются стекла, полученные из неорганических кислот и солей, и стекла из сложных оксидов. Найдено значение удельного коэффициента поглощения излучения атомами Mo^{+5} в лантансодержащих теллуритно-молибдатных стеклах на длине волны 990 нм, которое равно 140 $см^{-1}$/мас. %.

7. Проведенное исследование свойств полученных стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ характеризует их как перспективный оптический материал, в том числе для волоконной оптики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dariush Souri The dc electrical conductivity of semiconducting TeO_2–V_2O_5–MoO_3 bulk glasses / Dariush Souri, M. Elahi // Phys. Scr. - 2007. -V. 75. P. 219–226.
2. Dimitriev, Y. Glass Formation in the TeO_2 - MoO_3 - CeO_2 System / Y. Dimitriev, J. C. J. Bart, I. Ivanova, V. Dimitrov // Z. anorg. allg. Chem. -1988. V. 562. P. 175-185.
3. Замятин, О.А. Получение и исследование оптических свойств стекол системы TeO_2–MoO_3 и TeO_2–MoO_3–Bi_2O_3:автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01. / Замятин Олег Андреевич. / ННГУ им. Н.И. Лобачевского.: Нижний Новгород., 2013. - 26 с.
4. Chowdari, B. V. R. Effect of mixed glass-formers in Ag_2O−MoO_3−TeO_2 system / B. V. R. Chowdari, P. Pramoda Kumari // J. Phys. Chem Solids. −1997. −V. 58, № 3. P. 515-525.
5. Dorofeev, V.V. High-purity TeO_2–WO_3– La_2O_3, Bi_2O_3 glasses for fiber-optics / V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, A.S. Lobanov, T.V. Kotereva, L.A. Ketkova, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, E.M Dianov // Optical Materials. - 2011. -V. 33. P. 1911-1915.
6. Bih, L. Electronic and ionic conductivity of glasses inside the Li_2O–MoO_3–P_2O_5 system / L. Bih, Mohamed El Omari, Jean-Maurice Reau, Mustapha Haddad, D. Boudlich, Abdelmajid Yacoubi , Abdelilah Nadir // Solid State Ionics. -2000. V 132. P. 71 - 85.
7. Jose, R. Optical properties of MoO_3 containing tellurite glasses / R. Jose, Y. Arai, Y. Ohishi // Appl. Phys. Lett. - 2008. - V.93.
P. 161901-1−161901-3.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Патент № 2584474 РФ, МПК C 03 C 3/12 Способ получения многокомпонентных теллуритных стекол / Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., **Горева И.Г.**, Гаврин С.А. Заявл. 07.04.2015. Опубл. 20.05.2016. Бюл. 14.

2. Патент № 2584482 РФ, МПК C 03 C 6/04 Шихта для получения теллуритных стекол (варианты) / Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., **Горева И.Г.**, Гаврин С.А. Заявл. 07.04.2015. Опубл. 20.05.2016. Бюл. 14.

3. Патент № 2587199 РФ МПК C 03 C 6/00 G 02 B 6/00 Шихта для получения теллуритно-молибдатных стекол (варианты) / Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., **Горева И.Г.**, Гаврин С.А. Заявл. 20.04.2015. Опубл. 20.06.2016. Бюл. 17.

4. Сибиркин, А.А. Получение смеси гидроксидов теллура(IV), молибдена(VI) и висмута(III) совместным осаждением из водных растворов / А.А. Сибиркин, О.А. Замятин, Е.В. Торохова, **И.Г. Горева**, М.Ф. Чурбанов, А.И. Сучков, А.Н. Моисеев // Неорганические материалы, 2015. −Т.51,−№ 3.−С.289 − 293.

5. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$ / О.А Замятин, М.Ф. Чурбанов, В.Г. Плотниченко, А.А. Сибиркин, **И.Г. Горева** // Неорганические материалы, 2015. −Т.51,−№ 3.−С.328 − 332.

6. Сибиркин, А.А. Совместное осаждение соединений теллура(IV), молибдена(VI), лантана(III) из солянокислых растворов / А.А. Сибиркин, **И.Г. Федотова**, О.А. Замятин, А.И. Сучков, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы, 2015. −Т.51,−№ 6. −С.685 − 689.

7. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения кобальта в стекле $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$ / О.А. Замятин, М.Ф. Чурбанов, В.Г. Плотниченко, А.В. Харахордин, А.А. Сибиркин, **И.Г. Федотова** // Неорганические материалы, 2015. −Т.51, −№ 6. −С.693 − 696.

8. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения меди в стекле $(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$ / О.А. Замятин, М.Ф. Чурбанов, В.Г. Плотниченко, А.А. Сибиркин, **И.Г. Федотова**, С.А. Гаврин // Неорганические материалы, 2015. −Т.51, −№ 12. −С.1380 − 1384.

9. Churbanov, M.F. Preparation and optical properties of tellurite-molybdate glasses / M.F. Churbanov , A.A. Sibirkin, O.A. Zamyatin, **I.G. Goreva**, A.N. Moiseev, A.I. Suchkov, T.A. Gracheva // The International Symposium on Non Oxide Glasses and New Optical Glasses, July 1 – 5, Saint-Malo, France, 2012. – P.196.

10. Sibirkin, A.A. New Techniques for Production of Tellurite-Molybdate Glasses / A.A. Sibirkin, M.F. Churbanov, O.A. Zamyatin, **I.G. Goreva**, S.A. Gavrin, I.I Karazanov. // The XIX International Symposium on Non Oxide and New Optical Glasses. Jeju, Republic of Korea, August 24 – 28, 2014. – P. 56.

11. **Fedotova, I.G.** Preparation of tellurite-molybdate glasses containing of lanthanum oxide from precipitated batch / I.G. Fedotova, A.A. Sibirkin, O.A. Zamyatin // The XX International Symposium on Non Oxide and New Optical Glasses. Nizhny Novgorod, Russia, August 21 – 26, 2016. – P. 107.

12. **Федотова, И.Г**. Получение стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ и исследование их оптических свойств / И.Г. Федотова // XV Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». Сборник тезисов.СПб.: «ЛЕМА», 2014. – 243 с.

13. **Федотова, И.Г.** Получение стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ из соединений класса сложных оксидов и исследование их оптических свойств / И.Г. Федотова, А.А. Сибиркин, О.А Замятин // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XV Конференция и VIII Школа молодых ученых. 26 мая – 29 мая 2015 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2015.- С. 178.

14. Замятин О.А. Исследование оптических свойств теллуритно-молибдатных стекол, содержащих атомы *d* – элементов / О.А. Замятин, М.Ф. Чурбанов, А.А. Сибиркин, В.Г Плотниченко, **И.Г. Федотова** // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XV Конференция и VIII Школа молодых ученых. 26 мая – 29 мая 2015 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2015.- С. 171.

15. Козина, А.А. Оптическое поглощение атомами Mo^{+5} в теллуритно-молибдатных стеклах / А.А. Козина, А.А. Сибиркин, **И.Г. Федотова**, В.В. Карзанов // XIX Всероссийская конференция молодых ученых - химиков. 17 − 19 мая 2016 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2016.- С. 146.

16. Лесина, Ю.А. Исследование стеклообразования и фазообразования в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ / Ю.А. Лесина, **И.Г. Федотова**, А.А. Сибиркин, С.А. Гаврин // XX Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием). 18 − 20 апреля 2017 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород ННГУ, 2017.- С. 257.

17. Никулина, А.И. Исследование термических свойств стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ / А.И. Никулина, **И.Г. Федотова** // XXI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием). 15 − 17 мая 2018 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2018.- С. 247.

18. **Федотова, И.Г.** Содержание атомов Mo^{+5} в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$/ И.Г. Федотова, А.А. Козина, А.А. Сибиркин, В.В. Карзанов // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XVI Конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девятых, 28 мая – 31 мая 2018 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2018. −С. 26.