ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

ФЕДОТОВА Ирина Геннадьевна

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Специальность 02.00.01 Неорганическая химия (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Сибиркин Алексей Алексеевич

Нижний Новгород,

2019 г.

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ДВУХ- И	
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ С УЧАСТИЕМ ТеО ₂ , МоО ₃ ,	
La ₂ O ₃	13
1.1. Стеклообразующие системы на основе TeO ₂ с участием MoO ₃	13
1.2. Методы получения теллуритно-молибдатных стекол	14
1.2.1. Традиционный метод получения теллуритных стекол	14
1.2.2. Методы получения теллуритно-молибдатных стекол	
плавлением шихты, состоящей из компонентов различной	
химической природы	15
1.3. Химические взаимодействия в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3 \dots$	16
1.3.1. Структура и свойства бинарных оксидов TeO ₂ , MoO ₃ , La ₂ O ₃ –	
макрокомпонентов системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	16
1.3.2. Взаимодействие в бинарных и тройных системах с участием	
TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3	25
1.4. Оптическая прозрачность теллуритно-молибдатных стекол	31
1.5. Цель и задачи научного исследования	33
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ПОЛУЧЕНИЕ	
СТЕКОЛ СИСТЕМЫ ТеО2 – МоО3 – La2O3 И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ	
СВОЙСТВ	34
2.1. Синтез и характеристика исходных соединений для получения	
стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	34
2.1.1. Используемые реактивы	34
2.1.2. Синтез и очистка ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата	
гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана	35
2.1.3. Синтез сложных оксидов теллура, молибдена и лантана	37
2.2. Определение области стеклования в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	39
2.3. Методики приготовления шихты для получения стекол системы	
$TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	41
2.3.1. Определение условий пропорционального осаждения	
макрокомпонентов из солянокислого раствора диоксида	
теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана	41
2.3.2. Получение шихты осаждением из солянокислого раствора	
диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана	43
2.3.3. Получение шихты осаждением из водного раствора	
ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата	
лантана	43
2.3.4. Получение шихты из бинарных и сложных оксидов	44

2.4. Исследование фазового состава шихты	2
2.5. Получение компактных образцов стекол	системы
$TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	2
2.6. Исследование термических свойств стекол	і системы
$TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	2
2.7. Исследование оптических свойств стекол	системы
TeO ₂ – MoO ₃ – La ₂ O ₃ , полученных из различных типов ш	ихты 4
2.7.1. Регистрация спектров пропускания	2
2.7.2. Определение оптической ширины запрещенной зо)ны 5
2.7.3. Определение энергии Урбаха	
2.7.4. Измерение показателя преломления	
2.8. Установление состояния окисления атомов матрицы стен	кла 5
2.8.1. Определение содержания атомов Мо ⁺⁵	
2.8.2. Определение содержания атомов Te ⁺⁶	
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПО	ЛУЧЕНИЮ
И ИССЛЕДОВАНИЮ СВОЙСТВ СТЕКОЛ	СИСТЕМЫ
$TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3 \dots$	
3.1. Границы области стеклования в системе $TeO_2 - MoO_3 - $	La_2O_3
3.2. Процессы, протекающие при получении шихты и	в ходе ее
термической обработки	•••••
3.2.1. Перераспределение соединений теллура, молибде	на и лантана
при осаждении из солянокислого раствора	
3.2.2. Фазовый состав шихты различной природы	
3.2.2.1. Формирование кристаллических фаз в ход	е нагревания
в осадках, выделенных из солянокислого	раствора
диоксида теллура, гептамолибдата аммон	ия и
триоксида дилантана	
3.2.2.2. Формирование кристаллических фаз в ход	е нагревания
в шихте, осажденной из водного раствора	
ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата	аммония и
нитрата лантана	
3.2.2.3. Формирование кристаллических фаз в сме	СЯХ
диоксида теллура, триоксида молибдена и	и триоксида
дилантана при нагревании	
3.4. Термические характеристики стекол системы TeO ₂ – Мо	$O_3 - La_2O_3$,
полученных из шихты различных типов	
3.5. Оптические свойства стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2$	${}_{2}O_{3},$
полученных из различных типов шихты	
3.5.1. Поглощение электромагнитного излучения	

3.5.2. Значения оптической ширины запрещенной зоны и энергии	
Урбаха	73
3.5.3. Показатель преломления	75
3.6. Состояние окисления атомов матрицы стекла	77
3.6.1. Содержание атомов Мо ⁺⁵	78
3.6.2. Содержание атомов Te ⁺⁶	82
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	85
4.1. Область стеклования в системе TeO ₂ – MoO ₃ – La ₂ O ₃	85
4.2. Закономерности совместного осаждения соединений теллура(IV),	
молибдена(VI) и лантана(III) из солянокислого раствора	86
4.3. Химические основы методов получения шихты для синтеза стекол	
системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	87
4.4. Фазовые превращения в шихте различной природы в ходе нагревания	91
4.5. Зависимость температуры стеклования от состава стекла и типа	-
используемой шихты	94
4.6. Зависимость оптических свойств стекол системы	
TeO ₂ – MoO ₃ – La ₂ O ₃ от состава и типа шихты	97
4.6.1. Зависимость оптической ширины запрешенной зоны и энергии	
Урбаха от состава стекла и типа шихты	97
4.6.2. Зависимость показателя преломления от состава стекла	99
4.7. Влияние примеси атомов Мо ⁺⁵ на оптическую прозрачность стекол	
системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	99
выводы	103
ЛИТЕРАТУРА	105
Приложение 1. Рентгенограммы сложных оксидов теллура, молибдена и	
лантана	115
Приложение 2. Рентгенограммы шихты различной природы после	
прокаливания	117
Приложение 3 . Кривые ДСК стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$,	
полученных из шихты различной природы	129
Приложение 4. Спектры поглощения стекол системы	
$TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из различных типов	
ШИХТЫ	134
Приложение 5 . Зависимость $(\alpha(v) \cdot hv)^{0.5}$ от энергии фотона hv для	
стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из	
различных типов шихты	136
Приложение 6 . Зависимость $ln(\alpha(v))$ от энергии фотона hv для стекол	
системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из различных	

типов шихты	139		
Приложение 7. Спектры электронного парамагнитного резонанса стекол			
системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$	141		
Приложение 8. Индицированная рентгенограмма сложного оксида			
$La_2Te_6MoO_{18}$	143		
Приложение 9. Зависимость температуры стеклования от состава стекла			

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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

Диоксид теллура образует устойчивые стекла с рядом оксидов, в том числе с триоксидом молибдена. Телуритно-молибдатные стекла являются интересным семейством теллуритных стекол и оптических материалов. Они обладают широкой областью стеклования [1-3], высоким значением показателя преломления [3], умеренно высокими значениями температур плавления [4] и стеклования [5].

Введение в бинарную систему TeO₂ – MoO₃ 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 $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$ [6-10], $TeO_2 - MoO_3 - CeO_2$ [11], $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ [12], $TeO_2 - MoO_3 - Ag_2O$ [13].

Перспективным модификатором теллуритных стекол является триоксид дилантана. Добавление небольшого количества оксида лантана в теллуритное стекло повышает его устойчивость к кристаллизации [14, 15]. Лантансодержащие теллуритные стекла устойчивы к кристаллизации и могут быть перспективны для изготовления из них волоконных световодов. К началу данного исследования (2012 г.) информация о получении стекол тройной системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ и изучении их свойств отсутствовала. Поэтому исследования объектом И стали стекла системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$. Получение лантансодержащих теллуритномолибдатных стекол и знание их свойств расширит перечень материалов, пригодных для применения в фотонике и волоконной оптике.

Исследование оптической прозрачности стекол систем TeO₂ - MoO₃ и $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ [12] показало, что увеличение содержания оксида молибдена (VI) в системе ведет к возрастанию оптических потерь в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Было предположено, что причиной увеличения оптического поглощения являются атомы молибдена в +5,образующиеся состоянии окисления при высокотемпературном плавлении исходной шихты. Однако обстоятельного изучения этого факта, интересного для химии высокочистых веществ и оптических материалов, проведено не было. Исследование оптических и термических свойств стекол трехкомпонентной системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ не проводилось, возможность частичного восстановления атомов молибдена в ходе синтеза стекла не исследовалась. Поэтому разработка способов и нахождение условий получения стекол системы TeO₂ - MoO₃ - La₂O₃ оптического качества является востребованной научной задачей для этой группы стекол. Исследование химических процессов, протекающих В шихте И стеклообразующем расплаве, интересно с точки зрения неорганической химии, так как химические взаимодействия в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ детально не изучались.

Потенциальная востребованность стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ в современной технике и отсутствие достаточной информации об их свойствах определяет актуальность этого научного исследования.

<u>Целью данного исследования</u> 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:

 Установить границы области стеклообразования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

2. Исследовать термические характеристики и оптические свойства стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, 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:

 Определены границы области стеклования в тройной системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

 Впервые получены стекла системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ с широким интервалом содержаний макрокомпонентов и охарактеризованы их оптические и термические свойства.

Разработаны способы получения стекол системы
 TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ 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 Mo^{+5} количественная оценка содержания в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработаны методики получения лантансодержащих теллуритномолибдатных 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.

Разработаны основы методики определения содержания Mo⁺⁵ в стеклах системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ 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.

<u>Личный вклад автора</u> 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:

 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.

Результаты исследования термических и оптических свойств стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

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

<u>Апробация работы</u>

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 (c ученых химиков международным участием) (г. Нижний Новгород, 2016, 2017, 2018 гг.), 2-ом 7-ой школе молодых ученых «Новые симпозиуме И 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.).

<u>Публикации</u>

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.

<u>Благодарности</u>

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ С УЧАСТИЕМ ТеО₂, M₀O₃, La₂O₃

1.1. Стеклообразующие системы на основе TeO₂ с участием MoO₃

Из макрокомпонентов исследуемой оксидов системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ только диоксид теллура может существовать В стеклообразном состоянии. Компактные образцы стеклообразного диоксида теллура получают быстрым охлаждением расплава диоксида теллура [16]. Стабильность стеклообразного состояния диоксида теллура повышается при добавлении к нему оксидов других элементов. Диоксид теллура образует большое количество стабильных стекол И считается условным стеклообразователем. Известны бинарные системы совместно с Li₂O, Na₂O, K₂O, Tl₂O, BeO, MgO, BaO, ZnO, PbO, B₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, GeO₂, TiO₂, P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , a также тройные и более сложные системы с данными оксидами [1].

Одной из двойных систем, в которой образуются устойчивые стекла в достаточно широком интервале составов, является система $TeO_2 - MoO_3$. Область стеклообразования в этой системе составляет от 12.5 до 58.5 мол. % триоксида молибдена [2]. В работе [17] сообщается о получении стекла с содержанием триоксида молибдена 80 мол. %. Стекла этой системы интересны своей электрической проводимостью, которая возникает за счет различного валентного состояния атомов молибдена [3, 10]. Стекла двойной системы $TeO_2 - MoO_3$ являются родоначальником целого семейства теллуритно-молибдатных стекол, структура и свойства которых достаточно подробно изучены [3, 17].

С материаловедческой и научной точек зрения интересны более сложные трехкомпонентные системы, которые могут обеспечивать более широкий набор требуемых свойств стекла. Получены и охарактеризованы

стекла тройных теллуритно-молибдатных систем, таких как $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$, $TeO_2 - MoO_3 - CeO_2$, $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$, $TeO_2 - MoO_3 - Ag_2O_3$.

В двойную теллуритно-молибдатную систему удается ввести до 35 мол. % V₂O₅ [7], до 25–30 мол. % CeO₂ [11], до 29 мол. % Bi₂O₃ [18] и до 40 мол. % Ag₂O [13].

Еще одним интересным третьим компонентом стекла является триоксид дилантана [14, 19], однако область стеклообразования в тройной системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ не определена. Установление границ стеклообразования в этой системе является в настоящее время актуальной задачей оптического материаловедения.

1.2. Методы получения теллуритно-молибдатных стекол

1.2.1. Традиционный метод получения теллуритных стекол

Основным способом получения теллуритных стекол является охлаждение расплава, полученного из смеси бинарных оксидов элементов – макрокомпонентов стекла. Для этого отбирают точные навески оксидов, отвечающих составу стекла. Навески оксидов тщательно измельчают и перемешивают в ступке для получения однородной по составу шихты [20].

Далее для получения стеклообразующего расплава шихту подвергают гомогенизирующему плавлению на воздухе в золотых [14, 19, 21-24], платиновых [14, 20, 25, 26], корундовых [27-29] или фарфоровых [9, 30] тиглях при температурах 600 – 950 °C в зависимости от состава стекла. Время гомогенизирующего плавления составляет от 10 минут [22] до 2 часов [21, 23]. Для лучшей гомогенизации в течение гомогенизирующей плавки расплав периодически перемешивают. После плавления проводят отверждение стеклообразующего расплава. Для этого быстро охлаждают расплав, выливая его в предварительно нагретую до температуры отжига [20]

или комнатной температуры [27] металлическую форму, выполненную из нержавеющей стали [20, 26], латуни [19, 23, 24], меди [30]. Для снятия механических напряжений, образующихся при отверждении, проводят отжиг стекла. Для этого металлическую форму с образцами стекла помещают в печь и выдерживают несколько часов при температуре отжига, которая составляет от 150 до 350 °C в зависимости от состава стекла. После этого стекла охлаждают до комнатной температуры и извлекают из формы.

1.2.2. Методы получения теллуритно-молибдатных стекол плавлением шихты, состоящей из компонентов различной химической природы

Стеклообразующие расплавы, аналогичные по макросоставу расплавам, полученным из бинарных оксидов, могут быть получены из соединений других классов.

Другой метод получения теллуритно-молибдатных стекол основан на использовании в качестве шихты осадков, полученных действием аммиака на солянокислый раствор диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида висмута [12]. Выделенные из водного раствора осадки нагревают и выдерживают в окислительной атмосфере при 300-500°C не менее 40 ч, после чего подвергают плавлению при температуре 600-700 °C. Данный способ позволяет приготовить шихту в виде наноразмерного порошка, что способствует синтезу легкоплавкого сложного оксида Те₂MoO₇ при термической обработке осадков. Этот сложный оксид открывает возможность проводить плавление шихты при более низкой температуре и снизить загрязняющее действие материала контейнера [12]. Описанный метод может быть применен и для получения шихты для синтеза стекол исследуемой системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, так как макрокомпоненты исследуемой системы способны растворяться в соляной кислоте и далее осаждаться аммиаком в виде гидроксидов.

Еще один способ получения теллуритно-молибдатных стекол основан на проплавлении слоев оксидов теллура, вольфрама, молибдена, висмута, осажденных плазмохимическим методом из газовой фазы [31]. В качестве компонентов используют летучих исходных хлориды элементов Реакцию макрокомпонентов стекла. окисления инициируют низкотемпературной плазмой. Окисление хлоридов и осаждение оксидов ведут внутри опорной трубы, нагретой до 200-500 °C, изготовленной из силикатного или теллуритного стекла. Плавление осажденного продукта и получение стекла ведут внутри этой трубы. Использование этого способа получения позволяет избежать загрязнения материалом тигля и получить высокочистые теллуритные стекла, но требует более сложного аппаратурного оформления. Однако использование этого метода для синтеза стекол исследуемой системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ ограничивает низкая летучесть хлорида лантана. Описанный метод может быть применен, если заменить хлорид лантана более летучим его соединением, например, дипивалоилметанатом.

1.3. Химические взаимодействия в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

1.3.1. Структура и свойства бинарных оксидов TeO₂, MoO₃, La₂O₃ – макрокомпонентов системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Диоксид теллура

Диоксид теллура является основным компонентом теллуритных стекол и наиболее устойчивым соединением теллура и кислорода. Диоксид теллура представляет собой белое кристаллическое негигроскопичное вещество, желтеющее при нагревании [32] и плавящееся без разложения при 733°C [33].

Одним из способов получения диоксида теллура является окисление простого вещества в потоке кислорода [32-34] при температуре выше 450°С [33] по уравнению

$$Te + O_2 \rightarrow TeO_2$$
.

Диоксид теллура получается окислением теллура концентрированной азотной кислотой с последующим прокаливанием основного нитрата теллура при температуре 400–430°C [35]:

$$\begin{aligned} 2\text{Te} + 9\text{HNO}_3 &\rightarrow \text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}, \\ \text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3 &\rightarrow 2\text{TeO}_2 + \text{HNO}_3. \end{aligned}$$

Известен также способ получения диоксида теллура путем окисления простого вещества теллура смесью азотной и соляной кислот, с последующим гидролизом раствора:

$$3\text{Te} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} \rightarrow 3\text{H}_2[\text{TeCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O},$$
$$\text{H}_2[\text{TeCl}_6] + (2 + x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCl} + \text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}.$$

Полученный осадок выделяют из раствора, промывают и высушивают [36].

Диоксид теллура образуется при нагревании ортотеллуровой кислоты выше 600 °C [35, 36]:

$$H_{6}TeO_{6} \xrightarrow{120-150^{\circ}C} (H_{2}TeO_{4})_{n} \cdot (H_{2}O) \xrightarrow{150-230^{\circ}C} (H_{2}TeO_{4})_{n} \xrightarrow{230-360^{\circ}C} (H_{2}TEO$$

Степень полученного диоксида чистоты теллура определяется качеством исходных соединений и используемых реактивов. При получении диоксида теллура, пригодного для производства стекол для волоконной оптики, предпринимают дополнительные меры по его очистке или очистке используемых реактивов. Так, при получении диоксида теллура из кислых растворов осаждение проводят в присутствии комплексонов, например, трилона Б, ЭДТА [38], 8-оксихинолина [39]. При этом большая часть нежелательных примесей связывается комплексонами и остается в растворе. Диоксид теллура может быть очищен вакуумной дистилляцией расплава, предварительно прокаленного в вакууме исходного диоксида теллура. Очищенный продукт осаждают на разогретой до 450 – 650°С подложке [40].

Диоксид теллура существует в нескольких кристаллических модификациях (таблица 1).

α-TeO₂ – парателлурит [41] И β-TeO₂ – теллурит [42] являются В работах [43-47] наиболее устойчивыми ИЗ них. сообщается 0 существовании полиморфных кристаллических фаз диоксида теллура у-TeO₂ и δ -TeO₂. Обе эти фазы являются метастабильными при стандартных условиях и могут быть получены при кристаллизации аморфного стеклообразного диоксида теллура с добавлением других оксидов, таких как WO_3 , Nb_2O_5 .

Фазу γ–TeO₂ с цепочечной структурой получают медленным нагреванием стеклообразного диоксида теллура до 390 °C с последующим отжигом в течение 24 часов при данной температуре.

Фаза δ -TeO₂ образуется в результате кристаллизации теллуритновольфраматных стекол с содержанием WO₃ не выше 10 мол. % при их отжиге при температуре 350 °C в течение 24 часов. Эта модификация обладает флюоритоподобной структурой.

При быстром охлаждении расплава диоксида теллура образуется аморфный стеклообразный продукт [48].

Таблица 1. Кристаллографические данные кристаллических модификаций диоксида теллура.

Модификация	Сингония	Пространственная группа	Параметры решетки, Å	Источник
Парателлурит α-TeO ₂	Тетрагональная	P41212	a = 4.808 c = 7.612	[41]
Теллурит β-ТеО ₂	Ромбическая	Pbca	a = 12.035 b = 5.464 c = 5.607	[42]
γ-TeO ₂	Ромбическая	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 8.45 b = 4.99 c = 4.30	[47]
δ-TeO ₂	Кубическая	Fm <u>3</u> m	<i>a</i> = 5.69 Å	[44]

Диоксид теллура обладает амфотерными свойствами с преобладанием кислотного характера [33]. В воде TeO_2 почти не растворяется [33, 36]. Его минимальная растворимость наблюдается при pH ~ 4 [32]. Это соединение взаимодействует с концентрированными сильными кислотами HNO₃, H₂SO₄, H₂SeO₄, HClO₄ с образованием соединений: $Te_2O_3(OH)NO_3$, $Te_2O_3SO_4$, $Te_2O_3SeO_4$, $Te_2O_3(OH)ClO_4$ [32]. При растворении диоксида теллура в соляной кислоте образуется вначале тетрахлорид теллура, который далее в избытке соляной кислоты растворяется и переходит в хлоридный комплекс [49]:

$$TeO_2 + 4HCl \rightarrow TeCl_4 + 2H_2O,$$
$$TeC1_4 + 2HCl \rightarrow H_2[TeCl_6].$$

Это сопровождается повышением растворимости диоксида теллура в соляной кислоте по отношению к кислотам, не предоставляющим анионылиганды для образования координационных соединений с теллуром.

Диоксид теллура легко растворяется в щелочах, образуя теллуриты [33]:

$$TeO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2TeO_3 + H_2O.$$

С карбонатами щелочных элементов диоксид теллура образует теллуриты только при сплавлении [33]:

$$TeO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2TeO_3 + CO_2.$$

При подкислении растворов теллуритов щелочных металлов выпадает теллуристая кислота в виде белого аморфного осадка:

$$Na_2TeO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2TeO_3 + Na_2SO_4.$$

При нагревании выше 40 °С [33] теллуристая кислота легко обезвоживается до TeO₂:

$$H_2TeO_3 \rightarrow TeO_2 + H_2O_2$$

Кроме обменных реакций для диоксида теллура свойственны и окислительно-восстановительные реакции. При нагревании он может быть превращен в простое вещество водородом, углеродом [33], цинком, алюминием [32]. Сильные окислители, такие как диоксид свинца, нитрат калия, в присутствии щелочи окисляют диоксид теллура при нагревании до теллуратов.

Триоксид молибдена

Триоксид молибдена представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся без разложения при 795 °С [33]. Его получают длительным прокаливанием на воздухе молибдена или сульфида молибдена [50]. Другим исходным веществом для получения триоксида молибдена является очищенный

гептамолибдат аммония [51]. Гептамолибдат аммония прокаливают в фарфоровой чашке или тигле на воздухе при 500 – 600 °C.

$$(\mathrm{NH}_{4})_{6}\mathrm{Mo}_{7}\mathrm{O}_{24} \cdot 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{130^{\circ}\mathrm{C}} (\mathrm{NH}_{4})_{4}\mathrm{Mo}_{5}\mathrm{O}_{17} \xrightarrow{215^{\circ}\mathrm{C}} \\ \xrightarrow{215^{\circ}\mathrm{C}} (\mathrm{NH}_{4})_{2}\mathrm{Mo}_{4}\mathrm{O}_{13} \xrightarrow{360^{\circ}\mathrm{C}} \mathrm{Mo}\mathrm{O}_{3} [52].$$

$$(\mathrm{NH}_{4})_{6}\mathrm{Mo}_{7}\mathrm{O}_{24}\cdot4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{25-180^{\circ}\mathrm{C}} (\mathrm{NH}_{4})_{8}\mathrm{Mo}_{10}\mathrm{O}_{34} \xrightarrow{180-270^{\circ}\mathrm{C}} \frac{180-270^{\circ}\mathrm{C}}{2} (\mathrm{NH}_{4})_{2}\mathrm{Mo}_{4}\mathrm{O}_{13} \xrightarrow{270-350^{\circ}\mathrm{C}} \mathrm{MoO}_{3} [53].$$

Триоксид молибдена, полученный таким образом, часто имеет синеватую, а иногда даже коричневатую окраску в результате восстановления аммиаком, образующимся в ходе термического разложения [51, 54]. Окраска появляется за счет восстановления части атомов молибдена и образования таких оксидов, как Mo₉O₂₆, MoO₂ и др.

Использование полученного таким образом триоксида молибдена для получения стекол негативно скажется на их прозрачности в видимой и ближней ИК областях спектра, так как в этих областях наблюдаются максимумы поглощения атомов молибдена в промежуточных степенях окисления [55].

Для того чтобы избежать восстановления триоксида молибдена, прокаливание гептамолибдата аммония проводят в токе сухого кислорода, или полученный при разложении частично восстановленный триоксид молибдена обрабатывают раствором азотной кислоты и прокаливают при 700 – 750 °C [51].

В литературе сообщается о существовании пяти различных кристаллических форм триоксида молибдена (таблица 2). Триоксид молибдена α -MoO₃ имеет слоистую структуру, отдельные слои в которой построены из октаэдров [MoO₆]. β -MoO₃ получен прокаливанием молибденовой кислоты при 300 °C в атмосфере кислорода. Эта модификация является метастабильной и представляет собой порошок желтого цвета со структурой, аналогичной WO₃ [56].

Структура оксида молибдена, полученного авторами работы [57] удалением дейтерия из $D_{0.99}$ MoO₃, при комнатной температуре изоморфна моноклинной форме WO₃. Однако дифрактограмма полученного соединения заметно отличается от таковой для модификации β -MoO₃. Таким образом, авторы работы [57] сделали вывод о существовании двух различных метастабильных форм MoO₃ с различным искажением структуры ReO₃.

При нагревании α-MoO₃ при 700 °C в условиях высокого давления (60 Кбар) образуется модификация MoO₃-II, имеющая так же слоистую структуру, но относящаяся к моноклинной сингонии [58].

Гексагональную модификацию *h*-MoO₃ получают гидротермальным синтезом из кислых растворов H₂MoO₄·H₂O в виде шестигранных стержней [59].

Таблица 2. Кристаллографические данные кристаллических модификаций триоксида молибдена

Модификация	Сингония	Пространственная группа	Параметры решетки, Å	Источник
α-MoO ₃	Орторомбическая	Pbnm	a = 3.697 b = 13.864 c = 3.963 z = 2	[60], [61]
β-MoO ₃	Моноклинная	$P2_{1}/c$	a = 7.122 b = 5.374 c = 5.565 $\beta = 91.88^{\circ}$	[56]
β'-MoO ₃	Моноклинная	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	a = 7.4245 b = 7.4783 c = 7.6897 $\beta = 90.090^{\circ}$	[57]
MoO3-II	Моноклинная	$P2_{1}/m$	a = 3.954 b = 3.687 c = 7.095 $\beta = 103.75$ z = 2	[58]
<i>h</i> -MoO ₃	Гексагональная	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	-	[62]

Триоксид молибдена обладает преимущественно кислотными свойствами. В воде триоксид молибдена малорастворим (1.5 г/л при 100 °C) [54]. Триоксид молибдена реагирует с концентрированными растворами щелочей и аммиака с образованием молибдатов [33]:

$$MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O,$$

$$7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24}.$$

Триоксид молибдена растворим в концентрированных растворах плавиковой, соляной и серной кислот:

$$\begin{split} MoO_3 + 4HCl &\rightarrow H_2[MoOCl_4] + H_2O, \\ MoO_3 + H_2SO_4 + H_2O &\rightarrow H_4[MoO_4(SO_4)], \\ MoO_3 + 8HF &\rightarrow H_2[MoF_8] + 3H_2O, \\ MoO_3 + 4HF &\rightarrow H_2[MoO_2F_4] + H_2O. \end{split}$$

Одним из важных химических свойств триоксида молибдена является взаимодействие с соединениями фосфора, кремния, теллура в кислой среде с образованием гетерополисоединений [33, 63]:

$$12\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}],$$

$$3\text{MoO}_3 + \text{TeO}_2 + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cs}_2[\text{Mo}_3\text{TeO}_{12}] + \text{CO}_2,$$

$$6\text{MoO}_3 + 2\text{TeO}_2 + 2\text{Rb}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Rb}_4\text{Mo}_6\text{Te}_2\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2.$$

Триоксид молибдена может быть восстановлен при нагревании водородом, аммиаком, метаном до диоксида молибдена или до простого вещества в зависимости от условий проведения реакции.

$$\begin{split} 3\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 &\longrightarrow 3\text{MoO}_2 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}, \\ \text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 &\longrightarrow \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}. \end{split}$$

Оксид лантана

Оксид лантана представляет собой термически устойчивый белый тугоплавкий порошок с температурой плавления 2280 °С [33].

Оксид лантана La₂O₃ получают прокаливанием на воздухе гидроксида, нитрата, карбоната, оксалата лантана, а также из простых веществ [54]:

$$La(OH)_3 \xrightarrow{340^{\circ}C} LaOOH \xrightarrow{500^{\circ}C} La_2O_3 [64],$$

$$La(NO_{3})_{3} \cdot 6H_{2}O \xrightarrow{180-250^{\circ}C} La(NO_{3})_{3} \xrightarrow{350-470^{\circ}C} LaONO_{3} \xrightarrow{470-570^{\circ}C} \frac{470-570^{\circ}C}{2} La_{3}O_{4}NO_{3} \xrightarrow{570-610^{\circ}C} La_{2}O_{3} [65],$$

$$La_{2}(CO_{3})_{3} \cdot 8H_{2}O \xrightarrow{345^{\circ}C} La_{2}(CO_{3})_{3} \xrightarrow{575^{\circ}C} La_{2}O_{2}CO_{3} \xrightarrow{900^{\circ}C} La_{2}O_{3} [67]_{3}$$

Это соединение может существовать в двух кристаллических модификациях. Одна из них относится к гексагональной сингонии и имеет параметры решетки a = 3.936(7) Å, c = 6.132(3) Å (группа симметрии $P\overline{3}m1$) [68], а другая – к кубической системе (пространственная группа *Ia3*) с параметром ячейки 11.327 Å [69]. Оксид лантана с кубической структурой был получен при синтезе ортосиликата лантана в избытке триоксида дилантана при температуре 1600 °C.

Оксид лантана обладает основным характером (подобен по своим химическим свойствам оксидам кальция и магния). Активно поглощает воду и углекислый газ из воздуха, образуя при этом гидроксид, карбонат или основный карбонат. Легко взаимодействует с кислотами, вытесняет аммиак из солей аммония:

$$La_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2La(NO_3)_3 + 3H_2O,$$

$$La_2O_3 + 6NH_4NO_3 \rightarrow 2La(NO_3)_3 + 6NH_3 + 3H_2O.$$

Оксид лантана обладает основными свойствами, а диоксид теллура и триоксид молибдена обладают кислотными свойствами. Это означает, что при их контакте будут протекать химические взаимодействия с образованием теллуритов и молибдатов лантана различного состава.

1.3.2. Взаимодействие в бинарных и тройных системах с участием TeO₂, MoO₃, La₂O₃

Оксиды теллура, молибдена и лантана, как показано выше, способны реагировать друг с другом. В литературе описаны соединения, образующиеся в двойных системах $TeO_2 - MoO_3$, $La_2O_3 - MoO_3$, $TeO_2 - La_2O_3$, $TeO_3 - La_2O_3$ и в тройной системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$. Состав образующихся соединений, их температуру плавления или разложения отображают на фазовых диаграммах, которые приведены в пункте 1.3.2.

Система $TeO_2 - MoO_3$

Бинарная система $TeO_2 - MoO_3$ изучена методами дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. На рисунке 1 изображена фазовая диаграмма данной системы. В системе $TeO_2 - MoO_3$ образуется только одно химическое соединение состава Te_2MoO_7 , которое плавится без разложения при температуре 551 °C. Это соединение получено высушиванием азотнокислых растворов гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ и ортотеллуровой кислоты $H_6 TeO_6$ при 110 °C с последующим прокаливанием смеси при 550 – 600 °C или более низкой температуре на воздухе в течение 8 часов в фарфоровых тиглях и охлаждением в печи до комнатной температуры [70].

Описанное соединение получается также из смеси диоксида теллура (парателлурит) и триоксида молибдена при температуре 450 – 500 °C. При 500 °С из смеси TeO₂ и MoO₃, взятых в молярном отношении 2:1, получена кристаллическая фаза α-Te₂MoO₇ в виде кристаллов лимонно-желтого цвета. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, ЧТО соединение Te₂MoO₇ имеет моноклинную кристаллическую решетку, относящуюся к пространственной группе $P2_1/c$, с параметрами ячейки a = 4.286 Å, b = 8.618(3) Å, c = 15.945(5) Å и числом формульных единиц в ячейке z = 4 [71]. При охлаждении расплава этого соединения образуется темно-5.07 Γ / CM^3 , которое названо желтое стекло плотностью авторами β-модификацией Te₂MoO₇. Образование кристаллического соединения β – Te₂MoO₇ наблюдается при кристаллизации стекол системы TeO₂ – MoO₃. [70, 72].



Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы TeO₂ – MoO₃ [70].

На фазовой диаграмме системы TeO₂ – MoO₃ присутствуют две низкотемпературные эвтектики, содержащие 55.5 и 67.5 мол. % диоксида теллура с температурами плавления 526 и 543 °C, соответственно [73].

Система $La_2O_3 - MoO_3$

Фазовая диаграмма системы $La_2O_3 - MoO_3$ показана на рисунке 2. Система $La_2O_3 - MoO_3$ детально изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии и методом рентгенофазового анализа в области концентраций до 50 мол. % La_2O_3 . На фазовой диаграмме присутствуют две эвтектические точки при температурах 690 и 1000 °C и содержанием 10 и 28 мол. % оксида лантана, соответственно.

В системе $MoO_3 - La_2O_3$ с содержанием оксида лантана до 50 мол. % образуются три инконгруэнтно плавящихся соединения $La_2Mo_4O_{15}$, $La_2Mo_3O_{12}$ и $La_2Mo_2O_9$ и одно соединение La_2MoO_6 , плавящееся конгруэнтно (таблица 3). Эти соединения получают спеканием оксидов лантана и молибдена в молярных соотношениях 1:4, 1:3, 1:2 и 1:1, соответственно, в пересчете на формульные единицы MoO_3 и La_2O_3 .

Соединение La₂Mo₄O₁₅ кристаллизуется в моноклинной системе (пространственная группа $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки a = 9.0357(2) Å, b = 12.7737(2) Å, c = 10.6408(2) Å, $\beta = 90.2491(6)^{\circ}$ [74].

Молибдат лантана La₂Mo₃O₁₂ существует в двух модификациях: $\alpha - La_2(MoO_4)_3$ и $\beta - La_2(MoO_4)_3$. Модификация $\alpha - La_2(MoO_4)_3$ образует кристаллы моноклинной сингонии, относящиеся к пространственной группе *C*2/*c* (параметры элементарной ячейки *a* = 17.006 Å, *b* = 11.952 Å, *c* = 16.093 Å, $\beta = 108.44^{\circ}$). При температуре 848 °C происходит переход $\alpha - La_2(MoO_4)_3$ в $\beta - La_2(MoO_4)_3$. Модификация $\beta - La_2(MoO_4)_3$ относится к структурному типу шеелита и кристаллизуется в тетрагональной системе (пространственная группа *I*4_{*l*}/*a*, *a* = 5.365 Å, *c* = 11.945 Å) [75].



Рис. 2. Диаграмма состояния системы La₂O₃ – MoO₃ [73].

Молибдат $La_2Mo_2O_9$ лантана состава существует В двух модификациях форма $\alpha - La_2Mo_2O_9$ низкотемпературная И высокотемпературная форма β – La₂Mo₂O₉. Обратимый фазовый переход наблюдается при температуре около 580 °С [76]. При комнатной температуре α – La₂Mo₂O₉ образует моноклинные кристаллы (пространственная группа $P2_1$, a = 14.325(3) Å, b = 21.482(4) Å, c = 28.585(6) Å, $\beta = 90.40(3)$ [76]. Высокотемпературная модификация характеризуется кубической элементарной ячейкой (пространственная группа $P2_13$, a = 7.2014(7) Å при 617 °C, *z* = 2) [77].

По данным работы [78] соединение La₂MoO₆ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пространственная группе $I\overline{4}2m$, a = 4.093 Å, c = 28.585(6) Å, z = 2). В работе [79] по результатам нейтронной дифрактографии установлено, что соединение La₂MoO₆, кристаллизующееся в тетрагональной сингонии, соответствует пространственной группе $I4_1/acd$, a = 5.79701(3) Å, c = 32.0353(3) Å, z = 8.

Таблица 3. Температуры плавления соединений, образующихся в системе La₂O₃ – MoO₃.

Соединение	Температура, °С	Процесс
$La_2Mo_4O_{15}$	810	Инконгруэнтное плавление: $La_2Mo_4O_{15} \rightarrow La_2Mo_3O_{12} + MoO_3$
$La_2Mo_3O_{12}$	1010	Инконгруэнтное плавление: $La_2Mo_3O_{12} \rightarrow La_2Mo_2O_9 + MoO_3$
$La_2Mo_2O_9$	1400	Инконгруэнтное плавление: $La_2Mo_2O_9 \rightarrow La_2MoO_6 + MoO_3$
La_2MoO_6	>1550	Плавление
La_4MoO_9	~ 1364	Плавление
La_6MoO_{12}	1340	Плавление

В системе $MoO_3 - La_2O_3$ с содержанием оксида лантана выше 50 мол. % установлено образование двух соединений La_4MoO_9 и La_6MoO_{12} .

Соединение La₄MoO₉ кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки a = 8.20(3) Å, c = 19.01(4) Å.

В литературе встречается информация о двух структурах соединения La_6MoO_{12} . Одна из них – кубическая структура типа флюорита с параметром решетки a = 11.32(2) Å. Другая модификация имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами ячейки a = 10.54(1) Å, c = 9.88(2) Å [80].

Система $TeO_2 - La_2O_3$

В литературе описываются отдельные представители теллуритов лантана, такие как La₂Te₃O₉, La₂Te₄O₁₁, La₂Te₆O₁₅.

Соединение $La_2Te_3O_9$ получают нагреванием смеси измельченных оксидов La_2O_3 и TeO₂ в мольном соотношении 1:3 в запаянной кварцевой ампуле. Синтез проводят при температуре 1173 К в течение трех суток [81].

Соединение $La_2Te_4O_{11}$ получают продолжительным спеканием бинарных оксидов взятых в молярном соотношении 1:4 при 800 °C с добавлением хлорида цезия в качестве флюса. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа C2/c,

параметры элементарной ячейки a = 12.8413(8) Å, b = 5.2831(3) Å, c = 16.4532(9) Å, $\beta = 105.981(7)^\circ$, z = 4) [82].

Соединение $La_2Te_6O_{15}$ получается при длительном нагревании смеси оксидов La_2O_3 и TeO₂ в мольном соотношении 1:6 при 960 °C. Это соединение имеет кубическую структуру (пространственная группа *Fm*3*m* [83] с параметром элементарной ячейки *a* = 5.695 Å (JCPDS 43-0551)).

Система $TeO_3 - La_2O_3$

Теллураты редкоземельных элементов существуют только в форме ортотеллурата с общей формулой Ln₂TeO₆. Авторы работы [84] получили индивидуальное соединение La₂TeO₆ и установили, что кристаллический La₂TeO₆ имеет орторомбическую элементарную ячейку с параметрами a = 5.510(1) Å, b = 9.441(2) Å, c = 10.387(3) Å, z = 4. Ортотеллурат лантана Печини [85]. La_2TeO_6 получают золь-гель методом по Оксид редкоземельного элемента растворяют в азотной кислоте при интенсивном перемешивании, затем доводят рН раствора между 1 и 2. После этого полученный раствор смешивают с этанольным раствором лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента для ионов металлов и стехиометрического количества ортотеллуровой кислоты. Полученные золи полностью высушивают на водяной бане при температуре 374 К, после чего прокаливают при 673 К в печи. После отжига ортотеллурат лантана представляет собой порошок белого цвета.

Система $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$

В тройной системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ установлено существование и описано строение только одного сложного четверного оксида состава $La_2Te_3MoO_{12}$ [86]. Бесцветные кристаллы $La_2Te_3MoO_{12}$ получены по твердофазной реакции между бинарными оксидами La_2O_3 , MoO_3 и TeO_2 . Реакцию проводили в кварцевой вакуумированной ампуле, нагретой до 750 °С, в течение семи суток. Полученное соединение кристаллизуется в ромбической системе (пространственная группа *Pnma* с параметрами элементарной ячейки a = 7.3150(6) Å, b = 11.7110(9) Å, c = 13.602(1) Å) [86]. В структуре La₂Te₃MoO₁₂ представлены катионы La³⁺, анионы MoO₄²⁻ и Te₃O₈⁴⁻. Ион лантана в этом соединении координирует около себя семь атомов кислорода от четырех анионов Te₃O₈⁴⁻ и два кислородных атома от двух анионов MoO₄²⁻.

Между бинарными оксидами ТеО₂, MoO_3 И La_2O_3 могут образовываться соединения различного состава и строения – сложные оксиды. Наличие в литературе информации о кристаллографических данных дает ЭТИХ соединений возможность ИХ надежной идентификации рентгенофазовым методом в шихте при ее термообработке в ходе синтеза стекла. Сложные оксиды могут образовываться в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ при нагревании и к моменту плавления оказаться одним из компонентов шихты.

Сложные оксиды интересны и как исходные соединения для синтеза лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Температуры плавления сложных оксидов оказываются ниже температур плавления бинарных оксидов, что может способствовать снижению температуры гомогенизирующего плавления шихты при синтезе стекла.

1.4. Оптическая прозрачность теллуритно-молибдатных стекол

В интервале длин волн от 400 до 2000 нм в теллуритно-молибдатных стеклах наблюдается заметное снижение оптической прозрачности с увеличением содержания триоксида молибдена. Так для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - P_2O_5$ при увеличении содержания MoO_3 от 0 до 15 % наблюдается рост интенсивности полосы поглощения в интервале длин волн от 600 до 1250 нм (рис. 3) [87]. Для стекол системы

TeO₂ – ZnO – Na₂O – MoO₃ увеличение содержания триоксида молибдена в стекле с 0 до 55 % приводит к смещению коротковолнового края поглощения из видимой области спектра в ближнюю инфракрасную область (рис. 4). Область пропускания теллуритно-молибдатных стекол захватывает только лишь часть видимой области или вовсе ее не включает.



Рис. 3. Спектры поглощения стекол системы $TeO_2 - P_2O_5$ с добавлением триоксида молибдена: (a) $-90TeO_2 - 10P_2O_5$; (б) $-80TeO_2 - 20P_2O_5$ [87].



Возникновение интенсивного поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра авторы работ [28, 87] связывают с присутствием в стекле атомов молибдена в степени окисления +5.

Оптическая прозрачность стекол тройной системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ ранее не исследовалась. Поскольку присутствие в системе триоксида молибдена может снижать прозрачность стекол, то изучение влияния триоксида молибдена на оптические свойства стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ является одной из задач этой работы.

1.5. Цель и задачи научного исследования

Объектом исследования были выбраны стекла системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, поскольку стекла этой системы ранее не изучались и их свойства не исследовались. Стекла этой системы могут стать перспективным материалом для волоконной оптике, поэтому целью работы стали 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.

Исходя из анализа литературных данных, были сформулированы задачи, которые необходимо выполнить для достижения поставленной цели:

 Установить границы области стеклообразования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

2. Исследовать термические характеристики и оптические свойства стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, 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.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ ТеО₂ – MoO₃ – La₂O₃ И ИССЛЕДОВАНИИ ИХ СВОЙСТВ

Эта глава посвящена описанию методик приготовления новых видов шихты и их превращения в лантансодержащие телуритно-молибдатные стекла. Описаны методы исследования химических превращений в шихте и стеклообразующем расплаве, используемые методы исследования оптических и термических свойств стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

2.1. Синтез и характеристика исходных соединений для получения стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

2.1.1. Используемые реактивы

В качестве исходных веществ для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ в работе использовали диоксид теллура TeO_2 («ч» по ТУ 6–09–140–76), триоксид молибдена MoO_3 («ч. д. а.» по ТУ 6–09–01–269–85), оксид лантана La_2O_3 (ЛаО-Д по ТУ 48–4–523–90).

Для перевода соединений теллура, молибдена и лантана в раствор использовали соляную кислоту HCl («х. ч.» по ГОСТ 3118–77), дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72).

Для осаждения из раствора соединений теллура, молибдена и лантана использовали аммиак водный NH₃ («ч. д. а.» по ГОСТ 3760–79).

Для определения содержания атомов теллура в степени окисления +6 в стекле методом йодометрии использовали тиосульфат натрия пятиводный Na₂S₂O₃·5H₂O («ч. д. а.» по ГОСТ 27068–86), йодид калия KI (ГОСТ 4232–74), бихромат калия K₂Cr₂O₇ (ГОСТ 2652–78), кислоту серную H₂SO₄ (ГОСТ 4204–77), крахмал растворимый («ч. д. а.» ГОСТ 10163–76), ацетат натрия трехводный CH₃COONa·3H₂O (ГОСТ 199–78).

2.1.2. Синтез и очистка ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана

Ортотеллуровая кислота, используемая в работе, получена взаимодействием порошкообразного теллура и 30 % водного раствора пероксида водорода («ос. ч.» по ГОСТ 10929–76) в присутствии азотной кислоты («ос. ч.» по ГОСТ 11125–84) по реакции

$$Te + 3H_2O_2 \rightarrow H_6TeO_6.$$

Порошок теллура обрабатывали раствором пероксида водорода, содержащим небольшое количество азотной кислоты, при постоянном помешивании. Для ускорения процесса растворения теллура реакционную смесь подогревали. По окончании растворения теллура образовывался разогретый насыщенный раствор ортотеллуровой кислоты, содержащий остаток азотной кислоты и пероксида водорода. Выделение ортотеллуровой кислоты в кристаллическом виде происходило при охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры. Очистку ортотеллуровой кислоты от растворимых примесей выполняли многократной перекристаллизацией из водного раствора.

Молярную массу полученной ортотеллуровой кислоты подтверждали прокаливанием точной навески образца в муфельной печи до постоянной массы при 700°С. Доля сухого остатка составила 69.2 % от массы взятой навески, что соответствует безводной ортотеллуровой кислоте.

Гексагидрат нитрата лантана, используемый в работе, получен действием избытка азотной кислоты («ос. ч.» по ГОСТ 11125–84) на триоксид дилантана:

$$La_2O_3 + 6HNO_3 + 9H_2O \rightarrow 2La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O.$$

Очистку гексагидрата нитрата лантана от избытка азотной кислоты и растворимых в воде примесей выполняли многократной перекристаллизацией из водного раствора.

Молекулярную формулу кристаллогидрата уточняли гравиметрическим методом. Для этого точную навеску полученного нитрата лантана прокаливали в муфельной печи при 800 °C до постоянной массы. Сухой остаток составил 37.7% от массы взятой навески, что соответствует гексагидрату нитрата лантана.

В работе использовался гептамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O («ч. д. а.» по ГОСТ 3765–78), перекристаллизованный из водного раствора.

Молекулярную формулу полученного кристаллогидрата определяли гравиметрически. Точную навеску полученного перекристаллизованного кристаллогидрата прокаливали в муфельной печи при 500 °C до постоянной массы. Доля сухого остатка после прокаливания составила 81.5% от массы исходной навески, что соответствует тетрагидрату гептамолибдата аммония.

Содержание примесей элементов в ортотеллуровой кислоте, тетрагидрате гептамолибдата аммония и гексагидрате нитрата лантана используемых в работе, определяли методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Результаты определения приведены в таблице 4. Относительная погрешность результатов определения примесей не превышала 0.15. Содержание поглощающих примесей *d*-элементов в исходных соединениях для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ и сложных оксидов находятся на уровне $10^{-3} - 10^{-5}$ мас. %.
Примесь	H ₆ TeO ₆	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Дистилированная вола
Al	3.8	<2	<2	0.0037
Ba	< 0.05	<1	<1	0.0013
Ca	4.0	0.8	90	13
Cd	< 0.5	<1	<1	<0.001
Со	< 0.3	<3	< 0.1	< 0.001
Cr	< 0.3	< 0.1	0.2	< 0.0003
Cu	0.7	<30	<5	0.005
Fe	2.5	1.1	0.67	0.0017
К	0.7	260	<5	0.25
Li	< 0.05	< 0.06	< 0.06	< 0.0001
Mg	1.0	< 0.2	0.1	0.16
Mn	0.04	< 0.3	< 0.1	0.006
Na	10	5	2	0.75
Ni	< 0.3	<1	< 0.1	< 0.001
Pb	<0.6	<50	<10	< 0.003
Si	2.0	<20	5	0.07
V	< 0.3	<3	<3	< 0.002
Zn	1.2.	<2	<1	0.07

Таблица 4. Содержание примесей элементов в исходных соединениях для синтеза стекол и сложных оксидов (ppmwt).

2.1.3. Синтез сложных оксидов теллура, молибдена и лантана

Молибден и лантан образуют несколько сложных оксидов, в том числе La₂Mo₃O₁₂, La₂Mo₂O₉. Выбор именно этих соединений обоснован их относительно низкими температурами плавления (1010 и 1354 °C соответственно) по сравнению с оксидом лантана (2280 °C), и легкостью их синтеза.

Лантан и теллур образуют несколько сложных оксидов. В работе были синтезированы и использованы в качестве исходных веществ для синтеза стекол два из них. Это соединения La_2TeO_6 и $La_2Te_4O_{11}$. Первый из них содержит атомы Te^{+6} , второй – атомы Te^{+4} . Использование этих соединений позволит решить вопрос о том, оказывает ли влияние состояние окисления теллура в исходном сложном оксиде на свойства получаемого стекла.

Синтез сложных оксидов теллура, молибдена и лантана осуществлялся по следующей методике. Для получения сложных оксидов теллура, молибдена и лантана отбирали навески ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония, и гексагидрата нитрата лантана заданных масс (таблица 5). Массы отобранных навесок должны обеспечивать заданное составом целевого сложного оксида молярное отношение атомов теллура, молибдена и лантана.

Далее навески ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. После полного растворения веществ растворы необходимых компонентов смешивали, и к совместному раствору добавляли небольшой избыток аммиака. Полученный осадок помещали в фарфоровый тигель и высушивали при 300 °C. Сухой остаток измельчали в фарфоровой ступке до однородного состояния и прокаливали в муфельной печи при температуре синтеза сложного оксида (таблица 5) в течение 10 – 15 часов для формирования кристаллических фаз. После прокаливания при необходимой температуре в течение заданного времени для подтверждения образования сложного оксида проводили рентгенофазовый анализ полученных сложных оксидов.

Сложный	Macc	Т синтеза,		
оксид	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	H ₆ TeO ₆	° C
$La_2Te_4O_{11}$	-	35.8524	38.0880	700
$La_2Mo_3O_{12}$	13.9735	22.8448	-	700
$La_2Mo_2O_9$	11.5011	28.2035	-	900
La_2TeO_6	-	51.7515	13.7457	900
Te ₂ MoO ₇	38.0512	-	99.1377	500

Таблица 5. Массы исходных соединений для синтеза сложных оксидов теллура, молибдена и лантана.

Порошковые рентгенограммы сложных оксидов записывали на дифрактометре XRD-6000 (излучение CuK_{α}, $\lambda = 1.5406$ Å) со значениями 20 от 10° до 60° с шагом 0.02° (приложение 1, рис. 1). Сравнивали

зарегистрированную рентгенограмму синтезируемого сложного оксида с рентгенограммой сложного оксида, представленной в международной базе данных The International Centre for Diffraction Data. Сложный оксид считали полученным при полном совпадении рентгенограмм (Рис. 5).



Рис. 5. Идентификация сложного оксида $La_2Mo_2O_9$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединения $La_2Mo_2O_9$ (JCPDS 28-0509).

2.2. Определение области стеклования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Определение границ области стеклообразования является важной задачей в технологии получения стекла и первым шагом при исследовании новых стеклообразных материалов. Свойства стекол во многом определяются их составом. Важно знать, в каких пределах можно варьировать состав исследуемых стекол. Чем шире область стеклообразования, тем больше возможности влияния на свойства стекла. Границы области стеклообразования в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ определяли на стекле, получаемом плавлением шихты в тигле. Метод включает плавление значительного количества шихты (от 1 до 10 г [88]), отверждение расплава быстрым охлаждением и рентгенофазовый анализ полученного образца. Метод позволяет, изменяя состав шихты, определить границы области стеклообразования, в пределах которой могут быть получены компактные образцы стекол.

При получении стекол навески оксидов TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3 , соответствующих составу стекла, смешивали и растирали в фарфоровой ступке. Затем полученную шихту переносили в фарфоровый тигель и помещали в муфельную печь, разогретую до температуры 850 - 950 °C. Стеклообразующий расплав выдерживали 10-15 минут при температуре 850 - 950 °C для гомогенизации за счет взаимной диффузии компонентов в нем. Затем полученный расплав выливали в предварительно нагретую до температуры отжига форму из нержавеющей стали. Стекло отжигали при температуре 360 - 460 °C в зависимости от содержания оксида лантана в образце. После отжига образец охлаждали до комнатной температуры, измельчали в фарфоровой ступке, и проводили рентгенофазовый анализ.

Исследуемый образец считали стеклом, если его рентгенограмма имела вид плавной кривой, не имеющей интенсивных пиков, что характерно для аморфных тел (рис. 6). За граничное значение области стеклования принимали состав стекла, в рентгенограмме которого отсутствовали пики, соответствующие кристаллическим включениям. Присутствующие в рентгенограммах стеклообразных образцов пики при 38.4° и 44.8° соответствуют металлическому алюминию, из которого изготовлена кювета рентгеновского дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000.

Стеклообразование в тройной системе исследовано по нескольким лучам составов, на каждом из которых сохраняется одинаковое соотношение количеств вещества оксидов теллура и молибдена.



Рис. 6. Рентгенограммы стеклообразных образцов:

1 - 64TeO ₂ -16MoO ₃ -20LaO _{1.5}	6 - 42TeO ₂ -42MoO ₃ -16LaO _{1.5}	11 - 13.7TeO ₂ -68.3MoO ₃ -18LaO _{1.5}
2 - 72TeO ₂ -18MoO ₃ -10LaO _{1.5}	7 - 25TeO ₂ -50MoO ₃ -25LaO _{1.5}	12 - 36TeO ₂ -36MoO ₃ -28LaO _{1.5}
3 - 50TeO ₂ -25MoO ₃ -25LaO _{1.5}	8 - 29TeO ₂ -58MoO ₃ -13LaO _{1.5}	13 - 7TeO ₂ -78MoO ₃ -15LaO _{1.5}
4 - 58TeO ₂ -29MoO ₃ -13LaO _{1.5}	9 - 23TeO ₂ -69MoO ₃ -8LaO _{1.5}	14 - 46.7TeO ₂ -23.3MoO ₃ -30LaO _{1.5}
5 - 34TeO ₂ -34MoO ₃ -32LaO ₁₅	10 - 20.5TeO ₂ -61.5MoO ₃ -18LaO _{1 5}	

2.3. Методики приготовления шихты для получения стекол системы TeO₂-MoO₃-La₂O₃

2.3.1. Определение условий пропорционального осаждения макрокомпонентов из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана

Одним их способов получения шихты для синтеза лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол является осаждение гидроксидов макрокомпонентов из их солянокислого раствора действием аммиака [4]. Этот метод приготовления шихты пригоден для лантансодержащих теллуритно-молибдатных систем, поскольку ионы лантана способны находиться в кислом растворе и осаждаться при действии на него основаниями [89]. Поскольку гидроксид лантана отличается от гидроксидов теллура и молибдена более основными свойствами, при совместном осаждении должно иметь место перераспределение макрокомпонентов между осадком и раствором. Определяющим фактором, влияющим на перераспределение макрокомпонентов осаждения, является значение pH осаждения. Поэтому для получения шихты таким способом важной задачей являлось установление зависимости состава осадка от pH осаждения и определение условий осаждения, при которых составы осадка приближаются к составу исходного раствора.

Для изучения закономерностей совместного осаждения гидроксидов теллура, молибдена и лантана заданные навески диоксида теллура, тетрагидрата гептомолибдата аммония и триоксида дилантана растворяли в небольшом избытке концентрированной соляной кислоты. К полученному раствору последовательно добавляли дистиллированную воду и раствор аммиака при постоянном помешивании до достижения заданного значения pH. контролируемого рН-метром АНИОН 4100. Выпавший осадок декантировали, промывали дистиллированной водой до начала пептизации, отделяли от раствора фильтрованием и высушивали при комнатной температуре. Содержание теллура, молибдена и лантана в полученном осадке определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Анализируемый образец осадка растворяли в соляной кислоте, этим раствором пропитывали фильтровальную бумагу и высушивали ее на воздухе при комнатной температуре. Образцы сравнения были приготовлены растворением точных навесок диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана в соляной кислоте. Содержание теллура, молибдена и лантана в пробах устанавливали сопоставления относительных интенсивностей ИЗ соответствующих K_{α} – линий в спектрах исследуемых образцов и образцов сравнения на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X с дисперсией по длинам волн. Погрешность определения состава образцов составляла 1 – 4 % [90, 91].

2.3.2. Получение шихты осаждением из солянокислого раствора диоксида теллура, гептамолибдата аммония и оксида лантана

Для получения осадков гидроксидов теллура, молибдена и лантана, качестве используемых В шихты синтеза стекол системы для $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, были приготовлены солянокислые растворы соединений теллура, молибдена и лантана. Для этого точные навески гептамолибдата тетрагидрата аммония, оксида теллура (IV), оксида лантана (III), взвешенные на аналитических весах, растворяли в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой, затем небольшими порциями добавляли pH = 4, регистрируемого достижения значения раствор аммиака ДО иономером АНИОН 4100. Выпавший осадок отделяли от маточного раствора декантацией, промывали дистиллированной водой до начала пептизации и выделяли из раствора центрифугированием. Выделенный из раствора осадок высушивали и прокаливали в токе кислорода при 400 °C с периодическим измельчением. Прокаленный сухой остаток использовали в качестве шихты для синтеза стекол [92, 93].

2.3.3. Получение шихты осаждением из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана

Для получения шихты из водного раствора навески ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана растворяли в дистиллированной воде, смешивали полученные растворы и добавляли в систему небольшой избыток водного раствора аммиака. В результате этого из раствора выпадал осадок, который высушивали без отделения от маточного раствора и прокаливали при 500 °C для удаления из него основной массы летучих продуктов термического

разложения. Прокаленный при 500 °C сухой остаток использовали в качестве шихты для синтеза стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ [94, 95]

2.3.4. Получение шихты из бинарных и сложных оксидов

Методика получения шихты из сложных и из бинарных оксидов отличается простотой и минимальным числом операций. Она заключается в смешивании навесок необходимых бинарных или сложных оксидов таких масс, которые обеспечивают требуемый состав стекла.

Так, например, для получения $12 \ \Gamma$ стекла состава $38 \text{TeO}_2 - 38 \text{MoO}_3 - 24 \text{LaO}_{1.5}$ необходимо взвесить навески бинарных оксидов массами $4.7180 \ \Gamma$ TeO₂, $4.2463 \ \Gamma$ MoO₃ и $3.0357 \ \Gamma$ La₂O₃. Далее для получения шихты навески оксидов растираются в фарфоровой ступке до однородной массы.

Расчет масс сложных оксидов, необходимых для получения стекла заданного состава и определенной массы, осуществляется по уравнению условной химической реакции

$$aLa_2TeO_6 + bLa_2Mo_2O_9 + cTe_2MoO_7 \rightarrow 38TeO_2 - 38MoO_3 - 24LaO_{1.5} + \dots$$

Стехиометрические коэффициенты в нем находятся решением следующей системы уравнений:

$$2a + 2b = 0.24,$$

 $2b + c = 0.38,$
 $a + 2c = 0.38.$

откуда

a = 0.02, b = 0.10, c = 0.18.

Задав массу стекла равной 12 г, рассчитываем массы компонентов

шихты из уравнения химической переменной $\Delta \chi = \frac{m}{\nu \cdot M}$:

$$\Delta \chi = \frac{m \left(La_2 TeO_6\right)}{0.02 \cdot 502} = \frac{m \left(La_2 Mo_2 O_2\right)}{0.10 \cdot 614} = \frac{m \left(Te_2 MoO_7\right)}{0.18 \cdot 464} = \frac{m \left(cme\kappa \pi a\right)}{M \left(cme\kappa \pi a\right)} = \frac{12}{154.64}$$

Из этого выражения массы сложных оксидов равны:

$$m(La_2TeO_6) = 0.7794$$
 г,
 $m(La_2Mo_2O_9) = 4.7647$ г,
 $m(Te_2MoO_7) = 6.4811$ г.

Далее взвешенные на аналитических весах навески сложных оксидов рассчитанных масс смешиваются и растираются до однородной массы в фарфоровой ступке. Полученная смесь является шихтой для получения стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ [96].

2.4. Исследование фазового состава шихты

В процессе нагревания шихты при получении лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол могут протекать термическое разложение и химическое взаимодействие между ее компонентами. Для установления природы и идентификации присутствующих в шихте соединений был использован рентгенофазовый анализ. Для этого шихту заданного состава прокаливали в муфельной печи не менее 5 часов при температурах 200, 300, 400 и 500 °C. Часть шихты после прокаливания при каждой из температур отсыпали, и проводили ее рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы шихты записывали на дифрактометре XRD-6000 (излучение CuK_α, $\lambda = 1.5406$ Å) при комнатной температуре. Идентификацию полученного соединения

проводили путем сравнения зарегистрированной рентгенограммы шихты с рентгенограммами соединений теллура, молибдена, лантана и кислорода, представленными в международной базе данных The International Centre for Diffraction Data. Наличие фазы считали установленным, если наблюдалось совпадение экспериментальной рентгенограммы с рентгенограммой, представленной в базе данных, как минимум по трем наиболее интенсивным пикам [97] (рис. 7). Зарегистрированные рентгенограммы различных типов шихты, выдержанной при температурах 200, 300, 400 и 500 °C, и идентифицированные в них соединения приведены в приложении 2 на рисунках 2 - 20.



Рис. 7. Рентгенограмма шихты состава $72\text{TeO}_2 - 18\text{MoO}_3 - 10\text{LaO}_{1.5}$, полученной осаждением из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана. На рисунках отмечены рефлексы, характерные для соединений Al (JCPDS 85–1327), TeO₂ (JCPDS 42–1365), Te₂MoO₇ (JCPDS 30–1339).

2.5. Получение компактных образцов стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Схема синтеза стекла традиционно состоит из следующих стадий: приготовление шихты, гомогенизирующее плавление, отверждение расплава при достаточно быстром охлаждении для предотвращения кристаллизации, отжиг для снятия механических напряжений.

Шихту для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ измельчали в фарфоровой ступке, помещали в фарфоровый тигель и подвергали гомогенизирующему плавлению в муфельной печи в течение 15 минут. Температура гомогенизирующего плавления варьировалась от 700 до 950 °C в зависимости от состава стекла. Полученный расплав выливали в разборную стальную форму (рис. 8), предварительно разогретую до температуры 320 - 380 °C в зависимости от состава стекла. Далее проводили отжиг стекол, выдерживая форму с образцами при температуре 320 - 380 °C в муфельной печи.

Полученные стекла представляли собой прямоугольные пластины толщиной от 3 до 5 мм с двумя плоскопараллельными гранями.

В работе в качестве шихты для синтеза стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ использованы смеси соединений теллура, молибдена и лантана различной природы, а именно:

- 1) бинарные оксиды TeO₂, MoO₃, La₂O₃;
- 2) сложные оксиды Te_2MoO_7 , $La_2Mo_2O_9$, $La_2Mo_3O_{12}$, La_2TeO_6 , $La_2Te_4O_{11}$;
- прокаленные в атмосфере кислорода осадки, полученные действием аммиака на солянокислые растворы диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и триоксида дилантана;

 прокаленные осадки, полученные действием аммиака на водные растворы ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана.



Рис. 8. Схема устройства для формования стекла (вид сверху):

1 – зажимное устройство;

2 – металлическая вставка, толщиной которой задается толщина образца стекла;

3 – шлифованный брусок из высоколегированной стали;

4 – компактный образец стекла.

2.6. Исследование термических свойств стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Определение температур стеклования и кристаллизации лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол, полученных из шихты различной природы, выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термоаналитические кривые стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ зарегистрированы на дифференциальном сканирующем калориметре

NETZSCH STA 409 PC LUXX в условиях нагревания образцов от 25 до 800 °C со скоростью 10 °C в минуту. Зарегистрированные термограммы стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы, приведены в приложении 3 на рисунках 21 – 25.

Значение температуры стеклования ($T_{\rm g}$) исследуемых стекол определяли по положению скачка на термограмме исследуемого образца, характерного для процесса стеклования. За значение температуры кристаллизации ($T_{\rm c}$) принимали значение температуры, соответствующее минимуму экзотермического пика на термограмме стекла.

2.7. Исследование оптических свойств стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из различных типов шихты

2.7.1. Регистрация спектров пропускания

Оптическую прозрачность стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ методом Для исследовали оптической спектроскопии. измерения пропускания электромагнитного излучения В видимой ближней И инфракрасной областях спектра стеклами исследуемой системы использовали спектрофотометр Shimadzu UV – 3600. Спектры пропускания регистрировали в интервале длин волн 450 – 2500 нм при комнатной температуре с шагом сканирования 2 нм. Для расчета коэффициента поглощения измеряли толщину образцов с помощью штангенциркуля с точностью до 0.01 мм.

Коэффициент поглощения лантансодержащих теллуритномолибдатных стекол рассчитывали по общепринятой методике по уравнению Бугера-Ламберта-Бера:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} \ln \frac{l_0}{l}$$

где $\alpha(v)$ – коэффициент поглощения, d – длина поглощающего слоя (толщина образца, см), I – интенсивность прошедшего через образец излучения, I_0 – интенсивность падающего на образец излучения.

Спектры поглощения исследованных образцов стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы, приведены в приложении 4 на рисунках 26 – 29.

Коротковолновая граница пропускания определялась как длина волны электромагнитного излучения, 10 % которого проходит через образец толщиной 1 см [98].

2.7.2. Определение оптической ширины запрещенной зоны

Условием прохождения электромагнитного излучения через вещество является условие

$$h \cdot c/\lambda < E_g,$$

где, h - постоянная Планка, c - скорость света, λ - длина волны падающего электромагнитного излучения, E_g – ширина запрещенной зоны - энергия, необходимая для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Значение ширины запрещенной зоны можно определить из спектра поглощения стекла. Такая величина обозначается *E*_{opt} и называется оптической шириной запрещенной зоны.

Коэффициент поглощения для аморфных материалов описывается уравнением

$$\alpha(\nu) = \frac{const}{h\nu} \cdot (h\nu - E_{opt})^r [3],$$

где $\alpha(v)$ – коэффициент поглощения, E_{opt} – оптическая ширина запрещенной зоны, hv – энергия падающего фотона, r – константа, которая характеризует вид электронного перехода и может принимать значения 1/2 для прямого разрешенного перехода, 1 для неметаллических материалов, 3/2 для прямого запрещенного перехода, 2 для непрямого разрешенного перехода, 3 для непрямого запрещенного перехода. Для стекол наилучшее соответствие экспериментальных данных по поглощению с уравнением $\alpha(v) = \frac{const}{hv} \cdot (hv - E_{opt})^r$ имеет место при r = 2, что соответствует непрямому разрешенному переходу [99]. Это обстоятельство позволяет получить форму для дальнейших расчетов в виде:

$$\alpha(\nu) = \frac{const}{h\nu} \cdot (h\nu - E_{opt})^2$$

$$\alpha(\nu) \cdot h\nu = const \cdot (h\nu - E_{opt})^2$$

$$(\alpha(\nu) \cdot h\nu)^{1/2} = const' \cdot (h\nu - E_{opt})$$

Значение оптической ширины запрещенной зоны рассчитывают графически по краю собственного поглощения. Для этого строят графики зависимости $(\alpha(v) \cdot hv)^{1/2}$ от hv и экстраполируют линейный участок на графике зависимости $(\alpha(v) \cdot hv)^{1/2}$ от hv к нулевому значению функции $(\alpha(v) \cdot hv)^{1/2}$, поскольку при $(\alpha(v) \cdot hv)^{1/2} = 0$ энергия кванта hv будет равна ширине запрещенной зоны E_{opt} .

Зависимости $(\alpha(v) \cdot hv)^{1/2}$ от энергии фотона *hv* для стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из различных типов шихты, приведены в приложении 5 на рисунках 30 – 33.

2.7.3. Определение энергии Урбаха

Энергия Урбаха ΔE , которая является мерой протяженности хвостовой части полосы поглощения (мерой размытости края поглощения) рассчитывается по уравнению [100]:

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

где $\alpha(v)$ – коэффициент поглощения, *B* – константа, *hv* – энергия падающего фотона.

Энергия Урбаха рассчитывается из зависимости $ln(\alpha(v))$ от hv графическим методом или методом наименьших квадратов.

В указанных координатах график зависимости является линейным:

$$\ln(\alpha(v)) = \ln B + hv/\Delta E.$$

Энергия Урбаха для исследованных образцов оценивается по величине тангенса угла β наклона линейного участка зависимости $ln(\alpha(v))$ от *hv*:

$$tg\beta = 1/\Delta E,$$
$$\Delta E = 1/tg\beta.$$

Графики зависимости $ln(\alpha(v))$ от hv для стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из различных типов шихты, приведены в приложении 6 на рисунках 34 –37.

2.7.4. Измерение показателя преломления

Показатель преломления лантансодержащих теллуритномолибдатных стекол определяли методом эллипсометрии. Измерение значения показателя преломления проводили на спектроскопическом эллипсометре PhE – 102 в интервале длин волн от 500 нм до 2100 нм с шагом сканирования 10 нм.

2.8. Установление состояния окисления атомов матрицы стекла

2.8.1. Определение содержания атомов Мо⁺⁵

В ходе синтеза стекла при температуре гомогенизирующего плавления может происходить процесс внутримолекулярного восстановления атомов молибдена

$$4\mathrm{Mo}^{+6} + 2\mathrm{O}^{2-} \rightarrow 4\mathrm{Mo}^{+5} + \mathrm{O}_2\uparrow.$$

В результате этого процесса в стекле атомы молибдена могут находиться в нескольких степенях окисления.

Для определения состояния окисления атомов молибдена в лантансодержащих теллуритно-молибдатных стеклах использовали метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР образцов, находящихся при комнатной температуре, регистрировались ЭПР-спектрометром EMXplus-10/12 фирмы Bruker с разверткой по полю от 1000 до 4000 Гс, электромагнитным излучением постоянной частоты равной $9 \cdot 10^{12}$ Гц и чувствительностью 1.6×10^9 спин/Гаусс.

Для количественного определения содержания атомов Mo⁺⁵ в исследуемых стеклах использовали эталон Mn²⁺ в MgO. Используемый эталон обладал хорошо изученным и воспроизводимым сигналом ЭПР и

содержал 2.2·10¹³ парамагнитных центров. Спектры ЭПР эталона и исследуемого стекла регистрировали в аналогичных условиях. Зарегистрированные спектры ЭПР исследованных стекол и эталона приведены в приложении 7 на рисунках 38-40.

Число парамагнитных центров в образце рассчитывали по следующей формуле:

$$N_o = \left(\frac{g_{\mathfrak{z}}}{g_o}\right)^2 \cdot \frac{S_{\mathfrak{z}}(S_{\mathfrak{z}}+1) \cdot T_o I_o}{S_o(S_o+1) \cdot T_{\mathfrak{z}} I_{\mathfrak{z}}} \cdot N_{\mathfrak{z}}, \qquad (1) [101]$$

где N_0 и N_3 – число парамагнитных центров в исследуемом образце и в эталоне, соответственно, g_0 и $g_3 = 2.0015$ [102] – g-факторы образца и эталона, $S_0 = 1/2$ и $S_3 = 5/2$ – спиновые квантовые числа исследуемого образца и эталона, T_0 и T_3 – температуры образца и эталона при регистрации спектра, I_0 и I_3 – интегральные интенсивности сигналов образца и эталона в спектре ЭПР.

Интегральные интенсивности сигналов Mo^{+5} в стекле и Mn^{+2} в эталоне находили методом двукратного интегрирования соответствующего сигнала в спектре ЭПР.

Оптимальными концентрациями парамагнитных центров в исследуемых образцах и эталоне для количественного определения методом ЭПР считаются концентрации от 0.001 до 0.1 ат. % [103].

2.8.2. Определение содержания атомов Te⁺⁶

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

$$TeO_3 + 8HCl \rightarrow H_2[TeCl_6] + Cl_2 + 3H_2O_3$$
$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2,$$

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

Газообразный хлор, выделяющийся при действии избытка концентрированной соляной кислоты на точную навеску исследуемого вещества, пропускали через избыток раствора йодида калия. При этом хлор, реагируя с йодидом калия, окисляет йодид-ионы до йода. Избыток йодида калия необходим для снижения потерь йода, связанных с его летучестью, за счет обратимого связывания йода в растворе в форму KI₃. Количество выделившегося в ходе реакции йода определяли методом окислительно – восстановительного титрования. В качестве титранта использовали раствор тиосульфата натрия, индикатором служил раствор крахмала.

Определение содержания атомов теллура в степени окисления +6 выполнялось на установке, изображенной на рисунке 9. В круглодонную колбу 3 помещали точную навеску исследуемого вещества, взвешенную на аналитических весах, в капельную воронку 5 наливали концентрированную соляную кислоту, в коническую колбу 7 наливали 150 мл 0.1 н. раствора KI. Далее приливали концентрированную соляную кислоту из капельной воронки к исследуемой навеске и нагревали круглодонную колбу до полного растворения навески. Для обеспечения полноты переноса хлора в колбу 7 в установку подавали инертный газ (азот). Его поток увлекал вместе с хлором часть хлороводорода, в результате чего реакция среды раствора в колбе 7 становилась кислой. Поскольку йодометрическое титрование проводят в нейтральной или слабокислой среде [104], к раствору в колбе 7 добавляли ацетат натрия, что обеспечило требуемую реакцию среды. Этот раствор оттитровывали 0.1 н. раствором Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала.

Описанная методика была применена для определения содержания атомов Te^{+6} в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы.



Рис. 9. Установка для определения Te⁺⁶: 1 – электрическая плитка, 2 – навеска исследуемого вещества, 3 – круглодонная колба, 4 – насадка с боковым отводом, 5 – капельная воронка с концентрированной соляной кислотой, 6 – каплеуловитель, 7 – коническая колба с раствором йодида калия.

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ПОЛУЧЕНИЮ И ИССЛЕДОВАНИЮ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

3.1. Границы области стеклования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Установленная область стеклообразования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ приведена на рисунке 10.

В области составов, для которых содержание триоксида молибдена превышает содержание диоксида теллура, наблюдается снижение содержания $LaO_{1.5}$ в стекле с ростом мольной доли триоксида молибдена в системе. Максимальное содержание $LaO_{1.5}$ в стекле для этой области равно 25 мол. %. В области составов, в которых в исследуемой системе преобладает диоксид теллура, содержание $LaO_{1.5}$ достигает значения 30 мол. %. При равном соотношении оксидов теллура и молибдена удается получить стекла с содержанием 25% мол. $LaO_{1.5}$.

Таким образом, для системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ показана 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. % [105].



Рис. 10. Границы области стеклообразования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

3.2. Процессы, протекающие при получении шихты и в ходе ее термической обработки

3.2.1. Перераспределение соединений теллура, молибдена и лантана при осаждении из солянокислого раствора

В таблице 6 представлены результаты определения относительного содержания теллура, молибдена и лантана в осадках, полученных действием раствора аммиака на солянокислые растворы гептамолибдата аммония, диоксида теллура и триоксида дилантана заданного состава до достижения заданного значения рН.

Для количественной характеристики явления перераспределения компонентов был рассчитан коэффициент распределения α по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{x}{1-x} : \frac{y}{1-y}$$

где *x* – мольная доля компонента в осадке, *y* – мольная доля того же компонента в исходном растворе.

Таблица 6. Содержание макрокомпонентов в осадках, полученных из исходных растворов заданного состава.

Coc	тав исход	цного	Co	Состав осадка,			Коэффициент		
раст	раствора, мол. доля			мол. доля			распределения		
Te	Мо	La	Te	Мо	La	Te	Мо	La	
				pH = 2					
0.72	0.18	0.10	0.74	0.18	0.08	1.11	1.00	0.78	
0.64	0.16	0.20	0.68	0.17	0.15	1.20	1.08	0.71	
0.58	0.29	0.13	0.60	0.29	0.11	1.09	1.00	0.83	
0.50	0.25	0.25	0.53	0.24	0.23	1.13	0.95	0.90	
0.42	0.42	0.16	0.45	0.38	0.17	1.13	0.85	1.08	
0.34	0.34	0.32	0.39	0.33	0.29	1.24	0.96	0.87	
0.29	0.58	0.13	0.30	0.57	0.13	1.05	0.96	1.00	
0.25	0.50	0.25	0.28	0.56	0.16	1.17	1.27	0.57	
				pH = 3					
0.72	0.18	0.10	0.76	0.19	0.05	1.23	1.07	0.48	
0.64	0.16	0.20	0.69	0.18	0.13	1.25	1.15	0.60	
0.58	0.29	0.13	0.62	0.30	0.08	1.18	1.05	0.58	
0.50	0.25	0.25	0.52	0.26	0.22	1.08	1.05	0.85	
0.42	0.42	0.16	0.43	0.42	0.15	1.04	1.00	0.93	
0.34	0.34	0.32	0.33	0.29	0.38	0.96	0.80	1.30	
0.28	0.59	0.13	0.28	0.54	0.18	1.00	0.82	1.47	
0.25	0.50	0.25	0.25	0.50	0.25	1.00	1.00	1.00	
				pH = 4					
0.72	0.18	0.10	0.71	0.17	0.12	0.95	0.93	1.23	
0.64	0.16	0.20	0.64	0.15	0.21	1.00	0.93	1.06	
0.58	0.29	0.13	0.57	0.26	0.17	0.96	0.86	1.37	
0.50	0.25	0.25	0.55	0.25	0.20	1.22	1.00	0.75	
0.42	0.42	0.16	0.44	0.34	0.22	1.08	0.71	1.48	
0.34	0.34	0.32	0.40	0.29	0.31	1.29	0.79	0.95	
0.29	0.58	0.13	0.32	0.48	0.20	1.15	0.67	1.67	
0.25	0.50	0.25	0.26	0.44	0.30	1.05	0.79	1.29	
				pH = 5					
0.72	0.18	0.10	0.71	0.16	0.13	0.95	0.87	1.34	
0.64	0.16	0.20	0.56	0.13	0.30	0.72	0.78	1.71	
0.58	0.29	0.13	0.56	0.23	0.21	0.92	0.73	1.78	

0.50	0.25	0.25	0.43	0.17	0.40	0.75	0.61	2.00
0.42	0.42	0.16	0.42	0.29	0.19	1.00	0.56	1.23
0.34	0.34	0.32	0.31	0.25	0.44	0.87	0.65	1.67
0.28	0.59	0.13	0.31	0.46	0.23	1.15	0.59	2.00
0.25	0.50	0.25	0.25	0.34	0.41	1.00	0.51	2.09
				pH = 6				
0.72	0.18	0.10	0.73	0.12	0.15	1.05	0.62	1.59
0.64	0.16	0.20	0.65	0.11	0.24	1.04	0.65	1.26
0.58	0.29	0.13	0.64	0.20	0.16	1.29	0.61	1.27
0.50	0.25	0.25	0.51	0.18	0.31	1.04	0.66	1.35
0.42	0.42	0.16	0.49	0.28	0.23	1.33	0.54	1.57
0.34	0.34	0.32	0.35	0.29	0.36	1.04	0.79	1.20
0.28	0.59	0.13	0.35	0.46	0.19	1.38	0.59	1.57
0.25	0.50	0.25	0.33	0.31	0.36	1.48	0.45	1.69

Пропорциональное осаждение всех трех макрокомпонентов, при котором состав осадка в пределах погрешности анализа соответствует составу исходного раствора, наблюдается при pH = 2 и pH = 4, причем область пропорционального осаждения ограничена относительным содержанием лантана 25 мол. % и молибдена 30 мол. %. При нарушении хотя бы одного из этих трех условий приводит к тому, что состав шихты не соответствует составу исходного раствора. Это требует проведения отдельной операции по определению состава полученного осадка [91].



Рис. 11. Зависимость состава осадка от состава исходного раствора и условий осаждения. Стрелка начинается в точке, соответствующей составу раствора, и оканчивается в точке, отражающей состав осадка, полученного из этого раствора.

3.2.2. Фазовый состав шихты различной природы

3.2.2.1. Формирование кристаллических фаз в осадках, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и триоксида дилантана

В рентгенограммах осадков, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония, оксида лантана и выдержанных при 300 °C, отсутствуют отчетливые пики, характерные для кристаллических образцов, что свидетельствует об аморфности образцов. При нагревании осадков выше 300 °C в системе происходит формирование кристаллических фаз, природа которых определяется соотношением макрокомпонентов в осадке.

В осадках с низким содержанием $LaO_{1.5}$ (до 10 мол. %) при длительном выдерживании при 400 °С формируются фазы TeO_2 и Te_2MoO_7 . В рентгенограммах таких осадков отсутствуют дифракционные пики, соответствующие соединениям лантана (приложение 2, рис. 2, 3). Так, в осадке состава 75TeO₂-19MoO₃-6LaO_{1.5} сначала образуется кристаллическая фаза парателлурита TeO₂, который при дальнейшей выдержке реагирует с аморфным триоксидом молибдена по уравнению

$$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Te}_2\text{MoO}_7$$

Осадок состава 62TeO_2 -29MoO₃-9LaO_{1.5} отличается низкой кристалличностью (приложение 2, рис. 3). В этом осадке соотношение Te/Mo близко к таковому в соединении Te₂MoO₇, поэтому данное соединение является основной кристаллической фазой, которая формируется в системе при нагревании. Так как диоксид теллура присутствует в системе в небольшом избытке, то кроме Te₂MoO₇ в системе кристаллизуется небольшое количество парателлурита.

При содержании LaO_{1.5} в осадке от 12 % и выше в системе формируется четверной сложный оксид La₂Te₆MoO₁₈.

В осадке состава 71 TeO_2 -17 MoO_3 -12 $LaO_{1.5}$ (приложение 2, рис. 4) после выдерживания при 400 °C формируются две кристаллические фазы $La_2Te_6MoO_{18}$ и TeO₂. При повышении температуры до 500 °C дифракционные пики соединений $La_2Te_6MoO_{18}$ и TeO₂ становятся более ярко выраженными и интенсивными.

Для осадка состава 61TeO_2 -22MoO₃-17LaO_{1.5} (приложение 2, рис. 5) соединение La₂Te₆MoO₁₈ является единственной кристаллической фазой, образующейся при длительном выдерживании при 400 °C.

В изначально аморфных осадках состава 64TeO_2 - 16MoO_3 - $20\text{LaO}_{1.5}$ и 62TeO_2 - 15MoO_3 - $23\text{LaO}_{1.5}$ при нагревании до 400 °C образуется единственное кристаллическое соединение $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ (приложение 2, рис. 6, 7) При повышении температуры до 500 °C наблюдается образование $\text{La}_2\text{Te}_6\text{MoO}_{18}$ по реакции

$$La_2Te_6O_{15} + MoO_3 \rightarrow La_2Te_6MoO_{18}.$$

В осадках, выдержанных при 500 °С, кроме La₂Te₆MoO₁₈ присутствует небольшое количество кристаллического парателлурита.

Таким образом, к моменту плавления шихта исследованных составов, полученная из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония, оксида лантана, состоит в основном из сложных оксидов Te_2MoO_7 , $La_2Te_6MoO_{18}$ и небольшого количества диоксида теллура (таблица 7). Таблица 7. Фазовый состав шихты, выделенной из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и триоксида дилантана, после термической обработки.

	Температура прокаливания, °С			
Состав шихты	400	500		
75TeO ₂ -19MoO ₃ -6LaO _{1.5}	TeO_2 , Te_2MoO_7	-		
62TeO ₂ -29MoO ₃ -9LaO _{1.5}	TeO_2 , Te_2MoO_7	-		
71TeO ₂ -17MoO ₃ -12LaO _{1.5}	TeO_2 , $La_2Te_6MoO_{18}$	TeO_2 , $La_2Te_6MoO_{18}$		
61TeO ₂ -22MoO ₃ -17LaO _{1.5}	$La_2Te_6MoO_{18}$	-		
64TeO ₂ -16MoO ₃ -20LaO _{1.5}	$La_2Te_6O_{15}$	TeO_2 , $La_2Te_6MoO_{18}$		
62TeO ₂ -15MoO ₃ -23LaO _{1.5}	$La_2Te_6O_{15}$	TeO_2 , $La_2Te_6MoO_{18}$		

3.2.2.2. Формирование кристаллических фаз в ходе нагревания шихты, осажденной из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана

Осадки, полученные из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана, независимо от их состава являются аморфными. При нагревании осадков, в составе которых преобладает оксид молибдена, аморфность сохраняется до температуры 300 °C. Осадки, в составе которых преобладает диоксид теллура, остаются аморфными при нагревании до 400 °C. Присутствующие в рентгенограммах аморфной шихты два пика при 38.4° и 44.8°, соответствуют металлическому алюминию – материалу кюветы дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000.

При нагревании осадков выше указанных температур в системе формируются кристаллические соединения, природа которых зависит от соотношения макрокомпонентов в осадке.

Осадок состава 29TeO₂-58MoO₃-13LaO_{1.5} отличается низкой кристалличностью (приложение 2, рис. 8). В составе этого осадка преобладает триоксид молибдена, поэтому данное соединение является основной кристаллической фазой, которая формируется в системе при нагревании. Выше 500 °C начинается плавление осадка.

Осадок состава 25TeO₂-50MoO₃-25LaO_{1.5} при нагревании до 500 °C обладает низкой кристалличностью (приложение 2, рис. 9). При температуре выше 500 °C в системе сосуществуют кристаллические фазы сложных оксидов молибдена Te₂MoO₇, La₂Mo₄O₁₅.

В осадке состава 72TeO₂-18MoO₃-10LaO_{1.5} при нагревании до 500 °C происходит формирование фазы Te₂MoO₇. Так как в составе осадка диоксид теллура находится в избытке по отношению к Te₂MoO₇, то второй кристаллической фазой, образующейся в системе, является TeO₂. При нагревании этого осадка при 600 °C наблюдается его плавление.

В рентгенограмме осадка отсутствуют пики, соответствующие соединениям лантана, если содержание LaO_{1.5} не превышает 10 %.

В осадках, в составе которых мольное соотношение диоксида теллура и триоксида молибдена равно 2:1, при нагревании до 500 °С формируется единственное кристаллическое соединение $La_2Te_6MoO_{18}$. В рентгенограмме осадка состава 50TeO₂-25MoO₃-25LaO_{1.5} кроме дифракционных пиков $La_2Te_6MoO_{18}$ присутствуют пики, характерные для соединения $La_2Te_6O_{15}$ (приложение 2, рис. 12)

Образование соединения $La_2Te_6MoO_{18}$ происходит и в осадке состава 64TeO₂-16MoO₃-20LaO_{1.5} при 500 °C. Второй кристаллической фазой в этой системе является диоксид теллура. При нагревании осадка состава 64TeO₂-16MoO₃-20LaO_{1.5} до 600 °C повышается его кристалличность, но природа фаз при этом сохраняется.

Таким образом, перед плавлением шихта исследованных составов, полученная осаждением из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана, 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 (таблица 8).

Таблица 8. Фазовый состав шихты, осажденной из водного раствора ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана после термической обработки.

	Температура прокаливания, °С				
Состав шихты	400	500	600		
29TeO ₂ -58MoO ₃ -13LaO _{1.5}	MoO ₃	MoO ₃	-		
25T20 50M20 25L20			Te_2MoO_7 ,		
25160_2 - 30100_3 - $25La0_{1.5}$	-	-	$La_2Mo_4O_{15}$		
72TeO ₂ -18MoO ₃ -10LaO _{1.5}	-	Te_2MoO_7 , TeO_2	-		
58TeO ₂ -29MoO ₃ -13LaO _{1.5}	-	$La_2Te_6MoO_{18}$	-		
50TaO 25MaO 25LaO			$La_2Te_6MoO_{18}$,		
301eO ₂ -23M0O ₃ -23LaO _{1.5}	-	$La_2 Ie_6 NIOO_{18}$	$La_2Te_6O_{15}$		
64TaO, 16MaO, 20LaO		$La_2Te_6MoO_{18}$,	$La_2Te_6MoO_{18}$,		
041602-1010003-20LaO _{1.5}	-	TeO_2	TeO_2		

3.2.2.3. Формирование кристаллических фаз в смесях диоксида теллура, триоксида молибдена и триоксида дилантана

Фазовый состав шихты, полученной из смеси бинарных оксидов, приведен в таблице 9.

В рентгенограммах смесей бинарных оксидов исследуемых составов при температурах 200 и 300 °С присутствуют рефлексы, относящиеся к бинарным оксидам и гидроксиду лантана. Таким образом, при температурах до 300 °С химическое взаимодействие между компонентами смеси не происходит. Присутствие в смеси гидроксида лантана можно объяснить взаимодействием оксида лантана с парами воды из воздуха.

При более высоких температурах в системе образуются сложные оксиды, природа которых зависит от соотношения макрокомпонентов в исходной смеси.

Таблица 9. Фазовый состав шихты, полученной из смеси бинарных оксидов, после термической обработки.

Castan	Температура, °С					
Состав	200	300	400	500		
	TeO ₂ ,					
$75T_{2}O = 10M_{2}O = 6L_{2}O$	MoO ₃ ,	TeO ₂ ,	TeO ₂ ,	TeO ₂ , MoO ₃ ,		
$/51eO_2 - 19MoO_3 - 6LaO_{1.5}$	La_2O_3 ,	MoO ₃	MoO ₃	Te_2MoO_7		
	La(OH) ₃					
	TeO ₂ ,	TeOa	TeO ₂ ,			
$62T_{P}O_{2} - 31M_{P}O_{2} - 7L_{P}O_{2}$	MoO ₃ ,	M_0O_2	MoO ₃ ,	_		
021002 5111003 712001.5	La_2O_3 ,	I I I I I I I I I I	La_2O_3 ,	-		
	$La(OH)_3$		Te_2MoO_7			
	TeO ₂ ,	TeO ₂ ,	TeO ₂ ,			
$50 \text{TeO}_2 = 25 \text{MoO}_2 = 25 \text{L}_2 \text{O}_1 =$	MoO ₃ ,	MoO ₃ ,	MoO ₃ ,	_		
	La_2O_3 ,	La_2O_3 ,	La_2O_3 ,			
	$La(OH)_3$	$La(OH)_3$	Te_2MoO_7			
	TeO ₂ ,	TeO ₂ ,	TeO2			
$29 \text{TeO}_2 - 58 \text{MoO}_2 - 13 \text{LaO}_{15}$	MoO_3 ,	MoO_3 ,	MoO ₂ ,	-		
	La_2O_3 ,	La_2O_3 ,	Te ₂ MoO ₇			
	$La(OH)_3$	$La(OH)_3$	10211007			
	TeO_2 ,	TeO_2 ,	TeO ₂ .			
$25 \text{TeO}_{2} - 50 \text{MoO}_{3} - 25 \text{LaO}_{15}$	MoO_3 ,	MoO_3 ,	MoO ₃ .	-		
	La_2O_3 ,	La_2O_3 ,	Te ₂ MoO ₇			
	$La(OH)_3$,	$La(OH)_3$				
	TeO_2 ,	TeO_2 ,	— 0			
	MoO_3 ,	MoO_3 ,	TeO_2 ,	TeO ₂ , MoO ₃ ,		
$34 \text{TeO}_2 - 34 \text{MoO}_3 - 32 \text{LaO}_{1.5}$	La_2O_3 ,	La_2O_3 ,	MoO_3 ,	Te ₂ MoO ₇		
	$La(OH)_{3}$	$La(OH)_{3,}$	Te_2MoO_7	-2 /		
	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$				
		TeO_2 ,				
		MoO_3 ,	TeO ₂ ,	TeO_2 , MoO_3 ,		
$641eO_2 - 16MoO_3 - 20LaO_{1.5}$	-	La_2O_3 ,	La_2O_3	$La_2O_{3,}$		
		$La(OH)_{3}$	2 3	$La_2 Te_6 MoO_{18}$		
		$La_2Mo_2O_9$				

Независимо от исходного состава смеси при 400 °С и выше в системе в небольших количествах формируется сложный оксид Te₂MoO₇ по уравнению

$$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Te}_2\text{MoO}_7.$$

Наряду с кристаллической фазой Te₂MoO₇ в смесях находятся непрореагировавшие между собой исходные бинарные оксиды.

Образование в смеси других сложных оксидов наблюдается только в смесях с содержанием от 20 мол. % LaO_{1.5.}

В смеси состава 34TeO_2 - 34MoO_3 - $32\text{LaO}_{1.5}$ при нагревании в интервале температур от 200 до 400 °C, кроме бинарных оксидов, гидроксида лантана и Te_2MoO_7 , присутствует сложный оксид $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Оксиды лантана и молибдена уже при 200 °C реагируют с образованием $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ по реакции

$$La_2O_3 + MoO_3 \rightarrow La_2Mo_2O_9.$$

Образование этого соединения в системе объясняется тем, что в смеси состава 34TeO_2 - 34MoO_3 - $32\text{LaO}_{1.5}$ соотношение атомов молибдена и лантана в смеси близко к таковому в сложном оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

В смеси бинарных оксидов состава 64TeO₂-16MoO₃-20LaO_{1.5} после прокаливания при 500°С часть исходных оксидов реагирует между собой с образованием небольшого количества соединения La₂Te₆MoO₁₈ [105].

3.4. Термические характеристики стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различных типов

Значения температур стеклования и температур кристаллизации для исследуемых стекол, найденные из зарегистрированных термограмм, приведены в таблицах 10, 11. Для сравнения кристаллизационной устойчивости стекол рассчитали разность $\Delta T = T_c - T_g$.

Значения температур стеклования исследованных образцов лежат в интервале от 340 до 434 °C в зависимости от состава стекла. Стекло состава 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5} устойчиво к кристаллизации независимо от типа шихты, использованной для его получения.

Tat	5лица 10.	Температуры	стеклования	И	кристаллизации	стекла
состава 58	$3 \text{TeO}_2 - 29 \text{I}$	$MoO_3 - 13LaO_1$.5, полученног	0 И	в сложных оксидо	B.

Исходные сложные оксиды	$T_{\rm g}, ^{\circ}{ m C}$	$T_{\rm c}$, °C	<i>⊿T</i> , °C
La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 , $La_2Mo_3O_{12}$	373	569	196
La ₂ TeO ₆ , Te ₂ MoO ₇ , La ₂ Mo ₂ O ₉	373	579	206
$La_2Te_4O_{11}, Te_2MoO_7, La_2Mo_3O_{12}$	372	569	197
$La_2Te_4O_{11}$, Te_2MoO_7 , $La_2Mo_2O_9$	372	574	202

Таблица 11. Температуры стеклования и кристаллизации стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы.

Состав стекла	T _g , °C	T _c , °C	ΔT, °C				
Стекла из La ₂ TeO ₆ , Te ₂ M	Стекла из La ₂ TeO ₆ , Te ₂ MoO ₇ , La ₂ Mo ₃ O ₁₂						
$62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	346	-	-				
$58 \text{TeO}_2 - 29 \text{MoO}_3 - 13 \text{LaO}_{1.5}$	373	569	196				
$54 \text{TeO}_2 - 27 \text{MoO}_3 - 19 \text{LaO}_{1.5}$	401	574	173				
$50 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 25 \text{LaO}_{1.5}$	434	567	133				
Стекла из H ₆ TeO ₆ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂	4·4H ₂ O, La	(NO ₃) ₃ ·6H ₂ ()				
$76 TeO_2 - 19 MoO_3 - 5 LaO_{1.5}$	345	500	155				
$72 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 10 \text{LaO}_{1.5}$	365	545	180				
$68 \text{TeO}_2 - 17 \text{MoO}_3 - 15 \text{LaO}_{1.5}$	387	574	190				
$31 \text{TeO}_2 - 62 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	334	423	89				
$29 \text{TeO}_2 - 58 \text{MoO}_3 - 13 \text{LaO}_{1.5}$	360	534	174				
$27 \text{TeO}_2 - 54 \text{MoO}_3 - 19 \text{LaO}_{1.5}$	387	526	139				
$62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	350	-	-				
$58 \text{TeO}_2 - 29 \text{MoO}_3 - 13 \text{LaO}_{1.5}$	377	569	192				
Стекла из осажденн	юй шихты						
$60 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 9 \text{LaO}_{1.5}$	340	-	-				
$56 \text{TeO}_2 - 33 \text{MoO}_3 - 11 \text{LaO}_{1.5}$	345	490	105				
$53 \text{TeO}_2 - 27 \text{MoO}_3 - 20 \text{LaO}_{1.5}$	363	577	137				
$48 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 27 \text{LaO}_{1.5}$	379	562	141				

3.5. Оптические свойства стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы

3.5.1. Поглощение электромагнитного излучения

Полученные стекла обладали окраской от оранжевой до темно-синей. Окраска становилась более темной с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле. Изменение окраски свидетельствует о том, что в стекле появляется красящая примесь, и ее концентрация увеличивается с ростом содержания оксида молибдена. Такой примесью могут быть атомы молибдена в промежуточной степени окисления, поскольку они обладают интенсивными полосами поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [55].

Характерный вид спектров поглощения исследованных стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы, приведен на рисунке 12.

Из спектров поглощения стекол определены положения коротковолновой границы пропускания, которые представлены в таблице 12.

Значения длин волн, соответствующие коротковолновым границам пропускания исследованных стекол, находятся в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Наименьшие значения они принимают для стекол, полученных из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана. Коротковолновые границы пропускания таких стекол для исследованных составов лежат в видимой области в интервале от 519 до 564 нм.

Положение коротковолновой границы пропускания стекол зависит от состава стекла. Наблюдается тенденция смещения коротковолновой границы пропускания в сторону больших длин волн с увеличением содержания

триоксида молибдена в стекле независимо от природы использованной шихты (рис. 13) [106-108].

	Таблица 1	2. Коротко	эволновые	границы	пропускания	стекол	системы
$TeO_2 -$	$MoO_3 - L$	а ₂ О ₃ , получ	енных из	шихты ра	зличной приро	оды.	

Состав стекла	Коротковолновая граница пропускания, нм
Стекла из TeO ₂ , MoO ₃ , La ₂ O ₃	
$62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	1130
$58 \text{TeO}_2 - 29 \text{MoO}_3 - 13 \text{LaO}_{1.5}$	772
$54 \text{TeO}_2 - 27 \text{MoO}_3 - 19 \text{LaO}_{1.5}$	774
$50 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 25 \text{LaO}_{1.5}$	544
$76 \text{TeO}_2 - 19 \text{MoO}_3 - 5 \text{LaO}_{1.5}$	536
$72 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 10 \text{LaO}_{1.5}$	572
$68 \text{TeO}_2 - 17 \text{MoO}_3 - 15 \text{LaO}_{1.5}$	536
Стекла из La ₂ TeO ₆ , Te ₂ MoO ₇ , La ₂ Mo ₃ O ₁₂	
$62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	710
$58 \text{TeO}_2 - 29 \text{MoO}_3 - 13 \text{LaO}_{1.5}$	547
$54 \text{TeO}_2 - 27 \text{MoO}_3 - 19 \text{LaO}_{1.5}$	518
$50 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 25 \text{LaO}_{1.5}$	506
$42 \text{TeO}_2 - 42 \text{MoO}_3 - 16 \text{LaO}_{1.5}$	770
Стекла из H ₆ TeO ₆ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	
$76 \text{TeO}_2 - 19 \text{MoO}_3 - 5 \text{LaO}_{1.5}$	548
$72 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 10 \text{LaO}_{1.5}$	541
$68 \text{TeO}_2 - 17 \text{MoO}_3 - 15 \text{LaO}_{1.5}$	523
$62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	564
$54 \text{TeO}_2 - 27 \text{MoO}_3 - 19 \text{LaO}_{1.5}$	519
$42 \text{TeO}_2 - 42 \text{MoO}_3 - 16 \text{LaO}_{1.5}$	537
Стекла из осажденной шихты	
$63 \text{TeO}_2 - 30 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	1236
$60 \text{TeO}_2 - 28 \text{MoO}_3 - 12 \text{LaO}_{1.5}$	1006
$77 \text{TeO}_2 - 20 \text{MoO}_3 - 3 \text{LaO}_{1.5}$	820
$77 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 5 \text{LaO}_{1.5}$	556
$74 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 8 \text{LaO}_{1.5}$	518
$73 \text{TeO}_2 - 17 \text{MoO}_3 - 10 \text{LaO}_{1.5}$	528



Рис. 12. Спектры поглощения стекол состава 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5}, полученных из различных типов шихты.

При содержании триоксида молибдена в стекле до 20 мол. % значение длины волны, соответствующее коротковолновой границе пропускания, мало отличается от такового для стекол равного состава, но полученных из шихты различной природы. При содержании триоксида молибдена в стекле выше 20 мол. % наблюдается значительное смещение положения коротковолновой границы пропускания для стекол, полученных из бинарных оксидов и из шихты, осажденной из солянокислого раствора (рис. 13). Наименьшей зависимостью положения коротковолновой границы пропускания от состава обладают стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана.


Рис. 13. Коротковолновая граница пропускания стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы.

3.5.2. Значения оптической ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха

Рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны, определенной по краю собственного поглощения, для исследованных стекол $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ представлены В таблице 13. системы Значения оптической ширины запрещенной зоны находятся в интервале от 1.41 до 2.42 эВ. 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, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида лантана. Наибольшее значение ширины запрещенной зоны имеют стекла, полученные ИЗ ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония И гексагидрата нитрата лантана.

Таблица 13. Значения ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы.

	Ширина	Энергия			
Состав стекла	запрещенной	Урбаха,			
	зоны, <i>E_{opt}</i> , эВ	ΔE , эВ			
Стекла из ТеО2, М	Стекла из TeO ₂ , MoO ₃ , La ₂ O ₃				
$62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$	1.41	0.764			
$58 \text{TeO}_2 - 29 \text{MoO}_3 - 13 \text{LaO}_{1.5}$	2.11	0.244			
$54 TeO_2 - 27 MoO_3 - 19 LaO_{1.5}$	2.11	0.212			
$50 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 25 \text{LaO}_{1.5}$	2.32	0.129			
$76 \text{TeO}_2 - 19 \text{MoO}_3 - 5 \text{LaO}_{1.5}$	2.28	0.105			
$72 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 10 \text{LaO}_{1.5}$	2.26	0.129			
$68 \text{TeO}_2 - 17 \text{MoO}_3 - 15 \text{LaO}_{1.5}$	2.28	0.112			
Стекла из La ₂ TeO ₆ , Te ₂ MoO ₇ , La ₂ Mo ₃ O ₁₂					
$62 TeO_2 - 31 MoO_3 - 7 LaO_{1.5}$	2.08	0.192			
$58 TeO_2 - 29 MoO_3 - 13 LaO_{1.5}$	2.23	0.119			
$54 \text{TeO}_2 - 27 \text{MoO}_3 - 19 \text{LaO}_{1.5}$	2.38	0.095			
$50 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 25 \text{LaO}_{1.5}$	2.42	0.109			
$42 TeO_2 - 42 MoO_3 - 16 LaO_{1.5}$	1.93	0.366			
Стекла из H ₆ TeO ₆ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ C	0 ₂₄ ·4H ₂ O, La(NO ₃) ₃ ·6H	I ₂ O			
$76 TeO_2 - 19 MoO_3 - 5 LaO_{1.5}$	2.29	0.107			
$72 TeO_2 - 18 MoO_3 - 10 LaO_{1.5}$	2.34	0.106			
$68 TeO_2 - 17 MoO_3 - 15 LaO_{1.5}$	2.39	0.099			
$62 TeO_2 - 31 MoO_3 - 7 LaO_{1.5}$	2.27	0.115			
$54 TeO_2 - 27 MoO_3 - 19 LaO_{1.5}$	2.40	0.090			
$42 TeO_2 - 42 MoO_3 - 16 LaO_{1.5}$	2.32	0.068			
Стекла из осажденной шихты					
$63 TeO_2 - 30 MoO_3 - 7 LaO_{1.5}$	1.75	0.872			
$60 TeO_2 - 28 MoO_3 - 12 LaO_{1.5}$	1.91	0.620			
$77 \text{TeO}_2 - 20 \text{MoO}_3 - 3 \text{LaO}_{1.5}$	2.03	0.215			
$77 \text{TeO}_2 - 18 \text{MoO}_3 - 5 \text{LaO}_{1.5}$	2.23	0.116			
$74 TeO_2 - 18 MoO_3 - 8 LaO_{1.5}$	2.34	0.108			
$73 \text{TeO}_2 - 17 \text{MoO}_3 - 10 \text{LaO}_{1.5}$	2.35	0.100			

Значения энергии Урбаха, определенные для исследованных стекол, приведены в таблице 13. 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, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида лантана.

3.5.3. Показатель преломления

Показатель преломления является важной оптической характеристикой материала и в первую очередь зависит от природы материала и длины волны падающего излучения.

Ha рисунке 14 показана характерная зависимость показателя преломления стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из сложных оксидов, от длины падающего электромагнитного излучения. Значение показателя преломления исследованных лантансодержащих теллуритномолибдатных уменьшается стекол при увеличении длины волны электромагнитного излучения. Для всех исследованных составов в интервале длин волн от 380 до 2100 нм показатель преломления имеет значение более двух.

Для стекол одного состава, но полученных из различного набора сложных оксидов, значения показателя преломления практически совпадают (таблица 14). Введение в стекло оксида лантана приводит к снижению показателя преломления (рис. 15).

Таблица 14. Значения показателя преломления стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из сложных оксидов.

	Исходные	Состав стекла		Показатель преломления			
N⁰	сложные	TaO	MaO	L	на дл	ине волни	ы, HM
	оксиды	1602	10003	$LaO_{1.5}$	633	969	1539
1	$La_2Te_4O_{11}$	0.62	0.31	0.07	2.1438	2.0973	2.0751
2	Te_2MoO_7	0.58	0.29	0.13	2.1268	2.0821	2.0619
3	$La_2Mo_3O_{12}$	0.54	0.27	0.19	2.1003	2.0599	2.0405
4		0.62	0.31	0.07	2.1445	2.0978	2.0754
5	$La_2 IeO_6$	0.58	0.29	0.13	2.1267	2.0831	2.0616
6	Ie_2MOO_7	0.54	0.27	0.19	2.0998	2.0602	2.0405
7		0.50	0.25	0.25	2.0710	2.0332	2.0159



Рис. 14. Зависимость показателя преломления стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из сложных оксидов Te₂MoO₇, La₂Te₄O₁₁, La₂Mo₃O₁₂, от длины волны падающего излучения.



Рис. 15. Зависимость показателя преломления стекол от содержания LaO₁₅ в них. Стекла получены из Te₂MoO₇, La₂TeO₆, La₂Mo₃O₁₂:

 $\begin{array}{ll} 4-62 TeO_2-31 MoO_3-7 LaO_{1.5} & 6-54 TeO_2-27 MoO_3-19 LaO_{1.5} \\ 5-58 TeO_2-29 MoO_3-13 LaO_{1.5} & 7-50 TeO_2-25 MoO_3-25 LaO_{1.5} \end{array}$

3.6. Состояние окисления атомов матрицы стекла

В системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ могут иметь место окислительновосстановительные переходы в ходе синтеза стекла. При использовании соединений Mo^{+6} в составе исходной шихты часть этих атомов может восстанавливаться до состояния окисления +3, +4, +5 в ходе синтеза стекла. Такие атомы молибдена являются красящими примесями. Присутствие этих атомов в стекле вызывает избыточное поглощение в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [55].

Степень окисления атомов теллура в матрице теллуритного стекла равна +4, что отражается формулой TeO₂ при обозначении системы и словом «теллуритное» в названии стекла. Химические превращения в ходе синтеза стекла позволяют допускать присутствие теллура в другом состоянии окисления, таком как +6. При синтезе стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ из H₆TeO₆, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O и из сложных оксидов La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 , $La_2Mo_3O_{12}$ в шихте присутствуют соединения теллура в степени окисления +6. При получении шихты осаждением из солянокислого раствора TeO₂, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ·4H₂O, La₂O₃ проводится ее выдерживание в атмосфере кислорода при 400 °С для перевода атомов молибдена в высшее состояние окисления. При этом атомы теллура тоже могут окисляться до высшей степени окисления +6. Восстановление Te⁺⁶ до Te⁺⁴ в ходе гомогенизирующего плавления может быть неполным. Атомы теллура в степени окисления +6 не имеют полос поглощения в видимой области спектра и напрямую не влияют на прозрачность стекла. Однако присутствие в стеклообразующем расплаве атомов теллура в степени окисления +6, обладающих окислительными свойствами, может препятствовать восстановлению атомов молибдена и появлению избыточного поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра.

Для атомов лантана окислительно-восстановительные переходы не характерны, его традиционная степень окисления +3 проявляется во всех исходных соединениях и продуктах их разложения. Поэтому примесями в стеклах системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ могут быть атомы теллура в степени окисления +6 и атомы молибдена в низших степенях окисления.

3.6.1. Содержание атомов Мо⁺⁵

В ходе синтеза стекла в стеклообразующем расплаве может происходить процесс внутримолекулярного восстановления атомов молибдена

$$4\mathrm{Mo}^{+6} + 2\mathrm{O}^{2-} \rightarrow 4\mathrm{Mo}^{+5} + \mathrm{O}_2\uparrow.$$

В результате этого процесса в стекле появляются атомы молибдена в степени окисления +5. Атомы Мо⁺⁵ содержат один неспаренный электрон

 $(4d^1)$, что создает возможность получения информации об их содержании методом электронного парамагнитного резонанса.

На рисунке 16 представлен характерный вид спектра ЭПР стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃.

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 Мо⁺⁵. На это указывает форма сигнала ЭПР и его положение (магнитная индукция или *g*-фактор) [109, 110].



Рис. 16. Спектр ЭПР стекла состава $58\text{TeO}_2 - 29\text{MoO}_3 - 13\text{LaO}_{1.5}$, полученного из бинарных оксидов.

Независимо от матрицы стекла, сигнал ЭПР атомов Mo⁺⁵ состоит из нескольких линий: одной центральной интенсивной линии в области 3600 Гс (g~1.92), и нескольких менее интенсивных линий [111].

Появление нескольких линий в сигнале объясняется явлением сверхтонкого расщепления. Химический элемент молибден образован несколькими изотопами, два из которых обладают магнитным моментом ядра. Это ⁹⁵Mo (15.6 %, I = 5/2) и ⁹⁷Mo (9.4 %, I = 5/2). Сверхтонкая структура в спектре ЭПР возникает при взаимодействии неспаренного электрона с магнитным полем ядер молибдена, обладающих I = 5/2 [102].

Метод электронного парамагнитного резонанса позволяет зарегистрировать атомы молибдена, находящиеся в степени окисления +3. Сигнал ЭПР атомов Mo^{+3} характеризуется *g*-фактором ~ 5.2 [112, 113] и не перекрывается с сигналом атомов Mo^{+5} , что позволяет однозначно их идентифицировать в исследуемых образцах.

В спектрах ЭПР исследуемых стекол сигнал при g ~ 5.2 (1350 Гс) отсутствовал. Это означает, что атомы молибдена в степени окисления +3 могут находиться в стекле на уровне ниже предела обнаружения метода ЭПР. Следовательно, заметного восстановления атомов молибдена до состояния окисления +3 в ходе синтеза стекла не происходит.

Атомы молибдена в степени окисления +6 и +4 не дают сигнала в спектре ЭПР.

Для количественного определения содержания Мо⁺⁵ в исследуемых Мп²⁺ в эталон MgO. использовали Ядро стеклах атома марганца характеризуется спиновым квантовым числом I = 5/2, поэтому число линий сверхтонкой структуры равно 2I+1 = 6. Вследствие этого сигнал Mn^{2+} в ЭПР спектре представляет собой шесть линии равной интенсивности (приложение 7, рис. 40).

Для количественного определения содержания Mo^{+5} в исследуемых стеклах определяли площади под кривыми сигналов Mo^{+5} и Mn^{2+} в спектрах ЭПР исследуемого стекла и эталона методом двойного интегрирования. Из значения найденных площадей рассчитывали число парамагнитных центров по формуле (1), приведенной в разделе 2.8.1 (таблица 15). Поскольку каждый

атом молибдена в степени окисления +5 содержит только один неспаренный электрон, то число парамагнитных центров будет равно числу атомов Mo⁺⁵.

Концентрацию Мо⁺⁵ в исследуемых стеклах системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ рассчитывали по следующей формуле:

$$x(Mo^{+5}) = \frac{n(Mo^{+5})}{n_{\text{стекла}}} = \frac{M_{\text{стекла}} \cdot N_0}{m_{\text{стекла}} \cdot N_A}, \quad (2)$$

где $x(Mo^{+5})$ – мольная доля Mo^{+5} в исследуемых стеклах; N_0 – число парамагнитных центров в исследуемом образце, $M_{\text{стекла}} = 155.52$ г/моль – молярная масса стекла состава $58\text{TeO}_2 - 29\text{MoO}_3 - 13\text{LaO}_{1.5}$, $m_{\text{стекла}}$ – масса стекла, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро.

Значения мольной доли атомов Мо⁺⁵ в исследуемых стеклах (от общего числа атомов теллура, молибдена и лантана) приведены в таблице 15.

Таблица 15. Содержание Мо⁺⁵ в образцах стекла состава 58TeO₂ – 29MoO₃ – 13LaO_{1.5}, полученного из шихты различной природы.

Исходные	Число	Macca	$r(Mo^{+5})$	Коротковолновая
соединения для	парамагнитных	стекла,	$\lambda(10)$,	граница
синтеза стекла	центров	Г	ppm	пропускания, нм
TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3 ;	$3.2 \cdot 10^{15}$	0.0734	11	772
La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 ,	$2.5.10^{14}$	0.0918	0.7	567
$La_2Mo_2O_9;$	2.3.10		0.7	302
H_6TeO_6 ,				
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$,	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0472	0.8	564
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O;$				
Осадки,				
выделенные из				
солянокислого	$1.5 \cdot 10^{15}$	0.0184	22	1006
раствора ТеО ₂ ,	1.510	0.0104		1000
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$,				
La_2O_3 .				

Содержание Mo^{+5} в стекле состава $58TeO_2 - 29MoO_3 - 13LaO_{1.5}$ заметно отличается от такового для стекол из 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 [114].

Для стекол, характеризующихся примерно равным содержанием Mo^{+5} , границы пропускания близки. При высоком содержании Mo^{+5} коротковолновые границы пропускания стекол $58TeO_2 - 29MoO_3 - 13LaO_{1.5}$ заметно смещаются в длинноволновую область, выходя даже за пределы видимого диапазона (таблица 15). Таким образом, Mo^{+5} является сильно поглощающей примесью и требует контроля содержания в стеклах оптического качества.

3.6.2. Содержание атомов Те⁺⁶

Методика определения содержания атомов, изложенная в пункте 2.8.2., была применена для определения содержания атомов Te^{+6} в стеклах системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы. Результаты определения приведены в таблице 16.

Обработка результатов эксперимента иллюстрируется следующим примером. В результате неполного термического разложения ортотеллуровой кислоты или теллурата лантана триоксид теллура будет являться макрокомпонентом стекла. Тогда состав стекла можно отразить следующим образом:

(0.76 - x)TeO₂ - 0.19MoO₃ - 0.05LaO_{1.5} - xTeO₃.

Молярную массу стекла можно выразить через мольные доли входящих в него бинарных оксидов:

$$M_{cr.} = 159.6 \cdot (0.76 - x) + 144 \cdot 0.19 + 163 \cdot 0.05 + 175.6 \cdot x = 16 \cdot x + 156.8.$$

Тогда количество вещества стекла, использованного в эксперименте, будет равно отношению массы анализируемой навески, к молярной массе стекла:

$$n_{ct.} = \frac{m_{ct.}}{M_{ct.}} = \frac{1.5592}{16 \cdot x + 156.8}$$

Мольная доля триоксида теллура в стекле равна отношению количества вещества триоксида теллура к количеству вещества анализируемой пробы стекла:

$$\mathbf{x}(\text{TeO}_3) = \frac{\mathbf{n}(\text{TeO}_3)}{\mathbf{n}_{\text{ct.}}}$$

Количество вещества оксида теллура (VI) рассчитано из результатов титрования по уравнению:

n(TeO₃) =
$$\frac{C_{\pi}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{z} = \frac{0.1 \cdot 0.2 \cdot 10^{-3}}{2} = 1 \cdot 10^{-5}$$
 моль,

где *C_н* – нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия, *V* – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, *z* – эквивалентный множитель триоксида теллура.

Для мольной доли триоксида теллура получается следующее выражение:

$$x(\text{TeO}_3) = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot (16 \cdot x + 156.8)}{1.5592}$$

откуда, *x*(TeO₃) = 0.001, или 0.1 %.

Аналогичным образом рассчитывали содержание триоксида теллура в остальных исследованных стеклах. Результаты расчета приведены в таблице 16.

Таблица 16. Результаты определения содержания атомов Te⁺⁶ в стеклах, полученных из шихты различной природы.

Исходные соединения	Состав стекла	т т	V(Na ₂ S ₂ O ₃), мл	<i>x</i> (TeO ₃), %
$\begin{array}{c} H_{6}TeO_{6} \\ (NH_{4})_{6}Mo_{7}O_{24}\cdot 4H_{2}O \\ La(NO_{3})_{3}\cdot 6H_{2}O \end{array}$	76TeO ₂ – 19MoO ₃ – 5LaO _{1.5}	2.3618	0.4	0.13
$\begin{array}{c} La_2 TeO_6,\\ Te_2 MoO_7,\\ La_2 Mo_3 O_{12} \end{array}$	$50 \text{TeO}_2 - 25 \text{MoO}_3 - 25 \text{LaO}_{1.5}$	2.6269	0.3	0.09
Осадки, выделенные из солянокислого раствора TeO ₂ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O, La ₂ O ₃	76TeO ₂ – 19MoO ₃ – 5LaO _{1.5}	1.5592	0.2	0.10
$ TeO_2 MoO_3 La_2O_3 $	$76 \text{TeO}_2 - 19 \text{MoO}_3 - 5 \text{LaO}_{1.5}$	3.5642	0.2	0.04

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} сказывается в условиях кратковременного гомогенизирующего плавления.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Область стеклования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Область стеклообразования зависит от условий получения стекла. Увеличение скорости охлаждения расплава, температуры расплава и времени гомогенизирующего плавления приводит к росту стеклообразующей Стекла $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ синтезировали способности. системы В тиглях, фарфоровых гомогенизирующее глазурованных плавление проводили при температурах 850 – 950 °C в течение 15 минут с последующим выливанием расплава в предварительно нагретую до 360 – 460 °C стальную форму. Определенная таким образом в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ область стеклования близка к таковой для тройной системы $TeO_2 - MoO_3 - CeO_2$ [11], определенной при скорости охлаждения 1000 °С/мин (рис. 17). Максимальное количество LaO_{1.5}, которое удается ввести в теллуритно-молибдатное стекло, как и в случае с CeO₂, составляет 25 – 30 мол. %.



Рис. 17. Область стеклования в системе TeO₂ – MoO₃ – CeO₂ [11].

Область составов, образующих устойчивые лантансодержащие теллуритно-молибдатные стекла, находится в центральной части области стеклования и примыкает к области стеклования в двойной системе $TeO_2 - MoO_3 (12.5 - 58.5 \text{ мол. } \% [1])$. Область стеклования в теллуритно-молибдатных системах с такими модифицирующими оксидами, как V_2O_5 , Ag_2O , Bi_2O_3 , значительно шире по сравнению с оксидами редкоземельных элементов.

4.2. Закономерности совместного осаждения соединений теллура (IV), молибдена (VI) и лантана (III) из солянокислых растворов

Поскольку гидроксид лантана отличается от гидроксидов теллура и молибдена более основными свойствами, при совместном осаждении из солянокислого раствора имеет место перераспределение макрокомпонентов между осадком и раствором. Основными факторами, влияющим на перераспределение макрокомпонентов при осаждении, является pH раствора и состав раствора.

По достижении pH 2 или 3 наблюдается уменьшение относительного содержания лантана в осадке по отношению к его содержанию в исходном растворе. Чем больше содержание лантана в исходном растворе, тем значительнее отличаются составы осадка и раствора (таблица 7). Это объясняется основным характером гидроксида лантана. В отсутствие соединений теллура и молибдена в системе ионы лантана остаются в растворе. Появление соединений лантана в осадке связано с химическим взаимодействием с теллуристой и молибденовой кислотами.

В интервале pH от 2 до 4 относительное содержание соединений теллура и молибдена в осадке совпадает с таковым в исходном растворе. Это согласуется с поведением этих элементов при совместном осаждении гидроксидов теллура и молибдена [115]. Присутствие в системе соединений лантана не нарушает этой закономерности.

В слабокислой среде (pH от 4 до 6) наблюдается обогащение осадка соединениями лантана. В этих условиях переход лантана в осадок происходит в результате его взаимодействия с ранее осажденными кислотными гидроксидами теллура и молибдена.

При pH > 4наблюдается значительное снижение содержания соединений молибдена в осадке по сравнению с его содержанием в исходном растворе. Это связано с возможностью перехода атомов молибдена (VI) в виде изополимолибдат-ионов [116]. Частичное извлечение раствор в молибдена объясняет соединений в раствор обогащение осадка соединениями теллура.

При pH = 4 наблюдается пропорциональное осаждение макрокомпонентов, при котором состав осадка (в пределах погрешности анализа) соответствует составу исходного раствора. Область пропорционального осаждения ограничена относительным содержанием лантана 25 мол. % и молибдена 30 мол.% [91].

4.3. Химические основы методов получения шихты для синтеза стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

Методика получения шихты действием аммиака на солянокислые растворы макрокомпонентов стекла основана на способности соединений теллура(IV), молибдена(VI), лантана(III) переходить в раствор при действии соляной кислоты. Превращения диоксида теллура, гептамолибдата аммония и триоксида дилантана в ходе растворения можно представить уравнениями [33, 49]:

$$TeO_2 + 4HCl \rightarrow H_2[TeOCl_4] + H_2O,$$

$$TeO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[TeCl_6] + 2H_2O,$$

$$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] + 20HCl \rightarrow 6NH_4Cl + 7H_2[MoO_3Cl_2] + 3H_2O,$$

$$La_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2LaCl_3 + 3H_2O.$$

Полученные хлоридные и оксохлоридные комплексы теллура(IV) и молибдена(VI) переводятся в практически нерастворимые гидроксиды (теллуристую и молибденовую кислоты) при связывании избытка соляной кислоты, например, действием аммиака:

$$\begin{aligned} H_2[MoO_3Cl_2] + 2H_2O + 2NH_3 \rightarrow H_2MoO_4 \cdot H_2O + 2NH_4Cl, \\ H_2[TeCl_6] + 3H_2O + 6NH_3 \rightarrow 6NH_4Cl + H_2TeO_3. \end{aligned}$$

Теллуристая и молибденовая кислоты обладают малой растворимостью слабокислой среде. Согласно [117], теллуристая кислота начинает В осаждаться из кислых растров при pH ~ 0.7 и растворяется при pH ~ 8. Минимальная растворимость теллуристой кислоты в воде наблюдается при pH = 4 - 5. Молибденовая кислота (один из гидратов триоксида молибдена) является характерной нерастворимой формой молибдена (VI) при pH ~ 0.9 [118]. Избыток аммиака приводит к растворению первоначально образующегося осадка с образованием аммонийных солей теллуристой и молибденовой кислот.

$$H_2TeO_3 + 2NH_3 \rightarrow TeO_3^{2-} + 2NH_4^+.$$

 $H_2MoO_4 + 2NH_3 \rightarrow MoO_4^{2-} + 2NH_4^+$

Действие раствора аммиака на хлорид лантана приводит к образованию гидроксида [33, 49]:

$$LaCl_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow La(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Выбор аммиака в качестве осадителя обусловлен тем, что он полностью удаляется из получаемого осадка при прокаливании в муфельной печи перед плавлением:

$$\mathrm{NH}_4\mathrm{Cl} \rightarrow \mathrm{NH}_3 \uparrow + \mathrm{HCl}\uparrow.$$

Если в качестве осадителя использовать щелочь, например, гидроксид натрия, то в процессе прокаливания натрий не удалится из шихты и будет входить в состав стекла.

Описанная методика получения шихты осаждением из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и триоксида дилантана позволяет получать аморфную мелкодисперсную шихту, обладающую более низкой температурой плавления по сравнению с шихтой из бинарных оксидов.

Однако существенным недостатком этой методики является наличие в шихте примесей ионов аммония и хлорид-ионов, обладающих восстановительными свойствами. Эти примеси способны в процессе получения стеклообразующего расплава переводить часть атомов молибдена в низшее состояние окисления. По этой причине одной из стадий получения шихты является длительное выдерживание шихты перед плавлением в окислительной атмосфере.

Другой недостаток такого способа получения шихты для синтеза теллуритно-молибдатных лантансодержащих стекол отличие относительного содержания макрокомпонентов в исходном растворе от такового в полученном осадке. Изменение состава происходит за счет различия в интервалах рН осаждения компонентов осадка. Чем большее число компонентов требуется ввести в стекло, тем труднее подобрать условия их совместного пропорционального осаждения. Для исследуемой область пропорционального ограничивается системы осаждения относительным содержанием лантана 25 мол. % и молибдена 30 мол.% при значении рН осаждения равном 2 или 4.

Этих недостатков можно избежать за счет использования в качестве исходных соединений веществ, способных растворяться в воде без дополнительных реагентов и способных при нагревании разлагаться на оксид, входящий в состав стекла, и газообразные продукты распада. Такими исходными соединениями для получения лантансодержащих теллуритномолибдатных ортотеллуровая стекол являются кислота, тетрагидрат гептамолибдата аммония и гексагидрат нитрата лантана. Далее к смеси растворов этих веществ добавляют избыток аммиака для получения мелкодисперсного осадка, который высушивают, не отделяя от маточного раствора. Полученный твердый остаток нагревают и плавят при 700 – 800 °C. Использование перечисленных соединений в качестве исходных веществ для получения высокочистых теллуритных стекол исключает необходимость выдерживания осадка в окислительной атмосфере, так как шихта уже содержит достаточное количество окислителей, способных предотвратить восстановление атомов молибдена (VI) в ходе синтеза стекла. Поэтому данный тип шихты является предпочтительным при получении прозрачных в видимой и ближней инфракрасной областях спектра лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол.

Методики получения шихты из сложных оксидов и из бинарных оксидов отличаются простотой и минимальным числом операций. Они заключаются в смешивании навесок необходимых оксидов таких масс, которые обеспечивают требуемый состав стекла.

Отличительной чертой методики получения шихты из сложных оксидов является ограниченность составов, которые могут быть достигнуты смешиванием определенного набора сложных оксидов.

На рисунке 18 малые треугольники ограничивают область достижимых составов системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ из набора сложных оксидов, находящихся в их вершинах. Расширения области достижимых составов стекол можно добиться за счет выбора сложного оксида другого состава или увеличения числа используемых сложных оксидов. Также

использование бинарных оксидов теллура, молибдена и лантана наряду со сложными оксидами позволяет получить стекло требуемого состава.



Рис. 18. Области составов системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, достижимых из заданных сложных оксидов.

4.4. Фазовые превращения в шихте различной природы в ходе нагревания

При исследовании фазовых превращений в шихте при расшифровке рентгенограмм некоторые пики не удалось отнести к известным соединениям теллура, молибдена и лантана, представленным в базе данных ICDD. Также было замечено, что эти пики воспроизводятся в рентгенограммах шихты различного состава. Поэтому было предположено, что в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ образуется новое химическое соединение теллура, молибдена и лантана. Для идентификации нового образующегося соединения были проведены эксперименты по синтезу соединений с различным соотношением атомов лантана, молибдена, теллура и кислорода. За

структурные аналоги были приняты описанные в литературе соединения редкоземельных элементов, висмута, теллура, вольфрама и кислорода. Проведены эксперименты по синтезу соединений следующих составов: $La_2Te_6MoO_{18}$ (аналог $La_2Te_6WO_{18}$ [119]), $La_2Te_5MoO_{16}$ (аналог $Bi_2Te_5WO_{16}$ [120]), $La_2Te_4MoO_{14}$ (аналог $Nd_2Te_4MoO_{14}$ [119]), $La_2Te_2MoO_{10}$ (аналог $Bi_2Te_2WO_{10}$ [121]), $La_2Te_2Mo_2O_{13}$ (аналог $Nd_2Te_2W_2O_{13}$ [119]).

Идентификацию соединения в исследуемой смеси проводили путем сравнения рентгенограммы синтезируемого соединения с рентгенограммой соединения, выбранного в качестве аналога.

Совпадение рентгенограммы, зарегистрированной для синтезированного соединения $La_2Te_6MoO_{18}$, с рентгенограммой $La_2Te_6WO_{18}$, построенной по литературным данным, позволяет сделать вывод о том, что в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ образуется соединение, изоструктурное $La_2Te_6WO_{18}$ (рис. 19).

Соединение La₂Te₆WO₁₈, кристаллизуется в гексагональной системе, $P\overline{\mathbf{3}}c\mathbf{1},$ группа параметры пространственная элементарной ячейки a = 6.8415(4) Å, *c* = 19.958(2) Å [119]. Порошковая рентгенограмма полученного соединения La₂Te₆MoO₁₈ была проиндицирована в той же пространственной группе. С учетом найденных индексов параметры *a* = 6.836 Å и элементарной ячейки La₂Te₆MoO₁₈ найдены равными c = 19.973 Å (приложение 8).

Рентгенограмма синтезированного соединения была использована при расшифровке рентгенограмм шихты различной природы и идентификации кристаллических фаз, присутствующих в шихте.



Рис. 19. Рентгенограммы La₂Te₆MoO₁₈.и La₂Te₆WO₁₈: а – экспериментально зарегистрированная рентгенограмма La₂Te₆MoO₁₈, б – экспериментально зарегистрированная рентгенограмма La₂Te₆WO₁₈, в – рентгенограмма, построенная по литературным данным для La₂Te₆WO₁₈.

Соединение $La_2Te_6MoO_{18}$ присутствовало в прокаленной при 500 °C шихте состава $64TeO_2 - 16MoO_3 - 20LaO_{1.5}$ независимо от способа ее получения.

Компоненты шихты для синтеза стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ реагируют друг с другом с образованием различных химических соединений.

Наиболее легко образующейся фазой является соединение Te₂MoO₇, которое присутствует во всех типах шихты после термической обработки.

Основное количество компонентов шихты, представляющей собой смесь бинарных оксидов, при нагревании не взаимодействует друг с другом и сохраняется в шихте в виде индивидуальных соединений.

Осаждение из растворов позволяет получить рентгеноаморфную шихту, которая является более реакционно-способной. Фазовый состав такой шихты после термической обработки представлен в основном сложными оксидами – продуктами взаимодействия компонентов шихты.

Таким образом, фазовый состав шихты равного макросостава, формирующийся к моменту ее плавления, существенно зависит от способа получения шихты. Смеси, осажденные из растворов соединений теллура, молибдена и лантана, более реакционно-способны, чем смеси бинарных оксидов. Использование новых типов шихты позволяет снизить температуру гомогенизирующего плавления за счет того, что плавлению подвергаются более легкоплавкие по сравнению с бинарными оксидами соединения, образовавшиеся в шихте в ходе нагревания.

4.5. Зависимость температур стеклования и кристаллизации от состава стекла и типа используемой шихты

Температура стеклования исследуемых стекол зависит от их состава. Температура стеклования для стекол двойной системы $TeO_2 - MoO_3$ слабо зависит от состава и составляет в среднем 315 °C [122], поэтому на температуру стеклования в тройной системе определяюще влияет содержание триоксида дилантана. Зависимости температуры стеклования стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты различной природы, от содержания $LaO_{1.5}$ в стекле приведены в приложении 9 на рисунках 42 – 44. Эта зависимость имеет линейный характер и для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ с мольном соотношением TeO_2 : MoO_3 , равным

2:1, полученных из сложных оксидов La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 , $La_2Mo_3O_{12}$. Температура стеклования увеличивается в среднем на 5 °C при увеличении содержания $LaO_{1.5}$ в стекле на 1 мол. %.

На термограмме стекла состава $62\text{TeO}_2 - 31\text{MoO}_3 - 7\text{LaO}_{1.5}$ отсутствуют пики кристаллизации, что свидетельствует об образовании устойчивого стекла. Для стекол остальных составов, полученных из сложных оксидов La₂TeO₆, Te₂MoO₇, La₂Mo₃O₁₂, с увеличением содержания LaO_{1.5} наблюдается уменьшение значения разности температур кристаллизации и стеклования (таблица 11), что свидетельствует о снижении устойчивости стекла к кристаллизации.

Стекла состава $58\text{TeO}_2 - 29\text{MoO}_3 - 13\text{LaO}_{1.5}$, полученные из различных исходных сложных оксидов, имеют одинаковую в пределах погрешности эксперимента температуру стеклования, равную 373 °C (таблица 10). Пик кристаллизации для этих стекол наблюдается в интервале температур 500 - 675 °C. Таким образом, природа сложных оксидов, выбранных для синтеза стекла, слабо влияет на термические характеристики, которые в первую очередь определяются составом стекла.

Для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, синтезированных из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, температура стеклования лежит в интервале от 330 до 400 °C. Стекла, в составе которых преобладает триоксид молибдена, имеют значение температуры стеклования ниже, чем стекла с равным содержанием $LaO_{1.5}$, в составе которых преобладает диоксид теллура.

Для стекла состава $62\text{TeO}_2 - 31\text{MoO}_3 - 7\text{LaO}_{1.5}$, полученного из $H_6\text{TeO}_6$, $(NH_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4H_2\text{O}$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2\text{O}$, процесс кристаллизации не характерен. Для остальных исследуемых составов в интервале температур 400 - 600 °C на термограммах наблюдается пик кристаллизации (таблица 11). Стекла с равной концентрацией LaO_{1.5}, содержащие значительное количество триоксида молибдена, менее устойчивы к кристаллизации по сравнению со стеклами, в составе которых преобладает диоксид теллура.

Для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, температура стеклования увеличивается в среднем на 4.3 °C при увеличении содержания $LaO_{1.5}$ в стекле на 1 мол. % [123].

Температуры стеклования образцов системы TeO₂ - MoO₃ - La₂O₃ составов, полученных исследованных ИЗ шихты, осажденной ИЗ солянокислого раствора TeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, La₂O₃, лежат в интервале 330 400 °C. Термограмма температур ОТ ДО стекла состава 60TeO₂ - 32MoO₃ - 9LaO_{1.5} отличается тем, что в ней отсутствуют пики, характерные для процесса кристаллизации. Это говорит о высокой устойчивости стеклообразного состояния для образца указанного состава. Для остальных исследованных образцов наблюдается пик кристаллизации в интервале температур 450 – 600 °С (таблица 11).

Для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты, осажденной из солянокислого раствора TeO_2 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, La_2O_3 , при увеличении содержания $LaO_{1.5}$ с 11 до 28 % наблюдается возрастание устойчивости стекла к кристаллизации, так как увеличивается значение разности между температурами кристаллизации и стеклования (таблица 11). При увеличении содержания $LaO_{1.5}$ на 1 мол. % температура стеклования увеличивается в среднем на 2 °C.

Результаты исследования термических свойств лантансодержащих теллуритно-молибдатных показали, что независимо от природы исходных компонентов шихты увеличение содержания оксида лантана в стекле увеличению температуры стеклования. Стекла состава приводит к 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5} или близкого к таковому более устойчивы к кристаллизации при термическом воздействии. Величина $T_c - T_g$, являющаяся первичным критерием устойчивости стекла к кристаллизации, ДЛЯ большинства полученных стекол превышает значение 120 °C. Это значение рассматривается как пороговое, свидетельствующее о возможности

изготовления волоконных световодов из стекла вытяжкой из расплава методом двойного тигля.

4.6. Зависимость оптических свойств системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ от состава и типа используемой шихты

4.6.1. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха от состава стекла и типа шихты

Рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха зависят от состава стекла и типа используемой шихты.

Меньшими значениями оптической ширины запрещенной зоны среди стекол равного макросостава обладают стекла, полученные из бинарных оксидов и из осадков, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида лантана. Наибольшее значение ширины запрещенной зоны имеют стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана. Стекла, полученные из данного типа шихты, обладают высокой оптической прозрачностью. Для таких стекол энергия Урбаха принимает наименьшее значение.

С увеличением содержания триоксида молибдена в стекле наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны независимо от типа шихты. Для большинства исследуемых образцов энергия Урбаха растет с увеличением содержания МоО₃ в стекле (таблица 13).

Аналогичная зависимость оптической ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха от содержания триоксида молибдена в стекле наблюдается для двойной системы $TeO_2 - MoO_3$ и многокомпонентной системы $TeO_2 - MoO_3 - ZrO_2 - PbCl_2$, содержащей 5 мол. % Er_2O_3 (таблица 17). Значения оптической ширины запрещенной зоны для стекол двойной системы $TeO_2 - MoO_3 (2.737 - 2.860 \text{ зB})$ выше, чем для исследуемых стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3 (1.41 - 2.42 \text{ зB})$.

Большинство значений энергии Урбаха, характеризующих интервале 0.1 – 0.25 *э*В и полученные стекла, находится В хорошо согласуются с таковыми для стекол, описанных в литературе. Но для образцов энергии Урбаха некоторых стекол значения значительно превышают эту величину. Это характерно для стекол С высоким содержанием МоО₃, в первую очередь в тех, которые были получены в условиях дефицита окислителей в конденсированной фазе. Это связано с тем, Mo^{+6} . что полосы поглощения В протяженность хвостовой части определяющей положение коротковолнового края пропускания, вносят вклад полосы поглощения, связанные с электронными переходами в атоме Мо⁺⁵. При описании коротковолнового края в рамках представлений Урбаха закономерно получаются значения ΔE , превышающие характерную величину для стекол с низким содержанием Mo⁺⁵. Таким образом, в значение энергии Урбаха для стекол с высоким содержанием Мо⁺⁵ включается вклад полос поглощения этими атомами, прилегающими к коротковолновому краю пропускания.

Таблица 17. Ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха для теллуритно-молибдатных стекол.

	Ширина	Энергия		
Состав стекла	запрещенной	Урбаха,		
	зоны, <i>E_{opt}</i> , эВ	ΔE , эВ		
Система ТеО ₂ – М	[oO ₃ [3]			
$30 \text{TeO}_2 - 70 \text{MoO}_3$	2.780	0.234		
$40 \text{TeO}_2 - 60 \text{MoO}_3$	2.790	0.234		
50TeO ₂ -50MoO ₃	2.737	0.229		
60TeO ₂ -40MoO ₃	2.785	0.232		
70TeO ₂ -30MoO ₃	2.860	0.247		
Система $TeO_2 - MoO_3 - ZrO_2 - PbCl_2$,				
легированная 5 мол. % Er ₂ O ₃ [30]				
65TeO ₂ -10MoO ₃ -10ZrO ₂ -15PbCl ₂	2.15	0.039		
67.5TeO ₂ -7.5MoO ₃ -10ZrO ₂ -15PbCl ₂	2.18	0.037		
70TeO_2 - 5MoO_3 - 10ZrO_2 - 15PbCl_2	2.21	0.036		
72.5TeO ₂ -2.5MoO ₃ -10ZrO ₂ -15PbCl ₂	2.29	0.034		

4.6.2. Зависимость показателя преломления стекла от его состава

Показатель преломления индивидуального стеклообразного диоксида теллура при длине волны 633 нм равен 2.184 [16]. При добавлении в качестве второго компонента триоксида молибдена значение показателя преломления стекла возрастает с 2.27 до 2.43 при увеличении мольной доли MoO_3 с 30 до 70 %. По мере добавления оксида лантана, напротив, значение показателя преломления стекла снижается по сравнению со стеклообразным диоксидом теллура [19]. Значение показателя преломления исследуемого стекла состава $50TeO_2 - 25MoO_3 - 25LaO_{1.5}$, в котором содержание оксидов молибдена и лантана одинаково, равно 2.14 на длине волны 633 нм. Это значение ниже такового для индивидуального стеклообразного диоксида теллура. Таким образом, в тройной системе оксид лантана снижает значение показателя преломления в большей мере, чем его повышает оксид молибдена.

4.7. Влияние примеси атомов Mo⁺⁵ на оптическую прозрачность стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃

На рисунке 20 представлены спектры поглощения стекла состава $62 \text{TeO}_2 - 31 \text{MoO}_3 - 7 \text{LaO}_{1.5}$ полученных ИЗ бинарных оксидов. Продолжительность гомогенизирующего плавления составляла 20, 30, 60 и 90 минут. В области 600–1500 нм наблюдается интенсивное поглощение, которого происходит вследствие смещение коротковолнового края сторону больших поглощения В волн увеличением длин С гомогенизирующего плавления (таблица 18). Это продолжительности связано с тем, что за больший промежуток времени в стеклообразующем больше молибдена. Об расплаве восстанавливается атомов этом свидетельствует увеличение мольной доли атомов молибдена в степени

+5стекле, определенной окисления В ИЗ спектров электронного методике, парамагнитного резонанса по описанной В пункте 2.8.1. (таблица 18). В теллуритно-фосфатных стекол, содержащих в своем триоксид молибдена, авторы работы [87] также наблюдали составе интенсивную полосу поглощения в интервале 600-1250 нм. В работе [87] возрастание поглощения В этом интервале В стеклах системы TeO₂ – MoO₃ – P₂O₅ связывают с ростом интенсивности полос поглощения при 620, 930 им 990 нм, относящихся к электронным переходам в атоме Mo⁺⁵.



Рис. 20. Спектры поглощения стекла 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5}, полученного из бинарных оксидов, при различной температуре гомогенизирующего плавления.

Таблица 18. Содержание атомов Mo^{+5} в стекле состава 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5}, полученном из бинарных оксидов.

Время гомогенизирующей	Поглощение на	Мольная доля
плавки, мин	990 нм, см ⁻¹	Mo ⁺⁵ , ppm
20	0.23	17
30	0.86	86
60	1.82	210
90	2.51	290

Для длины волны 990 нм был рассчитан коэффициент поглощения Mo⁺⁵ как тангенс угла наклона зависимости величины поглощения от мольной доли Mo⁺⁵ в стекле (рис. 21). Данная зависимость близка к линейной, что говорит о выполнении закона Бугера – Ламберта – Бэра и о том, что основное поглощение на этой длине волны вносят атомы молибдена.





Коэффициент поглощения атомов молибдена в степени окисления +5 на длине волны 990 нм равен 0.009 см^{-1} /ppm, или 140 см $^{-1}$ /мас. %.

Это значение сопоставлено с таковыми для других красящих примесей [124]. Для этого были рассчитаны коэффициенты поглощения ионов никеля, кобальта и меди в теллуритно-молибдатном стекле. Были приготовлены образцы стекол $80\text{TeO}_2 - 20\text{MoO}_3$ из ортотеллуровой кислоты и тетрагидрата гептамолибдата аммония, содержащие 0.02-0.5 мас. % никеля, или 0.005-1.3 мас. % кобальта, или 0.01-0.3 мас. % меди. Выбор этих исходных компонентов шихты позволил свести к минимуму вклад в поглощение излучения, вызванное присутствием атомов Mo⁺⁵, что позволило

более точно выделить вклад ионов никеля, кобальта и меди в поглощение излучения.

Исследовано пропускание образцов теллуритно-молибдатных стекол в диапазоне длин волн 450 – 2800 нм. Найдено, что стекла обладают интенсивными полосами поглощения с максимумами при 1320 нм для никеля, 1380 нм для кобальта и 830 нм для меди. Из зависимости поглощения от заданного содержания *d*-элемента в стекле для максимума полосы поглощения были рассчитаны удельные коэффициенты поглощения никеля, кобальта и меди, которые оказались равными 20.6 см⁻¹/масс. % [125], 108 см⁻¹/масс. % [127], 18.4 см⁻¹/масс. % [126], соответственно. Таким образом, найдены количественные характеристики поглощения излучения переходными элементами в теллуритно-молибдатных стеклах. Сравнение показывает, что примесь атомов Мо⁺⁵ превосходит каждую из перечисленных примесей по удельному поглощению. Это означает, что примесь Мо⁺⁵ сильно ограничивает пропускание теллуритно-молибдатных стекол и определяет их пригодность как сред для передачи излучения. Кроме того, если содержание красящих примесей *d*-элементов можно снизить, применяя методы глубокой очистки, то от примеси Мо⁺⁵ стекло освободить таким образом невозможно, поскольку такие атомы могут образовываться при восстановлении макрокомпонента стекла.

Таким образом, Mo⁺⁵ является сильно поглощающей примесью. Содержание атомов молибдена в степени окисления +5 в стекле должно контролироваться и быть ниже содержания примесей *d*-элементов.

Знание коэффициента поглощения позволяет определять содержание атомов Мо⁺⁵ из спектров поглощения лантансодержащих теллуритномолибдатных стекол.

выводы

1. Впервые определена область стеклообразования в системе TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, получены стекла с содержанием TeO₂ 7–78 мол. %, MoO₃ 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°C. Значения температур кристаллизации находятся в интервале от 490 до 580°C. Исследуемые стекла достаточно устойчивы к кристаллизации, что делает их пригодными для изготовления из

них волоконных световодов. Наиболее устойчиво к кристаллизации стекло состава 62TeO₂-31MoO₃-7LaO_{1.5}.

5. Охарактеризованы оптические свойства стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы. Положение коротковолновой границы пропускания смещается в длинноволновую область с увеличением содержания MoO₃ 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 теллуритномолибдатных стеклах на длине волны 990 нм, которое равно 140 см⁻¹/мас. %.

Проведенное исследование свойств полученных стекол системы
 TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃ характеризует их как перспективный оптический материал, в том числе для волоконной оптики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М: Мир, 1970. – 312 с.

2. El-Mallawany, R.A.F. Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data // CRC Press, Boca Raton Florida, 2002. P. 568.

3. Pal, M. Electrical and Optical Properties of $MoO_3 - TeO_2$ Amorphous Films Prepared by PVD Method / M. Pal, Y. Tsujigami, A. Yoshikado, H. Sakata // Physica status solidi (a).- 2000. - V. 182. P. 727 - 736.

4. Патент № 2484026 Российская Федерация, МПК С03С 3/12. Способ получения особо чистых теллуритно-молибдатных стекол / Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А. Заявл. 27.12.2011., опубл. 10.06.2013. Бюл. № 16.

5. Zamyatin, O.A. Production of tellurite glasses from highly dispersed residues of tellurous and molybdenum acids / O.A. Zamyatin, A.A. Sibirkin, T.A. Gracheva, A.N. Moiseev, A.I. Suchkov, M.F. Churbanov. // Fifth International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Magurele-Bucharest, Romania, June 26 – July 1, 2011. – P. 25.

6. Marinov, M. Investigation on the $TeO_2 - MoO_3 - V_2O_5$ System I. Phase Equilibrium / M. Marinov, V. Kozhukharov, G. Bliznakov, D. Klissurski, J. Pavlova // Z. anorg. allg. Chem. - 1980. - V. 463. P. 213 - 226.

7. Dimitriev, Y. Glass formation range in the $SeO_2 - TeO_2 - V_2O_5 - MoO_3$ system. / Y. Dimitriev, I. Ivanova, V. Dimitrov, L. Lackov // J. of Materials Science. - 1986. - V. 21. P. 142 - 146.

8. Lebrun, N. Electronic conductivityin glasses of the $TeO_2 - V_2O_5 - MoO_3$ system / N. Lebrun, M Levy, J.L. Souquet // Solid State Ionics. - 1990. - V. 40, No 41. P. 718 - 722.

9. Mohhamad Elahi Study of optical absorption and optical band gap determination of thin amorphous $TeO_2 - V_2O_5 - MoO_3$ blown films / Mohhamad Elahi, Dariush Souri // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2006. – V. 44. P. 468 – 472.

10. 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.

11. 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.

12. Замятин, О.А. Получение и исследование оптических свойств стекол системы TeO₂ – MoO₃ и TeO₂ – MoO₃ – Bi₂O₃:автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01. / Замятин Олег Андреевич. / ННГУ им. Н.И. Лобачевского.: Нижний Новгород., 2013. – 26 с.

13. 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, No 3. P. 515 - 525.

14. 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.

15. Bachvarova-Nedelcheva, A. Structure and properties of a non-traditional glass containing TeO_2 , SeO_2 and MoO_3 / A. Bachvarova-Nedelcheva, R Iordanova, K.L. Kostov, St. Yordanov, V. Ganev // Optical Materials. – 2012. – V. 34. P. 1781 – 1787.

16. Kim, Sae-Hoon Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass. / Sae-Hoon Kim, Y. Toshinobu, S. Sumio // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – V. 76, № 10. P. 2486 – 2490.

17. Dimitriev, Y. Structure of Glasses of the $TeO_2 - MoO_3$ System / Y. Dimitriev, J. C. J Bart, V. Dimitrov, M. Arnaudov // Z. anorg. allg. Chem. - 1981. - V. 479. P. 229 - 240.

18. Zamyatin, O.A. Glass-forming region and physical properties of the glasses in the $TeO_2 - MoO_3 - Bi_2O_3$ system / O.A. Zamyatin, A.D. Plekhovich, E.V. Zamyatina, A.A. Sibirkin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – V. 452. P. 130 – 135.

19. Kim, Sae-Hoon. Nonlinear Optical Properties of TeO_2 -Based Glasses: La₂O₃ – TeO₂ Binary Glasses / Sae-Hoon Kim, Toshinobu Yoko, Sumio Sakka // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – V. 76, No 4. P. 865 – 869.

20. Elkhoshkhany, N. Thermal properties of quaternary $TeO_2 - ZnO - Nb_2O_5 - Gd_2O_3$ glasses / N. Elkhoshkhany, Rafik Abbas, R. El-Mallawany, k.S.H. Humoud Sharba // Ceramics International. – 2014. – V. 40. P. 11985 – 11994.

21. Feng, X. Towards Water-Free Tellurite Glass Fiber for 2–5 μ m Nonlinear Applications / X. Feng, J. Shi, M. Segura, N.M. White, P. Kannan, L. Calvez, X. Zhang, L. Brilland, W.H. Loh // Fibers. – 2013. – V. 1. P. 70 – 81.

22. Sekiya, Takao Structural study of MoO_3 -TeO₂ glasses / Takao Sekiya, Norio Mochida, Shinji Ogawa // Journal of Non-Cristalline Solids. – 1995. – V. 185. P. 135 – 144.

23. Wang, J.S. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices / J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer // Optical Materials. -1994. -V. 3, P. 187-203.

24. Ebendorff-Heidepriem, H. Heike Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications / H. Ebendorff-Heidepriem, K. Kuan, M.R. Oermann, K. Knight, T.M. Monro // Optical materials express. -2012. - V. 2, No 4. P. 432 - 442.

25. Kaur, A. Structural, optical, dielectric and thermal properties of molybdenum tellurite and borotellurite / A. Kaur, A. Khanna, F. Gonzalez,

C. Pesquera, B. Chen // Journal of Non-Crystalline Solids. -2016. -V. 444. P. 1 - 10.

26. Yankov, G. Synthesis, structural and non-linear optical properties of TeO_2 -GeO₂-Li₂O glasses / G. Yankov, L. Dimova, N. Petrova, M. Tararassov, K. Dimitrov // Optical Materials. – 2012. – V. 35. P. 248 – 251.

27. Sushama, D. Thermal and Optical Studies of Rare Earth Doped Tungston–Tellurite Glasses. D. Sushama, P. Predeep // International Journal of Applied Physics and Mathematics. -2014. -V. 4, No 2. P. 139 -143.

28. Woon Jin Chung. Spontaneous Raman scattering bandwidth broadening of tellurite glasses with MoO_3 or WO_3 / Woon Jin Chung, Bong Je Park, Hong Seok Seo, Joon Tae Ahn, Yong Gyu Choi // Chemical Physics Letters. -2006. - V.419. P.400 - 404.

29. Mekki, A. Structural and magnetic properties of $MoO_3 - TeO_2$ glasses / A. Mekki, G.D. Khattak, L.E. Wenger // Journal of Non-Crystalline Solids. -2005. - V.351. P.2493 - 2500.

30. Shaaban, M. Salem Role of molybdenum ions on physical, optical, electrical and vibrational studies in Er^{3+} co-doped $\text{TeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{PbCl}_2$ glasses / Shaaban M. Salem // Journal of Alloys and Compounds. -2010.- V. 503. P. 242 -247.

31. Патент № 2455243 Российская Федерация, МПК С03С 3/00. Способ получения высокочистых теллуритных стекол / М.Ф. Чурбанов, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, Г.Е. Снопатин, А.С. Лобанов, В.В. Дорофеев. Заявл. 28.12.2010., опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19.

32. Химия и технология редких и рассеянных элементов Ч. Ш: учеб. пособие для вузов / П.С. Киндяков, Б.Г. Коршунов, П.И. Федоровб И.П. Кисляков; под ред. К.А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.

33. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

34. Marshall, H. Tellurium(IV) Oxide (Tellurium Dioxide) / H. Marshall // Inorganic Syntheses. – 1950. – V. 3. P. 143 – 145.

35. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 2. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. – М: Мир, 1985. – 338 с.

36. Кудрявцев, А.А. Химия и технология селена и теллура / А.А. Кудрявцев. – М: Металлургия, 1968. – 340 с.

37. Bart, J.C.J. Some observations on the thermochemistry of telluric acid/J.C.J. Bart, A. Bossi, P. Perissinoto, A. Castellan, N. Giordano // J. of Thermal Analysis. – 1975. –V. 8. P. 313 – 327.

38. Патент №213350 СССР, МПК С 22b. Способ очистки теллура / Г.Е. Ревзин. Заявл. 10.01.1967., опубл. 05.09.1968. Бюл. №28.

39. Патент №1747381А1 СССР, МПК С01В 19/00. Способ очистки диоксида теллура / А.В. Клымкив, О.Н. Калашник, Л.П. Особа,

М.М. Ференсович, О.А. Саенко, М.Б. Скуина, О.С. Руденко. Заявл. 24.10.90., опубл. 15.07.92. Бюл. №26.

40. Патент №2301197 Российская Федерация, МПК С01В 19/00. Способ очистки диоксида теллура / А.Н. Моисеев, А.В. Чилясов, В.В.Дорофеев, М.Ф. Чурбанов, Г.Е. Снопатин, И.А. Краев, В.Г. Пименов, М.М. Липатова. Заявл. 11.07.2006., опубл. 20.06.2007. Бюл. №17 Заявл. 24.10.90., опубл. 15.07.92. Бюл. №26.

41. Thomas, A.P. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂ / A.P. Thomas // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – V. 21. P. 4611 – 4627.

42. Beyer, H. Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO_2 / H. Beyer // Zeitschrift für Kristallographie. – 1967. – V. 124. P. 228 – 237.

43. Ceriotti, M. Ab-initio study of the vibrational properties of crystalline TeO₂: the α , β , and γ phases / M. Ceriotti, F. Pietrucci, M. Bernasconi // Physical Review B. – 2006. – V. 73, No 10. P. 1 – 20.

44. Mirgorodsky, A.P. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ and δ -phases / A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean and J.-C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61. P. 501 – 509.

45. Berkaine, N. Nonlinear optical properties of TeO_2 crystalline phases from first principles / N. Berkaine, E. Orhan, O. Masson, P. Thomas, J. Junquera // Physical Review B. – 2011. – V. 83. P. 1 – 12.

46. Blanchandin, S. New investigations within the $TeO_2 - WO_3$ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization // S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit // Journal of Materials Science. - 1999. - V. 34. P. 4285 - 4292.

47. Champarnaud-Mesjard, J.C. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂ / J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Me'jean, B. Frit // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61. P. 1499 – 1507.

48. Lambson, E.F The elastic behaviour of TeO_2 glass under uniaxial and hydrostatic pressure / E.F Lambson, G.A Saunders, B. Bridge, R.A El-Mallawany // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – V. 69. P. 117 – 133.

49. Нерганическая химия: В 3 т./ Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. - М: Академия, 2004. – 368 с.

50. , Реми, Г. Курс неорганической химии. Т. 2. Пер. с нем. / Под ред. А.В. Новоселовой. – М: Мир, 1966. – 837 с.

51. Ключников, Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу / Н.Г.Ключников. – 2-е изд., перераб. – М: Химия, 1965. – 391 с.
52. Zhoulan, Y. Thermal Decomposition of Ammonium Molybdate Mixture / Y. Zhoulan, L. Xinhai, Z. Qinsheng, C. Shaoyi // Transactions of NFsoc, -1994. - V. 4, No 3. P. 46 - 56.

53. Kovacs, T.N. Thermal decomposition of ammonium molybdates / T.N. Kovacs, D. Hunyadi, A.L Andrade de Lucena, I.M. Szilagyi // J Therm Anal Calorim. -2016. - V. 124, No2.

54. Рипан, Р. Неорганическая химия Т. 2 / Р. Рипан, И. Четяну. – М: Мир, 1972. – 872 с.

55. Вейнберг, Т.И. Изучение окраски фосфатных стекол ионами молибдена / Т.И. Вейнберг, Г.А. Махлина // Журнал физической химии. – 1962. – V. XXXVI. Р. 282 – 287.

56. McCarron, E.M. β -MoO₃: a Metastable Analogue of WO₃. / E.M. McCarron // J.Chem. Soc., Chem. Commun. – 1986. P. 336 – 338.

57. Parise, J.B. A New Modification of ReO_3 – type MoO₃ and the Deuterated Intercalation Compound from which it is Derrived: $D_{0.99}\text{MoO}_3$ / J.B. Parise, E.M. McCarron, A.W. Sleight // Mat. Res. Bull. – 1987. – V. 22. P. 803 – 811.

58. McCarron, E. M. The Growth and Single Crystal Structure of a High Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO_3 -II / E.M. McCarron, J.C. Calabrese // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 91. P. 121 – 125.

59. Atuchin, V.V. Morfology and Structure of Hexagonal MoO₃ Nanorods / V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, V.G. Kostrovsky, L.D. Pokrovsky, I.B. Troitskaia // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44, № 6. P. 622 – 627.

60. Andersson, G. On the Crystal Structure of Molybdenum Trioxide / G. Andersson, A. Magneli // Acta Chemica Scandinavica. – 1950. – V. 4. P. 793 – 797.

61. Peng-Ru Huang Impact of lattice distortion and electron doping on α -MoO₃ electronic structure / Peng-Ru Huang, Yao He, Chao Cao, Zheng-Hong Lu // Scientific. Reports. – 2014. – V. 4. P. 1–7.

62. Guo, J. Metastable Hexagonal Molybdates: Hydrotermal Preparation, Structure, and Reactivity / J. Guo, P. Zavalij, M.S. Whittingham // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 117. P. 323 – 332.

63. Balraj, V. Low-Temperature Syntheses and Characterization of Novel Layered Tellurites, $A_2Mo_3TeO_{12}$ (A = NH₄, Cs), and "Zero-Dimensional" Tellurites, $A_4Mo_6Te_2O_{24*}6H_2O$ (A = Rb, K) // V. Balraj, K. Vidyasagar // Inorganic Chemistry. – 1998. – V. 37. P. 4764 – 4774.

64. Neumann, A. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxid / A. Neumann, D. Walter // Thermochimica Acta. -2006. - V.445. P.200 - 204.

65. Mentus, S. Lanthanum nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion / S. Mentus, D. Jelic, and V. Grudic // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. -2007. -V.90. P. 393 - 397.

66. Guang, Z. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate / Z. Guang, Y. Jun-xia, X. Zhi-gao, Z. Fang, C. Ru-an // Trans. Nonferrous Met. Soc. – 2012. – V. 22. P. 925 – 934.

67. Sarbajna, R. Thermogravimetric Method Validation And Study Of Lanthanum Carbonate Octahydrate And Its Degradants / R. Sarbajna, A. Sivalakshmi Devi, K. Purandhar, M.V. Suryanarayana // International Journal of ChemTech Research. – 2013. – V. 5, No. 6. P. 2810 – 2820.

68. Rajendran, M. Structure and oxygen stoichiometry of phases in La– Pr–O system / M. Rajendran, K.K. Mallick, A.K. Bhattacharya // Materials Science and Engineering. – 1998. – V. B52. P. 162 – 168.

69. Felsche, J. A New Form of La_2O_3 / J. Felsche // Naturwissenschaften. – 1969. – V. 56, No. 4. P. 212 – 212.

70. Bart, J.C.J. Structural and textural effects of TeO_2 added to MoO_3 / J.C.J. Bart, A. Marzi, F. Pignataro, A. Castellan, N. Giordano // Journal of Materials Science. – 1975. – V. 10. P. 1029 – 1036.

71. Arnaud, Y. Structure Cristalline de l'Oxyde Mixte de Molybdene-TeHure: $MoTe_2O_7$ / Y. Arnaud, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. Guidot // Acta Cryst. – 1976. – V. B32. P. 1417 – 1420.

72. Bart, J.C.J. The Binary Oxide System $TeO_2 - MoO_3$ / J.C.J. Bart, G. Petrini, N. Giordano // Z. anorg. allg. Chem. - 1975. - V. 412. P. 258 - 270.

73. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4 / Под ред. Ф.Я. Галахова, 1988. – Л.: Наука. – 351 с.

74. Dubois, F. Determination of $La_2Mo_4O_{15}$ Crystal Structure from X-rays and Neutron Poder Diffraction / F. Dubois, F. Goutenoire, Y. Laligant, E. Suard, P. Lacorre // Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – V. 159. P. 228 – 233.

75. Brixner, L.H. Cell Dimensions of the Molybdates $La_2(MoO_4)_{9,}$ Ce₂(MoO₄)_{9,} Pr₂(MoO₄)_{9,} and Nd₂(MoO₄)₉ / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Lici // Journal of Solid State Chemistry. – 1972. – V. 5. P. 247 – 249.

76. Evans, I.R. The Crystal Structure of α -La₂Mo₂O₉ and the Structural Origin of the Oxide Ion Migration Pathway / I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. P. 4074 – 4077.

77. Goutenoire, F. Crystal Structure of $La_2Mo_2O_9$, a New Fast Oxide-Ion Conductor / F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre // Chem. Mater. -2000. - V. 12. P. 2575 -2580.

78. Brixner, L.H. Ln_2MoO_6 -Type Rare Earth Molybdates-Preparation and Lattice Parameters / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Licis // Journal of Solid State Chemistry. – 1972. – V. 5. P. 186 – 190.

79. Xue, J.S. Polymorphs of Ln_2MoO_6 : A Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structures of La_2MoO_6 and Tb_2MoO_6 / J.S. Xue, Mark R. Antonio, L. Soderholm // Chem. Mater. – 1995. – V. 7. P. 333 – 340.

80. Chambrier Marie-Hélène Analysestructurale au sein du diagramme de phase $La_2O_3 - WO_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique: these of doctur de l'universite du Maine, L'Université du Maine Maine. – 2009. –238 P.

81. Ali (Basu), M. Enthalpy measurements of $La_2Te_3O_9$ and $La_2Te_4O_{11}$ / M. Ali (Basu), S.R. Bharadwaj, D. Das // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 360. P. 99 – 103.

82. Meier, S.F. Oxotellurate(IV) der Lanthanide: I. Die isotype Reihe $M_2Te_4O_{11}$ (M = La – Nd, Sm – Yb) / S.F. Meier, T. Schleid // Z. Naturforsch. – 2004. – V. 59b. P. 881 – 888.

83. Konga, F. $La_4(Si_{5.2}Ge_{2.8}O_{18})(TeO_3)_4$ and $La_2(Si_6O_{13})(TeO_3)_2$: Intergrowth of the lanthanum(III) tellurite layer with the XO₄(X= Si/Ge) tetrahedral layer / F. Konga, H.-L. Jiang, J.-G. Mao // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 181. P. 263 – 268.

84. Tromel, M. Lanthanoidtellurate Ln_2TeO_6 / M. Tromel, F.W. Hutzler, H.-G. Burckhardt, Chr. Platte, E. Munch // Z. anorg. allg. Chem. – 1987. – V. 551. P. 95 – 100.

85. Lianos, J. The family of Ln_2TeO_6 compounds (Ln = Y, La, Sm and Gd): Characterization and synthesys by the Pechini sol-gel process / J. Lianos, R. Castillo, D. Barrionuevo, D. Espinosa, S. Conejeros // Jornal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 485. P. 565 – 568.

86. Shen, Y.-L. Luminescent Lanthanide Selenites and Tellurites Decorated by MoO_4 Tetrahedra or MoO_6 Octahedra: $Nd_2MoSe_2O_{10}$, $Gd_2MoSe_3O_{12}$, $La_2MoTe_3O_{12}$, and $Nd_2MoTe_3O_{12}$ / Y.-L. Shen, H.-L. Jiang, J. Xu, J.-G. Mao, K.W. Cheah // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44. P. 9314 – 9321.

87. Jose, R. Optical properties of MoO₃ containing tellurite glasses / R. Jose, Y. Arai, Y. Ohishi // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93. P. 161901–(1–3)

88. Inoue, S. Combinatorial methodologies for determination of glassforming region / S. Inoue, S. Todoroki, T. Matsumoto, T. Hondo, T. Araki, Y. Watanabe // Applied Surfase Science. – 2002. – V. 189. P. 327 – 332.

89. Рябчиков, Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. -380 с.

90. 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.

91. 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.

92. 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.

93. . 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.

94. Патент № 2584474 РФ, МПК С 03 С 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.

95. Патент № 2584482 РФ, МПК С 03 С 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.

96. Патент № 2587199 РФ МПК С 03 С 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.

97. Анисович, А.Г. Рентгеноструктурный анализ в практических вопросах материаловедения / А.Г. Анисович. – Минск: Беларуская навука. 2017. – 207 с.

98. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир., 1976. – 541 с.

99. Lakshimi Srinivasa Rao, S Optical properties of alkaline earth borate glasses / S Lakshimi Srinivasa Rao, G. Ramadevudu, Md. Shareefuddin, Abdul Hameed, M. Narasimha Chary, M. Lakshmipathi // International Journal of Engineering, Science and Technology. -2012. -V. 4, No. 4. P. 25 -35.

100. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach // Physical Review. – 1953. – V. 92. P. 1324.

101. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. В 2 т. / Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том II. Физические свойства твердых тел. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2000. – 484 с.

102. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М: Государственное издательство физикоматематической литературы, 1961. – 368 с.

103. Панкратьев, П.В. Лабораторные методы исследования минерального сырья. Физико-химические методы исследования: учебное пособие. П.В. Панкратьев, Г.А. Пономарева, – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2007. – 133 с.

104. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев; под. ред. д-ра хим. наук П.К. Агасяна. – изданиее 4-е, перераб. – М.: Химия, 1972. – 504 с.

105. Лесина, Ю.А. Исследование стеклообразования и фазообразования в системе TeO₂-MoO₃-La₂O₃ / 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.

106. Churbanov, M.F. Preparation and optical properties of telluritemolybdate 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.

107. Федотова, И.Г. Получение стекол системы TeO₂-MoO₃-La₂O₃ 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.

108. . Федотова, И.Г. Получение стекол системы TeO₂-MoO₃-La₂O₃ 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.

109. Šubčík, J. Structure and properties of MoO_3 – containing zinc borophosphate glasses / J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mosner, L. Montagne, B. Revel, I. Gregora // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – V. 355. P. 970 – 975.

110. 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.

111. Козина, А.А. Оптическое поглощение атомами Мо⁺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.

112. Landry, R.J. ESR and Optical Absorption Study of Mo^{3+} in a Phosphate Glass / R.J. Landry // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 48. P. 1422 – 1423.

113. Rada, M. Structural properties of molybdenum-lead-borate glasses / M. Rada, S. Rada, P. Pascuta, E. Culea // Spectrchimica Acta Part A. – 2010. – V. 77. P. 832 – 837.

114. Федотова, И.Г. Содержание атомов Мо⁺⁵ в стеклах системы TeO₂-MoO₃-La₂O₃ / 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.

116. Мохосоев, М.В. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / М.В. Мохосоев, Н.А. Шевцова. – Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1977. – 168 с.

117. Назаренко, И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков. – М.: Наука, 1971. – 252 с.

118. Бусуев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусуев. – М.: АН СССР, 1962. – 305 с.

119. Jiang, H.-L. New Luminescent Solids in the Ln–W(Mo)–Te–O–(Cl) Systems / Hai-Long Jiang, En Ma, J.-G. Mao // Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 46. P. 7012 – 7023.

120. Chagraoui, A. Crystal structure of a new stoichiometric compound: $Bi_2Te_5WO_{16}$ deriving from fluorite type / A. Chagraoui, A. Tairi, J.–C. Champarnaud-Mesjard // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – V. 67. P. 2241 – 2252.

121. Champarnaud-Mesjard, J.-C. Crystal Structure of a New Cationordered Fluorite-related Phase: $Bi_2Te_2WO_{10}$. / J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, A. Tairi // Z. anorg. allg. Chem. – 1996. – V. 622. P. 1907 – 1912.

122. Kut'in, A.M. Crystallization Kinetics of $(TeO_2)_{1-x}(MoO_3)_x$ Glasses Studied by Differential Scanning Calorimetry / A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, A.A. Sibirkin // Inorganic Materials. -2015. -V. 51, No. 12. P. 1288-1295.

123. Никулина, А.И. Исследование термических свойств стекол системы TeO_2 -MoO₃-La₂O₃ / А.И. Никулина, И.Г. Федотова // XXI Всероссийская конференция молодых ученых _ химиков (c международным участием). 15 – 17 мая 2018 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород: ННГУ, 2018.- С. 247.

124. Замятин О.А. Исследование оптических свойств теллуритномолибдатных 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.

125. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{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.

126. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения кобальта в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{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.

127. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения меди в стекле (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{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.

Приложение 1

Рентгенограммы сложных оксидов теллура, молибдена и лантана





Рис. 1. Рентгенограммы сложных оксидов и их идентификация.

a) $- La_2Mo_3O_{12}$ 6) $- La_2TeO_6$ b) $- La_2Te_4O_{11}$ Γ) $- Te_2MoO_7$

На рисунках отмечены рефлексы, характерные для соединений La₂Mo₃O₁₂ (JCPDS 70–1382), La₂TeO₆ (JCPDS 78–0998), La₂Te₄O₁₁ (JCPDS 22–0646), Te₂MoO₇ (JCPDS 70–0047).

Приложение 2

Рентгенограммы осадков, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида лантана



Рис. 2. Осадок состава $75\text{TeO}_2 - 19\text{MoO}_3 - 6\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для парателлурита TeO_2 (JCPDS 42–1365) и Te_2MoO_7 (JCPDS 30–1339).



Рис. 3. Осадок состава $62\text{TeO}_2 - 29\text{MoO}_3 - 9\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для парателлурита TeO₂ (JCPDS 42–1365) и Te₂MoO₇ (JCPDS 30–1339).



Рис. 4. Осадок состава $71\text{TeO}_2 - 17\text{MoO}_3 - 12\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений TeO₂ (JCPDS 42–1365), La₂Te₆MoO₁₈.



Рис. 5. Осадок состава $61\text{TeO}_2 - 22\text{MoO}_3 - 17\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединения La₂Te₆MoO₁₈.



Рис. 6. Осадок состава $64\text{TeO}_2 - 16\text{MoO}_3 - 20\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений TeO₂ (JCPDS 42-1365), La₂Te₆O₁₅ (JCPDS 43-0551), La₂Te₆MoO₁₈.



Рис. 7. Осадок состава $62\text{TeO}_2 - 15\text{MoO}_3 - 23\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений TeO₂ (JCPDS 42–1365), La₂Te₆O₁₅ (JCPDS 43–0551), La₂Te₆MoO₁₈.

Рентгенограммы шихты, осажденной из водного раствора ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана



Рис. 8. Осадок состава $29\text{TeO}_2 - 58\text{MoO}_3 - 13\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений MoO₃ (JCPDS 05-0508), Al (JCPDS 85-1327).



Рис. 9. Осадок состава 25TeO₂-50MoO₃-25LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений Al (JCPDS 85–1327), La₂Mo₄O₁₅ (JCPDS 23–1146), Te₂MoO₇ (JCPDS 30–1339).



Рис. 10. Осадок состава 72TeO₂ – 18MoO₃ – 10LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений Al (JCPDS 85–1327), TeO₂ (JCPDS 42–1365), Te₂MoO₇ (JCPDS 30–1339).



Рис. 11. Осадок состава 58TeO_2 -29MoO₃-13LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений Al (JCPDS 85–1327), La₂Te₆MoO₁₈.



Рис. 12. Осадок состава 50TeO₂ – 25MoO₃ – 25LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений A1 (JCPDS 85–1327), La₂Te₆O₁₅ (JCPDS 43–0551), La₂Te₆MoO₁₈.



Рис. 13. Осадок состава $64\text{TeO}_2 - 16\text{MoO}_3 - 20\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для соединений Al (JCPDS 85–1327), TeO₂ (JCPDS 01–0870), La₂Te₆MoO₁₈.

Рентгенограммы смесей диоксида теллура, триоксида молибдена



и триоксида дилантана при нагревании

Рис. 14. Смесь бинарных оксидов состава $75 \text{TeO}_2 - 19 \text{MoO}_3 - 6 \text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для TeO₂ (JCPDS 42-1365), MoO₃ (JCPDS 05–0508), Te₂MoO₇ (JCPDS 30–1339), La(OH)₃ (JCPDS 36-1481), La₂O₃ (JCPDS 05-0602).



Рис. 15. Смесь бинарных оксидов состава 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для TeO₂ (JCPDS 42–1365), MoO₃ (JCPDS 05–0508), Te₂MoO₇ (JCPDS 30–1339), La(OH)₃ (JCPDS 36– 1481), La₂O₃ (JCPDS 05–0602).



Рис. 16.Смесьбинарныхоксидовсостава $50\text{TeO}_2 - 25\text{MoO}_3 - 25\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмечены рефлексы, характерныедля TeO_2 (JCPDS 42–1365), MoO_3 (JCPDS 05–0508), Te_2MoO_7 (JCPDS 30–1339), $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 36–1481), La_2O_3 (JCPDS 05–0602).



Рис. 17. Смесь бинарных оксидов состава 29TeO₂ – 58MoO₃ – 13LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для TeO₂ (JCPDS 42-1365), MoO₃ (JCPDS 05-0508), Te₂MoO₇ (JCPDS 30-1339), La(OH)₃ (JCPDS 36-1481), La₂O₃ (JCPDS 05-0602).



Рис. 18. Смесь бинарных оксидов состава 25TeO₂ – 50MoO₃ – 25LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для TeO₂ (JCPDS42-1365), MoO₃ (JCPDS 05-0508), Te₂MoO₇ (JCPDS 30-1339), La(OH)₃ (JCPDS 36-1481), La₂O₃ (JCPDS 05-0602).



Рис. 19.Смесьбинарныхоксидовсостава $34\text{TeO}_2 - 34\text{MoO}_3 - 32\text{LaO}_{1.5}$. На рисунке отмеченырефлексы, характерныедля TeO_2 (JCPDS 42-1365), MoO_3 (JCPDS 05-0508), Te_2MoO_7 (JCPDS 30–1339), La(OH)₃ (JCPDS 36-1481), La₂O₃ (JCPDS 05-0602),La₂Mo₂O₉ (JCPDS 28-0509).



Рис. 20. Смесь бинарных оксидов состава 64TeO₂ – 16MoO₃ – 20LaO_{1.5}. На рисунке отмечены рефлексы, характерные для TeO₂ (JCPDS 42-1365), MoO₃ (JCPDS 05-0508), La₂O₃ (JCPDS 05-0602), La(OH)₃ (JCPDS 36-1481), La₂Te₆MoO₁₈.

Кривые ДСК стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из шихты различной природы



Стекла из сложных оксидов

Рис. 21. Термоаналитические кривые ДСК стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из La₂TeO₆, Te₂MoO₇, La₂Mo₃O₁₂.



Рис. 22. Термоаналитические кривые ДСК стекла состава 58TeO₂ – 29MoO₃ – 13LaO_{1.5}, полученного из различных исходных сложных оксидов.

Стекла из шихты, осажденной из водного раствора ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана



Рис. 23. Термоаналитические кривые ДСК стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, синтезированных из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$:

а) стекла с мольном отношением TeO₂:MoO₃, равным 4:1;

б) стекла с мольном отношением TeO₂:MoO₃, равным 1:2.



Рис. 24. Термоаналитические кривые ДСК стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, синтезированных из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$.

Стекла из шихты, осажденной из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония и оксида лантана





Рис. 25. Термоаналитические кривые ДСК стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из осажденной из солянокислого раствора TeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, La₂O₃ шихты.

Спектры поглощения стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных



из различных типов шихты

Рис. 26. Спектры поглощения стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из бинарных оксидов TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3 .



Рис. 27. Спектры поглощения стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из сложных оксидов La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 , $La_2Mo_3O_{12}$.



Рис. 28. Спектры поглощения стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из H_6TeO_6 , (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O.



Рис. 29. Спектры поглощения стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из осадков, выделенных из солянокислого раствора TeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, La₂O₃.

Зависимость $(\alpha(v) \cdot hv)^{0.5}$ от энергии фотона hv для стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из различных типов шихты



Рис. 30. Зависимость $(\alpha(v) \cdot hv)^{0.5}$ от энергии фотона hv для стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из бинарных оксидов TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3 .



Рис. 31. Зависимость $(\alpha(v) \cdot hv)^{0.5}$ от энергии фотона hv для стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из сложных оксидов La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 , $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.



Рис. 32. Зависимость $(\alpha(v) \cdot hv)^{0.5}$ от энергии фотона hv для стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из H_6TeO_6 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot4\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$.



Рис. 33. Зависимость $(\alpha(v) \cdot hv)^{0.5}$ от энергии фотона hv для стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из осадков, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония, оксида лантана.

Зависимость $ln(\alpha(v))$ от энергии фотона hv для стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из различных типов шихты



Рис. 34. Зависимость $ln(\alpha(v))$ от энергии фотона hv для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из бинарных оксидов TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3 .



Рис. 35. Зависимость $ln(\alpha(v))$ от энергии фотона hv для стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из сложных оксидов La₂TeO₆, Te₂MoO₇, La₂Mo₃O₁₂.



Рис. 36. Зависимость $ln(\alpha(v))$ от энергии фотона hv для стекол системы TeO₂ – MoO₃ – La₂O₃, полученных из H₆TeO₆, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O.



Рис. 37. Зависимость $ln(\alpha(v))$ от энергии фотона hv для стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из осадков, выделенных из солянокислого раствора диоксида теллура, тетрагидрата гептамолибдата аммония, оксида лантана.

Спектры электронного парамагнитного резонанса

стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$



Рис. 38. Спектры ЭПР стекла состава 58TeO₂ – 29MoO₃ – 13LaO_{1.5}, полученного из шихты различной природы.



Рис. 39. Спектры ЭПР стекол состава 62TeO₂ – 31MoO₃ – 7LaO_{1.5}, полученных и бинарных оксидов при различном времени гомогенизирующего плавления.



Рис. 40. Спектр ЭПР эталона Mn²⁺ в MgO.

Приложение 8





20, град.

Рис. 41. Индицированная порошковая рентгенограмма соединения La₂Te₆MoO₁₈.

h	k	l	$d_{ m _{ эксп.}}$, Å	d _{расчит.} , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %
0	1	0	5.9099	5.9216	12
1	1	1	3.6479	3.3691	39
0	0	6	3.3264	3.3287	100
1	1	2	3.2306	3.2334	88
1	1	3	3.0349	3.0398	99
0	2	0	2.9621	2.9598	10
0	1	6	2.9048	2.9009	11
1	1	4	2.8199	2.8204	61
1	1	5	2.6003	2.5963	6
0	2	4	2.5425	2.5459	10
0	1	8	2.3009	2.3004	6
2	1	1	2.2272	2.2237	9
1	1	7	2.1925	2.1903	15
2	1	3	2.1227	2.1210	7
1	1	8	2.0166	2.0158	27
0	3	0	1.9746	1.9734	56
0	2	8	1.9110	1.9085	8
1	1	9	1.8636	1.8612	36
1	1	0	1.7262	1.7243	12
3	0	6	1.6983	1.6975	54
2	2	2	1.6845	1.6845	15
0	0	12	1.6675	1.6643	16
2	2	3	1.6562	1.6552	18
2	2	4	1.6182	1.6168	11

Таблица 1. Индицированная порошковая рентгенограмма соединения $La_2Te_6MoO_{18}$.


Зависимость температуры стеклования от состава стекла

Рис. 42. Зависимость температуры стеклования стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из La_2TeO_6 , Te_2MoO_7 , $La_2Mo_3O_{12}$, от содержания $LaO_{1.5}$.





Рис. 43. Зависимость температуры стеклования стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из H_6TeO_6 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, от содержания $LaO_{1.5}$.

а) стекла с мольном отношением TeO_2 : MoO₃ равным 4:1;

б) стекла с мольном отношением TeO₂:MoO₃ равным 1:2.



Рис. 44. Зависимость температуры стеклования стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$, полученных из шихты, осажденной из солянокислого раствора TeO_2 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, La_2O_3 , от содержания $LaO_{1.5}$.