

На правах рукописи



СИБИРКИН Алексей Алексеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕЛЛУРИТНО–МОЛИБДАТНЫХ СТЕКОЛ
С УЛУЧШЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТЬЮ**

Специальность 02.00.01 Неорганическая химия (химические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород,
2019 г.

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

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор, академик РАН, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского»

Михаил Федорович Чурбанов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Владимир Павлович Зломанов

доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией физической химии стекла ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук»

Татьяна Викторовна Антропова

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Юрий Stanisлавович Тверьянович

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 10 декабря 2019 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского» (ННГУ) по адресу 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) и на сайте <https://diss.unn.ru/951>

Автореферат разослан " ____ " _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Объектами исследования являются двойные и многокомпонентные теллуритные стекла, содержащие оксид молибдена. Это стекла систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$. Теллуритные стекла как класс стекол на основе оксидов тяжелых элементов характеризуются прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Стекла перспективны как материалы с высокой оптической прозрачностью и могут быть использованы для создания протяженных оптических элементов, например, волоконных световодов и планарных волноводных структур. Высокие значения постоянной Верде для теллуритных стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов, определяют их перспективность для изготовления компактных магнитооптических фильтров. Высокая интенсивность комбинационного рассеяния дает возможность использования таких стекол для создания лазеров на эффекте Рамана. Привлекательные акустооптические и нелинейные характеристики в комбинации с достаточной механической прочностью и устойчивостью стекол к воздействию окружающей среды делают их интересными для изготовления разнообразных функциональных устройств современной техники. Стекла для таких изделий должны обладать высокой химической и фазовой чистотой.

Традиционный метод получения теллуритных стекол предполагает совместное плавление шихты (смеси измельченных бинарных оксидов) в золотых или платиновых тиглях при $750 - 900^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением расплава. Ограничением такого метода является высокая температура и продолжительность синтеза, необходимые для полного растворения тугоплавких компонентов и гомогенизации расплава. Высокая химическая активность расплава и длительное время его гомогенизации ведет к тому, что применение тиглей из благородных металлов становится

причиной попадания в теллуритное стекло примесей золота и платины в заметных количествах. Уменьшение температуры и продолжительности гомогенизирующего плавления шихты часто ухудшает микрооднородность получаемого стекла.

Оптические свойства теллуритно-молибдатных стекол (далее – ТМС) изучены недостаточно. Влияние состава и условий получения ТМС на их оптическое поглощение не охарактеризовано. Известно, что в оксидных стеклах других систем, содержащих триоксид молибдена, имеет место восстановление части атомов Mo^{+6} до Mo^{+5} , что снижает их прозрачность в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Этот процесс может иметь существенное влияние на оптические свойства ТМС и подлежит изучению.

Все это определяет необходимость исследований, направленных на разработку физико-химических основ и методов получения ТМС, снимающих ограничения традиционного способа. Необходимы изучение химических процессов, протекающих в шихте и расплаве, поиск новых типов и компонентов шихты, новых способов воздействия на шихту и расплав. Для силикатных стекол обстоятельно изучены химические процессы в шихте и расплаве, разработаны методы получения оптических стекол, определены стадии процессов, температурно-временные режимы их проведения, сформулированы требования к природе и дисперсности исходных компонентов шихты. Такая информация для ТМС отсутствует. Она необходима для понимания природы физических и химических процессов, протекающих при формировании шихты и стеклообразующего расплава. Базовым положением при изучении химических процессов является представление о стеклообразующем расплаве как о химической реакционной системе, воздействием на которую можно влиять на свойства полученного стекла.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью развить физико-химические основы и новые методы получения бинарных и

трехкомпонентных ТМС оптического качества, включая рекомендации по оптимальной химической форме исходных компонентов шихты, изучить химизм процессов, протекающих при термической обработке шихты из прекурсоров различной химической природы, определить набор и оптимальные температурно-временные режимы стадий процесса в целом.

Дополнительную актуальность исследованию придает то обстоятельство, что проблемы при получении ТМС, отмеченные выше, имеют место при получении оптических стекол других классов, например, халькогенидных германийсодержащих стекол. Реализованные в этой работе подходы и решения могут быть полезны в технологии оптических стекол другой химической природы.

Целью диссертационной работы является развитие физико-химических основ и создание новых методов получения бинарных и трехкомпонентных ТМС с улучшенной оптической прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Достижение этой цели сопряжено с решением следующих задач.

Задачи исследования.

1. Априорный анализ и экспериментальное установление факторов, влияющих на чистоту, оптическую однородность и прозрачность получаемых стекол.
2. Установить причины снижения оптической прозрачности ТМС в видимой и ближней инфракрасной областях спектра при росте содержания MoO_3 в стекле.
3. Исходя из свойств и строения известных неорганических соединений, выбрать из них пригодные в качестве прекурсоров при получении ТМС. Исследовать химические процессы, протекающие при термической обработке и гомогенизирующем плавлении шихты из соединений различной химической природы, отличающихся от природы традиционных исходных компонентов.

4. Разработать физико-химические основы и реализовать новые методы получения ТМС, отличающиеся от традиционного составом и природой компонентов исходной шихты. Получить образцы стекол новыми методами, исследовать их оптические свойства, сопоставить возможности и ограничения развитых методов.

Разрабатываемые подходы и методы. Основным методологическим подходом к разработке методов получения ТМС является представление о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций. Получение стеклообразующего расплава из нескольких видов шихты, отличающихся природой исходных компонентов, способно дать новую информацию о химизме протекающих процессов. Химические превращения в твердой шихте и при ее плавлении, глубина и скорость их протекания определяют свойства расплава, превращаемого в стекло. Разработка новых методов получения ТМС, направленных на получение стекол с улучшенными оптическими свойствами, означает развитие физико-химических основ процессов получения стеклообразных материалов.

В первой главе проанализированы литературные источники, опубликованные до начала работ по теме диссертации в 2005 году и посвященные традиционному методу получения ТМС и характеристике свойств таких стекол. Стекла, содержащие триоксид молибдена, обладают интенсивным поглощением излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, причем повышение содержания триоксида молибдена в стекле приводит к снижению прозрачности стекла в этих спектральных областях. Согласно литературным данным, причиной этого является частичное восстановление атомов Mo^{+6} . Это явление может быть характерным и для ТМС. Это направило исследование на экспериментальное изучение оптических свойств ТМС, на выявление причин, вызывающих снижение оптической прозрачности, на установление природы химических процессов, протекающих в шихте и расплаве, на поиск компонентов

исходной шихты, применение которых приведет к получению стекол с улучшенной прозрачностью. Предпринимаемые исследования должны дать экспериментальные подтверждения возможности получения прозрачных стекол из других типов шихты.

Вторая глава посвящена изучению предпосылок к разработке новых методов получения ТМС. На основании свойств сложных оксидов, существующих в двойных оксидных системах, показана перспективность применения этого класса веществ для получения многокомпонентных ТМС. Анализ литературных данных о поведении соединений теллура, молибдена, висмута и лантана в водном растворе показал возможность их совместного осаждения для получения гомогенизированной шихты. Выявлены возможности использования ряда соединений теллура, молибдена, висмута, лантана и празеодима к образованию шихты, обладающей окислительными свойствами. Пригодность этих видов шихты для получения ТМС с улучшенной оптической прозрачностью проверена экспериментально.

В **третьей главе** представлены результаты определения границ областей стеклования в тройных ТМС. Охарактеризованы термические и оптические свойства стекол этих систем, полученных по традиционной методике из бинарных оксидов элементов.

Четвертая глава посвящена исследованию возможностей получения ТМС из высокодисперсной шихты. Получение и плавление мелкодисперсной гомогенизированной шихты направлено на снижение температуры и продолжительности гомогенизации расплава и, как следствие, уменьшение потерь из-за испарения и уменьшение загрязнения расплава материалом тигля.

Повышение гомогенности и дисперсности шихты достигается осаждением смеси соединений из водного раствора, например, действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена, висмута, лантана. Установлена зависимость состава осадка и его

дисперсности от состава исходного раствора, от условий осаждения, эволюция твердых фаз в ходе термической обработки шихты.

В пятой главе представлены результаты исследований подавления процесса восстановления атомов Mo^{+6} применением окислителей, генерируемых в конденсированной фазе.

Окислительную среду, препятствующую восстановлению Mo^{+6} , создавали введением в шихту твердых окислителей (ортотеллуровой кислоты, нитратов висмута и редкоземельных элементов). Экспериментально подтверждена эффективность предлагаемых мер для получения ТМС с более высокой прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Установлена природа промежуточных соединений, образующихся в твердой шихте в ходе ее термической обработки, исследовано влияние состояния окисления атомов молибдена на оптические свойства ТМС. Сопоставлена эффективность использования окислителей, находящихся в конденсированной фазе, и газообразных окислителей (воздуха, кислорода), находящихся над стеклообразующим расплавом.

В шестой главе описывается метод получения ТМС из сложных оксидов. Термическая обработка шихты призвана обеспечить полноту протекания процессов образования сложных оксидов, обладающих более низкой температурой плавления по сравнению с соответствующими бинарными оксидами, что позволит снизить продолжительность и температуру гомогенизирующего плавления.

Пригодность и перспективность применения сложных оксидов элементов как исходных компонентов шихты проверена сравнением условий гомогенизирующего плавления шихты, содержащей эти соединения, с таковыми для шихты из бинарных оксидов, и сопоставлением оптических свойств стекол, полученных из этих типов шихты, в одинаковых условиях.

В седьмой главе показано, что основной причиной снижения оптической прозрачности является частичное восстановление атомов Mo^{+6} до Mo^{+5} , протекающее в ходе гомогенизирующего плавления шихты. Показана

роль окислительно-восстановительных реакций, протекающих при термической обработке шихты и стеклообразующем расплаве, при получении ТМС с улучшенной оптической прозрачностью. Разработаны способы оценки содержания атомов Mo^{+5} в ТМС, основанные на измерении интенсивности сигнала ЭПР и на фотометрировании образцов стекол. Найдены значения удельных коэффициентов поглощения излучения при 720 нм и 930 нм. Для химии высокочистых веществ этот результат интересен как факт, что примесное влияние способен оказывать химический элемент, являющийся макрокомпонентом материала, находящийся в другом состоянии окисления.

Восьмая глава посвящена обсуждению результатов исследования. Сформулированы преимущества и недостатки новых методов получения ТМС по сравнению с традиционным способом их получения из бинарных оксидов. На примере халькогенидных стекол показана полезность развитого методологического подхода при разработке способов получения стекол других классов.

Научная новизна выполненной работы состоит в следующем.

1. Проведено рассмотрение основных стадий получения ТМС – формирования шихты и стеклообразующего расплава при гомогенизирующей плавке как совокупности совместно протекающих превращений в рамках единой химически реагирующей системы. Предложены и экспериментально реализованы новые способы получения ТМС через шихту из компонентов различной химической природы. Установлены химические и фазовые превращения компонентов, имеющие место при нагревании шихты.

Сформулирован концептуальный подход к описанию химических превращений компонентов шихты при их термической обработке и гомогенизирующем плавлении, основанный на положении о том, что

нагреваемая шихта и стеклообразующий расплав являются химическими реагирующими системами.

2. Разработан метод получения ТМС из осадков, полученных действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена, висмута и лантана. Установлена зависимость содержания макрокомпонентов в осадке от состава исходного раствора и условий осаждения. Установлены факторы, формирующие примесный состав стекол, полученных из осажденной шихты. Показано, что продолжительное нагревание шихты в окислительной атмосфере приводит к значительному снижению содержания атомов Mo^{+5} в стекле.

3. Развита способ получения ТМС через шихту из ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония, нитратов висмута и редкоземельных элементов. Получены и охарактеризованы образцы стекол с более высокой оптической прозрачностью по сравнению с образцами равного состава, приготовленными традиционным способом из бинарных оксидов. Этот результат достигнут благодаря окислительным свойствам теллура(VI) и продуктов термического разложения кристаллогидратов нитратов элементов.

4. Разработан способ получения теллуритных стекол из смеси соединений класса сложных оксидов. Разработаны унифицированные методики получения соединений класса сложных оксидов и их превращения в стеклообразующий расплав ТМС. Получены образцы ТМС с содержанием оксида празеодима до 25 % мол. $\text{PrO}_{1.5}$, обладающие высокими значениями постоянной Верде, сопоставимыми со значением этой величины для материалов, рекомендуемых для создания компактных магнитооптических фильтров.

5. Определены границы области стеклообразования в тройных системах $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$. Установлены термические и оптические свойства стекол этих систем, необходимые для создания на их основе оптических материалов.

6. Установлено, что на оптическую прозрачность ТМС в видимой и ближней инфракрасной областях спектра существенно влияет присутствие в стеклах атомов Mo^{+5} . Повышение температуры синтеза, его продолжительности и содержания триоксида молибдена в системе приводят к возрастанию концентрации атомов Mo^{+5} в стеклообразующем расплаве. Оценены значения удельных коэффициентов поглощения Mo^{+5} в ТМС на длинах волн 730 нм и 920 нм.

На защиту выносятся:

1. Новый методологический подход к получению ТМС с улучшенной оптической прозрачностью, основанный на представлениях о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций.

2. Результаты исследования химических процессов превращения исходных компонентов шихты в стеклообразующий расплав для получения ТМС, эволюции твердых фаз в этом процессе, анализ процессов получения стекол как совокупности последовательных и параллельных химических и физико-химических превращений.

3. Способы получения ТМС с высоким содержанием триоксида молибдена и улучшенным пропусканием в видимой и ближней ИК областях спектра.

Способ получения двойных и многокомпонентных ТМС из веществ, осажденных действием аммиака на растворы соединений теллура, молибдена и других элементов в соляной кислоте.

Способ получения двойных и многокомпонентных ТМС из веществ, способных в индивидуальном состоянии разлагаться при нагревании на бинарные оксиды – компоненты стекла.

Способ получения многокомпонентных ТМС из смесей веществ класса сложных оксидов.

4. Результаты исследования термических и оптических свойств ТМС.

Достоверность полученных результатов обеспечивается системной многоуровневой научной проработкой предлагаемых новых методов, включающих постановку серий параллельных экспериментов, варьирование исследуемого параметра при неизменности остальных. Это позволило выявить определяющие факторы синтеза стеклообразующего расплава, выяснить химическую природу наблюдаемых явлений, сформулировать преимущества и недостатки предлагаемых методов.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, согласием экспериментальных данных с литературными, полученными независимыми методами, согласием сформулированных закономерностей с тенденциями изменения свойств соединений исследуемых элементов, а также применением современных экспериментальных синтетических и аналитических методов исследования.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработаны способы получения двойных и многокомпонентных ТМС из шихты, полученной осаждением из водного раствора, из неорганических соединений, способных разлагаться с образованием бинарных оксидов, из смесей веществ класса сложных оксидов. Найдены условия, обеспечивающие получение стекол с высоким содержанием MoO_3 и высокой оптической прозрачностью в коротковолновой части области пропускания.

2. Новый методологический подход, составляющий основу для разработки методов получения ТМС, является перспективным для развития способов получения стекол других классов с улучшенными оптическими качествами. Он испытан и показал эффективность при получении халькогенидных и халькоидидных стекол с более низким содержанием примесей.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация по своему содержанию и полученным результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 4 «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 Неорганическая химия (химические науки).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 19 статей, в том числе 13 статей в рецензируемых отечественных журналах, рекомендованных ВАК (Неорганические материалы, Вестник ННГУ им. Н.И.Лобачевского), 6 статей в ведущих зарубежных журналах (Journal of Non-Crystalline Solids, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Optical Materials), одна глава в монографии, тезисы 35 докладов на региональных, российских и международных научных конференциях, получено 5 патентов на изобретения.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международных симпозиумах по неоксидным и новым оптическим стеклам (Сан-Мало, Франция, 2012, Джеджу, Республика Корея, 2014, Нижний Новгород, Россия, 2016), Пятой международной конференции по аморфным и наноструктурированным халькогенидам (Магуреле-Бухарест, Румыния, 2011); всероссийских научных конференциях «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2007, 2011, 2015, 2018); всероссийских симпозиумах «Новые высокоочищенные материалы» (Нижний Новгород, 2008, 2013), всероссийских молодежных научных конференциях «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2012, 2014), а также на региональных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка использованных источников, изложена на 300 страницах машинописного текста, содержит 126 рисунков и 52 таблицы. Список использованных источников включает 351 наименование.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль в постановке цели и задач исследования, в разработке научных основ получения стекол описанными в работе методами, планировании и проведении экспериментальных работ, распределении отдельных задач между участниками творческого коллектива, обсуждении результатов и формулировании выводов.

Автор лично осуществлял выполнение экспериментов по синтезу теллуритно-молибдатных и халькогенидных стекол, шихты для получения ТМС, конструировал и создавал лабораторные установки, руководил анализом и обобщением экспериментальных данных, занимался обсуждением результатов работы и формулированием выводов.

Ряд исследований свойств шихты и стекол проведен совместно с сотрудниками ИХВВ им. Г.Г.Девярых РАН и ННГУ им. Н.И.Лобачевского, которым автор выражает свою благодарность.

Получение ТМС, рентгенофазовый анализ образцов шихты, регистрация оптических спектров стекол выполнено на кафедре неорганической химии ННГУ совместно с к.х.н. О.А.Замятым, асп. И.Г.Федотовой, асп. С.А.Гавриным, другими дипломниками и магистрантами кафедры, выполнившими свои квалификационные работы под руководством автора.

Определение макросостава осажденной шихты и стекол методом рентгенофлуоресцентного анализа проведено к.х.н. А.И.Сучковым.

Исследование образцов стекол методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии проведено к.х.н. В.С.Поляковым, асп. К.С.Борисовой и к.х.н. А.Д.Плеховичем.

Примесный состав шихты и стекол определен атомно-эмиссионным методом к.х.н. В.Г.Пименовым, к.х.н. И.И.Евдокимовым.

Размер частиц и дисперсный состав осадков шихты оценен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей к.ф.-м.н. Т.А.Грачевой.

Регистрация спектров электронного парамагнитного резонанса выполнена к.ф.-м.н. В.В.Карзановым.

Эксперименты по исследованию равновесий жидкость-пар в халькогенидных системах и синтез халькогенидных стекол выполнены совместно с к.х.н. А.П.Вельмузовым и д.х.н. В.С.Ширяевым.

Определение примесного состава халькогенидных стекол методом лазерной масс-спектрометрии выполнено к.х.н. А.М.Потаповым.

Автор выражает особую благодарность научному консультанту академику РАН М.Ф.Чурбанову за предложенную перспективную тематику исследований, формулирование замысла работы и участие в обсуждении важнейших результатов.

Основное содержание работы

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

Глава 1 представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В нем охарактеризована область стеклования в двойной и нескольких тройных теллуритно-молибдатных систем, проанализированы способы получения ТМС, описана структура этих стекол. Обобщена имевшаяся на момент начала исследования (2005 год) информация о физико-химических свойствах стекол (плотность, температуры стеклования, размягчения и кристаллизации, коэффициент термического расширения, модуль упругости и коэффициент Пуассона, электрическая проводимость, диэлектрическая постоянная). Охарактеризованы оптические свойства ТМС (показатель преломления, акустооптические характеристики, оптическая ширина запрещенной зоны, оптическое поглощение, нелинейные оптические свойства). Исследования электрической проводимости стекол, содержащих триоксид молибдена, и их оптического поглощения указывают на возможность частичного восстановления атомов Mo^{+6} . На основании результатов анализа проблемы получения ТМС с улучшенными оптическими свойствами сформулированы задачи исследования.

В главе 2 проанализированы предпосылки к разработке новых методов получения ТМС с улучшенной оптической прозрачностью. Эти методы отличаются от традиционного метода использованием в качестве исходных компонентов шихты не бинарных оксидов элементов, а соединений, относящихся к другим классам веществ. Методологическим подходом, использованным в работе, являются представления о том, что твердая шихта является химической реагирующей системой. Процессы в стеклообразующем расплаве системе не сводятся к физическому

смешиванию компонентов. Такой расплав является продуктом химических реакций, и химические превращения содержат в себе перспективный ресурс воздействия на систему. Изучение природы химических процессов является предметом диссертационного исследования.

Изучение свойств **сложных оксидов** теллура, висмута, лантана и празеодима показало перспективность использования в составе шихты веществ с высоким содержанием теллура, например, $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Введение этих веществ в шихту в значительных количествах направлено на получение расплава с высоким содержанием диоксида теллура и оксида редкоземельного элемента. Эти сложные оксиды отличаются более низкими температурами плавления по сравнению с бинарными оксидами, особенно для соединений редкоземельных элементов. Использование этих веществ в составе исходной шихты способно снизить температуру и продолжительность гомогенизирующей плавки и уменьшить за счет этого загрязняющее действие на расплав материала тигля.

Для придания окислительных свойств шихте и стеклообразующему расплаву интересны все сложные оксиды, содержащие атомы Te^{+6} . Это Bi_2TeO_6 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, La_2TeO_6 , Pr_2TeO_6 и $\text{La}_6\text{TeO}_{12}$. Эти соединения разлагаются в твердой фазе или расплаве с выделением кислорода. Это способно воспрепятствовать восстановлению соединений Mo^{+6} или перевести атомы Mo^{+5} в высшее состояние окисления. На этом основывается ожидание получить ТМС с низким содержанием Mo^{+5} и улучшенной благодаря этому оптической прозрачностью.

Для молибдатов висмута, лантана и празеодима окислительно-восстановительные процессы при нагревании не характерны, и перспектива использования этих соединений в синтезе стекла связана с их невысокими температурами плавления, особенно для сложных оксидов лантана и празеодима $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$, $\text{Pr}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$, $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$.

Интенсификация химических процессов в твердой шихте, снижение температуры и продолжительности ее гомогенизирующей плавки и

улучшение однородности стекол может быть достигнуто применением **высокодисперсной шихты**, полученной химическим осаждением из раствора. Гомогенизированная шихта может быть получена осаждением из солянокислого раствора, содержащего соединения теллура, молибдена, висмута и лантана. Все эти элементы способны переходить в такой раствор и быть в дальнейшем осаждены действием оснований. Предстояло определить условия (интервал pH), при которых протекает совместное осаждение нескольких компонентов, установить зависимость состава осадка от состава исходного раствора и pH осаждения. Это позволит выяснить, существуют ли условия, при которых состав осадка будет равен (приблизен) к составу исходного раствора.

Потенциально в составе исходной шихты могут быть использованы вещества, **разлагающиеся** в конечном счете с образованием двойных оксидов – макрокомпонентов стекла, такие как ортотеллуровая кислота, кристаллогидраты гептамолибдата аммония, нитратов висмута и редкоземельных элементов. Исходные вещества, промежуточные нелетучие продукты их взаимодействия (сложные оксиды) и летучие продукты их разложения являются окислителями. Предстояло выяснить, способны ли эти окислители предотвратить самопроизвольное восстановление триоксида молибдена и получить стекло с лучшей прозрачностью.

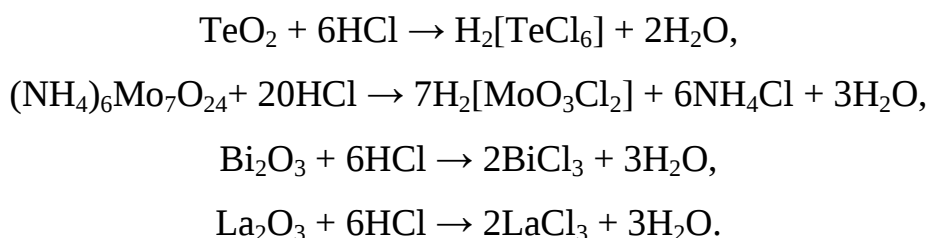
Глава 3 содержит изложение экспериментальных результатов по определению границ области стеклования изученных тройных систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$, не известных из литературных данных. В этой главе охарактеризованы термические и оптические свойства ТМС, полученных с применением шихты из бинарных оксидов.

Найдены пределы варьирования содержаний оксидов теллура, молибдена, висмута, лантана и празеодима, в которых образуются тройные ТМС. Результаты исследований показывают возможность получения стекол этой системы с высоким содержанием третьего компонента (рис. 1, 2, 3).

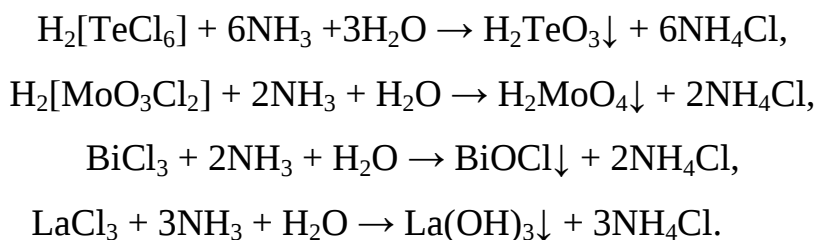
В табл. 1 приведены термические характеристики стекол, полученные методом ДСК при нагревании со скоростью 10 К/мин. При постоянном соотношении концентраций оксидов теллура и молибдена температуры стеклования увеличиваются менее, чем на 1 °С с ростом содержания $\text{BiO}_{1.5}$ на 1 % (мол.) и на 4 – 5 °С с ростом содержания $\text{LaO}_{1.5}$ на 1 % (мол.).

В табл. 2 систематизированы значения коротковолновой границы пропускания двух- и трехкомпонентных ТМС, определенные по уровню пропускания 10 % излучения образцом толщиной 1 см. Бинарные ТМС для исследования оптических свойств были получены плавлением шихты при 750 °С, висмутсодержащие ТМС – при 850 °С, лантансодержащие ТМС – при 1100 °С.

В главе 4 представлены результаты исследований по получению ТМС из высокодисперсной шихты, осажденной из водного раствора. Получение шихты основано на способности соединений теллура, молибдена, висмута и лантана растворяться в соляной кислоте.



Действие раствора аммиака на солянокислые растворы этих соединений приводит к осаждению гидроксидов и оксосолей.



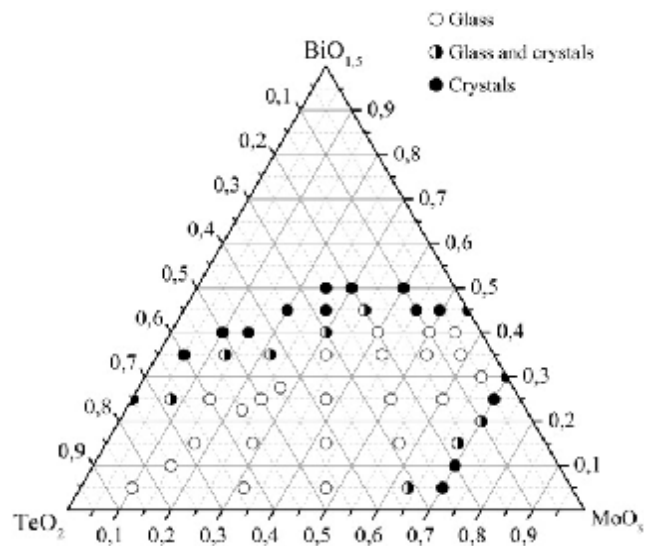


Рис. 1. Область стеклования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

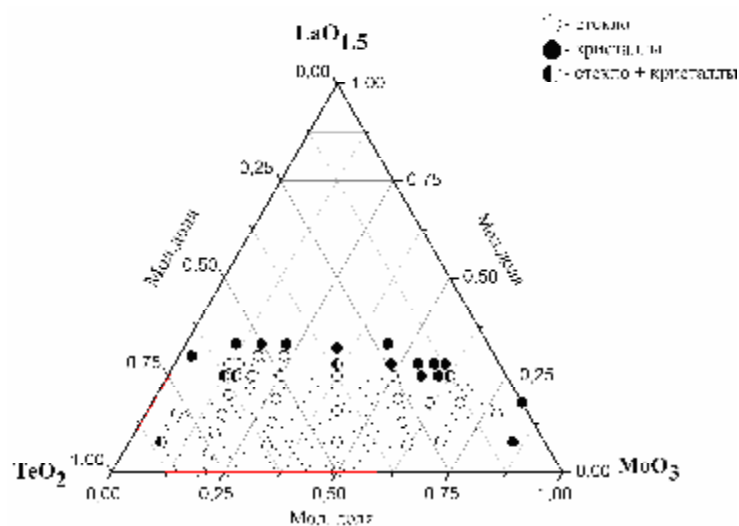


Рис. 2. Область стеклования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$.

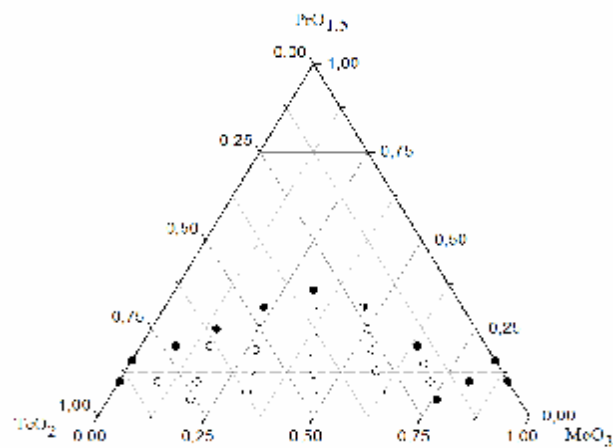


Рис. 3. Область стеклования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$.

Табл. 1. Температуры стеклования T_g и кристаллизации T_c тройных ТМС из бинарных оксидов.

Содержание компонента, % мол.				T_g , °C	T_c , °C	$T_c - T_g$, °C
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	LaO _{1.5}			
63.3	31.7	5.0		318		
62.0	31.0	7.0		322		
58.0	29.0	13.0		325		
56.7	28.3	15.0		326		
54.0	27.0	19.0		330		
50.0	25.0	25.0		333	390	57
47.5	47.5	5.0		313		
42.5	42.5	15.0		317		
32.5	32.5	35.0		337	378	41
28.3	56.7	15.0		311	364	53
25.0	50.0	25.0		324		
76.0	19.0	5.0		327	442	115
68.0	17.0	15.0		331	392	61
54.0	27.0		19.0	404	572	168
42.0	42.0		16.0	381	513	132
38.0	38.0		24.0	421	506	85

Табл. 2. Коротковолновые границы пропускания ТМС из бинарных оксидов

Содержание компонента, % мол.				λ , нм
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	LaO _{1.5}	
85	15			538
80	20			544
75	25			546
70	30			860
65	35			1005
60	40			1237
55	45			1564
62	31	7		1325
58	29	13		1679
54	27	19		1747
42	42	16		1760
38	38	24		1848
38	38		24	748
54	27		19	1425
50	25		25	1333
42	42		16	1396

Экспериментально найдены условия пропорционального осаждения (табл. 3), при которых содержание макрокомпонентов в осадках равно их соотношению в растворе. Методом рассеяния рентгеновского излучения в области малых углов (рис. 4) найдено, что большинство размеров осажденных частиц находятся в интервале от 2 до 25 нм, причем максимум на кривой распределения частиц по размерам составляет 8 – 10 нм независимо от состава исследованных осадков.

Табл. 3. Условия пропорционального осаждения макрокомпонентов

Система	Содержание макрокомпонентов, % мол.	Интервал pH осаждения	Отклонение состава осадка, % мол.
$\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$	20 – 80 MoO_3	1 – 4	1 – 4
$\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	15 – 46 MoO_3 , до 25 % $\text{BiO}_{1.5}$	3 – 5	1 – 3
$\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	до 30 % MoO_3 , до 25 % $\text{LaO}_{1.5}$	4	1 – 4

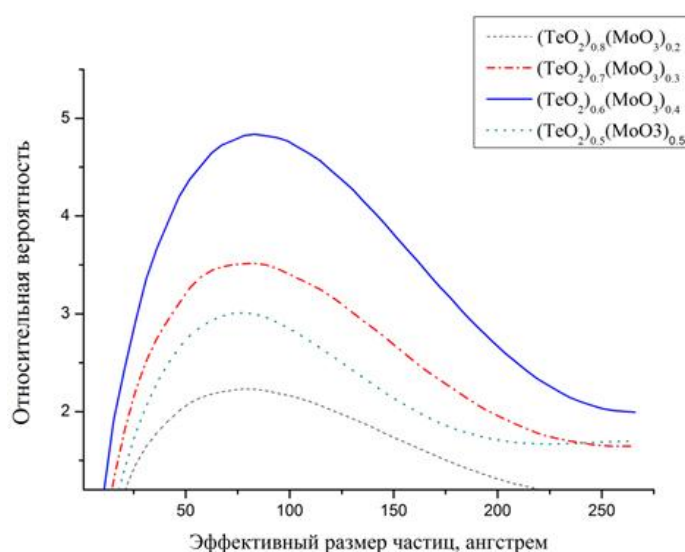


Рис. 4. Дисперсный состав осадков теллуристой и молибденовой кислот

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при термической обработке в осажденной шихте формируются фазы бинарных оксидов TeO_2 , MoO_3 и сложных оксидов Te_2MoO_7 , $\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ и $\text{La}_2\text{Te}_6\text{MoO}_{18}$ (табл. 4), последний из которых синтезирован и охарактеризован впервые. Термические и оптические характеристики ТМС из осажденной шихты приведены в табл. 5 и 6. Зависимости температуры стеклования образцов от их состава подчиняются тем же закономерностям, какие характеризуют стекла из бинарных оксидов. Стекла, полученные из осажденной шихты, обладают меньшим светопропусканием в коротковолновой части области прозрачности вследствие большей степени превращения атомов Mo^{+6} в Mo^{+5} . Это связано с присутствием в осажденной шихте примесей ионов аммония и хлорид-ионов, поступивших при осаждении. Длительное нагревание твердой шихты на воздухе способствовало улучшению оптической прозрачности ТМС.

Табл. 4. Фазовый состав осажденной шихты при термической обработке

Состав шихты	Температура обработки, °C		
	340	400	500
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$		TeO_2 , Te_2MoO_7	
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{MoO}_3)_{0.30}$		TeO_2 , Te_2MoO_7	
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.40}$		MoO_3 , Te_2MoO_7	
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.50}$		MoO_3 , Te_2MoO_7	
$(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{BiO}_{1.5})_{0.07}$	Te_2MoO_7	плавится	
$(\text{TeO}_2)_{0.58}(\text{MoO}_3)_{0.29}(\text{BiO}_{1.5})_{0.13}$	аморфный	плавится	
$(\text{TeO}_2)_{0.54}(\text{MoO}_3)_{0.27}(\text{BiO}_{1.5})_{0.19}$	аморфный	плавится	
$(\text{TeO}_2)_{0.75}(\text{MoO}_3)_{0.19}(\text{LaO}_{1.5})_{0.06}$		TeO_2 , Te_2MoO_7	плавится
$(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.29}(\text{LaO}_{1.5})_{0.09}$		TeO_2 , Te_2MoO_7	плавится
$(\text{TeO}_2)_{0.71}(\text{MoO}_3)_{0.17}(\text{LaO}_{1.5})_{0.12}$		TeO_2 , $\text{La}_2\text{Te}_6\text{MoO}_{18}$	
$(\text{TeO}_2)_{0.61}(\text{MoO}_3)_{0.22}(\text{LaO}_{1.5})_{0.17}$		$\text{La}_2\text{Te}_6\text{MoO}_{18}$	плавится
$(\text{TeO}_2)_{0.64}(\text{MoO}_3)_{0.16}(\text{LaO}_{1.5})_{0.20}$		$\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$	TeO_2 , $\text{La}_2\text{Te}_6\text{MoO}_{18}$
$(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.15}(\text{LaO}_{1.5})_{0.23}$		$\text{La}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$	TeO_2 , $\text{La}_2\text{Te}_6\text{MoO}_{18}$

Табл. 5. Температуры стеклования T_g , кристаллизации T_c и плавления T_m тройных ТМС из осажденной шихты

Состав стекла	T_g , °C	T_c , °C	$T_c - T_g$, °C	T_m , °C
$(\text{TeO}_2)_{0.9}(\text{MoO}_3)_{0.1}$	319	461	142	547
$(\text{TeO}_2)_{0.8}(\text{MoO}_3)_{0.2}$	324	461	137	549
$(\text{TeO}_2)_{0.7}(\text{MoO}_3)_{0.3}$	323	467	144	551
$(\text{TeO}_2)_{0.6}(\text{MoO}_3)_{0.4}$	318	457	139	533
$(\text{TeO}_2)_{0.5}(\text{MoO}_3)_{0.5}$	313	460	147	536
$(\text{TeO}_2)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.55}$	308	356	48	533
$(\text{TeO}_2)_{0.60}(\text{MoO}_3)_{0.32}(\text{LaO}_{1.5})_{0.09}$	343	нет		
$(\text{TeO}_2)_{0.55}(\text{MoO}_3)_{0.25}(\text{LaO}_{1.5})_{0.20}$	364	нет		
$(\text{TeO}_2)_{0.52}(\text{MoO}_3)_{0.27}(\text{LaO}_{1.5})_{0.21}$	378	нет		
$(\text{TeO}_2)_{0.56}(\text{MoO}_3)_{0.33}(\text{LaO}_{1.5})_{0.11}$	348	нет		
$(\text{TeO}_2)_{0.53}(\text{MoO}_3)_{0.27}(\text{LaO}_{1.5})_{0.20}$	372	577	205	
$(\text{TeO}_2)_{0.47}(\text{MoO}_3)_{0.25}(\text{LaO}_{1.5})_{0.28}$	383	563	180	
$(\text{TeO}_2)_{0.63}(\text{MoO}_3)_{0.26}(\text{LaO}_{1.5})_{0.11}$	350	нет		
$(\text{TeO}_2)_{0.50}(\text{MoO}_3)_{0.20}(\text{LaO}_{1.5})_{0.30}$	379	562	183	
$(\text{TeO}_2)_{0.44}(\text{MoO}_3)_{0.18}(\text{LaO}_{1.5})_{0.38}$	396	480	84	

Табл. 6. Коротковолновые границы пропускания ТМС из осажденной шихты

Содержание компонента, % мол.				λ , нм
TeO_2	MoO_3	$\text{BiO}_{1.5}$	$\text{LaO}_{1.5}$	
80	20			584
75	25			699
70	30			797
62	31	7		705
58	29	13		983
54	27	19		1025
63	30		7	1236
60	28		12	1006
77	20		3	820
77	18		5	556
74	18		8	518
73	17		10	528

В главе 5 изложены результаты исследований по получению ТМС через шихту из соединений-окислителей, находящихся в конденсированной фазе. В шихту вводили твердые окислители – ортотеллуровую кислоту, нитраты висмута и редкоземельных элементов.

Фазовый состав шихты для получения бинарных ТМС и тройных лантансодержащих ТМС аналогичен таковому для осажденной шихты, но в составе $(\text{TeO}_2)_{0.54}(\text{MoO}_3)_{0.27}(\text{BiO}_{1.5})_{0.19}$ для получения висмутсодержащих ТМС наблюдается образование сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, содержащего в своем составе атомы Te^{+6} , определяющие его окислительную способность.

В табл. 7 и 8 обобщены термические и оптические характеристики ТМС из шихты, составленной из ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония и нитратов висмута и лантана.

Температуры стеклования и кристаллизации определяются составом стекла. Коротковолновая граница пропускания оказывается практически на одном уровне – 540 нм, независимо от состава стекла. Эту характеристику можно принять как предельное значение коротковолновой границы пропускания ТМС, свободного от примеси Mo^{+5} . Получение ТМС с улучшенной оптической прозрачностью стало возможным благодаря окислительному действию компонентов в твердой шихте, которое по своей эффективности значительно превосходит действие газообразного кислорода.

На образцах ТМС из неорганических кислот и солей, для которых оптическое поглощение атомами Mo^{+5} незначительно, исследовано примесное поглощение атомами переходных элементов. Для ряда примесей (табл. 9) найдено положение максимумов полос поглощения и удельная интенсивность поглощения в максимумах этих полос. Концентрации примесей переходных элементов, вызывающие поглощение на уровне 100 дБ/км, находятся на уровне $10^{-5} - 10^{-6}$ % масс, и это определяет требования по чистоте ТМС для волоконной оптики.

Табл. 7. Температуры стеклования T_g , кристаллизации T_c и плавления T_m стекол из неорганических кислот и солей

Состав, % мол.				T_g , °C	T_c , °C	$T_c - T_g$, °C	T_m , °C
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	LaO _{1.5}				
85	15			317	437	120	535
80	20			318	449	131	535
75	25			318	466	148	535
70	30			318	468	150	536
65	35			315	448	133	536
60	40			312	444	132	521
55	45			310	444	134	521
50	50			308	446	138	521
45	55			306	434	128	520
62	31	7		322	нет		
58	29	13		327	нет		
54	27	19		334	нет		
42	42	16		326	нет		
38	38	24		330	нет		
76	19		5	345	500	155	
72	18		10	365	545	180	
68	17		15	387	574	187	
62	31		7	350	нет		
58	29		13	377	569	192	
46	46		8	347	602	255	
42	42		16	384	536	152	
31	62		7	334	423	89	
29	58		13	360	534	174	
27	54		19	387	526	139	

В главе 6 изложен метод получения ТМС из сложных оксидов. Применение сложных оксидов, имеющих более низкую температуру плавления по сравнению с соответствующими бинарными оксидами, может уменьшить продолжительность и температуру гомогенизирующего плавления. Введение соединений Te^{+6} с исходными компонентами направлено на создание окислительной среды в конденсированной фазе.

Табл. 8. Коротковолновые границы пропускания ТМС из неорганических кислот и солей

Содержание компонента, % мол.				λ , нм
TeO ₂	MoO ₃	BiO _{1.5}	LaO _{1.5}	
85	15			537
80	20			542
75	25			546
70	30			547
65	35			551
60	40			554
62	31	7		541
58	29	13		535
54	27	19		532
42	42	16		538
38	38	24		531
58	29		13	534
38	38		24	518
54	27		19	520
76	19		5	534

Табл. 9. Удельные интенсивности поглощения в максимумах полос поглощения некоторых переходных элементов.

Примесь	Положение максимума, нм	Удельная интенсивность в максимуме, дБ / (км · ppm)
Ni ⁺²	1320	890
Co ⁺²	1380	800
Cu ⁺²	830	4700
Cr ⁺³	660	8240

Сложные оксиды, использованные для составления шихты, получали совместным нагреванием ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония, кристаллогидратов нитратов висмута, лантана и празеодима, взятых в требуемом молярном соотношении.

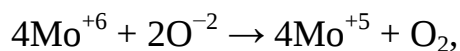
Варьирование природы исходных компонентов шихты, отвечающих заданному составу стекла, показало, что выбор исходных компонентов не влияет на термические свойства получаемых стекол.

Положение коротковолновой границы пропускания висмутсодержащих ТМС приходится на интервал длин волн 520 – 550 нм, что соответствует таковым значениям для стекол из неорганических кислот и солей. В некоторых образцах стекол, содержащих оксиды лантана, коротковолновая граница смещалась в сторону больших длин волн (до 700 – 750 нм) при содержании MoO_3 в системе выше 30 % мол., что могло быть вызвано повышением температуры плавки шихты, содержащей более тугоплавкие компоненты. Так или иначе, оптическая прозрачность стекол, полученных из смеси сложных оксидов, превышает таковую для стекол равного состава, полученных из бинарных оксидов.

Охарактеризованы оптические и магнитооптические свойства празеодимсодержащих ТМС, полученных из этого вида шихты. Были найдены оптимальные температурно-временные режимы плавки шихты. Лучшей оптической прозрачностью обладают стекла, полученные из расплава, выдержанного при 800 – 850 °С не более 10 минут.

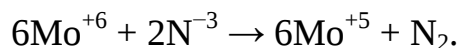
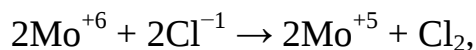
Увеличение постоянной Верде наблюдалось по мере возрастания содержания оксида празеодима в стекле и температуры гомогенизирующей плавки для образцов равного состава. Наибольшим значением постоянной Верде, равным 0.29 мин/Э·см на длине волны 633 нм, характеризуется стекло $(\text{TeO}_2)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.50}(\text{PrO}_{1.5})_{0.25}$, полученное плавлением шихты из Te_2MoO_7 и $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ при 800 – 850 °С. Повышение температуры плавки шихты до 950 – 1000 °С увеличило значение постоянной Верде до 0.38 мин/Э·см, но это сопровождалось снижением оптической прозрачности стекла. Таким образом, увеличение постоянной Верде коррелирует с повышением магнитной восприимчивости стекла, вызванной присутствием в стекле атомов Pr^{+3} и Mo^{+5} .

Глава 7 посвящена исследованию влияния Mo^{+5} на оптические свойства стекол. Основным источником появления таких атомов в стекле является внутримолекулярное превращение



принципиально возможное для всех видов шихты, содержащих оксидные производные Mo^{+6} . Этот процесс является равновесным, при повышении температуры равновесие смещается в сторону продуктов реакции. Это дает возможность влиять на содержание Mo^{+5} , а значит, на прозрачность стекол, управляя температурой и продолжительностью гомогенизирующей плавки шихты. Варьирование природы исходных компонентов шихты позволяет смещать это равновесие в прямую или обратную сторону..

В шихте, осажденной из водного раствора, содержатся примеси ионов аммония и хлорид-ионов, которые обладают восстановительными свойствами и сами способны восстанавливать атомы Mo^{+6} :



Получающиеся при этом дополнительные количества Mo^{+5} снижают оптическую прозрачность стекла. Повышение оптической прозрачности происходит при длительном действии газообразного окислителя в ходе термической обработки шихты. Образование Te_2MoO_7 при термической обработке шихты сопровождается превращением большей части восстановленных атомов молибдена в высшее состояние окисления.

В шихте из неорганических кислот и солей на всех этапах ее термической обработки в системе присутствуют окислители. Это азотная кислота, пары которой выделяются при взаимодействии кристаллизационной воды и нитрат-ионов, нитрат аммония, образующийся по обменной реакции между нитратами элементов и гептамолибдатом аммония, оксиды азота и кислород, образующиеся при термическом разложении нитратов,

производные Te^{+6} , образующиеся по твердофазным реакциям. Эти окислители подавляют восстановление Mo^{+6} или переводят атомы Mo^{+5} в высшее состояние окисления.

В шихте из сложных оксидов присутствуют менее тугоплавкие вещества по сравнению с бинарными оксидами, что позволяет снизить температуру и продолжительность плавки шихты. Введение в шихту производных Te^{+6} направлено непосредственно на создание окислительной среды в конденсированной фазе.

В этой главе проанализированы результаты работ других авторов, наблюдавших снижение оптической прозрачности аналогичных стекол. Общим для них является признание роли восстановления Mo^{+6} при получении стекол. Среди продуктов восстановления этих атомов, кроме Mo^{+5} , указываются Mo^{+4} и Mo^{+3} , которые могут вызывать оптическое поглощение стекол. Появление таких атомов связывают с последовательным восстановлением атомов Mo^{+5} или с присутствием в стекле других макрокомпонентов, например, Pb^{+2} . В диссертации объясняется противоречивость и недостаточность доводов авторов других работ о значительности вклада Mo^{+4} и Mo^{+3} в оптическое поглощение стеклами и о влиянии других компонентов на восстановление Mo^{+6} .

Методом ЭПР подтверждено присутствие атомов Mo^{+5} в ТМС и определена их концентрация. Обработкой спектров поглощения стекол, содержащих 30 – 300 ppm Mo^{+5} , найдены удельные коэффициенты поглощения Mo^{+5} , равные $0.018 \text{ см}^{-1}/\text{ppm}$ (8000 дБ / км · ppm) на длине волны 730 нм и $0.012 \text{ см}^{-1}/\text{ppm}$ (5000 дБ / км · ppm) на длине волны 920 нм, рекомендованные для оценки содержания Mo^{+5} в стеклах из оптических спектров. Эти значения показывают, что атомы Mo^{+5} в ТМС являются сильно поглощающей примесью (на уровне поглощения Cr^{+3} и Cu^{+2}).

В главе 8 обсуждаются результаты разработок новых методов получения ТМС в рамках представлений о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций.

Проанализированы возможности и ограничения использования новых видов шихты для получения ТМС по сравнению с традиционной шихтой из бинарных оксидов, которые систематизированы в табл. 10.

Представления о стеклообразующем расплаве как продукте химических реакций оказались плодотворными при разработке методов получения халькогенидных стекол с высокой оптической прозрачностью.

Объектом исследования были стекла систем Ge–Sb–S–I и Ge–Sb–Se–I. Традиционный метод получения таких стекол заключается в нагревании смеси простых веществ в вакуумированной кварцевой ампуле по заданному температурному режиму до 800 – 950 °С и отверждении полученного расплава. Длительность синтеза составляет ~ 20 часов. Ограничением традиционного варианта при получении высокопрозрачных германийсодержащих стекол являются высокие температура и продолжительность синтеза, способствующие поступлению примесей в расплав. Эти трудности в своей сути аналогичны трудностям при получении ТМС. Снизить температуру и продолжительность используемых процессов можно подбором исходных компонентов шихты, способных в результате химических реакций между собой образовывать стеклообразующие халькогениды и расплав, аналогичный традиционному. В качестве компонентов такой смеси могут выступать йодиды германия и сурьмы и простые вещества – халькогены (сера и селен). Они достаточно летучи, что позволяет их очищать и загружать в реактор через газовую фазу. Превращения оксидов германия и сурьмы в халькогениды происходило в расплаве на основе серы или селена по уравнениям

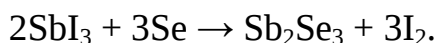
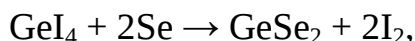
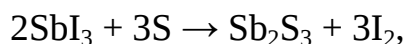
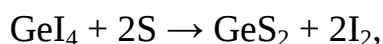


Табл. 10. Сравнительная характеристика развитых способов получения теллуридных стекол.

Исходные вещества	Преимущества	Недостатки
Бинарные оксиды	1. Доступность высокочистых оксидов. 2. Технологическая проработанность операций синтеза.	1. Высокие температуры плавления. 2. Необходимость применения газообразного окислителя.
Осажденная шихта	1. Гомогенизация компонентов на стадии осаждения. 2. Перспектива получения стекол с более высокой микрооднородностью. 3. Низкие температуры гомогенизирующего плавления нанодисперсной аморфной шихты.	1. Изменение состава системы при осаждении и промывке, затруднительность дозирования компонентов взвешиванием. 2. Длительность нагревание в окислительной атмосфере. 3. Невозможность ввести неосаждаемый из раствора макрокомпонент.
Неорганические кислоты и соли	1. Возможность создания окислительной среды в газовой фазе и расплаве за счет компонентов шихты. 2. Возможность вводить в стекло тугоплавкие макрокомпоненты в большом количестве.	1. Выделение большого количества газообразных продуктов, в том числе химически агрессивных.
Сложные оксиды	1. Снижение температуры синтеза за счет использования легкоплавких компонентов. 2. Использование соединений, содержащих Te^{+6} , обладающих окислительным действием. 3. Формирование в стекле структурных фрагментов, отсутствующих в других исходных соединениях. 4. Отсутствие обильного газовыделения, подобие технических операций синтезу из двойных оксидов.	1. Недоступность некоторых составов без привлечения в состав шихты соединений других классов. 2. Отсутствие товарных высокочистых сложных оксидов.

Нелетучие халькогениды германия и сурьмы накапливаются в расплаве халькогена в реакторе, а паровая фаза обогащена йодом и йодидами элементов. Конструктивно реактор соединен с разделительной секцией, которая выводит йод из зоны реакции и возвращает в нее непрореагировавшие йодиды германия и сурьмы. Проведение реакций в таком устройстве позволяет контролируемо отбирать йод – продукт реакции, смещая процесс в сторону образования халькогенидов и получать в конечном итоге расплав с заданным содержанием макрокомпонентов. В ходе отбора йода температуру смеси исходных веществ постепенно повышали от 250 – 300 °С до 650 °С. Дополнительную гомогенизацию расплава проводили в качающейся печи в течение 3 часов при 650 °С.

В полученных стеклах систем Ge–Sb–S–I и Ge–Sb–Se–I содержание примесей кислорода, водорода и углерода существенно ниже, чем в стеклах, приготовленных традиционным методом. Это связано с уменьшением температуры и продолжительности контакта расплава со стенкой кварцевого реактора. Результаты проведенных исследований по синтезу халькоидидных стекол свидетельствуют о применимости методологического подхода, развитого при получении ТМС, к стеклам других классов.

Выводы

1. Развиты физико-химические основы и новые методы получения теллуритно-молибдатных стекол систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ как материалов для фотоники и волоконной оптики. Исследованы факторы, определяющие оптические и термические свойства этих стекол. Как и для других теллуритных стекол, к этим факторам относятся макросостав, химическая и фазовая чистота. Найдено, что специфичным для ТМС фактором, влияющим на их оптические характеристики, является присутствие атомов Mo^{+5} . Их появление в стекле есть следствие восстановления Mo^{+6} в триоксиде молибдена, макрокомпонента шихты, при ее гомогенизирующем плавлении. Содержание Mo^{+5} в стеклах зависит от температуры и продолжительности плавления шихты, содержания в ней компонентов с восстановительным и окислительным действием. Вклад Mo^{+5} в избыточные оптические потери в ТМС соизмерим или превышает вклад от примесей переходных металлов.

2. Развиты представления о стеклообразующем расплаве ТМС как продукте химических реакций, при отверждении которого замораживается установившееся химическое равновесие. Эти представления подтверждены при практической реализации новых методов получения стекол, отличающихся от известных приготовлением стеклообразующих расплавов через шихту из веществ других химических классов. В разработанных методах взаимодействие целенаправленно подобранных исходных веществ создает в расплаве окислительную среду, подавляющую восстановление Mo^{+6} . Развитые методы приготовления наноразмерной шихты осаждением из водных растворов солей и кислот, а не механическим измельчением бинарных оксидов, позволяют уменьшить температуру и продолжительность гомогенизирующего плавления шихты. Это способствует достижению высокой химической однородности расплава и более низкого уровня загрязняющего действия материала аппаратуры.

3. Предложен и реализован способ получения теллуритно-молибдатных стекол, основанный на плавлении осадков, образованных действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена и других элементов. Исследована зависимость состава осадков от состава исходного раствора и условий осаждения. Найдены условия, обеспечивающие равенство содержаний теллура, молибдена и лантана или висмута в исходном растворе и осадке. Способ обеспечивает получение наноразмерной шихты заданного химического состава. Исследована эволюция твердых фаз при термической обработке осадков. Определены источники примесей в стеклах, получаемых этим способом. Ограничением метода является использование реагентов восстановительного характера, способствующих образованию Mo^{+5} в шихте.

4. Предложен и развит способ получения двух- и трехкомпонентных теллуритно-молибдатных стекол из смеси неорганических кислот и солей, образующих при их термическом разложении шихту из бинарных и сложных оксидов. Исследован механизм превращения ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония, нитратов висмута и лантана в стеклообразующий расплав. Достоинством этого способа является присутствие окислителей в конденсированной фазе, что препятствует восстановлению атомов Mo^{+6} .

5. Предложен способ получения теллуритно-молибдатных стекол из шихты, содержащей тройные оксиды теллура, молибдена, висмута, лантана и празеодима. Показана возможность использования таких веществ как компонентов шихты, обладающих более низкими температурами плавления по сравнению с традиционно используемыми бинарными оксидами. Показана перспективность применения в качестве компонентов шихты тройных оксидов, содержащих в своем составе атомы теллура Te^{+6} ,

обладающих высокой термической устойчивостью в твердой фазе и разлагающихся в расплаве, для создания окислительной среды, противодействующей восстановлению атомов Mo^{+6} .

6. Установлены границы области стеклообразования в трехкомпонентных системах $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$. Из нескольких видов шихты получены стекла этих систем в широком интервале составов, содержащие до 40 % мол. $\text{BiO}_{1.5}$ до 30 % мол. $\text{LaO}_{1.5}$ или $\text{PrO}_{1.5}$, и до 75 % мол. MoO_3 .

7. Исследованы термические свойства бинарных и тройных теллуритно-молибдатных стекол различных составов, полученных из нескольких типов шихты. Найдено, что варьирование природы исходных компонентов шихты практически не изменяет значений температур стеклования образцов. Добавление в теллуритно-молибдатное стекло оксидов редкоземельных элементов повышает температуру стеклования образцов примерно на 4 – 5 °C при увеличении содержания $\text{LnO}_{1.5}$ на каждый мольный процент.

8. Установлено, что на положение коротковолновой границы пропускания двойных и тройных теллуритно-молибдатных стекол влияет их состав, природа исходных компонентов шихты, условия предварительной термической обработки шихты и ее гомогенизирующего плавления. Проведена оценка влияния содержания атомов Mo^{+5} на прозрачность стекол в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Значения коэффициента экстинкции Mo^{+5} в стеклах систем $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ на длинах волн 730 нм и 920 нм составляют 8000 дБ / км · ppm и 5000 дБ / км · ppm соответственно и сопоставимы с коэффициентами экстинкции Cr^{+3} и Cu^{+2} (8240 дБ / км · ppm и 4700 дБ / км · ppm соответственно).

9. Охарактеризованы магнитооптические свойства празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Получены стекла, содержащие до 25 % мол. $\text{PrO}_{1.5}$ с высокой прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной области спектра, обладающие значением постоянной Верде 0.29 мин / ($\text{Э} \cdot \text{см}$) на длине волны 0.63 мкм, пригодные для создания компактных магнитооптических фильтров.

10. Совокупность полученных результатов исследования заложила основы нового научного направления – получение и исследование свойств стекол, макрокомпоненты которых содержат элементы, способные к проявлению различных степеней окисления.

**Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих наиболее значимых работах:**

Глава в монографии, патенты, статьи в рецензируемых изданиях

1. Сибиркин, А.А. Теллуритно-молибдатные стекла / **А.А.Сибиркин**
// Высокочистые вещества. Под ред. М.Ф.Чурбанова. – М.: Научный мир,
2018. – С. 966 – 978.

2. Патент 2484026 Российская Федерация. МПК С 03 С 3/12. Способ
получения особо чистых теллуритно-молибдатных стекол / М.Ф.Чурбанов,
А.А.Сибиркин, О.А.Замятин. Опубл. 10.06.2013. Бюл. 16. - Заявка на
изобретение 2011153081/03. Заявл. 27.12.2011.

3. Сибиркин, А.А. Совместное осаждение оксидов теллура и
молибдена из водных растворов / **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин,
Е.В.Торохова, М.Ф.Чурбанов, А.И.Сучков, А.Н.Моисеев // Неорганические
материалы. 2011.– Т. 47, № 10. – С. 1333 – 1336.

4. Сибиркин, А.А. Примесный состав теллуритно-молибдатных
стекол, полученных из шихты, осажденной в солянокислых растворах
соединений теллура и молибдена действием аммиака / **А.А.Сибиркин**,
О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, А.Н.Моисеев, В.Г.Пименов // Неорганические
материалы.- 2013.- Т. 49, № 2.- С. 217 – 220.

5. 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. 289–292.

6. Сибиркин, А.А. Взаимное превращение изополисоединений
молибдена(VI) в водном растворе / **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин,
М.Ф.Чурбанов // Вестник Нижегородского университета им.
Н.И.Лобачевского. – 2008. – № 5. – С. 45 – 51.

7. Сибиркин, А.А. Совместное осаждение гидроксидов теллура (IV) и молибдена (VI) из водных солянокислых растворов / **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин, Е.В.Торохова, А.И.Сучков // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. – 2008. – № 6. – С. 88 – 93.

8. Сибиркин, А.А. Совместное осаждение гидроксидов теллура (IV) и вольфрама (VI) из водных растворов / **А.А.Сибиркин**, С.А.Гаврин, А.И.Сучков, О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов // Неорганические материалы.- 2015.- Т. 51, № 4. – С. 689 – 692.

9. 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 – 688.

10. Патент 2584474 Российская Федерация. МПК С 03 С 3/12. Способ получения многокомпонентных теллуритных стекол / М.Ф.Чурбанов, **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин, И.Г.Горева, С.А.Гаврин. – Заявл. 07.04.2015. Заявка на изобретение 2015112745. Оpubл. 20.05.2016. Бюл. 14.

11. Патент 2584482 Российская Федерация. МПК С 03 С 6/04. Шихта для получения теллуритных стекол (варианты) / М.Ф.Чурбанов, **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин, И.Г.Горева, С.А.Гаврин. – Заявл. 07.04.2015. Заявка на изобретение 2015112744. Оpubл. 20.05.2016. Бюл. 14.

12. Патент 2587199 Российская Федерация. МПК С 03 С 6/00, G 02 В 6/00. Шихта для получения теллуритно-молибдатных стекол (варианты) / М.Ф.Чурбанов, **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин, И.Г.Горева, С.А.Гаврин. – Заявл. 20.04.2015. Заявка на изобретение 2015114735. – Оpubл. 20.06.16. Бюл. 17.

13. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ / О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, **А.А.Сибиркин**, И.Г.Горева // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 328 – 332.

14. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения кобальта(+2) в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ / О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, А.В.Харахордин, **А.А.Сибиркин**, И.Г.Федотова // Неорганические материалы.- 2015. – Т. 51, № 6. – С. 693 – 696.

15. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения меди в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ / О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, **А.А.Сибиркин**, И.Г.Федотова, С.А.Гаврин // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 12. – С. 1380 – 1384.

16. Замятин, О.А. Удельный коэффициент поглощения хрома в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ / О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, Е.В.Замятина, С.А.Гаврин, **А.А.Сибиркин** // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52, № 12. – С. 1385 – 1388.

17. Кутын, А.М. Кинетика кристаллизации стекол $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$ по данным ДСК / А.М.Кутын, А.Д.Плехович, **А.А.Сибиркин** // Неорганические материалы.- 2015.- Т. 51, № 12.- С. 1385–1392.

18. Zamyatin, O.A. Glass-Forming Region and Physical Properties of the Glasses in the $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 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. Патент 2467962 Российская Федерация. МПК С 03 С 3/32. Способ получения особо чистых тугоплавких халькогенидных стекол / М.Ф.Чурбанов, **А.А.Сибиркин**, А.П.Вельмузов, В.С.Ширяев, Е.М.Дианов, В.Г.Плотниченко. Опубл. 27.11.2012. Бюл. 33. - Заявка на изобретение 2011116695/03. Заявл. 28.04.2011.

20. Вельмузов, А.П. Тензиметрическое исследование и термодинамическое моделирование гетерогенного равновесия в системе $\text{GeI}_4 - \text{S}$ / А.П.Вельмузов, **А.А.Сибиркин**, М.Ф.Чурбанов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского.- 2011.- № 6(1).- С. 132 – 137.

21. Shiryaev, V.S. Heterophase inclusions and dissolved impurities in $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ glass / V.S.Shiryaev, L.A.Ketkova, M.F.Churbanov, A.M.Potapov, J.Troles, P.Houizot, J.-L.Adam, **A.A.Sibirkin** // Journal of Non-Crystalline Solids.- 2009.- V. 355.- P. 2640 – 2646.

22. Shiryaev, V.S. Preparation of optical fibers based on Ge-Sb-S glass system / V.S.Shiryaev, J.Troles, P.Houizot, M.F.Churbanov, J.-L.Adam, **A.A.Sibirkin** // Optical Materials.- 2009.- V. 32.- P. 362 – 367.

23. Velmuzhov, A.P. Equilibrium in $\text{GeI}_4 - \text{S}(\text{Se})$ systems / A.P.Velmuzhov, **A.A.Sibirkin**, V.S.Shiryaev, M.F.Churbanov // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.- 2011.- V. 13, № 11–12.- P. 1437 – 1441.

24. Velmuzhov, A.P. Preparation of Ge – Sb – S – I glass system via volatile iodides / A.P.Velmuzhov, **A.A.Sibirkin**, V.S.Shiryaev, M.F.Churbanov, A.I.Suchkov, A.M.Potapov, R.M.Shaposhnikov, V.G.Plotnichenko, V.V.Koltashev // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.- 2011.- V. 13, № 8.- P. 936 – 939.

25. Velmuzhov, A.P. Preparation of glasses in the Ge – Sb – Se – I system via volatile iodides / A.P.Velmuzhov, **A.A.Sibirkin**, V.S.Shiryaev, M.F.Churbanov, A.I.Suchkov, A.M.Potapov, M.V.Sukhanov, V.G.Plotnichenko, V.V.Koltashev, A.D.Plekhovich // Journal of Non-Crystalline Solids.- 2014.- V. 405.- P. 100–103.

Тезисы докладов

1. Сибиркин, А.А. Новая методология получения теллуритно-молибдатных стекол с улучшенной оптической прозрачностью / **А.А.Сибиркин** // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XVI Конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г.Девярых. 28 – 31 мая 2018 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2018.- С. 74.

2. Сибиркин, А.А. Получение и свойства теллуритно-молибдатных стекол / **А.А.Сибиркин** // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XV Конференция и VIII Школа молодых ученых. 26 – 29 мая 2015 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2015.- С. 156.

3. Sibirkin, A.A. Chemical Processes in the Batch and in the Melt to Produce Binary and Multicomponent Tellurite-Molybdate Glasses / **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. 34.

4. Sibirkin, A.A. Production of Tellurite Glasses from Highly Dispersed residues of Tellurous and Molybdenum Acids / **A.A.Sibirkin**, O.A.Zamyatin, T.A.Gracheva, A.N.Moiseev, A.I.Suchkov, M.F.Churbanov // V International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides.- Magurele-Bucharest, Romania.- June 26 – July 1, 2011.- P. 25.

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

6. Сибиркин, А.А. Получение теллуритных стекол из сложных оксидов / **А.А.Сибиркин**, О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XIV Конференция и VI Школа молодых ученых. 30 мая – 02 июня 2011 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2011.- С. 23 – 24.

7. 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.

8. Чурбанов, М.Ф. Новые способы приготовления шихты для получения расплава теллуритно-молибдатных стекол / М.Ф.Чурбанов,

А.А.Сибиркин, О.А.Замятин, И.Г.Горева, С.А.Гаврин // Новые высокочистые материалы. Второй симпозиум и седьмая школа молодых ученых, посвященные 25-летию Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН. Нижний Новгород. 29 – 30 октября 2013 года. Тезисы докладов.- Нижний Новгород, 2013.- С. 117 – 118.

9. Замятин, О.А. Исследование закономерностей совместного осаждения макрокомпонентов шихты и ее превращения в стеклообразующий расплав для получения стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ / О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин** // XIII Конференция “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород, 28 – 31 мая 2007 года. Тез. докл. - Нижний Новгород: Издатель Ю.А.Николаев, 2007.- С. 186 – 187.

10. Замятин, О.А. Влияние условий осаждения на дисперсный состав шихты для синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ / О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин**, А.Н.Моисеев, Т.А.Грачева, М.Ф.Чурбанов // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XIV Конференция и VI Школа молодых ученых. 30 мая – 02 июня 2011 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2011.- С. 37.

11. Горева, И.Г. Гетерополисоединения теллура и молибдена – исходные материалы для синтеза теллуритных стекол / И.Г.Горева, **А.А.Сибиркин**, А.И.Сучков, О.А.Замятин, К.В.Щегравин, К.А.Мартьянов // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XIV Конференция и VI Школа молодых ученых. 30 мая – 02 июня 2011 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2011.- С. 35 – 36.

12. Замятин, О.А. Получение стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ из шихты, осажденной из водных растворов / О.А.Замятин, **А.А.Сибиркин**, А.Н.Моисеев, А.И.Сучков, А.М.Кутьин, М.Ф.Чурбанов // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XIV Конференция и VI Школа молодых ученых. 30 мая – 02 июня 2011 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2011.- С. 36.

13. 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.

14. Плехович, А.Д. Кинетика кристаллизации теллуридных стекол по данным ДСК / А.Д.Плехович, А.М.Кутын, **A.A.Сибиркин** // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XV Конференция и VIII Школа молодых ученых. 26 – 29 мая 2015 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2015.- С. 16.

15. Velmuzhov, A.P. Equilibrium in $\text{GeI}_4 - \text{S}$, $\text{GeI}_4 - \text{Se}$ systems / A.P.Velmuzhov, **A.A.Sibirkin**, V.S.Shiryaev, M.F.Churbanov // V International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides.- Magurele-Bucharest, Romania.- June 26 – July 1, 2011.- P. 25.

16. Вельмузов, А.П. Получение высокочистых халькогенидных стекол систем $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{S}(\text{Se}) - \text{I}$ / А.П.Вельмузов, **A.A.Сибиркин**, В.С.Ширяев, М.Ф.Чурбанов // Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XIV Конференция и VI Школа молодых ученых. 30 мая – 02 июня 2011 года. Нижний Новгород. Тез. докл.- Нижний Новгород, 2011.- С. 21 – 22.